

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 27 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289352

研究課題名(和文) 液々・固液系核種分離プロセスに適用可能なテーラー渦誘起型遠心抽出装置の開発

研究課題名(英文) Development of centrifugal extractor with Taylor vortices for liquid-liquid and liquid-solid nuclide separation systems

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：使用済み核燃料中の希土類・白金族元素といった有価金属の高効率抽出分離を目指してテーラー渦誘起型液々向流遠心抽出器の高度化研究を実施し以下の知見と結果を得た。本抽出器一台でミキサセトラ複数台分の性能発現を確認、多段化挙動に及ぼす諸因子(運転条件、溶液条件、回転内筒の濡れ性等)の影響を分散流動解析、抽出実験と抽出速度計測で解明、分離に及ぼす抽出速度の影響を解明し、抽出速度が遅く分散性が悪い系でも少量の試薬添加で多段化を達成、連続逆抽出の成立性を確認、得られた知見を総合し、テーパー状流動場で良好な分散流動と高い理論段形成を確認した。

研究成果の概要(英文)：To recover valuable metals such as Lanthanides and PGMs from HLW, a liquid-liquid countercurrent centrifugal extractor which can induce Taylor vortices has been developed. Following conclusions were obtained. Oil-water dispersion behavior has an important role for the extraction and separation behaviors with multiple theoretical stages. Both fast extraction kinetics and effective dispersion behavior are needed for the stable extraction operation with high theoretical stages. The improvement of chemical properties and extraction mechanism by the addition of small amount of chemical agents such as surfactant and synergist is effective for the increase of theoretical stages. Back extraction is attained easily by the proposed centrifugal extractor. Excellent oil-water dispersion formed in a tapered fluid region is useful for the increase of theoretical stages.

研究分野：原子力化学工学、環境化学工学

キーワード：抽出 連続抽出 向流操作 テーラー渦 油水分散 多段抽出 エマルジョン 界面活性

1. 研究開始当初の背景

再処理工程では、使用済核燃料から核分裂性物質である U や Pu が回収され、大部分の核分裂生成物を含む高レベル廃液 (HLW) はガラス固化され、地下 300m 以上の深地層に処分される。しかしながら、HLW をガラス固化するには、Cs、Sr など発熱性核種によるガラスへの HLW 投入量の制限、処分施設の大型化、長半減期核種の存在による減衰時間の長期化などの問題がある。もし HLW 中の長半減期核種を核種分離したのち、高速炉で核種変換ができれば、HLW の放射毒性を早期に低減化することができ、廃棄物処分の問題が大幅に軽減される (核種分離の例: Fig.5 参照)。例えば、HLW からマイナーアクチノイド (Am、Cm など) を 99.9% 除去できれば、HLW を含むガラス固化体の放射毒性が天然ウランレベルまで低下する時間が、数万年のオーダーから 300 年まで短縮できる。また、使用済核燃料の中には白金族元素や希土類元素などの有価金属が大量に含まれており、これらの有価金属を原子炉で積極的に生産し、それらを将来資源として活用することが最近検討されている。HLW から放射毒性の高い金属や有価金属を分離する「核種分離」には、高効率抽出剤の開発と同時に放射線防護、臨界安全、抽出剤の放射線分解低減化の観点から小型かつ高速分離に適した抽出装置の開発が求められている。

核種分離には一般に溶媒抽出法や抽出クロマトグラフィー法 (抽出剤を固体担体中含浸した固体抽出剤を用いたクロマト分離法) が検討されている。溶媒抽出法は、分離に適した抽出剤があり、安定した油水接触が達成できれば、目的金属を高選択的に分離できることから、ガス発生や沈殿生成など複雑な化学環境にある高レベル廃液の処理に適した分離技術である。しかし溶媒抽出法は液々接触であるために一般に物質輸送速度が遅く、ミキサ・セトラやパルスカラムなどの従来装置では装置の大型化や二次廃棄物発生量の増大は避けられない。それに対して抽出クロマトグラフィー法は単純なカラム操作で高度分離を行うことができる分離技術であるが、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、崩壊熱やガス・沈殿等の発生で性能は大幅に低下するなどの問題があり、HLW を直接分離対象とするのに相応しい方法とは言い難い。

HLW を対象とする高放射線場の分離プロセスでは、油水間の高効率接触によって油水の短い滞留時間で目的の分離を達成することができる低ホールドアップの小型装置が必要であり、ガス発生や沈殿発生などの問題にも対応可能でなければならない。しかしミキサ・セトラやパルスカラムなど現行装置にはそうした特徴は見当たらず、新規な抽出装置の開発が必要である。そこで本研究では核種分離に適した抽出装置として図 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。装置は二重円筒管で構成され、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) は装置下部から供給され、Taylor 渦及び回転内筒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並びに濃度勾配が形成され、1 台の抽出器で高効率抽出 (多数の理論段形成) が可能となる。ガス発生や沈殿など多少が発生しても分離操作に影響はない。

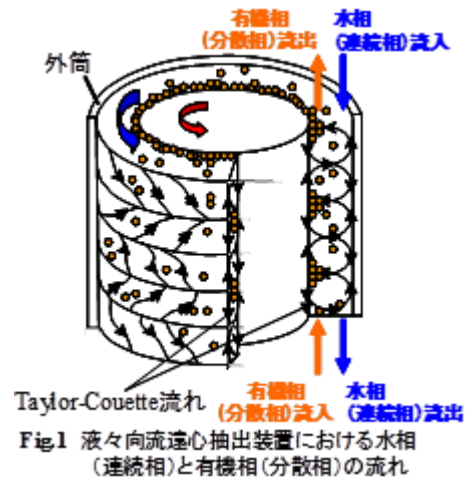


Fig1 液々向流遠心抽出装置における水相 (連続相) と有機相 (分散相) の流れ

2. 研究の目的

高レベル廃液 (HLW) からの長半減期核種や高発熱核種の分離による地下埋設における環境負荷低減や白金族元素や希土類元素の分離による有価物回収を行うには核種分離プロセスの構築が不可欠である。HLW からの溶媒抽出法が通常用いられるが、従来型の溶媒抽出法ではプロセスの大型化や二次廃棄物大量発生が避けられない。本研究では、核種分離用の小型かつ高効率抽出 (多数の理論段形成) が可能な装置として「テーラー・クエット流を用いた液々向流型遠心抽出装置」を開発する (図 1)。模擬 HLW から希土類元素抽出を対象に油水流動解析及び計測結果と抽出性能 (抽出理論段数) の関係を調べ、抽出性能を向上するための油水流動条件を明らかにする。更に、油相を微粒化に必要な内筒 (回転筒) と外筒 (静止筒) の構造及び材料物性を明らかにし、希土類元素間の相互分離の高度化 (高多段化) を達成する。

3. 研究の方法

3.1 油水分散挙動観察と流動場解析法

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、水相单相流解析、超音波計測による水相单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。

3.2 遠心抽出器の多段抽出試験

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)の影響を調べ、抽出速度が遅い系での多段化法も検討した。

3.3 遠心抽出器の多段分離試験

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。

3.4 形状の異なる遠心抽出器による抽出試験

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、水相单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を実施した。

4. 研究成果

4.1 抽出器内流動特性の解明

水相单相流解析の結果、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に一致した。

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 (図2)。

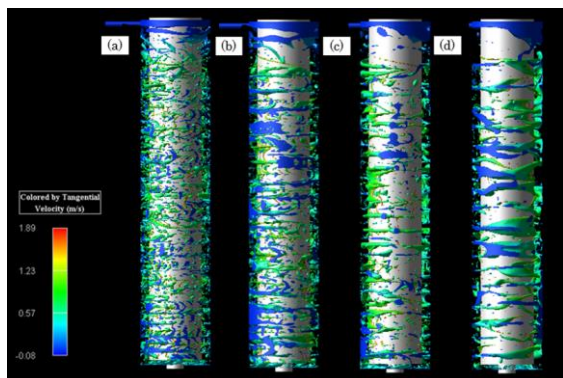


Fig.2 油水分散挙動に及ぼす界面張力の影響
(a) 5 mN/m, (b) 10 mN/m, (c) 15 mN/m, (d) 20 mN/m

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。

4.2 遠心抽出器の多段抽出特性

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った。試薬添加してより低回転数でエマルジョンを維持すると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 (図3)。

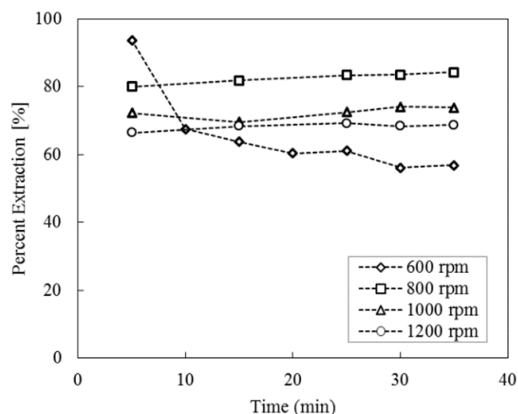


Fig.3 D2EHPA-Zn 系に PEG (6000) を有機相に添加した場合の抽出率に及ぼす回転数の影響

D2EHPA-Zn 系とは抽出メカニズムが異なる BOBCalixC6-Cs 系抽出速度が遅い系)では多段化が困難である。BOBCalixC6-Cs 系の抽出速度は D2EHPA-Zn 系の僅か 1/40 であり、抽出速度が速いことも多段抽出にとって重要である。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するものの界面積濃度の増加によって多段化が達成できた。

4.3 遠心抽出器の多段分離特性

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}) は異なる値をとる。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。

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攪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 (図 4)。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。

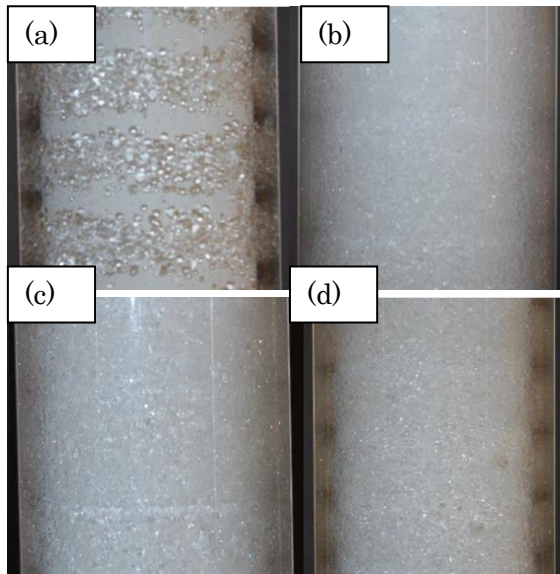


Fig. 4 TODGA-Ln 系での添加試薬が油水分散挙動に及ぼす影響 (1400 rpm), (a)TODGA, (b) TODGA + AOT, (c)TODGA + nonanoic acid, (e)TODGA + DOODA(C2)+AOT

4.4 形状の異なる抽出器による抽出高度化

異なるアスペクト比時の水相单相流解析では、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。

偏心形状では流体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た (図 5)。

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にして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。

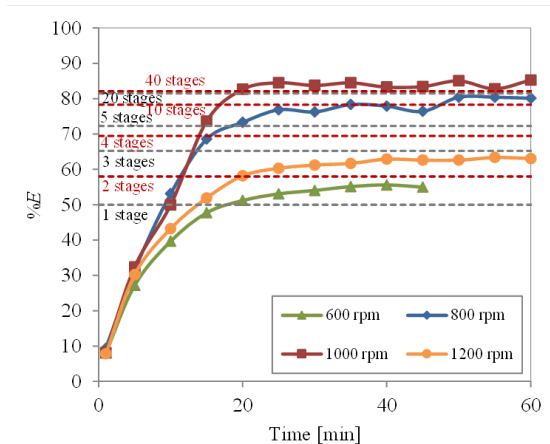


Fig.5 テーパー形状の流路での Zn-D2EHPA 系抽出性能に及ぼす回転数の影響, (外筒内径 50 mm, 下部内筒外形 40 mm, 回転内筒径 30 mm, 高さ 200 mm)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

① Masahiko Nakase, Hitoshi Rokkaku, Kenji Takeshita, High-performance extraction operation using emulsion flow protected by surfactants in a liquid-liquid countercurrent centrifugal extractor, Journal of Nuclear Science and Technology, 査読有, Vol.50, No.7, pp.723-730 (2013)

10.1080/00223131.2013.799399

② Masahiko Nakase, Hiroshi Kinuhata, Kenji Takeshita, Multi-staging for extraction of cesium from nitric acid by a single liquid-liquid countercurrent centrifugal extractor with Taylor vortices, Journal of Nuclear Science and Technology, 査読有, Vol.50, No.11, pp1089-1098 (2013)

10.1080/00223131.2013.835248

③ Masahiro Nakase and K.Takeshita, Relation between oil-water flow and extraction performance in liquid-liquid counter-current centrifugal extractors with Taylor vortices, Journal of Nuclear Science and Technology, 査読有, Vol.50, No.11, pp288-294 (2013)
10.1080/00223131.2013.772445

④ Masahiko Nakase, Yuji Sasaki, Kenji Takeshita, Synergistic extraction of lanthanides in a liquid-liquid countercurrent centrifugal extractor, Separation Science and Technology, 査読有, Vol.49, Issue16, pages 2478-2484 (2014)
10.1080/01496395.2014.937814

⑤ Masahiko Nakase, Mikiya Tanaka, Kenji Takeshita, Continuous mutual separation of lanthanides by a liquid-liquid countercurrent centrifugal extractor with Taylor vortices, Energy Procedia, 査読有, Vol 71, Pages 106-111 (2015)
10.1016/j.egypro.2014.11.860

[学会発表] (計 10 件)

①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, 日本混相流学会混相流シンポジウム 2013, B215, 2013 年 8 月 10 日, 信州大学

②中瀬正彦, 竹下健二, 佐々木祐二、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 年秋の大会、M15, 2013 年 9 月 3 日, 八戸工業大学

③ Masahiko Nakase, Kenji Takeshita, Continuous back extraction operation by a single liquid-liquid centrifugal extractor with Taylor vortices, GLOBAL 2013, paper No.7697, Salt Lake, 2013 年 10 月 2 日

④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、日本原子力学会第 9 回再処理・リサイクル部会セミナー (2013), 2013 年 6 月 3 日, 東京工業大学

⑤ M. Nakase, M. Tanaka, K. Takeshita, Continuous mutual separation of lanthanides based on the difference in extraction rates by a liquid-liquid centrifugal extractor with Taylor vortices, The 4th International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems (INES-4), B13-3 (2013), 2013 年 11 月 6 日, 東京工業大学

⑥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 年春

の年会,G23 (2014), 2014 年 3 月 27 日, 東京都市大学

⑦中瀬正彦, 松澤侑人, 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) 多成分抽出分離挙動、日本原子力学会 2014 年春の年会,G24 (2014), 2014 年 3 月 27 日, 東京都市大学

⑧松澤侑人, 竹下健二、テーラー渦誘起型液々向流抽出器における多成分連続分離、日本原子力学会 2014 年秋の大会,D29, 2014 年 9 月 9 日, 京都大学

⑨松澤侑人, 小菌俊介, 竹下健二、テーラー渦誘起型遠心抽出器を用いた D2EHPA による Y/Fe および Y/Ho の連続抽出分離、日本溶媒抽出学会 第 33 回溶媒抽出討論会 (2014), 2014 年 12 月 11 日, 神戸

⑩松澤侑人, 竹下健二、テーラー渦誘起型遠心抽出器を用いた Mo の分離プロセスの開発、日本原子力学会 2015 年春の年会 A32, 2015 年 3 月 22 日, 茨城大学

[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]

ホームページ等

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