T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	テーラー渦誘起型液々向流遠心抽出システムの高度化研究
Title(English)	
著者(和文)	中瀬正彦
Author(English)	Masahiko Nakase
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9473号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:竹下　健二,池田　泰久,小澤　正基,加藤　之貴,鈴木　正昭
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9473号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

平成 25 年度　学位論文

テーラー渦誘起型液々向流遠心抽出システムの高度化研究

東京工業大学　原子核工学専攻

中瀬正彦

目次

１．緒論・・・１
１．１．エネルギー問題、地球環境問題・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・２
１．２．既往の原子力再処理概説・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６
１．２．１．従来の再処理手法概説(PUREX 法)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６
１．２．２．先進湿式分離プロセスの動向・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１０
１．３．核燃料サイクルと分離核変換・資源戦略・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１１
１．４．液々抽出用の既往の抽出器・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１２
１．５．テーラー渦誘起型遠心抽出器・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１６
１．６．研究目的と狙い、博士論文の構成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１８
１．７．参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・２０

２．抽出器・実験装置概要と評価手法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・２３
２．１．緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・２４
２．２．テーラー渦誘起型遠心抽出器と実験手法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・２４
２．３．連続抽出・連続分離・連続逆抽出運転時のセットアップと実験手法・・・・・・・・・２７
２．４．超音波計測実施時の実験セットアップと実験手法・・・・・・・・・・・・・・・・・２９
２．５．定界面セル抽出装置の概要と実験手法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３０
２．６．評価手法の整理・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３１
２．７．抽出平衡定数の取得とスロープアナリシス・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３２
２．８．完全混合槽理論に基づく段数解析手法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３３
２．９．参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３６

３．油水分散挙動観察と流動場解析による抽出器内流動特性の解明・・・・・・・・・・・・・２８
３．１．緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３９
３．２．液々二相テーラー・クエット流の既往の研究 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・３９
３．２．１．テーラー・クエット流の支配方程式と生成原理・・・・・・・・・・・・・・・・３９
３．２．２．軸流を伴うテーラー・クエット流の流動様式・・・・・・・・・・・・・・・・・４１
３．２．３．液々二相テーラー・クエット流の既往の研究・・・・・・・・・・・・・・・・・４３
３．３．流動場観察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・４４
３．３．１．内筒回転速度による影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・４５
３．３．２．回転内筒物性による影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・４６
３．４．流動場解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・４７
３．４．１．単相流解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・４７
３．４．１．１．解析体系、解析条件と可視化環境・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・４７
３．４．１．２．水相単相流解析と可視化結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・５０
３．４．１．３．単相流のテーラー・クエット流における，計算設定の検証・・・・・・・・５５

３．４．１．４．超音波計測による単相流計測結果の V&V・・・・・・・・・・・・・・・・・・５７
３．４．２．油水二相流解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・５９
３．４．２．１　Volume of Fluid モデル・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６１
３．４．２．２．解析体系と解析条件・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６２
３．４．２．３．テーラー渦誘起型遠心抽出器内の油水分散流動解析に及ぼす
メッシュ粗さの影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６３
３．４．２．４．テーラー渦誘起型遠心抽出器内の油水分散挙動解析に及ぼす
内筒回転数の影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６５
３．４．２．５．テーラー渦誘起型遠心抽出器内の油水分散挙動解析に及ぼす
界面張力の影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６６
３．４．２．６．テーラー渦誘起型遠心抽出器内の油水分散挙動解析に及ぼす粘性の影響・・６７
３．４．２．７．テーラー渦誘起型遠心抽出器内の油水分散挙動解析に及ぼす
回転内筒の濡れ性の影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６７
３．５．第 3 章の結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・７０
３．６．参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・７１

４．テーラー渦誘起型遠心抽出器による多段抽出挙動特性の解明・・・・・・・・・・・・・・・・・７４
４．１．緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・７５
４．２．実験条件・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・７５
４．３．連続抽出試験結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・７７
４．３．１．D2EHPA-Zn 系における運転条件の影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・７７
４．３．２．D2EHPA-Zn 系における回転内筒物性の影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・７８
４．３．３．D2EHPA-Zn 系における添加試薬の効果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・８０
４．３．３．１．D2EHPA-Zn 系における界面活性剤添加の効果・・・・・・・・・・・・・８１
４．３．３．２．D2EHPA-Zn 系における高分子保護剤添加の効果・・・・・・・・・・・・８７
４．３．４．D2EHPA-Zn 系におけるスケールアップの効果・・・・・・・・・・・・・・・・・９２
４．３．５．抽出剤種類の影響 - BOBCalixC6-Cs 系での連続抽出挙動・・・・・・・・・・・・９３
４．３．６．抽出速度の観点からの考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１０４
４．４．第４章の結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１０７
４．５．参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１０８

５．テーラー渦誘起型遠心抽出器による多段分離挙動の解明・・・・・・・・・・・・・・・・・・１１１
５．１．緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１１２
５．２．実験条件・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１１３
５．３．複数化学種の抽出速度計測と平衡定数の導出・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１１３
５．４．D2EHPA による Eu/Sm 抽出挙動と分離特性の評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・１１６
５．５．D2EHPA による Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 抽出挙動と分離特性の評価・・・・・・・・・・・・・１１８
５．６．TODGA によるランタノイド 5 種（Nd/Sm/Eu/Gd/Dy）抽出分離連続分離挙動と

多段抽出に及ぼす添加試薬の効果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１２１
５．７．第５章のまとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１３４
５．８．参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１３５

６．テーラー渦誘起型遠心抽出きによる連続逆抽出挙動の解明・・・・・・・・・・・・・・・・・・１３７
６．１．緒言・・１３８
６．２．実験セットアップと実験条件・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１３８
６．３．分散流動の観察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１３９
６．４．内筒回転速度が単数化学種時並びに複数化学種時の連続逆抽出に及ぼす影響・・・・・１４１
６．５．剥離液中の硝酸濃度が連続逆抽出に及ぼす影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１４３
６．６．第６章の結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１４５
６．７．参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１４５

７．抽出器体系工夫による抽出・分離の高度化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１４６
７．１．緒言・・１４７
７．２．流動場形状・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１４７
７．３．異なるアスペクト比の流路形状の影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１５０
７．３．１．異なるアスペクト比の流路形状における流動場解析・・・・・・・・・・・・・・１５０
７．３．２．異なるアスペクト比の流路形状における分散流動の観察・・・・・・・・・・・・１５２
７．３．３．異なるアスペクト比の流路形状における単化学種抽出挙動と分離挙動・・・・・１５４
７．４．偏心形状の影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１５６
７．４．１．偏心した流路形状における流動場解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１５６
７．４．２．偏心した流路形状における分散流動の観察・・・・・・・・・・・・・・・・・・１５７
７．４．３．偏心した流路形状における単化学種抽出挙動と分離挙動・・・・・・・・・・・１５９
７．５．テーパー形状の影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１６１
７．５．１．テーパー形状の流路における流動場解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１６１
７．５．２．テーパー形状の流路における分散流動の観察・・・・・・・・・・・・・・・・・１６３
７．５．３．テーパー形状の流路における単化学種抽出挙動と分離挙動・・・・・・・・・・１６４
７．６．流動場形状を変化させた際の多段化挙動のまとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・１６８
７．７．第７章の結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１７０
７．８．参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１７１

８．結論・・・１７２

９．公刊論文目録および口頭発表論文・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１７７

１０．謝辞・・・１８１

表目次

Table 1-1 世界の原子力発電の現状(2013 年 1 月 1 日現在)
Table 1-2 世界の再処理工場の現状
Table 1-3 世界における 2006 年までに再処理された使用済み燃焼の種類と処理量

Table 2-1 テーラー渦誘起型遠心抽出器の幾何寸法(小型, 大型)
Table 2-2 UVP計測条件

Table 3-1 軸流を伴う場合の流動パターン一覧
Table 3-2 水相単相流解析の解析条件
Table 3-3 水相単相流解析ケースの概要と渦の解像に及ぼす解析設定の影響

Table 4-1 D2EHPA-Zn 抽出試験における溶液条件
Table 4-2 D2EHPA による亜鉛連続抽出試験における運転条件
Table 4-3 D2EHPA-Zn 系での段数解析結果 (Table 4-1 の条件)
Table 4-4 D2EHPA-Zn 系に添加試薬を加えた影響を調べる抽出試験における溶液条件
Table 4-5 BOBCalixC6-Cs 系におけるバッチ抽出試験条件
Table 4-6 BOBCalixC6-Cs 系におけるスロープアナリシスのためのバッチ抽出試験条件
Table 4-7 BOBCalixC6-Cs 系における連続抽出実験条件

Table 5-1 連続分離試験の溶液条件
Table 5-2 スロープアナリシスで得られた抽出平衡定数とバッチ試験で得られた分離係数(Sm 基準)
Table 5-3 TODGA-Ln 系におけるバッチ抽出試験の溶液条件
Table 5-4 TODGA-Ln 系で添加試薬を加えて連続抽出実験を行う際の溶液条件

Table 6-1 連続逆抽出試験における溶液条件と運転条件
Table 6-2 剥離液中の硝酸イオン濃度とバッチ, 連続操作時の逆抽出結果

Table 7-1 流動場形状を変化させた際の多段化挙動のまとめ (D2EHPA-Zn 系)

図目次

Figure 1-1 世界の一次エネルギー消費量の変遷
Figure 1-2 核燃料サイクルの概略図
Figure 1-3 再処理工場での全体工程
Figure 1-4 先進湿式再処理の概要
Figure 1-5 先進オリエントサイクルで原子力レアメタルと定義する元素の一覧

Figure 1-6 高速炉心で MOX 燃料(Pu 富化度 18.3 %)を 150GWd/t 燃焼させた後の使用済み燃料中の化学種の炉心停止直後, 5 年, 50 年冷却後の放射線量
Figure 1-7 ミキサ・セトラ抽出器(a)とその多段接続例(b)
Figure 1-8 パルスカラム抽出器(a)とパルスカラム内の流動状態(b)
Figure 1-9 原子力研究開発機構環境動態グループで開発されている液々向流接触タイプのエマルジョンフローリアクタ
Figure 1-10 従来のミキサ・セトラ型遠心抽出器
Figure 1-11 テーラー渦誘起型遠心抽出器 (小型, 回転内筒高さ；200 mm)
Figure 1-12 テーラー渦の概要と, 油水向流接触による濃度勾配の形成
Figure 1-13 テーラー渦による効果的な微粒化と界面積濃度の増加
Figure 1-14 多段の理論段をともなう抽出の考え方
Figure 1-15 本博士論文研究で実施した実験・解析の概要
Figure 1-16 博士論文の構成

Figure 2-1 多段抽出・分離挙動解明のための実験アプローチ
Figure 2-2 テーラー渦誘起型遠心抽出器(左；小型, 内筒高さ 200 mm, 右；大型, 内筒高さ 400 mm)
Figure 2-3 テーラー渦誘起型遠心抽出器の寸法(左;小型抽出器, 右;大型抽出器)
Figure 2-4 新型抽出器の下部セトリング部と下部有機相同入管(直径 1 mm)
Figure 2-5 新型抽出器の下部セトリング部での相分離挙動(左；分散流動、右；エマルジョン)
Figure 2-6 連続抽出, 連続分離試験時のセットアップ
Figure 2-7 連続逆抽出実験のセットアップ
Figure 2-8 超音波計測時の抽出器セットアップとトランスデューサの取り付け位置
Figure 2-9 超音波計測の概要
Figure 2-10 定界面セル抽出装置の概要
Figure 2-11 D2EHPA による単成分抽出(Zn)系での完全混合層理論モデル
Figure 2-12 BOBCalixC6 による単成分抽出(Cs)系での完全混合層理論モデル

Figure 3-1 (1)同心二重円管とその中の分散流動の概略図と, (2)テーラー渦の不安定性理論から導かれる, 同心二重円管ない流れの流線の断面図(μ≥0)
Figure 3-2 (1)軸流を伴う同心二重円管のテーラー渦の流動パターン相関図と(2)実験装置
Figure 3-3 軸流を伴うテーラー・クエット流の流動パターンの一覧
Figure 3-4 大型抽出器による油水分散挙動(800 rpm), (a)拡大, (b)全体図
Figure 3-5 大型抽出器による油水分散挙動(1200 rpm), (a)拡大; 分散流, (b)全体図; 分散流, (c) 全体図; エマルジョン化後
Figure 3-6 大型テーラー抽出器における D2EHPA により亜鉛抽出時の分散挙動に及ぼす回転数の影響
Figure 3-7 小型テーラー抽出器における回転数と内筒物性が分散挙動に及ぼす影響
Figure 3-8 解析用の体系（横手から）
Figure 3-9 解析用の体系（上方から）

Figure 3-10 水相単相流解析用の解析格子（横手から）
Figure 3-11 水相単相流解析用の解析格子（上方から）
Figure 3-12 長軸方向の断面における速度ベクトルの表示
Figure 3-13 長軸方向の断面でのカラー線コンターの表示
Figure 3-14 長軸方向の断面でのカラー面コンターを表示
Figure 3-15 流線による三次元流動可視化
Figure 3-16 3 つの等値面による渦生成過程の可視化
Figure 3-17 速度テンソルの第二不変量の表示
Figure 3-18 水相単相流解析に及ぼす計算設定の影響
Figure 3-19 水相単相流動場解析結果(左)とUVP計測による長軸方向流速分布計測との比較
Figure 3-20 UVP計測による長軸方向流速分布計測結果
Figure 3-21 油水混相流における長軸方向速度分布計測結果と分散挙動
Figure 3-22 混相流解析用のヘキサメッシュの概要
Figure 3-23 メッシュ粗さが VOF モデルでの混相流解析結果に及ぼす影響
Figure 3-24 典型的な VOF モデルに基づく解析結果(a)初期, (b) 0.3 秒後, (c) 0.6 秒後, (d)1 秒後
Figure 3-25 テーラー渦誘起型遠心抽出器内の油水分散挙動に及ぼす回転数の影響
Figure 3-26 テーラー渦誘起型遠心抽出器内の油水分散挙動に及ぼす界面張力の影響 ((a)5 mN/m, (b)10 mN/m, (c)15 mN/m, (d) 20mN/m)
Figure 3-27 テーラー渦誘起型遠心抽出器内の油水分散挙動に及ぼす有機相動粘度の影響 (400 rpm)(ドデカンの動粘度の(a)0.5 倍, (b) 1 倍, (c) 5 倍, (d) 10 倍)
Figure 3-28 テーラー渦誘起型遠心抽出器内の油水分散挙動に及ぼす有機相動粘度の影響 (1200 rpm)(ドデカンの動粘度の(a)0.5 倍, (b) 1 倍, (c) 5 倍, (d) 10 倍)
Figure 3-29 界面張力と，内筒との濡れ性が分散性に及ぼす影響, 1200rpm, (a) 25 mN/m, 90°, (b) 0 mN/m, 90°, (c) 25 mN/m, 30°, (d) 25mN/m, 120°

Figure 4-1 リン酸ビスジエチルヘキシル(di(2-ethylhexylphosphoric acid); D2EHPA)
Figure 4-2 回転数と両相送液速度，理論段数と抽出率の関係（小型装置）
Figure 4-3 回転数と両相送液速度と有機相ホ-ルドアップの関係（小型装置）
Figure 4-4 本研究で用いた濡れ性の異なる種々の回転内筒 (200 mm)
Figure 4-5 典型的なテフロンとエポキシ樹脂(プレモノマー)の分子構造
Figure 4-6 ステンレス内筒を用いた際の抽出率に及ぼす回転数の影響
Figure 4-7 エポキシ内筒を用いた際の抽出率に及ぼす回転数の影響
Figure 4-8 界面活性剤，高分子保護剤添加による低回転数域でのエマルジョン保持の考え方
Figure 4-9 界面活性剤と高分子保護剤の構造式: (a) Sodium di(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT), (b) sodium dodecyl sulfate (SDS), (c)polyethylene glycol (PEG)
Figure 4-10 D2EHPA-Zn 系における AOT 添加が抽出性能に及ぼす影響(1500 rpm→800rpm)
Figure 4-11 D2EHPA-Zn 系における SDS 添加が抽出性能に及ぼす影響 (1500 rpm→800rpm)
Figure 4-12 分散挙動に及ぼす界面活性剤の影響，回転数の影響(1500 rpm でエマルジョン化後，各回転数

に低下させてエマルジョンを保持, AOT = 0.1 mmol/L)
Figure 4-13 分散挙動に及ぼす界面活性剤の影響, 回転数の影響(1500 rpm でエマルジョン化後, 各回転数に低下させてエマルジョンを保持, AOT = 1 mmol/L)
Figure 4-14 分散挙動に及ぼす界面活性剤の影響 (1500 rpm → 1000 rpm, AOT = 1 mmol/L) (a)抽出器下部の流動状態, (b)下部水相排液管を流れる水相, (c)下部水相排液口から排液される水相
Figure 4-15 D2EHPA-Zn 系における AOT 添加が有機相ホ-ルドアップに及ぼす影響(1500 rpm →800rpm)
Figure 4-16 D2EHPA-Zn 系に PEG (6000)を有機相に添加した場合の抽出率に及ぼす回転数の影響 (1500 rpm から各回転数に低下)
Figure 4-17 D2EHPA-Zn 系に添加試薬を加えない場合と PEG(8000)を添加した際の油水分散挙動の比較
(a)添加試薬なし 800rpm, (b)PEG(8000)添加 800rpm, (c)PEG(8000)1500rpm, (d)PEG(8000) 2000rpm
Figure 4-18 有機相に添加する PEG の平均分子量が抽出挙動に及ぼす影響
(a)1500 rpm → 600 rpm, (b) 1500 rpm → 800 rpm
Figure 4-19 小型の抽出器(内筒高さ 200 mm)における完全混合総数 *N* に及ぼす運転条件(回転数, 軸流量)の影響
Figure 4-20 小型抽出器での連続抽出における抽出率に及ぼす回転数の影響
Figure 4-21 大型抽出器での連続抽出における抽出率に及ぼす回転数の影響
Figure 4-22 Cs 抽出実験に用いた試薬の構造式(a)BOBCalixC6, (b) TOA, (c) Cs-7SB
Figure 4-23 BOBCalixC6 による Cs 抽出に及ぼす Cs-7SB 濃度の影響 (25 °C)
Figure 4-24 BOBCalixC6 による Cs 抽出に及ぼす温度の影響
Figure 4-25 BOBCalixC6 による Cs 抽出に及ぼす硝酸イオン濃度の影響 (25 °C)
Figure 4-26 log*D* - log$[NO_3^-]_{eq}$ と log$[BOBCalixC6]_{eq}$ の関係 ($[NO_3^-]$ = 1 mol/L)
Figure 4-27 BOBCalixC6-Cs 系における両相とテフロン, エポキシ樹脂との濡れやすさ
Figure 4-28 内筒表面物性が BOBCalixC6-Cs 系での油水分散挙動に及ぼす影響(低回転数域) (25 ℃)
Figure 4-29 内筒表面物性が BOBCalixC6-Cs 系での油水分散挙動に及ぼす影響(高回転数域) (25 ℃)
Figure 4-30 BOBCalixC6 による Cs の多段抽出に及ぼす溶液の温度の効果, 軸流；10 mL/min, テフロン内筒 (a) 25 °C, (b) 35 °C
Figure 4-31 BOBCalixC6 による Cs の多段抽出に及ぼす軸流と溶液温度の内筒物性の影響, 軸流；5 mL/L, 回転数；600-1400 rpm, 軸流；5 ml/min, 溶液温度；35 ℃, (a) テフロン内筒, (b)エポキシ内筒
Figure 4-32 BOBCalixC6 による Cs 連続抽時の, (a)理論段数, (b)有機相ホ-ルドアップに及ぼす内筒物性と内筒回転数の影響
Figure 4-33 D2EHPA による亜鉛抽出速度計測結果(有機相；ドデカン, D2EHPA; 10 mmol/L, 水相；Zn 1 mmol/L, pH 2.5, イオン強度 0.02 mol/L, 14.7, 25, 45℃
Figure 4-34 D2EHPA-Zn 系の抽出速度に及ぼす AOT, SDS, PEG の影響と BOBCalixC6 による Cs 抽出速度計測結果(25 ℃)

Figure 5-1 定界面セル抽出装置で計測した D2EHPA による Eu 並びに Sm の分配比の経時間変化
Figure 5-2 log$[H_2R_2]^*$ と log*D*-3pH の関係と抽出平衡定数 (Eu と Sm は別々にバッチ試験を実施)
Figure 5-3 抽出速度計測、連続抽出ならびに段数解析で計算した分離係数と数の分配比の比較

Figure 5-4 抽出速度計測結果から考えらえる平衡と非平衡における分離係数の関係
Figure 5-5 定界面セルで計測した D2EHPA による Nd, Sm, Eu, Gd, Dy の分離係数の経時間変化
Figure 5-6 log[H_2R_2]* と log*D*-3pH の関係(Nd, Sm, Eu, Gd, Dy は別々にバッチ試験を実施)
Figure 5-7 非平衡時の分離係数、バッチ試験と連続分離試験における分配比と分離係数の比較
Figure 5-8 初期抽出剤濃度と log*D* の関係
Figure 5-9 定界面セル抽出装置で計測した TODGA-Nd/Sm/Eu/Gd/Dy(5 化学種混在)系の分離係数の経時間変化
Figure 5-10 TODGA による Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 連続抽出操作時の抽出率の経時変化(1400 rpm)
Figure 5-11 TODGA による Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 連続抽出操作時の分離係数の経時変化(1400 rpm)
Figure 5-12 TODGA による Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 連続抽出操作時の抽出率の経時変化 (2000 rpm)
Figure 5-13 TODG による Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 連続抽出操作時の分離係数の経時変化 (2000 rpm)
Figure 5-14 添加試薬の構造式 (a) TODGA, (b) AOT, (c) ノナン酸, (d) DOODA(C2)
Figure 5-15 TODGA がランタノイド 5 種抽出分離の抽出率に及ぼすノナン酸の影響
Figure 5-16 TODGA がランタノイド 5 種抽出分離時の分離係数に及ぼすノナン酸の影響, 10 mmol/L of TODGA on (1) %*E* and (2) *SF* (RE/Sm)
Figure 5-17 TODGA がランタノイド 5 種抽出分離の抽出率に及ぼす DOODA(C2)の影響
Figure 5-18 TODGA がランタノイド 5 種抽出分離の分離係数に及ぼす DOODA(C2)の影響
Figure 5-19 TODGA-Ln 系での添加試薬が油水分散挙動に及ぼす影響 (1400 rpm), (a)TODGA, (b) TODGA + AOT, (c)TODGA + nonanoic acid, (e)TODGA + DOODA(C2)+AOT
Figure 5-20 TODGA-Ln 系での抽出率に及ぼす添加試薬の効果, バッチ抽出試験
Figure 5-21 TODGA-Ln 系での抽出率に及ぼす添加試薬の効果, テーラー渦誘起型遠心抽出器(大型)による連続抽出, 1400 rpm
Figure 5-22 TODGA-Ln 系での分離係数に及ぼす添加試薬の効果, バッチ抽出試験
Figure 5-23 TODGA-Ln 系での分離係数に及ぼす添加試薬の効果, テーラー渦誘起型遠心抽出器(大型)による連続抽出, 1400 rpm
Figure 5-24 TODGA にノナン酸を添加した際の抽出速度計測結果(25℃)

Figure 6-1 Eu/Sm 逆抽出時の油水分散挙動(1400rpm) (a)エマルジョン化前, (b)エマルジョン
Figure 6-2 Eu/Sm 正抽出時と逆抽出時の分散挙動(800rpm) (a)正抽出, (b)逆抽出
Figure 6-3 抽出器下部から排液された水相に見られる油相エントレイメント
Figure 6-4 抽出操作後の有機相と水相の様子 5 分後と 90 分後の比較
Figure 6-5 D2EHPA- Zn 系における連続逆抽出挙動に及ぼす回転数の影響
Figure 6-6 D2EHPA- Eu/Sm 系における連続逆抽出挙動に及ぼす回転数の影響(Eu)
Figure 6-7 D2EHPA-Eu/Sm 系における連続逆抽出挙動に及ぼす回転数の影響(Sm)
Figure 6-8 Eu/Sm-D2EHPA 系における連続逆抽出に及ぼす剥離液中の硝酸イオン濃度の影響(Eu)
Figure 6-9 Eu/Sm-D2EHPA 系における連続逆抽出に及ぼす剥離液中の硝酸イオン濃度の影響(Sm)

Figure 7-1 様々な流路形状を作るための幾何形状の異なるアクリル外筒

Figure 7-2 異なる流路体系の抽出器の幾何寸法
Figure 7-3 遠心抽出器の流路形状効果を調べるために作成したヘキサメッシュ
Figure 7-4 VOF モデルによる三次元非定常計算を実施する際の初期設定
(青色；有機相，白色；回転内筒(外径 30 mm)，その他；水相)
Figure 7-5 高アスペクト比体系の水相単相流解析結果, Γ = 80 (gap2.5 mm, height200mm)
Figure 7-6 高アスペクト比体系の油水分散挙動解析結果, Γ = 80 (gap2.5 mm, height200mm)
Figure 7-7 低アスペクト比体系の水相単相流解析結果, Γ = 16 (gap12.5 mm, height200mm)
Figure 7-8 低アスペクト比体系時の油水分散挙動解析結果, Γ = 16 (gap12.5 mm, height200mm)
Figure 7-9 異なるアスペクト比体系における水相単相流解析結果の比較（Γ = 80, Γ = 40, Γ = 16）
Figure 7-10 外筒内径 50 mm，回転内筒径 30 mm，アスペクト比 Γ= 20,
D2EHPA- Eu/Sm 系での連続抽出試験時の油水分散挙動
Figure 7-11 外筒内径 45mm，回転内筒径 30mm，アスペクト比 Γ= 26.67,
D2EHPA- Eu/Sm 系での連続抽出試験時の油水分散挙動
Figure 7-12 外筒内径 45mm，回転内筒径 30mm，アスペクト比 Γ= 26.67,
D2EHPA-Zn の連続抽出に及ぼす回転数の影響
Figure 7-13 外筒内径 50mm，回転内筒径 30mm，アスペクト比 Γ= 20,
D2EHPA-Zn の連続抽出に及ぼす回転数の影響
Figure 7-14 偏心体系の水相単相流解析結果, 1200 rpm
Figure 7-15 通常の体型(Γ= 40)と偏心体系における水相単相流解析結果の比較(2000 rpm, 3.9 秒後)
Figure 7-16 偏心体系の油水混相流解析結果(内筒の左側が狭い流路，右側が広い流路, 1200 rpm)
Figure7-17 偏心体系，広い流路の方向から撮影, 1200 rpm
(狭部流路幅 5mm，広部流路幅 10mm，外筒内径 50mm，回転内筒径 30mm)
Figure 7-18 偏心体系，狭い流路と広い流路の見える方向から撮影, 1200 rpm
(狭部流路幅 5 mm，広部流路幅 10 mm，外筒内径 50 mm，回転内筒径 30 mm)
Figure 7-19 偏心体系における抽出率に及ぼす内筒回転数の影響, D2EHPA-Zn 系
(外筒内径 50 mm，回転内筒径 30 mm，高さ 200mm)
Figure 7-20 偏心形状の流路での抽出性能に及ぼす回転数の影響, D2EHPA-Eu/Sm 系, Eu (外筒内径 50 mm，回転内筒径 30 mm，高さ 200mm)
Figure 7-21 偏心形状の流路での抽出性能に及ぼす回転数の影響, D2EHPA-Eu/Sm 系, Sm (外筒内径 50 mm，回転内筒径 30 mm，高さ 200mm)
Figure 7-22 偏心体系時の Eu/Sm 連続分離試験，バッチ試験，並びに段数解析による分配比と分離係数の関係
Figure 7-23 テーパー形状時の水相単相流解析結果, 1200 rpm
(上部外筒内径 50 mm，下部外筒内径 40 mm，上部流路幅 12.5 mm，下部流路幅 5 mm，高さ 200mm)
Figure 7-24 テーパー形状時の油水分散挙動解析結果, 1200 rpm
(上部外筒内径 50 mm，下部外筒内径 40 mm，上部流路幅 12.5 mm，下部流路幅 5 mm，高さ 200mm)

Figure 7-25 テーパー形状時の油水分散挙動, Eu/Sm 連続分離試験
(外筒内径 45mm, 下部内筒外形 40 mm, 回転内筒径 30mm, 高さ 200 mm)
Figure 7-26 テーパー形状時の油水分散挙動, Eu/Sm 連続分離試験
(外筒内径 45mm, 下部内筒外形 40 mm, 回転内筒径 30mm, 高さ 200 mm)
Figure 7-27 テーパー形状の流路での抽出性能に及ぼす回転数の影響, Zn-D2EHPA 系
(外筒内径 45mm, 下部内筒外形 40 mm, 回転内筒径 30mm, 高さ 200 mm)
Figure 7-28 テーパー形状の流路での抽出性能に及ぼす回転数の影響, Zn-D2EHPA 系
(外筒内径 50 mm, 下部内筒外形 40 mm, 回転内筒径 30 mm, 高さ 200 mm)
Figure 7-29 D2EHPA による Eu/Sm 抽出試験結果（バッチ試験, 連続抽出試験, 理論段数解析）
(テーパー形状, 外筒内径 50 mm, 下部内筒外形 40 mm, 回転内筒径 30 mm, 高さ 200 mm)
Figure 7-30 D2EHPA による Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 抽出分離試験時の分配比一覧
Figure 7-31 D2EHPA による Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 抽出分離試験時の分離係数一覧
Figure 7-32 抽出器の流動場形状を変更した際の D2EHPA による Zn 抽出性能の比較

第１章　緒論

１．１．エネルギー問題, 地球環境問題

増え続ける人口とエネルギー消費の増大に伴い, 世界各国でエネルギー安全保障の重要性が増している．**Figure 1-1** に世界の１次エネルギー消費の推移を示す [1]．東日本大震災とそれに伴う福島第一原子力発電所の全電源喪失炉心溶融事故によって, 世界各国でエネルギー政策の再考に迫られた．しかし, 2012 年もエネルギーの消費量は増え続けている．経済成長が著しい発展途上国を中心として原子力発電の導入へのモチベーションは依然として高い．**Table 1-1** に世界の原子力発電の現状(2013 年 1 月 1 日現在)を示した[2]．産油国でも原子力発電導入の機運が高まっており, これはエネルギー安全保障が国家の基盤であることの査証でもある. 近年, シェールオイルと呼ばれる新たな化石燃料源に脚光が浴びられているほか, 環境に悪いという印象がもたれていた石炭火力発電でも石炭ガス化複合発電(Integrated coal Gasification Combined Cycle; IGCC)と CO_2 分離回収技術(Carbon Capture and Storage)といった技術革新によって従来の発電効率を大きく上回り, かつクリーンな発電方法の開発も進められている[3]．比較的地域偏在性の低い天然ガスの高度利用も注目されており, 中低温排熱を用いて天然ガスをエネルギー利用効率の高い水素に転換して電気エネルギーとして用いるといったエネルギー高度利用関連の技術も大きく進展している[4]．再生可能エネルギーである太陽光発電や風力発電に関しては天候や自然に左右され不安定なこと, 発電効率の低さ, バックアップ電源の必要性, 景観を損ねる場合があるなど種々の課題はあるが導入が進められている[5]．しかしながら依然として課題も多く, 分け隔てなく様々なエネルギー源の高度利用によるエネルギーセキュリティの向上が求められる．我が国は天然エネルギー資源を殆ど持たず, 輸入・加工によって成り立つ技術立国国家である．従って, 他国にもましてエネルギー安全保障が国家の基幹となる．よって, 原子力, 再生可能エネルギーをはじめとしたあらゆるエネルギー源の高度利用と革新的な研究開発を進めていくべきである.

エネルギーは地球環境問題とも切り離して考えることができない．1982 年に気候変動に関する国際連合枠組条約(United Nations Framework Convention on Climate Change)の採択を機に, 地球温暖化ガスの削減に向けて世界は動き始めた．国連気候変動枠組条約第 3 回締約国会議(COP3)では京都議定書に合意し, 日本は 1990 年基準で地球温暖化ガスを 2008 から 2012 年の間で 6%削減するとの目標を掲げた．しかし, 1990 年の段階で既に省エネ技術の開発と導入を進めていた我が国にとっては公正な目標設定ではないとの指摘もあった．このような中で原子力発電は発電中に温室効果ガスを排出しないことから地球温暖化対策への切り札として積極的に推進する機運が高まり, まさに「原子力ルネッサンス」の様相を呈していた．このような中, 2009 年鳩山由紀夫元首相は国連本部で開かれた国連気候変動サミットで温室効果ガス 25 %削減を表明した．そして COP15 でこれが国際公約として登録された．再生可能エネルギー導入の促進と共に原子力発電所の稼働率を上げれば容易に目標達成可能という算段があったが, 福島事故後に全ての原子力発電所の稼働が停止し, 安全系統の拡充やストレステスト, 原子力規制庁の設置と新安全基準策定などで時間がかかり, 削減目標は到底達成できない状況となった．そのような中, 2013 年に入って自民党に与党が移り, この国際公約は取り消されることとなった．国内のエネルギー情勢とともに世界の動向も踏まえて確固たるかつ責任あるエネルギー戦略に基づいて国家運営されなければならないことを我々は教訓として学んだ.

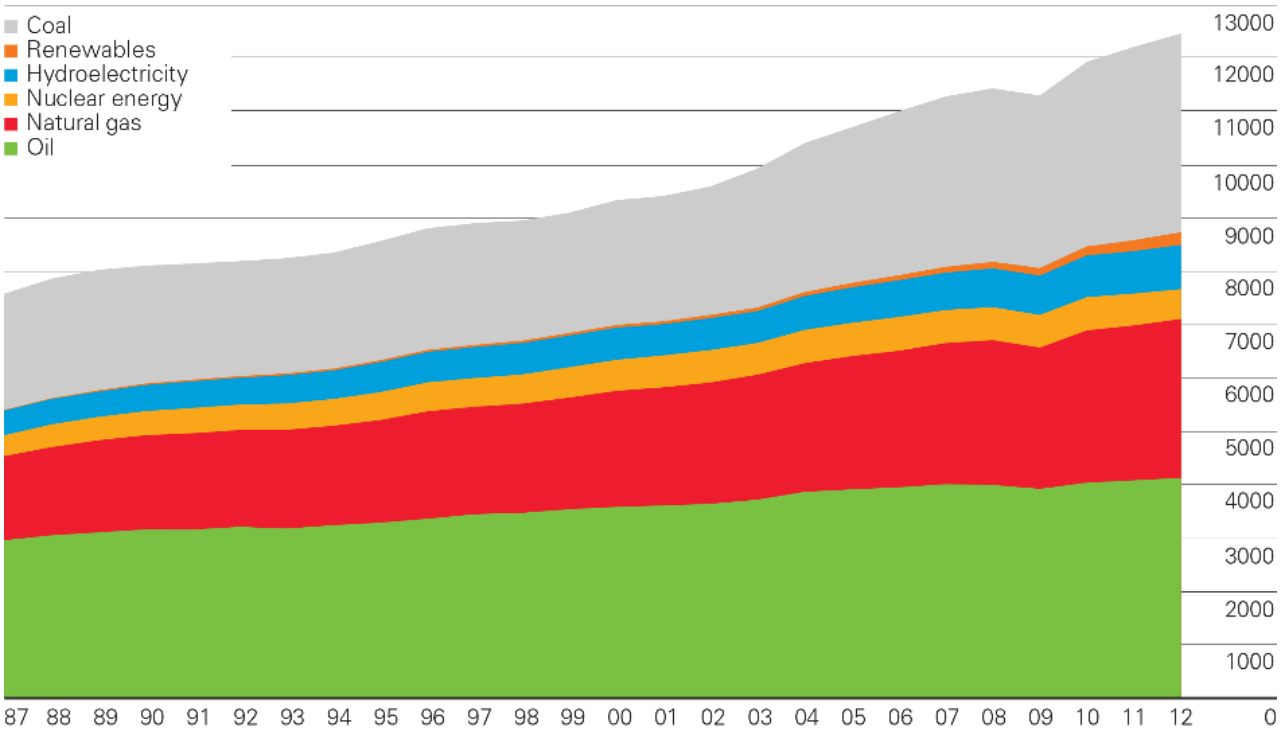


Figure 1-1 世界の一次エネルギー消費量の変遷[1]

一方で天然資源であるウランの可採年数は 100 年程度といわれており，既往の軽水炉での発電ではいずれウランを使い尽くしてしまう恐れがある．そこで，わが国では核分裂性物質を燃焼させながら核燃料として利用可能なプルトニウムを増殖し，核燃料として再利用する核燃料サイクルの実現を目指している．核燃料サイクルの概念図を **Figure1-2** に示した[7]．核燃料サイクルは発電させるより前の「フロントエンド」と使用済み燃料の再処理やガラス固化，深地層処分などといった「バックエンド」に分けられる技術体系から成り立っている．核燃料サイクルは様々なものが考案されており，その経済性や特徴,なども含めて IAEA の報告書などに詳細にまとめられている[8]．これまでにわが国では ^{238}U から ^{239}Pu を増殖して混合酸化物燃料(MOX)燃料として用いる，「閉じた」核燃料サイクル実現に向けて，要素技術や基盤技術の研究開発がすすめられてきた．ナトリウム冷却高速増殖炉もんじゅの建設・運転，東海再処理工場ならびに六ケ所村再処理工場建設など成果が挙げられてきた．しかしながら高速増殖炉もんじゅのナトリウム漏れ事故やその後の対応等によって，未だ核燃料サイクルは完成にはいたっていない．またガラス固化体の最終処分場の立地は決定しておらず，社会受容性向上も解決困難な問題となっている．どのようなエネルギー政策を施行するにしても，すでに発生した使用済み核燃料は安定・安全に廃棄されねばならず，核燃料再処理は重要であり続得ることは間違いないだろう．更に，安全かつ効率的な廃炉技術と廃炉で発生する大量の低レベル放射性物質の効率的な減容化技術なども求められる．

Table 1-2 に世界の再処理工場の現状を示す[8]．使用済み核燃料の再処理自体は数ヶ国で実施されているが，商用として再処理がなされている例は殆どない．**Table1-3** に世界における 2003 年までに再処理された使用済み燃焼の種類と処理量を示す[8]．様々な種類の炉心で照射した使用済み燃料の再処理がなされていることがわかる．六ヶ所村で商用運転を目指している再処理プロセスは，酸化物燃料を溶媒抽出で処理する湿式プロセスだが，これまでに様々な方法が検討されてきている．

Table 1-1 世界の原子力発電の現状(2013 年 1 月 1 日現在) [2]

2013年1月1日現在、(万kW、グロス電気出力)
As of January 1, 2013 (10MWe, Gross Output)

	国・地域	運転中 In Operation		建設中 Under Construction		計画中 Planned		合計 Total		Country Region
		出力 Output	基数 Units	出力 Output	基数 Units	出力 Output	基数 Units	出力 Output	基数 Units	
1	米国	10,658.2	104	120.0	1	1,066.0	9	11,844.2	114	U.S.A.
2	フランス	6,588.0	58	163.0	1			6,751.0	59	France
3	日本	4,614.8	50	442.1	4	1,240.7	9	6,297.6	63	Japan
4	ロシア	2,619.4	29	1,026.0	11	1,815.0	17	5,360.4	57	Russia
5	韓国	2,071.6	23	520.0	4	700.0	5	3,291.6	32	Korea
6	カナダ	1,424.0	19					1,424.0	19	Canada
7	ウクライナ	1,381.8	15	200.0	2			1,581.8	17	Ukraine
8	ドイツ	1,269.6	9					1,269.6	9	Germany
9	中国	1,259.8	15	3,499.6	32	2,582.8	23	7,342.2	70	China
10	英国	1,092.7	16			326.0	2	1,418.7	18	United Kingdom
11	スウェーデン	942.8	10					942.8	10	Sweden
12	スペイン	738.3	7					738.3	7	Spain
13	ベルギー	619.4	7					619.4	7	Belgium
14	台湾	522.4	6	270.0	2			792.4	8	Taiwan
15	インド	478.0	20	530.0	7	530.0	4	1,538.0	31	India
16	チェコ	406.6	6			200.0	2	606.6	8	Czech
17	スイス	340.6	5					340.6	5	Switzerland
18	フィンランド*	286.0	4	172.0	1	260.0	2	718.0	7	Finland*
19	ブルガリア	200.0	2					200.0	2	Bulgaria
20	ハンガリー	200.0	4					200.0	4	Hungary
21	ブラジル	199.2	2	140.5	1			339.7	3	Brazil
22	スロバキア	195.0	4	94.2	2			289.2	6	Slovakia
23	南アフリカ	194.0	2					194.0	2	South Africa
24	ルーマニア	141.0	2	211.8	3			352.8	5	Romania
25	メキシコ	136.4	2					136.4	2	Mexico
26	アルゼンチン	100.5	2	74.5	1			175.0	3	Argentina
27	パキスタン	78.7	3	68.0	2			146.7	5	Pakistan
28	スロベニア	72.7	1					72.7	1	Slovenia
29	オランダ	51.2	1					51.2	1	Netherlands
30	アルメニア	40.8	1					40.8	1	Armenia
31	アラブ首長国連邦			140.0	1	420.0	3	560.0	4	UAE
32	イラン			100.0	1	38.5	1	138.5	2	Iran
33	トルコ					480.0	4	480.0	4	Turkey
34	インドネシア					400.0	4	400.0	4	Indonesia
35	ベトナム					400.0	4	400.0	4	Vietnam
36	ベラルーシ					240.0	2	240.0	2	Belarus
37	エジプト					187.2	2	187.2	2	Egypt
38	リトアニア					138.4	1	138.4	1	Lithuania
39	イスラエル					66.4	1	66.4	1	Israel
40	カザフスタン					N/A	1	N/A	1	Kazakhstan
41	ヨルダン					N/A	1	N/A	1	Jordan
	合　計	38,823.4	429	7,771.7	76	11,091.0	97	57,686.1	602	Total
	( )内は前年値	(38,445.6)	(427)	(7,602.6)	(75)	(10,501.1)	(94)	(56,550.3)	(596)	(previous year)

N/A: Not Available (The output is unknown. 出力不明)

＊ フィンランドの計画中の2基は出力不確定のため、仮定して集計。
The presently uncertain output of 2 planned units of Finland was temporally calculated.

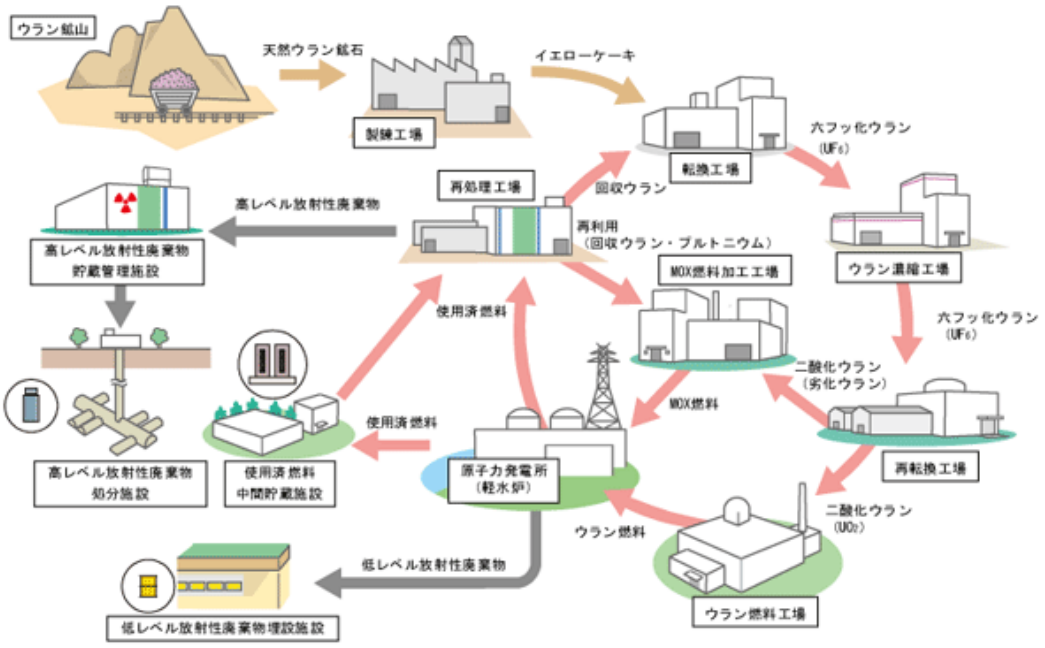


Figure 1-2　核燃料サイクルの概略図[7]

Table 1-2 世界の再処理工場の現状[8]

Country	Site	Plant		Operation		Capacity	
				Start	Shut-down	Present	Future
Belgium	MOL	Eurochemic	LWR	1966	1975		
China	Jiuquan	RPP	LWR	?			25
	Lanzhou		LWR	2020			800
France	Marcoule	APM	FBR	1988	1996		
	Marcoule	UP1	GCR	1958	1997		
	La Hague	UP2	LWR	1967		1000	1000*
	La Hague	UP3	LWR	1990		1000	1000*
Germany	Karlsruhe	WAK	LWR	1971	1990		
India	Trombay	PP	Research	1964		60	60
	Tarapur	PREFRE 1	PHWR	1974		100	100
	Kalpakkam	PREFRE 2	PHWR	1998		100	100
	Kalpakkam	PREFRE 3A	PHWR	2010			150
	Tarapur	PREFRE 3B	PHWR	2012			150
Japan	Tokai-mura	JAEA TRP	LWR	1977		90	90
	Rokkasho-mura	JNFL RRP	LWR	2007		800	
Russian Fed.	Chelyabinsk	RT1	WWER-440, BN-350, BN-600 RR	1977		400	400
	Krasnoyarsk	RT2	WWER-1000	2025			1500
		Demonstrative facilties	VVER-1000 RBMK	2013			50÷100
UK	Sellafield	B205	GCR	1967	2012	1 500	
	Sellafield	Thorp	LWR/AGR	1994		900	1 000
	Dounreay	UKAEA RP	FBR	1980	2001		
USA	West Valley	NFS	LWR	1966	1972		
	Hanford	Rockwell	U metal	1956	1989		
	Savannah River	SR	U metal	1954	1989		
	Idaho Falls	R	U-Al alloy	1959	1992		
Total Capacity						5950	6 525

* 1000tHM for each plant with a cumulated maximum of 1700 tHM for the La Hague site

Table 1-3 世界における 2006 年までに再処理された使用済み燃焼の種類と処理量[8]

Country	Site	Plant	Fuel Type				
			GCR	LWR	FBR	MOX	TOTAL
Belgium	Mol	Eurochemic[a]	19[b]	86			105
France	Marcoule	UP1	18 000[c]				18 000
	La Hague	UP2/UP3		22 450	100	150	22 700
Germany	Karlsruhe	WAK[a]		180			180
India	Trombay	PP					
	Tarapur	Prefre-1					
Japan	Tokai-mura	TRP		1 000		18	1 018
Russian Fed.	Chelyabinsk	RT-1		3 550	450		4 000
UK	Sellafield	B205	42 000[e]				42 000
	Sellafield	Thorp		5 800[f]			5 800
	Dounreay	UKAEA RP			14		14
USA	West Valley	NFS[a]		194			194
TOTAL			60 019	33 260	564	168	94 011

[a] Closed facility [b] CANDU, GCR and other [c] UNGG [d] Spent fuel from Fugen [e] Magnox
[f] LWR/AGR

１．２．既往の原子力再処理概説 [9]

既往の核燃料再処理手法としては，バッチ方式のリン酸ビスマス沈殿法，ウラニル酢酸塩沈殿法などが開発されたが，液々抽出による連続再処理をめざして BUTEX 法, REDOX 法そして PUREX 法が開発された．PUREX 法は種々の改良や簡素化を経て六ケ所村の再処理工場など広く適用されている．本研究では液々抽出用の抽出器の高度化を目指しており，基本的にはどの液々工程でも適用が可能であると考えられる．本論文では PUREX 法のみ概説する． 更に詳細な錯体形成挙動は成書を参考にされたい．

１．２．１．従来の再処理手法概説（PUREX 法）

第 2 次世界大戦中における Pu の分離回収目的でのリン酸ビスマス法に始まり，レドックス法(REDOX 法)，ブテックス法(BUTEX 法)を経て，マンハッタン計画においてリン酸トリブチル(Tributyl-phosphate; TBP)が候補となって PUREX 法が開発された．PUREX 法とは Plutonium Uranium Recovery by EXtraction の略称で, Pu と U を液々抽出で回収する化学再処理プロセスのことである．抽出剤としては TBP を用い，サバンナリバーやマルクール，東海再処理工場ならびに六ケ所村等で採用されている．TBP が開発されるまでは Pu と U を共抽出できる抽出剤が見つからず，大量の配位子が設計され分配挙動が調べられた．また，従来の再処理はバッチ式で行われており，液々抽出で連続的に Pu を抽出しつつ，かつ民生用に使えるように U を共抽出できるものが検討された．我が国はフランスからの技術移転から再処理技術の研究開発が開始されたため，フランスが採用していた PUREX 法を導入した．東海再処理工場で基礎的な知見を蓄え，六ケ所再処理工場では商用運転前の最後のアクティブ試験が実施されている．現在では我が国は再処理に関して世界トップレベルの技術と知見を有するに至った．本節ではその基本となる PUREX 法に基づく燃料再処理の各工程に関して概説する．各工程は **Figure 1-3** と対応している[10].

・前工程 ; 機械的に燃料集合体を崩し，被覆管を取り除いた後に熱濃硝酸で使用済み燃料ペレットの溶解を行う．

以下の概説では使用済み酸化物燃料中の U(IV)ならびに Pu(IV)が UO_2, PuO_2 とする．UO_2 を硝酸で溶解する際，以下の式(1)-(3)のように反応する．硝酸イオン濃度が 8M 以下では NO が主に発生し，硝酸イオン濃度が高いと NO_2 の発生が増加する溶解時に発生する UO_2 の溶解速度は亜硝酸の存在によって鋭敏に促進されるため，溶解時に生成する NO は系外に排出しないことが望ましい．式(4)のように酸素を吹き込むと NO の発生が抑制される．

$$\begin{cases} [HNO_3] < 8M & UO_2 + 2.7\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + 0.7\ NO + 1.3\ H_2O \quad (1) \\ [HNO_3]\ 8M\ 近傍 & UO_2 + 3\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + 1/2\ NO + 1/2\ NO_2 + 3/2\ H_2O \quad (2) \\ [HNO_3] > 8M & UO_2 + 4\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + 2\ NO_2 + 2\ H_2O \quad (3) \end{cases}$$

$$UO_2 + 2HNO_3 + 0.5\ O_2 \rightarrow UO_2(NO_3)_4 + H_2O \quad (4)$$

PuO_2 の硝酸による溶解は以下のような式(5)のように進むが，式(6)の遅い反応も進む．U では硝酸による溶解で U^{6+}となるが, Pu では 4 価と 6 価の状態が混在する．PUREX 法では 4 価に調整されることが望ましい．なぜならば TBP に対する Pu の分配係数は Pu^{4+}が大きいためである．そのため $NaNO_2$ などの添加で NO_2^-を添加して 4 価に調整される．Pu^{4+}は式(9)-式(13)のように様々な形態で存在する．また，Pu^{4+}は加水分解によってコロイド状の重合物を生成しやすいことが報告されており, Pu 濃度と温度の上昇で生成が増大し，重合物は沈殿・堆積するため臨界管理上も注意を要する．また，水素イオン濃度も常温で 0.3 M 以下，沸点近傍では 1.26 以下に保つことが重合物生成の抑止には必要であると報告されている．

$$PuO_2 + 4HNO_3 \rightarrow Pu(NO_3)_4 + 2H_2O \quad (5)$$

$$Pu(NO_3)_4 + 2/3\ H_2O \rightleftharpoons Pu_2(NO_3)_2 + 4/3\ HNO_3 + 2/3\ NO \quad (6)$$

$$Pu^{3+} + NO_2^- + 2H^+ \rightarrow Pu^{4+} + NO(\uparrow) + H_2O \quad (7)$$

$$PuO_2 + 4HNO_3 \rightarrow Pu(NO_3)_4 + 2\ H_2O \quad (8)$$

$$Pu^{4+} + NO_3^- \rightleftharpoons Pu(NO_3)^{3+} \quad (9)$$

$$Pu(NO_3)^{3+} + NO_3^- \rightleftharpoons Pu(NO_3)_2^{2+} \quad (10)$$

$$Pu(NO_3)_2^{2+} + NO_3^- \rightleftharpoons Pu(NO_3)_3^{+} \quad (11)$$

$$Pu(NO_3)_3^{+} + 2\ NO_3^- \rightleftharpoons Pu(NO_3)_5^{-} \quad (12)$$

$$Pu(NO_3)_3^{+} + 2\ NO_3^- \rightleftharpoons Pu(NO_3)_6^{2-} \quad (13)$$

・抽出工程 ; 30%TBP をドデカンなどの有機溶媒で希釈して，ミキサセトラ，パルスカラム(平衡論に規定される，テーラータイプとは異なる)遠心抽出器などで製品である U^{6+}と Pu^{4+}をほかの化学種から分離する．

$$UO_2^{2+} + 2\ NO_3^- + 2TBP \rightleftarrows UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP \quad (14)$$

$$Pu^{4+} + 4\ NO_3^- + 2TBP \rightleftarrows Pu(NO_3)_4 \cdot 2TBP \quad (15)$$

$$H^+ + NO_3^- + TBP \rightleftarrows HNO_3 \cdot 2TBP \quad (16)$$

・共除染工程；核分裂生成物や被覆管の材料で燃料溶解で少量溶け込んだ Zr を同時に取り除き製品側に多く移行しないよう操作する．Zr は 4 価をとり，TBP に $Zr(NO_3)_4 \cdot 2TBP$ の形で良く分配されると共にコロイドを生成しやすいため除染が難しい．線量が高いため，ミキサセトラなどには Zr 由来の放射線を検知する第三相モニターが設置されることもある．Zr を除去するためには式(17)のようにフッ素化合物を錯形成剤として用いられた例もあるが，六ケ所村再処理工場では硝酸イオン濃度の調整で製品への混入を防いでいる．Zr は近年の炉心燃焼度の増加と共に炉内平衡量が減少し，従来よりも影響は少なくなっている．

$$Zr(NO_3)_4 \cdot 2TBP + 6\ F^- \rightleftarrows ZrF_6^{2-} + 4\ NO_3^- + 2 \cdot TBP \quad (17)$$

・分配工程；TBP で抽出した U 並びに Pu を種々の方法で分配する工程．有機相中の Pu^{4+}の価数を変えて Pu^{3+}に還元することで TBP との分配差異から水相中に逆抽出し，U^{6+}は種々の希硝酸の混合溶液で逆抽出する．わが国では硝酸ウラナス，硝酸ヒドラジン，硝酸ヒドロキシルアンモニウムなどと希硝酸の混合溶液を用いたり，別の原理の手法が研究開発されている．Pu^{3+}に還元するには Pu^{4+}への再酸化を防ぐために NO_2^-を分解する必要があり，そのためにイギリスでは式(18)のようにスルファミンイオンを用いているが，硫黄分が混入する．そのため式(19)と式(20)のようにヒドラジンの利用が有効である．しかし，放射性廃棄物量削減のために，式(21) - 式(23)のように U^{4+}によるプロセスがフランスや日本では用いられている．式(23)に伴って NO_2^-濃度が加速的に増加するためヒドラジンを少量添加する．

$$NH_2SO_3^- + NO_2^- \rightarrow N_2 + H_2O + SO_4^{2-} \quad (18)$$

$$N_2H_5^+ + NO_2^- \rightarrow NH_3 + 2\ H_2O \quad (19)$$

$$NH_3 + H^+ + NO_2^- \rightarrow N_2O + N_2 + H_2O \quad (20)$$

$$U^{4+} + NO_3^- + H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + NO_2^- + 2\ H^+ \quad (21)$$

$$U^{4+} + 2\ NO_2^- \rightarrow UO_2^{2+} + 2\ NO_2 \quad (22)$$

$$2\ NO + NO_3^- + H_2O \rightarrow 2\ H^+ + 3\ NO_2^- \quad (23)$$

・U, Pu の精製工程：必要な Pu と U の割合に調整するために Pu(III), U(IV), 硝酸ヒドロキシルアミン(HAN; $NH_3OH \cdot NO_3$)，硝酸ヒドラジンなどの混合液を用いて還元したり，亜硝酸ソーダなどを用いて酸化し, U と Pu の分配を調整する．シリカゲルに吸着させる方法もとられた例もあるが，六ヶ所再処理工場では基本的に全て TBP を用いた液々抽出で精製される．U^{6+}は有機相から希硝酸などを用いてストリッピングを行う．

・脱硝工程：生成された U 溶液と U/Pu 溶液から硝酸イオンを脱硝塔などで蒸発・熱分解させて酸化物粉末を得る工程. PUREX 法では大量の硝酸を用いるため硝酸は回収される方が経済性が良い.

・溶媒洗浄工程：劣化溶媒の再生や劣化した抽出剤(DBP, MBP)や重合物を取り除くために炭酸ナトリウムや水酸化ナトリウムが用いられる．これによって U, Pu の除染性能の悪化を防ぐ．洗浄された溶媒は繰り返し用いられる

・高レベル廃液のガラス固化体製造工程：

分離工程で発生した核分裂生成物を含む高レベル廃液はガラス固化した後に深地層処分されることが検討されている．わが国ではすでに東海再処理工場でガラス固化体製造実績があるが，まだ最終処分場の立地は決定されていない．ガラス固化以外にも Synrock，クリスタル固化など様々な処理方法が検討されている.

上記のプロセスは十分に臨界や化学試薬を用いるために安全に設計されるとともに，少しでも溶媒や抽出剤の劣化，硝酸の回収，除染率(Decontamination Factor; *DF*)の向上のために接触時間が短い高効率の遠心抽出器の開発や，そのプロセスに適した抽出器の選択が重要となる．また，上記のプロセスは連続プロセスであるため，第三相形成やクラッド形成が工程の途中で発生すると全ての工程が止まることになる. そのためにそのような現象発生を抑止するための化学的条件，運転条件そして検出方法の開発と共に，高効率な遠心抽出器が開発されてきた．PUREX では TBP が放射線や硝酸によって徐々に生成される劣化物であるジブチルリン酸(Dibutyl Phosphate ; DBP)が Zr と凝集体を形成して抽出器内で生成する．この凝集体がガラス固化体製造プロセスに混入すると，ガラス炉の仮焼層形成に影響を及ぼし，炉内の熱流動やガラス固化体製造の安定操業に影響を与えると考えられている. また，高レベル廃液に含まれる白金族はガラスに難溶融性であり，ガラス溶融炉内で析出してジュール過熱を困難にしたり硫化ノズルを詰まらせることが知られている．また，既往の PUREX 法に基づく再処理工場では軽水炉の使用済み燃料インベントリーを想定して設計されている．FBR の使用済み燃料再処理は使用済み燃料中の Pu の含有量が軽水炉より多く，かつ線量も高くなる．そのため溶媒劣化や抽出剤劣化が激しくなるため，より油水接触時間が短く高効率な遠心抽出器の開発が次世代再処理研究の中で進められている[11].

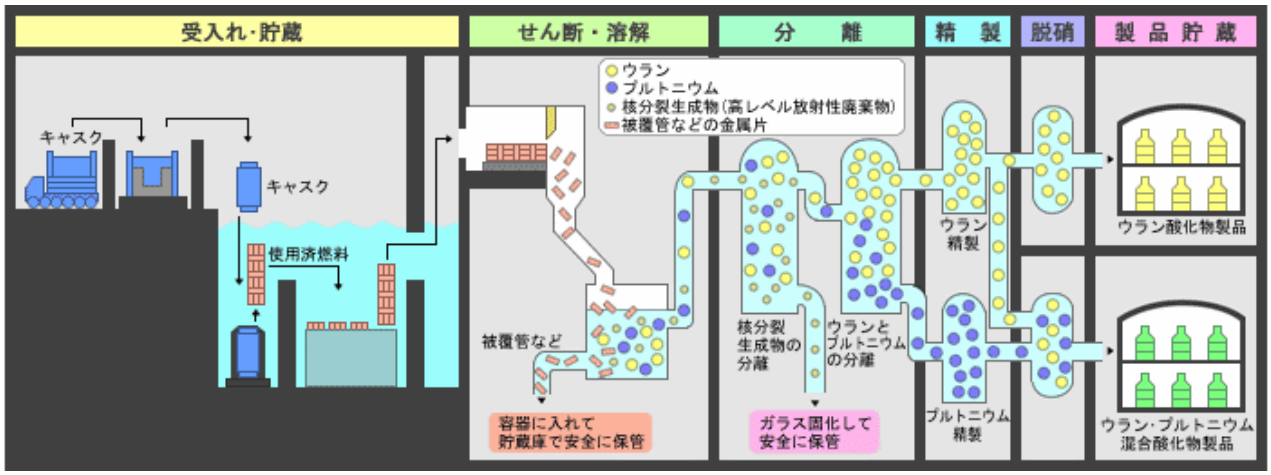


Figure 1-3 再処理工場での全体工程［10］

１．２．２．先進湿式分離プロセスの動向

高速増殖炉を仲立ちとした核燃料サイクルの確立を目指して様々な関連技術の研究開発が進められている．高速炉使用済み燃料はプルトニウムや超ウラン元素(TRU)，マイナーアクチニド(MA)，核分裂生成物中にランタノイド(Ln)を軽水炉に比べて多く生成する．MA は少量でも半減期が長いため，ガラス固化体への導入は可能な限り少ないほうがよい．また, MA は再び炉心に装荷されると可燃性親物質として働くことによって炉心燃焼度が向上したり，使用済み燃料の線量・発熱量が増えることで核拡散抵抗性が高まるという指摘もなされている[12,13]．Ln は熱中性子吸収断面積が大きいため製造した MOX 燃料に多く含有されると炉心燃焼度が低下するため，ガラス固化されることが検討される．PUREX 法を基礎とした再処理技術はほぼ完成されており，より高効率かつ経済性が高められた先進再処理の研究が精力的に進められている．日本でもいくつかの新規再処理プロセスが提案されているが，その中の一つである NEXT プロセスは，PUREX プロセスを簡素化した再処理プロセスである[14-16]． Figure1-3 に NEXT プロセスの概要と，本研究で主な対象としている Ln 相互分離プロセスに関して示す．これまで高レベル放射性廃棄物とされていた MA ドを積極的に回収し，燃料として高速炉で燃焼させることにより，資源の有効利用，環境負荷低減が見込まれる．このプロセスではまず晶析法によって大部分の U と Pu を回収し, U, Pu, Np を共抽出する．その上で，抽出クロマト法によって高レベル廃液から Am や Cm といった MA と Ln を分離し MA は回収して新燃料に添加する．高速炉燃料には MA や Ln が軽水炉燃料よりも多く含有されるためにこのような工程が検討されている．**Figure 1-4** に竹下研究室で検討している先進湿式再処理プロセスを示す．ここでは MA と Ln を分離し，更に高発熱性核種の Cs や Sr も分離される．このとき，次節で述べるように, Ln の中でも線量の低い化学種や希少価値の高い白金族である Rh などは回収・利用が可能と期待されている．このような Ln 相互分離プロセスには大柄の抽出器は必要なく，プロセス全体に大きな影響を及ぼすことは許容されないため，小型かつ高効率な遠心抽出システムの適用が望まれる．

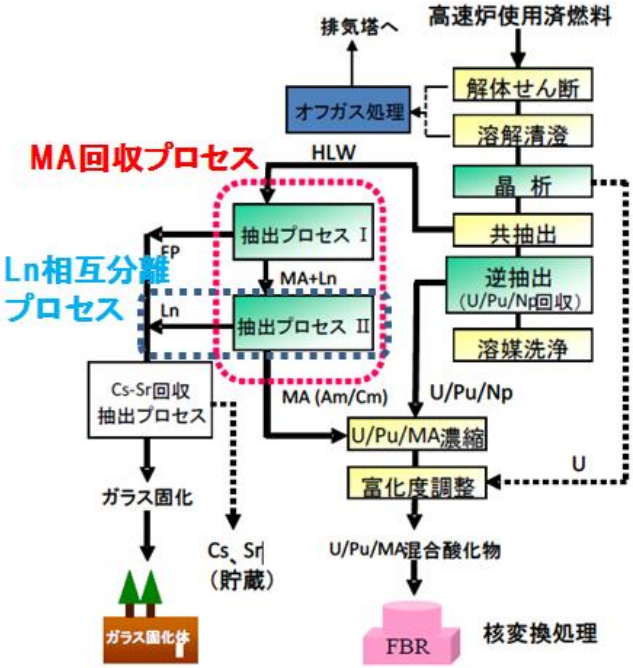


Figure 1-4 先進湿式再処理の概要

１．３．核燃料サイクルと分離核変換・資源戦略

核燃料サイクルは単に電気を発生させるだけではなく，核種変換装置ととらえることもなできる．小澤らは原子炉内から有価金属を回収するための核燃料サイクルの概念「ORIENT Cycle」を提唱し，更に積極的に炉心内で有価金属を生成する「Adv. PRIENT CYCLE」の概念を提唱している[17-21]．オリエントサイクルの中で原子力レアメタル(Nuclear Rare Metal; NRM)と定義する元素の一覧を周期表を用いて**Figure 1-5**に示す．日本においては17種のLnを含む47化学種が貴金属と定義されている．その中で小澤らは31化学種をNRMと定義して研究を進めている．戦略的に有価金属を生産しながら，効果的に分離を実施することが必要であるが, Lnは原子価が3で隣り合うLn同士は分離が難しい．また，原子炉で生成した化学種の再利用を検討するにはその放射線レベル(比放射能)が重要である．**Figure 1-6**に，高速炉炉心でMOX燃料(Pu富化度: 18.3 %)を150GWd/tまで燃焼させた後の使用済み燃料中の化学種の炉心停止直後, 5年, 50年冷却後の放射線量を示す[20]．先進再処理プロセスでは分離して別管理が検討されているCsやSrは50年冷却しても線量は高いのにたいして, Mo, In, La, NdそしてGdは5年冷却で10^6 Bq/tHM(0.1 Bq/g)まで低下する．更に, Ru, Pr, GdそしてTbも50年冷却後は10^6 Bq/tHM (0.1 Bq/g)以下まで低下することがわかる．故に，資源生成のための原子炉の利用の成立性が核的には期待される．その一方で，利用するには分離しなければならない．例えばLnを利用するには，高レベル廃液から分離したLn/Acが含まれる溶液からさらにLnとAcを群分離し，更にLnを個別分離しなければならない．Ln/Ac分離に関しては，これまでに様々な研究がなされている．基本的にはLnとMAを高度に分離できる配位子の設計やフローシートのデザインといった研究が主流としてなされてきたが，少しでも溶媒劣化を防ぎ効率的なプロセスを実現するために，遠心抽出器の開発も進められてきた．このように，核燃料サイクルによってエネルギーを生産しながら資源創生も同時に行えれば，先に述べたエネルギー問題と，資源問題解決の一助となりうる．本研究では配位子の設計ではなく，配位子の性能を引き出し，高効率に化学種分離が可能なテーラー渦誘起型遠心抽出器の高度化を目指している．

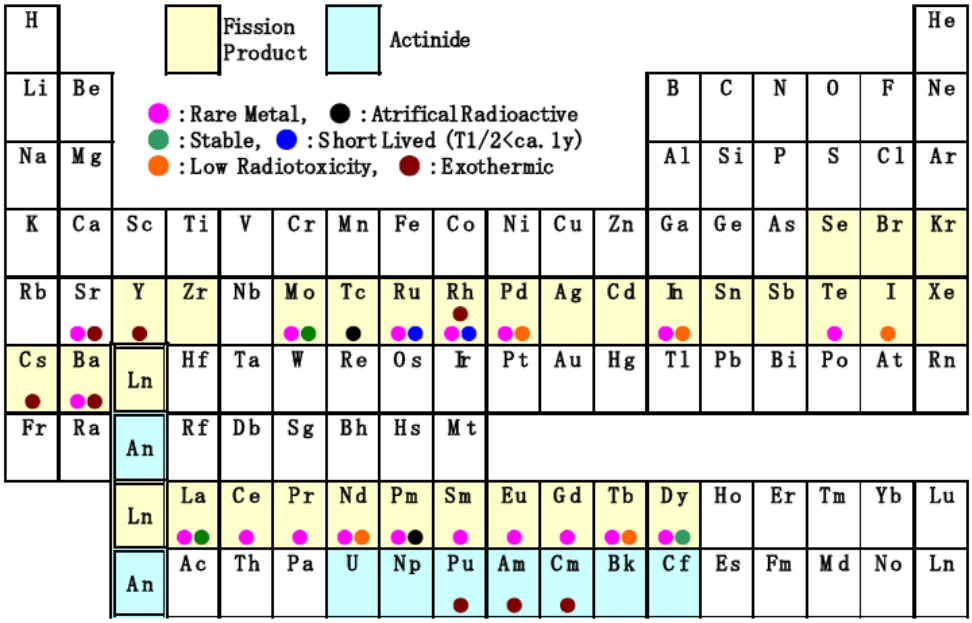


Figure 1-5 先進オリエントサイクルで原子力レアメタルと定義する元素の一覧[18]

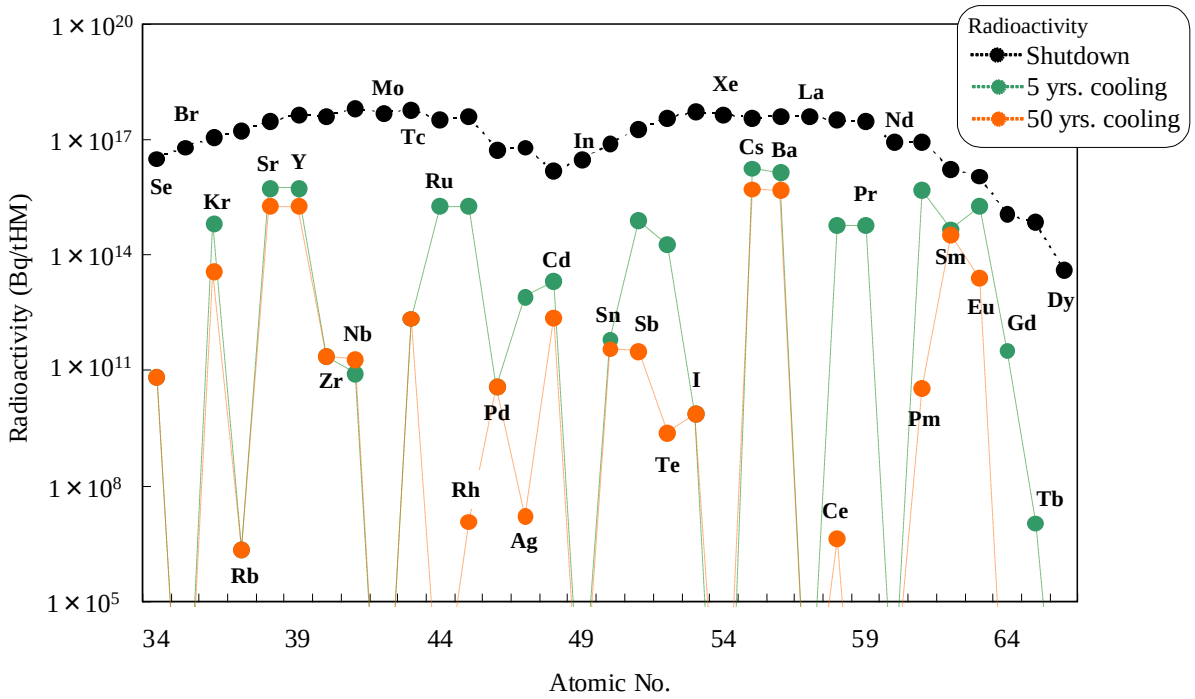


Figure 1-6 高速炉心で MOX 燃料(Pu 富化度 18.3 %)を 150GWd/t 燃焼させた後の使用済み燃料中の化学種の炉心停止直後, 5 年, 50 年冷却後の放射線量 [18]

１．４．液々抽出用の既往の抽出器

湿式再処理プロセスはミキサセトラ，パルスカラムそして遠心抽出器といった抽出器をプロセスに合わせて選択して分離プロセスを組む必要がある．最も原理的に単純な連続溶媒抽出プロセス用の抽出器としては，ミキサセトラ抽出器が挙げられる．**Figure 1-7** に**(a)**ミキサセトラ抽出器と**(b)**その多段接続の一例を示した．混ざり合わない軽相と重相は混合部でインペラによって強く撹拌される．その後相分離部に両相は導入され，セトリング部で比重差によって相分離がなされる．両相は次のミキサセトラに導入され，多くの場合水相と有機相は各段を反対方向進むように接続させる．すると，抽出平衡定数に基づく濃縮操作が可能となる．金属が濃縮された有機相を回収し，剥離液中に逆抽出させることによって目的物質を回収する．ミキサセトラは混合・相分離という単純な操作でなされ，化学平衡論に基づいた物質輸送がなされる．即ち，撹拌方法のいかんによらず抽出平衡に至れば原理的には同じ抽出性能が得られるのが特徴である．このような単純な操作で実施可能だが，高度に抽出分離をするには，多数の抽出器を多段に接続しなければならないことや大きなセトリング部が必要であること，大量の有機溶媒を用いる必要があるなどのデメリットとしてあげられる．運転操作上の問題点としては，各段での温度管理や流量管理が必要であること，隣り合う段への溶液の混入（エントレイメント）を防がないとプロセスが不安定になることなどが挙げられる．

塔型の抽出器としては機械的に撹拌する撹拌槽と，機械的撹拌部のないパルスカラムがある．**Figure 1-8 (a)**にパルスカラム型抽出器を示す．パルスカラムは様々な種類が研究開発されており，学術論文も多数報告されている．最も初期のパルスカラムの一つが W.J.D. Van Dijck によって特許化されたものである[22]．パルスカラムはテーラー渦誘起型遠心抽出器と同様に塔型の抽出器で，油水が向流接触するタイ

プと併流するタイプに大別される．穴の開いたバッフル板を通過する際に微粒化するタイプ，ドーナツ状の円盤と中心軸に設置したプレートを互い違いに設置してそこを通過する際に微粒化するもの等が開発されている．向流接触する流体を効果的に微粒化するためにパルセータで流体にパルス状の流れを印加するほか，気泡を吹き込んで界面積を増やす方式など様々な装置が考案されている．同じパルスカラムでも運転モードや流れ場に印加する流動パルスを変化させるとその抽出性能は大きく変化する．運転条件によってどのような分散状態になるかを知ることは，パルスカラムの性能予測と安定した操業のためには重要である．パルスの周波数と振幅とバッフル板の穴の形状・個数・面積比，溶液の物性値，バッフル版と両相との濡れ性から平均液滴径，ホールドアップ量，界面積量の推算式は多数報告されており，特に R.L. Yadav らの論文に詳しい[23]．**Figure 1-8 (b)**は油水が向流接触するタイプのパルスカラムの流動状態で，上部はミキサセトラ状態，下の 3 つは分散流動状態，エマルジョン流動状態，不安定流動状態を示している．パルスカラムでは上下方向に濃度勾配が生成されるために一台の抽出器で複数大分の抽出性能が発揮される(多段抽出効果)点，機械的作動部がなくメンテナンス性が良い点，そしてミキサセトラに比べて軸流を大きく取れるために，単位時間当たりの金属抽出量が大きいというメリットある．一方で，分散性が悪く，界面積濃度がミキサセトラよりも低くいために抽出器が巨大化する点(PUREX 法に用いられる一般的なのパルスカラムの高さは 10m 以上)，抽出性能が流動状態で変化する点である．各々の原理の抽出器には性能が発揮される運転条件と溶液条件が存在し，単純にミキサセトラとパルスカラムを比較するのは容易ではない．しかし，今後テーラー渦誘起型遠心抽出器も併せて評価できるモデルの構築によって各々の再処理工程に適した抽出器の選定，抽出器開発に大いに役立つと期待される．

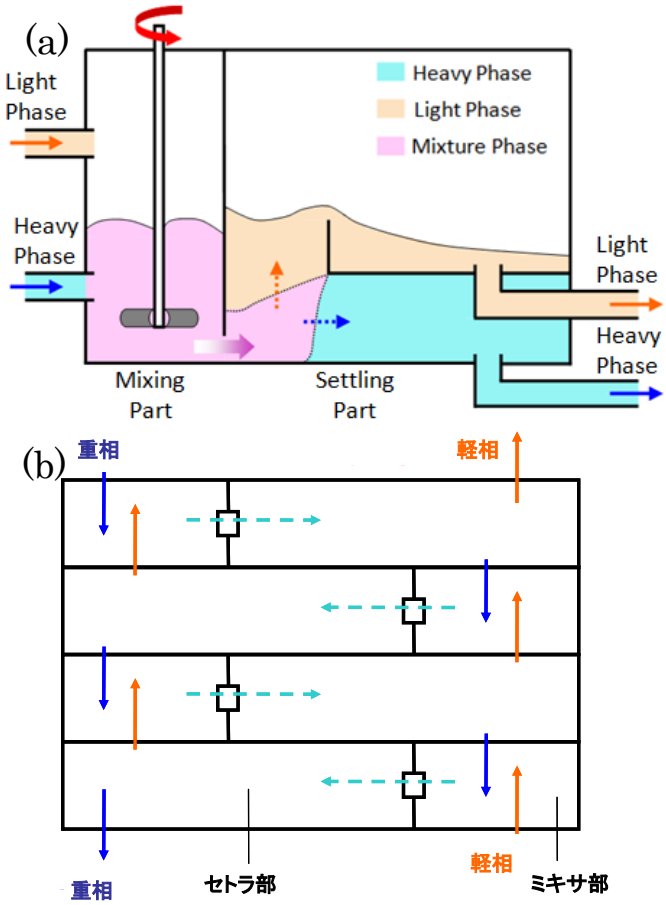


Figure 1-7 ミキサ・セトラ抽出器(a)とその多段接続例(b)

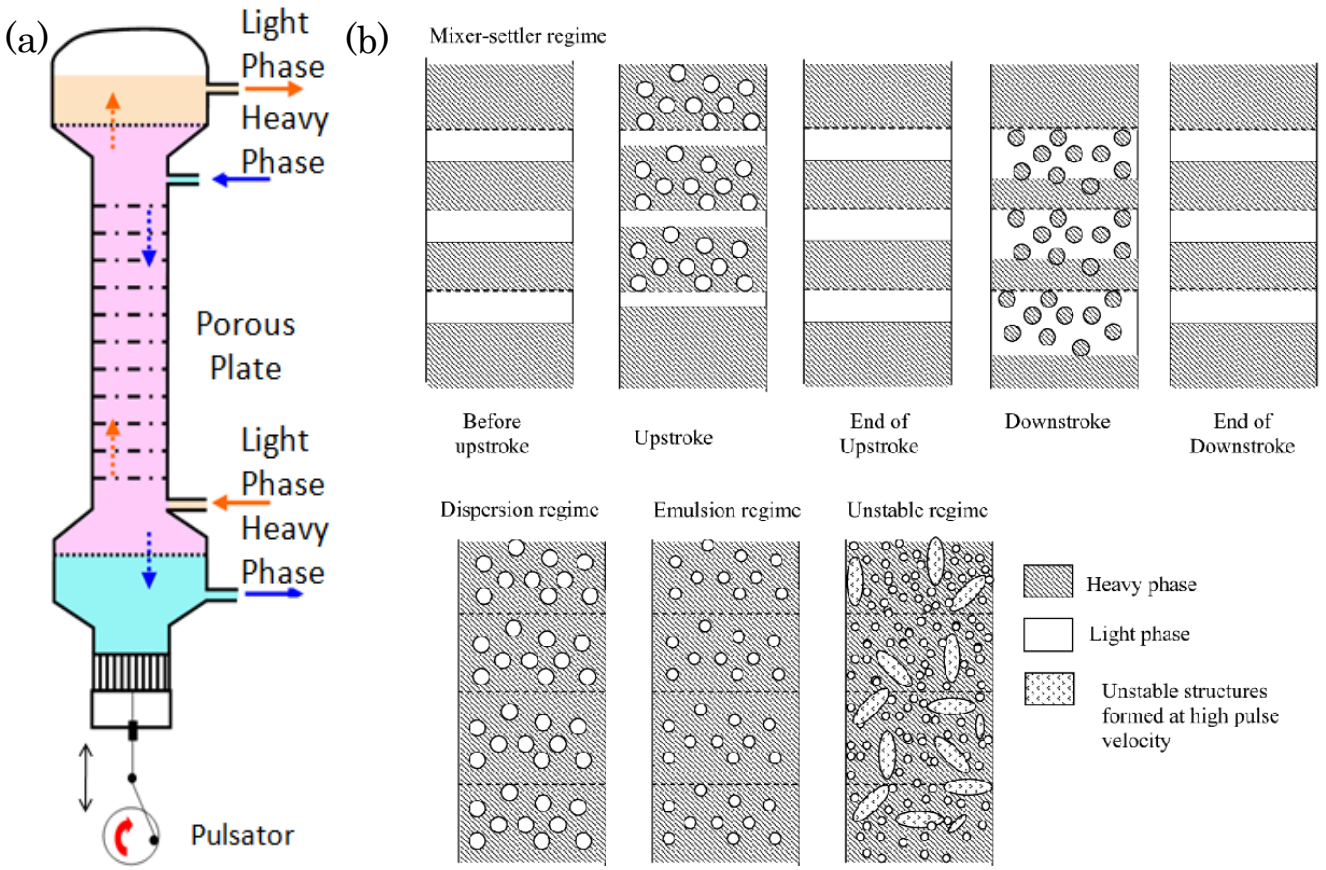


Figure 1-8 パルスカラム抽出器(a)とパルスカラム内の流動状態(b) [23]

メンテナンス性の観点から，機械的な撹拌部が存在しないタイプの抽出器も開発されている(**Figure 1-9**，向流タイプ)[24, 25]．ノズルからエマルジョンを発生させ，連続的に油水接触する．**Figure 1-10** に従来のミキサ・セトラ型の遠心抽出器を示す[26]．この遠心抽出器は大きなセトリング部を持たず，混合と相分離を遠心力によって実施するため，短い滞留時間で抽出平衡に漸近できる．一つの遠心抽出器で理想的には 1 段のミキサセトラに相当するが，実際は滞留時間の関係で平衡到達度(段効率)は 1 とはならない．このタイプの遠心抽出器は米国アルゴンヌ国立研究所で初期に研究開発が進められ，その後の特許公開を経て世界中で研究開発が進められ，このタイプの遠心抽出器を用いたプロセス実験やフローシート解析は多数実施されている[26-41]．同心二重円管の構造を持ち外側の静止した円管と回転部の隙間に有機相と水相が導入される．これらは回転内筒からの剪断力を受けて回転し，下部に取り付けられた固定翼との摩擦によって効果的に微粒化される．回転内筒中空の構造を有しており，円管上の流路に導入された両相は回転内筒内部に入り込む．両相はこの内筒内での遠心力によって重相が外側，軽相が内側に相分離される．これらを異なる位置に取り付けられた水相および有機相取り出し口にオーバーフローすることで次に接続されている遠心抽出器に導入される．この装置のメリットとしては，短い時間で抽出平衡に達するために抽出剤や溶媒の放射劣化を最小限に抑えることができることである．また，強い遠心遠心力によって撹拌とともに相分離が効果的に実施されるために，装置を小型化することができる．一方で，放射線環境下での不溶解性残渣の発生でプロセスの挙動が不安定になり，温度管理や流量管理が必要となる．また，高速回転部の存在によってメンテナンス性が悪い点がデメリットである．本節に取り上げた抽出器に対して本研究のテーラー渦誘起型遠心抽出器は原理が異なる．次節にその特

徴と概要を示す.

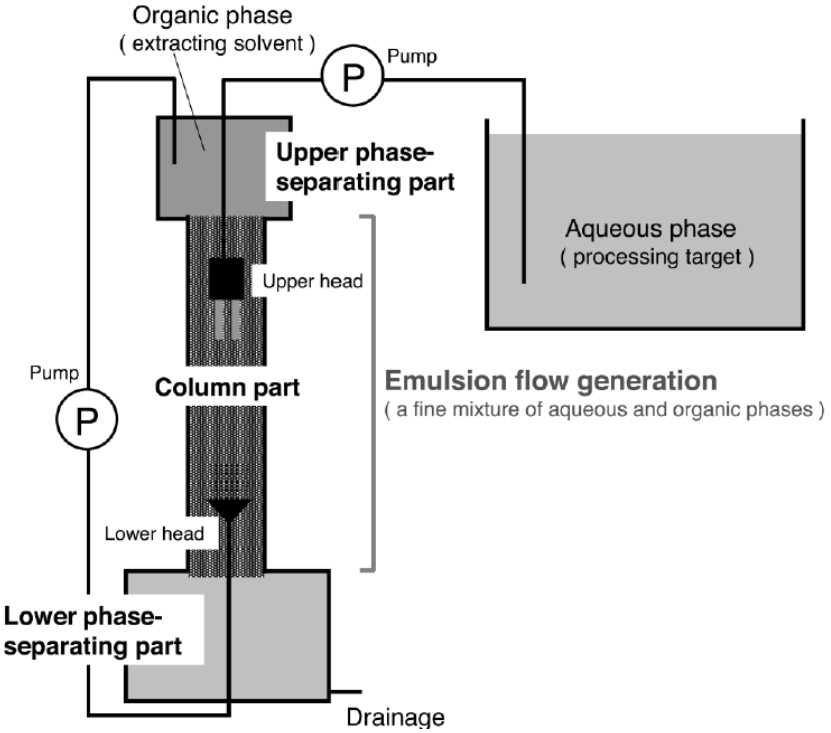


Figure 1-9　エマルジョンフローリアクタ[22]

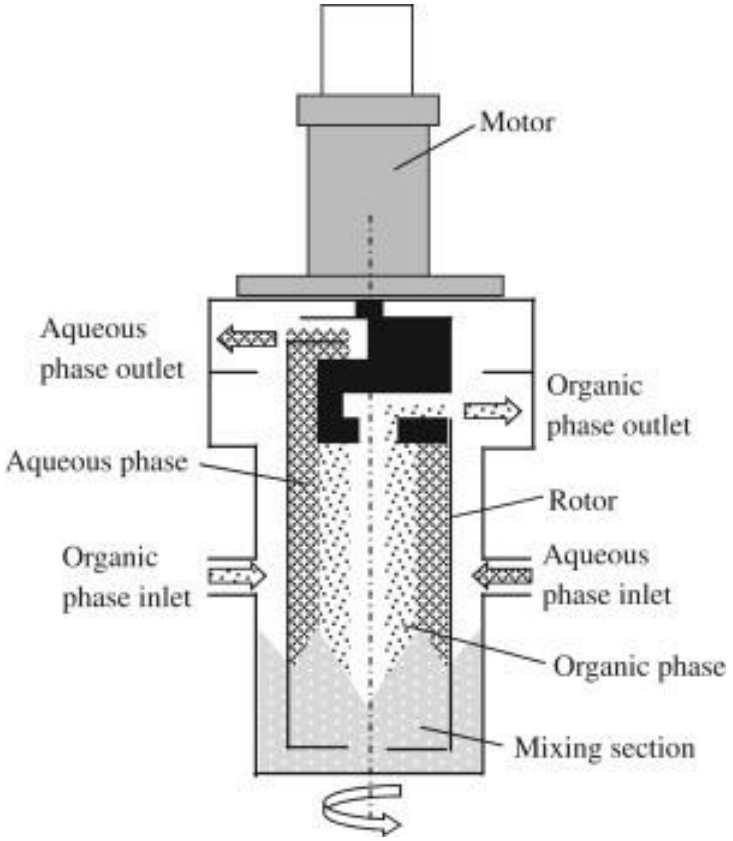


Figure 1-10 従来のミキサ・セトラ型遠心抽出器 [24]

１．５．テーラー渦誘起型遠心抽出器

これまでにテーラー渦に関する数千稿にも及ぶ論文が投函されているといわれているが，様々な用途に用いる応用研究も多数報告されている[42-46]．本研究では先節で述べたように高レベル廃液中の有用金属をコンパクトかつ効率的に抽出分離することを目的としてテーラー・クエット流を液々抽出に適用している．一方で，テーラー渦誘起型遠心抽出器を用いて多段抽出・分離挙動に及ぼす諸因子の影響を解明し，系統的にまとめた例はない．**Figure 1-11** に本研究で用いるテーラー渦誘起型遠心抽出器の概要を示す．詳細な装置の構成と運転方法に関しては第 2 章で述べる．テーラー渦とは回転する内筒と外筒の隙間の流体に誘起されるバンド状の渦で，不安定流れの一種とされる．外筒は回転している場合と静止している場合があるが，本研究では遠心抽出器への適用を鑑み，外筒が静止している場合のテーラー渦を対象としている．テーラー・クエット流の生成原理は第 3 章で述べるため，ここでは，テーラー・クエット流を液々抽出系に適応することで期待される効果や特徴に関して述べる．テーラー渦誘起型遠心抽出器は回転内筒と静止外筒があり，リング状の流路で油水向流接触が行われる．流路内で誘起されたテーラー・クエット流は秩序だった渦構造を有するため，高いレイノルズ数下でも効率的な撹拌が可能となる．また，投入したエネルギーに対する撹拌効率が高いといった特徴も有する．テーラー渦によって期待される効果を以下に列挙する．

１．テーラー渦中を油水が向流接触することで安定な濃度勾配が形成(**Figure 1-12**)
２．テーラー渦による効果的な微粒化による油水界面積濃度の増加(**Figure 1-13**)
３．テーラー渦による有機相ホールドアップの増加

ミキサセトラでは撹拌部に基本的には濃度勾配は存在しないが，テーラー渦誘起型遠心抽出器ではテーラー渦によって安定に保持された濃度勾配が期待できる．すると，長軸方向のどの場所でも物質輸送が促進されるため，一台の抽出器で複数台分のミキサセトラで得られる抽出性能が得られる（多段抽出）．一台の抽出器による多段抽出の概念を **Figure 1-14** に示す．例えば抽出平衡でその物質輸送量・抽出性能が規定されるミキサセトラを N 段で接続した場合に得られる抽出性能と同じ抽出性能を一台の抽出器で得ることができれば，それは N 段の理論段を有する多段抽出が実現したことになる．向流接触であれば原理的には抽出器内に濃度勾配が形成され多段抽出効果が発現しうる．しかし，分散性が悪いパルスカラムで多段抽出効果を発現させるためには抽出器サイズを大きくすることが避けられない．一方で，テーラー渦誘起型遠心抽出器ではテーラー渦が濃度勾配を安定に保つために抽出器サイズが大きくなくてよい．抽出器サイズが大きいと既往の分離プロセスに本抽出器を導入する際にプロセス全体に及ぼす影響が大きくなる．従って，この多段抽出を小型の抽出器一台で実現可能であればプロセスの大幅な簡素化が期待できる．竹下研究室ではテーラー渦誘起型遠心抽出器を用いた多段抽出の実現を目指して基礎研究がなされているが，本抽出器での抽出・分離・逆抽出挙動は不明点が多く，詳細な調査が必要である．

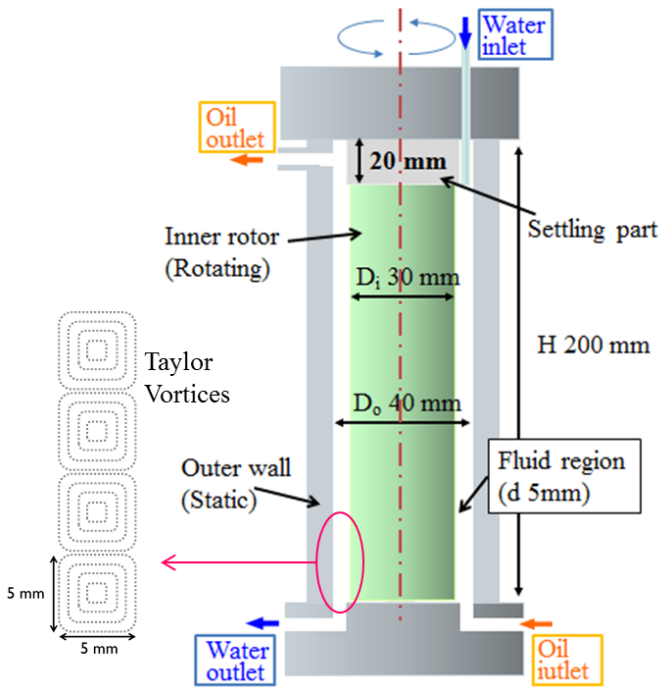


Figure 1-11 テーラー渦誘起型遠心抽出器（小型，回転内筒高さ；200 mm）

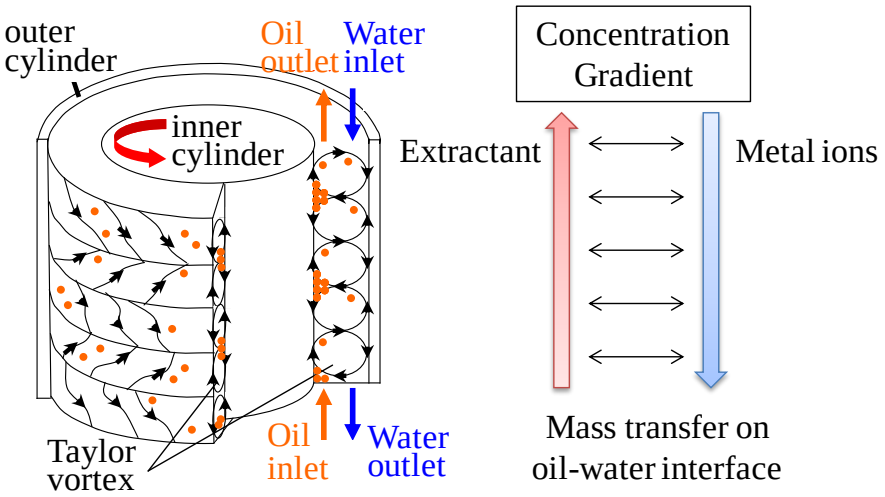


Figure 1-12 テーラー渦の概要と，油水向流接触による濃度勾配の形成

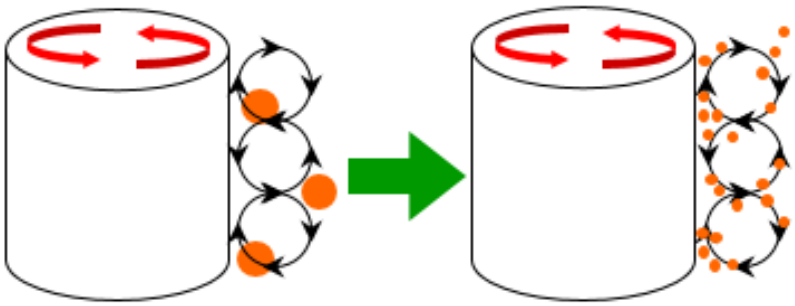


Figure 1-13 テーラー渦による効果的な微粒化と界面積濃度の増加

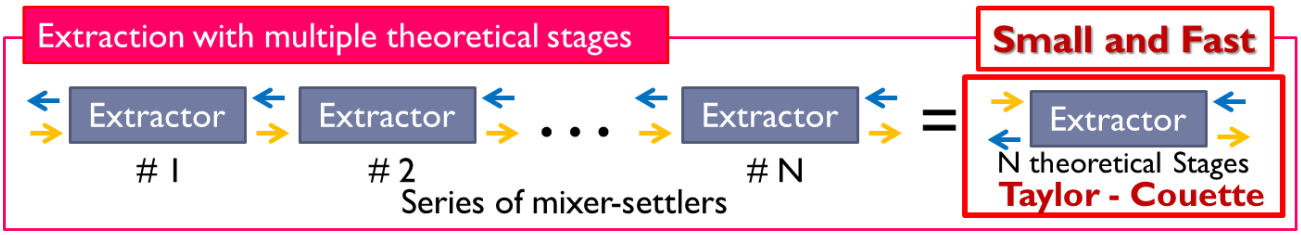


Figure 1-14　多段の理論段をともなう抽出の考え方

１．６．研究目的と狙い，博士論文の構成

本研究では高レベル廃液からの少量有価化学種の高速な抽出分離システムの確立を目指し，テーラー渦誘起型遠心抽出システムの高度化を実施している．本抽出器の一般的な油水分散挙動，抽出・分離性能，抽出速度の影響，そして逆抽出挙動など依然として不明な点が多い．テーラー・クエット流の非線形物理・生成原理や流動モードなどに関しては多数報告があるが，液々二相テーラー・クエット流に関しては数が限られている．更に，液々抽出の化学的な側面，分離操作におけるメカニズムに踏み込んだ研究は見られない．従って液々抽出システムの高度化にはこれらを解明する必要がある．本研究ではこのような背景のもと，テーラー渦誘起型液々向流遠心抽出システムの高度化を実施している．**Figure 1-15** に文研究で実施した実験・解析の概要をまとめる．テーラー渦誘起型遠心抽出器では既往のミキサセトラや従来型の遠心抽出器とは異なり，**１．油水分散挙動**，**２．多段抽出・分離挙動**，そして**３．抽出メカニズム**の 3 つの側面を解明する必要がある．これらの各々は相互に結び付いている．油水分散挙動に関しては流動場観察や流動場解析による感度解析のアプローチで挙動を把握している．その上で多段抽出・分離挙動に及ぼす諸因子(運転条件，溶液条件，スケールアップ効果，抽出が速い系と遅い系，単数化学種時と複数化学種時，添加試薬の効果(界面活性剤，協同抽出剤など))の影響や逆抽出挙動を明らかにした．多段抽出が容易な系と困難な系が存在することが既往の研究で指摘されていたが，これに対して様々なアプローチで多段化が可能であることを明らかにしている．更に，抽出メカニズムとしては，なぜテーラー渦誘起型遠心抽出器で分離が可能なのかを抽出速度計測結果を用いて明らかにしている．以上によって，テーラー渦誘起型遠心抽出器による原理，特性を明らかにしている．以上は同心二重円管状の流動場も抽出器で実験しており，長軸方向に渦構造が変化しない最も単純な形状をしている．液々抽出においてこの形状が最も適しているとは限らないため，抽出器の流路形状を工夫して流動場と渦構造を変更して再び油水分散挙動と多段抽出・分離挙動を調べその上で更に抽出システムの高度化を目指した．その結果，従来の抽出システムを凌ぐ抽出性能が得られる体系が存在することを明らかにしている．これらを **Figure 1-16** に示す章立てで論じている．本章(1 章)で研究背景と目的を述べ，2 章で抽出器・実践装置の概略と評価手法を概説する．第 3 章～第 6 章では基本的な油水分散挙動と多段抽出性能に関して種々の因子の影響を解明している．第 7 章では先の章の知見を総合して，抽出器の流路形状を変更によって流動場・渦構造を様々に変化させ，更なる抽出・分離の高度化を実証した．以上によってテーラー渦誘起型遠心抽出器を用いた高度抽出システムの高度化を達成している．

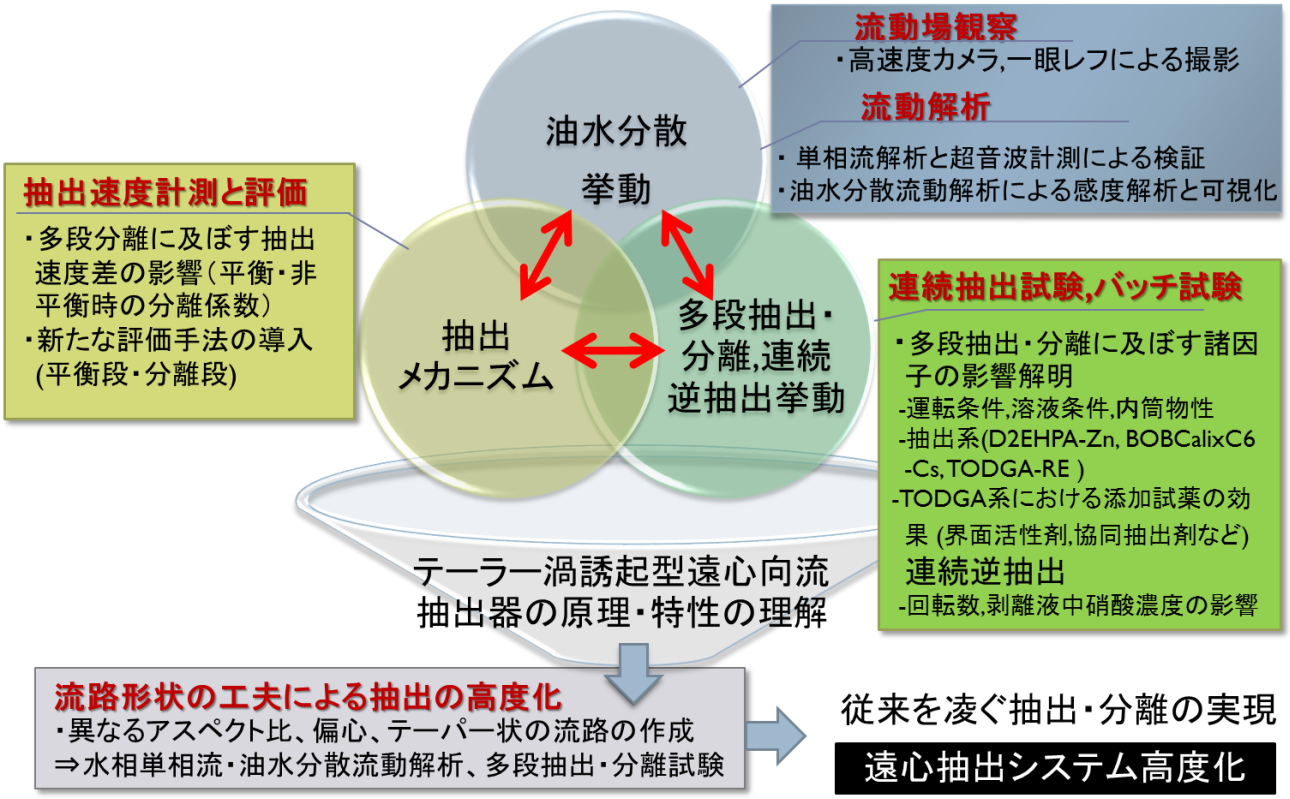


Figure 1-15　本博士論文研究で実施した実験・解析の概要

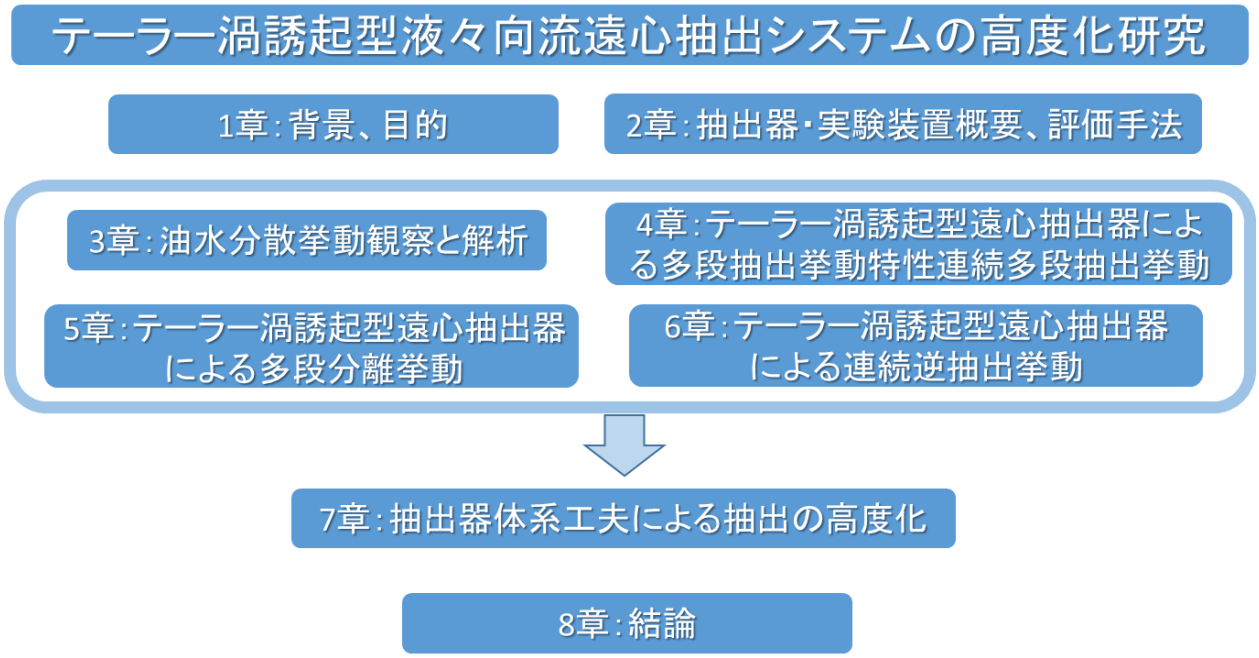


Figure 1-16　博士論文の構成

１．７．参考文献

[1] BP Statistical Review of World Energy (2013)

[2]「世界の原子力発電開発の動向 2013 年版」, 一般社団法人　日本原子力産業協会 (2013)

[3] CCS; Technology Roadmap, Carbon capture and storage, 2013 edition, International Energy Agency(2013)

[4] 水素エネルギー読本,水素エネルギー協会編, オーム社 (2007)

[5] Technology Roadmap, Wind energy, 2013 edition, International Energy Agency (2013)

[6] Tracking Clean Energy Progress 2013, International Energy Agency (2013)

[7] 「原子力・エネルギー」図面集 2012, 7-2-1, 一般財団法人日本原子力文化振興財団 (2012)

[8] Spent Fuel Reprocessing Options, IAEA-TECDOC-1587 (2008)

[9] 山本寛, 原子力化学工学, 日刊工業新聞社 (1976)

[10] 日本原燃ホームページ, http://www.jnfl.co.jp/business-cycle/recycle/process.html

[11] M. Takeuchi, H. Ogino, H. Nakabayashi, Y. Arai, T. Washiya, T. Kase and Y. Nakajima, Extraction and Stripping Tests of Engineering-Scale Centrifugal Contactor Cascade System for Spent, Nuclear Fuel Reprocessing, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol.46, No.3, pp.217-225 (2009)

[12] Y. Kimura, M. Saito and H. Sagara, Evaluation of Proliferation Resistance of Plutonium Based on Decay Heat, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol.48, No. 5, pp. 715-723 (2011)

[13] Y. Peryoga, H. Sagara, M. Saito and A. Ezoubtchenko, Inherent Protection of Plutonium by Doping Minor Actinide in Thermal Neutron Spectra, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol.42, No.5, pp.442-450 (2005)

[14] T. Koyama, T. Washiya, H. Nakabayashi and H. Funasaka, Current status on reprocessing technology of fast reactor fuel cycle technology development (FaCT) project in Japan, *Proc. GLOBAL 2009*, Paris, France, Paper 9100 (2009)

[15] T. Takata, Y. Koma, K. Sato, M. Kamiya, A. Shibata, K. Nomura, H. Ogino, T. Koyama and S. Aose, Conceptual design study on advanced aqueous reprocessing system for fast reactor fuel cycle, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol. 41, No. 3, pp. 307-314 (2004)

[16] Y. Sano, H. Ogino, T. Washiya, M. Myochin Development of the Solvent Extraction Technique for U-Pu-Np Co-Recovery in the NEXT Process, *Proc. GLOBAL 2009*, Paris, France, Paper 9222 (2009)

[17] M. Ozawa, T. Suzuki, S. Koyama, H. Akatsuka, H. Mimura and Y. Fujii A New Back-end Cycle Strategy for Enhancing Separation, Transmutation and Utilization of Materials (Adv.-ORIENT Cycle), *Prog. Nucl. Energ.*, Vol.50, pp.476-482 (2008)

[18] 佐々木祐二, 鈴木伸一, 小澤正基, 原子力バックエンドにおける配位子創出研究の最前線, ファイケミカル Vol.38, No.10, シーエムシー出版 (2009)

[19] M.Ozawa, A.Ohtaki and T.Asakura, Rare metals in nuclear spent fuels, their separation and utilization strategy, *INCS News 27*, Vol. VII, No 3, pp.17-26 (2010)

[20] S.Koyama, T.Suzuki and M.Ozawa, From waste to resource, nuclear rare metals as a dream of modern alchemists, *Energ. convers. Manage.*, Vol.51, pp.1799-1805 (2010)

[21] 小澤正基, 先進オリエントサイクルの研究戦略, Vol.56, No.10, pp.7-11, 日刊工業出版プロダクション　原子力 eye (2010)

[22] W.J.D. Van Dijck, U.S. Patent 2,011,186 (1935)

[23] R.L. Yadav and A.W. Patwardhan, Design aspects of pulsed sieve plate columns, *Chem. Eng. J.*, Vol.138, pp.389-415 (2008)

[24] N. Yanase, H. Naganawa, T. Nagano and J. Noro, Counter Current "Emulsion Flow" Extractor for Continuous Liquid-Liquid Extraction from Suspended Solutions, *Anal. Sci.*, Vol. 27, No. 3, pp.325-328 (2011)

[25] N. Yanase, H. Naganawa, T. Nagano and J. Noro, New apparatus for liquid-liquid extraction, "emulsion flow" extractor, *Anal. Sci.*, Vol. 27, No. 2, pp.171-176 (2011)

[26] M. Nakahara and K. Nomura, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 66, No. 4, pp.740-746 (2011)

[27] G.J. Bernstein, D.E. Grodsvenor, J.F. Lenc and N.M. Levitz, Development and performance of a high-speed annular centrifugal contactor. Argonne National Laboratory Report, ANL-7968(1973)

[28] G.J. Bernstein, D.E. Grosvenor, J.F. Lenc and N.M. Levitz, A high capacity annular centrifugal contactor, *Nucl. Technol.*, Vol. 20, pp.200-202 (1973)

[29] R. A. Leonard, G. J. Bernstein, A. A. Ziegler, and R. H. Pelto, Annular Centrifugal Contactors for Solvent Extraction, *Sep. Sci. Technol.*, Vol.15, pp.925-943 (1980).

[30] A.A. Siczek, J.H. Meisenhelder, G.J. Bernstein and M.J. Steindler, Solvent extraction studies in miniature centrifugal contactors, *Radiochim. Acta.*, Vol.27, pp.51-60 (1980)

[31] R.A. Leonard, G.J. Bernstein, R.H. Pelto and A.A. Zeigler, Liquid-liquid dispersion in turbulent Couette flow, *AIChE J.*, Vol.27, pp.495-503 (1981)

[32] R.A. Leonard, Recent advances in centrifugal contactor design, *Sep. Sci. Technol.*, Vol.23, pp.1473-1487 (1988)

[33] H. Takeda, T. Kawata, Y. Ueda, R. Shimizu, S. Nemoto and S. Hayashi, Development of a centrifugal contactor, *Proc. ISEC'90*, Kyoto, July 18-21 (1990)

[34] G. I. Kuzunetsov, N. V. Glazunov, A. A. Pushkov and E. V. Renard, Optimization of FBR irradiated fuel reprocessing using centrifugal extractors, *Proc. RECOD'91*, Sendai, Aug. 14-18, pp.770-774 (1991)

[35] R.A. Leonard, D.G. Wygmans, M.J. McElwee, M.O. Wasserrnan and G.F. Vandergrift, The Centrifugal Contactor as a Concentrator in Solvent Extraction Processes, *Sep. Sci. Technol.*, Vol.28(1-3), pp.177-200 (1993)

[36] R.A. Leonard, Solvent characterization using the dispersion number, *Sep. Sci. Technol.*, Vol.30, pp.1103-1122 (1995)

[37] R.A. Leonard, D.B. Chamberlain and C. Conner, Centrifugal contactors for laboratory-scale solvent extraction tests, *Sep. Sci. Technol.,* Vol. 32, Issue1-4, pp.193-210 (1997)

[38] J.D. Law, K.N. Brewer, R.S. Herbst, T.A. Todd and D.J. Wood, Development and demonstration of solvent extraction process for the separation of radionuclides from acidic radioactive waste, *Waste. Manage.*, Vol.19, pp27-37 (1999)

[39] A.A. Kishbaugh, Development and Performance of Centrifugal Mixer-Settlers in the Reprocessing of Nuclear Fuel, WSRC-MS-2000-00061 (2000)

[40] T. Washiya, H. Ogino and A. Aoshima, Development of a centrifugal contactor for fast reactor spent fuel reprocessing, *Proc. ATALANTE2000*, Marcoule, Oct. 24-26 (2000)

[41] F. Drain, R. Vinoche and J. Duhamet, 40 years of experience with liquid-liquid extraction equipment in the nuclear industry, *Proc. WM'03 Conference*, Arizona (2003)

[42] T. Imamura, K. Saito and S. Ishikura, A new approach to continuous emulsion polymerization, *Pol. Int.*, Vol.30, pp.203-206 (1993)

[43] J.G. Sczechowcki, C.A. Koval and R.D. Noble, A Taylor vortex reactor for heterogeneous photocatalysis, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 50, Issue20, pp.3163-3173 (1995)

[44] K.Kataoka, N.Ohmura, M.Kouzou, Y.Simamura and M.Okubo, Emulsion Polymerization of Styrene in a Continuous Taylor Vortex Flow Reactor, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 50, No. 9, pp.1409-1416 (1995)

[45] R.L.C. Giordano, R.C. Giordano, C.L. Cooney, Performance of a continuous Taylor-Couette-Poiseuille vortex flow enzymic reactor with suspended particles, *Process. Biochem.*, Vol.35, pp.1093-1101 (2000)

[46]P.K. Dutta and A.K. Ray, Experimental investigation of Taylor vortex photocatalytic reactor for water purification, *Chem. Eng. Sci.*, Vol.59, pp.5249-5259 (2004)

第２章　抽出器・実験装置概要，評価手法

２．１．緒言

本研究ではテーラー・クエット流を液々抽出系に適応し，遠心抽出システムの高度化を目指す．そのためには油水分散挙動と多段化挙動を解明しなければならない．**Figure 2-1** に本研究における多段抽出・分離挙動解明のための実験アプローチを示す．既往のミキサセトラでは基本的には抽出平衡によってその性能が規定される．一方でテーラー渦誘起型遠心抽出器は油水向流接触であるため，抽出平衡に達する前の過渡的な状態即ち抽出速度によってその性能が規定される．そこで，バッチ抽出試験結果と連続抽出試験の両方を実施する．バッチ試験では後節で示すように，スロープアナリシスによって抽出平衡定数を取得する．この抽出平衡定数を用いて平衡段理論に基づく段数解析を行い，連続抽出試験結果(理論段数)を評価する．そして，定界面セル抽出装置を用いた抽出速度データを用いて１．多段化し易い系と困難な系における抽出速度の違い，２．テーラー渦誘起型遠心抽出器での分離挙動の考察を行っている．抽出速度とは界面積量と抽出速度の両方の観点からなる総括的な物質輸送能力が高いことを指す．そのため分散挙動解明のために第 3 章と第 7 章では分散流動解析を実施しているが，これは抽出率を推算するための解析ではなく，分散挙動に及ぼす諸因子の影響を調べるために実施している．

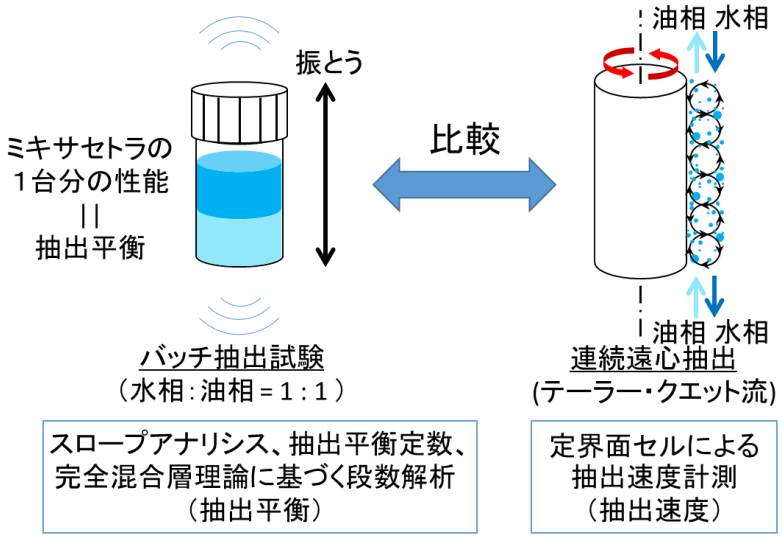


Figure 2-1 多段抽出・分離挙動解明のための実験アプローチ

２．２．テーラー渦誘起型遠心抽出器と実験手法

Figure 2-2 に本研究で用いた二種類の遠心抽出器を示す．左図の抽出器は，高さが 200 mm の回転内筒を有しモーターが抽出器の下部にあり，右図は高さが 400 mm の回転内筒を有しモーターは上部に設置してある．これらに加えていくつかの改良を施している．**Figure 2-3** および **Table 2-1** に両抽出器の寸法，構成を示す．以後前者を小型抽出器，後者を大型抽出器と呼ぶことにする．回転内筒径は両者ともに 30 mm と同一で，テフロンコーティングを施している．回転内筒と静止外筒の隙間は 5 mm であり，この同心二重円管内のリング状の流路には直径約 5 mm のテーラー渦列が誘起される．流路のアスペクト比は小型抽出器が $\Gamma_{小型}$ = 200/5 = 40，大型抽出器が $\Gamma_{大型}$ = 400/5 = 80 となる．テーラー渦は先章で述べたようにアスペクト比が低くなるほど渦が不安定となり，内筒回転数のみならず，どのように加速さ

せるかによっても最終的に安定する渦の個数が変化するといった特徴が表れる．Γ = 40～80 のごとく高いアスペクト比かつ高い抽出性能が得られる 800～1600 rpm の領域では，流路形状に由来する流れのモード変化は無視しうると考えられる．ただし，油水混相流において，特に今回の系のように界面活性効果が現れ有機相の装置内ホールドアップが徐々に増加していくような場合は分散状態が定常になるまでに流体の状況は時々刻々と変化していく．そのために実効的な液性が変化し渦構造に影響を与える場合は考えうる．また，第 7 章で抽出器内の流動場形状を様々に変更することで抽出の高度化を図っているが，この際の渦や流れ場の変化は第 7 章の中で議論している．また，装置の特徴として，セトリング部を設けている．小型抽出器は上部にセトリング部を設置しており，これは回転内筒上部を覆うようにステンレス製の筒をかぶせた単純な構造である．この部分では回転内筒による剪断力が生まれず渦が弱まる．本研究では場合に応じて大型と小型の両方の抽出器を用いた．大型抽出器は小型抽出器に対していくつかのの改修を行っている．まず，上部セトリング部の拡張（20 mm → 40 mm）している．セトリング部では遠心力ではなく単純な有機相と水相の比重差で相分離を行うため，セトリング部が小さすぎると有機相の出口に水相が混入して排液されたり，逆に水相の出口から有機相が混入して排液される挙動（エントレイメント）が見られる．エントレイメントが発生すると装置内濃度勾配が崩れて高い抽出性能が発揮できなくなる．更に，セトリング性能を向上させるために大型抽出器の下部にはセトリング部を設置するとともに部有機相導入管を導入した(**Figure2-4**)．導入管は渦構造を妨げるように長軸方向に向かって設置しており，これによって相分離の効果も期待できる．この工夫によって，**Figure 2-5** のように，全面エマルジョンに遷移してもセトリングされた油水界面が観察でき，高い相分離性能が発揮されていることがわかる．また，小型抽出器の上部有機相排液口は半径方向に設置しているが，大型抽出器で接線方向に排液されるように変更した．モーターの位置を小型では下部であったものを上部に設置した．これによって抽出器をそのまま水槽に浸しての温調や，レーザー入射などが可能となっている．

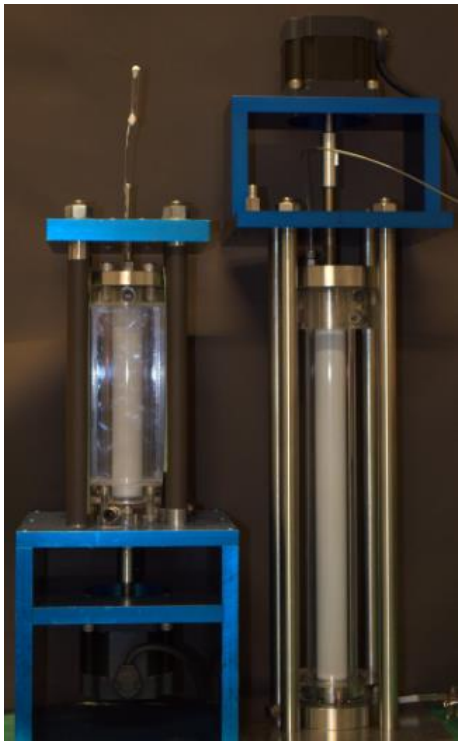


Figure 2-2　テーラー渦誘起型遠心抽出器(左；小型，内筒高さ 200 mm，右；大型，内筒高さ 400 mm)

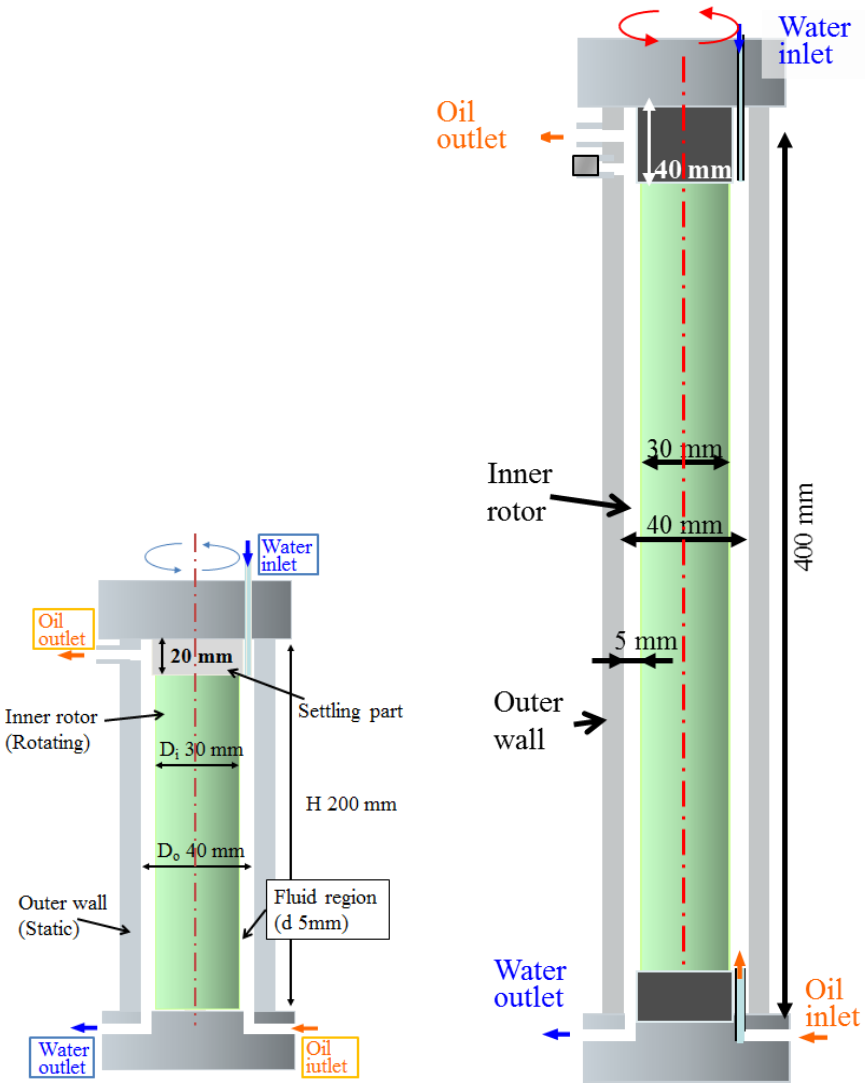


Figure 2-3 テーラー渦誘起型遠心抽出器の寸法(左;小型抽出器，右;大型抽出器)

Table 2-1 テーラー渦誘起型遠心抽出器の幾何寸法(小型，大型)

	Abbreviation	Unit	Small	Large
Radius of inner rotor	Di	mm	15	
Radius of outer wall	Do	mm	20	
Width of fluid region	d = Do-Di	mm	5	
Height of fluid region	Hf	mm	200	400
Radius ratio	Γ = Di/Do	-	0.75	
Aspect Ratio	Λ = Hf/d	-	0.75	80
Hight of upper settling part	Hu	mm	20	40
Hight of bottom settling part	Hb	mm	-	20
Diameter of inlet hole for aqueous phase	Da-inlet	mm	1	
Diameter of outlet hole for aqueous phase	Da-outlet	mm	3	
Diameter of inlet hole for organic phase	Do-inlet	mm	3	1
Diameter of outlet hole for organic Phase	Do-outlet	mm	3	

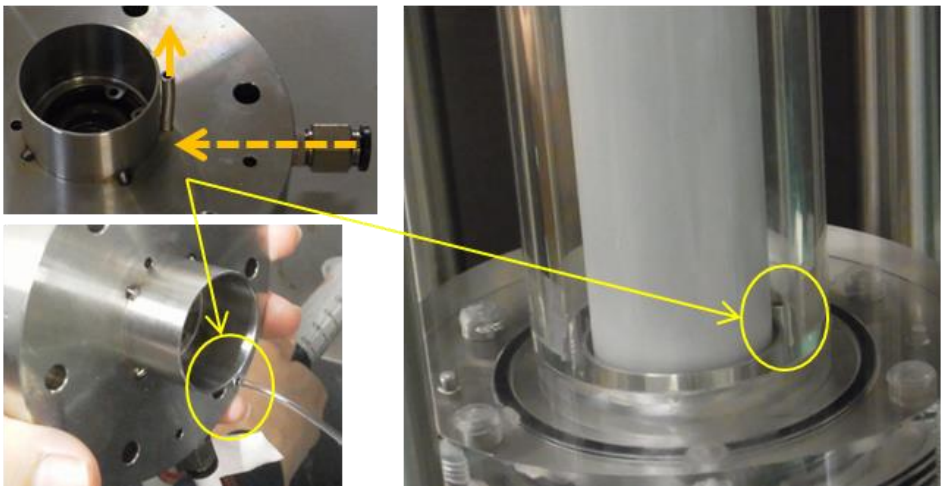


Figure 2-4　新型抽出器の下部セトリング部と下部有機相同入管(直径 1 mm)

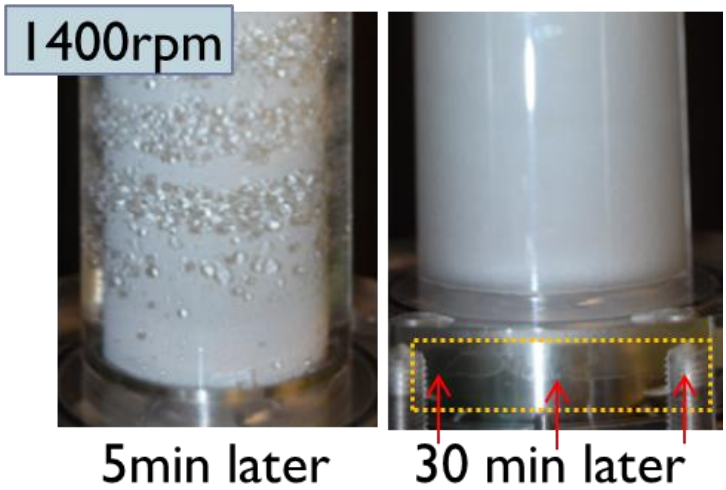


Figure 2-5　新型抽出器の下部セトリング部での相分離挙動(左；分散流動、右；エマルジョン)

２．３．連続抽出・連続分離・連続逆抽出運転時のセットアップと実験手法

Figure2-6 に連続抽出実験ならびに連続分離実験時のセットアップを示す（写真の抽出器は大型抽出器）．水相は上部に設置したダブルシリンジポンプで装置上部から導入する．有機相の導入と水相の排液はロータリーポンプで流量を固定して行い，装置内の液体の重みで流量が変化しないように工夫した．下部から導入した有機相は渦中を通過して上昇し，そのままアウトフローで排液する．連続抽出・分離実験を開始する際にはまず上部のセトリング部下端まで水相を溜め，いったん水相導入を停止する．その後下部から有機相をセトリング部が満たされオーバーフローする直前まで導入する．オーバーフロー開始とともに停止していた水相の導入，水相の排液，内筒回転を開始する．本来水相と有機相の導入速度が同じであれば運転開始後も同じように両相が排液されるはずであるが，テーラー渦誘起型遠心抽出器では内筒の回転を開始すると渦の生成に伴って装置内の有機相保持量（ホールドアップ）が時間と共に増加していく．そのため運転開始直後は，上部の有機相排液部からは投入した有機相と動体積の水相が排出され

る. 装置内有機相ホールドアップ量が安定して装置内の状態が安定してくると，有機相排液口からは有機相のみが排液されるようになる. 運転開始後，装置内のホールドアップと濃度勾配が安定すると抽出性能も安定する(定常状態). 両相の投入速度並びに排液速度が 10 ml/min の時，小型装置では定常状態まで約 30 分，大型装置では 60 分程度かかる. 運転開始後，抽出器から排液された水相と有機相は，水相は 6 ml バイアルで 2 ml 程度サンプリングし種々の計測装置で金属イオン濃度を計測し，有機相は連続逆抽出実験用に溜め置く. 第 6 章に示す連続逆抽出結果は **Figure 2-7** に示すセットアップで実施した. 新型の内点内筒高さが 400 mm の大型抽出器を用い，有機相は 5L 三角フラスコに連続正抽出実験で用いた使用済みドデカン（**1. D2EHPA-Zn 錯体入り(Zn; 44.5 mg/L)**, **2. Eu/Sm-D2EHPA 錯体入り(Eu; 44.2 mg/L, Sm; 28.3 mg/L)**）を用い，水相は剥離液として硝酸を用いる. 連続抽出試験でサンプリングした水相中の Zn, Ln は蒸留水で希釈後に ICP 発光分析装置 (ICP Emission Spectroscopy; ICPE-9000, Shimadzu), Cs 濃度は原子吸光分光光度計(Atomic absorption spectrometer, AA-6200, Shimadzu)で分析した.

Figure 2-6 連続抽出，連続分離試験時のセットアップ

Figure 2-7 連続逆抽出実験のセットアップ

２．４．超音波計測実施時の実験セットアップと実験手法

流動場把握のための数値解析結果（第 3 章）を検証するために超音波計測（Ultrasonic Velocity Profiler Method; UVP 計測）を実施している．超音波計測では，非接触で抽出器内の流路の長軸方向のプロファイルを取得可能である．**Figure 2-8** に超音波計測時の抽出器セットアップとトランスデューサの取り付け位置を示す．流路の外側の隅にトランスデューサを設置することで流路内に生成する渦の外側の長軸方向成分を超音波流速分布計 UVP-DUO（Met-Flow）で計測した．**Figure 2-9** に簡略な超音波計測の原理を示す．トランスデューサから発信する 8 MHz の超音波が流体中に導入したナイロン粒子や油水二相流の分散相によって反射してトランスデューサで受信する．この際，反射した超音波はドップラー効果によって周波数が変化し，この変化と受信するタイミングから装置の長軸方向の速度分布を得ることができる．実際の計測器内部のアルゴリズムではドップラーシフトではなく相関関数を用いて速度分布を導出している．トランスデューサの端子にジェルを少量塗布し，抽出器下部に接着することで超音波が効率的に抽出器内の流動場に入射されるように工夫した．用いたトランスデューサは小型の特注のもので，コンポジット材料を用いたピエゾ端子を高い周波数で用いることで狭い流路でも遠くまで速度分布が得られるように工夫している．UVP 計測時の条件を **Table 2-2** に示した．また，水相単相流での計測時には平均液滴径が 80 nm のナイロン粒子をトレーサー粒子として用い，油水混相流時の計測では何も添加せず，有機相からの反射波によって流速分布を取得した．

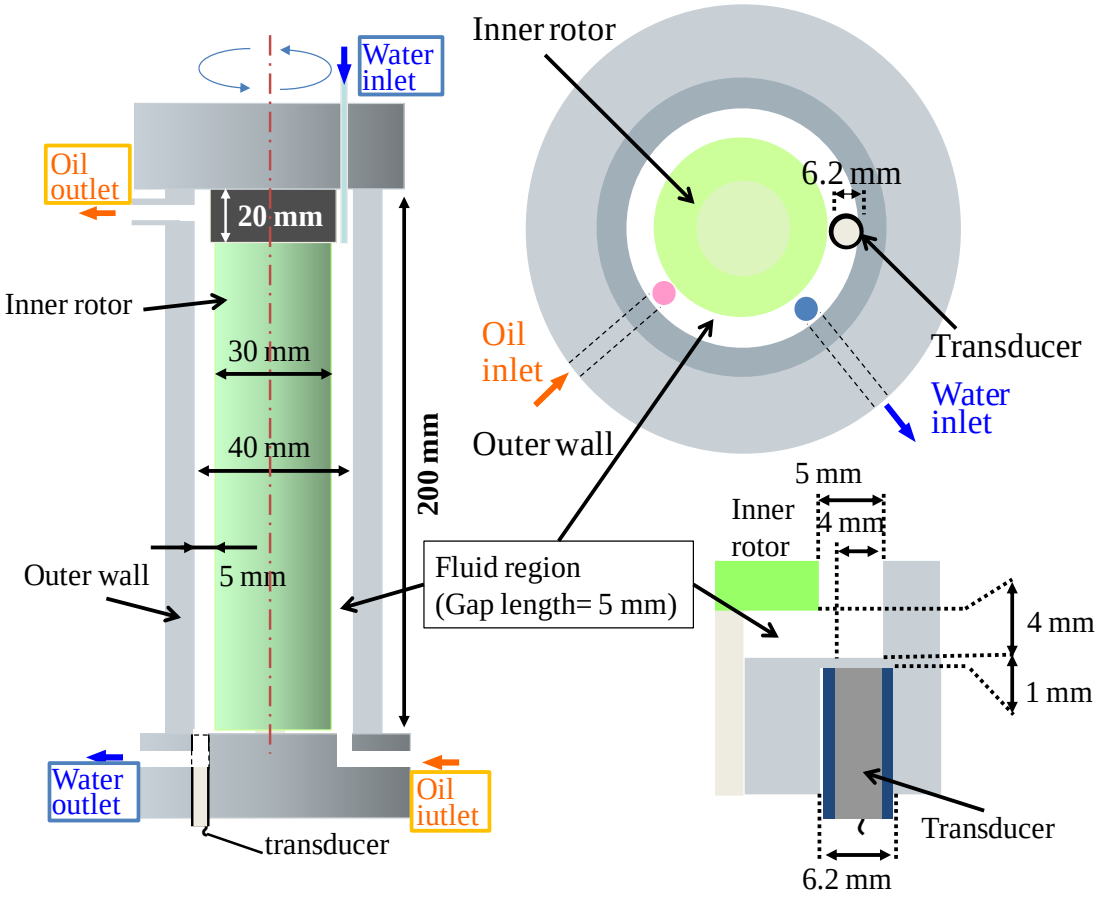


Figure 2-8 超音波計測時の抽出器セットアップとトランスデューサの取り付け位置

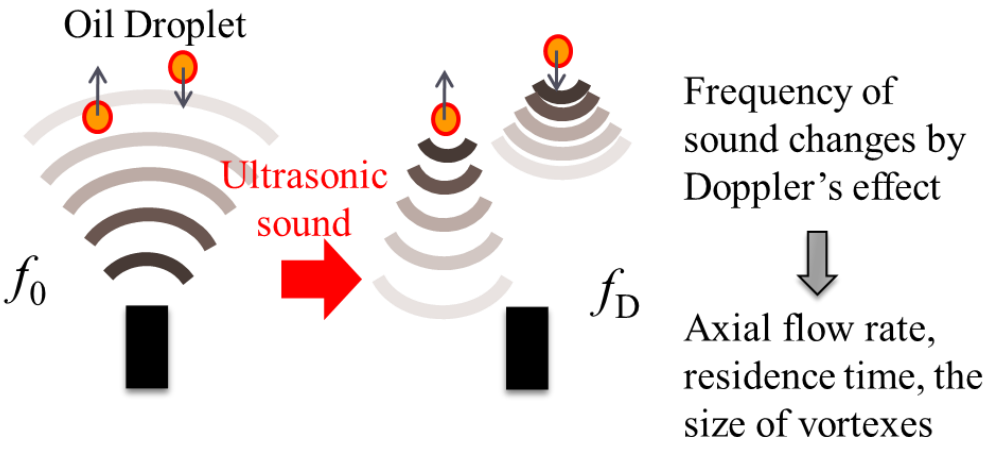


Figure 2-9 超音波計測の概要

Table 2-2 UVP計測条件

Temporal resolution [mm]	Measurable distance [mm]	Spatial resolut [mm]	Frequency (MHz)	Sou-nd speed in water at 20 °C [m/s]
38	21.6 - 89.79	0.74	8	1481

２．５．定界面セル抽出装置の概要と実験手法

テーラー渦誘起型遠心抽出器での抽出・分離挙動は液々向流接触であるための抽出平衡のみならず速度論的観点からの理解が必要である．このため，定界面セル抽出装置(産業技術総合研究所金属リサイクルグループ所有)を用いて抽出速度を計測した．抽出剤の速度論的な抽出メカニズムを調べるためにこのような定界面セル抽出装置を用いた研究が多数見られる[1-7]．本研究ではこの定界面セル抽出装置を用いて分配比や抽出率の時間変化(抽出速度)を取得し，１．多段化し易い系と困難な系における抽出速度の違い，２．テーラー渦誘起型遠心抽出器での分離挙動の考察を行っている．取得した抽出速度を用いて総括物質輸送係数の導入といったことは本研究では行っていない．定界面セル抽出装置の概要を **Figure 2-10** に示す．産総研で用いた定界面セル抽出装置は駒澤らの装置をモデルとしている[8]．ガラス製容器内の有機相と水相は中心に 30 mm の穴をあけたテフロン製のボードで仕切られている．ボードには実際にはもう一つの直径約 10 mm の穴をあけているが，これは温度計付き pH メーターを水相に接触させて実験中の pH と温度変化を計測するためである．この穴はほとんどこの計測端子で占められているため,この部分での物質輸送は無視し，30 mm の静止定界面のみで物質輸送は行われる．本研究で用いた系では水相と有機相では有機相の方が軽いためバッフル版の上部に有機相が，下部に水相が導入される．両相には互いに反対方向に回転するインペラで撹拌するが，静止界面を乱さず，かつ十分早い回転数で互い違いの方向に撹拌する(100 rpm)．定界面セル抽出装置の外側には温度調整用の冷却水を循環させた．初めに有機相より密度の大きい水相(重相)を 300 ml 装置に導入すると丁度 30 mm のバッフル版の穴の中央部に界面ができる．これに対して素早くかつ静かに軽相の有機相を導入し，一定時間ごとに有機相をマイクロピペットで 1 ml ずつ採液した．採液した金属錯体を含む有機相は剥離剤(D2EHPA-Zn 系と

D2EHPA-Ln 系では 0.5 mmol/L の硝酸, BOBCalixC6-Cs 系並びに TODGA-Ln 系では希硝酸(pH2))で逆抽出し, Zn と Ln の濃度は ICP 発光分析装置 (ICP Emission Spectroscopy; ICPE-9000, Shimadzu) で分析し, Cs 濃度は ICP 質量分析装置（Agilent 7700 Series ICP-MS 7700x）で分析した.

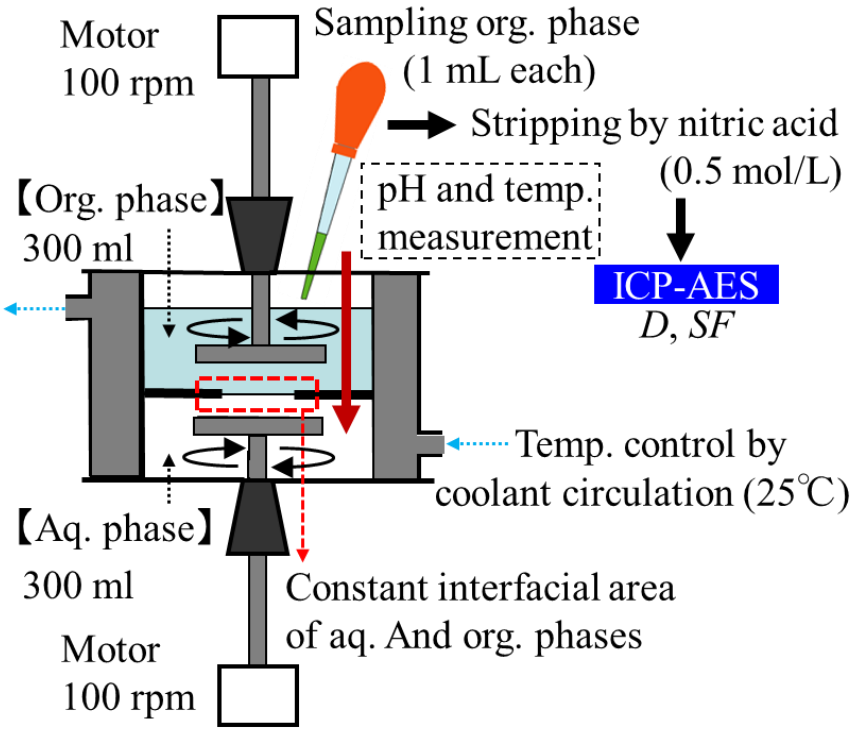


Figure 2-10 定界面セル抽出装置の概要

２．６．評価手法の整理

連続抽出試験では，水相出口からサンプリングされた水相に含まれる金属イオン濃度から抽出率(%*E*)と分配比(*D*)をそれぞれ式(1)，式(2)で求めている．複数成分が含まれる際の分離係数(*SF*)は式(3)で導出している．また，定界面セルを用いた抽出速度計測時には，水相はバッフル版を隔てて下部に存在するためにサンプリングすると液面が下がってしまう．故に，有機相中の金属濃度と初期の水相中の金属イオン濃度を用いて式(1)’と式(2)’で計算した．

$$\%E = \frac{[\mathrm{M}_{(\mathrm{aq.})}]_{\mathrm{in}} - [\mathrm{M}_{(\mathrm{aq.})}]_{\mathrm{out}}}{[\mathrm{M}_{(\mathrm{aq.})}]_{\mathrm{in}}} \times 100 \qquad (1)$$

$$\%E = \frac{[\mathrm{M}_{(\mathrm{org.})}]_{\mathrm{after}}}{[\mathrm{M}_{(\mathrm{aq.})}]_{\mathrm{initial}}} \times 100 \qquad (1)'$$

$$D = \frac{(V_a / V_o)([\mathrm{M}_{(\mathrm{aq.})}]_{\mathrm{in}} - [\mathrm{M}_{(\mathrm{aq.})}]_{\mathrm{out}})}{[\mathrm{M}_{(\mathrm{aq.})}]_{\mathrm{out}}} \qquad (2)$$

$$D = \frac{[\mathrm{M}_{(\mathrm{org.})}]_{\mathrm{after}}}{[\mathrm{M}_{(\mathrm{aq.})}]_{\mathrm{initial}} - [\mathrm{M}_{(\mathrm{aq.})}]_{\mathrm{after}}} \qquad (2)'$$

$$SF_{M-1/M-2} = \frac{D_{\mathrm{M\text{-}1}}}{D_{\mathrm{M\text{-}2}}} \qquad (3)$$

もともと使用済みドデカンに含まれている金属濃度に対して剥離液に逆抽出できた金属の濃度，即ち規格化した逆抽出率 (Normalized back extraction ratio)を用いた．連続抽出実験時，予め有機相と水相

の両相をサンプリングし，金属錯体が含まれる有機相から金属を逆抽出して水相に残った金属イオンとの物質収支が取れていることを確認している．従って本研究では水相のみをサンプリングして以下のパラメータを導出した．

$$\text{Normalized back extraction ratio} = \frac{[M_{(aq.)}]_{\text{back ext}}}{[M_{(org.)}]_{\text{initial}}} \tag{4}$$

２．７．抽出平衡定数の取得とスロープアナリシス

平衡段理論に基づく段数解析で抽出性能を評価している．この手法は多数の接続されたミキサセトラを仮定している．各段において完全抽出平衡を仮定することで，エントレイメントやその他の擾乱を受けない理想的な系での抽出性能を求めることができる．実験で抽出平衡定数を取得し，プログラムで記述した数式を解き，ミキサセトラ何段分の性能がテーラー渦誘起型遠心抽出器で得られたかを調べる．今回，希土類抽出用の配位子として D2EHPA を用いて抽出実験を行っている．D2EHPA はドデカンのような比誘電率が小さいアルカン系の溶媒では二量体をとることが知られており，化学平衡式と抽出平衡式は式(5)，式(6)のように表される．

$$Zn^{2+}{}_{(aq.)} + 2(HR)_{2(org.)} \rightleftarrows ZnR_2(HR)_{2(org.)} + 2H^{+}{}_{(aq.)} \tag{5}$$

$$K_{ex} = ([Zn^{2+}{}_{(aq.)}][(HR)_{2(org.)}]^2) / ([ZnR_2(HR)_{2(org.)}][H^{+}{}_{(aq.)}]^2) \tag{6}$$

ここで，$[Zn^{2+}{}_{(aq.)}]$，$[(HR)_{2(org.)}]$，$[ZnR_2(HR)_{2(org.)}]$そして$[H^{+}{}_{(aq.)}]$は水相中の亜鉛濃度，D2EHPA の二量体濃度，亜鉛と D2EHPA の二量体の 1:2 錯体，そして水素イオン濃度を表す．本研究の D2EHPA での抽出実験においては，単数化学種時の実験として Zn，複数化学種時の実験としてランタノイド（Ln）の抽出実験を行っている．さらに，抽出速度が遅い系かつ単数化学種時の実験として BOBCalixC6-Cs 系における段数解析も 25 ℃と 35 ℃で実施している．D2EHPA-Ln の段数解析時には良いスロープが取得できなかった．Zn は+2 価，Ln は+3 価であり，一つの金属イオンを抽出するのに必要な抽出剤単量体の量論比が Zn よりも Ln の時の方が大きくなるためにより正確な D2EHPA 2 量体の実効濃度を用いなければならない．D2EHPA の実効的な 2 量体濃度を導出するために Alstad らは経験的な式を提案している[9]．Alstad の経験式は式(７)のようにあらわされる．種々の溶媒で Alstad の経験式中の定数 A が調べられており，ドデカン系では 0.83 が報告されている[10]．従って D2EHPA-Ln 系のスロープアナリシス時には A=0.83 を用いた．

$$[H_2R_2]^* = y^* [H_2R_2],\ \log y^* = -A \cdot [H_2R_2]^{1/2} \tag{7}$$

$[H_2R_2]^*$は D2EHPA の二量体の補正後の実効濃度，y* は補正係数，A は定数である．式(7)を用いるとによって，Ln における D2EHPA の化学平衡式と抽出平衡式は式(8)，式(9)のように表される．D2EHPA の単数化学種時の亜鉛の抽出においては Alstad の経験式は用いなかった．Ln の抽出においてはこの相互作用を考慮するために Alstad の経験式を適用して抽出平衡定数を求めた．即ち，

$$Ln^{3+} + 3H_2R_{2(org)} = LnR_3(HR)_{3(org)} + 3H^+ \quad (8)$$

$$K_{ex} = [LnR_3(HR)_3]_{org}[H^+]^3 / ([Ln^{3+}][H_2R_2]^{*3}_{org}) \quad (9)$$

Ln^{3+} は三価の Ln イオン, $H_2R_{2(org)}$は二量体の D2EHPA 濃度, $LnR_3(HR)_{3(org)}$は Ln^{3+}と D2EHPA の二量体からなる錯体, H^+は水素イオン濃度, K_{ex} は抽出平衡定数を表す．式(6)および式(9)の両辺を自然対数で表すことでそれぞれ式(10)並びに式(11)のような *log-log* スケールで直線となる関係が得られる．

$$\log D_{Zn} - 2pH = 2\log [H_2R_2]_{org} + \log K_{ex,Zn} \quad (10)$$

$$\log D_{Ln} - 3pH = 3\log [H_2R_2]^*_{org} + \log K_{ex,Ln} \quad (11)$$

式(10)に対して, y 軸を $\log D_{Zn} - 2pH$, x 軸を $\log [H_2R_2]_{org}$ とすれば, 傾きが 2 で切片が $\log K_{ex,Zn}$ となる直線を引くことができ, 抽出平衡定数が求められる．式(11)に対しても y 軸を $\log D_{Ln} - 3pH$, x 軸を $\log [H_2R_2]^*_{org}$ とすれば, 傾きが 3 で切片が $\log K_{ex,Ln}$ となり, 抽出平衡定数が求められる．複数成分が同時に水相に含まれる場合でも単数化学種でのスロープアナリシスを実施して抽出平衡定数を導出した．実際に取得したスロープと抽出平衡定数は第 4 章および第 5 章で示している．

２．８．平衡段理論に基づく段数解析手法

抽出性能を評価するために, 平衡段理論に基づく段数解析を行っている. 水相と有機相が多段接続したミキサセトラを互いに逆方向に流れるモデルを考え, 平衡段理論では各々の抽出器で抽出平衡に達している理想的な系を想定する．**Figure 2-11** に D2EHPA による単成分の Zn(II)抽出における平衡段理論モデルの概要を示した[11]. *j-1, j, j+1* 番目の混合槽に注目し, それらに流入・流出する有機相と水相の体積流量, 各々の相に含まれる金属イオン濃度, 有機相中の抽出剤濃度を変数として与える．抽出平衡式は式(5)や式(8)を想定する．抽出平衡定数はバッチ抽出実験とスロープアナリシスで求めたものを用いる．

D2EHPA による亜鉛の抽出では式(12)～式(14), D2EHPA によるランタノイド複数種(Eu/Sm, Nd/Sm/Eu/Gd/Dy)の抽出では式(16)～式(18)で表されるような物質量の保存式, 抽出剤の保存式, 抽出平衡定数の式を同時に計算することで各段で抽出平衡に達しているミキサセトラ内の有機相, 並びに水相中の金属イオン濃度が求まる．計算された金属イオン濃度も用いれば、ある平衡段数に対応する抽出率や分配比, (平衡時の)分離係数が計算できる．解析は単数化学種においては Fortran で Newton-Rapthon 法に基づく解析コードを作成して数値解を求めた．複数化学種時の場合はループ構造などプログラムが複雑になるため, Equatran-G を用いてコーディングし解析を実行した[12]．EQUATRAN-G は化学工学系の解析でよく用いられるコードで, 同時に解くべき式を打ち込むと自動的に解を計算するためのアルゴリズムが生成されて解くことができる．複数化学種時の場合はこのやり方では実際の回に近い値をうまく初期値として与えなければ数値的に解が定まらない場合がある. 従って, 複数化学種時の段数解析では積分型で物質収支式を表して徐々に解析解に漸近させていく手法を用いている[13-15].

<u>D2EHPA-Zn 抽出系における物質収支式</u>

$$In_{(Zn,\ j)} = A \cdot X_{Zn,\ j-1} + O \cdot Y_{Zn,\ j+1},\quad Out_{(Zn,\ j)} = A \cdot X_{Zn,\ j-1} + O \cdot Y_{Zn,\ j+1},\quad In = Out \quad (12)$$

D2EHPA-Zn 抽出系における抽出剤の物質収支

$$[HR]_0 = 2[(HR)_2] + 2[ZnR_2(HR)_2] \tag{13}$$

D2EHPA-Zn 抽出系における抽出平衡定数

$$K_{ex,j}^{Zn} = \frac{Y_{\mathrm{Zn,j}} X_{\mathrm{H^+,j}}^3}{X_{\mathrm{Zn,j}} Y_{2(\mathrm{HR})_2,\mathrm{j}}^3} \tag{14}$$

D2EHPA-Eu/Sm 系の物質収支式

$$In_{(\mathrm{Zn,\,j})} = A \cdot X_{\mathrm{Eu,\,j\text{-}1}} + O \cdot Y_{\mathrm{Eu,\,j+1}},\ \ Out_{(\mathrm{Eu,\,j})} = A \cdot X_{\mathrm{Eu,\,j\text{-}1}} + O \cdot Y_{\mathrm{Eu,\,j+1}},\ \ In_{Eu} = Out_{Eu} \tag{15}$$

$$In_{(\mathrm{Sm,\,j})} = A \cdot X_{\mathrm{Sm,\,j\text{-}1}} + O \cdot Y_{\mathrm{Sm,\,j+1}},\ \ Out_{(\mathrm{Sm,\,j})} = A \cdot X_{\mathrm{Sm\ j\text{-}1}} + O \cdot Y_{\mathrm{Sm,\,j+1}},\ \ In_{Sm} = Out_{Sm} \tag{16}$$

D2EHPA-Eu/Sm 系の抽出剤の物質収支

$$[HR]_0 = 2[(HR)_2] + 6[EuR_3(HR)_3] + 6[SmR_3(HR)_3] \tag{17}$$

D2EHPA-Eu/Sm 系の抽出平衡定数

$$K_{ex,j}^{Eu} = \frac{Y_{\mathrm{Eu,j}} X_{\mathrm{H^+,j}}^3}{X_{\mathrm{Eu,j}} Y_{(\mathrm{HR})_3,\mathrm{j}}^3}, \qquad K_{ex,j}^{Sm} = \frac{Y_{\mathrm{Sm,j}} X_{\mathrm{H^+,j}}^3}{X_{\mathrm{Sm,j}} Y_{(\mathrm{HR})_3,\mathrm{j}}^3} \tag{18}$$

次に，BOBCalixC6-Cs 系の抽出実験における段数解析手法を記載する．**Figure 2-12** に BOBCalixC6 による Cs^+抽出の概念図を示す[16]. BOBCalxC6-Cs 系では 25℃と 35℃におけるバッチ抽出実験結果を用いて実施し，抽出平衡定数はスロープアナリシスにより算出した． BOBCalixC6-Cs 系において，水相が硝酸溶液の場合は硝酸イオン 1 つで BOBCalixC6-Cs 錯体一つの電荷が中和されて BOBCalixC6-Cs 錯体と硝酸イオンの量論比は 1:1 であることが報告されている．この報告にしたがって抽出平衡式を式(19)のように定義する[17]．本来は抽出剤，金属イオン，硝酸イオンの三種で錯形成するような場合はスロープを二本引かなければ完全には量論比は確定できないが，既往の文献に従っている．以上より，化学平衡式，分配比の式，抽出平衡定数の式は式(19)～式(22)次のようにあらわされる．

$$Cs_{(\mathrm{aq.})}^{+} + BOBCalixC6_{(org.)} + NO_3^{-} \leftrightarrow Cs(BOBCalixC6)(\mathrm{NO_3^-})_{(\mathrm{org.})} \tag{19}$$

$$D = \frac{[\mathrm{Cs(BOBCalixC6)(NO_3^-)_{(org.)}}]_{\mathrm{eq}}}{[\mathrm{Cs_{(aq.)}^+}]_{\mathrm{eq}}} \tag{20}$$

$$K_{\mathrm{ex}} = \frac{[\mathrm{Cs(BOBCalixC6)(NO_3^-)_{(org.)}}]_{\mathrm{eq}}}{[\mathrm{Cs_{(aq.)}^+}]_{\mathrm{eq}}[\mathrm{BOBCalixC6_{(org.)}}]_{\mathrm{eq}}[\mathrm{NO_{3(aq.)}^-}]_{\mathrm{eq}}} \tag{21}$$

$$\log D - \log[NO^{-}_{3(aq)}]_{eq} = \log[BOBCalixC6]_{eq} + \log K_{ex} \tag{22}$$

ここで$[Cs^{+}_{(aq.)}]_{eq}$, $[BOBCalixC6_{(org.)}]_{eq}$, $[Cs(BOBCalixC6)(NO_3^{-})_{(org.)}]_{eq}$そして$[NO_3^{-}{}_{(aq.)}]_{eq}$はそれぞれ Cs の平衡濃度，BOBCalixC6 の平衡濃度，Cs-BOBCalixC6 錯体の平衡濃度そして硝酸イオン濃度を示す．硝酸イオン濃度は Cs 濃度に対して充分大きいため抽出前の値を用いている．式(16)の両辺の対数をとった式(17)に基づいてスロープアナリシスを実行し，抽出平衡定数が計算される．この値を用いて先に示した解析手法と同様に金属イオンの物質収支式，抽出剤の物質収支，抽出平衡定数の式を Fortran で解くことによって理論段数を解析する．

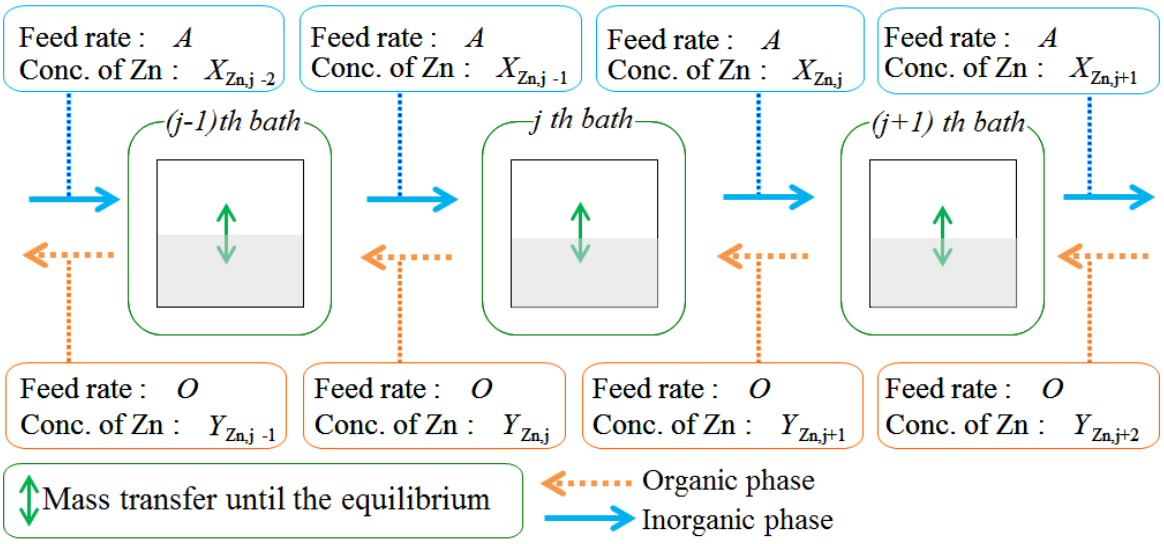


Figure 2-11 D2EHPA による単成分抽出(Zn)系での平衡段モデル

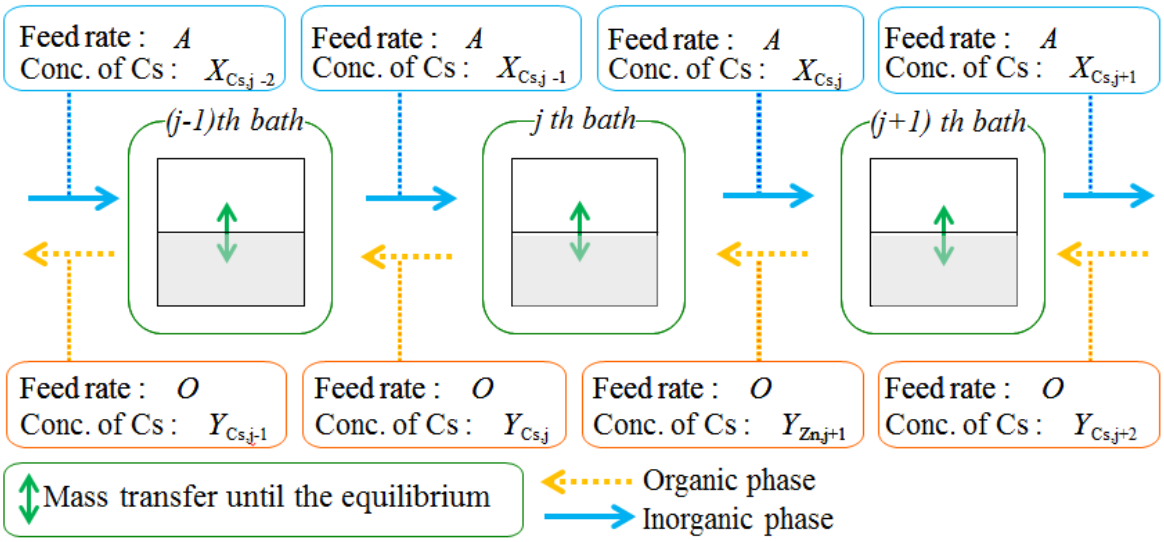


Figure 2-12 BOBCalixC6 による単成分抽出(Cs)系での平衡段モデル

２．９．参考文献

[1] G.F. Vandegrift and E.P. Horwitz, The mechanism of interfacial mass transport of Calcium in the system: Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in dodecane-dilute nitric acid, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol.39, pp.1425-1432 (1977)

[2] G.F. Vandegrift and E.P. Horwitz, Interfacial activity of liquid-liquid extraction regands-1 Dialkyl phosphorous based acids, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol.42, pp.119-125(197)

[3] J.W. Roddy, C.F. Coleman and S. Arai, Mechamism of the slow extraction kinetics of iron(III) from acid perchlorate solutions by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in n-Octane, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 33, pp.1099-1118 (1971)

[4] 高橋正博, 金森文雄, 垣内俊人, 竹内寛, 有機リン酸モノエステルによる HCl 水溶液からの Ga(III) の抽出, 化学工学論文集, 第 51 巻, 第 5 号, pp.1006-1010 (1989)

[5] 今井正直, 古崎新太郎, D2EHPA によるランタンの抽出平衡, 化学工学論文集, 第 11 巻, 第 5 号, pp.515-519 (1985)

[6] 今井正直, 古崎新太郎, D2EHPA によるランタンの抽出速度. 化学工学論文集, 第 13 巻, 第 3 号, pp.355-362 (1987)

[7] 高橋正博, 竹内寛, D2EHPA による Cd^{2+}の抽出, 化学工学論文集, 第 11 巻, 第 6 号, pp.628-633 (1985)

[8] I.Komasawa and T.Otake, Extraction of copper with 2-hydroxy-5-nonylbenzophenone oxime and the catalytic role of bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid, *Ind. Eng. Chem.. Fundam.*, Vol.22, pp.122-126 (1983)

[9] J.Alstad, J.H.Augustson, T.Danielssen and L.Farbu, Comparative study of the rare earth elements in extraction by HDEHP/Shell sol T from nitric and sulfuric acid solution, *Proc. Int. Solv. Extr. Conf.*, Lyon, Society of Chemical Industry, Vol. 2, pp.1083-1102 (1974)

[10] P.R. Danesi and G.F. Vandegrift, Activity coefficients of bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid in n-dodecane, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, Vol.17, No.3/4, pp.109-115 (1981)

[11] M. Nakase, H. Rokkaku and K. Takeshita, High-performance extraction operation using emulsion flow protected by surfactants in a liquid-liquid countercurrent centrifugal extractor, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol. 50, Issue 7, pp.723-730 (2013)

[12] 方程式解法ソフト EQUATRAN-G for Windows User's manual, (株)オメガシミュレーション

[13] V. Rod, Unconventional extraction-stripping flowsheets for the separation of metals by liquid-liquid extraction, *Chem. Eng. J.*, Vol. 29, pp.77-83 (1984)

[14] M. Tanaka, K. Koyama and J. Shibata, Steady-state local linearization of the countercurrent multistage extraction process for metal ions, *Ind. Eng. Chem.. Res.*, Vol. 36, pp.4353-4357(1997)

[15] M. Tanaka, K. Koyama and J. Shibata, Role of the extraction equilibrium constant in the countercurrent multistage solvent extraction-stripping process for metal ions, *Ind. Eng. Chem.. Res.*, Vol. 37, pp.1943-1949 (1998)

[16] M. Nakase, H. Kinuhata and K. Takeshita Multi-staging for extraction of cesium from nitric acid

by a single liquid–liquid countercurrent centrifugal extractor with Taylor vortices, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol. 50, No. 11, pp. 1089-1098 (2013)

[17] L.H. Delmau, P.V. Bonnesen, B.A. Moyer, A solution to stripping problems caused by organophilic anion impurities in crown-ether-based solvent extraction systems: a case study of cesium removal from radioactive wastes, *Hydrometallurgy*, Vol.72, pp.9-19 (2004)

第３章　油水分散挙動観察と流動場解析による抽出器内流動特性の解明

３．１．緒言

本章では，テーラー渦誘起型遠心抽出器の抽出性能を決定づける油水分散流動について調べる．本抽出器は流動場が狭く，湾曲しているために内部の流動の把握が難しい．特に，油水分散流動がエマルジョンに遷移すると全面が白濁し内部の観察が困難となる．そこで本抽出器において**１．流動場観察，２．水相単相流での流動場解析，３．油水二相流での流動解析**を実施している．単相流解析結果は非接触で流速分布計測が可能な超音波計測(Ultrasonic Velocity Profiler method; UVP 法)で検証した．その上で油水分散流動の解析を界面が追跡可能な Volume of Fluid (VOF)モデルを用いて，油水分散挙動に及ぼす内筒回転速度，粘性，界面張力，内筒濡れ性といったパラメータの感度解析を実施し，基本的な流動特性を明らかにした．VOF モデルに基づく油水分散流動解析から実際の抽出率を予測することは現在の技術でも困難である．そのような場合には有機相ホールドアップ推算式，エントレイメント予測，平均液滴径推算式，界面での物質輸送の計算への取り込みにより総括的な物質輸送を評価しなければならない．本研究における流動場解析の目的は油水分散流動に及ぼす諸因子の影響の感度解析である．流動解析結果からどの因子が分散性に影響を与えるか，抽出性能が向上するかを定性的に判断できるようになることが重要である．

３．２．液々二相テーラー・クエット流の既往の研究

３．２．１．テーラー・クエット流の支配方程式と生成原理

流体力学は複雑な流れ・自然現象を理論的に解き明かす学問である．様々な不安定流れが研究されてきているが，テーラー・クエット流は遠心力不安定性の一つであり 100 年以上前から研究されてきた．特に初期はその非線形性，不安定性理論が実験的に容易に確認できることから多くの物理学者や数学者を惹きつけてきた．テーラー・クエット流は古くから知られていたが，その理論を解析並びに実験によって明らかにしたのは G.I.Taylor の業績が大きい[1]．テーラー・クエット流の概略図を **Figure 1-1 (1)**および**(2)**に示す．内筒半径，外筒半径をそれぞれ R_1, R_2 とし，回転速度 Ω_1 と Ω_2 で回転しているとする．このときに流体領域の円柱極座標系で位置（r,θ,z）の速度が $u = (U_r, U_\theta, U_z) = U(r)$, $p = p(r)$とし，簡単のために式(3-1)とする

$$U_r = 0,\ U_\theta = V(r),\ U_z = 0 \qquad \text{式(3-1)}$$

とする．このときに粘性流体のナビエ・ストークス方程式は式(3-2)の形をとる

$$V(r) = Ar + \frac{B}{r} \qquad \text{式(3-2)}$$

ここで，定数 A と B を用いて，回転速度 Ω_1 と Ω_2 は式(3-3)のように表される

$$\Omega_1 = A + \frac{B}{R_1^2},\ \Omega_2 = A + \frac{B}{R_2^2} \qquad \text{式(3-3)}$$

式(3-3)から, A と B は式(3-4)のように表される

$$A = \frac{\Omega_2 R_2^2 - \Omega_1 R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} = \frac{\Omega_1\left(1 - R_2^2\mu / R_1^2\right)}{1 - R_2^2 / R_1^2},\ B = \frac{R_1^2\Omega_1(1-\mu)}{1 - R_1^{-2} / R_2^{-2}} \qquad \text{式(3-4)}$$

ここで，$\mu = \Omega_1 / \Omega_2$ である．また，半径比 $\eta = r_1 / r_2$ を用いると式(3-4)'の形で記述できる．

$$A = -\Omega_1 \frac{(\eta^2 - \mu)}{1-\eta^2},\ B = -\Omega_1 \frac{r_1^2(1-\mu)}{1-\eta^2} \qquad \text{式(3-4)'}$$

ここで, **Figure 3-1(1)**で示したように，中心軸周りに r, z, t の関数の微小な擾乱 u, v, w が加わったとする．このとき, u, v, w のなす立方体は V(r)に対して十分小さいとする．ここで，圧力の微小な擾乱 p'と動粘性係数 ν，ラプラシアン $\nabla^2 = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ を用いて，線型化したナビエ・ストークス方程式は次の式(3-5)～式(3-7)のように表すことができる．

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{2Vv}{r} = -\frac{\partial u}{\partial t}\left(\frac{p'}{\rho}\right) + \nu\left(\nabla^2 u - \frac{u}{r^2}\right) \qquad \text{式(3-5)}$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + \left(\frac{dV}{dr} + \frac{V}{r}\right)u = \nu\left(\nabla^2 v - \frac{v}{r^2}\right) \qquad \text{式(3-6)}$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{p'}{\rho}\right) + \nu\nabla^2 w \qquad \text{式(3-7)}$$

また，同時に満たすべき連続の式は式(3-8)となる

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(ur) + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \qquad \text{式(3-8)}$$

境界条件は, $r = R_1$, $r = R_2$ において u = v = w = 0 となる．
いま，式(3-5)～式(3-7)は軸対称の擾乱であり，流路幅が半径に対して十分小さいく，最も不安定な流体の変動は軸対称であるなどの種々の仮定の下で擾乱の式を簡素化して示すと式(3-9)となる．

$$u = u(r)\cos kze^{st},\ v = v(r)\cos kze^{st},\ w = w(r)\sin kze^{st} \qquad \text{式(3-9)}$$

k は実波数, s は擾乱の増加速度である．s = 0 の時，無次元の波数 a=kd で式(3-10)のように表現できる．

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}-a^2\right)^3 v=\frac{4Ad^4}{\nu^2}a^2\left(A+\frac{B}{r^2}\right)v \qquad \text{式(3-10)}$$

この式にあらわれる無次元数$T=\dfrac{4Ad^4}{\nu^2}$はテーラー数として知られ，レイノルズ数$R=\dfrac{\nu R_1}{\nu}$の 2 乗の形をしている．このテーラー数を用いて流れ場の状態の分類を行う研究が多数見られる．ただし，テーラー数は研究者によって定義が異なるので注意を要する．この固有値問題に対して G.I. Taylor らは流路が内筒径に対して充分も狭いという仮定の下でベッセル関数を適用して，テーラー渦が生成する臨界状態，条件を回転内筒と回転外筒の回転速度，半径ならびに流体の粘度の関数として表現している[1]．なお，内筒と外筒が回転する系において，条件によっては流路幅に対して互い違いの向きに回転する二つの渦が誘起されるような流れとなる場合もある．そしてこれらの理論と実験を比較することで膨大な量の流体力学の不安定性理論が展開され，その発展に大きく貢献してきた．詳細な数学的な展開は G.I. Taylor や Koschmieder らの成書を参照されたい[2,3].

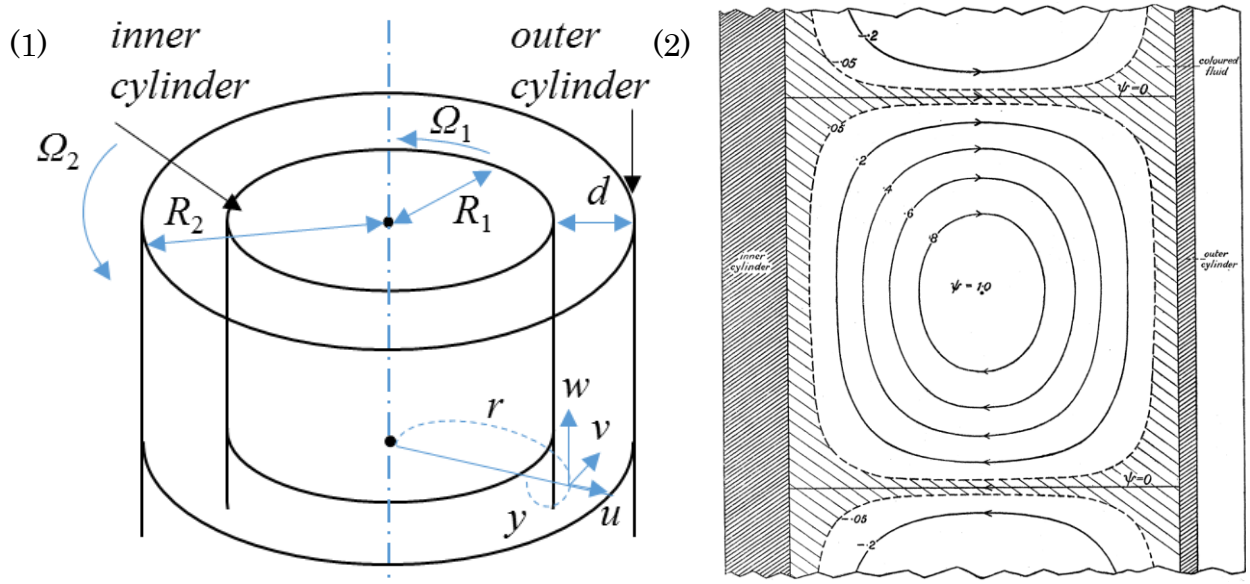


Figure 3-1 (1)同心二重円管とその中の分散流動の概略図と, (2)テーラー渦の不安定性理論から導かれる，同心二重円管ない流れの流線の断面図(μ≥0)[1]

３．２．２．軸流を伴うテーラー・クエット流の流動様式

テーラー・クエット流の研究は実験，解析，理論，流動モードとその遷移条件，臨界テーラー数の推算など多岐にわたり展開されているが，単相流を対象としたものが多い. テーラー渦の不安定性理論の研究に伴って，渦のモード分岐に関する研究も数多くなされている．流動パターンは溶液の物性，内筒および

外筒回転速度(回転速度比), 軸流レイノルズ数, 流路形状(アスペクト比, 半径比), 回転数の上げ方（加速度）といった様々な因子に作用される．これまでに多くの研究者によって流動モードに関して多くの解析的, 実験的研究が進められている[4-8]. とくに流路のアスペクト比が小さい場合には流れ場がより不安定になり, 流動モードも複雑となることが報告されている[9-18]．一方で我々の抽出器のアスペクト比は大きいために流動モードはさほど変化することはないと考えられる．テーラー渦誘起型遠心抽出器でテーラー渦中を油水向流接触させることで連続的に抽出操作を行う．軸流を伴うテーラー・クエット流の流動パターンやモードに関してもいくつか研究が見られる[19-23]．同心二重円管系の抽出器と同様に Re と Ta が高まると, クエット流からウェービー流れといった一般的な挙動が軸流存在下でも見られるが, 一番の特徴は軸流が大きいときにヘリカルな流れ場見られる点である．軸流を伴う同心二重円管のテーラー渦の流動パターン相関図, 流動パターンの調査に用いられた実験装置の図を **Figure 3-2** に示した[19]. 図中のアルファベットは **Table 3-1** にまとめた流動様式に対応しており, 実際のそれぞれの流動の様子は **Figure 3-3** に示す．Ta 数が小さい場合には, 軸流によらずにクエット流となっており, 単純な剪断流となっている．これに対して Ta 数が大きくなると不安定性が発現し, 渦が生成する．特に Ta 数が小さく(軸流)Re 数が大きくなると, ヘリカル状の流れとなる．Ta 数が大きいと渦構造は保たれるものの渦内部は激しく乱れた Taylor Vortices となる．本研究では運転条件は渦の不安定性領域が問題となるような領域よりずっと Ta 数が高く, かつ流路が狭い高アスペクト比の条件である．さらに, 小型遠心抽出器ならびに大型遠心抽出器において, 軸流は 3-20 ml/min であり, 軸流レイノルズ数は, 体積軸流量が 3 -20 ml/min では 0.453-3.02 に相当する．軸流 Re は小さくても引用論文の定義における Ta は十分に大きいために乱流状態である．本研究の系では油水混相流であることと, 両相の軸流が存在する系であるために単純に比較・推察はできないが, これまで行った実験では, ヘリカルな流れ場は一度も観察されておらず, ほとんど Turbulent Vortices に分類されると考えられる．なお, η とアスペクト比が変化した際には流れ場の遷移条件は微妙に変化するが, 基本的にはあまりにもアスペクト比が低すぎない限り, 流動様式が遷移する臨界値が増減するのみで, 基本的な流れのモード分類は変化しないと考えられる．このような条件では, 流動場のモード分岐の影響は不安定性由来の物理現象が抽出挙動に及ぼす影響は限定的であると考えられる．この条件下で流動場解析と流動場観察を実施した.

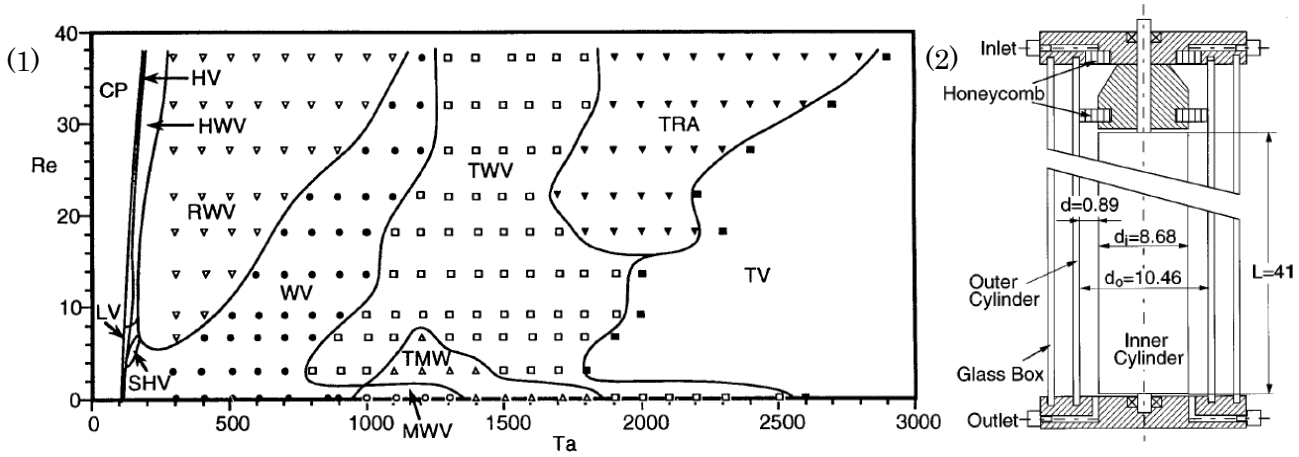
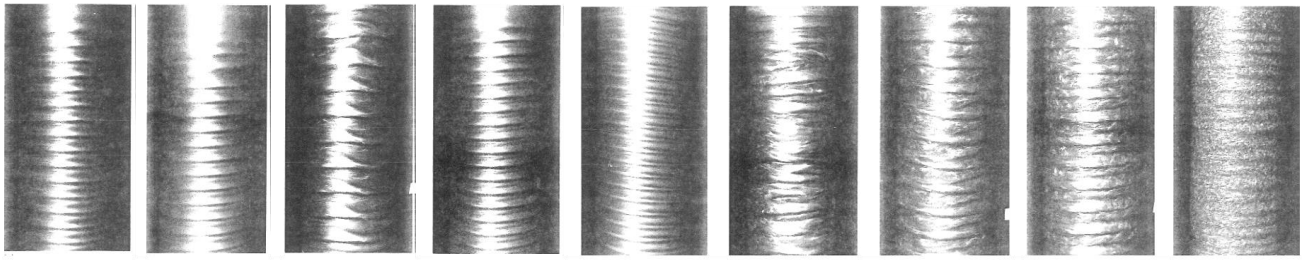


Figure 3-2 (1)軸流を伴う同心二重円管のテーラー渦の流動パターン相関図と(2)実験装置[19], Re = wd/ν(w:平均軸流速, d:流路幅, ν:動粘度), Ta = $R_1\Omega_1 d/\nu$(w:平均軸流速, d:流路幅, ν:動粘度), Ta = 2, R_1 = 86.8±0.03 mm, $2R_2$ = 10.46±0.3 mm, d=R_2 - R_1 = 89 mm, η = R_2/R_1 = 0.83

Table 3-1 軸流を伴う場合の流動パターン一覧 [19]

Acronyms	Flow regime
CP	Couette - Poiseuille flow
HV	Laminar helical vortices
HWV	Laminar helical swavy vortices
LV	Laminar Vortices
MWV	Laminar modulate wavy vortices
RWV	Random laminar wavy vortices
SHV	Stationary helical vortices
TMV	Turbulent modulated wavy vortices
TRA	Trasitional flow
TV	Turbulent vortices
TWV	Turbulent wavy vortices
WV	Laminar wavy vortices



(1) LV (2) HV (3) WV (4) HWV (5) SHV (6) RWV (7)TMWV (8)TWV (9)TV

Figure 3-3 軸流を伴うテーラー・クエット流の流動パターンの一覧 [19]

３．２．３．液々二相テーラー・クエット流の既往の研究

液液二相テーラー・クエット流の研究としては，不安定性理論に主眼を置いた研究とアプリケーションへの適用を考えた研究の二つの大きな流れがある．初めて液々二相流にテーラー・クエット流を適用した研究は，1960年代に米国のサバンナリバー国立研究所とデュポン社の研究者であるM.W. DavisとE.J. Weberらによるものである[24]．この論文ではシンプルな同心二重円管状の抽出器を用いて回転数を変化させた場合の流動状態，有機相が分散相の場合と水相が分散相の場合での挙動の違い，理論段高さ(Height of Effective Theoretical Stages; HETS)の軸流量依存性などが調べられている．様々なタイプの抽出器が一連の再処理用抽出器研究開発によって検討されているが，ミキサセトラ，パルスカラムや第1章の**Figure 1-7**に示す化学平衡に規定されるタイプの従来の遠心抽出器の研究が主流となって進められている[25]．テーラー渦誘起型遠心抽出器は縦型と横型の研究が見られる．横型のものは，横方向の物質輸送は浮力の効果がなく，有機相と水相を同じ方向にフィードさせている[26-29]．この方法では，軸流を容易に増やすことができ大量処理には適していると考えられる．しかし向流接触でないために抽出性能は原理的にバッチ試験結果，すなわち抽出平衡を上回ることはない．従って，多段抽出効果は発現しない．横向

きのテーラー渦を伴う遠心抽出器で油水を向流接触させる場合は，流路幅に二つの渦が誘起される流動様式を用いれば可能である．流路の外壁側は重相による渦，流路の内筒側は軽相による渦を有機して向流接触させる[30]．これに対して，縦型のテーラー渦誘起型遠心抽出器の研究はいくつか報告されている．液液二相のテーラー渦誘起型遠心抽出器の研究も数は単相流と比べると少ないがなされており，渦構造や分散相ホールドアップ量の推算式，撹拌効率や単純な系での物質輸送性能が調べられている[31-37]．しかし，溶媒抽出や溶媒化学といった化学的知見は導入されていない．テーラー渦誘起型遠心抽出器における多段抽出挙動および速度論的視点にまで踏み込んで研究は我々の研究以外には見当たらない．

３．３．流動場観察

Figure 3-4, **Figure 3-5** に高速度カメラ(超高解像度高速度カメラ MEMRECAM HX-5, NAC 社製)を用いて撮影した流動場の静止画を示す．高速度カメラで撮影する際には 250 W の高輝度ファイバー照明(PCS-MH250-nac，日本ビーアイ(株))を流れ場に照射している．**Figure 3-4(a)**と **Figure 3-4(b)**は回転数が 800 rpm の時の分散流動で，分散相は有機相で連続相が水相である．テフロン内筒かつ小型の抽出器では 800 rpm ではエマルジョン化しない．連続相中にも分散した微小液滴の存在が確認できる．また，**Figure 3-1(b)**からわかるように，液滴が帯状になって存在し，液滴がトラップされやすい領域が存在することがわかる．これは丁度連続相である水相が噴き出る部分である．回転数が高く分散流がエマルジョンに遷移する 1200 rpm の条件での高速度カメラによる撮影画像を **Figure 3-5(a)～(c)**に示す．**Figure 3-5(a)**は **Figure 3-4(a)**と同様に高速度カメラを流動場に近づけて撮影を行っており，800 rpm 時よりも液滴径が小さくなり，テーラー渦中の広い領域にわたって有機相液滴が分布していることがわかる．これは速い流れ場で液滴が微粒化することによってストークス径が減少し，より連続相の水相に有機相液滴が追従できるようになるためある．運転開始後しばらくすると，抽出器の上部からエマルジョン化し始め，最終的には抽出器の下端に到達して全流体領域がエマルジョン化した．D2EHPA は金属錯体を形成すると界面活性効果が発現することが知られており，これによって微粒化が促進されると考えられる[38,39]．一旦エマルジョン化すると，高速度カメラによる観察では液滴の再合一はほとんど見られなかった．これは連続相と分散相の相対速度は殆どなくあたかも一つの相のようなエマルジョン流れを形成しているためである．従って渦の流動が物質輸送を促進するというよりは渦構造が油水向流接触によって形成された濃度勾配を効果的に保持することが物質輸送に大きな影響を持つと考えられる．エマルジョン化に伴い抽出器下部の相分離性が悪化し，水相排出口から有機相が混ざって排液されるエントレイメント(飛沫同伴)が発生した(**Figure 3-5(c)**)．エントレイメントが発生すると装置内の流動場に形成された濃度勾配が不安定化し，抽出性能が悪化すると考えられる．エマルジョン化すると，全面が白濁してその内部がほとんど観察できなくなる．しかしながら，若干のグラデーションを観察することができる．即ち，エマルジョンでも内部にテーラー渦が保持されていることがわかる．流路幅が 5 mm で内筒が 30 mm と流路が狭く歪曲しているために内部の流れ場の把握が困難である．そこで，水相の単相流解析を実施して渦の構造を把握し，混相流解析によって種々の因子がどのように分散性に影響を与えることを次節以降で精査する．また，単相流れ解析の結果を非接触の超音波計測によって計算の妥当性を確認し，その条件の下で油水の界面を追跡することができる Volume of Fluid モデルによって解析を行った．以下の節で有機相を赤色に着している場合は, Oil Red を用いている．

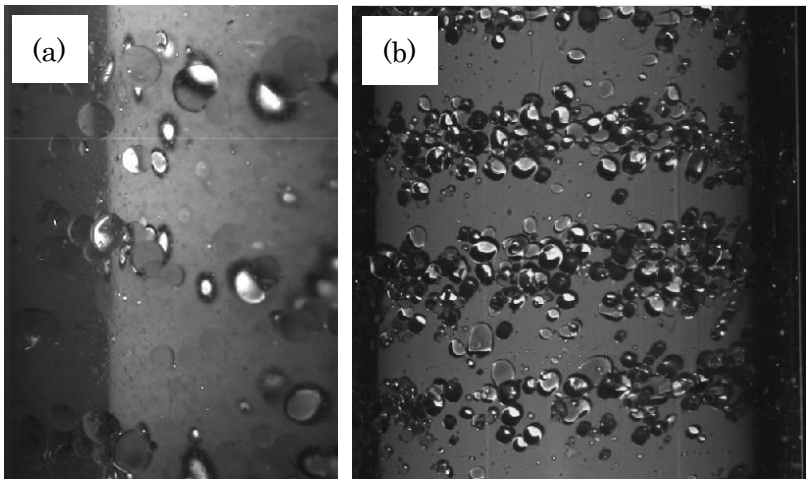


Figure 3-4 大型抽出器による油水分散挙動(800 rpm), (a)拡大, (b)全体図

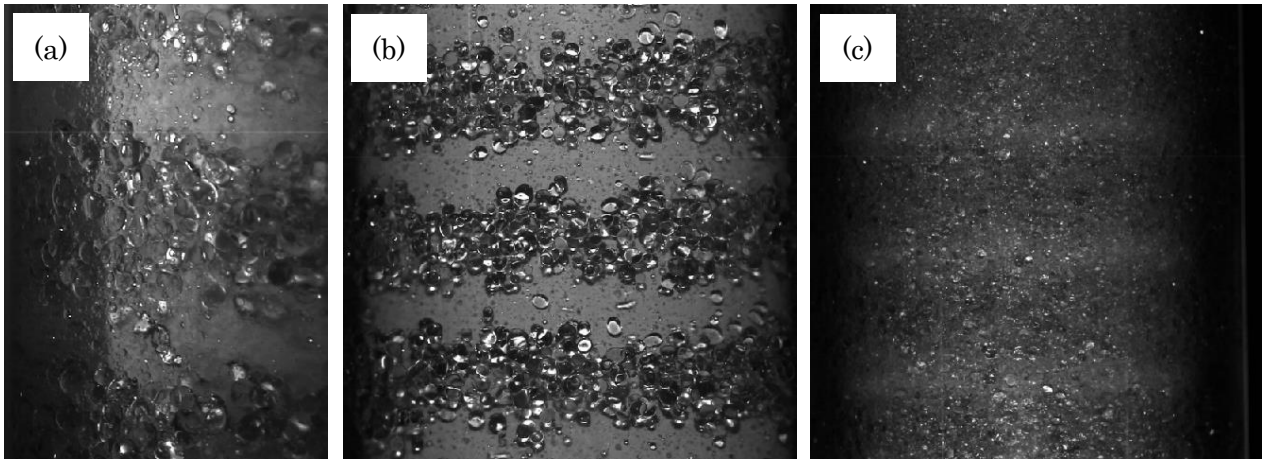


Figure 3-5 大型抽出器による油水分散挙動(1200 rpm),
(a)拡大; 分散流, (b)全体図; 分散流, (c) 全体図; エマルジョン化後

３．３．１．内筒回転速度による影響

Figure 3-6 に，抽出剤を D2EHPA として，亜鉛イオンの連続抽出実験時の回転数を変更した際の分散挙動を示す．送液・排液そして内筒回転開始後，テーラー渦の誘起によって有機相の装置内での保持量が増加してゆく．導入した有機相は渦によって上昇を妨げられて徐々に上昇していくため，運転開始後しばらくは，上部の有機相排出口からは水相が排出される様子が観察された．この系では金属-D2EHPA 錯体量に応じて界面活性効果が発現するため，抽出操作開始後から流れ場の様子は徐々に変化し，回転数が高ければおよそ 30 分後には全面がエマルジョンに達する．**Figure 3-5** からわかるように，流動状態がエマルジョンに遷移すると渦構造内部まで微粒化した液滴が侵入するために有機相ホールドアップは飛躍的に増加する．従って界面積も増加し，分散流よりもエマルジョンで物質輸送が効率的に行われると考えられる．有機相ホールドアップが安定すると，上部の有機相出口からはもはや有機相のみが排液されるようになる．また，界面活性効果が発現しない系ではエマルジョンに遷移せず，同じ金属と抽出剤を用いても錯体濃度が異なると分散状態も変化すると考えられる．また，後述するように染料を添加することで界面

活性状態が変化すると分散挙動にも影響を及ぼすと考えられるが，流動場のアスペクト比は大きく，渦モードの影響に影響は与えないと考えられる．

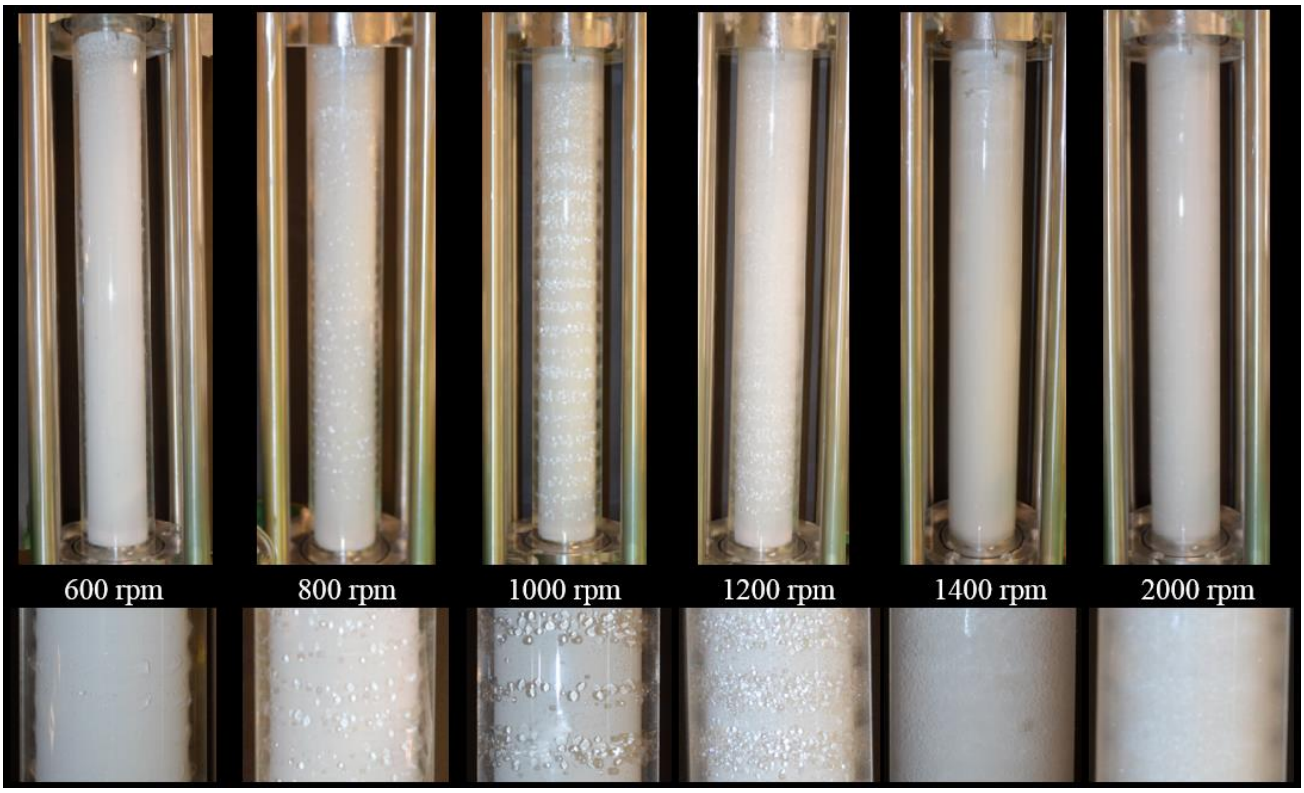


Figure 3-6 大型テーラー抽出器における D2EHPA により亜鉛抽出時の分散挙動に及ぼす回転数の影響

３．３．２．回転内筒物性による影響[40]

テーラー渦は回転内筒から生じる剪断力と遠心力の不安定性によって誘起される．混相流の場合は回転内筒からの剪断力は両相に伝わるが，特に油水分散挙動に影響を与えるのは有機相の内筒との濡れ性であると考えられる．よって，回転内筒の材質を変更して濡れ性を変化させ，回転内筒物性が分散挙動に及ぼす影響を調査した．有機相はD2EHPA-Zn系の抽出実験で用いたものを用い，Oil Redを0.1 g/L添加して観察しやすくしている．水相もD2EHPA-Zn系で利用したものを回収して可視化実験を行った．有機相には金属-D2EHPA錯体が含まれており，界面活性効果が出る系である．内筒は油とも水とも濡れにくいとされるテフロンコーティングを施しており，ステンレスは油となじみやすい材質である．**Figure 3-7**は内筒がテフロン，およびステンレス時の分散挙動を示し比較している．400 rpmの時はいずれの内筒でも壁に付着する流れが見える．テフロン時はピッチの異なる二種類の有機相が巻き付く挙動が見られるのに対し，ステンレスではピッチの小さな一本のスパイラル上の巻き付きとなった．これは浮力によって上昇する効果よりもステンレスに付着する効果が大きいためであると考えられる．これに対して回転数が上昇すると分散が促進されて，帯状に油滴が集まる様子が観察された．分散流の状態において有機相は渦と渦の吹き出し部に多く存在する．実際の抽出系ではエマルジョンに遷移するかどうかが重要となるが，基本的に内筒は有機相と濡れやすく，かつその条件で分散できる回転数が適していると示唆された．

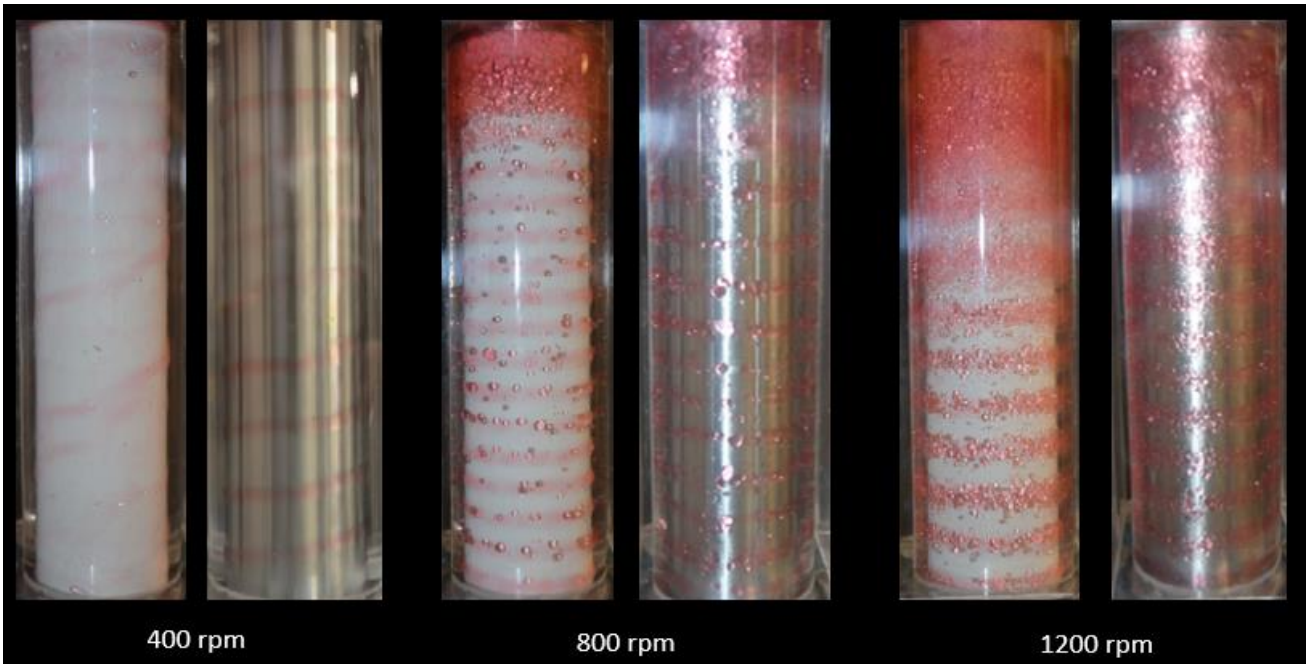


Figure 3-7 小型テーラー抽出器における回転数と内筒物性が分散挙動に及ぼす影響

３．４．流動場解析[41]

先にも触れたように，流れ場の把握が実際の抽出操作時は難しいため，様々な感度解析を行うために油水分散挙動解析を実施した．解析体系とメッシュは ANSYS ICEM CFD 13.0 で作成し，流体解析は ANSYS FLUENT 13.0 を用い，可視化は AVS/Express dev 7.3 以降のバージョンを用いて可視化アプリケーションを自作し可視化した．まずは単相流解析で渦構造を調べるとともに，解析モデルをはじめとした解析設定の妥当性を調べ，超音波計測で可視化結果の検証を行った．そののちに油水分散挙動解析を行った．

３．４．１．単相流解析

３．４．１．１．解析体系，解析条件と可視化環境

解析用に作成した体系の概要を **Figure 3-8** と **Figure3-9** に示す．テーラー・クエット流に関する既往の研究では，数値解析にいて周期境界条件を用いて少数の渦列に絞って解析することで流れの不安定性や渦の構造を議論することが多い．これらとは異なり，本研究における解析の目的は，テーラー渦誘起型遠心抽出器において様々な因子が流れ場に及ぼす定性的な影響を検討することである．抽出器内にはセトリング部，水相同入管，そして解析対象としている小型のテーラー渦誘起型遠心抽出器は下部に設計上スペースが存在するため，これを解析体系作成の際に考慮した．**Figure 3-10** と **Figure 3-11** のように作成しメッシュを施して周期境界条件を用いずに解析を行った．水相単相流解析で流れ場の解析条件を調べたのちに，混相流解析を Volume of Fraction モデルを用いて実施する．そのために解析メッシュは作成が容易なテトラメッシュではなく，ヘキサメッシュを作成した．このときに示すように水相投入管や有機相

排出管のような部分のメッシュがつぶれないようにブロッキングという機能を用いて品質の高いメッシュとなるように工夫している.

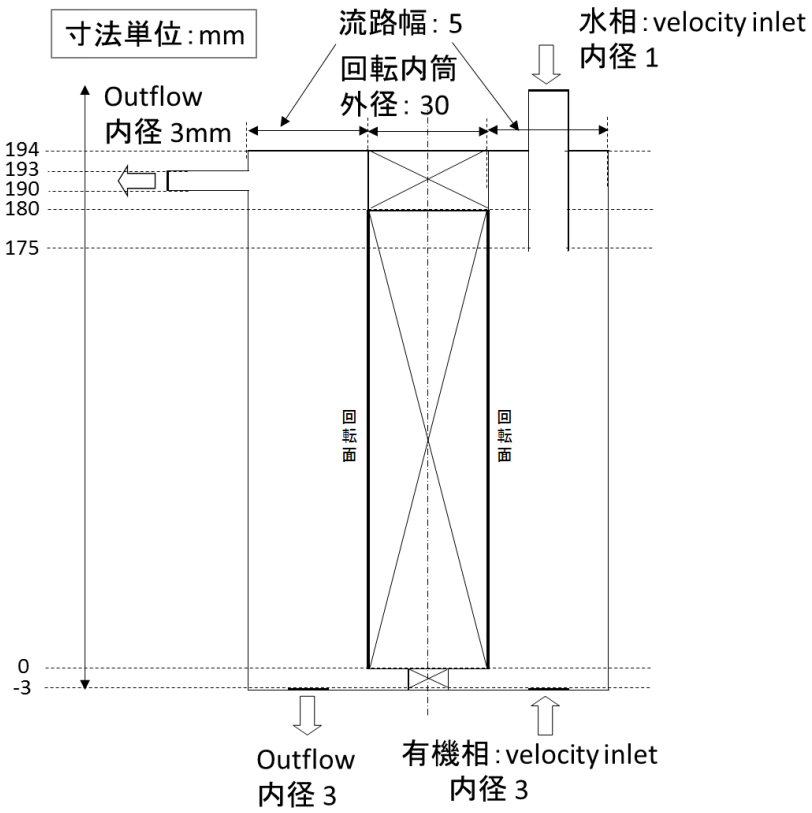


Figure 3-8 解析用の体系（横から）

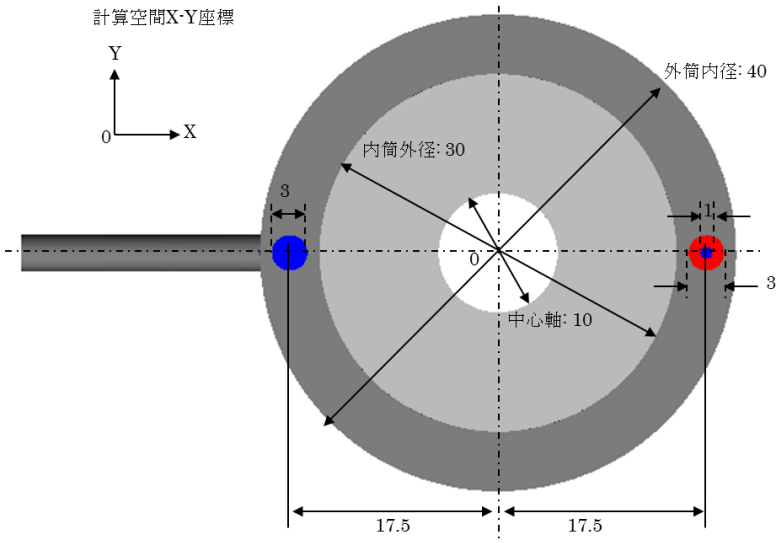


Figure 3-9 解析用の体系（上方から）

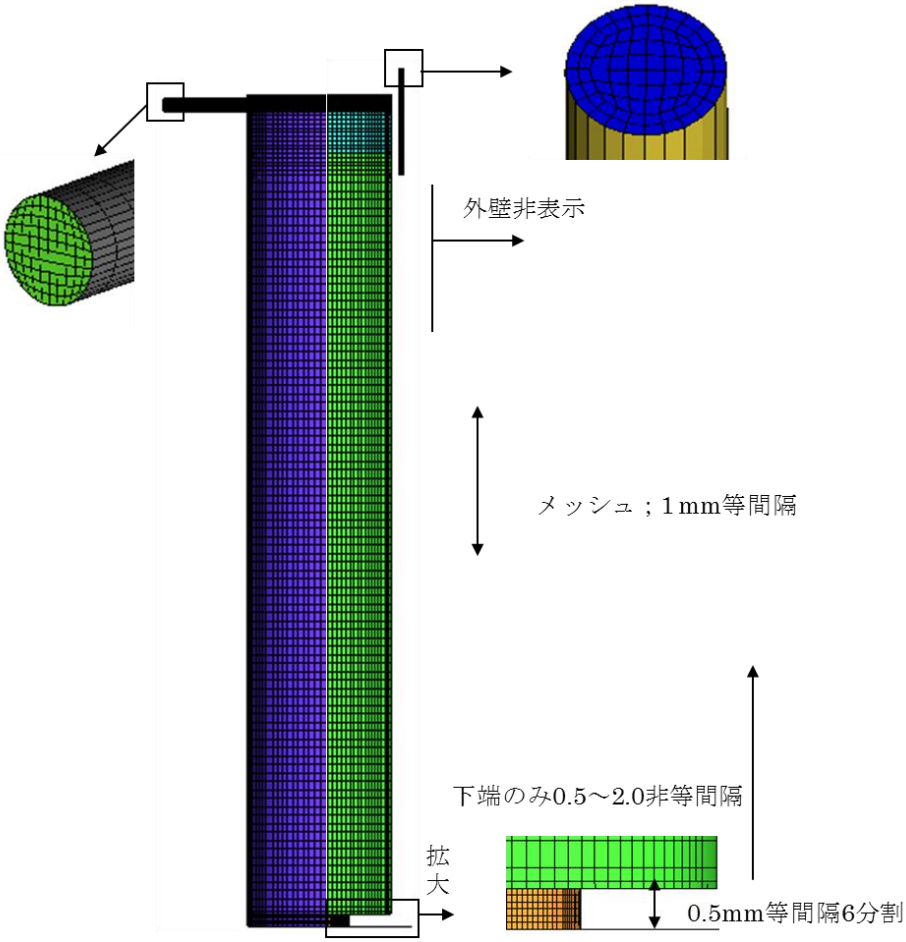


Figure 3-10 水相単相流解析用の解析格子（横手から）

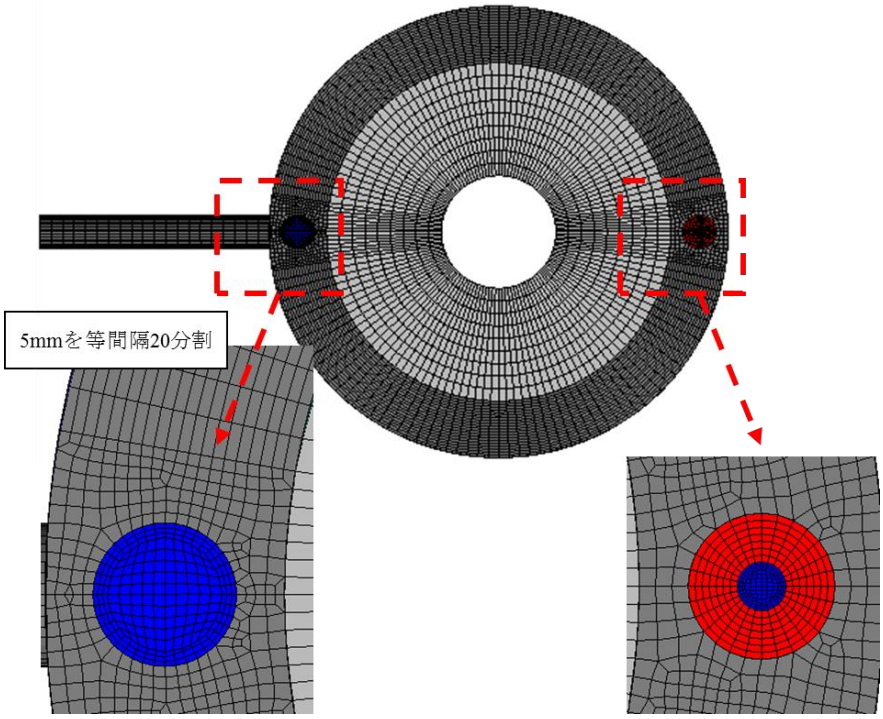


Figure 3-11 水相単相流解析用の解析格子（上方から）

Table 3-2に水相単相流解析の解析条件をまとめた．時間刻み幅は0.001秒と固定し，乱流モデルはk-ε, k-ω, RSMを用いて渦を解像できかつ計算コストの低いモデルの選定を行った．解析体系としては有機相の流入・流出口を作成したが，単相流解析では壁面であると設定した．水相の流入口から水相が流速10 ml/minで供給され，同じ速度で下部から流れでると設定とした．水相の粘度や密度は水の物性値を用いた．また，単相流解析検証のための超音波計測条件は第2章**Table 2-2**にまとめている．

Table 3-2　水相単相流解析の解析条件

Mesh (million)	Time step (s)	Turbulent model	Feed and outlet rates (mL/min)	Rotating speed (rpm)	Density (water) (kg/m^3)	Viscosity (water) (kg/m·s)
75	0.001	k-e, k-ω,RSM	10	800	998.2	0.001383
Solver	Method	Wall function	Unsteady formulation	Gradient option	Velocity formulation	Momentum
Pressure based	SIMPLE	Standard	1st order implicit	Least square cell-based	Absolute	2nd order upwind

３．４．１．２．水相単相流解析と可視化結果

油水分散挙動を解析する際，高回転数時にエマルジョンに遷移するが，エマルジョンではメッシュが細かくても既往の計算では実現が難しい．そこで, 1200 rpm 以下の回転数条件で渦の生成と分散挙動に及ぼす種々の影響を調べた．1200 rpm では，界面活性効果が発現すればエマルジョン化するが運転開始直後は分散流となる．流れ場を把握するために解析結果をどのように可視化するかは解析自体と同様に重要である. このため，様々な可視化アプリケーションを作成し検証した. 長軸方向断面でのベクトル表示，カラー線コンター表示，三次元流線表示並びにカラー面コンター表示によって可視化を実施した. 解析はRNG k-ε モデルと標準壁モデルを用いている．

Figure 3-12 に示すごとく長軸方向の流速分布をベクトルで表現した. 白色の物体は回転内筒を示し，下部の直径が小さくなっているのは，内筒のシャフト部である．ベクトルの様子から，時間の経過とともに渦が固定端である下部から誘起される様子が可視化されている. また，下部では強い渦が誘起されていないことがわかる．**Figure 3-13** および **Figure 3-14** はそれぞれ等高線並びに等高面で表示す．一つの渦は等高線ないしは等高面のセットとして表現されており，渦の大きさが流路幅と同等となることがわかる. 渦は上下端から誘起されて中心部へと向かって成長し，青色と赤色の領域の配置から，渦の回転方向が互い違いの方向となっていることがわかる．これは古典的な理論と合致した結果である．**Figure 3-15** は三次元で流線を示した．渦中の流れがスパイラル状に動いている様子が可視化された．更に, **Figure 3-16** では，三種類の等高面を用いて解析結果を表現した．白色は長軸方向の流速が 0 m/s，青色は上向きに 0.08 m/s 以上の領域，赤色は下向きに 0.08 m/s の領域を表している．このように表示すると渦構造もとらえることができるが，特に上部での水相同入管とセトリング部の効果で流れが乱され，大きな渦構造となってセトリングが促進されていることがわかる．

微小な剪断力の擾乱があると，その付近で渦が生成したと誤認識することがあり，正確に渦の生成を調べるために，速度勾配テンソルの第二不変量を用いる研究が報告されている[42-44]. 速度勾配テンソルを J とすると，速度勾配テンソルの第二不変量は式(3-11)のように表される．この固有値を求める式は式(3-12)のように表され，各パラメータは式(3-13)，式(3-14)のように表される．

$$J=\left[u_{i,j}\right]=\begin{pmatrix}\frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial u}{\partial z}\\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial x}\\ \frac{\partial w}{\partial x} & \frac{\partial w}{\partial x} & \frac{\partial w}{\partial x}\end{pmatrix} \qquad \text{式(3-11)}$$

$$\lambda^3+Q_1\lambda^2-0.5Q_2\lambda-Q_3=0 \qquad \text{式(3-12)}$$

$$Q_1=-tr\left(J\right),\ \ Q_2=tr\left(J^2\right),\ \ Q_3=\det\left(J\right)=tr\left(SSS+3S\Omega\Omega\right)/3 \qquad \text{式(3-13)}$$

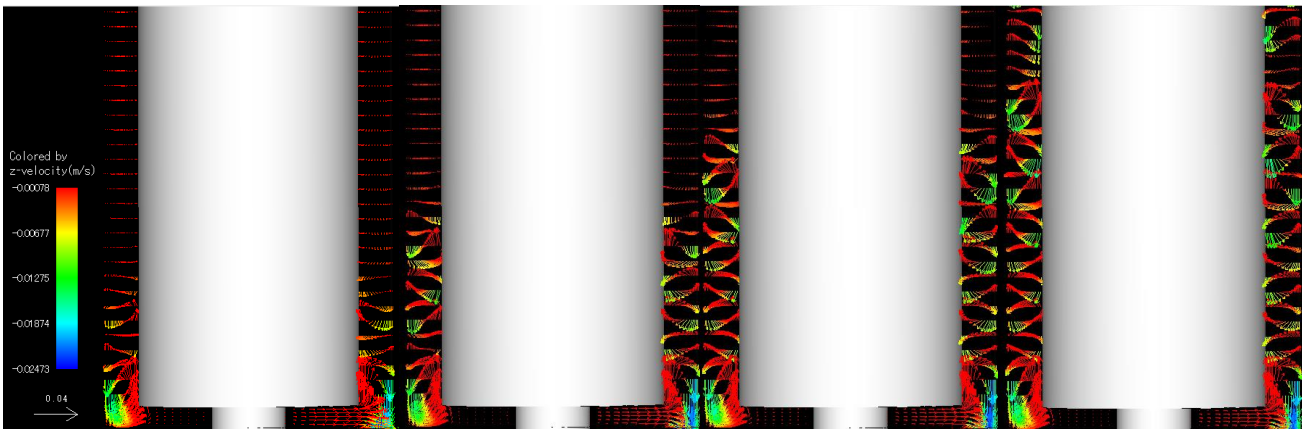
$$\Omega=[Q_{ij}]=[0.5(u_{ij}-u_{ji})],\ \ S=[S_{ij}]=[0.5(u_{ij}+u_{ji})] \qquad \text{式(3-14)}$$

ここで, S が速度ひずみテンソル, Ω が回転テンソル, Q_2 を速度勾配テンソルの第二不変量と呼び, 式(3-13)の Q_2 を表すトレースを書き下すと式(3-15)となり，これを式変形すると結局式(3-16)となる. すなわち, 速度ひずみテンソルと回転テンソルのバランスを表すことがわかる.

$$Q_2=\sum_{i,j=1}^{3}u_{ij}u_{ji}=\frac{1}{4}\sum_{i,j=1}^{3}\left\{\left(u_{ij}+u_{ji}\right)^2-\left(u_{ij}-u_{ji}\right)^2\right\}=\sum_{i,j=1}^{3}\left(S_{ij}^2-\Omega_{ij}^2\right) \qquad \text{式(3-15)}$$

$$Q_2=\left\|S\right\|^2-\left\|\Omega\right\|^2 \qquad \text{式(3-16)}$$

この第二不変量を用いることでせん断応力の効果を省き，渦の判定ができることが示唆される. テーラー・クエット流の渦の判定でも速度勾配テンソルの第二不変量が用いられた例は報告されており，東工大の福島らは DNS で高レイノルズ数時壁面に生成する微細な渦の可視化を速度勾配テンソルの第二不変量を用いた評価がなされている[45]. **Figure 3-17** に速度勾配テンソルの第二不変量を可視化した結果を示す. バンド状の渦構造の中心を可視化することができ，特に抽出器上部において渦の判別が他の可視化例ではわかりにくいが，水相同入管下端に端を発する渦が上部に発生していることが容易に判別できる. 以上，渦の可視化方法を検討してテーラー渦の単相流におけるシミュレーションが達成された. 次節に示すが，超音波計測で得られる実験データと比較をするときにはカラー面コンターが適しており，渦の構造を調査するには速度テンソルの第二不変量，等数値面で可視化するのが良いと結論する.



2s 3s 4s 5s

Figure 3-12 長軸方向の断面における速度ベクトルの表示

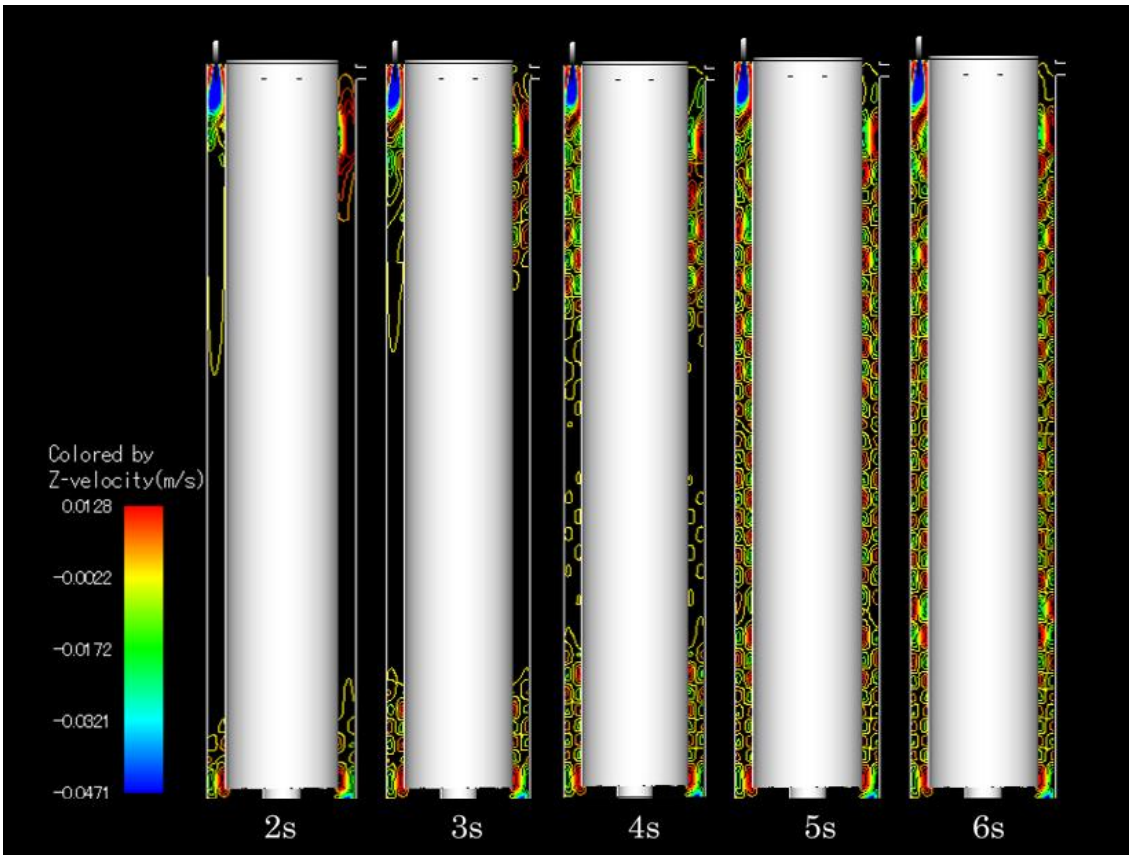


Figure 3-13 長軸方向の断面でのカラー線コンターの表示

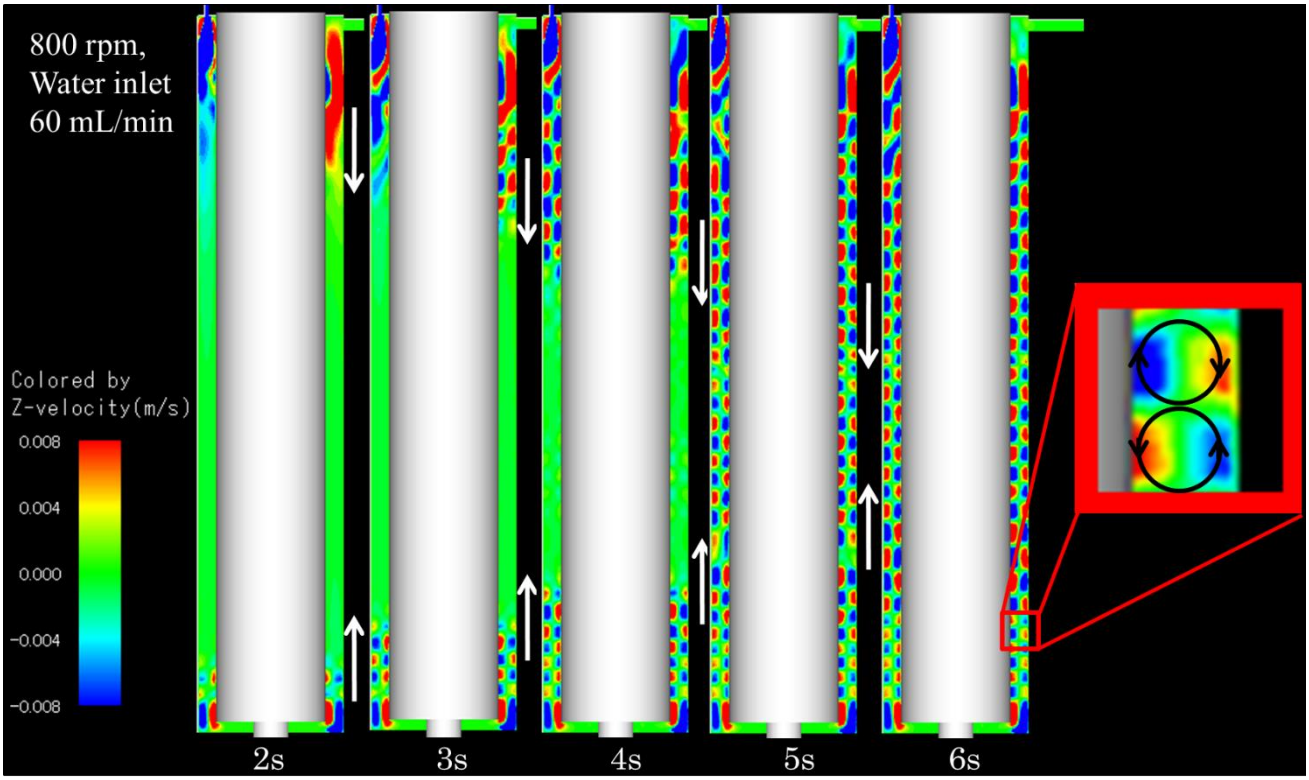


Figure 3-14 長軸方向の断面でのカラー面コンターを表示

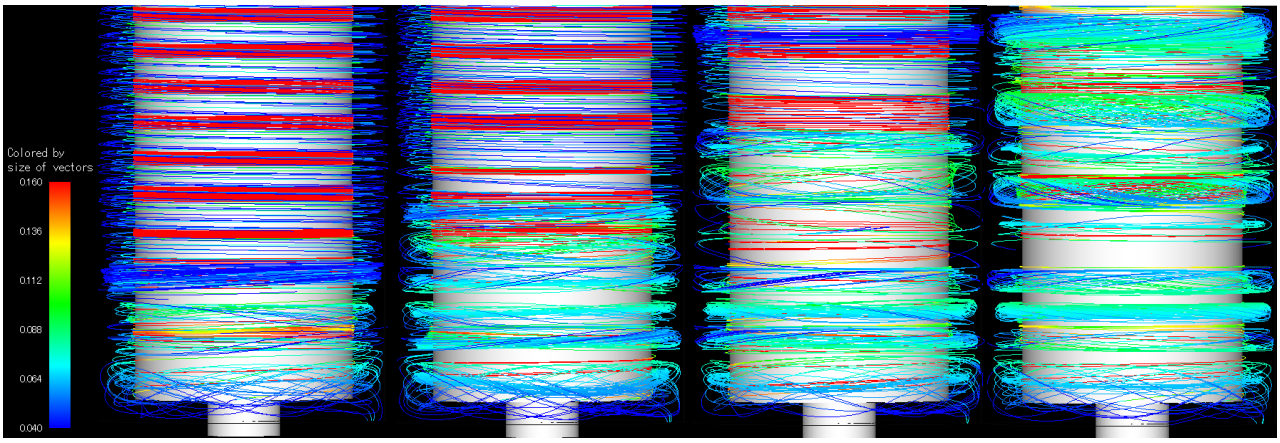


Figure 3-15 流線による三次元流動可視化

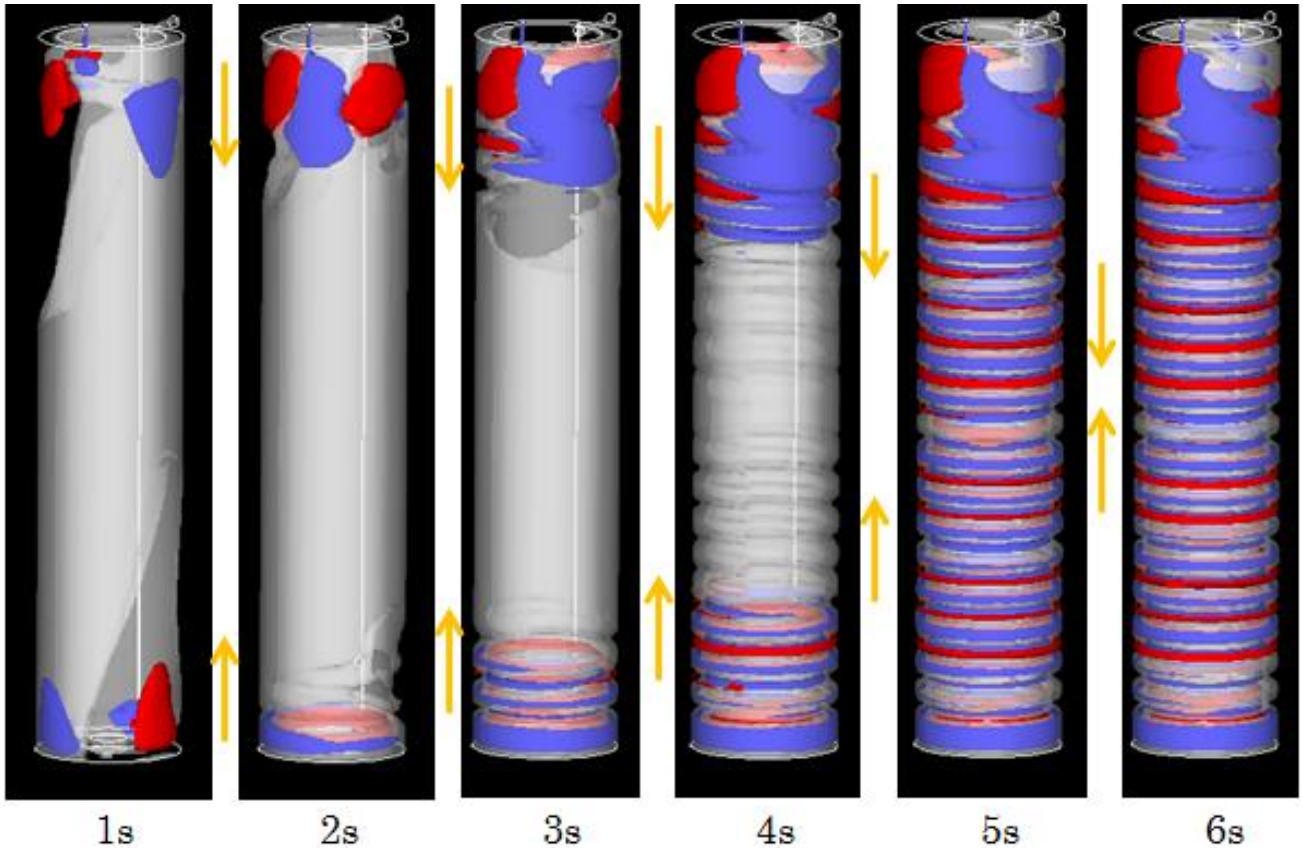


Figure 3-16 3 つの等値面(0.08 m/s, 0 m/s, -0.08 m/s)による渦生成過程の可視化

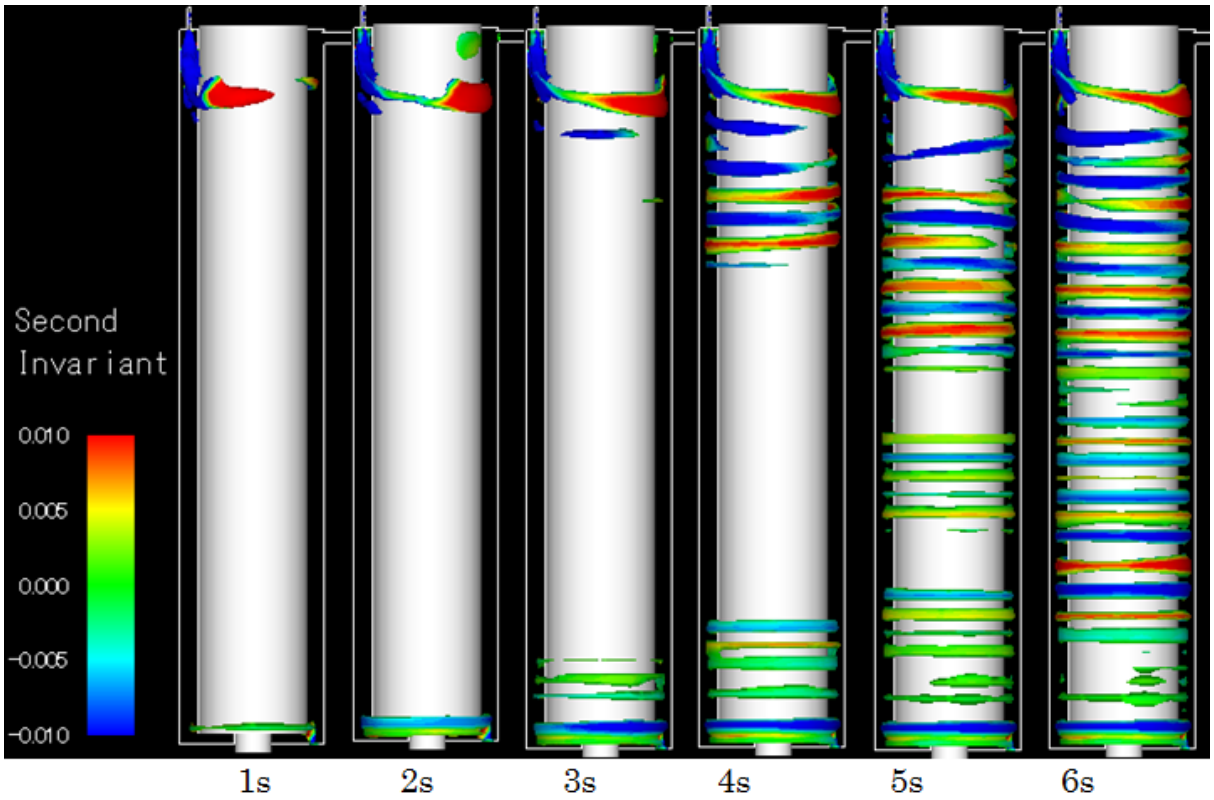


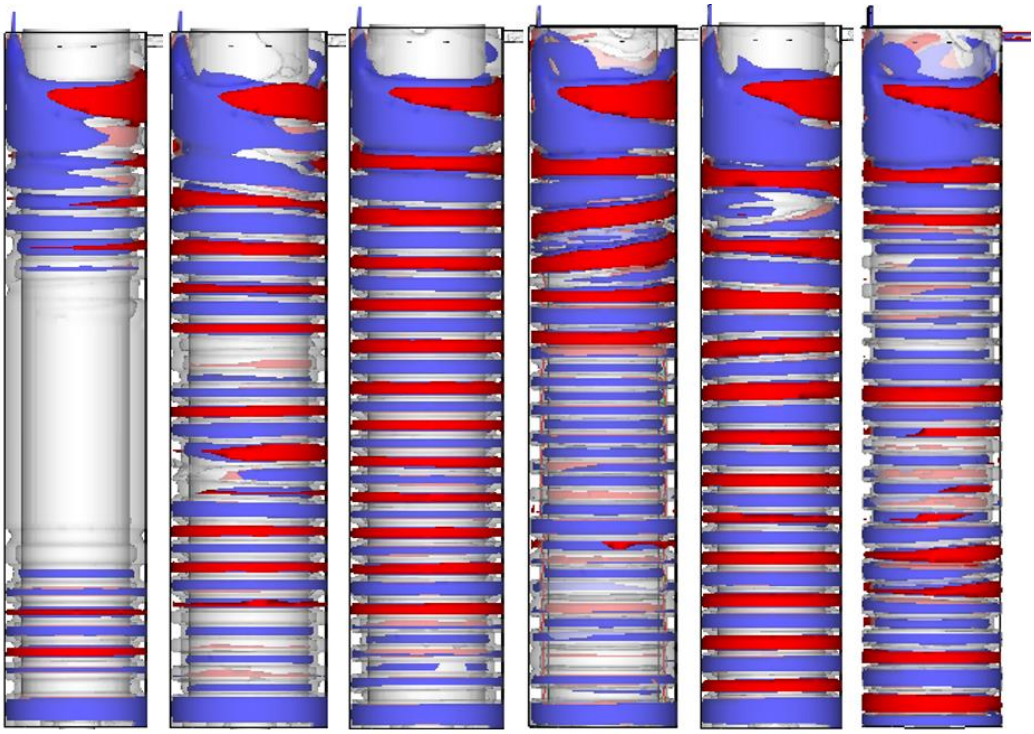
Figure 3-17　速度テンソルの第二不変量の表示

３．４．１．３．単相流のテーラー・クエット流における，計算設定の検証

スーパーコンピュータが広く普及した現在でも，ナビエ･ストークス方程式を厳密に解いて解析することはできない．これは，乱流運動を構成する微小スケールの渦運動を解象するのに十分な格子点数を確保できないためである．そのため，一般的には乱流モデルを導入することで現在の計算機の能力で対処できるように工夫がなされる．また，壁近傍では乱流モデルの適用が種々の理由からできない．一方で境界層付近のメッシュを十分細かくきればより正確に解けると考えられるが，メッシュが増えると計算コストが増大する．そこで，壁関数を利用している．先の節では，RNG k-ε モデルでの解析結果を可視化したが，ANSYS FLUENT では様々な乱流モデルや壁関数が用意されている．具体的に乱流モデルとオプションがテーラー・クエット流の解析に及ぼす影響を本節では調査する．**Table 3-3** に解析ケースの概要と渦を解像できたかを示す．乱流モデルとしては，基本的に乱流モデルは k-ε, k-ω, RSM 法，壁関数としては標準壁関数，非平衡壁関数，そして拡張壁関数で解析を行った．ANSYS では更に発展的な Large Eddy Simulation モデルなど多数の乱流モデルとオプションが用意されているが，本解析の目的は感度解析である．従って，乱流モデルと壁関数は渦を再現できればよく，それ以上の高度なモデルは用いていない．**Figure 3-18** に水相単相流解析に及ぼす計算設定の影響を示す(図中の番号は **Table 3-3** に対応)．標準 k-ε モデルでは，いずれの壁関数でも渦を十分に解像することはできなかった．RNG k-ε モデルは標準 k-ε モデルで粘性散逸を過剰に見積もられる問題が改善され，剥離や渦を正確に扱えるモデルであるが，この場合は非平衡壁関数時以外は渦を解像した．また，更に RNG k-ε モデルでの問題点を改善させた Realized k-ε モデルでも同様に非平衡壁関数時以外は渦を解像した．k-ω モデルは渦度の輸送方程式を解くために旋回流に適した乱流モデルであるが，このときは先の k-ε モデルと異なって，抽出器の上部でヘリカル状の渦が解像された．このような流れは他の計算設定では見られないことに加え，流動場観察でもヘリカル状の流れは確認できなかったために，現実に即さない流れが解析されたと結論付けられる．渦粘性モデルを用いる必要がないレイノルズ応力モデル(RSM)では，良好に渦を解像した．しかしながら RSM モデルは 7 個のレイノルズ応力の輸送方程式を解く必要があるために解析コストが高く，またメッシュ数が多い体系であることも相まって時間ステップごとに出力するデータが重くなりストーレージを圧迫するという問題点がある．**Table 3-4** の case①～⑭は SIMPLE 法という計算スキームでナビエ・ストークス方程式を解いているが，これは一般的な方法だがメッシュが細かい体系において，メッシュサイズが小さければそれに応じて時間刻み幅も小さくしなければならない．この指標をクーラン数というが，非定常解析では少しでタイムステップあたりの解析時間を長く取れる方が解析時間を稼ぐことができる．このような場合に PISO 法であれば時間刻み幅を大きく取れるために case⑮では PISO 法で解析した．その場合，先の SIMPLE 法の時と同じ緩和係数を用いると運動量が発散した．そこで，緩和係数を緩和係数を小さくすると良好に収束し，かつ時間刻み幅を広くとることができた．よって，混相流計算では RNG k-ε モデル，標準壁関数，PISO で緩和係数を大きめにとって解析すればよいと結論付ける．

Table 3-3 水相単相流解析ケースの概要と渦の解像に及ぼす解析設定の影響

Case	Method	Model	Option	Wall Function	Δt	Vortices
1	SIMPLE	k-ε	Standard	Standard	0.001	×
2				Non-Equ	0.001	×
3				Enhanced wall treatment	0.001	△
4			RNG	Standard	0.1	○
5				Standard	0.01	○
6				Non-Equ	0.01	×
7				Enhanced wall treatment	0.01	○
8			Realized	Standard	0.01	○
9				Non-equ	0.01	×
10				Enhanced wall treatment	0.01	○
11		k-ω	Standard	Shear Stress Correction	0.01	○’
12			SST	none	0.01	○’
13		RSM	Liner Pressure Strain	Standard	0.01	○
14			Stress Omega, Low Reynolds	Shear Flow Corrections	0.01	○
15	PISO		Stress Omega, Low Reynolds	Shear Flow Corrections	0.01	○



①（8 秒）　⑤（8 秒）　⑧（8 秒）　⑪（8 秒）　⑬（8 秒）　⑮（7 秒）

Figure 3-15 水相単相流解析に及ぼす計算設定の影響

３．４．１．４．超音波計測による単相流計測結果の V&V

前節で解析に及ぼす各種パラメータの影響や最適な設定を探査した．その結果を何らかの計測手法によって妥当性を確認することが重要で，近年この Validation and Verification (V&V)の重要性が認識されつつある．本博士論文研究では超音波計測の結果と比較することで解析結果の妥当性を評価する．UVP 法による計測のセットアップは東工大原子炉研木倉研究室の支援を受けている．計測条件とセットアップに関しては第 2 章で述べている．U VP 計測用のトランスデューサは流路の下部に設置して下から上に向かって超音波を発振し，周波数が変化した反射波をトランスデューサで受信して長軸方向の流速分布が計算される．**Figure 3-19** に，水相単相流時解析結果(PISO, RSM, 1200 rpm, 軸流 20 ml/min)との UVP 計測結果を示す．左側が解析結果で，右側が装置内長軸方向の流速速度分布で，両者ともカラーコンターで表示した．青色が上向き，赤色が下向きの流速を示している．点線に領域を比較すると，解析結果と計測結果は良好に一致していることが分かる．また，超音波計測結果のストライプは渦構造が時間的に変化せず定位置に存在することを示している．即ち，3.2.2．節で論じたように，本通出器内の流れが Turbulent Vortices に分類されることを計測によって確認が取れたことになる．計測結果において下端から 20 mm 程度は解析結果と計測結果が一致していないが，これはトランスデューサのヘッドの近接音場(Near Field)は音圧が一定でなく原理的に計測ができないためである．この近接音場の距離は以下の式(3-17)のように定義される[46]

$$N = \frac{D^2 f_0}{4c} \qquad \text{式(3-17)}$$

ここで N は近接音場距離[m], D はトランスデューサの端子直径[m], f_0 は音波の基本波長[Hz], c は音速[m/s]である．いま, D は 4 mm, f_0 は 8 MHz, そして c は 1481 m/s とすると, N は 21.6 mm と計算される．計測結果を見るとこの理論値とほぼ同等の距離までは速度が計測されていないとがわかる．一方，解析ではこのような近接音場でも渦が解析されている．以上から，本研究における計算設定(メッシュ，乱流モデル，壁関数など)によりテーラー渦の構造をとらえることができることがわかった．

水相単相流において回転数を 100 rpm～1400 rpm まで変化させたときの長軸方向流速分布を **Figure 3-20** に示す．回転数が高まるとともに，カラーコンターの色のコントラストは強くなり，誘起される渦の回転速度が高まることがわかる．1400 rpm 以上では渦構造は大きく変化しないが，ストライプが上方に移動する周期的な変動を伴う流動場が計測された．これは，トレーサー粒子が上方に移動するだけで渦構造は変化していないと考えられる．また，回転数を変えても渦の個数はほとんど変化していないことから，どんなにアスペクト比が大きい流路でも固定端の影響は残ると考えられるが，本抽出器体系においては渦のモード分岐に関してはほとんど無視しうることが超音波計測によって直接確かめられた．

次に，油水混相流での超音波計測結果を **Figure 3-21** に示す．回転数が低い場合には，渦が油滴を保持する力が弱いことに加えて微粒化が不十分であり液滴の平均径が大きく浮力の効果が強くなる．そのため大部分の液滴は渦にとらえられずに渦と渦の間をたどって上昇する．いま，油水混相流れの UVP 計測では有機相は超音波を反射するトレーサー粒子としての役割を持つ．そのため，上昇するような流れが観察される（グループ A）．即ち，油水混相系での UVP 計測では連続相の流れを反映せずに分散相(有機相)の動きを計測していることになる．回転数が 1000 rpm では，渦の回転速度が 800 rpm よりも増して微粒

化が進む．すると，有機相の多くが連続相の水相に追従するようになり有機相が上昇する速度は低下(有機相の装置内滞留時間が増加)する．連続相の渦は定位置に存在するため，UVP 計測の結果としては渦が定常位置にいることを反映する流速分布となる(グループ B)．更に回転数の高い 1200 rpm では，流動状態がエマルジョンに遷移する．抽出器内の D2EHPA-Zn 錯体の濃度は上部の方が下部よりも高く，界面活性効果は上部で大きくなる．界面張力が低下すると分散性が向上し，更に物質輸送が促進される．それに伴って錯体濃度が増加し，更に界面活性効果が発現する．この一連のプロセスによってエマルジョンは上部から下部に向かって誘起される．よって UVP でも下降する速度分布が得られる(グループ C)．全面がエマルジョンになると超音波が急速に減衰して計測ができなくなる．

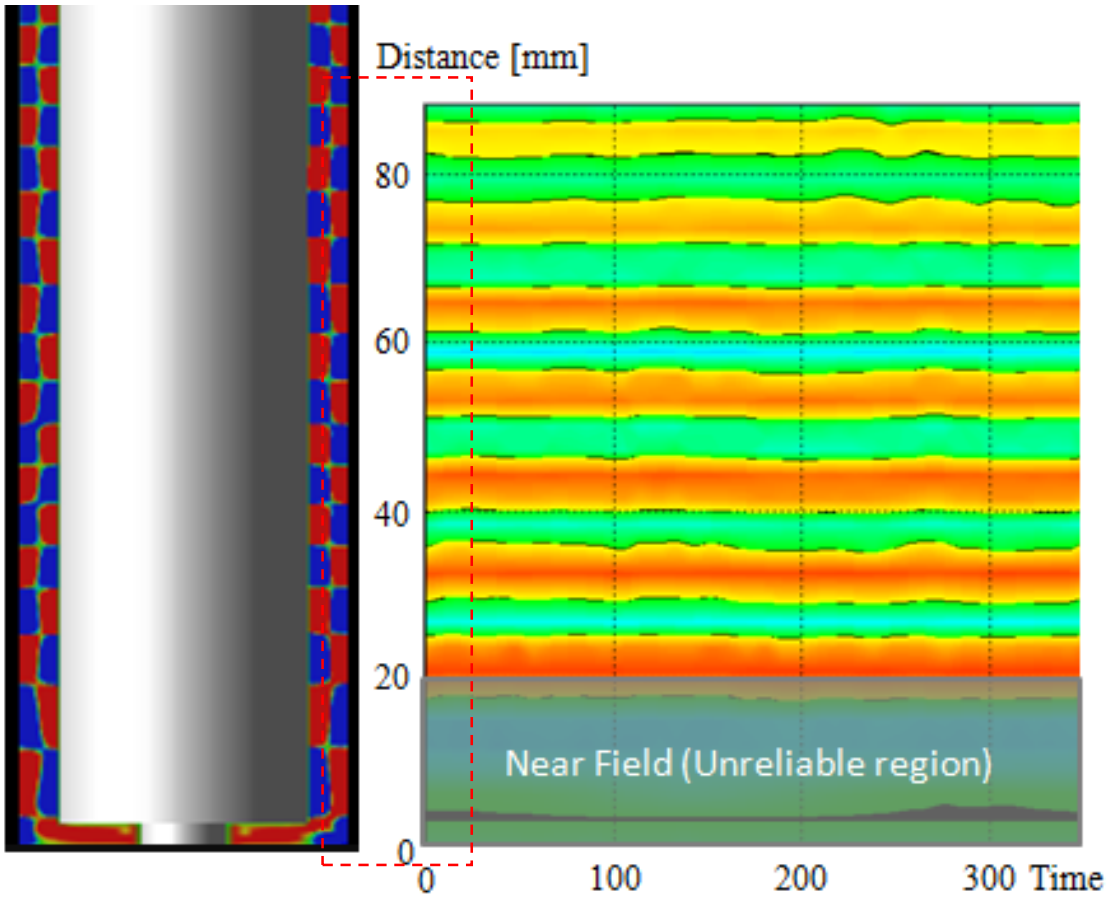


Figure 3-19　水相単相流動場解析結果(左)とUVP計測による長軸方向流速分布計測結果(右)との比較[41]

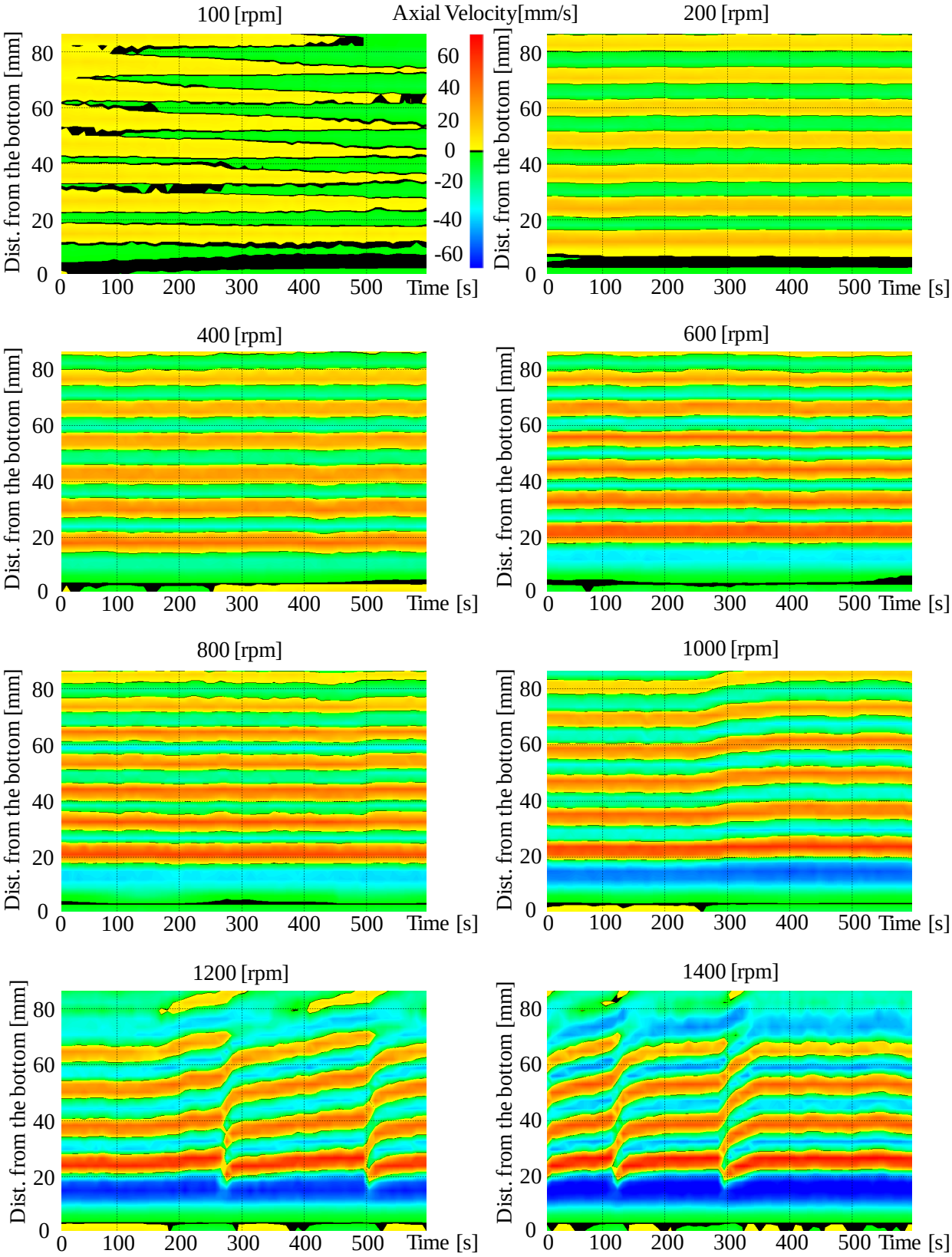


Figure 3-20　UVP計測による長軸方向流速分布計測結果 [41]

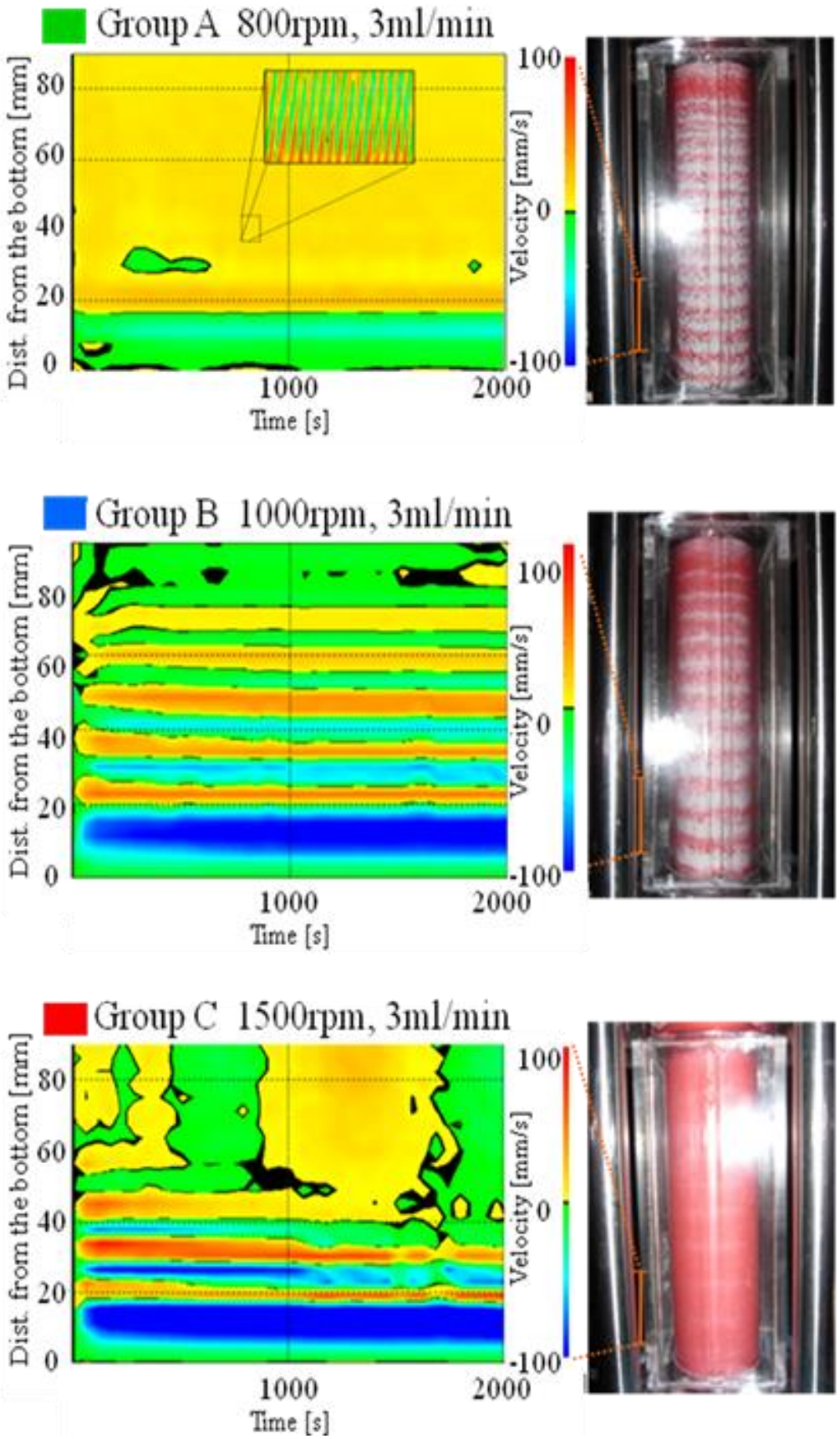


Figure 3-21　油水混相流における長軸方向速度分布計測結果と分散挙動 [41]

３．４．２．油水二相流解析

本節では先節の水相単相流解析と超音波計測での知見を踏まえて，抽出器内の分散挙動に及ぼす諸因子の影響を調べるために，油水界面を追跡可能な Volume of Fluid モデルを用いた油水混相流解析を実施している．実際の抽出実験では粘性，界面張力といった物性値を一つだけ変更することは不可能だが，数値解析でははは可能である．即ち，あくまで仮想的な解析を行っていることになる．本節では油水分散挙動解析によって内筒回転数，界面張力，有機相の動粘度が分散流動に及ぼす定性的な影響を明らかにした．また，既往の研究では，遠心抽出器や撹拌槽内の油水混相分散挙動は，両相をホールドアップや液滴系の相関式を用いて均質化して解析することが多くなされているが，本研究では抽出器体系をそのまま再現して油水分散解析を実施していること自体にも新規性がある．

３．４．２．１　**Volume of Fluid** モデル

油水混相流解析で用いた Volume of Fluid(VOF)モデルに関して概説する．VOF モデルとは，混ざり合わない複数の相の体積割合の輸送方程式を解くことで界面挙動を追跡する計算手法である．この手法では気-液，液-液であっても明確な界面が存在すれば解析可能であり，何相存在しても適用可能である．オイラー型アプローチを取る 1 流体モデルであり，混相流ではあるが流速，圧力はそれぞれ 1 個しか存在せず，体積分率分布によって両相の物性値を重みづけして表現する．混相流解析における第二相を粒子として界面での摩擦や表面張力による変形を考慮する計算手法も存在するが，VOF モデルではそのような界面現象を取り扱うことができない．ゆえに，VOF で界面変形を取り扱うには，原理的にメッシュを細かくするしかない．しかし，第二相を粒子として扱う場合は多数の粒子が必要で解析が重くなる．一方で VOF 法では 1 流体モデルであるため運動量保存式，質量保存式，体積分率保存式が 1 つずつでよく，計算が比較的早い．また，界面張力や内筒との接触角また付着液滴の運動量化や界面法線ベクトルの補正を考慮しながら解析できることに特徴がある．ただし，メッシュは界面を再現するのに十分な細かさが必要で，これに起因する解析コストの増大は考慮しなければならない．VOF モデルでは，単相流の時と同じ乱流モデルを用いて体積分率の輸送方程式を解き，界面張力は運動量保存式の外力項として与えられる．式(3-18)に VOF モデルに特徴的な体積分率 α の輸送方程式を示す．

$$\frac{1}{\rho}\left[\frac{\partial}{\partial_t}\left(\alpha_q\rho_q\right)+\nabla\cdot\left(\alpha_q\rho_q\bar{v}_q\right)=S_{\alpha_q}+\sum_{p=1}^{n}\left(\dot{m}_{pq}-\dot{m}_{qp}\right)\right] \qquad \text{式(3-18)}$$

ここで，解析体系中に混ざり合わない p 相と q 相の二相が存在し，q 相の体積割合を α_q とすると各セルにおいて α_q を用いて式(3-19)のように定義する．

$$\begin{cases} \alpha_q = 0\text{；そのセルは p 相のみ} \\ \alpha_q = 1\text{；そのセルは q 相のみ} \\ 0<\alpha_q<1\text{；そのセルには p 相と q 相の界面が存在する} \qquad \text{ただし，}\alpha_q+\alpha_q=1 \end{cases} \qquad \text{式(3-19)}$$

即ち，運動量やその他の輸送方程式と共に体積割合 α_q を解くことによって，各相の分布状態が解析される．また，各セルでの物性値は体積割合の重みづけで表現する．たとえば密度 ρ であれば式(3-20)のように表される．

$$\rho = \alpha_p \rho_q + (1-\alpha_q)\alpha_p \qquad \text{式(3-20)}$$

界面張力は曲率の式から式(3-21)のように考慮され，さらに壁面付近の液滴の界面法線は式(3-22)を満たすように接触角で修正される．任意の解析体系中の壁の接触角は FLUENT ではユーザーが与えることができる．本論文における混相流解析では回転内筒の接触角を 30°～120°で与えることで，テフロン，エポキシ樹脂，ステンレスなどのような濡れ性の変化を数値解析上で解析している．

$$p_p + p_q = \sigma\left(\frac{1}{R_p} + \frac{1}{R_q}\right) \qquad \text{式(3-21)}$$

$$\hat{n} = \hat{n}_w \cos\theta_w + \hat{t}_w \cos\theta_w \qquad \text{式(3-22)}$$

p_p，p_q は各相の圧力，σ は界面張力, R_p, R_q は各相の曲率半径である．$\hat{n}$ は修正後の界面法線ベクトル，$\hat{n}_w$ は壁面での界面の法線ベクトル，$\hat{t}_w$ は壁面での界面の接線ベクトル，θ_w は接触角である．体積分率の分布を解析するが，このとき一つのセルに注目するとどの相に属するか，分散相なのか，連続相なのかが判別できない．しかし，隣接したセルの体積分率情報から界面を再構築することで，可視化し他後から判別できる．FLUENT では種々の界面再構築手法が実装されているが，本研究では，一旦各セルに格納されている解析値をヘキサメッシュのノードに割り振り，AVS/Express 用のファイルに変換する．これを AVS/Express で等値面表示した．界面再構築は, Marching Cubes 法に基づいている[47]．即ち，ある界面を張りたいセルに対してその周囲のセルの体積割合 α の情報を用いて界面を再構築している．より美しく解析結果を表現するために，界面に流速のカラーコンターを施したり，固定した角度から光を投影し生じる影も界面に重ねている．

３．４．２．２．解析体系と解析条件

VOF モデルを用いた混相流解析を実施するために，単相流解析よりも詳細なメッシュを ANSYS ICEM CFD で作成した．**Figure 3-22** に混相流解析用のヘキサメッシュの概要を示す．先の節にも述べたように，抽出器体系の内部構造も作成し，良質なヘキサメッシュを作成した．

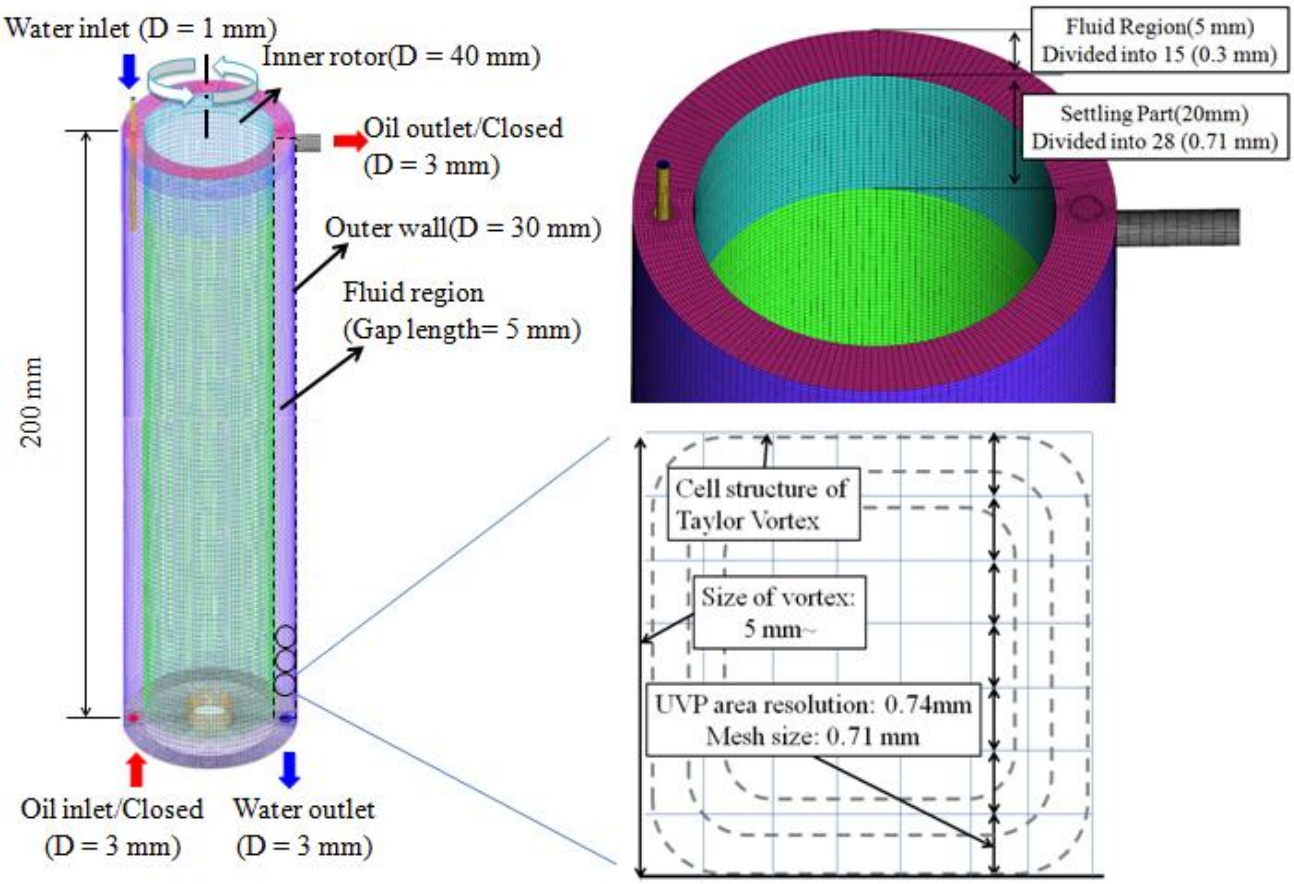


Figure 3-22 混相流解析用のヘキサメッシュの概要[40]

３．４．２．３．テーラー渦誘起型遠心抽出器内の油水分散流動流解析に及ぼすメッシュ粗さの影響

VOF 解析結果は解析後に体積分率の分布から界面を再構築する必要がある．そのために解析メッシュが荒いと，液滴の分散状態によっては界面が消失し，現実に即さない分散挙動結果を解析してしまう恐れがある．そのため，メッシュ粗さの影響を調査し，**Figure 3-23** に示す．**Figure 3-23** の左の図は初期状態の有機相を示している．白色の円柱は内筒であり，可視化する際に追記している．下部有機相導入部から有機相が抽出器内に導入されて上昇し，有機相ホールドアップが安定するまで解析すると，計算が重く現実的ではないため，初期条件は，有機相を抽出器上部と隅に与えた．**Figure 3-23** の右の二つの図は解析体系を 75 万メッシュ並びに 300 万メッシュで分割した際の分散挙動解析の可視化例である．同じ解析条件で解析しても，メッシュ数が足りないと液滴が消失してしまうことが見て取れる．よって，以後の解析では 300 万メッシュで解析を実施している．なお，感度解析時の物性値は，その物性値のみを変更させることで実施している．実験では一つの物性値のみを変化させることはできないが，解析ならば可能である．VOF に基づく混相流解析の感度解析によってテーラー渦誘起型遠心抽出器内での効果的な油水分散にとって重要な因子を調査し，次章の抽出実験に知見を活かす．なお，本解析では界面での物質輸送は考慮せず，従って抽出率を直接予測するような解析は実施できない．

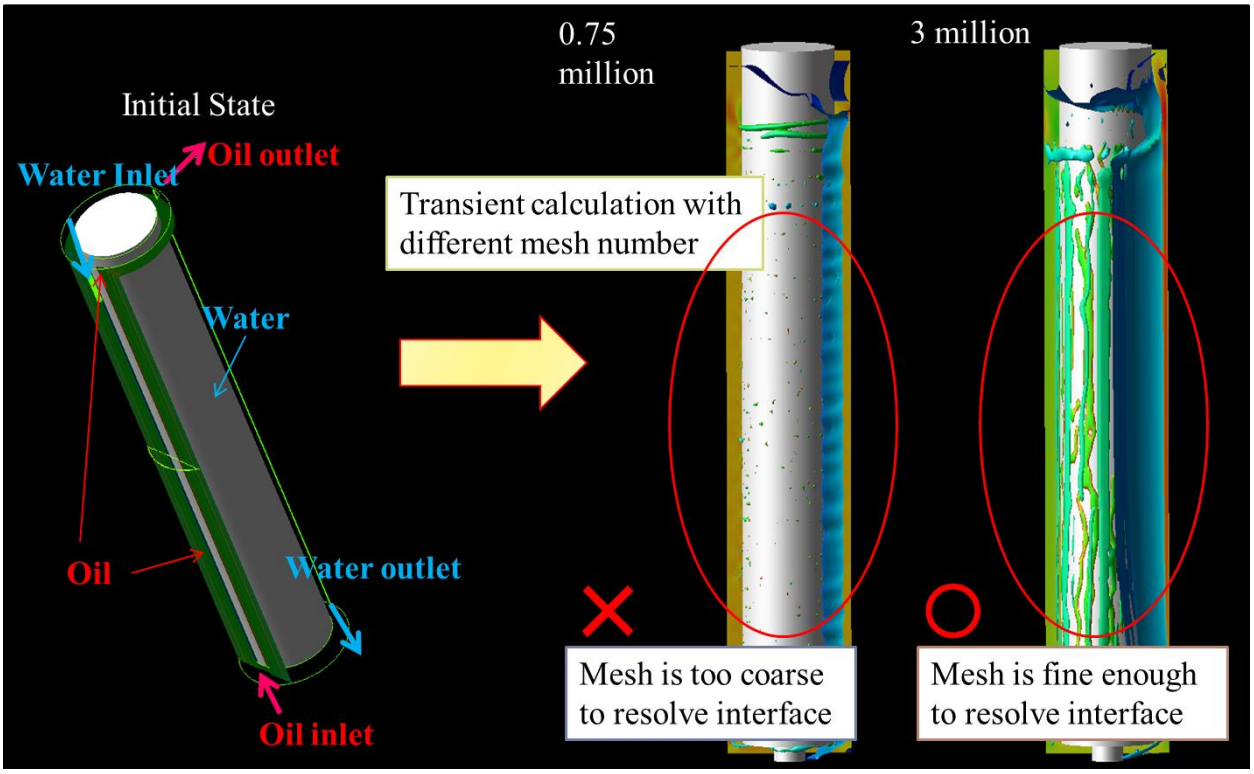


Figure 3-23 メッシュ粗さが VOF モデルでの混相流解析結果に及ぼす影響

Figure 3-24 に 300 万メッシュで解析した油水分散挙動解析結果を示す．次節で示すが，ドデカンと水の界面張力は，25℃における物性値を用いると分散が不十分で現実的な分散挙動を示さなかった．D2EHPA は金属錯体を形成すると界面活性効果が発現して界面張力が錯体量に応じて大幅に低下することが報告されている．解析結果では，まず有初期に流動場内の隅に与えた有機相が液柱状に分離する挙動が可視化された．次に分離した液柱に長軸方向の振動が発生し，かつ上下端からテーラー渦が生成して順次内筒から引き離されていった．最終的には，テーラー渦の構造にのって有機相が分散される挙動がシミュレートされた．また，上部の有機相は回転しないセトリング部で撹拌が抑制されており，静かな油水界面の形成が確認できる．これらの挙動は観察結果とも定性的に一致しており，油水混相流解析によってテーラー渦誘起型遠心抽出内の油水分散挙動の解析に成功したことになる．テーラー渦誘起型遠心抽出器内のテーラー渦構造にのった有機相の分散挙動を VOF 法で解析し，可視化を行ったのは本研究が初めてである．以上，現実的な解析ができることが示されたため，次節からは様々な液性や運転パラメータを変更した際の定性的な分散挙動に及ぼす影響を調べた．

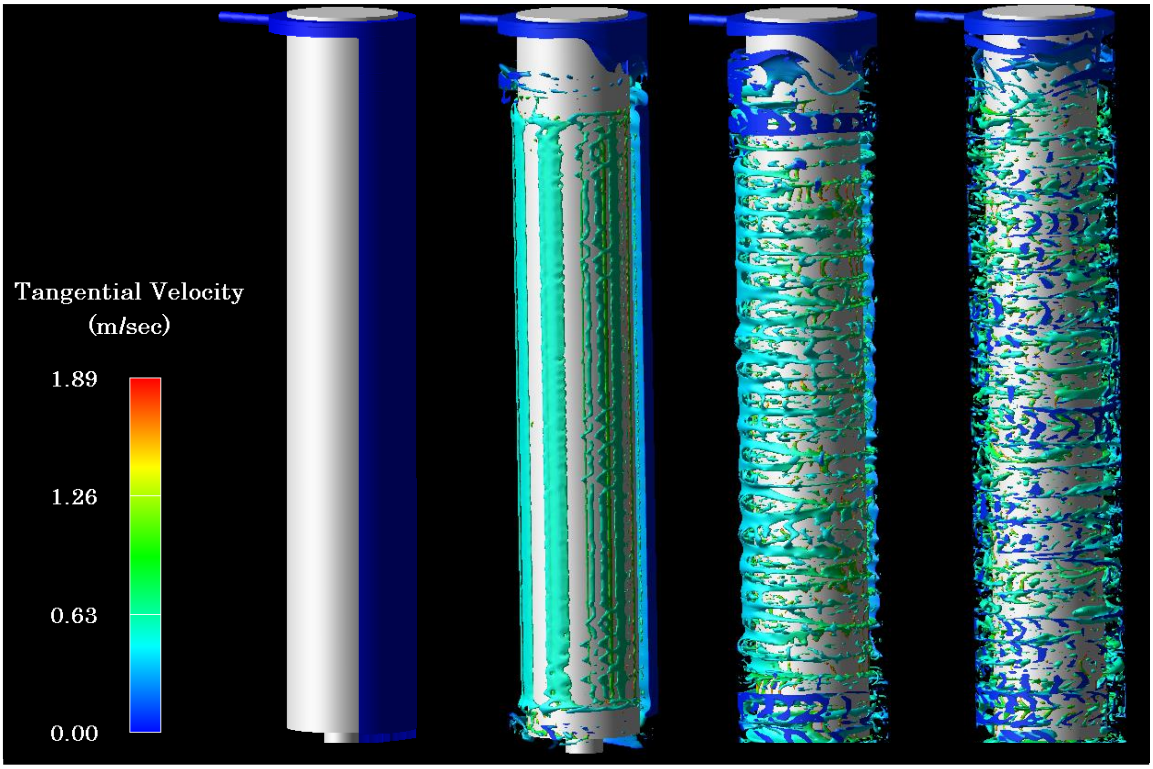


Figure 3-24 典型的な VOF モデルに基づく解析結果　(a)初期, (b) 0.3 秒後, (c) 0.6 秒後, (d)1 秒後

３．４．２．４．テーラー渦誘起型遠心抽出器内の油水分散挙動に及ぼす内筒回転数の影響

テーラー渦誘起型遠心抽出器内の油水分散挙動に及ぼす回転数の影響を **Figure3-25** に示す．ただし界面張力はドデカンと水の物性値である 25 mN/m を用いており，界面活性効果を考慮していないために実際よりも分散性が悪いが，定性的な比較が可能である．回転数が低い 200 rpm の場合には臨界テーラー数をよりも大きいテーラー数の流れにつきテーラー渦が誘起される回転数ではあるものの，液滴に分裂せず，液柱全体が回転する挙動が見られた．即ち，テーラー渦強度が弱すぎて界面に十分な剪断力を与えることができていないことが示唆される．内筒回転数を増加すると徐々に内筒によって引きずられた有機相がテーラー渦構造によって周方向に伸遠される挙動を示し, 400 rpm から 1000 rpm に回転数が増加するのに従って周方向の有機相の帯の本数が増える傾向が見られた．更に回転数を高めるとよりテーラー渦構造に伴う筋状の分散が見られた．しかし **Figure 3-24** のような細かい液滴が発生する油水分散挙動は見られていない．そこで，次節で油水分散挙動に及ぼす界面張力の効果と粘性の効果を調べた．

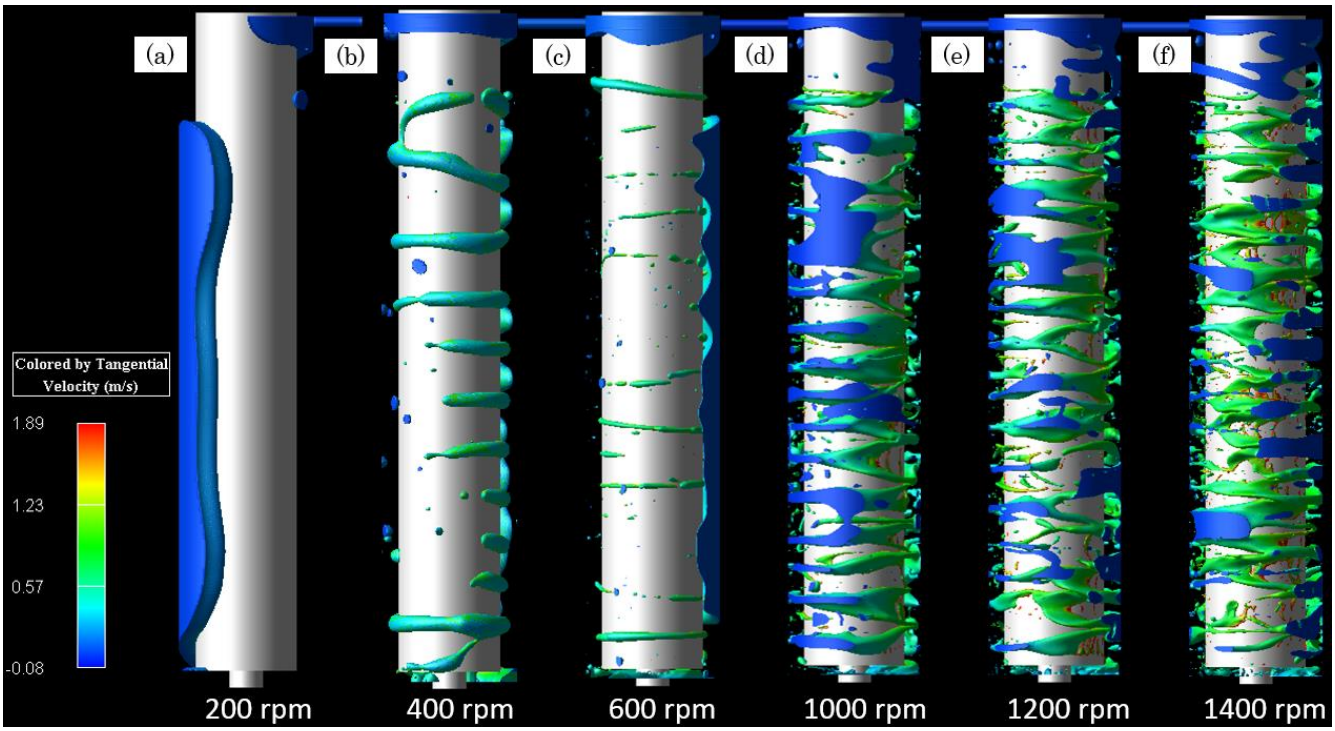


Figure 3-25 テーラー渦誘起型遠心抽出器内の油水分散挙動に及ぼす回転数の影響

３．４．２．５．テーラー渦誘起型遠心抽出器内の油水分散挙動に及ぼす界面張力の影響

テーラー渦誘起型遠心抽出器内の油水分散挙動に及ぼす界面張力の影響を **Figure3-26** に示す．実際のドデカンと水の界面張力は 25℃において 25 mN/m であるが，これに対して 5～20 mN/m まで界面張力のみを変化させて油水分散挙動を解析した．その結果，界面張力を低下させるほど効果的な有機相の微粒化が見られ，かつ現実の油水分散挙動に近い液滴を伴う分散流動になる明らかとなった．この結果は，界面張力がテーラー渦誘起型遠心抽出器において重要であることを示しており，前節の結果とも合わせると回転数を上げるよりも界面張力を低下させるような工夫をした方が分散性の向上につながることを示唆している．よって第 4 章では界面活性剤を抽出系に投入した場合の抽出性能に関して議論している．

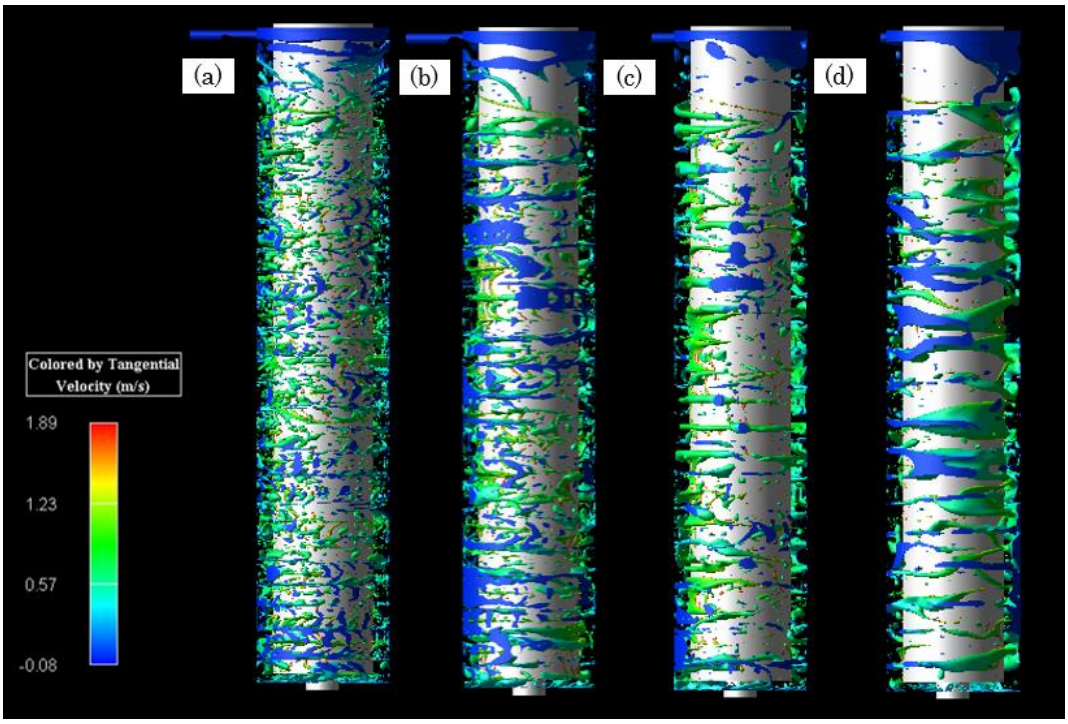


Figure 3-26　テーラー渦誘起型遠心抽出器内の油水分散挙動に及ぼす界面張力の影響
((a)5 mN/m, (b)10 mN/m, (c)15 mN/m, (d) 20mN/m)

３．４．２．６．テーラー渦誘起型遠心抽出器内の油水分散挙動に及ぼす粘性の影響

有機相の動粘度がテーラー渦誘起型遠心抽出器内の油水分散挙動に及ぼす影響を低回転数時(400 rpm)と高回転数時(1200 rpm)の場合の解析結果を **Figure 3-27** 並びに **Figure 3-28** に示す．動粘度はドデカン時の 0.5 倍, 1 倍, 5 倍並びに 10 倍の時で解析を行っている．まず回転数が 400 rpm の時にはいずれの粘度でも微粒化は見られなかったが，動粘度が大きいほど内筒に付着して円周方向に引きずられるような帯状の分散挙動が見られた．粘度が高いほど円周方向の帯の本数は増加し，丁度テーラー渦が吹き出す位置に存在した．実際の流動観察実験ではエマルジョン遷移前の分散流動において液滴はテーラー渦が吹き出す位置にリング状に存在することを確かめている．これに対して高回転数の 1200 rpm でも粘性が増すほど微粒化が見られるものの，界面著力を低下させた場合のような液滴生成を伴う効果的な微粒化は見られなかった．粘度を変化させた場合には回転内筒表面によって円周方向に引っ張られるものの，これを引きはがすには高い回転数だけではなく界面張力低下していることが必要であると定性的に考察される．粘性よりも界面張力の方がテーラー渦誘起型遠心抽出器による有機相の効果的な微粒化には必要で，かつ粘性が高いと回転数を上げなければ回転内筒から引き離すことができず分散状態が悪化することが示唆される．

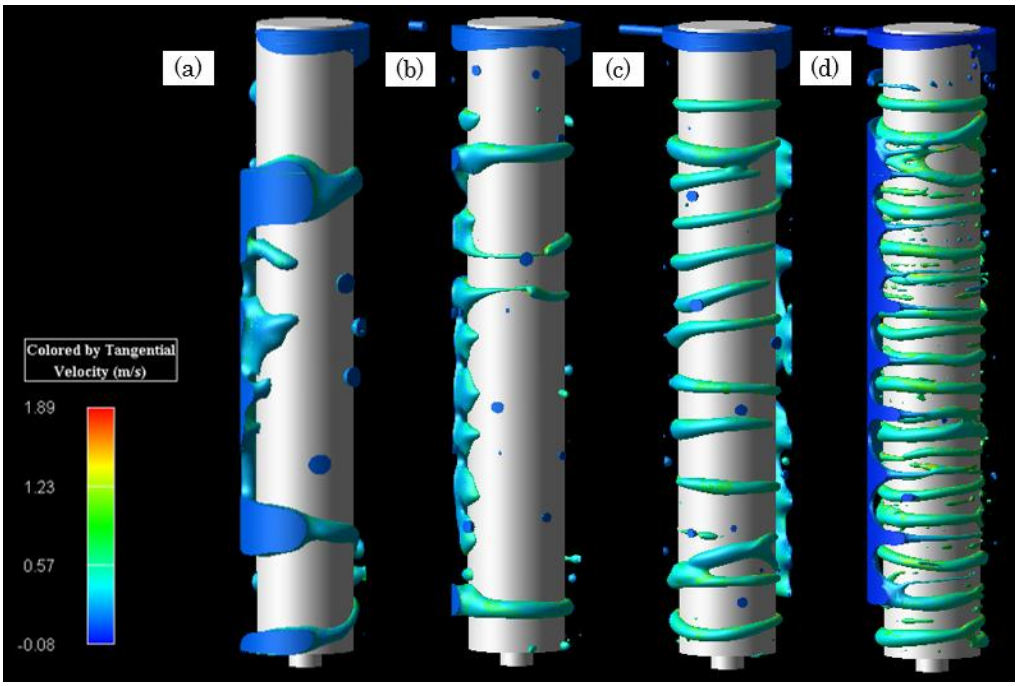


Figure 3-24 テーラー渦誘起型遠心抽出器内の油水分散挙動に及ぼす有機相動粘度の影響 (400 rpm)
(ドデカンの動粘度の(a)0.5 倍, (b) 1 倍, (c) 5 倍, (d) 10 倍)

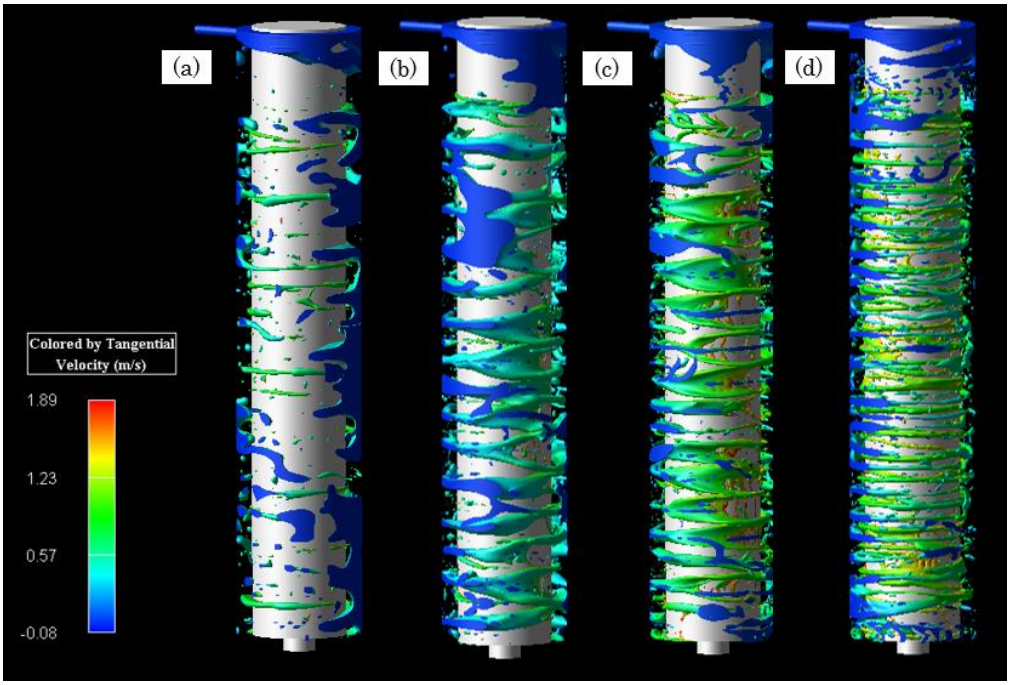


Figure 3-25 テーラー渦誘起型遠心抽出器内の油水分散挙動に及ぼす有機相動粘度の影響 (1200 rpm)
(ドデカンの動粘度の(a)0.5 倍, (b) 1 倍, (c) 5 倍, (d) 10 倍)

３．４．２．７．テーラー渦誘起型遠心抽出器の油水分散挙動に及ぼす回転内筒の濡れ性の影響

本節の最後の解析結果として，テーラー渦誘起型遠心抽出器内の油水分散流動に及ぼす回転内の濡れ性と界面張力の影響を解析し，その結果を **Figure 3-29** に示す．内筒の濡れ性は先節で述べたように内筒と有機相の接触角を与えることで変化させた．このとき，内筒の接触角が常に設定した値に保たれるのではなく，流れ場の運動量によって界面法線に補正がかかるように解析しているために，流れ場が誘起相を引きはがす力も考慮される．**Figure 3-29** の**(a)**と**(b)**は内筒と有機相の接触角が 90°と同一で，界面張力をそれぞれ 25 mN/m と 0°と変化させた際の分散挙動を示している．25 mN/m では前章の解析でも示したように十分な分散性が見られなかったが，内筒の濡れ性が増すと効果的に微粒化がなされることが明らかになった．また， **Figure 3-29** の**(c)**と**(d)**は界面張力が 25 mN/m と同一であるが，内筒の濡れ性をそれぞれ 30°(濡れやすい表面)と 120°(濡れにくい表面)と設定して実施した解析結果を示している．前者では内筒に強く付着しているためにほとんど内筒から有機相が引きはがされることはないものの，1200 rpm の強いテーラー渦の剪断力を受けて，円周方向に帯状の分散を示している．これに対して後者はほとんど内筒に濡れないために回転の剪断力が有機相に十分に伝わっておらず効果的な分散は見られない．これらの解析では，回転内筒から回転数に応じた流速(運動量)が円周方向に吹き出すように設定することで円筒の回転を表現している．即ち，内筒の表面の最近接セルでは滑りが発生していない条件を与えている．実際の実験では，内筒表面で動作流体がスリップするような場合があることが報告されている．以上から，回転内筒の濡れ性は油水分散挙動に大きな影響を及ぼすことが VOF モデルによる感度解析で明らかになった．これらの知見を踏まえて，次章では実際の連続流出試験と液性，運転条件，界面活性剤を投入して界面張力を低下させた場合の抽出挙動に及ぼす影響を詳細に明らかにしている．

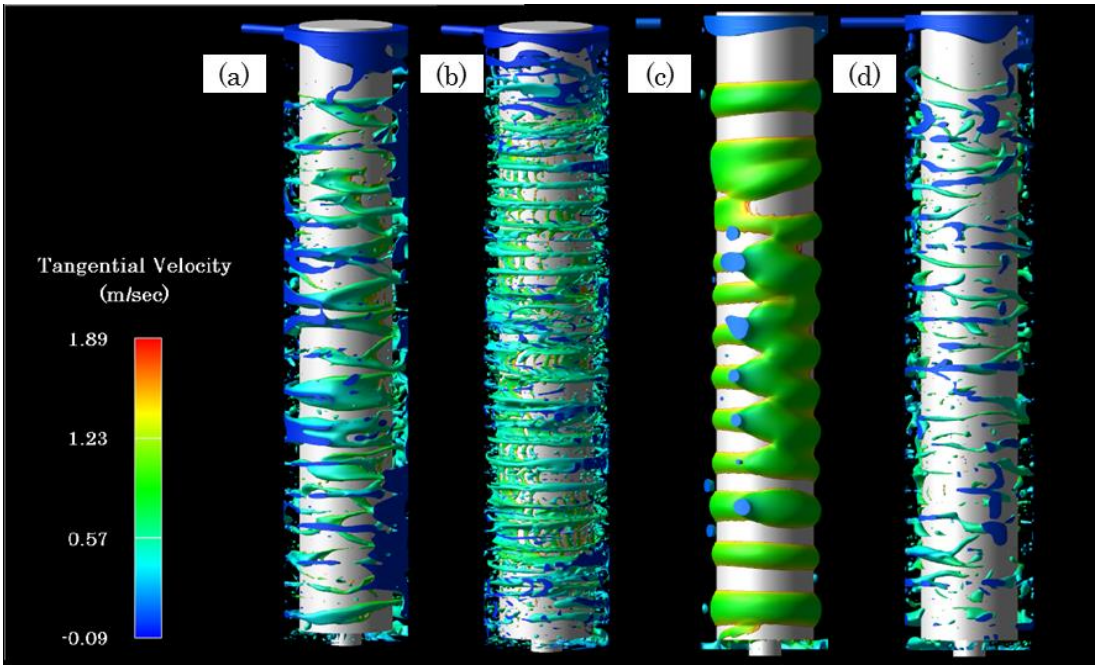


Figure 3-29 界面張力と，内筒との濡れ性が分散性に及ぼす影響, 1200rpm,
(a) 25 mN/m, 90°,　(b) 0 mN/m, 90°, (c) 25 mN/m, 30°, (d) 25mN/m, 120°

３．５．第 3 章の結論

本章では，テーラー渦誘起型遠心抽出器内の流動状態に及ぼす諸因子の影響を解明するために，流動場観察，水相単相流解析，超音波計測による水相単相流解析結果の検証を行った．更に，油水混相流解析を Volume of Fluid モデルを用いて実施し，運転条件や溶液条件が油水分散挙動に及ぼす影響を調べた．本章で得られた結果を総括する．

・テーラー渦誘起型遠心抽出器体系をセトリング部や水相同入管を含めた内部構造も併せて 3D CAD で作成し，詳細なメッシュを施した．その上で周期境界条件を用いずに水相単相流並びに油水分散流動解析を実施した，また，自作した可視化アプリケーションを用いて効果的に可視化した．

・水相単相流解析の結果，抽出器上下の両固定端から流路幅と同等の大きさの渦の誘起が可視化された．更に非接触で流れ場の計測が可能な Ultrasonic Velocity Profiler Method による超音波計測により，装置内の長軸方向速度分布を取得した計測結果と数値解析結果は良好な一致に一致した．

・超音波計測で水相単相流流動場に及ぼす回転数の影響を明らかにした．水相単相流では回転が 1400 rpm 程度まで渦構造はほとんど変化せずに定常な渦が定位置に存在することを確認した．即ち，流れ場は軸流を伴うテーラー・クエット流で強い乱流だが，渦の位置が変化しない Turbulent Vortices であることを確認した．回転数が 1200rpm より大きい場合には周期的な振動も見られたが基本構造は同一である．

・超音波計測によって油水混相流動に及ぼす回転数の影響が明らかにした．回転数が 800rpm ではテーラー渦が有機相を保持する力が弱く，渦によって保持されずに上昇する液滴が多くなる．そのため渦自体は時間的に変動しないにもかかわらず，渦が上昇していくような観測結果を得た．これは有機相がトレーサー粒子としての役割を持つためである．回転数が高まると 1200 rpm では上部からエマルジョンが形成され下降する挙動が観測された．エマルジョンでは音波の減衰が大きく超音波計測で渦構造を捕えることはできなかった．この状態でも渦が時間的に変動しない Turbulent Vortices であると考えられる．

・Volume of Fluid model (VOF 法)で油水分散挙動解析により，テーラー渦構造に従った複雑な微粒化挙動が可視化され，油水分散挙動に及ぼす諸因子の感度解析が実施できる環境を整備した．

・油水混相流解析による感度解析の結果，有機相の粘性を高めると有機相は内筒により付着しやすくなり，周方向に引っ張られるものの，テーラー渦によって内筒から有機相が効果的には引きちぎられず分散は限定的である．これに対し，界面張力を低下させるとテーラー渦による剪断力によって内筒に付着した有機相が引きちぎられて効果的に分散する挙動が解析される．即ち，定性的には界面張力の方が粘性よりも分散性向上には重要である．

・有機相と内筒の濡れ性が低い場合は有機相に剪断力が効果的繋がらず，効果的な微粒化が見られないが，有機相との濡れ性が良い内筒の場合は内筒に強く付着する挙動解析される．このことから，有機相と濡れ性の良い材質で作られた内筒を利用し，かつ効果的に内筒から引き離すことができる回転数の条件においてより高い性能の抽出操作が可能であると考えられる (第 4 章で検証).

３．６．参考文献

[1] G.I.Taylor, Stability of a viscous liquid contained between two rotating cylinders, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*,Vol. 223, pp. 289-343 (1923)

[2] 神部勉, PG ドレイジン，流体力学　安定性と乱流，東京大学出版会, ISBN4-13-060601-8 (1998)

[3] E. L. Koschmieder, Benard Cells and Taylor Vortices, Cambridge University Press, ISBN: 9780521402040 (1993)

[4] J.B. Joshi, M.V. Tabib, S.S. Deshpande and C.S. Mathpati, Dynamics of Flow Structures and Transport Phenomena, 1. Experimental and Numerical Techniques for Identication and Energy Content of Flow Structures, *Ind. Eng. Chem.. Res.*, Vol. 48, Issue 17, pp.8244-8284 (2009)

[5] R.C. Giordano, R.L.C Giordano, D.M.F Prazeres, C.L Cooney, Analysis of a Taylor-Poiseuille vortex flow reactor?I: Flow patterns and mass transfer characteristics, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 53, Issue 20, pp.3635-3652 (1998)

[6] S.S. Deshmukh, S. Vedantam, and J. B. Joshi, Computational Flow Modeling and Visualization in the Annular Region of Annular Centrifugal Extractor, *Ind. Eng. Chem.. Res.*, Vol. 46, pp8343-8354 (2007)

[7] S.S. Deshmukh, M.J. Sathe, and J.B. Joshi, Residence Time Distribution and Flow Patterns in the Single-Phase Annular Region of Annular Centrifugal Extractor, *Ind. Eng. Chem.. Res.*, Vol. 48, pp37-46 (2009)

[8] Caton, F., B. Janiaud, and E. J. Hopfinger, Stability and Bifurcations in Stratified Taylor-Couette Flow, *J. Fluid. Mech.*, Vol.419, pp.93-124 (2000)

[9] T.B.Benjamin, Bifurcation phenomena in steady flows of a viscous fluid. II. Experiments, *Proc. R. Soc. Lond. A*, Vol.359, pp.27-43 (1978)

[10] 中村育雄，戸谷順信，山下新太郎，植木良昇，アスペクト比が小さいテイラー渦の実験 ： 第 1 報,自由端と固定端の場合の比較， 日本機械学會論文集. B 編 54(504), pp.1898-1905 (1988)

[11] 中村育雄，戸谷順信，山下新太郎，植木良昇，アスペクト比が小さいテイラー渦の実験 ： 第 2 報,テイラー渦の不安定性， 日本機械学會論文集. B 編 54(505), pp.2425-2432 (1988)

[12] 中村育雄，戸谷順信，山下新太郎，植木良昇，アスペクト比が小さいテイラー渦の実験 ： 第 3 報,固定端の場合の流れの分岐， 日本機械学會論文集. B 編 56(522), pp.307-313 (1990)

[13] 戸谷順信，中村育雄，山下新太郎，植木良昇，アスペクト比が小さいテイラー渦の実験 ： 第 4 報，自由端の場合の流れの分岐， 日本機械学會論文集. B 編 56(532), pp.3617-3624 (1990)

[14] 戸谷順信，中村育雄，山下新太郎，植木良昇，アスペクト比が小さいテイラー渦の変異モードにおけるエクストラ渦とツイン渦の存在， 日本機械学會論文集. B 編 58(546), pp.305-312 (1992)

[15] 中村 育雄 ，戸谷 順信，多重解テイラー渦におけるモードの形成条件 ： 両端が固定の場合，日本機械学會論文集. B 編 60(571), pp.723-729 (1994)

[16] 戸谷 順信 ，左冶木 修 ，原 里美 ，渡辺 崇 ，中村 育雄, アスペクト比が小さいテイラー渦流れの数値解析 ： 第 1 報,レイノルズ数の増加履歴によるモードの選択, 日本機械学會論文集. B 編 71(701), pp.96-103 (2005)

[17] T. Watanabe, Y. Toya and I. Nakamura, Mode formation of free surface rotating flow between concentric vertical cylinders, *Journal of Physics: Conference Series 137*, pp.1-7 (2008)

[18] T. Watanabe, Y Toya and I. Nakamura, Development of free surface flow between concentric cylinders with

vertical axes, *Journal of Physics: Conference Series 14*, pp.9-19 (2005)

[19] R.M. Lueptow, Andreas Docter and Kyungyoon Min, Stability of axial flow in an annulus with a rotating inner cylinder, *Phys. Fuilds A*, Vol.4, pp.2446-2455 (1992)

[20] S.T. Wereley and R.M. Lueptow, Velocity field for Taylor-Couette flow with an axial flow, *Phys. Fluids*, Vol.11, pp.3637 (1999)

[21] R.J. Campero and R. D. Vigil, Flow Patterns in Liquid-Liquid Taylor-Couette-Poiseuille Flow, *Ind. Eng. Chem.. Res.*, Vol. 38, pp.1094-1098 (1999)

[22] C.S. Dutcher and S.J. Muller, Spatio-temporal mode dynamics and higher order transitions in high aspect ratio Newtonian Taylor-Couette flows, *J. Fluid. Mech.*, Vol.641, pp.85- 113 (2009)

[23]Jong-Yeon Hwang, Kyung-Soo Yang, Numerical study of Taylor-Couette flow with an axial flow, *Comput. Fluids*, Vol. 33, pp.97-118 (2004)

[24] M.W. Davis Jr., and E.J. Weber, Liquid-liquid extraction between rotating concentric cylinders, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 52, No. 1, pp.929-934 (1960)

[25] M. Takeuchi, H. Ogino, H. Nakabayashi, Y. Arai, T. Washiya, T. Kase and Y. Nakajima, Extraction and Stripping Tests of Engineering-Scale Centrifugal Contactor Cascade System for Spent Nuclear Fuel Reprocessing, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol.46, No.3, pp.217-225 (2009)

[26] X. Zhu, R. J. Campero, and R.D. Vigil, Axial mass transport in liquid-liquid Taylor-Couette-Poiseuille flow, *Chem. Eng. Sci.*, Vol.55, pp5079-5087 (2000)

[27] X. Zhu and R.D. Vigil, Banded Liquid-Liquid Taylor-Couette-Poiseuille Flow, *AIChE J.*, Vol. 47, Issue 9, pp1932-1940 (2001)

[28]Baier, G., and M. D. Graham,Two-Fluid Taylor-Couette Flow: Experiments and Linear Theory for Immiscible Liquids Between Corotating Cylinders, *Phys Fluids*, Vol. 10, Issue 12, pp.3045-3055 (1998)

[29] R.J. Vampero and R.D. Vigil Flow patterns in liquid-liquid Taylor-Couette-Poiseuille flow, *Ind. Eng. Chem.. Res.*, Vol.38, pp.1094-1098 (1999)

[30] G.Baier, M.D. Graham, and E.N. Lightfoot, Mass Transport in a Novel Two-Fluid Taylor Vortex Extractor, *AIChE*, Vol.46, No.12, pp2395-2407 (2000)

[31] K.Kataoka, H.Doi, T.Hongo and M.Futagawa, Ideal plug flow properties of Taylor vortex flow, *J. Chem. Eng. Jpn*, Vol.8, issue 6, pp.472-476 (1975)

[32] K.Kataoka and T.Takigawa, Intermixing over cell boundary between Taylor vorteices, *AIChE J.*, Vol. 27, Issue 3, pp.504-508 (1981)

[33] R.J. Campero and R.D. Vigil, Axial Dispersion During Low Reynolds Number Taylor-Couette Flow: Intra-Vortex Mixing Effects, *Chem. Eng. Sci.*, Vol.52, Issue 19, pp. 3303-3310 (1997)

[34] R.J. Campero and R.D. Vigil, Spatiotemporal Patterns in Liquid-Liquid Taylor-Couette-Poiseuille Flow, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 79, pp.3897-3900 (1997)

[35] R.J. Campero and R.D. Vigil, Flow Patterns in LiquidLiquid Taylor-Couette-Poiseuille Flow, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 38, pp.1094-1098 (1999)

[36] G.Baier, M.D.Graham and E.N.Lghitfoot, Mass transport in novel two fluid Taylor vortex, *AIChE J.*, Vol.46, Issue 12, pp.2395-2407 (2000)

[37] M.J. Sathe, S.S. Deshmukh, J.B. Joshi and S.B. Koganti, Computational Fluid Dynamics Simulation and Experimental Investigation: Study of Two-Phase Liquid-Liquid Flow in a Vertical Taylor-Couette Contactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 49, pp14-28 (2010)

[38] G. F. Vandegrift and E.P. Horwitz, The mechanism of interfacial mass transport of Calcium in the system: Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in dodecane-dilute nitric acid, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol.39, pp.1425-1432 (1977)

[39] G. F. Vandegrift and E.P. Horwitz, Interfacial activity of liquid-liquid extraction regands-1 Dialkyl phosphorous based acids, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol.42, pp.119-125 (1977)

[40] M. Nakase and K. Takeshita, Numerical and experimental study on oil-water dispersion in new countercurrent centrifugal extractor, *Proc. Chem.*, Vol. 7, pp.228-294 (2012)

[41] M. Nakase, R. Makabe and K. Takeshita, Relation between oil-water flow and extraction performance in liquid-liquid countercurrent centrifugal extractor with Taylor vortices, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol. 50, No.3, pp.287-295 (2013)

[42] J.C.R. Hunt, A.A. Wray P. Moin, Eddies, Stream and convergence zones in turbulent flows, *Center for Turbulence Research report*, CTR-S88 (1988)

[43] M.S. Chong and A.E. Perry, A general classification of three-dimensional flow fields, *Phys Fluids A*, VOl. 2, pp. 756-777 (1990)

[44] 堺　公明, 伊藤　啓, 内堀　昭寛, 木村　暢之, 江連　俊樹, 上出　英樹, 大島　宏之, 数値解析による自由液面からのガス巻込み評価手法に関する研究；評価指針（第 1 次案）の提案, JAEA-Research 2006-066 (2006)

[45] 福島 直哉, 伏見 友明, 志村 祐康, 店橋 護, 宮内 敏雄, 高レイノルズ数 Taylor-Couette 乱流における壁面近傍の微細渦構造, 注目研究 in 年会 2010, ながれ, Vol. 29pp.447-449 (2010)

[46] User’s guide. UVP monitor model UVP-DUO with software version 3. Lausanne (Switzerland): Met-Flow (2002)

[47] W.E. Lorensen and H.E. Cline, Marching cubes: A high resolution 3D surface algorithm, *Computer Graphics*, Vol.21, No. 4, pp163-169 (1987)

第４章　テーラー渦誘起型遠心抽出器による多段抽出挙動特性

４．１．緒言

本章ではテーラー渦誘起型遠心抽出器の基本的な特性を明らかにするために，単数化学種での連続抽出に及ぼす**１．運転条件，２．回転内筒物性の影響，３．添加試薬の効果，４．スケールアップ効果，５．抽出剤種類による影響**を調査した．既往の研究では基本的な抽出特性は部分的には調査がなされてきたが，多段抽出が容易な系とそうでない系が存在し，その差は何に起因するのかは不明であった．抽出システムの高度化のためにはどのような場合に多数の理論段数を伴う抽出が可能かは解明が必須である．多段抽出挙動のこの差異は，原理的に考えて分散性と抽出速度を考慮した総括的な物質輸送速度によるものと考えた．そこで，単数化学種でテーラー渦誘起型遠心抽出器による連続抽出を実施するとともに定界面セルを用いて規定された静止油水界面を通して金属イオンが有機相に抽出される速度を実際に計測して多段化挙動との相関を調べた．分散性が抽出性能に影響するため，流れ場の観察も併せて実施した．

４．２．実験条件

Table 4-1 に亜鉛の連続抽出試験の条件を示す．平衡段理論に基づく段数解析では，段数が増えるほど抽出率の伸びは小さくなっていく．即ち，計測時の誤差の影響が大きくなる．故に，等体積の水相と有機相を振り混ぜるバッチ試験時の結果が 50 %程度以下になるような溶液条件を予め探査し，その条件のもとで連続抽出試験を実施している．分散性を向上させるために添加した界面活性剤，高分子保護剤の溶液条件も併せて溶液条件を **Table4-1** に示す．抽出剤は酸性リン酸エステル系の抽出剤であるリン酸ビスジエチルヘキシル(D2EHPA)を用いた．D2EHPA の構造を **Figure 4-1** に示す．また，D2EHPA による亜鉛連続抽出試験における運転条件を **Table 4-2** に示す．**Table 4-3** には，第 2 章に概説した平衡段理論に基づく段数解析結果を示している[1]．この値と連続抽出試験での結果を比較することによって何段の理論段数を伴う抽出操作ができたかが評価される．おおよそ 50 %程度が 1 段の平衡段で， 2 段の平衡段で 58 %, 3 段の平衡段では 65 %程度となる．実際にはミキサセトラは長時間運転すれば各段の水相中の金属イオン濃度や有機相中の抽出剤濃度，有機相中の金属錯体濃度は定常にはなるが，完全平衡に達して次の段に移ることはあり得ない．即ち平衡段理論では段効率(= (実機での抽出率)/（平衡論的に到達する抽出率)）を 1 として解析を行うが，実際のミキサセトラの向流多段接続では段効率は 1 に漸近しても 1 とはならない．従って，テーラー渦誘起型遠心抽出器の性能が平衡段理論に基づく段数解析で 3 段と評価しても，そのため必ずしもこの平衡段と実際に接続したミキサセトラの段数とは一致しない可能性がある．従って平衡段数は抽出性能の評価手法として有効だが，実際に必要なミキサセトラ段数よりも小さく見積もる可能性がある点で保守的であるといえる．また，平衡段はあくまで様々な条件における抽出性能を統一した指標で評価するために用いるのであって，理論段数が完全にはミキサセトラの段数とは対応しない．本研究ではこれを踏まえたうえで段数解析結果と連続抽出結果を比較する．

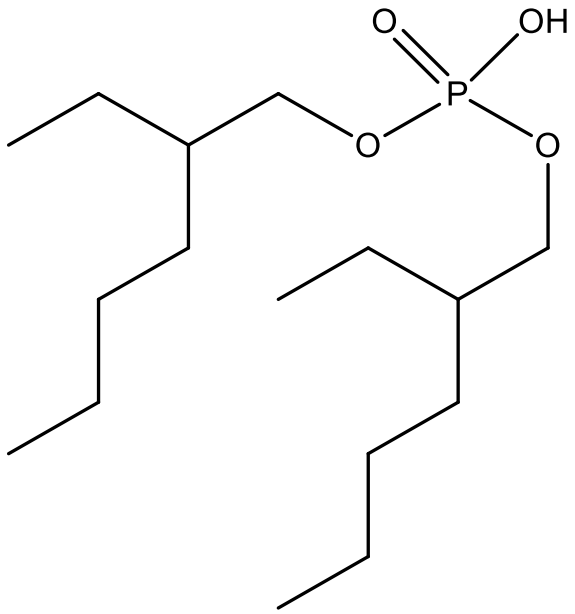


Figure 4-１ リン酸ビスジエチルヘキシル(di(2-ethylhexylphosphoric acid); D2EHPA)

Table 4-1 D2EHPA-Zn 抽出試験における溶液条件

Phase	Value	Value	Unit
Aqueous phase (nitric acid)	Zinc	1	mmol/L
	Nitric acid	pH 2.5	-
	Ionic strength (sodium nitrate)	0.02	mol/L
Organic phase (*n*-dodecane)	D2EHPA	10	mmol/L

Table 4-2 D2EHPA による亜鉛連続抽出試験における運転条件

	Value	Unit
Rotation speed	600 - 1500	rpm
Feeding rate of both phases	3 - 20 (mainly, 10)	mL/min
Operating time	45 - 150	min

Table 4-3 D2EHPA-Zn 系での段数解析結果 (Table 4-1 の条件)

Number of theoretical Stages	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	40
%*E*	57.98	65.20	69.47	72.26	74.21	75.65	76.73	77.58	78.25	78.79	79.25	79.61	79.93	80.20	81.51	82.13

４．３．連続抽出試験結果

４．３．１．D2EHPA-Zn 系における運転条件の影響[2]

Figure 4-2 (a)に回転数と両相送液速度，理論段数と抽出率の関係（小型装置，内筒高さ200 mm）を示した．左図からわかるように，回転数が高まるほど抽出率は上昇するが，ある点で減少に転ずる．これは高回転でセトリングが不十分になって，有機相出口から有機相と水相が混ざって排液される「エントレイメント」の発生が原因である．また，回転数が高いと下部から導入した有機相が上昇せずにそのまま下部の水相出口から排液されたり，上部から導入した水相が下降せずに直接上部有機相排液部から排液される「フラッディング」の発生によって，安定した濃度勾配が崩壊する．この結果を軸流を横軸にして書き直したものが**Figure 4-2 (b)**である．軸流が3 ml/minと低いときは装置内の有機相が少なく，良好なエマルジョンが生成されないために抽出性能が低下しているが, 10 ml/minでは最大値を取っている．エマルジョンが安定に存在するには水相のpHやイオン強度，有機相内の界面活性効果を発現させる錯体の濃度といった溶液条件の他に，ある単位体積中の有機相と水相の体積割合にも依存するためである．**Figure 4-3**に内筒回転数と両相の送液速度と装置内の有機相ホールドアップの関係を示した. 先にも述べたように，有機相のホールドアップは抽出操作停止後に装置内の有機相と水相の界面位置から計算で求めている. **Figure 4-3**は両相の送液速度が大きくなるほど有機相ホールドアップが増加し，かつ内筒回転数が高いほどこの傾向が顕著であることを示している. 回転数が高いほど有機相ホールドアップが増えるのは，より強度の強い渦は液滴を効果的に微粒化し，渦の内部まで有機相が侵入するようになるためである. 水相に対して有機相の量が多ければ単位金属あたりの抽出剤が増えるため，抽出性能は向上する. しかし有機相ホールドアップが大きすぎると効率的な油水向流接触が妨げられる. 故に，効果的な油水向流接触が妨げられない範囲で有機相ホールドアップが多い運転条件が，高い理論段数を伴う抽出操作にとって適していることが分かる.

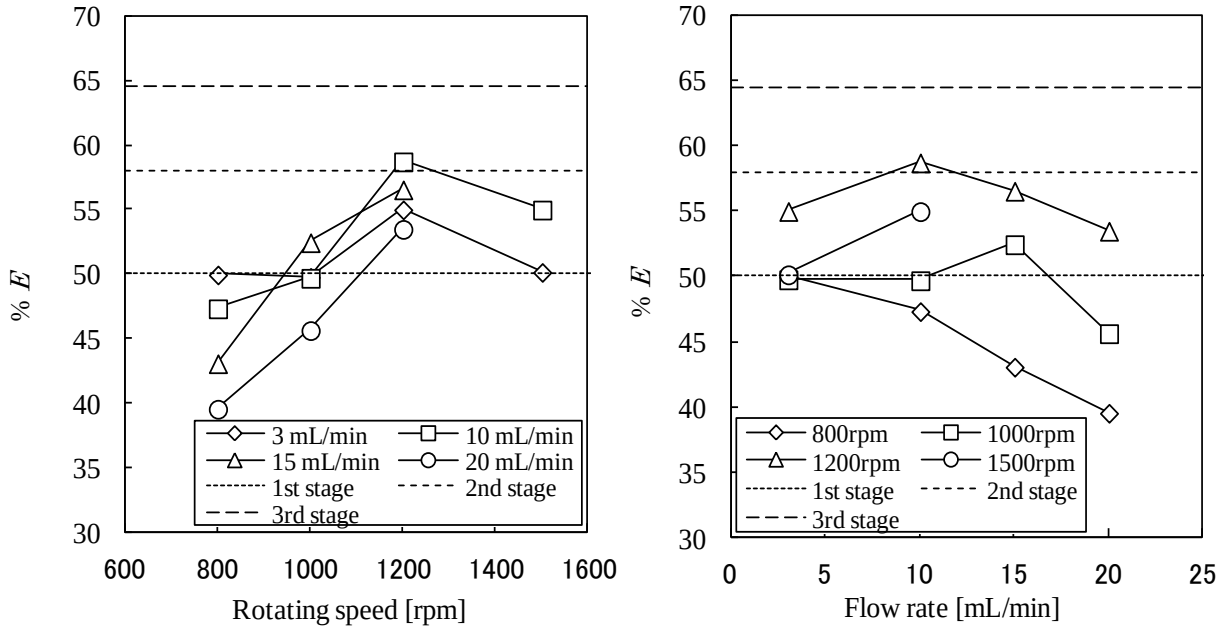


Figure 4-2 回転数と両相の送液速度，理論段数と抽出率の関係（小型装置）

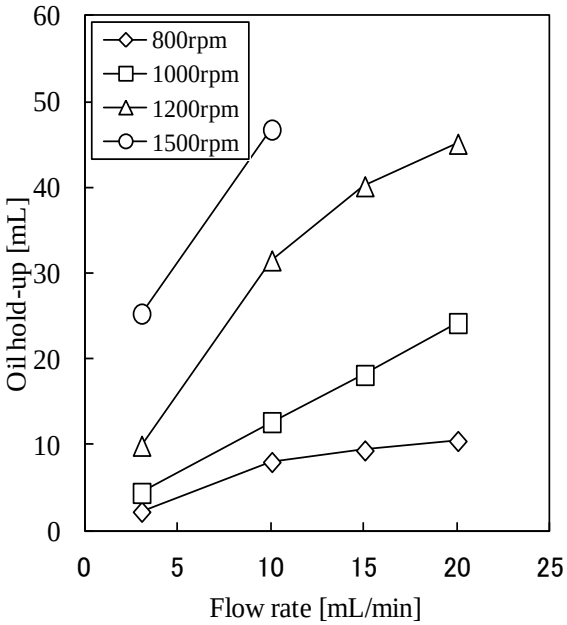


Figure 4-3 回転数と両相送液速度と有機相ホールドアップの関係（小型装置）

４．３．２．D2EHPA-Zn 系における回転内筒物性の影響 [3]

外筒と内筒の間に存在する流体には回転内筒によって剪断力が伝わり，剪断力と遠心力のバランスからテーラー渦が誘起される．特に有機相の分散性には濡れのよい内筒の方が良いと考えられ，第 3 章では VOF 解析によって濡れ性が良いことが高分散性にとって重要であることを示している．そこで，従来のテフロン内筒に加え，新たに製作したステンレス内筒，エポキシ内筒を用いた際の抽出性能の変化を調べた．実際に実験で用いた内筒の写真を **Figure 4-4** に示す．テフロン，エポキシ樹脂の代表的な分子構造を **Figure4-5** に示す．テフロンはフッ素樹脂で，軍事産業で育まれた技術を DuPont 社が商品化したものある．フッ素樹脂は様々なものがあるが，基本的な特性としては１．耐熱性，２．対燃焼性，３．電気絶縁性，４．耐薬品性，５．非粘着性が挙げられる．これらの特性はフッ素元素が全元素中で最も電気陰性度が高く，炭素元素と非常に安定結合することに由来する．初めにテフロン製の内筒を用いたのは，有機相との濡れ性が悪い内筒の方が流れが安定すると考えられること，白色の内筒だと分散挙動の観察がしやすいためである．**Figure 4-5** のフッ素元素が酸素に置き換わりそこにトリフルオロメチル基（$-CF_3$）が接続されると更に撥水性が高まる．一方でエポキシ樹脂は構造内にエポキシ基を含むビスフェノール A やビスフェノール F とエピクロルヒドリンの共重合体で，これをプレポリマーとして硬化剤とともに熱硬化処理することで様々な特性が付与される．今回用いたエポキシ樹脂の詳細構造は不明であるが，表面に残ったヒドロキシル基と溶媒による相互作用が発現する可能性がある．ステンレス内筒に関しては東京工業大学原子炉工学研究所で自作した．旋盤にステンレス内筒を設置し，表面に軽く切削刃を当てながら回転研磨して表面を仕上げた．微細な凹凸がついていると考えられるが，このステンレス内筒も有機相との親和性が良く，丁度テフロンとエポキシ樹脂の中間程度の濡れ性を示した．回転内筒の表面物性はその凹凸にも影響されると考えられるが，ステンレス，エポキシ，ステンレスは有機相との濡れ性が異なる．

第３章では有機相と濡れやすいステンレス製の方がテフロン製の回転内筒を用いた時よりも分散性が良くなることが確認されている．このような場合に多段抽出挙動に及ぼす影響を調べた．

濡れ性の異なるステンレス内筒とエポキシ内筒を用いた際の抽出試験結果を **Figure 4-6** 並びに **Figure 4-7** に示す．内筒との濡れ性が良いほう回転内筒の剪断力がより効果的に有機相に伝達されて分散性は向上するが，濡れ性が良すぎると低回転数では内筒から有機相から引きはがされずに分散性が悪くなる．テフロン内筒時は 800 rpm かつ軸流が 10 ml/min では 47 %程度であったが，ステンレス内筒では同じ条件で約 80 %の高い抽出率を得た．これは平衡段理論に基づく段数解析では約 15 段に相当する．一方でエポキシ内筒時には有機相が内筒に強く付着しすぎて分散性がかえって悪くなり，40 %程度の抽出率となった．これは，有機相と内筒の親和性が良すぎ，回転数を高めてテーラー渦の剪断力を強めても，有機相が内筒から効果的に引きはがされないためである．水相とも有機相とも濡れにくいテフロン内筒を用いた場合の抽出挙動は４．２．１．節で述べたが，軸流速や内筒回転速度を変化させて最適化すると最高で 3 段程度の理論段が得られている．以上から，内筒の濡れ性と分散性を最適化することで，同じ有機相と水相を用いた抽出操作であっても抽出の高度化が達成されることが明らかとなった．テフロン内筒の時には 800 rpm ではエマルジョンに遷移しなかったが，ステンレス内筒時は 800 rpm であってもエマルジョン化が確認された．また，エマルジョン化しているリング構造と分散流のままのリング構造が共存する流れも時折見られた．より回転数が低い状態でエマルジョン化すれば同じエマルジョンでも高回転数時よりも流れ場の乱れは小さく相分離がより容易に可能となることが示唆される．また，回転内筒の物性をさまざまに工夫することによってテーラー渦誘起型遠心抽出器によるより高度な抽出操作が実現する可能性が示唆される．

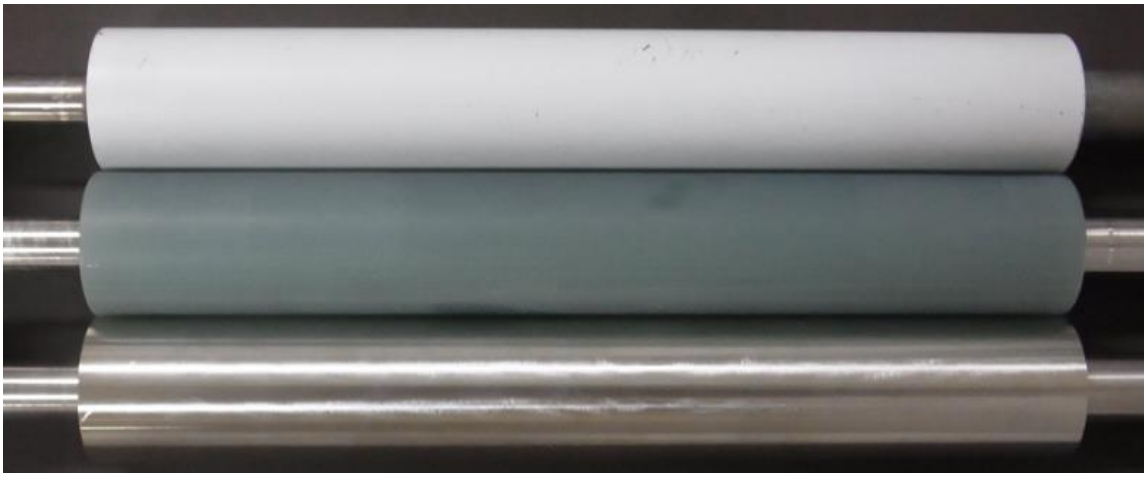


Figure 4-4 本研究で用いた濡れ性の異なる種々の回転内筒 (200 mm)

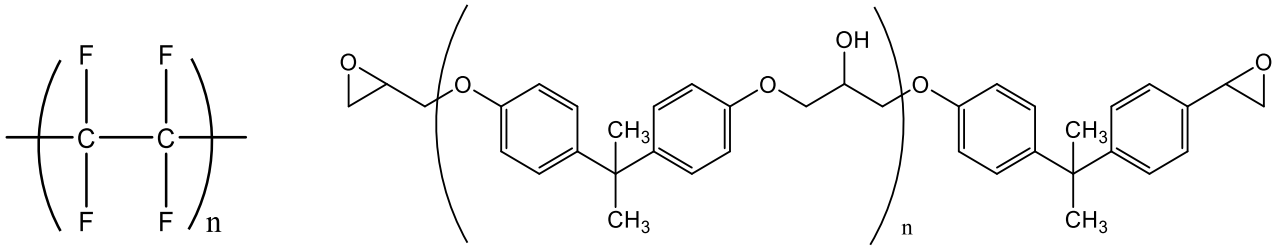


Figure 4-5 典型的なテフロンとエポキシ樹脂(プレモノマー)の分子構造

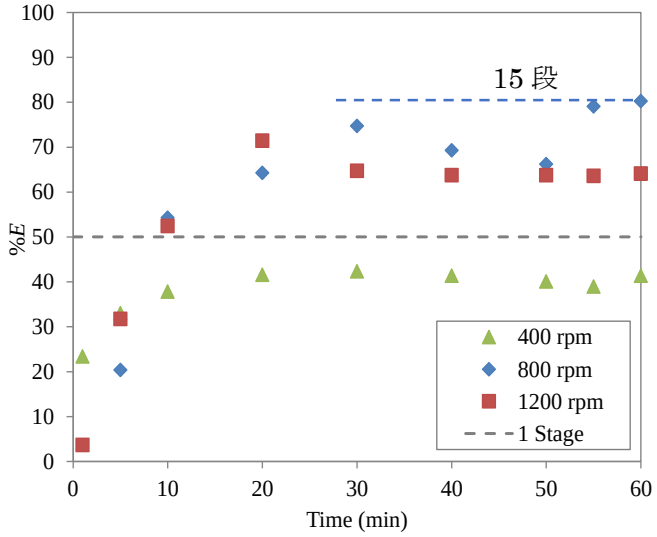


Figure 4-6 ステンレス内筒を用いた際の抽出率に及ぼす回転数の影響

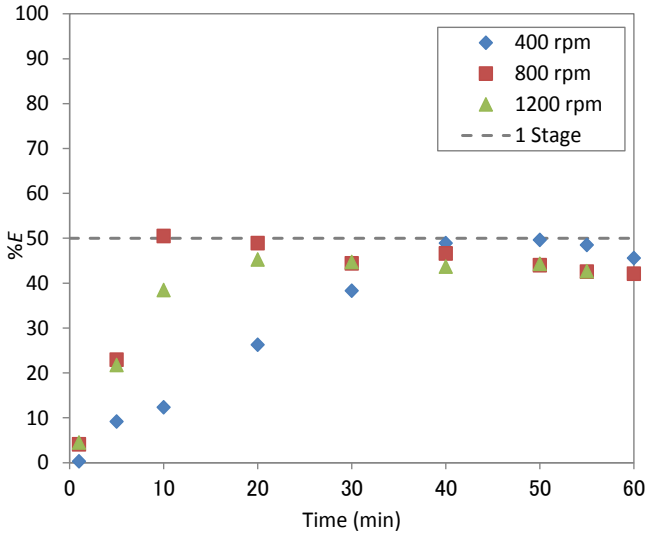


Figure 4-7 エポキシ内筒を用いた際の抽出率に及ぼす回転数の影響

４．３．３．D2EHPA-Zn 系における添加試薬の効果[1]

テーラー渦誘起型遠心抽出器では分散挙動が抽出性能に大きく影響することをこれまでに示した．効果的に撹拌してエマルジョンに転移させつつ，エントレイメントの発生を抑制させることが多段抽出の高度化を図るための指針となる．エントレイメントは原理的に高回転数域において相分離が不十分となって発生する．しかし，低回転数でエマルジョンに遷移させ，さらに長時間維持させることは困難である．そのため，いったん高回転数域でエマルジョンを安定化させて微粒化した後に回転数を低下させてエマルジョンが保たれれば，通常は相反する効率的な撹拌と相分離が両立し，安定な濃度勾配が形成されて高い理論段数が得られると期待される．そこで少量の試薬添加によって低回転数域でエマルジョンが長時間保たれるように工夫し，良好な相分離性能の効果で多段抽出性能が向上されるかを調査した．単純に

界面活性剤を添加すると相分離性が悪化し，微粒化によって界面が増加したとしてもエントレイメント等の発生で濃度勾配が崩れて高い抽出性能を得ることは難しいと考えられる．ために, 1500 rpm でエマルジョンに遷移させてから 1200 rpm 以下の回転数に低下させて油水分散挙動と抽出性能を調査している．

添加した試薬は界面活性剤（親水性と疎水性の 2 種類）と高分子保護剤を用いた．**Figure 4-8** の概念図に示すように, **(1)添加剤しない場合**, **(2)界面活性剤を添加した場合**, **(3)高分子保護剤(増粘剤)を添加した場合**に関して調査した．**Figure 4-9** に用いた添加試薬の分子構造を示す．**Figure 4-9 (a)** Sodium di(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT)は有機相に溶かして用いる界面活性剤だが硫黄を含むために環境中への排出は望まれない．**(b)** Sodium dodecyl sulfate (SDS)は水相に溶かして用いる界面活性剤である．**(c)** Polyethylene glycol (PEG)はエーテル酸素を含む直鎖状の高分子で，平均分子量が 200, 2000, 4000, 6000, 8000 などが市販されており，それぞれ PEG(200), PEG(2000), PEG(4000), PEG (6000), PEG(8000)と表記される．これは有機相に溶かして用いるが，平均分子量が大きいほど溶解が困難である．溶解が困難な場合はドデカンに PEG を有機相に投入した後に超音波を短時間照射して溶解させる．**Table 4-4** に試薬を添加する際の溶液条件を示す．

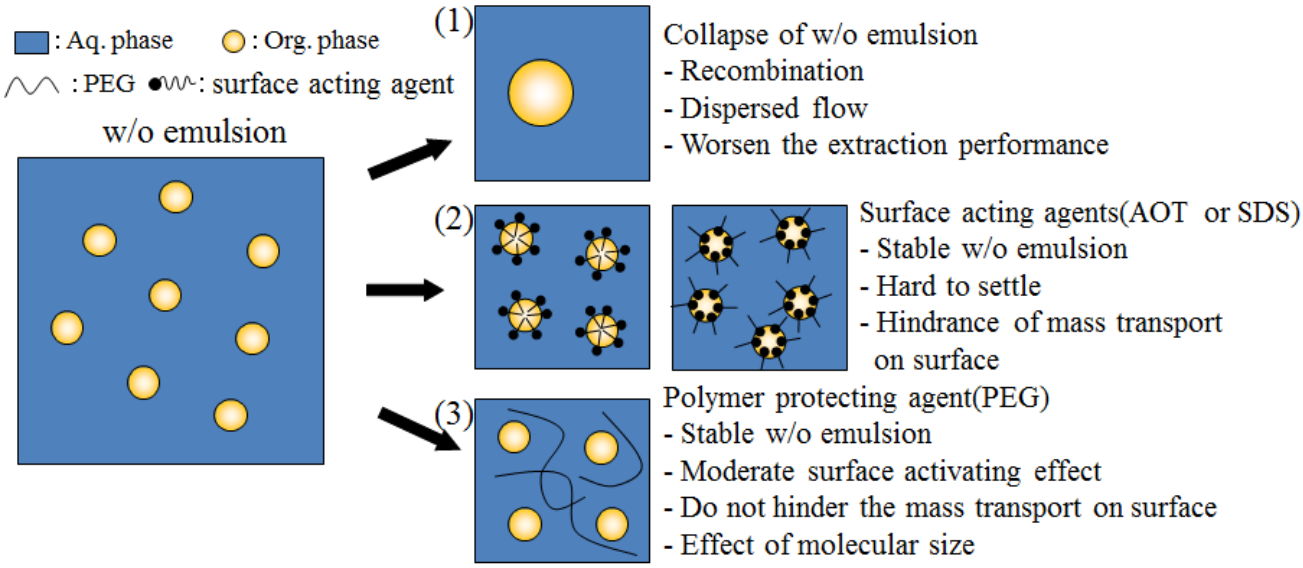


Figure 4-8 界面活性剤，高分子保護剤添加による低回転数域でのエマルジョン保持の考え方

Table 4-4 D2EHPA-Zn 系に添加試薬を加えた影響を調べる抽出試験における溶液条件

Phase	Content	Value	Unit
Aqueous phase (nitric acid)	Zinc	1	mmol/L
	SDS	0, 0.1, 0.5 1	mmol/L
	Nitric acid	pH 2.5	-
	Ionic strength (sodium nitrate)	0.02	mol/L
Organic phase (*n*-dodecane)	D2EHPA	10	mmol/L
	Concentration of AOT	0, 0.1, 0.5, 1	mmol/L
	Concentration of PEG	0, 0.1, 0.5, 1	mmol/L
	Average molecular weight of PEG	200, 2000, 4000, 6000, 8000	g/mol

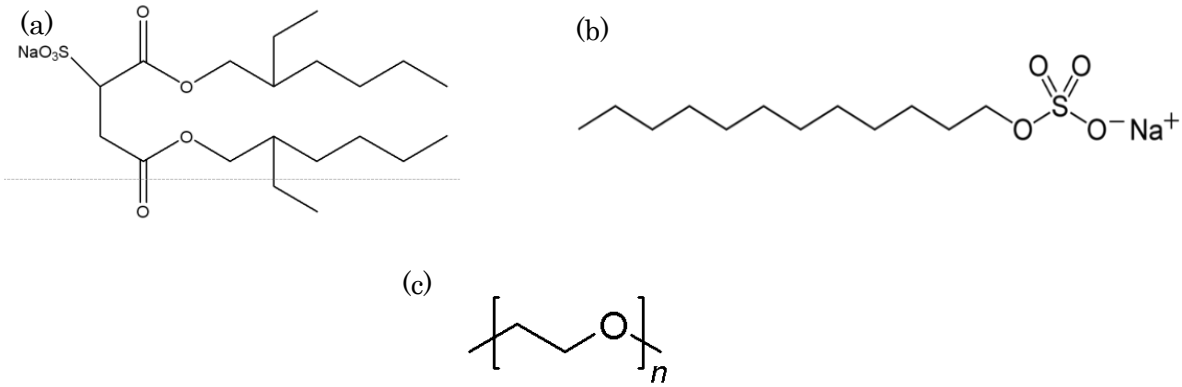


Figure 4-9 界面活性剤と高分子保護剤の構造式: (a) Sodium di(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT), (b) Sodium dodecyl sulfate (SDS), (c) Polyethylene glycol (PEG)

４．３．３．１．D2EHPA-Zn 系における界面活性剤添加の効果[1]

Figure 4-10 に有機相に AOT を添加した場合, **Figure 4-11** に水相に SDS を添加した場合の% *E* の経時変化を示す．先に示したように, 回転数を 1500 rpm で全面エマルジョン状態に遷移させてから回転数を 800 rpm に低下させて相分離性の良い低回転数でエマルジョンを保持した際の抽出性能を調べている．界面活性剤を加えただけでは相分離性の悪化によって良好な向流接触操作ができないことが予期されたためである．AOT, SDS の双方ともに, 低回転数でもエマルジョンが安定に保持されることで分散性が向上し抽出率が高まった．SDS の濃度が 0.1 mmol/L の時には 40 分経過後にエマルジョンの状態が悪化し抽出率が低下するが, それ以上の濃度では長時間高い抽出性能が維持された．AOT では 0.1 mmol/L の添加でも 800rpm でエマルジョンを維持することができ, 高い抽出性能が確認された．AOT を 0.1 mmol/L および 1 mmol/L 添加した際の抽出操作中の分散挙動を **Figure 4-12** ならびに **Figure 4-13** に示す．これらの静止画は超高解像度高速度カメラ MEMRECAM HX-5(NAC 社製)に接眼レンズを取り付け, 250 W の高輝度ファイバー照明(PCS-MH250-nac, 日本ビーアイ(株))で流動場を効果的に照らしながら撮影を行っている．静止画のスケールうれは長さの短い線が 0.5 mm, 長い線が 1 mm の間隔をそれぞれ表している．エマルジョンを形成させる 1500 rpm 時の分散挙動は **Figure 4-12(1)**であり, この状態で安定した後に(2)～(5)のように 1200 rpm～600 rpm まで低下させている．高回転数(1500 rpm)から回転数を低下させると液滴径は大きくなる傾向にあり, (4)のように添加試薬なしではエマルジョンを保つことができない 800 rpm でもエマルジョンが維持されている．しかし, 600 rpm ではもはや流れ場の撹拌力が弱く(5)のように上部はかろうじてエマルジョンが保たれているものの, 下部ではエマルジョンが崩壊していることが分かる．また, AOT 濃度を 10 倍の 1 mmol/L に増やした際は, **Figure 4-13** のようにあまりにも微粒化されすぎてほとんど回転数を変化させても液滴径が変化しなかった．(6)の 400 rpm では若干液滴径が大きくなっているが, 正確に液滴径サイズを計測するには顕微鏡レンズを用いるなどの工夫が必要である．AOT が 1 mmol/L の時は Figure 4-14(1)のような分散流動になり, AOT を添加しない場合では 1400 rpm でもエントレイメントが発生しない溶液系と抽出器であるにもかかわらず, (b)のように抽出器内から排液される水相は o/w 型のエマルジョンとなっている．AOT を添加しない場合に高回転数時に抽出器のセトリング能力を超える

場合には明確な有機相と水相のバルクに分かれたプラグ流の形で水相出口から排液されエントレイメントの発生が確認されるのに対し, AOT 添加時には明確に挙動が異なる．分散性の向上によって **Figure 4-15** のように AOT 添加量の増大に伴い有機相ホールドアップが増大する．有機相が微粒化するほどテーラー渦構造内部にまで密に有機相が侵入できるようになるためである．界面活性剤の少量添加は総括的な物質輸送能力を高めるために何も添加しない場合よりも高い抽出段が得られる．しかしながらエントレイメントの問題から工業的に用いるのは困難を伴うと考えられる．また, AOT や SDS が油水界面に付着する効果は物質輸送係数を低める方向に寄与する. 故に, 界面になるべく付着せず弱く相互作用可能することでエマルジョンを低回転数域で保つことでさらに高い多段抽出性能が得られると期待される.

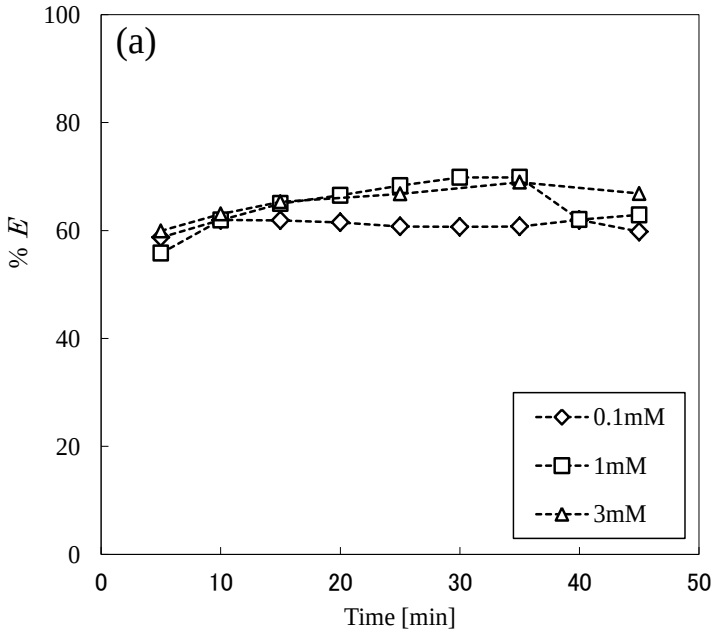


Figure 4-10 D2EHPA-Zn 系における AOT 添加が抽出性能に及ぼす影響(1500 rpm→800rpm)

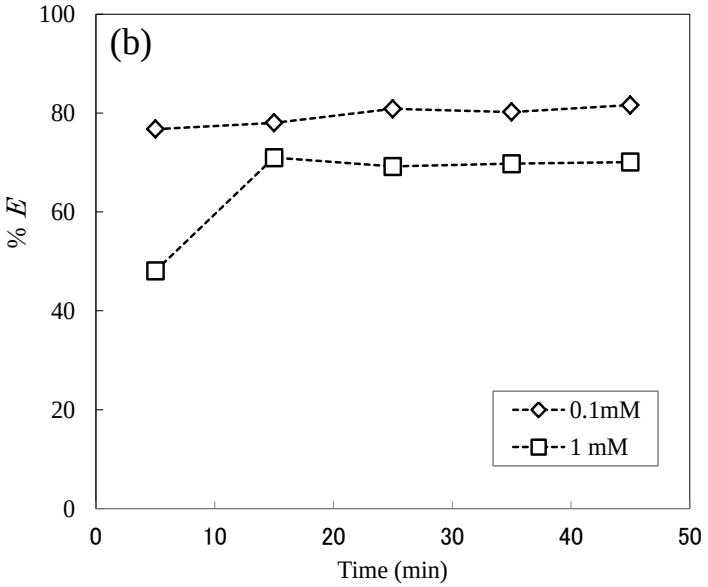
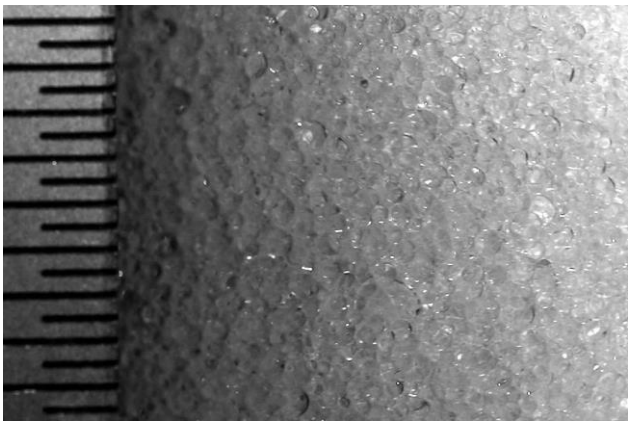
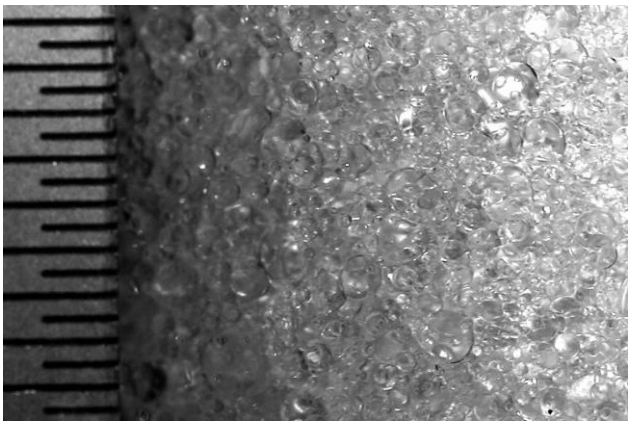


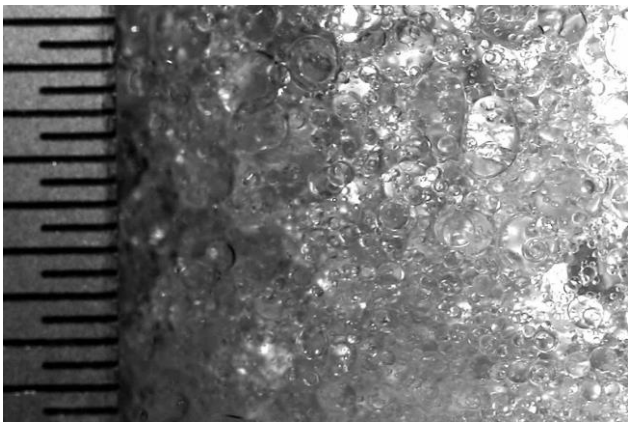
Figure 4-11 D2EHPA-Zn 系における SDS 添加が抽出性能に及ぼす影響 (1500 rpm→800rpm)



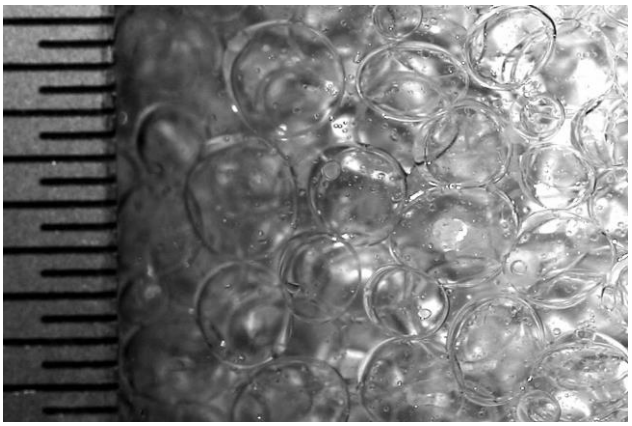
(1) 1500 rpm(初期状態)



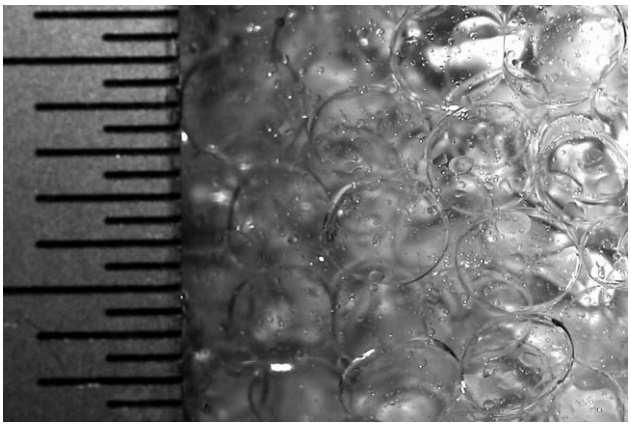
(2)1500 rpm → 1200 rpm



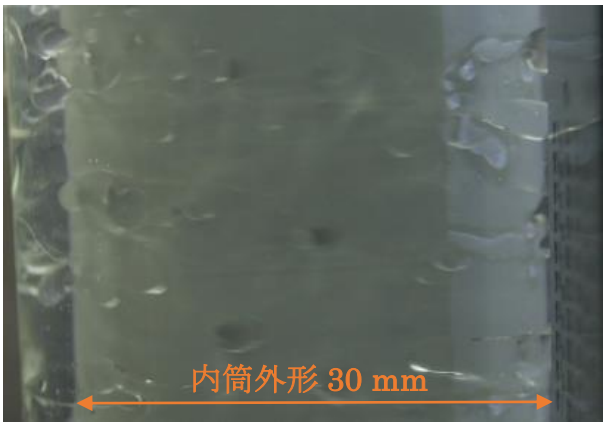
(3) 1500 rpm → 1000 rpm



(4)1500 rpm → 800 rpm

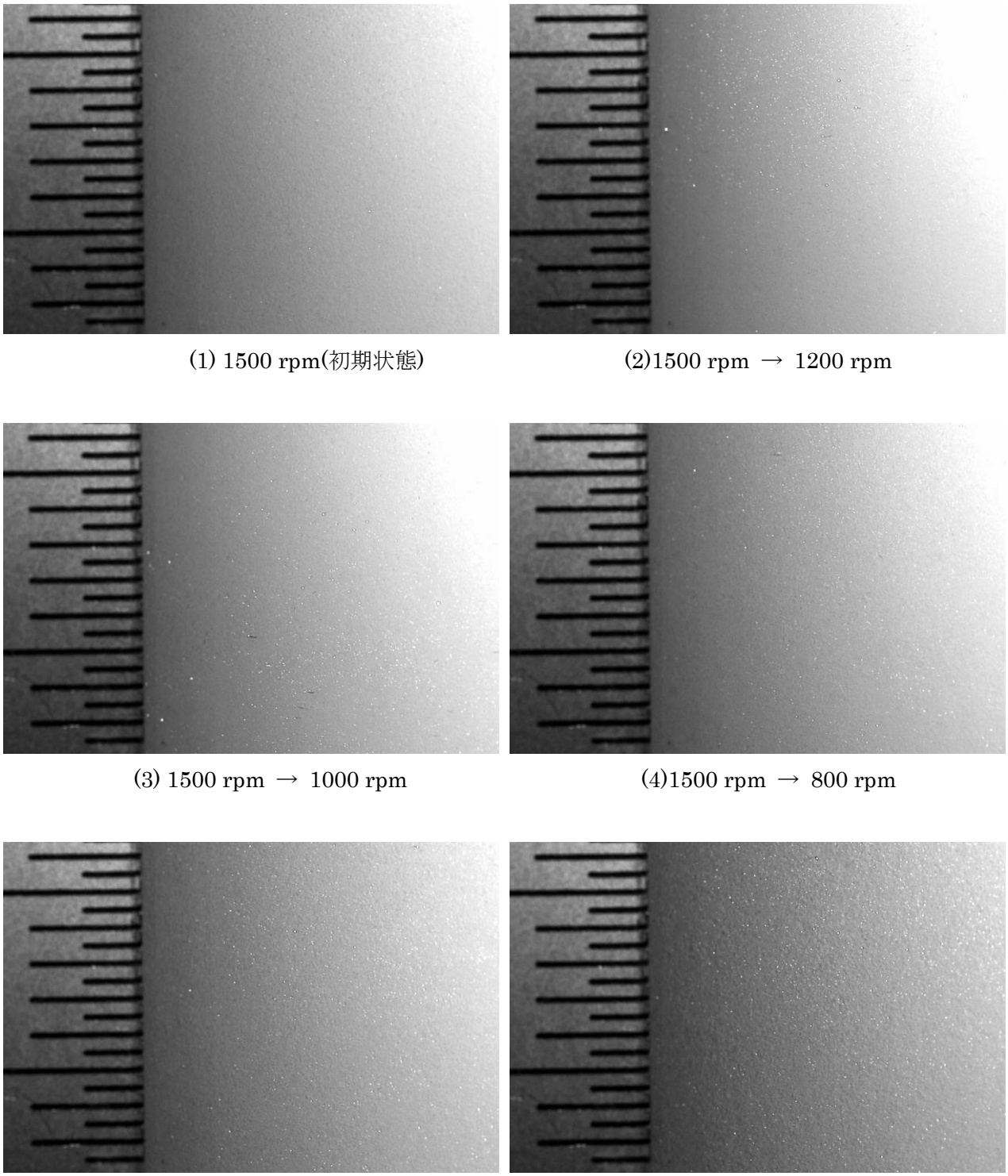


(5) 1500 rpm → 600 rpm(上部写真)



(5)'1500 rpm → 600 rpm(下部写真)
エマルジョン崩壊

Figure 4-12 分散挙動に及ぼす界面活性剤の影響, 回転数の影響(1500 rpm でエマルジョン化後, 各回転数に低下させてエマルジョンを保持, AOT = 0.1 mmol/L)



(1) 1500 rpm(初期状態)　(2)1500 rpm → 1200 rpm

(3) 1500 rpm → 1000 rpm　(4)1500 rpm → 800 rpm

(5) 1500 rpm → 600 rpm　(6)1500 rpm → 400 rpm

Figure 4-13 分散挙動に及ぼす界面活性剤の影響，回転数の影響(1500 rpm でエマルジョン化後，各回転数に低下させてエマルジョンを保持, AOT = 1 mmol/L)

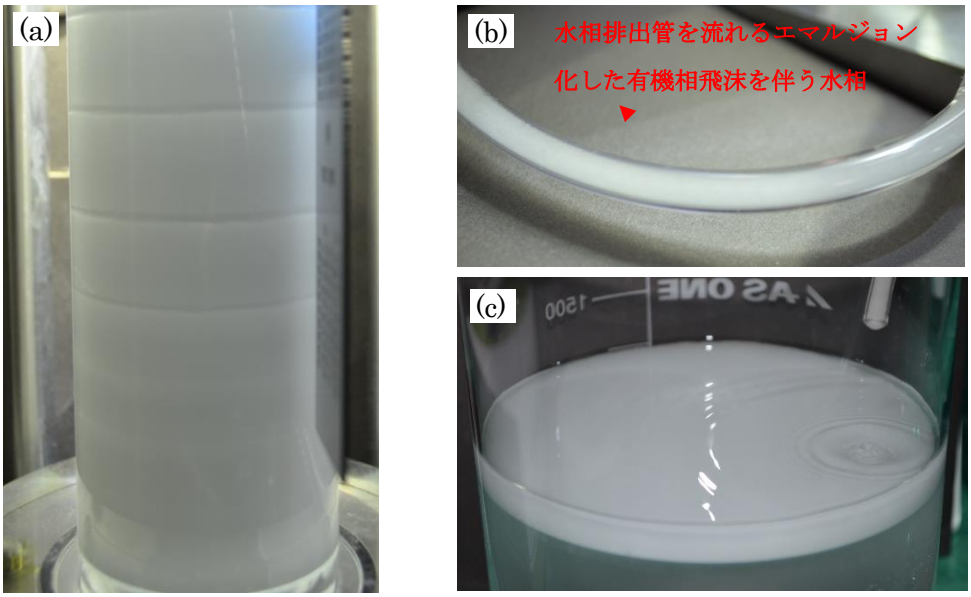


Figure 4-14 分散挙動に及ぼす界面活性剤の影響 (1500 rpm → 1000 rpm, AOT = 1 mmol/L)
(a)抽出器下部の流動状態, (b)下部水相排液管を流れる水相, (c)下部水相排液口から排液される水相

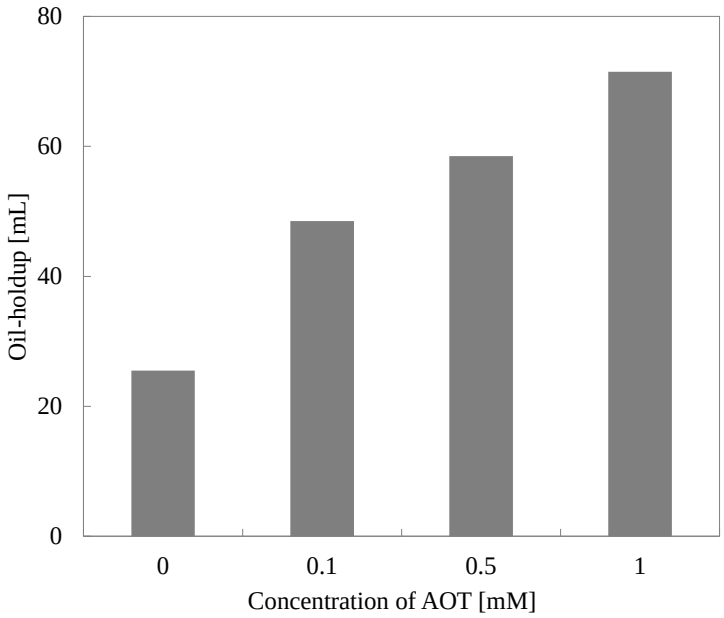


Figure 4-15 D2EHPA-Zn 系における AOT 添加が有機相ホ-ルドアップに及ぼす影響(1500 rpm → 800rpm)

４．３．３．２．D2EHPA-Zn 系における高分子保護剤添加の効果[1]

界面活性剤は有機相を効果的に微粒化することが可能であるが，一般に界面活性剤が界面に付着して物質輸送を阻害する効果も持つ. そこで，界面に界面活性剤ほど強く作用しない高分子保護剤として PEG を添加した場合の低回転数時のエマルジョン保持性能と，連続抽出性能を調べた． **Figure 4-16** に PEG(6000)を少量添加した溶液系において高回転数域(1500 rpm)でエマルジョンを形成させたのちに回転数を 600~1200 rpm に低下させた際の抽出性能を示す. 600 rpm ではエマルジョンが直ちに崩壊したが, 800 rpm 以上ではエマルジョンが維持された．エマルジョンを保持するための低回転数域運転での回転数は低いほど抽出性能が良く，抽出性能は 800 rpm > 1000 rpm > 1200 rpm となる傾向が確認できる． これは回転数が高いほど有機相のエントレイメントが深刻になり，エマルジョンは保持されても良好な濃度勾配は保持されないことに加えて，低回転数であるほど安定した濃度勾配がテーラー渦によって維持されるためであると考えられる．**Figure 4-17** に添加試薬を加えない場合と PEG(8000)を添加した際の実際の油水分散挙動の比較を示す. PEG(8000)を添加しなければ 800 rpm でエマルジョンを保持することができないが, PEG を添加するとエマルジョンが維持されている. PEG を添加して高回転数から低回転数に回転数を落とした際でも回転数が高いほど油滴サイズが小さいエマルジョンとなることが確認される. 一旦エマルジョンを形成させてから回転数を落として PEG の効果で低回転数でエマルジョンを保つ方法では界面積量が 800 rpm < 1000 rpm < 1200 rpm であるにもかかわらず，抽出性能が 800 rpm > 1000 rpm > 1200 rpm となったのは，多段抽出性能を支配する因子が総括的な抽出速度が速いだけでは不十分であることを意味する. 即ち，相分離性の高い低回転数でエマルジョンを保つことができると，通常は相反する撹拌・相分離が同時に高効率に達成され，さらに高い回転数では長軸方向の逆混合の効果が大きくなるが低い回転数では良好なプラグフローの状態が維持されて良好な濃度勾配を形成することが可能であるためであると結論する. 低回転数時と高回転数時の長軸方向の油水混合具合に関しては後の 4.3.3.3 節でステップ応答法に基づいて論じる.

Figure 4-18 有機相に添加した PEG の平均分子量が抽出挙動に及ぼす影響を**(a)** 1500 rpm→600 rpm, **(b)** 1500 rpm→800 rpm の場合において示す. **(a)**は PEG の平均分子量が高いほど低回転数域でもエマルジョンが保持されることを示している. ただし, PEG の平均分子量が変われば粘性や溶液の密度は変化するために流れ場の安定性が変化することにも注意を要する. PEG (6000)添加の場合, 600 rpm ではエマルジョンが維持されなかったが, 800 rpm では維持され高い抽出性能が見られる. PEG(200)ではエマルジョンが崩壊したために実験を中止している. 従って, PEG を用いて連続多段抽出を実施する際には分子量が大きい PEG を用いることが効果的であること結論される. 一連の界面活性剤や高分子保護剤を加える実験によって，低回転数時にエマルジョンを保つことによって効果的な微粒化と相分離が両立され高い理論段数が得られることが示された.

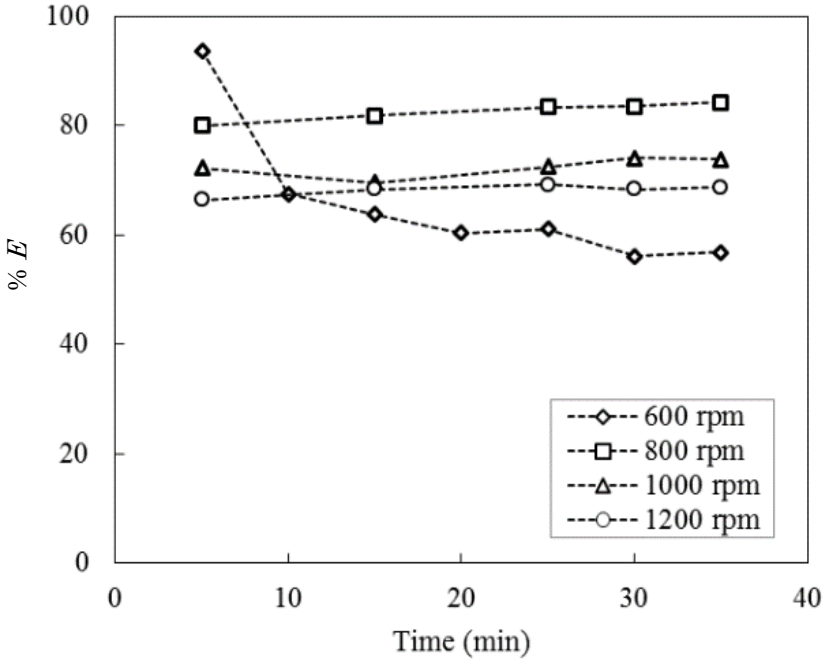


Figure 4-16 D2EHPA-Zn 系に PEG (6000)を有機相に添加した場合の抽出率に及ぼす回転数の影響
(1500 rpm から各回転数に低下)

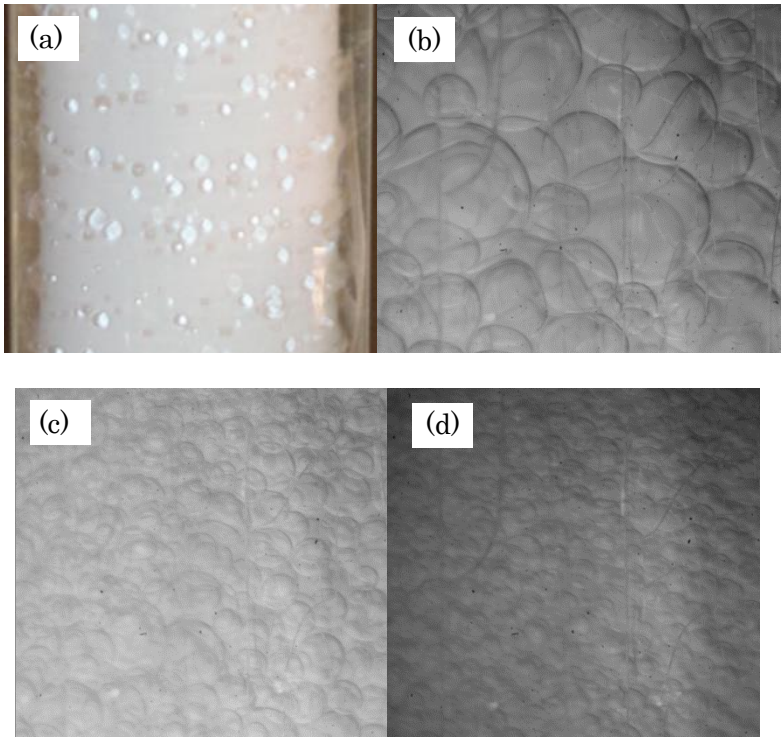


Figure 4-17 D2EHPA-Zn 系に添加試薬を加えない場合と PEG(8000)を添加した際の油水分散挙動の比較
(a)添加試薬なし 800rpm, (b)PEG(8000)添加 800rpm, (c)PEG(8000)1500rpm, (d)PEG(8000) 2000rpm

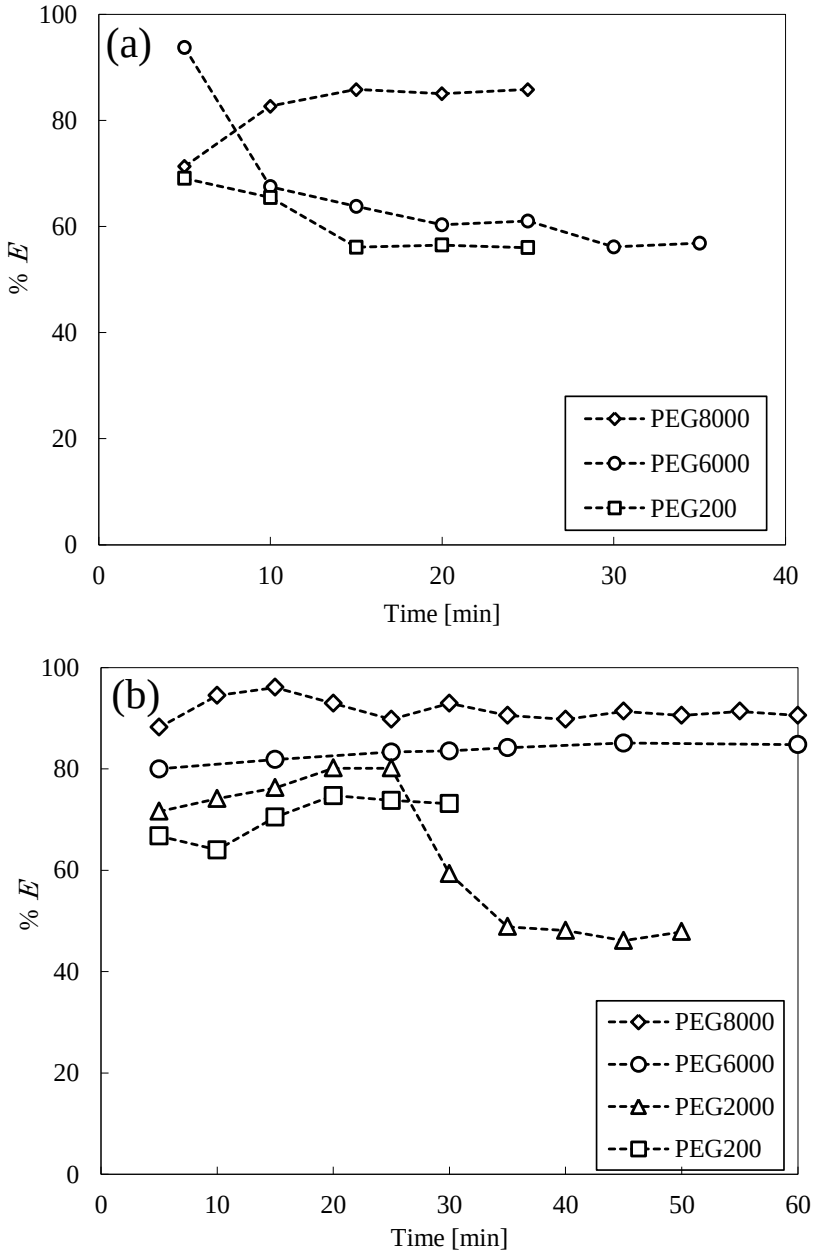


Figure 4-18 有機相に添加する PEG の平均分子量が抽出挙動に及ぼす影響

(a) 1500 rpm → 600 rpm, (b) 1500 rpm → 800 rpm

４．３．３．３．有機相トレーサー試験による長軸方向混合の影響評価 [4]

4.3.1 節では D2EHPA-Zn 系に於いて運転条件が多段抽出性能に及ぼす影響を調査し，回転数が高いほど微粒化は促進されて抽出性能は高まるものの回転数が高すぎるとエントレイメントやフラッディングの影響で抽出性能が低下することを示している．また, 4.3.3.2 節において少量の試薬を添加して高回転数域でエマルジョン化した後に低回転数域に移行させる抽出操作を行った場合，液滴径が小さいく高油水界面濃度の高回転数域よりも,液滴径が大きくなるものの相分離性が高い低回転数でエマルジョンを維持する程高い抽出性能が得られることを示している．即ち総括的な物質輸送の大小だけではなく安定した

濃度勾配の維持が高い理論段数伴抽出操作には必要であることを示している．安定した濃度勾配を調べる際には直接濃度勾配を可視化できれば一目瞭然である．例えば錯形成に伴い発光，ないしは紫外線や低波長レーザーによって発光するような液々抽出系があれば濃淡で調べることができると考えられる．しかし有機相ホールドアップは運転中に長軸方向で同一となるとは限らない．そこで，ステップ応答法に基づく有機相トレーサー試験によって長軸混合の影響があるかを調べた．長軸方向の混合が大きければ濃度勾配が渦によって平均化される効果が強いことを意味し，長軸方向の混合が少なければ濃度勾配が崩れる効果が小さく安定した向流接触が行われることを意味する．

完全混合槽列モデルとは，ある装置を等容積の完全混合槽の直列結合で近似するものであり，長軸方向の物質輸送の乱れはトレーサー試験結果と完全混合槽列モデルを比較することで求められる．完全混合流れであれば装置内は一つの完全混合槽であると考えられ，完全混合槽の数 N は 1 となる．完全混合槽数の増加に従い，流体の微小部分の移動方向と速さが均一な状態に近づき，完全混合槽数 $N = \infty$で押出し流れに漸近する．実験結果と任意の完全混合槽数 N の応答曲線をフィッティングすることで N から軸方向の混合拡散係数 D を求めることができ，軸方向の分散を定量的に表すことが可能となる(式(4-1)).

$$\frac{1}{N} = \frac{2D}{VZ} \qquad \text{式(4-1)}$$

ここで, Z は装置高さ, V は体積流量を示す．完全混合槽の数 N の応答曲線を導くためには，任意の i 番目の槽 $(1 < i < N)$についてのトレーサー物質の収支式を式(4-2)のように考える．

$$q_{c_{i-1}} = q_{c_i} + V\left(\frac{dc_i}{dt}\right) \qquad \text{式(4-2)}$$

ここで, q_{ci} ならびに c_i は i 番目の完全混合槽のトレーサー粒子の量ならびに濃度を示している．槽の式(4-2)を積分形で表現し左辺に濃度の項を整理すると式(4-3)のように表される．

$$C/C_0 = 1 - e^{-N\cdot t/Tr} \sum_{n=1}^{N} \frac{\left(N \cdot t/Tr\right)^{n-1}}{(n-1)!} \qquad \text{式(4-3)}$$

ここで C, C_0, Tr は有機相中のトレーサー濃度，初期のトレーサー濃度，平均滞留時間を表す．平均滞留時間は実験的には連続抽出操作終了後の抽出器内の有機相量を抽出操作中の有機相投入体積速度で除すことで与えられる．式(4-3)の N に任意の数を代入してプロットすれば N 個の完全混合槽の応答曲線が得得られる．小型の抽出器(内筒高さ 200 mm)における完全混合総数 N に及ぼす運転条件(回転数，軸流量)の影響を **Figure 4-19** に示す．完全混合槽の槽数 N は内筒回転速度 800-1200 rpm において 3-20 ml/min の送液速度の範囲では N＝5-7 程度で大きく変化しないのに対し, 1500 rpm ではいずれの流量でも N＝1 に漸近する．即ち 1500 rpm のごとき高回転数では装置内の流れが完全混合槽に近い状態に遷移しており，良好な濃度勾配の形成が困難であることが示唆される．このため，流量に対する抽出率の変化には流れの乱れよりも滞留時間の変化が強く依存していること考えられる．式(4-1)からわかるように, $N = 1$ の時と $N = 7$ の時では混合拡散係数 D は 1/7 となる．即ち，回転数が高いほど長軸方向の乱れが大きくなり，これが連続抽出試験時に理論段数に大きな影響を与えると考えられる．

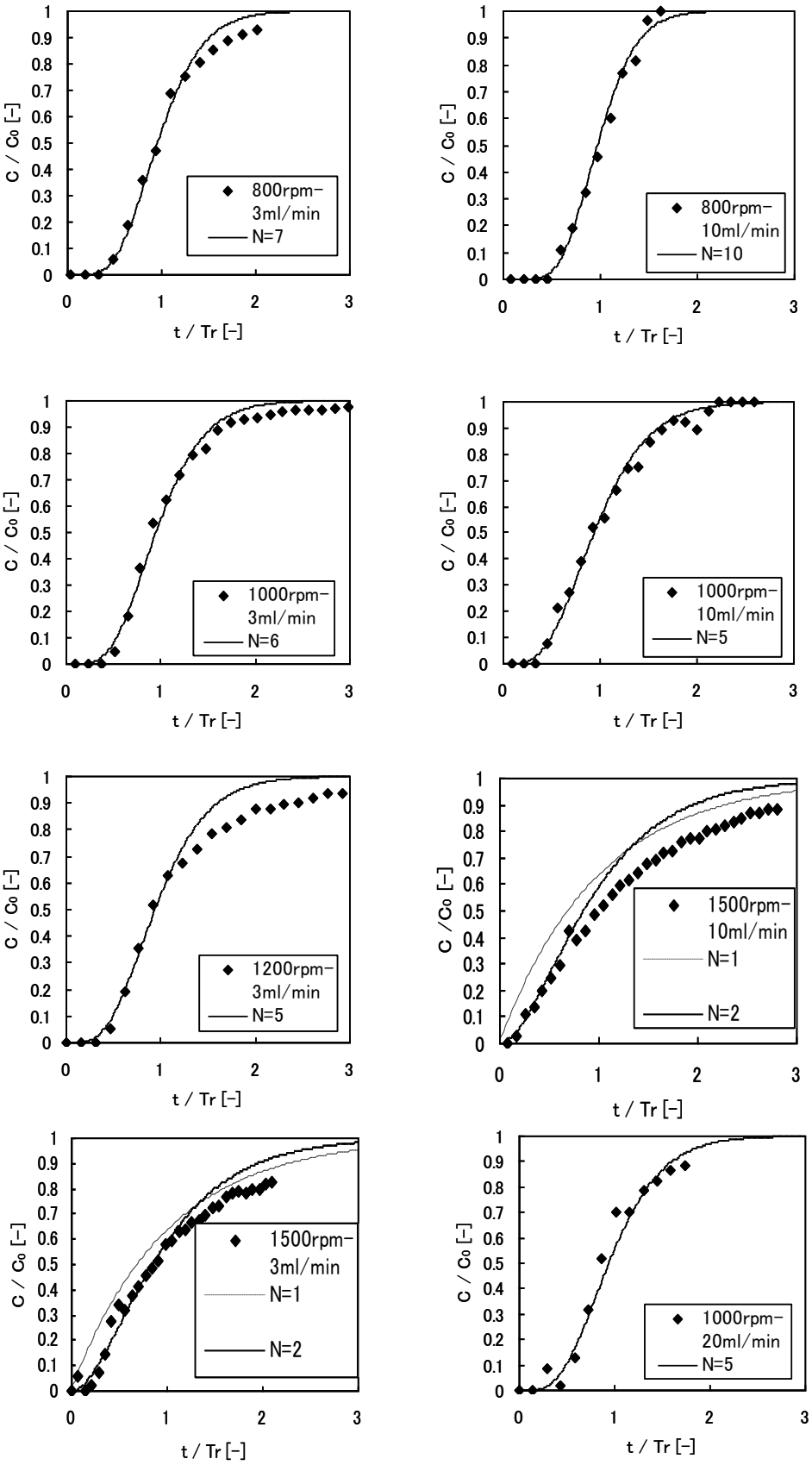


Figure 4-19 小型の抽出器(内筒高さ 200 mm)における完全混合総数 *N* に及ぼす運転条件(回転数，軸流量)の影響

４．３．４．D2EHPA-Zn 系におけるスケールアップの効果 [5]

前節では多段化を目指して添加試薬の効果を明らかにしている．本節では流路幅を 5 mm に固定したままで抽出器高さを小型抽出器の 2 倍に拡張した大型抽出器を用いて，高い抽出性能が得られるか検討した．さらに，第 2 章で概説しているように下部にもセトリング部の設置や上部セトリング部の拡張などによって小型装置よりも更に相分離性が高まるように装置上の工夫を行っている．抽出器が長軸方向に二倍に拡張されても，流路幅が 5 mm と同じであれば生成される渦の大きさにはほとんど影響がないと考えられる．低アスペクト比時には流動モードの変化が大きな影響を及ぼすが，大型抽出器はアスペクト比が 80 と十分に大きく Turbulent Vortices の流動様式であると考えられる．流路の高さが 2 倍になると幾何形状的には滞留時間は 2 倍となり，油水向流接触させた場合に誘起される濃度勾配も，同じ抽出性能を得る場合では小型抽出器と比べて緩やかな勾配で良いことになる．

Figure 4-20 に小型抽出器での D2EHPA による連続亜鉛抽出結果を示す．溶液条件は先の亜鉛抽出実験と同じである．小型抽出器を用いた場合は油水向流接触による抽出操作開始後，30 分程度で定常になり，内筒回転数が 1200 rpm の時に 2～3 段程度の多段化が見られている．これに対して **Figure 4-21** に大型抽出器での抽出挙動を示す．抽出器が大きくなり滞留時間も増大したために抽出率が安定するまでにかかる時間は小型の時よりも長く 60 分程度となった．渦の大きさは変えずに長軸方向のみへの抽出器のスケールアップによって大型抽出器では 70 %を超え，9 段程度まで向上した．

抽出器高さを伸ばしていくと性能が上がり続けるかは興味がもたれる点である．しかしながらある程度までは抽出・分離が進むものの分配比が非常に高くなるとそれ以上分離が進まなくなると考えられる．なぜならば，濃縮が進むと水相から有機相への物質輸送の機動力が小さくなり，渦による逆混合の効果が大きくなることによって濃度勾配が平均化されてしまうためである．この効果は，バッチ試験(ミキサセトラ一台に相当)で分配比が大きくなるような条件で連続抽出試験を行うことで確認できる．この効果に関しては第 5 章および第 7 章おける D2EHPA-Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 連続抽出試験の節で議論している．

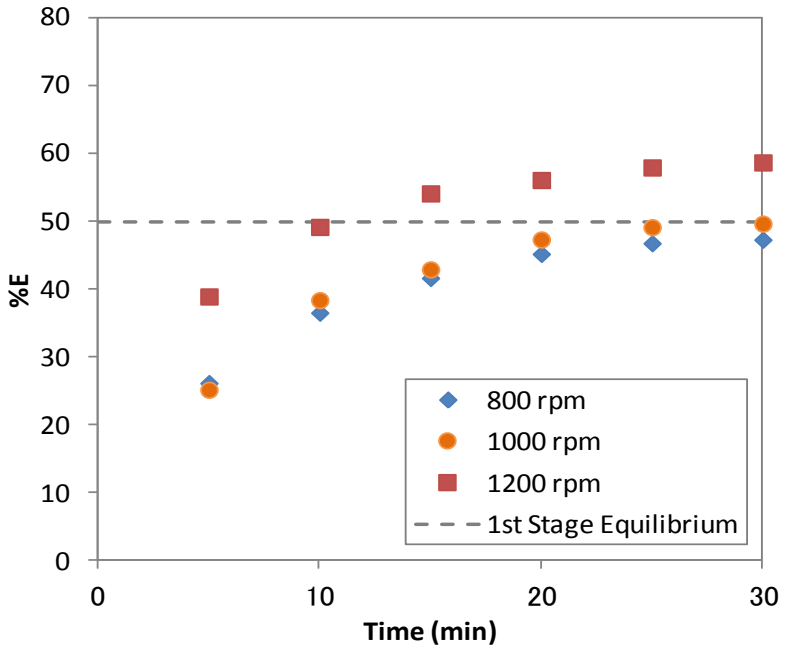


Figure 4-20 小型抽出器での連続抽出における抽出率に及ぼす回転数の影響

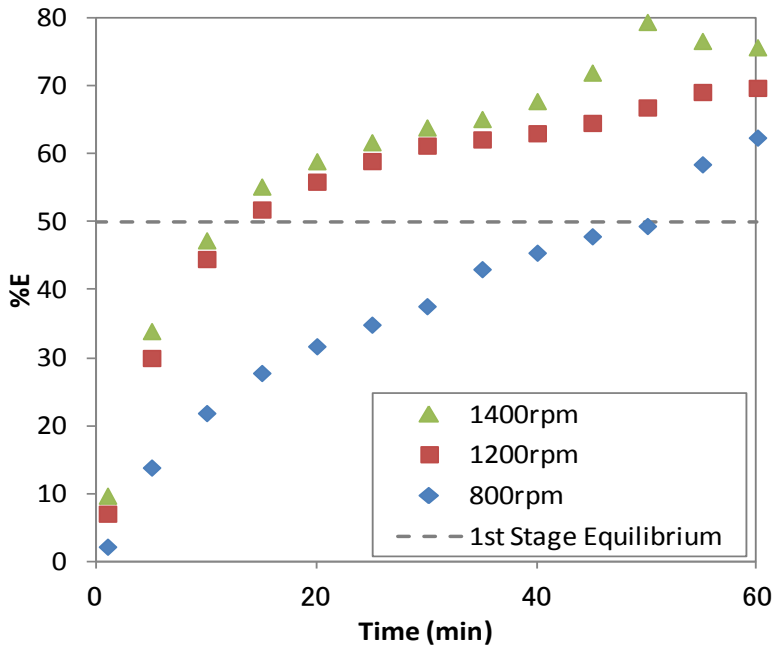


Figure 4-21 大型抽出器での連続抽出における抽出率に及ぼす回転数の影響

４．３．５．抽出剤種類の影響-BOBCalixC6-Cs 系での連続抽出挙動 [6]

これまでは抽出速度が速い D2EHPA による亜鉛抽出系で，抽出の多段化に及ぼす諸因子の影響を解明してきた．本節では他の抽出系(抽出速度が遅い系)での多段抽出挙動を調査し，より装置の高度化と普遍化を目指した実験を行う．D2EHPA は酸性抽出剤で，第 2 章の式(5)のように金属イオンの抽出と共に直ちに水素イオンは抽出されて D2EHPA-金属錯体の電荷は中和されて有機相に抽出される．これに対して，中性抽出剤はそれ自身電荷をもたず，金属と配位して錯体を形成しても金属イオンの電荷を中和しなければ有機相に分配されない．そのために硝酸イオン等を巻き込んで電荷が中和される必要があり，このような抽出メカニズムの系では抽出速度が遅いと考えられる．本節では抽出剤として calix[4]arene-bis(*t*-octylbenzo-crown-6) (BOBCalixC6)，効果的な逆抽出のための Trioctylamine (TOA)，相調整剤として 1-(2, 2, 3, 3-tetrafluoropropoxy)-3-(4-*sec*-butylphenoxy)-2-propanol (Cs-7SB)を用いた系による Cs 抽出の系にて多段抽出挙動を調査した．**Figure 4-22** に BOBCalixC6, TOA, Cs-7SB の構造式を示す．使用済み核燃料を再処理した後の高レベル廃液には ^{90}Sr と ^{137}Cs が大量に含まれており，これらを取り除くための様々な方法が検討されてきた[6-11]．米国では軍事用プルトニウムの製造時やその他のルートから生成された放射性 ^{137}Cs や ^{90}Sr が含まれたアルカリ性・酸性の放射性廃液を多量に保有しており，この処理のために抽出剤や遠心抽出器の開発を進められてきた．BOBCalixC6, Cs-7SB, TOA を用いる抽出系は米国で開発され，水相は硝酸で有機相は *Isopar L* が用いられる．強い酸性環境下，アルカリ性環境下でも用いることができ，耐放射線性や分離プロセスの研究などが精力的に進められている[12-19]．Sr 抽出用の抽出剤としても 4, 4’, (5’)-Di-(*t*-butyldicyclo-hexano)-18-crown-6(DtBuCH18C6)などが開発され, BOBCalixC6 と同時に用いて多段接続した遠心抽出器によって Cs, Sr の連続分離試験もなされている．相安定剤である Cs-7SB も様々な種類が考案され，その放射劣化挙動やラジカル生成挙動なども調べられている[20, 21]．また，抽出剤を再

利用するためには効率的な逆抽出が必要で，このために様々な種類の添加剤が検討され，今回用いている TOA が良好な性能を発揮している[22]．この溶媒の問題点としては，抽出剤の有機相への溶解率が低いことである．BOBCalixC6 よりも溶解度が高い BEHBCalixC6 は第三相形成の問題の克服が困難であったが，有機相への溶解度が高く，かつ第三相生成の問題を克服した MAXCalix を相調整剤として Guanidine を用いる新しい Cs 抽出溶媒等も米国で開発されている[23,24]．いずれの抽出剤もイオン対抽出であり，このような系と先の D2EHPA-Zn 系での連続抽出挙動の差異は興味がもたれる．

本節ではこのような抽出系で連続多段抽出を達成するためにまずは基本的な抽出データを取得し，連続抽出試験と共に昇温や回転内筒物性の変更で分散性を向上させる試験を行った．次節で Zn-D2EHPA 系や BOBCalixC6-Cs 系の抽出速度の計測結果を比較して多段抽出効果発現の要因を明らかにしている．

等体積の水相と有機相を十分に撹拌して抽出量を調べるバッチ試験を様々な条件で実施した結果を **Figure4-23～Figure4-25** に示す．バッチ抽出試験条を **Table 4-5** に示す．**Figure 4-23** は相調整剤として用いた Cs-7SB の濃度と Cs の抽出率の関係を示している．ただし，実際の連続抽出の系と近づけるために TOA も導入している．相調整剤として用いている Cs-7SB であるが，これ自体にも Cs の抽出能があることがわかる．**Figure 4-24** は BOBCalixC6-Cs 系における抽出率に及ぼす温度の影響を示している．温度が低いほど Cs は有機相に分配され，温度が高まると抽出性能は低下して 70 ℃ではほとんど Cs は抽出されないことがわかる．**Figure 4-25** は BOBCalixC6-Cs 系における抽出率に及ぼす硝酸イオン濃度の影響を示している．硝酸イオン濃度が高いほど抽出は進むものの，硝酸イオン濃度が 3 mol/L を越えた辺りで抽出率の伸びは止まり，より高濃度の硝酸イオン存在下では抽出率は低下した．本抽出系では，BOBCalixC6 の空隙内にサイズのよく似た Cs+イオンが侵入して配位し，電荷が硝酸イオンによって中和されることによって有機相に移行していると考えられる．故に，電荷を中和する硝酸イオンが増えると抽出率が高まる．高硝酸イオン濃度領域で抽出率が低下する理由は，硝酸イオン濃度が増加することでイオン強度が増加して活量係数が大きく変化して抽出しにくい方向に平衡がずれること，ないしは BOBCalixC6 の酸素部分がプロトネーションされたこと，ないしは硝酸イオン濃度が高まり，Cs^+が入り込む BOBCalixC6 の構造が変化し，空隙部に Cs が入りにくくなったためではないかと考えられる．この原因は詳細な研究が必要であるが，クラウンエーテルでも同様に硝酸イオン濃度が 4 mol/L 程度以上に高まると抽出率が低下する現象が報告されている．**Figure 4-26** に 25 ℃並びに 35 ℃における抽出平衡定数を導出するためにスロープアナリシスを行った．スロープアナリシスのためのバッチ抽出試験条件を **Table 4-6** に示した．この結果, 25 ℃, 35 ℃における抽出平衡定数における抽出平衡定数は 1377, 373 と計算された．

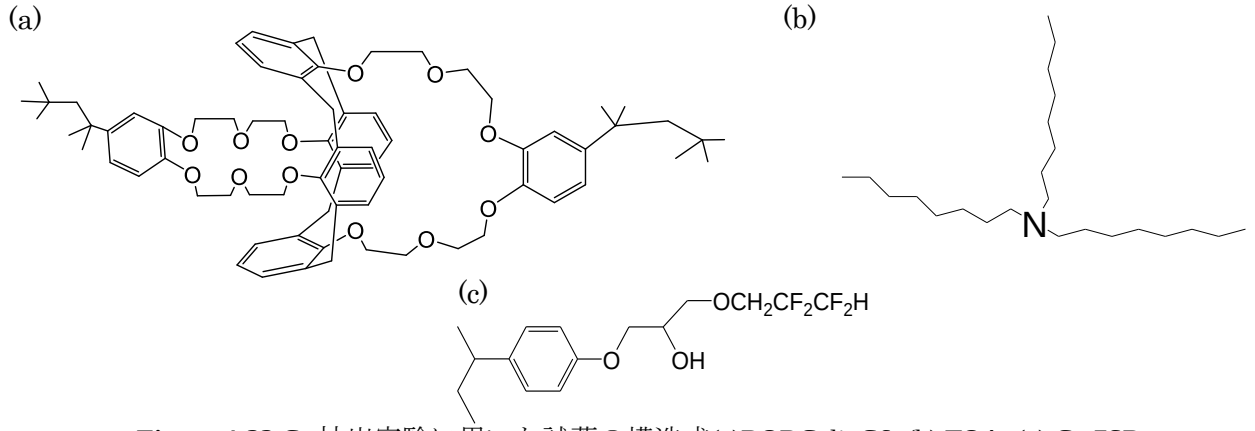


Figure 4-22 Cs 抽出実験に用いた試薬の構造式(a)BOBCalixC6, (b) TOA, (c) Cs-7SB

Table 4-5 BOBCalixC6-Cs 系におけるバッチ抽出試験条件

		Value	Unit
Condition	Temperature	5 - 50	degree
	Shaking Time	6	hours
Aqueous phase	Volume	2	mL
	HNO_3	0.03 - 4	mol/L
	Cesium	0.7	mmol/L
	Sodium (by sodium nitrate)	0.01 - 4	mol/L
Organic phase	Diluent	Isopar L	-
	Volume	2	mL
	BOBCalixC6 (extractant)	1	mmol/L
	Cs-7SB (phase modifier)	0.03 - 1.5	mol/L
	TOA (suppressant)	0.3	mmol/L

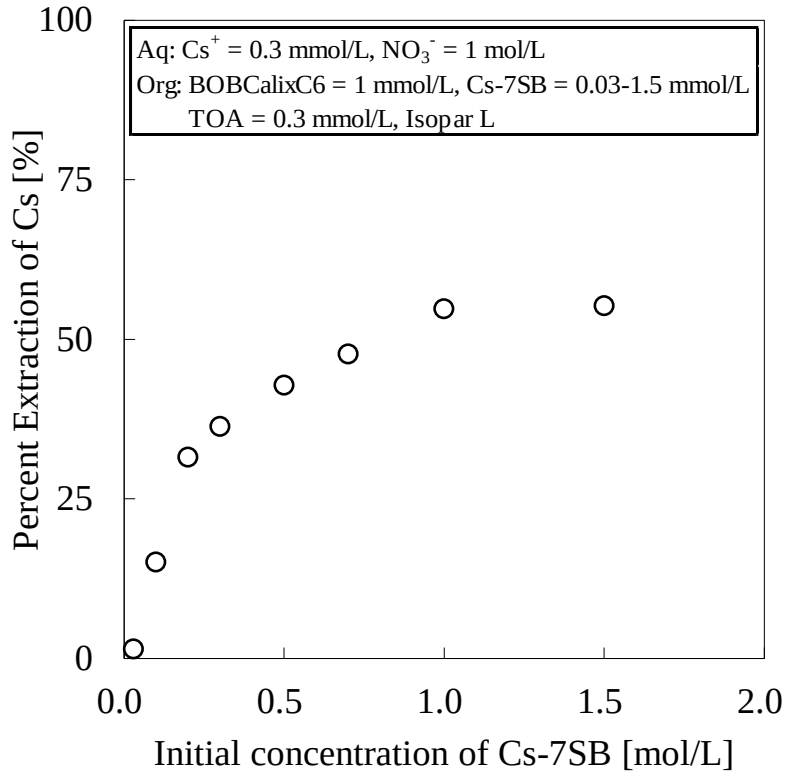


Figure 4-23 BOBCalixC6 による Cs 抽出に及ぼす Cs-7SB 濃度の影響 (25 °C)

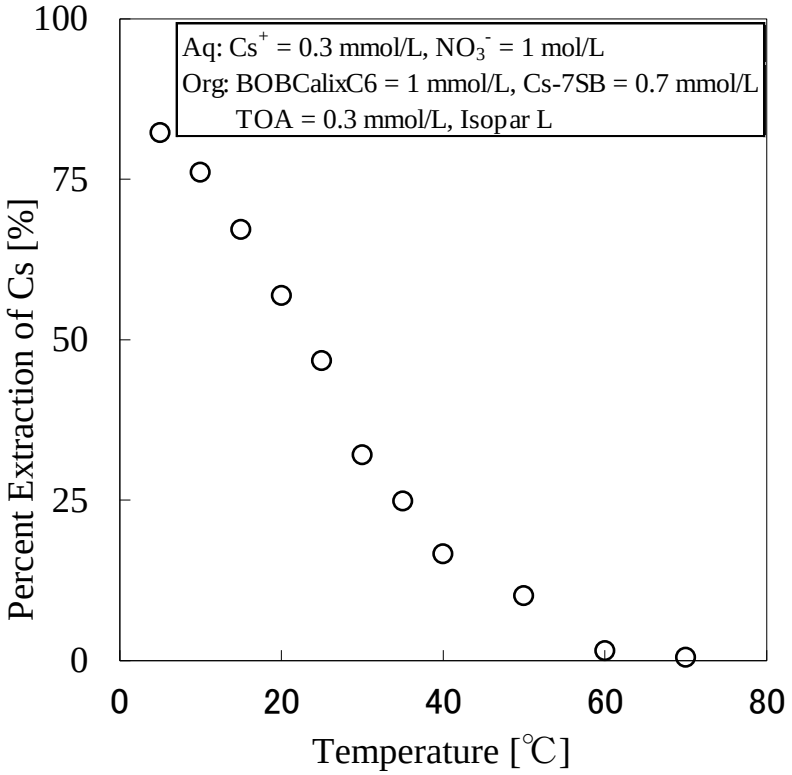


Figure 4-24 BOBCalixC6 による Cs 抽出に及ぼす温度の影響

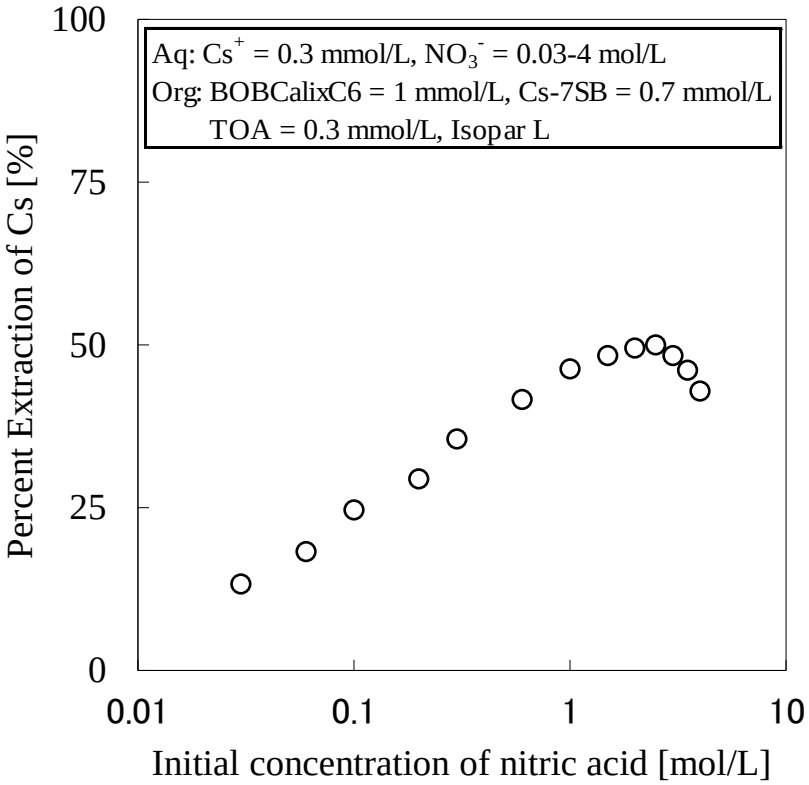


Figure 4-25 BOBCalixC6 による Cs 抽出に及ぼす硝酸イオン濃度の影響 (25 °C)

Table 4-6 BOBCalixC6-Cs 系におけるスロープアナリシスのためのバッチ抽出試験条件

		Value	Unit
Condition	Temperature	25 -35	degree
	Shaking Time	6	hours
Aqueous phase	Volume	2	mL
	HNO_3	1	mol/L
	Cesium	0.7	mmol/L
Organic phase	Diluent	Isopar L	-
	Volume	2	mL
	BOBCalixC6 (extractant)	0.3 - 7	mmol/L
	Cs-7SB (phase modifier)	0.7	mol/L
	TOA (suppressant)	0.3	mmol/L

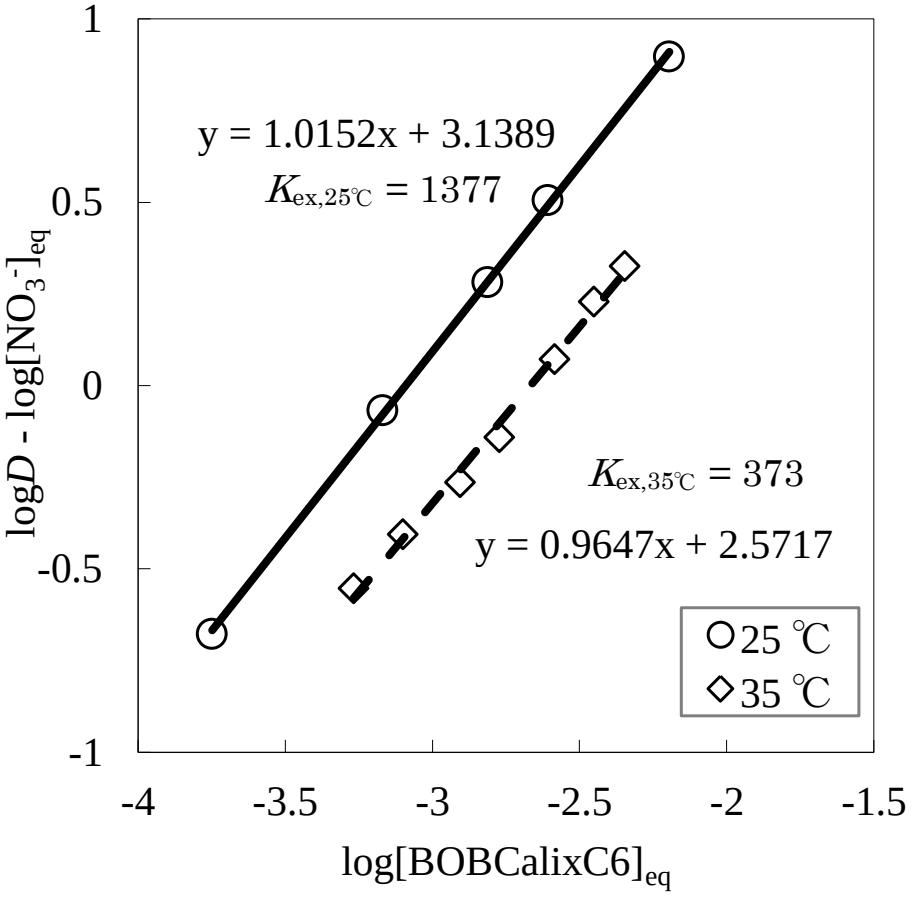


Figure 4-26 log*D* - log$[NO_3^-]_{eq}$ と log$[BOBCalixC6]_{eq}$ の関係 ($[NO_3^-]$ = 1 mol/L)

BOBCalixC6-Cs の連続抽出は 25 ℃, 35 ℃並びに異なる表面物性の回転内筒(ステンレス，テフロン)で実施した．連続通出時の溶液条件を **Table 4-7** に示す．**Figure 4-27** に BOBCalixC6-Cs 系における両相とテフロン，エポキシ樹脂との濡れやすさを示した．この写真は，直径 30 mm の回転内筒の曲面に液滴を滴下し撮影を行ったものである．両相ともにエポキシ樹脂となじみやすいことがわかる．これらの内筒を用いて 200 ～ 800 rpm の低回転数域における油水分散挙動を撮影し, **Figure 4-28** に示す．200～800 rpm の回転数では分散挙動に顕著な差異は見られず，むしろエポキシ内筒の方が分散性が悪い．これに対して，より高回転数の 1200 並びに 1600 rpm におけるテフロン内筒とエポキシ内筒での BOBCalixC6-Cs 系の油水分散挙動を **Figure 4-29** に示す．高回転数域では有機相が内筒に付着しても強い剪断力によって引き離され，効果的に微粒化が促進されることが確かめられた．

25 ℃, 1200 rpm, BOBCalixC6 が 1 mmol/L，テフロン内筒時の連続抽出試験の結果を **Figure 4-30 (a)**に示す．この条件ではバッチ試験時における抽出率が 47 %であったのに対して定常時で 28 %程度となり，多段化は実現し得なかった．テフロン内筒よりも濡れ性の良いエポキシ樹脂における BOBCaliC6 の濃度が 1 および 3 mmol/L の時の抽出率の経時変化を **Figure 4-30 (b)**に示す．35 ℃, BOBCalixC6 が 1 および 3 mmol/L の時のバッチ試験時の抽出結果はそれぞれ約 26 %, 50 %となった．25 ℃から 35 ℃に昇温することによってわずかであるが一段を上回る抽出性能が得られ，段数は低いものの多段化したことがわかる．25 ℃から 35 ℃の昇温によって有機相の粘度は, 2.09 cP から 1.64 cP に低下し，水相は 0.93 cP から 0.84 cP に低下していることから，両相の粘度が低下して分散しやすくなったこと，更に昇温によって抽出平衡は Cs が有機相に分配されにくい側にずれたものの拡散係数は向上したことが抽出性能向上の原因であると考えられる．

Figure 4-31 に BOBCalixC6 による Cs の多段抽出に及ぼす軸流と溶液温度の内筒物性による影響を示す．(a)はテフロン内筒, (b)はエポキシ内筒を用い, 35 ℃で連続抽出試験を行った．その結果，回転数が低い 600 rpm では **Figure 4-28** で考察したようにテフロンに有機相が付着する効果に対して渦が有機相を引きはがす効果が弱く十分に分散せず，従って抽出率もテフロン時の方がエポキシ樹脂時よりも高くなった．一方で 600 rpm より高い領域では，エポキシ内筒に付着していた有機相が **Figure 4-29** のように効果的に引きはがされることによって固化的に微粒化される結果，テフロンよりもエポキシ樹脂の内筒の方が抽出性能は高まり， 2 段を超える理論段数を伴う抽出が実現した．**Figure 4-32** に BOBCalixC6 による Cs 連続抽時の(a) 理論段数, (b) 有機相ホールドアップに及ぼす内筒物性と内筒回転数の影響を示した．理論段数は回転数の増加と共に上昇し，有機相ホ-ルドアップも増加していくが，高回転数域においてエポキシ内筒を用いたほうがよい抽出性能が得られることがわかる．

以上により，前節の D2EHPA-Zn 系では，界面活性剤や高分子保護剤を加えることで分散性を向上させることができた．一方，添加試薬を加えられないような系でも昇温による分散性向上で多段抽出が可能な場合があることが明らかとなった．抽出速度が遅い系では，界面活性剤の導入や昇温による分散性向上以外のアプローチがあるとして，添加試薬の導入によって協同抽出効果などによって分配比そのものを高めることも考えられる．テーラー渦誘起型遠心抽出器における協同抽出効果の利用に関しては第 5 章で述べている．

Table 4-7 BOBCalixC6-Cs系における連続抽出実験条件

		Value	Unit
Operation condition	Temperature	25, 35	degree
	Rotating speed (continuous extraction test)	600, 800, 1000, 1200,	rpm
	Rotating speed (Visualization	200, 600,	rpm
	Feeding rate of both phases	5, 10	mL/min
	Operating time	60	min
Aqueous phase	HNO_3	1	mol/L
	Cesium	0.7	mmol/L
Organic phase	Diluent	Isopar L	-
	BOBCalixC6 (extractant)	1, 3	mmol/L
	TOA (phase modifier)	0.3	mmol/L
	Cs-7SB (function)	0.7	mol/L
Inner rotor	Teflon	Non-Lipophilic	
	Epoxy Resin		

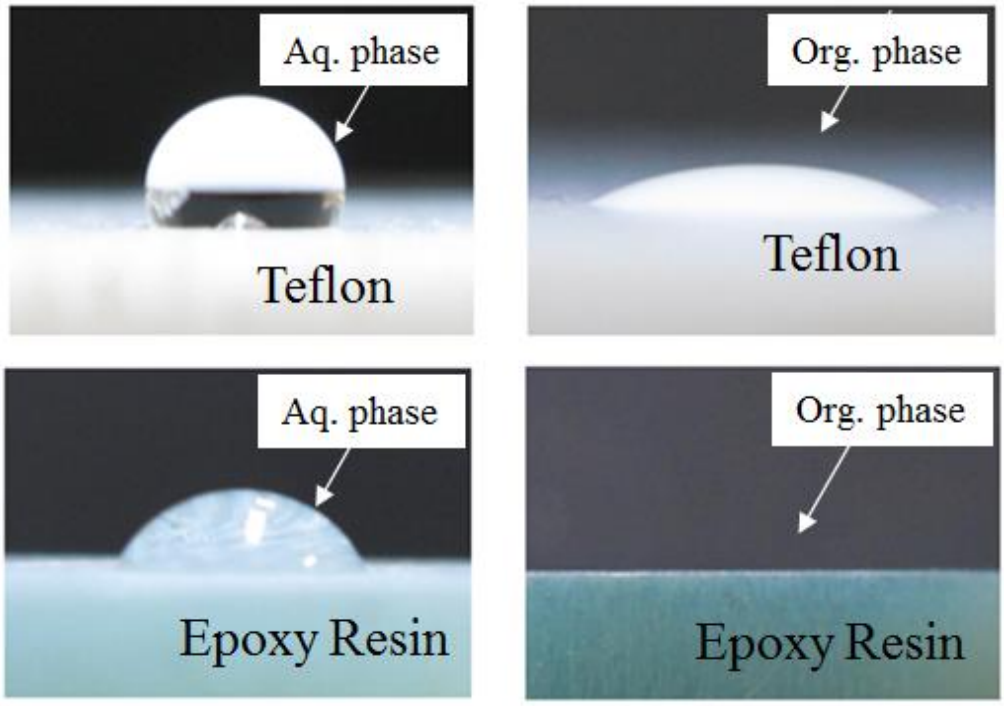


Figure 4-27 BOBCalixC6-Cs 系における両相とテフロン，エポキシ樹脂との濡れやすさ

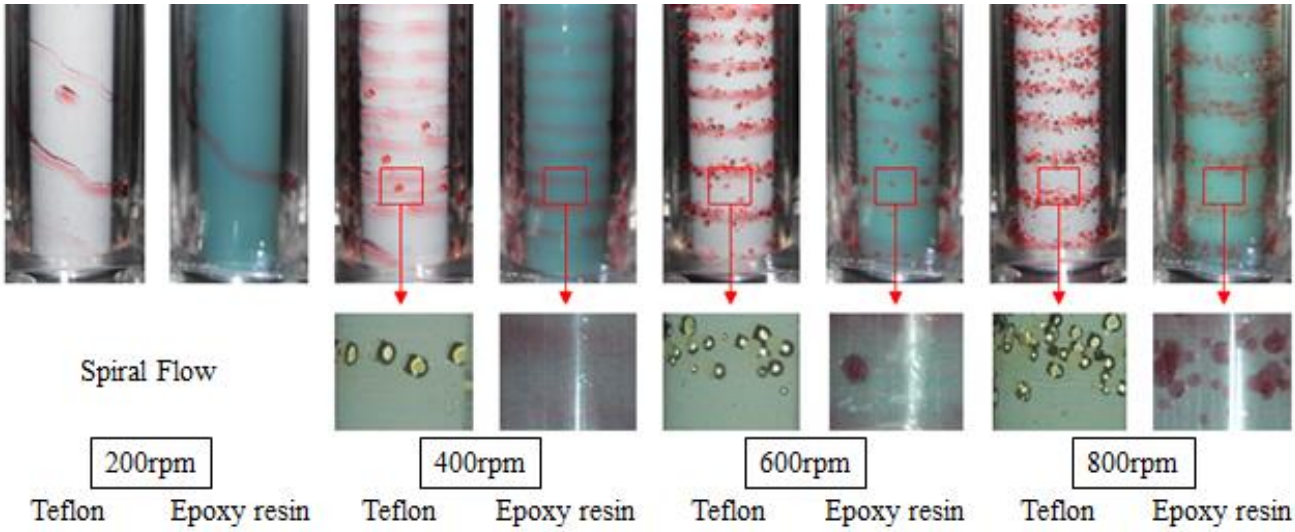


Figure 4-28 内筒表面物性が BOBCalixC6-Cs 系での油水分散挙動に及ぼす影響(低回転数域) (25 ℃)

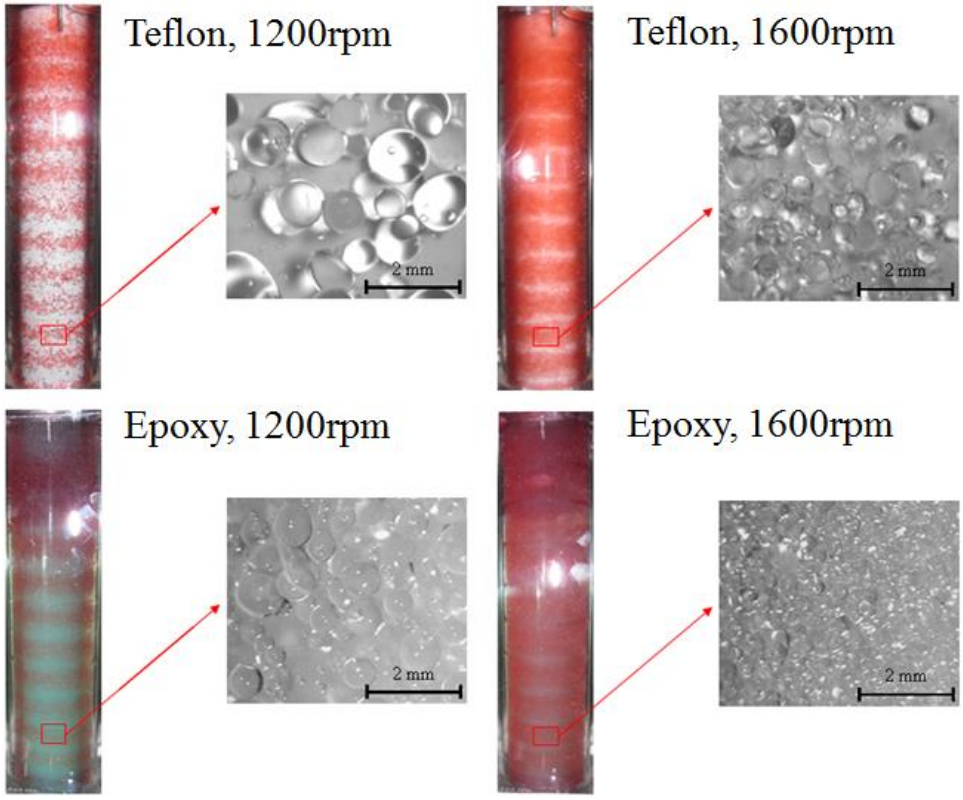
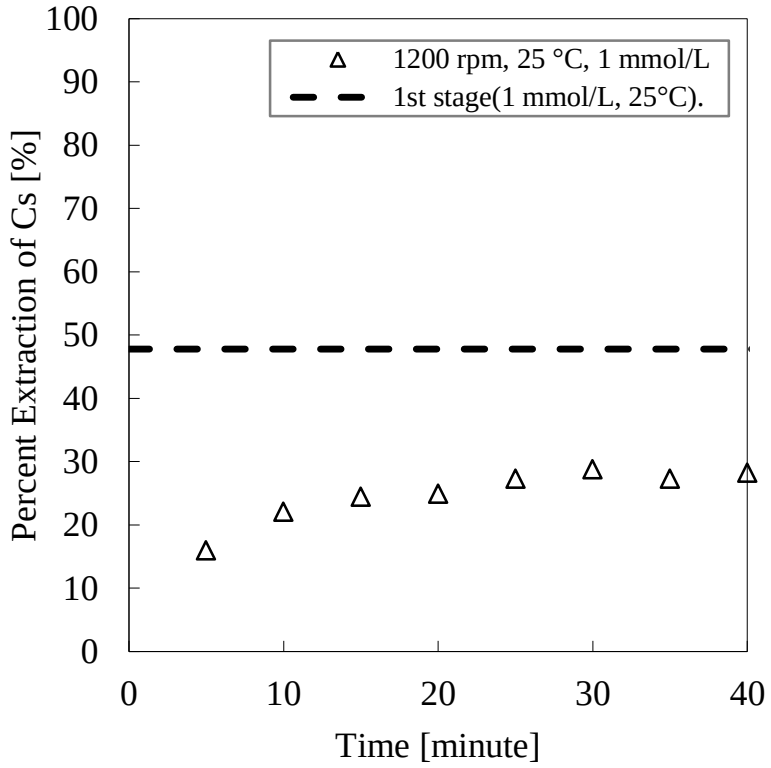


Figure 4-29 内筒表面物性が BOBCalixC6-Cs 系での油水分散挙動に及ぼす影響(高回転数域) (25 ℃)



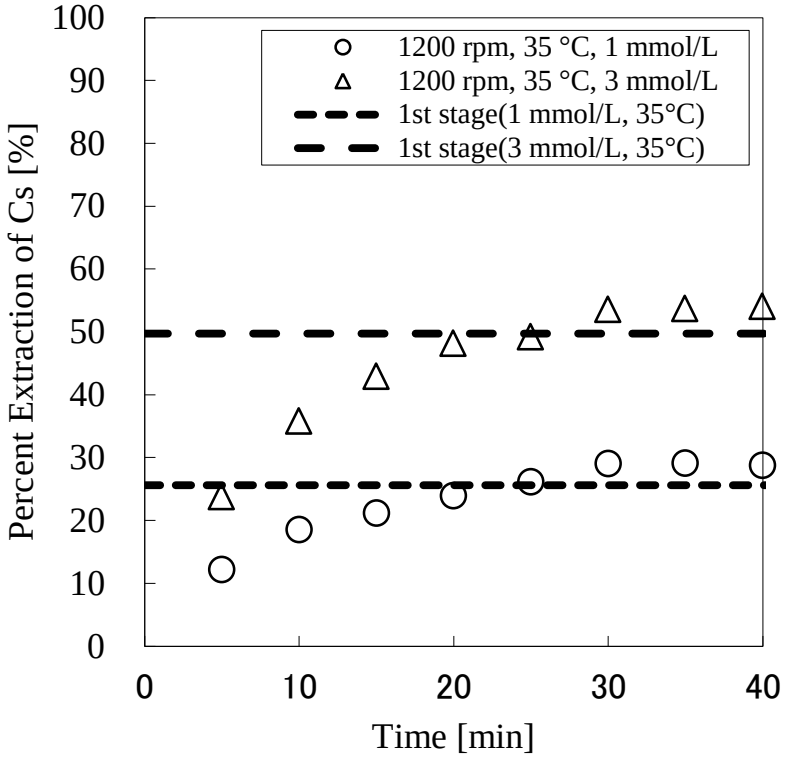


Figure 4-30 BOBCalixC6 による Cs の多段抽出に及ぼす溶液の温度の効果,
軸流；10 mL/min, テフロン内筒 (a) 25 °C, (b) 35 °C

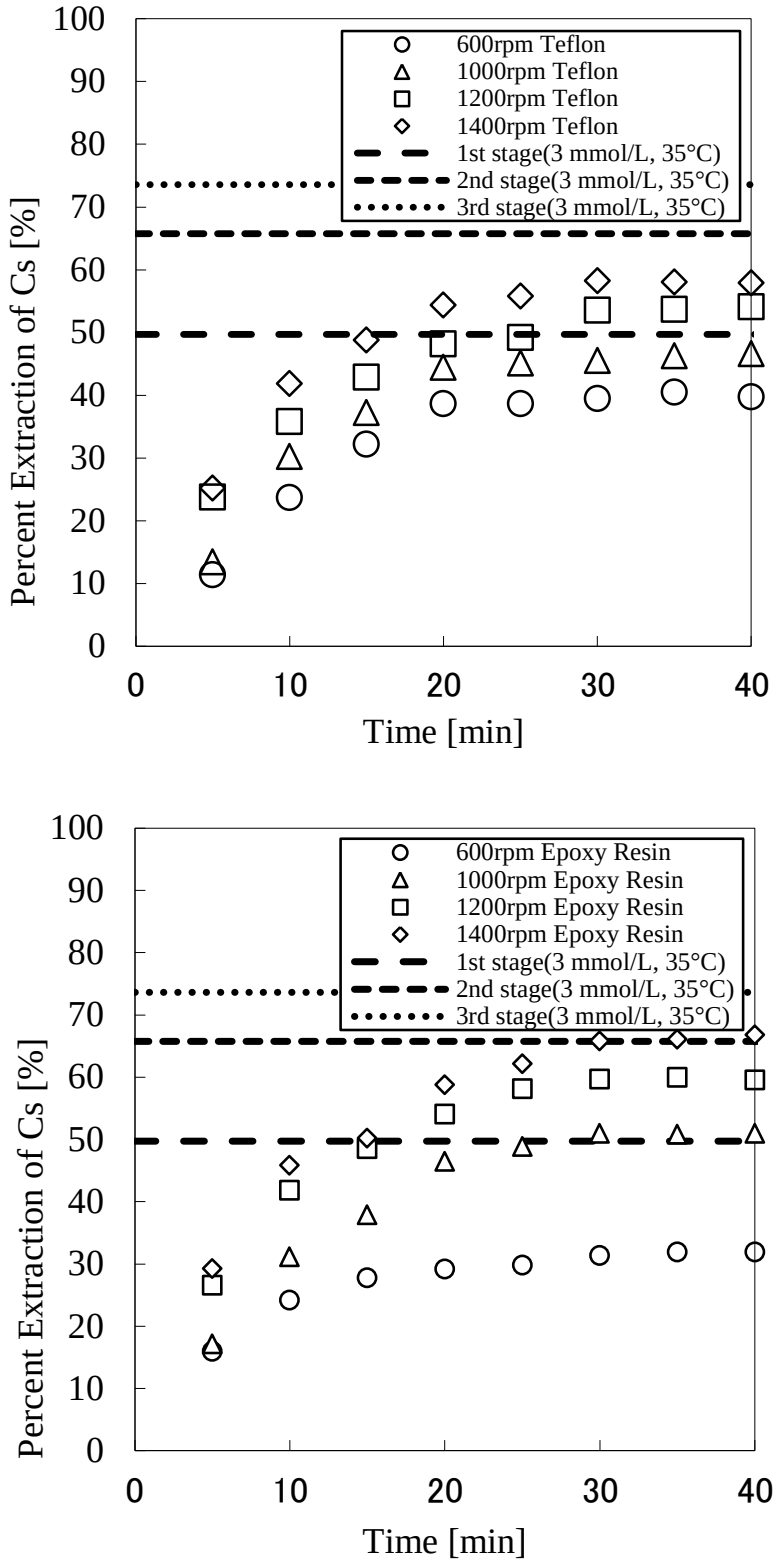


Figure 4-31 BOBCalixC6 による Cs の多段抽出に及ぼす軸流と溶液温度の内筒物性の影響，軸流；5 mL/L, 回転数；600-1400 rpm，軸流；5 ml/min，溶液温度；35 ℃，(a) テフロン内筒， (b)エポキシ内筒

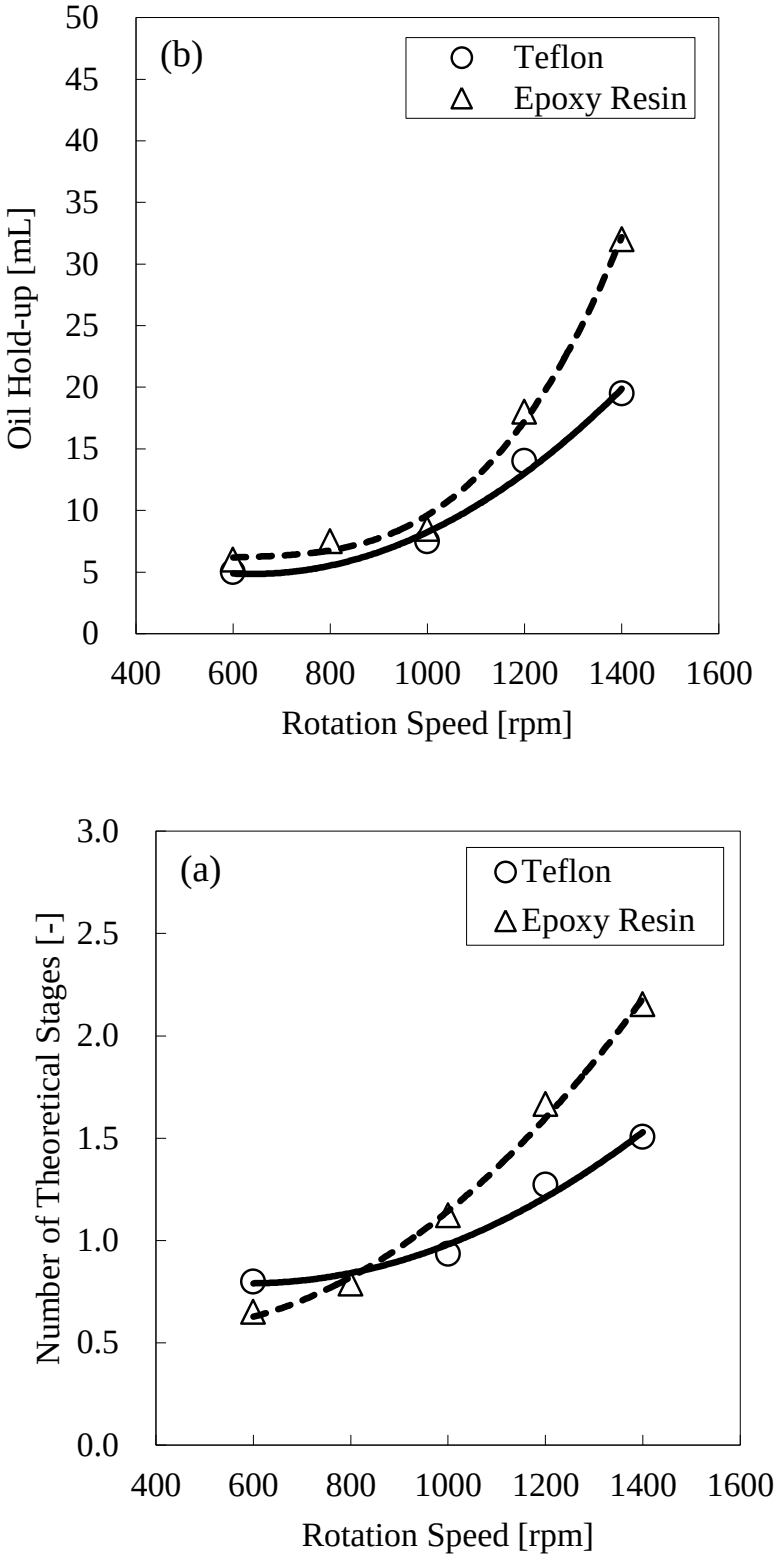


Figure 4-32 BOBCalixC6 による Cs 連続抽出操作時の (a)理論段数, (b)有機相ホールドアップに及ぼす内筒物性と内筒回転数の影響

４．３．６．抽出速度の観点からの考察

D2EHPA-Zn 系と BOBCalixC6-Cs 系では同じテーラー渦誘起型遠心抽出器を用いても前者の方が抽出の多段化がしやすいことを実験で示した．また，界面活性剤を D2EHPA-Zn 系に投入することで飛躍的に多段化が可能であることも示した．この現象を解明するために，第 2 章で概説した定界面セル抽出装置を用いて D2EHPA-Zn 単体の抽出速度, D2EHPA-Zn に界面活性剤の AOT や SDS，高分子保護剤の PEG を少量添加された系での抽出速度, D2EHPA-Eu, D2EHPA-Sm そして BOBCalixC6-Cs 系での抽出速度を実際に計測して考察を加える．

第 2 章で述べたように，定界面セルを用いた抽出機構の研究は 1960 年代から見られ，特に本研究で抽出剤として用いている D2EHPA は広く平衡論的，速度論的観点から研究されてきており，その抽出メカニズムがよく知られた抽出剤である．D2EHPA と Cd, Fe, Ca, Co, Ni, Zn, Al, Eu や Am 等の金属やアミノ酸の抽出機構が調査されている．なお，一般的に外圏型錯体の形成は一般に速く，抽出反応の律速段階となるのは内圏型錯体形成が主に考えられている[25,26]．Ln の抽出機構を例にとって D2EHPA の抽出機構を概説する．Ln は水相中で三価のアニオンとして存在し，以下の式(4-4) - 式(4-6)に示すような三段階の反応過程が提案されている[27]

Step a
$$Ln^{3+} + 2(HR)_i \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \left(LnR_2^+\right)_i + 2H^+ \tag{4-4}$$

Step b
$$\left(LnR_2^+\right)_i + (HR)_i \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} \left(LnR_3\right)_i + H^+ \tag{4-5}$$

Step c
$$\left(LnR_2^+\right)_i + \left(\overline{HR}\right)_i \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} \overline{LnR_3(HR)_3} + 3(HR)_i \tag{4-6}$$

ここで, Ln^{3+}はランタノイドイオン, HR は D2EHPA の単量体, R は D2EHPA から H が外れたもの，添え字の i は界面に存在する分子，文字の上のバーは有機相中の分子を表している．k_1, k_2, k_3 は各々の平衡関係の抽出速度定数, k_{-1}, k_{-2}, k_{-3} は逆平衡定数を表す．Step a では界面の D2EHPA 分子と水相中の Ln^{3+}は錯形成をするものの，まだ部分的に水分子が配位している．Step b で完全に配位水が排除され D2EHPA に置き換わった錯体が界面に形成され, Step c で有機相に取り込まれる[27]．D2EHPA のこのような界面での遅い反応は様々な研究者によって報告されている[28-31]．内圏型錯体形成が律速とする抽出モデルに基づく理論に従って抽出速度から計算された抽出平衡定数と，バッチ抽出試験による抽出平衡定数がよく一致すると報告されており，式(4-4)の反応が律速であると考えられる[32]．中間錯体から配位水を排除し完全な錯体を形成する式(4-5)は速く，更に形成した錯体が有機相に取り込まれる速度は遅いと考えられている．Step a が律速であれば，界面積濃度を高めれば総括的物質輸送は促進されると考えられ, Step c に関しては D2EHPA に Span80 や SDS といった界面活性剤を添加すると油水界面をこれらの分子が覆い，物質輸送が遅くなる事実と一致している．テーラー渦誘起型遠心抽出器では有機相は水相流れに追従するとはいえ十分乱れた流れ場であることから，全体としては式(1)が律速になると考えられる．更に，既往の研究では中間錯体が界面に吸着するものと吸着せずにそのまま油水界面を通過するものが存在すると報告されており，これは界面活性効果の発現の強さに影響すると考えられる．

Figure 4-33 に D2EHPA-Zn 系での 14.7, 25, 45℃における有機相中の亜鉛濃度の経時変化を示す．有機相並びに水相の条件は先節の連続抽出時と同じで D2EHPA が 10 mmol/L となるようドデカンで希釈したものを有機相とし，水相は亜鉛を 1 mmol/L，硝酸並びに硝酸ナトリウムで pH1.5，イオン強度 0.02 mol/L に調整したものを用いている．その結果，温度が高いほど抽出速度が速く，温度が低いほど抽出速度が遅くなった．それぞれの温度で良好な直線が得られており，有機相と水相を撹拌するインペラの回転速度も境膜での物質輸送律速とはならない充分に速い回転数であることが分かる．

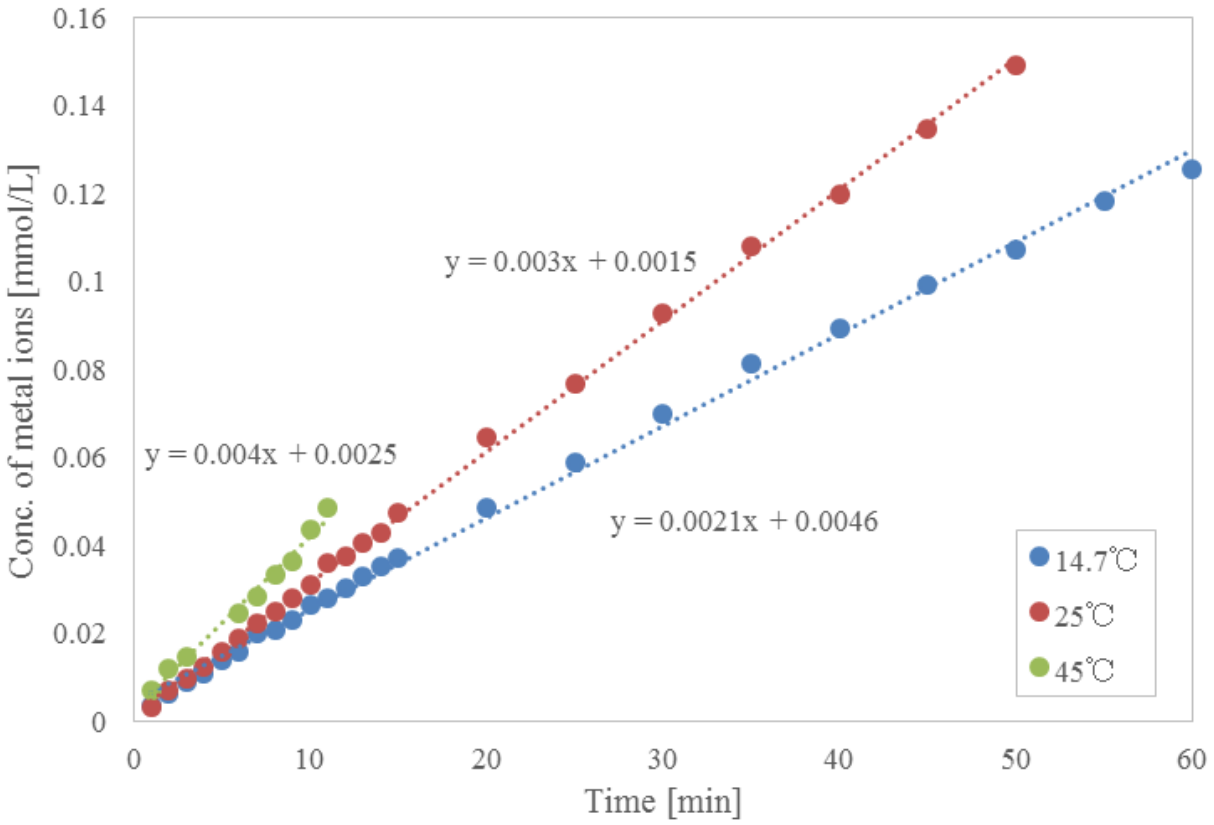


Figure 4-33　D2EHPA による亜鉛抽出速度計測結果(有機相；ドデカン, D2EHPA; 10 mmol/L，水相；Zn 1 mmol/L, pH 2.5，イオン強度 0.02 mol/L，　14.7, 25, 45℃

テーラー渦誘起型遠心抽出器の性能高度化は溶液化学的観点のみならず油水分散性向上によってもなされる．先節では D2EHPA-Zn 系に界面活性剤や高分子保護材を導入し，D2EHPA 単独時よりも高い多段化が可能であることを明らかにしている．これに対して BOBCalixC6-Cs 系は多段抽出が困難であった．D2EHPA-Zn 系の抽出速度に及ぼす AOT, SDS, PEG の影響と BOBCalixC6 による Cs 抽出速度計測結果(25 ℃)を **Figure 4-34** に示す．試薬を加えていない D2EHPA-Zn のみの系では，有機相中の Zn イオン濃度は線形的に増加した．これに対して試薬を加えた系ではいずれも初期の速度に差はほとんど見られなかった．これは抽出剤と金属イオンの錯形成に，少量添加した試薬が関わっていないためであると考えられる．一方，添加試薬を加えた系では運転開始 15 分後程度から Zn イオン濃度の伸びが鈍化した．これは，定界面セルにおける物質輸送は両相を隔てるテフロン板の中央の直径 30 mm 油水定界面でのみ行われるが，この油水定界面に添加した分子が配向・付着して物質輸送を阻害するためであると考えられる．また，PEG(8000)を加えた際に更に抽出速度の伸びが小さくな

っているのは，有機相の粘性が若干増加して D2EHPA-Zn 錯体の拡散係数が低下したためと考えられる．AOT に関しては計測開始直後から両相を隔てる定界面領域から飛沫が発生して正しい界面量を保持できなくなったために実験を中止した．しかしながら 15 分程度までは他の系と同様に抽出が進んだ．少なくとも試薬添加によって抽出速度は向上していないことが言える．一方で連続抽出操作時に **Figure 4-12, 13〜17** に示すように試薬添加による分散性の向上は確認され，界面積が増加することによって総括的な物質輸送が増加し，抽出速度が上昇したためにより多段の抽出性能が発揮されたと考えられる．

D2EHPA-Zn 系に対して，BOBCalixC6-Cs 系(TOA =0.3mmol/L, CS-7SB=0.7mol/L,HNO_3=1 mol/L, Cs^+=0.7 mmol/L)の抽出速度は，D2EHPA-Zn 系の 1/40 程度であることが分かった．BOBCalixC6-Cs 系は界面活性効果が発現せず分散性は D2EHPA-Zn 系に及ばない．以上から，BOBCalixC6-Cs 系は抽出速度が遅く，分散性も悪いために総括物質輸送能力が低く，テーラー渦誘起型遠心抽出器の抽出の多段化が困難であるといえる．総括的な抽出速度が多段化発現と相関があることを本研究で初めて明らかにしている．

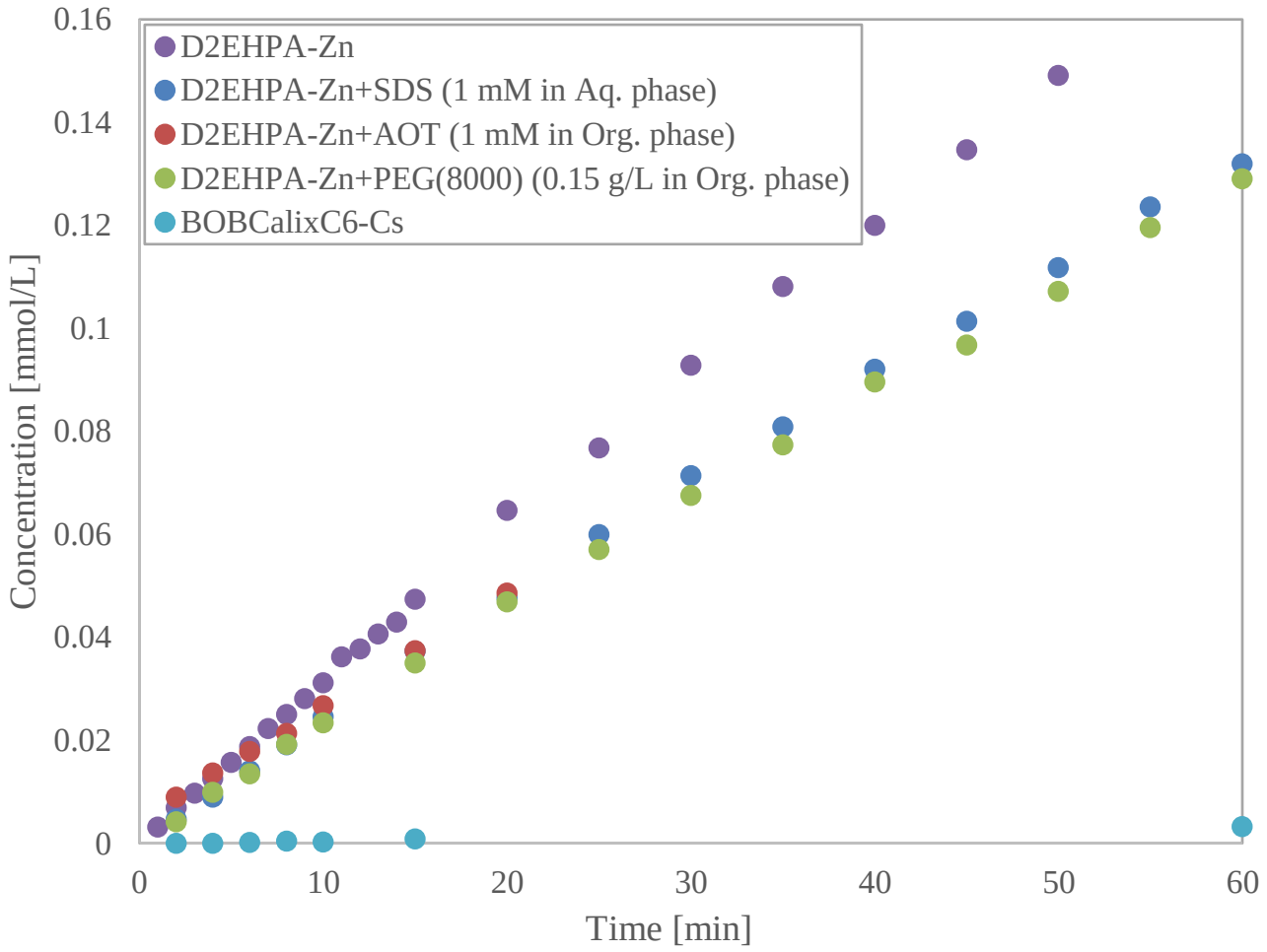


Figure 4-34 D2EHPA-Zn 系の抽出速度に及ぼす AOT, SDS, PEG の影響と BOBCalixC6 による Cs 抽出速度計測結果(25 ℃)

４．４．第４章の結論

本章では，テーラー渦誘起型遠心抽出器での単数化学種の抽出の多段化に及ぼす諸因子(内筒回転速度，軸流，スケールアップ，界面活性剤や高分子保護の効果など剤)の影響を調べ，抽出速度が遅い系での多段化方法に関しても検討した．本章で得られた結果を以下に総括する．

・抽出速度が速く分散性も良い D2EHPA-Zn 系において連続抽出試験と多段抽出に及ぼす運転条並びに溶液条を明らかにした．軸流が高すぎると効率的な油水向流接触が困難となり，理論段数は低下する．回転数が高いほど分散性が向上して理論段数は向上するものの高すぎるとエントレイメントの発生により段数は低下した．以上から，軸流並びに回転数にはその溶液系による最適条件が存在する．

・理論段数を高めるためには，テーラー渦による効果的撹拌とともにエントレイメントの発生を抑えて安定した濃度勾配を抽出器内で保持することが重要である．

・D2EHPA-Zn 系に界面活性剤や高分子保護剤を少量添加することで試薬を添加しない際には維持できない低回転数でエマルジョンを維持することができるようになり，高い理論段数を伴う抽出操作が可能となる．定界面セル抽出装置で D2EHPA-Zn 系に界面活性剤や高分子保護剤を添加した際の抽出速度を計測した結果，試薬添加で抽出速度が低下した．従って多段化は界面積の増加によるものといえる．

・試薬添加してより低回転数でエマルジョンを維持する際，回転数が低いほど高い理論段数が得られた．より高い回転数でエマルジョンを維持した方が液滴径の小さいエマルジョンとなるにもかかわらず回転数が低いほど高い抽出性能が得られる．これは高回転数では長軸方向の逆混合・平均化の効果が大きくなるためである．即ち，総括的な物質輸送能力と共に渦による逆混合を抑えて良好な濃度勾配を抽出器内で維持することが高い理論段数を得るには必要であると結論付けられる．

・ステップ応答法による有機相トレーサー試験により， 回転数が完全混合槽列数 N 即ち長軸方向の混合状態に及ぼす影響を調査した．回転数が高いほど完全混合槽列数が増大して長軸方向の乱れが増大し，完全混合流れに近い混合状態となり，回転数が低いほど完全混合槽列数が減少してプラグ流に近い混合状態となる．濃度勾配は低回転数時の方が良好に形成されることが確かめられた．即ち、エントレイメントの発生状態と渦による逆混合・平均化の効果の両者をもって柳雄こうな濃度勾配が形成されているか否かを考えるべきであることが示された．

・D2EHPA-Zn 系とは抽出メカニズムが異なる BOBCalixC6-Cs 系での抽出は多段化が困難である．両系での抽出速度を比較すると 40 倍程度の差があり，抽出速度が速いことも多段抽出にとって重要である．

・有機相と濡れやすい回転内筒を用いることでエマルジョン遷移させるのに必要な回転数が低下させることができる．しかし，回転数が低すぎると内筒に有機相が強く付着しすぎてかえって分散性が悪くなり，抽出性能が低下する．従って抽出性能の向上には濡れやすい内筒を用いてかつ分散性の良い回転数で連続抽出を実施することが効果的である．

・抽出が遅い系である BOBCalixC6-Cs 系の抽出では，昇温により油水両相の粘性を低下させることで油水分散性を向上させると，平衡自体は抽出され難い方向にシフトしたとしても界面積濃度の増加によって多段化が達成されうることを示した．

４．５．引用文献

[1] M. Nakase, H. Rokkaku, K. Takeshita, High-performance extraction operation using emulsion flow protected by surfactants in a liquid-liquid centrifugal extractor, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol. 50, No.7, pp. 723-730 (2013)

[2] M. Nakase, R. Makabe, K. Takeshita, Relation between oil-water flow and extraction performance in liquid-liquid countercurrent centrifugal extractors with Taylor vortices, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol. 50, No. 3, pp.287-295 (2013)

[3] M. Nakase, K. Takeshita, Numerical and Experimental Study on Oil-water Dispersion in New Countercurrent Centrifugal Extractor, *Proc. Chem.*, Vol .7, pp.288-294 (2012)

[4] 竹下健二, *Taylor-Couette* 流を伴う液々向流遠心抽出装置の開発, 混相流, *24* 巻, 3 号, pp.267-274 (2010)

[5] M. Nakase, K. Takeshita, Scale-up Effect of Oil-water Countercurrent Centrifuge Extractor on Extraction Performance, *ANS TRANS.*, Vol.107 (2012)

[6] M. Nakase, H. Kinuhata, K. Takeshita, Multi-staging for extraction of cesium from nitric acid by a single liquid-liquid countercurrent centrifugal extractor with Taylor vortices, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol. 50, No. 11, pp.1089-1098 (2013)

[7] W.W. Schulz, L.A. Bray, Solvent extraction recovery of byproduct ^{137}Cs and ^{90}Sr from HNO_3 solutions - a technology review and assessment, *Sci. Technol.*, Vol. 22, pp.191-214 (1987)

[8] E.P. Horwitz, M.L. Dietz, D.E. Fisher, SREX: a new process for the extraction and recovery of strontium from acidic nuclear waste streams, *Solvent. Extr. Ion. Exch.*, Vol.9, Issue 1, pp.1-25 (1991)

[9] T.A. Todd, T.A. Batcheller, J.D. Law, R.S. Herbst, Cesium and strontium separation technologies literature review. Idaho Falls, Idaho: Idaho National Engineering and Environmental Laboratory (INEEL/EXT-04-01895) (2004)

[10] C.L. Riddle, J.D. Baker, J.D. Law, C.A. McGrath, D.H. Meikrantz, B.J. Mincher, D.R. Peterman and T.A. Todd, Fission product extraction (FPEX): development of a novel solvent for the simultaneous separation of strontium and cesium from acidic solutions, *Solvent. Extr. Ion. Exch.*, Vol. 23, pp.449-461 (2005)

[11] R.J. Orth and D.E. Kurath, Review and assessment of technologies for the separation of strontium from alkaline and acidic media. Richland, Washington: Pacific Northwest Laboratory (PNL-9053, UC-721) (1994)

[12] R.J. Orth, K.P. Brooks and D.E. Kurath, Review and assessment of technologies for the separation of cesium from acidic media. Richland, Washington: Pacific Northwest Laboratory (PNL-9874, UC-721) (1994)

[13] P.V. Bonnesen, L.H. Delmau, T.J. Harverlock and B.A. Moyer, Alkaline-side extraction of cesium from Savannah river tank waste using a calixarene-crown ether extractant. Oak Ridge, Tennessee: Oak Ridge National Laboratory (ORNL/TM-13704) (1994)

[14] P.V. Bonnesen, L.H. Delmau, B.A. Moyer and R.A. Leonard, A robust alkaline-side CSEX solvent suitable for removing cesium from Savannah river high level waste, *Solvent. Extr. Ion. Exch.*, Vol. 18, Issue 6, pp.1079-1108 (2000)

[15] T.J. Haverlock, P.V. Bonnesen, R.A. Sachleben and B.A. Moyer, Analysis of equilibria in the extraction of cesium nitrate by Calix[4]arene-bis(t-Octylbenzo-Crown-6) in 1,2-Dichloroethane, *J Incl Phenom Macro*, Vol.36, pp.21-37 (2000)

[16] N.L. Engle, P.V. Bonnesen, B.A. Tomkins, T.J. Haverlock and B.A. Moyer, Synthesis and properties of

calix[4]arene-bis[4-(2-ethylhexyl)benzo-crown-6], a cesium extractant with improved solubility, *Solvent. Extr. Ion. Exch.*, Vol.22, pp.611-636 (2004)

[17] M.G. Gorbunova, P.V. Bonnesen, N.L. Engle, E. Bazelaire, L.H. Delmau and Moyer BA, New amino-functionalized 1, 3-alternate calix[4]arene bis- and mono-(benzo-crown-6 ethers) for pH-switched cesium nitrate extraction, *Tetrahedron Lett.*, Vol. 44, pp.5397-5401 (2003)

[18] B.J Mincher, S.P. Mezyk, W.F. Bauer, G. Elias, C. Riddle, D.R. Peterman, FPEX g-radiolysis in the presence of nitric acid, *Solvent. Extr. Ion. Exch.*, Vol.25, pp.593-601 (2007)

[19] H. Luo, S. Dai, P.V. Bonnesen, A.C. Buchanan III, J.D. Holbrey, N.J. Bridges, R.D. Rogers, Extraction of cesium ions from aqueous solutions using calix[4]arene-bis(tertoctylbenzo-crown-6) in ionic liquids, *Anal. Chem.*, Vol.76, pp.3078-3083 (2004)

[20] T. Tsuda, C.L. Hussey, H. Luo, S. Dai, Recovery of cesium extracted from simulated tank waste with an ionic liquid: water and oxygen effects, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.153, Issue 11, pp.171-176 (2006)

[21] P.V. Bonnesen, L.H. Delmau, B.A. Moyer and G.J. Lumetta, Development of effective solvent modifiers for the solvent extraction of cesium from alkaline high-level tank waste,*Solvent. Extr. Ion. Exch.*, Vol.21, pp.141-170 (2003)

[22] L.H. Delmau, T.J. Lefranc, P.V. Bonnesen, J.C. Bryan, D.J. Presley, B.A. Moyer, Fundamental studies regarding synergism between calix[4]arene-bis(tert-octylbenzocrown-6) and alcohol modifiers in the solvent extraction of cesium nitrate, *Solvent. Extr. Ion. Exch.*, Vol.23, pp.23-57 (2005)

[23] L.H. Delmau, P.V. Bonnesen, B.A. Moyer, A solution to stripping problems caused by organophilic anion impurities in crown-ether-based solvent extraction systems: a case study of cesium removal from radioactive wastes, *Hydrometallurgy*, Vol.72, pp.9-19 (2004)

[24] B.A. Moyer, P.V. Bonnesen, L.H. Delmau, F.V. Sloop Jr and N.J. Williams, Development of the Next-Generation Caustic-Side Solvent Extraction (NG-CSSX) Process for Cesium Removal from High-Level Tank Waste-11346, *WM2011 Conference* (2011)

[25] I. Komasawa and T. Otake, Kinetic studies of extraction of divalent metals from nitrate media with bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol.22, pp.367-371 (1986)

[26]田中元治, 赤岩英夫, 溶媒抽出の化学, 裳華房, ISBN978-4-7853-3064-4 (2000)

[27] P.R. Dansei and G.F. Vandegrift, Kinetics and mechanism of the interfacial mass transfer of Eu^{3+} and Am^{3+} in the system bis(2-ethylhexyl) phosphate-*n*-dodecane-NaCl-water, *J. Phys. Chem.*, Vol.85, pp. 3646-3651 (1981)

[28] P.R. Dansei, R. Chirizia and C.F. Coleman, The kinetics of Metal Solvent Extraction, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, Vol.10, pp.1-126 (1981)

[29] J.W. Roddy, C.F. Clemon and S. Arai, Mechanism of the Slow Extraction of Iron(III) from Acid Perchlorate Solutions by Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid in n-Octane, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol.33, Issue 4, pp.1099-1118 (1971)

[30] G.F. Vandegrift and E.P. Horwitz, The mechanism of interfacial mass transfer of calcium in the system Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in dodecane-dilute nitric acid, *J. Inogr. Nucl. Chem.*, Vol.39, pp.1425-1432 (1977)

[31] P.R. Dansei, R. Chirizia and W.A.A. Sanad, Transfer rate of some tervalent cations in the biphasic system $HClO_4$, water-dinonylnaphthalenesulfonic acid, toluene - II Transfer rate of europium(III) at t = 0 determined by both chemical reactions and diffusion processes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol.39, Issue 3, pp.519-523 (1976)

[32] 今井, 古崎, D2EHPA によるランタンの抽出速度, 化学工学論文集, 第 13 巻, 第 3 号, pp.355-362(1987)

第５章　テーラー渦誘起型遠心抽出器による多段分離特性

５．１．緒言

第 4 章では単数化学種の連続抽出実験を実施し，その多段化挙動に及ぼす諸因子の影響を解明した．更に，テーラー渦誘起型遠心抽出器での多段抽出には抽出速度と分散性が重要であることを明らかにした．テーラー渦誘起型遠心抽出器による分離操作では化学種ごとの抽出速度の差が分離性能に影響を与えると考えられる．しかしながらテーラー渦誘起型遠心抽出器における化学種分離挙動はこれまで不明である．そこで，本章では詳細に分離挙動を調査している．まずは単純な 2 化学種でとしてランタノイド(Ln)の中から Sm と Eu を選択して D2EHPA による分離挙動を調査した．連続抽出試験と共に，本章でも抽出速度を計測し，第 2 章で述べたように抽出速度計測時の値を用いた非平衡時の分離係数(SF_{nonequ})とバッチ試験時即ち平衡時の分離係数(SF_{equ})を比較することでテーラー渦誘起型遠心抽出器での分離現象のメカニズム解明を行った．また，単数化学種時には一つの化学種の抽出率の伸びに注目して段数は一意に決定されるが，分離に関しては各々の化学種の抽出率が変化するために,単化学種の抽出挙動から換算した段数と分離係数で換算した段数は必ずしも一致しない．前者を抽出理論段数(N_{ext})，後者を分離理論段数(N_{sep})と定義し抽出が化学平衡のみに基づいていれば両者は同じ段数を取るはずである．このような指標を用いてテーラー渦誘起型遠心抽出による分離性能を評価した．

先進湿式再処理では Ln とアクチノイド(An)を分離して, An は再び炉内に戻して燃焼させるかターゲットに混入させて加速器で核変換し, Ln はガラス固化体に廃棄することが検討されている[1, 2]．この Ln から線量の低いものを選択的に分離すること，有用化学種を回収できれば工学的なインパクトは大きいことは第 1 章で述べた．Ln や An が湿式再処理で分離が難しいのはその殆どが水相中で 3 価のカチオンとして存在し，これは最外殻電子数が 3 個でその内側に電子が元素番号の増加と共に充填されていくためである．化学的性質が類似しているために分離が難しく，これまでに様々な抽出剤が開発されてきた[3, 4]．軽い Ln と重い Ln は比較的容易に分離が可能であるが，周期表で原子番号が近い Ln はイオンサイズも近く高度分離が容易ではない．このような分離系で分離挙動を解明することは，より分離が容易な系でも効果的な分離が期待できる．また，実際の分離プロセスでは二種以上の元素が共存する場合が多いため, Ln である Nd/Sm/Eu/Gd/Dy の 5 化学種を選び抽出分離実験を行った．抽出剤としては希土類用の抽出剤として有名な, D2EHPA(第 4 章と同様)をおよび *N, N, N', N'*-テトラオクチルジグリコールアミド(TODGA)を抽出剤として用いた．TODGA は An と Ln を高度に分離する特徴を持ち，次世代再処理での抽出剤としても期待が高まっている抽出剤である．TODGA はその基本的な金属分配挙動，耐放射線，誘導体の合成手法など世界中で沢山の研究がなされている[5-15]．TODGA は先章で用いた BOBCalixC6 と同様にイオン対抽出によって金属を分配する配位子である．即ち，三価の Ln と TODGA が錯形成を行うと，硝酸イオン 3 個で錯体の電荷を中和することで有機相に分配される．従って，抽出速度が同様に D2EHPA よりも遅い可能性がある．このため，後節で抽出速度を計測して比較検討した．

有機溶媒は原子力系の化学再処理を想定して，第 4 章と同様に有機相はドデカン，水相は硝酸とした．また，本章の第 5 節では TODGA によるランタノイドの多段分離をテーラー渦誘起型遠心抽出器で行うために，種々の添加剤を加えた際の分離挙動に関しても調査した．

５．２．実験条件

Table 5-1 に D2EHPA-Ln 系での抽出実験時の溶液条件を示す．Eu/Sm と Nd/Sm/Fu/Gd/Dy の抽出系では，ともに pH は 1.5，金属イオン濃度の合計は 1 mmol/L とする．さらに抽出の前後で水相中のイオン強度が変化しないように，硝酸ナトリウムの添加によりイオン強度を 0.04 mol/L に調整した．この条件でバッチ抽出試験とスロープアナリシスで求めた抽出平衡定数を用いた完全混合槽モデルによる段数解析を行っている．定界面セルを用いた抽出速度計測結果，テーラー渦誘起型遠心抽出器での抽出結果を用いて，テーラー渦誘起型遠心抽出器での分離挙動を記述する．

Table 5-1 連続分離試験の溶液条件

Organic phase			Aqueous phase			
Extractant	Concentration	diluent	Matrix	Metal ions	Concentration Each	Concentration Sum
D2EHPA or TODGA	3 - 10 mmol	*n*-ododecane	pH 1.5, Ionic strength = 0.04 mol/L	Eu/Sm	0.5 mmol/L	1 mmol/L
				Nd/Sm/Eu/Gd/Dy	0.2 mmol/L	1 mmol/L

５．３．複数化学種の抽出速度計測と平衡定数の導出 [16]

D2EHPA-Eu/Sm 系の定界面セル抽出装置による抽出速度計測結果を **Table 5-1** の溶液条件下で実施し結果を **Figure 5-1** に示す．初めに定界面セル内で有機相と水相を隔てるための中央に直径 30 mm の穴の開いたテフロン製仕切り版の下部に重相である水相を満たしておき，予め互いに反対方向に 100 rpm でインペラを回転させておく．軽相の有機相を水相の界面を乱さないように，かつ素早く注ぎ，この段階から経過時間を見ながら有機相を 1 ml ずつ採液する．両相の温度はあらかじめ実験条件の温度に調整している．x 軸を定界面セルでの物質輸送開始後の経過時間とし，y 軸に分配を取ると直線の関係が得られている．即ち油水界面の境膜がインペラの撹拌によって十分薄くなっており，拡散律速になっていないことを示している．**Figure 5-1** の直線の傾きが dD_{Eu}/dt および dD_{Sm}/dt となり，抽出速度を表すことになる．擾乱が収まった 10 分後程度から Eu, Sm ともに精度の良い直線が得られた．これは抽出平衡に至る前の過渡的な状態を見ていることになり，このまま抽出を続けていけば，温度で規定される抽出平衡定数に依存した平衡状態に漸近すると考えられる．定界面セルでは決められた静止油水界面を物質が移動するので，運転時間 60 分では平衡には達しない．第 2 章で定義したように，分離係数 *SF* は分配比 *D* の比と規定している．今，この速度 dD_{Eu}/dt および dD_{Sm}/dt の比を取ると式(5-1)のごとく，*SF* と同じ無次元となる．

$$(dD_{Eu}/dt) \ / \ (dD_{Sm}/dt) \ = \ SF_{nonequ} \qquad 式(5\text{-}1)$$

$$D_{Eu} \ / \ D_{Sm} \ = \ SF_{equ} \qquad 式(5\text{-}2)$$

このようにして速度データから求めた *SF* は，抽出平衡に至る前の過渡的，言い換えれば非平衡時の状態における *SF* で，平衡状態では dD_{Eu}/dt および dD_{Sm}/dt は 0 となり，定義ができない．ここで，式(5-1)のご

とく定義した分離係数 SF は平衡時の値を表す．このような SF を平衡時の分離係数 SF_{nonequ} と定義する．また，式(5-2)のように非平衡時の分離係数 SF_{equ} を定義する．第 2 章で概略を示したような完全混合槽理論では SF_{equ} に基づいた抽出・分離がシミュレーションされるが，テーラー渦誘起型遠心抽出器で油水向流接触で平衡に達する前に向流接触する．即ち SF_{nonequ} がその抽出分離性能に影響を与えると考えられる．

定界面セル抽出装置で Eu と Sm の抽出操作を行い，採取した有機相サンプルを 0.5 mol/L 硝酸で逆抽出したのちに ICP-AES で分析し，分配比の経時変化を **Figure 5-1** に示す．両者ともに 10 分後から精度よく直線で近似することができる．これらの傾き $\mathrm{d}D_{\mathrm{Eu}}/\mathrm{dt}$ と $\mathrm{d}D_{\mathrm{Sm}}/\mathrm{dt}$ から SF_{nonequ} を導出すると，1.76 と計算された．D2EHPA-Eu/Sm 系におけるスロープアナリシスの結果を **Figure 5-2** に示す． x 軸は第 2 章で示したように D2EHPA とドデカンの相互作用による D2EHPA の実効的な 2 量体濃度を用いている．これによって，Eu と Sm の抽出平衡定数は 1640 ならびに 841 と求められた．これを用いて段数解析を実施している．次に平衡時の分離係数 SF_{equ} の導出はバッチ試験から求めることも可能だが，スロープアナリシスで求めた抽出平衡定数の比から求めることが可能である．式(5-3)，式(5-4)から，式(5-5)のように比をとると SF_{equ} となる．スロープを引く際に，プロットの情報をもとに傾きが 3 となるように固定した上で最小二乗法によって Eu と Sm において別々に直線にフィッティングした．単数化学種でのスロープアナリシスから導出した K_{ex} を用いて計算した SF_{equ} とバッチ試験での SF_{equ} は本来同一にならなければならないが，種々の要因からずれが生じうる．2 本のスロープから導出した平衡時の分離係数 SF_{equ} は 1.95 である．

D2EHPA による Eu と Sm の抽出の速度がなぜ異なるかに関しても簡単に考察を加える．第 4 章の 4.3.6 節で概説したように，D2EHPA による抽出メカニズムは詳細に調査されており，式(4-4)のように界面で 1 個の Ln^{3+} と油水界面に存在する 1 個の D2EHPA の 2 量体が界面で錯形成する過程(錯体にはまだ水分子が配位した状態)が律速となることが報告されている．また，Eu と Sm は化学的性質が類似しており界面で形成した錯体が有機相に取り込まれる速度に大きな差があるとは考えにくい．即ち，**Figure 5-1** の抽出速度差は界面での Eu と Sm の錯形成速度の差が表れていると考えられる．錯形成速度差が何に由来するか，中間錯体構造の差といった踏み込んだ議論には更なる詳細な研究が必要である．しかし，テーラー渦誘起型遠心抽出器での分離挙動を解明することが本章の目的であるため，ここでは速度差が存在する点より先には踏み込まない．

$$K_{ex,\,Eu} = ([\mathrm{Eu^{3+}_{(aq.)}}][(\mathrm{HR})_{2(\mathrm{org.})}]^3) / ([\mathrm{EuR_3(HR)_{3(org.)}}][\mathrm{H^+_{(aq.)}}]^2)$$
$$= D_{\mathrm{Eu}}[(\mathrm{HR})_{2(\mathrm{org.})}]^3 / [\mathrm{H^+_{(aq.)}}]^2 \tag{5-3}$$

$$K_{ex,\,Sm} = ([\mathrm{Sm^{3+}_{(aq.)}}][(\mathrm{HR})_{2(\mathrm{org.})}]^3) / ([\mathrm{SmR_3(HR)_{3(org.)}}][\mathrm{H^+_{(aq.)}}]^2)$$
$$= D_{Sm}[(\mathrm{HR})_{2(\mathrm{org.})}]^3 / [\mathrm{H^+_{(aq.)}}]^2 \tag{5-4}$$

$$K_{ex,\,Eu} / K_{ex,\,Sm} = D_{\mathrm{Eu}} / D_{Sm} = SF_{\mathrm{equ}} \tag{5-5}$$

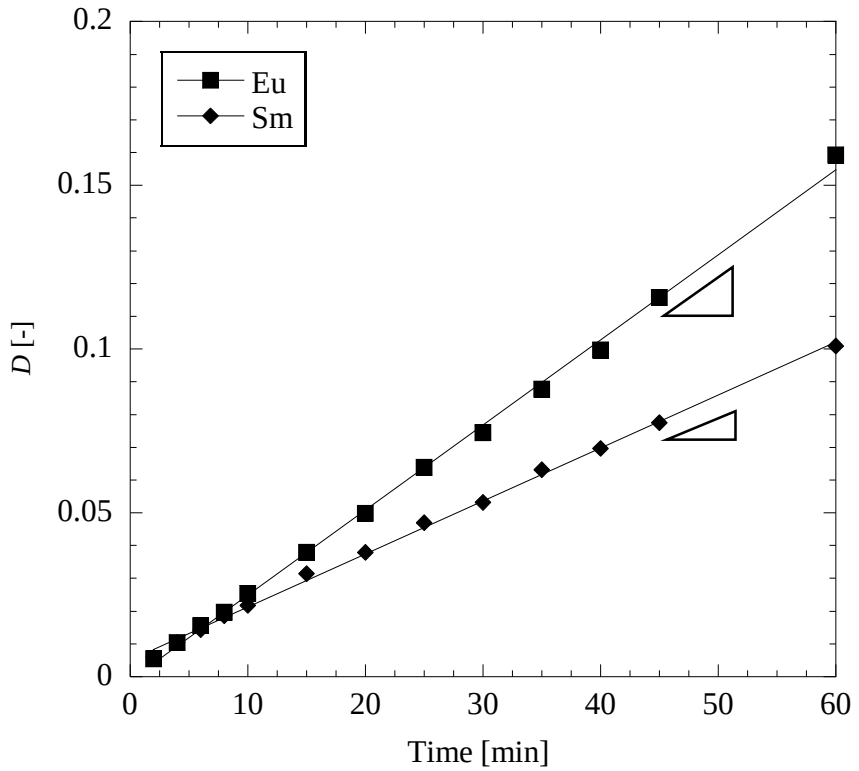


Figure 5-1 定界面セル抽出装置で計測した D2EHPA による Eu 並びに Sm の分配比の経時間変化

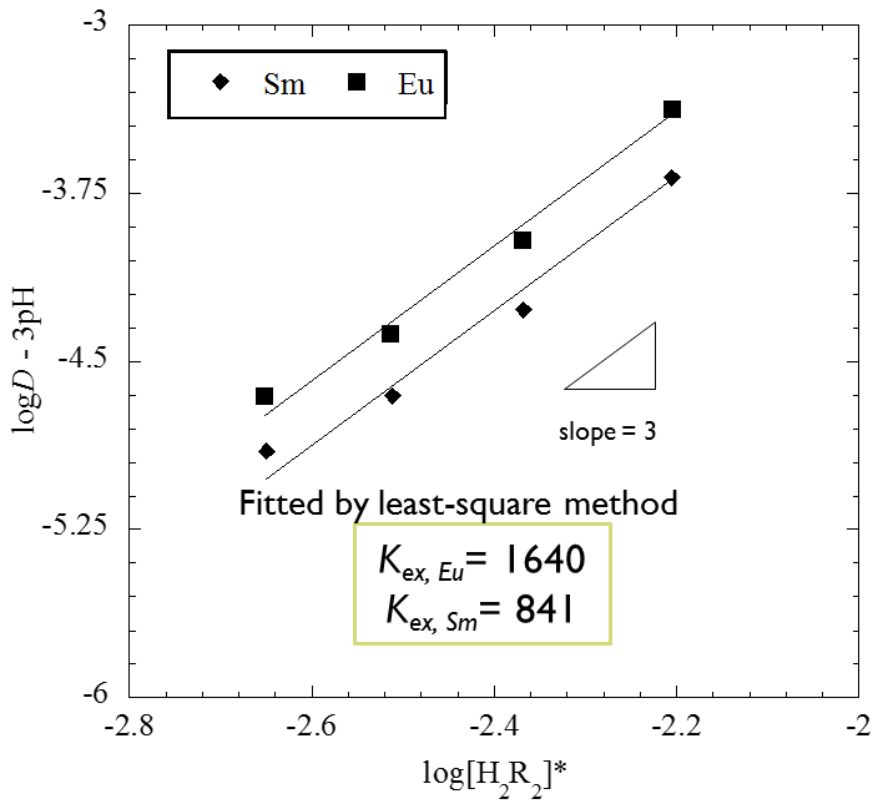


Figure 5-2 $\log[H_2R_2]^*$ と log*D*-3pH の関係と抽出平衡定数 (Eu と Sm は別々にバッチ試験を実施)

５．４．D2EHPA による Eu/Sm 抽出挙動と分離特性の評価 [16]

Table 5-1 の溶液条件下で取得した非平衡時の分離係数 SF_{nonequ}，バッチ試験（平衡）時の分配比と分離係数，テーラー渦誘起型遠心抽出器(大型)で回転数を変えた際の分配比ならびに分離係数，および先に導出した抽出平衡定数を用いて実施した段数解析から導出した分配比と分離係数の一覧を **Figure 5-3** に示す．800 rpm～1800 rpm はテーラー渦誘起型遠心抽出器での連続抽出試験結果である．右側の 4 stages～9 stages は先に導出した抽出平衡定数を用いて完全混合層理論に基づく段数解析結果である．1400 rpm～1800 rpm における連続抽出試験における Eu と Sm の分配比はバッチ試験時の上回っており，複数化学種でも抽出の多段化が可能であることが確かめられた．また，分配比の伸びと共に，連続抽出時の分離係数もバッチ試験時の分離係数を上回った．一方で回転数が 1600 rpm 以上では分配比が低下したが，これはエントレイメントが増えて良好な濃度勾配が崩れたためである．理論段数の低下と共に，分離係数も 1600 rpm では低下することがわかる．1400 rpm 時の Eu の分配比に注目すると，段数解析結果の 8 段から 9 段に相当し，分離係数で段数解析結果と比較すると 4～5 段となる．以後，<u>単数化学種に着目して抽出理論段数(N_{ext})</u>と名付け，<u>分離係数の観点で評価した段数を分離理論段数(N_{sep})</u>と定義する．抽出が抽出平衡定数のみに依存する場合は $N_{\mathrm{ext}} = N_{\mathrm{sep}}$ とならなければならない．段数解析結果を見るとわかるように，多段で抽出すると抽出器の出口では取れやすい化学種の抽出が進み，取りにくい化学種の抽出は進まなくなる傾向がみられるが，1400 rpm 時の Sm の分配比は段数解析の結果より高くなっている．即ち D2EHPA-Eu/Sm 系におけるテーラー渦誘起型遠心抽出器による連続抽出では抽出されやすい化学種(Eu)もそうでない化学種(Sm)も両方とも抽出が進むという特徴が明らかとなった．なぜこのような現象が起こるかを，SF_{nonequ} と SF_{equ} を用いて考察する．抽出速度計測とバッチ試験から SF_{nonequ} と SF_{equ} は前者の方が小さく，後者の方が大きいことが明らかとなっている．段数解析では各段で抽出平衡状態を仮定しているため SF_{equ} に基づく抽出が行われ，テーラー渦誘起型遠心抽出器では向流接触で非平衡状態の SF_{nonequ} に基づいて抽出が行われる．このためにミキサセトラの多段接続で予期される分離よりもテーラーでの複数化学種抽出で分離段は抽出段を下回ると考えられる．更に多くの系で SF_{nonequ} と SF_{equ} 並びにテーラー渦誘起型遠心抽出器で連続抽出を実施した際の SF を比較検討することがテーラー渦誘起型遠心抽出器に大小よる更なる多段化と分離メカニズムの解明には必要である．**Figure 5-4** に示したように SF_{nonequ} と SF_{equ} の大小関係によって抽出理論段数(N_{ext})と分離理論段数(N_{sep})の差が規定されるものと考えられる．D2EHP-Eu/Sm 系では(a)のような関係で $N_{\mathrm{ext}} > N_{\mathrm{sep}}$ となったが，(b)のような抽出系では $N_{\mathrm{ext}} < N_{\mathrm{sep}}$ となることが予期される．このような速度論的観点による液々抽出の研究アプローチは，これまでの溶媒化学や抽出器開発研究では見られず，未開拓の領域である本研究がその端緒を開いたといえる．

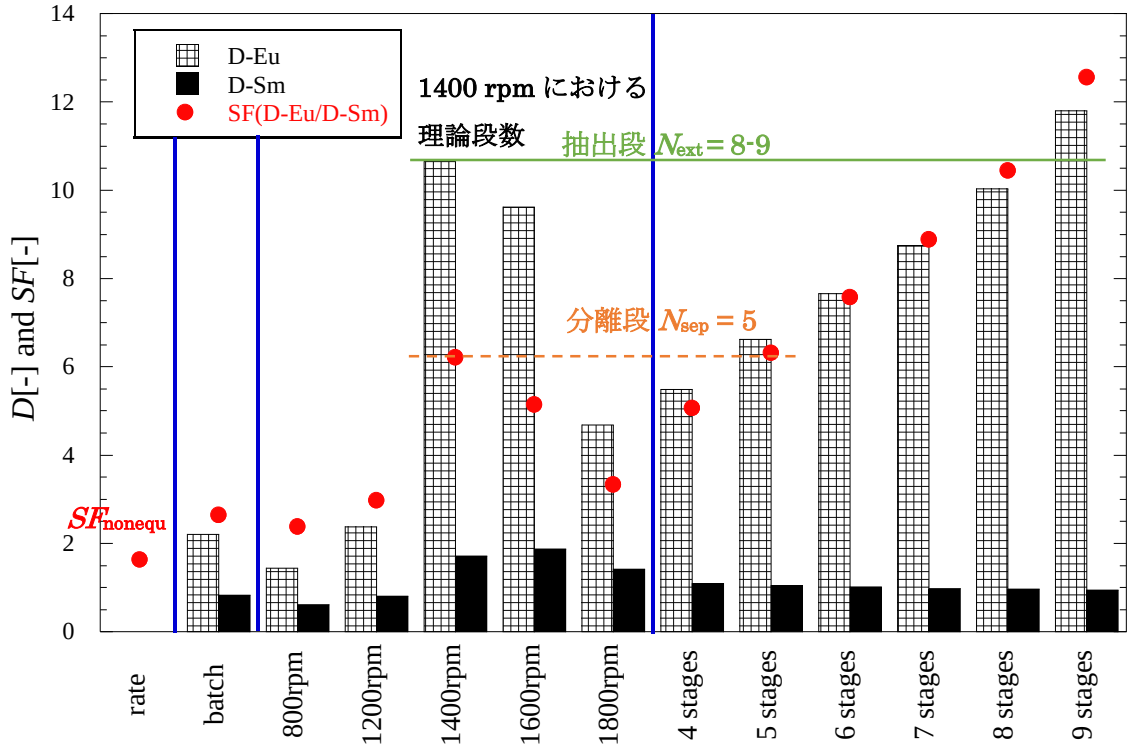


Figure 5-3 抽出速度計測，連続抽出ならびに段数解析で計算した分離係数と数の分配比の比較

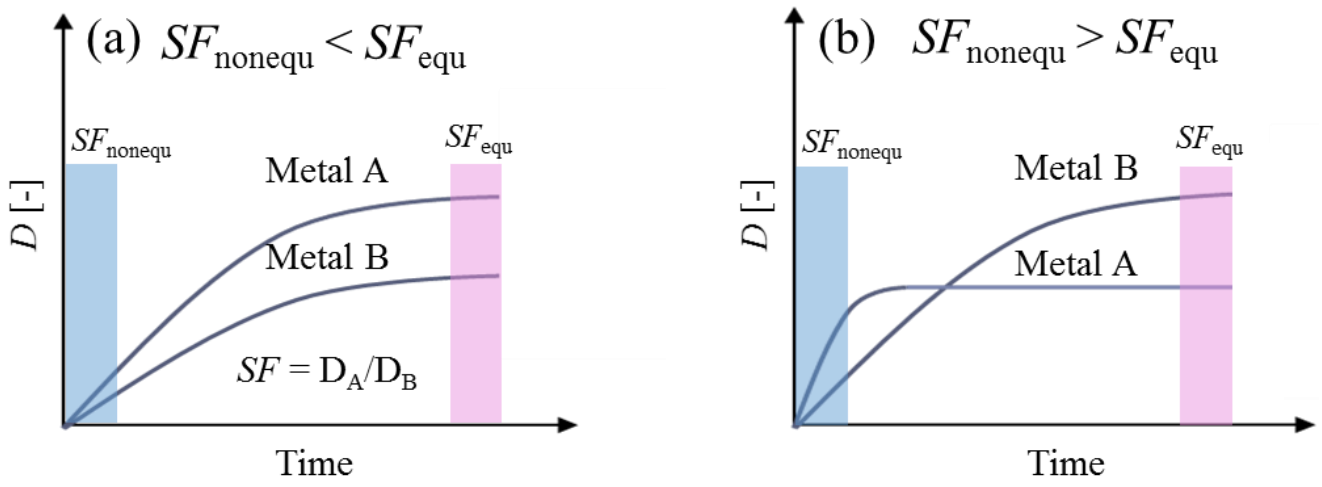


Figure 5-4 抽出速度計測結果から考えらえる平衡と非平衡における分離係数の関係

５．５．D2EHPA による Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 抽出挙動と分離特性の評価

D2EHPA による Eu/Sm 分離と同様にして，化学種を増やして D2EHPA による Nd/Sm/Eu/Gd/Dy の抽出速度計測結果を **Figure 5-5** に示す．実験時の溶液条件は **Table 5-1** に示す．原子量が大きく重いランタノイドの方が軽いランタノイドより抽出速度が大きいことが分かる．Ln は基本的に水相中で 3 価のアニオンとして存在するため，この抽出速度差は前節の議論と同様に，油水界面での錯形成速度の差に起因すると考えられる．D2EHPA-Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 系におけるスロープアナリシスの結果を **Figure 5-6** に示す．前節の Eu と Sm のスロープアナリシスと同様に Nd, Sm, Eu, Gd, Dy のスロープは単独で取得している．x 軸の抽出剤の 2 量体濃度は第 2 章で示したように, Alstad の補正式を考慮し，抽出平衡定数を求めるためにランタノイドの価数の 3 価に合わせて，傾きを 3 に固定した上で最小二乗法によるフィッティングを実施して直線を引いている．得られた直線の y 切片から抽出平衡定数を計算した．実際の連続抽出試験ではランタノイド 5 種が 0.2 mmol/L ずつ同時に水相に含まれる系で実施するが，抽出平衡定数を導出するためのスロープアナリシスは Nd/Sm/Eu/Gd/Dy を各々0.2 mmol/L 含み，イオン強度を 0.04 mol/L に調整した溶液でそれぞれ単独で実施して抽出平衡定数を導出した．確認のためにランタノイド 5 種がそれぞれ単独で存在する系，ランタノイド 5 種を同時に含む系，並びにバッチ試験と抽出速度計測で取得した分離係数と抽出平衡定数を **Table5-2** に示す．5 化学種別々に取得したスロープから導出した分離係数と, 5 化学種を含む溶液で取得した分離係数は理想的には同一であるが，同時に含む場合では Nd と Dy はバッチ試験結果と近い結果になった．しかし, Gd と Eu は一桁異なる値となった．一方で個別に取得したスロープでは Dy は値が微妙にずれてはいるが，桁は同じである．従って前章の Eu/Sm 系と同様に，個別に取得したスロープで計算した K_{ex} を用いて段数解析を実施した．Dy の抽出平衡定数は Eu/Sm の時のそれよりも 2 桁大きい．故に，化学平衡が抽出されやすい側に大きくシフトしているといえる．このような系では少数のミキサセトラによって殆ど全ての金属イオンが抽出されることになり，テーラー渦誘起型遠心抽出での多段化がほとんど見られないことが予想される．一方で，重ランタノイドよりも抽出されにくい同時に溶液中に存在する軽ランタノイドにおいては抽出平衡定数が小さく，テーラー渦誘起型遠心抽出での多段効果が観測されやすいと考えられる．D2EHPA-Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 系における抽出速度計測から導出した非平衡時の分離係数と，バッチ試験，連続抽出(1400 rpm)と段数解析における分配比と分離係数を **Figure 5-7** にまとめて示す．Dy に注目するとテーラー渦誘起型遠心抽出器による 1400 rpm での段数は 1 段は超えるが 2 段には及ばない．Gd と Eu の分配比は 3～4 段に相当し, Sm に関しては更に多段化しており，同じ抽出性能をミキサセトラで得るには多数の向流多段接続が必要である．Sm よりも抽出がされにくい Nd の離係数 *SF(Nd/Sm)*は，ミキサセトラの向流多段接続では濃縮が進まないがテーラー渦誘起型遠心抽出器内ではあらゆる化学種の抽出が進むため，段数を増やしても得られないような抽出挙動となっている．抽出速度が大きいほうが多段化し易いと考えられるが，最も抽出速度の大きい Dy は他の化学種よりも多段化が見られなかった．これは，バッチ抽出試験時にすでに分配比が高く, 90 %に近い抽出率をとっているためである．これ以上抽出を進めるには相間物質輸送に比して混合による散逸の効果が小さくなければならないが，渦による流れの乱れによる逆混合の効果等により抽出が進まなくなる．Dy ほど極端に平衡が抽出側によっていないその他の化学種に関しては多段化が明確に見られている．本系での連続分離試験によって, 1. 総括的な物質輸送能力が大きくかつ 2. 安定した濃度勾配が形成される必要があることは第 4 章や第 5 章の前節で示しているが，更に渦の存在は高度に濃縮が進んだ場合には抽出を

妨げる方向に働くために, 3. 溶液条件(平衡定数)によっては多段効果が限定的となることが明らかとなった．また, Table 5-2 にあるように平衡時の分離係数に対して非平衡時の分離係数は格段に小さい($SF_{\mathrm{nonequ}} << SF_{\mathrm{equ}}$)．このためにあって Eu の抽出段は 40 段に迫るような高い値を取るのに対して分離段(Sm 基準)は格段に小さい 3 段程度となっている．5.4 節の D2EHPA-Eu/Sm では抽出段と分離段の差はに対して 5.5 節の D2EHPA-Nd/Sm/Eu/Gd/Dy における抽出段と分離段の差が大きいのは, SF_{nonequ} と SF_{equ} の大小が後者の方が大きくかい離しているためであると考えられる.

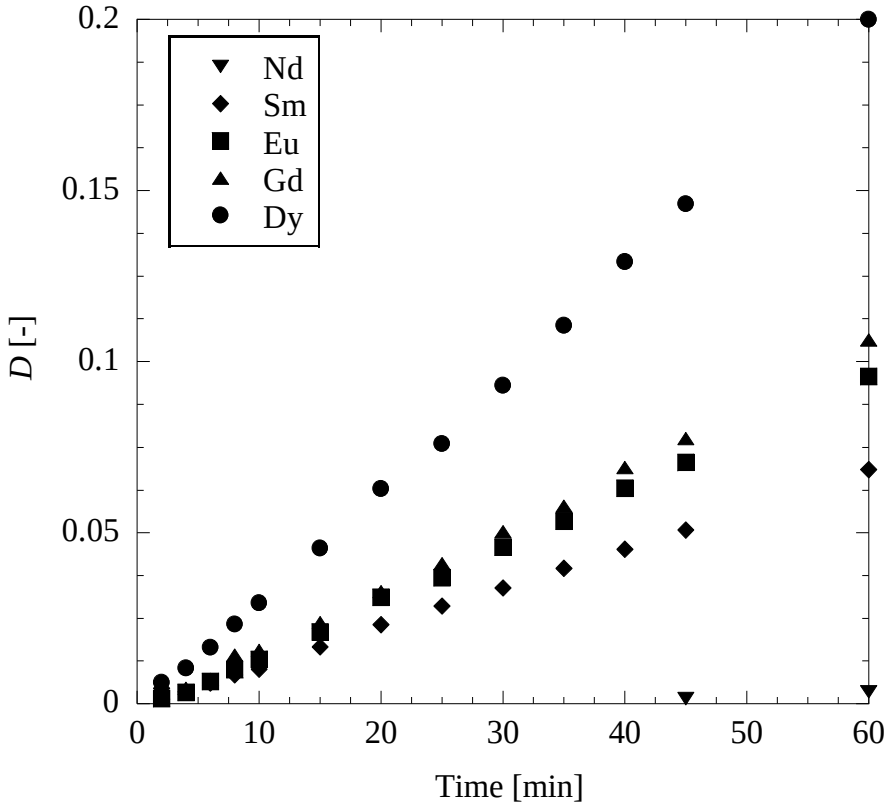


Figure 5-5 定界面セルで計測した D2EHPA による Nd, Sm, Eu, Gd, Dy の分離係数の経時間変化

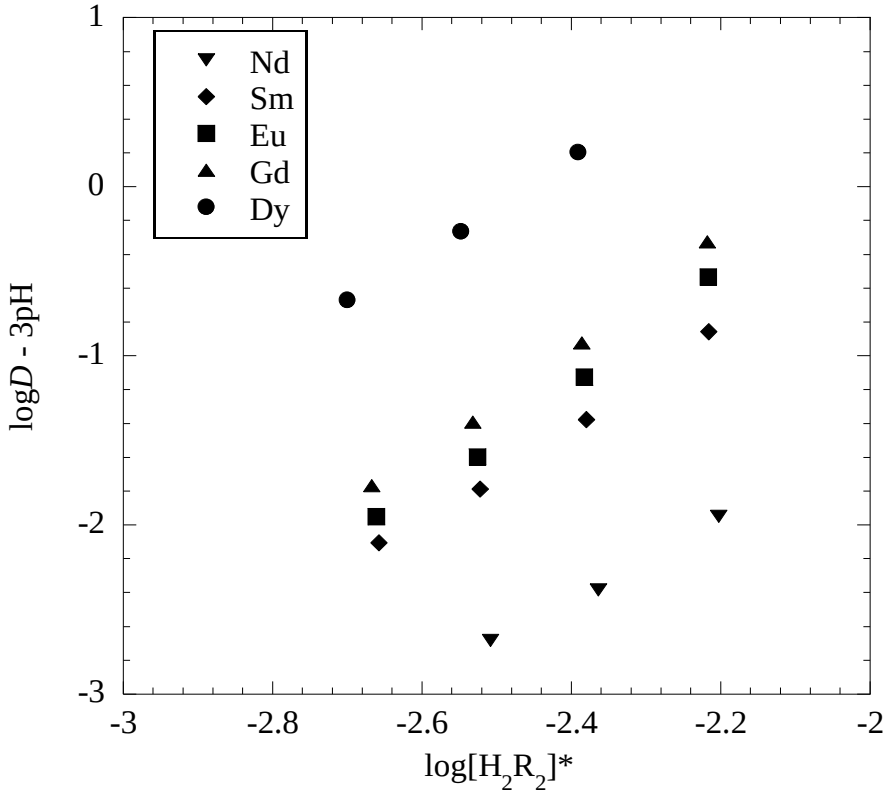


Figure 5-6 log[H_2R_2]* と log*D*-3pH の関係(Nd, Sm, Eu, Gd, Dy は別々にバッチ試験を実施)

Table 5-2 スロープアナリシスで得られた抽出平衡定数とバッチ試験で得られた分離係数(Sm 基準)

Case	Value	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy
Slope	K_{ex}	86.22	918.1	2295	3332	48980
(separate)	$SF(Ln/Sm)_{equ}$	0.0939	-	2.499	3.629	53.35
Slope	K_{ex}	1.737	241.5	3245	5415	9739
(simultaneous)	$SF(Ln/Sm)_{equ}$	0.0072	-	13.43	22.42	40.32
Batch extraction	$SF(Ln/Sm)_{equ}$	0.0985	-	1.776	2.830	37.99
Rate measurement	$SF(Ln/Sm)_{nonequ}$	0.1127	-	1.424	1.551	2.904

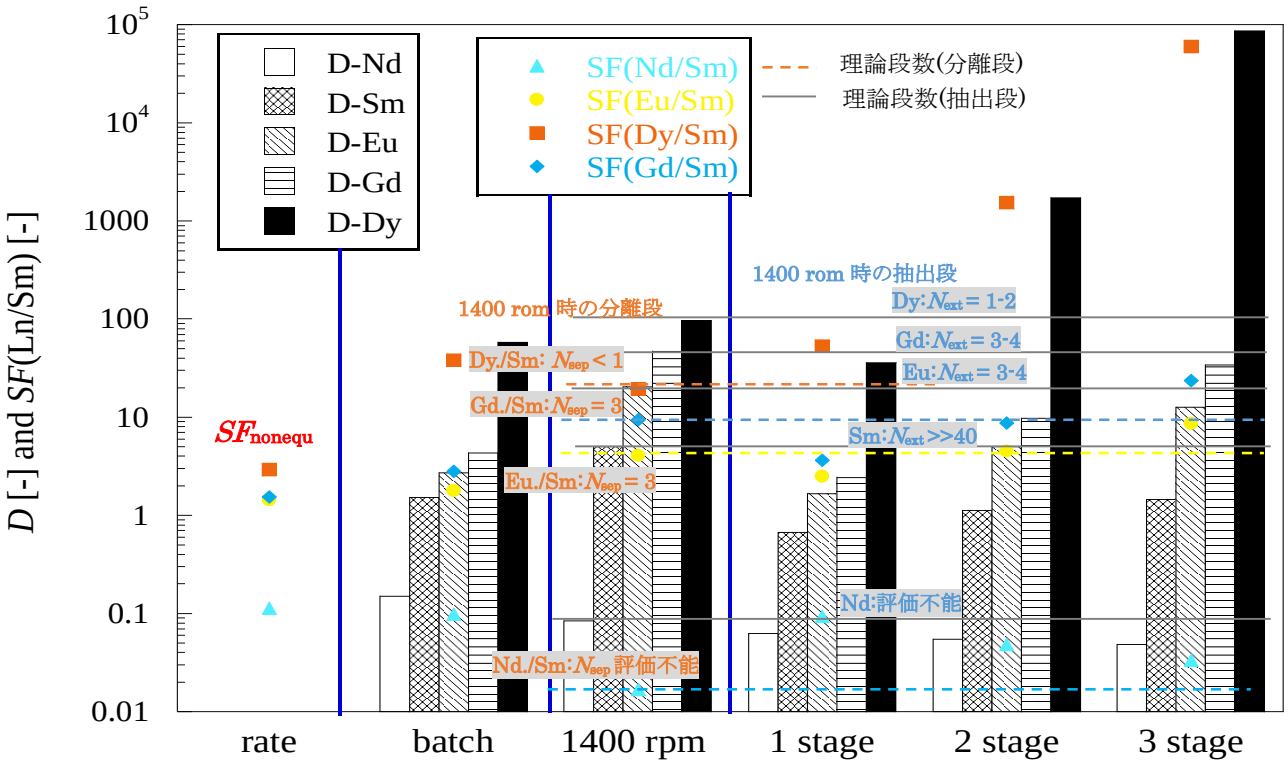


Figure 5-7 非平衡時の分離係数，バッチ試験と連続分離試験における分配比と分離係数の比較

５．６．TODGA によるランタノイド 5 種（Nd/Sm/Eu/Gd/Dy）抽出分離連続分離挙動と多段抽出に及ぼす添加試薬の効果 [17]

D2EHPA は酸性抽出剤で金属イオンと抽出剤が錯形成をすると水素イオンが放出される．即ち，金属イオンの電荷が抽出剤によって中和されるだけで有機相に分配されるために抽出速度が速く，かつ界面に作用して界面活性効果が発現する．一方で強い酸性溶液において高度にランタノイド(Ln)とアクチノイド(An)を分離することで知られる TODGA は次世代再処理の担い手としてその誘導体など数多くの分子が合成され，金属イオンの分配挙動や放射劣化挙動，錯体構造の研究，固体に担持した抽出クロマトグラフィー法による化学種の高度分離する研究などが多くの研究者によって進められている．TODGA は D2EHPA と違って P を含まず，その構造は C, H, O, N のみで構成され最終的には焼却処理が可能であり，合成も容易である．また，高い酸濃度領域において Ln と An の分離が可能であり，2～3 mol/L における高レベル廃液に適用可能である．錯体の電荷は硝酸イオンなどのカチオンによって中和されなければ有機相に分配されないため D2EHPA に比べて抽出速度が遅いと考えられる．そこで，定界面セルを用いて TODGA による Ln 5 種を同時に有機相に含む系において抽出速度計測を行った．バッチ試験による平衡時の TODGA による抽出挙動並びに抽出速度計測の結果を **Figure 5-8** ならびに **Figure 5-9** に示す．**Figure 5-8** から，TODGA においても重い Ln の方が抽出されやすいことがわかる．**Figure 5-9** は ICP-AES で金属イオン濃度を計測する際，Eu は他の金属に対して突出して発光強度が強く，5 種すべての金属濃度を計測するメソッドが作成できなかったために Eu は凡例にプロットのみ記している．速度論的観点からも重い Ln ほど抽出速度が大きく，Eu のプロットは，Sm と Gd の間に来るものと考えられる．**Figure 5-5** と **Figure**

5-9 を比較することで, TODGA の Ln^{3+}の抽出速度は D2EHPA のそれの 1/10 以下である.

第 4 章では単数化学種の抽出系として多段化しやすい D2EHPA-Zn 系と多段化しにくい BOBCalixC6-Cs 系における抽出速度を比較したが,抽出速度が遅い BOBCalixC6 では多段化しにくいことがわかっている．よって，今回の系でも抽出速度のデータから, TODGA-Ln 系の連続抽出では多段化が難しいことが予期される．そのため，本節では TODGA-Ln 系に種々の添加試薬を加えた際のバッチでの抽出挙動，テーラー渦誘起型遠心抽出器の動的な抽出場での挙動に加えて油水分散挙動の変化も調べた.

Figure 5-10 ならびに **Figure 5-11** に TODGA-Ln 系で添加試薬を加えない場合の抽出率と Sm を基準とした分離係数の 1400 pm における結果を示す. 同時にバッチ試験の結果を直線でグラフ中に示している. 連続抽出時の抽出率はバッチ試験時のそれを大きく下回っており，多段化していないことがいえる. 分離係数に関しては値がばらついているが，若干多段化している傾向にある．TODGA では連続多段抽出が難しい系であることが言える．これらの原因としては, TODGA は D2EHPA と異なり分散性が悪く抽出速度が遅いためである．D2EHPA でエマルジョンに遷移した 1000 rpm よりも高い回転数の 1400 rpm であっても TODGA ではエマルジョン化しなかった. 更に回転数を 2000 rpm まで上げたときの TODGA-Ln 系での抽出率と Sm 基準の分離係数の経時変化を **Figure 5-12** 並びに **Figure 5-13** に示す．若干性能は 1400rpm 時よりも高まってはいるものの 2000 rpm でもエマルジョンに遷移せず，多段抽出は達成されなかった. TODGA は硝酸イオン濃度が高いほど Ln^{3+}の分配比は高まる傾向を有する抽出差異であり，今回の 1 mol/L の硝酸イオン環境下では TODGA の抽出性能が十分に発揮されていない可能性がある. 故に硝酸イオン濃度さらに高めれば多段化が実現する可能性はあり，故に必ずしも TODGA 自体が多段抽出しにくい抽出剤とは一概には言えない. しかし今回の溶液系では多段化せず，このような条件に添加試薬を加えることによる分散流動への影響と多段化挙動を調べた．第 4 章では有機相と濡れやすい内筒の利用や昇温による粘度の低下による分散性向上，界面活性剤による分散性を向上させたが，化学的なアプローチで多段化が可能か検証する.

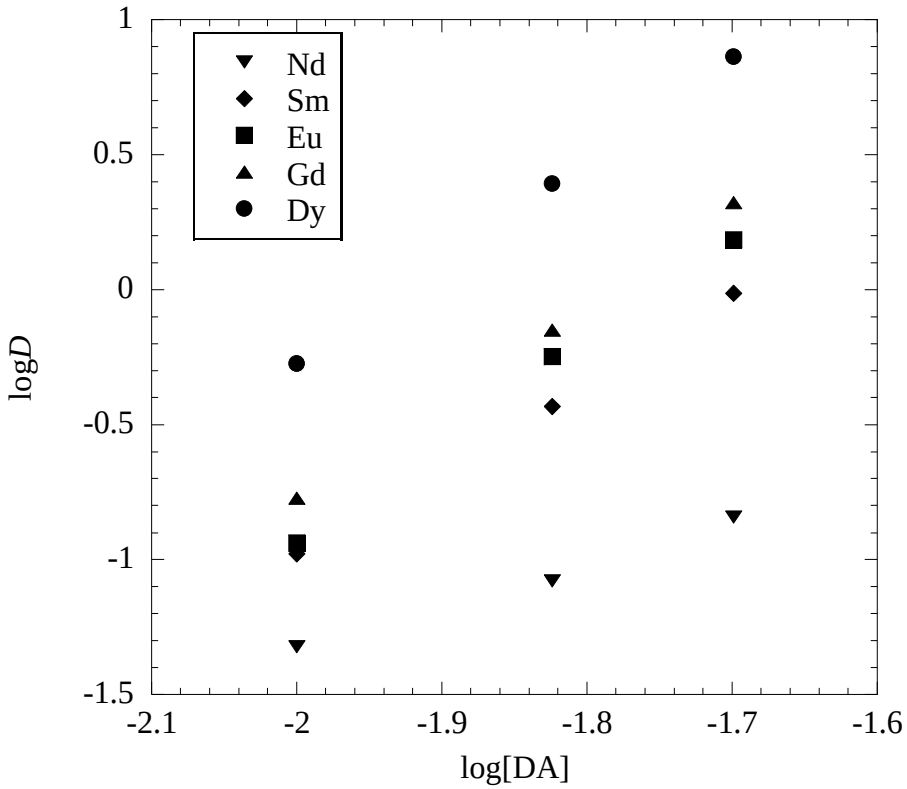


Figure 5-8 初期抽出剤濃度と log*D* の関係(DA は TODGA を表す)

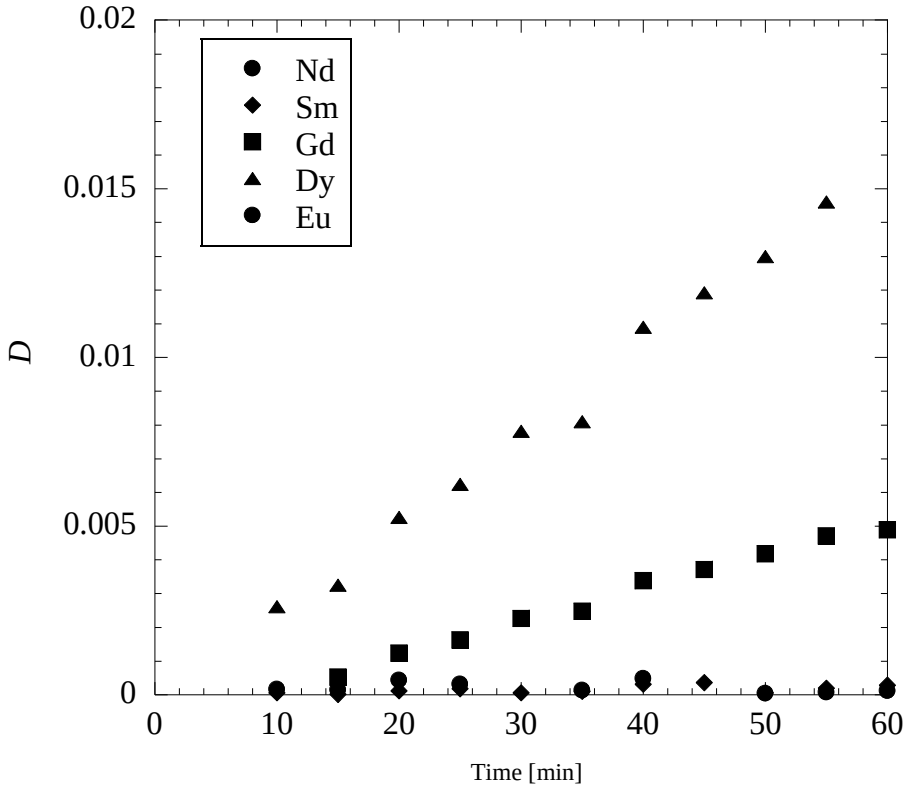


Figure 5-9 定界面セル抽出装置で計測した TODGA-Nd/Sm/Eu/Gd/Dy(5 化学種混在)系の分離係数の経時間変化

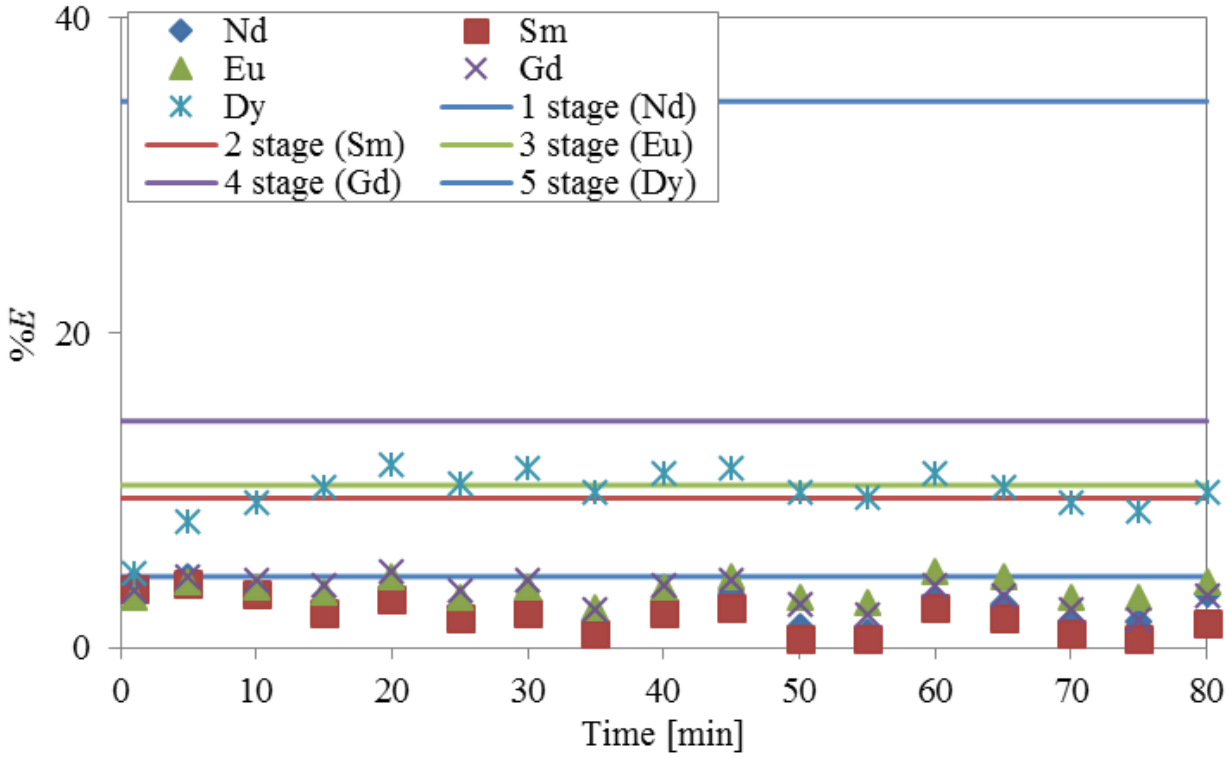


Figure 5-10 TODGA による Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 連続抽出操作時の抽出率の経時変化(1400 rpm)

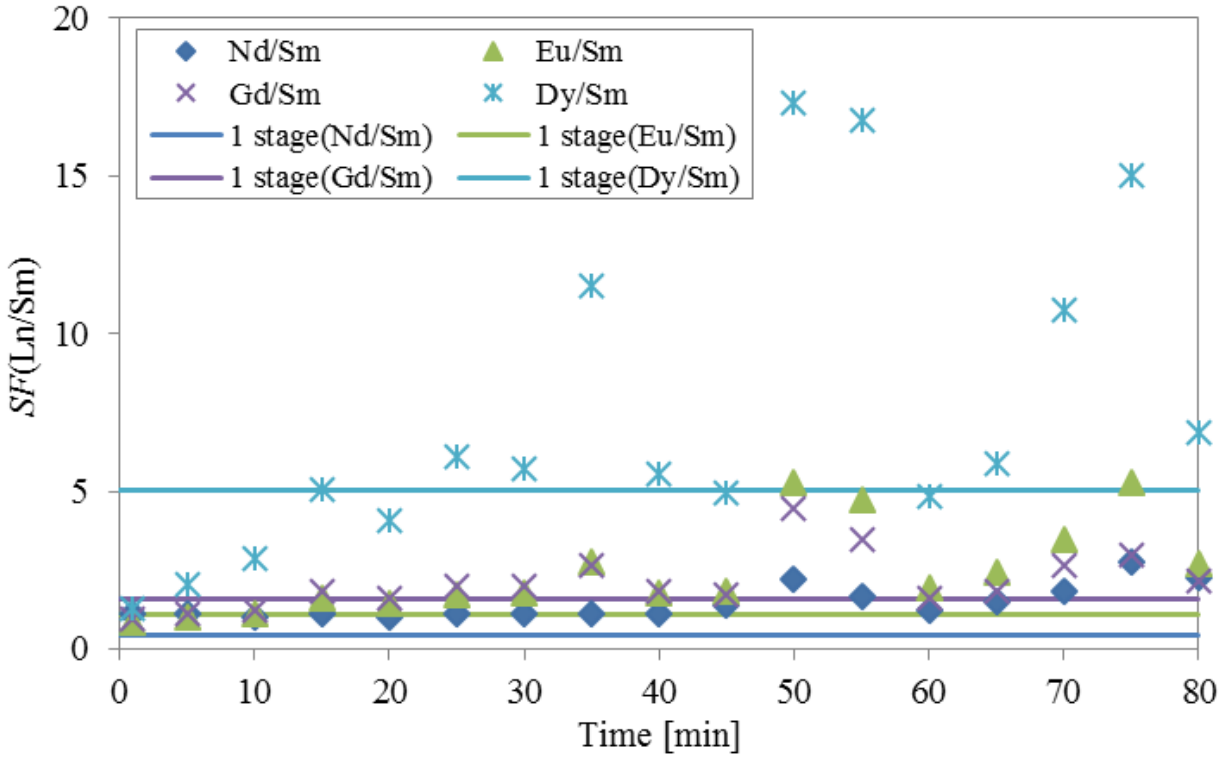


Figure 5-11 TODGA による Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 連続抽出操作時の分離係数の経時変化(1400 rpm)

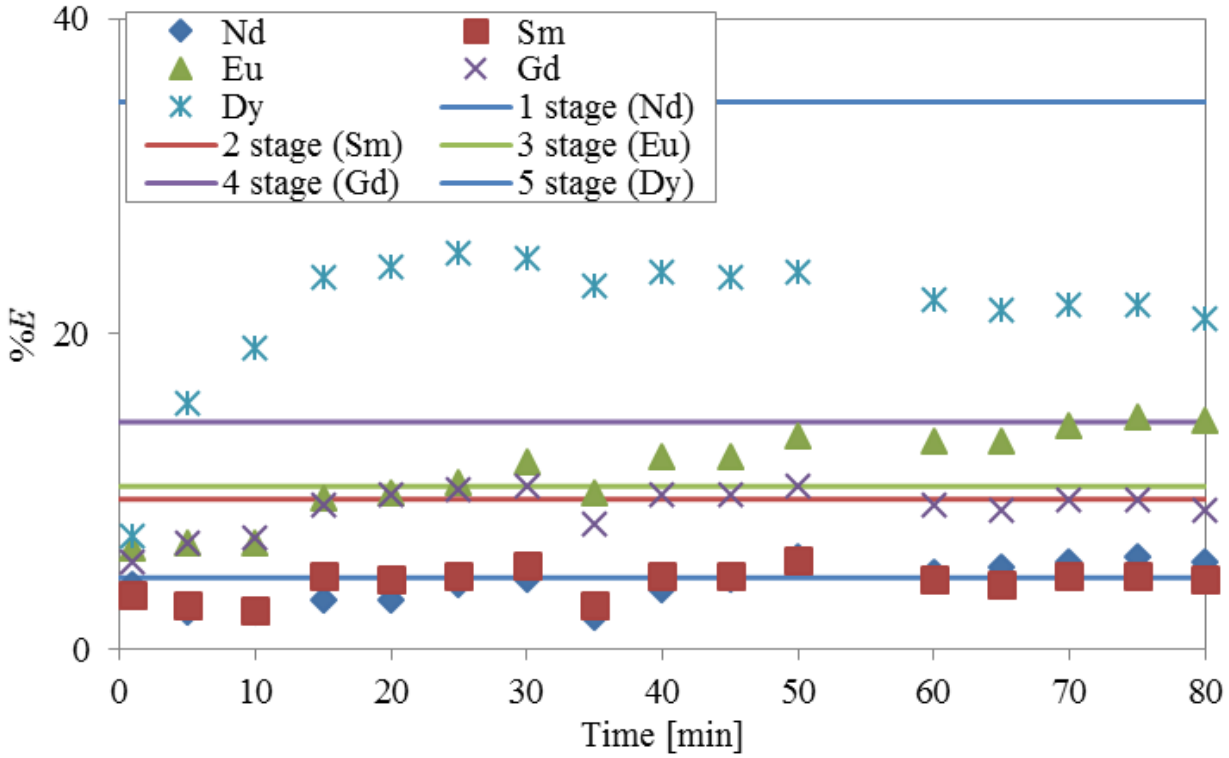


Figure 5-12 TODGA による Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 連続抽出操作時の抽出率の経時変化 (2000 rpm)

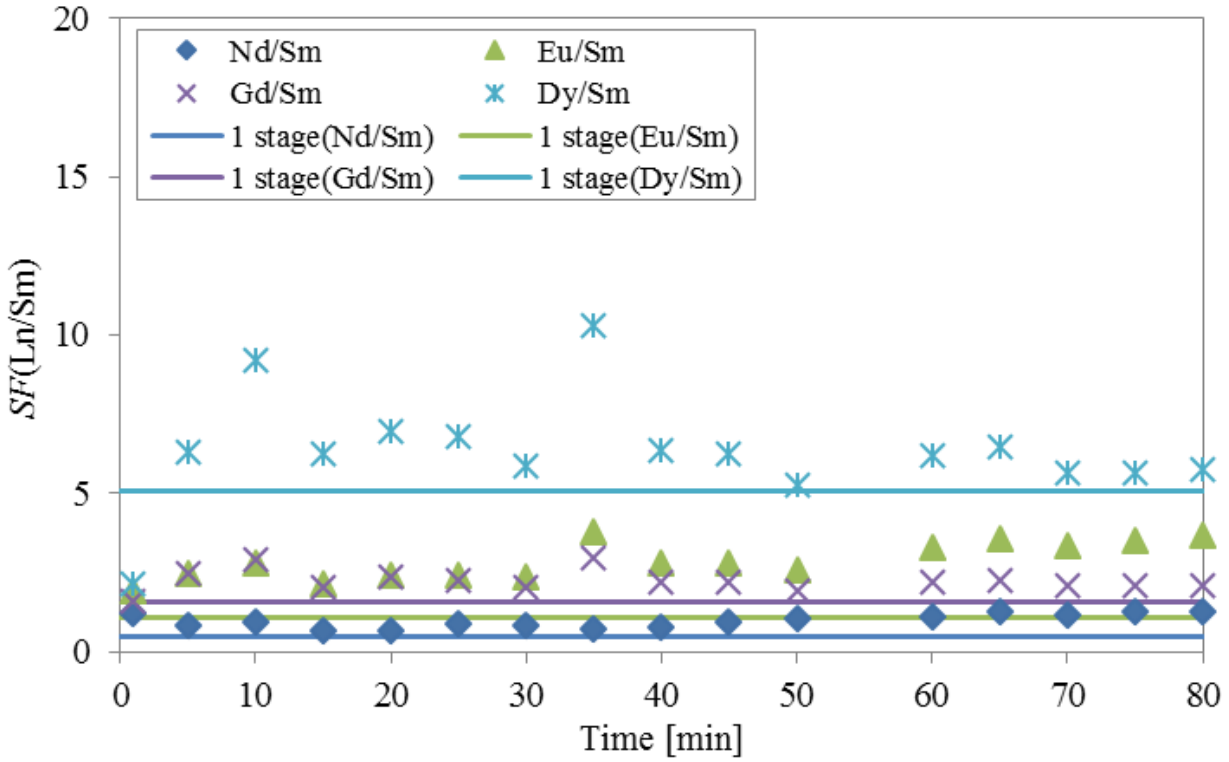


Figure 5-13 TODGA による Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 連続抽出操作時の分離係数の経時変化 (2000 rpm)

Figure 5-14 に TODGA-Ln 抽出系に添加した試薬の構造式を示す．**(a)** TODGA, **(b)** AOT, **(c)** ノナン酸, **(d)** DOODA(C2)を示している．TODGA と AOT は協同抽出効果が発現するため実際は系に界面活性剤を加えたよりも協同抽出効果による抽出速度の向上と，分散性の改良による抽出速度の向上の二つが効くと予想される．AOT と CMPO の共同効果は報告されている[18]．ノナン酸はカルボン酸の一種で，長い炭素差によって疎水性が高く有機相中に安定に存在する．ノナン酸よりも炭素鎖が短いと水相に溶解し，長いと有機相に溶解しなくなる．また, TODGA はイオン対抽出であるため, TODGA-Ln 錯体は水相中で正の電荷を帯電している．通常，これ水相中の硝酸イオンなどで電荷が中和されて有機相に分配するが，有機相中のノナン酸はプロトンを放出して TODGA-Ln 錯体の電荷を有機相側で中和する作用を持つ．このために，抽出速度が高まると期待される．DOODA(C6)は **Figure 5-14** に示すように TODGA と似た構造を持っており，ランタノイドと水相で強く錯形成するため，水相中の DOODA(C2)と有機相側の TODGA がランタノイドを奪い合うことになる[19, 20]．このために，分配挙動が TODGA のみの場合と変化する可能性があり 挙動を調べた．ただし，連続抽出においては分散性の悪さから TODGA-DOODA(C2)-Ln 系では多段抽出性能が発揮されないと考えられる．そのため, DOODA(C2)は AOT を添加して実施した．

Figure 5-15～**Figure 5-18** に連続抽出実験での添加試薬量を決めるために実施したバッチ試験結果を示す．その際の溶液条件を **Table 5-3** に示す．**Figure 5-15**, **Figure 5-16** は TODGA-Ln 系において抽出率と分離係数に及ぼす有機相に添加したノナン酸の濃度の影響を示している．ノナン酸の濃度が増えるほど抽出率は向上していくが，分離係数は微増ないしは減少する傾向が得られた．この結果から，連続抽出試験時にノナン酸を添加する系ではノナン酸濃度を 0.1 mol/L と決定した．**Figure 5-17** および **Figure 5-18** に TODGA-Ln 系における抽出率と分離係数に及ぼす水相に添加した DOODA(C2)の濃度の影響を示す．故に, DOODA(C2)の濃度が増すほどに抽出率と分離係数は低下する．以上から DOODA(C2)は 10 mmol/L とした．これらの結果から, TODGA-Ln 系で添加試薬を加えて連続抽出実験を行う際の溶液条件を Table 5-4 に示した．大文字はバッチ試験の場合，小文字は連続抽出の場合を表す．

Figure 5-19 に TODGA-Ln 系で**(a)**TODGA, **(b)**TODGA + AOT, **(c)**TODGA +ノナン酸, **(e)**TODGA + DOODA(C2)+AOT での 1400 rpm における油水分散挙動を示す．写真からわかるように, **(a)**ではエマルジョンに遷移していないが, **(b)**AOT, **(c)**ノナン酸, **(d)**DOODA(C2)＋AOT を添加した系では分散性が向上している．AOT は界面活性剤として有名であり界面活性効果が発現するが, **(c)**ノナン酸の場合に界面活性が見られたのは，有機相側のノナン酸が有機相側から TODGA-Ln の電荷を打ち消すために界面に引き寄せられる力が働くためであると考えられる．界面活性発現のメカニズムと分散性との関係は興味がもたれるが，ここでは界面活性が発現して界面積濃度が増加する点を把握することが重要である．既往の配位子設計開発では分配比や耐酸性，耐放射線や抽出容量，水への溶解度などが調べられるが，テーラー渦誘起型遠心抽出器での抽出の高度化には界面活性効果や抽出速度，またメカニズム研究も重要である．本論文では TODGA-ノナン酸の相互作用のメカニズムには踏み込まない．

Figure 5-20 と **Figure 5-21** にバッチ試験において添加試薬が抽出率ならびに分離係数に及ぼす影響を示し, **Figure 5-22** と **Figure 5-23** に連続抽出試験において添加試薬が抽出率ならびに分離係数に及ぼす影響を示す．グラフのアルファベットは **Table5-4** と対応している．まず **Figure 5-21(A)**即ち添加試薬がないバッチ抽出の場合の抽出率に対して, (B)～(F)すべてのケースで抽出率が向上した．これらはバッチ抽出試験の結果であり，向流接触や速度論的効果ではなく平衡論に基づく協同抽出の効果である．特に TODGA と AOT の共同効果が最も強く表れている．TODGA と同様に高い硝酸イオン濃度の系で An と Ln を分離

するために米国で開発された CMPO と AOT の相互作用に関しては疎水性相互作用による逆ミセルの形成などが報告されているが, TODGA も CMPO と同じくイオン対抽出によって金属が有機相に分配されるために, TOGA においても同様のメカニズムで抽出が促進されると考えられる[18].これに対してバッチ抽出時の分離係数の変化を見ると, **Figure 5-22** のように DOODA(C2)が添加されているケース以外は分離係数に大きな変化は見られなかった．即ち，全体的に抽出が進んではいるものの，マスキング剤を加えたとき以外に分離係数はバッチ抽出試験では変化しないことがいえる．これに対して，連続抽出試験を行うと **Figure 5-21(A)**の試薬を添加しないバッチ抽出の場合を超えて多段化することはもちろんのこと，添加試薬を加えて協同抽出効果が発現しているバッチ抽出のときよりも連続抽出時の抽出性能の方が高まった．ているために，バッチに対する連続操作時の抽出性能の伸びは向流接触の効果である．ノナン酸よりも AOT の方が少量添加で抽出性能が向上し，両者を併用するとさらに抽出性能は向上している．しかし, pH 2 の希硝酸を用いてランタノイドを剥離液中に逆抽出する際に, AOT が系に含まれていると第三相の生成が観察された．通常, TODGA-Ln 系では硝酸イオン濃度が高いほど抽出が進み，低いと抽出されないことから逆抽出には希硝酸が利用される．pH が 5 程度以上では Ln が加水分解して沈殿や第三相を形成する可能性があるために pH が高すぎることは望まれない．TODGA 単独時，並びに TODGA とノナン酸が含まれる系においては pH2 の希硝酸に逆抽出が可能であった．ノナン酸は廉価であり，工業的に多段抽出する際の補助剤として適用ができる可能性があることが明らかとなった．

第 4 章では D2EHPA-Zn 系に対して AOT, SDS, PEG を少量添加すると分散性が向上して多段抽出が可能となったが，この際の抽出速度計測実験(**Figure 4-29**)によれば，抽出速度は添加剤を加えない系の方が高かくなり，界面で物質輸送が阻害されていることが確認された. そのような状態でも高い抽出性能が得られたのは油水界面濃度が増加して総括的な物質輸送能力が向上されたためである．これに対して **Figure 5-24**TODGA-Ln 系にノナン酸を加えた際の抽出速度(Sm や Nd はプロットされていないが，これは抽出された濃度が低く計測できなかったため)は Figure 5-9 のノナン酸を加えない場合の Dy の分配比に対して向上している. 従って，ノナン酸添加は抽出速度を高めつつ分散性も向上させることで総括的な物質輸送が促進され，多段抽出が可能となったといえる．ノナン酸添加による水相，有機相そして油水界面で形成される錯体構造が同定できればより詳細な抽出の加速メカニズムが解明されると期待されるがまだ報告はされていないようである．

Table 5-3 TODGA-Ln 系におけるバッチ抽出試験の溶液条件

Phase	Contents		
Aqueous (1 mol/L of nitric acid)	Metal [mmol/L]	Nd/Sm/Eu/Gd/Dy	0.25 per each metal, sum up to 1
	Masking agent [mmol/L]	DOODA(C2)	0 - 100
Organic phase (*n*-dodecane)	Extractant [mmol/L]	TODGA	10
	Surfactant [mmol/L]	AOT	0, 0.1
	Synergist [mmol/L]	Nonanoic acid	0 - 500

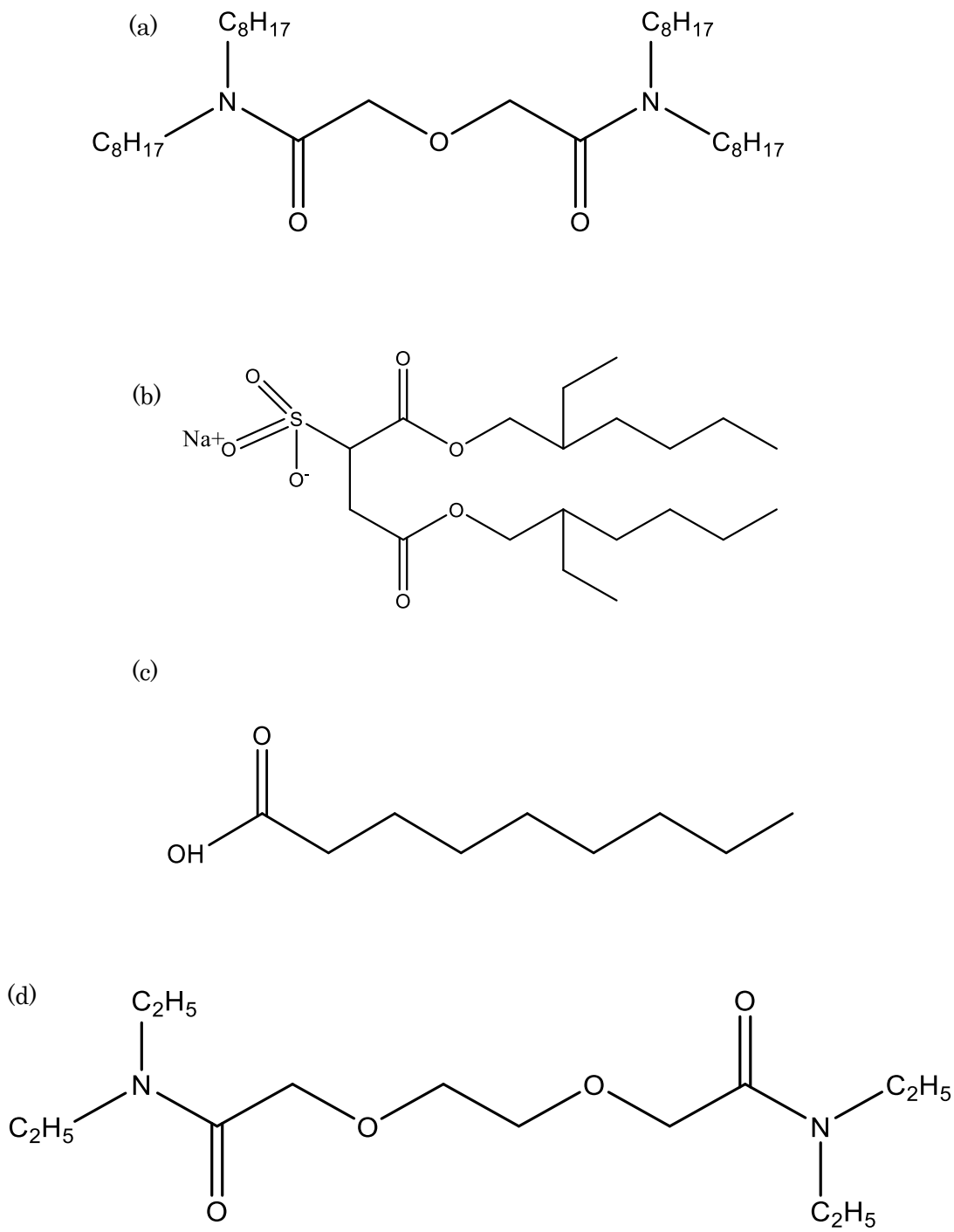


Figure 5-14 添加試薬の構造式 (a) 抽出剤；TODGA, (b) 界面活性剤 AOT, (c) 協同抽出剤；ノナン酸, (d) マスキング剤；DOODA(C2)

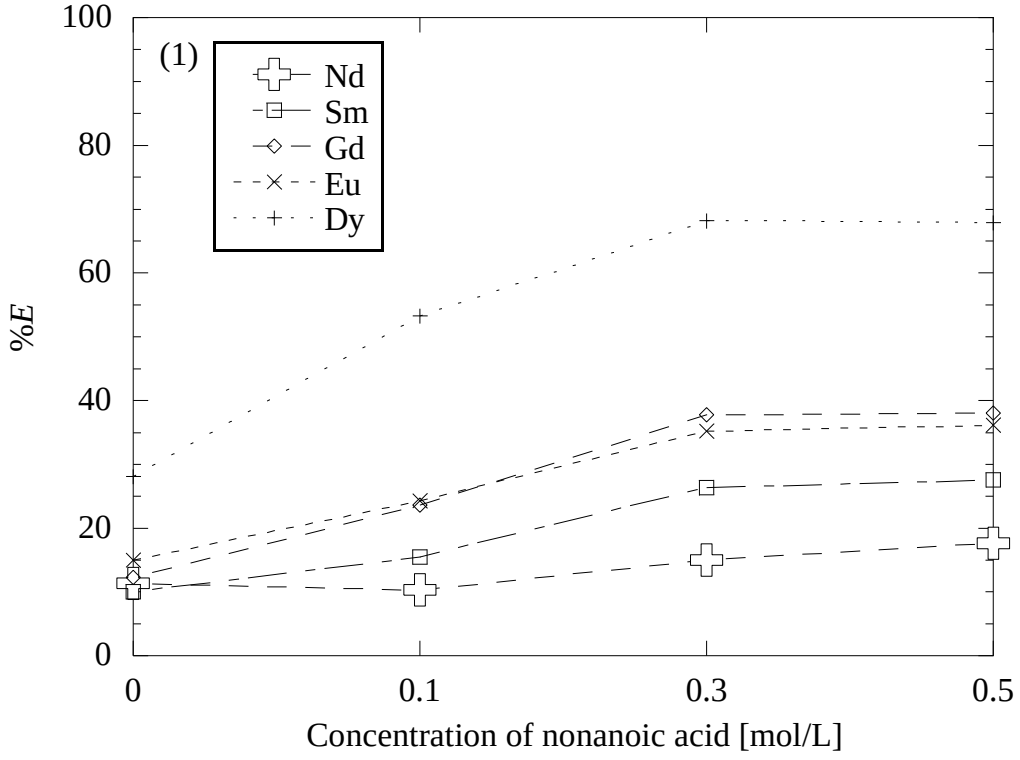


Figure 5-15 TODGA がランタノイド 5 種抽出分離の抽出率に及ぼすノナン酸の影響

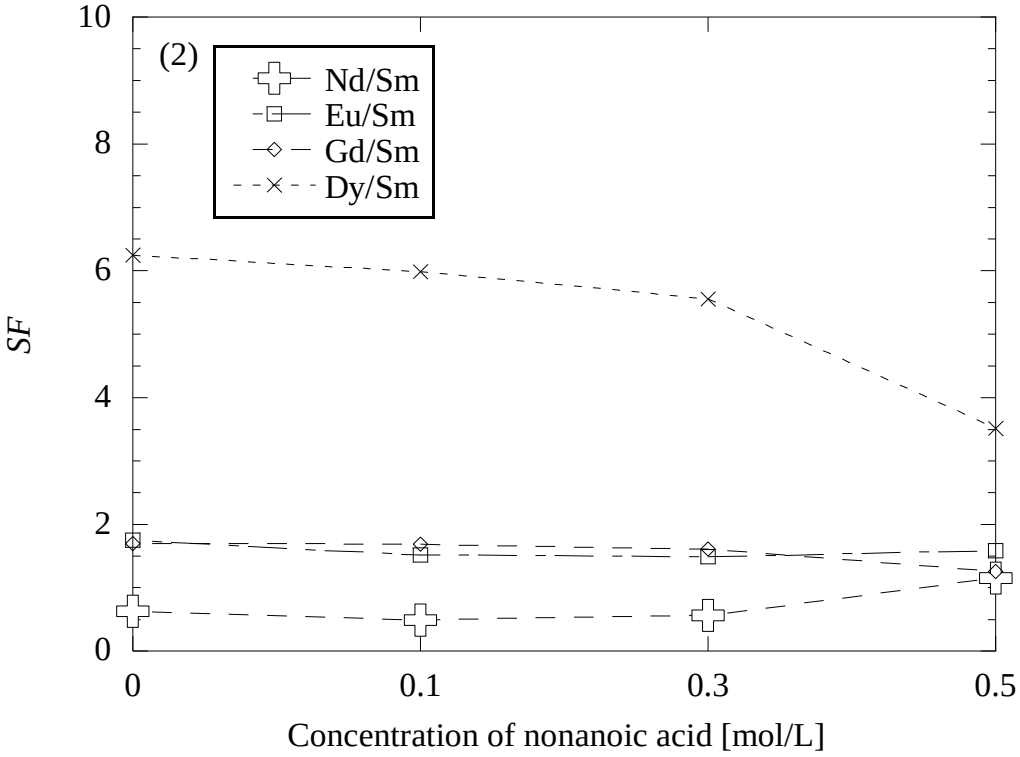


Figure 5-16 TODGA がランタノイド 5 種抽出分離時の分離係数に及ぼすノナン酸の影響, 10 mmol/L of TODGA on (1) %*E* and (2) *SF* (RE/Sm)

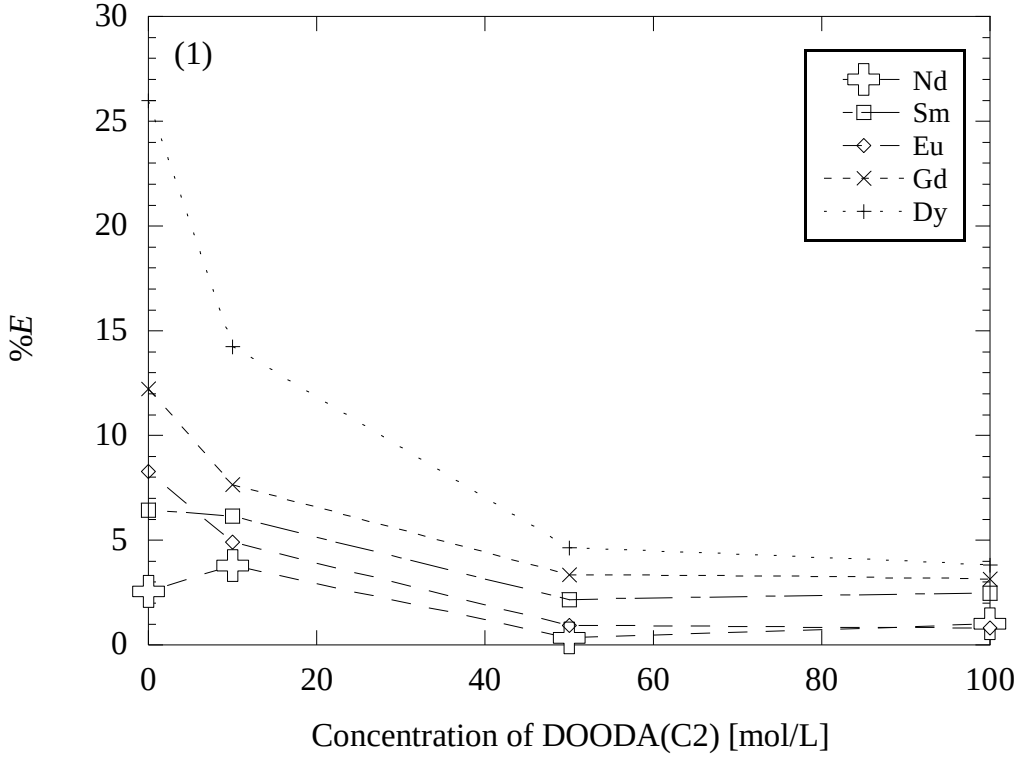


Figure 5-17 TODGA がランタノイド 5 種抽出分離の抽出率に及ぼす DOODA(C2)の影響

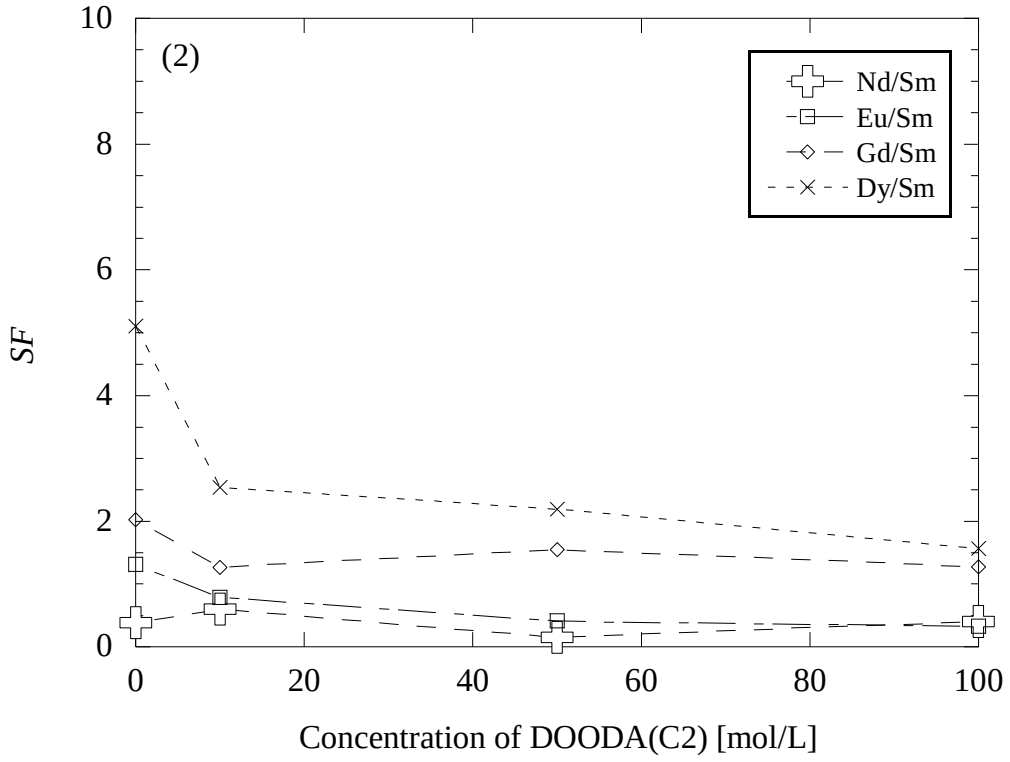


Figure 5-18 TODGA がランタノイド 5 種抽出分離の分離係数に及ぼす DOODA(C2)の影響

Table 5-4 TODGA-Ln 系で添加試薬を加えて連続抽出実験を行う際の溶液条件

(大文字；バッチ試験，大文字；連続抽出試験)

Phase	Contents		(A)/(a)	(B)/(b)	(C)/(c)	(D)/(d)	(E)/(e)	(F)/(f)
Aqueous	Metal [mmol/L]	Nd/Sm/Eu/Gd/Dy	.25 mmol/L pereach metal, sum up to 1 mmol/					
(1 mol/L of nitric acid)	Masking agent [mmol/L]	DOODA(C2)	-	-	-	-	50	50
Organic phase	Extractant [mmol/L]	TODGA	10	10	10	10	10	10
	Surfactant [mmol/L]	AOT	-	0.1	-	0.1	0.1	0.1
	Synergist [mmol/L]	Nonanoic acid	-	-	100	100	-	100

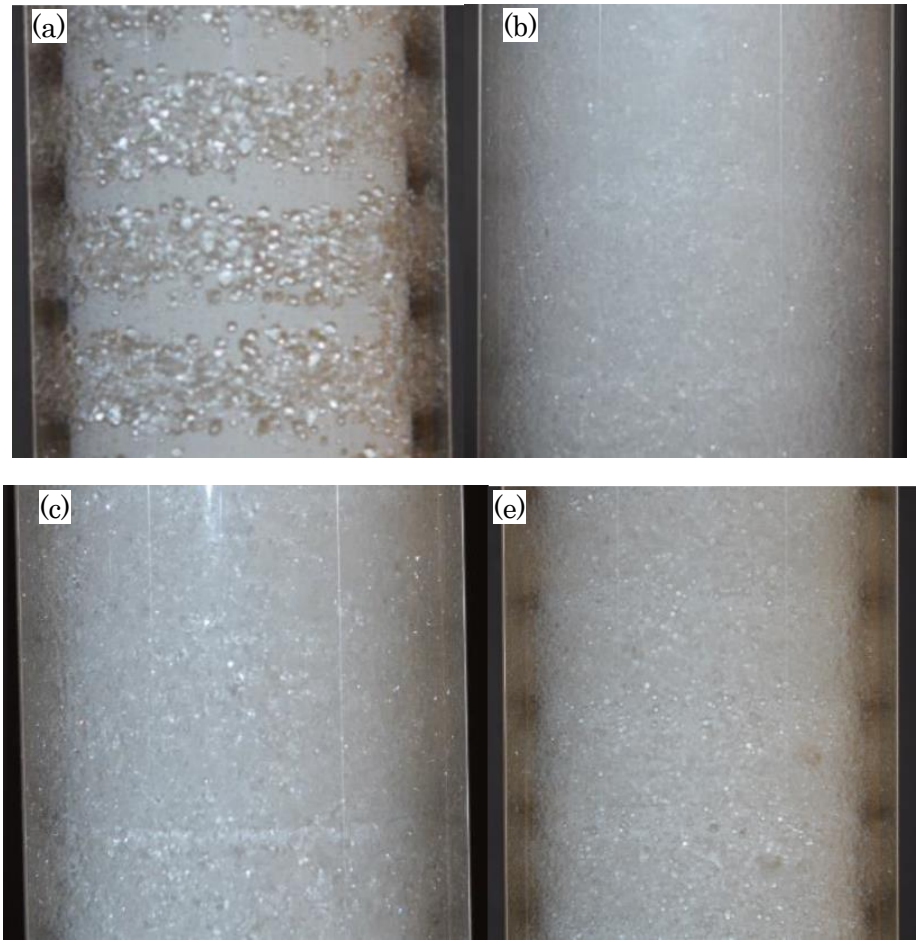


Figure 5-19 TODGA-Ln 系での添加試薬が油水分散挙動に及ぼす影響 (1400 rpm),

(a)TODGA, (b) TODGA + AOT, (c)TODGA + nonanoic acid, (e)TODGA + DOODA(C2)+AOT

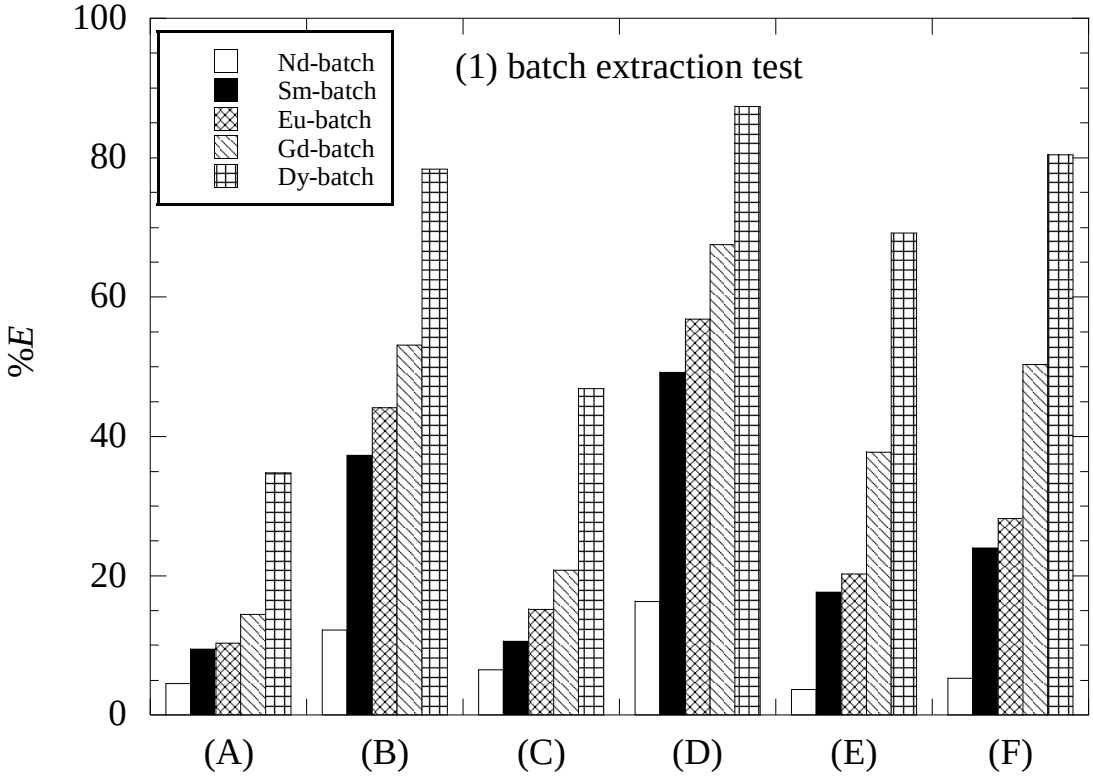


Figure 5-20 TODGA-Ln 系での抽出率に及ぼす添加試薬の効果, バッチ抽出試験

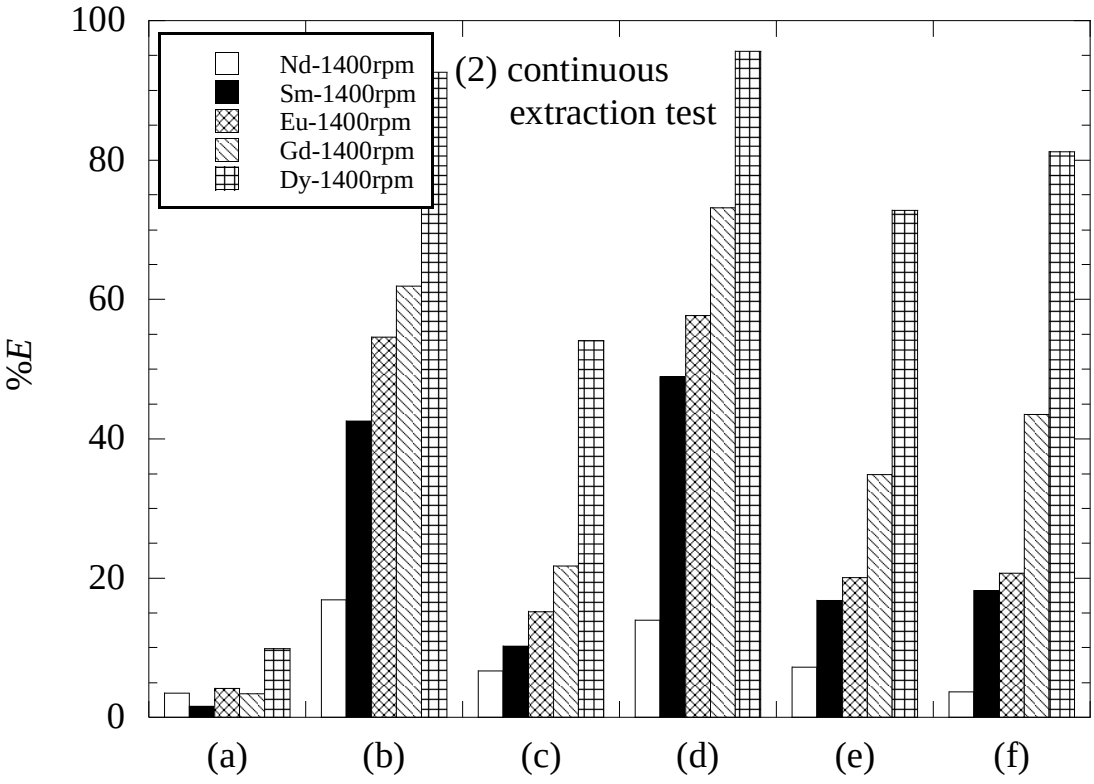


Figure 5-21 TODGA-Ln 系での抽出率に及ぼす添加試薬の効果,
テーラー渦誘起型遠心抽出器(大型)による連続抽出, 1400 rpm

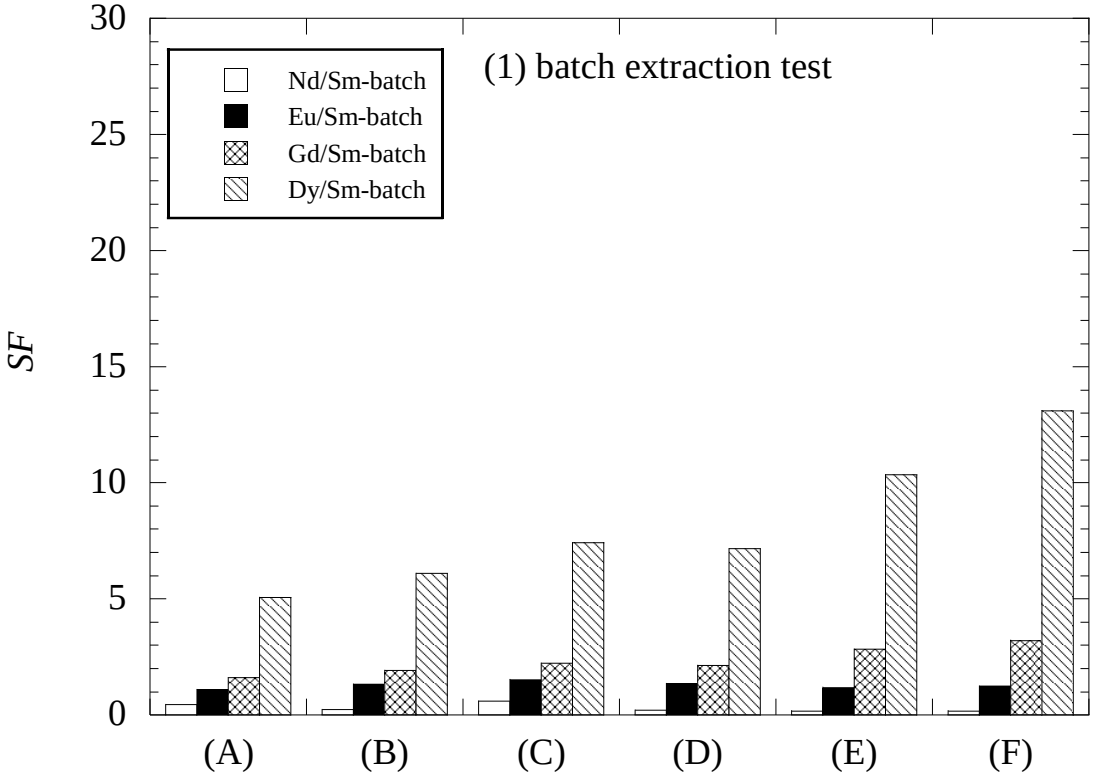


Figure 5-22 TODGA-Ln 系での分離係数に及ぼす添加試薬の効果, バッチ抽出試験

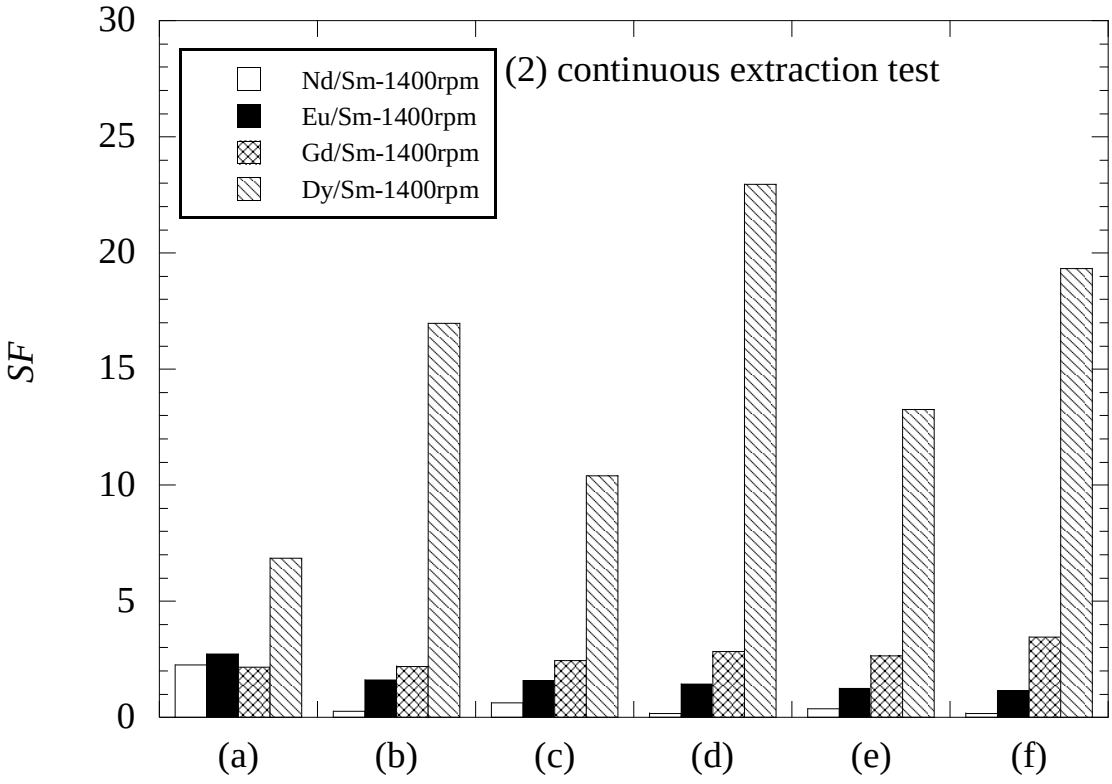


Figure 5-23 TODGA-Ln 系での分離係数に及ぼす添加試薬の効果,
テーラー渦誘起型遠心抽出器(大型)による連続抽出, 1400 rpm

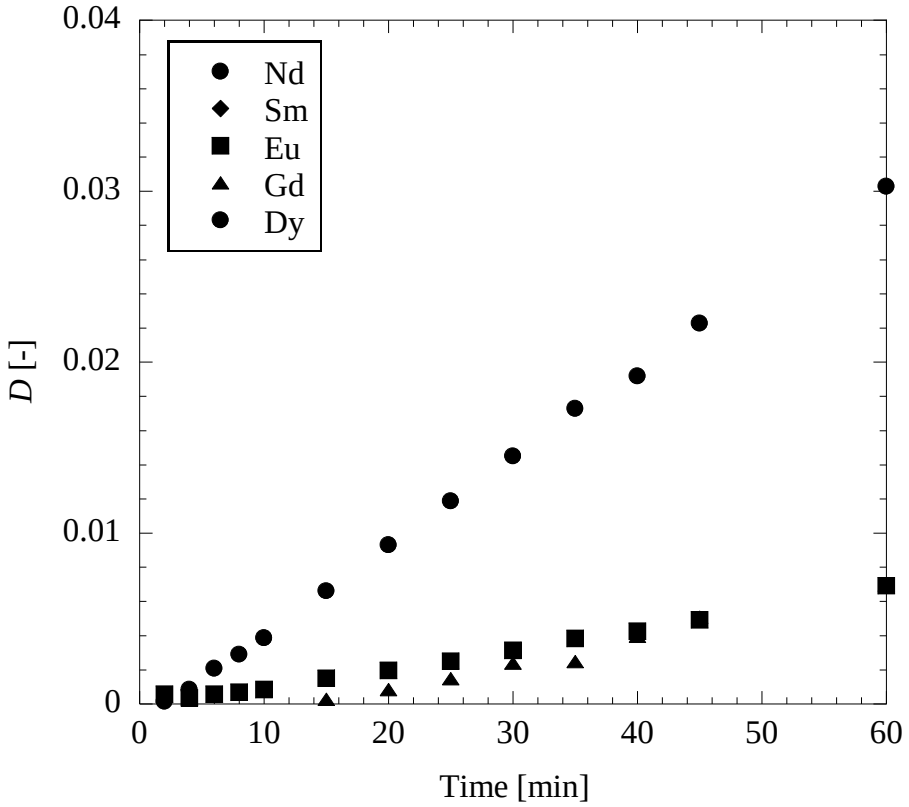


Figure 5-24 TODGA にノナン酸を添加した際の抽出速度計測結果(25℃)

５．７．第５章の結論

テーラー渦誘起型遠心抽出器を用いて Eu/Sm 並びに Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 分離特性を明らかにし，抽出速度の効果を明らかにした．段数解析との比較から，本抽出器における抽出速度の影響を明らかにした．また，多段化が困難な系においても少量の試薬添加によって分散性と抽出速度を増進進させることで容易に抽出の多段化が可能であることを示した．本章で得られた結果を以下のように結論付ける．

・複数化学種分離系(D2EHPA-Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 系)においてもテーラー渦誘起型遠心抽出器による抽出操作で多段効果が発現する．分配比から見積もった段数(抽出段; N_{ext})に対して分離係数から見積もった段数(分離段; N_{sep})は異なる値を取ることを確認した．これは抽出速度差に起因することを定界面セル抽出装置による抽出速度計測結果から突き止めた．

・抽出速度計測から導出した非平衡時の分離係数(SF_{nonequ})が，バッチ抽出試験で取得した平衡時の分離係数(SF_{equ})より小さい場合，テーラー渦誘起型遠心抽出器では単数化学種に注目した抽出段(N_{ext})に対して分離係数で評価した分離段(N_{sep})は低くなる．抽出段(N_{ext})が高くなるほど分離段(N_{sep})との差は広がる．

・D2EHPA-Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 系における連続抽出試験は, D2EHPA によって抽出されやすい Dy の平衡定数が非常に大きく，平衡状態においてほとんど有機相に分配されてしまう条件で実施している．このような場合,テーラー渦誘起型遠心抽出器での油水向流操作によって分配比や分離係数はバッチ抽出試験時の結果(1 段の理論段)を上回るものの段数の伸びは限定的である．これはバッチ抽出時に抽出側に抽

出平衡が大きく偏っているために金属イオンが水相から有機相に移動する機動力に対しテーラー渦による逆混合・平均化の効果が大きくなるためである．理論段数を高めるにはこの観点も必要である．

・TODGA-Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 系では抽出速度が遅く分散性も悪いため，連続多段抽出は単独では困難である．この系では高回転数域においてもエマルジョンに遷移しなかった．しかし, TODGA に AOT やノナン酸を添加することで容易に多段化が可能である．ただし, AOT を添加すると逆抽出のために希硝酸と有機相を撹拌すると第三相が形成された．

・TODGA にノナン酸を添加した際は, D2EHPA への AOT や PEG 添加時とは異なり分散性向上と共に抽出速度も増大する．更に，希硝酸による逆抽出も可能である．従って，工業プロセスでも TODGA にノナン酸を添加してテーラー渦誘起型遠心抽出器による多段抽出の実施が効果的であると考えられる．

・TODGA に対して水相にマスキング剤として DOODA(C2)と共に AOT を添加すると，連続抽出時の分離係数の伸びが必ずしもバッチ抽出試験から予期できないような挙動を示した．これはマスキング剤抽出機構への寄与にも抽出速度を考慮しなければならないことを示唆している．

核燃料再処理における抽出，逆抽出，溶媒洗浄などの工程を, (平衡に規定される)遠心抽出器，ミキサセトラやパルスカラムの多段接続プロセスを組み立て，実験や解析を行う「フローシート研究」が盛んに行われている．このときに用いられるプロセス解析コードは，ミキサセトラについては完全混合槽理論と平衡到達度を考慮して解析することが多い．パルスカラムについては連続相と分散相の間の金属濃度差，界面積濃度，分散相ホールドアップ推算式などを用いて導出する総括物質輸送係数に基づき解析されることが多い．しかし，実際の抽出プロセス挙動との間に大きな乖離がある場合には両者が一致するように経験に基づくパラメータの調整が行われることがある．本章での抽出分離結果より抽出速度が分離性能に影響することが明らかとなったが，パルスカラムもテーラー渦誘起型遠心抽出器と同様に塔型かつ，液々向流であるために速度論的な効果が発現している可能性がある．その場合抽出速度を考慮することで正確なフローシート解析が可能となる可能性がある．更に多くの分離系で基礎データを蓄積し実機適用を検討していく必要である．

５．８．参考文献

[1] T.Koyama, T.Washiya, H.Nakabayashi and H.Funasaka, Current status on reprocessing technology of fast reactor fuel cycle technology development (FaCT) project in Japan, *Proc. Global 2009*, Paris, France, Paper 9100 (2009)

[2] T.Takata, Y.Koma, K.Sato, M.Kamiya, A.Shibata, K.Nomura, H.Ogino, T.Koyama and S.Aose, Conceptual design study on advanced aqueous reprocessing system for fast rector fuel cycle, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol. 41, Issue 3, pp.307-314 (2004)

[3] J.N. Mathur, M.S. Murali and K.L. Nash, Actinide partitioning - a review, *Solvent. Extr. Ion. Exch.*, Vol.19, issue 3, pp.357-390 (2001)

[4] B.J. Mincher, G. Modolo and S.P. Mezyk, Review article, The effect of radiation chemistry on solvent extraction: 2. A review of Fission-Product Extraction, *Solvent. Extr. Ion. Exch.*, Vol.27, issue 3, pp.357-390 (2009)

[5] Y.Sasaki, Y.sugo, S.Tachimori, Actinide Separation with a Novel Tridentate Ligand, Diglycolic Amide for Application to Partitioning Process, *Proc. ATALANTE2000*, Paper No. O2-07 (2000)

[6] Y.Sasaki, Y.Sugo, S.Suzuki, S.Tachimori, The Novel Extractants, Diglycolicamides For the Extraction of Lanthanides and Actinides in HNO_3-*n*-dodecane System, *Solv. Extr. Ion. Exch.*, Vol. 19, issue 1, pp.91-103 (2001)

[7] S.Tachimori, Y.Sasaki, S.Suzuki, Modification of TODGA-*n*-dodecane solvent with a monoamide for high loading of lanthanides(III) and actinides(III), *Solv. Extr. Ion. Exch.*, Vol.20, pp.687-699 (2002)

[8] Zhi-Xuan Zhu, Yuji Sasaki, Hideya Suzuki, Shinichi Suzuki and Takaumi Kimura, Cumulative study on solvent extraction of elements by *N, N, N', N'*-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) from nitric acid into *n*-dodecane, *Anal. Chem. Acta.*, Vol.527, pp.163-168 (2004)

[9] S.A. Ansari, P.N. Pathak, M. Husain, A.K. Prasad, V.S. Parmar and V.K. Manchanda, *N,N,N',N'*-etraoctyl diglycolamide (TODGA): a promising extractant for actinide-partitioning from high level waste (HLW), *Solv. Extr. Ion. Exch.*, Vol. 23, pp.463-479 (2005)

[10] S.A. Ansari, P.N. Pathak, M. Husain, A.K. Prasad, V.S. Parmar and V.K. Manchanda, Extraction of actinides using *N,N,N',N'*-tetraoctyl diglycolamide(TODGA):a thermodynamic study, *Radiochim. Acta.*, Vol. 94 pp.307-312 (2006)

[11] S.A. Ansari, P.N. Pathak, M. Husain, A.K. Prasad, V.S. Parmar and V.K. Manchanda, Extraction chromatographic studies of metal ions using *N,N,N',N'*-tetraoctyl diglycolamide as the stationary phase, *Talanta*, Vol. 68, pp.1273-1280 (2006)

[12] S.A. Ansari, P.K. Mohapatra, D.R. Prabhu, V.K. Manchanda, Transport of americium(III) through a supported liquid membrane containing *N,N,N',N'*-tetraoctyl-3-oxapentane diamide (TODGA) in *n*-dodecane as the carrier, *J. Membr. Sci.*, Vol. 282, pp.133-141 (2006)

[13] Y. Sasaki, Y. Kitatsuji, A. Kirishima, T. Kimura and G.R. Chopin, Complexation of various metals by water-soluble diglycolamide(DGA), *Anal. Sci.*, Vol.23, pp.727-731 (2007)

[14] G. Modolo, H. Hanna Asp, R. Vijgen, D.Malmbeck, C.Magnusson, Sorel, Demonstration of a TODGA-based continuous counter-current extraction process for the partitioning of actinides from a simulated PUREX raffinate. Part II. Centrifugal contactor runs, *Solv. Extr. Ion. Exch.*, Vol.26, pp.62-76 (2008)

[15] Y.Sasaki, Y.Kitatsuji, Y.Sugo, Y.Tsubata, T.Kimura and Y.Morita, Actinide Extractability Trend for Multidentate Diamides and Phosphine Oxides, *Solvent. Extr. Res. Dev., Jpn*, Vol. 19, pp.51-61 (2012)

[16] M.Nakase, M.Tanaka, K.Takeshita, Continuous mutual separation of lanthanides by a liquid-liquid countercurrent centrifugal extractor with Taylor vortices, *Prog. Nucl. Energ.* (Nov. 2013, submitted)

[17] M. Nakase, Y. Sasaki and K. Takeshita, Effective mutual separation of lanthanides using the synergetic effect in a liquid-liquid countercurrent centrifugal extractor, *Separ. Sci. Technol.*, (Oct. 2013, submitted)

[18] H. Naganawa, H. Suzuki and S. Tachmiri, Cooperative Effect of Carbamoylmethylene Phosphine Oxide on the Extraction of Lanthanides(III) to Water-in-Oil Microemulsion from Concentrated Nitric Acid Medium, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol2, pp.3247-3253 (2000)

[19] Y. Sasaki, Y. Morita, Y. Kitatsuji and T. Kimura, Extraction behavior of actinides and metal ions by the promising extractant , *N,N,N',N'*-tetraoctyl-3, 6-dioxaoctanediamide(DOODA), *Solv. Extr. Ion. Exch.*, Vol. 28, issue 3, pp.335-349 (2010)

[20] Y. Sasaki, Y. Kitatsuji, Y. Tsubata, Y. Sugo and Y. Morita, Separation of Am, Cm and Lanthanides by Solvent Extraction with Hydrophilic and Lipophilic Organic Ligands, *Solvent. Extr. Res. Dev.*, Vol.18, pp.93-101 (2011)

第６章　テーラー渦誘起型遠心抽出きによる連続逆抽出特性

６．１．緒言

第４章ならびに第５章ではテーラー渦誘起型遠心抽出器での多段抽出・多段分離に及ぼす各パラメータの影響とそのメカニズムについて調べた．D2EHPA-Zn 系と BOBCalixC6-Cs 系の多段化挙動の違いは抽出速度(と分散挙動)によることも突き止めた．抽出速度から求めた非平衡時の分離係数と平衡時の分離係数がテーラー渦誘起型遠心抽出器での連続分離挙動に及ぼす影響を示し，抽出段と分離段の差異が抽出速度に由来することを示した．本章では逆抽出工程における本抽出器の特徴や逆抽出プロセスの成立性について調べた．**１．内筒回転速度による影響**並びに**２．逆抽出の剥離剤に酸を用いる系で酸の濃度による効果**に着目して，D2EHPA-Zn 系および D2EHPA-Eu/Sm の系で連続逆抽出実験を行い，逆抽出における流動特性と正抽出時の流動特性との違いと逆抽出挙動を明らかにする[1].

６．２．実験セットアップと実験条件

連続逆抽出実験のセットアップは **Figure 2-6** に示している．本章では回転内筒高さが 400 mm の大型抽出器を用いる．有機相は 5L 三角フラスコに連続正抽出実験で用いた使用済みドデカン（**１．D2EHPA-Zn 錯体入り**，**２．D2EHPA-Eu/Sm 錯体入り**），水相は剥離液として硝酸を用いた．テーラー渦誘起型遠心抽出器による連続逆抽出時の分散挙動と回転数の依存性を D2EHPA-Zn 系と D2EHPA-Eu/Sm 系で調べた．また，第２章の式(5)や(8)のように D2EHPA は金属イオンを抽出すると水素イオンを放出するため，逆抽出操作は水素イオン濃度を高めることで抽出平衡を逆抽出側にシフトさせることで行われる．テーラー渦誘起型遠心抽出器の多段化効果が逆抽出において発現すれば，逆抽出に必要な剥離液(酸)の体積ならびに濃度を低減可能性が示唆される．そのため硝酸イオン濃度の依存性に関しても調査している」.

実験条件を **Table 6.1.** に示す．逆抽出は新型の回転内筒高さが 400 mm の大型抽出器を用いた．有機相は 5L 三角フラスコに連続正抽出実験で用いたもの **1. D2EHPA-Zn 錯体を含むドデカン**, **2. D2EHPA-Eu/Sm 錯体を含む正抽出後の使用済みドデカン**を用い，回転数の影響を調べる際には剥離液として 0.5 mol/L の硝酸を用いた．今の本章の実験条件では 0.5 mol/L の硝酸溶液を用いて，金属錯体を含む有機相と剥離液の体積割合が 1 : 1 において完全逆抽出が可能である．従って、回転数の影響を調べる場合には剥離液の硝酸イオン濃度を 0.5 mol/L で固定し,剥離液中の硝酸イオン濃度をどの程度節約できるかを調べる実験では回転数を 1400 rpm に固定して硝酸イオン濃度を 0.01-0.5 mol/L まで変化させて実験を行った．なお，水相と有機相の送液・排液速度は 10 ml/min とした．連続逆抽出の評価には第 2 章の式(4)で定義した規格化した逆抽出率を用いる. 即ち，もともと使用済みドデカンに含まれている金属濃度に対して剥離液に逆抽出できた金属の濃度で評価している.

Table 6-1 連続逆抽出試験における溶液条件と運転条件

	values/contents	unit
Aqueous phase	Nitric acid; 0.01, 0.0316 (pH 1.5), 0.1, 0.25, 0.5	mol/L
Organic phase	D2EHPA-Metal complex in *n*-dodecane, Metal; Zn = 44.5, Eu/Sm = 44.2/28.3	ppm
Rotational speed	800 - 1400	rpm
Feeding rate	10	ml/min
Operation time	80	min

６．３．連続逆抽出操作時の分散流動の観察

Figure 6-1 に連続逆抽出操作時の有機相の分散挙動を示した．正抽出と同じようにはじめは分散流動状態(**Figure 6-1(a)**)で，装置内ホールドアップが安定してくる 30～40 分後には全面エマルジョンに遷移した(**Figure 6-1(b)**)．肉眼で分散流動を観察すると，分散性は正抽出時よりも良いことがわかる．これは，予め導入されるドデカンに界面活性効果が発現する D2EHPA-金属錯体が多量に存在するためである[2][3]．同じ回転数(800 rpm)で正抽出と逆抽出時の分散挙動を比較した結果を **Figure 6-2** に示す．**Figure 6-2(a)** は正抽出, **Figure 6-2(b)**は逆抽出挙動である．正抽出の条件では 800rpm で全面エマルジョンには遷移しなかったが，逆抽出時は遷移した．このため, D2EHPA 系での連続逆抽出操作ではより効率的な物質輸送が期待される．一方で界面活性効果のためにエマルジョンが安定しており，効果的な相分離が正抽出時よりも実現しにくいことが考えられる．**Figure 6-3** のように細かく微粒化した有機相の影響で装置下部から排液される水相は白濁している．これを完全に透明な状態に戻すには強い遠心場に誘導するか，長時間静置することが必要であると考えられる．**Figure 6-4** に採液後の有機相と水相の様子(5 分後)と，採液後静止したもの(90 分)を示したように，静置すれば白濁は収まった．透明に戻った後も界面には有機相バルクは見られなかった．このため，白濁してはいるものの水相中に含まれる有機相は極微少量で，この程度のエントレイメントは安定な逆抽出操作にとって無視しうると考えられる．

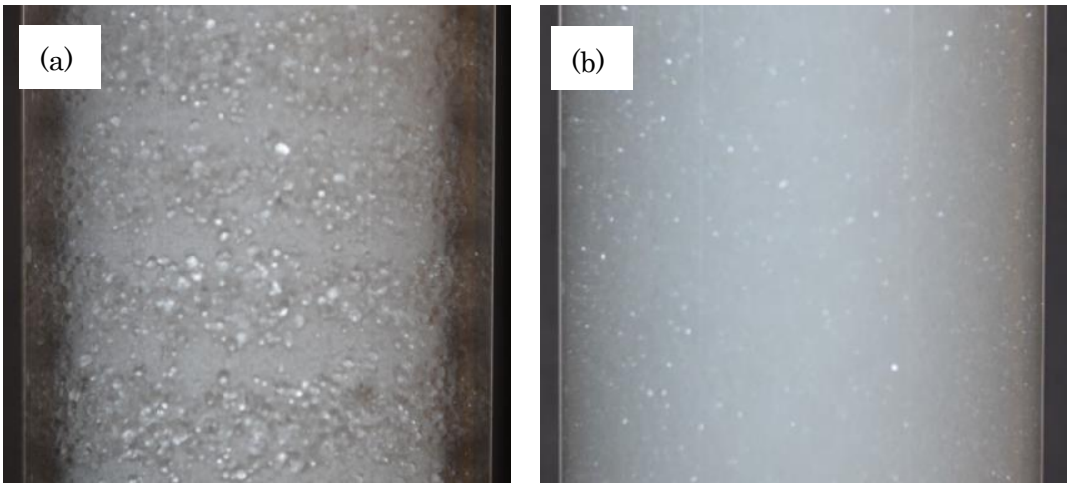


Figure 6-1 Eu/Sm 逆抽出時の油水分散挙動(1400rpm) (a) エマルジョン化前, (b) エマルジョン

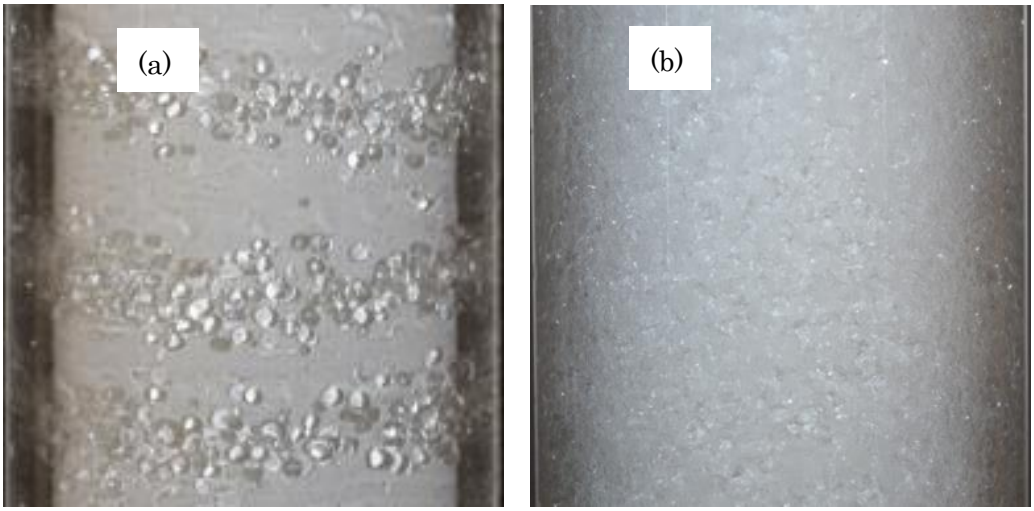


Figure 6-2 Eu/Sm 正抽出時と逆抽出時の分散挙動(800rpm) (a)正抽出, (b)逆抽出

Figure 6-3 抽出器下部から排液された水相に見られる油相エントレイメント

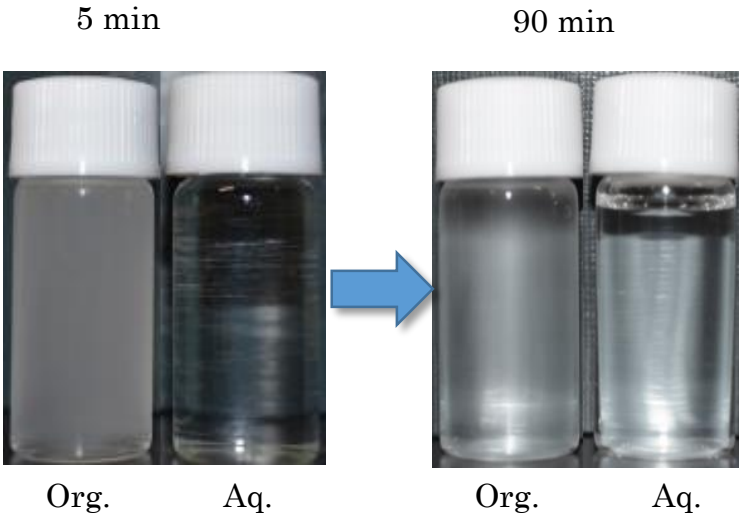


Figure 6-4 抽出操作後の有機相と水相の様子 5 分後と 90 分後の比較

６．４．内筒回転速度が単数化学種時並びに複数化学種時の連続逆抽出に及ぼす影響

Figure 6-5 に D2EHPA-Zn 系における連続逆抽出試験結果を示す．回転数が 800rpm と低い場合は完全逆抽出はなされなかった. 回転数を増やして分散性を更に上昇させると，第二章で定義した規格化した逆抽出率(Normalized back extraction ratio)が定常状態となるまでに過渡的な擾乱が見られた．定常状態においても回転数が高い場合には規格化した逆抽出率が完全逆抽出である 1 を超えた．これは連続逆抽出実験時に有機相と水相のフィード体積流量が完全にずれがあったため，剥離液中に金属がより濃縮されたものと考えられる．逆に考えると，これは剥離液の体積を節約できる可能性が示唆される．逆抽出率が安定するまでに擾乱が見られるのは，徐々に上部から油水分散流動がエマルジョン化してこれが抽出器流動場の最下部に到達してエントレイメントが発生するために濃度勾配が乱れるためと考えられる．エントレイメントの状態が安定化するとその濃度勾配に対応した逆抽出性能が得られるものと考えられる．以上より，単数化学種時においてテーラー渦誘起型遠心抽出器での連続逆抽出の成立性が確認された．

次に，複数化学種存在下での連続分離試験結果を示す. D2EHPA-Eu/Sm 錯体が含まれた正抽出実験で用いた使用済みドデカンによる連続逆抽出挙動について **Figure 6-6** に Eu の逆抽出率の経時間変化, **Figure6-7** に Sm の逆抽出率の経時間変化を示す．両者ともに単数化学種の時と同様に逆抽出率が安定するまでに過渡的な擾乱が見られる。これも先の実験と同様にエマルジョンが上部から発達して下部に達してから濃度勾配が安定するまでに見られる挙動である．50 分程度運転をすれば規格化した抽出率は完全逆抽出を意味する 1 に漸近して安定した．これをもって複数化学種時においても連続逆抽出が妥当であることが言える．

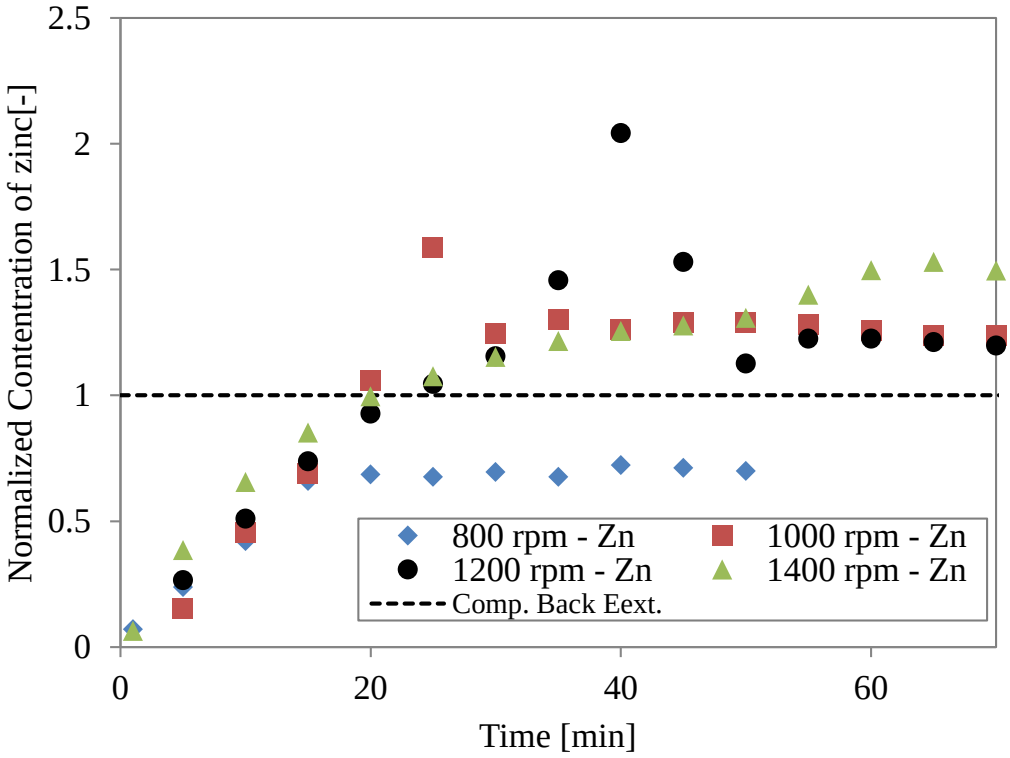


Figure 6-5 D2EHPA- Zn 系における連続逆抽出挙動に及ぼす回転数の影響

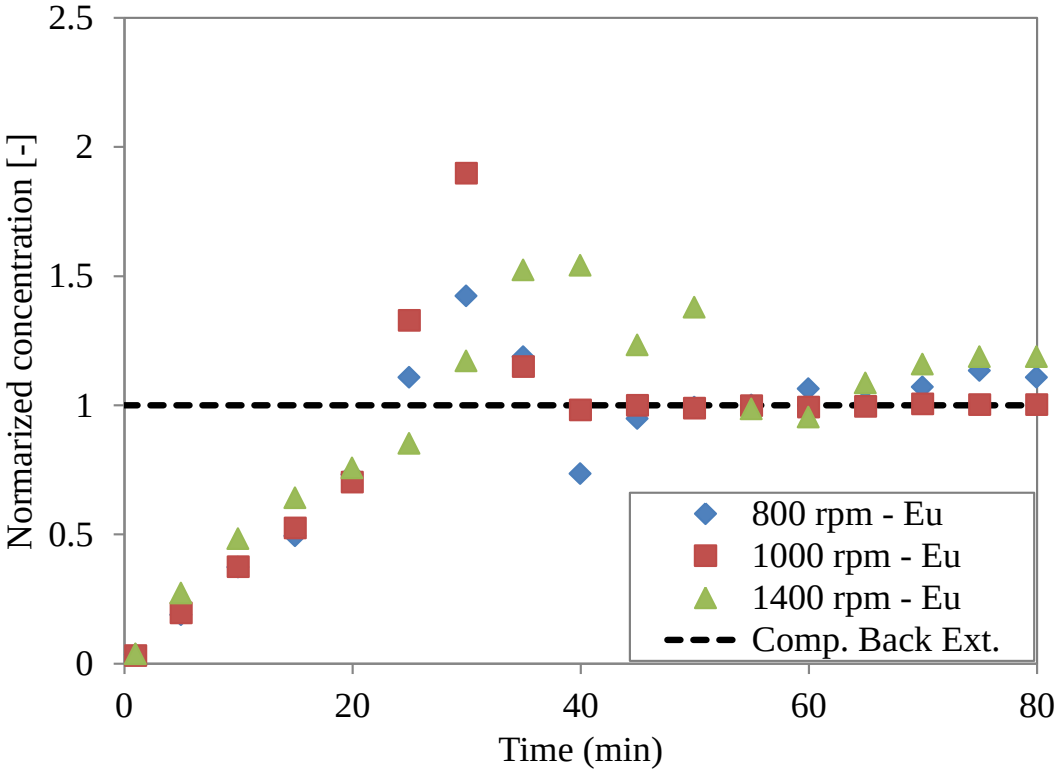


Figure 6-6 D2EHPA- Eu/Sm 系における連続逆抽出挙動に及ぼす回転数の影響(Eu)

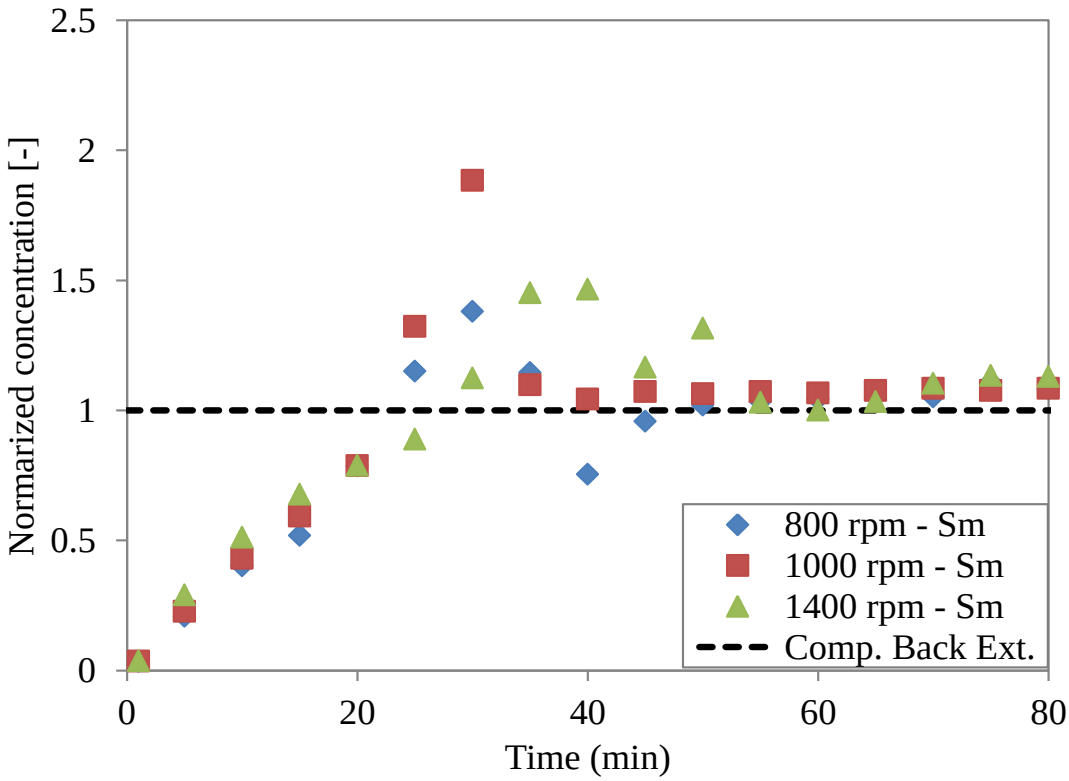


Figure 6-7 D2EHPA-Eu/Sm 系における連続逆抽出挙動に及ぼす回転数の影響(Sm)

６．５．剥離液中の硝酸濃度が連続逆抽出に及ぼす影響

Figure 6-9 並びに **Figure 6-1**0 に, D2EHPA-Eu/Sm 系での Eu 並びに Sm の連続逆抽出操作時の剥離液中の酸濃度の影響を示す(内筒回転数 1400 rpm). 本抽出系では硝酸イオン濃度が 0.5 mol/L であれば有機相と水相の体積比が 1：1 の時に, 有機相中の金属が剥離液系にすべて逆抽出されることをあらかじめ確認している. 正抽出時は pH1.5, イオン強度 0.04 mol/L の硝酸溶液を水相として用いていたため, 硝酸イオン濃度はこれより低い場合と高い場合で連続逆抽出挙動を調査した.

硝酸イオン濃度が 0.01 mol/L の時は, 抽出平衡式において逆抽出側に物質輸送がほとんど進まないため, 逆抽出はほとんど見られなかった. pH1.5 の時は規格化した逆抽出率が Eu で 0.2 程度, Sm で 0.5 程度まで逆抽出された. これは, 正抽出の際にはイオン強度が 0.04 mol/L になるように硝酸亜鉛を添加しているが, 逆抽出では剥離液中に硝酸しか添加していないため硝酸イオンの活量係数が高まり実効的に硝酸イオン濃度が高まるため逆抽出がなされ, その効果が液々向流接触による物質輸送の促進によって拡張されたためであると考えられる. 硝酸イオン濃度が 0.1 mol/L を超えると本抽出器で完全に連続逆抽出された. 更にこの結果をバッチ試験での剥離液中の硝酸イオン濃度を変化させた逆抽出試験結果(Table 6-2)と比較すると, 0.1 mol/L では完全逆抽出されないことがわかる. 即ち本装置を用いることで, 完全逆抽出に必要な硝酸イオン濃度を 20%まで削減できたことになる. この効果は油水向流接触と効果的な有機相の微粒化と安定した濃度勾配の維持によるものである. よって, 正抽出時に更なる多段化を実現する方策を探ることで, 連続逆抽出操作においても更に効果的な逆抽出操作の実現が期待される.

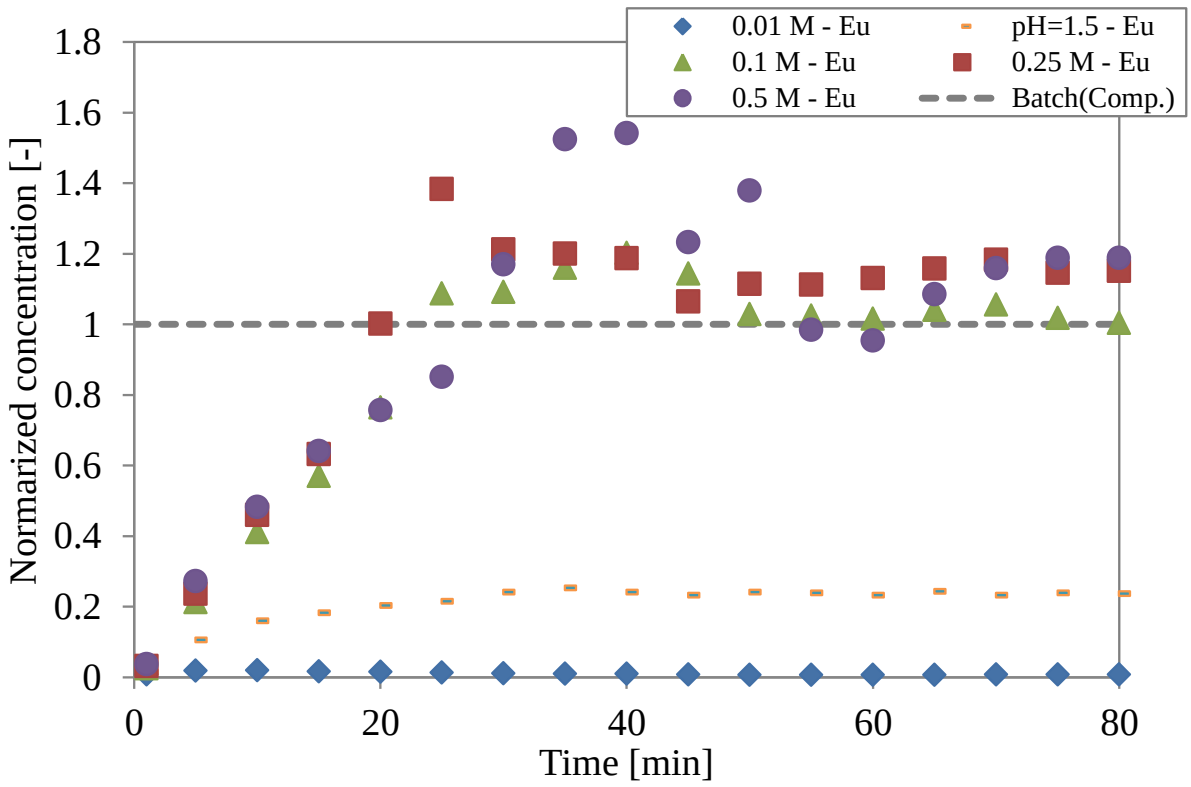


Figure 6-8 Eu/Sm-D2EHPA 系における連続逆抽出に及ぼす剥離液中の硝酸イオン濃度の影響(Eu)

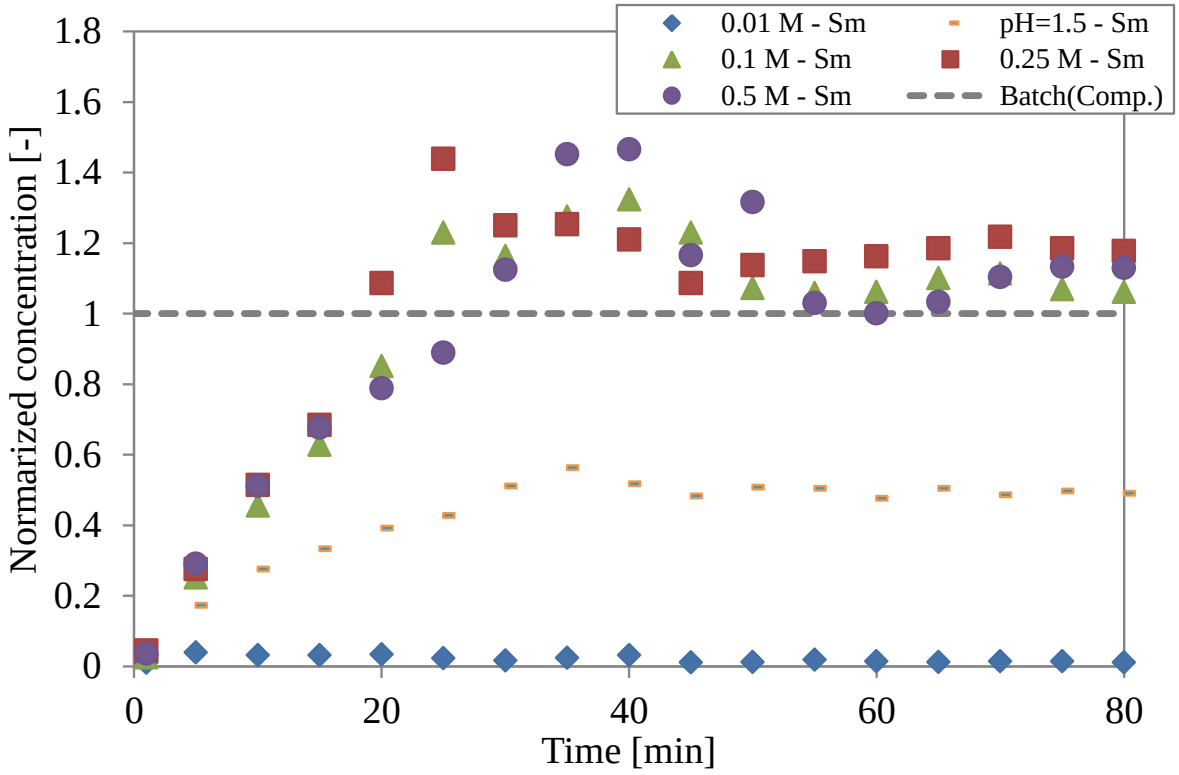


Figure 6-9 Eu/Sm-D2EHPA 系における連続逆抽出に及ぼす剥離液中の硝酸イオン濃度の影響(Sm)

Table 6-2 剥離液中の硝酸イオン濃度とバッチ，連続操作時の逆抽出結果

Concentration of nitric acid in stripping solution [mol/L]		0.01	0.0316 (pH1.5)	0.10	0.25	0.50
Normalized back extraction ratio (Eu)	Batch (Aq:Org=1:1)	0.01	0.18	0.86	0.98	1.00
	Continuous (Taylor, 1400 rpm)	0.01	0.18	1.00	1.15	1.19
Normalized back extraction ratio (Sm)	Batch (Aq:Org=1:1)	0.00	0.35	0.94	0.98	1.00
	Continuous (Taylor, 1400 rpm)	0.01	0.35	1.06	1.18	1.13

６．６．第６章の結論

本章では，テーラー渦誘起型遠心抽出器による連続逆抽出挙動を D2EHPA による単数化学種並びに複数化学種系を対象に，**１．回転数の影響**と**２．剥離液中の硝酸イオン濃度**の観点で挙動を調査した．その結果，以下の結論を得た．

・テーラー渦誘起型遠心抽出器を用いて D2EHPA 系における連続逆通出挙動を調効果的な連続逆抽出が確認された．逆抽出時には界面活性効果を発現する D2EHPA-金属錯体が予め有機相に含まれるために分散性が良く，正抽出ではエマルジョンに遷移しない回転数においてもエマルジョン化する．
・テーラー渦誘起型遠心抽出器を用いて逆抽出に酸を用いる D2EHPA 系において，剥離液の体積ならびに酸濃度を節約できる可能性が示された．本抽出系では，完全逆抽出に必要な硝酸濃度を 20 %に削減することができる．これによって溶媒のニトロ化や抽出剤の劣化を大幅に低減させられる可能性がある．
・正抽出において流路形状や内筒の工夫といったより多段の理論段を伴う抽出を実現する工夫を施せば，D2EHPA-Zn の逆抽出においても更に必要な酸の量を低減できる可能性がある．

６．７．参考文献

[1] M. Nakase and K. Takeshita, Continuous back extraction operation by a single liquid-liquid centrifugal extractor, GLOBAL2013: International Nuclear Fuel Cycle Conference, *Proc. GLOBAL2013* (CD-ROM) (2013)

[2] G. F. Vandegrift and E.P. Horwitz, The mechanism of interfacial mass transport of Calcium in the system: Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in dodecane-dilute nitric acid, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 39, pp.1425-1432 (1977)

[3] G. F. Vandegrift and E.P. Horwitz, Interfacial activity of liquid- liquid extraction regands-1 Dialkyl phosphorous based acids, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 42, pp.119-125 (1977)

第７章　抽出器体系工夫による抽出の高度化

７．１．緒言

テーラー渦誘起型遠心抽出器の性能は油水分散挙動と抽出速度の両面の理解が必要である．第 3 章では抽出器内の油水分散挙動を解明・可視化し，．第 4 章と第 5 章より，抽出の高度化のためには効果的に撹拌しつつエントレイメントの発生を防止し安定な濃度勾配を維持することが重要であることを示し，抽出の多段化には総括的な物質輸送速度が速くかつ長軸方向の逆混合を防ぐために低回転数で効果的に混合と撹拌を行うことが有効であることなどを明らかにした．第 6 章では本装置を用いることで連続逆抽出も効果的に実行可能であることを示した. 第 3 章～第 6 章を通して，テーラー渦誘起型遠心抽出器の基本的な油水分散流動・多段抽出挙動と多成分分離挙動，抽出速度論的効果を解明している．これらは最も基本的な流路形状である同心二重円管型の抽出器を用いて研究を進めている．なぜならばテーラー渦誘起型遠心抽出器では，流路形状が同心二重円管では水相と有機相の長軸方向への機動力は両相の比重差のみでシンプルな流れとなるが，流動場形状が変化すれば渦形状も変化し，流れのモードや分散流動状態も変化ため，まずはシンプルな形状で抽出挙動と分散挙動の相関を明らかにするためである. テーラー・クエット流に液々抽出を適用するにあたって同心二重円管形状の流路が最適とは限らず，また流路形状が高い抽出性能を達成するために必要な低回転数でのエマルジョン遷移に及ぼす影響は不明である．また，原子力系での適応を考えたときに可能な限り試薬添加や昇温といった操作をせずとも流動場形状の工夫のみでシンプルに多段化可能であることが望ましい. 従って，本章では先章までの知見を総合して更なる抽出・分離の多段化を目指し，抽出器の流路形状を変化させた際の油水分散挙動の変化と抽出分離特性を調査した. 抽出器内の流動場形状が流動状態と抽出性能に及ぼす影響を明らかにし，更なる抽出の高度化を達成している．

７．２．流動場形状

流動場形状として，**１．異なるアスペクト比体系**，**２．偏心体系**，**３．テーパー体系**の 3 パターンを取り上げ，流動特性と抽出・分離性能を調査した．抽出器は内筒高さが 200 mm の小型抽出器を用いた．内筒は 30 mm のテフロン加工を施したものを用い，外筒形状を変更することで流路形状を変化させている．外筒はアクリル製で，ニイガタ(株)に製作を依頼した(**Figure 7-1**)．なお，解析では第 3 章とは異なりセトリング部や水相導入管といった内部構造は省き，簡素化した形状を ANSYS ICEM CFD で作成して実施している．**Figure 7-2** に解析体系を示し, **Figure 7-3** にヘキサメッシュを施したものを示す．**Figure 7-4** は油水分散流動解析時の初期条件を示している．第 3 章での VOF 解析時と同様に，有機相が導入されてホールドアップが蓄積していくところから解析すると解析時間が膨大となるため，初期条件は流路全体に水相を与え，流路の隅に有機相をパッチで与え，分散挙動の解析を行っている．解析条件は第 3 章と同様である[1:混相流学会].

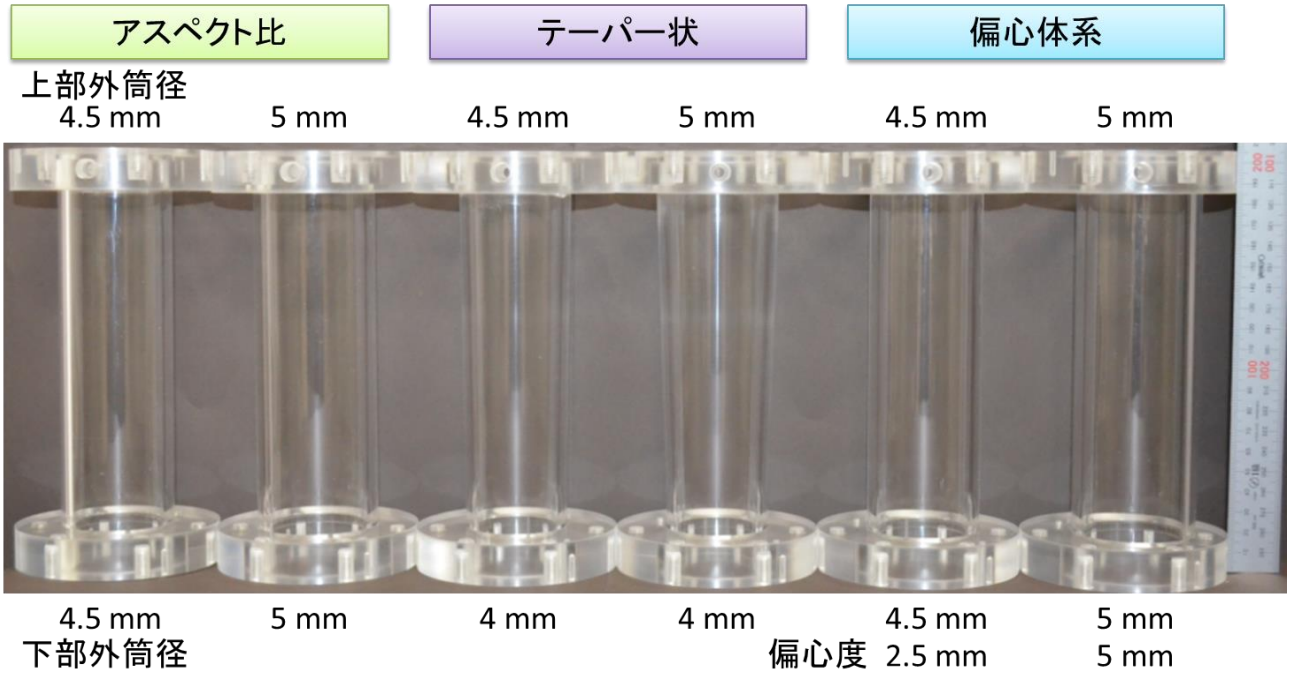


Figure 7-1　様々な流路形状を作るための幾何形状の異なるアクリル外筒

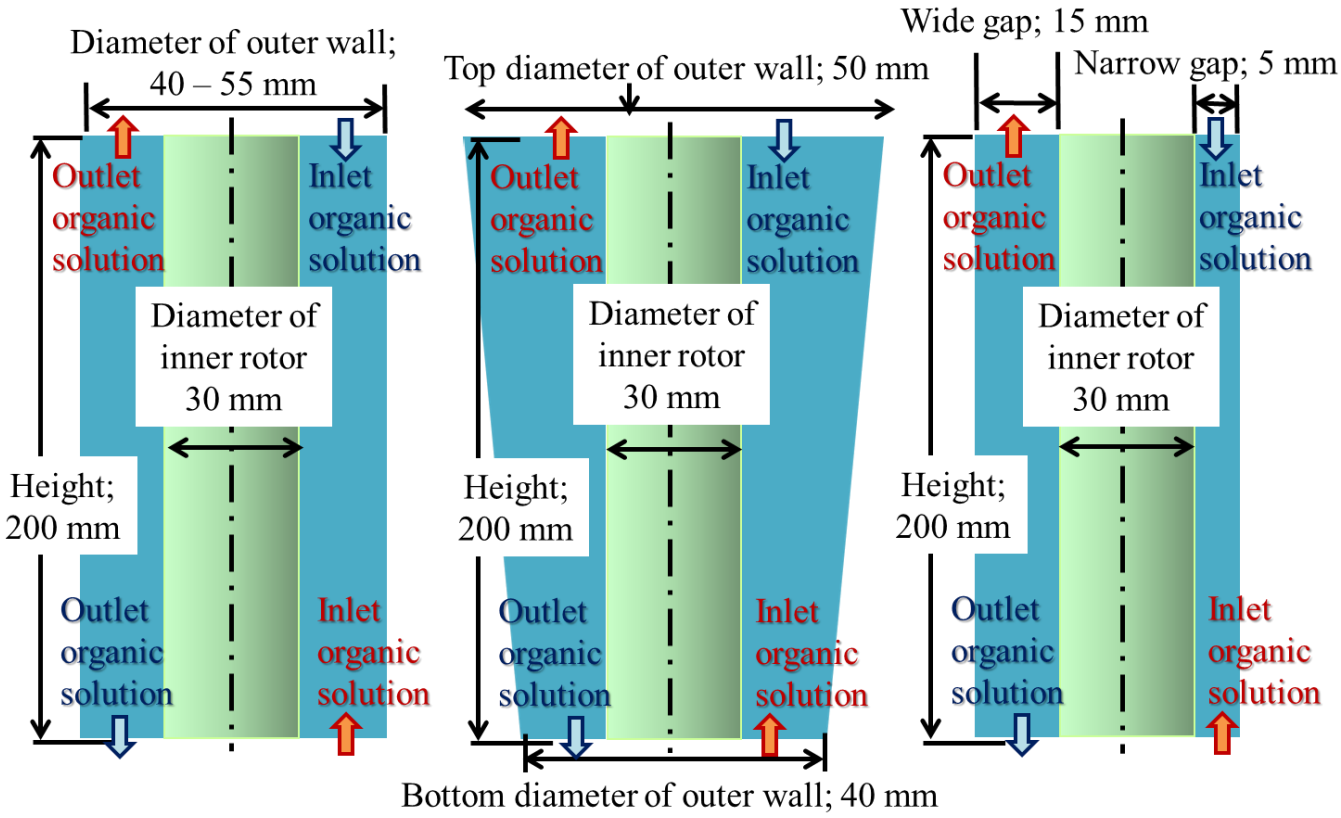


Figure 7-2　異なる流路体系の抽出器の幾何寸法

Figure 7-3 遠心抽出器の流路形状効果を調べるために作成したヘキサメッシュ

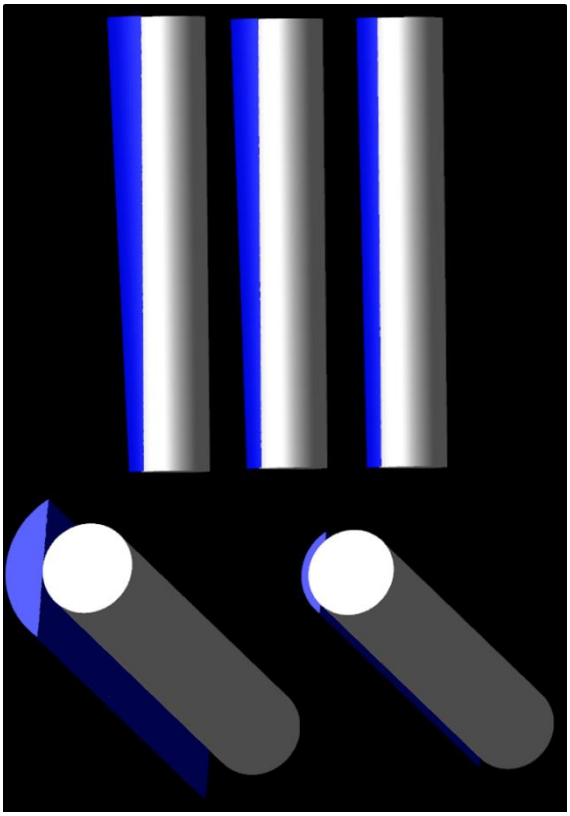


Figure 7-4 VOF モデルによる三次元非定常計算を実施する際の初期設定
(青色；有機相，白色；回転内筒(外径 30 mm)，その他；水相)

７．３．異なるアスペクト比の流路形状の影響

７．３．１．異なるアスペクト比の流路形状における流動場解析

Figure 7-5 にアスペクト比 Γ = 80 (gap2.5 mm,　height200mm)系の水相単相流解析結果を示す(赤；下降流，青；上昇流)．第 3 章におけるアスペクト比 Γ= 40(gap; 5 mm, height;200 mm)の時よりも渦サイズが小さく，流路幅と直径が等しいテーラー渦が整列する様子がシミュレートされる．渦の大きさや形状は安定しており，時間変動が少ない Turbulent Vortices となった．これに対して，同じアスペクト比 Γ=80 における油水分散流動解析結果を **Figure 7-6** に示す．流路幅が狭いために壁面に強く付着して影響をうけている様子が観察されるほか，有機相のホールドアップが大きくなっている挙動が定性的に観察される．これは，有機相は渦の旋回によって液滴を捕える効果と，浮力の効果との兼ね合いによって上昇するが，高アスペクト比体系時には旋回速度が速いために有機相が上昇するのが妨げられることが原因である．効率的な油水向流接触には両相の長軸方向の機動力が効果的に働くことが重要である．下部から投入した有機相が上昇せずにそのまま下部の水相出口から排液されたり，上部から投入した水相がそのまま上部有機相出口から排液される「フラッディング」現象が起こると，抽出性能が悪化する．また，油水混相系では分散性能は界面張力にも影響されるために単純にアスペクト比をそろえて流路のスケールを変更しても流動場に相似則が成り立たない．このため，アスペクト比が同じでも外筒と内筒の半径比が異なれば渦の旋回速度が変わり長軸方向の駆動力は変わる．このような点を考慮して，抽出の高度化のため流動場形状の変更やのスケールアップはなされるべきである．

次に，第３章におけるアスペクト比 Γ = 40 の基本体系よりも更にアスペクト比を低下させた体系において流体解析を実施している．**Figure 7-7** にアスペクト比 Γ = 16 (gap;12.5 mm, height;200 mm)の水相単相流解析結果を示す．第３章におけるアスペクト比 Γ = 40 (gap; 5 mm, height;200 mm)の時よりも渦サイズが大きく，またいびつな渦形状(不安定流れ)が解析された．低アスペクト比では流れのモード分岐が複雑となり，多くの研究者によって流れの不安定性に関する実験・数値解析による研究が研究され，近年でも盛んに報告されている[1-8]．本解析においても既報と同様に渦構造が不安定になる様子が解析されている．低アスペクト時において両固定端は中心部よりも大きなサイズの渦が見られているが，これも実際の実験で報告されている．アスペクト比 Γ = 16 における油水分散流動解析結果を **Figure 7-8** に示す．渦サイズが増大したことにより渦が有機相を保持する効果が浮力に対して弱まり，有機相は大部分が上昇して上部に蓄積される挙動が解析される．実際の抽出実験でも上部に有機相が溜まる挙動が観察されると考えられる．**Figure 7-9** に異なるアスペクト比(Γ = 80, 40, 16)での水相単相流解析結果の比較を示す．アスペクト比が小さくなるほど渦径は大きくなり，それに伴って渦構造も不安定になる様子がわかる．

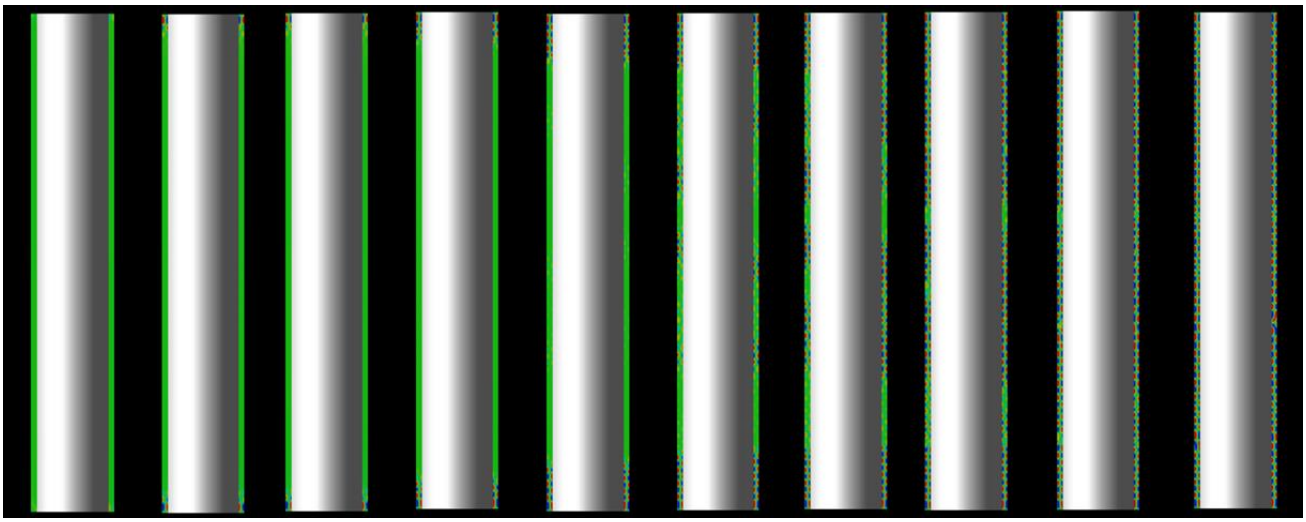


Figure 7-5 高アスペクト比体系の水相単相流解析結果, Γ = 80 (gap2.5 mm, height200mm)

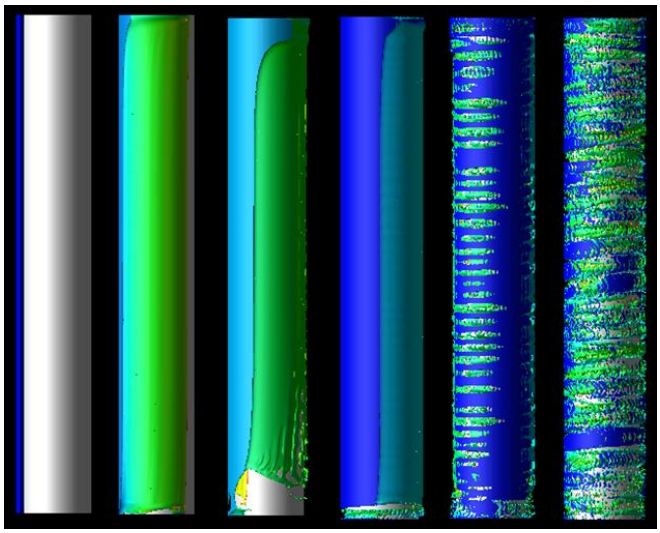


Figure 7-6 高アスペクト比体系の油水分散挙動解析結果, Γ = 80 (gap2.5 mm, height200mm)

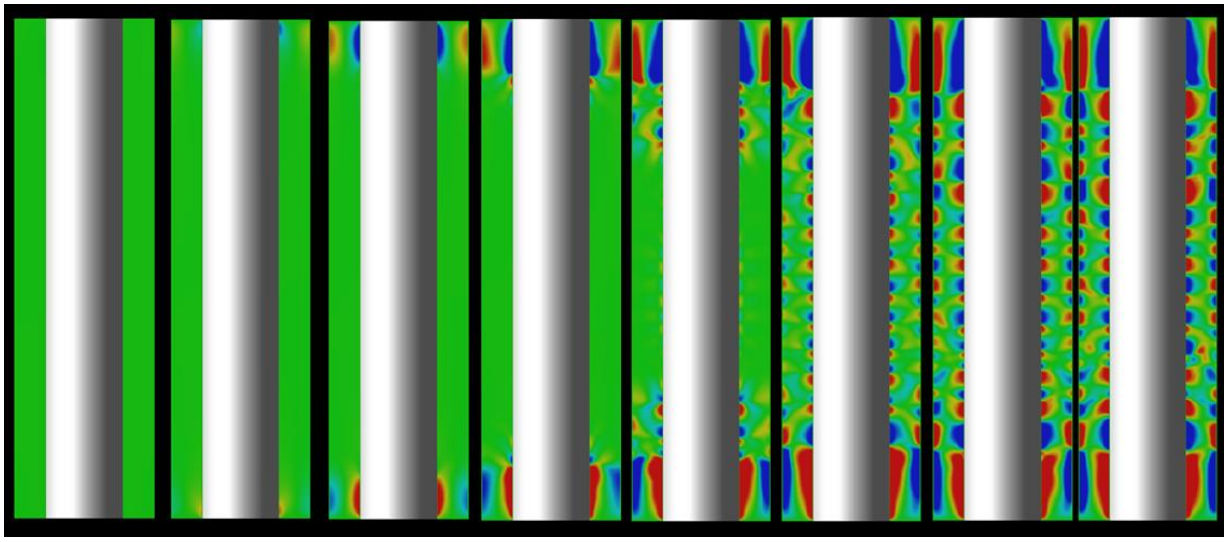


Figure 7-7 低アスペクト比体系の水相単相流解析結果, Γ = 16 (gap12.5 mm, height200mm)

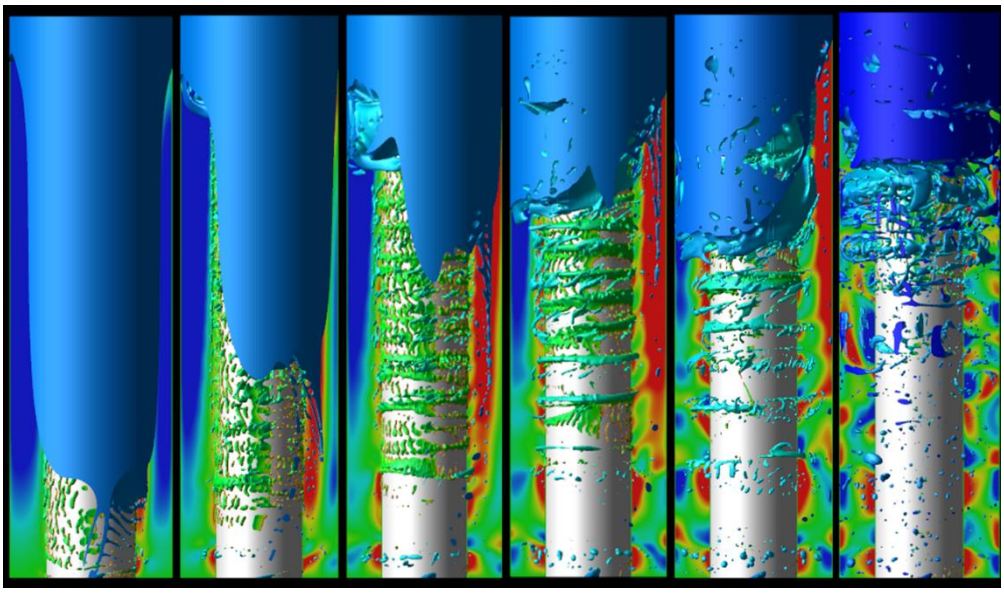


Figure 7-8 低アスペクト比体系時の油水分散挙動解析結果, Γ = 16 (gap12.5 mm, height200mm)

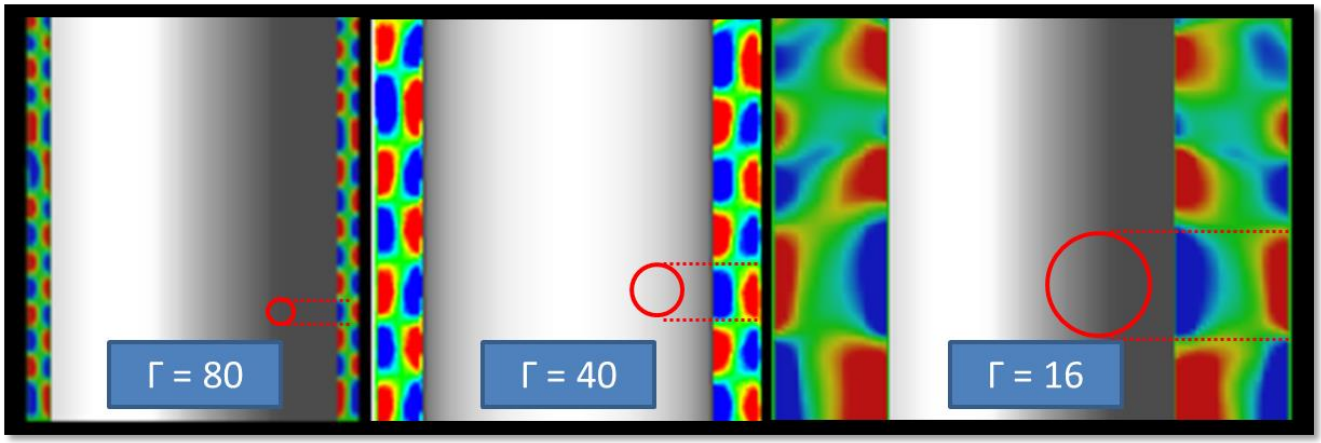


Figure 7-9 異なるアスペクト比体系における水相単相流解析結果 (Γ = 80, Γ = 40, Γ = 16)

７．３．２．異なるアスペクト比の流路形状における分散流動の観察

前節における異なるアスペクト比体系時の基本的な渦構造とその変化を踏まえたうえで，本節では実際にアスペクト比が異なる流路での連続抽出実験中の分散挙動を観察し，考察を加えていえる．前節の水相単相流解析ならびに油水分散解析では抽出器内の流動場を単純化した解析を行った．実際の抽出器にはセトリング部や水相同入管といった内部構造物が設置されている．特に水相導入管は渦を遮るように設置しているため，これがセトリング・撹拌性能に大きな影響を及ぼし解析結果と観察結果に大きな差異が生じる可能性があるが，流動場解析の目的は定性的な流れ場に及ぼす流動場形状の影響を調査することである．**Figure 7-10** に，外筒内径 50 mm，回転内筒径 30 mm，アスペクト比 Γ = 20 の，第 4 章で用いたアスペクト比 Γ = 40 の体系よりも更にアスペクト比が低い場合における 2EHPA-Eu/Sm 連続分離試

験時の分散挙動結果を示した．回転数が低いときはテーラー渦が生成している条件でも有機相は保持されずその殆どが上部に溜まり，分散流動解析結果と定性的に一致している．**Figure 3-3** で示した流動場は長軸方向に流動場を拡張したアスペクト比が Γ=80 の体系だが，内筒径 30 mm，外筒径 40 mm ゆえに小型抽出器における Γ=40 の時と同じ渦構造が誘起されるが，このときの流動場はエマルジョン遷移時でも長軸方向にわたって濃淡が見られない一様に白濁化した流れとなる．流動場の上部で D2EHPA-金属錯体の濃度が高まると界面活性効果の発現によって分散性が高まり，それに伴って物質輸送も促進されるため，徐々にエマルジョンに遷移した領域が上部から下降する．これに対してアスペクト比が大きいと渦のサイズが大きくなり渦の回転速度が低下する．従って分散相の浮力の効果が流れへの追従性の効果に対して増大する．従って Figure7-10 ではエマルジョン生成条件において，抽出器内の上下でエマルジョンの白色の濃淡の勾配が見られる．この勾配は有機相ホールドアップが上部ほど多いことを示している．即ち，ホールドアップの化学工学的な推算式を立てる際にこのような観察結果を反映させなければならない．更に軸流を増やすと低アスペクト比の流動場体系において全面エマルジョン化して濃淡が見られなくなる可能性もある．

次に，流路幅を狭めてアスペクト比を高めた外筒内径 45 mm，回転内筒径 30 mm(アスペクト比 Γ = 26.67)の流路体系における Eu/Sm 連続分離試験時の分散挙動を **Figure 7-11** に示す．800 rpm の時は部分的なエマルジョン化が見られるが, 1000 rpm では全面エマルジョン化する．この際, Figure 7-11 に示すようにエマルジョン領域とそうでない領域の界面がはっきりと観察される．この境界線では，有機相中の錯体濃度に依存する界面活性による分散によって物質輸送が促進されて下降していくドライビングフォースと，浮力によって上昇しようとする効果が丁度釣り合っている領域である．

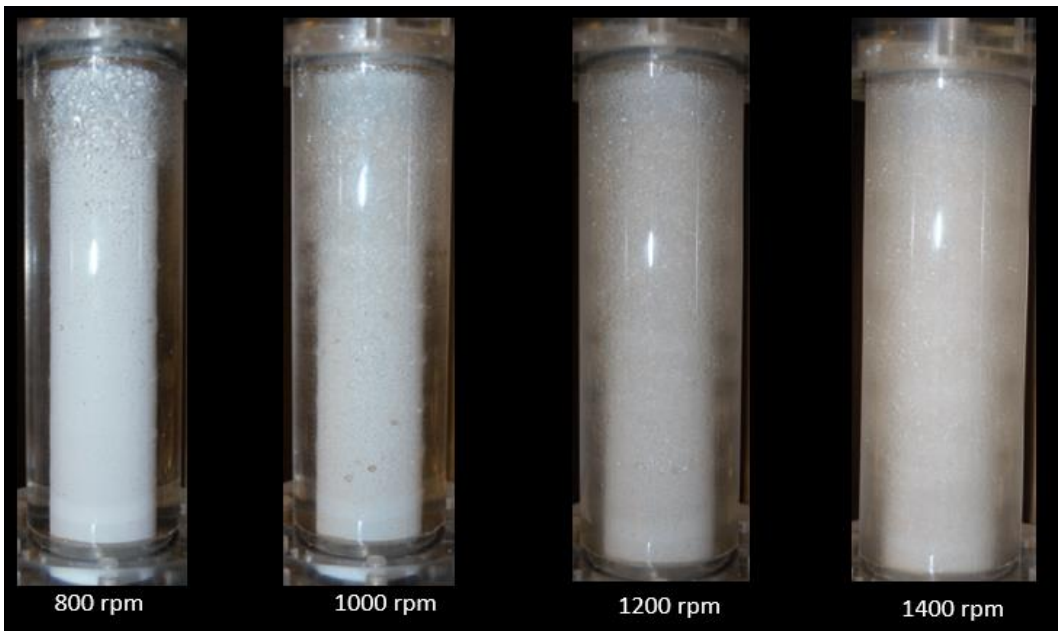


Figure 7-10 外筒内径 50 mm，回転内筒径 30 mm，アスペクト比 Γ= 20，
D2EHPA- Eu/Sm 系での連続抽出試験時の油水分散挙動

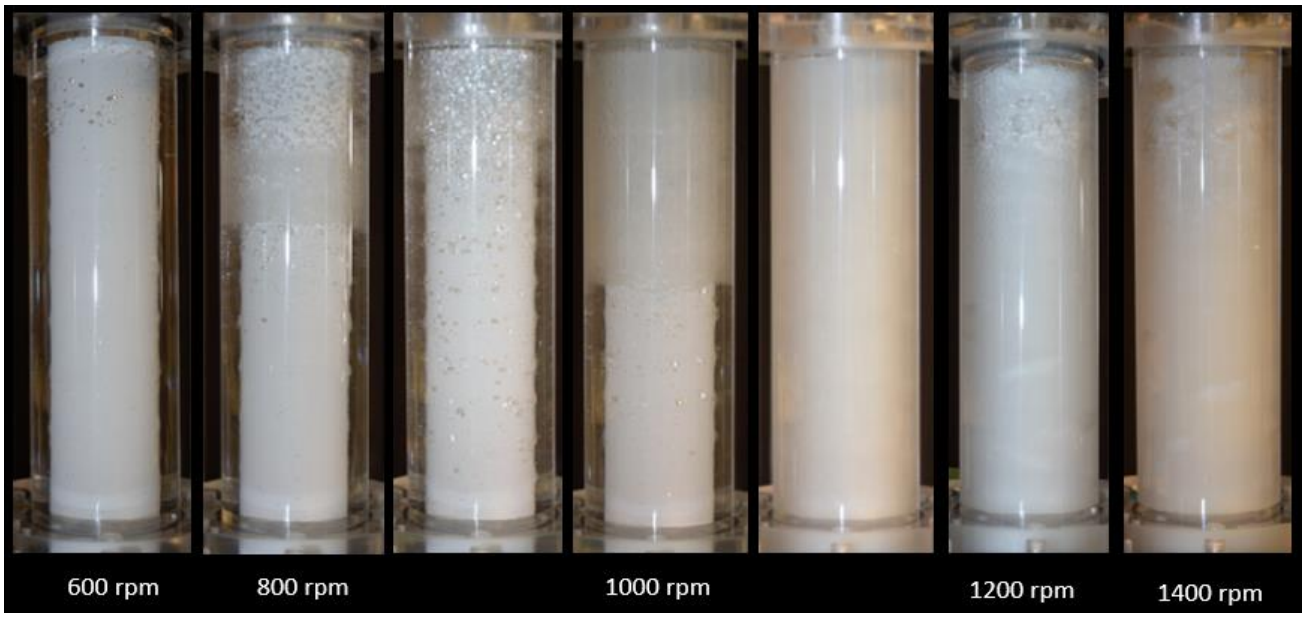


Figure 7-11 外筒内径 45mm, 回転内筒径 30mm, アスペクト比 Γ= 26.67,
D2EHPA- Eu/Sm 系での連続抽出試験時の油水分散挙動

７．３．３．異なるアスペクト比の流路形状における単化学種抽出挙動と分離挙動

異なるアスペクト比体系における D2EHPA-Zn 系の連続抽出試験結果と段数解析結果を **Figure7-12**(アスペクト比 Γ＝26.67)並びに **Figure 7-13**(アスペクト比 Γ＝20)に示す．アスペクト比 Γ=40 では段数は 2 段程度までしか多段化されなかったが，流路幅を拡張してアスペクト比 Γ＝26.67 の体型では 4～5 段の抽出性能が得られた．更に流路を拡張してアスペクト比 Γ = 20 とすると，抽出性能は逆に低下して 2 段程度の理論段数となった．即ち，その抽出系によって適切なアスペクト比が存在することがいえる．高アスペクト比で渦サイズが小さいとその分渦の個数が増え，安定した濃度勾配が形成されやすいと考えられる．しかし，渦の回転速度が高いと有機相が上昇しにくくなるほかフラッディングとエントレイメントが発生する．

一方で低アスペクト比では浮力の効果が強まって上部に有機相が溜まりやすいこと，渦の個数が減るために良好な濃度勾配が形成されにくくなることから，高い理論段数を取るにはアスペクト比に最適値が存在すると考えられる．

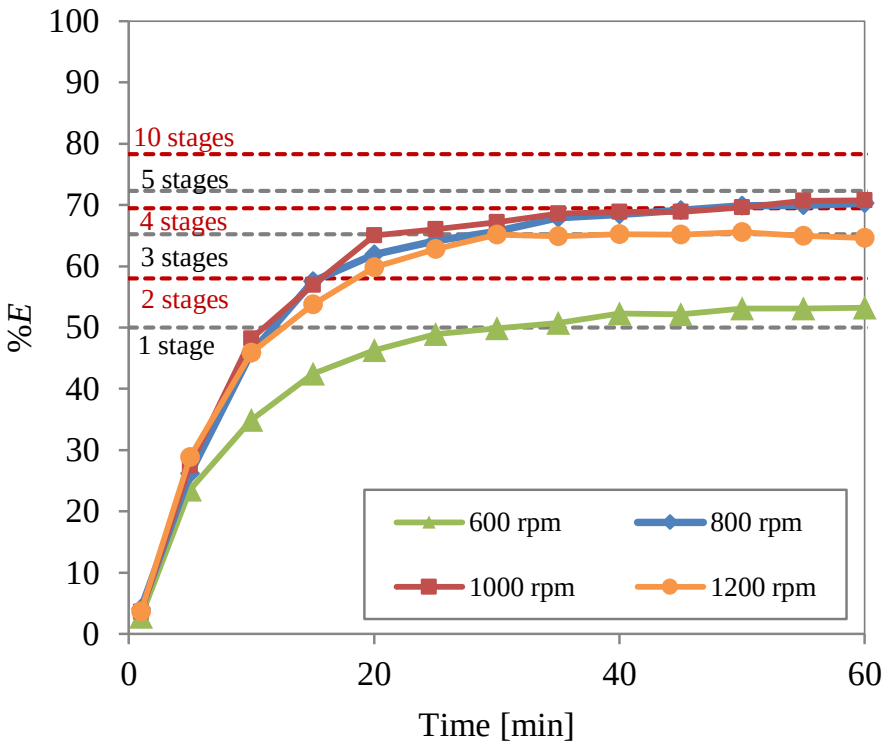


Figure 7-12 外筒内径 45mm, 回転内筒径 30mm, アスペクト比 Γ= 26.67, D2EHPA-Zn の連続抽出に及ぼす回転数の影響

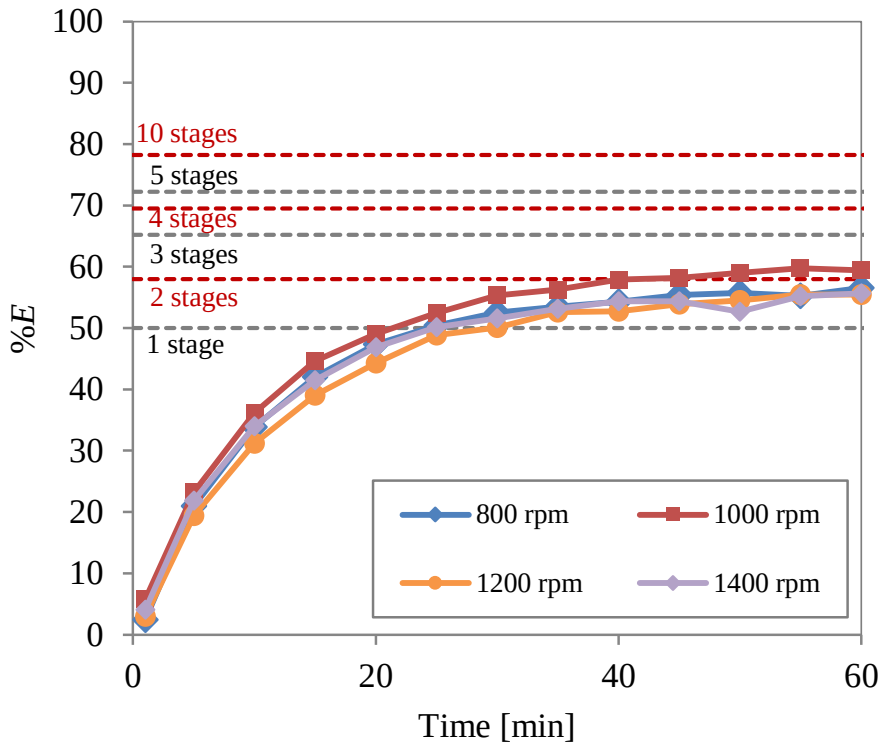


Figure 7-13 外筒内径 50mm, 回転内筒径 30mm, アスペクト比 Γ= 20, D2EHPA-Zn の連続抽出に及ぼす回転数の影響

7．４．偏心した流路形状の影響

7．４．１．偏心した流路形状における影響流動場解析

偏心すると偏心度に応じてテーラー渦が生成する臨界テーラー数が上昇することが知られており，偏心によって増した流体の不安定性から構造がいびつとなり，長軸方向に振動するウェービーな流れに遷移することが知られている [9]．しかしながら本研究では十分にテーラー数が大きくテーラー渦が流路内に常に誘起されている条件であり，臨界テーラー数の上昇は問題とならない．そこで, **Figure 7-2** のようなセトリング部と有機相導入管を省いた単純な偏心した二重円筒体系を ANSYS ICEM-CFD で作成し，水相単相流解析と油水二相流解析を実施した．偏心体系での水相単相流解析結果を狭い側の流路と広い側の流路が同時に見える方向から可視化したものを **Figure 7-14** に示す．長軸方向上向きを青色，長軸方向下向きを赤色で示している．広い側の流路では正方形に近い形の渦が生成し，この渦が狭い側の流路では横方向に圧縮されて縦長に変形した渦構造が観察された．**Figure 7-15** に，第 3 章で解析した小型遠心抽出器(水相同入管と上部セトリング部付き)の長軸方向流速分布(**(a)**)と偏心体系での長軸方向流速分布を二方向から見た可視化結果(**(b)**, **(c)**)を示す．可視化方法としては等数値面を示しており，赤色が上向きに 0.08 m/s 以上の領域，青色が下向きに 0.08 m/s 以上の領域を示している．同心二重円管形状の小型抽出器では，水相導入管の影響はほとんど見られず，渦の上下方向の振動はほとんど見られない．また上部のセトリング部の効果で装置上部の渦の個数が減少している．これに対して **Figure 7-15(b)**及び**(c)**に示す偏心体系では渦構造が上下に振動している．なお，渦の個数が**(a)**小型抽出器よりも少ないのは偏心体系の外筒径が小型抽出器よりも大きく，流路幅が広いからである．運動量を保存するために広い流路側では円周方向速度が小さく，狭い流路側では円周方向速度が大きくならなければならない．また，広い側の流路における内筒近くは剪断力を受けて大きい円周方向速度を持つが，内筒から遠い側では内筒による剪断力が及びにくいために円周方向流速が低下する．この速度差は円周方向では釣り合いが取れないために運動量を上下方向の擾乱で補うことになり，振動が誘起される．上下方向の振動は逆混合の効果で長軸方向の濃度勾配を壊すために抽出には不利に働く可能性が考えられる．

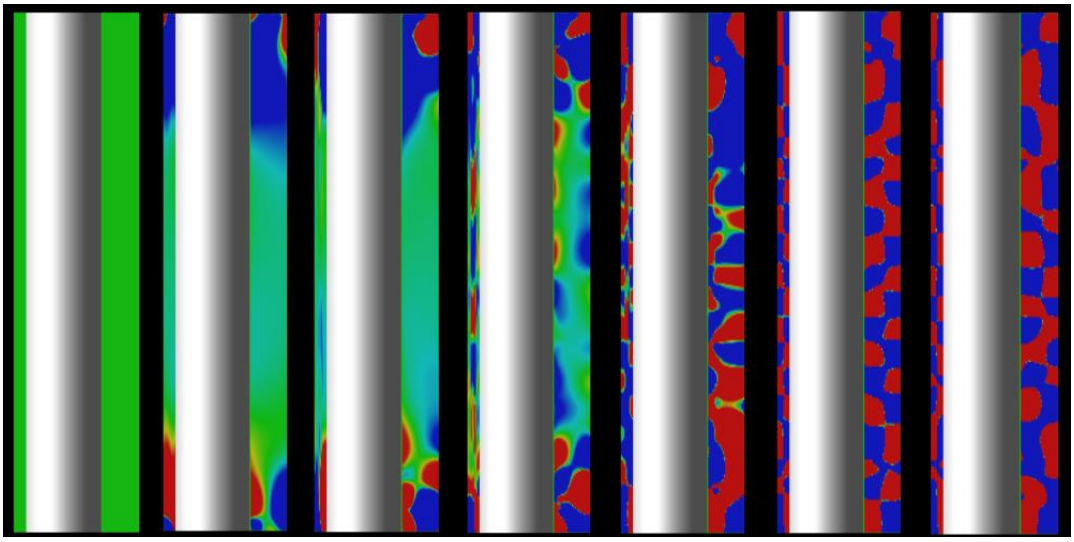


Figure 7-14 偏心体系の水相単相流解析結果, 1200 rpm

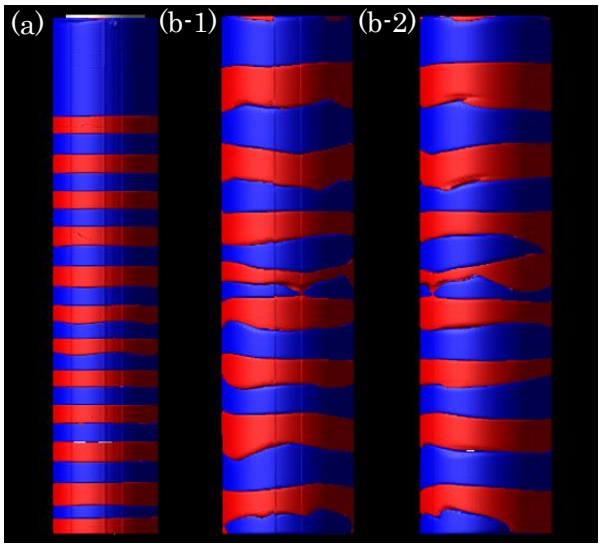


Figure 7-15 水相単相流解析結果の比較(2000 rpm, 3.9 秒後) **(a)**通常の体型(Γ = 40, セトリング部, 水相同入管)と**(b)**偏心体系(外筒内径 50 mm 内筒径 30 mm 偏心 10 mm, (b-1)広い流路側から可視化, (b-2)左側に狭い流路と右側に広い流路が見える方向から可視化)
可視化方法； 赤；上向きに 0.08 m/s 以上, 青；下向きに 0.08 m/s 以上の等値面

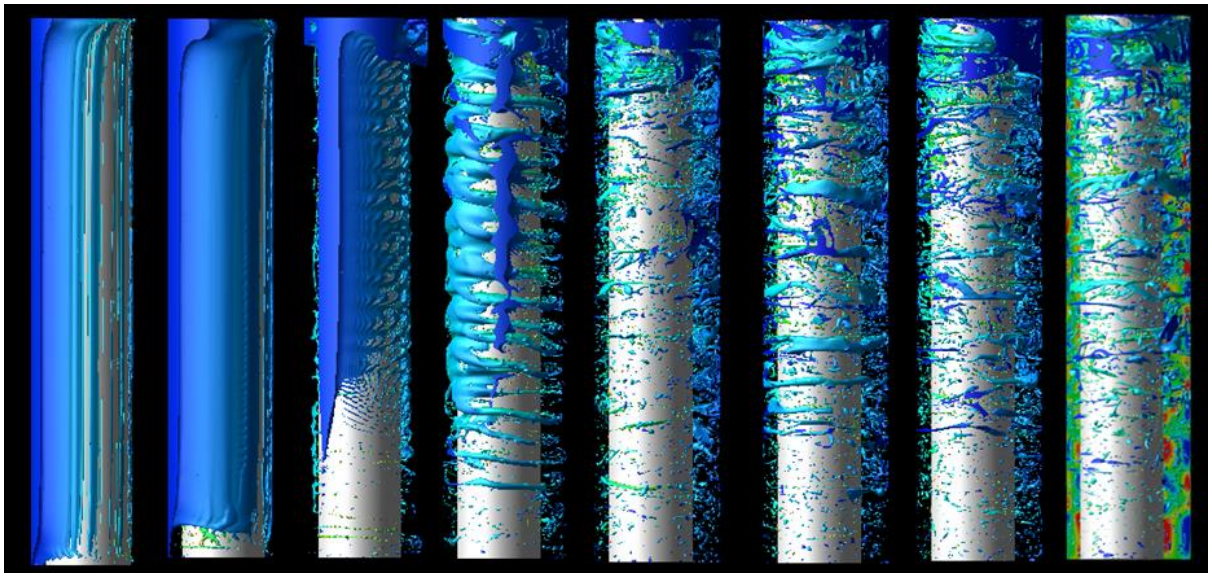


Figure 7-16 偏心体系の油水混相流解析結果(内筒の左側が狭い流路, 右側が広い流路, 1200 rpm)

７．４．２．偏心した流路形状における分散流動の観察

Figure 7-17 は同心二重円管時の油水分散挙動を, 流路幅の広い側から観察した画像を示す. 同心二重円管ではエマルジョン化しなかった条件でもエマルジョン化が見られた. 特に, 600 rpm 時は同心二重円管では有機相は外筒ないしは回転内筒面に付着して旋回しながら浮上するだけで, 効果的な微粒化は見られなかった. 一方, 偏心形状では 600 rpm でも流路上部でエマルジョン化が見られた. これは, 偏心形状による流れ場の不安定性(乱れ)が微粒化につながっているものと考えられる. また, 流れ場が上部から

下部に向かってエマルジョンに遷移する速度が，同心二重円管形状時に比べて偏心時は速かった．**Figure 7-18** は同じ条件の油水分散流動を狭い流路と広い流路の両方から同時に観察できる状態から撮影したものである．静止画では判別しにくいが，解析結果と同様に，狭い側の流路から吹き出す周方向の流れは，広い側から吹き出す周方向の流れよりも明らかに大きく，ウェービーな流れも観察された．

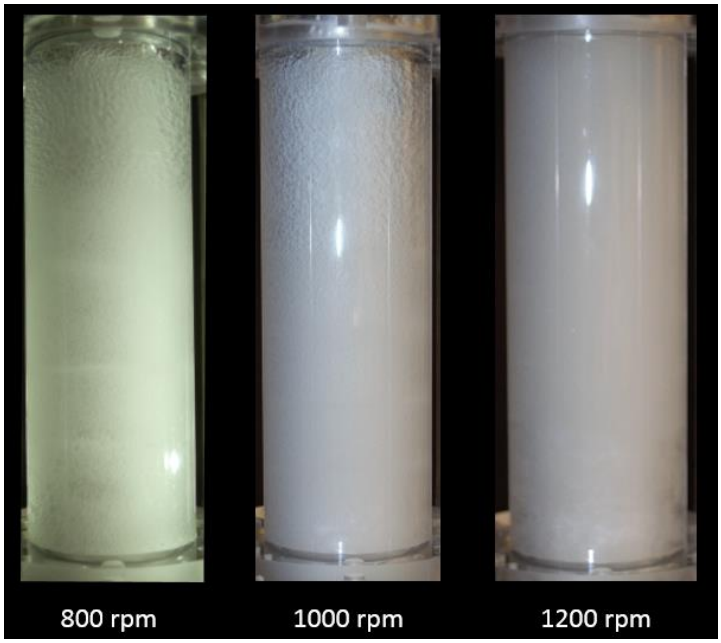


Figure7-17 偏心体系，広い流路の方向から撮影, 1200 rpm
(狭部流路幅 5mm，広部流路幅 10mm，外筒内径 50mm，回転内筒径 30mm)

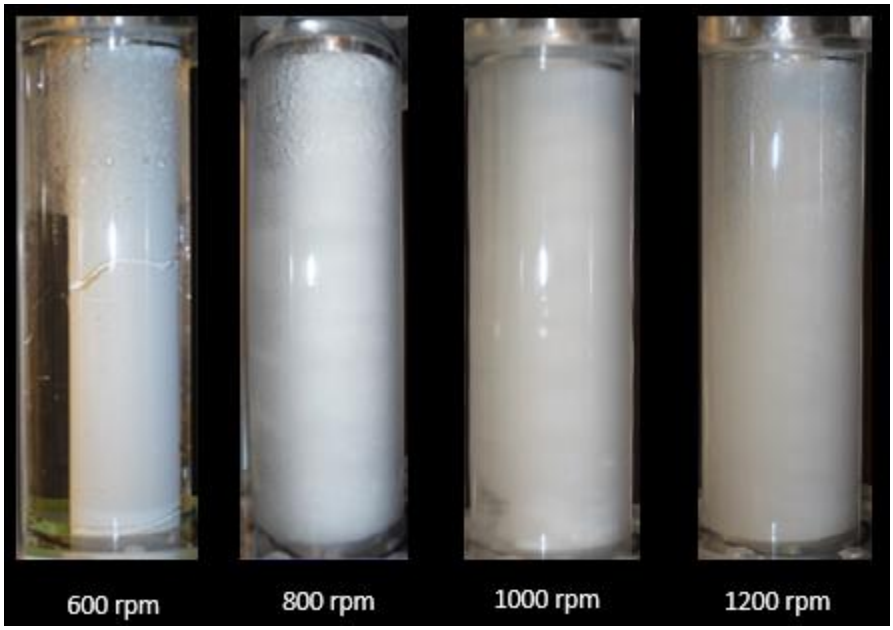


Figure 7-18 偏心体系，狭い流路と広い流路の見える方向から撮影, 1200 rpm
(狭部流路幅 5 mm，広部流路幅 10 mm，外筒内径 50 mm，回転内筒径 30 mm)

７．４．３．偏心した流路形状における単化学種抽出挙動と分離挙動

単数化学種時の D2EHPA による亜鉛の連続抽出結果と段数解析結果を **Figure 7-19** に示す．運転開始初期の抽出率の伸びは大きいが，定常時に 3 段の理論段を上回ることはなかった．これは渦の上下運動によって濃度勾配が良好に形成されにくいためであると考えられる．また，抽出率の時間変化が他の体型における抽出率の経時変化に対して擾乱がみられる．このことが濃度勾配の形成が渦の上下運動によって妨げられていることの証拠である．この条件下で Eu/Sm 連続分離試験を実施し，その結果を **Figure 7-20** 並びに **Figure7-21** に示す．**Figure 7-22** には偏心時の Eu/Sm 連続分離試験，バッチ試験並びに段数解析による分配比と分離係数の関係を示す．　回転数が 800 rpm における Eu の分離係数に着目した抽出段(N_{ext})は，計算結果との比較からおよそ 3～4 段と見積もられ，分離係数に着目した分離段(N_{sep})はおよそ 2～3 段と見積もられた．これは第 5 章で議論したように，非平衡時の分離係数 SF_{nonequ} が平衡時の分離係数 SF_{equ} よりも小さいことに起因する．第 5 章では大型(内筒高さ 400 mm)の同心二重円管の遠心抽出器を用いて 1400 rpm 時の Eu の抽出理論段数 N_{ext} は 8 段～9 段で，分離理論段数 N_{sep} は 4 段程度と見積もられた．抽出段が高まるほど SF_{nonequ} の効果が高まり，抽出段と分離段の差が広がると考えられる．

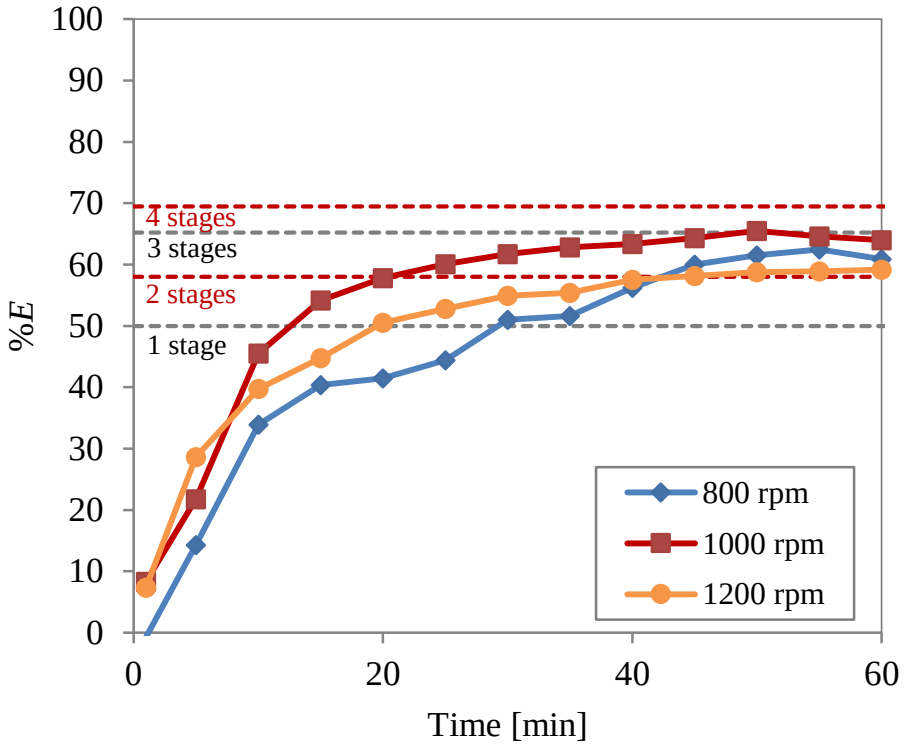


Figure 7-19　偏心体系における抽出率に及ぼす内筒回転数の影響, D2EHPA-Zn 系
(外筒内径 50 mm，回転内筒径 30 mm，高さ 200mm)

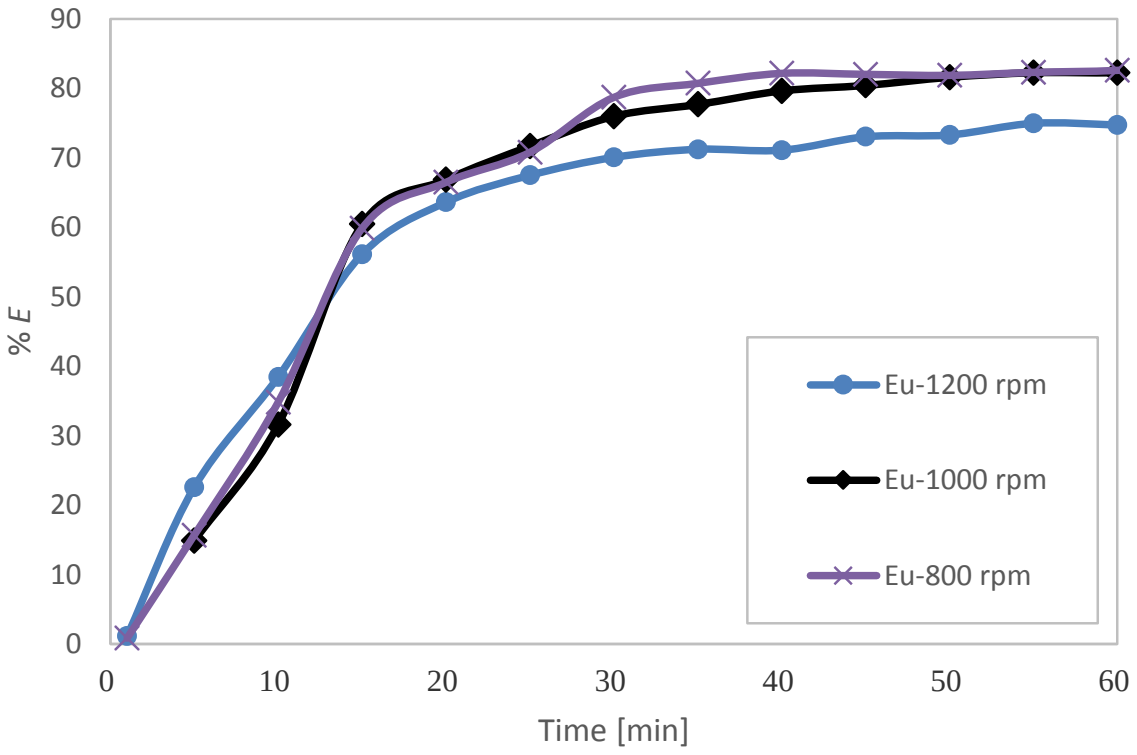


Figure 7-20 偏心形状の流路での抽出性能に及ぼす回転数の影響, D2EHPA-Eu/Sm 系, Eu (外筒内径 50 mm, 回転内筒径 30 mm, 高さ 200mm)

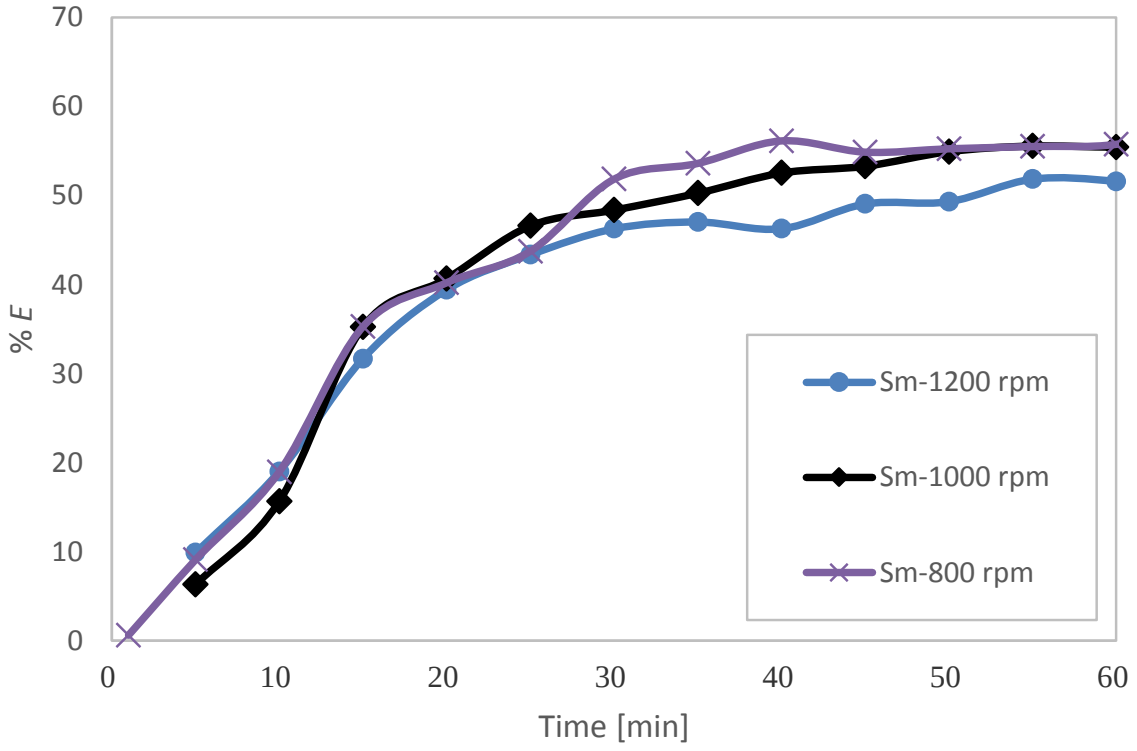


Figure 7-21 偏心形状の流路での抽出性能に及ぼす回転数の影響, D2EHPA-Eu/Sm 系, Sm (外筒内径 50 mm, 回転内筒径 30 mm, 高さ 200mm)

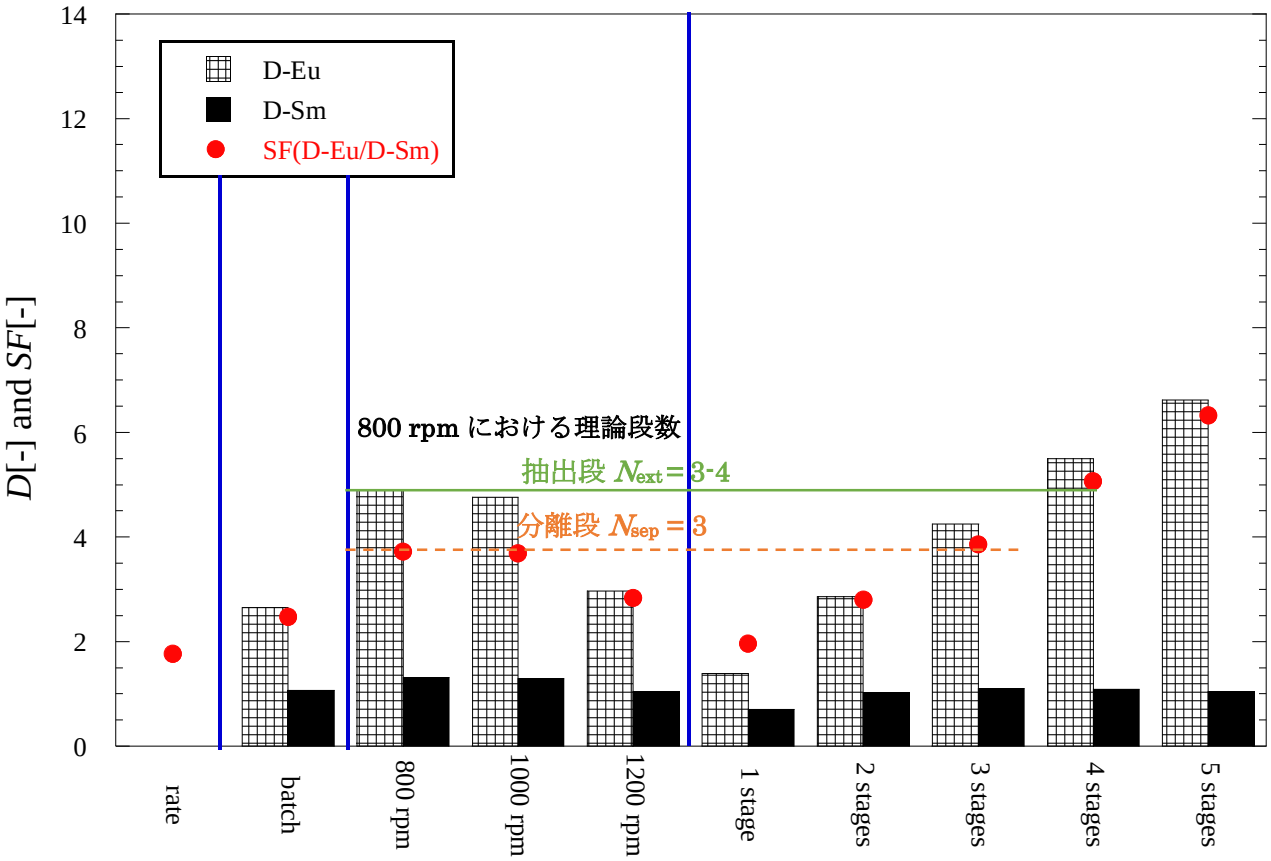


Figure 7-22 偏心体系時の Eu/Sm 連続分離試験，バッチ試験，
並びに段数解析による分配比と分離係数の関係

７．５．テーパー形状の影響

７．５．１．テーパー形状の流路における流動場解析

Figure 7-23 に 1200 rpm におけるテーパー形状(上部外筒径 50 mm，下部外筒径 40 mm，円柱外筒 30 mm)における水相単相流解析結果を示す．第 2 章で示した同心二重円管型の場合には上下端から渦が生成される挙動が解析されたが，下部の外筒径が小さく上部の外筒径が大きいテーパー形状の場合には，時間の経過と共に下部から渦が生成していく様子が観察された．これは，下部の方が外筒径が小さく，剪断力の効果が強く働き流体が臨界テーラー数に到達するのが早いためであると考えられる．また，下部の渦の方が乱れが少なく形状も揃っているのに対して，上部の渦は上方に上昇するなど，その形状が乱れている．これは上部の方が流れが不安定となる低いアスペクト比の状態に近いためであると考えられる．流路幅が一定で内筒径が長軸方向下から上に向かって大きくなる形状の二重円管内の流れが解析された例は存在する[10-13]そのような体系では，長軸上方に行くにしたがってテーラー渦の径が大きくなり遠心力の効果が変化する．すると，流れ場がヘリカルな流れに遷移することが解析されている．そのようなヘリカルな流れ場における油水分散挙動に関する文献は見当たらず，今後の研究として興味がもたれる．

Figure 7-24 に同じテーパー体系での油水二相流解析時の結果を示す．下部の方が外筒内径が小さく流

路が狭いために，より回転内筒からの剪断力の効果を受けて円周方向回転速度が速い．このため下部の有機相の方が上部のそれよりも内筒に巻き付く速度が速くなる．また分散した有機相が形成する二つの渦の吹き出し口のリング構造の間隔が，上部ほど大きくなっている．上部でテーラー渦が大きくなるほど，有機相をトラップする効果に対して浮力の効果が増大し，渦でトラップしきれない余分な有機相は上部に輸送されて排液されることが予想される．一方，上部は D2EHPA-金属錯体濃度が多くより微粒化が促進される．これらの兼ね合いによって上部はエマルジョン化しても，全面はエマルジョン化しない状態の存在が示唆される．また，同心二重円管時に比べてエマルジョンが下部に降下しにくくなると予想される．

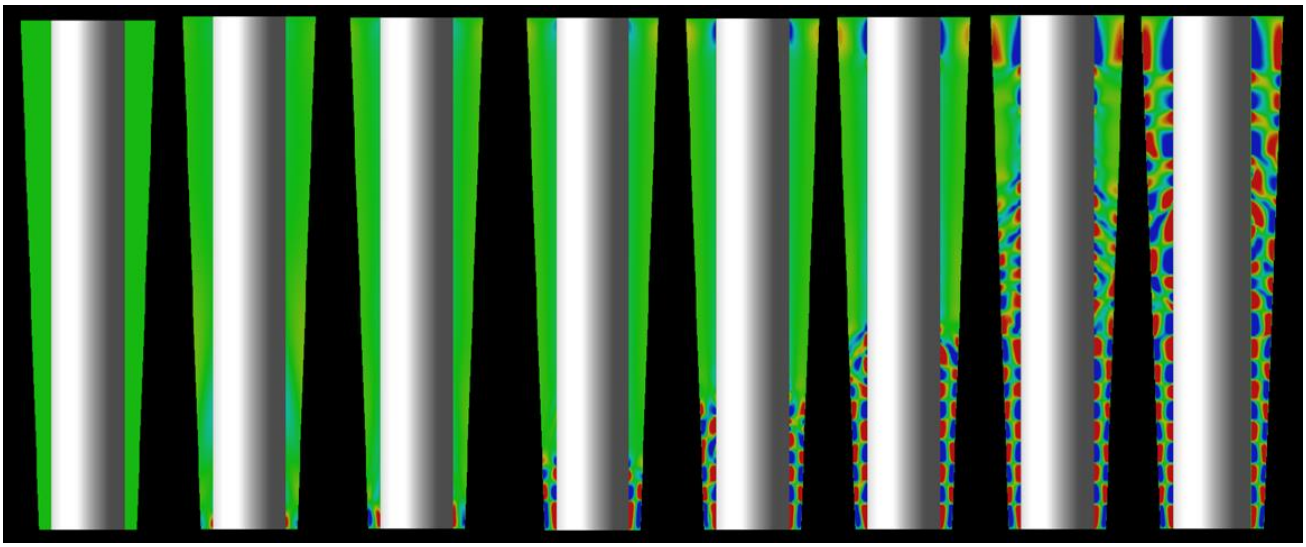


Figure 7-23 テーパー形状時の水相単相流解析結果, 1200 rpm
(上部外筒内径 50 mm,　下部外筒内径 40 mm,　上部流路幅 12.5 mm,　下部流路幅 5 mm,　高さ 200mm)

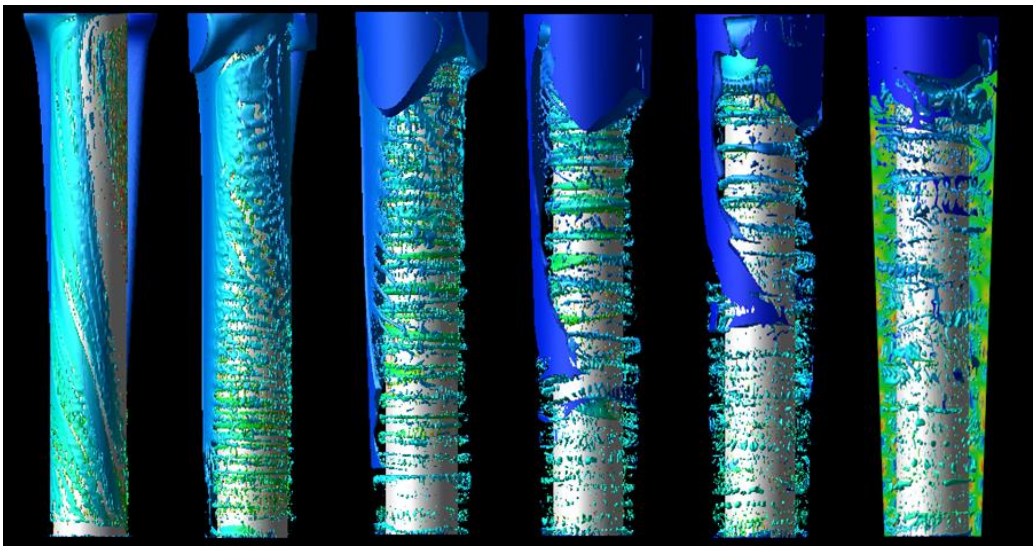


Figure 7-24 テーパー形状時の油水分散挙動解析結果, 1200 rpm
(上部外筒内径 50 mm, 下部外筒内径 40 mm, 上部流路幅 12.5 mm, 下部流路幅 5 mm, 高さ 200mm)

７．５．２．テーパー形状時の分散流動の観察

テーパー形状における Eu/Sm 連続分離試験時の油水分散挙動を **Figure 7-25** 並びに **Figure 7-26** に示す．前者は上部外筒内径が 45 mm で，下部外筒径が 40 mm，回転内筒直径が 30 mm における分散挙動，後者は上部外筒内径が 50 mm で，下部外筒径が 40 mm，回転内筒直径が 30 mm における分散挙動である．数値解析結果と同様に，上部に油相が溜まるような分散流動が観察された．また，たとえば **Figure 7-26** における 1800 rpm の初期の分散状態の画像からわかるように，リングの間隔が抽出器の上部では広くなり，解析結果の挙動と一致している．このとき高回転数域でもエントレイメントの発生が少なく，テーパー形状ではエントレイメント発生が同心二重円管時よりも大幅に抑止されることがわかった．テーラー渦誘起型遠心抽出器では抽出器内に安定した濃度勾配が形成されることが多段化の主要因となっており，セトリング性能が高いことは安定した濃度勾配の維持めに必要である．このことから，テーパー形状では同心二重円管状の抽出器よりも高い抽出性能が予期される．

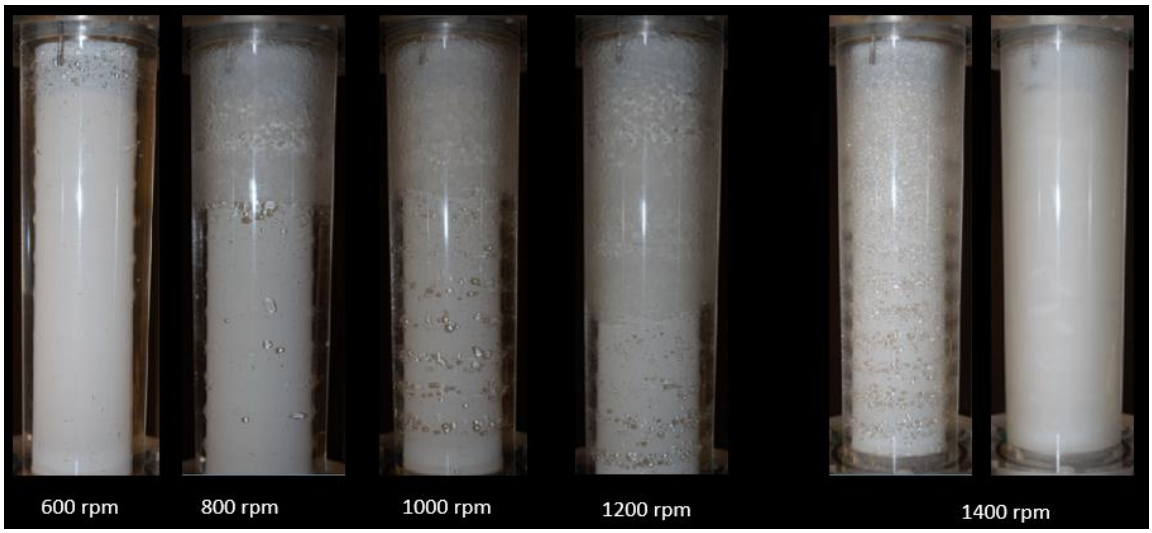


Figure 7-25 テーパー形状時の油水分散挙動, Eu/Sm 連続分離試験
(外筒内径 45mm，下部内筒外形 40 mm，回転内筒径 30mm，高さ 200 mm)

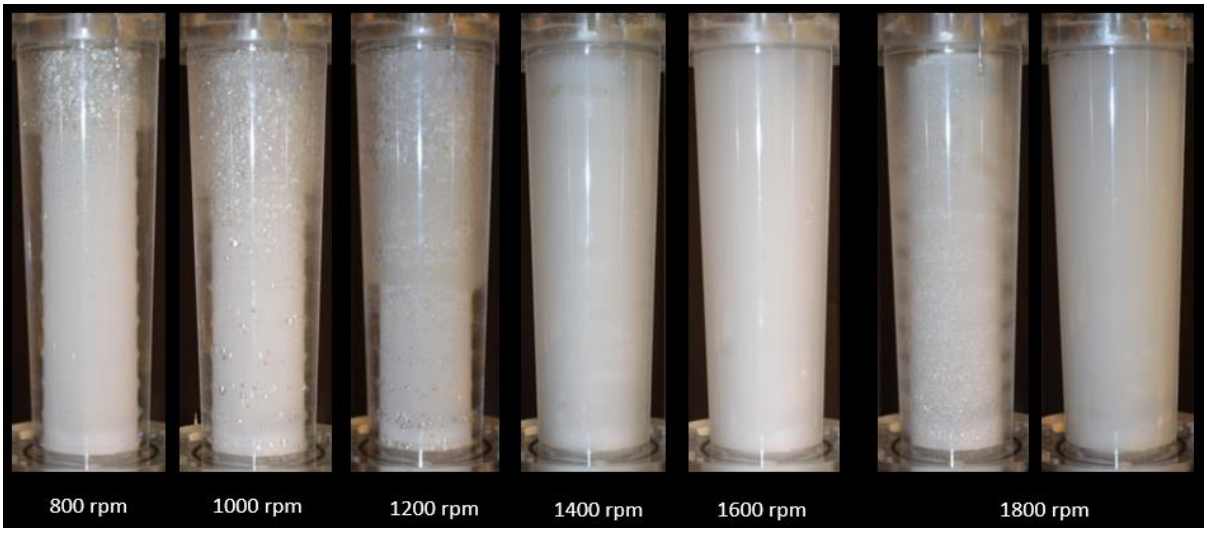


Figure 7-26 テーパー形状時の油水分散挙動, Eu/Sm 連続分離試験
(外筒内径 45mm，下部内筒外形 40 mm，回転内筒径 30mm，高さ 200 mm)

７．５．３．テーパー形状の流路における単化学種抽出挙動と分離挙動

二種類の外筒の傾斜が異なるテーパー形状での D2EHPA-Zn 系での連続抽出結果を Figure7-27 並びに Figure 7-28 に示す．上部外筒径が 45 mm の時と 50 mm の系では，傾斜がきつい流動場形状時の方が抽出性能が高まった．Table 4-2 に示す段数解析結果と連続抽出結果を比較することで理論段数を見積もると，段数解析で 40 段に相当する亜鉛の抽出率は 82.13 %の抽出率であるのに対して，上部外筒径が 50 mm のテーパー体系において内筒回転数が 1000 rpm の時に, 85 %近い抽出率が得られた．すなわち, D2EHPA-Zn 系での連続抽出試験条件においては 20～40 段以上の理論段を伴う抽出を一台の遠心抽出器で実現できたことになる．第 4 章では, D2EHPA-Zn 系の理論段数を高めるために界面活性剤や高分子保護剤を導入することで分散性を高め，高回転数域でエマルジョンを形成後に低回転数に落とす運転方法でエントレイメントの発生を抑止して高い理論段数を伴う抽出が可能である点を議論している[14]. そのような添加試薬を加えなくても抽出器の流路形状をテーパー形状にすることで容易に多段抽出性能を向上させることができることが明らかとなった.

Figure 7-29 に上部外筒内径が 50 mm，下部外筒内径が 40 mm，回転内筒径が 30 mm のテーパー形状内筒時の D2EHPA-Eu/Sm 系での連続抽出実験，バッチ抽出試験，段数解析結果の一覧を示す. テーパー形状では，同心二重円管体系時よりも低い回転数でエマルジョンに遷移するため, 800 rpm より低い回転数時に最も高い抽出性能が確認された．800 rpm の時は上部のみがエマルジョン化して全域がエマルジョン化はしない流動がみられ，高い性能が得られた．これは，回転数が低いほうが整った流れ場となり，軸方向の混合が抑えられるためであると考えられる. 更に回転数が高いと，エントレイメントが発生して抽出性能は低下した．前節と同様に抽出段数 N_{ext} と分離段数 N_{sep} を比較すると, 800 rpm における Eu の N_{ext} はおよそ 7-8 段であり, N_{sep} はおよそ 5-6 段となった．第 5 章での大型抽出器では 1400 rpm 時の Eu の N_{ext} は 8-9 段で, N_{sep} は 5 段となった. よって, $SF_{nonequ} < SF_{equ}$ ならば, $N_{ext} < N_{sep}$ となることがここでも確認された.

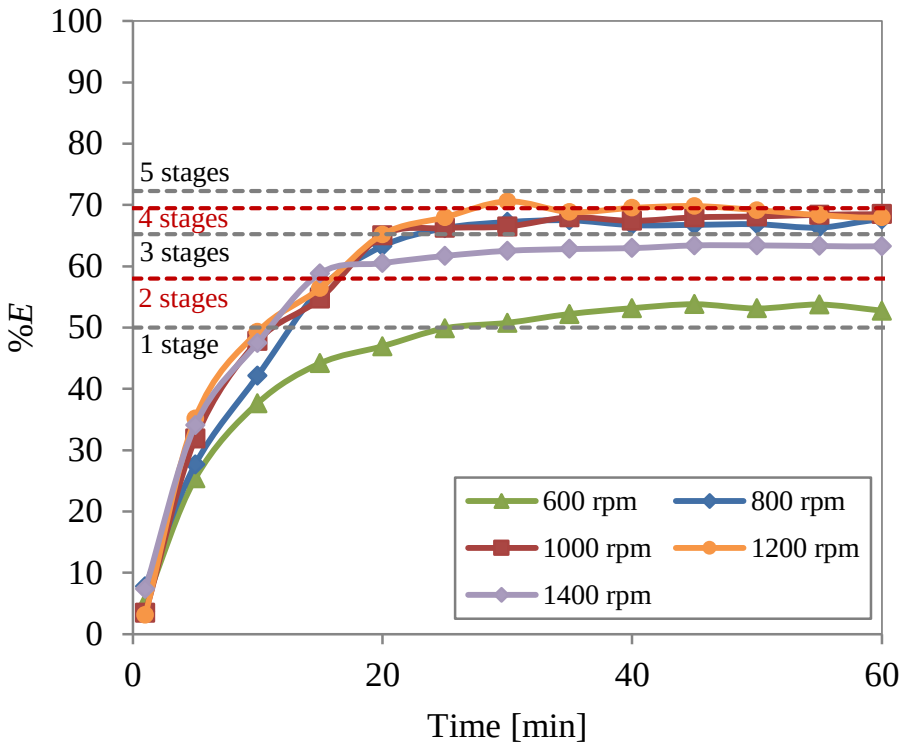


Figure 7-27 テーパー形状の流路での抽出性能に及ぼす回転数の影響, Zn-D2EHPA 系
(外筒内径 45mm, 下部内筒外形 40 mm, 回転内筒径 30mm, 高さ 200 mm)

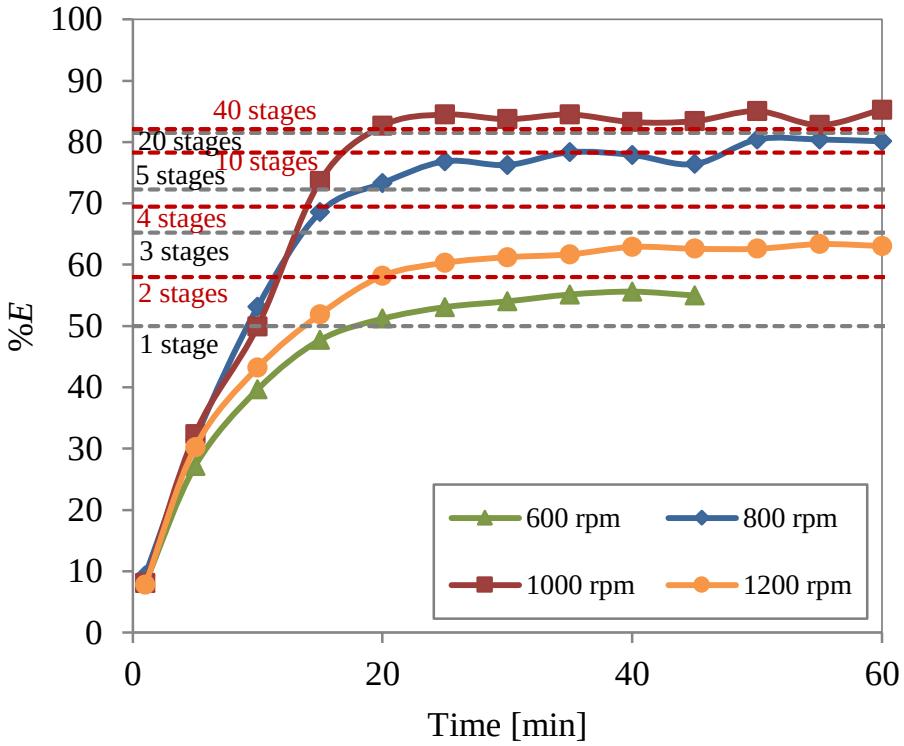


Figure 7-28 テーパー形状の流路での抽出性能に及ぼす回転数の影響, Zn-D2EHPA 系
(外筒内径 50 mm, 下部内筒外形 40 mm, 回転内筒径 30 mm, 高さ 200 mm)

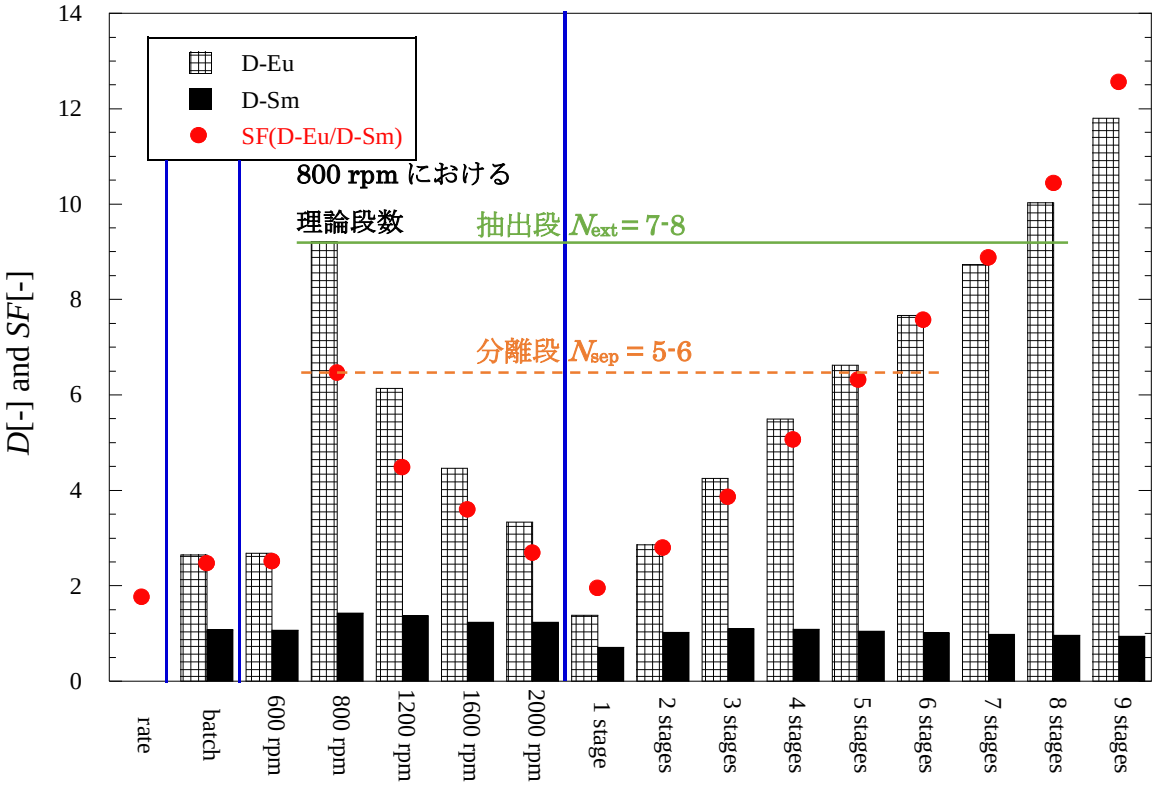


Figure 7-29 D2EHPA による Eu/Sm 抽出試験結果(バッチ試験，連続抽出試験，理論段数解析)
(テーパー形状，外筒内径 50 mm，下部内筒外形 40 mm，回転内筒径 30 mm，高さ 200 mm)

次に，第 5 章で実施した D2EHPA-Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 系と同じ溶液条件にて，テーパー形状(外筒内径 50 mm，下部内筒外形 40 mm，回転内筒径 30 mm，高さ 200 mm)で連続抽出試験を行った．D2EHPA-Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 系での連続抽出実験，バッチ抽出試験，段数解析結果の分配比を **Figure 7-30** に，**Figure 7-31** に Sm 基準の分離係数を示す．1400 rpm 時の連続分離性能は，段数解析結果との比較から，Dy の抽出段数 N_{ext} は 1～2 段，Gd は 2 段，Eu は 2-3 段，Sm は 4 段と見積もられた．Nd はミキサセトラが多段に接続されると出口での抽出率は低下していくので，比較ができない．第 5 章での議論と同様に，Dy に関してバッチ試験時に既に抽出平衡が抽出側に大きく寄っており(分配比が大きい，既にほとんど抽出されている)，微小になった物質輸送の駆動力がテーラー渦による逆混合・平均化の効果で弱まったために Dy の抽出段の伸びが他の化学種に対して小さくなったものと考えられる．D2EHPA-Zn 系では多数の理論段を伴う抽出が実現したのに対して D2EHPA-Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 系で抽出段数が伸びなかったのは，渦による逆混合の影響のみならず平衡定数の大きさが影響していると考えられる．多段化が容易であった D2EHPA-Zn 系では平衡定数が 0.73，多段化を昇温で達成した BOBCalixC6-Cs 系(TOA や Cs-7SB も含む)においては 25℃と 35℃が各々373, 1377 である．これに対して D2EHPA-Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 系では Nd, Sm, Eu, Gd, Dy の平衡定数が **Table 5-2** に示すように，それぞれ 86.22, 918.1, 2295, 3332, 48980 である．従って，この系の Dy は平衡定数が大きく，バッチ抽出時に既に抽出される方向に大きく化学平衡が偏っている．そのため Dy に注目すれば 2 台程度のミキサセトラでも十分に化学種が取り切れてしまう．このような系でのテー

ラー渦誘起型遠心抽出器による連続抽出操作では Dy は他の化学種よりもいち早く逆混合と平均化の効果が強く発現して抽出の限界に達する．即ち，複数化学種(Nd/Sm/Eu/Gd/Dy)が存在する系において一番抽出されやすい(多段化されやすい)化学種(Dy)の理論段数が高まらずにそれよりも多段化しにくい化学種(Sm/Eu)の方が理論段数が高まることが起こりうる．はじめから抽出側に大きく平衡が偏っている抽出系中では多段化抽出効果を調べるのは難しいことになる．

多段接続でミキサセトラを接続した場合は抽出されやすい化学種は抽出が進み，抽出されにくい化学種は抽出が進まない挙動が解析される．一方で，テーラー渦誘起型遠心抽出器では SF_{nonequ} がプロセスの挙動を決定づけ， $SF_{\mathrm{nonequ}} < SF_{\mathrm{equ}}$ ゆえに分配比から見積もった分離段 N_{sep} が分離係数から見積もった抽出段 N_{ext} を下回る様子が見られる．ミキサセトラの多段接続と比べて全ての化学種の抽出が進む挙動が第 5 章に引き続き確認された．

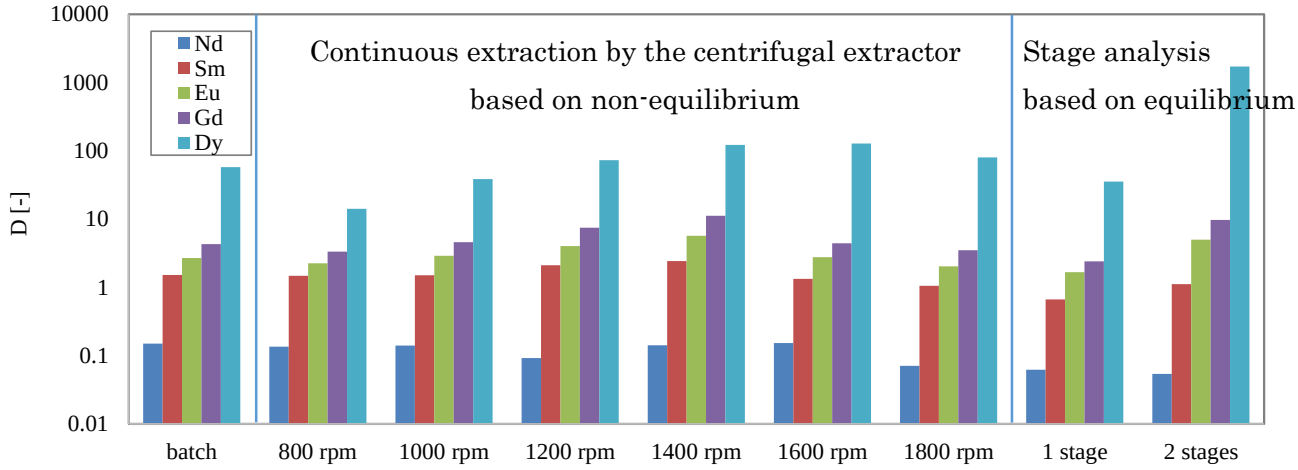


Figure 7-30 D2EHPA による Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 抽出分離試験時の分配比一覧

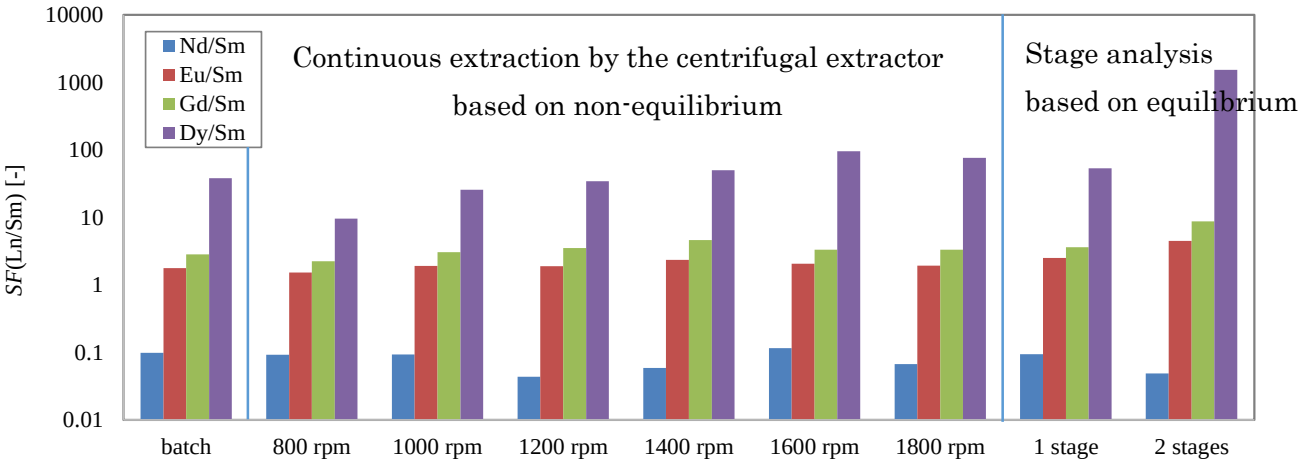


Figure 7-31　D2EHPA による Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 抽出分離試験時の分離係数一覧

７．６．流動場形状を変化させた際の多段化挙動のまとめ

本章のまとめとして, D2EHPA-Zn 系における，抽出率の一覧を **Figure 7-32** 並びに **Table7-1** に示す. OD, NG, WG, TD, BD はそれぞれ外筒内径，偏心時の狭い側の流路幅，偏心時の広い側の流路幅，テーパー時の上部の外筒内径，テーパー時の下部の外筒内径を mm 単位で示している．第 4, 5 章における同心二重円管状(アスペクト比Γ=40)の体系でも第 7 章で調べた他のアスペクト比，テーパー形状並びに偏心体系のいずれにおいても，内筒回転数を高めると分散性が向上して抽出率は増加し，回転数を高め過ぎるとエントレイメントの発生と長軸方向の逆混合の増大によって減少に転じる傾向にある．従ってこの挙動は一般的にテーラー・クエット流を油水向流系の液々抽出に適用する際の普遍的な挙動であると考えられる．同じ水相と有機相を用いても，流動場の体系が異なれば得られる理論段も異なり，更に同じ抽出剤を用いてもバッチ抽出試験時にほとんどすべての金属イオンが抽出されてしまうような条件ではたとえ総括的な物質輸送係数が高まったとしても多段化が困難となることも前節で確認できた．現在の D2EHPA-Zn 系でバッチ抽出試験で抽出率が 50 %程度の場合には多段化の観察が容易で，テーパー形状の抽出器内流動場が最も多段抽出性能に優れていることが明らかとなった．これはテーパー形状の流れ場の特性からきており，より低い回転数でのエマルジョン遷移による効率的な油水混合と高い相分離性能の両立，更に長軸方向混合の抑制による安定した濃度勾配の維持，低回転数に起因するが達成されるために D2EHPA-Zn 系における抽出剤の性能を高めることができると考えられる．先の章では抽出速度が遅く分散性も悪い場合には界面活性差異の添加，昇温による粘性の低下，有機相と濡れ性の良い内筒の使用などによって多段化を実現したが，そのような特殊な操作をせずとも流動場形状・渦形状の工夫によって顕著な抽出の高度化がなされることを明らかにした．

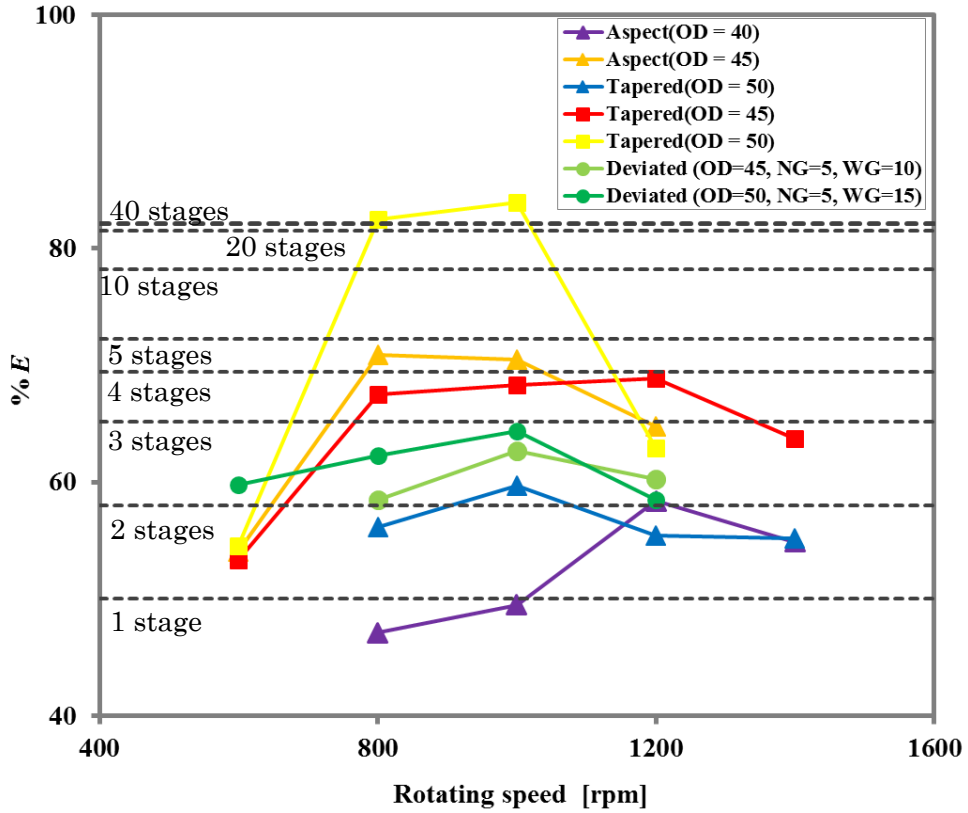


Figure 7-32　抽出器の流動場形状を変更した際の D2EHPA による Zn 抽出性能の比較

Table 7-1　流動場形状を変化させた際の多段化挙動のまとめ (D2EHPA-Zn 系)

Rotating Speed [rpm]	Aspect			Tapered		deviated	
	OD = 40	OD = 45	OD = 50	OD = 45	OD = 50	OD=45, NG=5, WG=10	OD=50, NG=5, WG=15
600		54.03		53.31	54.57		59.79
800	47.11	70.91	56.17	67.50	82.53	58.50	62.29
1000	49.48	70.52	59.73	68.34	83.95	62.72	64.36
1200	58.40	64.81	55.46	68.91	62.90	60.30	58.51
1400	54.90		55.19	63.73			

OD; diameter of outer wall,　NG; width of narrow gap,　WG; width of wider gap

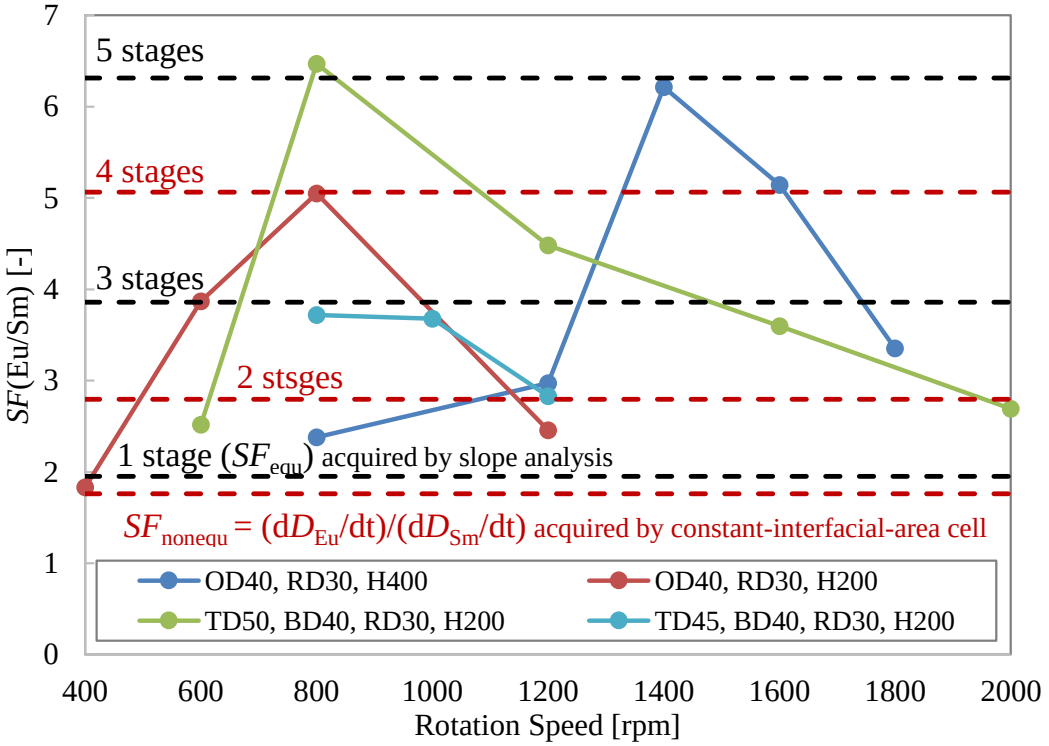


Figure 7-32　抽出器の流動場形状を変更した際の D2EHPA による Zn 抽出性能の比較

７．６．第７章の結論

抽出器の外筒形状を変更することで流路・渦形状を変化させた際の流れ場の観察，水相単相流並びに混相流解析によって分散流動場状態を調べた．さらに，D2EHPA-Zn 系での連続抽出実験ならびに D2EHPA-Eu/Sm なおよび D2EHPA-Nd/Sm/Eu/Gd/Dy の連続分離試験を実施した．本章での結論を以下のように結論付ける．

・異なるアスペクト比時の水相単相流解析では，アスペクト比が小さい(流路幅が広い)ほど渦サイズは大きくなり，流れはより不安定となって渦形状が不均一になる様子が観察される．アスペクト比が高い(流路幅が狭い)と渦サイズが小さくなるとともに，壁の影響が大きく見られる．抽出実験時の油水分散挙動においても渦サイズがアスペクト比によって変化することが確かめられる．

・アスペクト比が小さくなると渦が弱くなり，有機相が十分に渦に保持されずに上昇することが予期された．実際の連続抽出実験時はアスペクト比が小さい場合にはエマルジョンに長軸方向の濃淡がみられ，有機相の保持力が高アスペクト比時より小さいことが確かめられた．

・偏心形状では留置力学の不安定性理論から予期されるように流れが不安定となった．回転数が高い場合には長軸方向に渦構造が振動するウェービーな流れが確認され，それに伴って逆混合の増加によって長軸方向の乱れが増大し，多段化は限定的となった．

・流路がテーパー形状の時の流動場解析によって臨界テーラー数に達しやすい流路下部から渦が生成する様子と，下部から上部に上がるほど渦サイズが増大し，低アスペクト比形状に近づくことによる流れ場の乱れが見られる．

・流路がテーパー形状の時，エントレイメントの発生が二重同心円管体系時よりも大幅に抑えられた．同心二重円管形状ではエマルジョンに遷移する条件では時間が経過すると全面エマルジョンに達するが，テーパー形状では回転数に依存する高さまでしかエマルジョンは下降しない条件が存在することが明らかとなった．これに伴い全体系中で最も高い理論段数(20～40 段以上)がテーパー形状時に得られる．

・D2EHPA-Zn 系で最も高い理論段数が得られたテーパー形状で D2EHPA-Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 連続分離試験の結果, Dy に関しては高い理論段数が得られなかった．これはバッチ抽出試験時に既に抽出側に抽出平衡が大きく偏っており，総括的な物質輸送が促進されたとしてもテーラー渦による逆混合・平均化の影響によって濃度勾配がなまるためである．同時に存在する他の Ln では抽出平衡定数が Dy ほど大きくはなく，理論段の大きな伸びが見られた．

・ミキサセトラの多段接続による抽出では抽出されやすい化学種の濃縮は進み，抽出されにくい化学種の抽出は進まない挙動が見られるが，テーラー渦誘起型遠心抽出器では存在する化学種全ての抽出が促進されるため，抽出されにくい化学種はミキサセトラの多段抽出では得られない抽出挙動を示す．

・D2EHPA-Zn 系において，添加試薬を加えるなどの特殊な工夫をせずとも流路形状をテーパー形状など流路形状を工夫することで抽出システムの高度化が可能であることが示された．

４．７．参考文献

[1] T.B. Benjamin, Bifurcation phenomena in steady flows of a viscous fluid. II. Experiments, *Proc. R. Soc. Lond. A*, Vol.359, pp.27-43 (1978)

[2] 中村育雄, 戸谷順信, 山下新太郎, 植木良昇, アスペクト比が小さいテイラー渦の実験: 第 1 報, 自由端と固定端の場合の比較, 日本機械学會論文集. B 編 54(504), pp.1898-1905 (1988)

[3] 中村育雄, 戸谷順信, 山下新太郎, 植木良昇, アスペクト比が小さいテイラー渦の実験: 第 2 報, テイラー渦の不安定性, 日本機械学會論文集. B 編 54(505), pp.2425-2432 (1988)

[4] 中村育雄, 戸谷順信, 山下新太郎, 植木良昇, アスペクト比が小さいテイラー渦の実験: 第 3 報, 固定端の場合の流れの分岐, 日本機械学會論文集. B 編 56(522), pp.307-313 (1990)

[5] 戸谷順信, 中村育雄, 山下新太郎, 植木良昇, アスペクト比が小さいテイラー渦の実験: 第 4 報, 自由端の場合の流れの分岐, 日本機械学會論文集. B 編 56(532), pp.3617-3624 (1990)

[6] 戸谷順信, 中村育雄, 山下新太郎, 植木良昇, アスペクト比が小さいテイラー渦の変異モードにおけるエクストラ渦とツイン渦の存在, 日本機械学會論文集. B 編 58(546), pp.305-312 (1992)

[7] 中村 育雄 , 戸谷 順信, 多重解テイラー渦におけるモードの形成条件 : 両端が固定の場合, 日本機械学會論文集. B 編 60 (571), pp.723-729 (1994)

[8] 戸谷 順信, 左冶木 修, 原 里美, 渡辺 崇, 中村 育雄, アスペクト比が小さいテイラー渦流れの数値解析 : 第 1 報, レイノルズ数の増加履歴によるモードの選択, 日本機械学會論文集. B 編 71(701), pp.96-103(2005)

[9] E.L. Koschmieder, Bénard Cells and Taylor Vortices, Cambridge University Press, ISBN: 9780521402040(1993)

[10] M.N. Noui-Mehidi, N. Ohmura and K. Kataoka, An experimental investigation of Taylor vortex flow between conical cylinders, *International Journal of Fluid Dynamics*, Vol 5, Article 1 (2001)

[11] M.N. Noui-Mehidi, N. Ohmura and K. Kataoka, Mechanism of Mode Selection for Taylor Vortex Flow between Coaxial Conical Rotating Cylinders, *J. Fluid. Struct.*, Vol. 16, Issue 2, pp.247-262 (2002)

[12] M.N. Noui-Mehidi, N. Ohmura and K. Kataoka, Dynamics of the helical flow between rotating conical cylinders, *J. Fluid. Struct.*, Issue 3, Vol. 20 pp.331-344 (2005)

[13] M.N. Noui-Mehidi, Effect of acceleration on transition properties in a conical cylinder system, *Exp. Therm. Fluid. Sci.*, Vol. 29, pp.447-456 (2005)

[14] M. Nakase, H. Rokkaku and K. Takeshita, High-performance extraction operation using emulsion flow protected by surfactants in a liquid-liquid countercurrent centrifugal extractor, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol.50, Issue.7, pp.723-730 (2013)

第８章　結論

本研究では使用済み核燃料中に含まれる少量有価金属を効率的に回収することをめざし，テーラー渦誘起型遠心抽出器システムの高度化を行った．テーラー渦誘起型遠心抽出器による抽出・分離挙動はなお不明な点があるため，**１．油水分散挙動**，**２．多段抽出・分離挙動**，そして**３．抽出メカニズム**の３つの側面のそれぞれにおいて数値解析や連続抽出実験，定界面セル抽出装置を用いた実験を行った．本章では，本研究の総括する．

・テーラー渦誘起型遠心抽出器体系をセトリング部や水相同入管を含めた内部構造も併せて 3D CAD で作成し，詳細なメッシュを施した．その上で周期境界条件を用いずに水相単相流並びに油水分散流動解析を実施した，また，自作した可視化アプリケーションを用いて効果的に可視化した．
・水相単相流解析の結果，抽出器上下の両固定端から流路幅と同等の大きさの渦の誘起が可視化された．更に非接触で流れ場の計測が可能な Ultrasonic Velocity Profiler Method による超音波計測により，装置内の長軸方向速度分布を取得した計測結果と数値解析結果は良好な一致に一致した．
・超音波計測で水相単相流流動場に及ぼす回転数の影響を明らかにした．水相単相流では回転が 1400 rpm 程度まで渦構造はほとんど変化せずに定常な渦が定位置に存在することを確認した．即ち，流れ場は軸流を伴うテーラー・クエット流で強い乱流だが，渦の位置が変化しない Turbulent Vortices であることを確認した．回転数が 1200rpm より大きい場合には周期的な振動も見られたが基本構造は同一である．
・超音波計測によって油水混相流動に及ぼす回転数の影響が明らかにした．回転数が 800rpm ではテーラー渦が有機相を保持する力が弱く，渦によって保持されずに上昇する液滴が多くなる．そのため渦自体は時間的に変動しないにもかかわらず，渦が上昇していくような観測結果を得た．これは有機相がトレーサー粒子としての役割を持つためである．回転数が高まると 1200 rpm では上部からエマルジョンが形成され下降する挙動が観測された．エマルジョンでは音波の減衰が大きく超音波計測で渦構造を捕えることはできなかった．この状態でも渦が時間的に変動しない Turbulent Vortices であると考えられる．
・Volume of Fluid model (VOF 法)で油水分散挙動解析により，テーラー渦構造に従った複雑な微粒化挙動が可視化され，油水分散挙動に及ぼす諸因子の感度解析が実施できる環境を整備した．
・油水混相流解析による感度解析の結果，有機相の粘性を高めると有機相は内筒により付着しやすくなり，周方向に引っ張られるものの，テーラー渦によって内筒から有機相が効果的には引きちぎられず分散は限定的である．これに対し，界面張力を低下させるとテーラー渦による剪断力によって内筒に付着した有機相が引きちぎられて効果的に分散する挙動が解析される．即ち，定性的には界面張力の方が粘性よりも分散性向上には重要である．
・有機相と内筒の濡れ性が低い場合は有機相に剪断力が効果的繋がらず，効果的な微粒化が見られないが，有機相との濡れ性が良い内筒の場合は内筒に強く付着する挙動解析される．このことから，有機相と濡れ性の良い材質で作られた内筒を利用し，かつ効果的に内筒から引き離すことができる回転数の条件においてより高い性能の抽出操作が可能であると考えられる．

・抽出速度が速く分散性も良い D2EHPA-Zn 系において連続抽出試験と多段抽出に及ぼす運転条並びに溶液条を明らかにした．軸流が高すぎると効率的な油水向流接触が困難となり，理論段数は低下する．回転数が高いほど分散性が向上して理論段数は向上するものの高すぎるとエントレイメントの発生によ

り段数は低下した．以上から，軸流並びに回転数にはその溶液系による最適条件が存在する．

・理論段数を高めるためには，テーラー渦による効果的撹拌とともにエントレイメントの発生を抑えて安定した濃度勾配を抽出器内で保持することが重要である．

・D2EHPA-Zn 系に界面活性剤や高分子保護剤を少量添加することで試薬を添加しない際には維持できない低回転数でエマルジョンを維持することができるようになり，高い理論段数を伴う抽出操作が可能となる．定界面セル抽出装置で D2EHPA-Zn 系に界面活性剤や高分子保護剤を添加した際の抽出速度を計測した結果，試薬添加で抽出速度が低下した．従って多段化は界面積の増加によるものといえる．

・試薬添加してより低回転数でエマルジョンを維持する際，回転数が低いほど高い理論段数が得られた．より高い回転数でエマルジョンを維持した方が液滴径の小さいエマルジョンとなるにもかかわらず回転数が低いほど高い抽出性能が得られる．これは高回転数では長軸方向の逆混合・平均化の効果が大きくなるためである．即ち，総括的な物質輸送能力と共に渦による逆混合を抑えて良好な濃度勾配を抽出器内で維持することが高い理論段数を得るには必要であると結論付けられる．

・ステップ応答法による有機相トレーサー試験により， 回転数が完全混合槽列数 N 即ち長軸方向の混合状態に及ぼす影響を調査した．回転数が高いほど完全混合槽列数が増大して長軸方向の乱れが増大し，完全混合流れに近い混合状態となり，回転数が低いほど完全混合槽列数が減少してプラグ流に近い混合状態となる．濃度勾配は低回転数時の方が良好に形成されることが確かめられた．即ち、エントレイメントの発生状態と渦による逆混合・平均化の効果の両者をもって柳雄こうな濃度勾配が形成されているか否かを考えるべきであることが示された．

・D2EHPA-Zn 系とは抽出メカニズムが異なる BOBCalixC6-Cs 系での抽出は多段化が困難である．両系での抽出速度を比較すると 40 倍程度の差があり，抽出速度が速いことも多段抽出にとって重要である．

・有機相と濡れやすい回転内筒を用いることでエマルジョン遷移させるのに必要な回転数が低下させることができる．しかし，回転数が低すぎると内筒に有機相が強く付着しすぎてかえって分散性が悪くなり，抽出性能が低下する．従って抽出性能の向上には濡れやすい内筒を用いてかつ分散性の良い回転数で連続抽出を実施することが効果的である．

・抽出が遅い系である BOBCalixC6-Cs 系の抽出では，昇温により油水両相の粘性を低下させることで油水分散性を向上させると，平衡自体は抽出され難い方向にシフトしたとしても界面積濃度の増加によって多段化が達成されうることを示した．

・複数化学種分離系(D2EHPA-Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 系)においてもテーラー渦誘起型遠心抽出器による抽出操作で多段効果が発現する．分配比から見積もった段数(抽出段; N_{ext})に対して分離係数から見積もった段数(分離段; N_{sep})は異なる値を取ることを確認した．これは抽出速度差に起因することを定界面セル抽出装置による抽出速度計測結果から突き止めた．

・抽出速度計測から導出した非平衡時の分離係数(SF_{nonequ})が，バッチ抽出試験で取得した平衡時の分離係数(SF_{equ})より小さい場合，テーラー渦誘起型遠心抽出器では単数化学種に注目した抽出段(N_{ext})に対して分離係数で評価した分離段(N_{sep})は低くなる．抽出段(N_{ext})が高くなるほど分離段(N_{sep})との差は広がる．

・D2EHPA-Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 系における連続抽出試験は，D2EHPA によって抽出されやすい Dy の平衡定数が非常に大きく，平衡状態においてほとんど有機相に分配されてしまう条件で実施している．このよ

うな場合,テーラー渦誘起型遠心抽出器での油水向流操作によって分配比や分離係数はバッチ抽出試験時の結果(1 段の理論段)を上回るものの段数の伸びは限定的である．これはバッチ抽出時に抽出側に抽出平衡が大きく偏っているために金属イオンが水相から有機相に移動する機動力に対しテーラー渦による逆混合・平均化の効果が大きくなるためである．理論段数を高めるにはこの観点も必要である．

・TODGA-Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 系では抽出速度が遅く分散性も悪いため，連続多段抽出は単独では困難である．この系では高回転数域においてもエマルジョンに遷移しなかった．しかし, TODGA に AOT やノナン酸を添加することで容易に多段化が可能である．ただし, AOT を添加すると逆抽出のために希硝酸と有機相を撹拌すると第三相が形成された．

・TODGA にノナン酸を添加した際は, D2EHPA への AOT や PEG 添加時とは異なり分散性向上と共に抽出速度も増大する．更に，希硝酸による逆抽出も可能である．従って，工業プロセスでも TODGA にノナン酸を添加してテーラー渦誘起型遠心抽出器による多段抽出の実施が効果的であると考えられる．

・TODGA に対して水相にマスキング剤として DOODA(C2)と共に AOT を添加すると，連続抽出時の分離係数の伸びが必ずしもバッチ抽出試験から予期できないような挙動を示した．これはマスキング剤抽出機構への寄与にも抽出速度を考慮しなければならないことを示唆している．

・テーラー渦誘起型遠心抽出器を用いて D2EHPA 系における連続逆通出挙動を調効果的な連続逆抽出が確認された．逆抽出時には界面活性効果を発現する D2EHPA-金属錯体が予め有機相に含まれるために分散性が良く，正抽出ではエマルジョンに遷移しない回転数においてもエマルジョン化する．

・テーラー渦誘起型遠心抽出器を用いて逆抽出に酸を用いる D2EHPA 系において，剥離液の体積ならびに酸濃度を節約できる可能性が示された．本抽出系では，完全逆抽出に必要な硝酸濃度を 20 %に削減することができる．これによって溶媒のニトロ化や抽出剤の劣化を大幅に低減させられる可能性がある．

・正抽出において流路形状や内筒の工夫といったより多段の理論段を伴う抽出を実現する工夫を施せば, D2EHPA-Zn の逆抽出においても更に必要な酸の量を低減できる可能性がある．

・異なるアスペクト比時の水相単相流解析では，アスペクト比が小さい(流路幅が広い)ほど渦サイズは大きくなり，流れはより不安定となって渦形状が不均一になる様子が観察される．アスペクト比が高い(流路幅が狭い)と渦サイズが小さくなるとともに，壁の影響が大きく見られる．抽出実験時の油水分散挙動においても渦サイズがアスペクト比によって変化することが確かめられる．

・アスペクト比が小さくなると渦が弱くなり，有機相が十分に渦に保持されずに上昇することが予期された．実際の連続抽出実験時はアスペクト比が小さい場合にはエマルジョンに長軸方向の濃淡がみられ, 有機相の保持力が高アスペクト比時より小さいことが確かめられた．

・偏心形状では留置力学の不安定性理論から予期されるように流れが不安定となった．回転数が高い場合には長軸方向に渦構造が振動するウェービーな流れが確認され，それに伴って逆混合の増加によって長軸方向の乱れが増大し，多段化は限定的となった．

・流路がテーパー形状の時の流動場解析によって臨界テーラー数に達しやすい流路下部から渦が生成する様子と，下部から上部に上がるほど渦サイズが増大し，低アスペクト比形状に近づくことによる流れ

場の乱れが見られる．

・流路がテーパー形状の時，エントレイメントの発生が二重同心円管体系時よりも大幅に抑えられた．同心二重円管形状ではエマルジョンに遷移する条件では時間が経過すると全面エマルジョンに達するが，テーパー形状では回転数に依存する高さまでしかエマルジョンは下降しない条件が存在することが明らかとなった．これに伴い全体系中で最も高い理論段数(20～40 段以上)がテーパー形状時に得られる．

・D2EHPA-Zn 系で最も高い理論段数が得られたテーパー形状で D2EHPA-Nd/Sm/Eu/Gd/Dy 連続分離試験の結果, Dy に関しては高い理論段数が得られなかった．これはバッチ抽出試験時に既に抽出側に抽出平衡が大きく偏っており，総括的な物質輸送が促進されたとしてもテーラー渦による逆混合・平均化の影響によって濃度勾配がなまるためである．同時に存在する他のランタノイドでは抽出平衡定数が Dy ほどは大きくなく，理論段の大きな伸びが見られた．

・ミキサセトラの多段接続による抽出では抽出されやすい化学種の濃縮は進み，抽出されにくい化学種の抽出は進まない挙動が見られるが，テーラー渦誘起型遠心抽出器では存在する化学種全ての抽出が促進されるため，抽出されにくい化学種はミキサセトラの多段抽出では得られない抽出挙動を示す．

・D2EHPA-Zn 系において，添加試薬を加えるなどの特殊な工夫をせずとも流路形状をテーパー形状など流路形状を工夫することで抽出システムの高度化が可能であることが示された．

以上から，本研究によってテーラー渦誘起型遠心抽出器を用いた遠心抽出システム高度化が達成された．

公刊論文目録および口頭発表論文目録

査読付き投稿論文

(1)M.Nakase, H.Kinuhata and K.Takeshita, Multi-staging for extraction of cesium from nitric acid by a single liquid -liquid countercurrent centrifugal extractor with Taylor vortices, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol.50, issue11, pp.1089-1098, Sep. 2013

(2)M.Nakase, H.Rokkaku and K.Takeshita, High-performance extraction operation using emulsion flow protected by surfactants in a liquid–liquid countercurrent centrifugal extractor, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol. 50, No. 7, pp. 723-730, Jul. 2013.

(3)M.Nakase and K.Takeshita, Relation between oil-water flow and extraction performance in liquid-liquid counter -current centrifugal extractors with Taylor vortices, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol. 50, No. 3, pp.287-295, Mar. 2013

(4)M.Nakase and K.Takeshita. Numerical and Experimental Study on Oil-water Dispersion in New Countercurrent Centrifugal Extractor, *Procedia Chemistry*, Vol. 7, pp. 288-294, Nov. 2012

(5)M.Nakase, Y.Sasaki and K.Takeshita, Effective mutual separation of lanthanides using the synergetic effect in a liquid0liquid countercurrent centrifugal extractor, Separation Science and Technology(2013 年10.月投函. 査読中)

(6)Continuous mutual separation of lanthanides by a liquid-liquid countercurrent centrifugal extractor with Taylor Vortices(INES-4 附属 2013 年10.月投函. 査読中)

査読付き国際会議プロシーディングス

(7) M.Nakase and K.Takeshita, Continuous back extraction operation by a single liquid-liquid centrifugal extractor, *GLOBAL2013, CD-ROM (2013)*

国際会議口頭発表

(8) M.Nakase, M.Tanaka and K.Takeshita, Continuous mutual separation of lanthanides based on the difference in extraction rates by a liquid-liquid centrifugal extractor with Taylor vortices, *The Forth International Symposium on Innovative Nuclear Systems*, Nov. 2013

(9) M.Nakase and K.Takeshita, Continuous back extraction operation by a single liquid-liquid centrifugal extractor, *GLOBAL2013*, United State, Salt lake city, Oct. 2013

(10)M.Nakase and K.Takeshita. Continuous Separation of Eu/Sm by Oil-water countercurrent centrifuge extractor with Taylor vortexes, *ICFE8 - 8th International Conference on f-Elements*, Aug. 2012

(11)M.Nakase and K.Takeshita. Scale-up Effect of Oil-water Countercurrent Centrifugal Extractor on Extraction Performance, *American Nuclear Society Winter Meeting*, Oct. 2012

(12)M.Nakase, R.Makabe and K.Takeshita. Visualization of Oil-Water Flow in Countercurrent Centrifuge Extractor by UVP Measurement and Numerical Calculation, *1st China-Japan Academic Symposium on Nuclear Fuel Cycle*, 2011

(13)M.Nakase and K.Takeshita. Scale-up Effect of Oil-water Countercurrent Centrifugal Extractor on Extraction Performance, *American Nuclear Society TRANSACTIONS 2012*, Vol. 107, Oct. 2012

国際会議ポスター発表

(14)M.Nakase and K.Takeshita, Numerical and Experimental Study on Oil-water Dispersion in New Countercurrent Centrifugal Extractor, *ATALANTE 2012 - Nuclear chemistry for sustainable fuel cycles*, Sep. 2012.

(15)M.Nakase, R.Makabe, K.Takeshita, H.Kikura. Optimization of Centrifuge Extraction Operation by Visualization of Oil-water Countercurrent Flow, 17th *International Conference on separation technology and energy apparatus*, 2011.

国内会議口頭発表

(16) 松澤侑人．中瀬正彦．竹下健二．田中幹也．テーラー渦誘起型遠心抽出器の多段抽出挙動に及ぼす流路形状の効果(1)分散流動と単成分抽出挙動．日本原子力学会 2014 春の大会, Mar. 2013(投稿済み)

(17) 松澤侑人．中瀬正彦．竹下健二．田中幹也．テーラー渦誘起型遠心抽出器の多段抽出挙動に及ぼす流路形状の効果(2) 多化学種抽出分離挙動．日本原子力学会 2014 春の大会, Mar. 2013(投稿済み)

(18)中瀬正彦，佐々木祐二，竹下健二，テーラー渦誘起型遠心抽出器を用いた多種金属連続相互分離に及ぼす添加試薬の効果，日本原子力学会 2013 秋の大会, Sep. 2013

(19)中瀬正彦，竹下健二，様々な幾何体系の液々向流型遠心抽出器内油水分散流動解析とダイナミック可視化，混相流シンポジウム 2013，混相流シンポジウム 2013 講演論文集, 2013.

(20)中瀬正彦，竹下健二，テーラー渦を伴う液々向流型遠心抽出器を用いた抽出・分離及び逆抽出プロセスの検討，日原子力学会 2013 春の大会, Mar. 2013.

(21)中瀬正彦，竹下健二，様々な幾何体系の液々向流型遠心抽出器内油水分散流動解析とダイナミック可視化,混相流シンポジウム,信州大学 Aug.2013

(23)中瀬正彦，竹下健二，多段抽出のための液々向流型遠心抽出器のスケールアップ効果,日本原子力学会 2012 秋の大会, Sep. 2012

(24)中瀬正彦，竹下健二，液々向流型遠心抽出器内の油水分散挙動解析,化学工学会第 77 会, Mar. 2012

(25)中瀬正彦，竹下健二，VOF モデルによる液々向流型遠心抽出器内の油水分散流動解析,日本原子力学会 2012 春の会, Mar. 2012

(26)中瀬正彦，竹下健二，液々向流型遠心抽出装置の流動場解析による油水分散性の評価，日本原子力学会関東甲越支部若手研究発表会, 2012

国内会議ポスター発表

(27)中瀬正彦，竹下健二，液々向流型遠心抽出装置の油水流動と抽出効率の関係，日本原子力学会 2011 秋の大会, Sep. 2011

(28)中瀬正彦．竹下健二，田中幹也，テーラー渦誘起型遠心抽出器による抽出速度差を利用した多成分種連続分離法の開発，分離技術会,日本大学，May.2013

(29)中瀬正彦．竹下健二，テーラー渦を用いた高速かつコンパクトな新規遠心抽出プロセスの提案,第 9 回再処理・リサイクル部会セミナー学生ポスター，東京工業大学, Jun.2013

(30)ANSYS Convergence2013. 学生ポスター発表セッション. ANSYS FLUENT を用いたテーラー渦誘起型遠心抽出装置内の油水分散挙動解析, 2013.

(31)中瀬正彦. 若手研究者から見た分離核変換技術の今後, 六カ所・核燃料サイクルセミナー“分離変換技術と資源有効利用への挑戦”, 2013.

受賞・奨学金・留学実績

(32)最優秀発表賞(院生の部). 原子力学会旅費支援権利取得. 日本原子力学会関東甲越支部第 4 回学生発表会. 2011

(33)優秀発表賞. 東京工業大学原子核工学専攻修論発表会. 2011

(34)Best Presentation Award. 1st China-Japan Academic Symposium on Nuclear Fuel Cycle, 2011.

(35) ATALANTE2012 旅費支援. ACSEPT より. 2012

(36)研究奨励賞. 日本原子力学会関東甲越支部若手研究発表会. 2012.

(37)学生優秀講演賞. 日本原子力学会計算科学部会 2013

(38)CG 賞. 日本原子力学会計算科学部会 2013

(39)優勝. ANSYS Convergence 2013 学生ポスター発表セッション. ANSYS FLUENT を用いたテーラー渦誘起型遠心抽出装置内の油水分散挙動解析, 2013.

(40)最優秀賞. テーラーを用いた高速かつコンパクトな新規遠心抽出プロセスの提案. 日本原子力学会第 9 回再処理・リサイクル部会セミナーポスターセッション. 2013.

(41)GLOBAL2013 学生渡航費支援. 日本原子力学会再処理・リサイクル部会. 2013

(42)Best Student Presentation Award (2nd place). GLOBAL2013-Internation Nuclear Fuel Cycle Conference

(43)学生優秀講演賞. 様々な幾何体系の液々向流型遠心抽出器内油水分散流動解析とダイナミック可視化. 日本混相流学会混相流シンポジウム 2013

(44)社団法人日本電気協会. 原子力工学大学院博士課程奨学生. 2011.4-2013.3

(45)日本原子力産業協会向坊記念事業. World Nuclear University Summer Institute 派遣支援. 2012

(46)World Nucler University Summer Institute 2013, Oxford University, 日付

(47)国際原子力人材育成日立寄付講座. ANS 2012 winter meeting 派遣プログラム. 2012

(48)東京工業大学・経済産業省. チャレンジ原子力体験プログラム IAEA 派遣. 2009-2010

(49) 2014 Roy G. Post Foundation Scholarships at the Graduate Student Level, 2014(Schalorship, Grant for travel and accommodation for Waste Management Symposia 2014, Phoenix, US) 2014

博士論文研究以外の業績

査読付き投稿論文

(1)A.Ağıral, T.Nozaki, S.Yuzawa, M.Nakase, K.Okazaki and J.G.E. Han Gardeniers, Gas to liquids process using multi-phase flow, non-thermal plasma microreactor, *Chem. Eng. J.*, Vol. 167, pp. 560-566, Feb. 2011

(2)A.Agiral, M.Nakase, K.Okazaki, T.Nozaki and J.G.E. Han Gardeniers, Direct synthesis of liquid oxygenates in a non- equilibrium plasma microreactor, Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem, Vol. 54, No. 2, pp. 960, Aug. 2009

国際会議口頭発表

(3)T.Nozaki, A.Agiral, M.Nakase and K.Okazaki, Direct conversion of methane to liquid oxygenates via controlled oxidation using microplasma reactor, 22nd Symposium on Plasma Science For Materials, 2009

(4)A.Agiral, M.Nakase, T.Nozaki, K.Okazaki, J.G.E. Han Gardeniers. 11th International Conference on Microreaction Technology, Gas-to-liquid process in a plasma microreactor, 2010

(5)A.Agiral, M. Nakase, T.Nozaki, K.Okazaki, J.G.E. Han Gardeniers. Gas-to-liquid process using microreaction technology, 9th Netherlands Process Technology Symposium, 2009

国際会議ポスター発表

(6)M.Nakase, A.Agiral, T.Nozaki, J.G.E. Han Gardeniers and K. Okazaki, Partial Oxidation of Methane to Liquid Oxygenates Using Atmospheric Pressure Non-equilibrium Plasma Microreactor, XXIX International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG), Jul. 2009

国内会議口頭発表

(7)佐々木祐二，須郷 由美，川崎 武志，鈴木智也，池田泰久，中瀬正彦，竹下健二．窒素ドナー系アミド化合物を用いる金属錯形成，第 32 回溶媒抽出討論会, 2013.

(8)中瀬 正彦，相楽 洋，齊藤正樹，トリウムサイクルにおける U-234 有効利用に関する研究，日本原子力学会関東甲越支部第 4 回学生発表会, 2011

(9)中瀬 正彦，齊藤 正樹，千葉 豪，べき乗法収束残差からの高次固有値の推定，日本原子力学会 2010 春の会，2010

(10)野崎智洋，中瀬正彦, Anil Agiral，岡崎健，マイクロプラズマリアクターによるメタンからメタノールの常温直接合成，第 39 回日本石油学会討論会,2009

特許

(11)野崎智洋，中瀬正彦，アニル　アギラル，岡崎健,「炭化水素酸化装置．および炭化水素の酸化方法」国立大学法人東京工業大学.2009/06/19．特願 2009-147043. 2011/01/06．特開 2011-001322. 2011

謝辞

３年間の博士後期課程でご指導を賜りました，東京工業大学原子炉工学研究所竹下健二教授に格別の謝意を表します．いかなるときも気軽に，かつ多くの時間を議論に割いていただきました．何事にも挑戦させていただき，有難うございました．東京工業大学中野義夫名誉教授にも研究に関する沢山の議論，研究者としての在り方，人生哲学に至るまでご教授戴きました．非常に多くのことを学ぶことができ，私が今後研究者として生きていく上での様々な指針・示唆を戴きました．

博士論文の査読の労を賜りました原子炉工学研究所池田泰久教授，小澤正基教授，加藤之貴教授並びに化学工学専攻鈴木正昭教授に謝意を表します．小澤教授には公私にわたり格別の指導を頂き感謝しております．大量の研究資料のご提供や日頃の議論で再処理に関する知識を身に着けることができました．

本博士論文研究を進めるにあたり，東京工業大学以外の沢山の研究者の方々にも多大なご支援とアドバイスを賜りました．博士１年次に流体解析を開始する際に夏期研修でご指導を賜りました，日本原子力研究開発機構次世代炉部門熱流動解析グループの田中正昭博士，伊藤啓博士並びに部署内の他の研究者の方々には，流体解析の理論・コードの使い方そして可視化に関して様々なアドバイスと議論を賜りました．博士 2 年次の冬と博士 3 年時の秋に技術研修の中でご指導を賜りました，産業技術総合研究所金属リサイクルグループ田中幹也博士にも格別の感謝の意を表します．共同論文執筆時や共著の学会発表前の議論は研究を進める上で非常に重要なものとなりました．博士 3 年次の夏期研修でプロセス解析に関してご指導いただきました，日本原子力研究開発機構津幡靖宏様にも謝意を表します．また，TODGA 等に関して有益な議論と共著論文でお世話になった佐々木祐二博士に格別の謝意を表します．博士 3 年次の夏期研修でご指導いただきました，日本原子力研究開発機構環境動態グループリーダーの長縄弘親博士並びに当時の研究員で現筑波大学生命環境系助教の山下祐司博士にも格別の謝意を表します．実験の指導を賜り，有難うございました．

原子力機構の小山真一博士にも，修士課程から公私にわたりお世話になり感謝しております．今後も研究でお世話になるかと思いますが，よろしくお願いいたします．

東京工業大学原子炉工学研究所研究員の稲葉博士，緒明博士，高橋博士にも研究室生活でお世話になり，感謝しております．竹下研究室研究補佐員の井口さん，秘書の今井さん，三村さんにも研究業務遂行上の多大なサポートを賜り，ありがとうございました．元東京工業大学ソリューション機構特任助教で現産業技術総合研究所の尾形武志博士にも研究に関する議論と指導，産総研での技術研修をはじめ，公私にわたりお世話になりました．ここに心より感謝の意を表します．日東電工の村山博士，遠山博士にも短い間ではありましたが，お世話になりました．

竹下研究室の後輩で現社会人の梅本君，大竹君，菅野君，東島君，郭君，李君，現博士後期課程１年の河村君，現修士２年の福田君，上原君，山内君，現修士１年の松澤君，河合君，高塚さん，金沢君，楊君，短期留学生の Michal 君に謝意を表します．

これまでの学生生活に多大なサポートと，進路への理解を示していただいた両親並びに姉，そしてこれまで人生哲学をお教えいただいた二人の祖父，そして二人の祖母に，心より感謝いたします．

他にも沢山の方々のサポートと理解があって，ここに学生生活を締めくくることができます．これからも研究に精進してまいります．