

JAERI - M
89-185

化学法ウラン濃縮技術の検討

1989年11月

藤根 幸雄・柴 是行

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-
mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1989

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷(株)

化学法ウラン濃縮技術の検討

日本原子力研究所東海研究所燃料・材料工学部

藤根 幸雄・柴 是行

(1989年10月17日受理)

本報告は、化学法ウラン濃縮技術の分離原理や濃縮特性など基本的な特徴について検討するとともに、プラントの特徴について整理したものである。化学法は分離係数が小さいにもかかわらず同位体分離効果を効率よく重畳させる方法であり、従来のウラン濃縮法と比較して電力消費量が少なく、また、原料調製時にフッ化物への転換工程を必要としない等いくつかの利点をもつ濃縮技術であることが判明した。

A Study of The Uranium Enrichment Technology of Chemical Method

Sachio FUJINE and Koreyuki SHIBA

Department of Fuels and Materials Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received October 17, 1989)

Principal characteristics of the chemical method for uranium enrichment are studied based upon published data, and the plant features are summarized.

The chemical method was found to be a promising technology, since the chemical process multiplies the unit separation effect easily and effectively despite the small separation factor. Electricity consumption rate is small compared with the conventional method. Makeup cost of uranium feed is cheap because the conversion step into UF_6 is eliminated.

Keywords: Enrichment, Ion Exchange, Design, Cost, Uranium, Analysis,
Chemical Process, Solvent Extraction

目 次

1. はじめに	1
2. 分離原理	1
2.1 同位体交換平衡	1
2.2 イオン交換法の原理	2
2.2.1 酸化還元クロマトグラフィーの原理	2
2.2.2 反応速度	3
2.3 連続濃縮システム	4
3. 濃縮特性	9
3.1 酸化還元クロマトグラフィーの操作条件	9
3.2 濃縮モデル	10
3.3 非定常計算モデル	11
3.4 核不拡散性	12
4. プラントの特徴	18
4.1 長所・短所	18
4.2 改善策	20
5. フランスの溶媒抽出法	25
5.1 基本条件	25
5.2 濃縮モジュール	26
5.3 溶媒抽出法とイオン交換法の比較	27
6. おわりに	33
謝辞	33
参考文献	34

Contents

1. Introduction	1
2. Principle	1
2.1 Equilibrium of Isotopic Exchange	1
2.2 Principle of Ion Exchange Method	2
2.2.1 Principle of Redox Chromatography	2
2.2.2 Kinetics	3
2.3 Continuous Operation System for Uranium Enrichment	4
3. Characteristics of the Enrichment Process	9
3.1 Operation Condition of Redox Chromatography	9
3.2 Simulation Model of Separation	10
3.3 Simulation Model for Transient Analysis	11
3.4 The Proliferation Resistency	12
4. Characteristics of the Plant	18
4.1 Advantages and Disadvantages	18
4.2 Improvements	20
5. French Solvent Extraction Method	25
5.1 Basic Condition	25
5.2 Unit Module	26
5.3 Comparison between Solvent Extraction and Ion Exchange Methods	27
6. Ending Remark:	33
Acknowledgements	33
References	34

1. はじめに

本報告は化学法ウラン濃縮技術について分離原理、濃縮特性などの基本的な特徴について検討した結果を整理するとともに、その結果をふまえて実施した仮想プラントの設計の結果をまとめたものである。

ここに化学法とは具体的にはイオン交換法（ACEP 法）と溶媒抽出法（CHIMEX 法）をさすが、この報告書は一般に公表されている技術報告書をもとに検討を行ったものであり、現実の化学法とは一致しない部分があり得ることを予め断わっておく。

2. 分離原理

同位体間の質量の差によって化学平衡や反応速度などの化学的性質に僅かな差を生じる。この僅かな差を利用して同位体を分離濃縮することができる。

化学的な方法によるウラン同位体の濃縮は 1940 年代に米国で可能性が検討され、イギリス、フランスでも研究が進められた。日本でも東工大の垣花教授や原研の下川氏などが研究を行い、1960 年代下川氏はイオン交換樹脂充填塔を用いてウラン濃縮を行い、化学法の原理を実証している。

化学交換法によるウラン同位体の分離は異なる錯体間の同位体平衡を利用する錯体系と、価数の異なるイオン間の平衡を利用する酸化還元系に大別される。

錯体系では分離係数の値が小さく、錯体の形成条件によって変化する。

酸化還元系では、フランスで U(III)–U(IV)間の同位体平衡を用いた方法が研究され、日本ではより安定な U(IV)–U(VI)間の平衡を利用した方法が研究された。

フランスの方法は、U(III)を含む水相と U(IV)を含む有機相とを向流接触させて同位体交換を行わせる溶媒抽出法（CHIMEX 法）であり、日本で研究されている方法は、イオン交換樹脂を用い酸化還元クロマトグラフィーにより U(IV)と U(VI)の安定イオン間の同位体平衡反応の重畳を行わせるイオン交換法（ACEP 法）である。

2.1 同位体交換平衡

ウランの塩酸水溶液中では、4 価のウラナス U(IV)イオンは配位子をもった錯体、例えば、 $\left[\begin{array}{c} \text{Cl}^- \\ > \text{U} < \\ \text{Cl}^- \end{array} \right]$ として存在する。6 価のウラニル U(VI)イオンは UO_2^{2+} イオンとなり、次のような錯体として安定に存在する。

1. はじめに

本報告は化学法ウラン濃縮技術について分離原理、濃縮特性などの基本的な特徴について検討した結果を整理するとともに、その結果をふまえて実施した仮想プラントの設計の結果をまとめたものである。

ここに化学法とは具体的にはイオン交換法（ACEP 法）と溶媒抽出法（CHIMEX 法）をさすが、この報告書は一般に公表されている技術報告書をもとに検討を行ったものであり、現実の化学法とは一致しない部分があり得ることを予め断わっておく。

2. 分離原理

同位体間の質量の差によって化学平衡や反応速度などの化学的性質に僅かな差を生じる。この僅かな差を利用して同位体を分離濃縮することができる。

化学的な方法によるウラン同位体の濃縮は 1940 年代に米国で可能性が検討され、イギリス、フランスでも研究が進められた。日本でも東工大の垣花教授や原研の下川氏などが研究を行い、1960 年代下川氏はイオン交換樹脂充填塔を用いてウラン濃縮を行い、化学法の原理を実証している。

化学交換法によるウラン同位体の分離は異なる錯体間の同位体平衡を利用する錯体系と、価数の異なるイオン間の平衡を利用する酸化還元系に大別される。

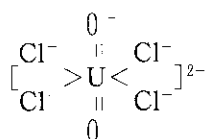
錯体系では分離係数の値が小さく、錯体の形成条件によって変化する。

酸化還元系では、フランスで U(III)–U(IV)間の同位体平衡を用いた方法が研究され、日本ではより安定な U(IV)–U(VI)間の平衡を利用した方法が研究された。

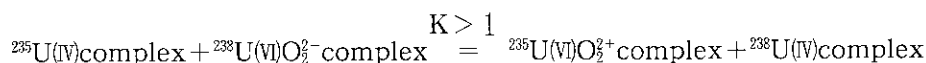
フランスの方法は、U(III)を含む水相と U(IV)を含む有機相とを向流接触させて同位体交換を行わせる溶媒抽出法（CHIMEX 法）であり、日本で研究されている方法は、イオン交換樹脂を用い酸化還元クロマトグラフィーにより U(IV)と U(VI)の安定イオン間の同位体平衡反応の重畳を行わせるイオン交換法（ACEP 法）である。

2.1 同位体交換平衡

ウランの塩酸水溶液中では、4 価のウラナス U(IV)イオンは配位子をもった錯体、例えば、 $\left[\begin{array}{c} \text{Cl}^- \\ > \text{U} < \\ \text{Cl}^- \end{array} \right]$ として存在する。6 価のウラニル U(VI)イオンは UO_2^{2+} イオンとなり、次のような錯体として安定に存在する。



U(IV)とU(VI)の異なった酸化状態の安定な錯体イオン間での ^{235}U と ^{238}U の間には



のような同位体交換平衡関係が成り立っており、平衡定数Kには1.0010～1.0014の値が報告されている¹⁾。

平衡定数が1よりわずかに大きいため ^{235}U はU(VI)のウラニルイオン側に濃縮される。従って酸化還元平衡を重畳することによって ^{235}U を次第にウラニルイオン側に、 ^{238}U をウラナスイオン側に濃縮することが可能である。

2.2 イオン交換法の原理

2.2.1 酸化還元クロマトグラフィーの原理

(1) クロマトグラフィーの利用

同位体の分離を行うには同位体が偏在する化学種を分離しつつ、1段の平衡分離効果を重畳させる必要がある。1回の平衡関係で得られる両相間の同位体組成の差は微小であるが、酸化還元クロマトグラフィーを利用してこの同位体分離効果を重畳させると有効な同位体濃度を達成させることができる²⁾。

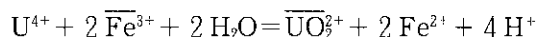
陰イオン交換樹脂を利用する場合は、 UO_2^{2+} が樹脂内に U^{4+} が水溶液中に存在するように溶液条件を調整する。そして図2.1のように陰イオン交換樹脂を充填したカラムにFe(III)のような酸化剤を吸着させ、これに所定量のウラン溶液を流してウラン吸着帯を形成させ、更にTi(III)のような還元剤を上から流してウラン吸着帯を移動させる。

ウラン吸着帯はその長さが一定のまま樹脂充填層内を移動し、移動に伴って同位体分離効果が重畳され、最初に全体が天然の同位体存在比(^{235}U 0.72%)であったものが吸着帯の両界面から同位体濃度分布が形成されはじめ、 ^{235}U が吸着帯の後端に濃縮され前端で減損される。

この操作は図2.2のように分けることができる。

- ① 酸化性金属イオン(酸化剤)を含む溶液を流し、樹脂を酸化剤吸着型とする。
- ② 酸化剤吸着樹脂にU(IV)を含む溶液を流し、U(VI)として吸着させる。

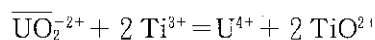
酸化界面では



の反応がおり、Fe(III)はU(IV)をU(VI)に酸化し、U(VI)が UO_2^{2+} として樹脂に吸着される。Fe(III)はFe(II)に還元され、樹脂に吸着されずに溶液相を流下する。

- ③ U(VI)吸着帯に上方から還元性金属イオン(還元剤)を含む溶液を流し、吸着しているU(VI)をU(IV)として溶出させる。

還元界面では



の反応により Ti(III)が U(VI)を U(IV)に還元して溶出させる。溶出した U(IV)は吸着帯内の溶液相を流下し、酸化界面まで移動して酸化され U(VI)となって樹脂に吸着される。Ti(III)は Fe(II)と同様樹脂に吸着されず溶液相を流下する。

このように吸着帯の酸化・還元界面が移動し、樹脂相の U(VI) と溶液相の U(IV)との間で同位体平衡反応が何段にも重ねられ還元界面に²³⁵U が濃縮される。

④ 吸着帯がカラム内を下方に移動し還元界面がカラム底部附近に達した時、吸着帯の溶液相から²³⁵U の濃縮された U(IV)溶液を製品として取り出す。

⑤ 樹脂には再び酸化剤を含む溶液を流し、酸化剤吸着型に再生する。

(2) イオン交換樹脂の選択性

陰イオン交換樹脂と塩酸酸性水溶液を用いる系の場合は、塩酸濃度を調整し各 U イオンに配位する Cl⁻ イオンの個数を制御して UO₂²⁺ が樹脂相内に U⁴⁺ が溶液相内に分配されるようにする。ウラン吸着帯を安定に長期間に亘って移動させるためには、イオン交換選択性の観点から酸化剤イオン、還元剤イオンとウランイオンとの組合せが重要である。

通常陰イオン交換樹脂で U、Fe、Ti の各イオンの分配係数に対する塩酸濃度の影響は図 2.3 のようになる。この図から UO₂²⁺ を吸着させ U⁴⁺ を吸着させないためには塩酸濃度は 4 ~ 6 mol/l 程度が適当であることがわかる。

U が Cl⁻ イオンと安定な陰イオンを形成するには高濃度の塩酸が必要で、弱塩基性の樹脂では溶液中の Cl⁻ イオンと U の Cl 錯イオンの間の選択性の差が小さいため使用が難しく、強塩基性の陰イオン交換樹脂が用いられる。

陽イオン交換樹脂を用いても同様にウラン同位体が分離されるが、この時はすべて逆の関係になる。

陽イオン交換樹脂は化学的耐久性や耐熱性があり安価である。しかしウラン吸着帯移動の際の界面安定性の点で陰イオン交換樹脂を用いる方がすぐれている。図 2.4 に陽イオン交換樹脂の構造模型図を示す。

2.2.2 反応速度

同位体分離に関する反応は

- ① ウラン吸着帯界面での酸化・還元反応
- ② ウラン同位体交換反応 (同位体相互の電子交換反応)
- ③ イオン交換樹脂へのイオン交換反応

でこの中で①の酸化還元反応の速度は酸化剤、還元剤に Fe、Ti を用いる場合は他の反応と比較して十分速く律速とならない。

ウラン吸着帯内の U イオンの電子交換反応とイオン交換反応の過程は図 2.5 のように考えられる。図の 4 過程の中のもっとも遅い交換過程で全体の交換速度が律速される²⁾。

(1) 電子交換反応の加速

同位体交換反応は 2 電子交換反応 (2 原子価変化) であり、一般に遅い反応である。加速方

法としては、温度を高くすること、塩酸濃度を高くすることが有効とされているが、更に触媒としてCu, V, Mo, Mn, Feなどの金属イオンの添加、キノン類などの有機化合物の添加が有効である。

しかし、錯体形成の安定度を低下させないように、特にイオン交換体に対する分配係数の値を大きく保つように、添加物、塩酸濃度を調整する必要がある。また後続の製品ウランの分離操作を妨害しない方法でなければならない。

(2) イオン交換速度の向上

イオン交換反応は粒子内拡散が律速となる。イオン交換速度を向上させ吸着帯界面のシャープ化を図るには、樹脂の小粒径化、樹脂中のイオン拡散係数の改善などが重要である。

樹脂の小粒径化は樹脂製造上の問題や、樹脂塔内での圧力損失増大の問題が関連する。

樹脂の粒径として効率のよいのは50～75 μ で、全粒子の80%以上の粒子の粒径が平均粒径の2/3～3/2倍の間にあることが望ましいとされている。

樹脂中での拡散係数は樹脂の架橋度、温度、細孔径やその分布などに依存している。目的の細孔分布を得るための樹脂重合法などが検討されている。ポーラス型の樹脂の構造図を図2.6に示す。

目的の細孔分布となるような重合法としては、付加重合性単量体以外に非重合性成分を混入させて重合する方法が用いられる。

主骨格用単量体としてスチレン誘導体、アクリロニトリル誘導体などが、架橋用単量体としてはジビニルベンゼン、ビニルトルエンなどが検討され、非重合性添加物としてトルエンなどの芳香族炭化水素、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などが一般に用いられている。

ポーラス型イオン交換樹脂の微細な物理構造の選択性への影響などが検討されている³⁾。

2.3 連続濃縮システム

濃縮プラントはウラン吸着帯の酸化還元反応による移動、失活酸化剤・還元剤の再生、原料の天然ウラン溶液の系内への供給、濃縮ウラン・減損ウラン溶液の系内からの取出しなどを連続して行うため、図2.7に示すような濃縮モジュールを単位として構成される。

複数の濃縮モジュールは共通の給液主管および排液主管に接続される。

酸化剤・還元剤の再生方法にはO₂ガス、H₂ガスを用いる方法や電解法がある。最近これら酸化還元の再生剤の使用量を大幅に軽減させる“スーパー法”が研究されている。

この方法は陰イオン交換樹脂への酸化剤の吸着特性を利用して活性化の大部分をイオン交換塔(再生塔)内で行わせるものである。

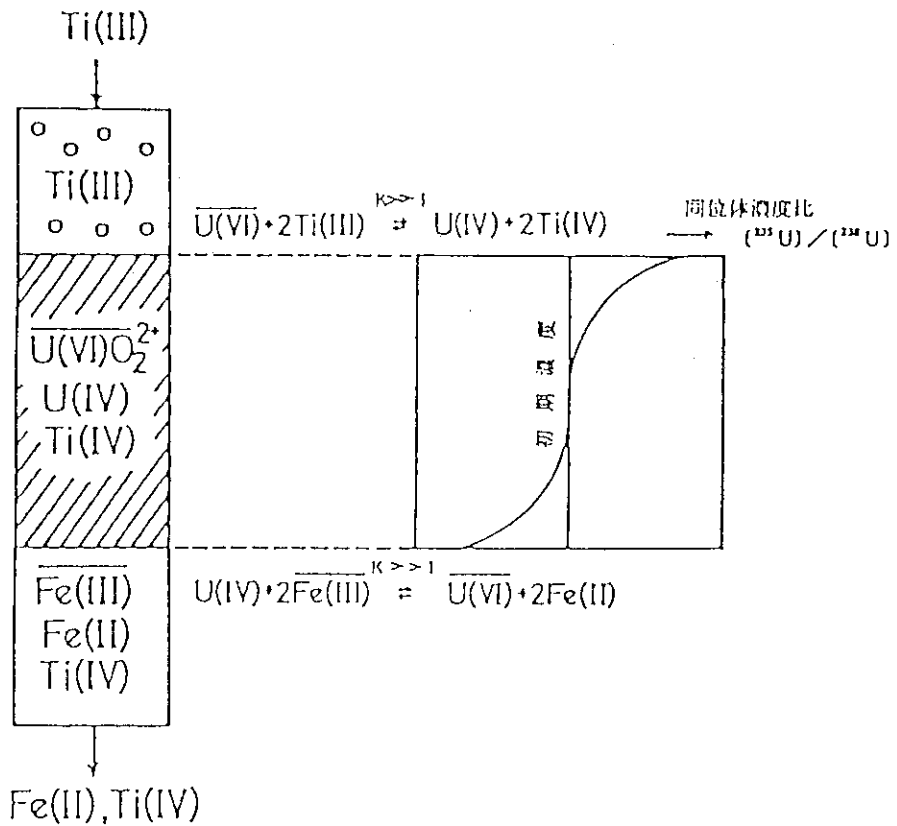


図 2.1 酸化還元クロマトグラフィーによる同位体分離

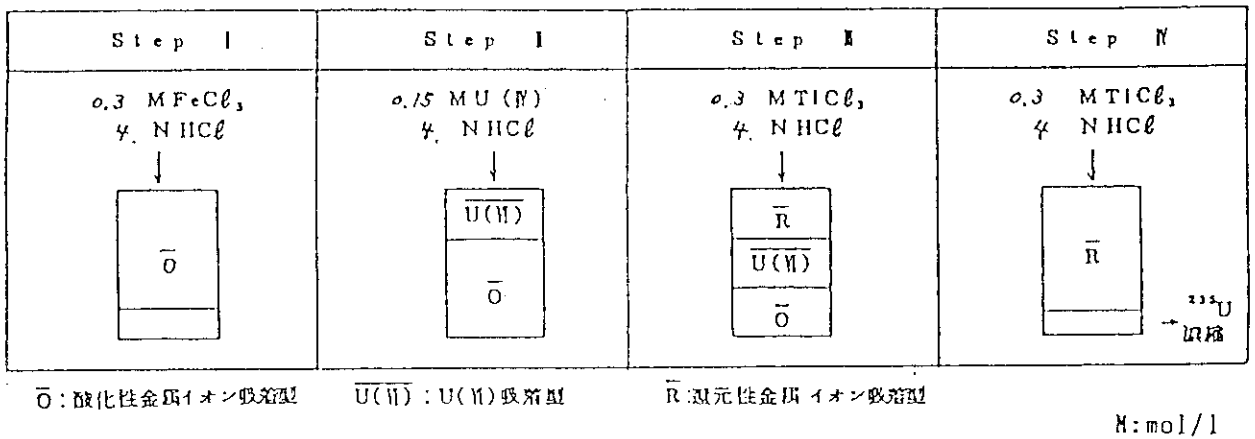


図 2.2 陰イオン交換樹脂を用いるウラン同位体分離操作

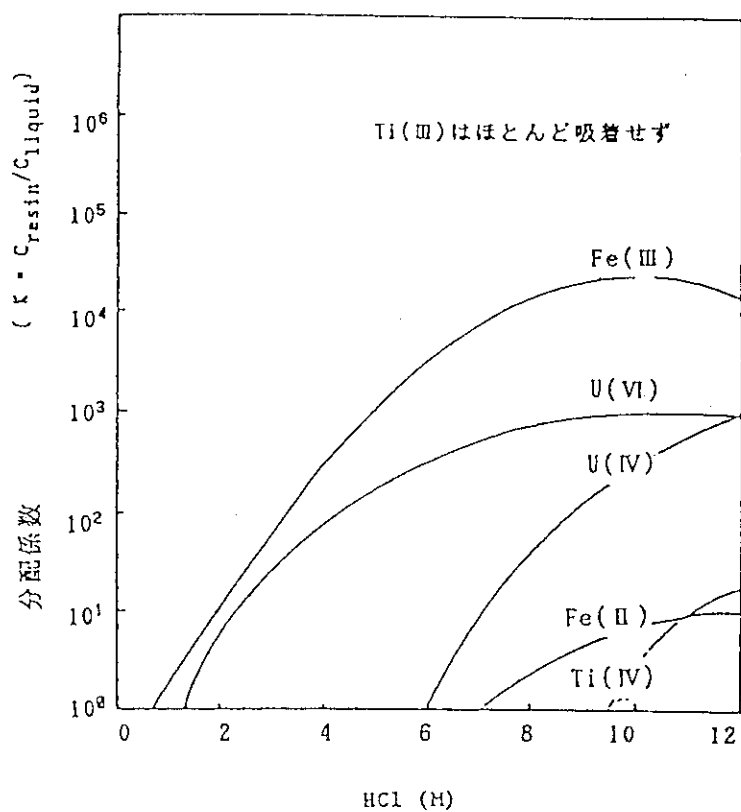


図 2.3 陰イオン交換樹脂の分配係数

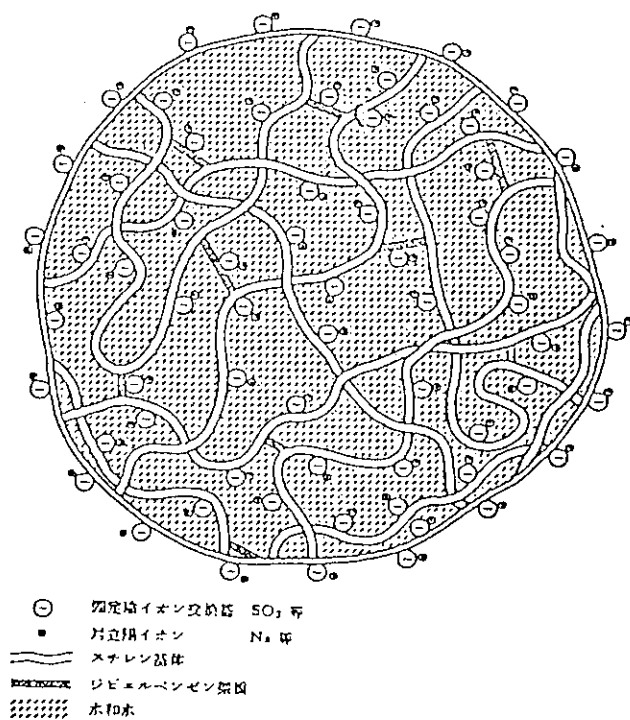
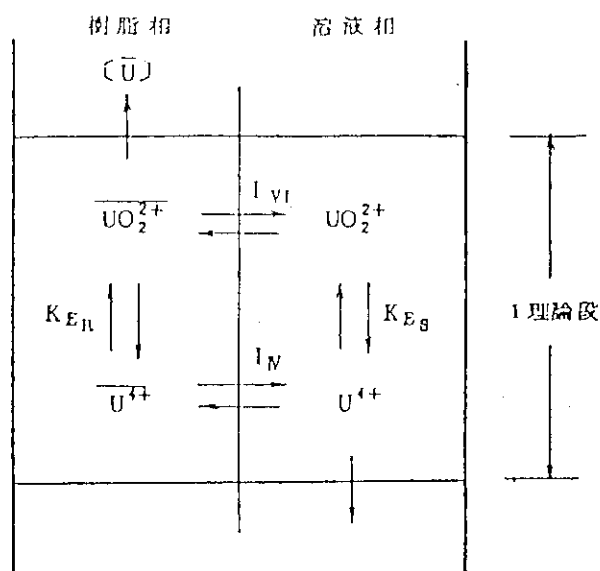


図 2.4 イオン交換樹脂の構造模型図



K_{EIV} , K_{EIV} : 樹脂中, 溶液中の電子交換
 K_{IV} , K_{IV} : U(V), U(IV) のイオン交換

図 2.5 化学交換塔内の同位体交換過程

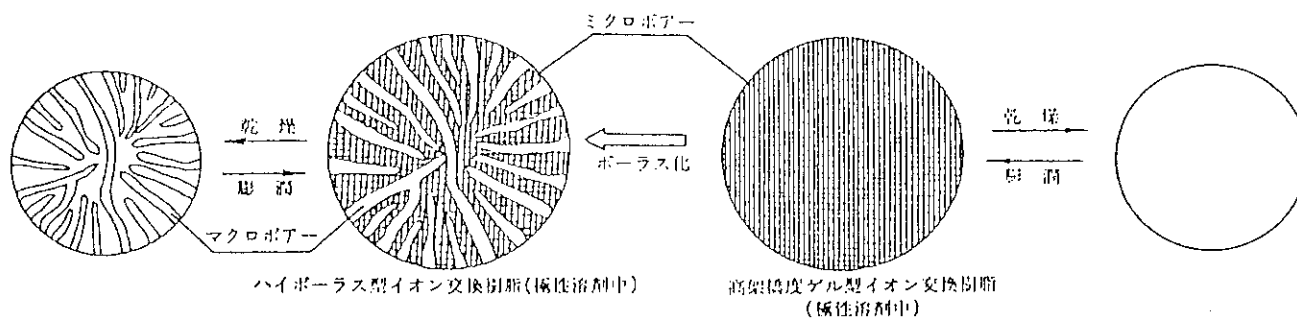


図 2.6 イオン交換樹脂の構造説明図

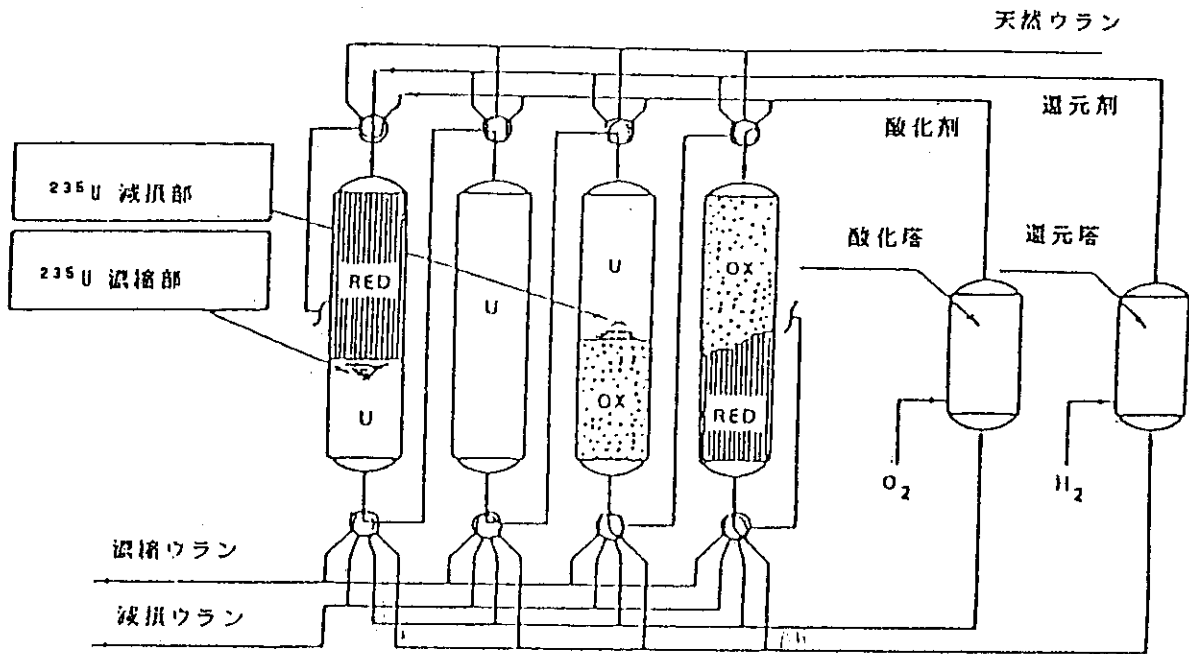


図 2.7 連続 4 塔式イオン交換法濃縮システム

3. 濃縮特性

3.1 酸化還元クロマトグラフィーの操作条件

公表されているデータよりイオン交換法は以下の条件で操作されていると推定される。

① イオン交換樹脂

交換基として第4級アンモニウム基をもつ粒状ポラス型の陰イオン交換樹脂で、粒径48～74 μ (200～300メッシュ)、交換容量1.5 eq/l程度の樹脂を選定する。

② ウラン溶液

溶液中のUイオン濃度は0.15～0.5 mol/l、塩酸濃度は3～6 mol/lとし、ウラン吸着帯内で UO_2^{2+} イオンが樹脂相に U^{4+} イオンが溶液相に分配されるようにする。

③ 温度

温度70～140 $^{\circ}C$ である。

イオン交換反応を加速するには高温が望ましいが、樹脂の寿命や機器の材質、更に加温のためのエネルギーなどから適当な温度が選定される。

④ 吸着帯の移動速度

吸着帯界面の酸化還元反応、電子交換反応、イオン交換反応の反応速度が大きいほど速くとれるが、約1 m/h以上で移動するようにする。

吸着帯界面を安定に保ち吸着帯長さ一定で移動させるためには、均一粒径のイオン交換樹脂を緻密に充填し、酸化剤・還元剤のほか錯形成剤、PH調整剤、溶媒などを最適にする必要がある。

最近ではこの研究が進みかなりの高速移動が可能になったようである。

⑤ 酸化剤・還元剤

酸化剤の金属イオンとしてはCu(II)、Fe(III)、Ce(IV)、Mo(VI)、V(IV)の中の少なくとも一種を含む化合物、還元剤の金属イオンとしてはV(III)、Mo(III)、Ti(III)、Sn(II)の中の少なくとも一種を含む化合物が用いられるが、酸化剤の金属イオンにはFe(III)、還元剤にはTi(III)が主に用いられる。

Uの酸化あるいは還元反応を完全に進めるには酸化還元電位の十分離れた物質が適当である。なおこれらの電極電位はイオンの錯形成などによって著しく変化する場合もある。

還元剤溶液中のTi(III)の濃度はUイオン濃度に対応しており、Uイオン濃度を0.15 mol/lとする場合はTi(III)濃度を0.3 mol/lとする。酸化剤溶液中のFe(III)の濃度は、塔内の液流速を同じとすると約0.3 mol/lとなる。

電子交換反応の加速剤として添加する触媒は塔内の塩酸溶液に溶解するものでなければならない。

⑥ 分離係数

実効分離係数は同位体交換反応系の平衡定数とイオン交換樹脂へのUイオンの吸着特性によってきまるので、平衡定数が最も大きくなる交換反応系を選ぶと同時に、陰イオン交換樹脂

の選択性を溶液中の陰イオン配位子の濃度によって調節し最適化を行う。

実際にイオン交換塔を用いた実験では同位体交換平衡定数 1.0013 に対して実効分離係数として 1.0010 が得られている。

⑦ 理論段高さ

酸化還元クロマトグラフィーでのイオン交換樹脂層の理論段高さ HETP は、層内を流下する溶液の線速度と樹脂の粒径など多くの因子の影響をうけるが、1 mm 程度が可能のようである。

⑧ 濃縮システム

濃縮システムはイオン交換塔と酸化剤・還元剤の再生装置を中心に構成されており、消費エネルギー当りの分離作業量を最大にするよう設計と運転方法の最適化が行われる。

またイオン交換塔内および塔間を流れる溶液の混合によっておこる分離作業量の損失を防止することが重要である。

3.2 濃縮モデル

ウラン吸着帯が一定の長さを保ち界面の乱れを生ずることなくイオン交換塔内を移動する場合、吸着帯と同じ速度で同じ方向に移動する固定面から観察すると、ウラン吸着帯は向流接触型の充填塔と見なすことができる。

すなわち平衡関係を利用して着目成分を分離する充填塔による蒸留や抽出操作と類似しており、イオン交換樹脂相が上昇流、溶液相が下降流を構成している。

塔の断面積が一定の吸着帯内の仮想理論段を図 3.1 のように考えると、単位時間当り樹脂相を通過するウラン量 L' は、樹脂の交換容量を q_0 mol U/l 吸着帯の移動速度を U_B m/h として $q_0 U_B$ で表わされ、また溶液相を通過するウラン量 L'' は、還元剤 Ti 溶液のウラン換算での濃度を C_0 mol U/l、樹脂の空隙率を ϵ 、溶液の空塔速度を \bar{U} m/h とし、段の移動に伴って樹脂相に同伴する補正分を考えて $(C_0 \bar{U} - \epsilon C_0 U_B)$ で表わされる。

一方吸着帯が U_B で移動する場合を考えると、樹脂には q_0 でウランを吸着しており、樹脂の空隙の溶液中には濃度 C_0 のウラン溶液が存在しており、この吸着帯の移動は \bar{U} で塔内を流下してくる C_0 濃度の還元剤溶液の供給によるもので、物質収支から $C_0 \bar{U} = U_B (q_0 + \epsilon C_0)$ の関係がある。

この関係から $L' = L''$ となり、樹脂相を上昇するウラン量と溶液相を下降するウラン量は等しく、吸着帯は全還流操作での向流接触型の充填塔と考えてよいことになる⁹⁾。

吸着帯内は仮想的な理論段によって仕切られ、理論段を上方に去る流れと下方に去る流れには同位体交換平衡が成立していると考えられる。吸着帯内の濃度分布は仮想理論段数と平衡関係および操作条件によって決定される。

このような濃縮モデルを考えると酸化還元クロマトグラフィーによる同位体の分離は方形カスケードの理論をあてはめて説明でき、その分離に必要な理論段数は計算によって求められる。

同位体分離の基本条件として、原料ウラン濃度 0.72%，製品ウラン濃度 3.0%，減損ウラン濃度 0.2%，分離係数 1.001 を入れて、理論段数として約 5000 段が求められる。

東工大の高島教授は酸化還元クロマトグラフィーの工学的検討を行い、ウラン吸着帯の移動に

伴う樹脂相と溶液相の向流接触による同位体移動を表わす式をまとめている。液側境膜拡散、樹脂相内拡散および電子交換反応を含む総括容量係数や流れ方向の混合拡散を考慮して、実験で得られた基礎データに基づき、いろいろの分離特性の値を求めている⁹⁾。

また最初の吸着帯全域の²³⁵U濃度を天然同位体濃度で均一とし、一定時間経過後吸着帯の移動によっておこる吸着帯の各位置での²³⁵U濃度の変化を求める計算を行い、動特性を求めている。

そして工学的検討の結果を次のようにまとめている。

- ① 電子交換反応促進剤を添加したり、分配係数を大きく保つように添加物、HCl濃度を調整して、吸着帯長さ約4mでHETP 0.83 mm 吸着帯移動速度 0.8 m/hが確保できるとすれば、3%濃縮ウラン抽出しまでの時間は約80日になる。
- ② 吸着帯の移動速度を下げるとHETPは小さくなるが生産量が低下するので、圧損が大きくなならない範囲で移動速度を大きくとり、塔は細長い方がよい。
- ③ 樹脂は交換容量が十分大きく、粒径は小さいほどよいが、均一充填、圧損失を考え多孔性の適当粒径の樹脂がよい。
- ④ 工業化では樹脂の寿命、薬剤の調整、不純物の混入防止などに配慮が必要である。また還元剤の活性化に消費するH₂量が多いので安価なH₂の利用が望ましい。
- ⑤ 吸着帯内から製品ウラン液の間欠抽出は定常抽出に較べて生産量が減るが、その時間間隔と抽出量を適当にするためには移動速度を大きく細長い塔にするのがよい。

3.3 非定常計算モデル

酸化還元クロマトグラフィーによるウラン同位体の濃縮では、通常同位体濃度分布が均一な状態から非定常状態で次第に濃縮分布が形成される。また、定常になる前に、製品、減損品の抽出し、原料の供給を行うので擬連続の操作となる。

吸着帯を図3.2のようにN段の仮想理論段に分割し、カスケード計算によって非定常での濃度分布の計算を行うことができる。

全理論段数5000段長さ4mの吸着帯を最初天然同位体組成のウラン溶液で形成し、途中で抽出操作を行わない場合、すなわち仮想方形カスケードの全還流操作の場合の²³⁵Uの段方向濃度分布の変化を図3.3に示す。横軸は段番号および後端(還元界面)からの距離、縦軸は²³⁵Uの濃度で τ は無次元時間、 θ は実際の時間を示す。

全段均一の濃度であったウラン吸着帯は両端界面から次第に濃度分布が形成されはじめ、時間が経過するに従って吸着帯の中央部へ向って濃度変化が波及し、最終的には片対数グラフ上に直線形の濃度分布が形成される。

この場合は初期に仕込んだ²³⁵Uの量が限られているので初期濃度の位置が時間の経過とともに左側に移動している。

図3.4は横軸は経過時間、縦軸は²³⁵U濃度、各曲線は代表段nにおける濃度変化を示す。還元界面n=0段の濃度は約3.1ヶ月で3.0%に到達している。図のようにイオン交換法による濃縮モジュールでは減損ウラン濃度を0.1%まで低下させることも容易であり、資源の有効利用に役立つ。

製品、減損ウランの抽出は図 3.5 のように製品濃度が常に一定になるように行う。抽出、供給位置を吸着帯が通過する時に、減損ウランを吸着帯の前端（酸化界面）近くから抽出し、原料を吸着帯中央附近の天然同位体組成の位置に供給し、製品ウランを後端（還元界面）近くから抽出す。

イオン交換塔の分離能力を増大させるためには吸着帯の長さを増し理論段数を多くする。吸着帯の長さを増すと分離作業量が増大し、濃縮ウラン濃度の目標値への到達時間が短くなる。しかし所要樹脂量が増え、イオン交換塔の所要塔数やウランインベントリーが増し、建設費の増加を伴う。また圧力損失の増大に伴って運転費も増加する。

イオン交換塔の分離能力を増大させるには吸着帯の長さを増す以外に塔径を大きくしてスケールアップをはかること、吸着帯の移動速度を速くすること、樹脂の交換容量を大きくすることも考えられる。しかしこれらの因子を大きくすると HETP の増大をまねく。

塔径を大きくすると濃縮プラントのモジュール系列数は少なくなり運転保守も容易になってスケールメリットは大きい。樹脂の均一充填、流体の均一分散、均一集液などは塔径が増大するほど困難になり分離能力の低下を招くのでスケールアップの技術が重要である。

同位体交換反応速度およびイオン交換速度を加速すれば HETP が短くなり、あるいは HETP 一定で吸着帯の移動速度を速くすることができる。そのためには樹脂特性の改良、加速触媒の使用、溶液組成、操作温度の最適化が必要である。

移動速度に比例して塔内の液の線速度が増す場合は圧損が比例して大きくなる。またイオン交換速度を速めるために樹脂の粒径を小さくすると更に大きな圧損がおこる。

樹脂の交換容量を大きくすると樹脂内平均の拡散距離が長くなり、一般に HETP が大きくなる。配位子の種類、濃度など溶液条件を変化させて錯形成を制御すれば、HETP を大きくせずに交換容量を大きくすることも可能である。交換容量を大きくする効果は塔径を大きくする効果と同じである。

実効分離係数は同位体交換反応の平衡定数と樹脂相・溶液相での U イオンの分布状態で定められる。従って溶液条件と樹脂特性の影響を受ける。分離係数の分離作業量への影響は極めて大きいから、樹脂性能の劣化、溶液性状の変化や不純物の蓄積による分離係数の低下を避ける必要がある。

3.4 核不拡散性

イオン交換法ではウランインベントリーが多く定常到達までに長時間を要するため、高濃縮ウランを天然ウランから製造するには長い時間が必要で現実的でない。

図 3.6 は 3% 低濃縮ウランを原料とし、理論段数 30,000 段、ウラン吸着帯の長さ 24 m という非現実的な条件の濃縮モジュールを用いた場合に、時間の経過とともに²³⁵U の濃度分布がどう形成されるかを臨界性の影響を無視して計算した結果である。

ウラン吸着帯の上端（還元界面）の濃度が 93% に達するには約 8.3 年が必要である。このことからイオン交換法は高濃縮ウランの生産には不適で、核不拡散性の高いプロセスといえる。

イオン交換法によるウラン濃縮ではウランを水溶液中で濃縮するため臨界に達し易い。図 3.7

に計算により得られた濃縮度と臨界半径の関係を示す。

この図から濃縮度が40%を超えると臨界半径が急激に小さくなり、塔径1 m以上の工業規模の塔では40%以上に濃縮できないことがわかる。装置の規模によって²³⁵Uの最終到達濃度がきまってしまうので、核燃料に用いる3%程度の濃縮ウラン製造用につくられた設備では核兵器に使用できるような高濃度ウランをつくることができない。

このためこのウラン濃縮法は核不拡散上から優れた特徴をもっている。

仮想理論段数

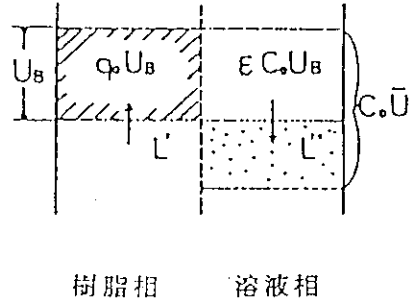


図 3.1 クロマトグラフィー塔内での向流接触モデル

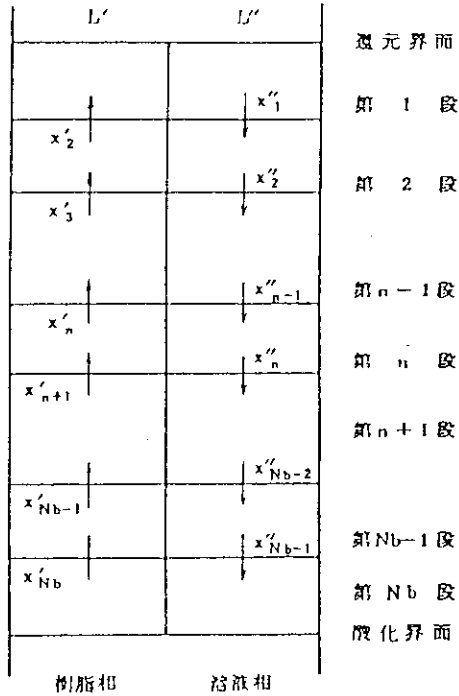


図 3.2 仮想方形カスケードの模式図

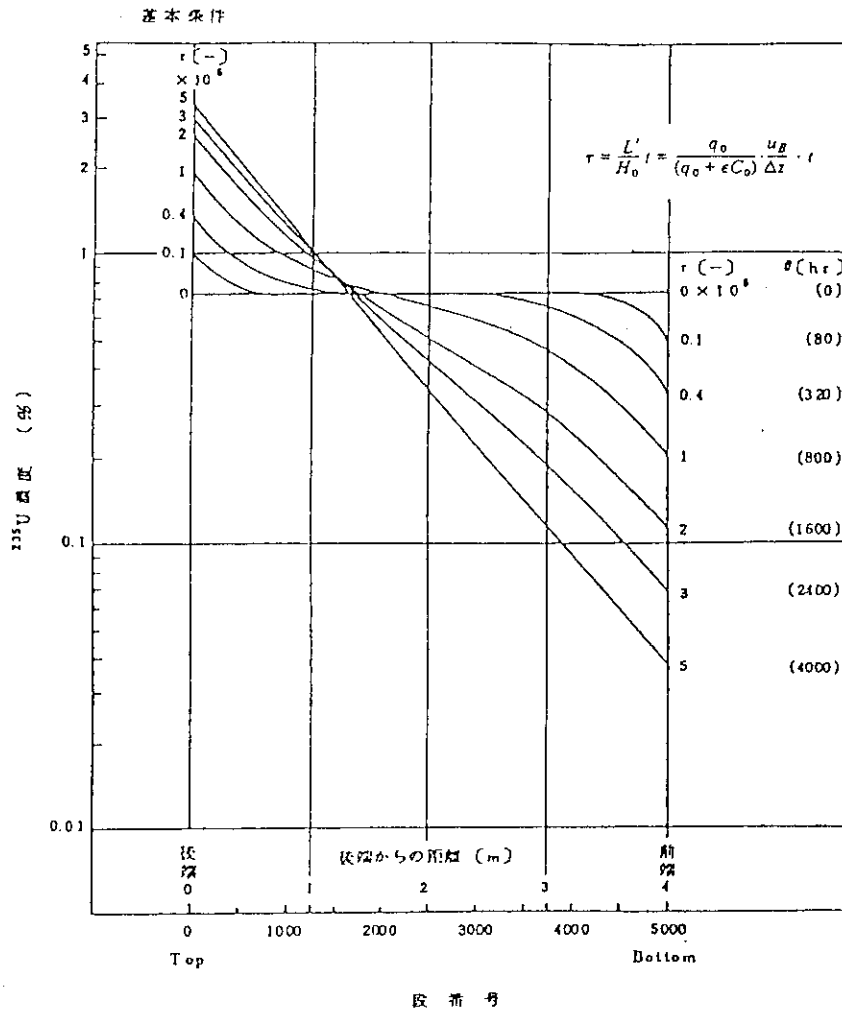


図 3.3 段方向濃度分布の経時変化

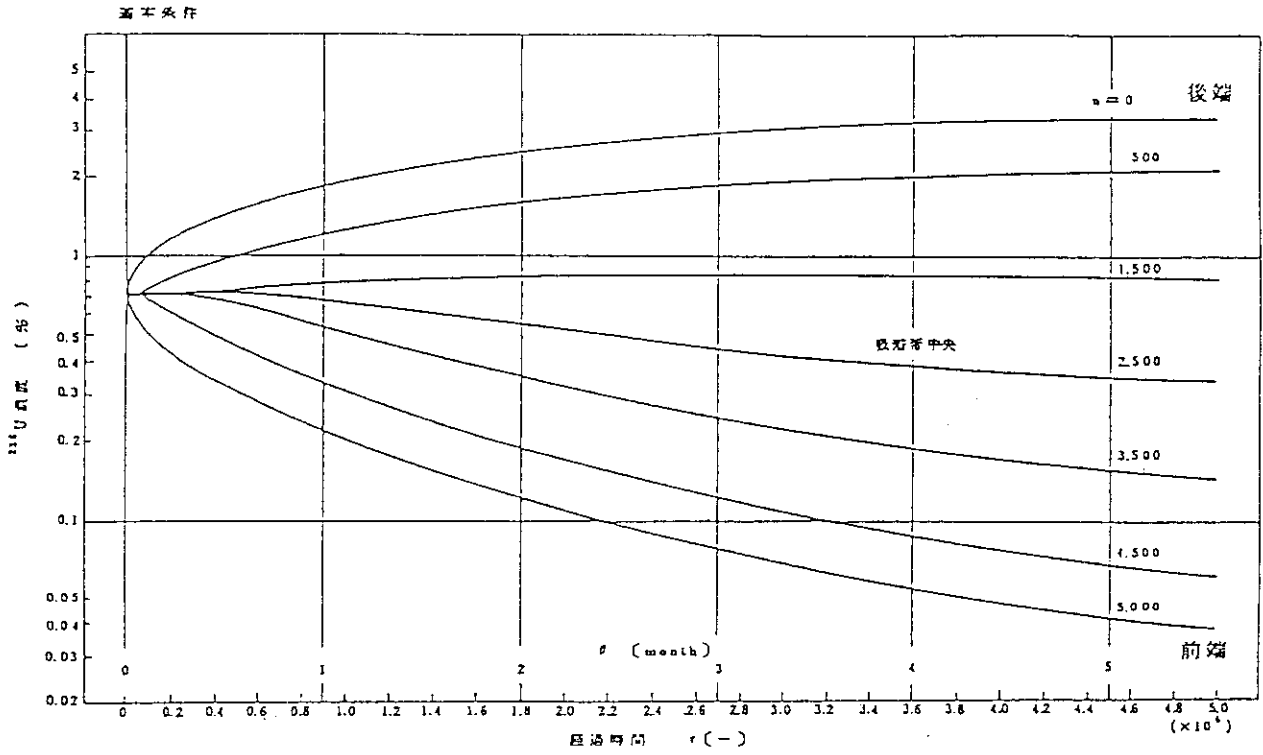


図 3.4 ^{235}U 濃度の経時変化

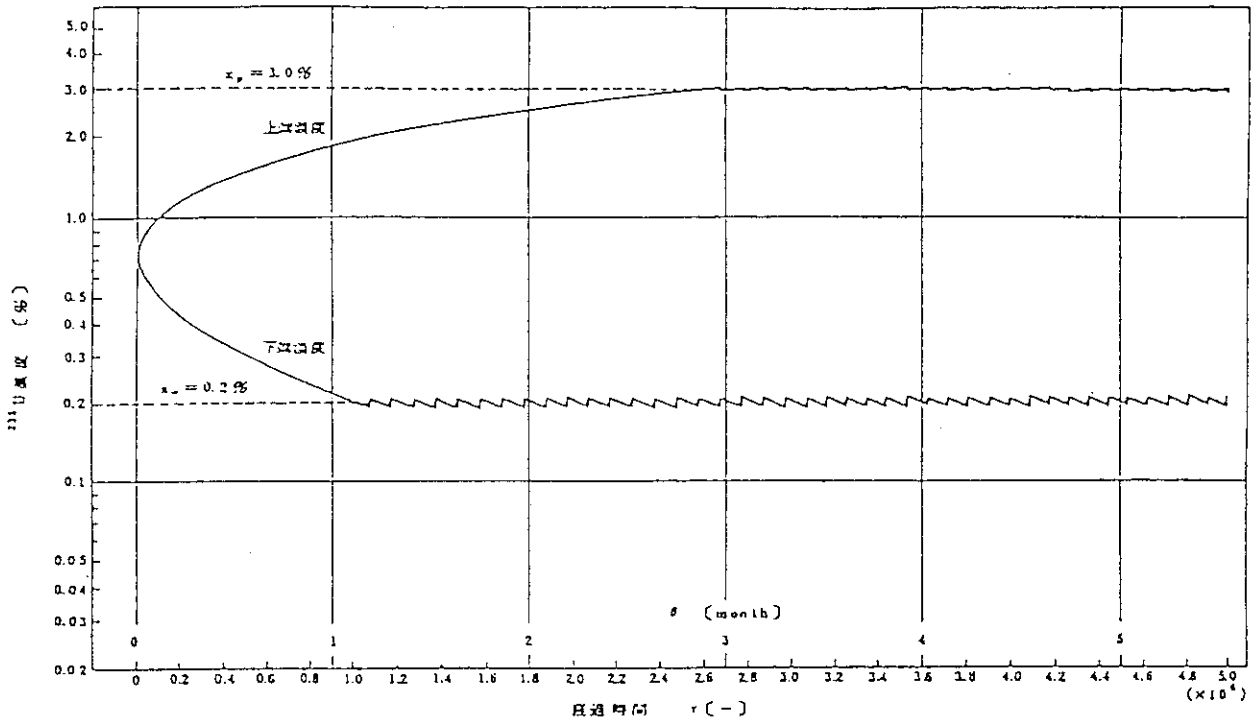


図 3.5 ウラン吸着帯上端および下端の ^{235}U 濃度の経時変化 (抜き出し間隔 3.0 days)

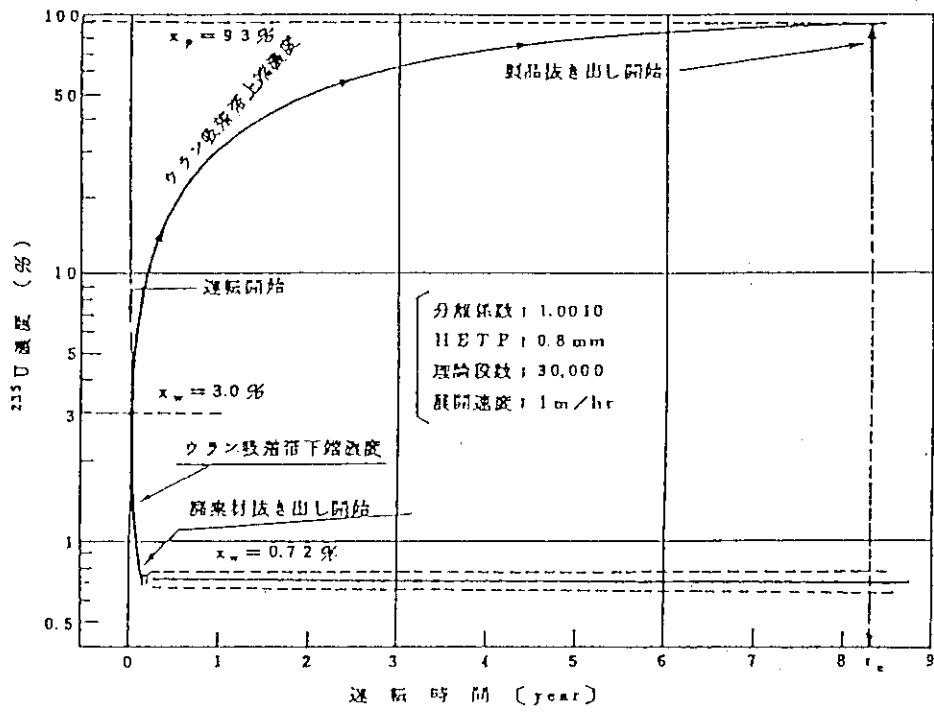


図 3.6 高濃縮ウラン生産用濃縮モジュールの分離特性

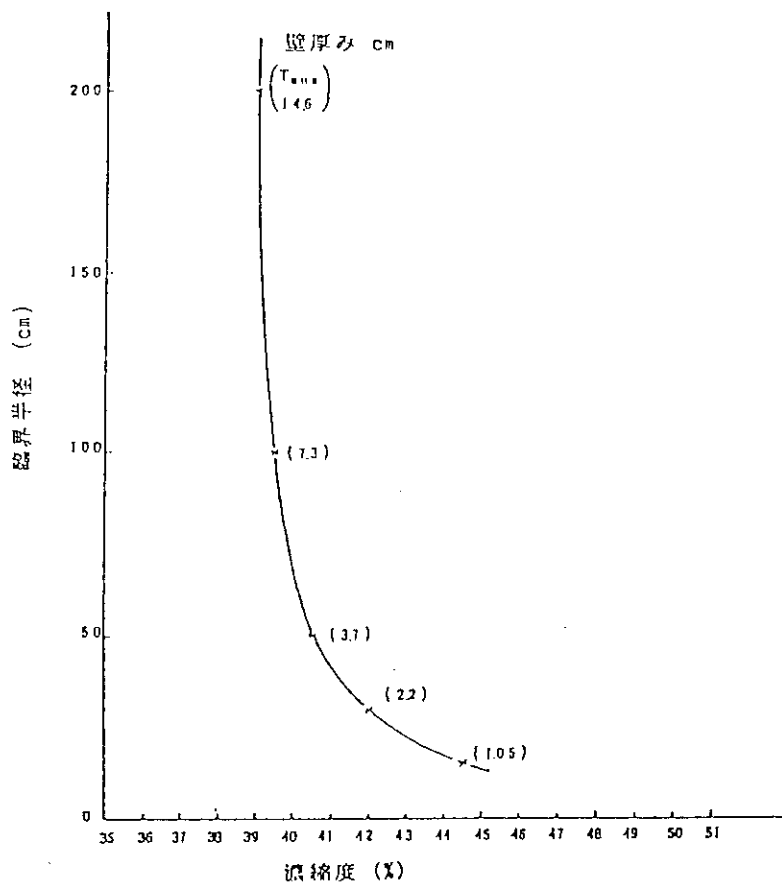


図 3.7 濃縮度と臨界半径の関係

4. プラントの特徴

4.1 長所・短所

[A] 長所

(1) 商業プラントの採算規模が小さい。

ガス拡散法による濃縮プラントは標準が 9000 t SWU/y, 溶媒抽出法でも 3000 t SWU/y が商業プラントとなるが, イオン交換法は 1000 t SWU/y でも経済的になりつつ可能性がある。

また, モジュール数に比例させて生産能力を増減できる。

(2) 電力消費が少ない。

濃縮・薬剤再生工程での送液ポンプ, ガス圧縮機の消費電力が全体の 9 割を占め, この外には大量に電力を必要とする機器がない。消費電力はガス拡散法の 1/10 で, 溶媒抽出法より少ない。

但し薬剤再生に O_2 , H_2 を用いている。

(3) 建設費が比較的少ない。

ガス拡散法ではアメリカの場合 9000 t SWU/y プラントで投下資本 30 億ドル ('77), 遠心分離法では日本の 1000 t SWU/y プラントで 1000 ~ 1500 億円 ('77) といわれる。

化学法の建設費は遠心分離法に匹敵しているが, 大量で高価なイオン交換樹脂費を含めた建設費であり合理化による建設費低減の可能性が大きい。

(4) 原料ウラン液の調整は安価である。

濃縮工程へ供給,あるいは取り出すウラン溶液は U(IV)の HCl 溶液であり, 遠心分離法のように供給原料の前処理工程で UF_6 への転換を必要としない。

(5) 運転が安全, 容易である。

回転機器や可動部分をもつ機器はポンプ, 圧縮機のみであるから運転は化学工場に似ており, 安全で容易である。またモジュール毎に独立して運転できるので制御し易く, 条件の変動や故障に対してもあまり問題がない。

(6) 核不拡散性が大きい。

現在原子力発電のほとんどは軽水炉によるもので 2 ~ 4 % の濃縮ウランが使用されている。しかし低濃縮ウラン生産のための工場で 1 部高濃縮ウランを生産し, 核兵器へ不正使用する危険性があるのでそれに対して十分な保障措置を講ずる必要がある。

商業化規模でのイオン交換塔では ^{235}U 40% 程度で臨界になり, 高濃縮ウランの大量生産は不可能である。

(7) ウラン資源の有効利用が可能である。

イオン交換塔の樹脂層の高さを高くするだけで濃縮度の高い製品ウランが得られ, また減損ウラン濃度を 0.1% 以下に低くすることが容易にでき, 資源の有効利用となる。

(8) プロセス改良の可能性がある。

吸着剤として交換速度が速く、交換基の離脱のない高耐性の樹脂で、自己賦活能、高剛性を併せもったイオン交換樹脂を開発することによって、プロセスの合理化が可能である。

(9) 日本独自の濃縮技術である。

日本独自の施設として外国からの影響に左右されないウラン濃縮技術となり得る。

[B] 短所

(1) 同位体の分離係数が他の濃縮法に較べて小さい。

分離係数は小さいが酸化還元クロマトグラフィーによる重畳によって約4 m長の吸着帯長さで同位体分離ができる。しかし実効分離係数は樹脂相、溶液相でのUイオンの分配状態によってきまるので、樹脂特性や溶液条件により影響をうける。

そのため商業化プラントでは樹脂の劣化、スケールアップに伴う溶液流れの不均一などが問題になる。

(2) ウランインベントリーが大きい。

1000 t SWU/y プラントのイオン交換塔内の吸着帯に吸着されているU量は500～600 tでインベントリーは500～600 g/kg SWU/yとなる。このプラントではスタート時にこのU量を装荷させる必要がある。

ウランインベントリーが大きいかつ分離係数が小さいために、スタート後3%濃縮ウランが得られるまでに3ヶ月以上の運転が必要である。

(3) 分離仕事密度が小さい。

イオン交換塔内に充填される樹脂量は6000 m³であり、分離装置容積当りの分離仕事量は現状では200 kg SWU/m³/yと小さい。

(4) 建設費の濃縮コストへの影響が大きい。

試算によると償却費および設備金利の合計が濃縮コストの47%を占める。建設費の中で初期充填用の樹脂費が23%を占めており、建設費低減のためには大量生産による樹脂単価の低下が期待される。

(5) 大量の樹脂補給が毎年必要となる。

変動費の1/3以上を補給樹脂費が占めており、樹脂の劣化を少なくして寿命を長くし、また樹脂の単価を低下させる必要がある。大量の樹脂補給のためには樹脂生産工場、廃樹脂処理工場が必要となる。

(6) 薬剤再生に多量のO₂、H₂を必要とする。

H₂は薬剤費の中でも大きいので安価なH₂の利用が期待される。薬剤の酸化還元による再生と酸化剤の樹脂への吸着を同時に行う自己賦活法によれば、O₂、H₂の消費は減少できる。

(7) 機器は耐圧、耐食の必要がある。

樹脂充填層の圧損失のためイオン交換塔は耐圧が必要、薬剤再生塔も耐圧容器であり、液ポンプ、圧縮機の電力消費が大きい。また機器は高温、高濃度HCl、塩化物水溶液に耐える材質であることが必要である。

一方UF₆を原料とする他のウラン濃縮法では減圧系を用いている。

(8) スケールアップに伴い液混合により分離能力が低下する。

スケールアップのためイオン交換塔の塔径を拡大すると、吸着帯界面の流体力学的乱れが拡大され同位体濃度分布が乱れて分離作業量の損失がおこる。

通常の化学工業で利用されているイオン交換樹脂の充填塔ではイオン交換過程での樹脂の膨潤収縮のため上部に余裕空間を設け、また塔底には樹脂層を支え層内を流下する液の流れを均一にとり出す集液器を設ける。

液混合は塔に仕込む溶液の分散器、樹脂層上部の液溜り、樹脂層内、層底の集液器、更に塔を連結する配管などでおこる。層上部の液溜り部や層底の集液器では半径方向の流れの不均一がおこり易いのでその構造をどうするかが重要な問題である。

(9) 間欠拔出し操作のため分離能力が低下する。

濃縮工程からの製品ウラン液の拔出し、原料ウラン液の供給は間欠的に行う。この操作に伴い不連続な吸着帯移動の停止、再開による外乱や混合がおこり、定常拔出しの場合と比較すると、分離能力は低下する。

(10) 酸化還元クロマトグラフィー工業化の例が少ない。

酸化還元クロマトグラフィーの技術を大規模商業化する例は世界でも少なく、工業化技術の基盤が弱い。しかしそれだけ今後の開発研究による発展性も高い。

4.2 改善策

(1) イオン交換樹脂の改良

イオン交換法の最も本質的な技術的問題点を大別すると、

①イオン交換樹脂の性能②最適の溶液条件③イオン交換塔および配管、バルブを含めた装置としての分離性能となる。

この中でも①が最も決定的要素となる。

イオン交換樹脂に求められる性能、物性としては次のように考えられる。

- (a) U(IV)に対し相対的に U(VI)への選択性が高いこと。
- (b) 粒内のイオンの移動速度が大きく、均一であること。
- (c) 形状が完全球に近く、粒径の大きさが最適で粒径分布がシャープなこと。
- (d) サイクル中の樹脂の体積変化が小さいこと。
- (e) その他

樹脂の耐熱性—高い温度条件で長時間分離効率を維持するため耐熱性の強い交換基であること。

耐薬品性—高温で酸化剤、還元剤、反応促進剤、酸、アルカリなどが接触するので劣化しにくい交換基であること。

機械的耐久性—樹脂の亀裂、破碎、剥離の防止対策がイオン移動速度促進対策と相反しないこと。

製造コスト—分離コストの面で競争できる価格であること。

(2) 2段式カスケード

濃縮モジュールはイオン交換塔4基を直列に連結して1つのモジュールとし、天然ウラン溶

液から²³⁵U 3%の濃縮ウランと0.2%の減損ウランを得ている。これらの塔での分離能力は使用するイオン交換樹脂当りの分離作業量で評価される。

塔の分離能力をより向上させるためこの1塔方式を図4.1のように中間濃縮品を得る塔と製品を得る塔を組合せ2段のカスケードに組んだ2塔結合方式にする方法が考えられる。

塔が1段の場合の運転条件とこれと同じ分離作業量の2塔結合方式の運転条件を想定し、各塔の所要段数、塔径を求めて充填樹脂量当りの分離作業量を比較することによって最も有利な条件の2塔方式をきめることができる。

(3) 薬剤再生工程の改良

イオン交換法によるウラン濃縮システムでは酸化剤、還元剤の再生に大量のO₂ガス、H₂ガスを用いているが、これらの酸化還元剤の賦活剤の使用量を軽減させる方法が研究されている⁹⁾。

不活性化された酸化剤Fe(II)および還元剤Ti(IV)は溶液中ではほとんど反応せず、極微量の活性化したFe(III)、Ti(III)が平衡量として存在するに過ぎない。しかし陰イオン交換樹脂を充填した塔に不活性化した酸化剤、還元剤の混合液を供給すると、Fe(III)の樹脂への吸着力が大きい場合は、陰イオン交換体と接する塔内溶液相でFe(III)の濃度が減少するためFe(II)とTi(IV)が反応して微量のFe(III)とTi(III)が発生する。

このFe(III)が交換体に吸着して更に活性化の反応が進行する。

従って陰イオン交換体充填床には次第に酸化剤Fe(III)の吸着帯が形成され、吸着力の小さい活性化還元剤Ti(III)は塔下部から流出する。すなわち不活性化した酸化剤および還元剤の混合溶液をイオン交換塔に供給すると、酸化剤・還元剤の活性化と樹脂への活性化酸化剤の吸着が同時に行われる。

この自己賦活法を利用すれば、濃縮システムの薬剤再生工程で費されるエネルギーを著しく低減させることができる。

酸化剤・還元剤の再生の30～60%がイオン交換樹脂塔内で行われ、実験では90%近くの再生が行われたとの報告^{7),8)}がある。

この方法によるウラン濃縮再生工程は図4.2のように示すことができる。

酸化剤・還元剤の再生の90%がイオン交換塔内で行われる場合を想定すると、薬剤再生工程を流れる溶液量は変わらないが補助酸化塔および還元塔でO₂ガスH₂ガスの供給量は従来の1/10になる。酸化塔、還元塔での滞留時間は従来の1/10でよく、塔容積を1/10に縮小することができる。

またO₂、H₂の供給量が1/10となるため、蒸留により除去するH₂O量も1/10となり、H₂O除去の蒸留塔の規模は1/10となる。

自己賦活法の高性能化は、1つのイオン交換塔内で同位体分離と酸化剤・還元剤の再生を同時に行う“スーパー法”を可能としている⁹⁾。

スーパー法ではウラン吸着帯前方の賦活酸化剤を吸着した酸化帯域の前端にアドックス帯とよぶ帯域をもち、このアドックス帯域で流下する溶液中の失活酸化剤と失活還元剤の自己賦活反応によって賦活酸化帯域の生成が行われ、アドックス帯域を流下する溶液は賦活還元剤の溶液となって流下しウラン吸着帯を溶離移動させる。

図4.3はスーパー法による濃縮プロセスを示す。

ウラン吸着帯の前端が塔の下部に到達した時は、塔底からの液の流れを直接塔上部に連結してウラン吸着帯を塔上部に移動させる。

吸着帯後端で還元剤により溶出した U (IV) は吸着帯前端まで流下して酸化帯域の酸化剤による U (VI) となって樹脂に吸着される。酸化帯域を流下する溶液は失活した Ti (IV) と Fe (II) を含んでおり、アドックス帯に到達すると酸化還元反応が進行して Fe (III) が再生され、酸化帯域を形成しつつ還元剤の賦活が行われる。

このような操作によりウラン吸着帯を1つの塔内で何回も移動させることができウラン濃縮が行われる。

この方法を実施するには Fe (III) の吸着力が大きいほど有利で、Ti (III) の吸着力が小さいほど望ましい。またウラン吸着帯の形成を考えると Fe (II), Ti (IV) の吸着は小さいことが望ましい。

アドックス帯の長さを短かくすることができれば、従来の濃縮モジュールの4本の塔を吸着帯の長さに近い1本のイオン交換塔に置き換えることができる。

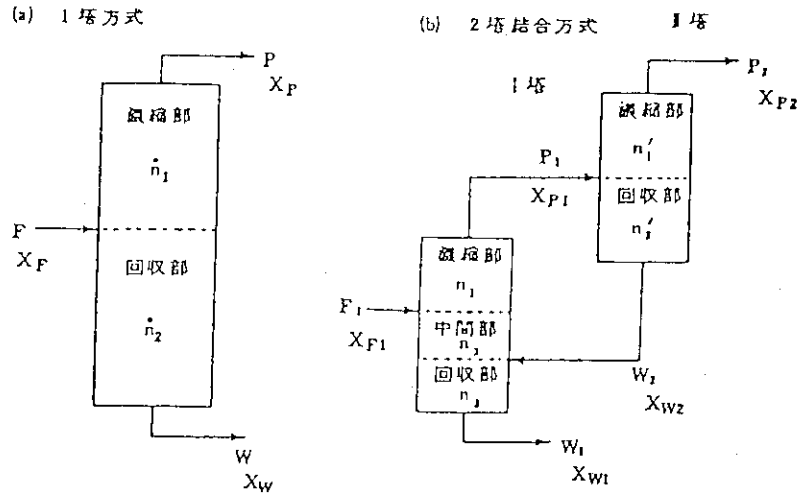


図 4.1 2 段方式カスケードの濃縮モジュール

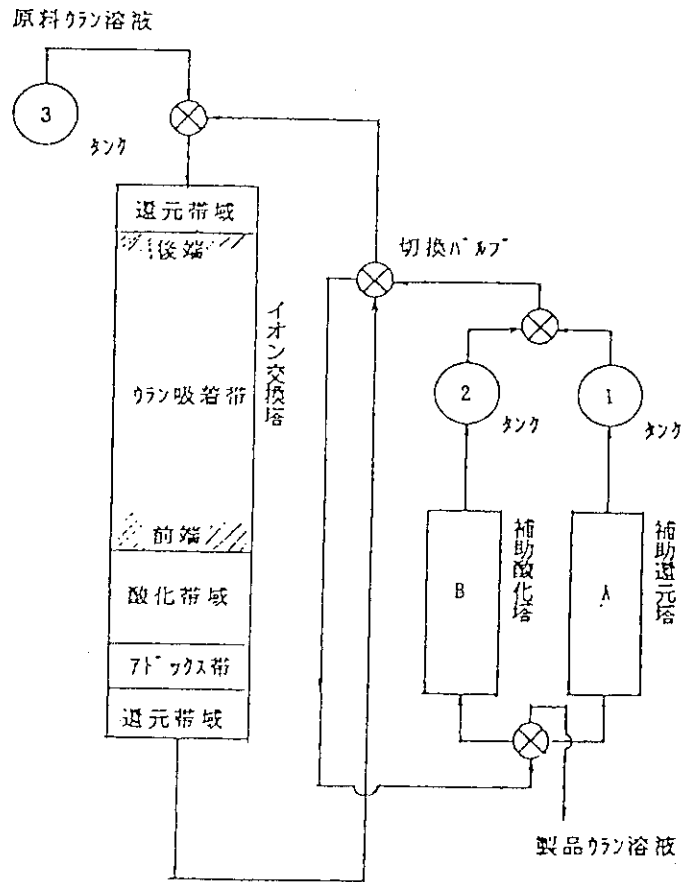


図 4.3 スーパー法による濃縮プロセス

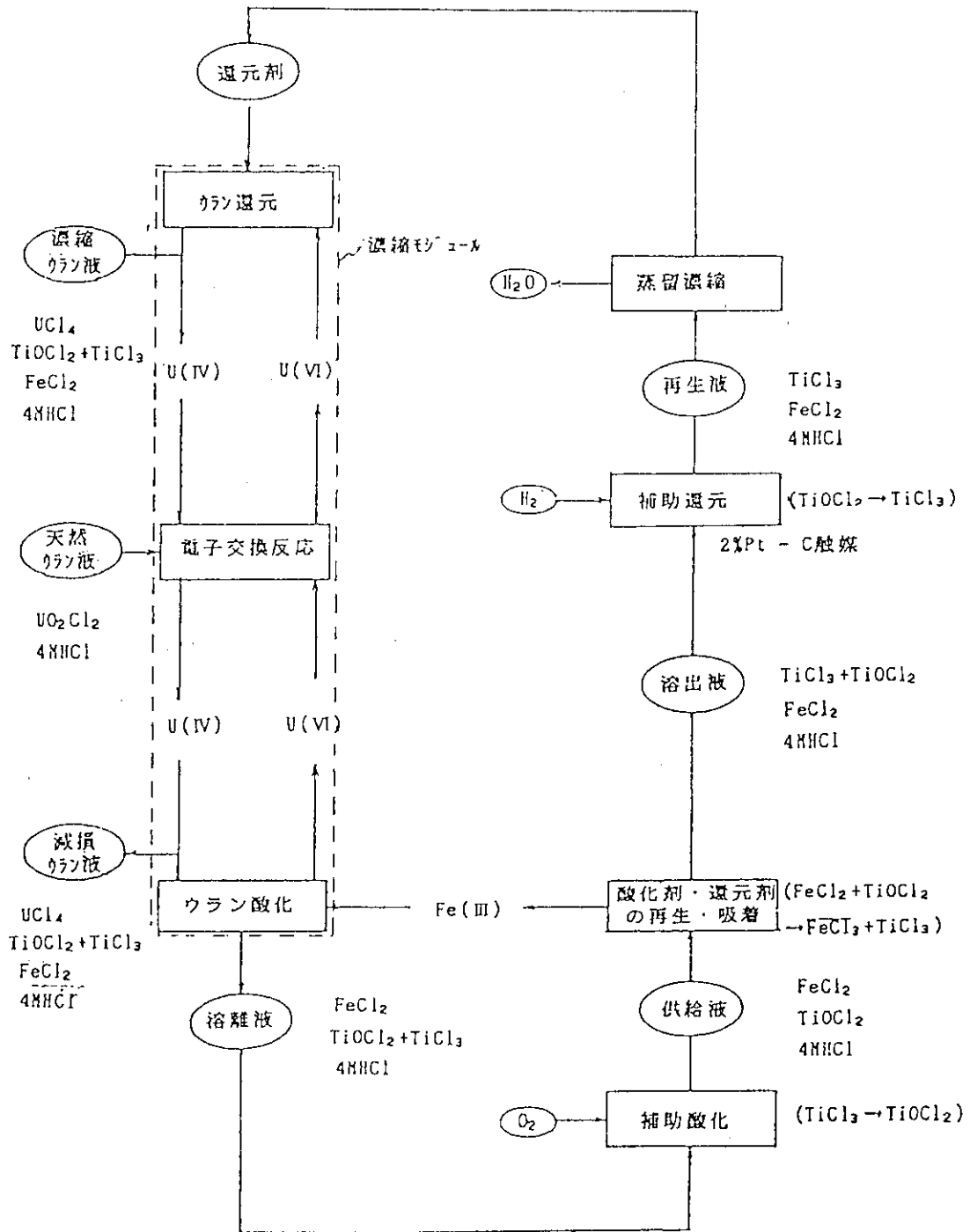


図 4.2 自己賦活法による濃縮・薬剤再生プロセス

5. フランスの溶媒抽出法

溶媒抽出法は、'70年代の初め図5.1のようにU(III)–U(IV)間などに較べて高い分離係数をもつU(III)–U(IV)間の同位体交換反応が発見されたことを発端として、次のように研究開発が進められてきた。

- ① 本質的に不安定なU(III)の溶液を工業的に使用できるように、安定に維持する相をきめる。
- ② 分離器スケールを大きくさせつつプロセスの実現性を確認する。
- ③ 工業化の可能性や高い経済性が得られるような技術の選択を行う。

多くの実験、プロセスの改良によって現在その性能は当初の予想をこえたものになっている。

1985年のPierrelatteのPP-35プラント(1/10スケール)は、運転の習熟や性能の把握などを行い実現の可能性を確認した。高性能の電解槽が開発され、現在のCHIMEX法とよばれる信頼性のあるプロセスが確立した。現在Grenobleでフルカスケードの小型パイロットプラントPL-81がスタートし、'88に実証データが得られることになっている¹⁵⁾。

本章ではCEA(原子力庁)から出願されている特許¹⁰⁾¹¹⁾および国際会議などでの報告を基礎に溶媒抽出法のプロセスの内容を推定し、この特徴を日本で開発中のイオン交換法と比較する。

フランスの溶媒抽出法の詳細はこれまで報告されたことはない。特許に記載されている多くのプロセス例の中から最も改良されたと考えられるプロセスを対象とし、CEAが報告している性能データを満足するように操作条件を選定することによって濃縮プロセスのフローシートをきめ、その物質収支、所要動力、主要機器の仕様などを求めた。

5.1 基本条件

このウラン濃縮プロセスはU(III)を含む塩酸水溶液相とU(IV)を含む有機相とを向流接触させて同位体交換を行わせる方法である。U(III)とU(IV)の両相への分離を確実なものとするために塩酸濃度の調整および塩析剤の添加を行う。塩析剤を用いると水相中にU(III)の錯化合物がわずかしか存在しない。

この方法ではU(III)の安定性が問題で、そのため水相は電気伝導性物質と接触しないようにし、また水相中にはU(III)以外のNi, Cr, CoのようなⅢ～Ⅶ族の金属イオンを1ppm以上含まないようにする。これらの物質は電子交換に関与しU(III)とH⁺との反応、すなわちU(III)→U(IV)の反応を触媒的に促進させるからである。

有機相中のU(IV)は有機溶媒としてアルキルホスフェイトなどを用い、U(IV)はこれらの溶媒によって錯化された形で存在する。

U(III)とU(IV)の同位体交換における²³⁵Uの分離係数の値は特許¹⁰⁾に多くの実施例(表5.1)が示されている。

水相は4～9NのHCl溶液でU(III)濃度は0.1～2mol/l、有機相はTBP(トリブチルホスフェート)などをキシレンなどで希釈した溶媒でU(IV)濃度0.1～1mol/lであり、分離係数の値

は 1.002 ~ 1.003 の範囲である。ここでは水相 UCl_3 0.7 mol/l HCl 3 N, 有機相 UCl_4 0.7 mol/l TBP/ドデカン 50/50 の場合をとり、分離係数には 1.0024 を用いる。温度は 25°C とする。

5.2 濃縮モジュール

水相と有機相の向流接触器として図 5.2 のようなパルスカラムを用いる。CEA 出願のパルスカラム¹²⁾は多孔板式で周期的にルーバプレートがとりつけてある。標準のパルスカラムの寸法は塔径 1 m 以上、高さ 20 m 以上で、1 塔当りの分離作業能力は 3 t SWU/y である。

濃縮モジュールは図 5.3 のように多数のパルスカラムの方形カスケード(a)および(b)からなりたっており、カスケード(a), (b)には標準寸法のパルスカラムが直列に並んでいる。カスケード(a) (b)間は少量の流れで連結され、各カスケード内では還流が行われる。

カスケード(a), (b)の中段には²³⁵U 0.7% の原料天然ウランが仕込まれ、カスケード(a)の濃縮ウランは²³⁵U 1.5%, 減損ウランは 0.2%, カスケード(b)の濃縮ウランは²³⁵U 3.0%, 減損ウランは 0.24% で、(a)の濃縮ウランと(b)の減損ウランはそれぞれカスケード(b), (a)の中段に供給される。

1 モジュール当りの処理量は原料 245 t U/y で、3% 濃縮ウラン 45 t U/y, 0.2% 減損ウラン 200 t U/y であり、分離作業能力は 200 t SWU/y である。

従って 1 モジュール内のパルスカラムの数は 66 塔で、カスケード(a)が 33 塔、(b)が 33 塔である。

物質の流れを図 5.4 に示す。

多数のパルスカラムからなるカスケード内を流下し流出した水相は $U(III)$ 0.7 mol/l HCl 3 N $ZnCl_2$ 0.7 mol/l を含んでおり²³⁵U が減損している。

この水相は電解槽のアノード室に入り $U(III)$ が $U(IV)$ に酸化される。水相に塩析剤として LiCl 3 M, $ZnCl_2$ 4 M を含む濃厚水溶液が加えられて抽出器-2 に入り、 $U(IV)$ が有機相に抽出される。

この水相は電解槽のカソード室に入り、 $ZnCl_2$ の 1 部が化学的に還元されて Zn を放出し、0.7 M 相当の Zn が Hg に捕捉され Zn アマルガムとなる。

カソード室を出た水相は蒸留ユニットに入り、高濃度の HCl, わずかに HCl を含む水相、および LiCl, $ZnCl_2$ の濃厚水溶液に分離される。

蒸留ユニットからの水相は抽出器-1 でカスケードを上昇して流出した濃縮ウランを含む有機相から $U(IV)$ を逆抽出し、高濃度 HCl で濃度調整した後 $U(IV) \rightarrow U(III)$ の還元のためアマルガム接触器に入る。

接触器で水相は Zn アマルガムと接触し、 UCl_4 が UCl_3 に還元されて Cl⁻ を放出し、Zn アマルガムから Zn が離れて水相中に $ZnCl_2$ として含まれる。更に水相は残りの高濃度 HCl で調整し、 $U(III)$ 0.7 mol/l HCl 3 N $ZnCl_2$ 0.7 M の混合水溶液がカスケードに入り流下する。

一方抽出器-1 で $U(IV)$ をストリップされた有機相は、抽出器-2 で塩析剤を含む水相から UCl_4 を抽出し、 UCl_4 -TBP 錯体を負荷した有機相がカスケードに入り上昇する。有機相は TBP の劣化生成物(加水分解生成物, 放射性分解物)や、その金属錯体を含むので、 Na_2CO_3 による洗浄を行う。また水相から有機相へ溶解混入する Zn などを HCl で洗浄除去する。

原料ウランの仕込や濃縮ウラン減損ウランの取出しは安定な $U(IV)$ の形で扱う方が有利である

から、 UCl_4 を溶解した有機相溶液の形でカスケード内を上昇する有機相中に仕込、取出しを行う。その量はカスケード内の流量に比べて小さく0.1～0.5%程度である。

2つのカスケード(a)(b)はパルスカラムを同数ずつ連結したカスケードであるから各カスケードの理論段数や還流量はほぼ同じになるように選ぶ。

そこで所定条件を満足するように2カスケード連結方式の濃縮モジュールの分離特性値を図5.3のようにきめる。

5.3 溶媒抽出法とイオン交換法の比較

(1) ウランインベントリー

溶媒抽出法ではパルス塔内の水相、有機相両方にU濃度0.7 mol/lでウランが保持されており、イオン交換法ではイオン交換塔内の吸着帯にのみウランが保持される。溶媒抽出法のウランインベントリーはイオン交換法の2.5倍以上となり、天然ウランを仕込んで3%濃縮ウラン製品を得るまでの到達時間が長くなり、CEAの報告では約15ヶ月かかるという。

(2) 機器材質

溶媒抽出法の濃縮係数の値は約2倍と大きい、U(III)の安定性が問題で水相は電気伝導性物質に接触しないよう、またIII～VII族の金属イオンの存在を1 ppm以下にする必要があり、機器材質には特殊プラスチックを用いる。一方イオン交換法はHCl溶液で温度が高いためTiコーティングやTi合金を用いる。

(3) 薬剤消費

イオン交換法では高価なイオン交換樹脂を大量に初期充填するので建設費が大きくなる。また樹脂の劣化のため毎年補給樹脂費が必要である。溶媒抽出法では有機相のTBPが劣化するのでTBPの補給が必要である。

(4) 電力消費

両法とも循環向流のために酸化還元を必要とする。

イオン交換法では酸化、還元に O_2 、 H_2 を用いているが、溶媒抽出法ではU(III)が水溶液中で不安定のため水相中でのU(IV)→U(III)の転換に電解を用いており、その分だけ電力消費が多くなる。

また溶媒抽出法は水相の循環系内に蒸留ユニットを必要とするため、多重効用で熱量節減を図っているに拘らずイオン交換法より熱量の消費が多くなっている。

最近の報告¹⁵⁾¹⁶⁾によると、フランスでは'84～'86の一連の実験により不安定なU(III)の溶液を工業規模で取扱うための溶液条件の改良、大規模反応器を用いるプロセスの改良や技術的改善を行い、従来に勝るデータを得ている。

それによると商業プラントのパルス塔は直径1.2 m高さ30 mで従来とほぼ同じ寸法であるが、濃縮モジュールの2つのカスケードはそれぞれ直列のパルス塔20塔(従来は33塔)に減少している。そしてパルス塔当りの分離仕事量は12.5 t SWU/y(従来は3 t SWU/y)で、濃縮モジュール当りで500 t SWU/y(従来は200 t SWU/y)に増加している。

天然ウランは最初のカスケードで ^{235}U 濃度2.0%と0.18%に分離され、次のカスケードで

2.0%の濃縮ウランが3.5%と0.20%に分離される。

ウランインベントリーは1000 g U/kg SWU/y (従来は1586)で、またエネルギー消費はガス拡散法の約1/5の約500 kWh/kg SWUに相当する。

上のデータから次のように推測される。

- ① モジュール当りの塔数が40/66に減少し、SWU/yは500/200に増大し、一方SWU/y当りのウランインベントリーが1000/1586に減少していることから、水相、有機相中のウラン濃度は2.58倍に、従来の0.7 mol/lが1.8 mol/lに増大している。
- ② モジュール当りのSWU/yは500/200に増大しているが、ウラン濃度が2.58倍になっているのでパルス塔内を流れる水相、有機相の空塔速度はほぼ従来と同じである。空塔速度はFloodingを生じないように低く抑えている。
- ③ モジュール内の塔数が40/66に減少していることから、パルス塔の理論段当りの高さは従来の0.606倍で、従来の0.49 mが0.30 mに程度に改善されている。
- ④ SWU当りのエネルギー消費は従来と大差ない。しかしパルス塔のSWUは12.5/3倍に増加しているからパルス塔当りエネルギー消費は4.1倍となっている。
ウラン濃度を高くし、パルス塔内の多孔板の構造改善やパルセーターの動力強化などを行って塔当りのエネルギー消費を大幅に増大させることによって、理論段高さを小さくしている。
- ⑤ 従来とほぼ同じ寸法のパルス塔で分離仕事量が4.1倍に増加しているから、分離仕事密度は従来の105が433 SWU/m³/yに増大している。別のCEA報告によると分離仕事密度は'85頃に300近くに達している。

これらの報告のデータによれば、最近の溶媒抽出法の開発により、分離仕事密度が増大し、そのため塔数が減りSWU当りのウランインベントリーが減少しているが、SWU当りの電力消費はむしろ増えていると考えられる。

表 5.1 溶媒抽出系における分離係数 α の値

例	水 相		有 機 相		温度 °C	交換 時間 sec	分離係数 α
	U (III)	酸	U (IV)	溶 剤			
1	0.4 M	7NHCl	0.4 M	TBP-ヘンゼン	21	15	1.0030
2	0.2 M	7NHCl	0.2 M	TBP-トデカン (50) (40) トルエン (10)	—	49~ 132	1.0012~1.0026
3	0.4 M	7NHCl	0.4 M	TBP-クロセンR (40) (40)	21	15	1.0025
4	2.53 M 含U(IV)	1.55NHCl	0.42M	TIBP-キシレン (42) (58)	35	30	1.0028
5	1.0 M 含U(IV)	4.6NHCl	0.55M	BIBP-トデカン	20	60	1.0025
6	0.11 含U(IV)	5NHCl	0.12M	TOPO-トルエン (10) (90)	25	60	1.0024
7	0.42M 含U(IV)	4.5NHCl	0.44M	ジ-n-アブスルホ キント-テトラクロ エタン	25	60	1.0020 (1.0025)
8	0.08M	6NHCl	0.08M	4級アミン-トルエン (17)	22	60	1.0026
9	0.7 M	7.25NHCl	0.68M	TIBP-クロセン (50) (50)	25	60	1.0027
10	0.7 M	8.2NHCl	0.67M	トリ-2-メチルブチ (50) アブスルホキント-トデ カン(50)	30	60	1.0027
11	0.42M	8NHCl	0.42M	TBP-トルエン (50) (50)	(カスケード)		1.0027
12	0.4 M	8NHCl	0.4 M	TBP-ヘンゼン (50) (50)	(カスケード)		1.0026
13	0.4 M	8NHCl	0.4 M	TBP-ヘンゼン	(カスケード)		1.0026

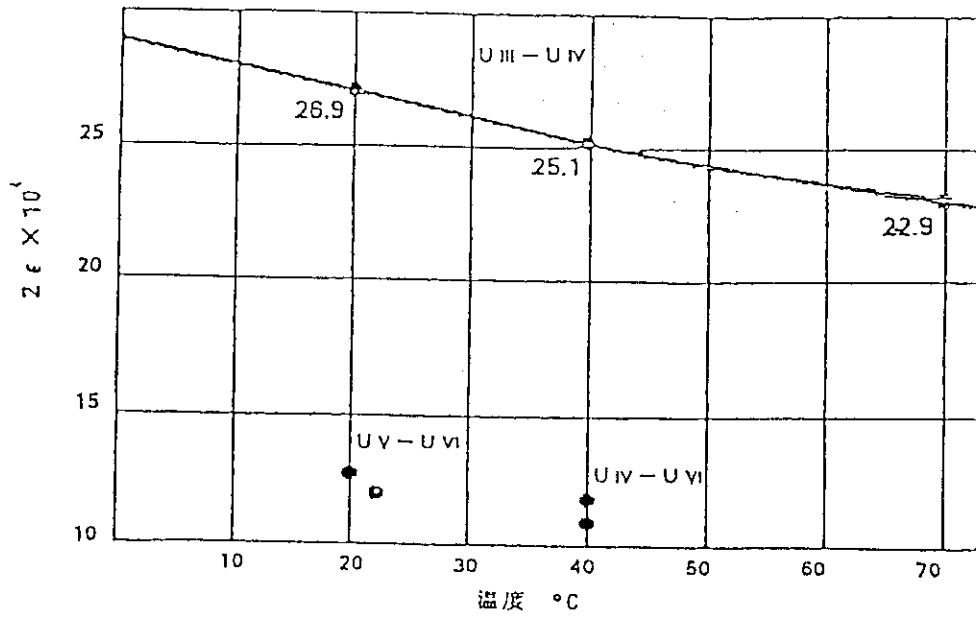


図 5.1 分離係数の比較 ($\alpha = 1 + 2\epsilon$ で示す)

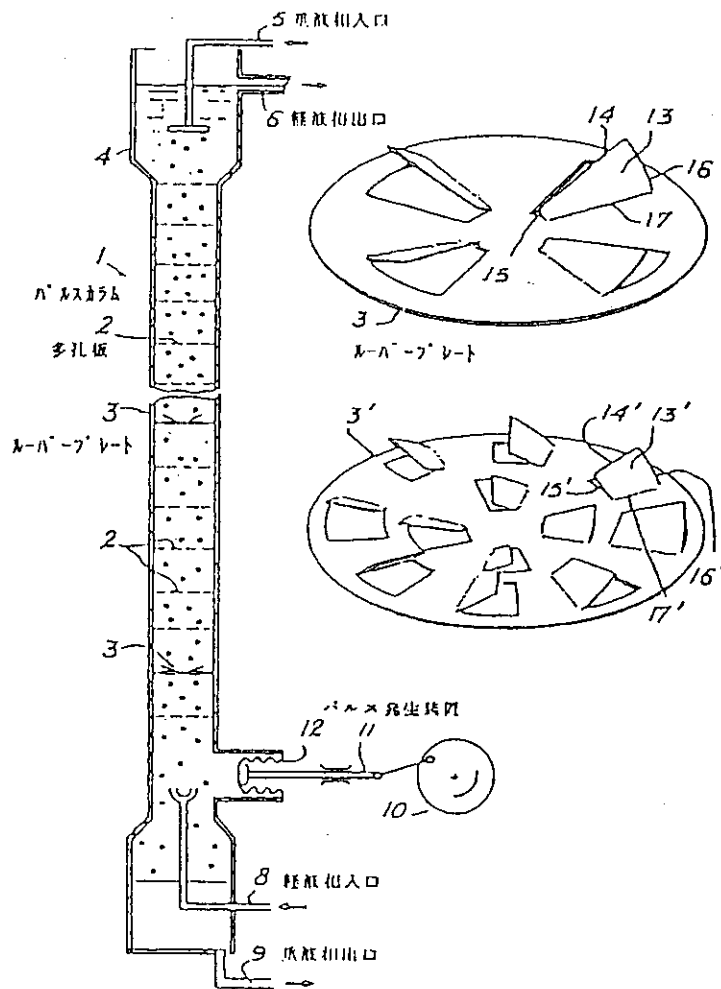


図 5.2 CEA 出願のパルスカラム

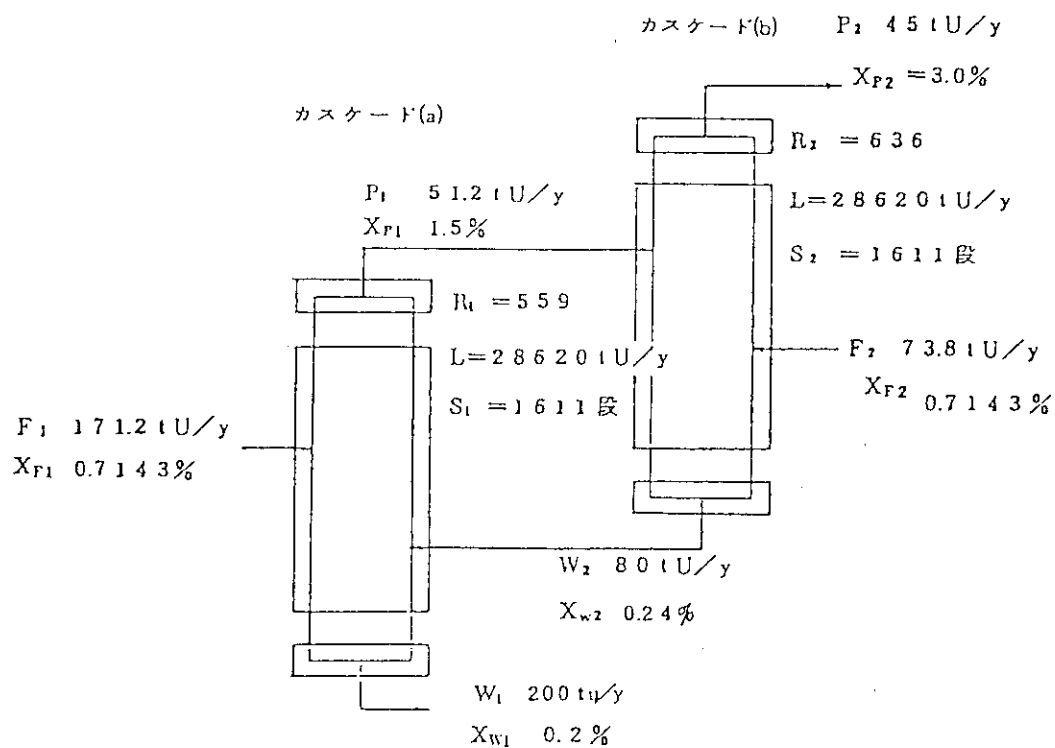


図 5.3 濃縮モジュールの各カスケードの分離特性

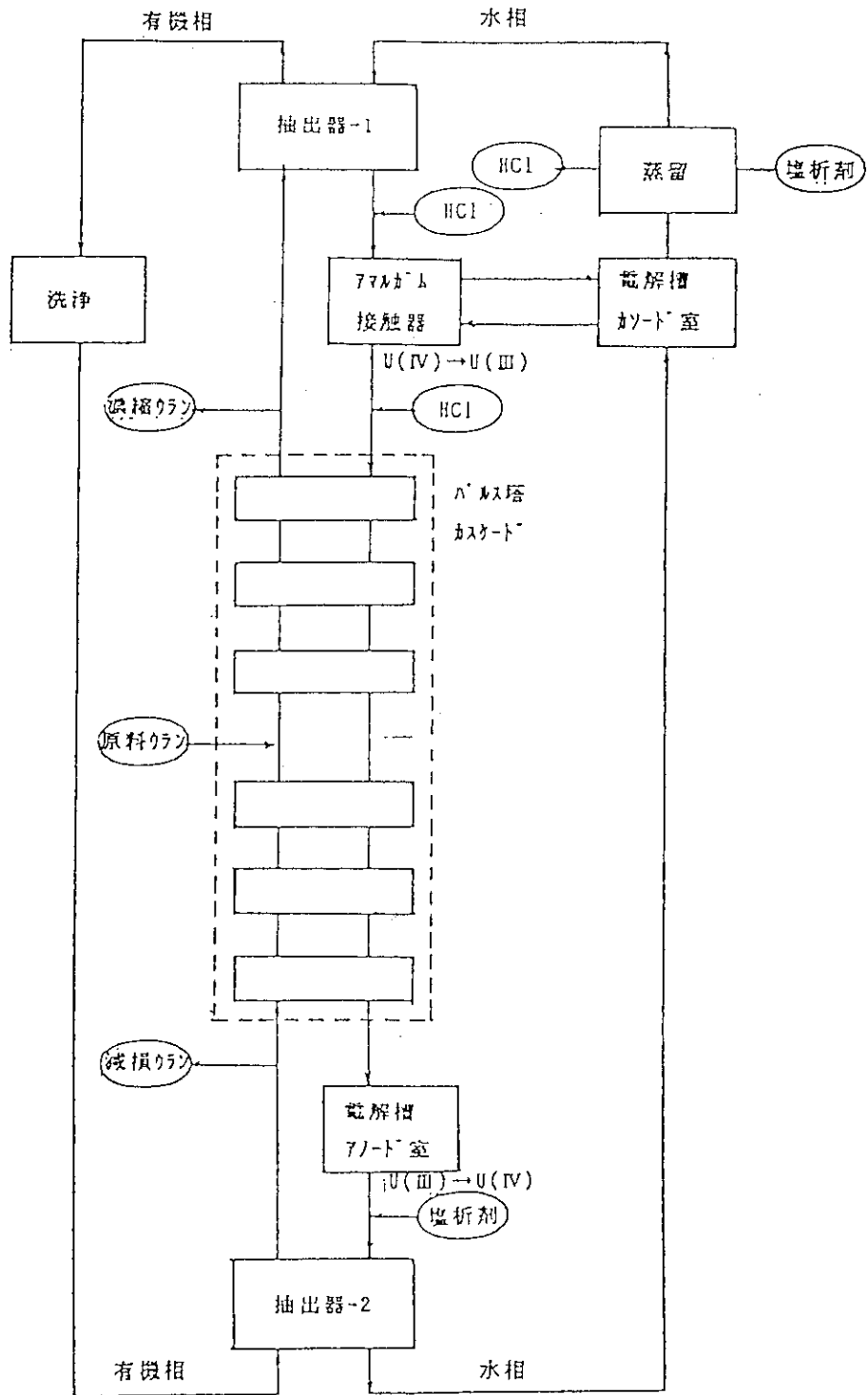


図 5.4 濃縮工程ブロックダイヤグラム

6. おわりに

イオン交換法 (ACEP 法) によるウラン濃縮技術の分離原理, 濃縮特性, プラントの特徴などの基本事項を整理した。溶媒抽出法 (CHIMEX 法) についてもイオン交換法との比較という観点から検討を行った。本報告が化学法ウラン濃縮技術の理解を深める一助となれば幸いである。

謝 辞

本研究を実施するにあたって, 日本原子力研究所核融合研究部トリチウム技術研究室の成瀬雄二室長をはじめとする多くの方々に御指導を頂きました。ここに, 深い謝意を表します。

本報告をまとめるにあたり御助言を頂いた燃料・材料工学部の近藤達男部長, 同位体分離研究室の有澤孝室長に深い謝意を表します。

6. おわりに

イオン交換法（ACEP 法）によるウラン濃縮技術の分離原理，濃縮特性，プラントの特徴などの基本事項を整理した。溶媒抽出法（CHIMEX 法）についてもイオン交換法との比較という観点から検討を行った。本報告が化学法ウラン濃縮技術の理解を深める一助となれば幸いである。

謝 辞

本研究を実施するにあたって，日本原子力研究所核融合研究部トリチウム技術研究室の成瀬雄二室長をはじめとする多くの方々に御指導を頂きました。ここに，深い謝意を表します。

本報告をまとめるにあたり御助言を頂いた燃料・材料工学部の近藤達男部長，同位体分離研究室の有澤孝室長に深い謝意を表します。

参考文献

- 1) 武田, 鬼塚, 渡辺: 日本原子力学会雑誌, **28** (1), 82 ('86)
イオン交換体を用いたウラン濃縮における同位体の分離係数
- 2) 垣花, 藤井: 原子力工業, **23**, (12), 31 ('77)
イオン交換法の開發展望
- 3) 武田, 川上, 佐々木: 電気化学, **53** (6), 385 ('85)
多孔性陰イオン交換体における塩素イオンを配位子とする鉄(III)およびウラニル錯イオンのイオン交換平衡挙動
- 4) Fujine, S.: Separation Sci. and Tech., **17**(8), 1049('82)
Theoretical Study of Lithium Isotope Separation by Displacement Chromatography.
- 5) 高島 洋一: 日本原子力学会誌, **24** (1), 27 ('82)
化学分離法によるウラン濃縮の工学的検討
- 6) 旭化成特許: 特開 昭, 60 - 118224
- 7) Miyake, Takeda, Onitsuka: Reactive Polymers, **5**, 63('87)
Recovery of Separation Energy by Inverse Redox Reaction.
- 8) Miyake, Takeda: Separation Sci. and Tech., **22**(2&3), 963('87)
Energy Consumption of Chemical Uranium Enrichment.
- 9) 旭化成特許: 特開 昭, 61 - 161126
- 10) CEA 特許: FR 2298361 (特公 昭, 54 - 4038) ('73 出願)
同位体分離法
- 11) CEA 特許: FR 2340766 (特開 昭, 52 - 98899) ('76 出願)
同位体分離法
- 12) CEA 特許: FR 2260369 ('74 出願)
パルス抽出塔
- 13) CEA 特許: FR 2339684 (特開 昭, 52 - 113377) ('76 出願)
隔膜のある水平型電解炉
- 14) Coates: International Conference on the Nuclear Fuel Cycle, Amsterdam.
Sep. ('80), IAEA Report No. 1162
France's Chemical Enrichment Process
- 15) Rigny: Atomic Industrial Forum Conference on the Enrichment Marketplace of the
1990s. 28~29 May 1987
French Program in Uranium Enrichment R and D
- 16) Hoglund: ibid. 29 May 1987
Overview of Uranium Enrichment Technologies: Technical and Economic Perspective