

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 31 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360466

研究課題名（和文）核種分離プロセスの高度化を目指した液々向流遠心抽出装置の開発

研究課題名（英文）Development of Liquid-liquid Countercurrent Centrifuge Extractor for Nuclide Separation Application

研究代表者

竹下 健二 (TAKESHITA KENJI)

東京工業大学・原子炉工学研究所・教授

研究者番号：80282870

研究成果の概要（和文）：Taylor-Couette 流を伴う液々向流型遠心抽出装置を提案し、装置の高性能化を達成するために次の3つの課題を検討した。

- (1) 油水向流の安定性向上
- (2) 油水エマルジョンを用いた高効率抽出
- (3) 装置のスケールアップとプロセス検証

その結果、液々向流を安定化させ、油相を高分散化するための油相、水相及び内筒の物性を明らかにした。また、油水をエマルジョン化して PEG（ポリエチレングリコール）で安定化することで、10 段以上の高い抽出理論段数（高速抽出）が達成できた。装置の大型化（塔高を高くすること）によって、高抽出理論段数の正抽出と高速逆抽出が可能であることが明らかにされた。

研究成果の概要（英文）：A new liquid-liquid countercurrent extractor with Taylor-Couette flow was proposed and following three research subjects to improve the extraction performance were studied;

- (1) Increasing the stability of oil-water countercurrent flow
- (2) Highly efficient extraction using oil-water emulsion
- (3) Scale-up of extractor and feasibility of total extraction process

As a result, we made clear the chemico-physical properties of oil phase, water phase and inner rotor surface, which were required for the formation of suitable countercurrent flow with highly dispersed oil. By stabilizing the Taylor-Couette flow with oil-water emulsion by the addition of a small amount of PEG (poly-ethyleneglycol), the high-speed extraction with high theoretical stages more than 10 stages were attained. Finally the scale-up tests were carried out. By the use of larger extractor, the increase of theoretical stages was observed for the positive extraction and the high recovery rate for the back extraction

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2010 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2011 年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：遠心抽出、液々向流、Taylor-Couette 流、多段分離、分散、核種分離、流動可視化

1. 研究開始当初の背景

原子炉から発生する使用済み燃料の処分には、再処理工程で大量に含まれる U、Pu が回収され（廃棄物の減容）、同時に高レベル廃液（HLW）が発生する。HLW は深地層処分のためガラス固化されるが、発熱性核種の存在による HLW 投入量の制限や、それに伴う処分施設の大規模化、更に長半減期核種の存在による減衰時間の長期化（天然 U レベルまでの放射線量に減衰に 30 万年～100 万年の時間が必要）などの問題がある。そこで、HLW を低環境負荷で安全に処分するためには、HLW 中の発熱性核種や長半減期核種の効率的な分離プロセス（核種分離プロセス）が必要である。核種分離プロセスが導入されれば、HLW 投入量の増加によるガラス固化体発生量の抑制、放射能の減衰時間の大幅短縮、埋設施設の小型化など処分へのメリットが大きい。

核種分離プロセスには溶媒抽出法や抽出クロマトグラフィー法の適用が検討されている。溶媒抽出法は操作安定域が広く、ガスや沈殿の発生が懸念される高レベル廃液の処理に適した分離技術である。最近、長半減期核種や発熱性核種に対して高い分離能を持った抽出剤が開発されており、早期実用化が期待できる。しかし溶媒抽出法は一般に処理速度が遅いことから、プロセスが大型化し、二次廃棄物を大量発生する欠点がある。一方、抽出クロマトグラフィー法は簡単なカラム操作で溶媒抽出の高い分離効果が利用できるが、抽出剤を含浸した固体担体から水相への抽出剤の溶出が避けられず、更に崩壊熱の蓄熱やガス・沈殿等の発生があればカラム性能は大幅に低下する。そのために、これまでこの技術の適用は分析化学分野などに限られ、工業規模で利用された例はない。

核種分離プロセスに用いる分離装置は HLW の処理を行うために、二次廃棄物発生量の少ない、コンパクトで高効率少量生産が可能な装置が必要である。実用化されている溶媒抽出装置はミキサーセトラやパルスカラムなど大量処理に適したものばかりで、少量生産に適した実用装置は見当たらない。そこで本研究ではこうした要件を満たすような分離装置として Fig.1 に示すような「液々向流型遠心抽出装置」を提案している。装置は二重円筒筒で構成され、内筒を回転させると、装置上部より流入する水相（連続相）は円環部で Taylor-Couette 流を形成する。一方、有機相（分散相）は内筒表面のせん断力で微粒化されながら Taylor 渦列を上昇する。この時、装置内に安定な油水向流が形成され、1 台の抽出器で高効率抽出（高理論段数）が可能となる。これまでに装置の工学的成立性を調べ

るため、下記の開発目標を設定した。

- (1) 油水向流の安定性向上
- (2) 油水エマルジョンを用いた高効率抽出
- (3) 装置のスケールアップとプロセス検証

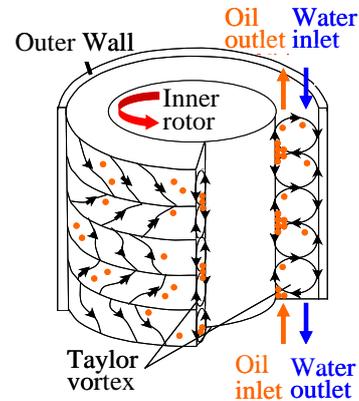


Fig.1 Taylor-Couette 流を利用した液々向流型遠心抽出

2. 研究の目的

研究目的は上記の 3 つの開発目標を達成し、遠心抽出装置の実用化を目指すことである。

(1) 油水向流の安定性向上

内筒表面材料と有機相間の化学的相互作用を変化させて、内筒表面の有機相の保持能力を高め、有機相のイレギュラーな軸方向流れや水相へのエンタインメント（飛沫同伴）を抑制して油水向流の安定性向上を図る。

超音波パルスドップラー流速分布計測法により水相に形成される Taylor 渦列の流動（渦の発生数、場所、渦内の流速分布など）と操作条件の関係を調べる。油水 2 相流の流動計算を行い、油相の高分散化するのに必要な操作条件を明らかにする。

(2) 油水エマルジョンを用いた高効率抽出

乱流域（高回転域）で発生する油水エマルジョンを、高分子保護剤を用いて Taylor-Couette 流域（低回転域）で安定化させることにより、エマルジョンの高接触面積を利用した高速抽出を実現する。

(3) スケールアップとプロセス実証

大型の液々向流遠心抽出装置を製作し、スケールアップに伴う油水向流の安定性と抽出性能への影響について調べる。更に、逆抽出試験を行い、本装置の実用性を評価する。

3. 研究の方法

前節に述べた目標を達成するために、以下のような抽出試験と数値解析を実施した。

(1) D2EHPA による Zn の連続抽出試験

Fig.2 に示すような高さの異なる 2 つの遠心抽出装置を実験に用いた。回転内筒（外径

30mm) と外筒の間の円環部 (幅 5mmx 有効長 180mm) に有機相 (n-ドデカン に抽出剤 D2EHPA を溶解して 10 mM に調整した溶液) は装置底部から、水相 (Zn(NO₃)₂ を含む pH2.5、イオン強度 0.02 の水溶液) は装置上部からそれぞれ供給し、円環部を通して油水向流操作を行った。水相の Zn²⁺ はイオン交換により有機相中の D2EHPA (ドデカン中で 2 量体形成、(HA)₂ と表記) に抽出される。



有機相と水相の流量は 10 ml/min で一定とした。内筒回転数は 800rpm から 1400rpm の範囲で調整し、油水の流動状態を変化させた。装置下部から流出する水相中の Zn の濃度を ICP 発光分析装置で測定し、それらの結果から Zn 抽出率 (%E) 評価した。

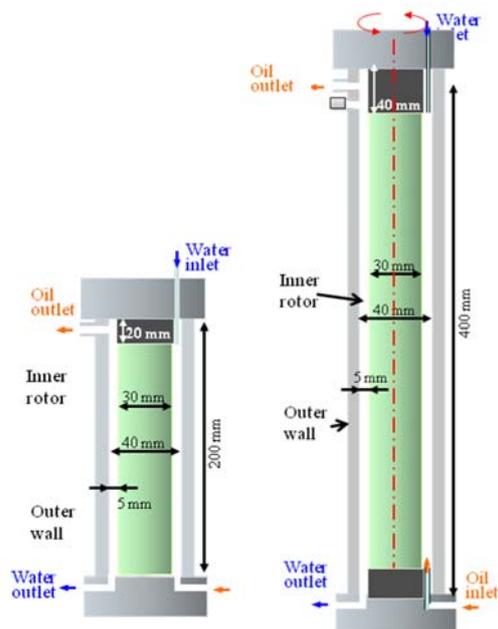


Fig.2 本研究で用いた液々向流型遠心抽出装置

(2) 油水流動の数値解析

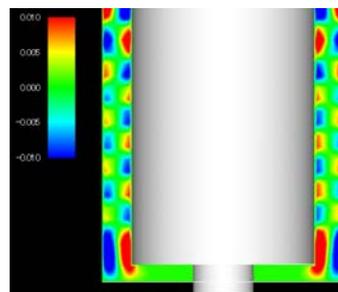
溶媒抽出過程における油相の分散状態を評価するには油水界面の変化を調べる必要がある。このため、FLUENT13.0 の混相流モデルのうち、界面挙動が解析できる Volume of Fraction (VOF) モデルを適用して油水流動を計算した。反応器と同じ形状の詳細なメッシュを作成し、流動解析によって得られた各セル毎の油水の体積割合から Marching Cubes Method を原理とする AVS/Express で界面を構築し、油相の分散性を評価した。油相の分散挙動に及ぼす運転パラメータ (内筒の回転数) や物性 (内筒と油相の接触角、水相及び油相の粘度、界面張力) の影響を調べた。

4. 研究成果

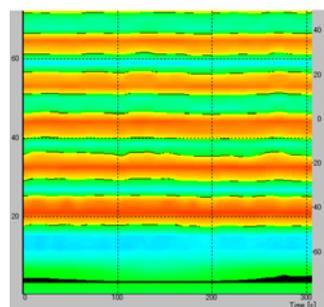
(1) 油水向流の安定性向上

油水向流の流動解析は、流れ場の強い非線

形性から抽出器の体系をそのまま 3D-CAD で作成し、FLUENT13.0 で非定常計算を行った。計算結果を Fig.3 に示す。この結果の妥当性を示すために、超音波による流れ場計測結果と数値解析結果を比較検討した。直径がギャップ幅と同程度のテーラー渦列が時間と共に抽出器端の上下端から生成・成長することが数値計算で確認され、この結果は超音波による流動可視化試験の結果とよく一致した。遠心分離器上部と下部から中心に向かってテーラー渦が誘起されるに従って長軸 (回転軸) 方向の油相の分散が見られた。テーラー渦列の形成によって油相の分散が促進されていることが数値計算で確認できた。テーラー渦形成に伴う油相分散の向上は高感度カメラによる実験結果と一致した。



(a) 計算結果

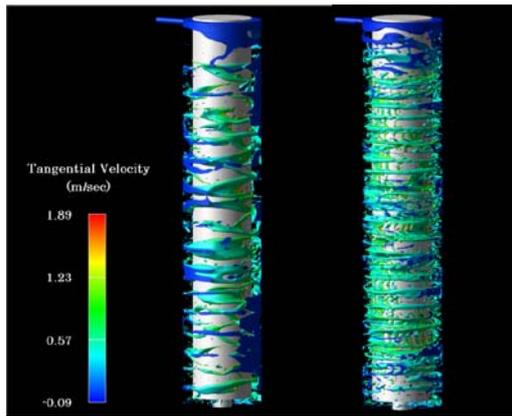


(b) 測定結果

Fig.3 装置内の Taylor-Couette 流形成

内筒の回転数、内筒と油相の接触角、界面張力を変化させて油水流動の数値解析を行った。Fig.4 にはその一例として界面張力の油相分散への影響を示したが、界面張力の低下に従って内筒の濡れ性 (親和性) が向上し、油相が微粒化されて界面積量が増加する傾向が見られた。濡れ性が良い場合、油相が回転内筒のせん断応力を受けやすく、油滴の微粒化が促進される。例えば、濡れ性のよいエポキシを内筒材料に使うと連続抽出実験を行うと、テフロン (低濡れ性) と比較して油滴径が小さくなり、効果的に油水分散される。このことは実験的にも確認できた。

油水流動計算と流動可視化試験により、油相分散と抽出性能の関係を明らかにでき、遠心抽出装置の高性能化を達成するための有効な知見が得られた。



(a) 界面張力 25mN/m (b) 0 mN/m

Fig.4 界面張力の油相分散への影響

(内筒材料と油相の接触角 90° と仮定)

(2) 油水エマルジョンを用いた高効率抽出
 低回転域 (400–1200rpm) では安定な Taylor-Couette 渦列を形成することが知られており、1 台の抽出装置で多段抽出(18cm の向流接触部に対して約 3 段)が可能である。更なる抽出性能を高度化するために、高回転域 (1500rpm 以上)において形成される油水エマ

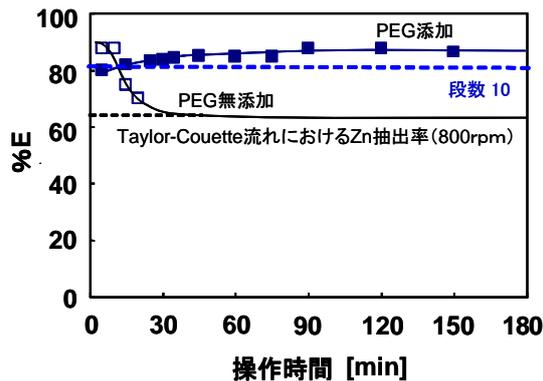


Fig. 5 エマルジョン状態におけるZn抽出率の PEG添加効果

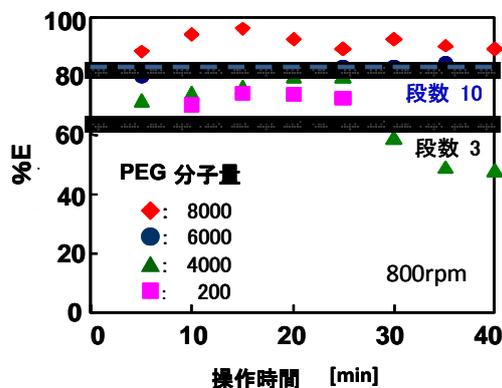


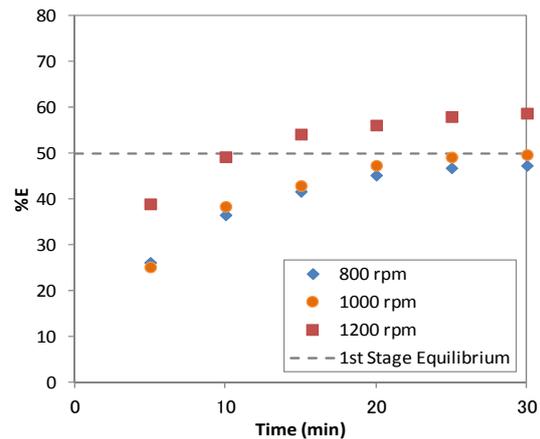
Fig.6 水相に分子量の異なるPEGを添加した場合のエマルジョン状態でのZn抽出率

ルジョン状態の高い物質輸送能を利用する。そこで、内筒を高回転してエマルジョンを形

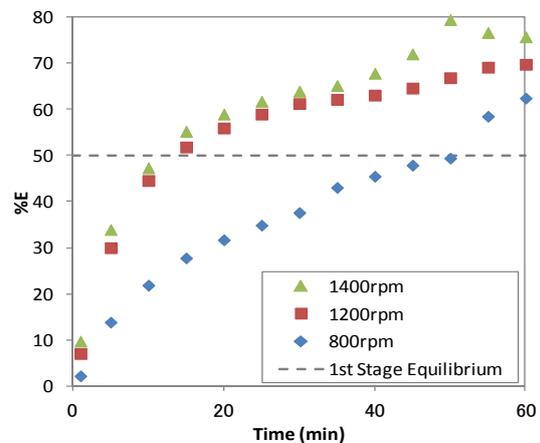
成した後、回転数を下げて運転したところ、10 理論段以上の高速抽出が達成できたが、この流動は不安定で、長期に連続抽出を行うには流動の安定性向上が不可欠である。エマルジョン状態を維持するために Polyethylene glycol (PEG)を油相分散剤として用いた。

水相に 1 mM の Zn 溶液、有機相に 10 mM D2EHPA-ドデカン溶液を用いた。更に水相には安定化剤として PEG 0.15 gL⁻¹ を加えた。内筒回転数を 1500rpm として油水エマルジョンを生成した後、回転数を 600–800rpm に低下させた。その時点から 0 min として水相と油相をサンプリングし、各相の Zn 濃度を求め抽出率の時間変化を調べた。

PEG を加えた系と加えない系について Zn 抽出率 E [%]の経時変化調べた (Fig.5)。PEG を添加しない場合、初期に高い抽出性能が観察されたがすぐに抽出率が低下した。装置内の流れもエマルジョン状態から Taylor-Couette 流に変化し、エマルジョン状態を維持できなかった。PEG を添加すると抽出率 90% 近くで、エマルジョン状態を長時間維持できた。Fig.6 には PEG の分子量を変化させた場



(a) 小型抽出装置のZn抽出特性



(b) 大型抽出装置のZn抽出特性

Fig. 7 抽出装置のスケールアップ効果

合の Zn 抽出率の時間変化を示す。エマルジョン形成後、内筒回転数を 800rpm にした場合、6000 以上の高分子量 PEG の添加により高い抽出性能を維持できた。適切な分子量の PEG を添加することによって油水エマルジョン状態は装置内に持続され、長期にわたり高い抽出性能を維持できた。

(3) 連続抽出プロセス

液々向流型遠心抽出器を用いて、抽出工程と逆抽出工程からなる遠心抽出プロセスによる連続抽出試験を行った。希土類元素や遷移金属類を用いて抽出分離試験を行った。Fig.7 には Zn 抽出のスケールアップ効果を示す。抽出器の高さを大きくする(スケールアップ)ことによって Zn 抽出率は大幅に増加し、抽出理論段の段数が大幅に増加できた。次に、抽出された Zn を含む油相を装置の下部に供給し、装置上部より水相(0.5M 硝酸水溶液)を流し、油水向流によって Zn を油相から水相に逆抽出した。その結果を Fig.8 に示す。その結果、Zn を高速に連続回収できることを明らかにできた。

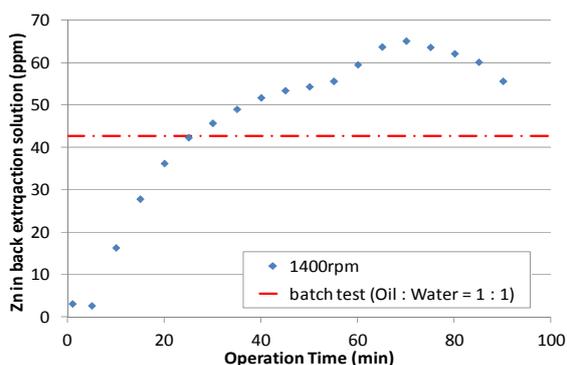


Fig.8 逆抽出操作によるZn連続回収

以上の結果から、本研究で提案している液々向流型遠心抽出装置が核種分離プロセスに十分に適用可能であることが明らかにできた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)

高橋秀治、木倉宏成、竹下健二、有富正憲、軸流を伴うテラーケッテ渦流れのUVP計測、日本機械学会論文集(B編) 査読有、76、2011、1006-1010

H.Takahashi, H.Kikura, K.Takeshita, M.Aritomi, Characteristics of Taylor-Couette vortex flow with counter flow, J. Japanese Society for Experimental Mechanics, 査読有, 11, 2011, 168-173

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 Science and Technology for Energy Applications, 査読無, p-53 (2011)

M.Nakase, R.Makabe, 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, 査読有, 6-10 (2011) (Best Presentation Award)

H.Takahashi, H.Kikura, K.Takeshita and M.Aritomi, Visualization of Dispersed Phase Flow in Centrifugal Extractor Using Taylor-Couette Vortex Flow, The 8th ASME-JSME Thermal Engineering Joint Conference (AJTEC2011), 査読有, Paper No.AJTEC2011- 44403 (2011)

竹下健二、Taylor-Couette 流を伴う液々向流型遠心抽出装置の開発、混相流学会誌, 査読有, 24(3), 267 - 274 (2010)

H. Takahashi, H. Kikura, K. Takeshita and M. Aritomi, Characteristics of Taylor Vortex on Counter Flow, 5th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (5th ISEM'10-Kyoto), 査読有, Paper No.149 (2010)

H. Takahashi, H. Kikura, K. Takeshita and M. Aritomi, Flow Characteristics of Taylor vortices in a new type liquid-liquid countercurrent centrifugal extractor, The 8th International Topical Meeting on Nuclear Thermal-Hydraulics, Operation and Safety (NUTHOS-8), 査読有, Paper No.N8P0304 (2010)

H. Takahashi, H. Kikura, K. Takeshita and M. Aritomi, Flow Field Measurement of Taylor-Couette Vortex Flow with Axial Flow using UVP, The 14th International Symposium on Flow Visualization (ISFV14), 査読有, ISFV14-8A-4 (2010)

〔学会発表〕(計9件)

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流動解析、日本原子力学会2012春の年会、福井大学、2012年3月21日

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年会、工学院大学、2012年3月17日

中瀬正彦、竹下健二、液々向流型遠心抽出器の流動場解析による油水分散性の評価（奨励賞）、日本原子力学会関東甲越支部若手発表会、(2011)、東京都市大学、2011年11月17日

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年秋の大会、ポスター、北九州国際会議場、2011年9月21日

高橋秀治、木倉宏成、竹下健二、有富正憲、遠心抽出装置内テイラーケット渦流れの可視化と超音波計測、日本実験力学学会2010年度年次講演会講演論文集、長崎、(2010)、長崎大学、2010年8月17日

高橋秀治、木倉宏成、竹下健二、有富正憲、遠心抽出装置内のテイラーケット渦流れの超音波流速分布計測、日本混相流学会年会講演会2010浜松講演論文集、浜松、(2010)、静岡大学、2010年7月19日

高橋秀治、木倉宏成、竹下健二、有富正憲、テイラーケット渦流れを利用した遠心抽出装置の開発（内部流動特性に関する基礎実験）、日本原子力学会関東・甲越支部第3回学生研究発表会（2010）、東京大学、2010年3月12日

K. Takeshita, Development of new countercurrent centrifugal extractor with Talor-Couette flow, 16th Symposium on Separation Science and Technology for Energy Applications, Gatlinburg, 2009年10月21日

K. Takeshita, Development of counter-current centrifugal extractor with Talor-Couette flow and its application to close-separation process, 6th International Conference on Stable Osotopes and Isotope Effects (Isotopes 2009)（基調講演）、2009年5月25日

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕ホームページ

<http://www.nr.titech.ac.jp/~takeshita/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹下 健二 (TAKESHITA KENJI)

東京工業大学・原子炉工学研究所・教授
研究者番号：80282870

(2) 研究分担者

木倉 宏成 (KIKURA HIROSHIGE)

東京工業大学・ソリューション研究機構・
准教授

研究者番号：00302985