

プルトニウム・ウラン共晶析法による簡易再処理システムの開発

—ウラン晶析工程の物質収支—

Development of Reprocessing System by Plutonium-Uranium Co-Crystallization —Mass Balance for Uranium Crystallization Process—

石井 淳一¹、本間 俊司^{1*}、古閑 二郎¹、松本 史朗¹
Jun-ichi Ishii¹, Shunji Homma¹, Jiro Koga¹, Shiro Matsumoto¹
近沢 孝弘²、菊池 俊明²、半沢 正利²
Takahiro Chikazawa², Toshiaki Kikuchi², Masatoshi Hanzawa²
柴田 淳広³、小山 智造³
Atsuhiko Shibata³, Tomozo Koyama³

¹ 埼玉大学工学部応用化学科
Department of Applied Chemistry, Saitama University

² 三菱マテリアル（株）
Mitsubishi Materials Corporation

³ 核燃料サイクル開発機構
Japan Nuclear Cycle Development Institute

Abstract

A simulation system for uranium crystallization process is developed for designing the reprocessing by plutonium-uranium co-crystallization. Experiments of batch crystallization are conducted in order to validate the system. Calculated recoveries of uranium are in good agreement with experimental ones, and the error is within 5% when the recovery of uranium is greater than 70%.

1. はじめに

現在、軽水炉使用済燃料の再処理として、溶媒抽出を主体とした Purex 法の技術が確立し、英仏日において商業プラントも運転されている。一方、軽水炉の混合酸化物（MOX）燃料の処理も考慮した次期再処理工場のプロセスとしては、更なる経済性、安全性の向上、廃棄物発生量低減化等が求められる他、高速増殖炉の実用化までの移行期間に予想される使用済燃料の種類の多様化、分離したウランおよびプルトニウム製品の利用方策の多様化に対応できる柔

軟なプロセスが求められている。

Purex 法では、溶媒抽出と酸化還元反応を組み合わせることにより製品の高除染化を達成しており、プラントの性能は非常に高い。しかしながら、有機溶媒および酸化還元試薬を用いるため、安全性確保ならびに廃棄物処理に関するコストが比較的高いのが欠点である。一方、温度による溶解度の差を利用する晶析法を応用すれば、溶媒および試薬フリーの再処理プロセスが構築できる可能性がある。しかしながら、Purex 法と比較してウラン収率が劣るため、晶析法単独で構成する再処理プロセスはこれまで提案されなかった。

近年、プルトニウムおよびウラン共存系においてプルトニウムの原子価をVI価に調整することで硝酸ウ

* 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255
電話：048-858-3510 FAX：048-858-3510
Email：honma @apc.Saitama-u.ac.jp

ラニル結晶の析出に従い単独では析出しない硝酸プルトリニル結晶（Ⅵ価）も同時に析出する現象が確認された¹⁾。一方、軽水炉使用済燃料を再処理する場合、マイナーアクチニド、核分裂生成物等、使用済燃料中の不純物はウランに比べて圧倒的に少なく、1回の晶析操作後も母液中の不純物濃度は希薄なままである。不純物の存在量とそれらの溶解度との関係を詳細に検討することで、この母液を燃料溶解用の硝酸として繰り返し使用できる可能性が高い。すなわち晶析操作後の母液をリサイクルすることによってウラン製品の収率を高めることが可能となる。

Fig. 1 に近沢ら²⁾によって提案された晶析のみで構成した再処理プロセスのフローシートを示す。使用済燃料を硝酸で溶解させた後、プルトリニウムの原子価をⅥ価に調整する。U-Pu 共晶析工程において、その溶解液を 0℃程度に冷却することによりウランおよびプルトリニウムの約 90%を結晶として回収する。回収後の母液は、使用済燃料溶解用の硝酸として繰り返し使用する。晶析操作での収率が 90%であっても、母液をリサイクルすることによって溶媒抽出並みの収率（99.9%）まで高められる。数回のリサイクル後、母液に残留するウランおよびプルトリニウムは U・Pu 回収工程に移送し、適切な方法で回収し再度溶解工程に戻す。

U-Pu 共晶析工程において分離されたウランおよびプルトリニウムの結晶は、再度硝酸に溶解し、プルトリニウムの原子価をⅣ価に還元する。その後、U 晶析工程においてウランのみを結晶として分離する。一方ウラン晶析後の母液は、ウラン・プルトリニウム混合溶液となり、MOX 燃料の原料となる。なお、ウランとプルトリニウムの混合比は U 晶析工程の冷却温度を制御することによって柔軟に変化させることができる。

本研究では、プルトリニウム・ウラン共晶析による再処理が、次世代軽水炉再処理に適用可能かどうかを検討するために、晶析装置の物質収支簡易計算システムを開発した。本報では、まず硝酸ウラニルの晶析挙動についてまとめ、物質収支式を示す。次いで、ウランを用いた回分試験の方法およびその結果を示し、最後に計算システムの妥当性を確認する。

2. 硝酸ウラニルの晶析挙動

Fig. 2 に硝酸ウラニルの溶解度曲線を示す³⁾。それぞれの曲線に見られる極小点は共晶点である。共晶点の右側では硝酸ウラニル $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ が析出し、左側の領域では水が析出する。例えば、ウラン 500 g/L、遊離硝酸濃度ゼロの溶液を冷却する場合、約 3℃で結晶が析出する。さらに冷却すると結晶量

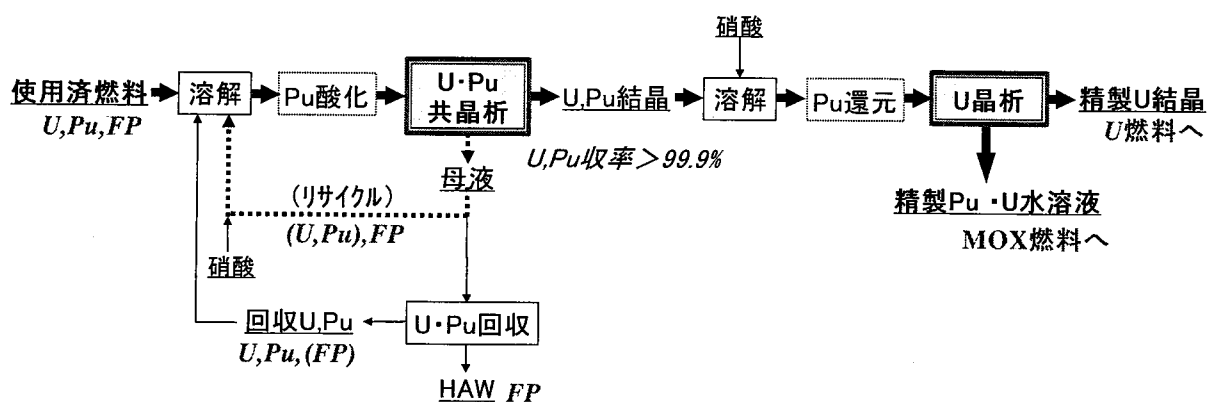


Fig. 1 晶析法による再処理プロセスの概念図

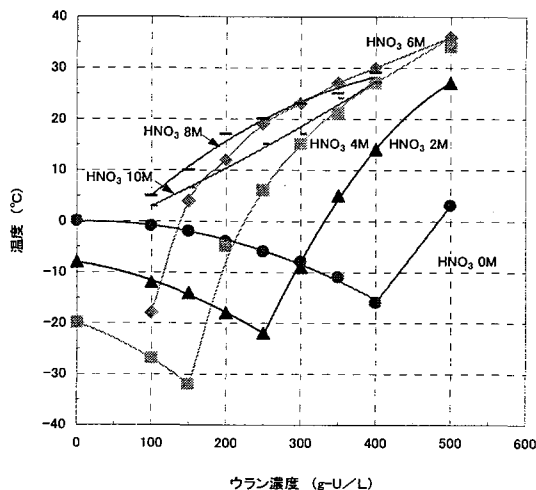
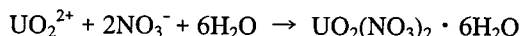


Fig. 2 硝酸ウランの溶解度曲線

は増加し、溶液中のウラン濃度は溶解度曲線に従って減少する。しかし、共晶点に達すると水が析出し始め単体の硝酸ウラン結晶は得られなくなる。硝酸ウランの晶析操作は共晶点の右側の領域で行われ、結晶の回収率は共晶点で最大となる。

硝酸溶液中のウランは六水和物として析出する。



すなわち、溶液中の H_2O が結晶に付随して析出するため、晶析操作後の母液中遊離硝酸濃度は、原料溶液中の遊離硝酸濃度より高くなる。

濃度既知の原料溶液を任意の温度まで冷却した場合、どれだけの結晶が得られるかは、仮に遊離硝酸濃度が結晶化前後で不変であれば、Fig. 2 の溶解度曲線から容易に求められる。しかしながら、実際には結晶化前後の硝酸濃度が変化することから、得られる硝酸の量は、単純には求められず、酸濃度と温度に関する非線型方程式を解く必要がある。

3. 晶析装置まわりの物質収支

Fig. 3 に晶析装置まわりの物質収支を模式図で示す。供給された原料は、指定した温度まで冷却され、

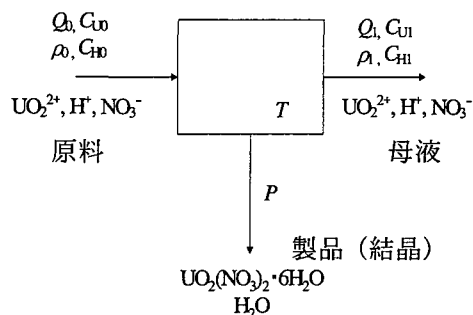


Fig. 3 晶析装置まわりの物質収支

結晶と母液に分離される。以下に物質収支式を示す。

全体収支 [kg/s]

$$\rho_0 Q_0 - \rho_1 Q_1 - P = 0 \quad (1)$$

ウラン [kg/s]

$$Q_0 C_{U0} - Q_1 C_{U1} - \omega_U P (M_U / M_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}) = 0 \quad (2)$$

硝酸 [kmol/s]

$$Q_0 C_{H0} - Q_1 C_{H1} = 0 \quad (3)$$

ここに、

C_H : 硝酸濃度	[kmol · m ⁻³]
C_U : ウラン濃度	[kg · m ⁻³]
M : 分子量	[kg · kmol ⁻¹]
P : 結晶の生成速度	[kg · s ⁻¹]
Q : 流量	[m ³ · s ⁻¹]
ρ : 溶液の密度	[kg · m ⁻³]
ω_U : 結晶中のウランの重量分率	[-]

である。添え字 0 および 1 はそれぞれ原料および母液を示す。

母液のウラン濃度は、温度および硝酸濃度が既知ならば Fig. 2 の平衡関係から求められる。これを相関式で表せば、

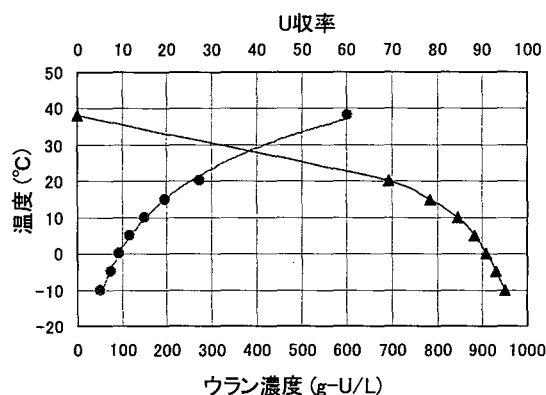


Fig. 4 回分式晶析試験 (CB-1) の溶液ウラン濃度およびウラン収率 (—▲—: U 収率、—●—: ウラン濃度)

$$C_{U1} = 10^\alpha$$

$$\begin{aligned} \alpha = & 5.504 - 1.411 C_{H1} + 0.0263 C_{H1}^2 \\ & - 0.913 \times 10^{-2} T_{abs} + 0.088 \times 10^{-4} T_{abs}^2 \\ & + 3.586 \times 10^{-3} C_{H1} T_{abs} \end{aligned} \quad (4)$$

である。ここに T_{abs} は絶対温度 [K] である。溶液の密度は、Spencer の式³⁾

$$\begin{aligned} \rho = & 1.023 + 2.936 \times 10^{-2} C_H + 1.313 \times 10^{-3} C_U \\ & - (4.681 \times 10^{-4} + 3.475 \times 10^{-5} C_H) T \end{aligned} \quad (5)$$

を用いた。ここに T はセルシウス温度 [°C] である。操作温度を与え、式(1)~(5)を解けば、未知数 Q_1 、

C_{U1} 、 C_{H1} 、 ρ_1 、 P を求めることができる。なお、式(1)~(5)は未知数に対して非線形であり反復計算が必要となる。本システムは、表計算ソフトのソルバー機能を用い、これら方程式を解いた。

4. 晶析試験

4.1 試験方法

回分式晶析試験の試験条件を Table 1 に示す。ウラン濃度および硝酸濃度は、想定されるプロセスの条件に近くなるように設定されている。

試験は、冷却ジャケットを備えた有効容量 500 mL のガラス製円筒型晶析槽で実施した。運転中は、攪拌翼を回転させ、低温恒温槽からの冷媒を冷却ジャケットへ循環供給することで試験溶液を冷却した。

試験開始後、所定温度毎に晶析槽内のウランおよび硝酸濃度を分析し、両者の値からウラン収率を算出した。

4.2 試験結果

CB-1 の所定温度毎のウラン濃度およびウラン収率を Fig. 4 に示す。CB-1 の場合、0°C まで冷却することで、溶液のウラン濃度は 100g-U/L 程度まで低下し、ウラン収率は 90%を超えていることがわかる。他の 3 ケースについてもほぼ同様の傾向にあり、4 ケース全てにおいて 0°C 程度まで冷却することにより 90%程度のウラン収率が得られ、更に -10°C 程度まで冷却することにより 95%程度まで収率を高めら

Table 1 小規模回分式晶析試験条件

試験名称		CB-1	CB-2	CB-3	CB-4
溶液条件	溶液量 (mL)	500			
	ウラン濃度 (g-U/L)	600		500	
	硝酸濃度 (M)	4	5		6
晶析条件	操作温度 (℃)	40 → -10			
	冷却時間 (min)	約 60			
	攪拌条件 (-)	タービン翼 (40mm φ)、500～800rpm			

れることがわかった。

5. 計算結果

Fig. 5 にウラン回収率の実験結果と計算結果との比較を示す。実験は回分式のため、流量 Q には原料液の仕込み量を用いた。図より計算値と実験値はよく一致していることがわかる。また、回収率 70% 以上ではその誤差が $\pm 5\%$ 以内である。想定するプロセスのウラン回収率は 90% 以上であることから、晶析工程のウランおよび硝酸の物質収支は本計算システムによって十分な精度で予測可能であることがわかった。

6. まとめ

ウランの晶析工程に対する物質収支簡易計算システムを開発した。プロセスの操作条件の範囲内で、計算値と実験値との誤差が 5% 以内であったことから、本システムはウラン・プルトニウム共晶析再処理プロセスの検討に十分使用できると考えられる。なお、Pu についても平衡関係が得られれば同様な手法で回収率が予測可能である。

参考文献

- 1) 野村ほか, “PUREX 再処理プロセスのための晶析法の開発(V)~Pu(VI)の挙動解析”, 日本原子力学会 2001 年秋の年会 (2001).
- 2) 近沢ほか, “共晶析法による再処理プロセスの開発”, 日本原子力学会 2003 年春の年会 (2003).
- 3) W. P. Griffith, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG (1989).
- 4) B. B Spencer, “Simultaneous Determination of Nitric Acid and Uranium Concentrations in Aqueous Solution from Measurements of Electrical Conductivity, Density, and Temperature”, CONF-910901-1 (1991).

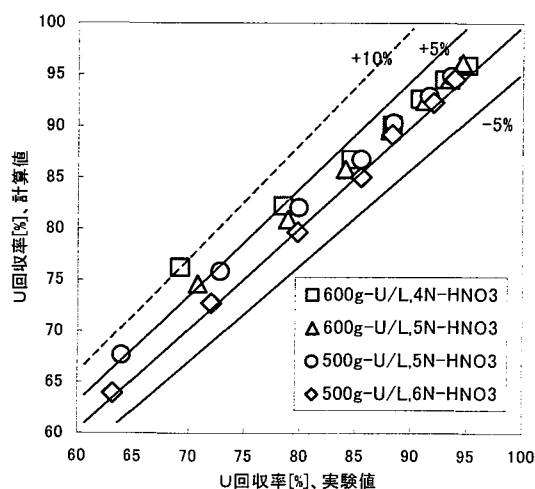


Fig. 5 ウラン回収率の実験および
計算結果との比較