

JAERI-M
9573

ステップ応答法による同位体分離用大型
イオン交換塔の液混合特性の測定

1981年7月

藤根 幸雄・斎藤恵一朗・岩本 多実・糸井 利明*

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）にて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

ステップ応答法による同位体分離用大型イオン交換塔の
液混合特性の測定

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

藤根 幸雄・齋藤恵一朗・岩本 多実⁺・糸井 利明^{*}

(1981年6月23日受理)

置換クロマトグラフィによる同位体分離を目的とするイオン交換塔をスケールアップする際に問題となる液の混合・分散特性を、平均200 μ mのイオン交換樹脂を充填した50cm ϕ のイオン交換塔に数種類の分散・集液器を取り付けて、NaCl水溶液によるステップ応答法により測定した。その結果、樹脂層上部液溜り部が小さく、かつ、多孔板型の集液器を使用した場合に最も液混合が小さいことが明らかとなった。また、十分なりチウム同位体分離性能が確認されている。2cm ϕ のクロマトカラムよりも良好な混合・分散性を示すステップ応答曲線が50cm ϕ 塔で得られたことにより、2cm ϕ の分離性能を低下させることなく処理量の大巾な増大が可能であることが明らかとなった。

+ 実用燃料試験室

* 三菱化成工業㈱

Measurement of Liquid Mixing Characteristics in Large-sized
Ion Exchange Column for Isotope Separation by Stepwise
Response Method

Sachio FUJINE, Keiichiro SAITO, Kazumi IWAMOTO⁺ and Toshiaki ITOI^{*}

Division of Nuclear Fuel Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received June 23, 1981)

Liquid mixing in a large-sized ion exchange column for isotope separation was measured by the step-wise response method, using NaCl solution as tracer. A 50 cm^φ column was packed with an ion exchange resin of 200 μm in mean diameter. Experiments were carried out for several types of distributor and collector, which were attached to each end of the column. The smallest mixing was observed for the perforated plate type of the collector, coupled with a minimum stagnant volume above the ion exchange resin bed.

The 50 cm^φ column exhibited the better characteristics of liquid mixing than the 2 cm^φ column for which the good performance of lithium isotope separation had already been confirmed. These results indicate that a large increment of throughput is attainable by the scale-up of column diameter with the same performance of isotope separation as for the 2 cm^φ column.

Keywords; Ion Exchange, Mixing, Packed Tower, Isotope Separation,
Ion Exchange Resin, Displacement Chromatography, Lithium

+) Division of Reactor Fuel Examination

*) Mitsubishi Chemical Industries Limited

目 次

1. はじめに	1
2. 充填塔の液混合に関する理論	2
2.1 F線図	2
2.2 拡散理論	3
3. 実験装置	6
3.1 イオン交換塔	6
3.2 分散器構造	6
3.3 集液器構造	7
3.4 イオン交換樹脂	8
4. 実験方法	13
5. 実験結果	16
5.1 実験条件	16
5.2 F線図	16
5.3 半径方向分布	16
6. 考 察	26
6.1 拡散係数	26
6.2 小型イオン交換塔との比較	27
6.3 完全混合モデル	27
7. ま と め	34
謝 辞	34
参考文献	34

Contents

1. Introduction	1
2. Theory of liquid mixing in packed column	2
2.1 F-diagram	2
2.2 Diffusion theory	3
3. Ion exchange column	6
3.1 Column	6
3.2 Distributor	6
3.3 Collector	7
3.4 Ion exchange resin	8
4. Experimental method	13
5. Results	16
5.1 Experimental conditions	16
5.2 F-diagrams	16
5.3 Radial profiles	16
6. Discussion	26
6.1 Effective diffusion coefficient	26
6.2 Comparison with small-sized column	27
6.3 Complete mixing model	27
7. Conclusion	34
Acknowledgement	34
References	34

1. はじめに

当研究室は、塔径2 cmのイオン交換塔を使用して、リチウム同位体分離実験を行っている¹⁾。

同位体分離係数は1に非常に近いため、所要の同位体濃縮度を達成するためには、数塔のイオン交換塔を「サーキット」状に組み合わせ、長時間継続して置換クロマトグラフィを行う必要がある。1つのサーキットを同位体分離モジュールと呼ぶ。工業規模の同位体分離を行う場合は、製品の需要に見合うだけプラントの処理量を大きくすることが要請される。処理量を大きくするには、分離プラントを構成するモジュール数を増やす方法と1モジュールあたりの処理量を増加する方法がある。吸着帯移動速度、イオン交換樹脂の交換容量、温度等の運転、操作条件の最適化を行い、1モジュールあたりの処理量を増加することも重要ではあるが、これらによる処理量の増加には限界がある。従って、イオン交換塔の直径を大きくすることによって処理量を増す。このことによって、経済性のスケールメリットも期待できる。しかしながら分離プラントを構成するモジュールの数および1モジュールあたりの処理量すなわちイオン交換塔の直径をどの程度にするかということは対象とする同位体の需要量並びに分離プラントの建設、運転、保守等の総合的な検討を経た後、最終的に決定されるべきであろう。ところで、同位体生産品として量大級の需要があるウラン同位体の場合、イオン交換塔の直径は3 mφ以上であると²⁾言われている。

イオン交換塔の塔径拡大すなわちスケールアップが理想的に行われた場合、処理量はイオン交換塔の直径の2乗に比例して大きくなる。しかし、塔径を拡大するにつれて、吸着帯界面の流体力学的乱れが拡大され、液混合による分離作業量の損失が増加することが考えられる。この分離作業量の損失は、見掛けのHETP（理論段相当高さ）が大きくなることと等価であり、所要吸着帯長さの増大すなわち所要イオン交換樹脂量の増加を招く。大型イオン交換塔の設計には、このような、分離作業量の損失を最小にする配慮が必要となる。

イオン交換樹脂の固定床を利用して置換クロマトグラフィを行う場合の液混合は、液分散構造、樹脂層上部液溜り、樹脂層内および集液構造等、各部分で発生するものの総合された結果である。充填されるイオン交換樹脂は、粒径200 μmφのかなり均一な樹脂であるため、樹脂充填層自体は、均質な充填構造を持つものと考えられるが、塔上下端に取りつけられる液分散・集液器構造が樹脂層内の流れに大きく影響するものと考えられる。そこで、50 cmφの実験用イオン交換塔に、実規模のイオン交換塔にも採用され得る分散・集液構造を取り付けて塔全体の混合・分散性について検討・評価を行った。

2. 充填塔の液混合に関する理論³⁾

2.1 F線図

タンクのような容器の中を定常状態で流体が流れているとき、普通、完全混合あるいは栓流の仮定が置かれる。しかし、実際は、この仮定を満足せず、実際と仮定の差を明確にし計算できるようにすることが重要である。

いま、流体が占める容器内の体積を V 、体積流量を v で一定とする。ステップ応答を想定し、流出液中の注目成分の分率を $F(\theta)$ とする。 θ は時間を表わす。 $F(\theta)$ と $v\theta/V$ の曲線を F線図という。F線図は、以下に説明するように容器を通過する流体のいろいろな部分の滞留時間、つまり滞留時間分布を示す。容器中に θ 時間存在することを年令 θ を持つという。 θ と $\theta + d\theta$ の間の年令を持つ系内の物質の分率は $I(\theta)d\theta$ で表わされる。 θ と $\theta + d\theta$ の間の年令を持つ系外へ流出する物質の分率は、 $E(\theta)d\theta$ で表わす。ここに I を内部年令分布関数、 E を出口年令分布関数という。

ステップ応答を考え、物質収支をとると、 θ 後

$$\begin{aligned} \text{系へはいった量は} & \quad v\theta \\ \text{系内の滞留量は} & \quad V \int_0^\theta I(\theta') d\theta' \end{aligned}$$

また、 $\theta' = 0$ から θ'' 経過した後の注目成分の流出速度が

$$v \int_0^{\theta''} E(\theta') d\theta'$$

であることから

$$\text{系外へ流出した量は、} \quad v \int_{\theta''=0}^{\theta} \int_{\theta'=0}^{\theta''} E(\theta') d\theta' d\theta''$$

である。質量保存則より

$$\frac{v\theta}{V} = \int_0^\theta I(\theta') d\theta' + \frac{v}{V} \int_{\theta''=0}^{\theta} \int_{\theta'=0}^{\theta''} E(\theta') d\theta' d\theta'' \quad (1)$$

時間 θ における流出液中の注目成分の分率 $F(\theta)$ は、

$$F(\theta) = \int_0^\theta E(\theta') d\theta' \quad (2)$$

(1)式を θ について微分すると

$$1 - \int_0^\theta E(\theta') d\theta = \frac{V}{v} I(\theta)$$

となるから

$$1 - F(\theta) = \frac{V}{v} I(\theta) \quad (3)$$

I については

$$\int_0^\infty I(\theta) d\theta = 1$$

が成り立つから

$$\int_0^{\infty} I(\theta) d\theta = \frac{v}{V} \int_0^{\infty} \left\{ 1 - F(\theta) \right\} d\theta = 1 \quad (4)$$

(4)式は、F線図と $F(\theta)=1$ で囲まれた面積は1に等しいことを示している。(3)式は $F(\theta)$ と内部年令分布関数 $I(\theta)$ との関係を与える式である。

Fig. 1 は、F線図の代表例を示している。Fig. 1 (a)は、栓流である。これはニュートン流体では現実には起こり得なく、常に粘性と分子拡散および渦拡散のために、いくらかの軸方向混合がある。Fig. 1 (b)は、軸方向混合による栓流からのずれを表わしている。Fig. 1 (c)は完全混合を表わす。曲線は

$$F(\theta) = 1 - e^{-\frac{v\theta}{V}}$$

で表わされ、初期の傾きは1であり、 $v\theta/V = 1$ で

$$F(\theta) = 1 - \frac{1}{e}$$

になる。Fig. 1 (d)は、かなりの流体が、滞留部の渦につかまる場合の曲線である。

イオン交換塔全体の液混合特性は、上記のいずれの要素をも含んでいる。すなわち、液分散・集液器内の栓流および渦拡散的要素、樹脂層上部液溜り部の滞留部および完全混合的要素、樹脂層内の栓流および粘性効果による軸方向混合の要素等である。しかし、ここでは、これらの要素を個々には取り扱わずに塔全体を統一して観察する場合について考察する。

2.2 拡散理論

充填塔内を流れる流体の軸方向流速は、ステップ応答実験を考えた場合、境界面に対して不規則にゆらいでいる。充填物が全く random に配列されているならば、流体の各要素は、等しい平均流速で、等しい大きさと同程度のゆらぎを受けて流れるものと考えられる。これには、random walk 理論が適用でき、拡散として扱い得る。すなわち、

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = D_e \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5)$$

が成り立つ。ここに、 D_e は、実験的に決められるべき拡散係数である。これは、流体の粘性係数、密度、流速および充填物の大きさ、形状等に影響される係数である。ここでは、これら充填物の特性値のみではなく分散・集液構造等のイオン交換塔の形状にも影響される係数と見なして、塔全体を拡散理論で取り扱い得ると仮定する。

Fig. 2 のように長さ L の塔に、軸方向平均流速 u (容塔速度を空隙率で除した値) で流体が流れており、 $\theta = 0$ でステップ的变化が発生したとする。栓流で流れるときは、この境界面は、 u で移動する。この境界面を $x = 0$ とすると、時間 θ のときは、塔入口は $-u\theta$ 、出口は $L - u\theta$ となる。ステップ応答の境界条件

$$\begin{aligned} \theta = 0, \quad x > 0 & \quad C = 0 \\ \theta = 0, \quad x < 0 & \quad C = 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \theta > 0, \quad x = \infty & \quad C = 0 \\ \theta > 0, \quad x = -\infty & \quad C = 1 \end{aligned}$$

を、 L/u よりずっと小さい時間で入口濃度が変化するあるいは、 $4De/Lu \ll 1$ のとき、すなわち混合があまり激しくなくまた、 L が十分長いとして(5)式を解くその解は、

$$C = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{De\theta}} \right) \right\}$$

で与えられる。ここで、

$$\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{De\theta}} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int e^{-y^2} dy$$

を表わす。よって、 $F(\theta)$ を使くと

$$2F(\theta) = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{L - u\theta}{2\sqrt{De\theta}} \right)$$

また、 V は塔の空隙体積であり

$$u = \frac{v}{\varepsilon \pi r^2}$$

$$\frac{\varepsilon \pi r^2 u}{\varepsilon \pi r^2 L} = \frac{v}{V}$$

であるから、

$$\frac{v}{V} = \frac{u}{L}$$

の関係があり、

$$2F(\theta) = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{1 - \frac{v\theta}{V}}{2\sqrt{\frac{v\theta}{V} \cdot \frac{De}{Lu}}} \right) \quad (6)$$

となる。この式から、 F 線図は、 De/Lu の値で決まることがわかる。液混合が拡散方程式(5)式に従うならば、 De の値は $\frac{v\theta}{V} = 1$ のときの F 線図の傾きから決められる。(6)式を微分して $\frac{v\theta}{V} = 1$ とおけば

$$\frac{dF}{d\left(\frac{v\theta}{V}\right)} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Lu}{\pi De}} \quad (7)$$

を得る。これから De が求まり、(6)式から F 線図が計算でき、実験データと比較される。 De は与えられた u に対して求まるものであり L には無関係である。

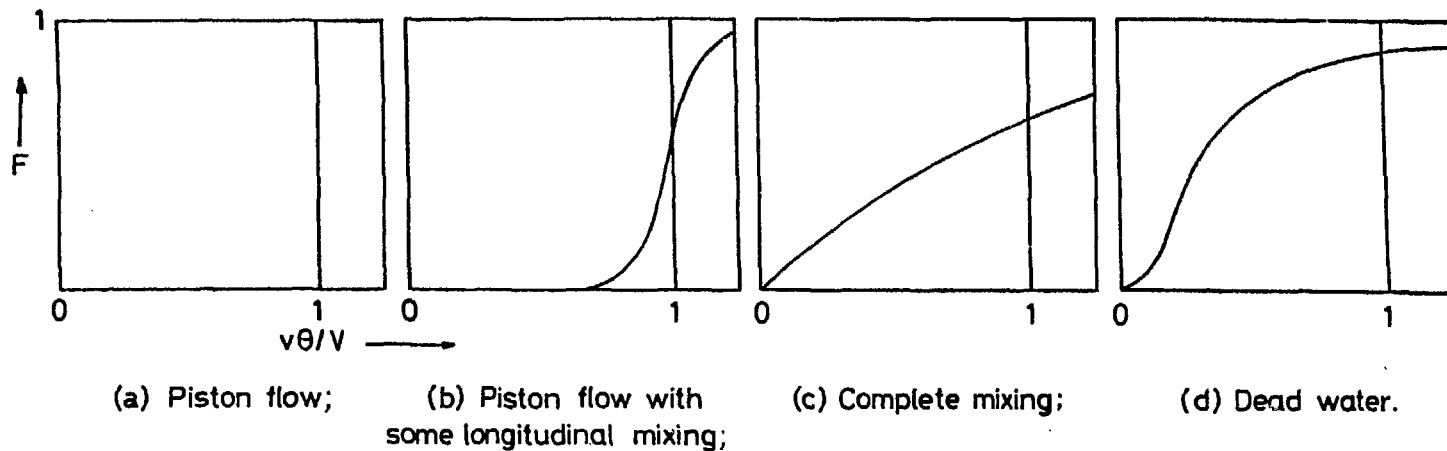


Fig. 1 F-diagrams

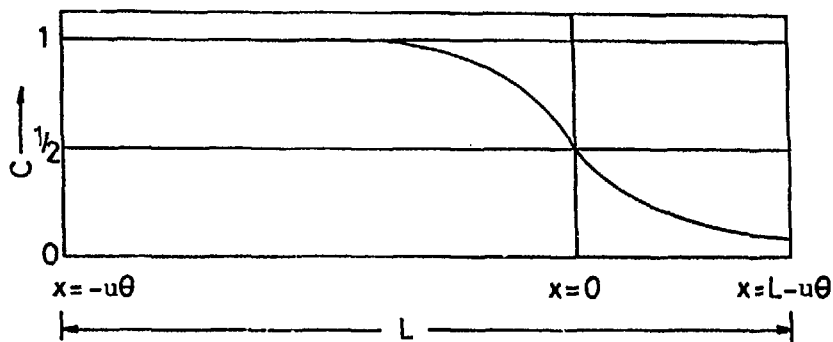


Fig. 2 Mixing in packed bed

3. 実験装置

イオン交換塔のスケールアップ研究の最小規模を塔径 50 cm ϕ と考えて 50 cm ϕ \times 1 m 高さのイオン交換塔を使って実験を行った。

3.1 イオン交換塔

イオン交換塔の構造は、Fig.3 のように上部に液分散、下部に集液器を有し、内径 2.1 cm ϕ のチタン配管に接続されている。塔本体は、4 mm t のチタン製である。上部には、樹脂層表面における液分散状態を観察できるようにアクリル製覗窓をとりつけ、下部は、サンプリング用ノズル、温度測定用ノズル等がとりつけてある。これら測定用付属品をとりつけることによつて塔内に乱れを持ち込むことになることも予想されるため、とりつけには十分注意を配った。塔は、5 kg/cm² の圧力に耐えるように設計されている。胴板の厚み計算は下式によつた。

$$t = \frac{PD_i}{200 \sigma_a \eta - 1.2 P} = 2.2 \text{ mm}$$

ここに、P	: 設計圧力	5 kg/cm ²
D _i	: 腐れ後の円筒胴の内径	502 mm
σ_a	: 材料の許容引張応力	8.2 kg/mm ²
η	: 長手継手の溶接効率	0.7

これに、腐れ代 1 mm を加えた。

3.2 分散器構造

原液に含まれる有用成分あるいは不用成分の分離・回収に使用される一般的なイオン交換塔の場合には、被処理液組成は一定であるため樹脂層上部の空間での液混合は全く問題にならない。しかし、このような場合にも、塔径が大きい場合や通水速度が大きい場合、分散構造が適当でないと局部的に流速が大きくなって樹脂層表面で樹脂の舞い上りや、表面の凹凸が発生し問題を生じることから、吹き出し方向は、直接樹脂表面に当たらないようになっている。

置換クロマトグラフィに使用されるイオン交換塔の場合には、液組成は時間的に変化するため、樹脂層上部に液溜りがあると、液混合が起これ分離性能が低下する。この場合の分散構造に要求される条件として下記の項目があげられる。

- (1) 樹脂層表面の樹脂粒の流動がないこと。
- (2) 1本の給液管から導入された給液を多点に分割する際に時間遅れが少ないこと。
- (3) 分散構造物内に液溜りがないようにするとともに、内容積を小さくして液が迅速に置換されるようにすること。

このような特性を有し、しかも、実規模のイオン交換塔にも採用され得るように、製作が容易

な構造のものとして枝管方式を採用した。

枝管方式の分散器としてPD-H88 (Fig.4)とPD-H8 (Fig.5)の2種類について実験した。分散器PD-H88は、内径13mmφ、外径18mmφ (15A)の塩化ビニール製パイプに20mmピッチで2mmφの孔をあけた枝管を中央のヘッダーにとりつけたものである。イオン交換樹脂層表面が孔からの噴出流によって乱されるのを防ぐために孔は上方へ向けてある。孔の数は全部で88であり、枝管は1本1本300メッシュのポリプロピレン製戸布で被われている。孔の数の大きさは実験条件の流量範囲の最大値 $1\text{m}^3/\text{hr}$ のときに噴出流速が $1\text{m}/\text{sec}$ となるように決めてある。この程度の噴出流速にしたときに、各孔の圧力抵抗によって液の分散性が良くなるものと考えられる。実際は、戸布によってさらに分散性が増すと予想される。最大流速 $1\text{m}^3/\text{hr}$ のときの、イオン交換塔内空塔速度は $5\text{m}/\text{hr}$ である。隣り合う枝管の間には、分散区分をはっきりさせるために仕切板がとりつけてある。

分散器PD-H8は、中央ヘッダーより八方に、内径9mmφ、外径13mmφの塩化ビニール製パイプを出し、塔壁面と中心の中間位置に2mmφのキリ孔をあけ、端は閉じた。孔は、噴出流によりイオン交換樹脂表面が乱れないように上向きにした。孔径と孔数は、空塔速度 $1\text{m}/\text{hr}$ で噴出流速が約 $2\text{m}/\text{sec}$ になるように決められている。戸布は、とりつけてない。

3.3 集液器構造

一般的なイオン交換塔の場合でも、集液器構造は樹脂充填層内での液流速を均一にするために重要な役割を担っており用途、目的により様々な構造のものがある。一般的なイオン交換塔の場合においても、置換クロマトグラフィのイオン交換塔の場合においても同様に適用されるべき集液器設計の条件として、下記の項目がある。

- (1) 塔の水平単位断面面積当りの集液速度を均一にし、充填層内における流速分布を形成しないようにすること。
- (2) 集液点はできるだけ多数とし、集液点間に形成され易い液の流通の悪い「デッドゾーン」をつくらないようにすること。
- (3) 充填層から流出する液を集める際に、集液器内で時間遅れが生じないようにし、且つ、集合部の内容積を極力小さくして、そこでの液混合を防ぐこと。

実験に使用した集液器は、枝管方式と多孔板方式の2種類である。枝管方式 (PC-H88) を Fig.6 に、多孔板方式 (FC-P6) を Fig.7 に示す。

PC-H88は、分散器PD-H88と全く同様の構造の集液器である。集液室は作らずにイオン交換樹脂層内で直接集液する。枝管の下部のデッドゾーンをできるだけ小さくするために、集液孔は下方に向けてある。液は枝管を一度通りすぎてから300メッシュの戸布を経て、上方に集められることになる。枝管の下の容積は、できるかぎり小さくすることがよいため、スベーサを入れた。孔は、真下より 45° の角度で斜めになっており、20mmのピッチで交互に88ヶあけてある。隣り合った枝管の間には、仕切板はとりつけていない。

FC-P6は、3mmφの孔を6mmピッチで正方形配列した金属製多孔板上に300メッシュの戸布をはり、多孔板の下方は、円錐形の漏斗で集液するものである。漏斗の内容積はできるだ

け小さくするために、中心部で0.3cmの高さとした。多孔板の場合は、枝管方式と比較してデッドゾーンが小さくなると考えられる。

3.4 イオン交換樹脂

使用したイオン交換樹脂は、スルホン基を有する架橋度16%の強酸性陽イオン交換樹脂 (Diaion SK116(200))である。粒径分布は、Fig.8に示すとおりであり、算術平均径は180 μm 、均一係数は、1.37(残留分累計が40%に相当する径/有効径)、有効径は136 μm (残留分累計が90%に相当する径)である。

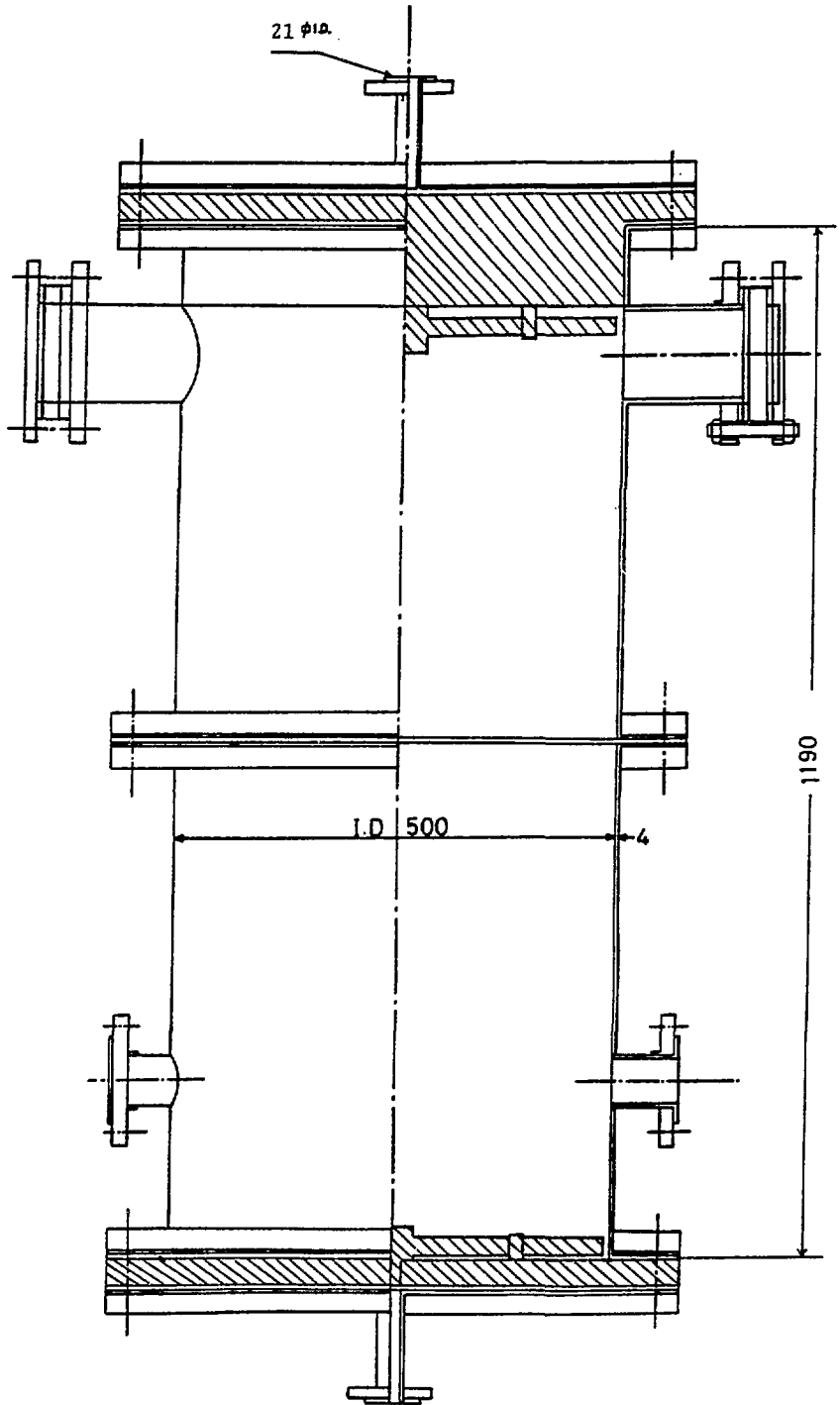


Fig. 3 50 cm ϕ Ion Exchange Column

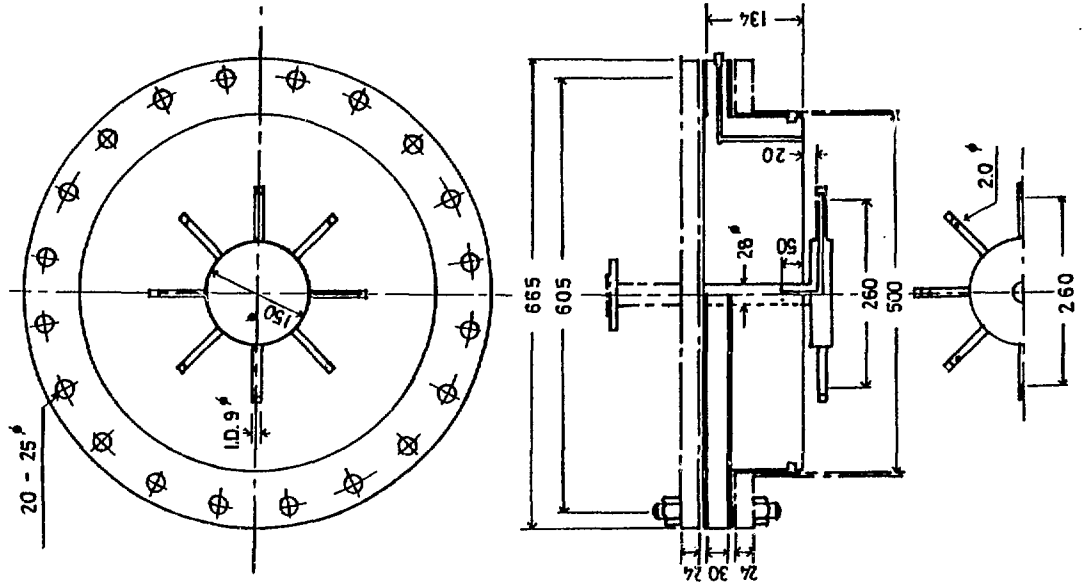


Fig. 5 Distributor (Type : PD-H8)

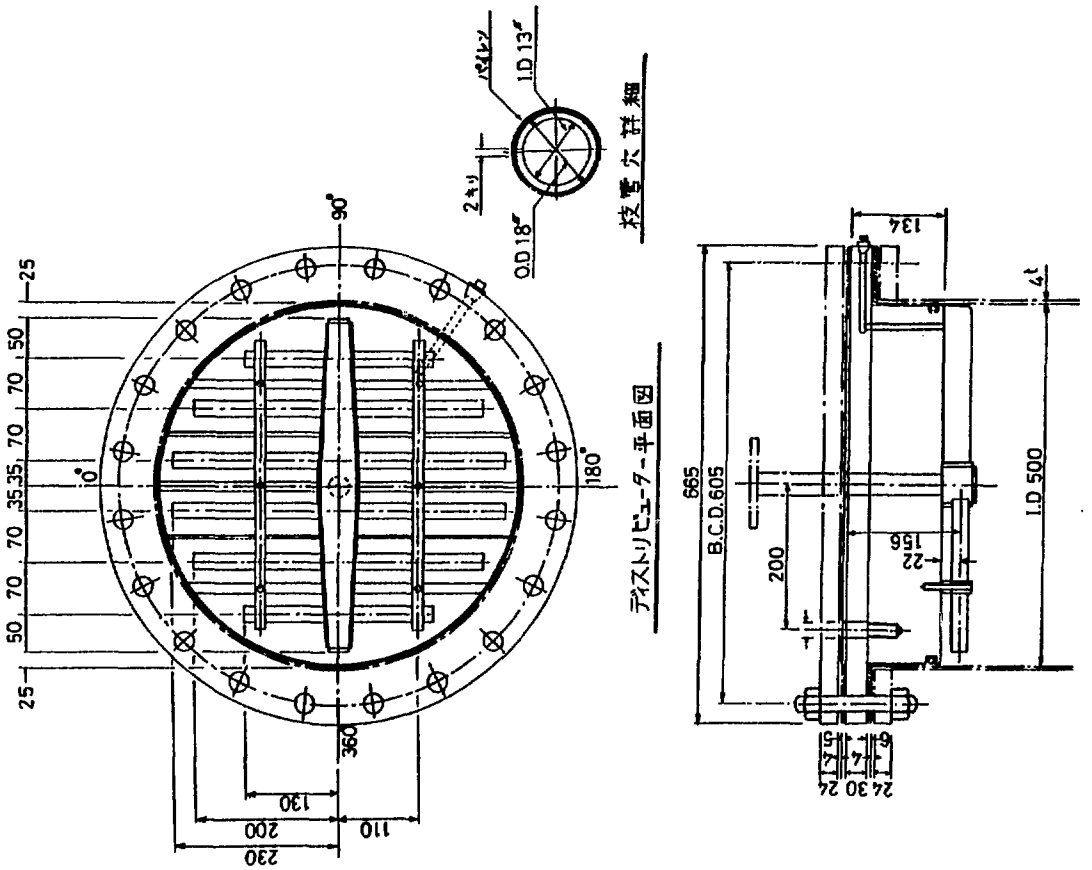


Fig. 4 Distributor (Type : PD-H88)

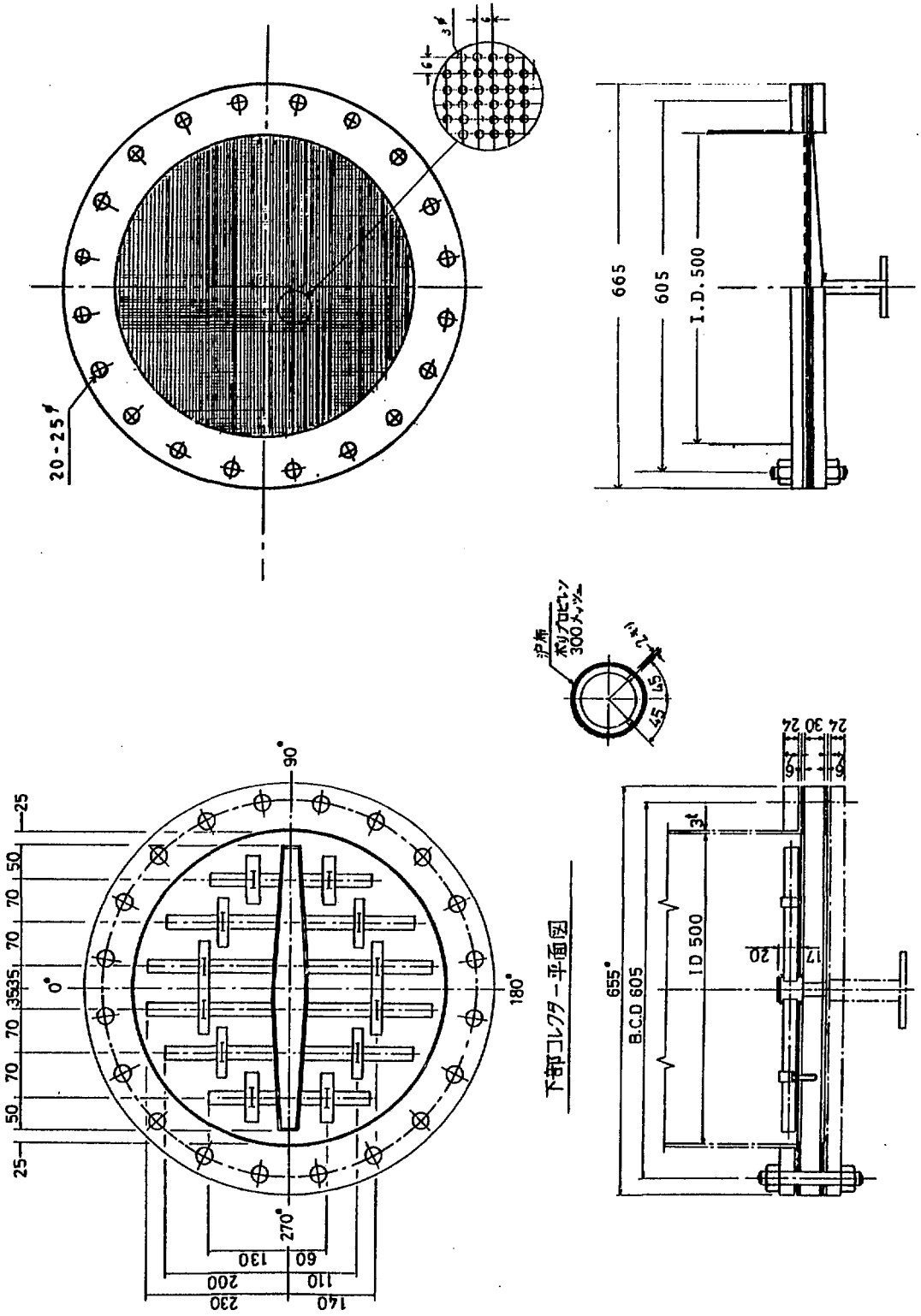


Fig. 6 Collector (Type : FC-H88)

Fig. 7 Collector (Type : FC-P6)

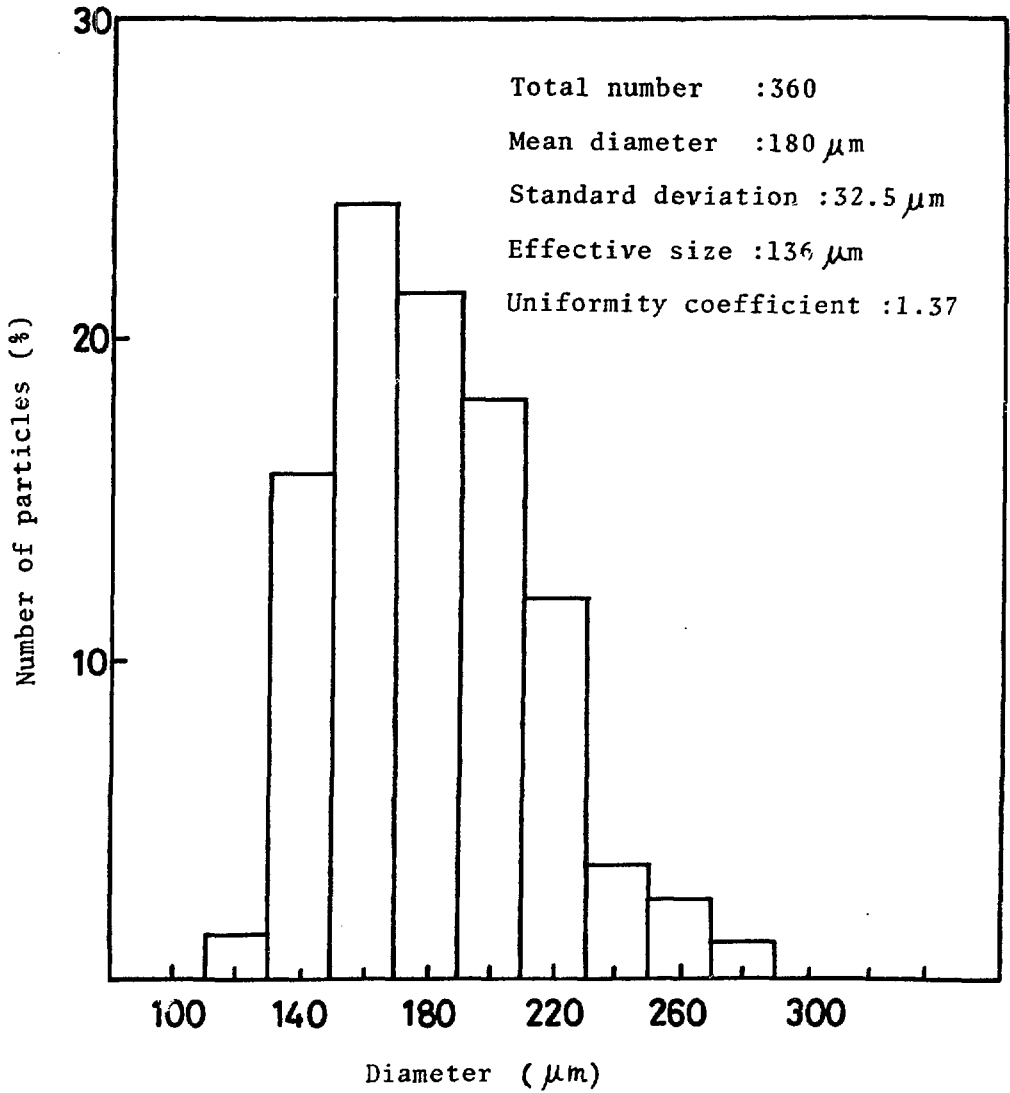


Fig. 8 Particle Diameter Distribution of Diaion SK116(200)

4. 実験方法

イオン交換塔にそれぞれの分散器、集液器をとりつけ、Na型にしたイオン交換樹脂を充填する。Fig.9に示す実験フローシートのTANK-1に純水、TANK-2に0.05M-NaCl水溶液を満しておく。最初、TANK-1の純水をイオン交換塔に流しておき、瞬間的にTANK-2のNaCl水溶液に切換える。供給ポンプは、チタン製のキャンドモーター型渦巻ポンプであり、下流にとりつけた自動流量調節弁（検出器は電磁流量計）によって定量供給ができるようになっている。液は、配管内を流れてイオン交換塔上部に到達し、分散器、樹脂層上部液溜り、樹脂層、集液器を経て塔外へ流れ去る。塔の入口と出口および樹脂層内の塔底より20cm高さのところから、Fig.10のように半径方向に配置したサンプリングノズルより溶液を取り出し、連続的に電気伝導度を測定した。Fig.9には、もう一台のポンプがあるが、これは、イオン交換塔の下部配管に連結されており、逆流によって樹脂層を流動化させ、樹脂の均一充填をすることができるようになっている。

Fig.11は、実験に使用した電気伝導度計の濃度と電気伝導度の関係を示した。使用したNaCl濃度0.05M以下で、ほぼ傾き1の直線関係があることがわかる。従って、以後は電気伝導度の比が濃度の比に等しいと見なす。

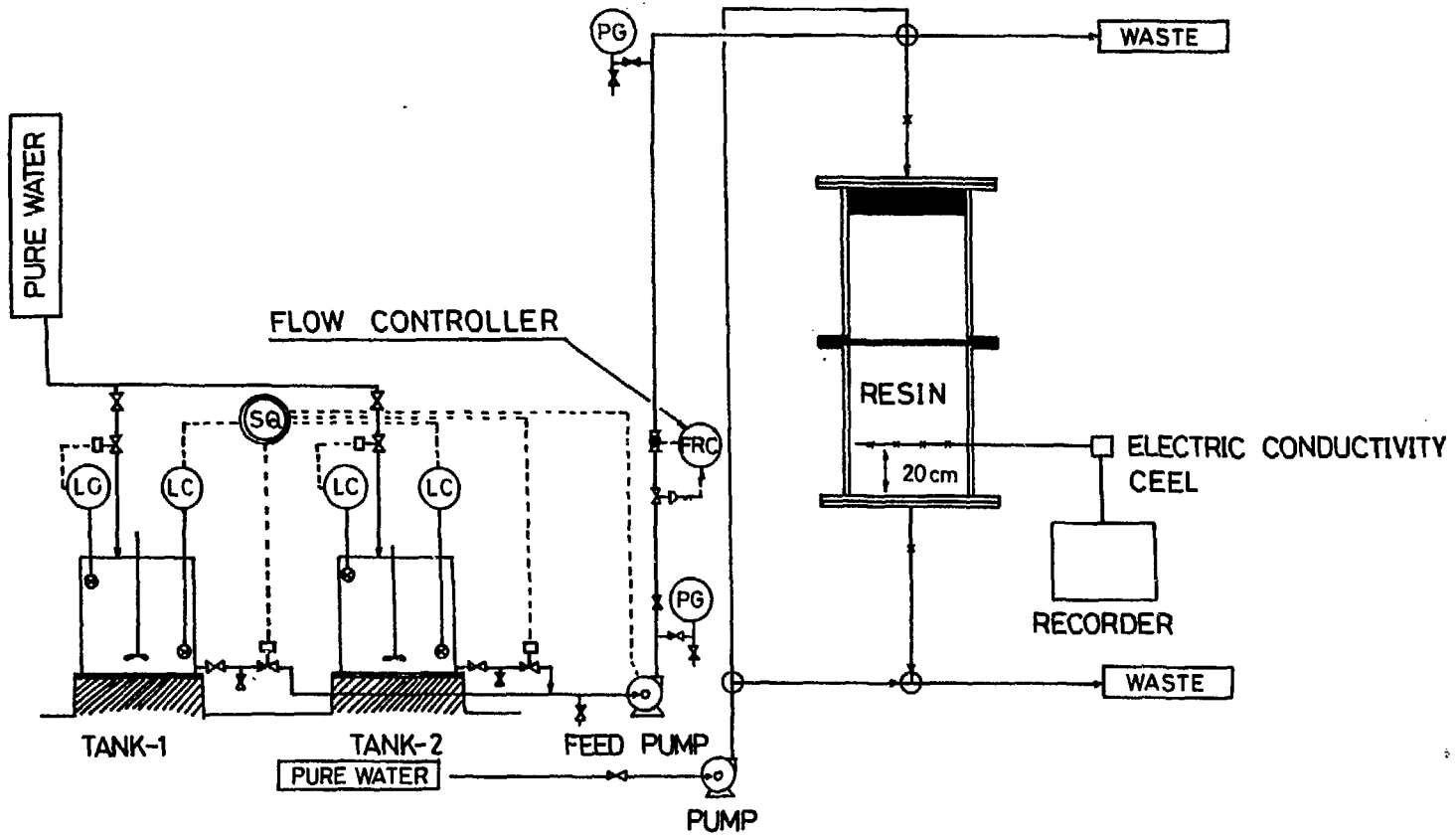


Fig. 9 Experimental Equipment for Scale-up Study of Ion Exchange Column

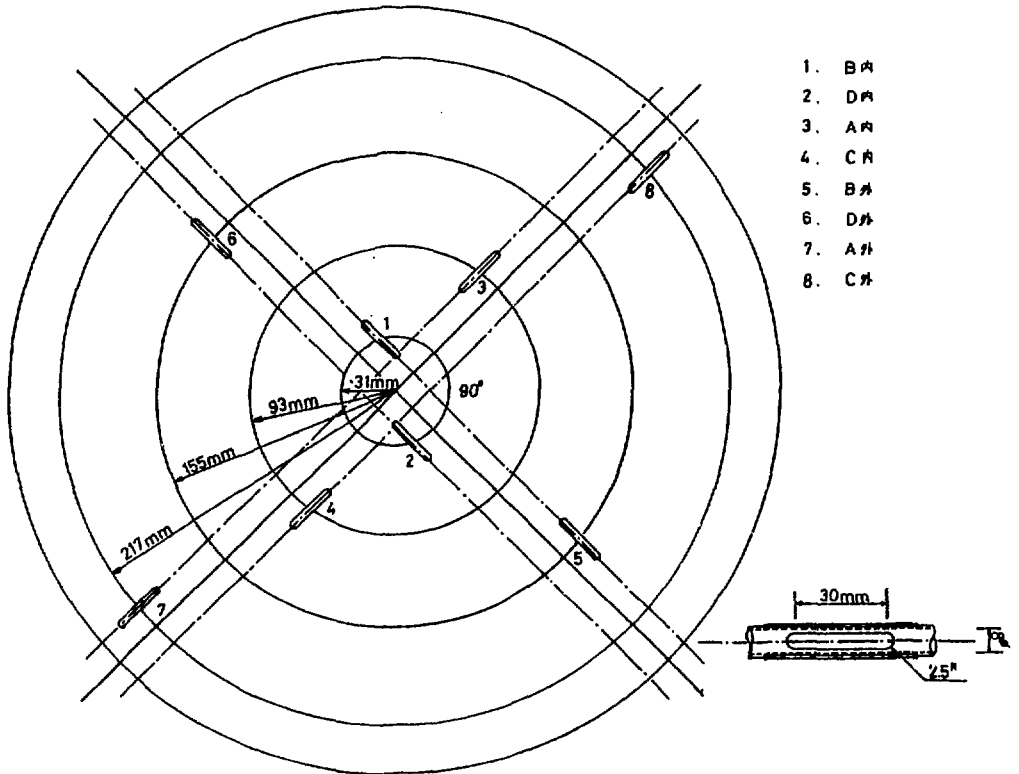


Fig.10 Radial Point of Sampling Nozzle in Column

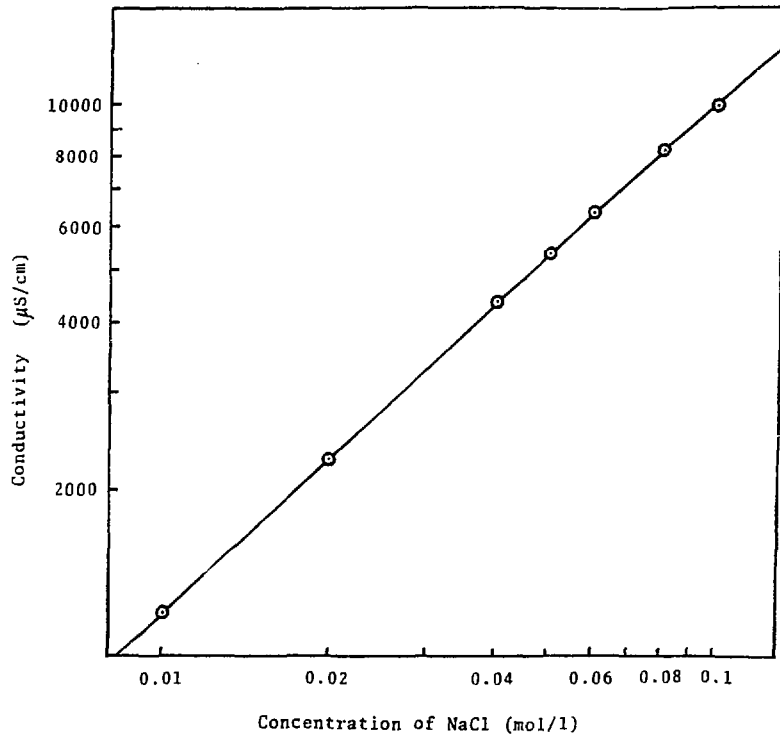


Fig.11 Relation between Conductivity and Concentration of NaCl

5. 実験結果

5.1 実験条件

分散器構造，集液器構造，樹脂層上部液溜り部の高さ，空塔流速等の異なる7つのケースについてステップ応答実験を行った。Table 1 に実験条件を示す。

5.2 F 線 図

イオン交換塔出口溶液について測定されたF線図をFig.12.1~7に示す。縦軸はF値すなわち濃度分率 (C/C_0) を表わし，横軸は無次元時間 ($\frac{v_0}{V}$) を示す。

流体が占める容器内体積Vは，イオン交換塔内空隙容積と配管容積から成っている。塔内容積は樹脂層上部液溜りと樹脂充填層および集液部内空隙から成る。各部の容積は，Table 2 のようである。容積のうち93%以上がイオン交換塔内であり，他が配管内にある。タンク出口の切換バルブからコラム入口までは，内径2.1 cmφで16mの長さの配管であるが，配管部における混合は，他の部分の混合に比較して小さいことが確認されている。

得られたF線図には，各実験条件によって大きな差が見られ，樹脂層上部液溜り部が小さく，多孔板型の集液器FC-P6を使用した場合に最も栓流的性質を示し，塔内の液混合が小さくなることがわかる。また，液混合の大きいF線図は，Fig.1 (c), (d)の完全混合および滞留部の存在を示す曲線に似て飽和値への漸近がおそくなる形をしており，一方，液混合の小さいF線図は，Fig.1 (b)の栓流と軸方向混合が合成された純粋に充填層の場合の形に近づく。

5.3 半径方向分布

イオン交換塔の塔底より20cmの高さのところから半径方向に配置したサンプリングノズルより取り出した溶液の濃度変化についてFig.13.1~7に示す。図は横軸に半径方向の位置をとり，縦軸に無次元時間 ($\frac{v_0}{V}$)，パラメータとしてF値をとった。ステップ応答であるから，F値が大きくなるにつれて時間が大きくなって行く。縦軸は全図とも同じスケールで示してあるため，曲線が広がっている場合の方が，集まっている場合より液混合が大きいことを表わしている。ただし，この図で観察される液混合は，サンプリング位置より上流で発生したものである。すなわち，分散器および樹脂層上部液溜りの効果である。また，F値一定の曲線は，半径方向で分布をもっていることがわかる。あまり明確ではないが，一般に壁面に近い方が時間遅れが大きいようである。サンプリング位置より集液器側の液混合の効果は，Fig.13 と Fig.12 の差として推定され得る。

Table 1 Experimental conditions

Run	分散器	集液器	流速 v (l/min)	空塔流速 (m/hr)	樹脂層上部液溜り高さ (cm)
8	PD-H88	PC-H88	3.3	1	9.4
9	PD-H8	PC-H88	3.3	1	9.4
10-1	PD-H8	FC-P6	3.3	1	5.4
10-2	PD-H8	FC-P6	10.0	3	5.4
10-3	PD-H8	FC-P6	16.0	4.8	5.4
11	PD-H8	FC-P6	3.3	1	3.4
12	PD-H88	FC-P6	3.3	1	3.2

Table 2 Volumes in Column

単位は1。()内は比率を表わす。

	PC-H88 使用 (Run 8, 9) 液溜り高さ 9.4 cm	FC-P6 (Run 11, 12) 液溜り高さ 3.2 cm
イオン交換塔内空隙容積		
液溜り部	18.45 (0.20)	6.28 (0.07)
充填層内 ($\epsilon = 0.35$)	68.62 (0.74)	72.88 (0.83)
集液部	0.0 (0)	2.94 (0.03)
配管容積		
切換バルブ~カラム入口	4.33 (0.05)	5.71 (0.06)
カラム出口~検出器	1.06 (0.01)	0.85 (0.01)
合計	92.46 (1.00)	88.66 (1.00)

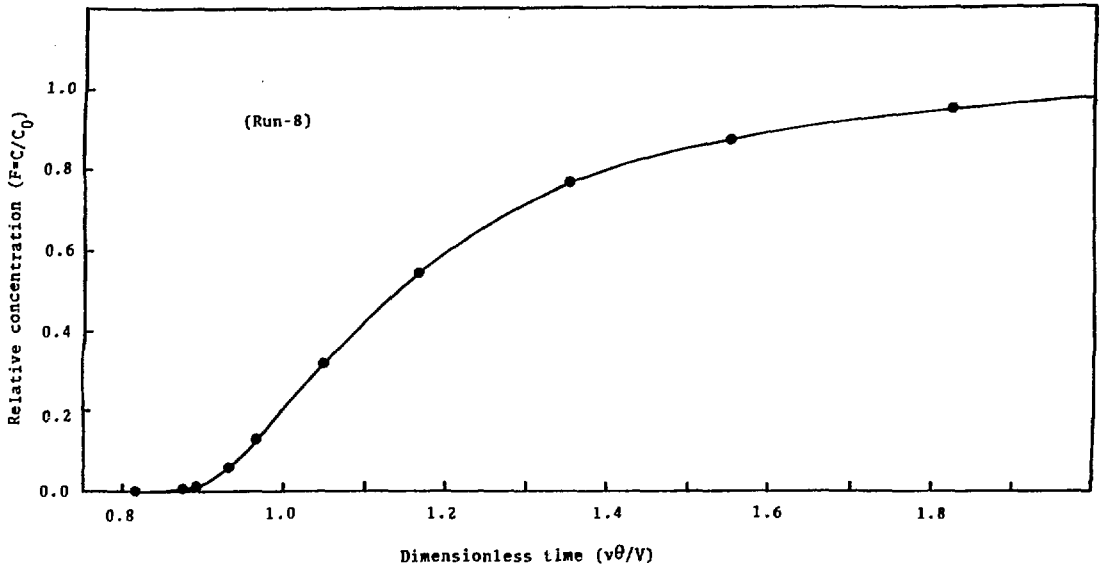


Fig.12.1 F-diagram

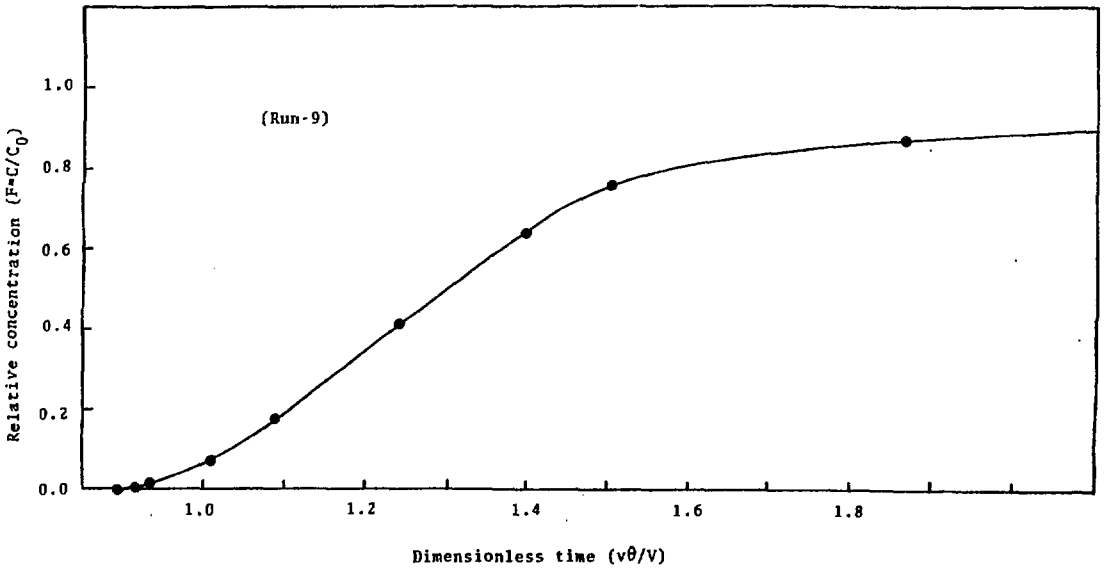


Fig.12.2 F-diagram

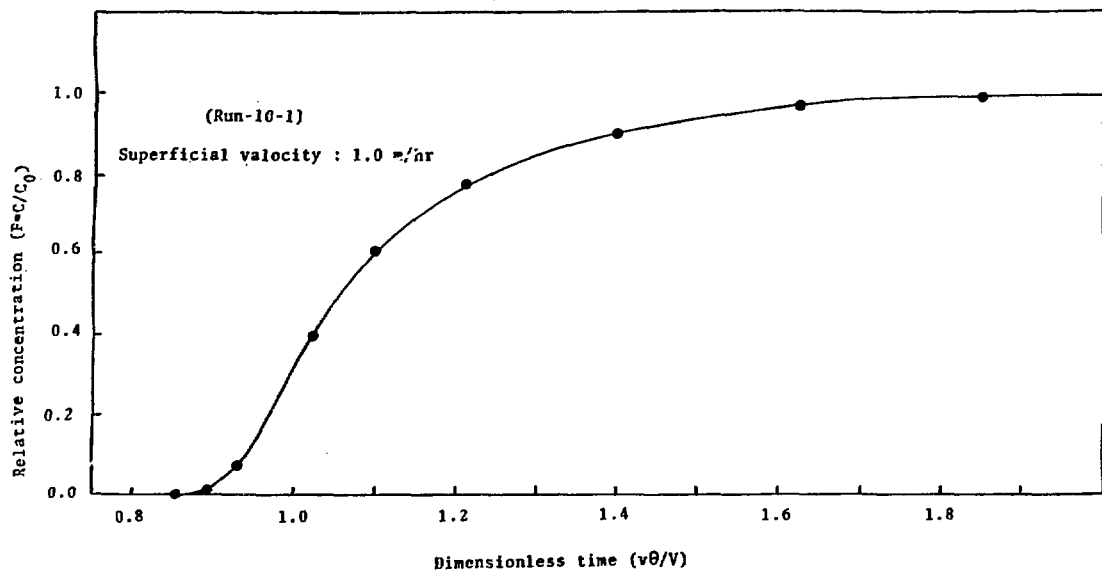


Fig.12.3 F-diagram

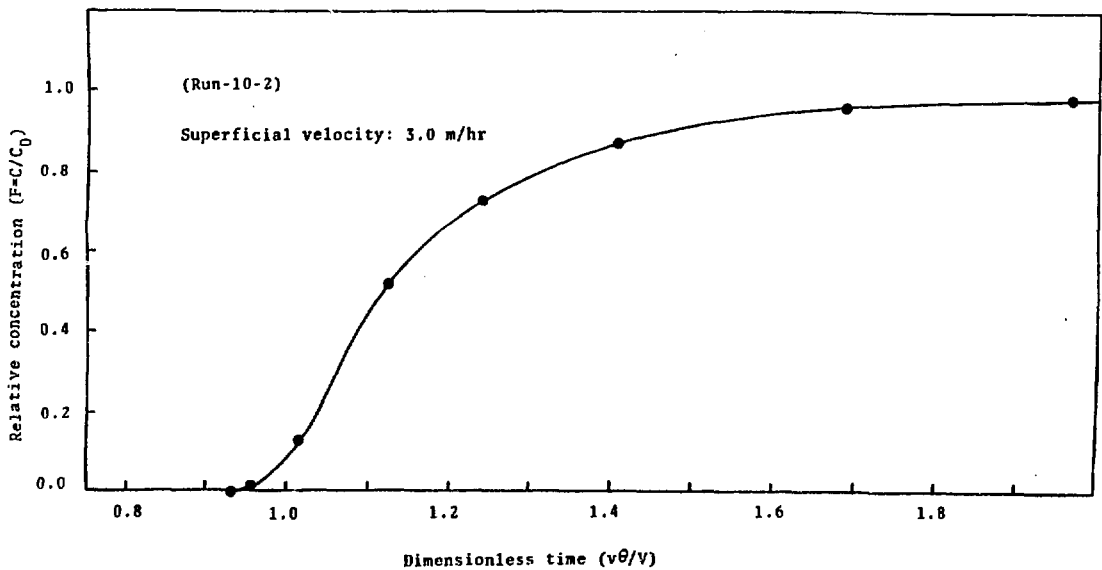


Fig.12.4 F-diagram

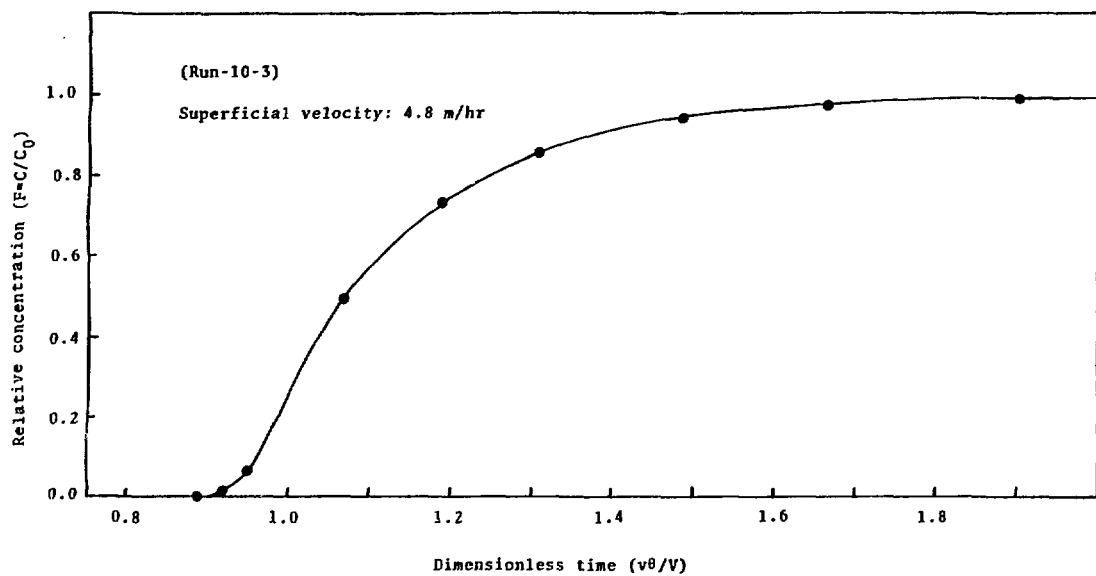


Fig.12.5 F-diagram

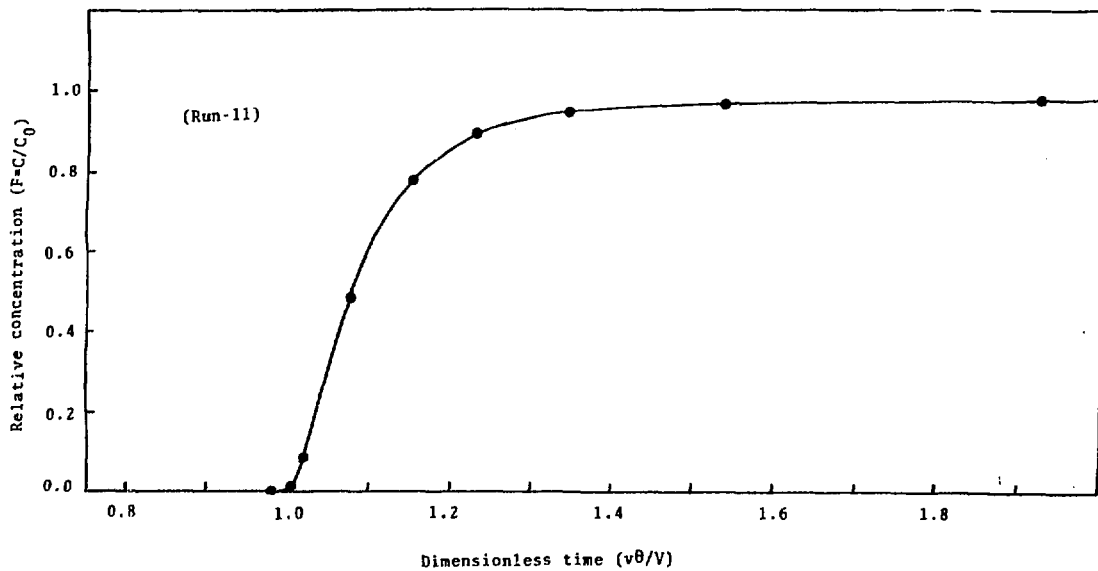


Fig.12.6 F-diagram

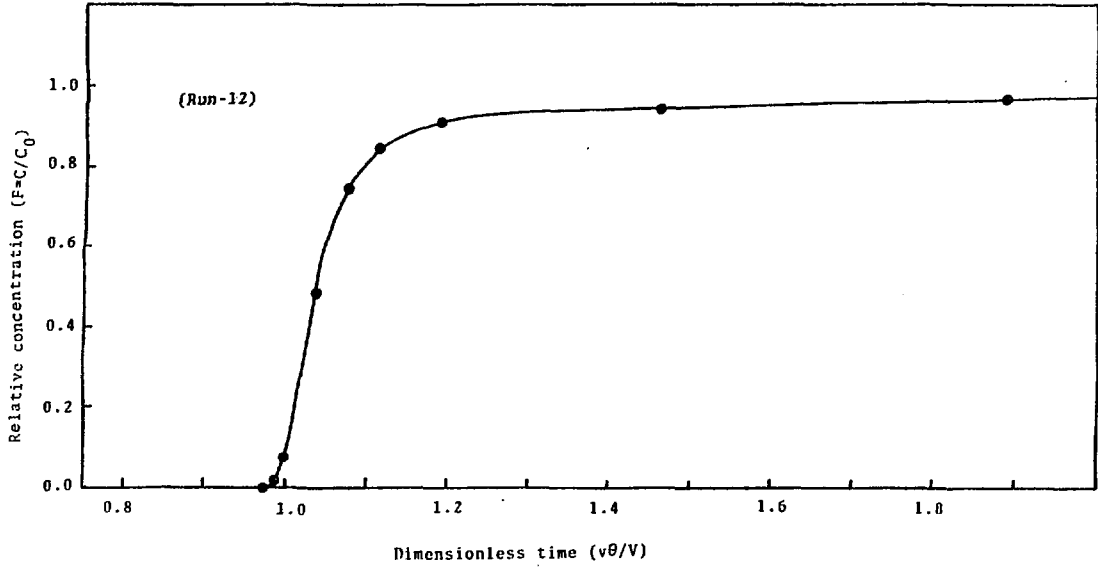


Fig.12.7 F-diagram

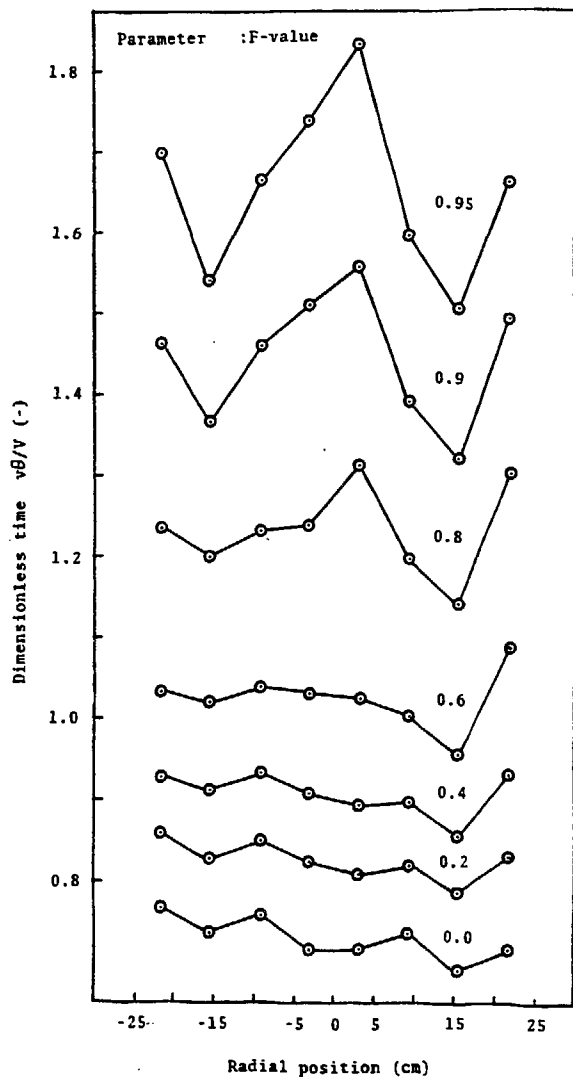


Fig.13.1 Radial Profile of F-value (Run-8)

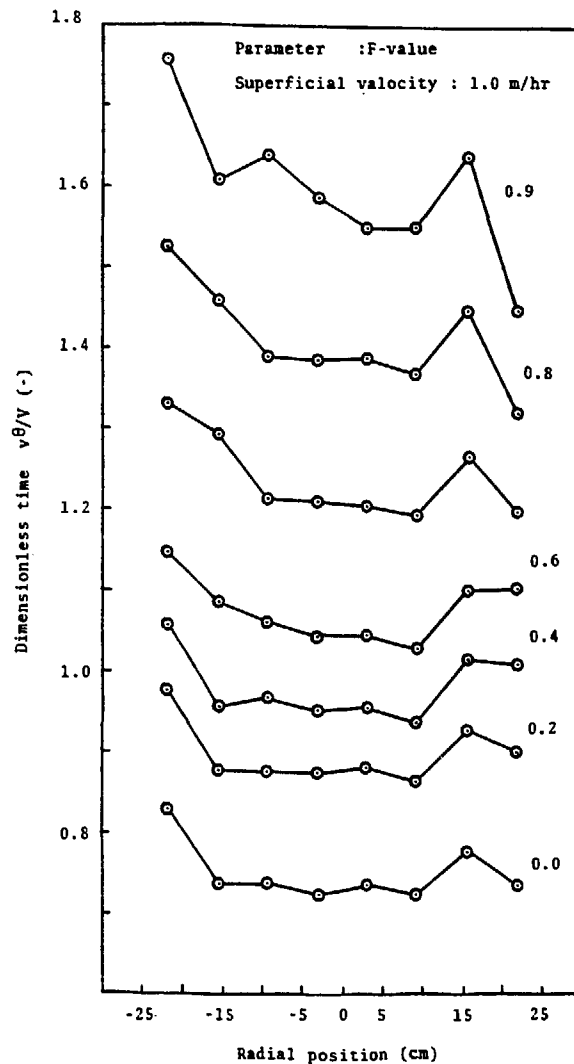


Fig.13.2 Radial Profile of F-value (Run-9)

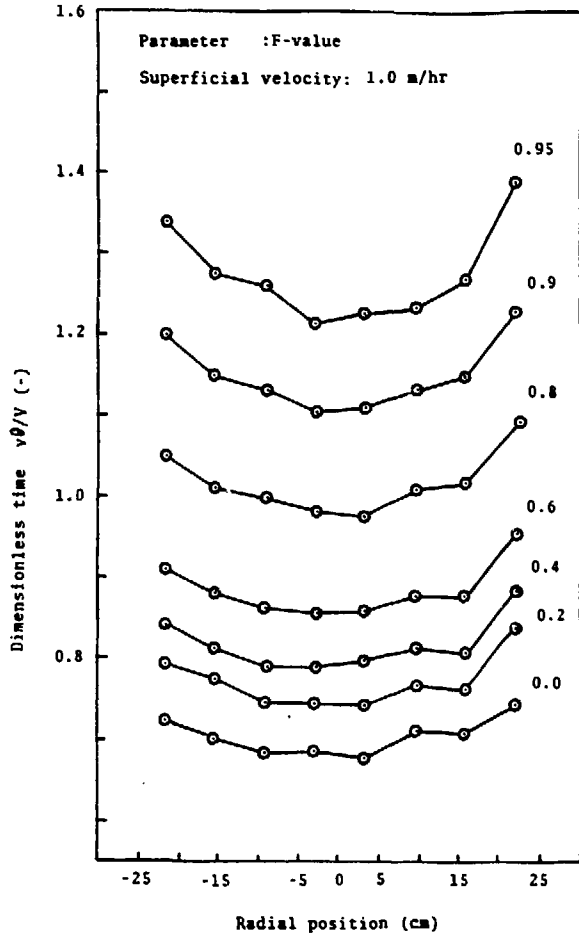


Fig.13.3 Radial Profile of F-value (Run-10-1)

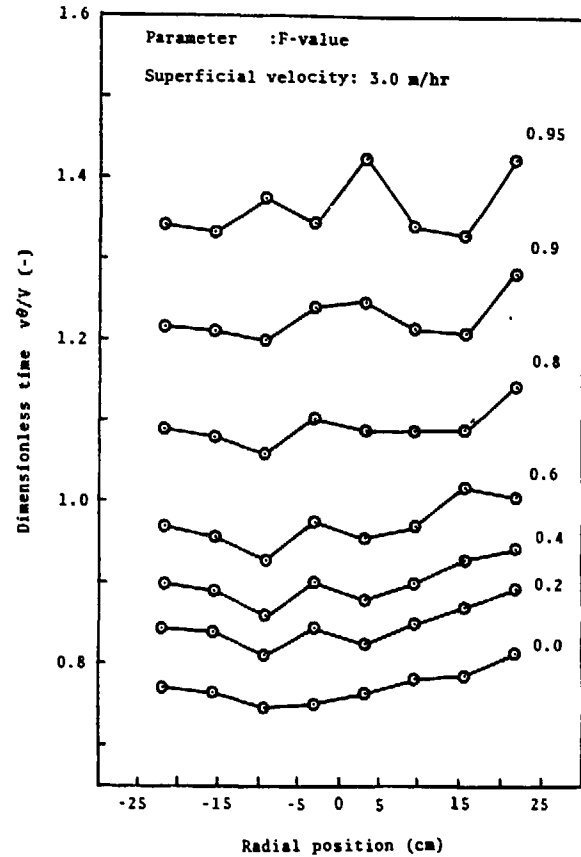


Fig.13.4 Radial Profile of F-value (Run-10-2)

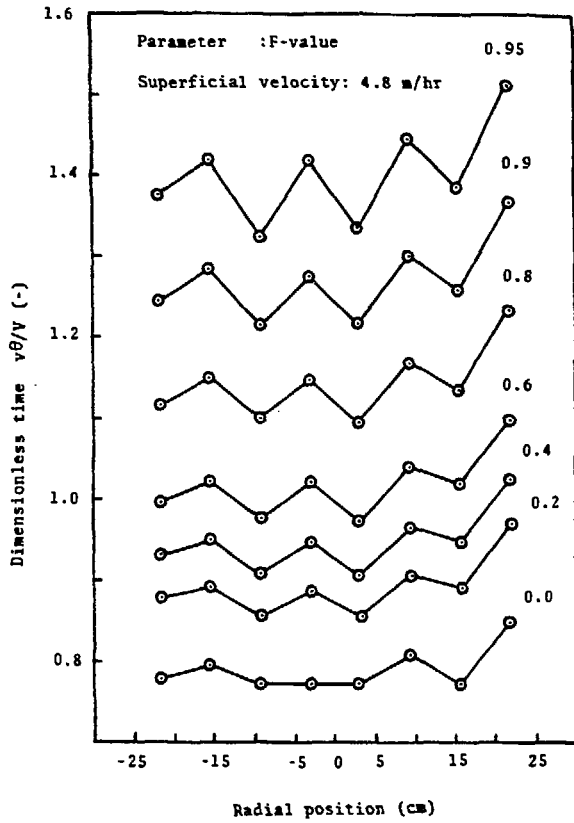


Fig.13.5 Radial Profile of F-value (Run-10-3)

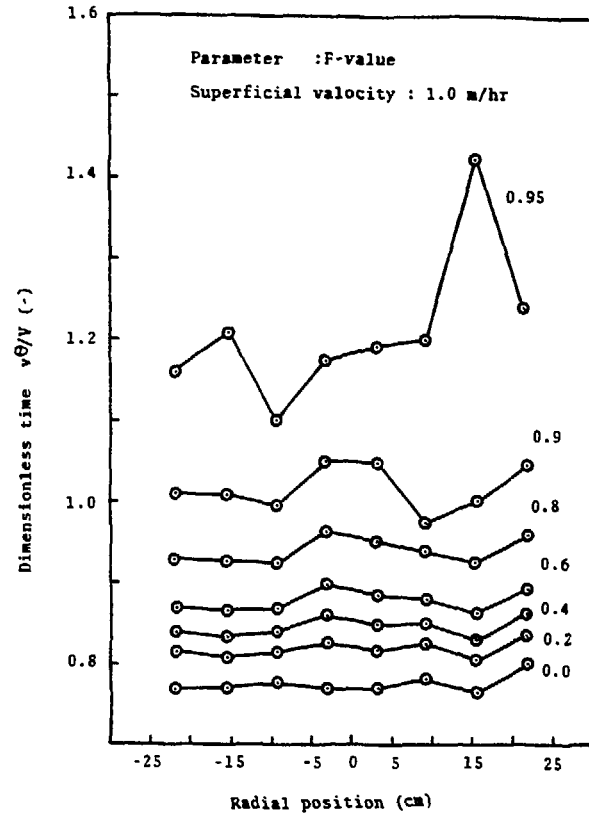


Fig.13.6 Radial Profile of F-value (Run-11)

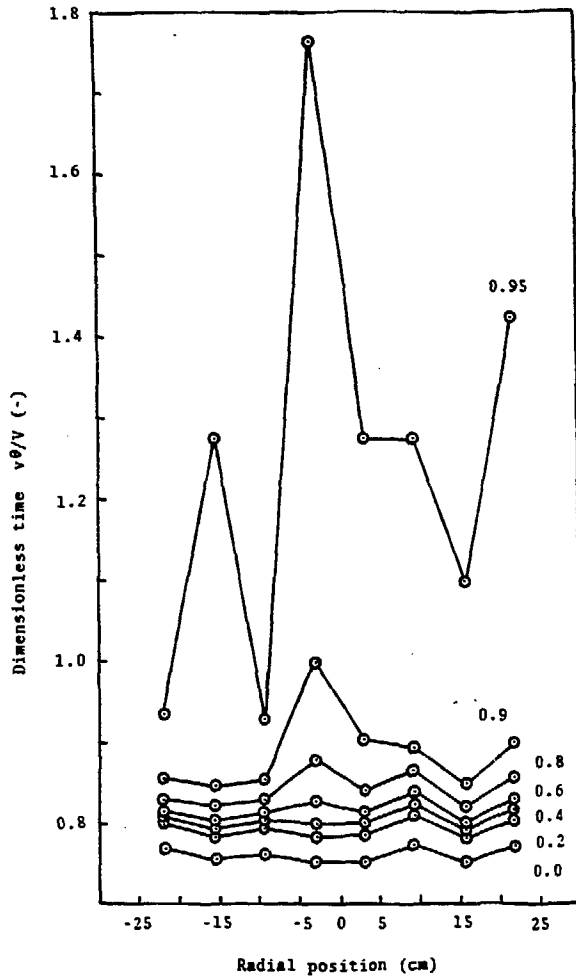


Fig.13.7 Radial Profile Of F-value (Run-12)
Parameter : F-value
Superficial Velocity : 1.0 m/hr

6. 考 察

6.1 拡散係数

Fig. 14 は、充填塔内液混合現象を拡散理論で得られる計算式(6)と比較したものである。比較した実験値は一般に同位体分離実験で使用される塔径 2 cm ϕ のカラムによって得たものである。実験条件は、流量 0.948 ℓ / hr (空塔速度 3 m / hr)、充填塔全長 2.8 m 空隙総体積 320.0 m ℓ であり、計算結果は、混合拡散係数 De を 0.001 から 0.05 cm^2 / sec まで変化させた場合の F 線図である。実験結果は、全濃度範囲では、拡散係数が一定の場合の計算結果と一致しない。 $v\theta/V = 1.0$ ($F = 0.5$) 近辺では拡散係数 $De = 0.005 \text{cm}^2$ / sec の曲線と一致し、ステップ応答曲線のはじめとおわりのところでは $De = 0.02 \text{cm}^2$ / sec の曲線に近づいている。即ち、式(5)で拡散係数は一定とは見なし得ない。しかしながら、イオン交換樹脂充填層の流れを代表する一次近似値としては、Fig. 1 の軸方向混合拡散係数は有効であると見ることができる。

Fig. 12.1 ~ 7 で示した F 線図から混合拡散係数を計算すると Table 3 のようになる。Run 8 から Run 12 へと樹脂層上部液溜り部高さが小さくなるにつれて拡散係数は小さくなり液混合が小さくなることがわかる。Fig. 15 は、この様子を示したものである。分散・集液構造によって多少の変化はあるが、拡散係数は、樹脂層上部液溜り高さによって決定される傾向がある。

Run 10 で通液流速を変化させた場合、F 線図 (Fig. 12.3 ~ 5) には、大きな変化は認められないが、F 線図の傾きを S とすると拡散係数の計算式は

$$De = \frac{Lu}{4\pi s^2}$$

で表わされる。つまり、拡散係数は通液速度に比例する。これは、Fig. 16 に示すようになる。

樹脂層内からサンプリングノズルによって抜き出した液の F 線図 (Fig. 13.1 ~ 7) の平均値は、塔上部における液混合を示すものである。塔出口で測定した F 線図とこの F 線図の差は、塔下部における液混合を示す。サンプリングノズルは、Fig. 10 に示すように配置されているから、それらが配置されている同心円の面積を重みにして平均した F 線図、塔出口で測定した F 線図およびその差の数例を、Fig. 17.1 ~ 3 に示した。これによれば、液混合の大部分が塔上部で発生しており、塔下部の液混合は、非常に小さい。しかし、これは、Na 型に不活性にした樹脂層を使って混合、分散特性を測定することによる結果である。

塔内樹脂が Na 型の場合と H 型の場合では、ステップ応答実験で供給される Na^+ イオンの挙動は異なる。すなわち、ポンプによって供給される Na^+ イオンは配管、分散器、樹脂層上部液だまりにて混合され、境界は不明瞭になる。樹脂層が Na 型の場合には、これら塔上部において受けた液混合の影響をそのままにして樹脂層空隙内を流下する。一方、樹脂層が H 型の

場合には、塔上部で不明瞭になった境界は、Self-sharpening 効果によって再度明瞭になり、樹脂中の H^+ イオンを置換的に溶離しながら一定の界面を形成しつつ樹脂層内を流速分布の影響を受けて移動する。すなわち、樹脂層をH型にしてステップ応答実験を行った場合には、塔上部の液混合の影響は塔出口では観察されない。また、塔底部において、枝管方式の集液器 (PC-H88) が樹脂層内に取り付けられているときのようにデッドゾーンがある場合、Na型樹脂は不活性充填剤の役割をするが、一方、H型樹脂の場合には、デッドゾーン中のイオン交換樹脂は、 Na^+ イオンの大きな滞留容量となる。集液構造内および下流配管内における液混合については、両者とも等しく観察される。以上のように、樹脂をNa型にしたときのステップ応答曲線は、樹脂層上部液溜り部の液混合が強調され、樹脂をH型にしたときは、樹脂層内デッドゾーンと層内の流速分布が強調されることになる。置換クロマトグラフィによる同位体分離性能には、この両者が複雑に関連し合って影響を及ぼす。

本報告で示すステップ応答曲線では、樹脂層上部液溜り部の混合が強調されているが、Fig. 13によれば樹脂層内に形成されている半径方向分布は大きくない、また、多孔板型の集液器FC-P6を使用すれば樹脂層内デッドゾーンは微小になるものと考えられるところから置換クロマトグラフィによる同位体分離性能に及ぼす液混合の効果を表す特性曲線として使用できるものと想定された。

6.2 小型イオン交換塔との比較

Fig. 18は、50cm ϕ イオン交換塔によるステップ応答曲線と2cm ϕ のクロマトカラムで得られるステップ応答曲線を同一図面上で比較したものである。50cm ϕ 塔の場合としては、Run 8の枝管方式の分散器(PD-H88)および同様の型の集液器(PC-H88)を使用し、樹脂層上部液溜り高さが9.4cmの場合と、Run 12の多孔板型の集液器(FC-P6)を使用し、樹脂層上部液溜り高さが3.2cmの場合を示した。流速は、1m/hrである。一方、2cm ϕ 塔の場合については、充填高さ1m液溜り高さ0.5cm、3.0cm、5.0cmの各場合について示した。ただし、流速は3m/hrである。流速のF線図への影響は小さいことが確められている。Run8のF線図は、かなり液混合が大きいことを示しているがRun12は、2cm ϕ 塔の液溜り高さがほぼ等しい3cmの場合とほぼ一致していることがわかる。2cm ϕ 塔で樹脂層上部液溜りが6cm程度の場合でも置換クロマトグラフィによるリチウム同位体の45日間にわたる分離実験が行われ、十分な分離性能が確認されていることから、この結果は同位体分離性能を維持したままで $(50/2)^2=625$ 倍の処理量の増大が可能であることを示すものである。

6.3 完全混合モデル

液混合が少ない場合については、拡散理論がほぼ適用できることは先に述べた。しかし、イオン交換塔の液混合は、実験結果から樹脂層上部液溜り部での混合が支配的であることが明らかとなった。液溜り部での混合現象を見ると、PD-H8型の分散器は、8ヶの孔から液を出し混合させることによって半径方向に一様に拡げる方式のものであり完全混合に近い。PD-

H 8 8 型においても、噴出流は尹布で整流され、比較的静かな流水ではあるが噴出並びに純水と NaCl 溶液の比重差によって混合が起こっている。そこで、樹脂層上部液溜り部でのみ完全混合によって混合が起こっていると仮定すると、ステップ状にはいった溶液は、液溜り部で下式に従う混合を受ける。その後は、樹脂層および集液部空隙容積分の時間遅れのみがある。

$$F(\theta) = 1 - \exp\left(-\frac{v\theta}{V}\right)$$

このモデルによる計算結果を Run 11.12 の実験結果と比較すると Fig. 19 のように良好な一致を見ることができる。従って、小粒径イオン交換樹脂を用いるクロマト用のイオン交換塔の場合、完全混合モデルもまた、良好な近似モデルであることがわかる。

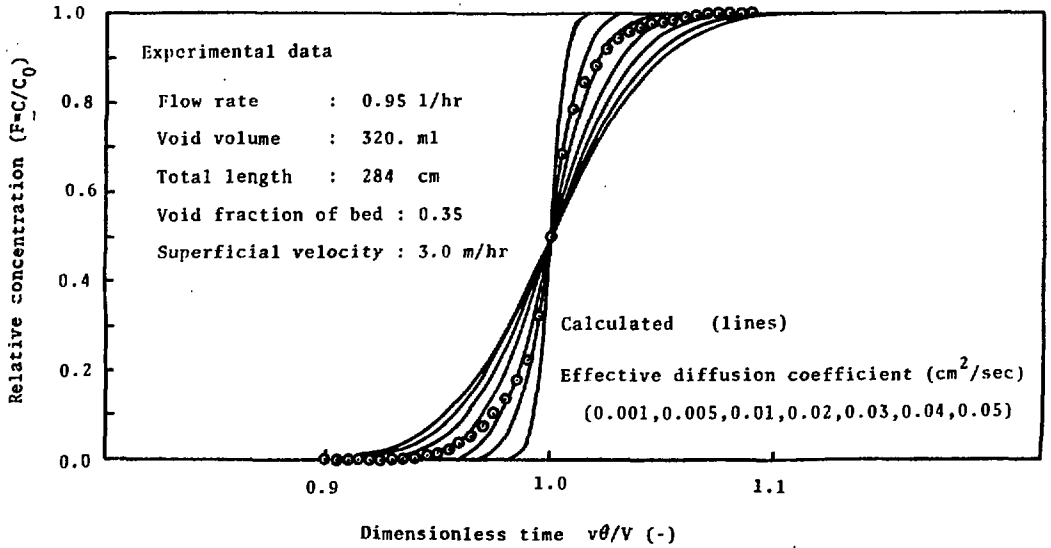


Fig.14 Comparison of F-diagram between Experimental Data and Calculated Results by Diffusion Model

Table 3 Effective diffusion coefficient

Run	塔全体の混合拡散係数 (cm ² /sec)	樹脂層上部液溜り (cm)	通液速度 (m/hr)
8	0.414	9.4	1.0
9	0.611	9.4	1.0
10-1	0.094	5.4	1.0
10-2	0.278	5.4	3.0
10-3	0.482	5.4	4.8
11	0.021	3.4	1.0
12	0.007	3.2	1.0

塔全長 L = 109 cm

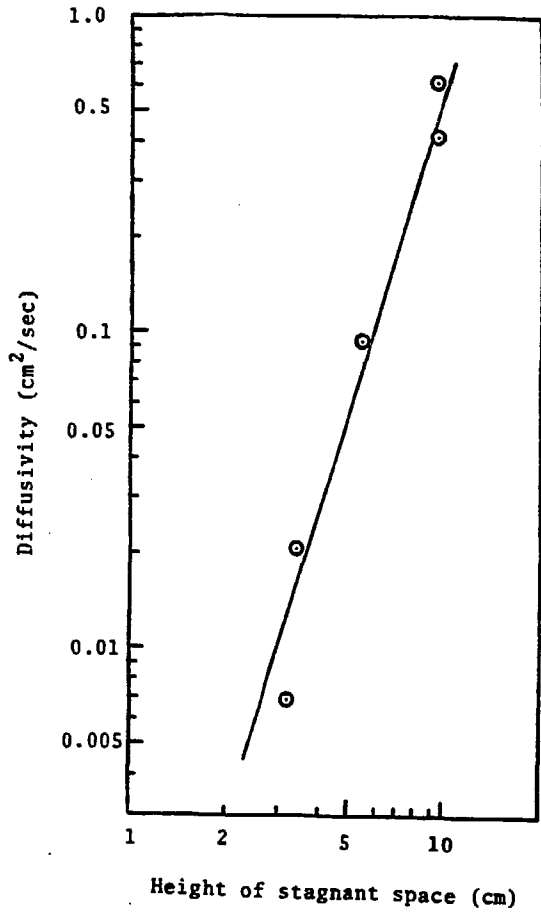


Fig.15 Relation between Diffusivity and Height of stagnant space

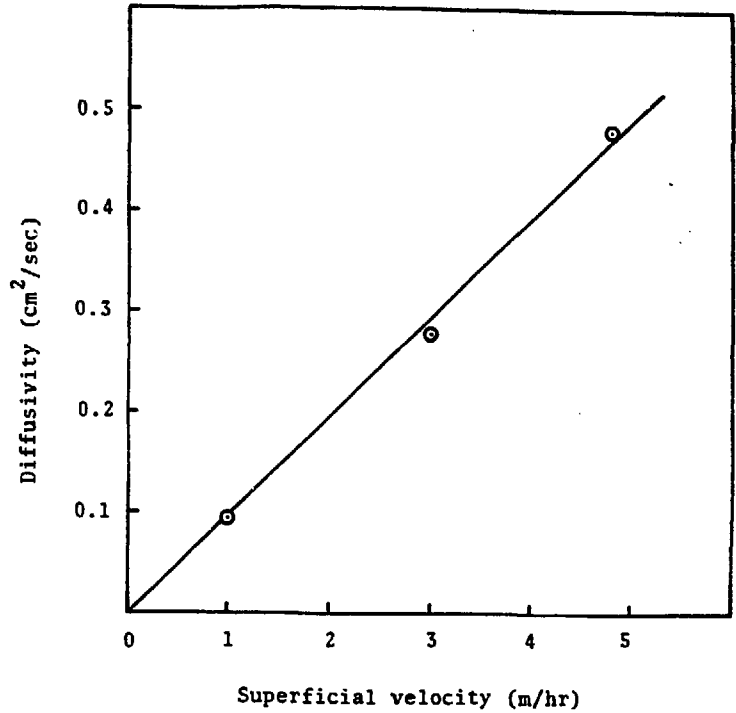


Fig.16 Relation between Diffusivity and superficial Velocity

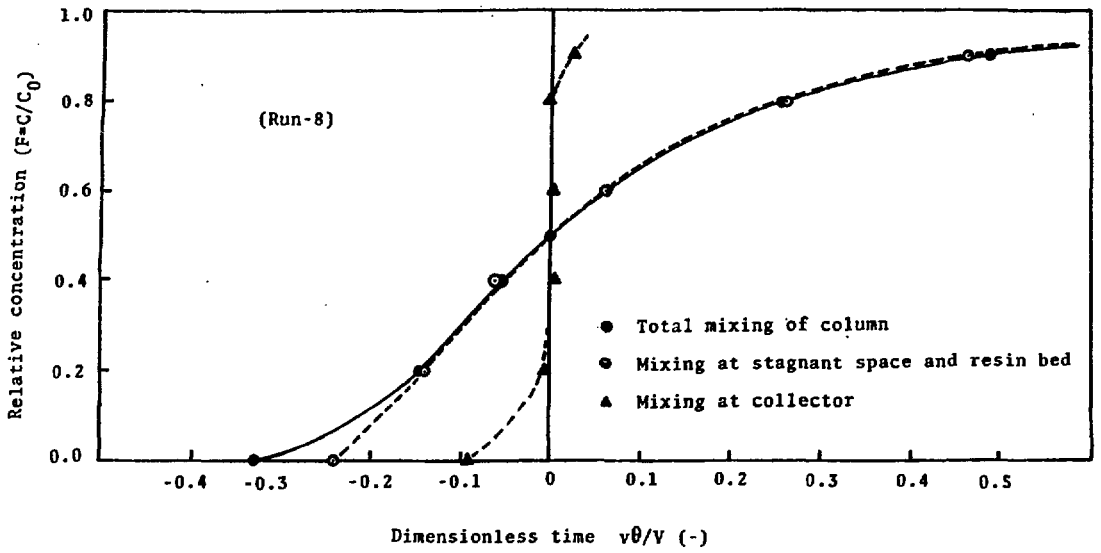


Fig.17.1 Comparison of F-diagrams

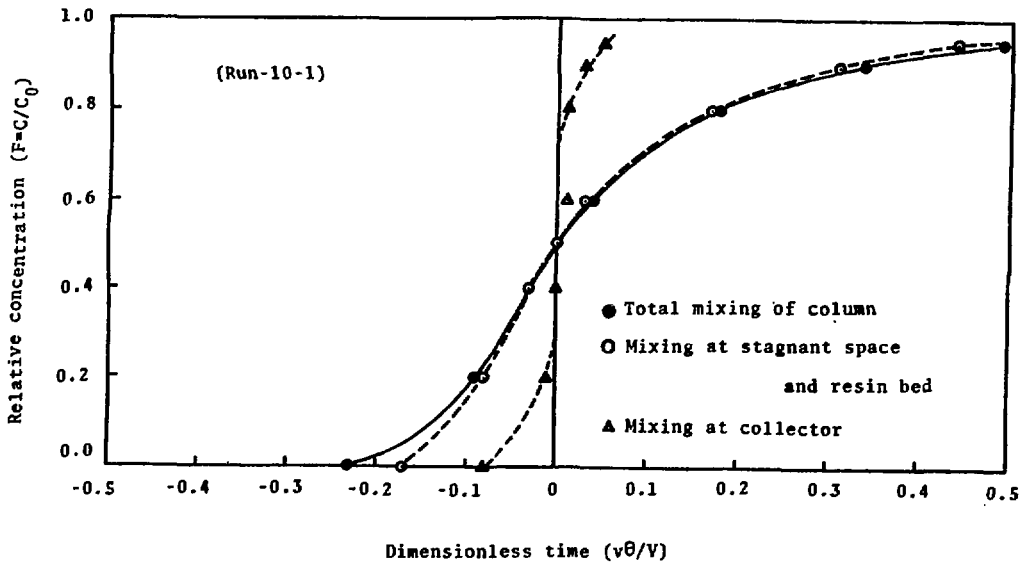


Fig.17.2 Comparison of F-diagrams

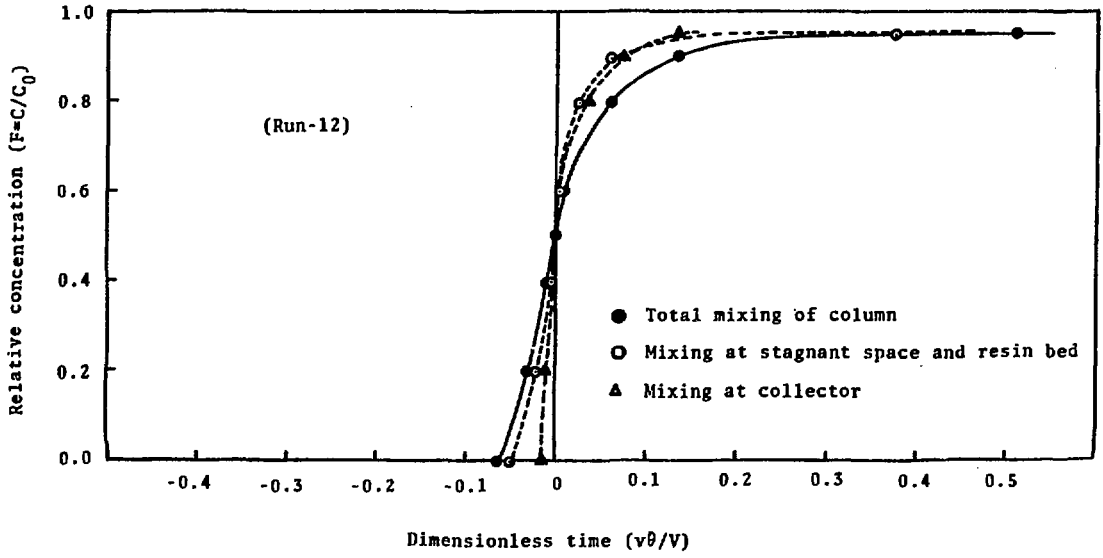


Fig.17.3 Comparison of F-diagrams

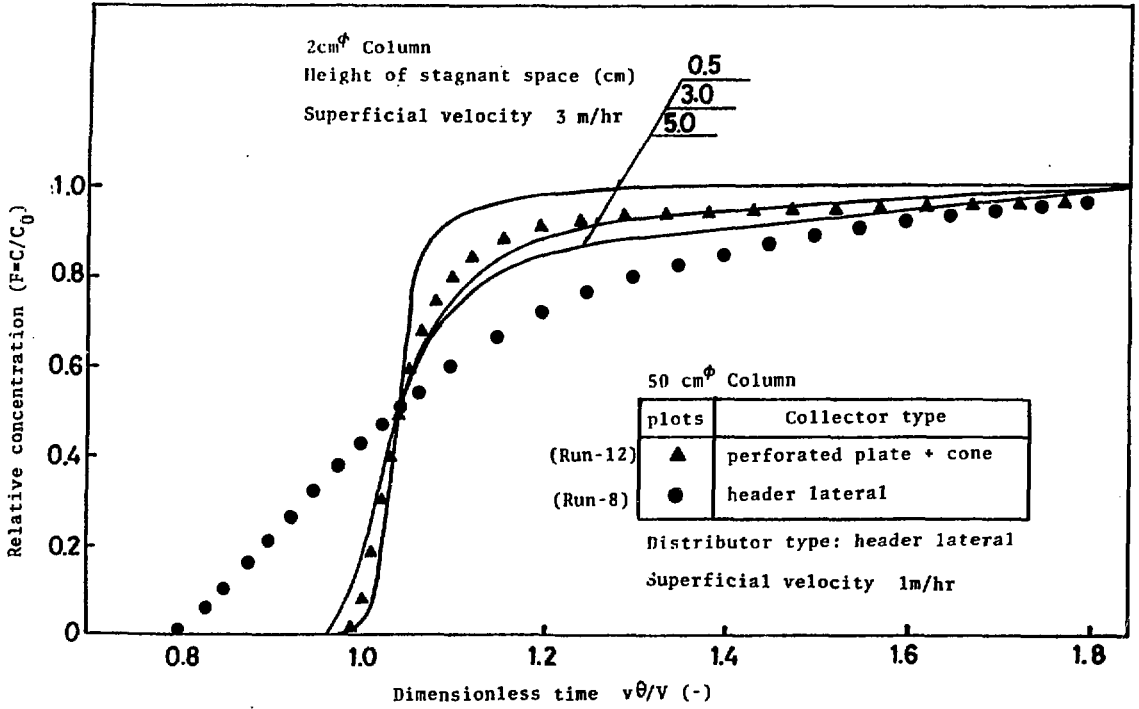


Fig.18 Comparison of F-diagrams

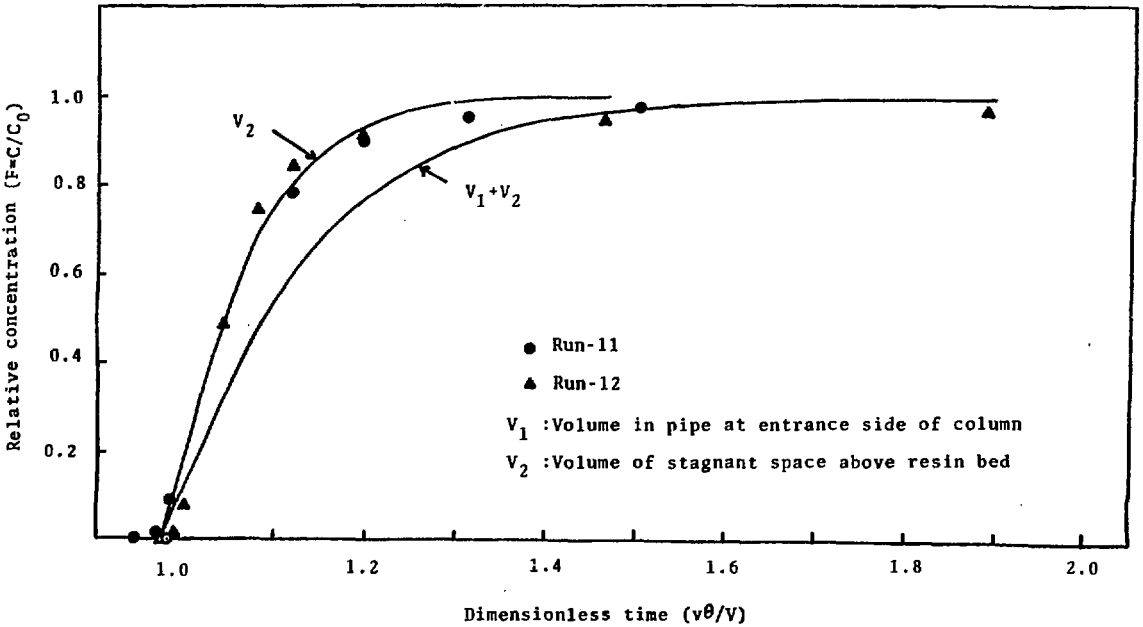


Fig.19 Comparison of F-diagram between Experimental Data and Calculated Results by Complete Mixing Model

7. ま と め

置換クロマトグラフィによる同位体分離を目的とするイオン交換塔をスケールアップする際に問題となる液の混合、分散特性を、平均 $200 \mu\text{m}$ のイオン交換樹脂を充填した $50 \text{cm} \phi$ のイオン交換塔に、数種類の分散、集液器を取り付けて、ステップ応答法により測定した。

その結果、樹脂層上部液溜り部が小さく、多孔板型の集液器を使用した場合に最も液混合の小さいことが明らかとなった。分散器の構造の影響は大きいものではないことが判明した。

イオン交換樹脂の膨潤・収縮あるいは通液による充填層の圧縮・復元等の現象により樹脂層上部液溜り部を無くすることは不可能であるが、実験結果が示すようにこの部分を小さくすることがイオン交換塔の分離性能を向上させることにつながることから、分散器においても多孔板型のように、外部構造を持たないものを利用するか、また、体積変化の少ない樹脂を使用することによって定常的に滞留部を小さく保つことが不可欠であるといえる。

本報告が示した混合・分散特性の測定方法では、樹脂層上部液溜り部の効果が強調され、樹脂層内の流速分布およびデッドゾーンについて過少の評価をしているという問題点もあるが、十分なリチウム同位体分離性能が確認されている $2 \text{cm} \phi$ のクロマトカラムよりも良好な混合分散性を示すステップ応答曲線が $50 \text{cm} \phi$ 塔で得られたことは、 $2 \text{cm} \phi$ の分離性能を変化させることなく 6.25 倍の処理量の増大を可能にするスケールアップが可能であることを示すものである。

なお、イオン交換塔の混合分散特性は、拡散モデルおよび完全混合モデルによって近似できることが判明した。

謝 辞

本研究を実施するにあたって、下川純一燃料工学部長、成瀬雄二トリチウム技術研究室長および吉川友彦主任研究員（三菱化成工業）の御指導をいただいた。また、本報告書作成にあたって、下川純一燃料工学部長と柴是行同位体分離研究室長に査読していただいた。ここに、深い謝意を表します。

参考文献

- 1) 同位体分離研究進捗状況報告 第1号 内部資料(第2分冊)(1981)
- 2) 三宅哲也; 化学経済(17) 10月号(1978)
- 3) P.V.Dankwerts; Chem. Eng. Science 2, No 1.(1) 1953