

昭和58年度
人形峠事業所資源開発部成果報告

1984年7月

動力炉・核燃料開発事業団
人 形 峠 事 業 所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒708-0698 岡山県苫田郡上斎原村1550番地

核燃料サイクル開発機構 人形峠環境技術センター
環境保全技術開発部 管理課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Co-ordination Section, Environmental Research and Development Division,
Ningyo-Toge Environmental Engineering Center,
Japan Nuclear Cycle Development Institute,
1550 Kamisaibara-son, Tomada-gun, Okayama-ken, 708-0698
Japan Nuclear Cycle Development Institute,

© Japan Nuclear Cycle Development Institute
(核燃料サイクル開発機構)

昭和58年度人形峠事業所資源開発部成果報告

岩 田 一 郎 他*

要 旨

昭和58年度の資源開発部各課室における業務の概要についてとりまとめた。

鉍石試験室は、カナダ、ニジェールなどの海外からの鉍石の鉍物試験、オフィサーベーズンの鉍石処理試験、ダム廃水中のウラン回収設備による試験運転、ラジウム除去のための吸着剤の開発など数々の研究開発を行ったほか、製錬試験設備の第3期工事を終了した。

採鉍課は、ヒープリーチング試験で、廃液リサイクルによる硫酸使用量の低減化、及びイオン交換との連動による処理期間の短縮化を図った。

製錬課は、製錬転換パイロットプラントの交替勤務制による転換、及び無水ふっ酸希釈槽、予備液槽、 F_2 電解槽の増設、ふっ化沈殿槽の更新を行った。回収ウラン転換試験設備では、 UO_3 の反応性の改善、及び各工程の操作性の向上を図った。

* 人形峠事業所 資源開発部

資源開発部成果報告目次

	報 告 者	頁 数
1. まえがき	岩 田 一 郎	1
2. 採 鉱 課		2
(1) ヒープリーチング試験概況	福 島 寛	2
(2) イオン交換試験結果	[]	12
(3) オフィサーベースンピット掘削について	[]	24
3. 鉱石試験室		38
(1) 鉱石試験室の概要	河 本 薫 明	38
(2) 鉱物試験の現状	[]	39
(3) オフィサーベースン鉱石基礎試験中間報告	[]	62
(4) オール硫酸法と製錬技術開発の経緯と現状について	[]	69
(5) ダム廃水処理施設の運転について	河 本 薫 明	78
(6) ラジウム除去試験	[]	79
(7) 質疑応答		89
4. 製錬課（旧製錬所処置）	牧 田 昭 夫	90
5. 製錬課（製錬転換パイロットプラント）		91
(1) 製錬転換パイロットプラント運転概況	塩 川 幸 三	91
(2) 精製工程運転概況について	[]	98
(3) 電解沈殿工程運転概況	[]	111
(4) 転換工程運転概況	[]	121
(5) 廃棄物処理工程実績	[]	129
(6) 研究開発総括	[]	134
(7) イエローケーキ溶解試験について	[]	143
(8) 電解還元槽の解体結果	[]	147

	報 告 者	頁 数
(9) ふっ化沈澱槽の更新について		 157
(10) ふっ化沈澱工程データ解析		 163
(11) 脱水転換工程データ解析		 172
(12) F 吸着剤の開発とウランふっ素吸着除去設備		 178
6. 製錬課（ウラン転換試験施設及び分析）		191
(1) ウラン転換試験設備の運転概況	安 田 式 郎	 191
(2) 加温急冷前処理法の最適操作条件の選定		 194
(3) 湿式前処理装置における水和凝集粉の再利用上の問題点 ...		 211
(4) CTF-II における臨界管理の現状		 223
(5) 回収ウラン及び天然ウラン微量 Pu, Np の分析について		 234
(6) U 混合転換基礎試験装置の完成と R & D 計画		 244
(7) 分析グループの業務概要及びインライン分析装置について...		 258

ま え が き

昭和58年度の資源開発部各課室における業務の概要は次のとおりである。

鉍石試験室は、カナダ、ニジェールなどの海外からの鉍石の鉍物試験、オーストラリア・マルガロックの鉍石処理試験、ダム廃水中のウラン回収設備による試験運転、ラジウム除去のための吸着剤の開発など数々の研究開発を行ったほか、製錬試験設備の第3期工事を終了した。

採鉍課は、ヒープリーチング試験で、廃液リサイクルによる硫酸使用量の低減化、及びイオン交換との連動による処理期間の短縮化を図った。

製錬課は、製錬転換パイロットプラントの交替勤務制による運転、及び無水ふっ酸希釈槽、予備液槽、 F_2 電解槽の増設、ふっ化沈殿槽の更新を行った。回収ウラン転換試験設備では、 UO_3 の反応性改善、及び各工程の操作性の向上を図った。

以上のように各課室とも当初の計画に基づいて、研究開発を進め成果を上げてきたが、製錬転換パイロットプラントにおいては、計画通りの生産を上げることは出来なかった。この点につき、徹底的に原因を究明し、対策の検討を行い、59年度の業務遂行の参考としたい。

例年になく冬期の積雪の中で、残業に、交替勤務にと、毎日苦勞の連続ではあったが、幸に大きな事故もなく安全が保たれたことは喜ばしいことである。今後KY活動をますます推進させ、安全確保に努めたい。

2-(1) ヒーブリーチング試験概況

報告者 採鉱課 福島 寛

1. 概 要

昭和58年度は、これまでベンチスケール試験で実施してきた浸出とイオン交換を連動して、廃液をリサイクルする、いわゆるワンスルーリーチング方式の操業化試験を開始した。

試験は3サイクル8バッチ実施し、鉱石は、夜次露天採掘場からの酸化鉱で、乾鉱量として約4.400t使用した、ウランの平均品位は、0.08%であった。

イオン交換装置は、昨年度新設した固定床式イオン交換塔と既設の流動床式イオン交換塔を併用した。固定床式イオン交換塔は高濃度溶液のウラン回収に、流動床式イオン交換塔は低濃度溶液のウラン回収に使用した。操業運転は漏液検知、バルブ及びポンプ自動遮断システム等の安全装置とオートサンプラー設置によって、昼夜連続運転とし、運転員は全員日勤とした。

本年度の操業化試験により得られた結果を要約すると以下の如くである。

①クローズドシステム化の進展

図1に示すフローシードに従い、本格的な廃液のリサイクルによる操業運転を行い廃液の発生量を約1/2に、廃さいの発生量を約1/3に低減することができた。

②処理期間の短縮(表1)

本年度の処理期間は、平均22日となり、前年度までの処理期間の平均50日に比べて、大巾な短縮となる(表2)。これは、イオン交換連動浸出とアップフロー液張りによる、透水率の向上による効果である。

③硫酸の低減

硫酸の使用量は、本格的な廃液のリサイクルによって14.4kg/t-oreとなり前年度の26.7kg/t-oreに比べて大巾な低減となった(表3)。

④ウラン回収率

ウラン回収率は91.0%となり(表1)、昨年度の実績と概ね一致するが、本年度の鉱石が低品位鉱であったことから考えると、昨年度より好結果であると言える。

これらは本年度得られた主な成果である。

2. バットリーチング試験

(1) 試験の方法

本年度実施した8バッチの試験のうち前半の5バッチの試験は、鉱石を充填した浸出槽へ、アップフローで液張りを行ない、その後ダウンフローに切替えて、流下した貴液をイ

オン交換塔に通液して、ウランをイオン交換樹脂に吸着させた後、その吸着廃液を浸出液としてリサイクルするようにした（押出浸出法）。後半の3バッチの試験は、アップフローで液張り後、これまでの方法と同様にウラン濃度が一定となるまで、浸出槽内で浸出液を循環後、貴液をイオン交換塔に通液して、吸着廃液を浸出液としてリサイクルした（循環浸出法）

(2) 押出浸出法

基礎試験は全てこの方法で実施した。この方法の操業試験結果の代表例として試験No.5の結果を図2に示す。

この試験では流下液のウランピーク濃度が元鉱品位とほぼ同じとなっている。これは、基礎試験の流下液ウランピーク濃度が元鉱品位の2倍以上であったことに比べて、かなり低い濃度である。また回収液量も1.5倍に増加している。この原因として、鉱石粒度の影響が考えられる。即ち、基礎試験では、 $-20\ \mu\text{m}$ の鉱石を使用したので比較的短時間でウランの浸出ができたが、粒度の細かい鉱石を使用した操業試験では、ウランの浸出に長時間を要する。このためウランの浸出が終らないうちに、浸出液を回収することになるので、ウラン濃度の低い浸出液となり、押出液量も増加する。浸出液のウラン濃度が高くならいま、にウランを回収すれば、押出液量が増加するばかりでなく、次のイオン交換工程においても、吸着容量が減少し操業の負担が増加する。この改善法として次の浸出法について検討した。

(3) 循環浸出法

循環浸出法の試験結果を図3に、押出浸出法と循環浸出法との比較を図4に示す。この図より押出浸出法の流下液ウランピーク濃度は、押出浸出法に比べて約3倍となり、押出回収液量は約1/2となる。流下液量全体は、循環浸出法の方が若干多くなるものの、次のイオン交換の操業を考えれば、循環浸出法が有利であると考えられる。

(4) 鉱石品位とウラン浸出率の関係

図5に、これまでの試験結果から、鉱石品位とウラン浸出率の関係を示す。この曲線にはかなりの巾があるが、これはこれまでの試験の条件の違いと鉱石粒度等によるものである。今後の試験の浸出率を予想する目安としては十分に使用できる。

3. 試験結果と今後の課題

昭和58年度の操業化試験において、基礎試験結果とほぼ同様に廃液のリサイクル、イオン交換との連動浸出の有効性が確認され、ヒープリーチングのクローズドシステム化を大きく

前進することができた。またアップフロー液張り方式は、透水性を向上し、処理期間を短縮することにより鉍石の処理量を増大することができる。

今後の試験は操業化に重点をおき、これまでの試験結果から得られた最適の条件で運転できるようにすると共に、大巾な自動化により省力化を進め、コストの低減化を図っていきたい。

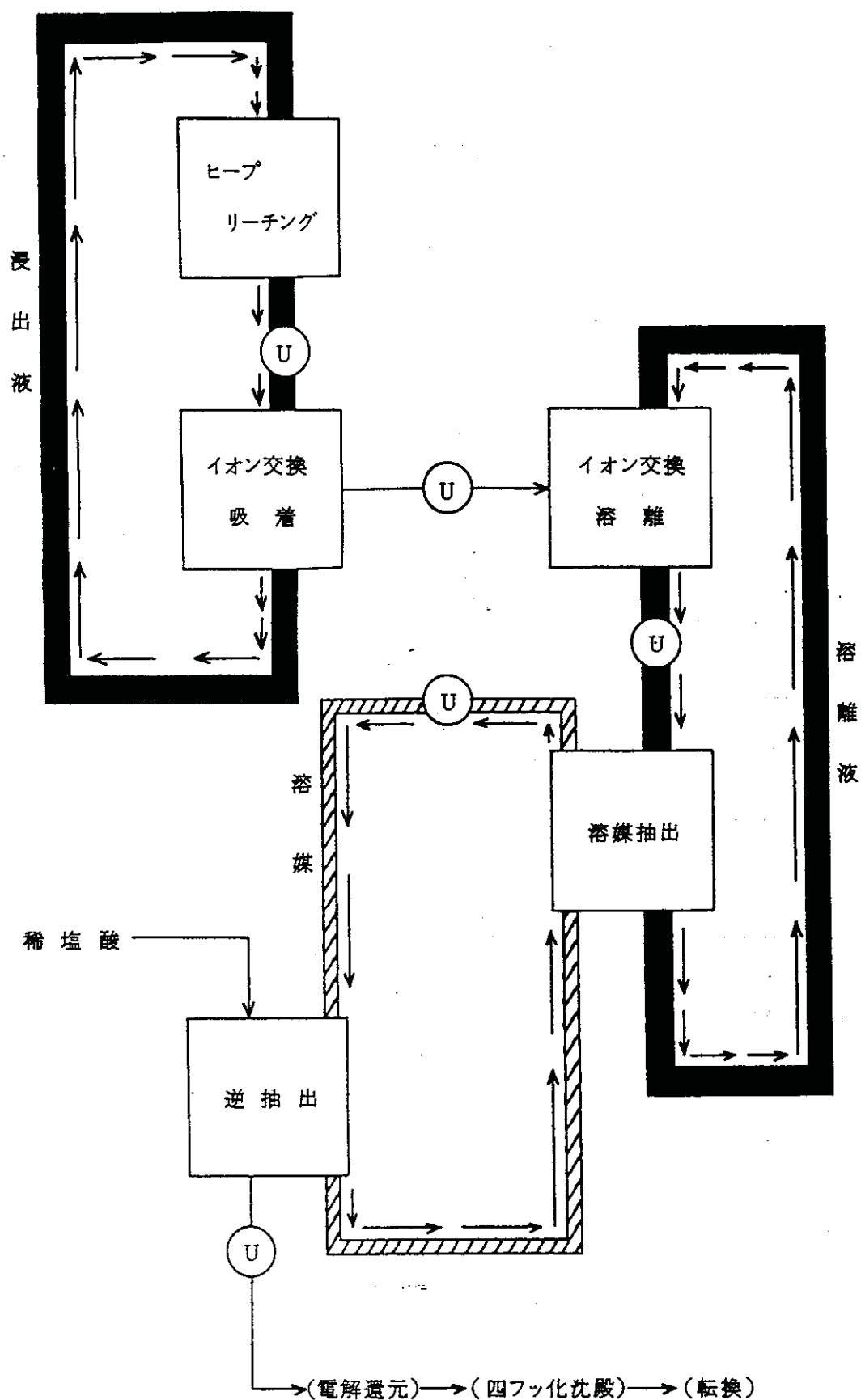


図1 ヒープリーチングクローズドシステムフローシート

表 1 昭和 58 年度 バットリー チーニング 操業 実績 表

項 目		試験 No		1	2	3	4	5	6	7	8		総 合
		浸出槽 No									1-3	1-3	
原鉱石	湿 量 (t)	644	608	634	591	613	681	667	678	5,115			
	乾 量 (t)	554	512	552	520	554	562	559	575	4,388			
	U 品 位 %	0.0804	0.0948	0.0488	0.0879	0.152	0.0496	0.0672	0.0560	0.079			
浸出液	F-SO ₄ (g/L)	9~22	9~20	14~24	17~25	20~29	14~140	13~47	17~50				
	T-SO ₄ (g/L)	18~29	20~30	30~39	30~43	39~52	37~153	40~58	46~60				
	Fe (g/L)	0~1.6	0~2.1	1.7~2.9	2.1~4.0	2.5~5.5	2.6~5.5	4.9~7.1	5.1~7.3				
	延 流 下 量 (m)	1063	1062	938	1057	1230	循環 5438 押出 6904	循環 879 押出 604	循環 649 押出 626				
	平均流下速度(m/hr)	3.6	3.0	3.9	3.0	3.2	5.9	5.8	3.4	4.0			
期 間	アップフロウ (日)	1.9	0.5	3.9	6.0	5.9	5.0	10.7	5.1				
	循 環 (日)	—	—	—	—	—	3.8	6.5	5.1				
	押 出 回 収 (日)	11.6	13.6	8.5	15.0	14.7	5.0	4.1	5.2				
	水洗・水切 (日)	4.6	6.0	7.1	8.2	7.0	3.8	3.9	4.6				
成 績	合 計 (日)	18.1	20.1	19.5	29.2	27.6	17.6	25.2	20.0	222			
	浸 出 U 量 (g)	403.2	443.8	214.3	424.7	803.5	242.7	336.9	292.9	361.2			
	浸 出 率 %	90.4	91.5	79.5	92.9	95.6	87.1	89.7	91.1	91.0			
	残渣 U 品位 %	0.0077	0.0081	0.010	0.0062	0.0066	0.0064	0.0069	0.0050	0.007			
	硫酸消費量(kg/t-ore)	16.1	19.3	9.9	10.3	13.6	15.4	10.4	9.8	12.2			

表2 年度別処理期間

年 度	5 5	5 6	5 7	5 8	5 9
1 バッチ当り平均処理日数	5 0	4 9	3 0	2 2	1 5
			一部アップ フロー液張	アップフ ロー液張 イオン交 換連動	最終処理 目標値

表3 副原料原単位比較表

年度	5 4	5 5	5 6	5 7	5 8
副原料名	用水 硫酸	用水 硫酸	用水 硫酸	用水 硫酸	用水 硫酸
浸 出	2.4 9 6 0.2	1.4 3 4 5.4	1.1 5 3 4.1	0.8 2 1 9.6	0.8 1 1 2.2
捨石中和	0.3 4	0.1 7	0.0 8	0.0 9	0.0 7
廃液中和	0.3 4	0.1 1	0.1 4	0.0 4	0.1 4
イオン交換	0.1 1 8.5	0.0 4 4.2	0.0 3 3.5	0.0 7 7.1	0.0 3 2.2
合 計	3.2 8 6 8.7	1.7 5 4 9.6	1 4.0 3 7.6	1.0 2 2 6.7	1.0 5 1 4.4

(単位は用水が $m^3/t\text{-ore}$ ，硫酸が $kg/t\text{-ore}$ である)

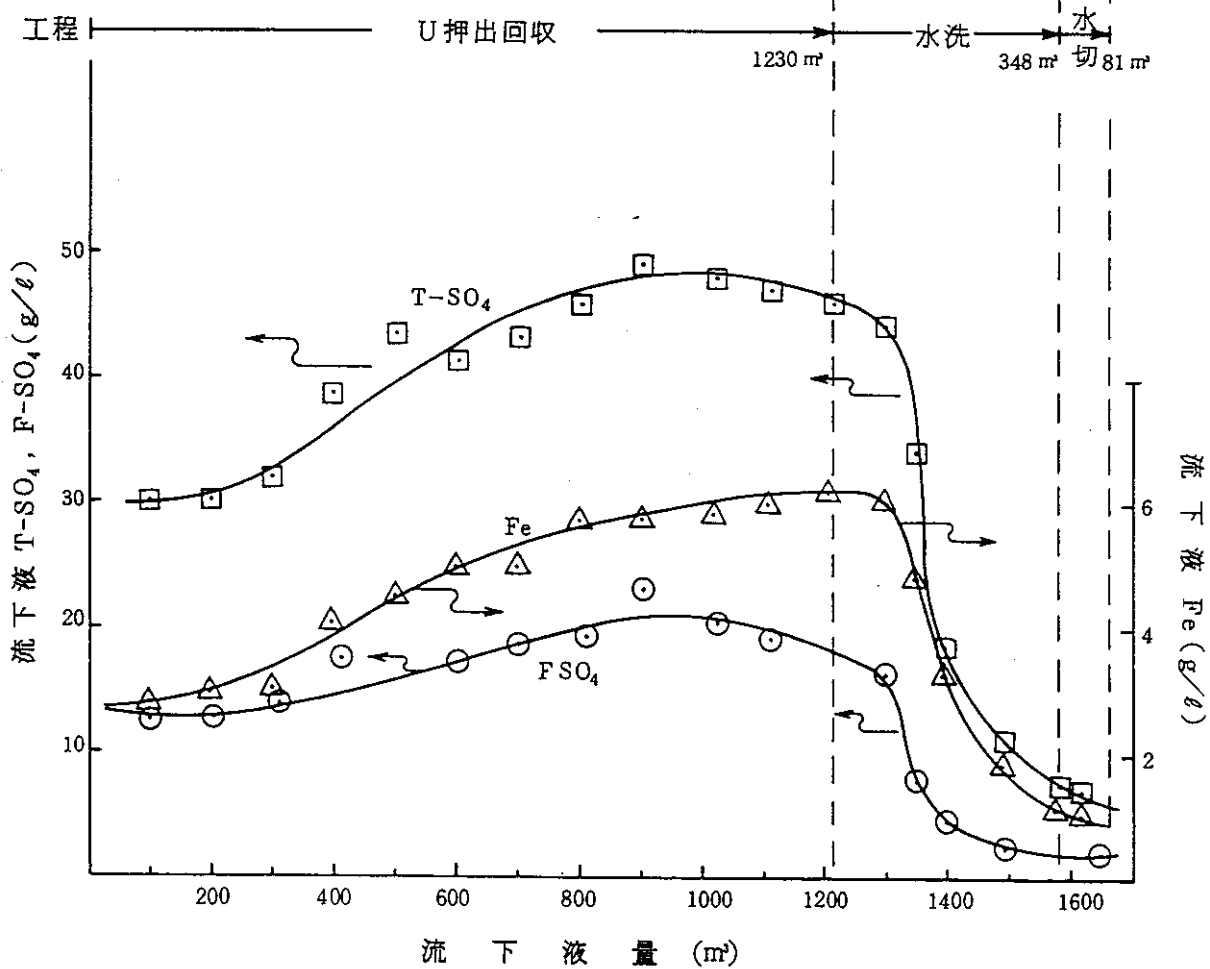
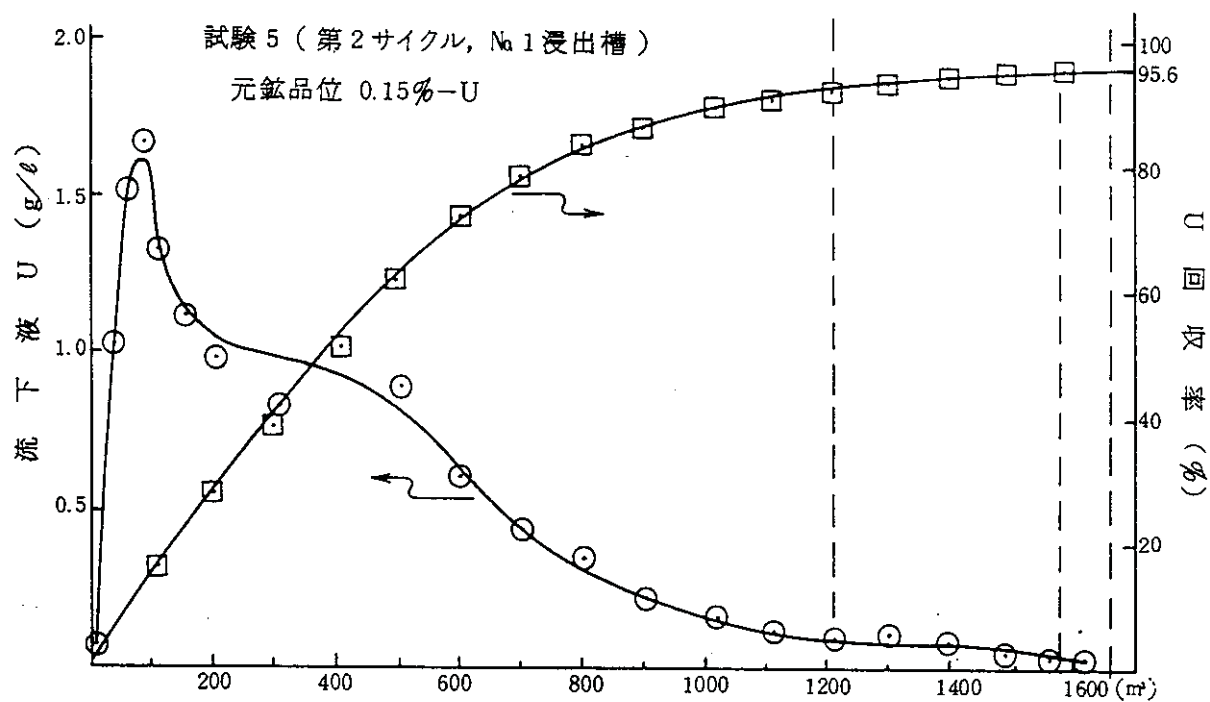


図 2 浸出曲線 (押出浸出法)

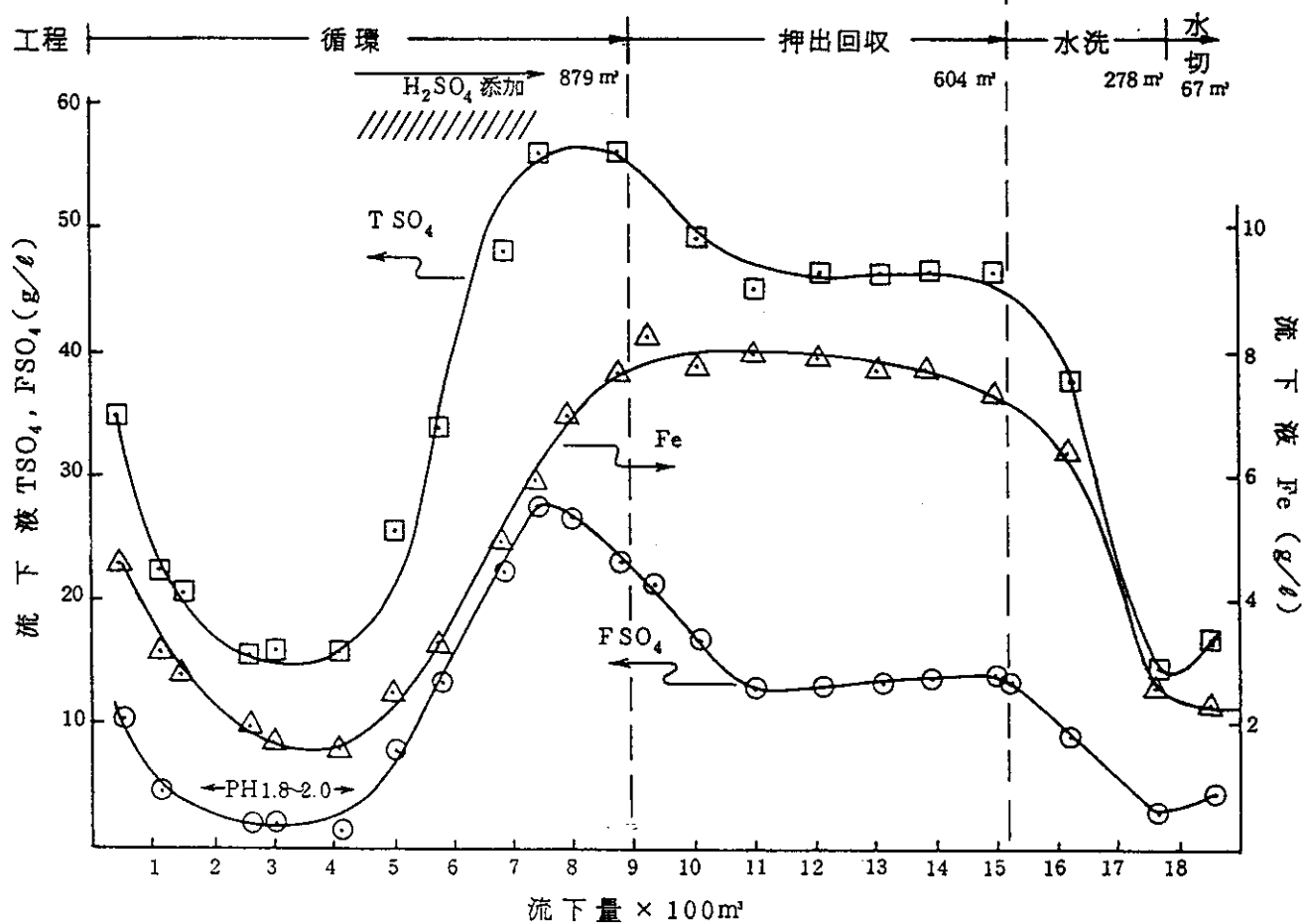
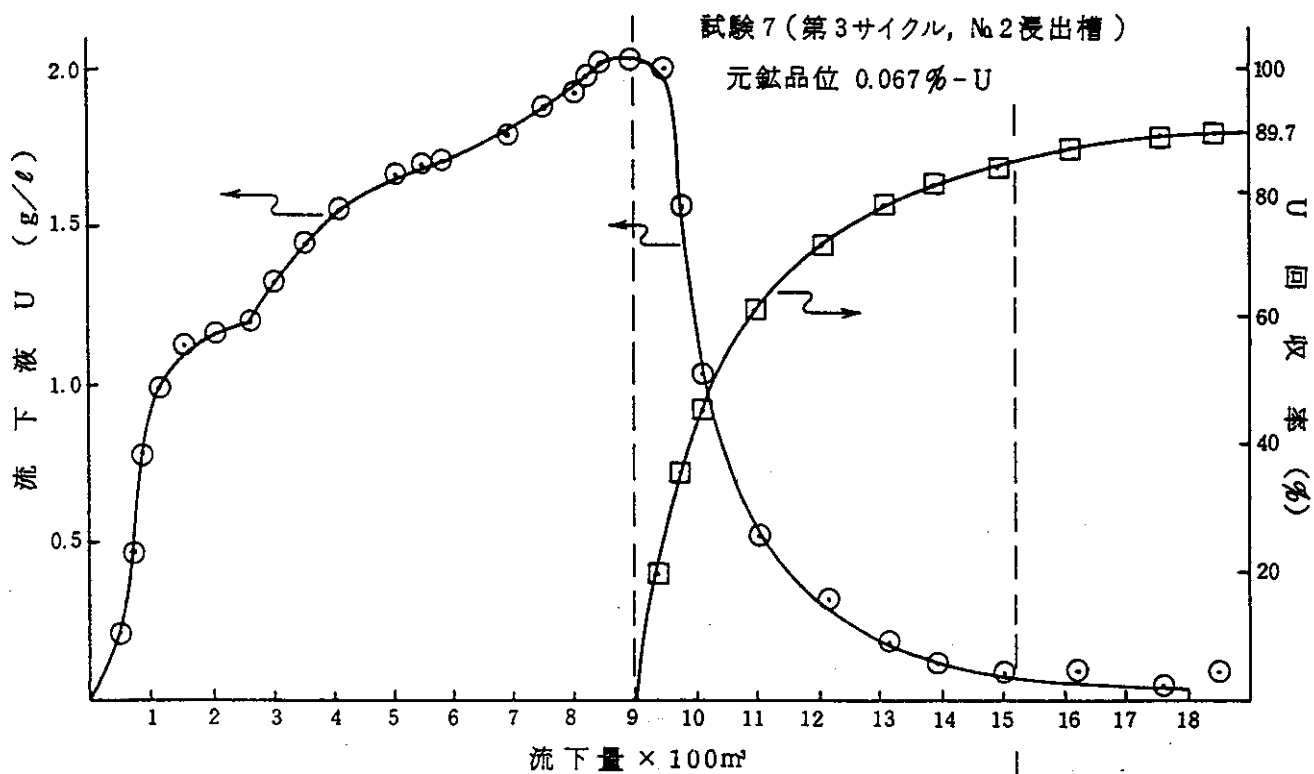


図3 浸出曲線 (循環浸出法)

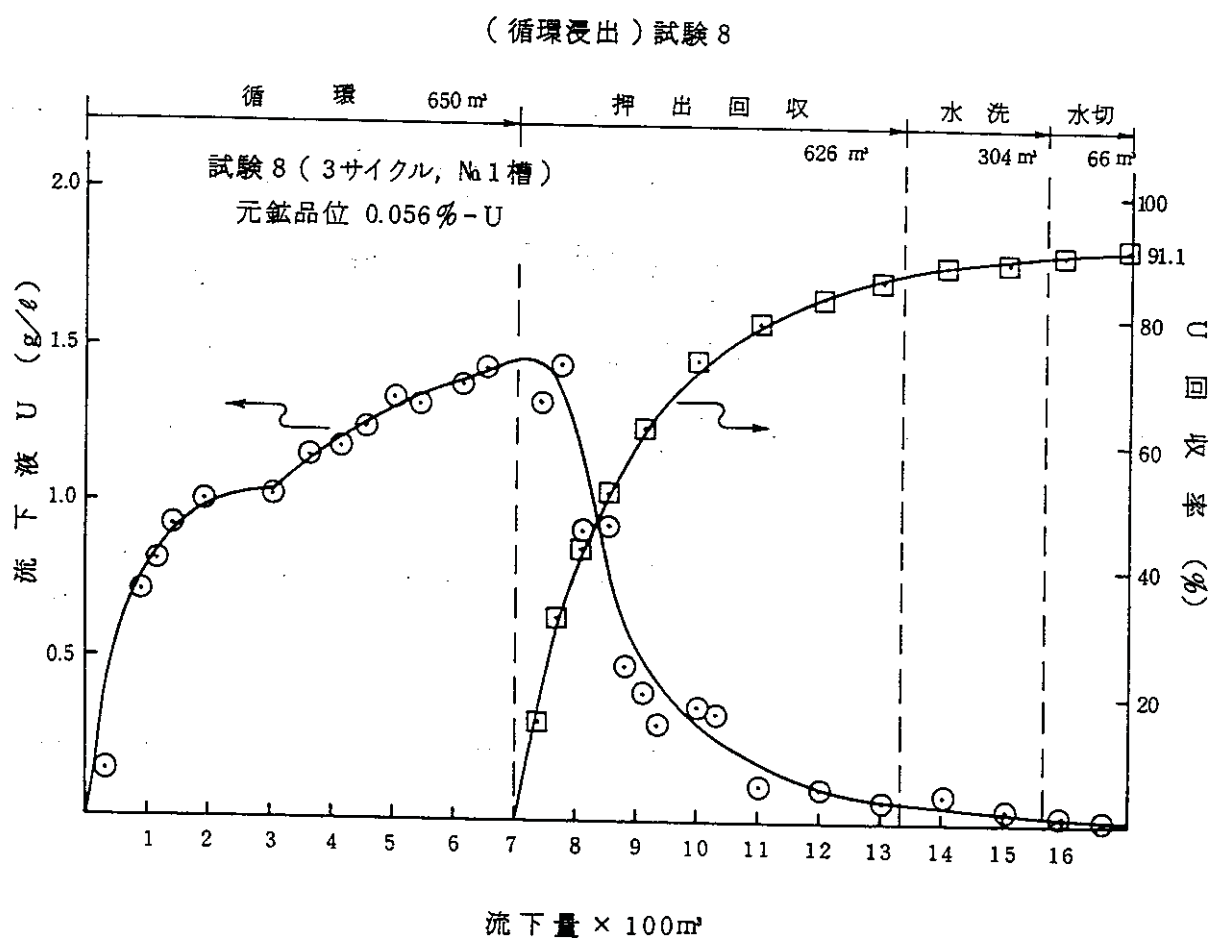
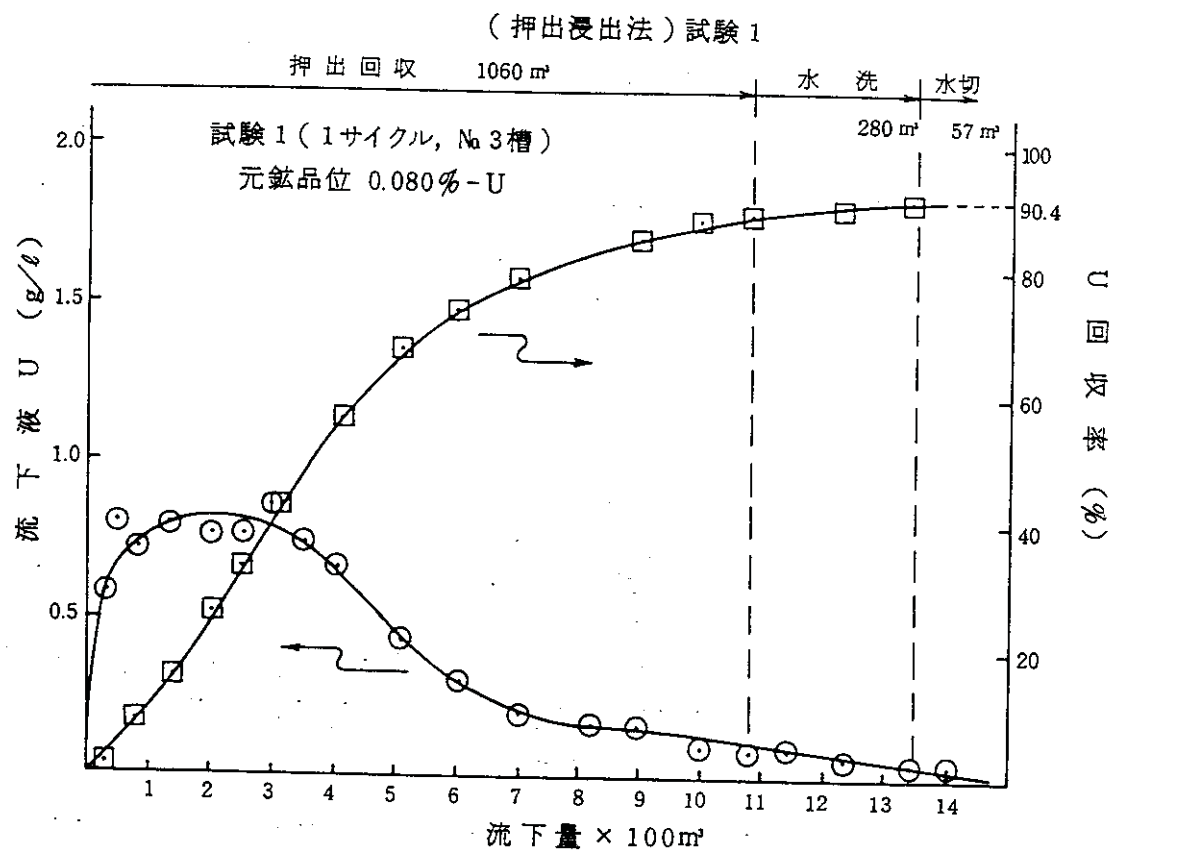


図 4 浸出曲線 (循環浸出法と押出浸出法との比較)

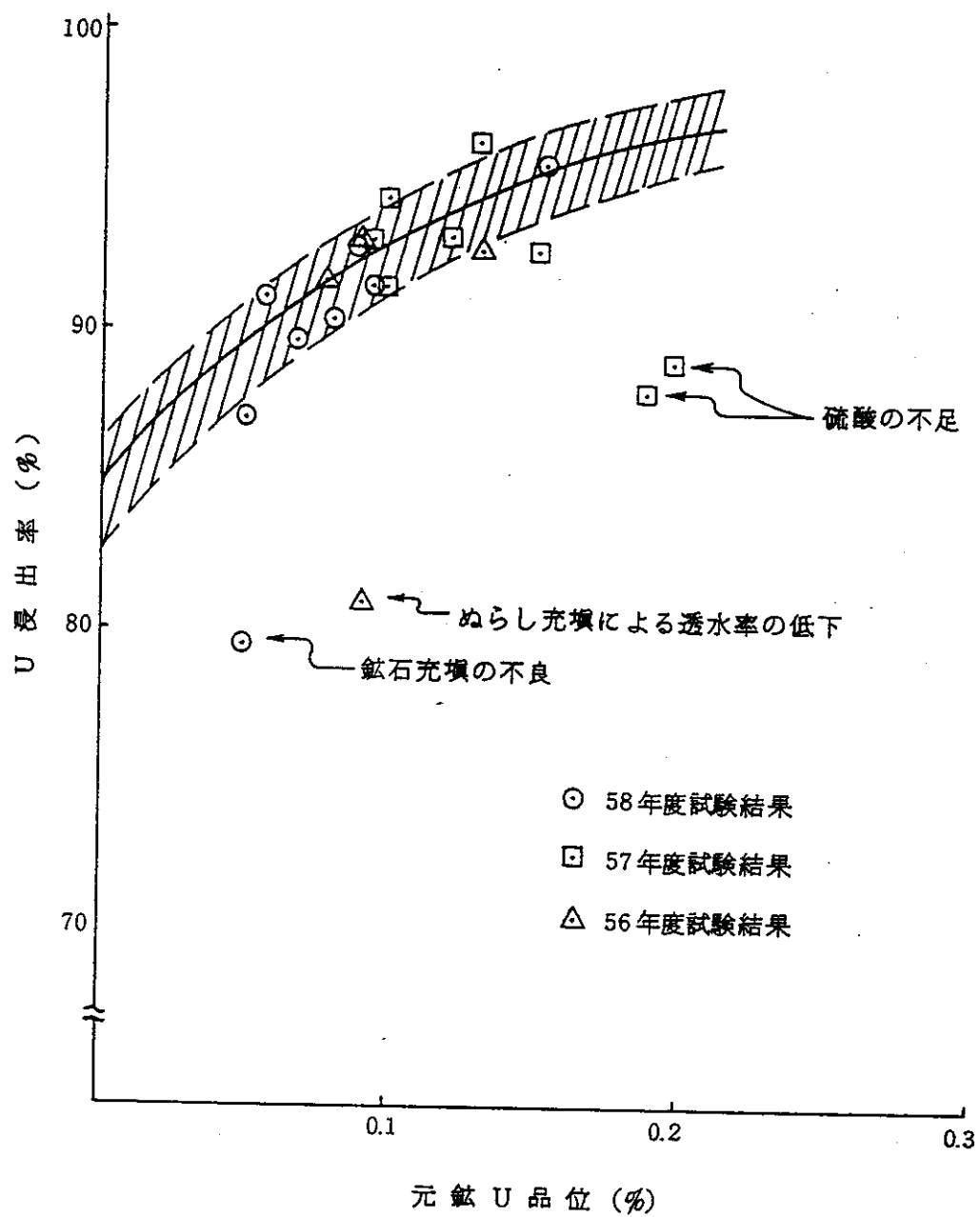


図5 元鉍ウラン品位と浸出率の関係

2-(2) イオン交換試験結果

報告者 採鉱課

1. 概 要

昭和57年に、工程の簡略化、廃液の利用率の向上を目的として、第2イオン交換設備を設置した。これは従来からあった移動床連続式のものとは異なり、固定床メリーゴーランド式のものである。

設備は、直径2 m、高さ3.8 mのイオン交換塔が3塔で、樹脂量は1塔当たり5 m³、全体で15 m³である。樹脂はDowex 21Kの改良型で、強塩基性陰イオン交換樹脂の一種である。吸着容量は吸着条件にもよるが、全硫酸が30 g/l、ウラン濃度が1 g/lで約50 g-U/l-Rであり、交換塔1塔当たり250 kgのウランを吸着することができる。吸着時のSVは2～4としており、溶離には1モルの硫酸水溶液を用いて、SVは1としている。

2. 固定床メリーゴーランド式の説明（図-1参照）

ここでは固定床メリーゴーランド式のイオン交換設備の操作方法について説明する。

第1ステージでは、A塔、B塔が吸着工程にあり、C塔が溶離工程にある。A塔、B塔は直列につながっており、A塔からリークしてくるウランはすべてB塔で吸着される。A塔の吸着が完全に終了するまでにC塔の溶離を行ない、A塔の吸着が終了したら第2ステージへ移る。第2ステージは、B塔、C塔が吸着工程で、A塔が溶離工程である。同様にして、第3ステージへ移り、このステージでは、C塔、A塔が吸着工程で、B塔が溶離工程となる。このように各塔の役割りがメリーゴーランドのようにぐるぐるまわりながら変わるので、メリーゴーランド式と呼ばれる。

3. フローについて（図-2参照）

工程は、浸出液のサイクルと溶離硫酸のサイクルに分けられる。浸出液は浸出液槽から浸出槽に張られ、ウランを浸出して貴液槽に回収される。貴液槽からイオン交換工程の吸着工程へ送られウランがイオン交換樹脂に吸着された後、浸出槽へ戻される。これが浸出液のリサイクルである。一方溶離硫酸は、溶離硫酸槽から熱交換器を通してイオン交換工程の溶離工程へ送られ、ウランを溶離して溶出液槽へ回収される。溶出液は溶媒抽出工程へ送られウランを回収した後、油水分離器で油分を取り除いて溶離硫酸槽に戻る。これが溶離硫酸のサイクルである。熱交換器は温溶離を行なうためのもので、溶離硫酸を60℃に熱する。

4. 昭和58年度試験結果

1) 吸 着（図-3参照）

このグラフは8月8日から10月11日までの実績である。吸着の条件はSVが4、全硫酸

が40～50g/l. pHが1前後である。ほぼ100ベッドで吸着が終了しているのがわかる。

2) 溶離 (図-4 参照)

このグラフは、図-3で示したA→B吸着のA塔を溶離した時の実績である。1モルの硫酸水溶液を常温で使用した。全体的に低濃度で良い結果とはいえない。通常であれば、ウラン濃度のピークは10g/l前後に達する。低濃度となった原因としては、吸着時の供給液のウラン濃度が低く、吸着量が少なくなったことが考えられる。

5. 昭和58年のマスバランスについて (図-5 参照)

この図は昭和58年度のマスバランスの抜粋である。これによると吸着工程の吸着率は99.5%, 溶出液への回収率は98.8%となる。

6. 昭和59年度の計画

今年度は、昨年度末に完成した熱交換器の使用を本格化し、溶出液のウラン濃度のアップを図る(図-6 参照)。この図は、温度を上げて溶離した場合、どのように溶離曲線が変化するか調べた試験の結果である。室温で溶離した場合20ベッド通液した時点でも若干のウランが溶出液中にでてきているが、50℃で行なった場合は、その半分の10ベッドでほぼ完全に溶離が終了している。昨年度の製錬送液の平均ウラン濃度は2.7g/lであったが、熱交換器の設置により、これを5g/l程度にまで高めることを目標としている。

7. 写真の説明

◎写真-①

第2イオン交換設備の全景。右からA塔、B塔、C塔である。塔には保温材がまいてある。

◎写真-②

写真-①の反対側からとった写真。流量計、自動弁などが見える。

◎写真-③

横から見たイオン交換塔。中の樹脂が見えるように覗き窓をつけてある。

◎写真-④

熱交換器全景。右からボイラー、主熱交換器、副熱交換器である。副熱交換器は熱源として溶離後の溶出液の余熱を利用している。熱交換器の本体はテフロン製で、5m³/Hの溶離硫酸を60℃まで熱する。

◎写真-⑤、⑥

これは、イオン交換樹脂の自動連続試験装置である。貴液、洗浄用水、溶離硫酸を設定

時間毎にカラムへ送液する。イオン交換樹脂の耐久性、経時変化を調査するための装置である。

質 疑 応 答

永崎；温溶離をすれば濃度アップになることはわかったが、温度をかけないで10ベッドで溶離を止める方法をとったらどうか。製錬への影響もあると思うが、50℃で行なうのは、経済性を含めて考えてどうか。

福島；10ベッド以降の溶離液についてリサイクル使用を基礎試験で行なったが、濃度アップには効果がなかった。濃度を上げるには、温度をかけるのが最も効果的である。経済性についてであるが、溶離液をリサイクル利用する場合、溶媒の洗浄液が入るため、20%程度液量が増えるので、その分は中和処理しなくてはならない。ウラン濃度が上昇し溶離液量が減少すれば中和処理量が減る。これによる硫酸使用量の減少によるコストダウンと熱交換器の燃料費がほぼ同じである。

永崎；常温で溶離する場合10ベッド以降は止めたらどうか。濃度も上がるはずだし経済的にどうか。温溶離の場合でも5ベッド程度で止めたら濃度をさらに上げれるのではないか。

福島；効果的な溶離を行なうにはどうすればよいかは今後の操業試験での課題である。

永崎；イオン交換試験の目的がはっきりしない。溶媒抽出で処理するために濃度を上げることが必要であることはわかるが、経済性などを考えることも重要であると思う。

福島；濃度が上がれば、硫酸使用量が減少し溶媒抽出の負担も小さくなる。濃度が倍になれば溶媒抽出の装置規模は半分でよい。

☐；溶離硫酸の濃度を上げたらどうか。

福島；硫酸濃度をあげると溶媒抽出がうまくいかなくなる。

永崎；ウラン濃度や硫酸濃度は、溶媒抽出する場合どの位が都合が良いか。

☐；ウランは濃い方がよい。抽出塔の容量は溶離液流量で決まるので濃度が高いほど容量が大きくなる。硫酸はうすい方がよい。

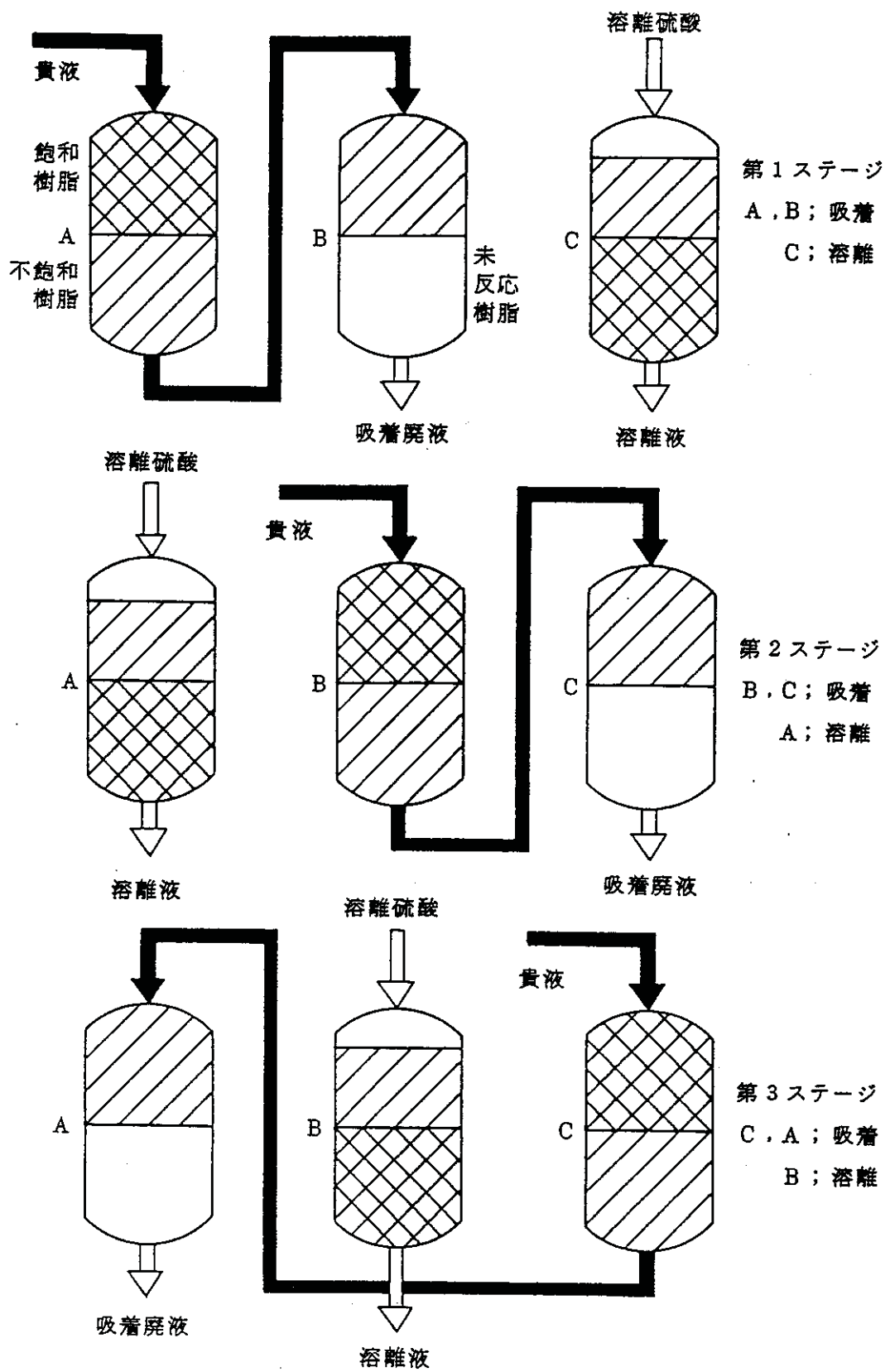


図-1 メリーゴーランド式イオン交換設備運転概念図

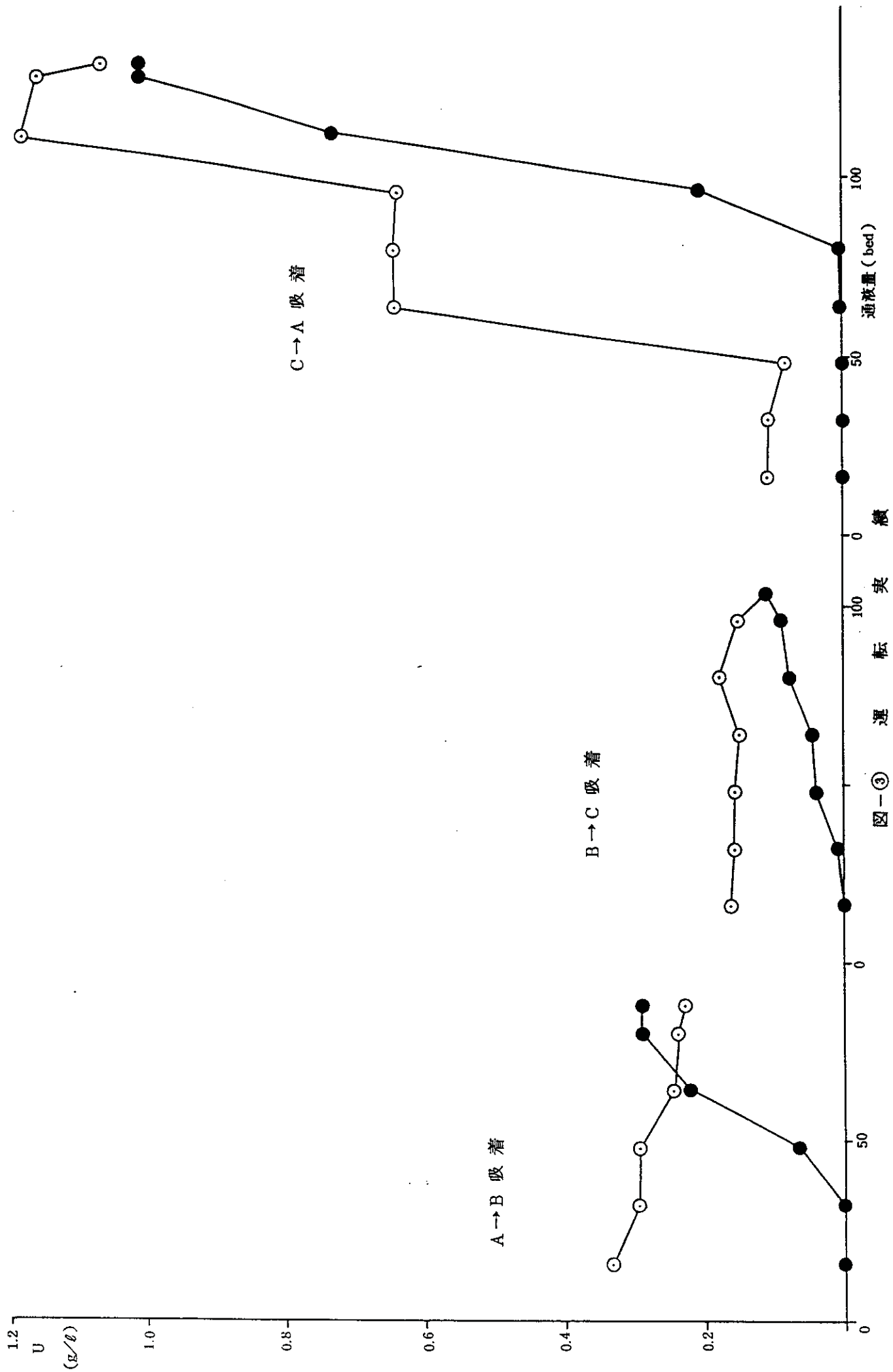


図-③

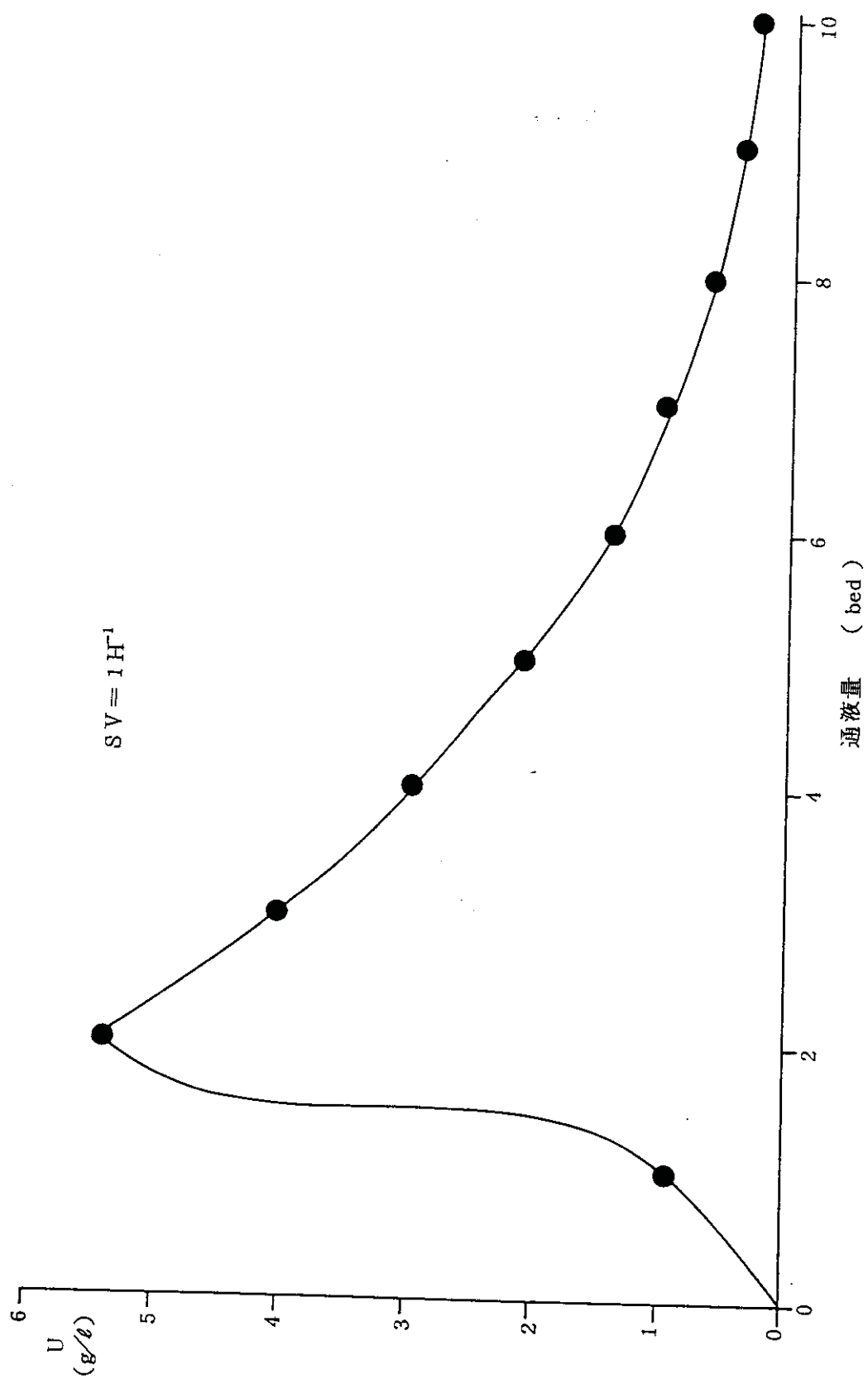


图-4 A塔溶解 9/21 ~ 9/24

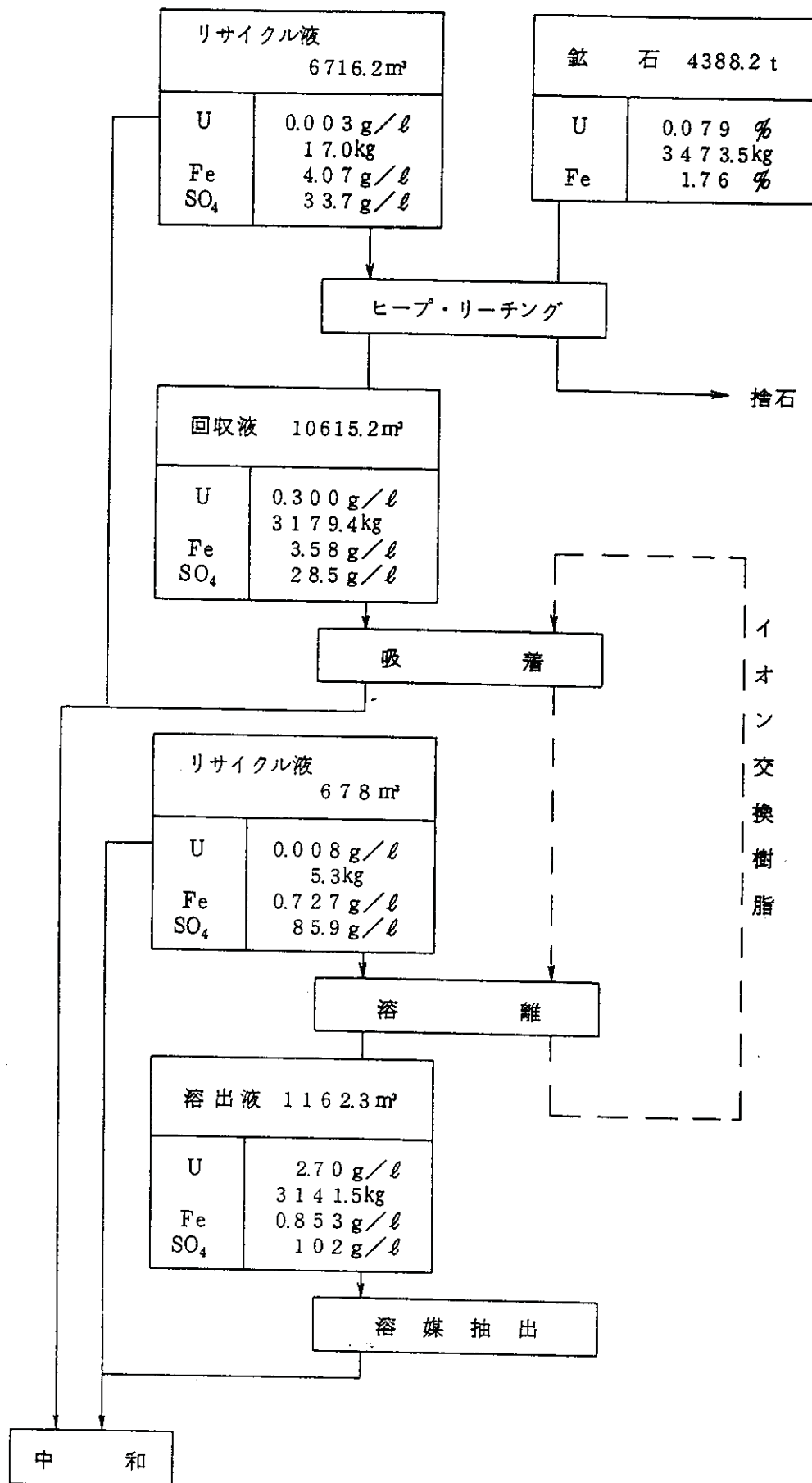


図-5 昭和58年度バランシート(抜粋)

樹脂 ; Dowex XFS 43116-2

溶離液 ; 1M-H₂SO₄

SV = 1H⁻¹

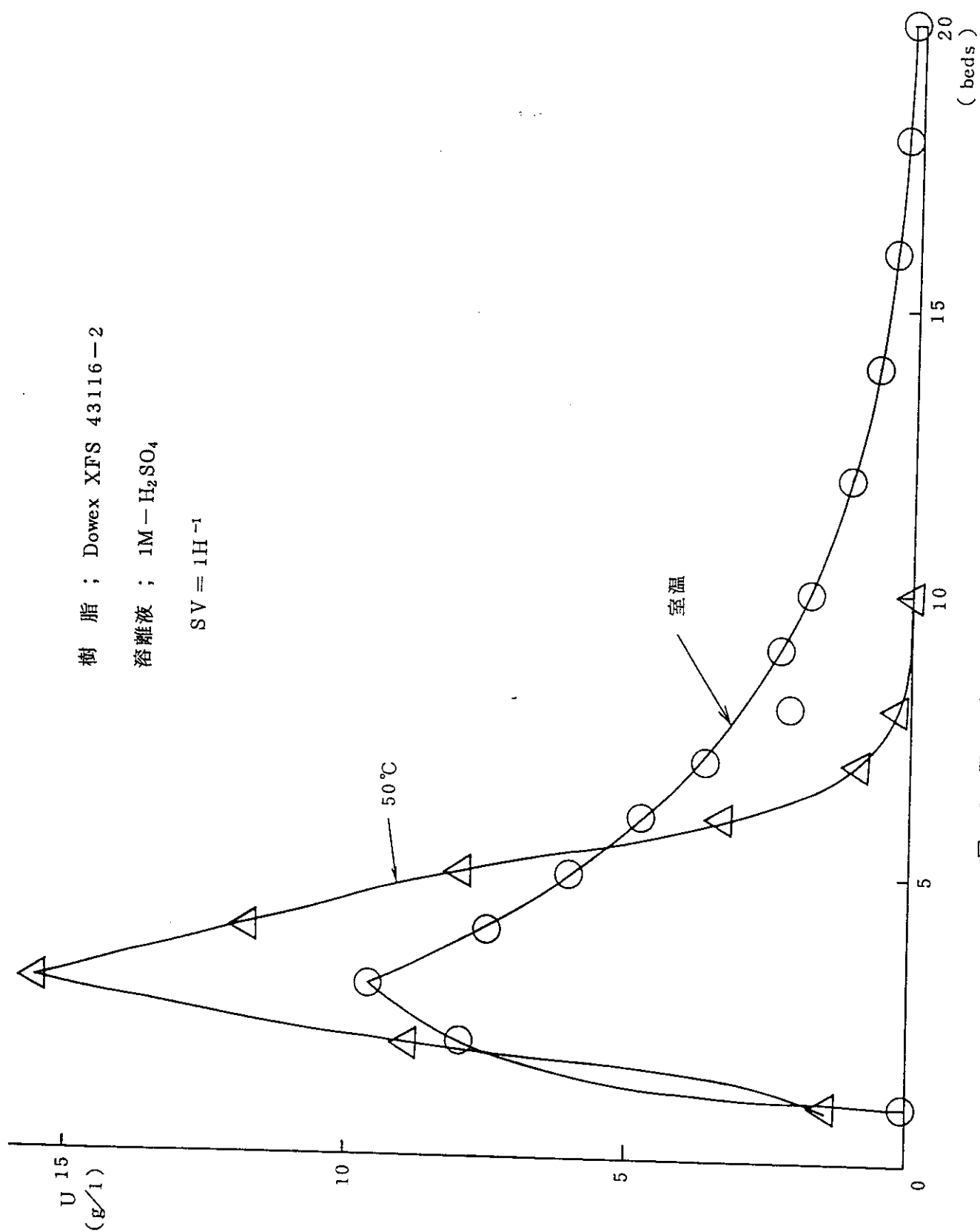


圖-6 溫 溶 離 試 驗

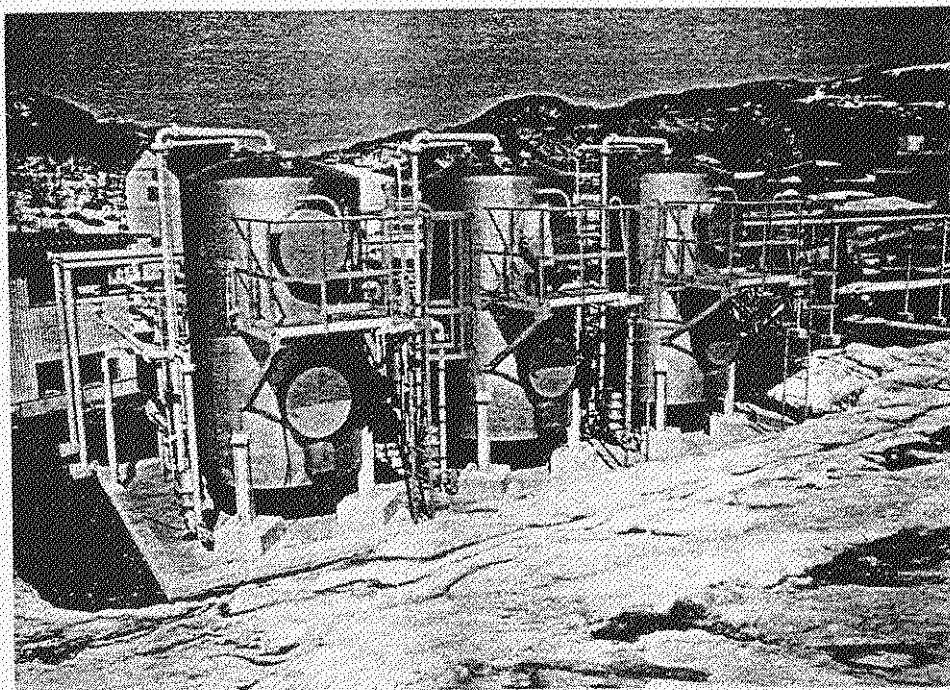


写真-① イオン交換設備（山側より）

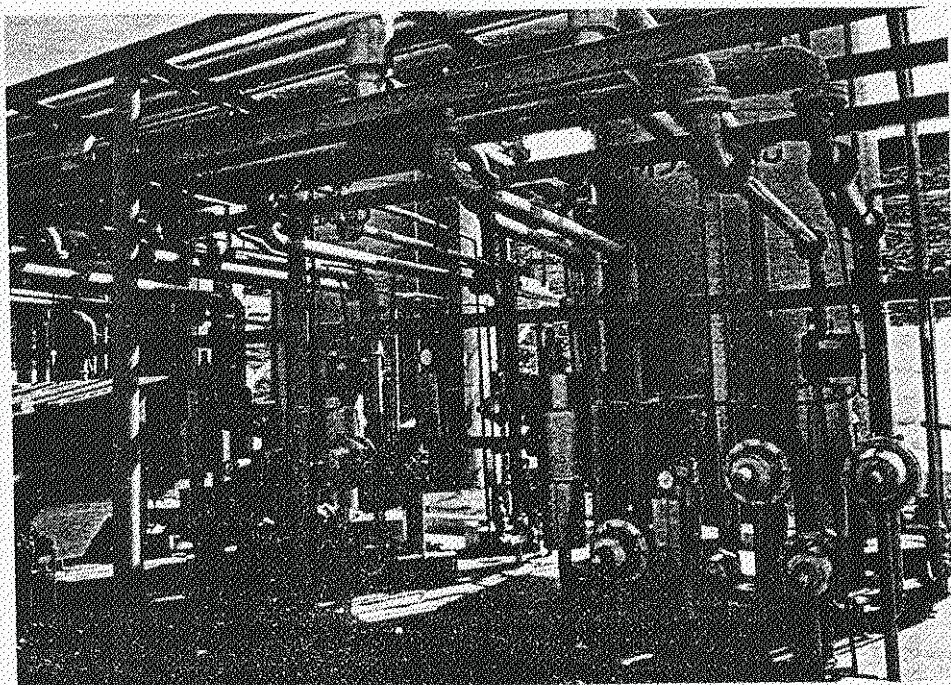


写真-② イオン交換設備（建屋側より）

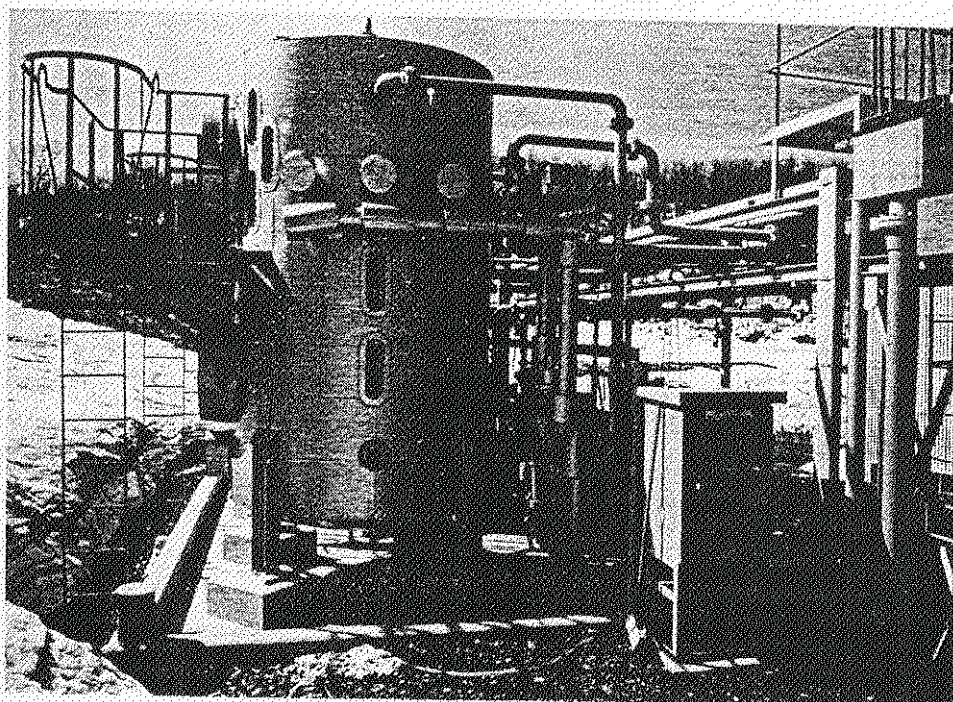


写真-③ イオン交換設備（横より）

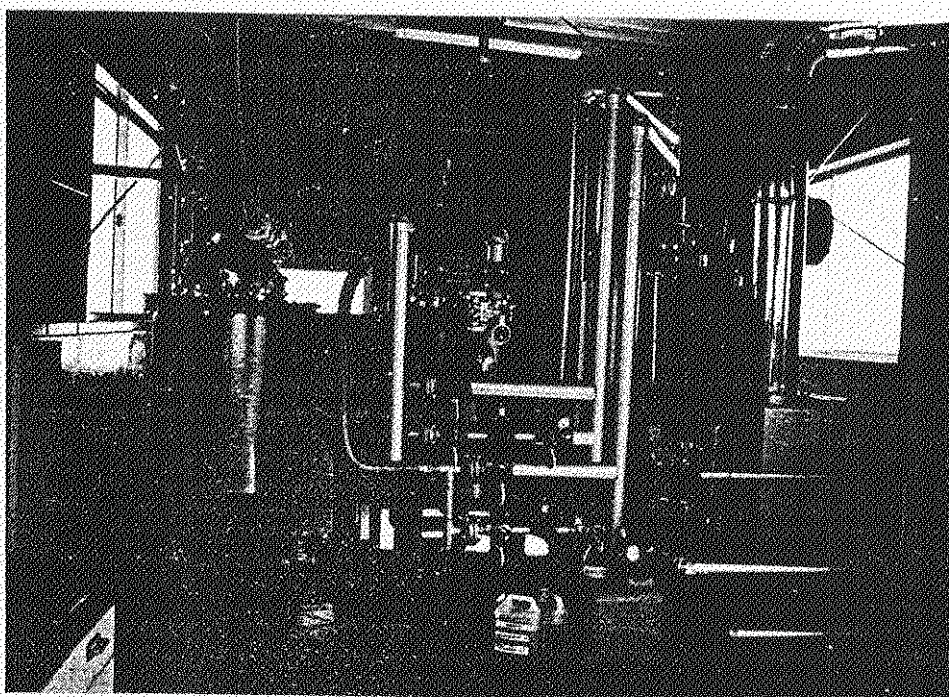


写真-④ 熱 交 換 器

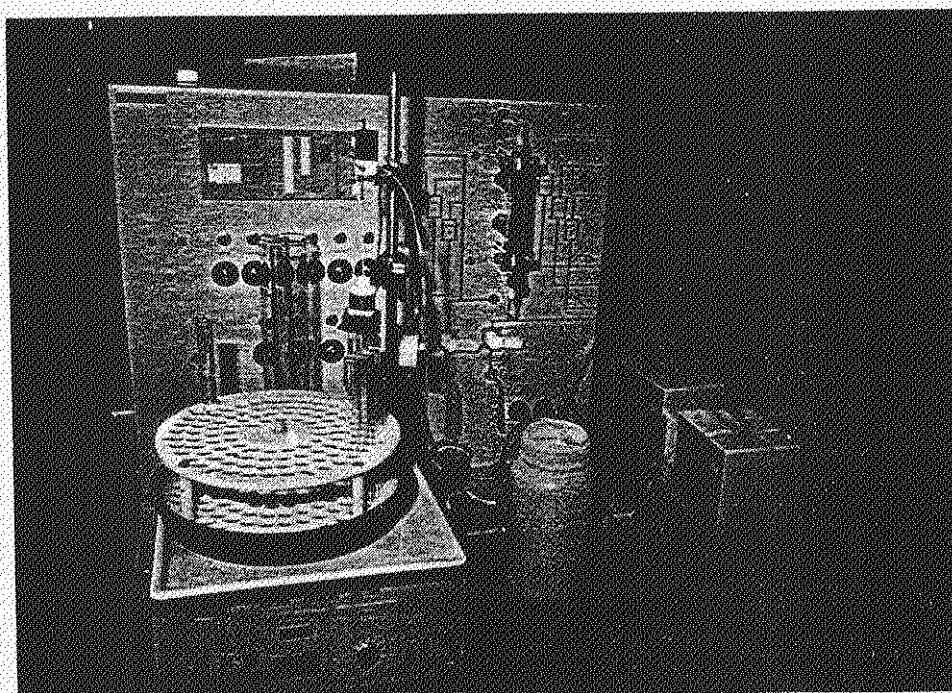


写真-⑤ 自動連続イオン交換樹脂試験装置

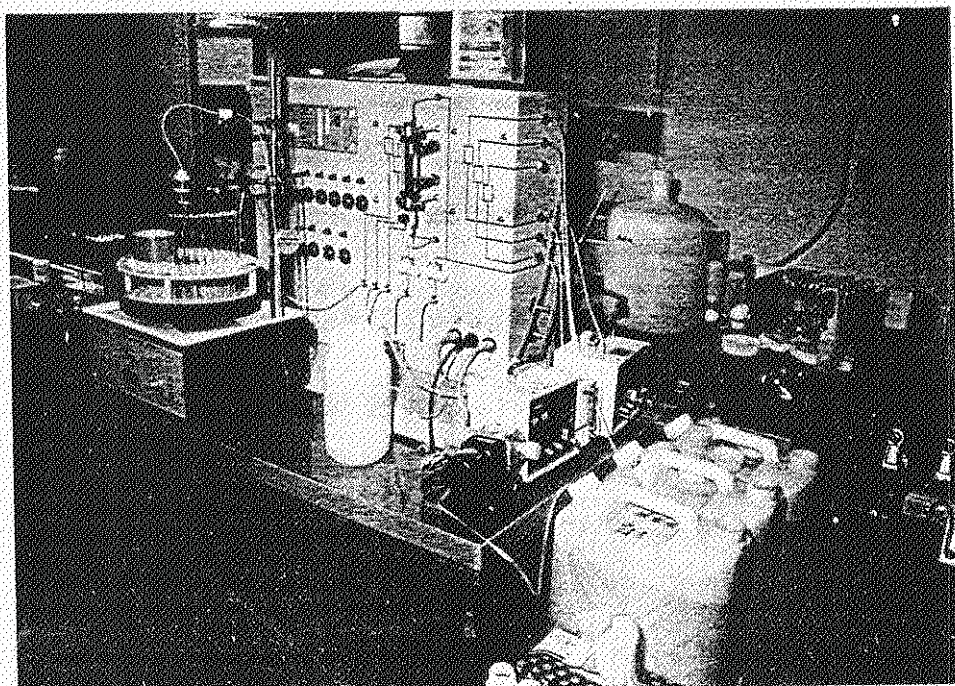


写真-⑥ 同 上

2-(3) オフィサーベーズンピット掘削について

報告者 採鉱課

オフィサーベーズンは、オーストラリアの西オーストラリア州南部にあり、州都パースから東方へ約 800 km に位置する。昭和58年度においてこの地区に、鉱石試験のための鉱石を 20 t 採取する目的でピットを掘削した。

◎写真①

ピット掘削予定地。掘削するためブルドーザーにより整地された。左手前がピット、右奥が表土推積場でその手前が鉱石置場である。道路は採鉱用のもので道路間隔は最大が 500 m である。

◎写真②

キャタピラー D9G ブルドーザー。重量は 34.5 t，出力 410 HP である。掘削の主力として用いた。

◎写真③

キャタピラー 988 ロダー。出力 325 HP，バケット容量 5 m³。積み込みの主力として用いた。

◎写真④

キャタピラー 631 C スクレーパー。出力 415 HP，バケット容量 23 m³。運搬の主力として用いた。

◎写真⑤

キャタピラー D8K ブルドーザー。重量 25.9 t，出力 300 HP。掘削、整地などの補助作業に用いた。

◎写真⑥

ワブコ 20 t トラックと三菱 MS280 バックホー。鉱石の掘削と運搬に用いた。

◎写真⑦

ドリルとコンプレッサー。珪化砂岩層の削孔に用いた。

◎写真⑧

インガソールランド RI ドリル。ビットはタングステン鋼チップの 75 mm 径。ロッドの長さは 3 m で、掘孔長は 2.5 m。

◎写真⑨

リッピング中の D9 ブルドーザー。1 本づめのリッパーで長さは 1.4 m。リッピングの間隔は 1 m 前後であった。

◎写真⑩

約 15 m 掘削の進んだピット内の作業風景。手前から、D 9 ブルドーザー、988 ローター、631 スクレーパー、D 8 ブルドーザー。

◎写真⑪

深度 10 m 前後のところで出たシルクリート塊。最大径約 2 m。非常に固く、ブルドーザーにより破碎するのは困難であった。

◎写真⑫

掘削が 5 m 程度進んだ時点の航空写真。ピットの大きさは長さ約 270 m，幅約 60 m，深さ約 25 m で，掘削量約 10 万 m^3 である。

◎写真⑬

発破風景。ピット入口から 400 m はなれた表土堆積場からとっている。地質は，表面から，表土砂，赤色粘土，シルクリート，珪化砂岩，白色粘土と変化した，珪化砂岩層は固く発破が必要であった。爆薬はアンホを用い，導爆線によりダイナマイトを起爆した。

◎写真⑭

20 m 付近まで掘り進んだピット。写真⑬に比べると地質が赤色粘土から珪化砂岩へ変化しているため，色が赤っぽい色から白へ変化している。

◎写真⑮

ラドン測定サンプル採取風景。鉱床掘削による周辺への影響調査の 1 つとして，掘削中に大気中のラドン濃度測定を行った。ピット周辺に 4 ケ所，ピット内に 1 ケ所，キャンプに 1 ケ所の合計 6 ケ所の測定点を設定し，週に 1 回ずつ測定した。着鉱後，ピット内で最大 $6.7 \times 10^{-9} \mu\text{Ci/ml}$ のラドンを観測したが，その他の測定点では全て測定下限以下であった。

◎写真⑯

岩石サンプル採取風景。各地層の水分，密度を測定するため，2 m ごとにサンプルを採取した。パイプからサンプラーを製作し，ハンマーでこれを打ち込んでサンプルを採取した。

◎写真⑰

写真⑯の岩石サンプル採取用サンプラーは，2 つに分割できるようになっており，バンドおよび針金でとめてから，これを地層に打ち込む。

◎写真⑱

サンプリング後，サンプラーを分解したところ。粘土層ではこのようにサンプルが採取できる。

◎写真⑱

リーチング試験風景。鉍石中のウランは、主として炭質物に吸着されているために、浸出が比較的容易でありヒープリーチングの適用が考えられたため、現場において基礎試験を行った。一番左がピット充てん方式による試験、右奥がヒープ積み上げ方式による試験であり、手前は貯液用ピットである。回収率はあまり良くなかったが、今後の改善により改良することは可能と思われる。

◎写真⑳

風乾試験風景。鉍石には40%程度の水分が含まれており、これを風乾により乾燥させることで、取扱量の減少、浸出効率アップなどが可能と思われたため、風乾試験を行った。

◎写真㉑

キャンプの航空写真。キャンプには、宿舍、倉庫、食堂などがあり、常時10名程度がキャンプにはいる。

質 疑 応 答

永崎；リーチング試験だが、ピット充てん式とヒープ積み上げ式のどちらがよかったか。

☐；ヒープ積み上げ式の方は周辺部分に液がまわらず良くなかった。両方ともあまり良くなかったが改良すれば良くなると思われる。回収率は40%以下であった。



写真-① ピット予定地

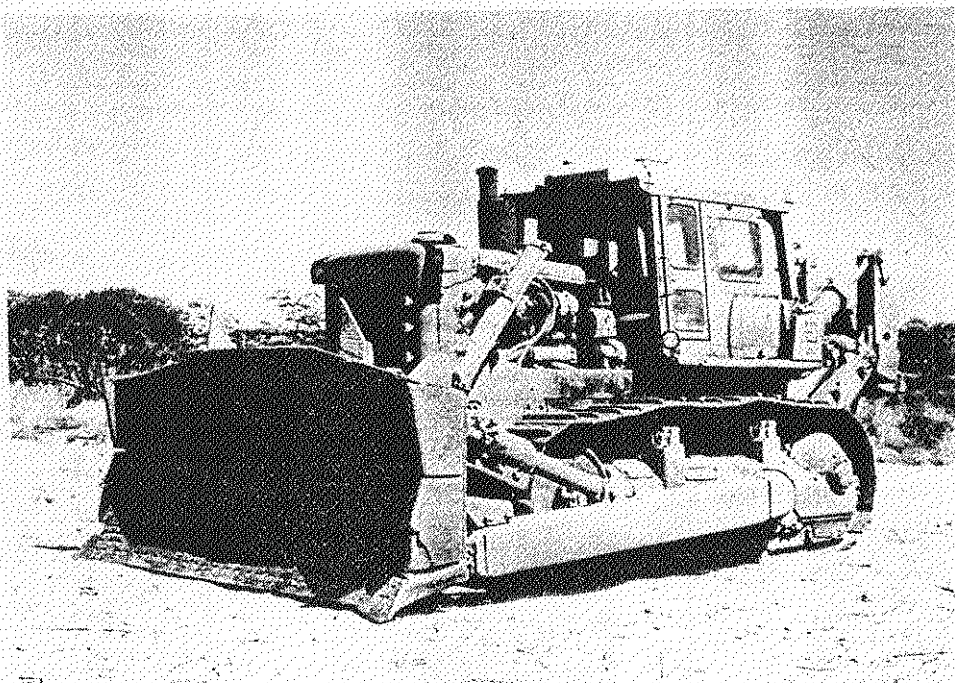


写真-② キャタピラーD9ブルドーザー



写真-③ キャタピラー 988 ローダー

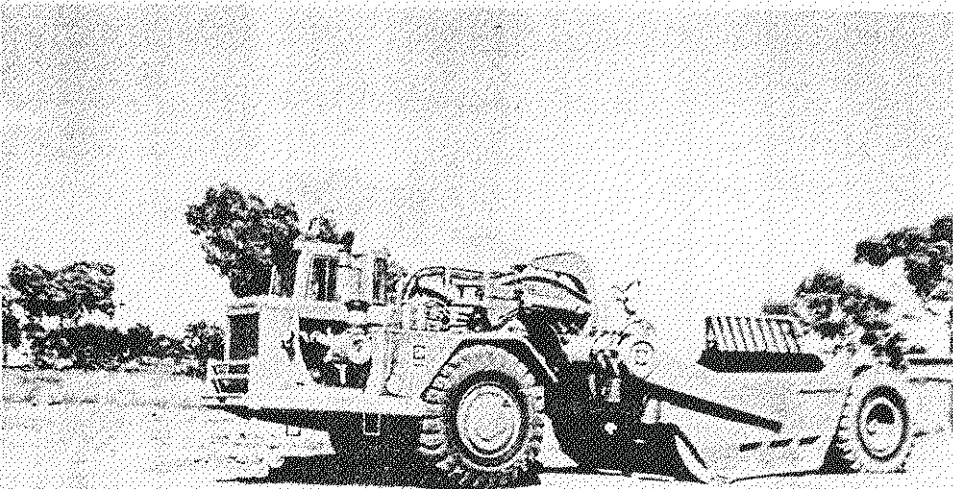


写真-④ キャタピラー 631 スクレーパー

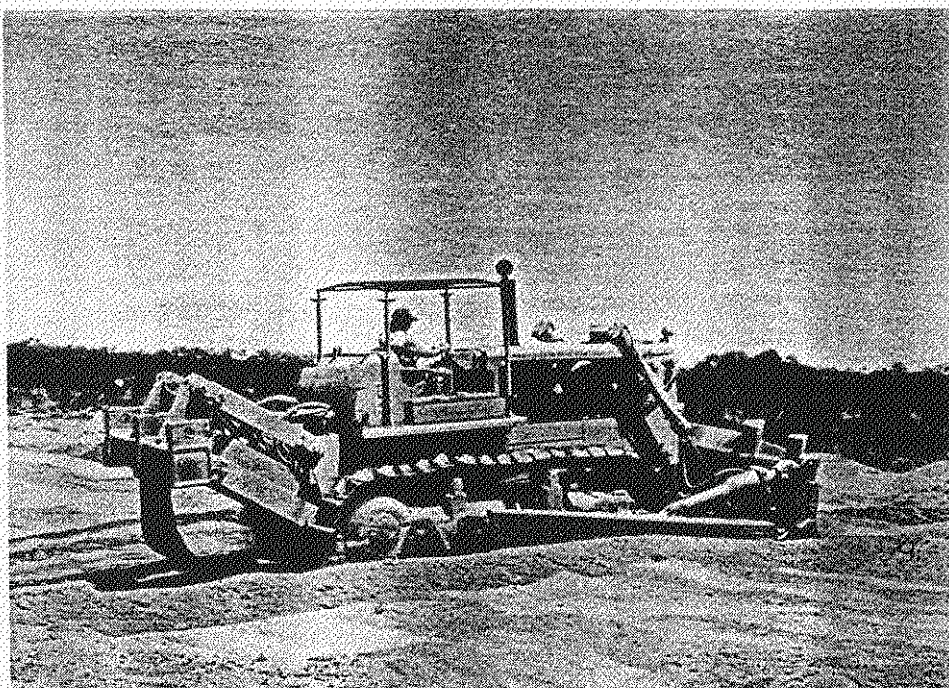


写真-⑤ キャタピラーD8ブルドーザー

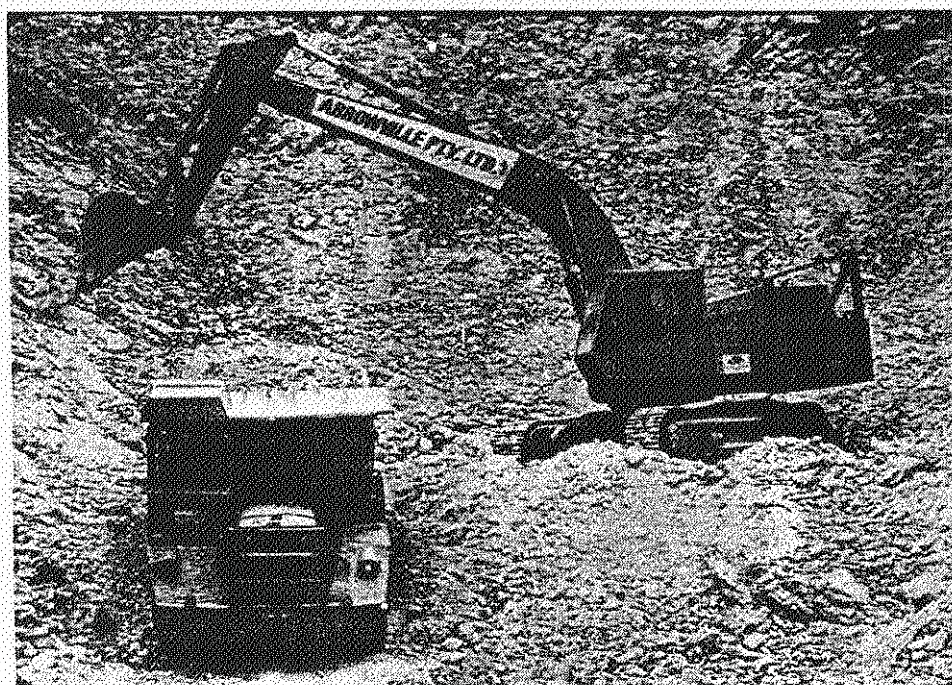


写真-⑥ ワブコ20tトラックと三菱MS280バックホー

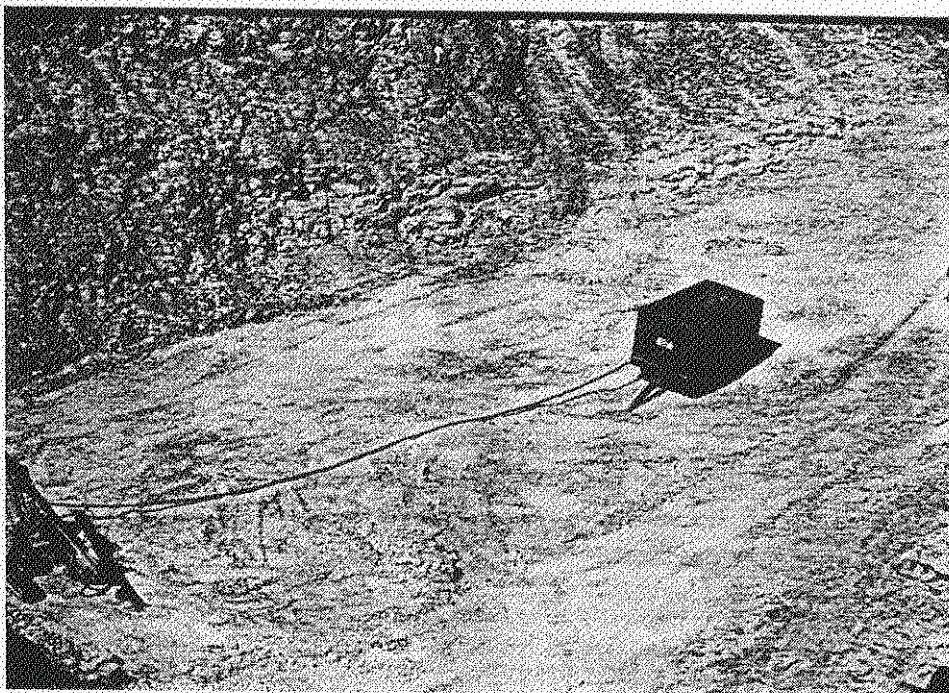


写真-⑦ コンプレッサーとドリル

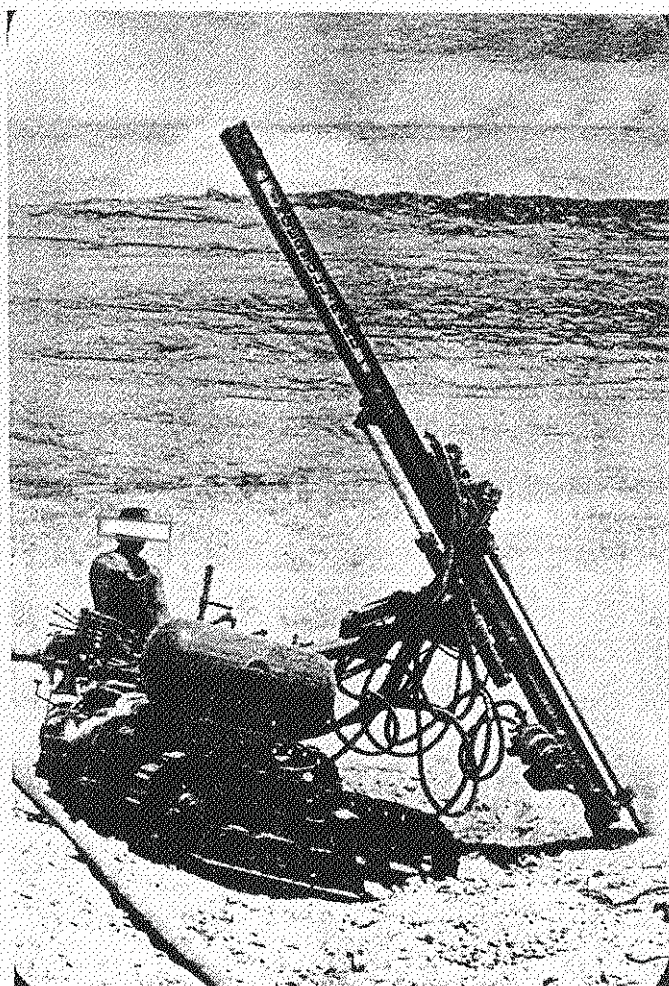


写真-⑧ インガソールランドRIドリル



写真-⑨ D9によるリッピング作業



写真-⑩ ピット内掘削作業風景



写真-⑪ シルクリート塊

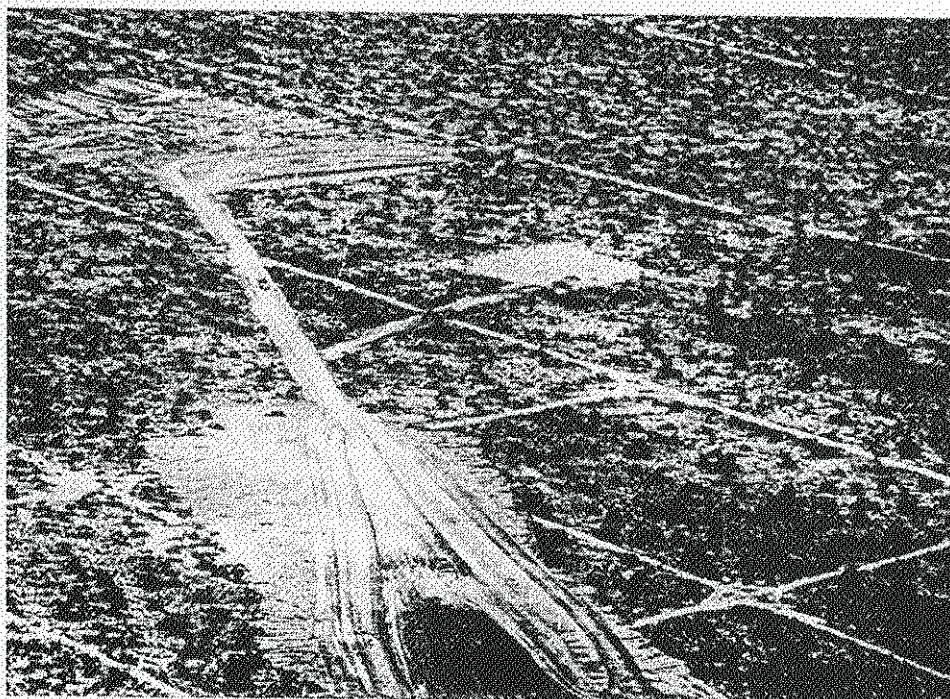


写真-⑫ ピット航空写真（掘削中）

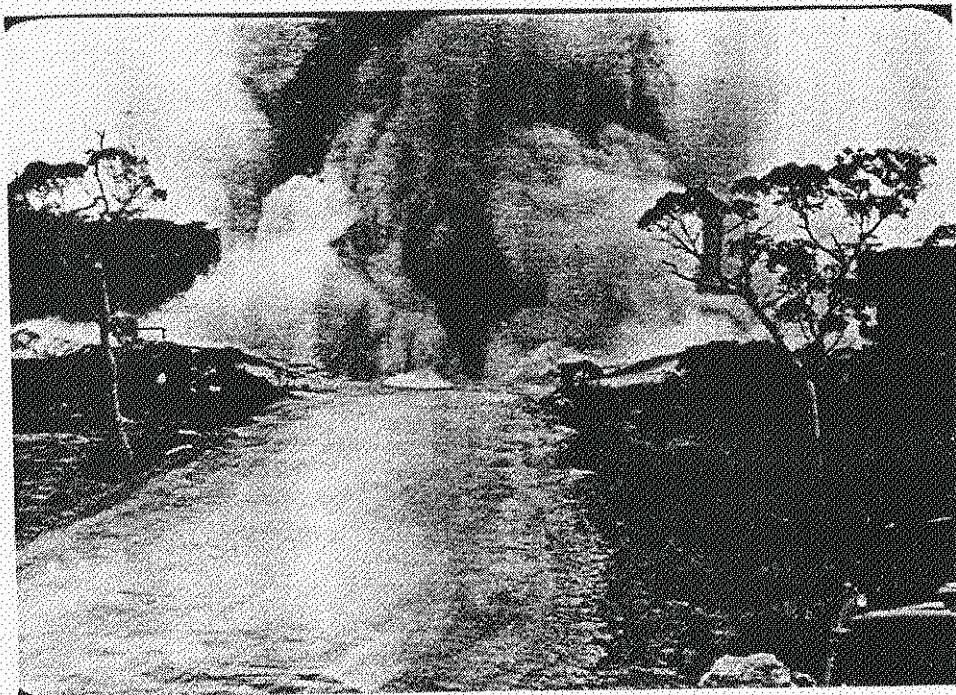


写真-⑬ 発 破 作 業

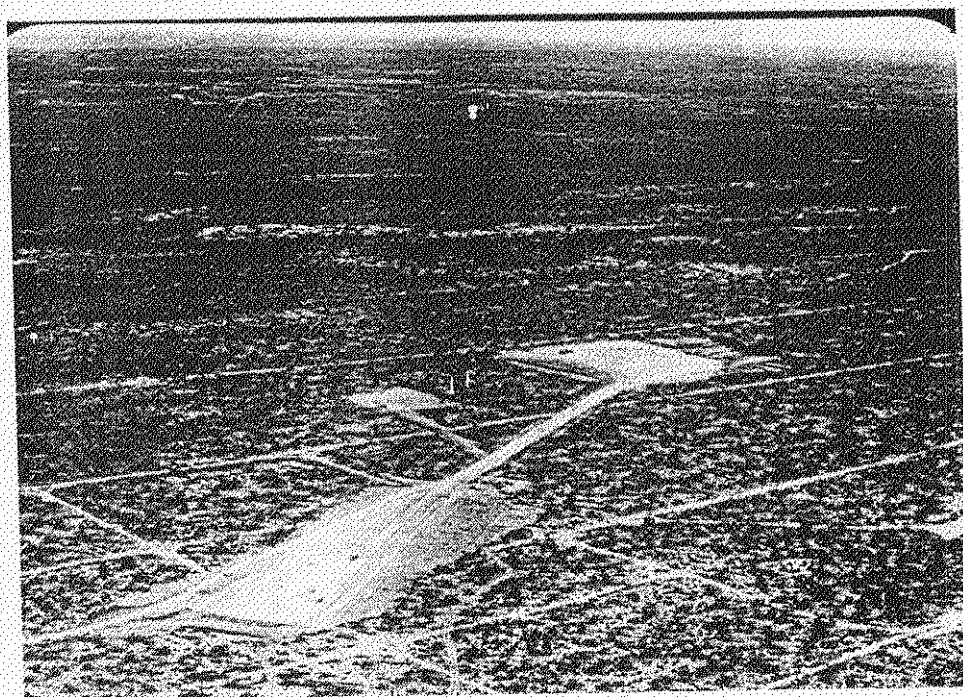


写真-⑭ ピット航空写真（完工直前）



写真-⑮ ラドン測定用サンプル採取



写真-⑯ 水分、密度測定用サンプル採取

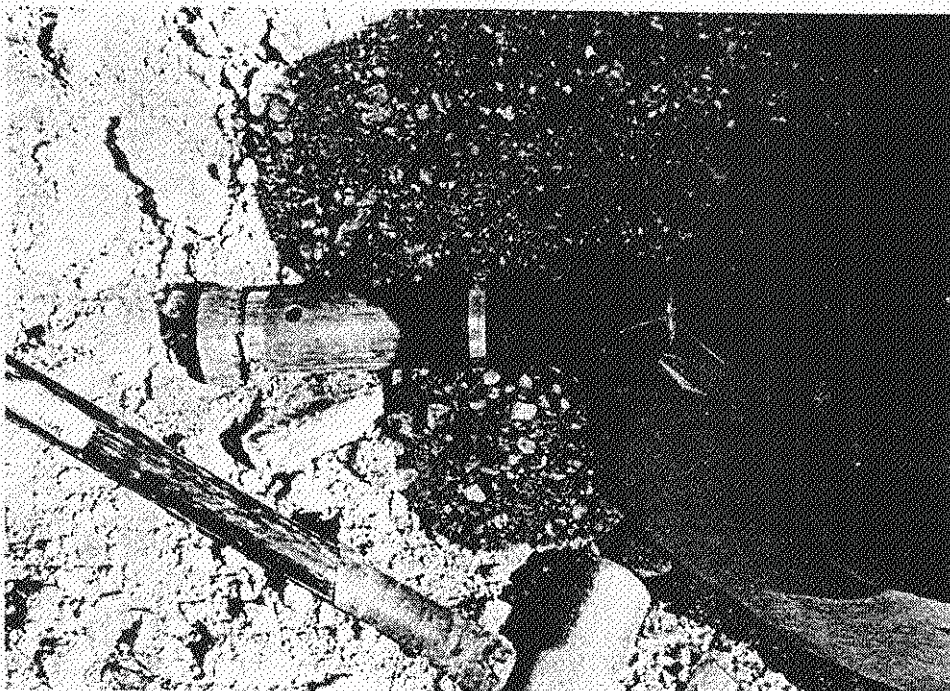


写真-⑪ サンプラー

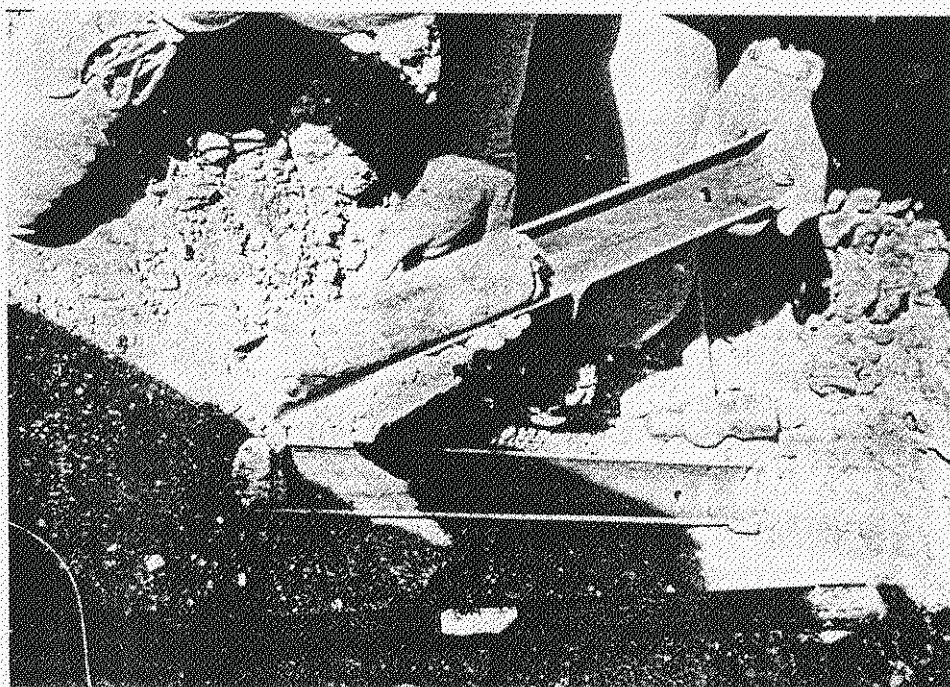


写真-⑫ 採取したサンプル

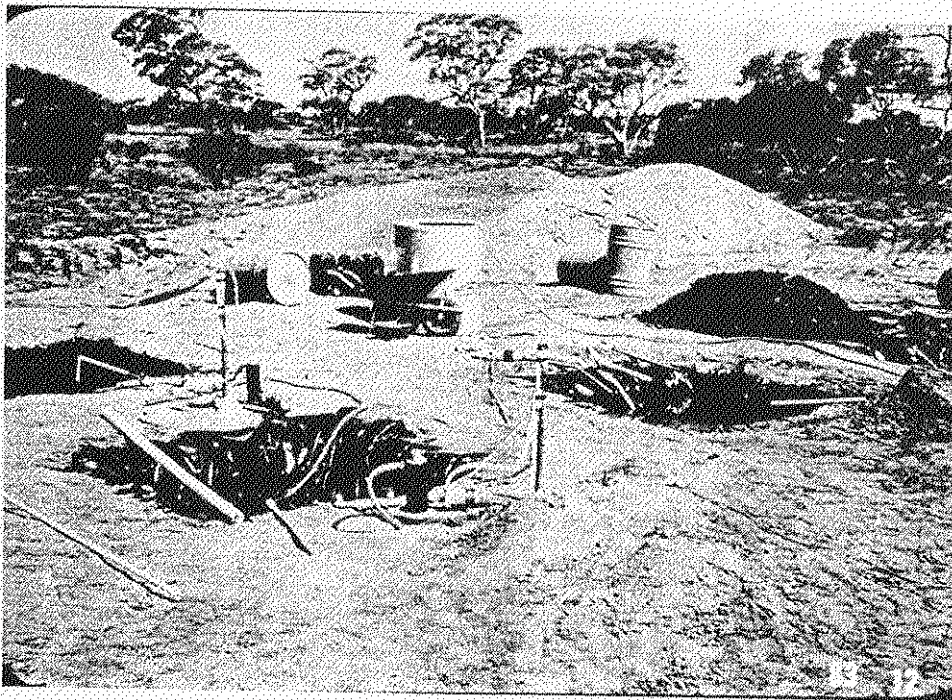


写真-①⑨ リーチング試験



写真-②⑩ 風 乾 試 験



写真-②① オフィサーベースンベースキャンプ

3-(1) 鉍石試験室の概要

報告者 鉍石試験室 河 本 薫 明

鉍石試験室では、ウラン資源に関する研究、開発と経済評価及び探鉍開発への技術協力を行っている。試験研究内容により、

- 1) 鉍物グループ
- 2) 製錬基礎試験グループ
- 3) 低濃度ウラン回収及び廃水処理技術開発グループ

の3グループにわかれている。

〔鉍物グループ〕

ウラン鉍床の成因の究明などを目的として、ウラン鉍石ならびに岩石の鉍物試験等を実施している。そこから得られた様々な鉍物学的な情報を海外で活躍する各担当者に報告し、海外探鉍活動に反映させるなどの探査、探鉍への支援を行っている。また、そのほかに事業所各施設からの試験に伴う固体試料についての試験も実施している。それら58年度の処理件数は約360件である。

〔製錬基礎試験グループ〕

湿式ウラン製錬に関する研究開発及びウラン鉍床の経済評価の2つの試験を行っている。

湿式ウラン製錬関係では、浸出、イオン交換、溶媒抽出などの製錬各工程での化学的、工学的研究ならびに、それに基づく新しい製錬法として、オール硫酸法（浸出から電解還元に至る全工程を全て硫酸系で行うもの）の技術開発を行っている。

一方、ウラン鉍床の経済評価試験では、ウラン鉍床の開発のための鉍石処理試験を行っていて現在は、オーストラリア・オフィサーベーズン鉍石について、浸出、固液分離、溶媒抽出等の基礎的な試験（ビーカー規模）を57年より引続き実施している。今後は、基礎試験と並行してベンチスケール規模の製錬プロセス試験設備（鉍石20 kg/h）での連続試験も計画している。

〔低濃度ウラン回収及び廃水処理技術開発グループ〕

58年4月に完成したダム廃水からのウラン回収設備は2ヶ月の調整試運転の後、通水試験運転を12月一杯まで行った。

ラジウム除去については、これまでの薬品添加による沈澱除去法に代る吸着剤による新しい除去法の確立のため、試験研究を行っている。また大学、メーカーにも吸着剤の合成開発についての研究を委託して進めている。

1. 概 要

鉍物試験の現状を報告する。まずはじめに鉍物試験の目的・試験内容等について説明する。次に、ウラン採鉍現場への適用例としてカナダ・テクルシリレイクプロジェクト関係の鉍物試験例を説明する（これらは[]が報告する。）。さらに、鉍石処理試験のための試験例として、オーストラリア・オフィサーベースン産ウラン鉍石の特性を（[]が）報告する。

2. 鉍物試験内容

鉍物試験の目的・試験内容について図1に示す。また、図1には模式的な鉍物試験手順と主な使用機器、および、人形峠産人形石鉍石とそのラジオラクソグラフについても示してある。この図でわかるように鉍物試験の手順の各段階に透過型電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡、蛍光X線分析装置、X線マイクロアナライザー、およびX線回折装置等を使用して、鉍物の特性や化学組成等を調べる。また、実体顕微鏡、偏光顕微鏡や反射顕微鏡は光学性の判定から鉍物の同定に用いると共に、鉍物相互の関係を知るのに利用される。

図1の手順は海外採鉍で得られたウラン鉍石や岩石を想定しているが、注目すべき事はこれら採鉍関係用の手段や使用機器が鉍石処理試験・製錬・採鉍関係の“R & D”にとっても役立つ事である。その好例として、X線マイクロアナライザー（EPMAともいう）によるイオン交換樹脂の分析例を挙げる事ができる。

イオン交換樹脂の中心を通る断面に真空下で電子線を照射し、発生するウランのX線強度をデジタル表示した例が図2～5である。吸着時間と樹脂内のウランの分布との関係が定量的に図示されている。ウランだけでなく、たとえば、ウランと鉄とアルミニウム、3元素の樹脂内の分布パターンと吸着時間との関係をX線マイクロアナライザーで試験する事により、樹脂の吸着・溶離特性と妨害元素との関係を具体的に解明できると期待される。

その他、X線マイクロアナライザーは0.01 mm程度の微細物質でも定性・定量分析できるのであるが、電子線のビーム径（通常2～3 μm ）より細かい物質の分析の場合、X線強度は減少・変動し、正確な情報は得られない。

この場合、後方散乱電子線強度（BEAM），およびASPEC，BSPEC，CSPEC各チャンネルで測定したX線強度，これら4種類の情報間の相関係数を算出する方法（表1），および、相関図（図6）を打出す方法が有効であって，1 μm 以下の鉍物種を推定する事ができる。

図7は鉍石試験室発足以来，過去5年間の，鉍物試験担当人員（原産1名を含む）——年間試験件数——依頼箇所内訳の変化を表わしている。依頼内訳は（上から），国内関係の，東濃

鉾山・国内探鉾関係 (Chu.)、人形峠資源開発部関係 (Nin.) および、その他、次に海外探鉾関係の、アフリカ (Af.)、オーストラリア (Au.)、最後にカナダ関係 (Ca.) となっている。

昭和53年以前は東海事業所の技術部の1グループとして国内探鉾関係の100～150件の試験や国内ウラン鉾床およびいくつかの海外鉾床についての成因の研究をおこなってきた。その後、件数も増大すると共に、単なる鉾物同定だけでなく、テクルシリレイクプロジェクト関係の試験例でみられるような、より高度化・複雑化した依頼内容・試験内容となっている。

毎年、処理する試験の3/4は海外探鉾関係であるが、人形峠資源開発部関係の試験も、その一貫として今後も積極的に行っていくつもりである。

3. カナダ・テクルシリレイクプロジェクト関係の鉾物試験

海外探鉾関係の鉾物試験のなかには、試験担当者が現場に出かけて、野外での産状を観察すると共に、自らサンプリングすることも以前から実施しており、マリ、オーストラリア、カナダでの実例がある。そのなかで昭和58年度も実施したテクルシリレイクでの試験内容と得られた成果を各項目ごとに簡単に述べる。

(1) 安山岩々脈に伴うウラン鉾化作用

当地域には安山岩々脈に伴う特異なウラン鉾化作用が存在する (図8)。その鉾化部について、野外の産状を観察すると共に、主成分・微量成分の分析や、偏光顕微鏡等による試験の結果、安山岩の貫入に伴い、それを熱源として地下水の対流循環システムが形成され、その結果、岩脈と壁岩の境界に鉾化部が集中する特異なウラン鉾化作用になったと判明した。この成因からウラン鉾化部の規模は熱源、すなわち岩脈の大きさに支配される事がわかる。

(2) 岩相規制

当地域にはさまざまな種類の岩石中に数多くのウラン鉾徴地が存在する。それらについて、母岩の種類、ウラン鉾化作用の産状、変質作用の程度等からランクづけした。その結果、岩相規制が認められ、弱くマイロナイト化した基盤岩類と単源礫岩中の鉾徴地が最も上位にランクされた。

(3) マイロナイト化作用とウラン鉾化作用の関係

マイロナイト化作用の程度とウラン鉾化作用の規模との間にも密接な関係が認められ、若干マイロナイト化された部分に最も強いウラン鉾化作用が認められる。そして、より強く変形されてマイロナイトそのものになった部分や、逆に弱い変形だけのカタクレーサイ

トの部分ではウラン鉱化作用は弱くなる傾向にある。

(4) 構造規制

ウラン鉱徴地の位置と地質構造との関係を調べた結果、3個所の鉱区においてそれぞれ次のような構造規制が認められた。①葉状構造に平行な方向を特徴とするウラン鉱化作用がみられる地区、②葉状構造を中心として $\pm 20^\circ$ の範囲内の方向を持ち、“断層鉱脈”であるピッチブレード脈を特徴とする地区、③2次小断層とみなされるピッチブレード脈と節理系とみなされるウラン2次鉱物脈とを特徴とする鉱区。

(5) 年代決定

U-Pb法、K-Ar法などの年代決定法を用いて、当地域に分布する岩石の変成年代とウラン鉱化作用の年代を決定した。図9はその成果の一部であって、角閃石や雲母からのArの逸散温度(Closure temperature)とK-Ar年代値から、ある鉱区の温度-時間関係を推定したものである。これよりピッチブレードについてその生成年代(19.2億年前)と生成温度(480~500°C)が推定され、比較的高温の、変成作用後退期の熱水作用による産物と結論づけられる。

(6) 変質ハロー、岩石構造およびウラン鉱化作用の関係

代表的なウラン鉱徴地についての系統的なサンプリングと鉱物試験の結果、鉱徴地から外側へ向かって、岩石中の $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ 比の減少や緑泥石や絹雲母の組成変化が認められた。これらの変化はウラン鉱化作用に附随する変質ハローの存在を意味している。変質ハローは岩石構造に支配され、下盤側→上盤側→走向方向の順に広がっている(図10)。今後、変質ハローを調べて、その中心の位置から、地下のウラン鉱体の中心を推定することが可能である。

4. オフィサーベースン産鉱石の特性について

(1) 調査地区概要

オフィサーベースンプロジェクトは西オーストラリア州第3の都市Kalgoorlieから北東240kmに位置する(図11)。気候は典型的な乾燥気候で、Spinifex等の砂漠性の低草木類が分布する。地表は赤褐色の鉄を多く含むラテライト土壌からなる(図12)。

ウラン鉱化帯は地表から30mぐらい下部に胚胎し、その母層は主に白亜紀~第3紀下部層の含炭質物層準である。これは西部地域と東部地域に分かれているが、主要なものは西部に集中している(図13)。

(2) ウラン鉱石の特性

鉍石の主要鉍物組成は炭質物を主とし、次いでカオリナイト鉍物および少量の石英よりなる。炭質物は低炭化度で、いわゆる泥炭に類似する。ラジオラクソグラフ、X線回折およびEPMA等により、ウランは主に炭質物に吸着されていると思われる。ウラン鉍物は認められない(図14,15)。ウラン含有量は試料により異なるが、0.X~0.0X%程度のもが多く、高品位のものでは約3%近いものもある。また、炭素(C)量は多いところで約58%で、その量は炭質物とカオリナイト鉍物の量比により変動する(表2.3)。全般的に地下水によるかん水を35~50%程度含有する。鉍石は脆弱である。

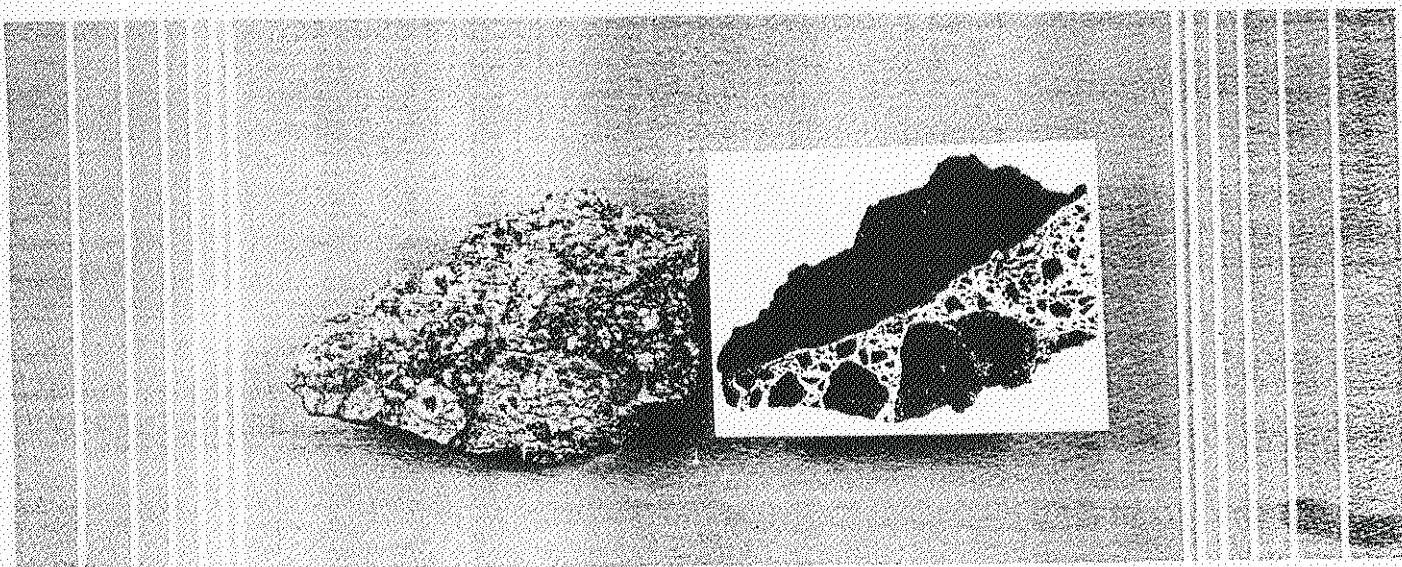
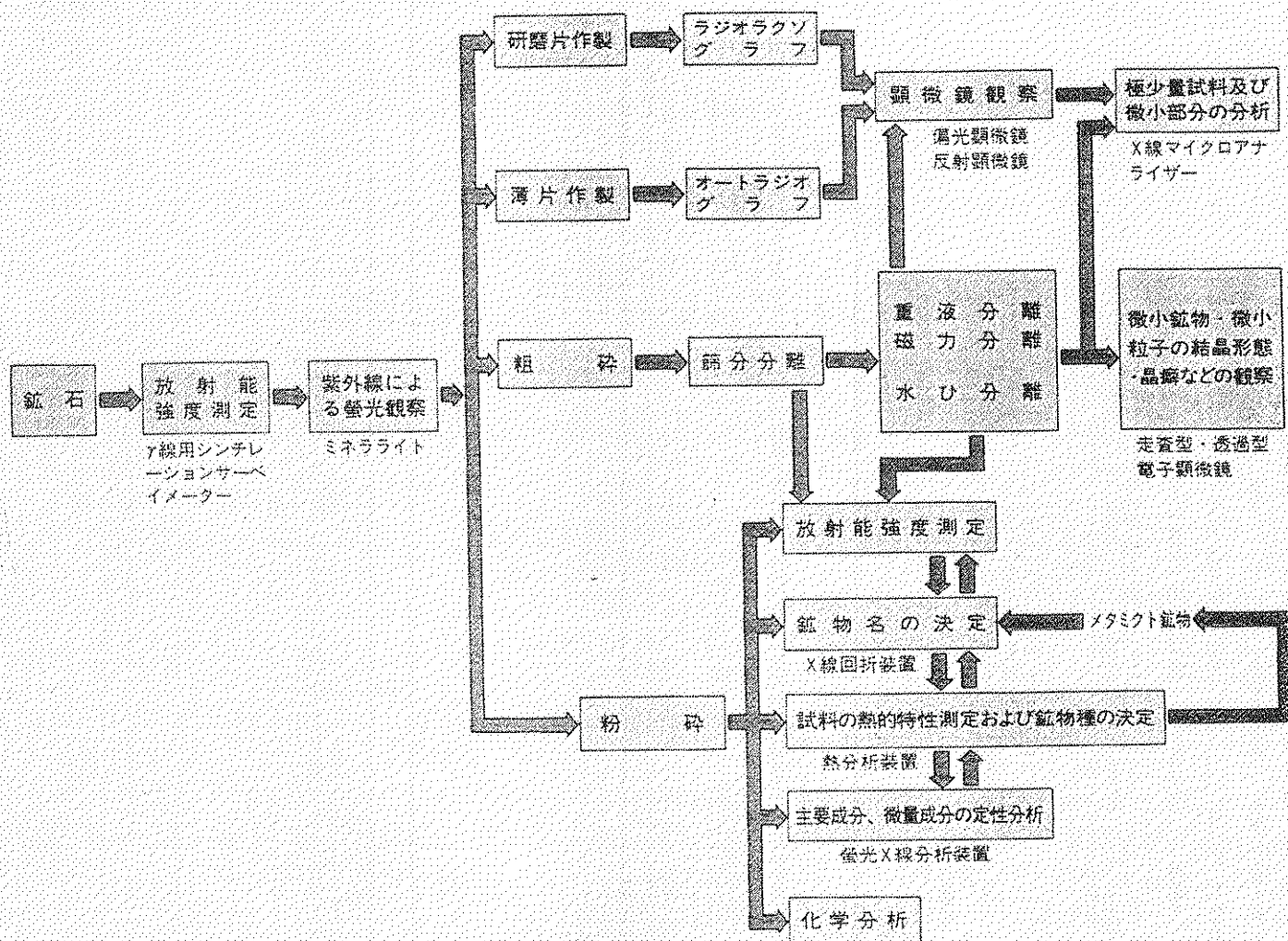
鉍石の熱分析曲線(図16)によると、炭質物の燃焼に伴う380℃付近の大きな発熱ピークとカオリナイト鉍物の脱水(構造水OHの脱水)に伴う530℃付近の吸熱ピークが認められる。この熱的特性は600℃程度で焙焼すれば、炭質物が除去され、また一般的に粘土鉍物としてのカオリナイト鉍物を非晶質物質(メタカオリン)に変えることができる。

オフィサーベースン産鉍石の鉍物試験に引き続いて、現在は最適な製錬法の選定ならびにコスト評価のために、その製錬基礎試験を実施中である。

鉱物試験

- ウラン鉱床の成因の究明などを目的とする、ウラン鉱石ならびに岩石の鉱物試験。
- 最適な鉱石処理方法を選定するための鉱物試験。
- 製錬基礎試験と低濃度ウラン回収、廃水処理技術開発に伴う固体試料の鉱物試験。

鉱物試験手順と主な使用機器



▲人形峠産人形石とそのラジオラクトグラフ（鉱石の隙間を埋めるマトリックスに人形石が分布している）

図1 鉱物試験の目的および内容について

① オンラインEPMAによるイオン交換樹脂の面分析
吸着時間5分：ウランは樹脂の外側にのみ分布している。

図2 オン・オンEPMAによるイオン交換剤の面分析(U₁、吸着時間5分)

----- E L E M E N T M A P P I N G -----

SAMPLE ID. - KEX SHU200 M#1 DATE:11/JUL/'82 OPERATOR: ACC.V.:120 KV DEAH CURRENT:0.007M.A.

RSPEC PET COUNTER(2) AXIS(S)= 1.800B C U 3 ACD. TIME =10.00 [SEC] MAX COUNTS= 7280

ANALYSIS POINT: EX-AXISJ 12040 TO 13340 LY-AXISJ 11267 TO 9947

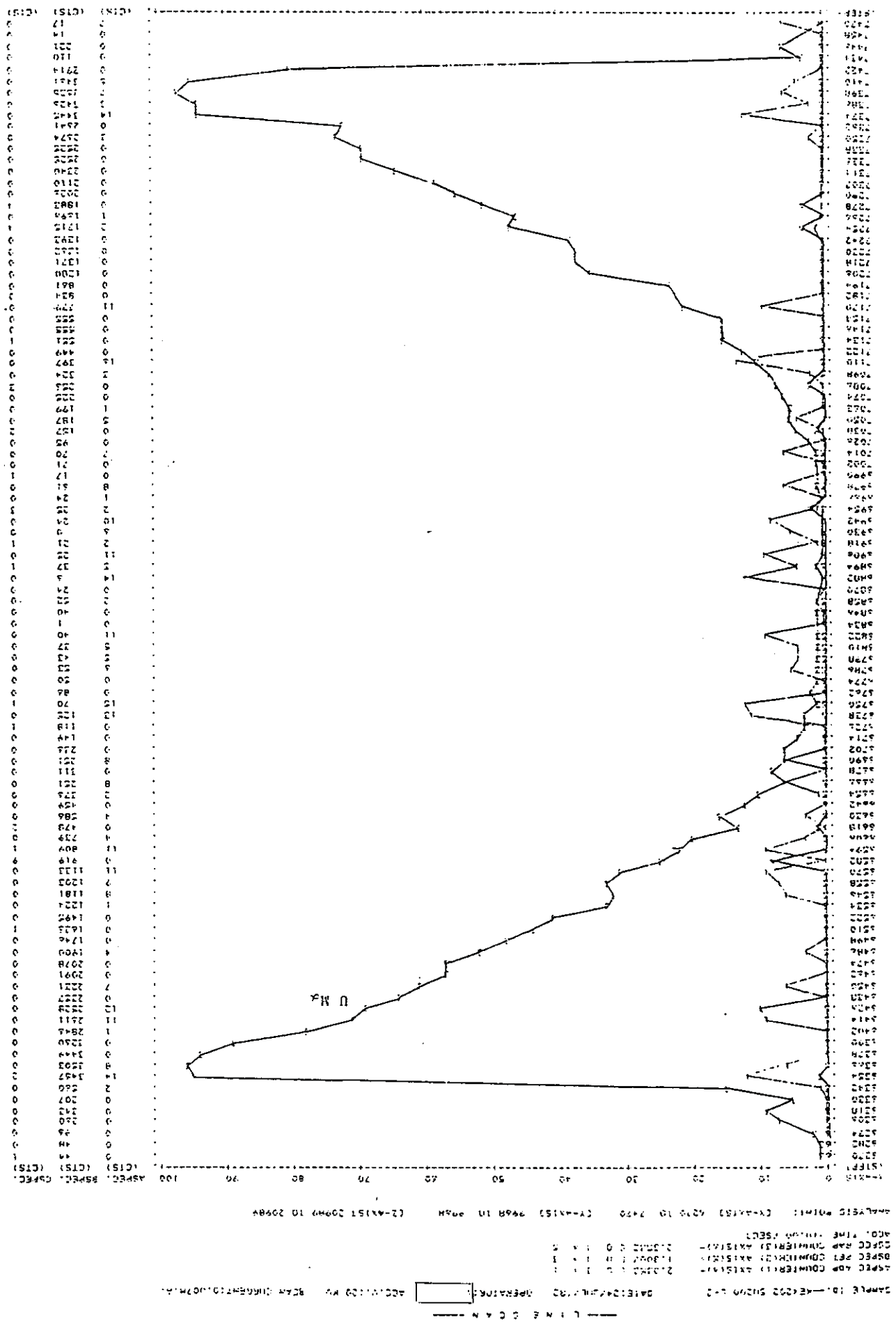
Y-AXIS	12040	12170	12300	12430	12560	12690	12820	12950	13080	13210	13340
11267											11267
11241											11241
11215											11215
11189											11189
11163											11163
11137											11137
11111											11111
11085											11085
11059											11059
11033											11033
11007											11007
10981											10981
10955											10955
10929											10929
10903											10903
10877											10877
10851											10851
10825											10825
10799											10799
10773											10773
10747											10747
10721											10721
10695											10695
10669											10669
10643											10643
10617											10617
10591											10591
10565											10565
10539											10539
10513											10513
10487											10487
10461											10461
10435											10435
10409											10409
10383											10383
10357											10357
10331											10331
10305											10305
10279											10279
10253											10253
10227											10227
10201											10201
10175											10175
10149											10149
10123											10123
10097											10097
10071											10071
10045											10045
10019											10019
9993											9993

図 3 オンラインEPMAによるイオン交換剤の面分析 (UMa1, 吸着時間 5 時間)

② オンラインEPMAによるイオン交換樹脂の面分析
吸着時間 5 時間: ウランは樹脂の中央部まで入っている。

図 4 オノライソEPMMAによるイオン交換剤の線分析(吸着時間5分)

③ オノライソEPMMAによるイオン交換樹脂の線分析
吸着時間5分：ウラノは樹脂の外側で高く、内側では零になっている。

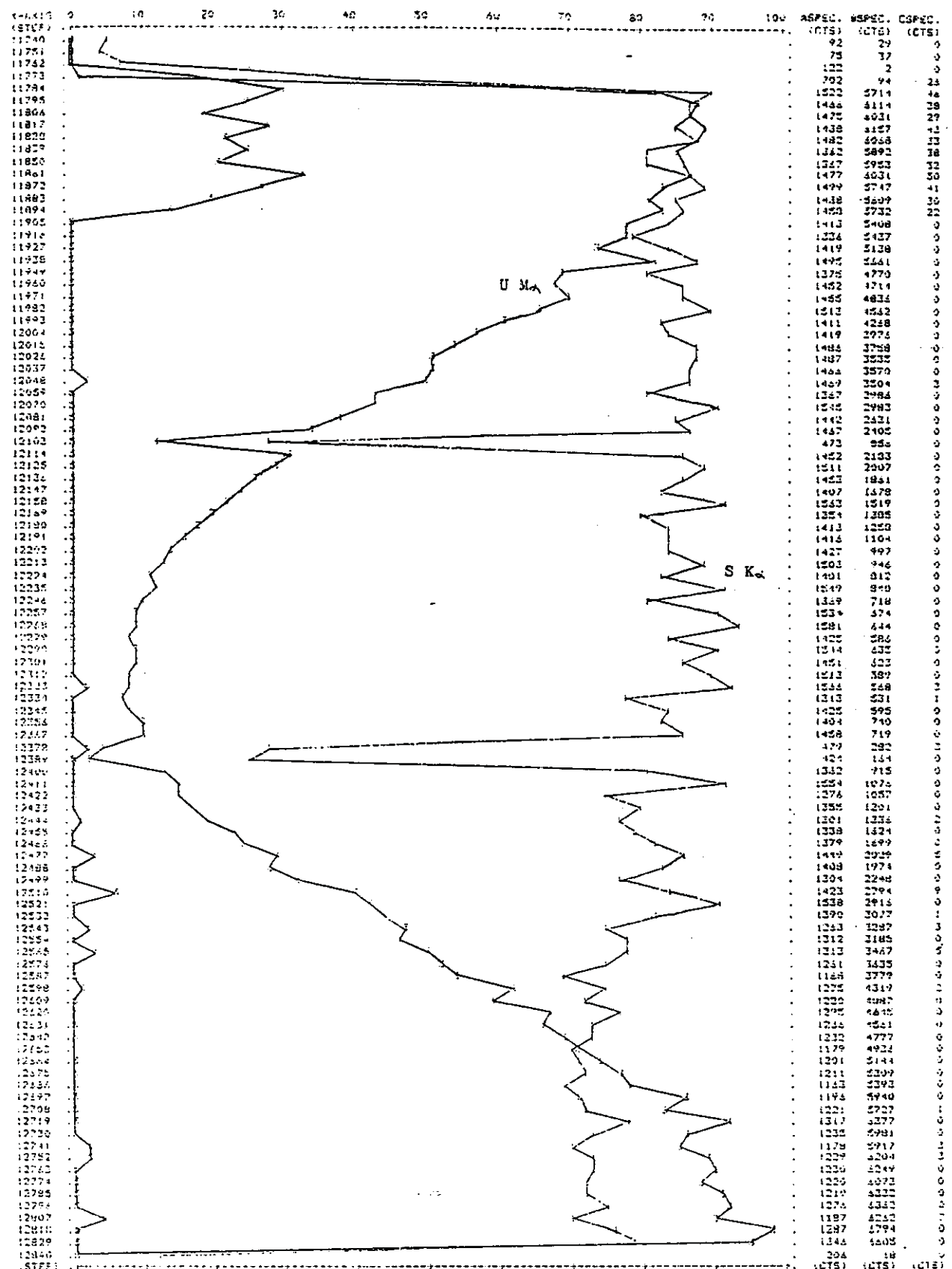


— LINE SCAN —

SAMPLE ID: KEN 5H1200 L-2 DATE: 12/14/82 OPERATOR: ACC.V: 150 kV BEAM CURRENT: 0.0075 nA.

ASPEC ADP COUNTER(1) AXIS(4): 2.0353 E 5 1 = 1
 BAPED PET COUNTER(2) AXIS(5): 1.3068 E 4 1 = 3
 CSPED RAP COUNTER(3) AXIS(6): 2.7999 E 0 1 = 5
 ACC. TIME = 10.50 SECS

ANALYSIS POINTS: (X-AXIS) 11740 TO 12840 (Y-AXIS) 14025 TO 14040 (Z-AXIS) 20944 TO 20944



④ オンラインEPMAによるイオン交換樹脂の線分析
 吸着時間5時間： ウランは樹脂の内部まで入っ
 ているが、外側で高く、内側で低い。

図5 オンラインEPMAによるイオン交換剤の線分析(吸着時間5時間)

表1 オンラインEPMAによる相関係数

----- ELEMENT MAPPING -----

SAMPLE ID. - NIGER G-67 431.4 M+2 DATE:16/APR/83 OPERATOR: ACC.V.120 KV BEAM CURRENT:0.007M.A.

DEAM	ACQ. TIME =10.00 [SEC]	MAX COUNTS=	2771
ASPEC LIF COUNTER(1) AXIS(4)=	2.7501 [TV]	ACQ. TIME =10.00 [SEC]	MAX COUNTS= 31335
RSPEC PET COUNTER(2) AXIS(5)=	1.8015 [UV]	ACQ. TIME =10.00 [SEC]	MAX COUNTS= 18462
CSPEC PRSD COUNTER(3) AXIS(6)=	1.1526 [CG]	ACQ. TIME =10.00 [SEC]	MAX COUNTS= 12344

ANALYSIS POINT: LX-AXIS] 11480 TO 11880 LY-AXIS] 7990 TO 7590

CORRELATION COEFFICIENT

BEAM VS. ASPEC = 0.28
 ASPEC VS. RSPEC = 0.32
 RSPEC VS. CSPEC = 0.17
 DEAM VS. RSPEC = 0.41
 BEAM VS. CSPEC = -0.30
 ASPEC VS. CSPEC = 0.05

ASPEC V5: NSPEC

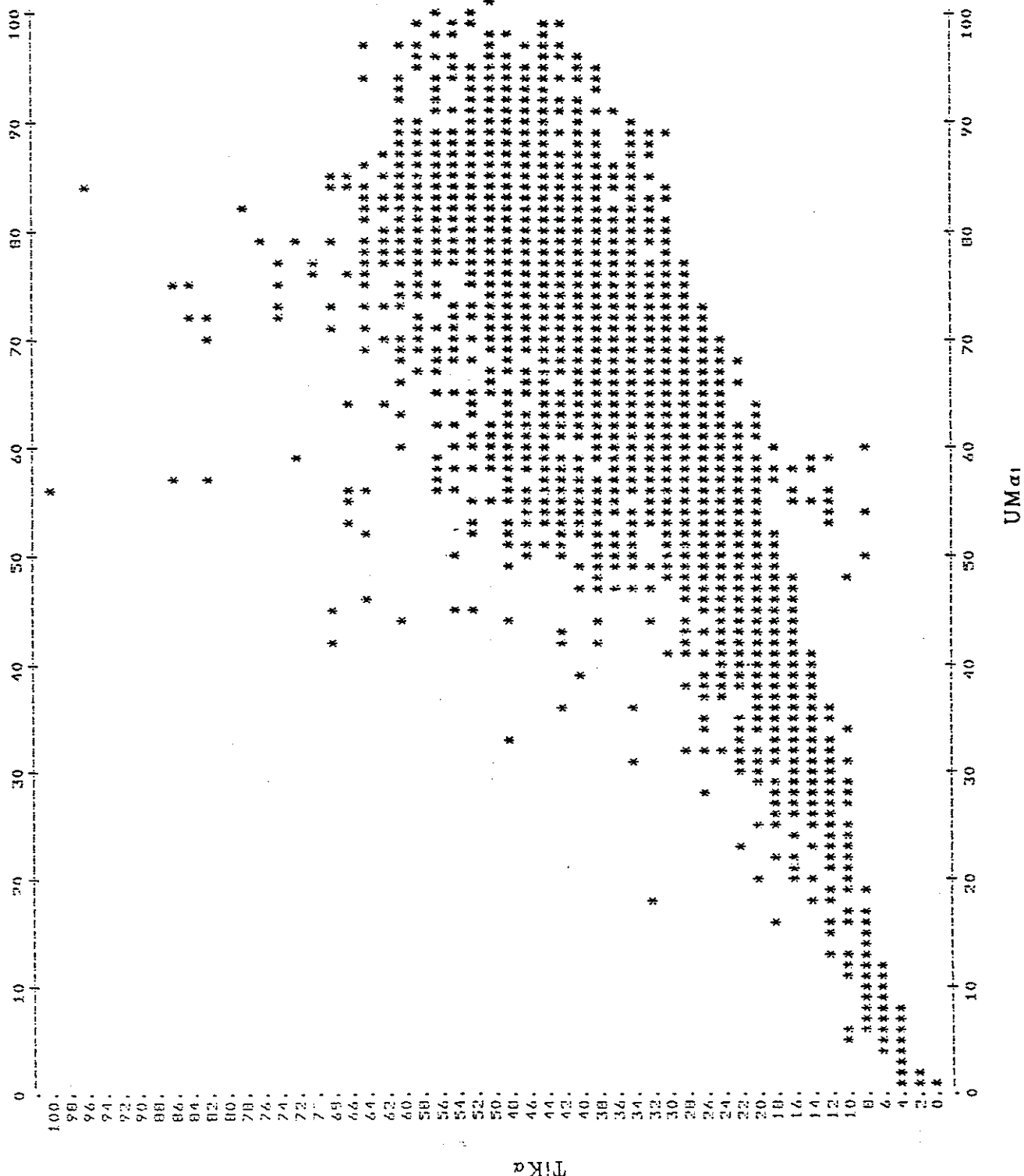
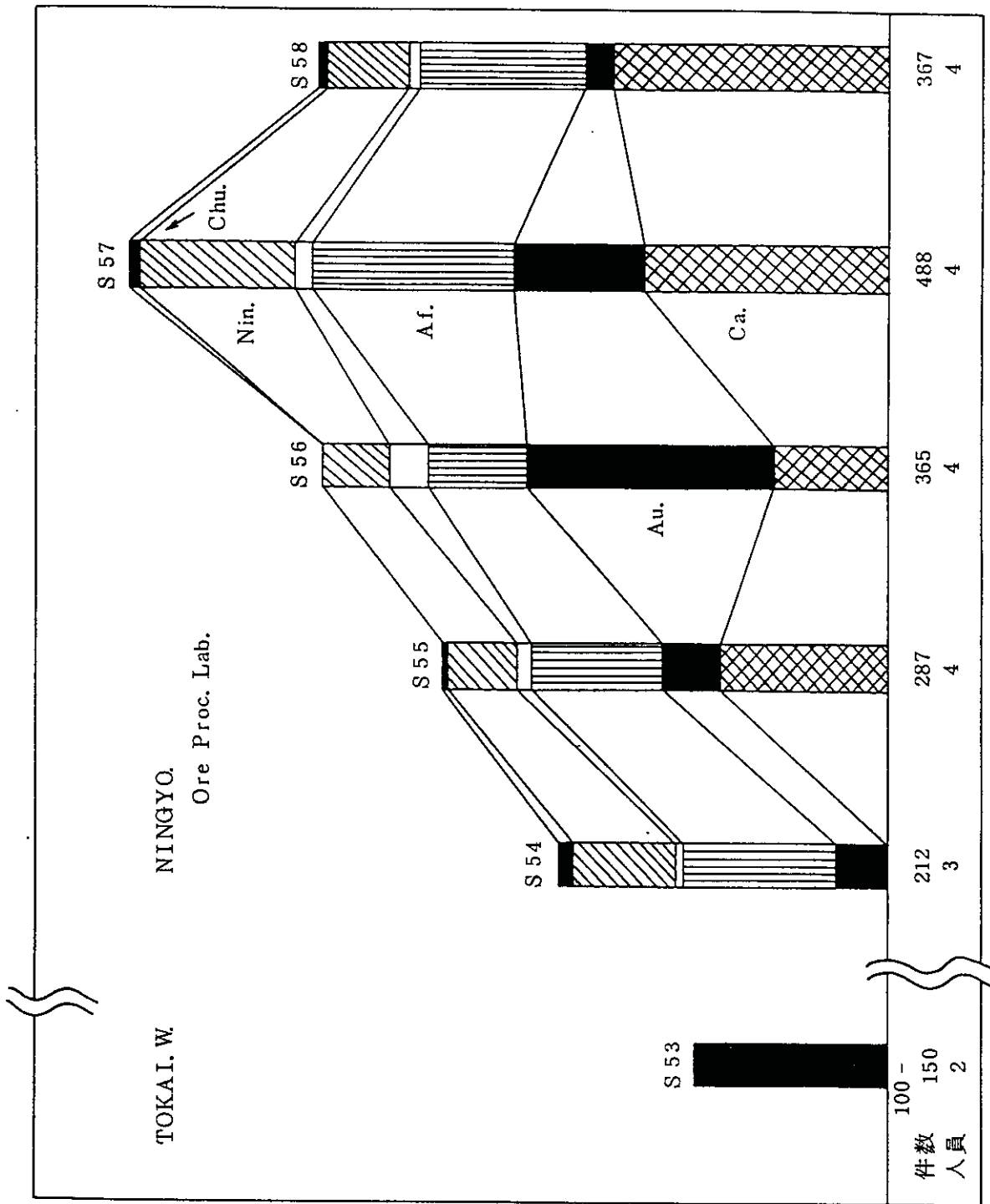


図 6 オンライン EPMA による相関図 (TiKa と UMα1 の場合)



図一 7 鉱物グループ，過去 5 年間における担当人員，年間試験件数および依頼箇所内訳

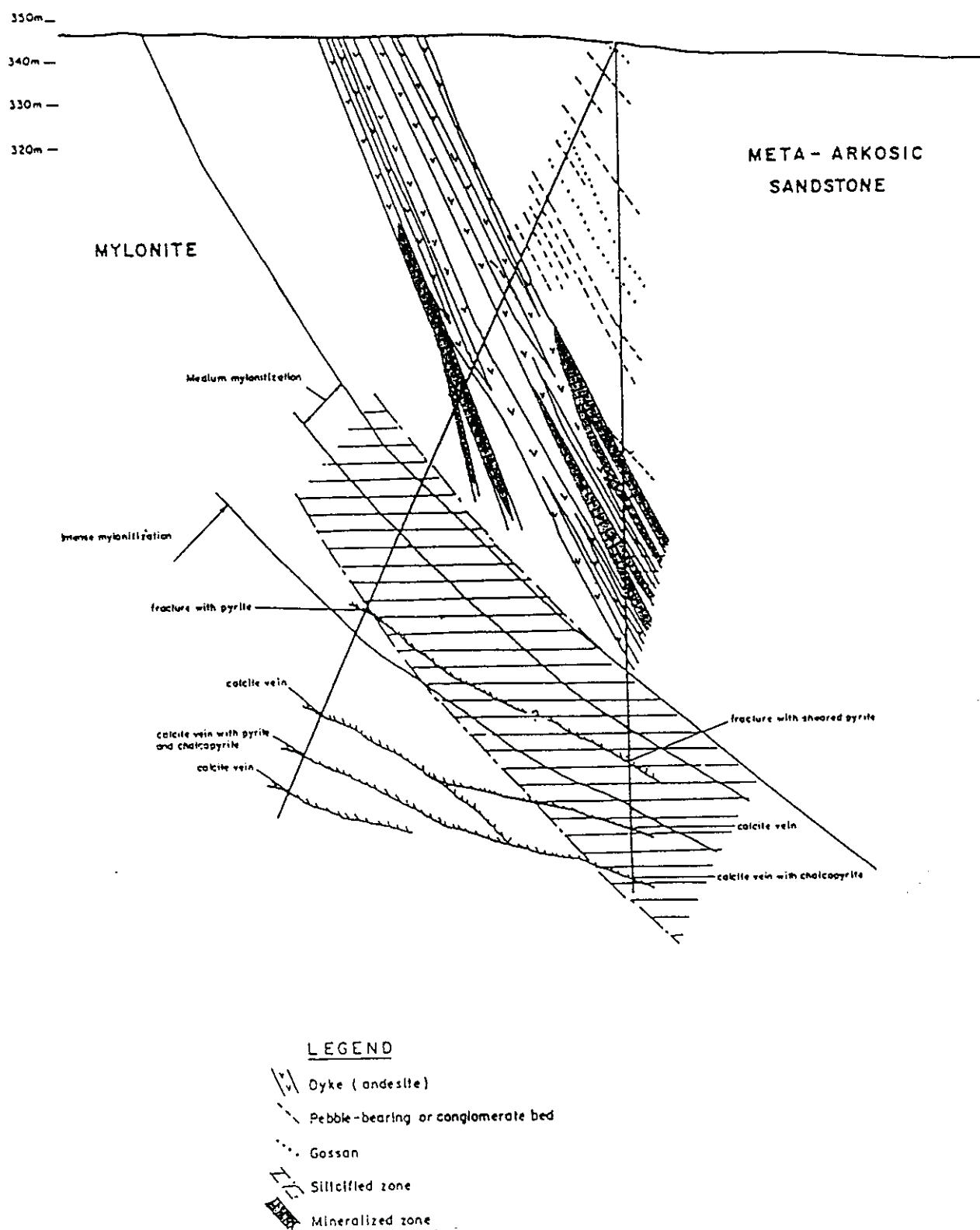


図8 カナダ・テクルシリレイク地域における安山岩岩脈に伴うウラン鉱化作用（地質断面図）

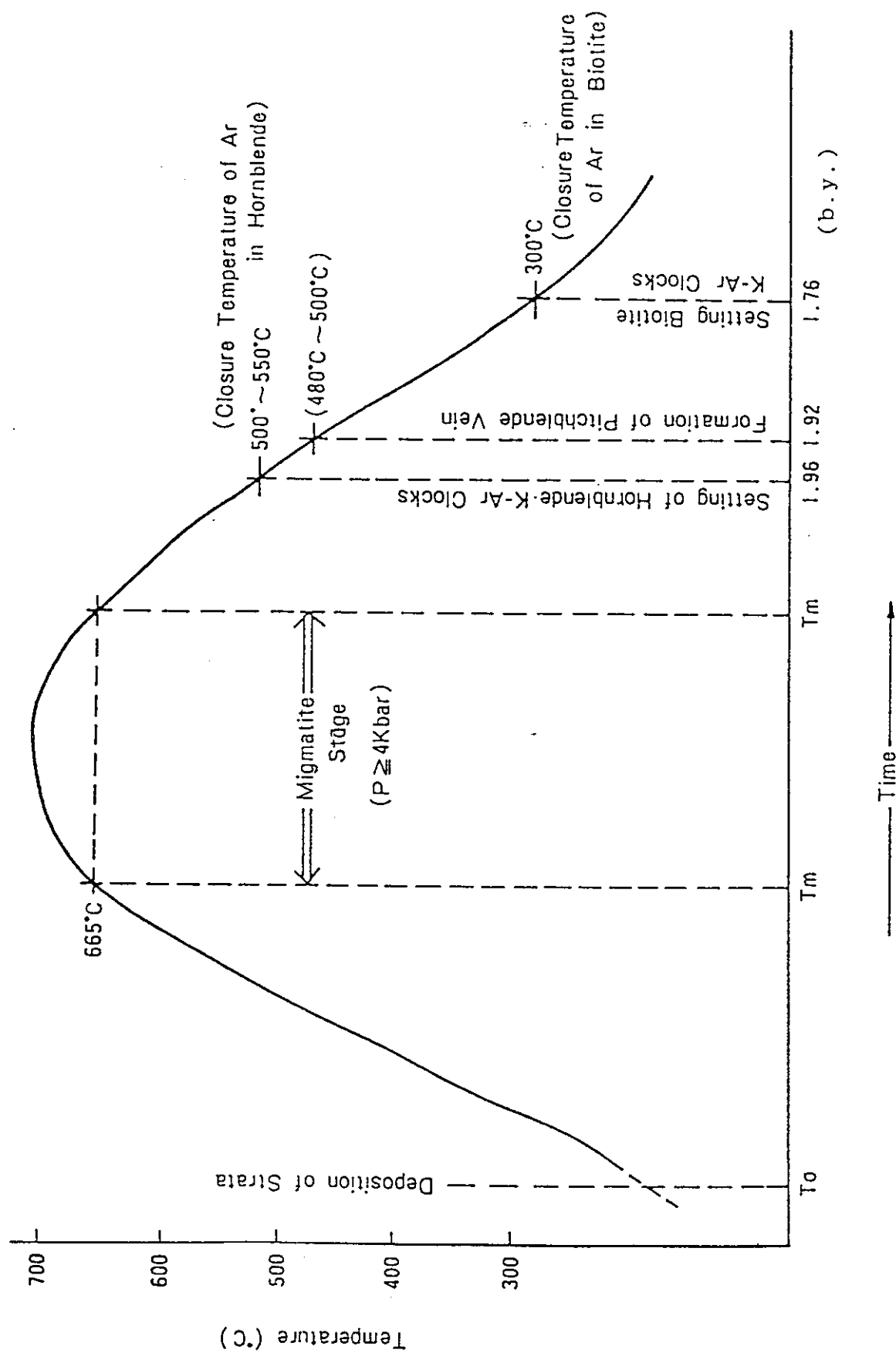


図9 カナダ・テクルシルレイク地域における想定された温度—時間曲線

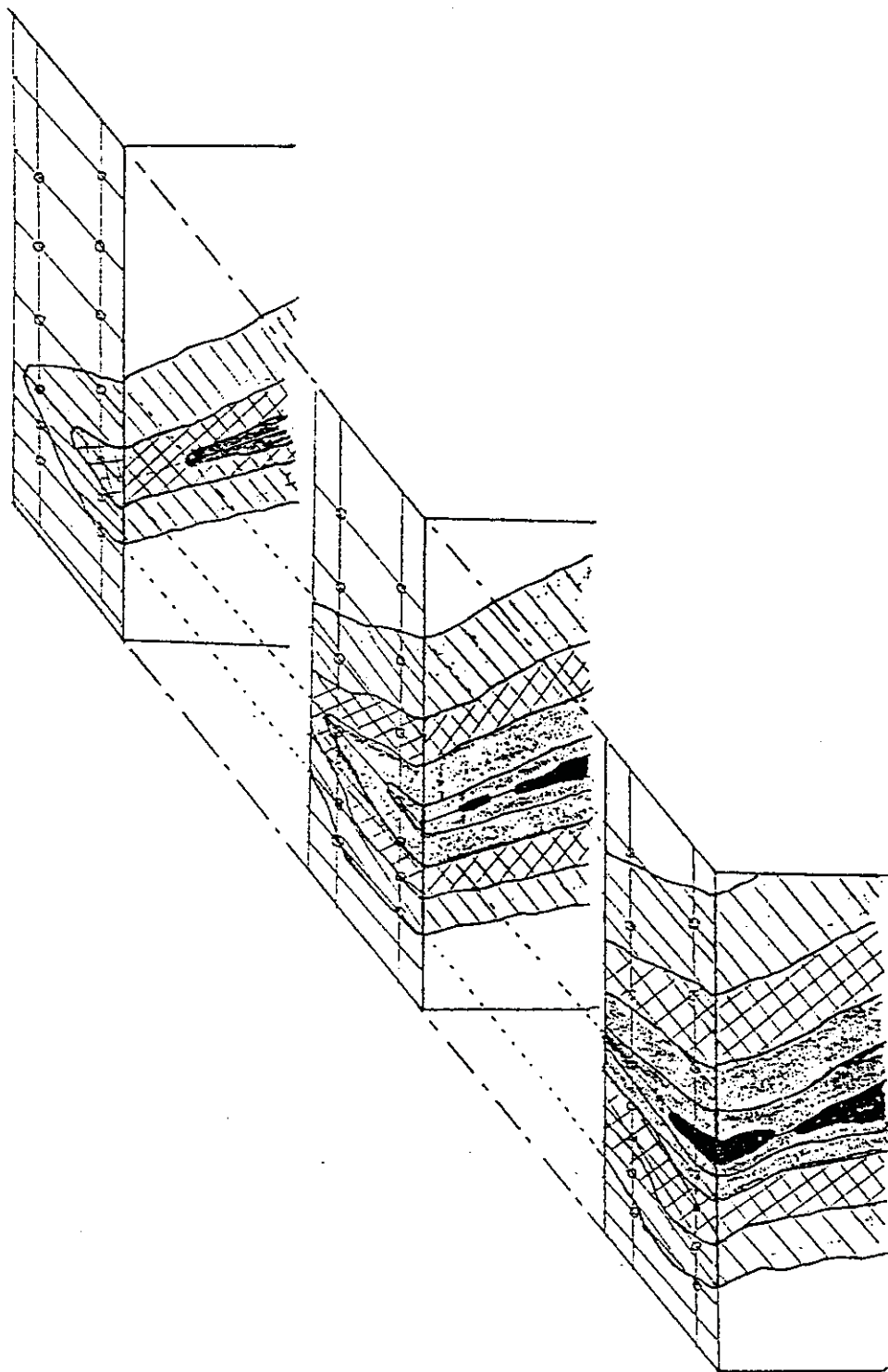


図 10 カナダ・テクルシリレイク地域におけるウラン鉱化作用，岩石構造および変質ハローの関係（模式図）

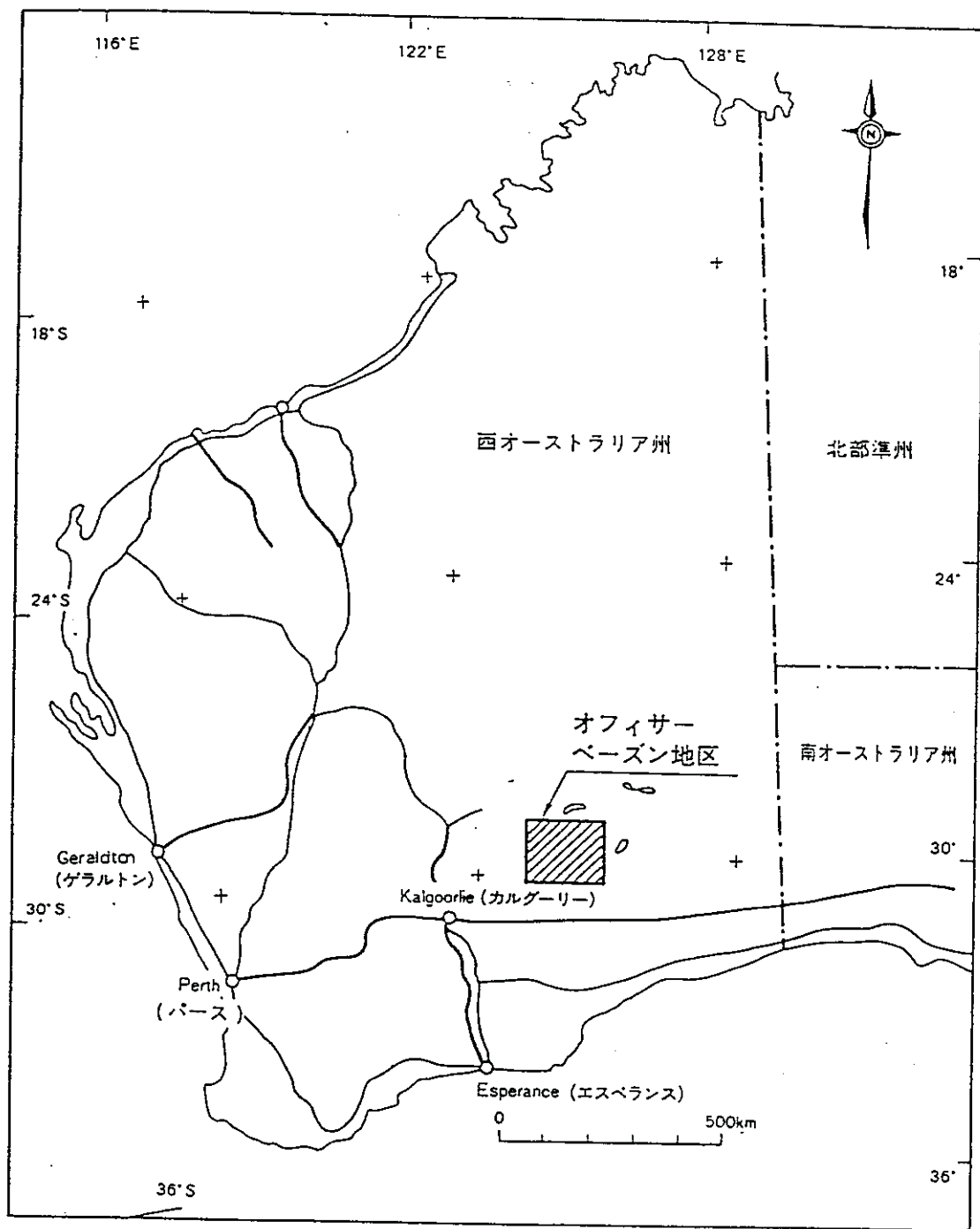


図 11 オフィサーベースン調査地区位置図



図 12 オフィサーベースン・ショーグン地区（露天掘実施前）

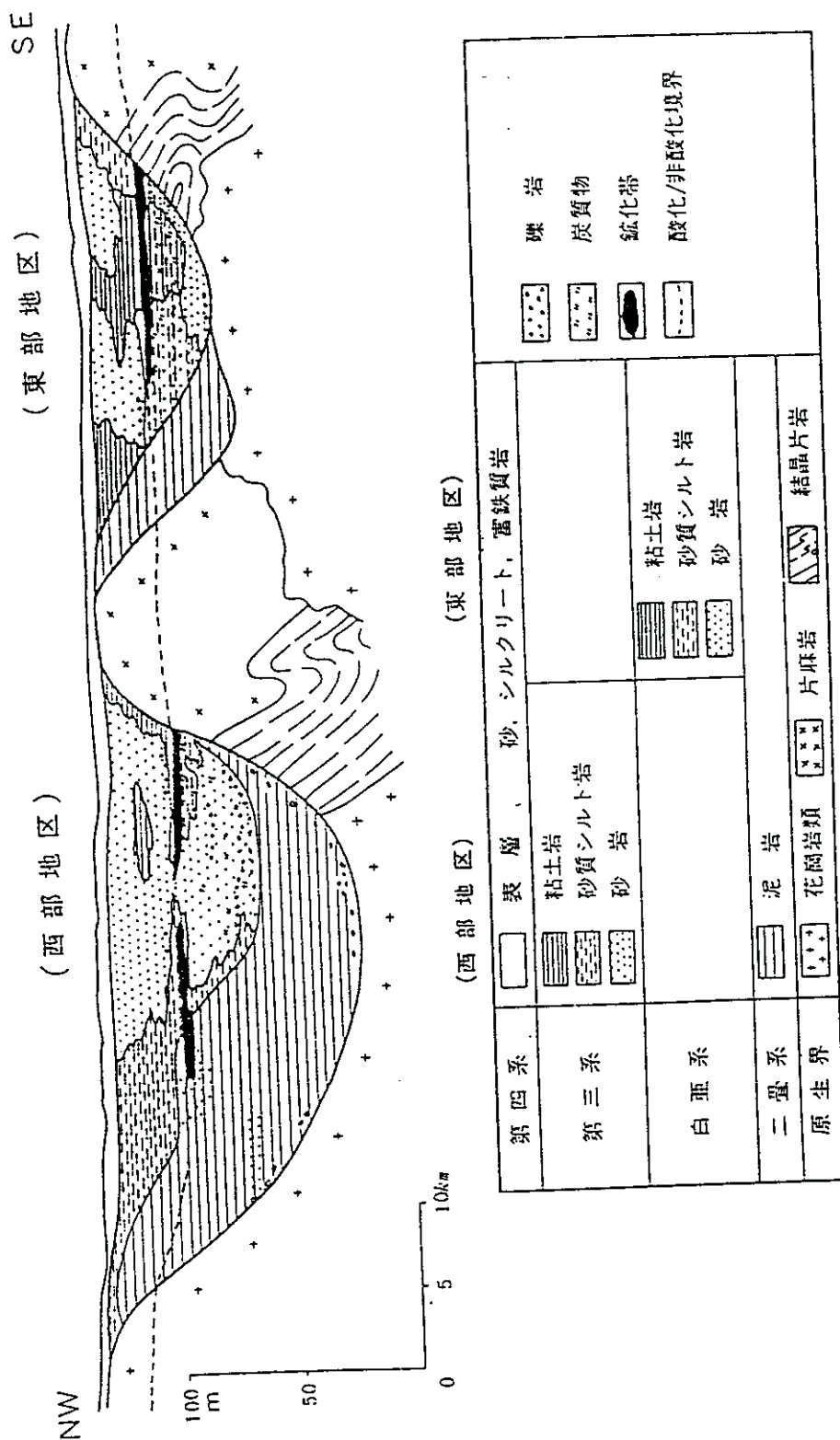


図 13 オフィサーバーズン調査地区模式断面図

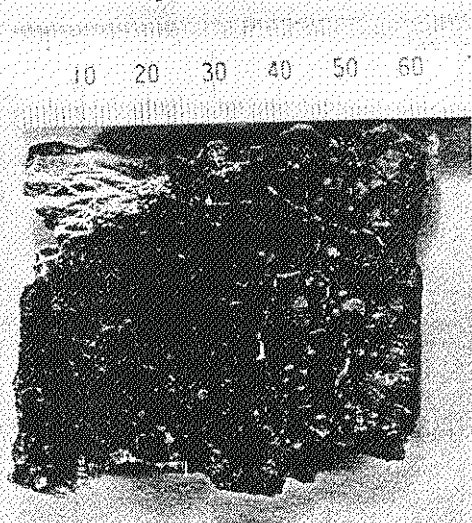
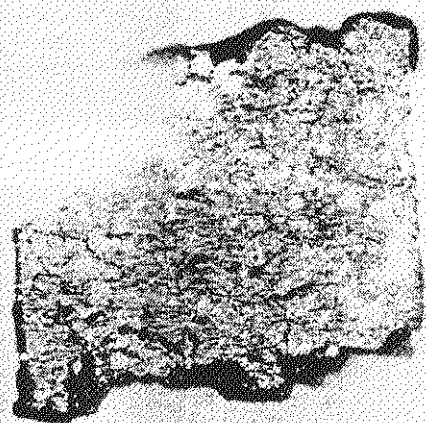
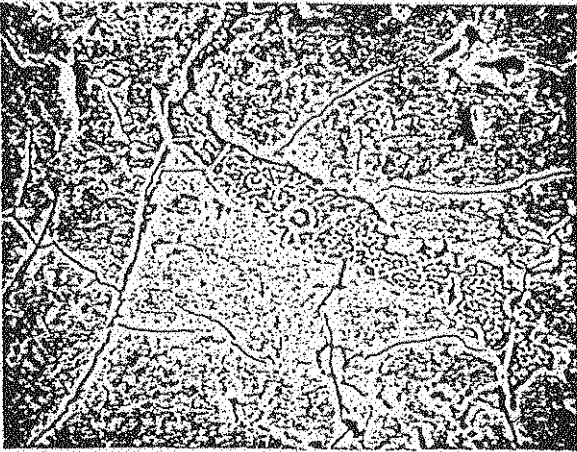
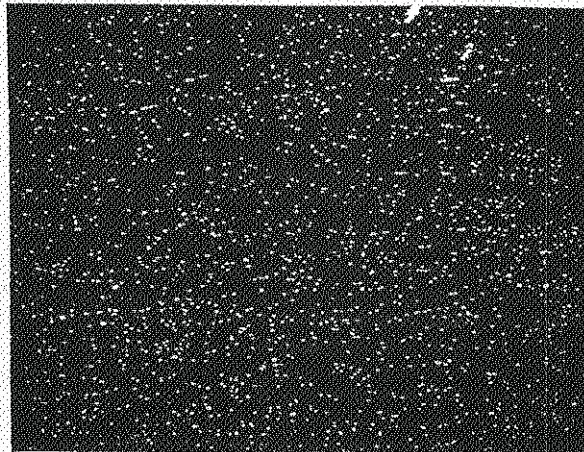


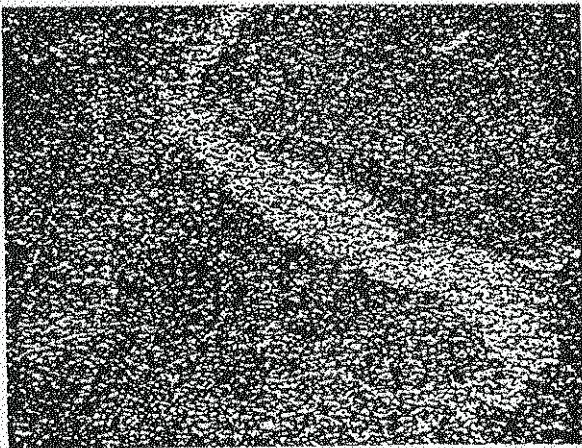
図 14. ウラン鉱石とそのラジオラクソグラフ



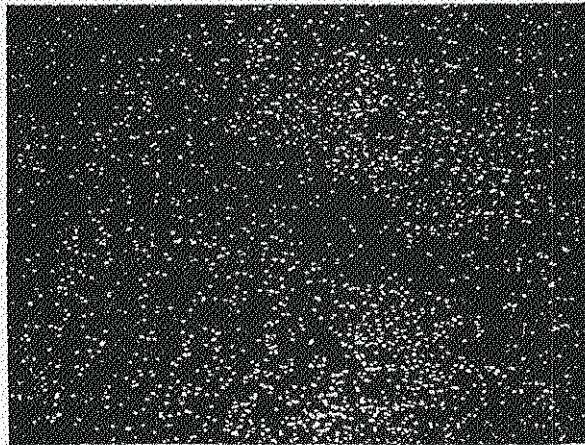
BSE



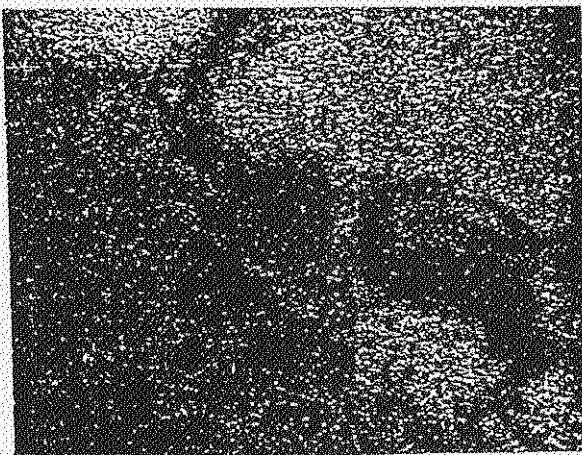
BaLα



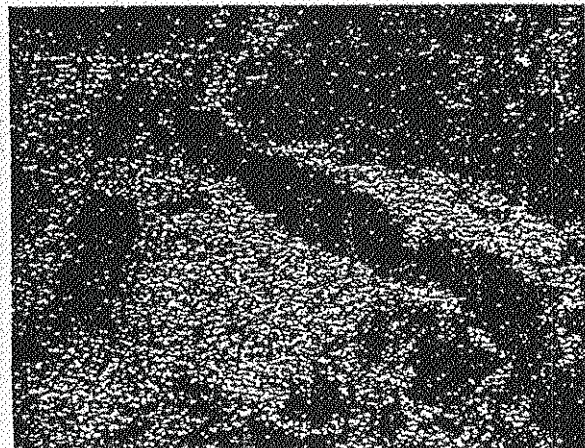
CKα



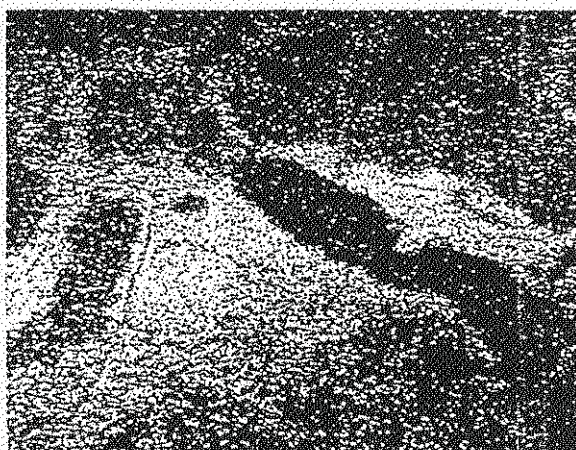
UMα1



SKα



SiKα



50μ

AlKα

図 15 ウラン 鉍石の EPMA
分析結果

表 2 オフィサーバーズン産試料の化学分析

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
SiO ₂	4.76	0.36	45.24	19.80	40.24
TiO ₂	0.75	0.15	1.13	1.06	1.02
Al ₂ O ₃	6.42	2.64	39.69	15.12	43.47
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	1.44	0.00	0.56
FeO	0.05	0.03	0.00	0.19	0.00
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.24	0.24	0.06	0.17	0.08
CaO	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	1.35	1.51	0.73	1.65	0.81
K ₂ O	0.08	0.05	0.27	0.17	0.17
P ₂ O ₅	0.07	0.00	0.06	0.06	0.04
C*	45.55	57.92	0.18	37.06	5.09
H ₂ O(±)	31.36	16.50	10.00	14.28	12.36
Total	90.67	79.44	98.80	89.56	103.84

unit: wt. %

- (1) Peaty claystone (OFCD-1-50, 31.50-31.60m)
 (2) Peaty siltstone (" , 32.20-32.30m)
 (3) Claystone (" , 30.32 (2)m)
 (4) Claystone with Carbonaceous materials (OFCD-1-311, 31.15-31.25m)
 (5) Carbonaceous claystone (OFCD-1-311, 30.95-31.05m)

Analyzed by Chubu Exploration Office

*Analyzed by Ore Processing Laboratory

表 3 オフィサーズン産試料の微量元素

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
U*	0.241(%)	0.026(%)	4	0.236(%)	3
Th*	0.045(%)	26	35	0.143(%)	26
Co	1	2	2	2	3
Ni	11	13	13	13	21
Cu	193	4,270	13	13	Tr
Zn	48	37	40	51	44
Br	55	42	27	73	1
Rb	0	0	10	0	7
Sr	Tr	18	54	Tr	73
Y	84	14	7	78	7
Zr	517	175	590	628	320
Nb	0	0	39	0	33
Mo	Tr	Tr	5	0	9
Pb	3,620	240	37	209	26
Ba	375	48	347	261	439
Ga	50	9	95	47	96
Ra/U**	1.31	0.65	-	0.43	514

unit: ppm

- (1) Peaty claystone (OFCD-1-50, 31.50-31.60m)
(2) Peaty siltstone (" , 32.20-32.30m)
(3) Claystone (" , 30.32 (2)m)
(4) Claystone with carbonaceous materials (OFCD-1-311, 31.15-31.25m)
(5) Carbonaceous claystone (OFCD-1-311, 30.95-31.05m)

Analyzed by [] (Nagoya Univ.)

*Analyzed by Chubu Exploration Office

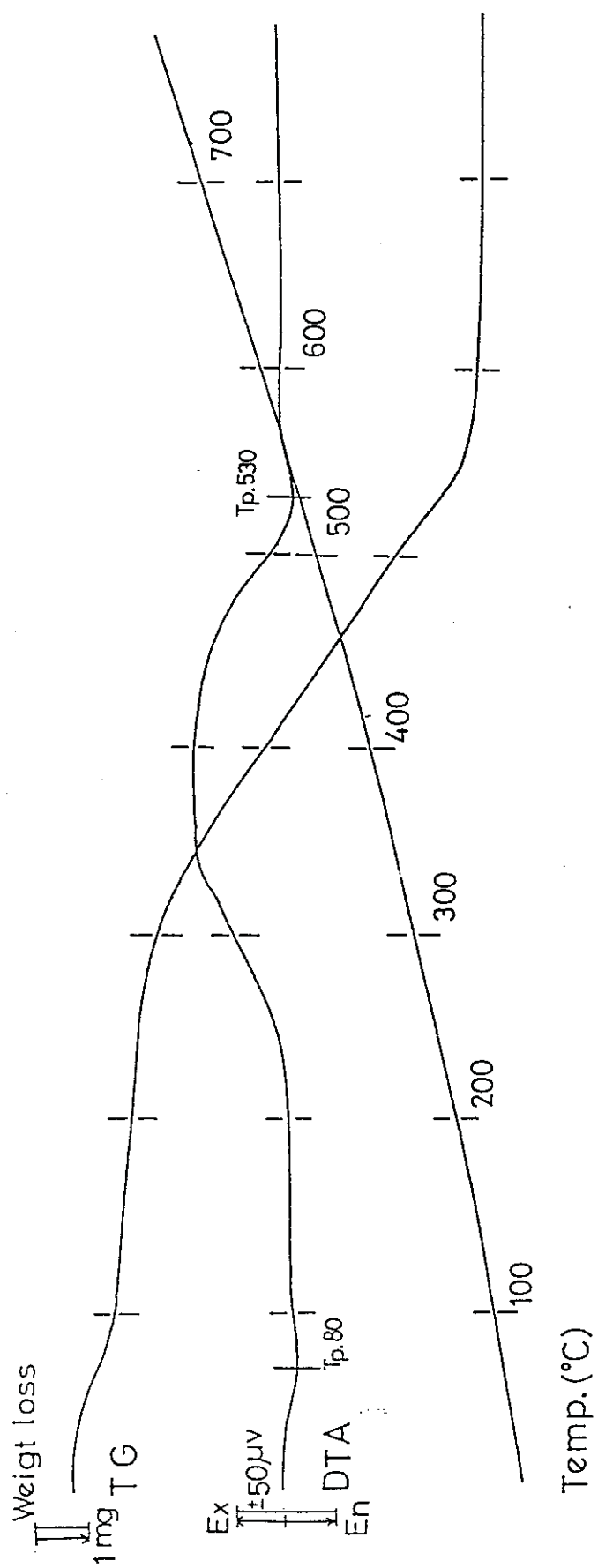


図 16 ウラン鉍石（製錬基礎試験用試料）の熱分析曲線

3-(3) オフィサーベーズン鉍石基礎試験 中間報告

報告者 鉍石試験室

1. 鉍石の製錬法

鉍石の特性及びその特性から考えられる製錬法の下記3点について報告した。

①鉍石はすでに多量のかん水を含有するので、製錬用水もかん水を脱塩することなく、そのまま使用する。

②鉍石は12000 ml/g程度の発熱量を有するので、焙焼による減容など、固液分離性の改善が考えられる。

③溶媒抽出では、塩に影響されない抽出剤として、D2 EHPA+TOPO+n-ドデカン又は、D2 EHPA+TBP+ケロシンなどを用いる。

2. 粉砕試験

基礎試験に用いた鉍石は、すでに基礎試験用サンプルとして粒径を調整したため、粉砕試験のデータを得ることが出来なかったが、予想される下記3点について報告した。

①水分を多量に含んでいるため、ジョークラッシャーでの粉砕時に、鉍石は粉砕部の表面に付着してくる。しかし、②風乾して5～10%程度の水分にすると、粉砕部の表面に付着することはない。③数mm以下の粒径だと、浸出のさいに、浸出液を加えて攪拌すると、鉍粒は水を吸収して泥状となるので、過大な粒度でない限り、粒度はウラン浸出率にあまり影響しないであろう。

3. 焙焼試験

焙焼については、予備テストを行っただけであり、又、今後も試験を継続するが、今までに行った結果をまとめ、報告した。

未焙焼鉍石と同一条件でウランを浸出させると、焙焼鉍石の方が未焙焼鉍石よりウラン浸出率は悪かった。

4. 浸出試験

ウラン浸出率に影響する要因として、①鉍石粒度、②硫酸の濃度と量、③酸化剤の種類と量、④浸出温度、⑤浸出時間、及び⑥浸出機器種類などである。今回は、②、③、④及び⑤について報告した。

4-1 希硫酸法

希硫酸法によるウランの浸出試験結果を表-1及び表-2に示す。又、ウラン浸出の最適条件は以下の通りである。

硫酸濃度 = 40 g/l (ウラン浸出率 90%) 又は 60 g/l (ウラン浸出率 92%)

鉱石と浸出液の重量比 = 1/1

NaClO₃ 量 : 3 kg/t-ore

浸出温度 = 60 °C

浸出時間 = 20 分

洗浄液 = かん水に硫酸を加え、pHを浸出液と同一にした液

4-2 硫酸混和法

実験回数は少ないが、同一使用硫酸量で希硫酸法とほぼ等しいウラン浸出率が得られた。

今後も実験を継続する。

5. 固液分離試験

希硫酸法で浸出したスラリーを用いて、試験を行った結果について報告した。

戸過比抵抗値の測定結果 = 5×10^{10} m/kg (セパランを添加して測定)

沈降速度 - 自然沈降では相分離しないため、各種の凝集剤を添加した結果、どの凝集剤も 30 ppm 以上添加しないと、凝集効果がないことがわかった。

今後は、焙焼した鉱石を硫酸混和法により浸出したスラリーで、固液分離試験を行う。

6. 溶媒抽出試験

試験内容

- ① 混合抽出剤の混合量とウラン分配係数との関係 (図-1)。
- ② ウラン濃度と、TOPO濃度とウラン分配係数との関係 (図-1 及び図-2)。
- ③ 混合抽出剤で、塩濃度によるウラン分配係数の違い。
- ④ 逆抽出剤、炭酸ナトリウムの濃度と、ウラン分配係数の関係。

結果については、D2 EHPA+TOPO+n-ドデカンの混合抽出剤が、ウラン分配係数、分相とも、最も良かった。但し、単価が他の抽出溶媒と比較すると高いが、ウラン分配係数が高いため、溶媒保有量は少なくてすむ。今後は、D2 EHPA+TBP+ケロシンの混合抽出剤による試験を行う。

逆抽出剤は、炭酸ナトリウムで行い、炭酸ナトリウムの濃度を変えて試験した結果、10% 炭酸ナトリウムが最適であった。

7. 今後の予定

今後も、各試験を継続して、最適なフローシートを選択して行く予定である。

8. 製錬プロセス試験設備の説明

スライドにより，各工程・装置の説明を行った。

表-1 Leaching data

Test No.	H ₂ SO ₄ , kg/t-ore	NaClO ₃ , kg/t-ore	Leaching temperature, °C	Leaching time, min.	Uranium leaching ratio, %
1	40	0	40	60	84.9
2	"	3	"	"	84.0
3	"	6	"	"	84.2
4	"	12	"	"	90.8
5	"	24	"	"	88.8
6	40	0	60	60	84.6
7	"	3	"	"	90.1
8	"	6	"	"	86.1
9	"	12	"	"	90.6
10	"	24	"	"	92.4
11	60	0	40	60	88.1
12	"	3	"	"	90.8
13	"	6	"	"	90.9
14	"	12	"	"	91.4
15	"	24	"	"	92.2
16	60	0	60	60	85.1
17	"	3	"	"	93.9
18	"	6	"	"	92.8
19	"	12	"	"	94.8
20	"	24	"	"	93.4

表-2 Leaching data

Test No.	H ₂ SO ₄ , kg/t-ore	Slurry density, %	NaClO ₃ , kg/t-ore	Leaching temperature, °C	Leaching time, min.	Uranium leaching ratio, %
21	40	50	3	60	20	89.9
22	"	"	"	"	60	90.1
23	"	"	"	"	90	89.9
24	"	"	"	"	150	89.7
25	60	"	"	"	20	92.5
26	"	"	"	"	60	93.9
27	"	"	"	"	90	92.5
28	"	"	"	"	150	92.6

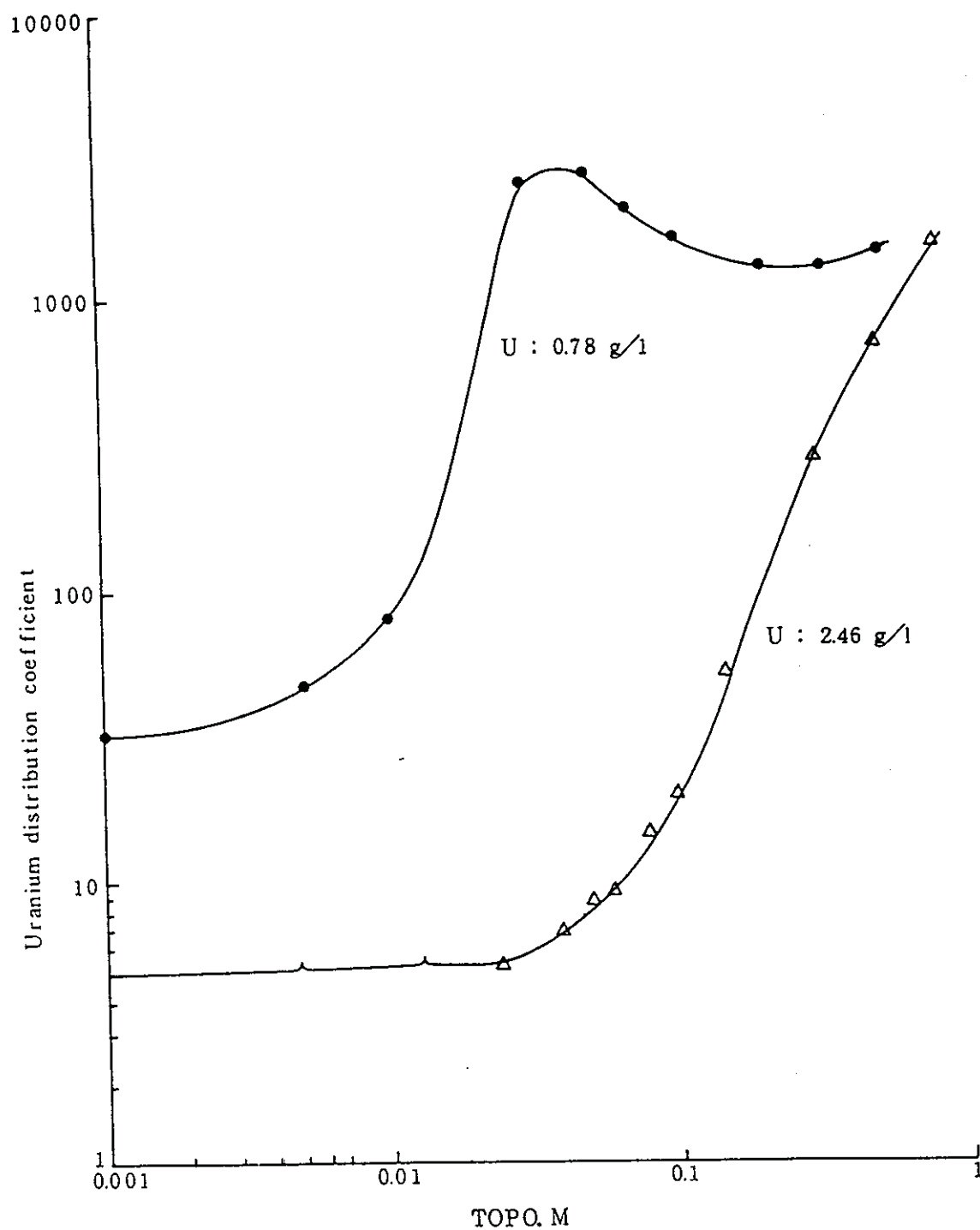


图-1 Effect of TOPO concentration on uranium distribution coefficient

Condition

Uranyl solution

U : 0.78 and 2.46 g/l

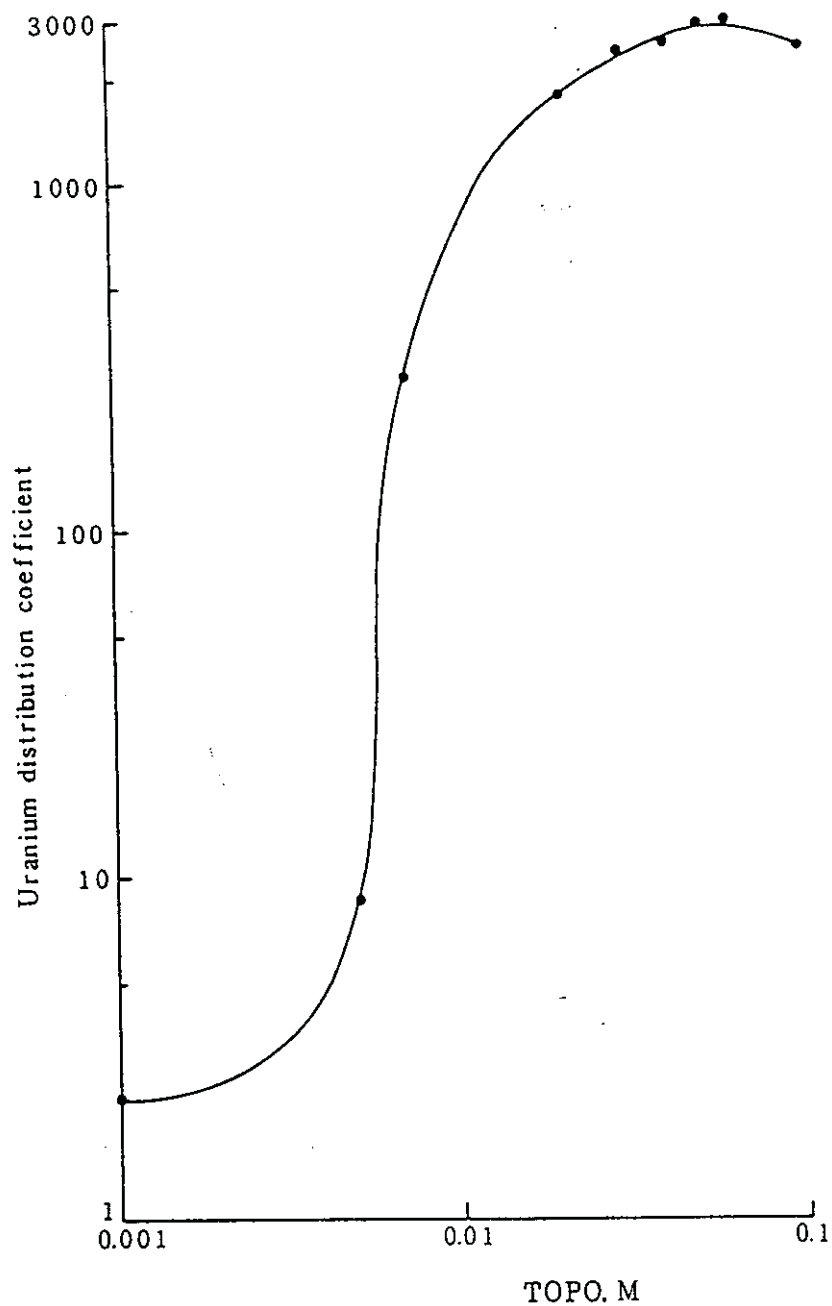
SO_4^{--} : 0.52 M

NaCl : 75 g/l

Na_2SO_4 : 17 g/l

pH : 1.00

Extraction O/A : 1/5



☒-2 Effect of TOPO concentration on uranium distribution coefficient

Condition

Uranyl solution

U : 0.26 g/l

SO₄²⁻ : 0.28 M

Fe⁺⁺ : 158 ppm

Fe⁺⁺⁺ : 115 ppm

NaCl : 75 g/l

Na₂SO₄ : 17 g/l

Extraction

O/A : 1/5

3.-(4) 「オール硫酸法と製錬技術開発の経緯と現状」について

報告者 鉾石試験室

オール硫酸法とは、溶媒抽出の逆抽出工程において、塩酸を使用せず硫酸のみを使用する方法である。このため副原料入手困難な場所において非常に有効な方法であり、完全なクロースドシステムも可能となるため、固体廃棄物のかなりの減少が期待される。図-1の比較表より、メリットとしては、①廃液のリサイクルが可能、②逆抽出が簡単、③炭酸ソーダ洗浄工程が不要、④固体廃棄物が少ない等が考えられるが、一方デメリットとしては工程が多くなる等が考えられる。

現在までに、 $3.5\text{MH}_2\text{SO}_4$ による逆抽出と拡散透析による硫酸分離について終了している。またフッ化廃液の蒸留については、常圧でのバッチ試験は終了しているが、今後、材質面の検討とか減圧下での連続運転の試験を行う必要がある。四フッ化沈殿工程については、図-2のフローシートに示すような装置を製錬プロセス試験室に作り、試験を行う予定である。本装置について説明すると、沈殿槽は150ℓでボトムタンクまで母液を張り、沈殿をリサイクル量により選択的に分級し、比較的薄い濃度(5~10%)でヌッチェに抜き出す装置である。エアチャンバーについては沈殿槽及び沈殿槽まわりの温度分布を一様にしてスケールの発生を防ぐことを考えている。電解還元に関しては、京大で委託研究を行っており、その結果の概要を以下に報告する。図-3より、 SO_4^{2-} 濃度の減少とともに比電気伝導度の減少率は同じである。図-4より、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上では、オーシック特性が認められる。図-5より、ターフェル包囲はほとんど同じであるが SO_4^{2-} 濃度が高いほどターフェル線は貴な方向へずれる。図-6より、イリジウム陽電極上での酸素ガス発生反応は、白金電極より速く、同じ電流密度を得るのに約500mV低い電圧で十分であることがわかる。図-7より、現行の $120\text{mA}/\text{cm}^2$ での電圧ドロップは、約4Vであり現行の実機とよく一致する。図-8より、限界電流が還元の進行とともに小さくなっていく。つまり水素が発生しているわけである。今年度は、この限界電流に従って電流密度を下げて還元する試験を考えている。

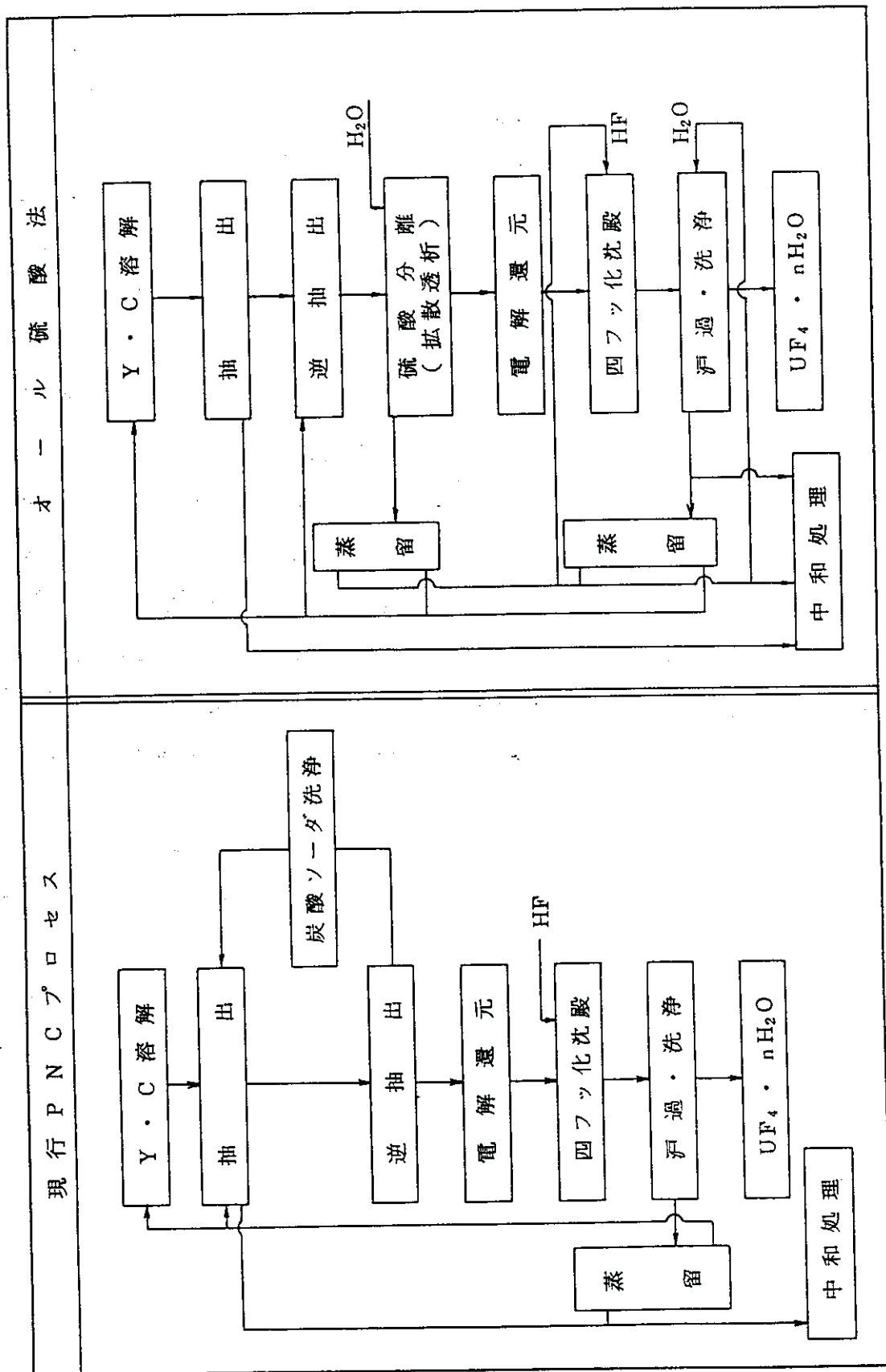
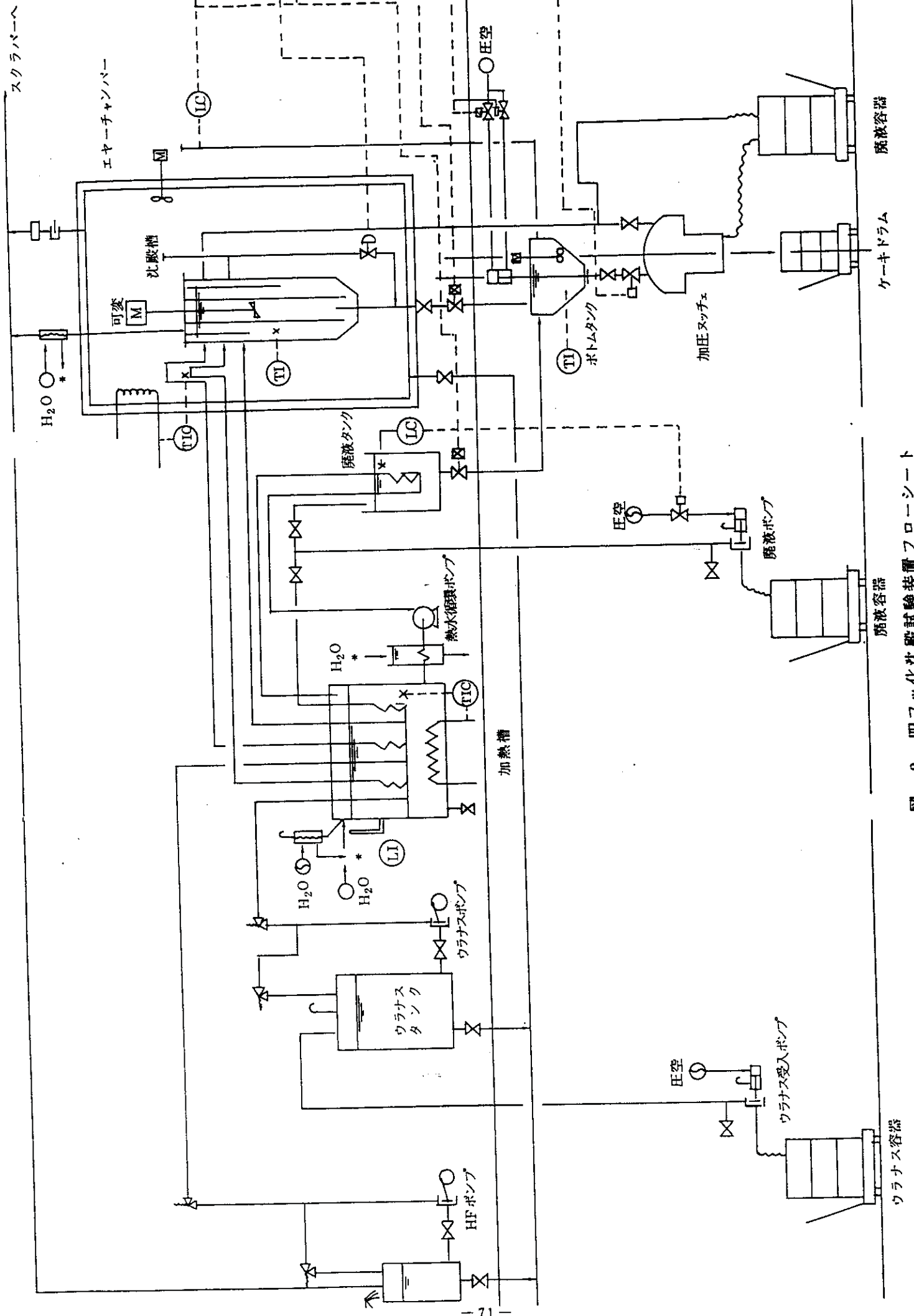


図-1 製 錬 法 の 比 較



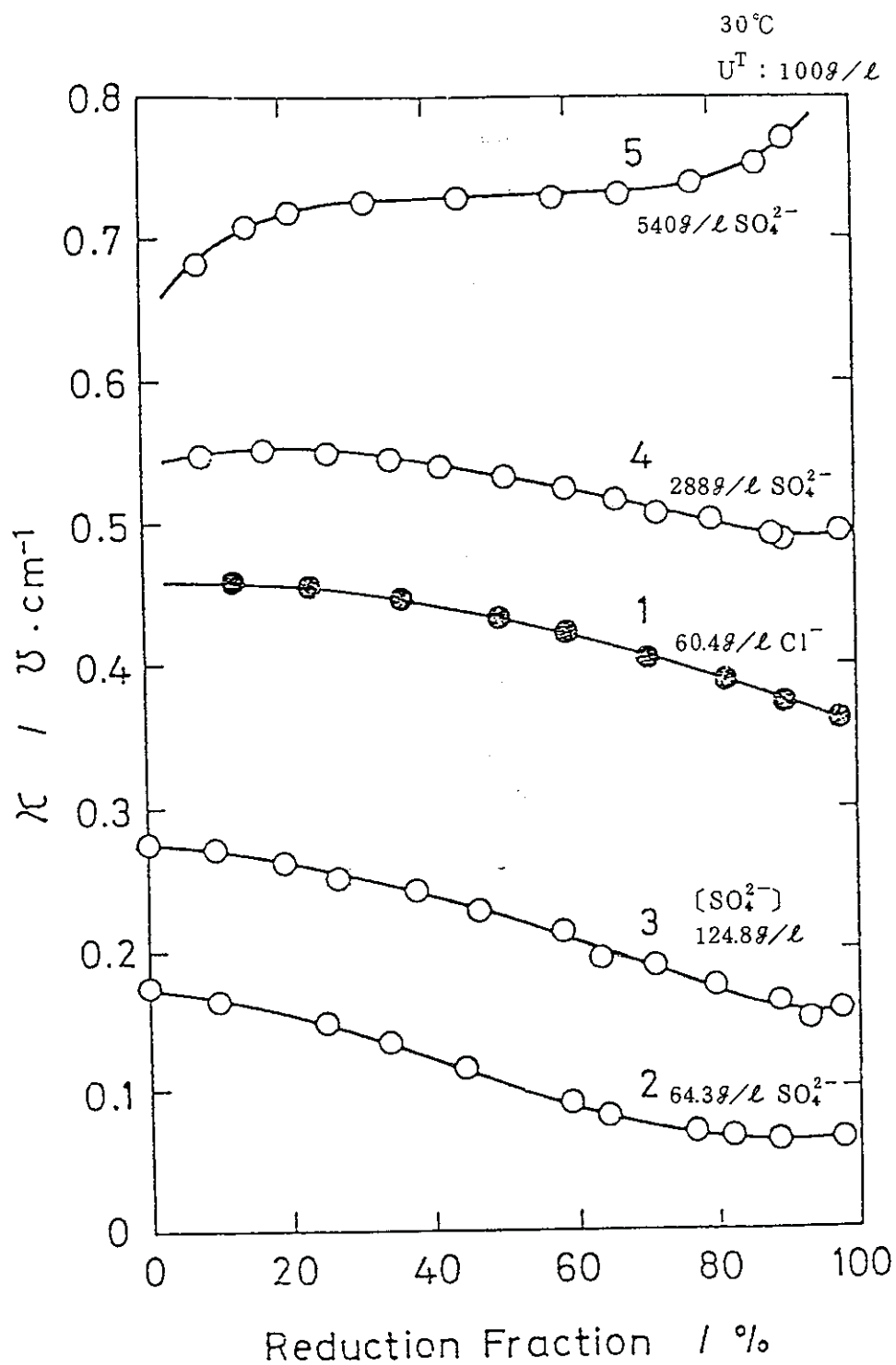
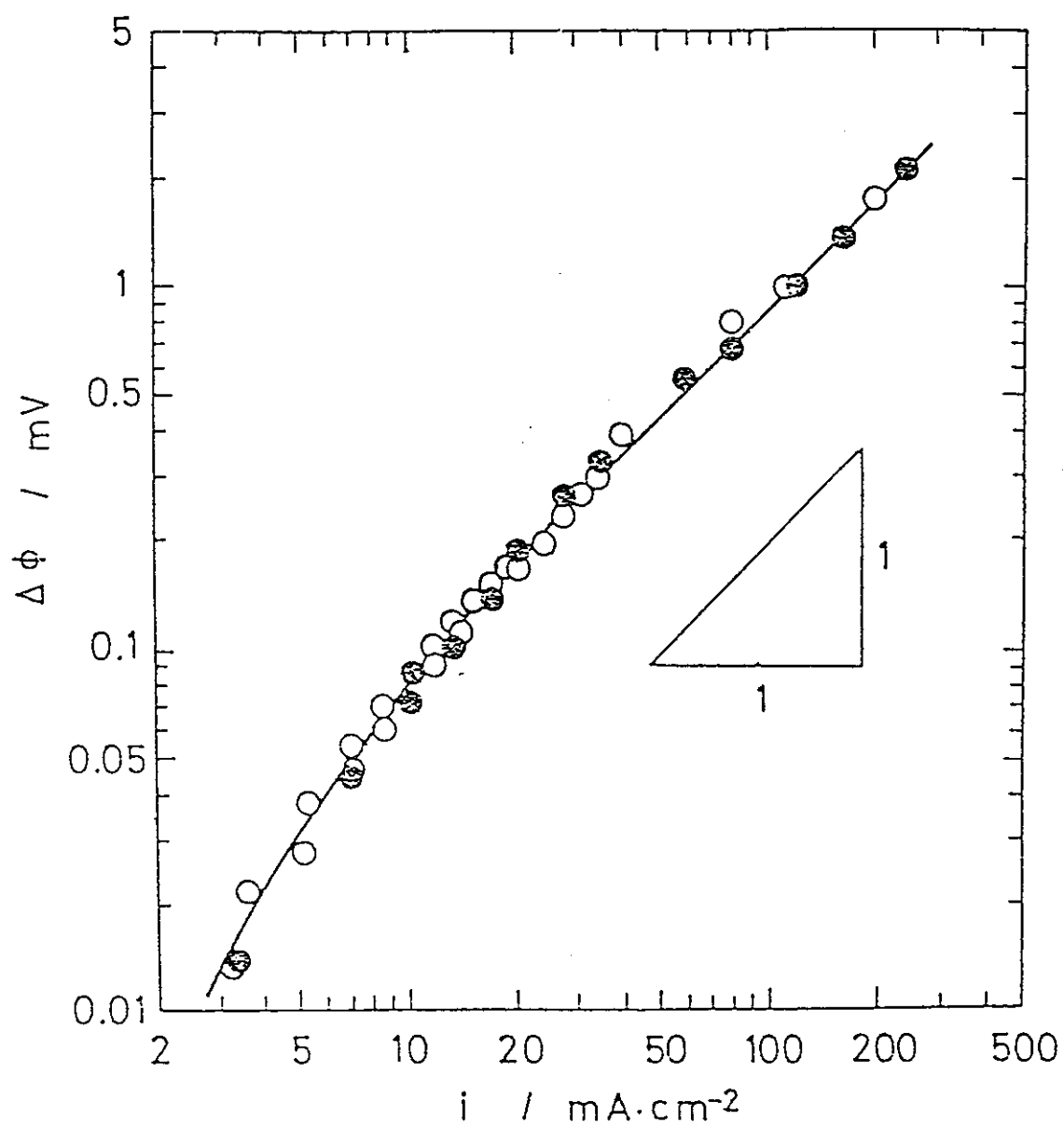


図-3 ウラン電解還元時の陰極液の電気伝導度変化



図－４ ウラン電解還元電流密度と陽イオン交換膜を通しての電圧降下との関係

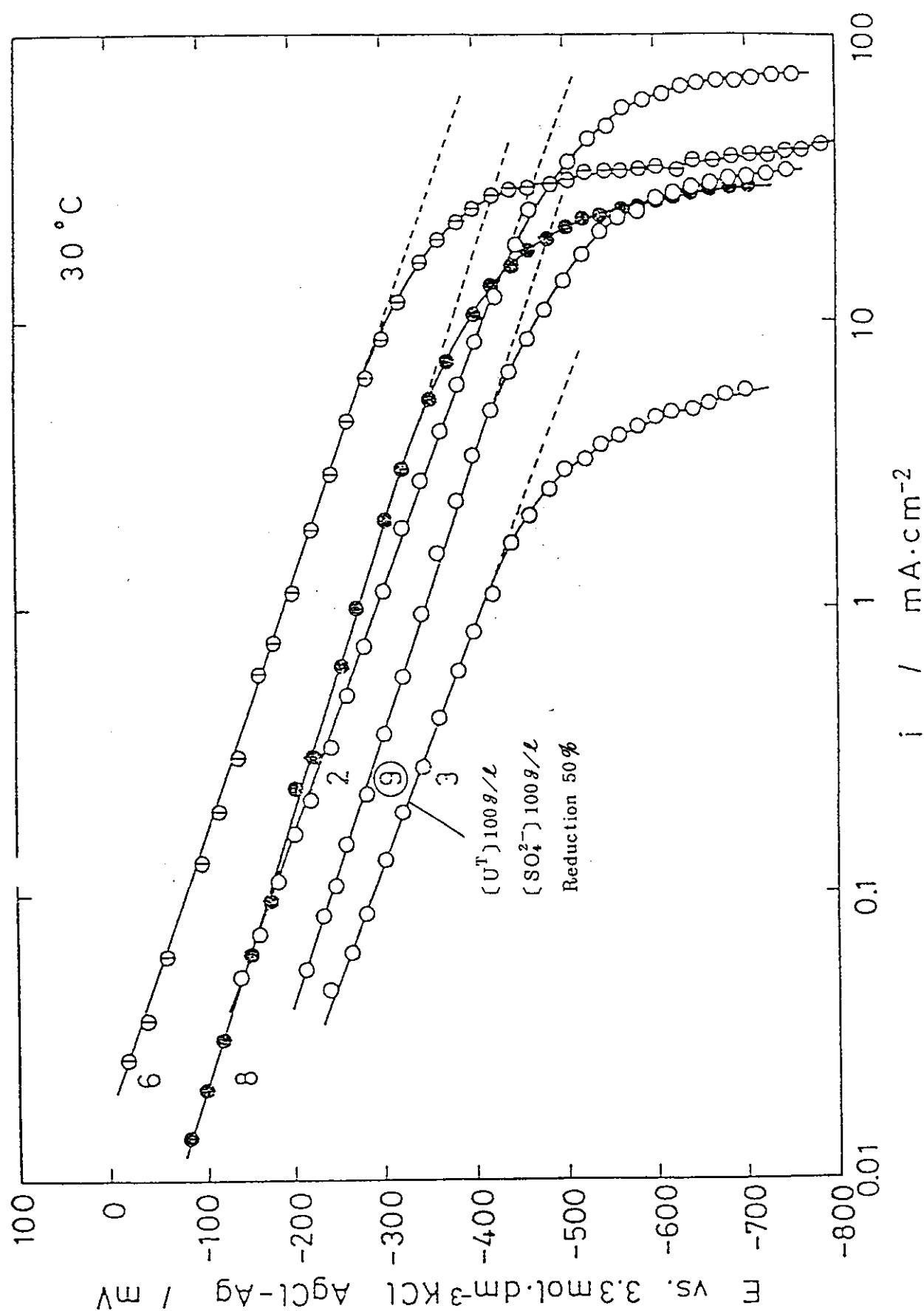


図-5 チタン電極上での硫酸ウラニルの電解還元特性

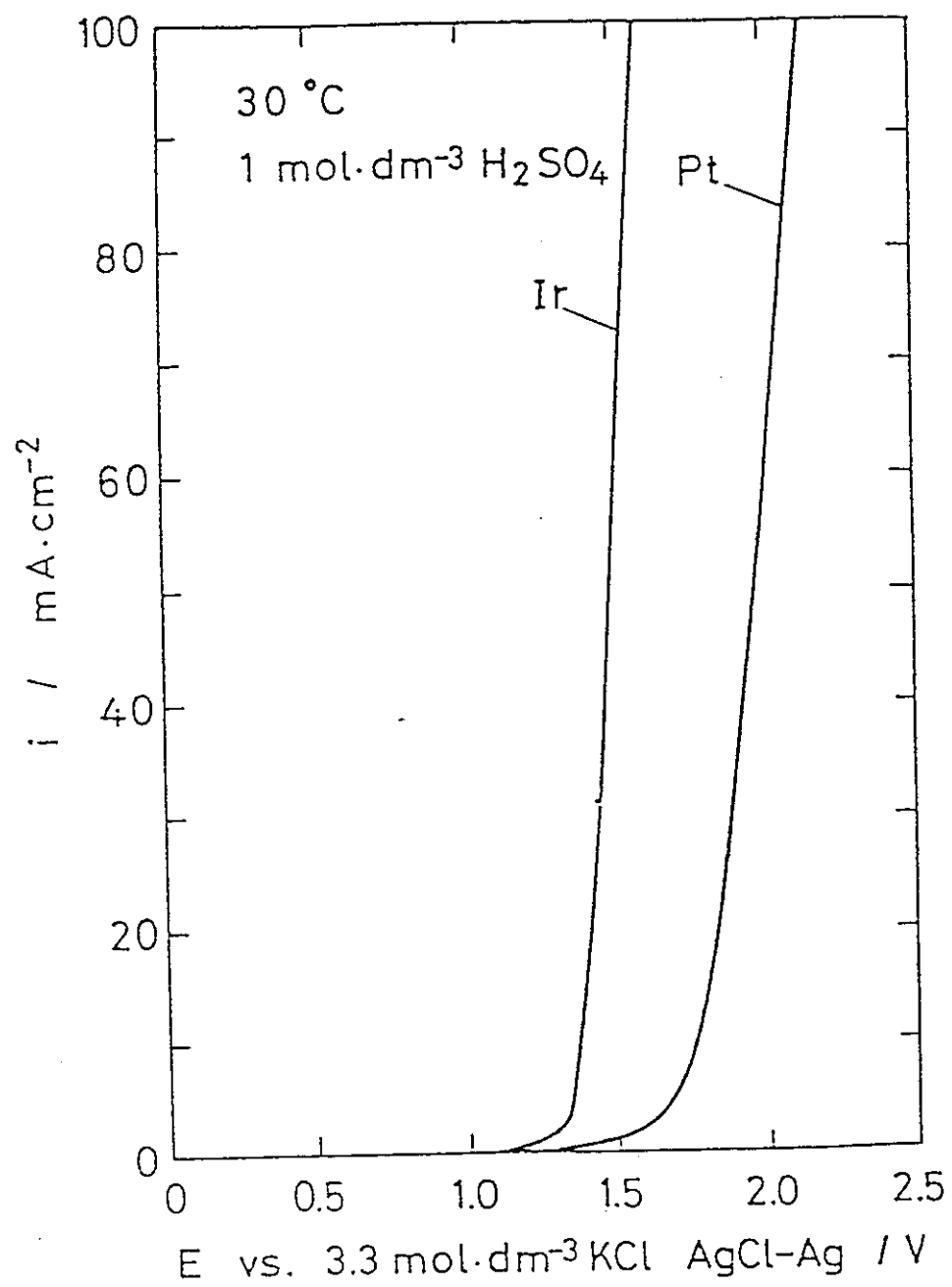


図-6 白金電極およびイリジウム電極上での酸素ガス発生反応の電流-電圧曲線の比較

電 圧 降 下 (120 mA/cm²)

Reduction 50%

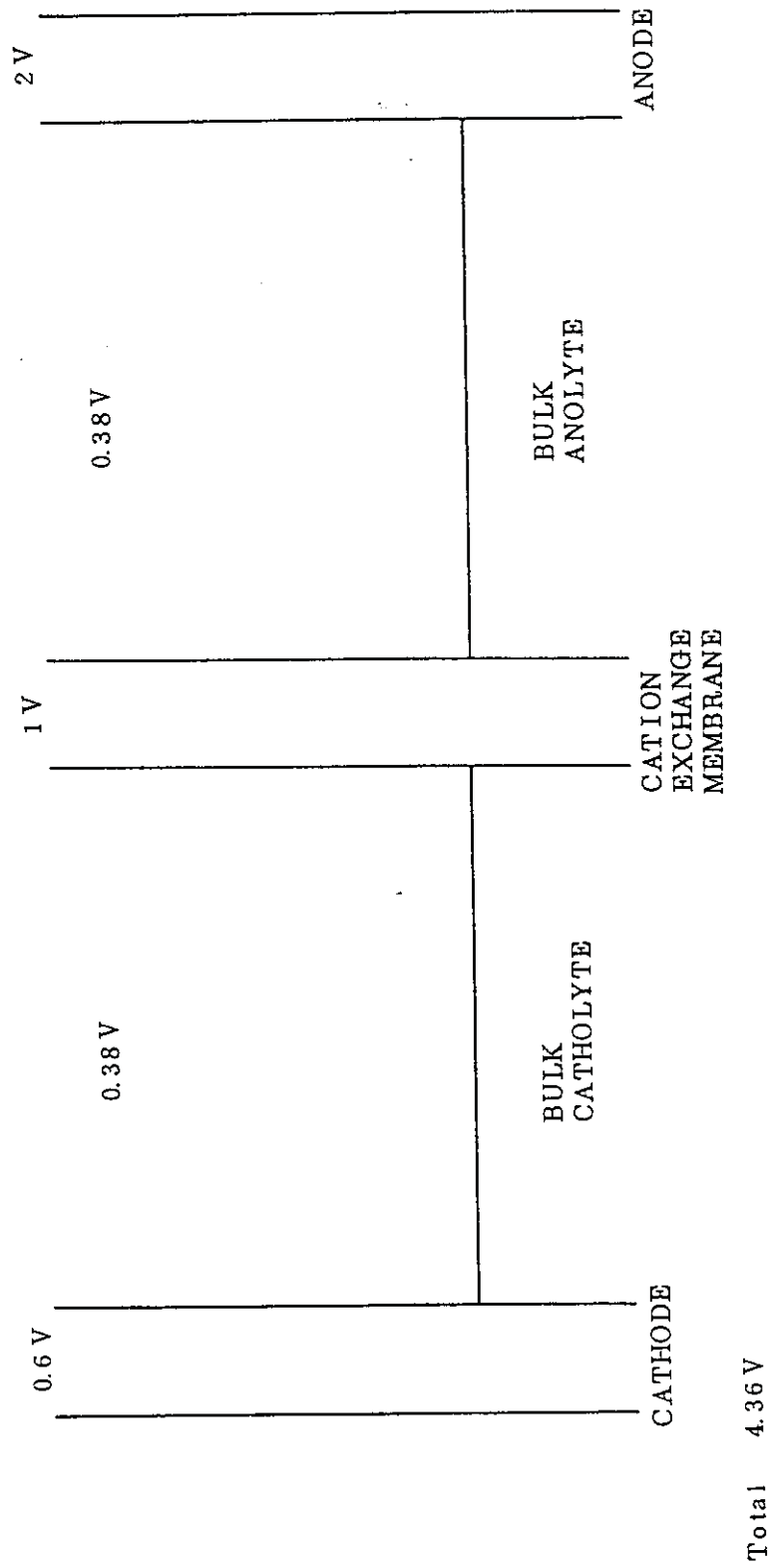


図-7 各 部 の 電 圧 降 下

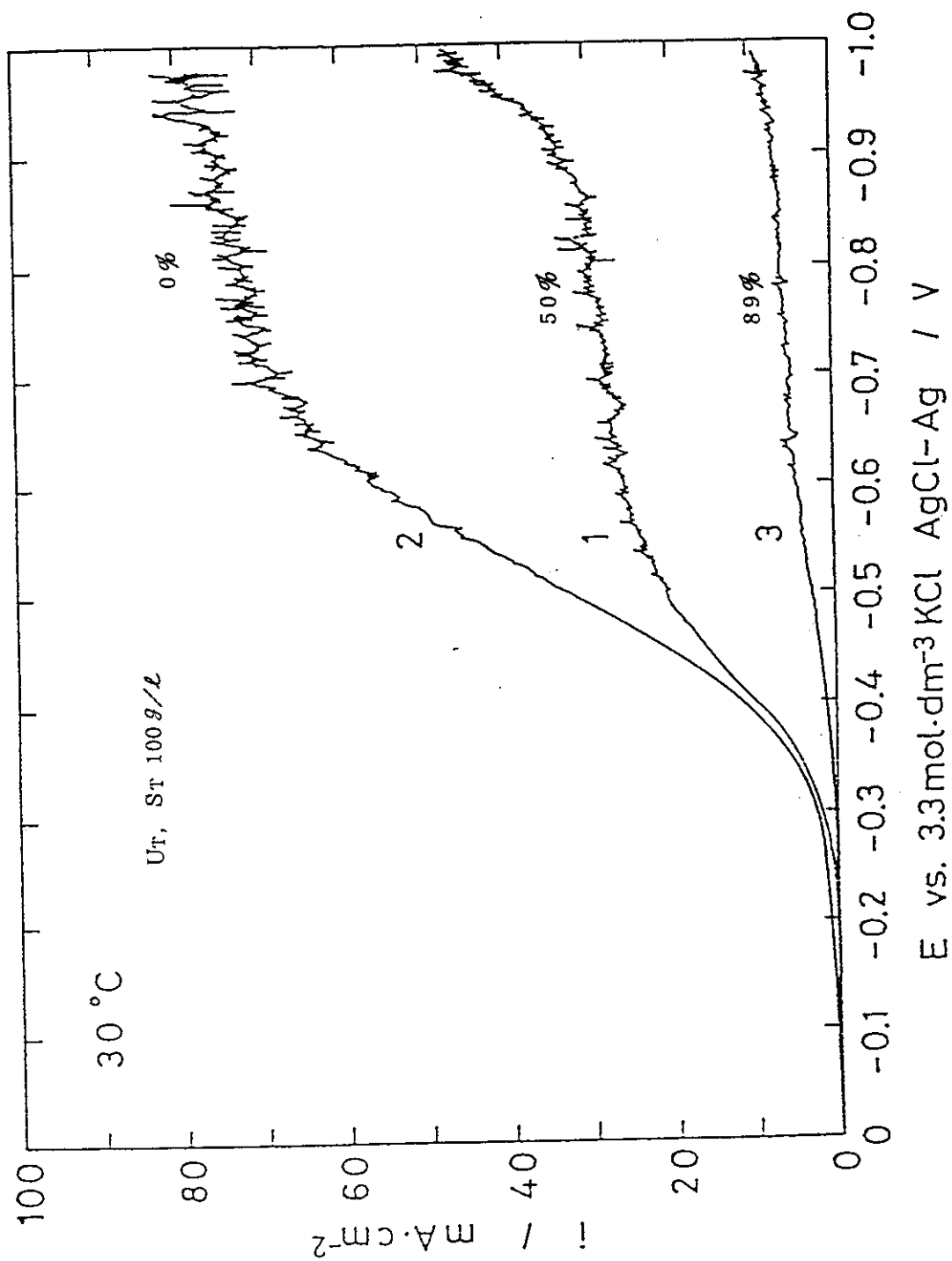


図-8 チタン電極上での硫酸ウラニルの電解還元の流れ-電圧曲線

3-(5) ダム廃水処理設備の運転について

報告者 鉾石試験室 河 本 薫 明

本設備は、昭和58年4月に完成し約2ヶ月間の機器類の調整試運転及び運転員の訓練を兼ねた準備期間を経て6月より通水試験運転を開始した。

58年度運転実績は次の通りである。

1. 運転員 2名

2. 運転期間 S.58.6.8～12.9(82日, 490.4時間)

3. 各月の処理量

6月	3.094 m ³	9月	7.439 m ³	12月	3,146 m ³
7月	2.308 m ³	10月	8.379 m ³		
8月	2.146 m ³	11月	7.856 m ³	合計	34,368 m ³

4. 原水濃度 0.064～0.286 ppm

5. 原水SS濃度 4.7～9.4 ppm

6. 含ウラン吸着量 1.484 kg(予想)

7. 運転モード メリーゴーランド方式

58年度は特別大きなトラブルもなく計画通り運転することができた。また処理水量34,368 m³は全処理量の約17%に相当する。

59年度も引続き試験運転を実施し、その後実操業に入る予定である。

概 要

人形峠事業所の鉾津ダムから排出されるダム廃水中には $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-9} \mu\text{ci}/\text{mL}$ 程度のラジウムが含まれている。

このラジウムを除去して岡山県管理目標値 ($1 \times 10^{-9} \mu\text{ci}/\text{mL}$) 以下にした後、河川に放流しなければならない。現行での塩化バリウム添加法にかわる方法として、ラジウム吸着剤の開発および選定を当試験室および民間会社数社との研究委託によりおこなっている。

ここに報告する試験結果は、当試験室でおこなった市販イオン交換樹脂についてのラジウム吸脱着バッチ試験およびカラム試験を主体とする。

1. ラジウム吸着バッチ試験

ダム廃水に標準ラジウム溶液を添加（以下原水と称する。）し、26種類の吸着剤について吸着時間（図1参照）および樹脂量（図2-1、図2-2参照）によるラジウム吸着量の検討をおこなった。

この結果、ラジウム吸着は原水 $1 \times 10^{-7} \mu\text{ci}/\text{mL}$ の1Lに対し、吸着時間では1時間ではば平衡に達し、樹脂量1gではすべて $1 \times 10^{-9} \mu\text{ci}/\text{mL}$ 以下にはならず、10gで $1 \times 10^{-9} \mu\text{ci}/\text{mL}$ 以下のラジウム濃度になる。

なお、今回の吸着剤では強酸性陽イオン交換樹脂およびキレート樹脂の16種類において、ラジウム吸着能の良好なものが認められた。

2. ラジウム吸着カラム試験

ラジウム吸着バッチ試験で良好であった強酸性陽イオン交換樹脂の11種類とキレート樹脂の4種類の計15種類についてカラム試験（詳細は図3参照）をおこなった。

この結果、県のラジウム管理目標値の $1 \times 10^{-9} \mu\text{ci}/\text{mL}$ 以下を保持するラジウム吸着ベッド数（図4参照）と樹脂原単位およびPHの変化等についてみると強酸性陽イオン交換樹脂が良好であった。

この為、今後のカラム試験で、空間速度と原水濃度およびカルシウムの妨害の影響についてしらべるテストでは、5種類の強酸性陽イオン交換樹脂を選択した。

空間速度と原水濃度に対するラジウムの吸着量の関係（図5参照）については、原水濃度が $1 \times 10^{-8} \mu\text{ci}/\text{mL}$ オーダーでは吸着後の液のラジウム濃度は空間速度（5, 10, 20）に余り影響されない。しかしながら、原水濃度が $1 \times 10^{-7} \mu\text{ci}/\text{mL}$ オーダーになると空間速度による差異が認められるが、空間速度20では吸着後の液のラジウム濃度は $1 \times 10^{-9} \mu\text{ci}/\text{mL}$ 以下

にならない。なお、今回のラジウム原水濃度値が異なっているためラジウム原水濃度を同一とし再実験の予定である。

次に、カルシウム妨害元素によるラジウム吸着量の関係（図 6 参照）については、カルシウム濃度差によるラジウム吸着の影響が大きい（Ca 濃度 60 ～ 240 mg/ℓ でラジウム 吸着 ベッド数 1. に対し、Ca 濃度 500 mg/ℓ で 0.4，Ca 濃度 1000 mg/ℓ で 0.3 である）。

3. ラジウム脱着バッチ試験

ラジウム吸着バッチ試験およびカラム試験で強酸性陽イオン交換樹脂（特に、ダイヤイオンの PK-228，デュオライトの ES-26）に良好なものが確認された。

この為、これら樹脂を用いたラジウム脱着バッチ試験で種々の溶離剤を使用し、それらの濃度を変えて行ったところ（図 7 参照）硝酸および硝酸塩は溶離率（95%以上）がよいことが実験的に判明した。

4. 委託研究結果について

ラジウム吸着剤の研究開発として、ユニチカ（株）のチタン酸分散型フェノールホルマリン樹脂（商品名 UR-3710M）とトピーエ工業（株）のダイモナイト（人工合成雲母）および岡山理科大学のリン酸型イオン交換樹脂についておこなっており、一部当試験室でおこなった市販イオン交換樹脂より、ラジウム吸着能の良好なものが認められ、今後さらに詳細な実験をおこなう予定である。

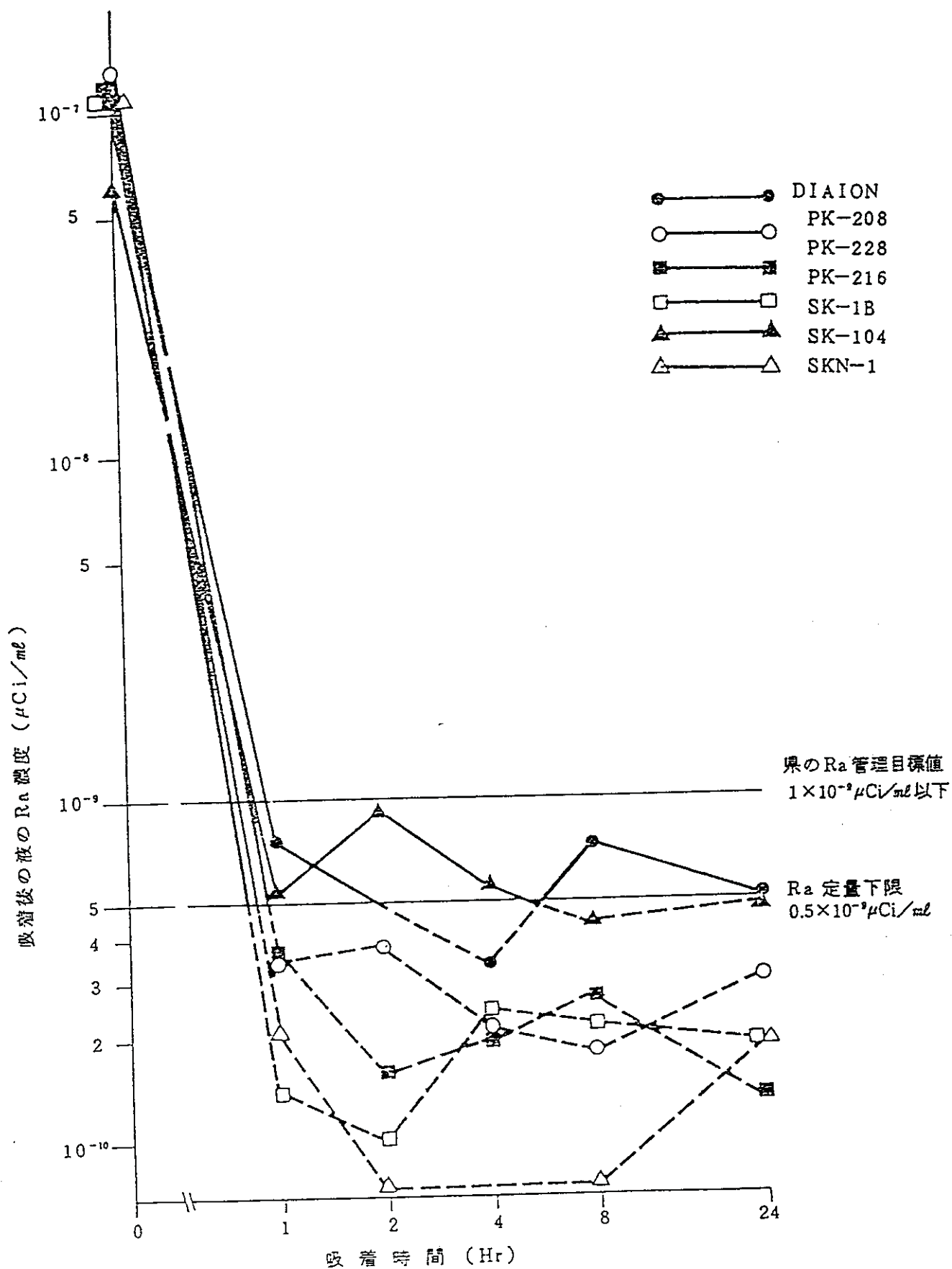


図1 強酸性陽イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と吸着時間との関係

(三菱化成品)

原水濃度 : $1 \times 10^{-7} \mu\text{Ci}/\text{ml}$

原水量 : 1,000 ml

樹脂量 : 10g

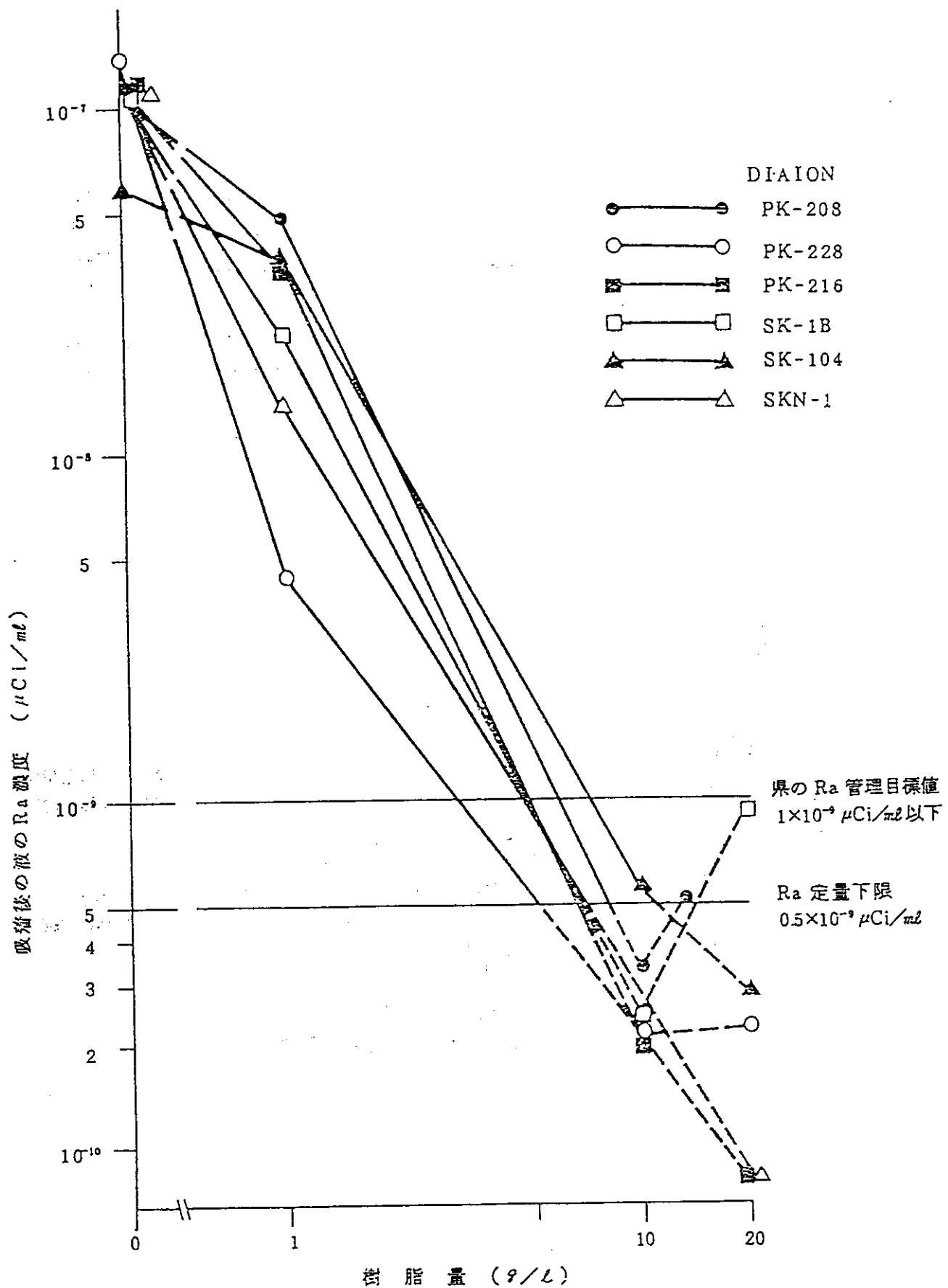


図2-1) 強酸性陽イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と樹脂量との関係

(三菱化成品)

原水濃度 : $1 \times 10^{-7} \mu\text{Ci}/\text{ml}$

原水量 : 1,000 ml

吸着時間 : 4Hr

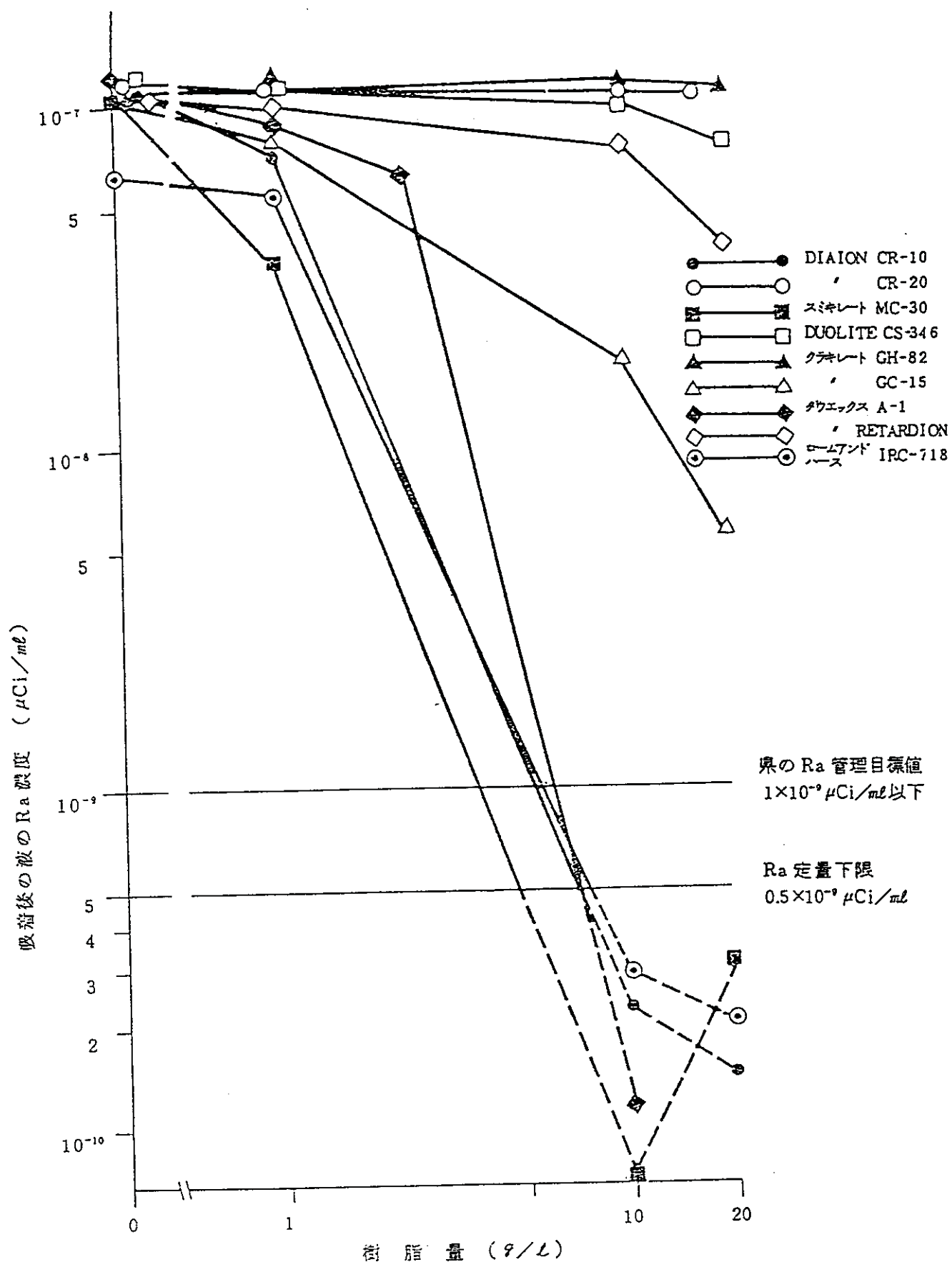


図 2-2) キレート樹脂によるラジウム吸着量と樹脂量との関係

(三菱化成, 住友化学, ダイヤモンドシャムロック, クラレケミカル, ダウエックス, ロームアンドハース品)

原水濃度 : $1 \times 10^{-7} \mu\text{Ci}/\text{ml}$

原水量 : 1,000 ml

吸着時間 : 4Hr

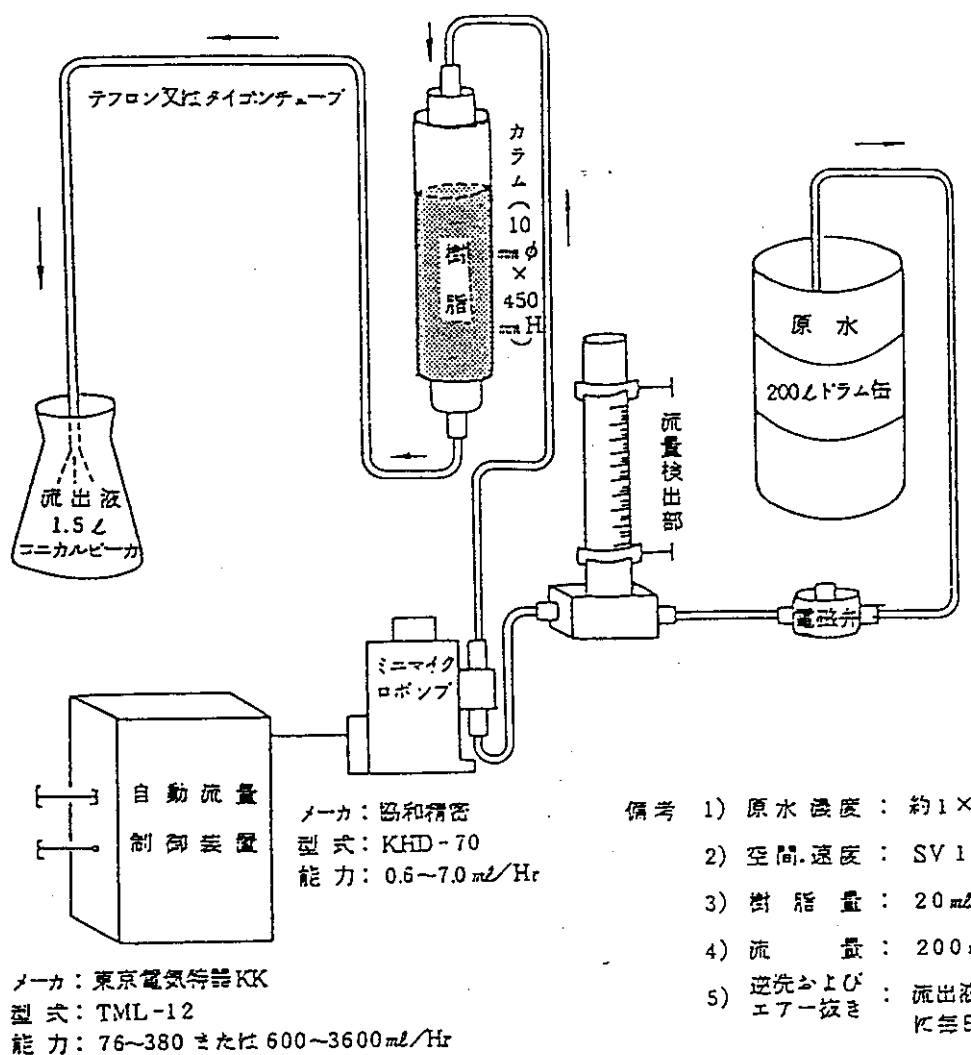


図3 カラム試験のフローシート

<原理>

電磁弁を開にすると原水はサイフォンの原理でシリンダー内に入り、上部流量検出部の作用で一定容量の原水が入った時に電磁弁が閉となる。

ミニポンプが稼働しているので、シリンダー内の原液は減少し、下部流量検出部の点までくると電磁弁は開になり、シリンダー内に原液をみため。

この繰返しによってカラムへ原液を送り込む。シリンダー内の上部流量検出部から下部流量検出部までの原液量は決まっているので、それにかかる時間から流量が決定される。これらの操作は自動流量制御装置でおこなわれる。

その流量が設定値より5%以上異なった場合には流量補正をおこなう。

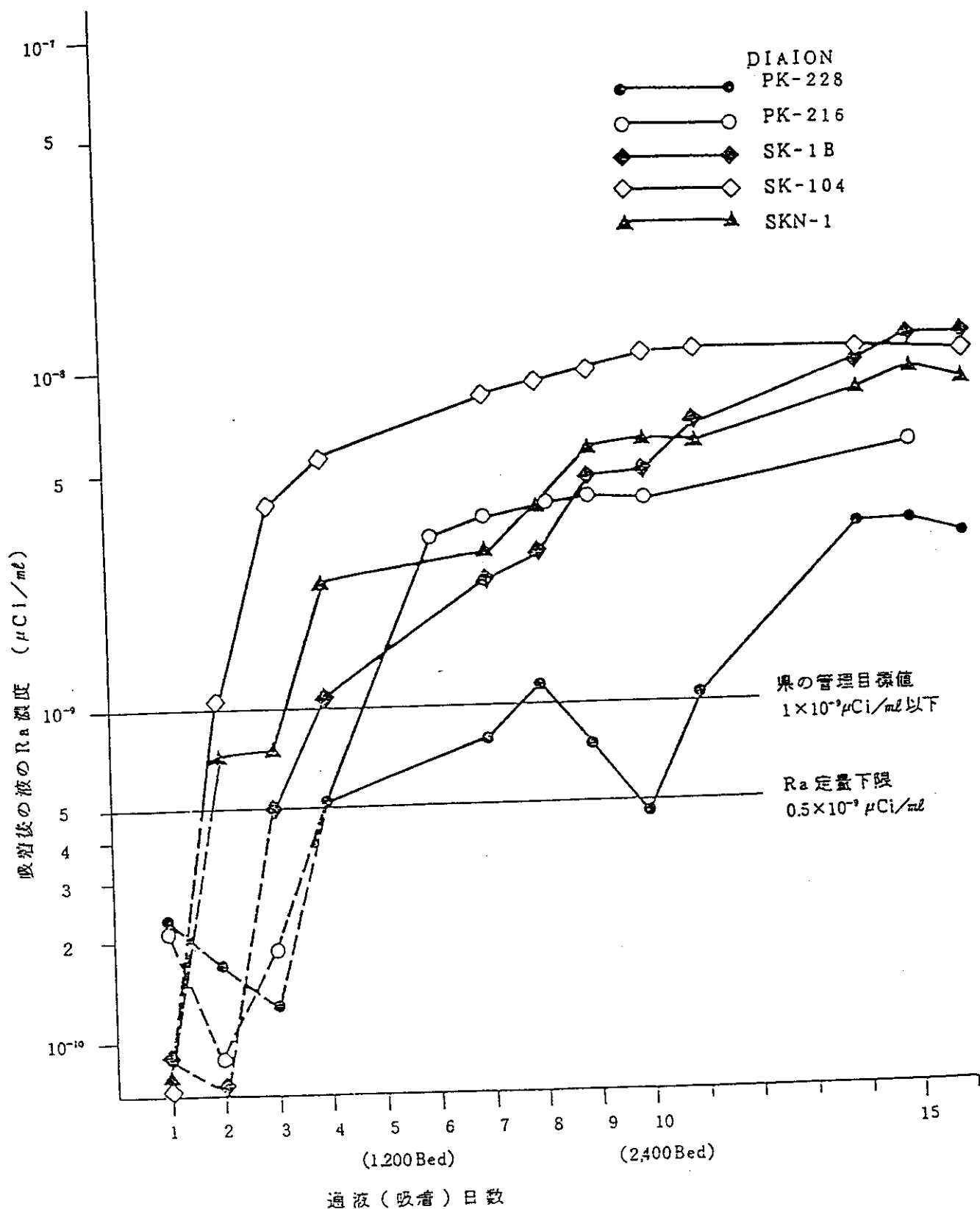


図4 強酸性陽イオン交換樹脂によるラジウム吸着量と通液日数との関係
(三菱化成品)

原水濃度 : $1 \times 10^{-8} \mu\text{Ci}/\text{ml}$

空間速度 : SV10

樹脂量 : 20 ml

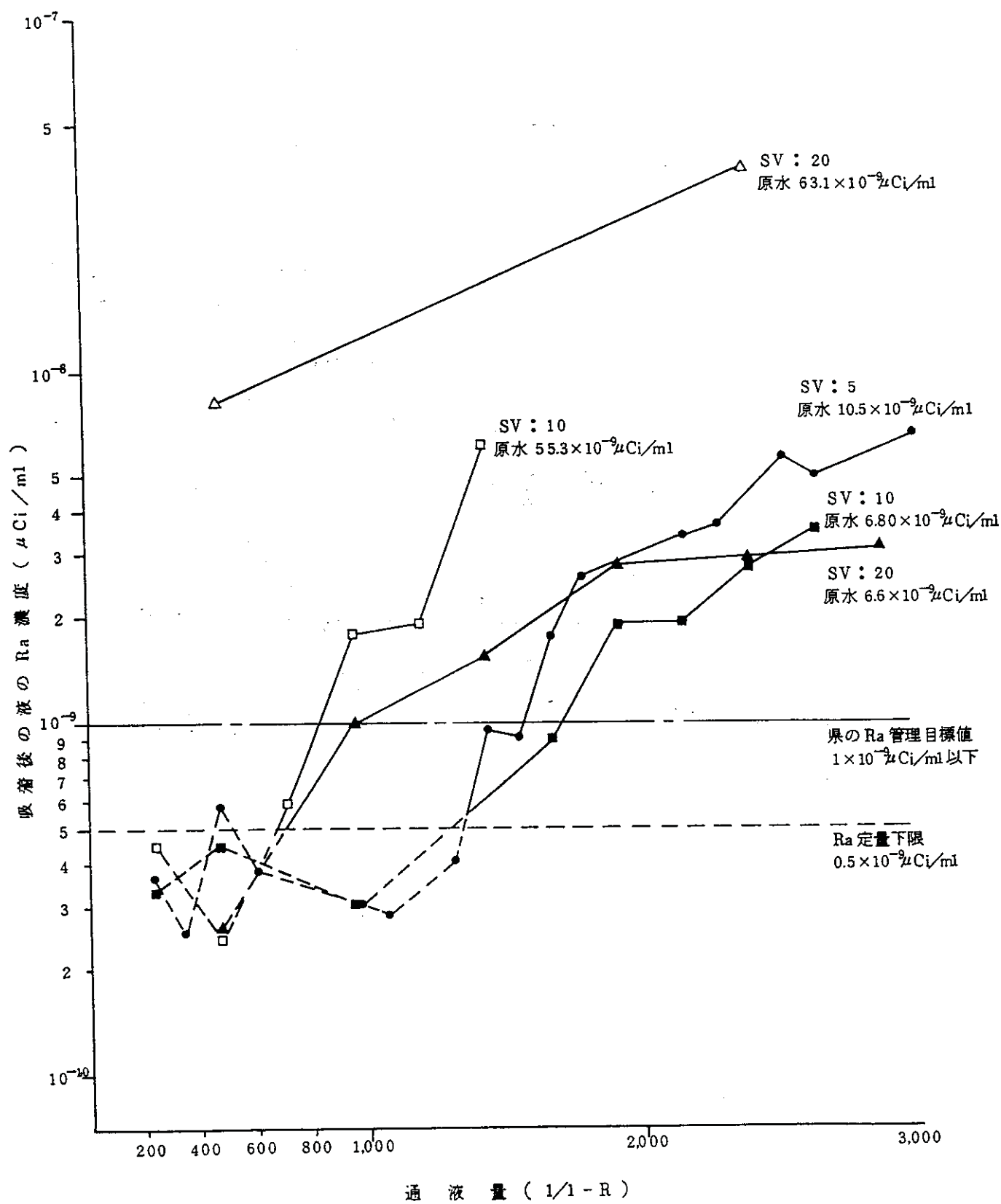


図-5 強酸性陽イオン交換樹脂 (PK-228) によるラジウム吸着量と空間速度との関係

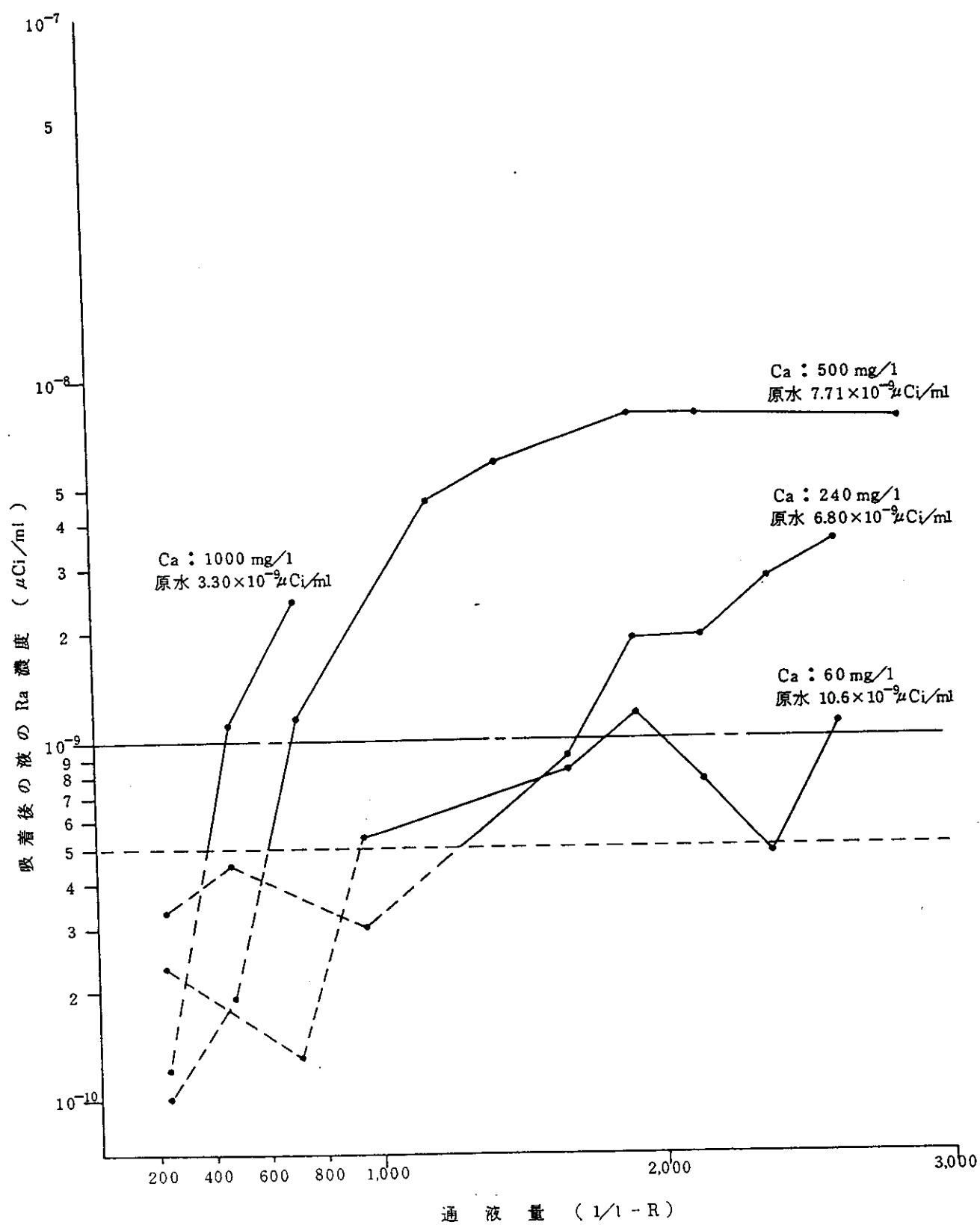


図-6 強酸性陽イオン交換樹脂(PK-228)によるラジウム吸着量とカルシウム濃度との関係

空間速度: SV 10

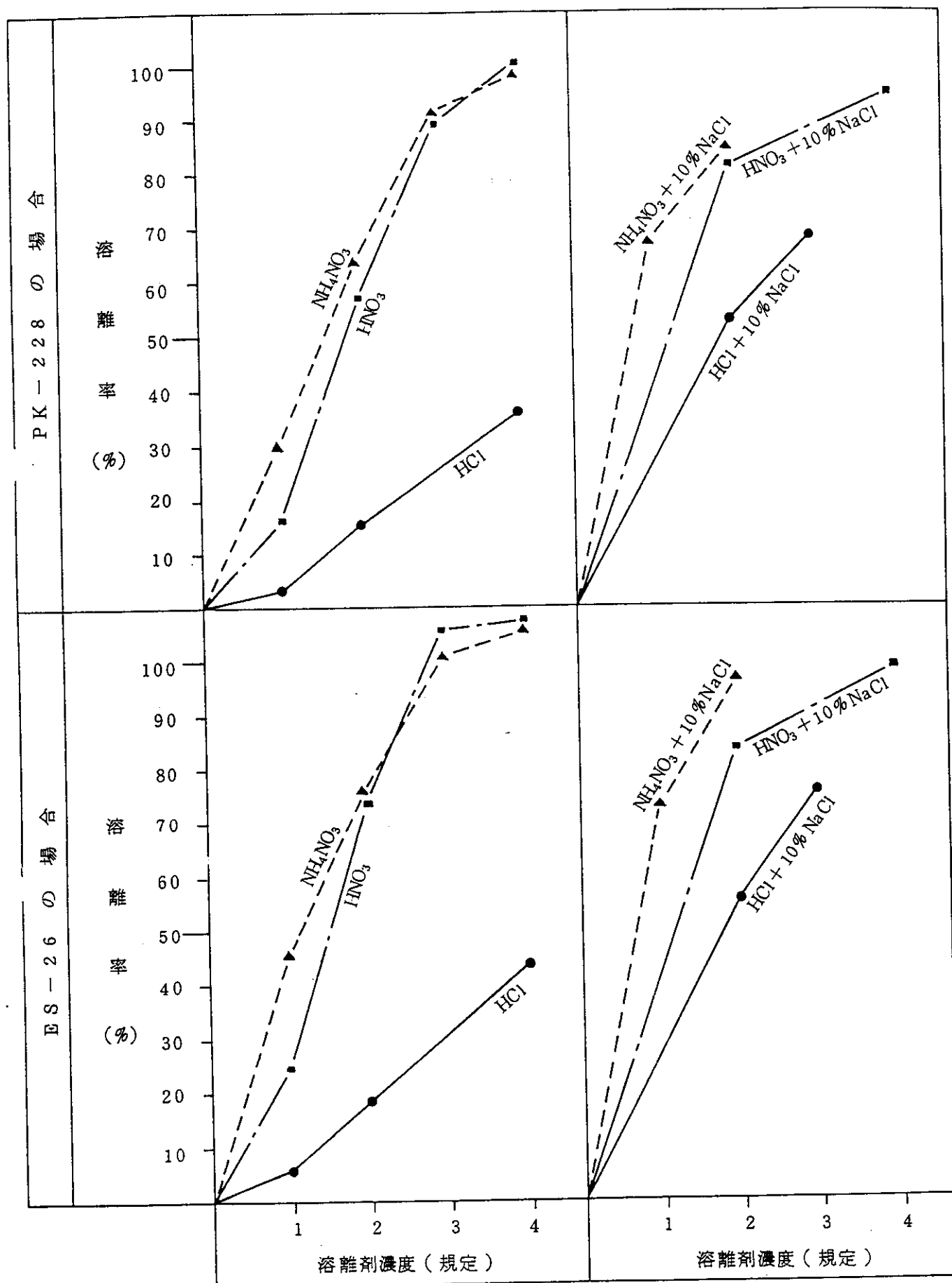


図-7 強酸性陽イオン交換樹脂によるラジウム脱離(バッチ試験)

攪拌時間 : 4 Hr

液 比 : 1 : 30

3.-(7) < 質疑応答 >

☐ ; 硫酸ウラナスの結晶析出範囲はわかっているのか。特に SO_4^{2-} 濃度の低い範囲について
 かどうか。

広野 ; はっきりわかっている。

永崎 ; ラジウム溶離剤として硝酸根のあるものが良好であるとの事であるが、後処理で公害等
 で問題にならないのか。

広野 ; 実験的には硝酸根がよい事が判ったが、言われるとおり、後処理問題で窒素による汚染
 拡大とその除去に多大な費用を要するという点があり、硝酸系化合物は使用しない。

河本 ; 窒素の酸化性により、イオン交換樹脂の劣化等も考えられるため、工業的には他の溶離
 剤の再検討を行うつもりだ。

永崎 ; ウランは炭質物に吸着していると報告されたが、それ以外には考えられないのか。

広野 ; ウランの70%近くは、炭質物に吸着しており、残り30%はウランと有機物との化合物
 として存在していると思われる。

永崎 ; その時のウランは4価か6価か。

広野 ; はっきりはわからないが、浸出の良さ等から考えて、おそらく6価ではないかと考えて
 いる。

以 上

4 -(1) 旧製錬所処置

報告者 製錬課 牧 田 昭 夫

旧製錬所は、パイロットプラント建設のためのスケールアップデータを取得することを目的に、昭和39年から運転を開始し、約17年間の操業を行ってきた。

この運転実績を踏まえ、製錬転換パイロットプラントを建設し、昭和57年から運転を開始したため、旧製錬所は本来の使命を達成した。

長年に亘り装置、機器等を使用してきたことから、他への転用も無理と判断し処置を実施することにした。

現在までに、おこなった処置についての概要は、下記のとおりである。

57年6月 事業所に旧製錬所処置ワーキンググループ設置。

57年7月 汚染調査実施（簡易試錐による調査、表面汚染調査）。

57年9月 建屋耐久調査実施。

58年3月 事業所方針設定。

(1)据付機器、装置等は、解体計画により年々徐々に実施し、切断等による減容後、旧製錬所の建屋内の一部に集積して、一時貯蔵する。

(2)解体計画は、58年から63年まで、機器及び装置の解体、64年に建屋の解体、65年に後地整理及び緑化を実施する。

58年11月 屋外倉庫等の、解体撤去及びボイラー設備の解体撤去。

58年12月から59年1月にかけて、以上の経緯と計画を、通産省と科技庁へ説明し、解体実施の了解を得る。

59年4月より、溶媒抽出設備、ADU沈澱設備の解体工事を実施中である。

初めての管理区域内解体作業のため、今回の工事は、今後の解体のベースになるので、解体に伴う種々のデータを作成し、今後に活かしていきたい。

5-(1) 製錬転換パイロットプラント運転概況

報告者 製錬課 塩川 幸三

製錬転換パイロットプラントは昭和56年10月末に完成した。翌年科技庁、通産省の許認可を得て、57年3月にホット運転を開始し、現在まで約2年間運転を続けている。ここでは58年度の運転概況を報告する。

58年度は57年度の運転経験を基に、運転管理体制を強化するため研究開発班を新たに編成するとともに保守要員を増員した。また4班3交替制を導入して運転効率の向上を図ることとした。(第1表参照)

1. 58年度運転計画(第2表参照)

i 第1期(58年/4月～7月)

週3日の3班3交替勤務により全工程の2分割運転を行う。処理量は2t-U×7サイクルで14t-Uとする。あわせて9月以降に予定している4班3交替3分割運転に備えて運転員の実習教育を行う。

ii 夏期定検(58年/8月)

ユーティリティ設備等の定期点検、工程設備の整備、核燃料物質の実在庫調査を実施する。

iii 第2, 第3期(58年/9月～59年/3月)

4班3交替勤務により全工程の3分割運転を行う。処理量は4t-U×13サイクルで52t-Uとする。(58年度総計65t-U)

2. 58年度運転実績(第2表, 第3表, 第4表参照)

i 第1期(58年/4月～7月)

通産省の定期検査(液体窒素設備, 蒸気発生設備), 電解還元槽, UF₄粉末取扱設備およびUF₆転換設備等の整備, ふっ化槽攪拌機の修理により運転を休止したため, 今期でのUF₆生産量は4.7t-Uとなった。

ii 夏期定検(58年/8月～9月中旬)

給排気設備, ユーティリティ設備の定期点検の他, 工程設備の整備, 核燃料物質の実在庫調査を実施したが, ふっ化槽ライニング張替工事に手間取り, 第2期の運転開始が遅れた。

iii 第2, 第3期(58年/9月中旬～59年/3月)

2週間の3班3交替2分割運転を経て, 10月4日から4班3交替3分割運転を開始した。10月下旬ふっ化槽ライニング部に欠陥が発生し, その補修のために11月中旬まで

ふっ化沈澱工程の運転を休止した。その後、59年1月下旬までは湿式工程のみを運転してUF₄を生産し、1月下旬から2月末までは乾式工程の運転を行った。1月下旬からふっ化槽の更新工事を実施し、3月22日に科技庁検査合格となった。

第2、第3期ではふっ化槽の補修および更新工事により運転が阻害され、UF₆生産量は17.4 t-Uとなった。(58年度総計22.1 t-U)

3. 59年度運転計画(第5表参照)

i 第1期(59年/4月～7月)

全工程3分割運転を行ない、処理量は1.8 t-U×8サイクルで14 t-Uとする。

ii 夏期定検(59年/8月～9月中旬)

ユーティリティ設備等の定期点検、工程設備の整備・改造、核燃料物質の实在庫調査を実施する。

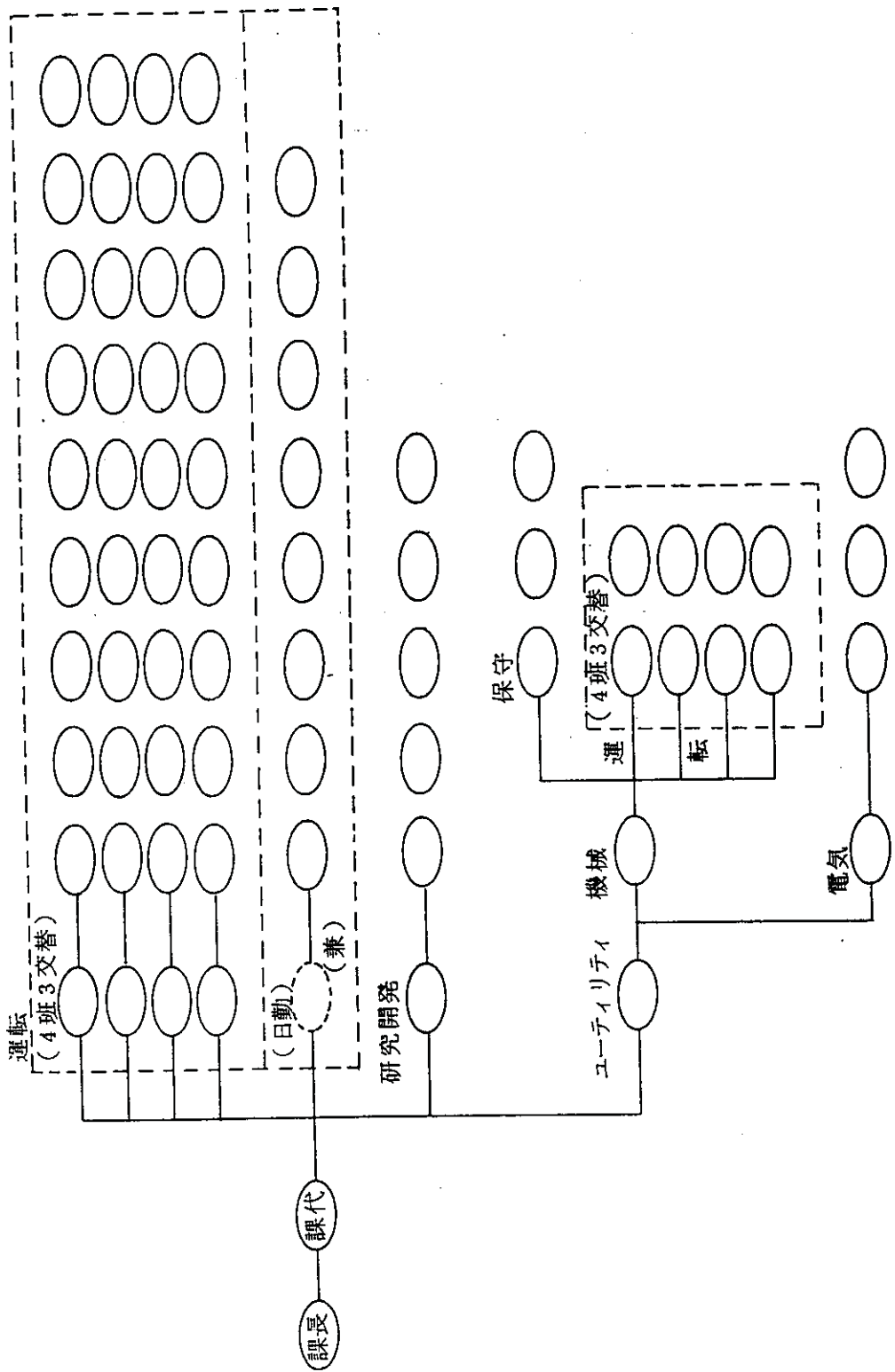
iii 第2期(59年/9月中旬～12月)

全工程2分割運転を行ない、処理量は4 t-U×6サイクルで24 t-Uとする。

iv 第3期(60年/1月～3月)

湿式工程と乾式工程の運転を交互に繰り返す2分割運転を行い、処理量は14 t-U×2サイクルで28 t-Uとする。(59年度総計65 t-U)

表 58 年度人員配置表

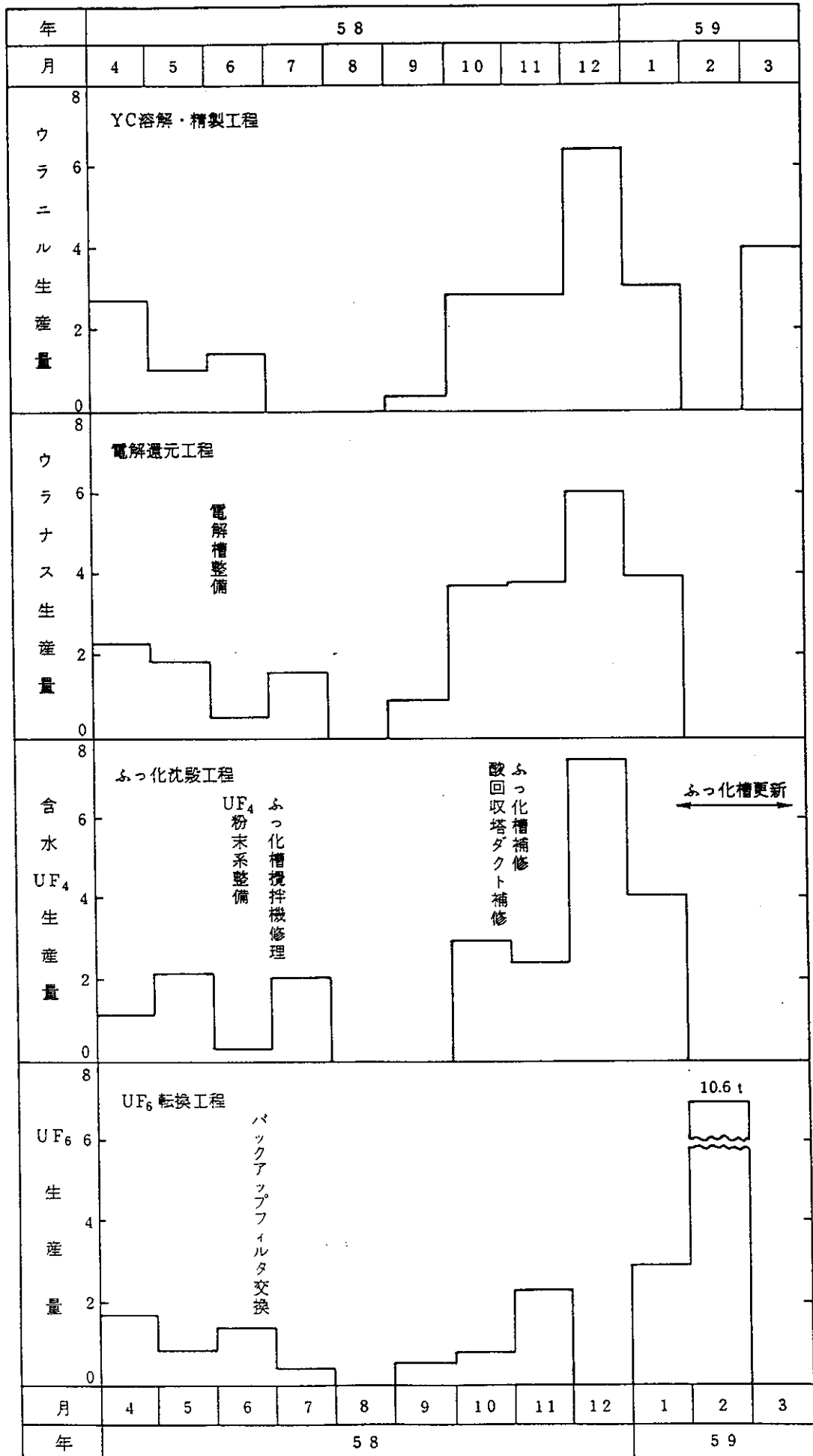


第2表 58年度運転計画と実績

年 月		58												59		
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	第3期		
計 面	運 転	工事 整備	第1期			検 定 工事 整備 PIT			第2期							
	運 転 方 法	2分割 3班3交替							3分割 4班3交替							
	生 産 量	14 t-U							52 t-U							
実 績	運 転	工事 整備	第1期			検 定 工事 整備 PIT										
	運 転 方 法	2分割 3班3交替							3分割 4班3交替							
	生 産 量	4.7 t-U							17.4 t-U							

第3表 58年度工程別処理量

単位 t-U/月



第4表 工 程 表

19 年 月 日 第 回 改 訂

工 事 名 称		58年度工事等工程表（実績）												59			地 区 名	
		58												59				
No.	項 目	年	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3				
		月																
	新 設																	
	Y C ドラム缶取扱装置																	
	予 備 液 槽						工事											
	無水ふっ酸希釈槽						工事											
	ふ っ 素 電 解 槽					工事												
	補 修																	
	電 解 還 元 槽																	
	ふ っ 化 沈 殿 槽 他																	
	酸 回 収 塔																	
	F ₂ ふ っ 化 塔 他																	
	定 検																	

備考 △ 局 検 合 格

第5表 工程表

年 月 日 第 回 改訂

分類番号	発注先	完了予定期日	年月日	発行元	部長	課長
名称	昭和59年度 運転計画					
項目	4	5	6	7	8	9
1. 全体工程	第1期	第1期	第1期	第1期	第1期	第1期
2. 分割運転	第1期	第1期	第1期	第1期	第1期	第1期
Aモード	第1期	第1期	第1期	第1期	第1期	第1期
Bモード	第1期	第1期	第1期	第1期	第1期	第1期
Cモード	第1期	第1期	第1期	第1期	第1期	第1期
3. 2分割運転 I	第1期	第1期	第1期	第1期	第1期	第1期
Aモード	第1期	第1期	第1期	第1期	第1期	第1期
Bモード	第1期	第1期	第1期	第1期	第1期	第1期
4. 2分割運転 II	第1期	第1期	第1期	第1期	第1期	第1期
Aモード	第1期	第1期	第1期	第1期	第1期	第1期
Bモード	第1期	第1期	第1期	第1期	第1期	第1期
配布先	4月～7月 1.8t×8サイクル=14t 9月～12月 4t×6サイクル=24t 1月～3月 14t×2サイクル=28t } 65t					

5-(2) 精製工程運転概況について

報告者 製錬課

1. 運転実績

(1) 昭和58年4月より9月までの経緯

表-1に示すとおり、U-1貴液精製工程は4月中旬より運転に入り8月の定期点検時迄連続して操業を実施した。この運転は、定期点検終了後9月下旬より引き続き行っている。

U-2イエローケーキ溶解精製工程は、前年度より運転を継続しており、定期点検時を除いて、9月まで、気流輸送、溶解、濾過及び精製の各工程の操業を行った。

なお、本工程運転期間中、8月より9月にかけて乾量で、中国産イエローケーキ28.1t(ウラン量で23.8t)及びオーストラリア産イエローケーキ59t(ウラン量で50t)を受入れた。

(2) 10月より3月までの経緯

表-2のように、U-1及びU-2共に、2月中旬頃まで運転を続行し、その後停止した。但し、U-2は、12月までに溶解したイエローケーキ溶解液の残量の処理を1月中旬に行っている。

その後は、3月下旬まで精製工程の運転員は、全て、乾式工程の運転及び作業に携わった。なお、3月下旬より、再びイエローケーキの溶解を実施している。

(3) 処理量

本年度の精製工程におけるウラン処理量は表-3の通りである。

まず、イエローケーキの溶解についてであるが、ニジェール産イエローケーキを18.73t(ウラン量で13.66t)、中国産イエローケーキを14.17t(ウラン量で12t)、合計、イエローケーキ量で32.9t(ウラン量で25.66t)の溶解を行った。

次に、溶媒抽出によって精製したウラン量は、U-1では、採鉱課よりの溶液受入量が1387 m^3 、ウラン量で4147kgであり、これを、885時間かかって処理した。つまり、1日当り、112kgのウランを処理したことになる。精製されたウラニル溶液は51 m^3 であり、ウラン量にして3653kg、平均ウラン濃度で71.6g/lである。

U-2では、23188kgのウランを571時間かかって処理をした。平均処理量は1日当り975kgUである。

結局、U-1、U-2、合計して、28592kgのウランを処理し、平均ウラン濃度77.3g/lのウラニル溶液を370 m^3 生産した事になる。

(4) 運転体制とモード

表-4に昭和58年度4月より9月までの運転体制とそのモードを示す。表-4に示すとおり、精製工程は、運転員9名にて、3班3交替で変則制の交替勤務を実施している。これは、1班目が1週間1直(8:30～7:00)で勤務を行った場合、2班目は月曜日1直、火曜日1.2直(8:30～22:00)、水、木2直(16:45～22:00)また金曜日1直、3班目は、月曜日1直、火、水、木曜日(21:45～8:45)、金曜日明休みの勤務を各班ローテーションで繰り返すものである。

運転モードもAモードとBモードとに分け、Aモードの時には、電解還元及びふっ化沈殿の運転を行い、Bモードの時、精製工程の運転を行うものであった。なお、モードの変更については、現場の状況に応じて行った。

次に、9月以降3月にかけての連続的な操業時の運転体制とモードについて表-5に示す。同表からわかるように、精製工程の運転員は8名であり、これを4班に分け、さらに工程運転時には、廃液処理工程の運転員2名と協力して行うものである。勤務時間も、1日目1直、以下、1.2直、2直、3直、3直、明休み、休み、休みとなった。

さらに、運転モードも、Aモード(精製工程運転)、Bモード(ふっ化沈殿、酸回収工程運転及び廃液処理)、Cモード(貴液精製工程、Y.C.溶解・戸過工程運転及び廃液処理)の3モードに区分された。

(5) 運転条件等

貴液精製工程及びイエローケーキ溶解精製工程の昭和59年中の運転状態等を図-1及び図-2に示す。

図-1は、貴液精製工程の簡単な物質収支図である。同図によれば、3 θ -U/lの貴液が、1.6 m^3/h で抽出塔に送られ、洗浄塔、抽出溶媒槽を経て、平均80 θ -U/lのウラニル液として、0.175 m^3/h で生産されている事がわかる。

図-2は、イエローケーキ溶解精製工程の物質収支図である。

溶解槽に、一槽当り、1.8 t -Uとして投入されたイエローケーキは、同槽で、15%硫酸にて溶解され、戸過工程へ送られる。この工程で、夜中のSS分は除去され、調整槽に一度貯液される。ここで、約180 θ -U/lに調整された、ウラニル溶液は、0.29 m^3/h で、抽出工程ミキサーセントラルに送られ、0.6M-TNOA溶媒にてウランが抽出される。このウランを装荷した溶媒は、1.93 m^3/h で、硫酸洗浄、逆抽出、炭酸洗浄の各ミキサセトラを通過し、最終的に、逆抽出ミキサセトラで、平均80 θ -U/lのウラニル溶液として、

0.65 m³/hの割合で生産される。

このような運転を精製工程では行ってきたおり、種々の問題点もあったが、これまでも、いろいろと対策を施してきており、本年度は、ほぼ順調な運転を行うことができた。

2. 精製工程の本年度の改良点

さらに良好な運転実績を得るため、本年度は、次のような点について改良を加えてみた。

(イ) エマルジョン検出器の設置

(ロ) V-201 イエローケーキホッパ下部ロータリーバルブ取付け

(ハ) F-201 溶解液ろ過機一部改造

(ニ) 気流輸送装置改造

(1) エマルジョン検出器の設置

エマルジョンについては、これまでも、発生原因の解明や、発生防止の対策等、努力してきたが、エマルジョンの発生を検知する装置は、未だ考案されないでいた。

ここで、今回開発されたエマルジョン検出器の概略図を図-3に示す。

これは、2つのフロートを有していて、フロートAは、溶媒相下部に沈むように、またフロートBは水相表面に浮くような比重を持たせてある。定常時であれば、エマルジョンが発生していないので、フロートAとフロートBは、同一界面上にあるが、エマルジョンが発生した場合、エマルジョンの厚さだけ、フロートAとフロートBに指示差が生じ、この差によってエマルジョン発生とその厚さを知ろうというものである。

現在、同装置は、ミキサセトラV-209に設置されているが、将来、必要箇所にさらに、取付けるつもりである。

(2) V-201 イエローケーキホッパ下部ロータリーバルブ取付け

図-4及び図-5に、ロータリーバルブ取付け概略図を示す。

図-4は取付け前、図-5はロータリーバルブ取付け後の概略図であるが、同図を比較すればわかるように、従来方式であると、バルブB-2063を開放する事により、V-201の荷重(最大3t程度)が直接、イエローケーキフィーダにかかり、いろいろと障害を生じさせていたものが、同ロータリーバルブの設置により、定量的に、イエローケーキフィーダにイエローケーキを供給することが可能となり、支障のない運転ができるようになった。

(3) F-201 溶解液ろ過機一部改造

図-6に、F-201 溶解液ろ過機の一部改造について示す。同図のように、F-201周

りの配管に、自動調節弁LIC-201を設置することにより、F-201に送られる溶解液の流量が自動調節され、F-201内の液位を一定に保ち、ろ過工程が、順調に行えるようになった。この工程は、本年度、さらに手を加え一層能率のよい運転が可能になるように改造する予定となっている。

(4) 気流輸送装置改造

この件については、現在工事続行中であるため、次回で説明する。

3. 今後の問題点

2で記したような改造等を昭和58年度は行い、生産向上に努めてきたが、今後も、次のような課題が残っている。

- (イ) U-1洗浄廃液中ウラン濃度の低減
- (ロ) U-2ミキサ・セトラの処理能力の検討
- (ハ) 溶媒抽出による不純物除去効果の測定
- (ニ) F-201溶解液ろ過機運転条件の検討
- (ホ) 溶媒中のウランローディング量の増大化
- (ヘ) イエローケーキ溶解データの解析

59年度は、上記のような点に留意して、作業を行っていく予定である。

4. 質疑応答

永崎：本年度の運転で特に苦勞をした点等について伺いたい。

☐：次のような点が考えられる。

- (1) エマルジョン対策
- (2) 気流輸送時における作業性の悪さ
- (3) U-1炭酸洗浄廃液中のU濃度の低減化。

ただし、(1)、(2)については、かなり解決している。

河本：Y.C.溶解工程で、溶解している各種Y.C.の溶解性の相違について伺いたい。

☐：オーストラリア産Y.C.については、未だ経験がない。ニジュール産Y.C.についていえば、15%硫酸を80℃に昇温し攪拌してやれば、220g/lのウランは十分に溶解する。中国産Y.C.は、18%硫酸で、昇温せずに(反応熱で、溶解温度はまかなえる為) H₂O₂を必要量添加すれば、240g-U/lまで溶解することができる。

表-1 58年度 運転実績(その1)

	4月	5月	6月	7月	8月	9月
U I 1		運 	転 			
U I 2	 	 	気流輸送・溶解戸過  運 転 			
そ の 他					18日 31日 ▲中国産 28.1t △P I T 13日 26日 ▲オーストラリア産 50t ▲ニジエール産 70.9t 定期点検	

表-2 58年度 運転実績(その2)

	10 月	11 月	12 月	1 月	2 月	3 月
U I I	運 転	運 転				
U I 2	気流輸送・溶解・戸過 運 転					
そ の 他					乾式工程作 業	

1. イエローケーキ溶解

	ニジェール産	中国産	合計
溶解 Y.C. 量	18.73 t	14.17 t	32.90 t
U 含有量	72.91%	84.70%	
ウラン量	13.66 t	12.00 t	25.66 t

2. 溶媒抽出

	貴液精度	Y.C.溶解精度	合計
溶液受入量	1387 m ³	—	—
ウラン量	4147 kg	23188 kg	28592 kg
平均ウラン濃度	2.99 g/l	—	—
延運転時間	885 hrs	571 hrs	—
平均処理量	112 kgU/day	975 kgU/day	1086 kgU/day
ウラニル生産量	51 m ³	319 m ³	370 m ³
ウラン量	3653 kg	24939 kg	28592 kg
平均ウラン濃度	71.6 g/l	28.2 g/l	77.3 g/l

表-3 58年度運転実績(その3)

1. S.5⁸/₉4 ~ S.5⁸/₉9迄

9名 3班3交替変則モードにて運転

	月	火	水	木	金	土	日
1 班	1	1	1	1	1	1or休	休
2 班	1	1.2	2	2	1	1or休	休
3 班	1	3	3	3	明	1or休	休

Aモード

電解還元 1名×3班

UF₄沈澱 2名×3班

Bモード

U-1.2.運転 3名×3班

表-4 運転体制及びモード等(その1)

2. S.5⁸/₉9 ~ S.59.3末迄

8名 4班3交替制にて運転

1 班	1	1.2	2	3	3	明	休	休
2 班	2	3	3	明	休	休	1	1.2
3 班	3	明	休	休	1	1.2	2	3
4 班	休	休	1	1.2	2	3	3	明

Aモード

U-1.2.運転 { 2名+2名(廃棄物G) } × 4班

Bモード

U-4.9 運転 1名×4班

廃液処理 1名×4班

Cモード

Y.C.溶解・戸過運転

U-1 運転 } { 2名+2名(廃棄物G) } × 4班

廃液処理

表-5 運転体制及びモード等(その2)

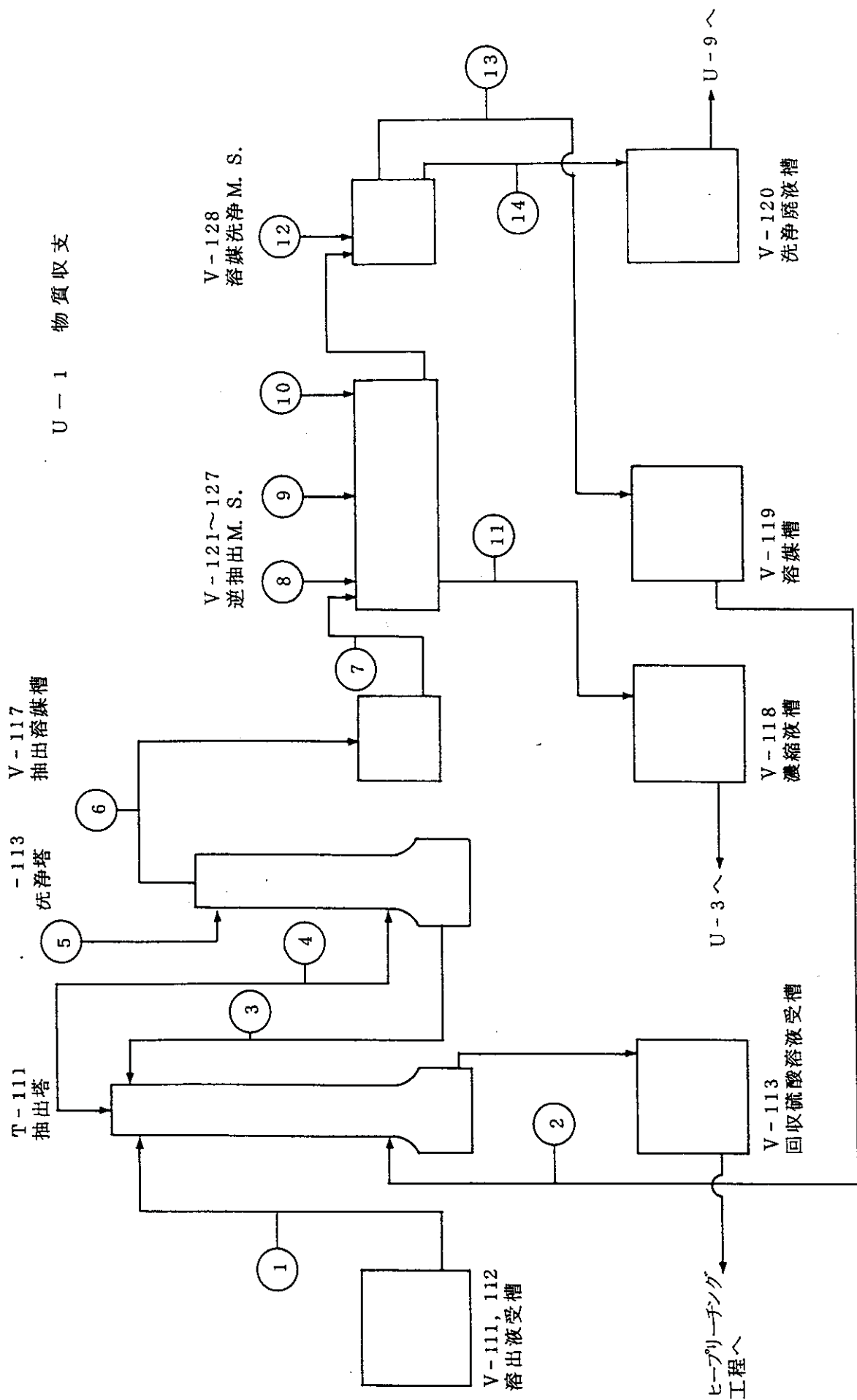
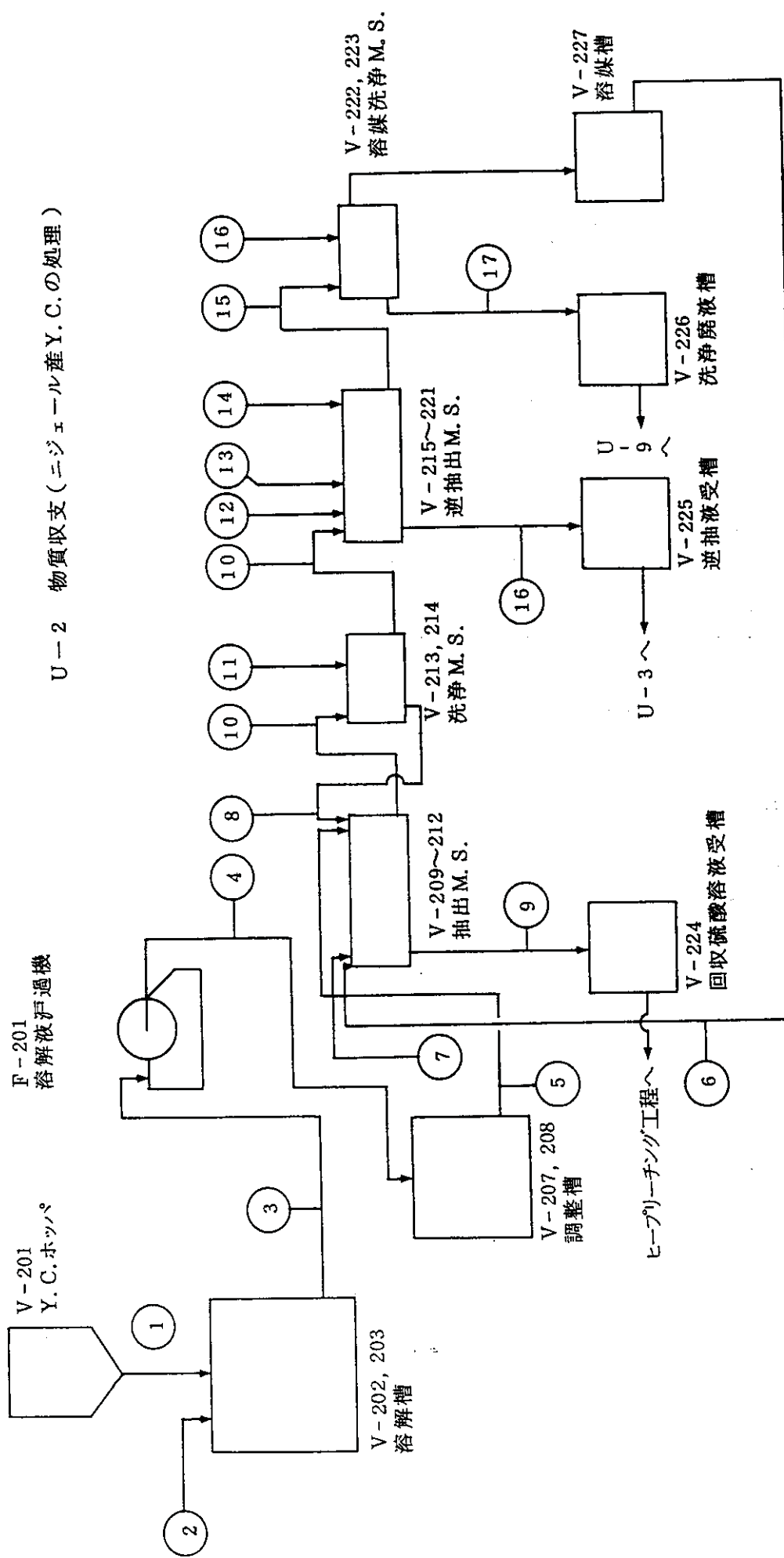


図-1 U-1 物質収支

番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
主成分	3 g/l U	0.2 M 溶媒	0.1 M H ₂ SO ₄	7 g/l U	0.1 M H ₂ SO ₄	7 g/l U	7 g/l U	35% HCl	35% HCl	0.9 M HCl	80 g/l U	10% Na ₂ CO ₃	0.2 M TNOA	100 ppm U
流量	1.6 m ³ /h	0.69 m ³ /h	200 l/h	0.69 m ³ /h	200 l/h	0.69 m ³ /h	20 m ³ /h	30~40 l/h	5~10 l/h	0.14 m ³ /h	0.175 m ³ /h	400 l/h	2 m ³ /h	400 l/h



U-2 物質収支 (ニジエール産 Y.C. の処理)

番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
主成分	Y.C.	15% H ₂ SO ₄	200g/U	180g/U	180g/U	0.5M TNOA	4M H ₂ SO ₄	0.2M H ₂ SO ₄	抽 廃	27g/U	0.2M H ₂ SO ₄	V-215 35% HCl	V-216 35% HCl	0.5M HCl	0.5M TNOA	80g/U	2ppm U	10% Na ₂ CO ₃
流量	1.8 tU	9 m ³	0.8 m ³ /h	0.8 m ³ /h	0.29 m ³ /h	1.93 m ³ /h	0.11 m ³ /h	0.24 m ³ /h	0.35 m ³ /h	1.93 m ³ /h	0.24 m ³ /h	85 l/h	15 l/h	0.55 m ³ /h	1.93 m ³ /h	0.65 m ³ /h	0.65 m ³ /h	0.65 m ³ /h

図-2 U-2 物質収支

図-3

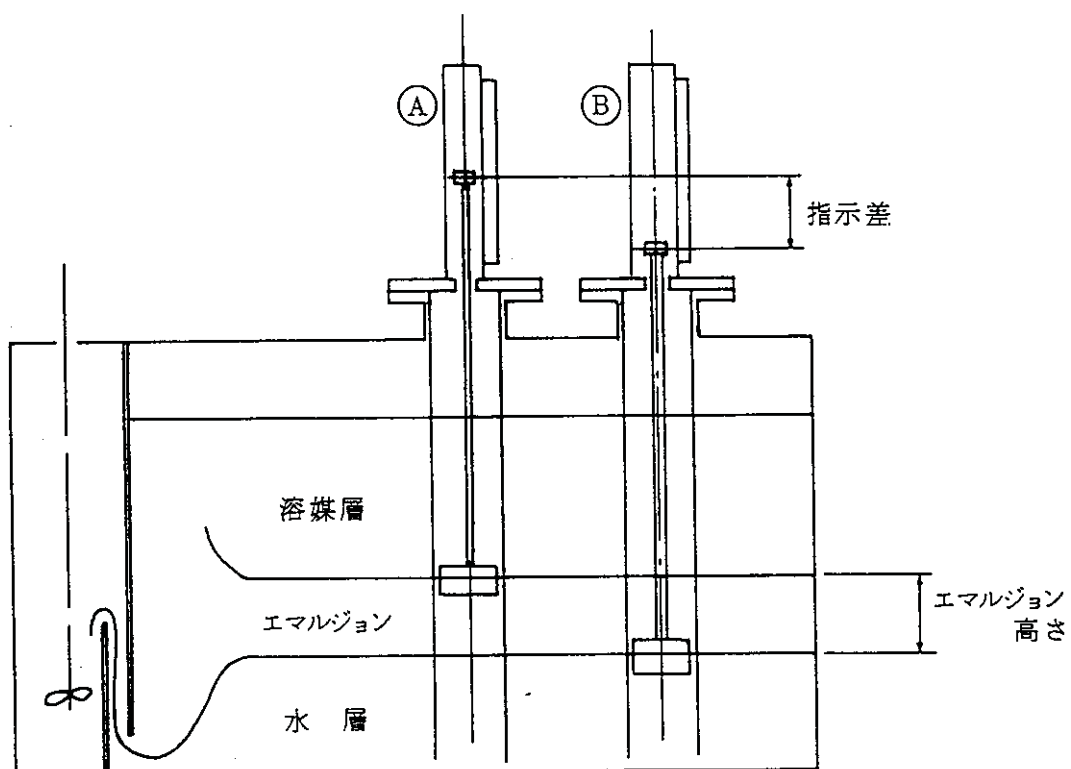


図-3 エマルジョン検出器 概略図

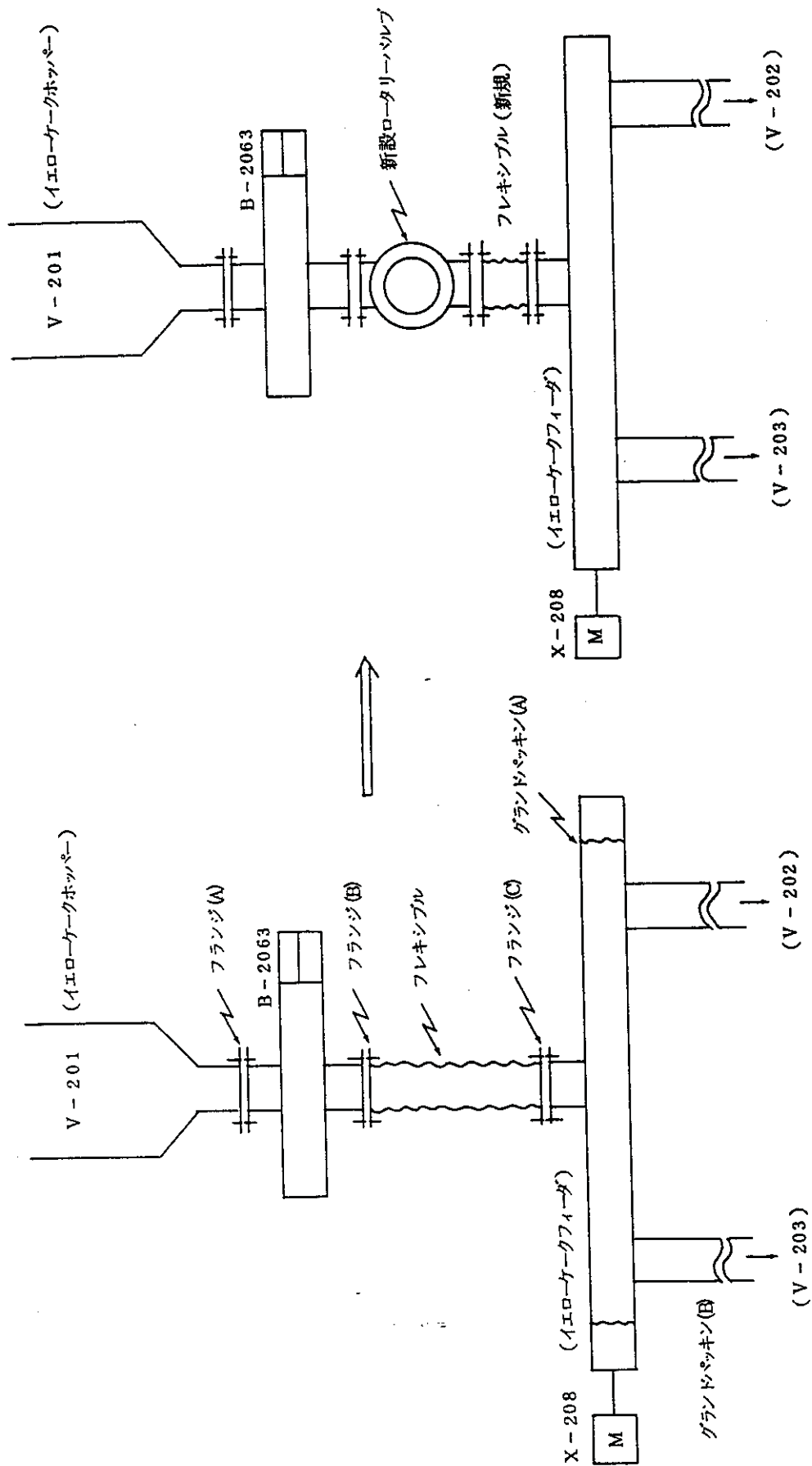


図-5 ロータリーバルブ取付後の概略図

図-4 ロータリーバルブ取付前の既設概略図

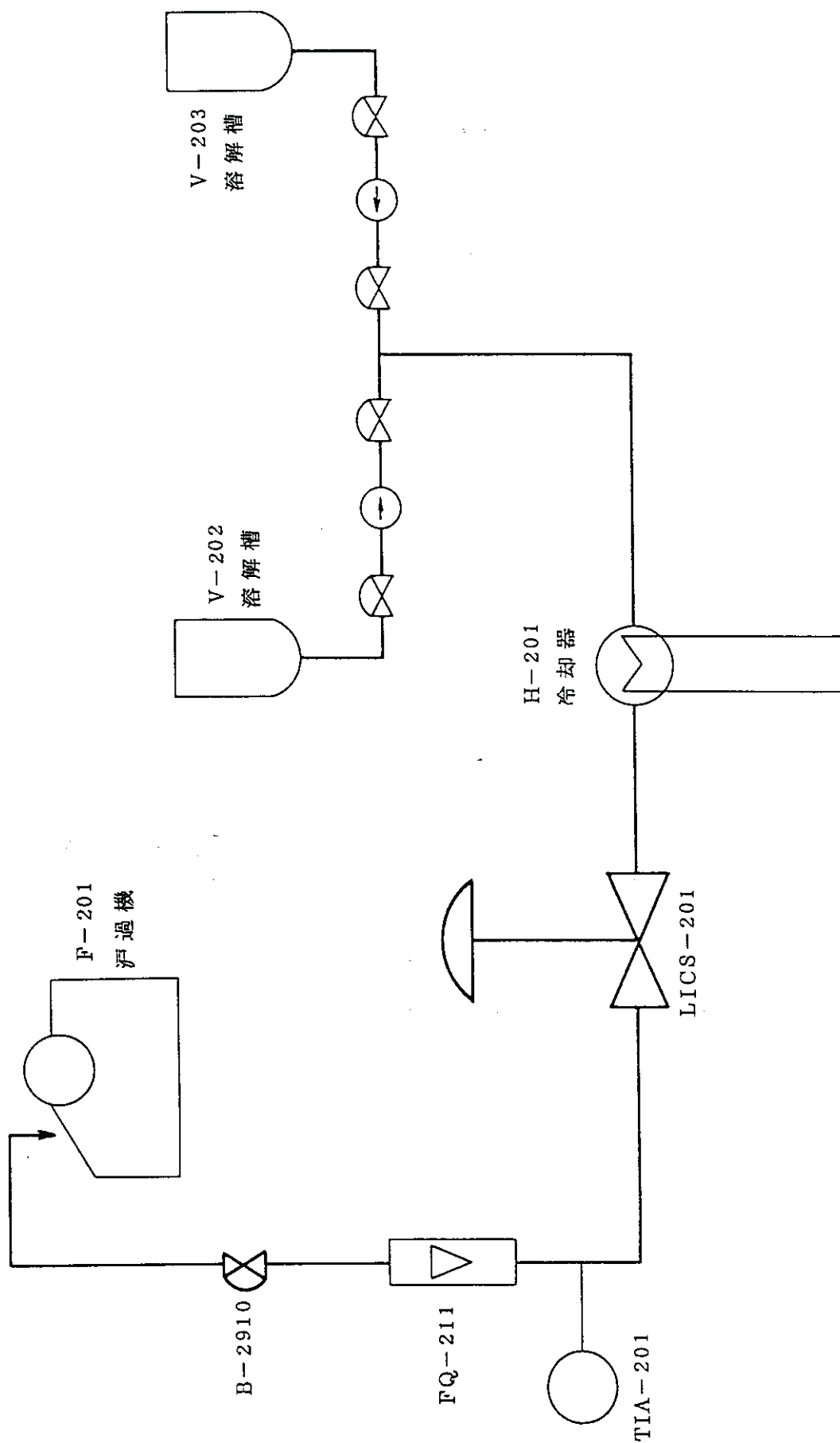


図-6 F-201 改良後

1. 工程の概要説明

(1) U-3 電解還元工程フローの概要(図-1)

U-1 及び 2 から送られて来る 6 価のウラニルを 4 価のウラナスに還元する工程である。

陽極液を約 1 モルの硫酸溶液とし、陰極液がウラニルとなる。U 濃度は $60\text{g-u/l} \sim 70\text{g-u/l}$ で行なって来た。還元方法は、陽陰極液をそれぞれ電解槽内を循環させながら通電を行ない、100% 近い還元率を以って終了とするバッチ運転を行なっている。

電解槽は、20 セル×3 パックの並列となっており、極板は複極、膜は陽イオン交換膜である。電流の流れる極板の有効面積は、 $640\text{mm} \times 640\text{mm}$ 、又液の流れる液室の巾は 7 mm となっている。

還元を終了したウラナスは、設計では純水で希釈し 50g-u/l にする様になっているが、現在は約 40g-u/l に希釈して次工程の U-4 ふっ化沈殿工程に供給している。

(2) U-4 ふっ化沈殿ろ過乾燥工程フローの概要(図-2)

U-3 工程から供給するウラナスとふっ酸を反応させて、 $\text{UF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の結晶を造ると共に、結晶を洗浄ろ過後、乾燥迄を行なう工程である。

90℃ の温度に保たれ、なお、攪拌中のふっ化沈殿槽に、50℃ に加温したウラナス溶液と 10% HF とを供給し、両者の反応から $\text{UF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の結晶が生成して沈降する。結晶はふっ化沈殿槽の壁等でも成長し、これがせんべい状となって剥離し、沈降してボトムよりスラリと共に抜き出されるので、 UF_4 分級機で除去し、アンダーの含水 UF_4 だけが含水 UF_4 ろ過機に送られる。このろ過機の構造は、ベルトコンベアのベルトがろ布になっていると考えれば良い。なお、ろ布の裏に密着させているトレイで吸引ろ過が行なわれる。ろ過機のテール部に送られたスラリは、ろ過ゾーン、及び洗浄ろ過ゾーンを経て、ケーキは、10%~20% の水分を含んだ状態で含水 UF_4 乾燥機に入る。この乾燥機の構造は、流動床式で分散板の下から熱風を吹き上げており、流動を平均化させるために 2 室に区切られている。なお、送りの振動を進行方向に 45 度の角度で与えている。上部に舞い上る微粉は、バグフィルタで捕集し、ブローバックにより回収する。なお、その後にバックアップとしてヘパフィルタを設置している。乾燥した水分 1%~2% の $\text{UF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は、バケットコンベアで UF_4 ホッパに、次いで UF_4 貯槽に貯められる。

ふっ化沈殿槽への HF の供給は、8 月の改良前は、100% HF と純水とをラインミキサによりミキシングして、濃度 10% の HF を供給するという簡単な方法であった。したが

って、100% HFの流量の変動が大きく、一定濃度、一定流量での供給がなかなか出来なかった。この問題を解決するために、無水ふっ酸希釈供給設備を設置した。これを使用することによって以後、安定した10% HFの供給が可能となった。設備は、無水ふっ酸希釈槽を並列にもち、一定量の純水張り込み、ポンプ循環、続いて循環ラインに組み込みのエジェクタから、あらかじめ10% HFになる様設定している量迄100% HFを入れる。この操作を2槽で交互に行なう様になっている。

ふっ化沈殿槽では、連続に反応、沈殿をさせているため、常時オーバーフローとして廃液が排出されるが、このオーバーフロー中には、 $UF_4 \cdot nH_2O$ の微結晶を多少含んでいるため、シックナで沈降させ、上澄液のオーバーフローを熱交換器を通し、冷却して酸回収系に送っている。当初この熱交換器は、立方型のカーボン製であったが、結晶が詰まりうまく行かなかったので、これも8月にオーバーフロー液の中に冷却水のコイル状チューブを浸漬するタイプに代えた。又設置の位置も、シックナ上流から、シックナ下流側に変更している。現在のところ主たる問題もなく順調である。

含水 UF_4 ろ過機の1次ゾーンから出る母液を含んだ比較的酸の濃い液は、これもシックナを經由し酸回収系に送られる。第2ゾーンから出るケーキの洗浄液は、洗浄廃液ろ過器の3 μ のメンブレンフィルタでろ過した後、廃液処理系に送っている。オーバーサイズは、逆洗によりシックナで回収する様になっている。なおこのろ液中のウランは、本工程及びプラントでのウランロスとなるものである。

(3) U-(9)酸回収系フローの概要(図-3)

U-4工程から出て来る廃液中の、 H_2SO_4 を65%迄濃縮し回収する工程である。

設備は酸回収塔、リボイラ、凝縮器、及び真空蒸留のためのエジェクタラインからなっており、リボイラで加熱しながら液循環を行ない、温度105℃、圧力-0.8kg/cm²の条件下で運転し、塔底から65%の硫酸及びウランを回収する。一方HFとHClを含むベーパーは、凝縮器で凝縮した後、廃液処理工程に送っている。

2. 昭和58年度ウラナス及び4ふっ化ウラン生産量について(図-4)

図に示す通りであるが、10月から1月にかけては精力的に4ふっ化ウランの生産に当たっており、12月のウラナス6.0^{t-U}、4ふっ化ウラン7.5^{t-U}の生産が最高になっている。U-3工程での生産は、394m³のウラニルを還元し25^{t-U}のウラナスを生産した。平均すると360kg-U/13H(バッチ)となる。しかしこの値は通電時間のみであり液交換等の時間は含まれていない。

U-4 工程では 635 m³ のウラナスを処理し、23^t-U の生産となっている。なお平均生産量は 33.4 t-U/H になる。

3. 昭和 58 年度操業状況及び工事等について（表-1）

U-3 電解還元工程では 70 バッチの運転を行なっている。電解槽の点検整備は別添の通りであるが、8 月の点検整備では、旭化成機によって極板のリフレッシュも行った。又 8 月から 9 月にかけては、1 バッチにおけるウラナスの回収量を多くするために、ドレーン抜き工事を行った。

U-4 ふっ化沈殿ろ過乾燥工程では、ウラナス供給によるふっ化沈殿時間は、703 時間である。工事関係は、6 月から 8 月にかけて無水ふっ酸希釈供給設備、及びふっ化廃液冷却器の設置工事を行った。ふっ化沈殿槽については、8 月から 9 月にかけて、ライニングの張り替え工事を実施したが、10 月の終りにボトムのコーン部に液のにじみが発生した。このコーン部を 11 月に補強して操業を行ったが、2 月には新しい沈殿槽が完成したのでそれと交換した。又 2 月から 3 月にかけては、ふっ化沈殿槽下周辺の作業架台の増設工事、ろ過機フィーダのスクリー交換工事等を行った。

U-9 酸回収工程では 57 年度の予算で酸回収塔リボイラを 1 基発注し、4 月に交換した。その他回収硫酸槽のサブタンクの新設、酸回収塔リボイラ及び凝縮器の点検を行っている。

4. 操業条件等と今後の課題

(1) U-3 電解還元工程（表-2）

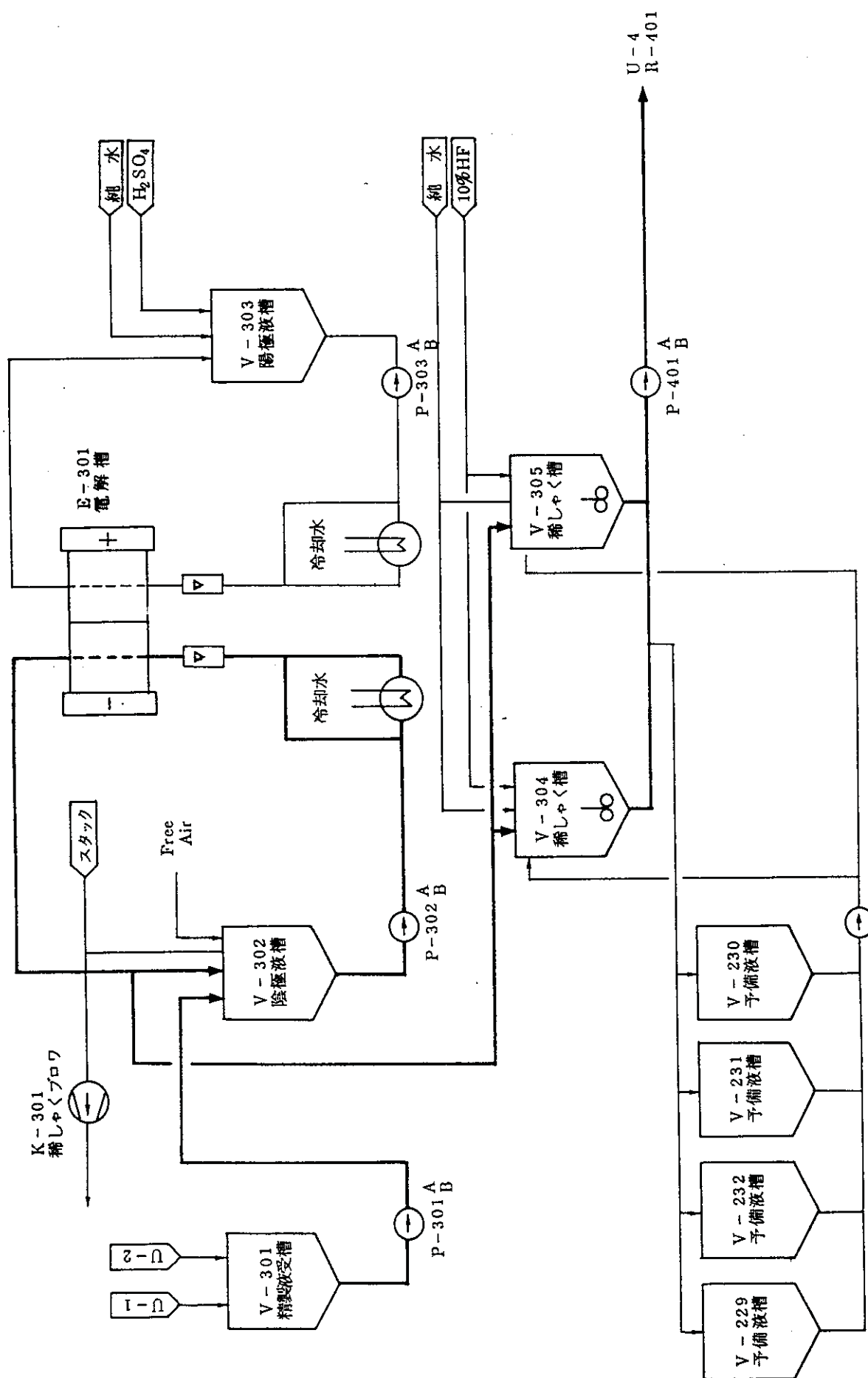
- ① 運転条件
- ② 操業結果
- ③ 改善工事結果
- ④ 今後の課題

などがあり別添に示す。

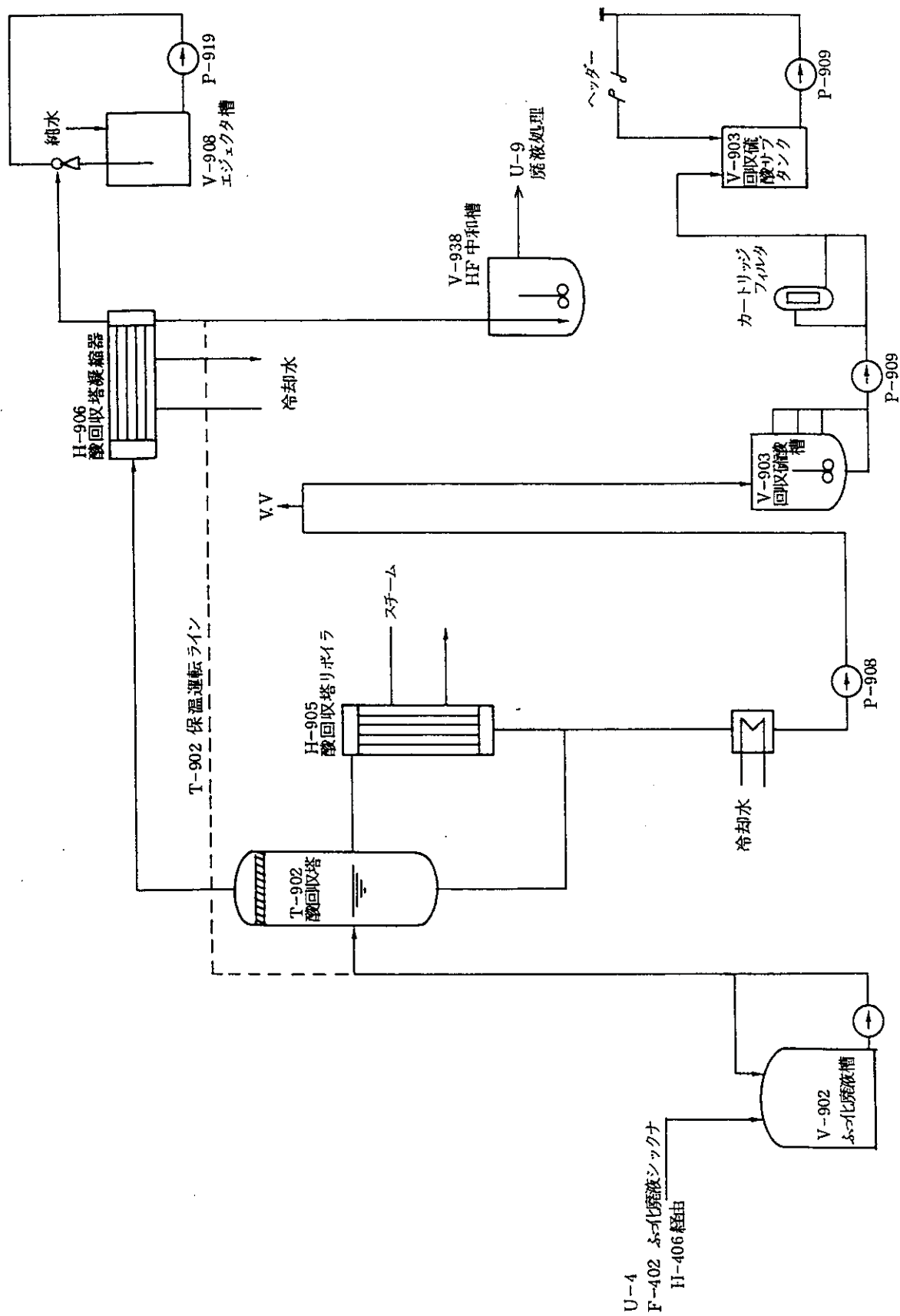
(2) U-4 ふっ化沈殿ろ過乾燥工程（表-3）

- ① 運転条件
- ② 操業結果
- ③ 改善工事結果
- ④ 今後の課題

などがあり別添に示す。



図一1 U-3 電 解 還 元 工 程



図一 3 (U - 9) 酸 回 収 工 程

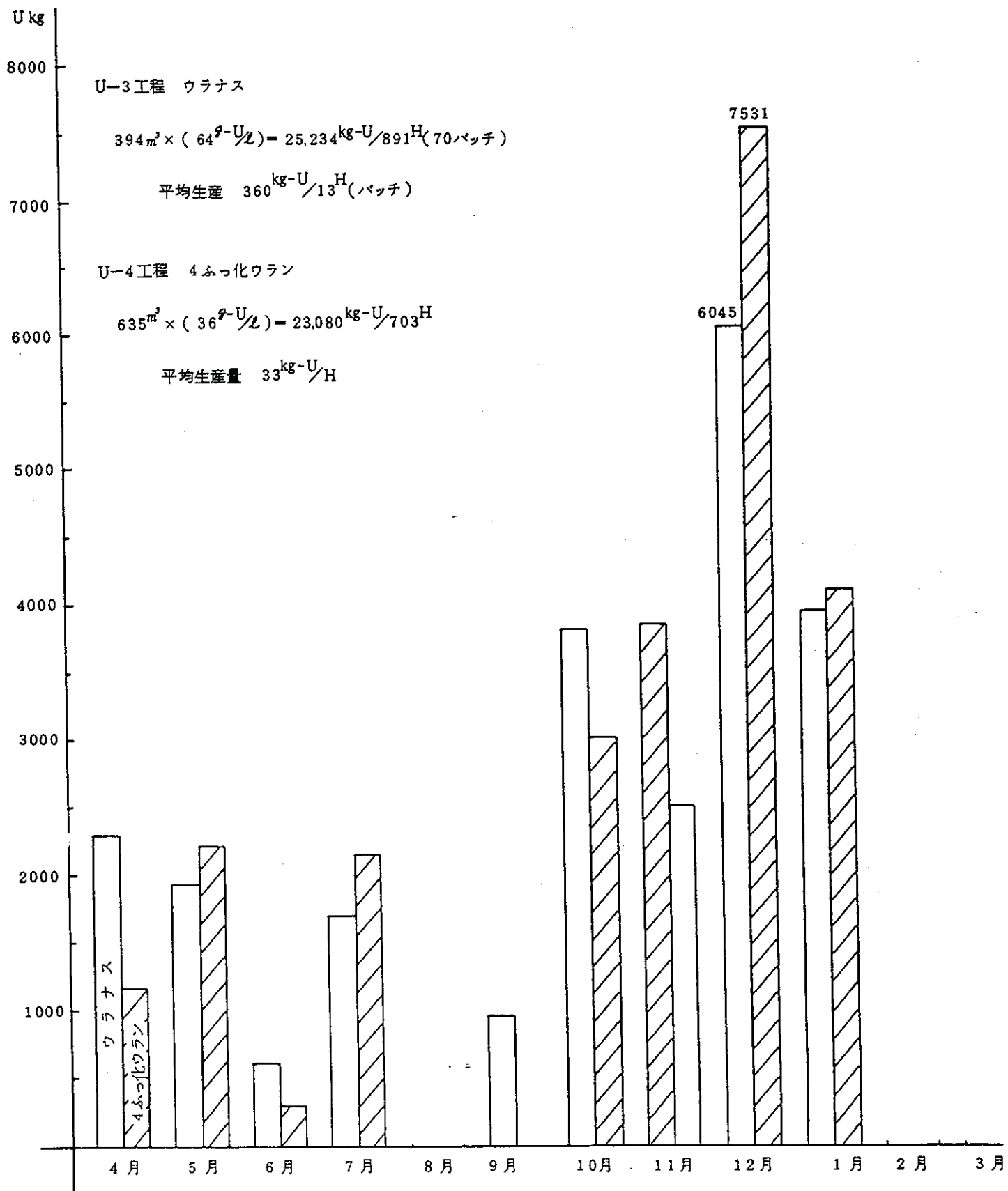


図-4 S 58年度 ウラナス及び4ふっ化ウラン生産量 (U kg)

表-1 S58年度 操業状況及び工事等

	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
U-3 電解還元工程	(6バッチ)	(6バッチ) ※ E-301 内部リーク発生	(2バッチ) 2バッチ運転 E-301 電解槽点検整備	(5バッチ)	(3バッチ)(10バッチ) ウラナスドレーン技工事 E-301 点検整備	(10バッチ)	(10バッチ)	(10バッチ)	(17バッチ) E-301 点検整備 ※ 内部リーク発生	(11バッチ)	V-304.5 10% HF 添加ライン 工事 E-301 点検整備	
U-4 ふっ化硫酸ろ過乾燥工程	(40H)	(59H)	(12H) 無水ふっ酸希しゃく設備(ふっ化廃液冷却器含)工事 R-401 ふっ化硫酸ライン工 事(他3件)	(78H)	(88H)			(114H)	(192H)	(120H)	R-401 交換工事 R-401 作業架台増設 HF希しゃく 設備カーデン	X-452 ろ過機 スクリーン交換
(1-9) 酸回収工程			X-401 含水UF ₄ 乾燥機へ入水 ※					R-401 ふっ化硫酸槽にじみ発生 ※				H-905 酸回収塔のボイラ H-906 酸回収塔の凝縮器 点検整備

表-2 U-3 電解還元工程，操業条件等と今後の課題

1. 運輸条件

- | | |
|------------|---|
| (1) 温 度 | 陽極液 35℃ 陰極液 35℃ |
| (2) 流 速 | 陽極液約 9.3 cm/sec , 陰極液約 8.7 cm/sec |
| (3) 電流密度 | 1~61 バッチ, 11A/dm ² 62~70 バッチ 12A/dm ² |
| (4) 電 圧 | 約 230V |
| (5) 陽極液組成 | H ₂ SO ₄ ・1.0 モル~ 1.4 モル溶液 |
| (6) 陰極液組成 | U, 60g/l~70g/l H ₂ SO ₄ 140g/l ~ 180g/l |
| (YCニジェール産) | Cl, 20g/l ~ 30g/l |
| | (初期還元率, 15%~25%) |

2. 操業結果

- | | |
|----------|-----------|
| (1) 電流効率 | 20% ~ 30% |
| (2) 生産量 | 26kg-u/H |

3. 改善工事結果

- (1) ウラナスドレーン抜き工事
MAX 6.3 m³/バッチ
- (2) V-304-5 希しゃく槽への 10%HF 添加ライン工事, 実証 59 年度

4. 今後の課題

- (1) 生産性の向上（安定操業、電流効率の向上）
- (2) コストダウン（電流効率の向上、交換消耗部品、省力化）

表- 3. U-4 ふっ化沈殿ろ過乾燥工程操業条件等と今後の課題

1. ふっ化条件

- | | |
|------------|--|
| (1) ウラナス供給 | 35~40 g-U/ℓ , 6.7~1.0m ³ /H |
| (2) HF 供給 | 母液中の過剰F 濃度 2.5~3.5 g-F/ℓ |
| (3) ふっ化沈殿槽 | 90~80℃ , 攪拌, 30rpm. |

2. 操業結果

- | | |
|----------------|----------|
| (1) U 回収率 (製品) | 約90% |
| (2) 生産量 | 33kg-U/H |

3. 改善工事結果

- | | |
|--------------------------|---------------------|
| (1) 無水ふっ酸希釈供給設備工事 | 10%HF の安定供給が可能となった。 |
| (2) H-406 ふっ化廃液冷却器 (改善品) | 結果良好 |
| (3) ふっ化沈殿槽ライニング工事 | 短期日で不良 |
| (4) ふっ化沈殿槽補強工事 | 目的達成 |
| (5) ふっ化沈殿室, 2F, 作業架台の増設 | 保安及び作業性が良くなった。 |

4. 今後の課題

- | |
|---------------------|
| (1) U 回収率 (製品), アップ |
| (2) 省力化 |

I. U, 5~8 フローシート説明

1) U, 5~7 脱水, 転換捕集工程 (図-1)

(1) 沈殿工程より生産された含水 UF_4 は, UF_4 貯槽 (V-410) に一時貯槽される。

これより脱水工程の UF_4 供給槽 (V-501, 2) へ粉体輸送ブロワ (K-501) により空気輸送し, 脱水塔 (R-501) へ所定量の UF_4 を供給し, 結晶水と付着水を含んだ UF_4 を脱水し無水の UF_4 にする。この脱水塔は流動床式であり, 下部より流動ガスの N_2 ガスを押し込み, 外壁より電気ヒータの加熱により脱水を行っている。排ガスは上部の焼結フィルタで固気分離され, バックアップフィルタを経て, 廃ガス洗浄塔 (T-711) 等により洗浄し建家排気系へ排出される。

脱水済みの無水 UF_4 はロータリバルブにより定量的に拔出し, 粉体輸送ブロワ (K-601) により N_2 ガスを用いて転換工程の UF_4 供給槽 (V-602, 3) へ輸送される。

脱水方法は一回に所定量の脱水を行う回分式と, 連続的に供給拔出し行いながら脱水を行う連続式とによる操作を行っている。

(2) 固体の無水 UF_4 は F_2 ふっ化炉 (R-601) を用いて F_2 ガスと接触反応させ UF_6 ガスに転換する。 F_2 ふっ化炉は流動式で, 下部より反応ガスの F_2 と流動ガスの N_2 の混合ガスを供給する。 UF_4 は UF_4 供給槽 (V-602, 3) より連続的に供給する。炉は一定温度を保持するため, 外壁より電気ヒータの加熱と, 反応熱の除去を行うため, 外壁を空気除熱している。 UF_4 と F_2 ガスの反応効率を上げるために流動媒体としてアルミナ粉体を用いて UF_4 粉体との混合流動層を作り, UF_4 と F_2 との接触面を増している。

生成した気体 UF_6 は上部の焼結フィルタによって固気分離されバックアップフィルタを経てコールドトラップで固化捕集される。流動媒体として用いているアルミナ粉体は, UF_6 の転換量により適宜交換を行っている。

(3) 生成 UF_6 ガスは, 冷媒によって約 $-15^{\circ}C$ に冷却されている1次コールドトラップ (H-701, 2) と約 $-50^{\circ}C$ に冷却されている2次コールドトラップ (H-703, 4) で固化捕集される。

UF_6 捕集後の排ガスについては, 同伴する未捕集の UF_6 はナフトラップの NaF (T-701~4), 未反応の F_2 はアルミナトラップ (T-705~10) の Al_2O_3 の充填物により, それぞれ吸着除去されるが, 更にガス洗浄塔 (T-711, T-714) 等によって洗浄された後, 建家排気系の排気と共に排出されている。

コールドトラップへ固化捕集されたUF₆は、水蒸気を用いて約80℃に加熱し液体UF₆にする、液状のUF₆は重力移送により30Bシリンダへ充填固化されUF₆製品となる。転換捕集工程は排気ブロウ(K-701)によって負圧状態で運転されていて、F₂ふっ化炉入口圧は-50mmH₂O程度で運転している。

2) U-8ふっ素製造工程(図-2)

(1) この工程はUF₆生成に供するF₂ガスを製造する。F₂電解槽(R-801~4)で無水ふっ酸性ふっ化カリとの混合物に外壁より温水加熱し電解浴を作成する。

これに電流を通して無水ふっ酸(AHF)を断続的に供給しながら電解を行いF₂とH₂を発生させる。F₂ガスは同伴するふっ酸をNaFトラップ(T-801~3)により吸着除去し、バッファタンクを経て、F₂フィルタ(F-801)でNaF微粉等の異物を除去し、転換工程のF₂ふっ化炉へ供給される。

一方発生したH₂ガスは同伴するふっ酸をアルカリ洗浄塔(H-805)等により洗浄し建家排気系へ排出している。

II. 58年度脱水工程運転実績(表-1)

1) 脱水工程の運転実績は表-1の通りであるが、58年度の合計は、無水UF₄生産量30,200kgUF₄、ウラン生産量22,695kgUで、UF₄脱水時間468時間、時間当ウラン生産量49kgU/hr、運転期間49日である。運転方法は回分式30回、連続式6回となっている。

2) 特記事項としては、4月18日にUF₄供給槽UF₄拔出用のX-503ロータリバルブをUF₄漏洩防止等に改良したものに取替えた。

III. 58年度転換捕集工程運転実績(表-2)

1) 転換工程の運転実績は表-2の通りであり、年度合計は、UF₆生産量32,758kgUF₆、ウラン生産量22,123kgUで、UF₆転換時間710時間、時間当ウラン生産量31kgU/hrである。U-6.7運転期間61日間、ナフ、アルミナ交換実績は、NaF 10塔2,015kg、Al₂O₃ 27塔2,279kgとなっている。

2) 特記事項としては、4月20~26日間に分散板目詰対策として、R-601(F₂ふっ化炉)の焼結分散板を多孔板式に改良し取替えた。6月20~25日間にF-602(バックアップフィルタ)の焼結フィルタが目詰し交換を行った。8月2~11日間にR-601焼結フィルタが目詰したため5μより10μフィルタに変更取替えた。9月20日R-601分散板、T-701~T-710のNaF、Al₂O₃トラップの差圧異常監視のため差圧計器設置。9月20日以降新設F₂電解槽の運転を開始し、計4槽にて操業を行っている。

N. U-5～8の運転モード(図-3)

1) U-5 UF₆脱水工程

図-3の通りであり、V-410よりV-501,2への気送2時間、R-501への給鉍1.5時間、脱水1.5時間、V-602,3への気送2時間で、回分式の場合は計7時間要する。連続の場合はR-501への給鉍とV-602,3への気送(R-501より拔出)を連続的に行う。運転終了後の後始末には10時間が必要である。

2) U-6,7 F₂ふっ化UF₆捕集充填工程

図-3の通りであり、コールドトラップの冷却12時間、UF₆転換捕集32時間(1日1t Uの生産量として30Bシリンダ相当量の場合)、UF₆液化充填シリンダ交換UF₆サンプリング等に17時間、炉冷却等の後始末に10時間、計71時間を要する。

3) U-8 ふっ素ガス供給工程(電解槽)

図-3の通りであり、浴溶解浴濃度分析50時間、脱水電解8時間、F₂ガス生成32時間(UF₆転換の相当時間)、浴固化60時間を要する。

V. 質疑応答

1) 資源部岩井業務課長の問い

脱水の時間当りウラン生産量が月別によるバラツキがあるのはなぜか。

答．転換工程の進展状況に相当して脱水量を調整しているためである。

問い．そうであると時間当り生産量の算出はあまり意味を持たないではないか。

答．脱水工程のみを見るとそうであるが、これにより転換工程の運転状況を推察されたい。

以 上

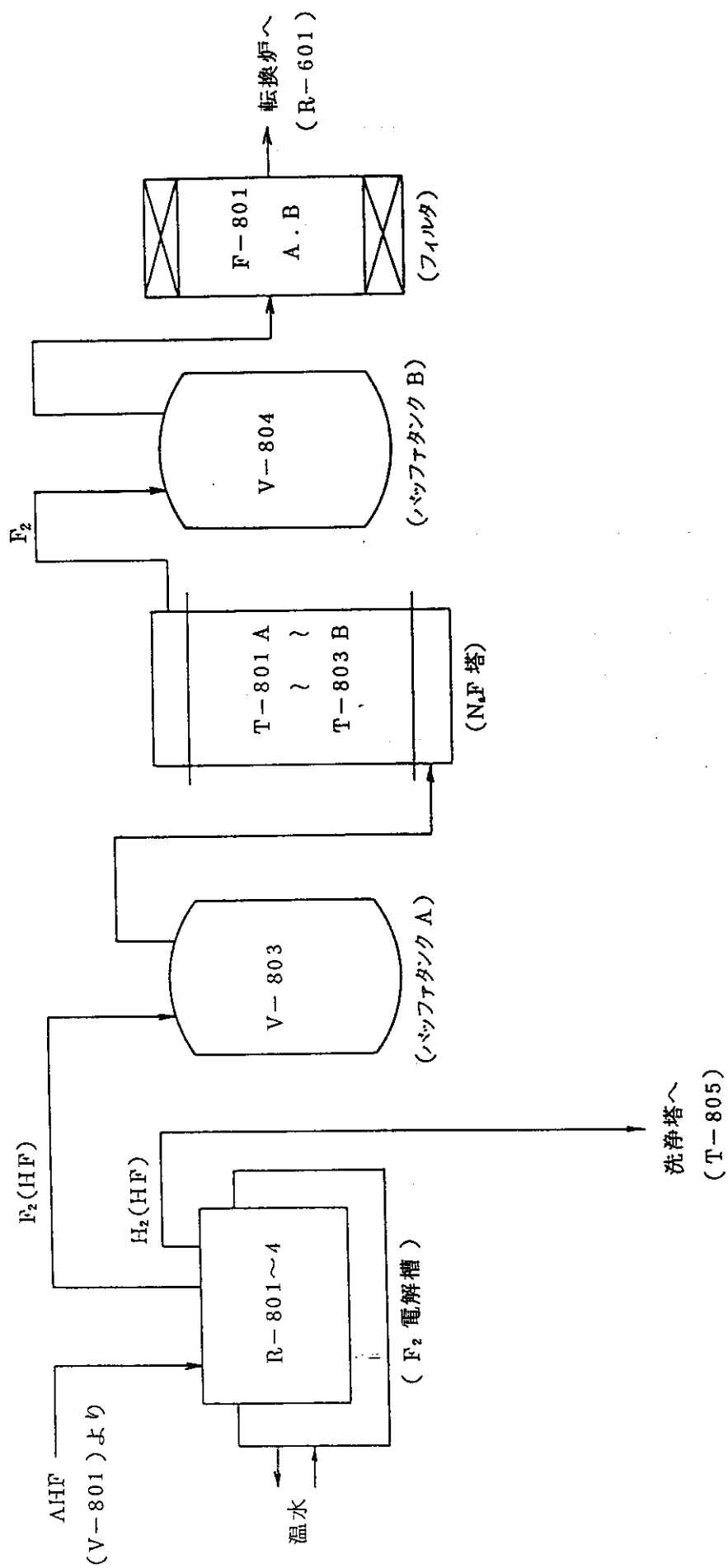


図-2 U-8 ふっ素製造工程

表-1. 58年度脱水工程運転実績

月 別 項 目	58年												59年												合 計
	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	10月	11月	12月	1 月	2 月	3 月	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	10月	11月	12月	1 月	2 月	3 月	
無水UF ₄ 生 産 量	kgUF ₄ 2,152	1,559	1,539	855	0	909	2,497	2,201	0	4,401	14,087	0	kgUF ₄ 30,200												
ウラン 生 産 量	kgU 1,624	1,177	1,157	641	0	682	1,897	1,651	0	3,301	10,565	0	kgU 22,695												
UF ₄ 脱水時間	hr 21	14	14	13	0	12	19	19	0	85	271	0	hr 468												
時間当 ウラン生産量	kgU/hr 77	84	83	49	0	57	100	87	0	39	39	0	kgU/hr 49												
U-5 運 転 期 間	日 8	4	4	2	0	4	3	3	0	5	16	0	日 49												
回分式 運 転 方 法	5回	4	4		0	3	5	5	0	4		0	30回												
連続式	回			1	0				0	1	4	0	6回												
特 記 事 項	4/14	5/10	3 班 3 交 替 制			8/5	9/20	10/4	12/24	1/10	4 班 4 交 替 制			4/28											
	4/18	△X-503ロータリバルブ交換 (UF ₄ 供給槽下部)																							

表-2 58年度 転換，捕集工程運転実績

月別 項目	58年 4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	59年		
										1月	2月	3月
UF ₆ 生産量	kgUF ₆ 2,667	1,329	2,117	824	0	930	1,232	3,555	0	4,376	15,728	0
ウラン 生産量	kgU 1,802	897	1,422	552	0	627	846	2,402	0	2,954	10,621	0
UF ₆ 転換時間	hr 64	46	36	37	0	52	48	44	0	92	289	0
時間当 ウラン生産量	kgU/hr 28	20	40	15	0	12	18	(35) 55	0	32	37	0
U-6~7 運転期間	日間 8	4	4	4	0	4	4	5	0	7	21	0
NaF ナフ・アルミナ 交換実績	2塔 380kg		2				2				4	
Al ₂ O ₃	6塔 523kg					3 243	9 740			6 513	3 260	
合計												
UF ₆	kgUF ₆											kgUF ₆ 32,758
kgU												kgU 22,123
hr												hr 710
kgU/hr												kgU/hr 31
日間												日間 61
10塔												10塔 2,015kg
27塔												27塔 2,279kg

特記事項

4/20~26

△R-601(F₂ふっ化炉)の
分散板を多孔板式に取替
える。

5/28

△無水UF₆気送流量の変更
(1.2→0.7Nm³/min)

8/2~11

△R-601焼結フィルター交換(5μ→10μ)

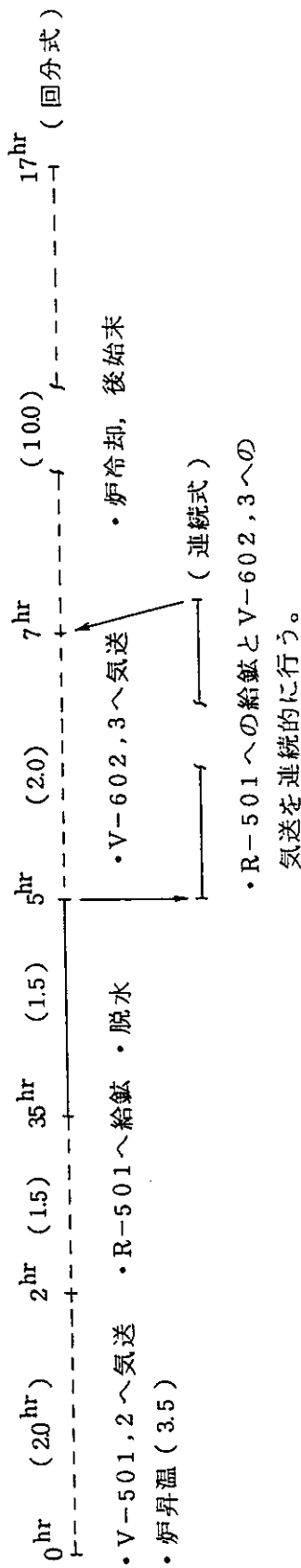
9/20~

△R-601分散板，T-701~710NaF・Al₂O₃トラ
ップの差圧計設置。
△R-804新電解槽運転開始(計4基)

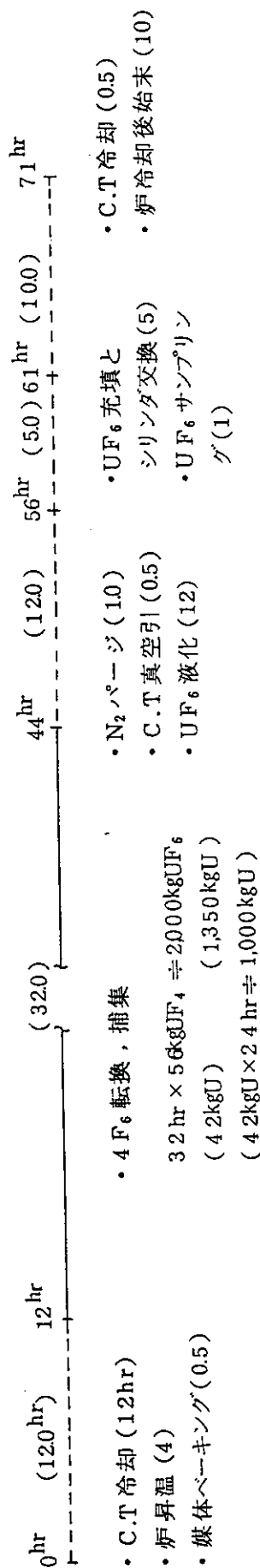
6/20~25

△F-602(バックアップフィル
ター)の焼結フィルター交換

1) U-5 UF₆脱水工程



2) U-6~7 F₂ふっ化, UF₆捕集・充填工程



3) U-8 フッ素ガス供給工程 (電解槽)

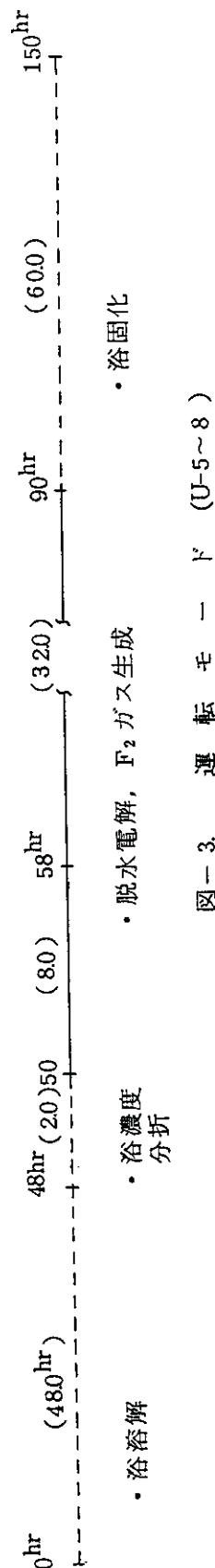


図-3. 運 転 モ ー ド (U-5~8)

1. 製錬転換パイロットプラント廃液処理について

昭和58年度の廃液処理実績は、図-1のとおりである。

図-1に見られるように、4月から7月までは、300～400m³/月となっている。これは、3班3交替の変則交替勤務によるものである。8月は、定期点検のため約100m³であった。9月から1月はパイロットプラント立ち上げ、交替勤務の体制(4班3交替)、運転モード等の変更によって、廃液処理量は、以前の約1.5～2.0倍となった。2月は、一部の湿式工程の運転と乾式工程の運転となったため、処理量は約200m³に留った。3月は、定期点検により処理量は約100m³に留った。

次に、廃液処理工程の簡単なフローを図-2に示す。

受入れ槽として、集液槽、HF中和槽、スクラバー廃水受槽、含酸廃水ドレンサンプタンク、以上4ヶ所である。各槽、タンクの液処理方法は次のとおりである。

(1) 集液槽液処理の場合

U-1, U-2, 溶媒洗浄廃液(24m³/日), U-4, UF₄浚布洗浄廃液(12m³/日), およびその他雑廃水(5m³/日)を集液槽に集約し、ポンプにて、pH調整槽(V-934, 935)へ約10m³送液する。pH調整にて、98%硫酸を添加し、pHを1.8～2.0に下げ、液中のウランを完全に溶解させる。10%Na₂HPO₄をウラン濃度に合せて添加し、1時間反応させ、次に、10%Ca(OH)₂にてH7.0前後に中和する。廃液スラリーは、浚過機(F-904, 905)で交互に浚過し、浚液を分析(U.F. pH)する。分析終了後、浚過し、排水ピット(V-936, 937)に交互にためる。希釈水にて希釈後、排水ピット水をリサイクルし、サンプリングし、分析依頼をおこなう。分析では全α, 全β, pH, Fを測定後、排水基準値以下であることを確認した後、放流水槽へ放流する。

(2) HF中和槽液処理の場合。

U-4, 酸回収工程運転時、酸回収塔凝縮器より(48m³/日)を受入れ、10%Ca(OH)₂にて、1次中和した後、pH調整槽へ送液する。処理方法は集液槽処理と同じである。

(3) スクラバー廃水受槽。

主にU-8からのHFアルカリスクラバー廃液とU-7からの雑廃水等(1m³/日)を受入れ、酸回収工程運転時にHF中和槽に送液し、1次中和としての10%Ca(OH)₂の代りに使用する。他はpH調整槽経由にて処理をする。

(4) 含酸ドレンサンプタンク液処理の場合。

主にT-931, T-932, T-933等のスクラバー廃液及びプラント内各工程からの雑廃水等で、pH調整槽へ送液し、処理する。

2. 製錬転換パイロットプラント放射性固体廃棄物の発生と処理について

昭和58年度における放射性固体廃棄物の発生量は、表-1のとおりである。比率をみると、可燃性：19%，難燃性1：6%，難燃性2：66%，難燃性3：9%となる。

処理は、放射性固体廃棄物焼却場へ運搬し、焼却する。

3. 製錬転換パイロットプラント放射性不燃性廃棄物について。

昭和58年度における放射性不燃性廃棄物の発生量は、表-2のとおりである。表-1と表-2とを見ればわかるように、両者の発生量は比例関係にある。

この発生量は当初の廃棄物発生量予想をはるかに上まわるものである。

4. 今後の問題点と対策。

(1) 廃液の発生量の減少及び放射性不燃性廃棄物の減少。

昭和59年度8月定期点検時に大巾に廃液処理工程を改造し、上記問題点を解決する予定である。

(2) 放射性固体廃棄物の処理。

昭和58年度の実績では、焼却量よりも発生量が上まわっているので、発生量を減少させることに力を入れる考えである。

(3) 排水ピット希釈水の減少。

(1)での対策にも書いたように改造により、解決できる予定である。

以 上

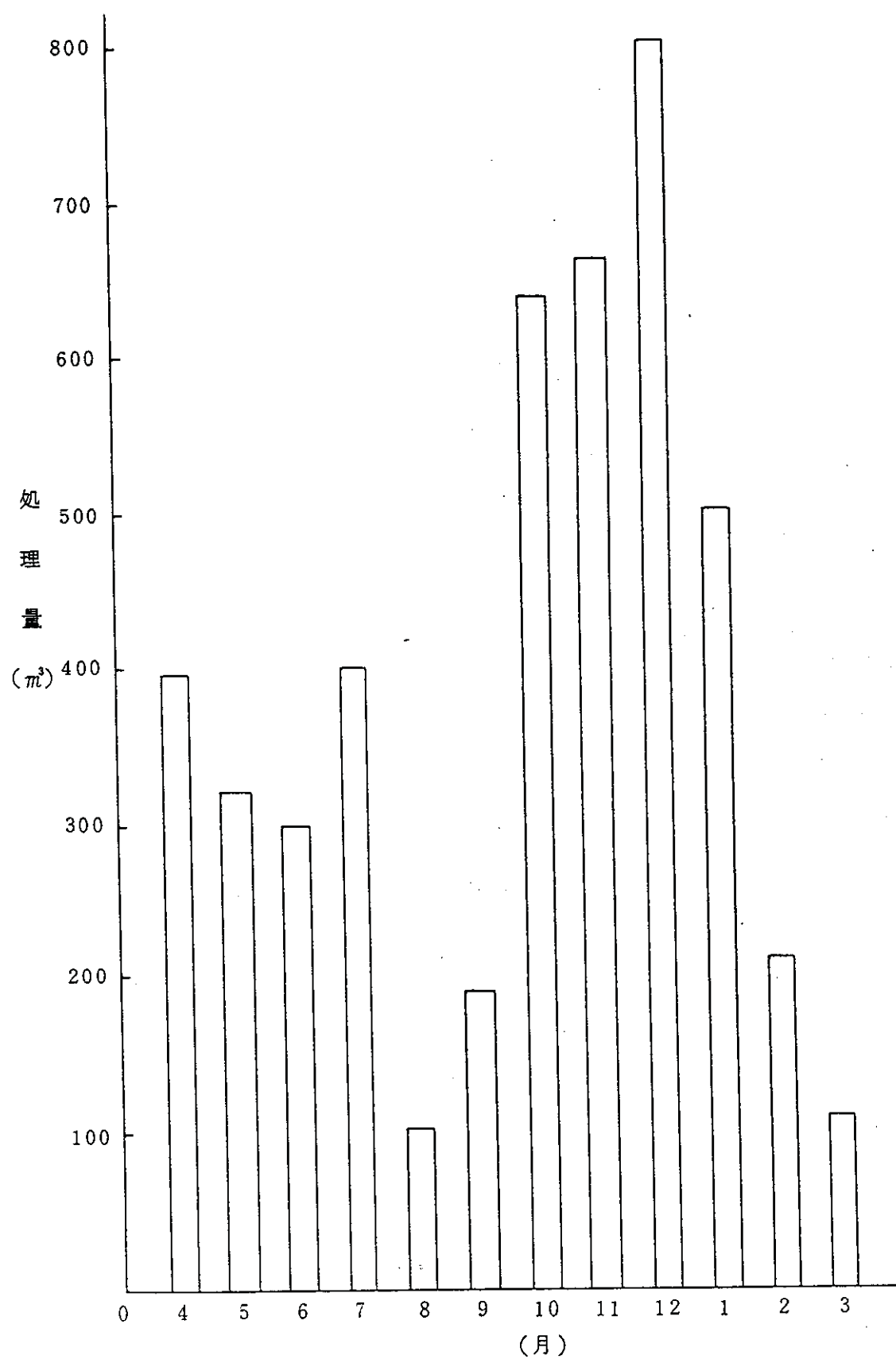


图-1 月別廃液処理量 (S 58. 4 ~ S 59. 3)

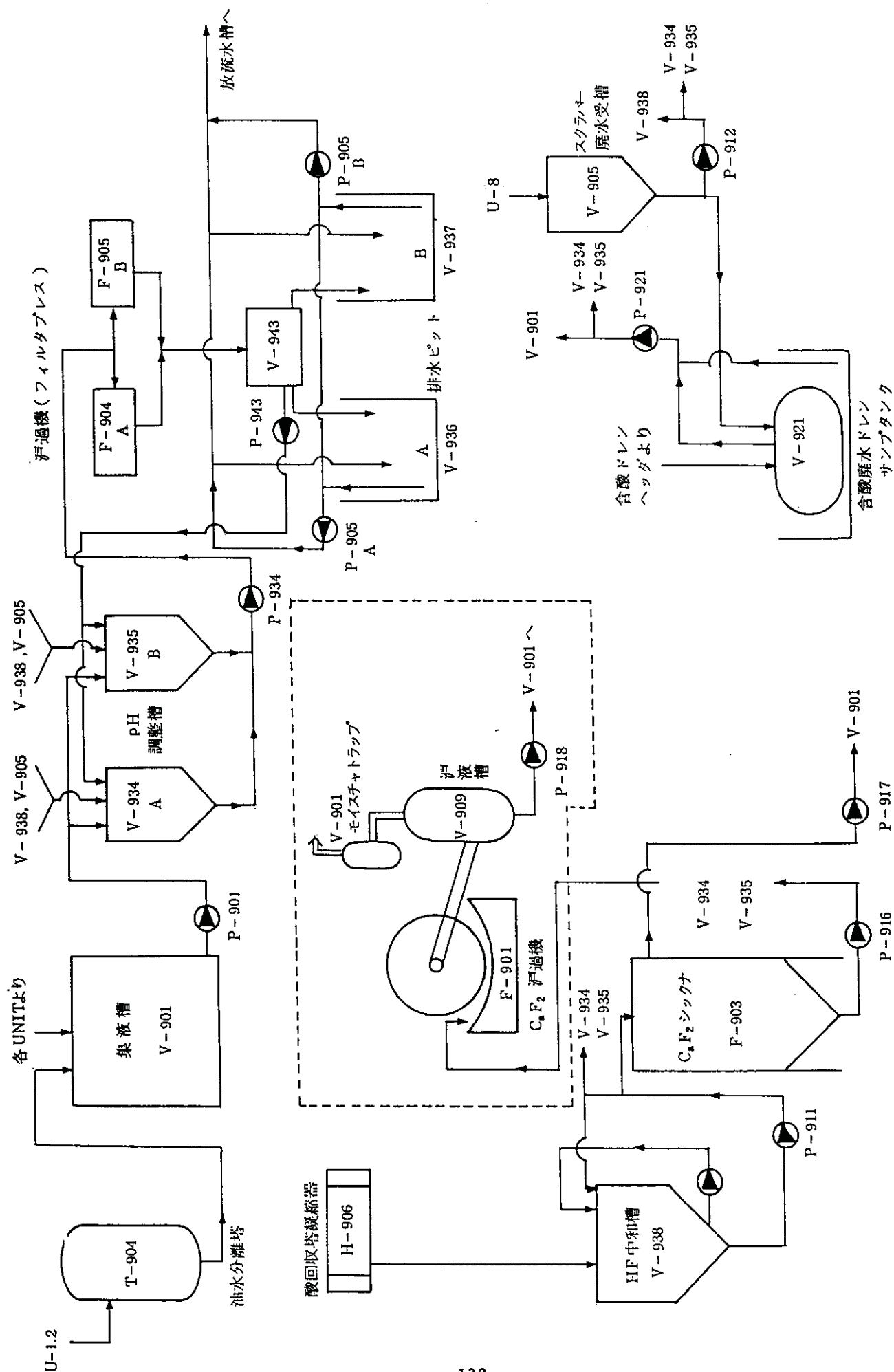


図-2 廃液処理工程

表- 1. 放射性固体廃棄物発生量 (S58.4 ~ S59.3)

分 類	内 容 物	カートンボックス (個 数)	重 量 (kg)
可 燃 性	紙 布	5 5 3	1 0 9 2.4
難 燃 性 1	薄手ゴム手袋 ガムテープ	1 3 5	4 2 7.9
難 燃 性 2	ポリエチレン類 ぬれウエス類	1 8 7 3	6 2 0 0.4
難 燃 性 3	塩 ビ 類	2 7 9	9 6 9.7
合 計		2 8 4 0	8 6 9 0.4

表- 2. 放射性固体廃棄物発生量 (不燃性 3)

S58.4 ~ S59.3

月	処 理 量 (M ³)	ス ラ ッ ジ 量 (W / T)	ド ラ ム 缶 (本 数)
4	3 9 9.2	9.4 5 4	5 9
5	3 2 3.7	7.8 4 5	5 6
6	3 0 2.7	6.0 0 2	3 7
7	4 0 1.7	1 1.9 3 0	7 4
8	1 0 4.0	2.9 9 0	1 9
9	1 8 7.4	5.8 9 8	3 7
1 0	6 3 9.8	1 7.5 4 4	1 0 3
1 1	6 6 5.3	1 6.0 8 0	9 5
1 2	8 0 4.7	2 2.2 2 4	1 3 1
1	5 0 2.6	1 2.0 1 9	7 0
2	2 1 3.9	7.2 9 6	4 1
3	1 1 3.3	5.3 8 7	3 1
合 計	4 6 5 8.3	1 2 4.6 6 9	7 5 3

1. はじめに

製錬転換パイロットプラントは運転開始以来2年が経過した。最初の1年目は設備をスムーズに運転するのに追われていたため、データの整理等は実施できなかったが、この間の運転で改良すべき問題点が摘出された。1年目が経過した時点で、これら問題点を解決するためには大規模な改造も必要で、この改造に係る許認可、工事仕様書作成等の仕事には専任のスタッフが必要であることがわかった。また、当時のプラントは工程ごとのグループで構成されており、プラント全体を見渡して仕事をする組織がなく、全体の物質収支、不純物挙動の解析といった仕事をするところがないという不都合があった。同時にプラント本来の目的であるデータの解析・考察といった仕事もはじめる必要があった。このような理由で58年4月に研究開発グループを発足させた。構成人員は当初4名で発足し、6月末には2名追加されて現在の6名になった。

今回は研究開発グループが58年度に行った実績と59年度の計画を述べる。

2. 58年度実績

研究開発グループの担当する項目は表-1のとおりである。その他の項目には教育、総括、安全作業基準作成などの作業が含まれている。表-2に58年度の主な研究開発項目として、基礎試験と運転データ解析項目を挙げる。このうち下線のあるのは後で詳しく報告する項目である。表-3には委託研究項目を示す。このうち1～3は、58年度で完結したが、4～6は59年度に繰り越している。表-4には、58年度に実施または契約した主な工事を示す。このうち1～4については57年度予算で契約し58年度に完工したものである。5以降は58年度予算で契約し、このうちふっ化沈殿槽の更新は58年度中に完工したもので残りは59年度に繰り越している。表-5は58年度に実施した許認可申請項目を○で表わしている。使用許可は7件、設工認は12件、検査は5件である。以上研究開発グループで担当している業務内容を各項目ごとに述べたが、実際にどのくらいの時間をそれぞれにさいたかを示したのが図-1である。これは作業日誌から各項目ごとに分類し集計したもので、運転データの解析と工事手続関係に多くさかれていることがわかる。

3. 59年度計画

次に59年度の計画について述べる。表-6には59年度に研究開発グループに課せられた主なテーマについて示している。精製関係では操業の安定化は達成されているのでさらに最適化および精製効果についてデータをとる。電解還元では電流効率の向上をメインテーマと

する。ふっ化沈殿は運転の安定化を最大の目標とする。脱水転換捕集充填では運転の安定化とともにコスト低減化をテーマとする。廃棄物処理では改造する設備の安定運転とデータ採取が最大の目的である。このほか、59年度中には運転コストデータの収録・解析と濃縮デモプラントへの対応調査を行う。このテーマ項目に基づいて表-7に委託研究項目を、表-8には工事項目を、表-9はそれに基づく許認可項目を述べる。ここでは新たに、使用許可を受ける項目が減って工事の完了にともなう検査項目が多くなっている。

表-10に示す製錬転換パイロットプラントに関する研究開発の目標のうち、1,2は達成済みであるが残りの項目について研究開発グループを中心に全力をあげて達成していくつもりである。

表－1. 研究開発グループ担当項目

1. 基礎試験，データ解析，報告書作成
2. 運転データ解析，トラブル対策，報告書作成
3. 委託研究仕様書作成，受託者との打ち合わせ，検収
4. 運転計画の立案，資料作成
5. 工事仕様書の作成，承認図検討，検査立合い
6. 許認可申請手続き，立合い検査
7. その他

表－2. 58年度の主な研究開発項目

I 基礎試験

1. 含ふっ素廃液処理試験
2. 溶媒洗浄廃液処理試験
3. 電解還元ミニチュア試験
4. 中国産イエローケーキ溶解試験
5. CaF_2 凝集処理試験
6. UF_4 粉体物性試験

II 運転データ解析

1. ふっ化沈殿工程データ解析
2. 脱水転換工程データ解析
3. 電解還元槽解体記録
4. ふっ化沈殿槽漏洩対策
5. 計量管理システムの検討
6. 溶媒抽出トラブル対策
7. UF_6 不純物の検討

表-3. 58年度委託研究項目

1. パルスカラムによる溶媒抽出試験 I
2. ふっ素吸着剤の開発
3. ウランふっ素吸着除去設備詳細設計
4. 氷晶化によるふっ化廃液中のHFの分離回収試験
5. 製錬転換パイロットプラントの増強合理化設計研究
6. 製錬転換パイロットプラントの新技术適用設計研究

表-4. 58年度の主な工事

1. ふっ素電解槽の増設 (完工)
2. 予備液槽の新設 (完工)
3. ウラン粉体物性測定用フード (完工)
4. 無水ふっ酸希釈槽及びふっ化沈殿廃液冷却器の新設 (完工)
5. ふっ化沈殿槽の更新 (完工)
6. ドラム缶取扱室及びドラム缶取扱装置の新設 (59年5月末完工)
7. 改良型電解還元槽の購入 (59年5月末完工)
8. HFモニタ設置及び改造 (59年5月末完工)
9. TCC型UF₆・F₂分析装置の新設 (59年7月末完工)
10. UF₄中間受槽の新設 (59年8月末完工)
11. ウランふっ素吸着除去設備の新設 (59年9月末完工)

表－ 5. 58年度許認可項目一覧表

項 目	使用許可	設工認	検 査
1. ふっ素電解槽の増設	57年度	○	○
2. 予備液槽の新設	57年度	○	○
3. ウラン粉体物性測定用フード	57年度	○	○
4. 無水ふっ酸希釈槽の新設	57年度	○	○
5. ふっ化沈殿槽の更新	—	○	○
6. ドラム缶取扱室及びドラム缶取扱装置の新設	○	○	59年度
7. 第2冷媒冷凍機の増設	○	○	—
8. TCC型UF ₆ ・F ₂ 分析装置の新設	—	○	59年度
9. シリンダ内圧測定装置の新設	○	○	59年度
10. ふっ化沈殿室作業架台の新設	—	○	—
11. コールドトラップ室作業架台の新設	—	○	—
12. 洗浄用フードの新設	○	○	59年度
13. CaF ₂ ろ過機の増設	○	59年度	59年度
14. ウランふっ素吸着除去設備の新設	○	59年度	59年度
15. プレコート剤溶解槽の新設	○	59年度	59年度
合 計	7	12	5

表－6. 59年度の主な研究開発テーマ

1. 精 製
 - 操業条件の最適化
 - 不純物除去効果の測定
2. 電解還元
 - 電流効率の向上
 - 電解槽部品の寿命調査
3. ふっ化沈殿，酸回収
 - ふっ化沈殿，ろ過，乾燥運転の安定化
 - 晶析条件とUF₄粉体物性測定値との関係の把握
 - 不純物挙動の把握
 - オーバフロー中の結晶対策
4. 脱水転換捕集充填
 - UF₄物性と運転の安定化
 - F₂利用率，コールドトラップ捕集率の向上
 - ケミカルトラップ充填物，液体窒素使用量の低減
5. 廃棄物処理
 - ウランふっ素吸着除去設備の運転最適化とデータ収録
 - 固体廃棄物低減化の検討
6. その他
 - 運転コストデータの収録・解析
 - 濃縮デモプラント対応調査

表－7. 59年度委託研究項目一覧表

- I 59年度予算分
 1. パルスカラムによる溶媒抽出試験Ⅱ
 2. 蒸留法によるふっ化廃液中のHFの分離回収試験
 3. ふっ化沈殿槽改良調査研究
 4. 自動化詳細設計
 5. オール硫酸法に関する調査設計
- II 58年度繰越予算分
 1. 氷晶化によるふっ化廃液中のHFの分離回収試験
 2. 製錬転換パイロットプラントの増強合理化設計研究
 3. 製錬転換パイロットプラントの新技术適用設計研究

表－8. 59年度担当工事項目一覧表

I 59年度予算分

1. プレコート剤溶解槽の新設
2. 電解還元バッチ切り替え時自動化
3. 回収硫酸槽の増設
4. 含水UF₄気流輸送装置の設置
5. UF₄・UF₆サンプリング装置の改造
6. CaF₂ろ過機の増設
7. ウランふっ素吸着除去設備付帯工事

II 58年度繰越予算分

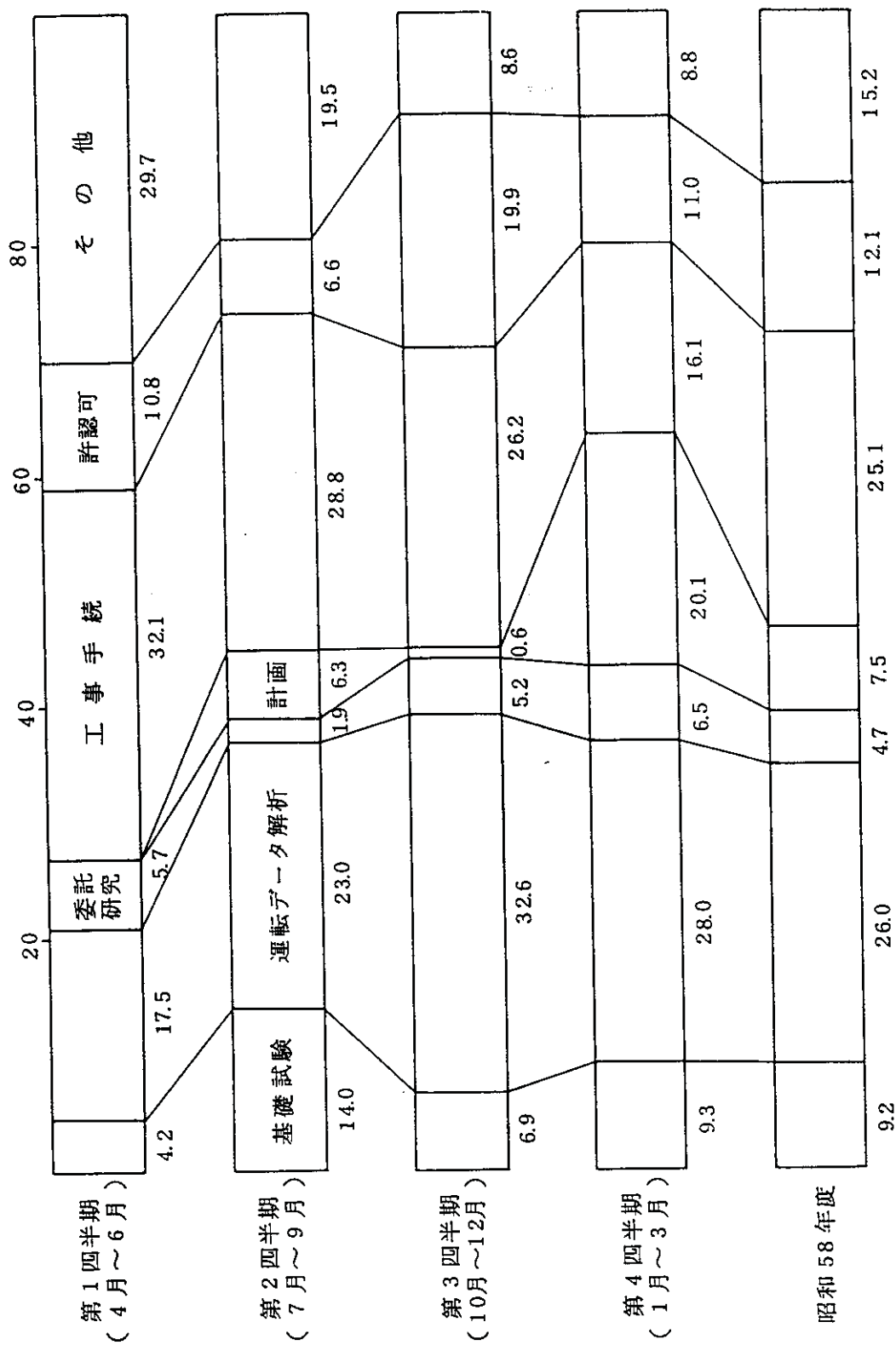
1. ドラム缶取扱室及びドラム缶取扱装置の新設
2. 改良型電解還元槽の購入
3. HFモニタ設置及び改造
4. TCC型UF₆・F₂分析装置の新設
5. UF₄中間受槽の新設
6. ウランふっ素吸着除去設備の新設

表－9. 59年度許認可項目一覧表

項 目	使用許可	設工認	検 査
1. ドラム缶取扱室及びドラム缶取扱装置の新設	58年度	58年度	○
2. TCC型UF ₆ ・F ₂ 分析装置の新設		58年度	○
3. シリンダ内圧測定装置の新設	58年度	58年度	○
4. 洗浄用フードの新設	58年度	58年度	○
5. CaF ₂ ろ過機の増設	58年度	○	○
6. ウランふっ素吸着除去設備の新設	58年度	○	○
7. プレコート剤溶解槽の新設	58年度	○	○
8. 炭酸ソーダ貯槽の改造	—	○	—
9. 回収硫酸槽の増設	○	○	○
10. UF ₄ 中間受槽の新設	57年度	○	○
11. 含水UF ₄ 気流輸送装置の新設	○	○	○
合 計	2	7	10

表－10. 製錬転換パイロットプラントに関する研究開発の目標

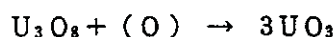
1. 環境を保全した安全な運転（達成済み）
2. 濃縮の仕様に適う品質の六ふっ化ウランの製造（達成済み）
3. 1トンU／日の安定した運転（59年度中達成）
4. 固体廃棄物発生量の低減（59年度中達成）
5. 高いウラン回収率の確保（59年度一部達成，61年度中達成）
6. 省力化（59年度一部達成，61年度中達成）
7. 経済性の追求とコスト低減（61年度中達成）
8. 濃縮デモプラント原料供給に伴う問題点の解決（61年度中達成）
9. 処理量の増大 1トンU／日→2トンU／日（61年度中達成）
10. 商業プラント設計・建設・運転のためのデータ蓄積（61年度中達成）



図－1 研究開発グループ作業内容
(作業日誌より)

現在、イエローケーキ精製工程では、鉱石としてニジェール産イエローケーキ及び中国産 U_3O_8 を使用し、15%硫酸に溶解している。中国産 U_3O_8 の溶解のピーカ試験を昭和57年度に行い、次の結果を得た。

1. 溶解液の加熱攪拌(80~90℃)では、黒色酸化物(U_3O_8)が一部残り溶解が困難である。
2. 過酸化水素適量添加・加熱攪拌(80~90℃)により溶解し、この反応は



の発熱反応で、発熱量は約16Kcalである。この過酸化水素により6価に酸化されたウランが硫酸溶液に溶解するものと考えられる。

この試験は、実装置での運転を考慮しウラン濃度150g/lまで行ったが、溶解可能である。

3. 過酸化水素の添加量は U_3O_8 1当量に対して、1.3~1.5当量である。
4. 過酸化水素の添加量が1.5当量以上では過酸化ウランの黄白色酸化物が生成し、この酸化物の溶解はやや困難なようである。

これらの結果に基づき、実装置で硫酸濃度150g/lの溶液に130~150g/lのウラン溶解を得ている。

昭和59年度の運転では、溶解槽1バッチ当りのウラン溶解量を増大させる必要があり、 U_3O_8 の高濃度溶解の検討を行った。

U_3O_8 の溶解ピーカ試験の項目として、

1. U_3O_8 の硫酸溶液(150g/l)への溶解試験(検討項目として、 H_2O_2 の添加量・方法及び溶解液温度など)
2. 濃度の異なる硫酸溶液への U_3O_8 の最大溶解試験
3. 過酸化水素添加により生成する過酸化ウランの生成条件と溶解試験

などを行った。この試験は、パイロットプラントでの溶解を考慮したものである。

使用した試料を次に示す。

中国産 U_3O_8 (分析値84.5wt%)

硫酸及び過酸化水素 (いずれも試薬特級)

試験方法は、200mlのコニカルピーカに濃度調整済硫酸を100ml供給後、 U_3O_8 及び過酸化水素を適量添加する。溶液はマグネティックスターラで加熱攪拌する。発生するミストは、ト

ラップ等で回収せず時計皿でコニカルビーカをおおうだけとした。

試験結果を示す。

項目 1.の硫酸溶液(150 g/l)への溶解試験(1)では、硫酸 100 mlに過酸化水素 4.6 g (U_3O_8 35.4 g に対して 1.0 当量) 添加攪拌後、 U_3O_8 35.4 g を添加した。発泡を伴い液温は上昇したが黒色殿物が未溶解として残った。60℃で加熱攪拌を行ったが殿物に変化がない為、 H_2O_2 を 0.92 g (0.2 当量) 添加すると殿物量は減少し、更に同量添加したところ黄白色殿物に変化した。この黄白色殿物を溶解させる目的で 80℃で加熱攪拌を継続すると黄色透明溶液へと変化した。

この溶解液の分析値は、360 g-U/l, 152 g- SO_4^{2-} /l であった。

溶解試験(2)では、硫酸 100 mlに U_3O_8 35.4 g を添加したが多量の黒色殿物は 70℃に加熱しても変化がなかった。 H_2O_2 を 2.3 g (0.5 当量) ずつ 2 回添加すると、徐々に殿物が減少した。更に 80℃に加熱した溶液に H_2O_2 を 0.23 g (0.05 当量) ずつ 6 回添加すると、殿物が徐々に減少し、黄白色殿物を生成することなく黄色透明溶液となった。

溶解試験(3)では、硫酸溶液に添加した過酸化水素の活性酸素量が時間経過と共に減少するのではないかと考えられていたので確認を行った。

硫酸 100 mlに H_2O_2 を 4.6 g (1.0 当量) 添加し 80℃で 1 時間攪拌後、室温で 64 時間放置した。この溶液に U_3O_8 35.4 g を加えたところ、発泡を伴い液温が上昇したが黒色殿物が未溶解として残った。80℃に加熱しても殿物に変化なく、 H_2O_2 を 0.23 g (0.05 当量) ずつ 7 回添加すると、徐々に殿物が減少し黄色透明溶液となった。

この試験で使用した過酸化水素量は前の 2 回の試験と殆んど変わらず、この程度の加熱及び室温放置では活性酸素量に変化がなかった。

次に項目 2.の硫酸濃度の異なる場合の U_3O_8 の最大溶解量について試験を行った。

100 g/l の硫酸溶液 100 mlに H_2O_2 3.8 g (1.2 当量) 添加攪拌後、 U_3O_8 を約 15 g ずつ 2 度 (総計 29.4 g) 添加したところ、激しく発泡し液温が上昇したが、黒色殿物が未溶解として残った。80℃で加熱攪拌を行ったが殿物に変化はなく、その後 H_2O_2 0.7 g (0.2 当量) 加えたところ、黄白色殿物が生成したが加熱攪拌継続により殿物は溶解した。この溶液の分析値は 240 g-U/l であった。

この溶液を冷却して U_3O_8 3.5 g を加え加熱攪拌したところ、液温 65~66℃で突沸状態となった為加熱を停止した。この溶液の分析値は 250 g-U/l, 100 g- SO_4^{2-} /l であった。

同様に 150 g/l の硫酸溶液 100ml に U_3O_8 44.9 g を添加し 80 °C に加熱攪拌したが、黒色殿物に変化はなかった。 H_2O_2 を約 1 g ずつ 6 回、合計 5.8 g (1.0 当量) を加えたところ、徐々に殿物が減少した。続けて H_2O_2 を 1.2 g (0.2 当量)、0.6 g (0.1 当量) を加えると、黄色透明溶液となり、液の分析値は 365 g-

この溶液を冷却して U_3O_8 5.3 g を加え加熱攪拌したところ、液温 65 ~ 69 °C で突沸状態となった為加熱を停止した。この溶液の分析値は 381 g-U/l であった。

同様に 200 g/l の硫酸溶液に H_2O_2 及び U_3O_8 を添加し、80 °C に加熱攪拌すると、黄色透明溶液と変化した。溶液の分析値は 480 g-U/l であった。

この溶液を冷却して U_3O_8 を加え加熱攪拌したところ、同様に 65 °C で突沸状態となった為加熱を停止した。この溶液の分析値は 496 g-U/l であった。

次に項目 3. の過酸化ウランの殿物を生成させ、その溶解試験を行った。過酸化ウランには $UO_x \cdot nH_2O$ (x ; 4, 3.5 : n ; 4.5 ~ 0.5) などが存在することが知られている。

最初の試験は、前の試験で得られたウラン飽和濃度以下と考えられる溶液に、多量の H_2O_2 を加え過酸化ウランを生成させたが、この黄白色殿物は 80 °C で約 1 時間の加熱攪拌で、溶解した。

次に、ウラン飽和濃度以上と考えられる量の U_3O_8 と H_2O_2 を硫酸溶液 (150 g/l に添加したところ、黄白色殿物を生成した。この殿物は 80 °C で加熱し攪拌したが溶解できなかった。この上澄液の分析値は 376 g-U/l であった。

続いて、この黄白色殿物溶液 50 ml と硫酸溶液 (150 g/l) 50 ml を混合し加熱攪拌を行ったところ、殿物は溶解した。この溶液のウラン分析値は 214 g-U/l となった。

以上の試験により、次の結果が得られた。

1. U_3O_8 は硫酸溶液 (150 g/l) に過酸化水素を添加することにより、容易に 300 g-U/l まで溶解する。

過酸化水素の添加方法は、 U_3O_8 の溶解に関係なく、添加量も U_3O_8 1 当量に対して 1.3 ~ 1.4 当量、溶液温度も約 80 °C で、昭和 57 年度試験と同様な結果を示した。

2. U_3O_8 の各硫酸溶液への溶解 U 濃度は、

約 100 g SO_4^{2-} / l では 250 g-U/l

約 150 g SO_4^{2-} / l では 381 g-U/l

約 $200 \text{ g SO}_4^{2-}/\text{l}$ では 496 g-U/l

であり、図-1に示すように SO_4^{2-} 濃度と溶解したU濃度との間には、直線性を示した。

3. 生成した過酸化ウランの溶解は、上記溶解ウラン濃度以下の場合、約 80°C 加熱攪拌で溶解するが、上記ウラン濃度以上では未溶解となる。
4. 溶解できない過酸化ウランの溶解には、硫酸添加により2.に示す SO_4^{2-} 濃度でのウラン溶解濃度以下にウラン濃度を低下させ、加熱攪拌する事により溶解する。

質疑応答

本社永崎氏 黒色駿物、黄白色駿物の蛍光X線分析は行ったのか。

答 行っていないが、黒色駿物は UO_2 と思われる。また黄白色駿物については、過乾燥した試料があるのでX線分析を行いたい。

本社永崎氏 硫酸濃度とウラン濃度がリニアだったが、硫酸根とウラン関係はどのようになっているのか。

答 時間が足りなくて説明不足であったが図-2に示すように、 UO_2SO_4 の状態で存在している直線と同一である。

広野部代 フリーの硫酸根分析やpH値などは、

答 フリーの硫酸根はないと思うが、硫酸根の分析方法に問題がある為、分析は行っていない、またpHも測定しなかった。

本社永崎氏 電解還元はどうなるのか。

答 実装置では溶解後、必要量の SO_4^{2-} を98%硫酸で添加する配管が備わっている。

本社永崎氏 フリーの硫酸根がなくては、溶媒抽出できないのではないのか。

答 同様に98%硫酸添加を行えるし、また抽出溶媒を予め4M硫酸で硫酸タイプにする装置が備わっている。

この試験結果に基き実装置で U_3O_8 の溶解を行い、 $200 \text{ g SO}_4^{2-}/\text{l}$ 、 $250\sim 270 \text{ g-U/l}$ の溶解液を得ている。過酸化水素の添加量はビーカ試験より多く1.8~2.0当量程度必要であった。しかし溶解液の加熱は、槽の保温が十分で反応熱だけで 80°C 程度まで上昇する為、行う必要がなかった。

1. 概 要

電解還元工程は、昭和47年から49年にかけて旭化成工業㈱により開発され、旧製錬所において運転し、さらに製錬・転換パイロットプラントに導入された。

還元槽の解体は、58年度、計4回行われた。

2. Unit-3 概要

Unit-3は、陰陽極液槽の液を電解槽を通して循環し、陰極液ウラニルをウラナスに還元する工程である。

3. 電 解 槽

電解槽は、3パックから成り、また1パックは20セルから成る。セルは、陰陽極室からなり、液は下部から上部へと通過する。セルの構成は、複極板、イオン交換膜、スペーサ、Oリング、電解枠から成る。複極板はTi母材の片面（陽極側）にPtメッキしてある。

4. エレメント

陽イオン交換膜：スチレン—ジビニルベンゼン共重合体に強酸性基を導入したもので、陽イオンだけを選択的に通過させる。

複極板：チタン母材に白金メッキ（片面、陽極面）を被覆したものである。

スペーサ：膜の保護と乱流効果を促進させるためにあり、材質としては、PE、PVC製がある。形状は、短冊を引張ったような網目状である。

Oリング：液シールの目的で、陽極側はバイトン、陰極側はネオプレンを使用している。

5. 電解内容

陽極室で水の電気分解を行い、 O_2 ガスと H^+ が発生し、陽イオン交換膜を H^+ のみが陰極室へ移動し、ウラニルを還元してウラナスと水が生じる。電流は、溶液中ではイオンが、電極内では電子が電荷を移動することで流れる。

6. 解体経緯

58年6月、陽極液へのウランリーク量が増大したため、3パックを解体した。部品の都合で2パックだけを組立て、2パック運転を行った。

58年8月、運転してきた2パックを解体、3パックを組立て運転を行った。この際、スペーサ材質を一部試験的に変更し、また極板の活性化処理を行った。

59年1月、再び陽極液へのウランリーク量が増大したため、リークの生じている、2パックを解体、整備した。

59年3月、計画的に運転を止め、残り1パックを点検、スペーサ材質を変更した。

7. 解体・組立て

3パック中の1パックごとに解体・組立てする。

計4回の解体・組立てを通じて、Oリング・ターンバックル・エレメントの取扱い等に関するノウハウを蓄積した。

解体・組立ての手順は、通電停止→通液停止→排液→パック拔出し→パック解体→エレメント洗浄→パック組立て→パック組込み→リークテスト→通液開始→通電開始、の順である。

8. スペーサの劣化

陽極液のウランリークの原因は、スペーサの劣化によると考えられた。

58年6月の最近の解体時、PE製(2mm)のスペーサは、陰陽極とも縮み、陽極はさらにゼイ化してもろくなっていた。

4回の解体・組立て結果をまとめると、同一材質でも、劣化したり、劣化しなかったりしている。すなわち、

PE製	1mm厚(旧製錬で使用)	OK
	2mm厚	短期間で劣化
PVC製	スペーサ材質検討資料	劣化
	プラントでの使用	OK

という状況であった。

この原因として、結晶度の差、増量剤や安定剤といった添加物の種類や量の違いが推定され、また縮みの原因としては、スペーサ内に残っていた残留応力や液入替え時の温度変化(35→20℃)が推定される。

対策として、スペーサ材質を3パックともPE製からPVC製に交換した。さらにスペーサの購入に当たっては、同一材質のものであっても、添加量や熱処理などについてチェックが必要である。

9. 陽イオン交換膜の劣化

状況は、膜の接液部周囲に亀裂が入っている。

原因としては、スペーサの縮み(50~70mm)により、スペーサで膜を支えて(はさんで)いない部分が生じ、そこがセル内圧力振動で疲労し亀裂が入ったと考えられる。

対策として、スペーサ材質をPE製から縮みの少ないPVC製に交換し、さらに電解槽の膜支持部に丸みをつけた。

10. 複 極 板

複極板については、Ptメッキ剥離とその2つの問題がある。

・ Ptメッキの剥離

状況は、点状あるいは板状に剥離し、59年3月解体時、60枚中29枚に剥離が見られた。

原因としては、Ptメッキ面は完全にメッキされておらず、ピンホールを有している。したがってそれらのピンホールからTi特有のすき間腐食が進行し、Ptメッキが浮き上がり、剥離すると考えられる。

対策としては、メッキ後、乾燥酸化させピンホール部を先ず酸化させ TiO_2 とする「封孔処理」が考えられる。

・ そ り

状況は、59年3月で60枚中3枚にそりが生じており、最大のそりは陰極面を凹に11mmであった。

原因としては、チタン金属内に水素吸収あるいはチタンの水素化物が生成したためと考えられる。

質 疑 応 答

Q スペーサ縮みの原因として、 Cl_2 、 O_2 ガスや温度変化が上げられていたが、仮説の検証はするのか？

A する。

Q 旧製錬所で運転していながら、色々トラブルがあるのは、どこに大きな違いがあるのか、実験の不足か？

また、トラブルの原因は、混酸系であることに起因するのか？

A 大きな相違は、セル数が7セルから60セルに増えたことだけで、形状等は変化していない。旭化成ではスペーサのロングランテストまでは検討していない。今回使用してみて問題点がクローズアップした。違うのはスペーサ厚さのみである。

厚さを変えての検証はできる。

膜の劣化はスペーサの劣化に起因しており、膜に固有の寿命とは異なる。

旧製錬でも混酸タイプについては試験している。

Q スペーサは、製作上引張って作るのなら、厚みによって残留応力が異なるのではないか？

Q 電流効率の上がらない原因は何か？

A 電流効率を上げるためには、

① ウラニル中のウラン濃度を上げる。

運転の設定上限値は、混酸タイプで 70 g/l，硫酸タイプで 90 g/l で，硫酸タイプで 95 g/l 程度が限度と考えられ，還元途中で希釈するなどの方法を採用しないと，かなり限度に近い所で運転している。

② 初期還元率を下げる。

バッチ切換え時に系内にウラナスが残留し，初期還元率が 15～20 % がある。このため還元初期の電流効率のよい部分を捨てることになる。59 年夏の工事で，残留液量を下げることの工事を行う。

③ 電流値を限界電流密度に従って下げる。

現在の定電流電解では，還元後半，限界電流密度を超えた所で運転していると推定される。そこで，限界電流密度を測定し，超えている場所は，その値に従って電流値を下げる。ただし，この方法では電流効率は上がっても，還元時間が長くなる。すなわち処理スピードが落ちる可能性がある。（59 年度委託研究テーマ）

④ 陰極面での Pt コンタミ

陽極で溶出する Pt は，膜を通して陰極へ移動し，陰極面で析出し水素過電圧を下げるということが知られている。Pt は電流効率を下げるシビアーな元素であり，またその効果は不可逆である。解決策として

① 陽極液を Pt 濃度で管理・交換する。

② 陽極液中の Pt を活性炭で回収する方法（旭化成特許）。

がある。①は発生点で高価な Pt を回収できる点と，硫酸のリサイクルが不要な点で有利である。

⑤ 活性化効果の保持

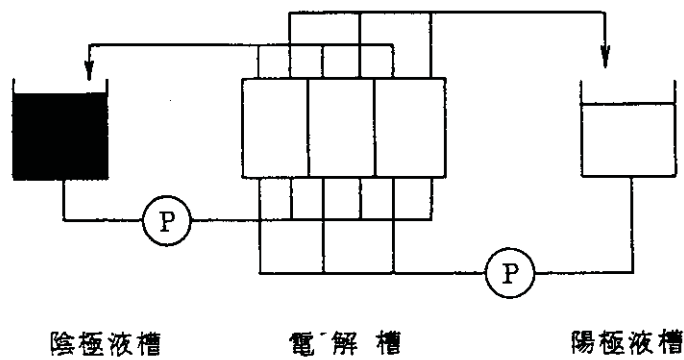
活性化処理の効果があることが Ti 電極の選定理由の 1 つとなっているが，本当に長期に渡って保持されるのか，また保持されなくなる原因は何かチェックが必要である。

テーマ 「電解還元槽の解体結果」

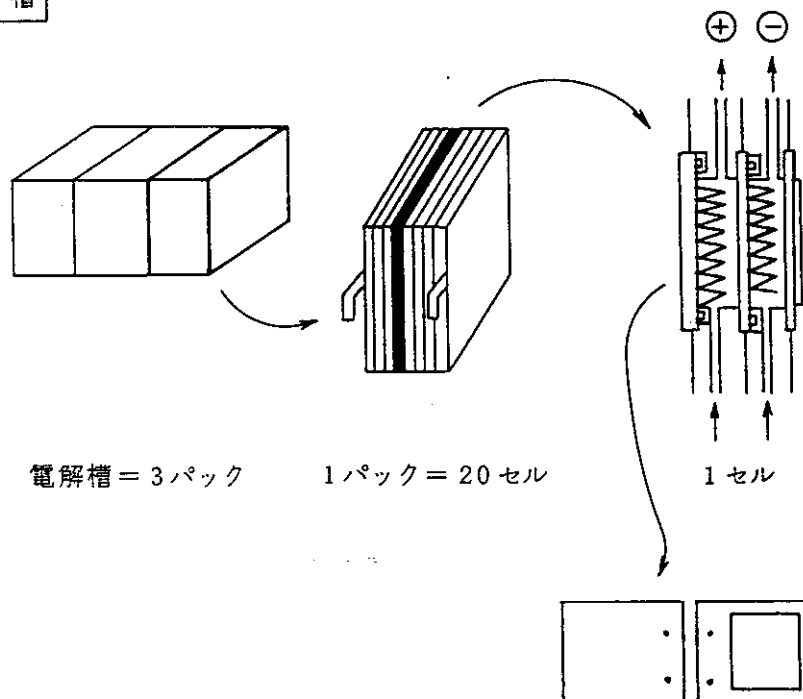
59.5.7 15:20 ~ 15:35

概 要

Unit-3 概 要



電 解 槽



エレメント

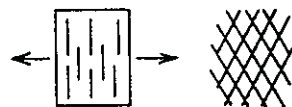
陽イオン交換膜：スチレンージビニルベンゼン共重合体に強酸性基を導入したもの

選択性

複極板：チタンに白金メッキ（片面）を被覆したもの

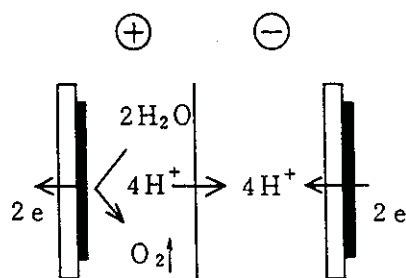
スペーサー：膜の保護，乱流効果

PE, PVC製

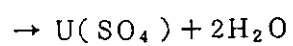
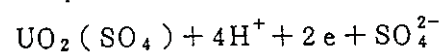


O リン グ：液シール ⊕ バイトン，⊖ ネオプレン

電解内容

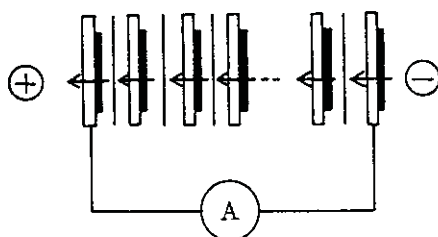


Simple



陽イオン交換膜

複極式 電子の流れとイオンの移動



運 転 経 緯

58. 6 陽極液へのUリーク量増大
 3パック解体
 2パック組込み, 運転
58. 8 2パック解体, 3パック組込み, 運転
 スペーサー材質一部変更
 極板活性化処理
59. 1 2パック解体, 整備
59. 3 1パック解体, 点検, スペーサー材質変更

解体・組立手順

パックごとに

ノウハウ 組立て Oリング/ターンバックル/エレメントの取扱い
 (ダメージ)

通電 stop → 通液 stop → 排液 → パック拔出し → パック解体
 → 洗浄(極板, 膜, スペーサー, セル枠) → パック組立て → パック組込み
 → リークテスト → 通液 start → 通電 start

スペーサーの劣化

			パ ッ ク No.			
			No. 1	No. 2	No. 3	
58. 6	解体結果 組 立		PE(2) 10セル PE(2) 継	⊕⊖ 縮み, ⊕ゼイ化 5セル PE(1) 新 ↓	—	
58. 8	解 体 組 立		劣 化 15セル PE(2) 新 ↓	OK 5セル PE(1) 継 ↓	劣 化 —	
59. 1	解 体 組 立		劣 化 —	OK —	—	
			PVC 新	PVC 継		
59. 3	解 体 組 立		— —	— —	劣 化 PVC 新	

()内はスペーサー厚さmm

状況まとめ

PE製	1 膜 (旧製錬で使用)	OK
	2 膜	劣化 (58/6 ~ 8 の短期間で)
PVC製	スペーサーの材質選択資料	劣化
	プラント	OK

原因

- ・ 結晶度 結晶の並び具合 / 整然, 結晶度

Ex. PE 65 (軟) ~ 95 (硬) %

- ・ 添加物 (可塑剤)

- ・ 顔料
- ・ 増量剤
- ・ 安定剤

PVC (100 種
Ex 塩基性ステアリン酸鉛
使用理由 成型時加熱して Cl_2 gas を出して赤 → 灰 →
黒と変色しながらばらばらになるのを防ぐ

- ・ 残留応力 (回復 - 縮み)

- ・ Cl_2 , O_2 ガス, 温度変化 ($20 \leftrightarrow 35^\circ\text{C}$)

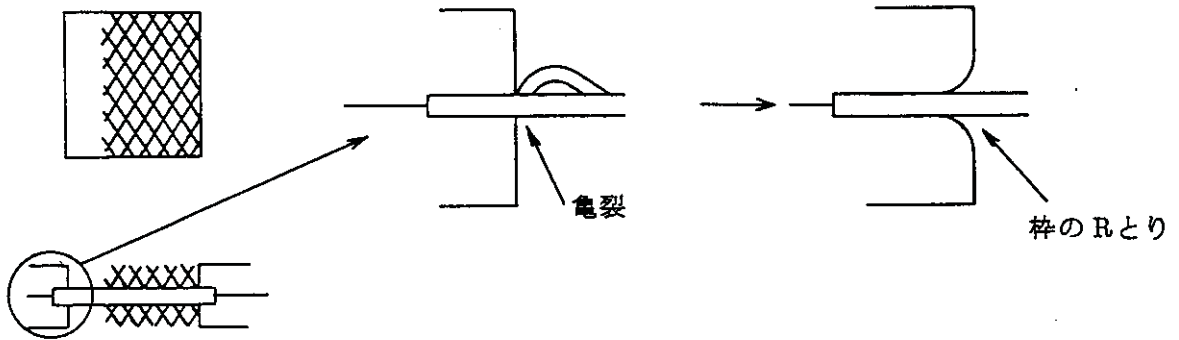
対策

- ・ PVC 製に交換 No.2 58/9, No.1 59/1, No.3 59/3
- ・ 現在の電解槽を用いる限り, スペーサーの劣化が膜の物理的劣化に結びつくので, 同一材質でも製造法・硬度・添加物・熱処理の有無・方法をチェックする必要がある。

陽イオン交換膜の劣化

原因

- ・ スペーサーの縮み（50～70 μm ）により，膜に支えのない所が生じ圧力振動により亀裂。



対策

- ・ スペーサー材質の変更
- ・ セル枠の膜支持部にRをつけた。58/8

複極板

1. Ptメッキのはく離

状況

- ・ 点状，はく離，脱落
- ・ 59/3 60枚中29枚

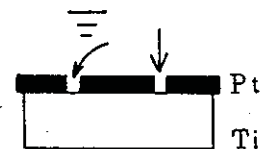
原因

- ・ Ptメッキにピンホール
- ・ Ti特有のすき間腐食
- ・ Pt浮き上がってしまいアノードとしての使用に耐えなくなる。

（推定寿命より早く寿命となる）

対策（未実施）

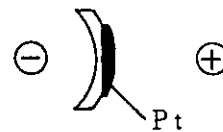
- ・ 封孔処理 TiO_2 乾燥酸化



2. そ り

状 況

- ・⊖側を にそる 最大 11 枚
- ・59/3 60 枚中 3 枚



原 因

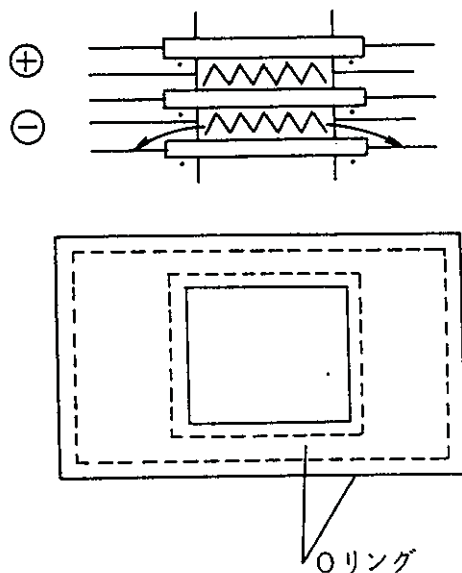
- ・チタン金属内に水素吸収あるいはチタン-水素化物の生成によると考えられる。

①②の他、複極板の寿命を決める要素として Pt, Ti の溶出速度があり別にテスト中。

〇 リ ン グ

⊕側バイトン、⊖側ネオプレン製の2種を使用・解体・組立時につぶれ代が少ないという判断で全部交換放置しており、その間に多少回復し、回復したものを再利用テスト中。 再利用の方向へ。

枠間へのもれ



1. まえがき

昭和59年10月25日、ふっ化沈殿槽の円錐部より内溶液がにじみ出た。このため新しいふっ化沈殿槽を製作して既設のふっ化沈殿槽と交換したのでその内容を報告する。

2. ふっ化沈殿槽の経緯

昭和56年5月から昭和59年4月までの経緯を表-1に示す。

3. ふっ化沈殿槽の漏洩

昭和58年8月定検時のFRP加工業者の所見および58年10月の漏洩時の現象から図-1に示すような断面図が作成される。

4. 新・旧ふっ化沈殿槽の形状の変更点

基本的な変更はしていない。ノズルの取り付け位置、口径等を変更した程度である。変更した部分を図-2に示す。

5. 新・旧ふっ化沈殿槽の積層の比較

旧ふっ化沈殿槽の内側にライニングされているフラン樹脂について調査した結果下記のことがあった。

- (1) 耐有機溶剤用に開発されたものでありかならずしも、無機酸類に有効なものではない。
- (2) 硫酸・塩酸には耐食性があるが、ふっ酸には弱い。
- (3) 15%のふっ酸に対しては、室温で耐食性を示さない。
- (4) 鉄との接着性は良いが、FRPとの接着性は極めて悪い。
- (5) 固化する時多量の水を発生するため、積層中に水路があるのではないかと推定される。
- (6) (1)~(6)の性質があるにもかかわらず、日立化成のカタログには、ふっ化沈殿槽の写真が記載されている。

(1)~(5)の理由により、新ふっ化沈殿槽の材質は、図-3に示すように、強度層にガラス繊維とビニルエステル系樹脂(昭和化学R-806)を用い、耐食層には、有機繊維および強度層に用いたと同様のビニルエステル系樹脂を用いた。さらにその内面にポリエステルマットとカーボンマットを用いたフラン樹脂層を設けた。図-4に旧ふっ化沈殿槽の積層図を示す。

6. 旧ふっ化沈殿槽の材質の観察

旧ふっ化沈殿槽の外面には、白くて直径5~10cm程度の丸い斑点が見られる。その場所を切断すると、溶液が積層の間から流出した。これは明らかに層剥離が起り内面にはピンホール又は、亀裂が発生して内溶液が流入したものと考えられる。

フラン樹脂とFRPとの接着は、非常によく接着している部分もあるが、剥離している部分もあった。

断面を顕微鏡で観察すると、フラン樹脂層、FRP層とも多くの気泡があった。58年8月の定検時にライニングされたフラン樹脂は接着性が悪いようであった。その原因はカーボクロスを用いているためと推定される。手でフラン樹脂を剥がすと、カーボクロスの部分を簡単に剥がすことができた。

次にノズルの内面を肉眼で見ると表面が荒れており、内容液により侵されているようであった。

表-1 ふっ化沈殿槽の経緯

年月日	内 容	備 考
56. 5.	設 計 , 製 作	富 士 化 工 株
57. 3. 16	化 学 試 験 開 始	
57. 4. 6	操 業 開 始	
58. 2. 1	直胴部にフラン樹脂の剥離発生、亀裂も発生。	フラン樹脂により表面を修理。
58. 2. 28	ふっ酸供給用ノズルと槽の接合部より微量の液洩れ発見。	ビニルエステルで修理。
58. 8.	直胴部にフラン樹脂の剥離が発生。クラックも発生し、UF ₄ が侵入していた。円錐部の80%以上が浮上して、溶液が侵入していた。(779Hr)	浮上部を切除し、溶液を抜きビニルエステルで修理。 内面全体をフラン樹脂でライニング。
58.10.25	ウラナス供給用ノズル上部30cmの位置より液洩れ。内部点検の結果ピンホール発見。(867Hr)	内面のピンホール部をフラン樹脂で修理。円錐部外側ビニルエステルで補強。
58.11.14	ふっ化沈殿再開	
59. 1. 21	ふっ化沈殿停止(修理後428Hr)	
59. 1. 23	ふっ化沈殿槽交換工事開始	積水工事株
59. 2. 29	ふっ化沈殿槽交換工事完了	
59. 3. 7	局立会検査	59. 3. 21 合格
59. 4. 2	ふっ化沈殿再開	(現在25Hr)

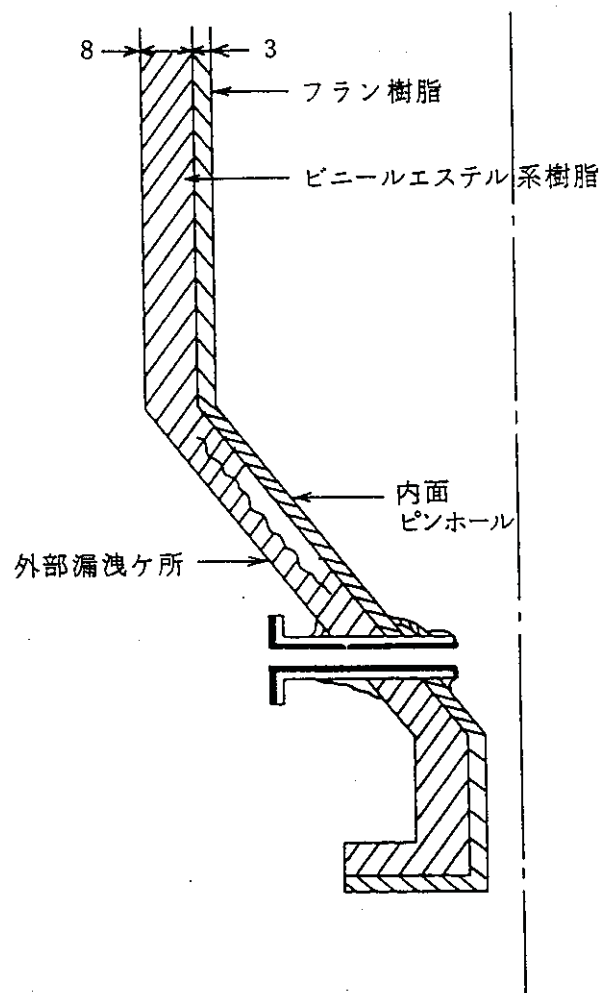


図-1 旧ふっ化沈殿槽漏洩状況

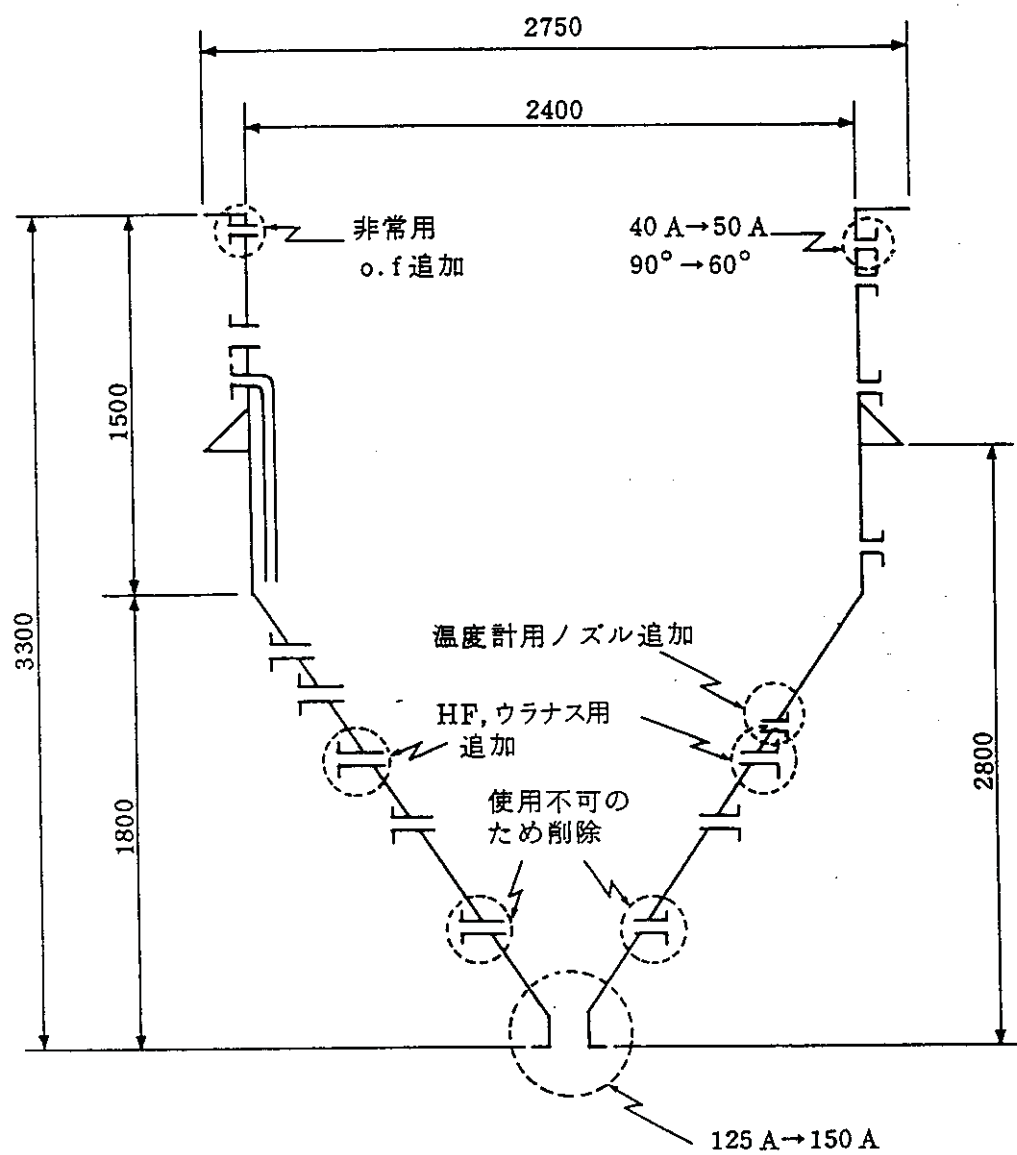


図 - 2 ふっ化沈殿槽の外形上の変更

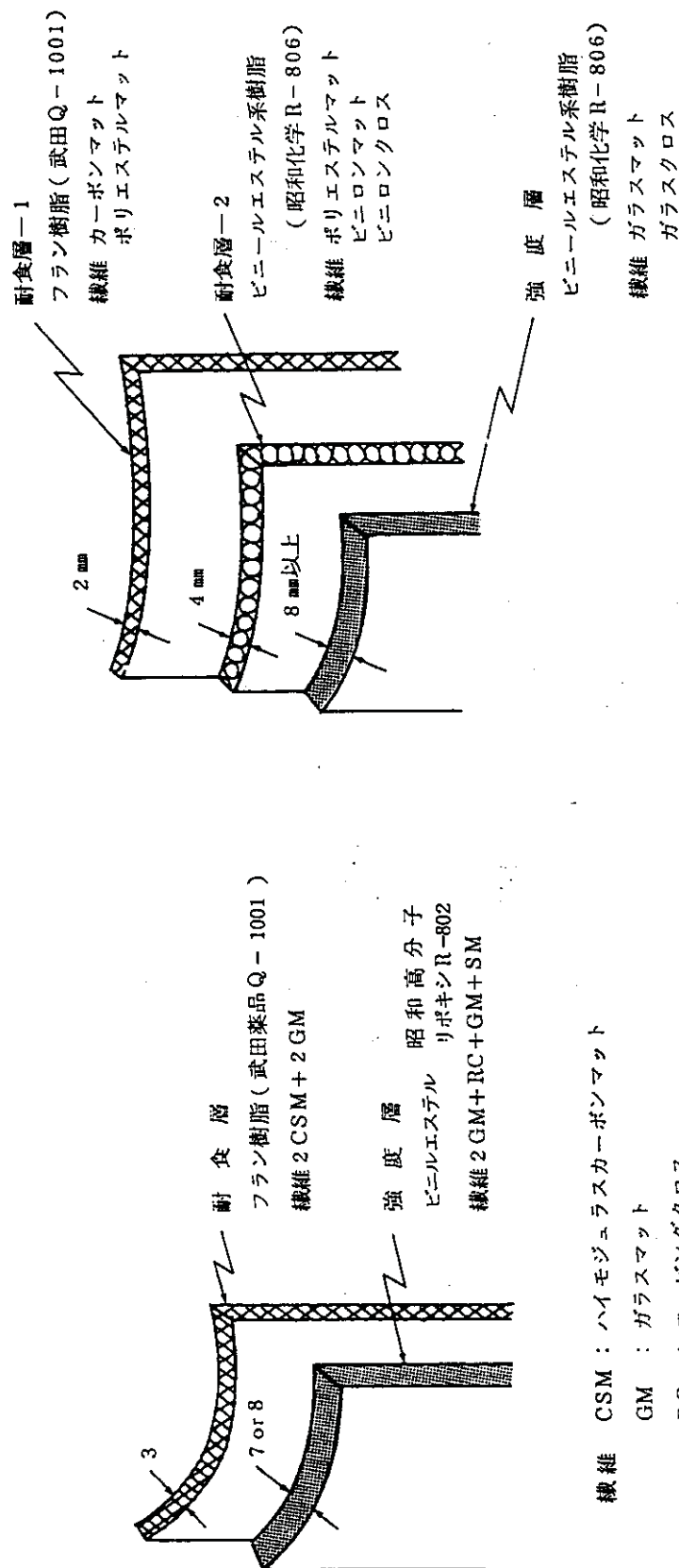


図 3 新ふっ化沈殿槽積層図

図 4 旧ふっ化沈殿槽積層図

製錬転換パイロットプラントのふっ化沈殿工程(U-4)は、現在下記のような課題が課せられており、これらの早急な解決が急務となっている。

- ① R-401の操業安定化
- ② 製品 $UF_4 \cdot nH_2O$ の品質向上
- ③ ウラン実質率の向上
- ④ $UF_4 \cdot nH_2O$ 結晶のハンドリングの省力化
 - ① R-401アンダーフロースラリー処理操作
 - ② R-401オーバーフロー液処理操作
 - ③ R-401スケール
- ⑤ その他省力化(自動化等)

本成果報告会においては、昭和58年9月～昭和59年3月の運転結果に基づいて、特に、

- ① R-401オーバーフロー液中のF濃度のコントロール方法
- ② ふっ化沈殿工程の物質収支関係

を報告し、上記の諸課題を解決をはかるための材料としたい。

(1) R-401オーバーフロー液中のF濃度のコントロール方式

R-401コントロール方式は、昭和59年9月以降、Phase I、IIおよびIIIに区分けされる。

Phase I : R-401オーバーフロー液F濃度が $2.5 \sim 3.0 g \cdot F/l$ になるように、分析結果の推移を見ながら、10% HF 供給量を適宜設定変更する従来の方式。

Phase II : Phase IからPhase IIIへの過渡的な段階。

Phase III : R-401への $[HF/U]$ 供給モル比が一定になるように、10% HF 供給量を都度設定変更する新しい方式。

Phase IIおよびPhase IIIにおけるR-401オーバーフロー液F濃度に関する実測値(分析値)と推算値との比較を図1に示す。

Phase IおよびIIの場合、図1.aに示すように、 $[HF/U]$ 供給モル比が4.0～7.0と短時間のうちに大巾に変動しているにもかかわらず、R-401オーバーフロー液F濃度(分析値)は比較的安定に推移している。これは、R-401の槽容量が約 $8 m^3$ と大きく、滞留時間が比較的長く、R-401オーバーフロー液F濃度が平均化されるためと考えられる。このように、従来のR-401コントロール方式は、運転員の「勘」に頼ることが非常に多く、R-401の反応ゾーンでは $[HF/U]$ 化学量論比が短時間に著しく変動している場合があり、良質の $UF_4 \cdot nH_2O$ 結晶を

反応析出させるという観点からも好ましくないものと考えられる。

一方、Phase III の場合、図 1. b に示すように、〔HF/U〕供給モル比を一定に保持することにより R-401 オーバーフロー液 F 濃度（分析値）をほぼ一定にコントロールすることが可能であり、良質の $\text{UF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 結晶の反応析出させる上でも非常に有効であると考えられる。

なお、前述のように、〔HF/U〕供給モル比を一定に保持することにより、R-401 オーバーフロー液 F 濃度を一定にコントロールすることが可能であり、また旧製錬所における経験から良質の $\text{UF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 結晶を得るためにはふっ化沈殿槽のオーバーフロー液 F 濃度を 2.5~3.0 g F/ℓ に保持することが好ましいと言われている。そこで、ウラナス液処理速度 1000kg・U/日の条件で、ウラナス液 U 濃度が 40, 60 および 80g・U/ℓ の時、R-401 オーバーフロー液 F 濃度と〔HF/U〕供給モル比との関係を推算したところ、図 2 のようになる。

ウラナス液 U 濃度が 40, 60 および 80g・U/ℓ の時、R-401 オーバーフロー液 F 濃度を 2.5~3.0 g・F/ℓ に保持するための〔HF/U〕供給モル比は各々 4.94~5.15, 4.67~4.82 および 4.52~4.65 となり、ウラナス液 U 濃度の増加とともに〔HF/U〕供給モル比は小さくなり、かつ〔HF/U〕供給モル比のコントロール巾が狭くなることが明らかになった。したがって、現在検討されているウラナス液 U 濃度の増加によるウラン処理能力の増大に対し、新しい R-401 オーバーフロー液 F 濃度のコントロール方式は非常に有効であると考えられる。

なお、R-401 オーバーフロー液 F 濃度の推算は下式により行った。

$$[F]_{o.f.} = \frac{V_{HF} \cdot [F]_{HF} - \{ V_U \cdot [U^{4+}]_U - (V_{HF} + V_U + V_{steam}^*) \cdot [U^{4+}]_{of} \} \frac{(4)(19)}{(238)}}{(V_{HF} + V_U + V_{steam}^*)}$$

$$* V_{steam} = \left[\{ V_{HF} \cdot (95 - 25) + V_U \cdot (95 - 50) \} / (540) \right] \times \frac{2}{100 \% \text{過剰}}$$

V_{HF} : 10% HF 水溶液流量 [ℓ/h]

V_U : ウラナス液流量 [ℓ/h]

V_{steam} : 加熱用スチーム流量 [kg/h]

$[F]_{HF}$: オーバーフロー中 F 濃度 [g・F/ℓ]

$[F]_{o.f.}$: 10% HF 水溶液中 F 濃度 [g・F/ℓ]

$[U^{4+}]_U$: ウラナス液中 U^{4+} 濃度 [g・U/ℓ]

$[U^{4+}]_{o.f.}$: オーバーフロー中 U^{4+} 濃度 [g・U/ℓ] $\equiv 1 \text{ g} \cdot \text{U} / \ell$ と仮定

(2) ふっ化沈殿工程の物質収支関係

昭和 59 年 1 月 15 日～1 月 21 日の期間におけるふっ化沈殿工程の物質収支を図 3 に示す。

なお、この期間の総運転時間は約 112 時間であった。

図 3 の結果に基づいて、ウラン収支、水収支、廃液発生量およびユーティリティー使用量を検討したところ、各々表 1、表 2、表 3 および表 4 のようになる。

① ふっ化沈殿工程におけるウラン収支

R-401 において、ウラナス液を 4516kg・U 処理し、製品 $UF_4 \cdot nH_2O$ を 4222kg・U 生産した。ウランの製品収率は 935 % であり、一方、ウラン損失は 2 級品 $UF_4 \cdot nH_2O$ 、回収硫酸、F-402 に沈降および廃液に各々 0.3, 2.7, 2.2 および 1.6 % であった。なお、ウラン損失のうち、廃液中に移行するもの以外はすべて系内でリサイクル等されることになる。

② ふっ化沈殿工程における水収支

ふっ化沈殿工程に入る水は、ウラナス液、10 % HF 液、R-401 加熱用蒸気、F-401 洗浄水および R-401 アンダーフロー拔出し用としてであり、その分布率は各々 52.4, 6.9, 17.0, 15.3 および 8.5 % であった。

一方、ふっ化沈殿工程を出る水は、酸回収塔凝縮液、回収硫酸、F-403 洗浄廃液 および含水 $UF_4 \cdot nH_2O$ としてであり、その分布率は各々 82.3, 1.6, 15.3 および 0.8 % であった。

③ ふっ化沈殿工程における廃液発生量

昭和 58 年 11 月～昭和 59 年 1 月の期間におけるふっ化沈殿工程の廃液発生量は、T-902 系酸回収塔凝縮液が $40.2 \text{ m}^3/\text{ton} \cdot \text{U}$ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 一次中和液として $50.9 \text{ m}^3/\text{ton} \cdot \text{U}$) および F-403 系 $UF_4 \cdot nH_2O$ 洗浄廃液が $9.5 \text{ m}^3/\text{ton} \cdot \text{U}$ であった。なお、廃液発生量は原料ウラナス液ウラン基準で算出した。

④ ふっ化沈殿工程におけるユーティリティー使用量

ふっ化沈殿工程におけるユーティリティー使用量の推算結果は、ふっ酸 $418 \text{ kg}/\text{ton} \cdot \text{U}$ 、消石灰 $1.2 \text{ ton}/\text{ton} \cdot \text{U}$ 、蒸気 $91 \text{ ton}/\text{ton} \cdot \text{U}$ 、純水 $23 \text{ ton}/\text{ton} \cdot \text{U}$ および冷却水 ($\Delta t = 10^\circ\text{C}$) $2300 \text{ ton}/\text{ton} \cdot \text{U}$ である。なお、ユーティリティー使用量は原料ウラナス液ウラン基準で算出した。

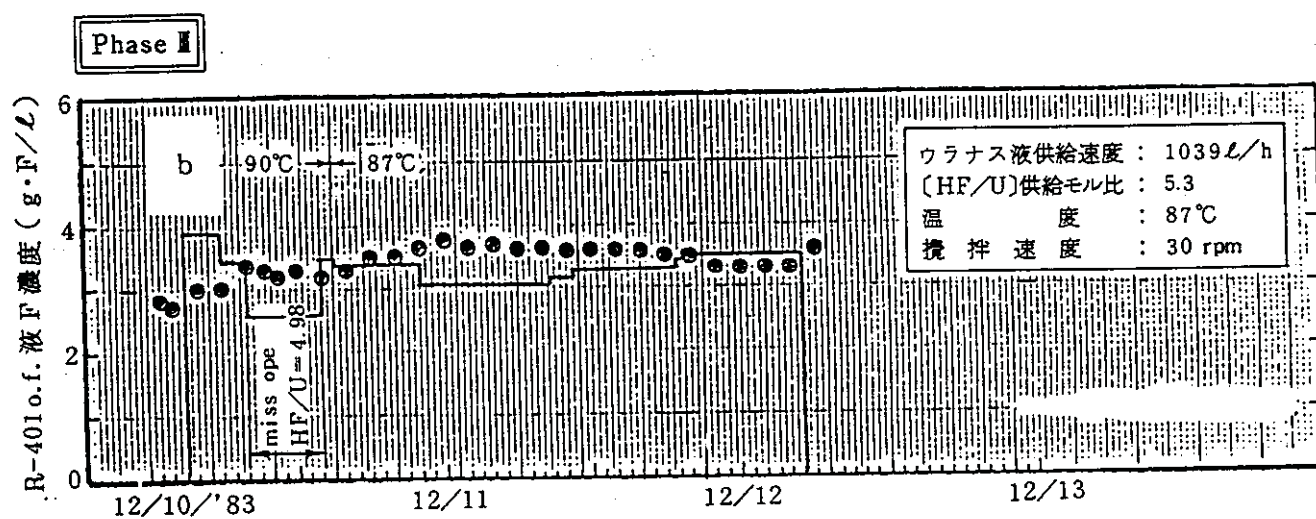
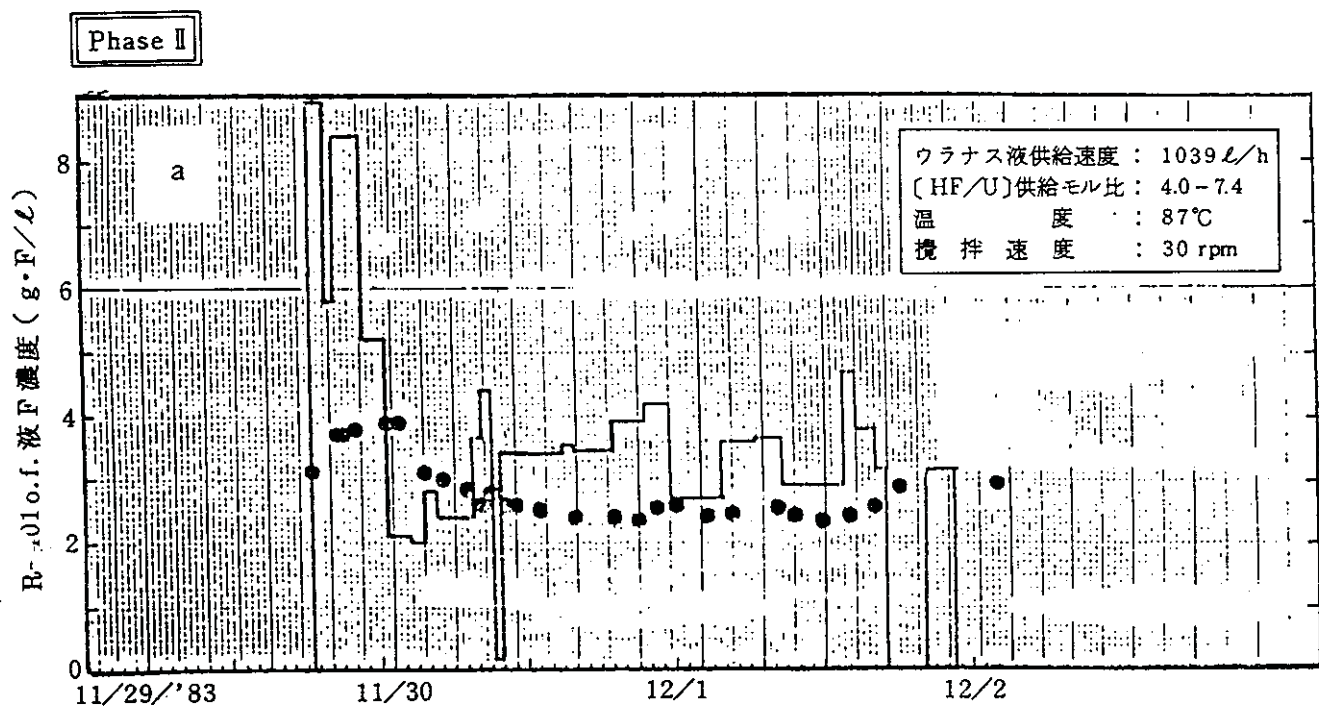


図1 R-401 オーバーフロー液 F 濃度について、実測値と推算値との比較
 (Phase II と Phase III について)

● : 実測値 (分析値)

— : 推算値

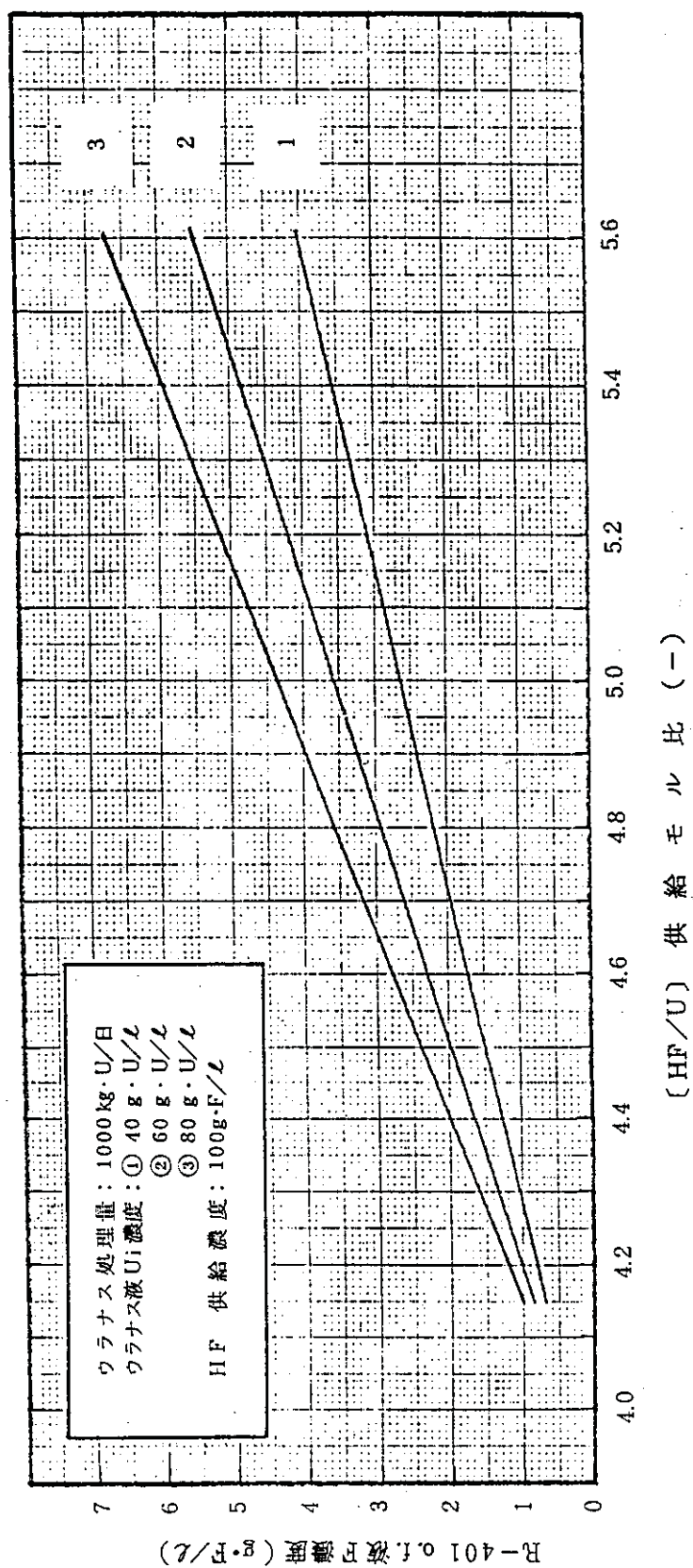
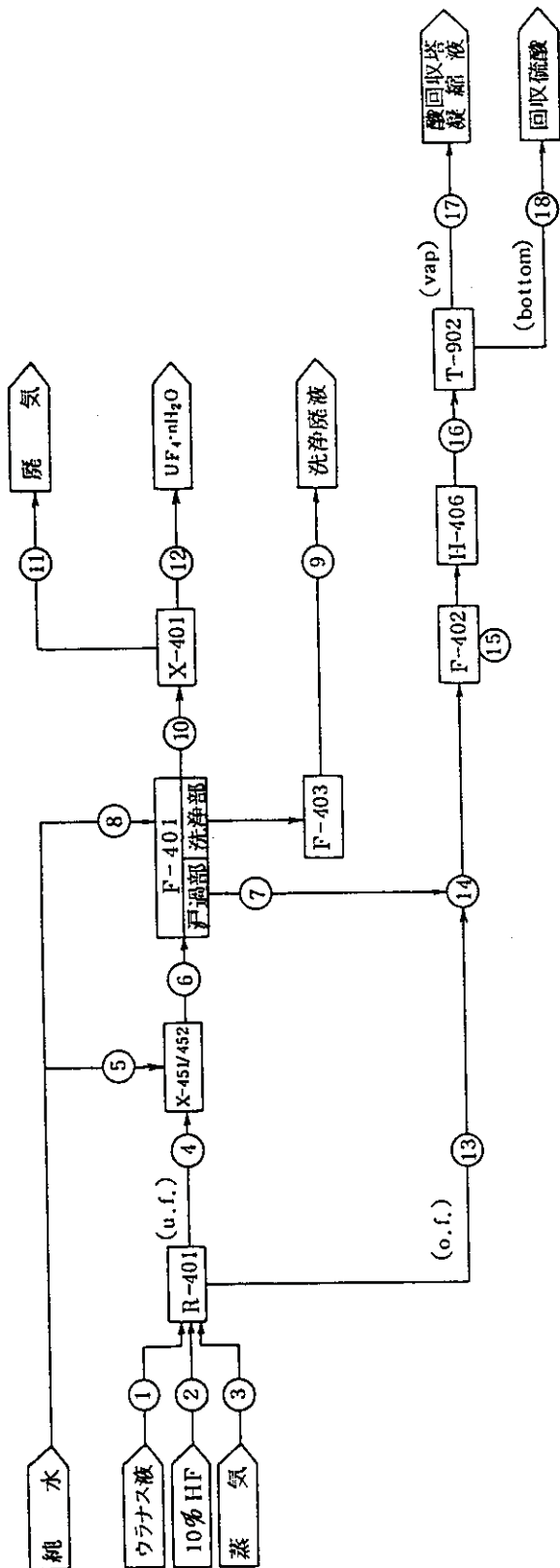


図2 R-401 オーバーフロー液F濃度に及ぼす〔HF/U〕係給モル比およびウラナス液U濃度の効果



	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬	⑭	⑮	⑯	⑰	⑱
TOTAL	ton	124.18	15.82	34.37	15.39	17.31	25.32	31.04	31.16	7.26	1.45	5.81	158.98	184.30	0.10	184.20	172.74	11.46
H ₂ O	m ³	112.81	15.21	—	—	17.31	25.06	31.04	31.16	—	—	—	151.41	176.77	—	177.11	171.03	7.16
U	kg	106,299	13,932	34,365	8,750	17,312	24,609	31,040	31,040	1,453	—	0	145,606	170,215	—	170,215	166,924	3,291
	kg	8,161 ^{*1}	—	—	(5.810 ^{*2})	—	51	—	70	5.810 ^{*2}	—	5.810 ^{*2}	173	224	101	123	0.26	123
	g·U/ℓ	40.0	—	—	121	—	2.0	—	2.25	—	—	—	1.14	1.27	—	0.70	1.50	17.2
HF	kg	—	1,886	—	24	—	22	—	1.6	—	—	—	442	464	—	464	464	—
	g·HF/ℓ	—	124	—	—	—	0.88	—	0.05	—	—	—	2.9	2.6	—	2.6	2.7	—
H ₂ SO ₄	kg	7,854	—	—	586	—	545	—	41	—	—	—	10,989	11,534	—	11,534	3,493	8,041
	g·H ₂ SO ₄ /ℓ	103	—	—	—	—	21.7	—	1.3	—	—	—	72.6	65.4	—	65.1	20.4	1,123
HCl	kg	1,866	—	—	95	—	88	—	7	—	—	—	1,771	1,859	—	1,859	1,859	—
	g·HCl/ℓ	16.5	—	—	—	—	3.5	—	0.2	—	—	—	11.7	10.5	—	10.5	10.9	—
S.G.	g/cm ³	1.10	1.04	—	—	1.00	1.01	1.00	1.00	—	—	—	1.50	1.04	—	1.04	1.01	1.60
施 量	ℓ/h ^{*3}	1,005	136	(306)	—	154	223	276	277	(65)	(13)	(52)	1,348	1,572	—	1,577	1,523	64
					SS 38%	—	SS 18%	—	水分 16.7%	—	—	水分 0%	—	—	—	—	—	—

*1 U(SO₄)₂ *2 UF₆·3/4H₂O *3 ()内はkg/h
 図-3 U-4 における物質収支 (1984.1.15~1.21, 総運転時間 112 h)

表1. Unit-4におけるウラン収支 (1984. 1. 15 - 1. 21)

IN	kg・U	分布率 (%)
ウラナス液	4 5 1 6	1 0 0
OUT		
① 製品 $\text{UF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4 2 2 2	9 3.5
① ① 操業時	4 0 4 8	8 9.6
① ② R-401 cleaning 時	1 7 4	3.9
② 2 級品 $\text{UF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1 5	0.3
① ① 操業時	6	0.1
① ② R-401 cleaning 時	9	0.2
③ 回収硫酸	1 2 3	2.7
④ F-402 に沈降	1 0 1	2.2
⑤ 廃 液	7 0	1.6
① F-403 洗浄廃液	7 0	1.6
② 酸回収塔凝縮液	0.3	0.0 0 6
(合 計)	4 5 1 6	1 0 0

表2. Unit-4 における水収支 (1984. 1. 15 - 1. 21)

IN	ton・H ₂ O	ton・H ₂ O / ton・U	分布率 (%)
① ウラナス液	1 0 6.3	2 3.5	5 2.4
① ① 電解還元終了液	6 2.4	1 3.8	3 0.8
① ② 希釈水	4 3.9	9.7	2 1.6
② 10%HF 液	1 3.9	3.1	6.9
③ R-401 加熱用蒸気	3 4.4	7.6	1 7.0
④ R-401 洗浄水	3 1.0	6.9	1 5.3
⑤ R-401 アンダーフロー拔出し用	1 7.3	3.8	8.5
(合 計)	2 0 2.9	4 4.9	1 0 0
OUT			
① 酸回収塔凝縮液	1 6 6.9	3 7.0	8 2.3
② 回収硫酸	3.3	0.7	1.6
③ F-403 洗浄廃液	3 1.0	6.9	1 5.3
④ 含水 $\text{UF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1.7	0.4	0.8
(合 計)	2 0 2.9	4 4.9	1 0 0

表 3. Unit-4 操業時における廃液発生量

R-401 運転期間	ウラナス 処 理 量 (kg・U)	T-902 系		F-403系 洗浄廃液 (m³)
		凝縮液 (m³)	Ca(OH) ₂ 1 次中和液 (m³)	
1983.11.14-11.16	1899	71.17	90.1	24.60
11.21-11.26	1888	89.65	113.5	21.24
11.29-12. 1	1837	74.34	99.9	14.48
12. 5-12. 6	1811	68.98	87.1	19.60
12.10-12.12	1911	80.08	94.6	20.67
12.16-12.18	1782	73.21	93.9	17.19
1984. 1.15- 1.21	4516	171.03	216.5	31.16
(合 計)	15644	628.46	795.6	148.94

。 原料ウラナス液ウラン基準の廃液発生量

(T-902 系)

酸回収塔凝縮液 : 40.2 m³/ton・U

Ca(OH)₂ 1 次中和液 : 50.9 m³/ton・U

(F-403 系)

UF₄・nH₂O 洗浄廃液 : 9.5 m³/ton・U

表 4. Unit-4 における Utility 使用量の推算

	総 量	ton・U あたり (ウラナス液基準)
(1) 副原料		
① ふっ酸	1.89 ton	418 kg/ton・U
② 消石灰	5.39 ton	1.2 ton/ton・U
(2) 蒸 気		
① H-401 温水製造用	13.8 ton	
② R-401 加熱用	34.4	
③ T-902 加熱用	347.1	
④ H-404 熱風予熱用	17.2	
(合 計)	412.5	91 ton/ton・U
(3) 純 水		
① ウラナス液希釈用	43.9 ton	
② 10%HF 製造用	13.9	
③ F-401 洗浄水用	31.0	
④ R-401 u.f. 抽出し用	17.3	
(合 計)	106.1	23 ton/ton・U
(4) 冷却水 ($\Delta t=10^{\circ}\text{C}$)		
① R-401 o.f. 液冷却用	11.10 ton	
② T-902 蒸気凝縮用	93.30	
③ 回収硫酸冷却用	5.0	
(合 計)	104.90	2300 ton/ton・U

※ 1984.1.15 - 1.21 の Unit-4 の運転結果から推算

1. 概 要

脱水転換工程においては、長期安定運転及び所定処理能力の達成を目標として、運転を実施してきたが、未だ若干の問題点を抱えた状態での運転を余儀なくされている。

今回は「運転条件と処理能力」に重点を置いて報告する。

2. 脱水工程

2.1 回分処理

脱水工程における運転モードとしては、転換工程の処理能力が比較的小さく、また製品 UF_4 の仕様の点で回分処理が好ましいという理由から、主として回分処理を選択してきた（表-1）。

運転条件は以下の通りである。

ベッド重量 : 250～500 kg

反応温度 : 370～380 °C

流動ガス速度 : 約 3.3 cm/sec（空塔基準）

温度保持時間 : 1.5 時間以上

以上の運転条件によって得られた製品 UF_4 の水分、 UO_2 及び UO_2F_2 の含有量は次の通りである。

結 晶 水 : 0 ～ 0.5 wt%

付 着 水 : 0.1 ～ 0.4 wt%

UO_2 : 0.32～0.85 wt%

UO_2F_2 : 0.11～0.20 wt%

付着水は粉体サンプリングと分析の時間遅れによるもので、運転上は実質的に問題ないが、残留結晶水量は原料となる含水 UF_4 の結晶水量と脱水条件で決まるものであり、運転上は、最終的に UF_6 中の不純物 HF となるので、重要な項目である。

UO_2 は脱水処理において、 UF_4 と H_2O との反応により生成するもので、脱水転換における F 損失につながるため、極力その生成を抑えるべく運転条件を設定しなければならない。

2.2 連続処理

2.1 で述べたように、これまでは回分式脱水による処理能力で十分であったが、将来的に、転換工程の処理能力増大、脱水転換工程の一括自動運転を考えた場合、連続脱水処理が必要であると判断した（表-2）。

運転条件は、3"φ流動層による試験データを基準にして次のように設定した。

反応温度 : 390～410 °C

流動ガス速度 : 約 3.4 cm/sec (空塔基準)

ベッド重量 : 200～300 kg

層内平均滞留時間

: 4.0～5.3 hr

処理速度 : 0.87～1.19 T-U/日

得られた製品UF₄の仕様は次の通りである。

結 晶 水 : 0 ～0.3 wt%

付 着 水 : 0.1 ～0.4 wt%

UO₂ : 2.0 ～2.4 wt%

UO₂F₂ : 0.09～0.20 wt%

2.3 評価及び今後の方向 (表-3)

(1) 回分/連続脱水において、残留結晶水は最大～0.5 wt%であったが、心配されたUF₆純度への影響はなかった。製品UF₄の水分スペックは0.1%であり、運転条件設定には余裕を持たせることができる。

(2) 連続脱水においては、残留結晶水は回分処理と比較して同程度であり、UO₂は反応温度を高くとったため、約2%と多くなったが、3"φ流動層データによる予想値よりは少なかった。運転条件により、更に好ましいUF₄が得られるものと期待される。

(3) 連続脱水については、更に試験を実施する必要があるが、今回得られたデータをもとに、処理能力を計算すると、ベッド量500kg、粒子の平均滞留時間4hrとした場合、2 T-U/日以上となる。

今後の方向としては、

(1) ふっ化沈殿工程の安定化に伴い、均質な含水UF₄が得られるようになれば、含水UF₄の仕様と脱水工程の操作条件との関連について、脱水UF₄の製品仕様を判断基準として検討してゆく。

(2) (1)の結果をふまえ、最適な操作条件を確立するとともに処理能力増大の方向で試験を実施する。この場合、残留結晶水及びUO₂を低減させ、操作条件の変動に対しても所定の処理能力を保持し得ることを確認するものとする。

3. 転換捕集工程

3.1 運転条件

転換捕集工程の標準的な運転条件は次の通りである。(表-4)

反応温度 : 390~410 °C

流動ガス速度 : 約 9.8 cm/sec (空塔基準)

ベッド重量 : 170~200 kg

ベッド内 UF_4 濃度

: 約 10 wt%

F_2 ガス濃度 : 約 23 vol%

コールドトラップ冷却温度(冷媒)

1次 : -15 °C

2次 : -50 °C

コールドトラップ1系列当りの処理量

: 1.4 T-U (30 B シリンダ 1 本相当)

3.2 運転結果

3.1 の運転条件による結果は以下の通りである。(表-5)

処理速度 : UF_4/F_2 が安定に供給されている時間についての平均値で 1.02 T-U/日である。

F_2 利用率 : F_2 流量に相当する UF_4 処理速度を基準とし, UF_4 供給槽の重量変化から算出して, 95~99 % である。(UF_4/F_2 安定供給時)

UF_6 回収率 : ふっ化炉に供給した UF_4 に相当する UF_6 量を基準とし, シリンダに充填回収された UF_6 重量から算出して, 95~97 % 以上である。

コールドトラップ捕集比

: 1 次コールドトラップ及び 2 次コールドトラップからシリンダへ充填回収される UF_6 重量比は約 4 対 1 である。

得られた製品 UF_6 については

純度 : 運転初期には, サンプルングした UF_6 の加水分解前処理の勝手際から, スペック外の値を得たが, 濃縮での再分析でスペック合格を確認しており, 全体として分析値はすべて 99.7 % 以上で, スペ

ック値 99.5 %以上を満足している。

不 純 物 : 運転初期に、 M_0 についてスペックオーバーを経験したが、その後運転安定化とともにスペックを満足している。他の不純物成分については問題はない。

3.3 今後の方向 (表-6)

(1) 安定長期運転の必要条件の1つとして UF_4 の安定供給が挙げられる。 UF_4 供給槽からの抜出不調、 F_2 ふっ化炉供給管内での閉塞等のトラブルが時々発生している。 UF_4 粉体物性の評価とともに安定供給対策を実施する。

(2) 2番目の必要条件として F_2 ガス安定供給が挙げられる。しかし、この条件は F_2 電解工程側ではなく、転換捕集工程内での圧力バランスが安定している場合に満たされるものであり、系内各部(ガス分散板、ベッド、フィルタ、トラップ等)の圧損低減・安定化に係る要因について検討する。

(3) 現在のコールドトラップ(1次/2次)の捕集比率から見ると、2次の負担が設計値より大きくなっている。コールドトラップの捕集量が増大するに伴い、捕集率が低下することも予想されるので、1次での捕集率増大を図るとともに、1次/2次全体での捕集能力の限界値について検討する。

(4) (1)(2)(3)の成果をふまえて、 F_2 ふっ化炉の処理能力を検討する。処理能力を増加する方向で試験を実施するが、それに伴って運転上の問題が生じた場合には改めて運転条件を再検討する。

表-1 脱水工程（回分処理）

運 転 条 件

ベッド重量	: 250 ~ 500 kg
反 応 温 度	: 370 ~ 380 °C
流動ガス速度	: 約 3.3 cm/sec （空塔基準）
温度保持時間	: 1.5 hr 以上

製 品 UF₄

結 晶 水	: 0 ~ 0.5 wt%
付 着 水	: 0.1 ~ 0.4 wt%
UO ₂	: 0.32 ~ 0.85 wt%
UO ₂ F ₂	: 0.11 ~ 0.20 wt%

表-2 脱水連続処理

運 転 条 件 （CTF-I データ基準）

反 応 温 度	: 390 ~ 410 °C
流動ガス速度	: 約 3.4 cm/sec （空塔基準）
ベッド重量	: 200 ~ 300 kg
処 理 速 度	: 0.87 ~ 1.19 T-U/日
層内平均滞留時間	: 4.0 ~ 5.3 hr

製 品 UF₄

結 晶 水	: 0 ~ 0.3 wt%
付 着 水	: 0.1 ~ 0.4 wt%
UO ₂	: 2.0 ~ 2.4 wt%
UO ₂ F ₂	: 0.09 ~ 0.20 wt%

表-3 評 価

- (1) 残留結晶水 ~ 0.5 wt% → UF₆純度良好
- (2) 連続処理によるUF₄
 - 残留結晶水 良好
 - UO₂量 予想量より少
- (3) 計算上処理能力
ベッド量 500 kg, 平均滞留時間 4 hr → 2 T-U/日以上

今後の方向

- (1) 原料UF₄仕様と操作条件の関連
- (2) 操作条件の確立と処理能力の確証
 - 残留結晶水, UO₂低減
 - 操作条件の許容変動幅と処理能力の確証

表-4 転換捕集工程

運 転 条 件 (標 準)

反 応 温 度	: 390 ~ 410 °C
流動ガス速度	: 約 9.8 cm/sec (空塔基準)
ベッド重量	: 170 ~ 200 kg
ベッド内UF ₄ 濃度	: 約 10 wt%
F ₂ ガス濃度	: 約 23 vol%
コールドトラップ冷却温度(冷媒)	
1次	: -15 °C
2次	: -50 °C
コールドトラップ1系列当りの処理量	
	: 1.4 T-U (30 B シリンダ1本相当)

表-5 運転結果

処 理 速 度	: 1.02 T-U/日 (運転安定時平均)
F ₂ 利用率(転換時)	: 95 ~ 99 %
UF ₆ 回収率	: 95 ~ 97 % 以上
コールドトラップ捕集比	
1次/2次	: 約 4 / 1

製 品 UF₆

純 度	: 99.7 % 以上 (スペック 99.5 % 以上)
不 純 物	: Mo 運転初期に検出, 他は良好

表-6 今後の方向(主として処理能力に関して)

- (1) F₂ ふっ化炉へのUF₄の安定供給
 - UF₄の紛体物性評価(U-4 運転条件)
- (2) F₂ ガス安定供給
 - 系内各部圧損の低減, 安定化(分散板, ベッド, フィルタ等)
- (3) コールドトラップ捕集能力の確認
 - 1次/2次 限界捕集量
- (4) F₂ ふっ化炉処理能力の確認

1. はじめに

製錬転換パイロットプラントの廃液処理工程は、現状では以下の問題点がある。

- (1) 放射性固体廃棄物の発生量が大である。
- (2) 排水中の F 及び U 濃度は、F 濃度を 1.5 mg/l 以下、U 濃度を 0.09 mg/l ($3 \times 10^{-8} \mu\text{Ci/cm}$) 以下とする規制値を上まわっている。したがって、U 及び F 濃度を規制値以下にするために、工業用水などによって希釈している。
- (3) 希釈放流、廃棄物処理等に人手を多く必要とする

これらの問題点を開決するために吸着剤の開発及び廃液処理系統の検討を行なった。

2. ふっ素吸着剤の開発

吸着剤開発の経緯は以下の通りである。なお委託研究先はユニチカ㈱である。

昭和56年度

溶媒洗浄廃液中のウラン吸着試験を実施し、イオン交換樹脂 UR-3100 が有効であることが確認された。

昭和57年度

製錬転換パイロットプラントの実廃液を使いウラン吸着試験を実施した。実廃液でも、UR-3100 の有効性が確認された。また製錬転換パイロットプラントの含 F 廃液の F 除去について吸着剤を検討した結果 UR-3700 が F を選択的に吸着することが確認された。

昭和58年度

F 吸着剤 UR-3700 について F 除去に関する基礎試験及び酸回収塔凝縮液を用いた実廃液処理試験を実施した。その結果、有効性が確認された。

つぎに F 吸着剤を用いた F 除去試験の結果について説明する。酸回収塔凝縮液中には $2 \sim 3 \text{ g/l}$ と高い濃度の F が含まれることから消石灰添加による凝集処理、吸着除去の二段処理について検討した。図-1 に示すように Ca/F 当量比が 3 倍の消石灰添加により残存 F 濃度が 5 mg/l に低減できる。なおこの試験に用いた実廃液の組成は $F 1700 \text{ mg/l}$, $cl 3920 \text{ mg/l}$, $U 0.43 \text{ mg/l}$ PH<1 である。図-2 に汙過比抵抗の少ないスラッジを生成させるためのフロースキームを示す。図中の UF-106 は高分子凝集剤である。図-3 にふっ素吸着剤開発に使用した実験装置を示す。表-1 に F 吸着剤 UR-3700 の基本的性質（見掛け密度、含水率等）を示す。図-4 に F 吸着に及ぼす通液速度の影響について示す。SV-3 で 940 l/l-R , SV-10 では 760 l/l-R となり、SV-3 と 5 ではほぼ同等であるが SV-10 では通液量の低下が

認められる。図-5に通液のPHの影響について示す。PH5及び6では1370～1460ℓ/ℓ-Rの通液量、PH4では1500ℓ/ℓ-R以上である。したがってPHは4程度にして通液することが望ましいことが判かった。図-6と、図-7にF脱離時の酸洗浄の効果について示す。図-6に示すように酸洗浄を行わない場合には、脱離曲線にテーリング現象が認められるが、1N程度の塩酸で脱離前に酸洗浄することでテーリング現象は解消される。図-8及び図-9にくり返し吸脱着処理及び樹脂の耐久評価試験の結果を示す。50回のくり返し吸脱着に対してもジルコニウム含有量の変化、樹脂の破損は殆んどないという結果が得られた。

3. 廃液処理系統の検討

廃液処理工程の改造について述べる。

図-10に現状での放射性固体廃棄物の保管状況を示す。図に示すように放射性固体廃棄物量は、年間800本(200ℓドラム缶)であり、このことは、UF₆の転換量1tonU当り30本程度の発生量となる。図-11に廃液処理の現状の工程、図-12に改造後の工程を示す。改造することにより放射性固体廃棄物の発生量は $\frac{1}{4}$ ～ $\frac{1}{2}$ 程度に減少し、かつ希釈放流、スラッジ処理作業等が減少するので省力化できる。改造後の工程をもとに設計したウラン・ふっ素吸着除去設備の概略フローシートを図-13に示す。この新設するウラン・ふっ素吸着除去設備は前に述べた試験で開発した吸着剤を使用したものである。図-14及び15にウラン・ふっ素吸着除去設備の配置を示す。ウラン・ふっ素吸着除去設備の新設に伴ないPH調整系戸過機(F-904)、ウラン粉体物性測定用コード、電解液加熱器(H-401)、温水槽(V-411)等の移設工事、その他撤去工事が必要となる。図-16に戸過塔の外形図を示す。F吸着塔、U吸着塔も容積、外形寸法は多少異なるが形状はほぼ同じである。各塔の仕様は、戸過塔(2基):直径1.2m、直胴部高さ1.8m、容積約2m³で、戸材としてアンスラサイト、けい砂各々500ℓを用いる。F吸着塔(2基):直径1.1m、直胴部高さ2.4m、容積約2m³、UR-3700(樹脂)1m³、U吸着塔(2基):直径0.8m、直胴部高さ2.4m、UR-3100(樹脂)0.5m³である。

工事のスケジュールとしては、核燃料物質使用変更も許可され、施工ヒアリングも終わったので早期竣工を目ざして施工したいと考えている。

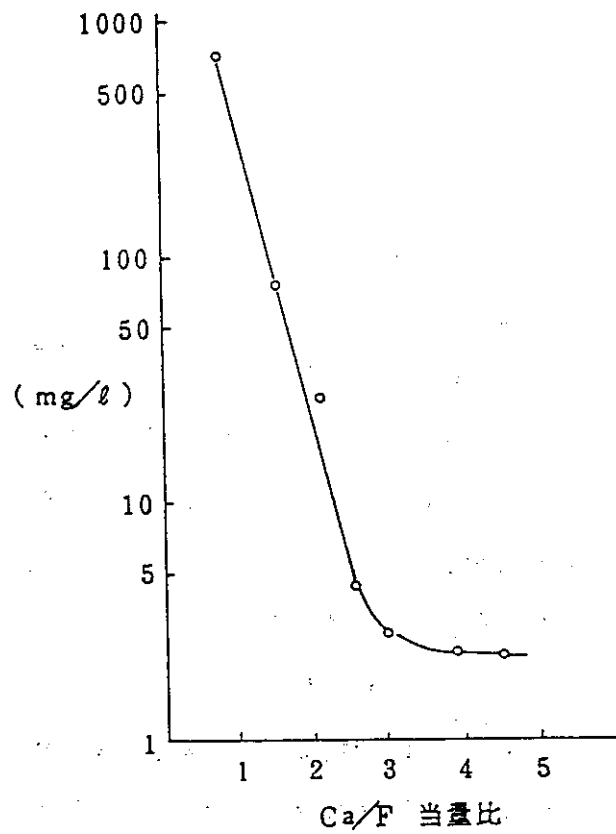


図-1 F除去性に及ぼす消石灰添加量の影響

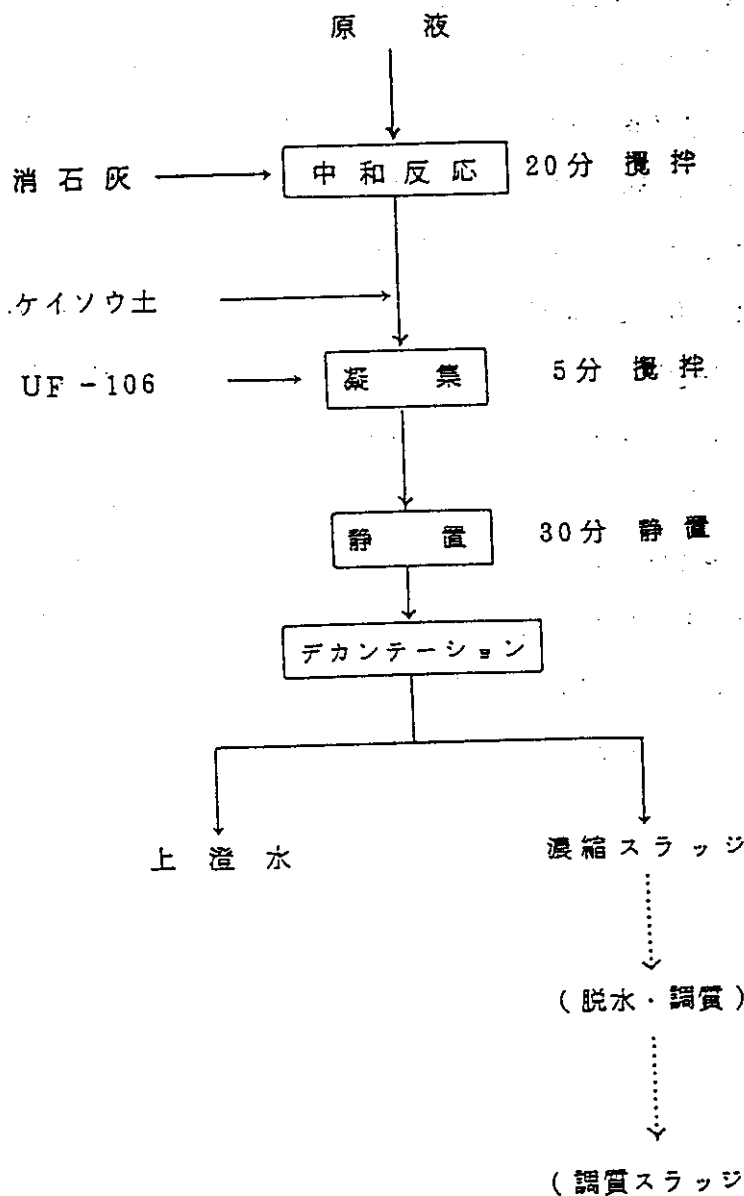


図-2 凝集のフロースキーム

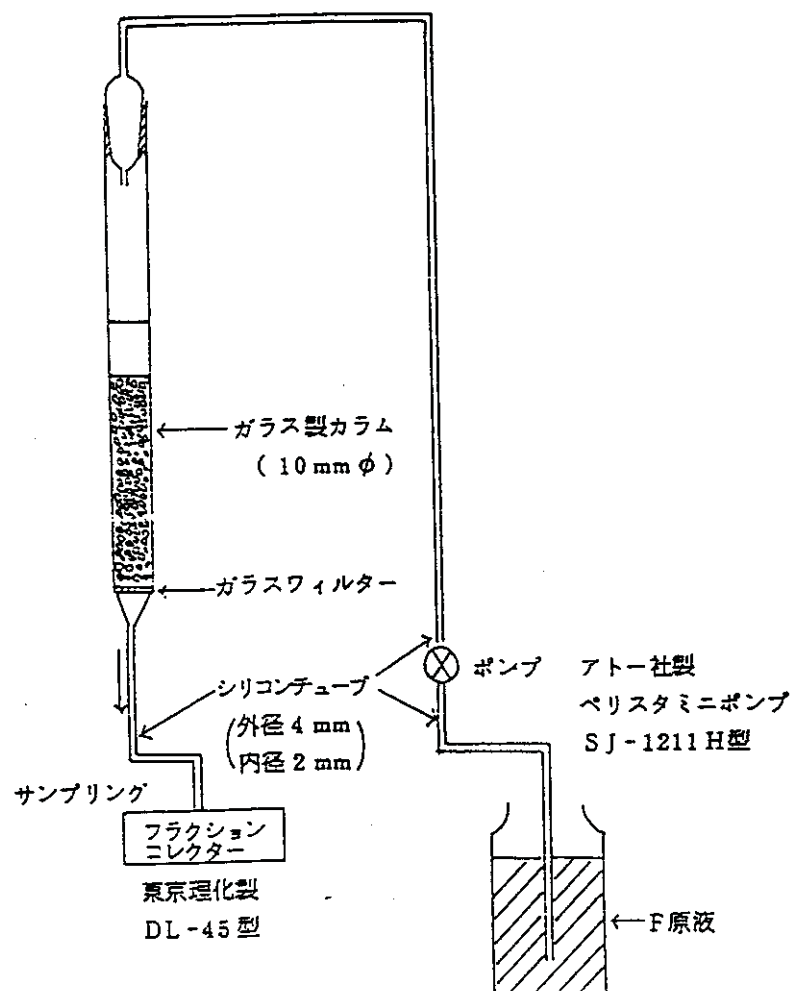


図-3 ふっ素吸着実験装置 (カラム法)

外 観	球状褐色
イオン交換基	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Zr} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$
見当密度 (g/l)	880
含水率 (%)	62
粒 度 (メッシュ)	20 ~ 48
有効径 (mm)	0.33
均 一 係 数	1.48
Zr 含有量 (g/dry · kg-R)	120 ~ 130

表-1 樹脂の基本的性質

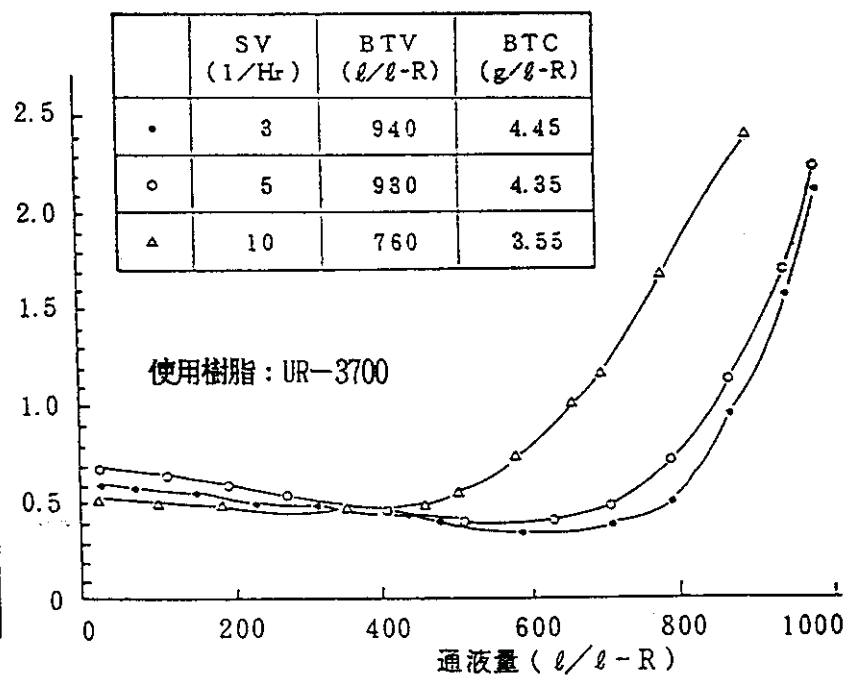


図-4 通液速度の影響
樹脂量 2 ml (樹脂高 7 cm)

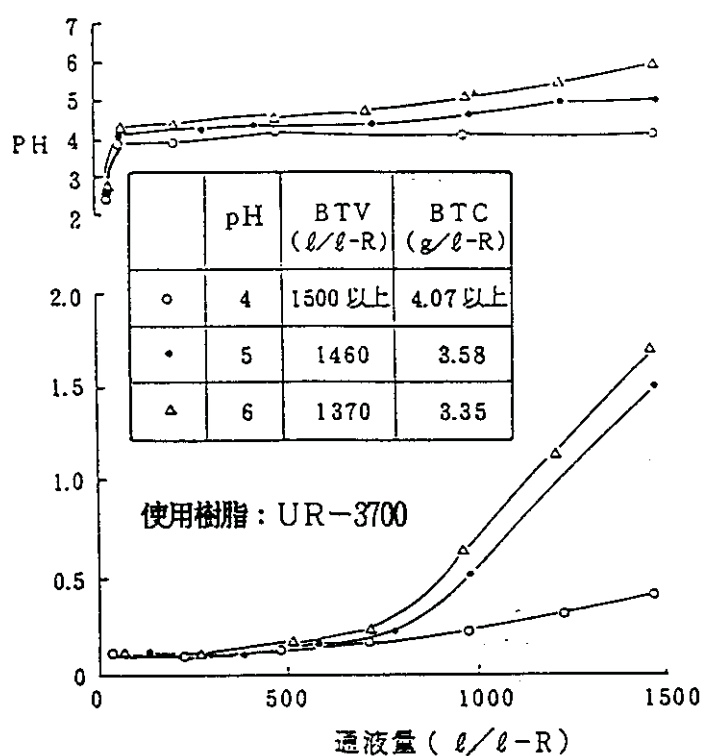


図-5 pH の 影 響
樹脂量 2ml (樹脂高 7cm)

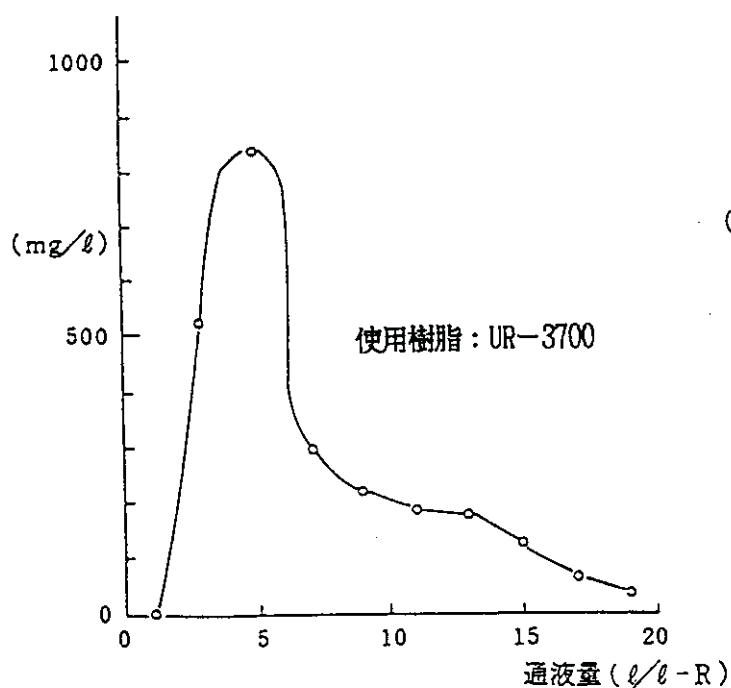


図-6 ふっ素脱離曲線

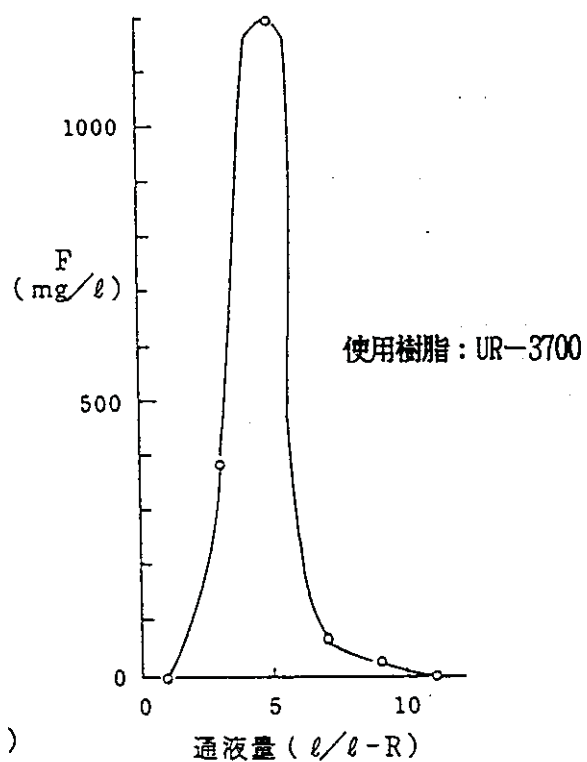


図-7 ふっ素脱離に於ける
酸洗浄の効果

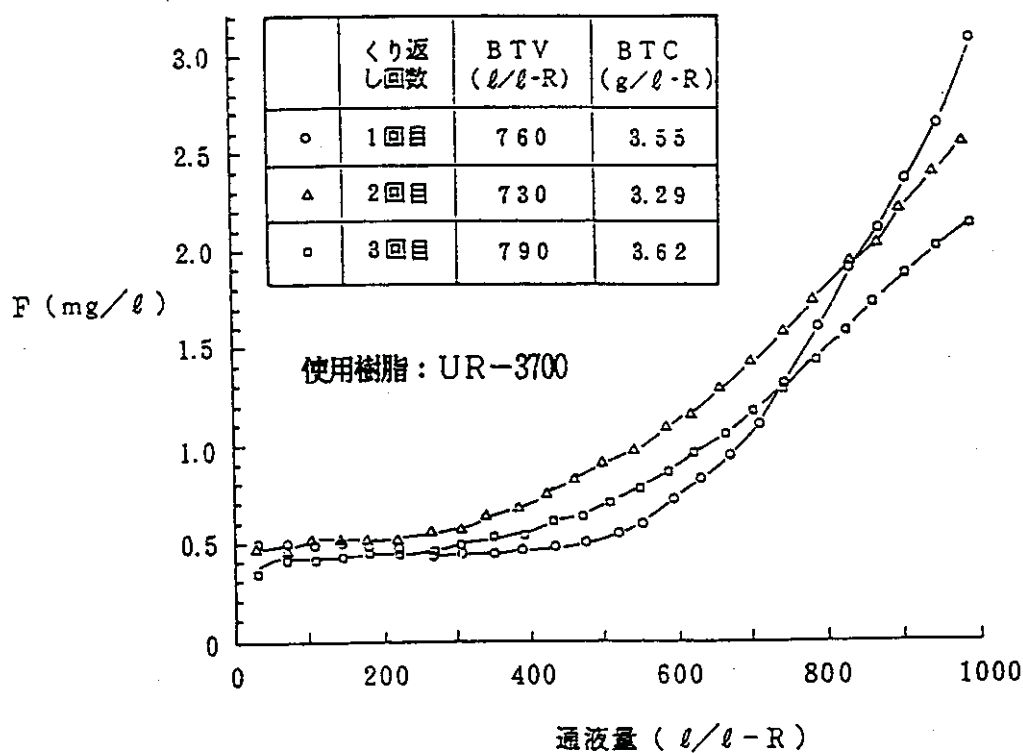


図-8 くり返し吸脱着処理
樹脂量 2 ml (樹脂高 7 cm)

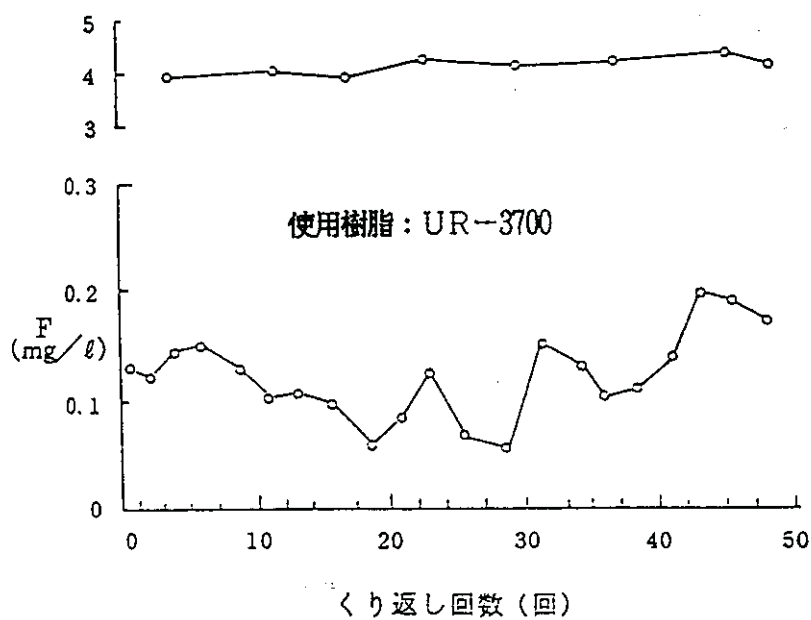


図-9 カラム通過液のふっ素濃度レベル変化

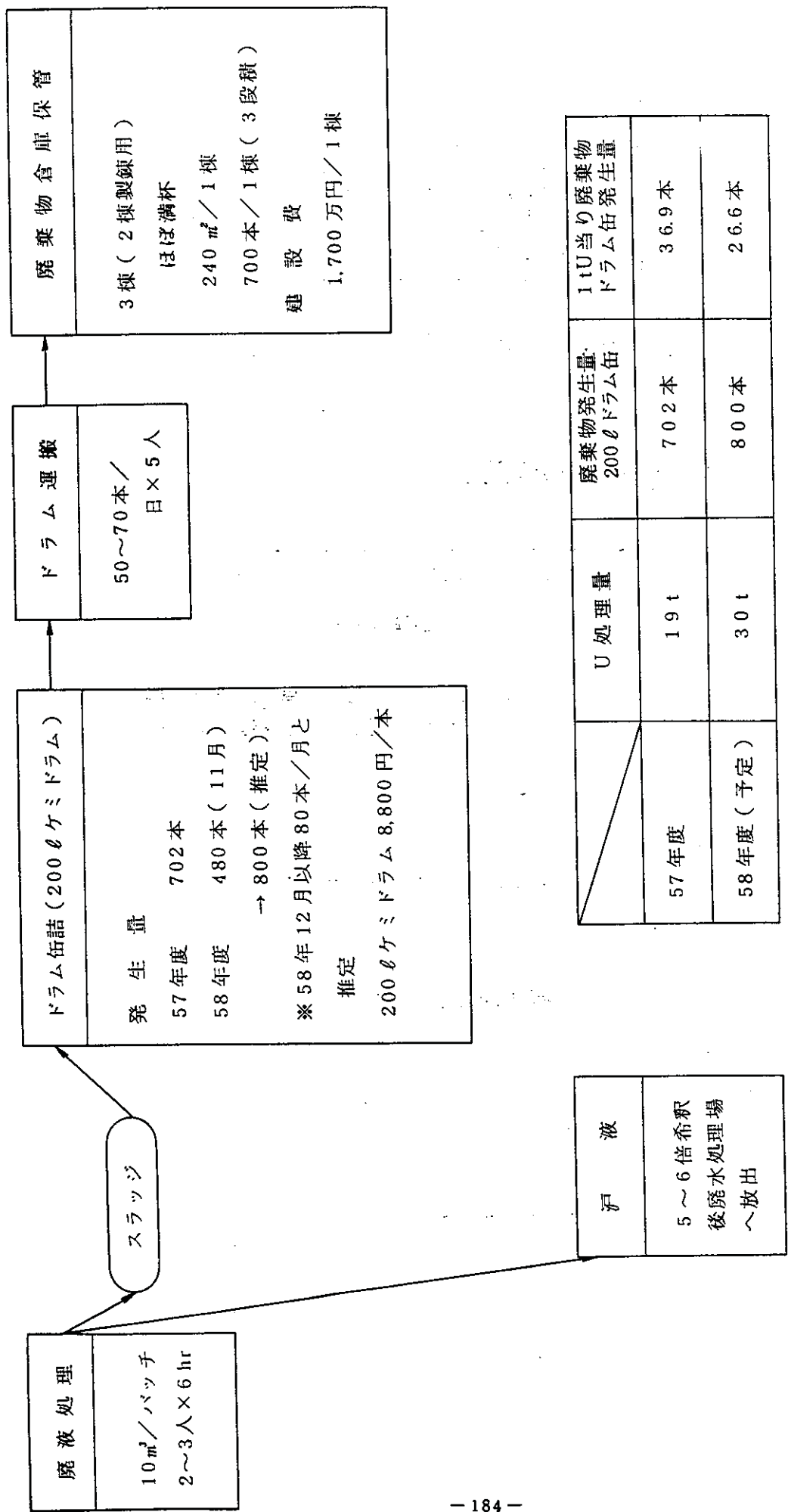


図-10 放射性固体廃棄物の保管状況

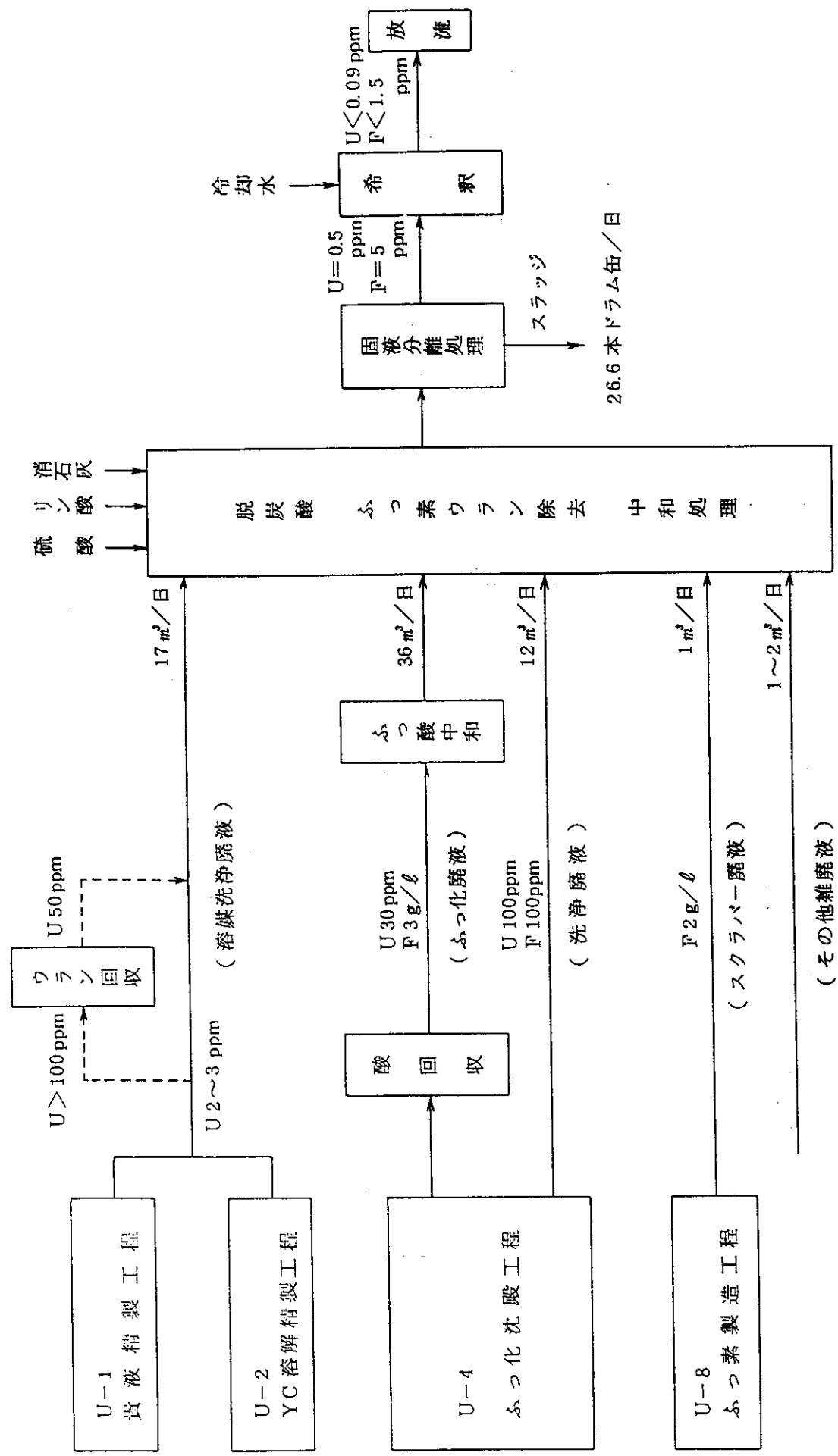


図-11 製錬転換パイロプラント廃液処理工程（現状）

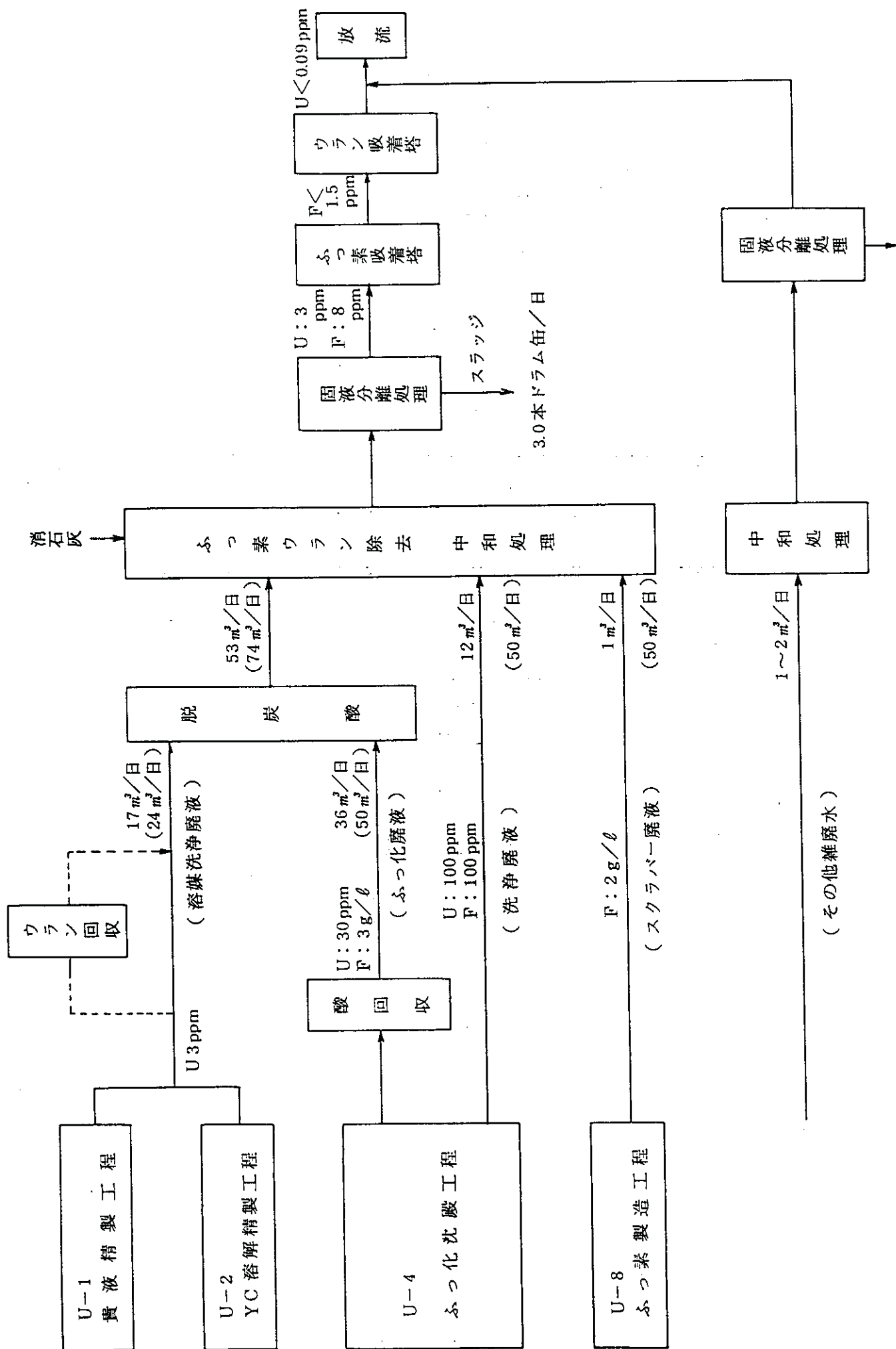
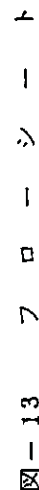


図-12 製錬転換パイロットプラント廃液処理工程(改造後)



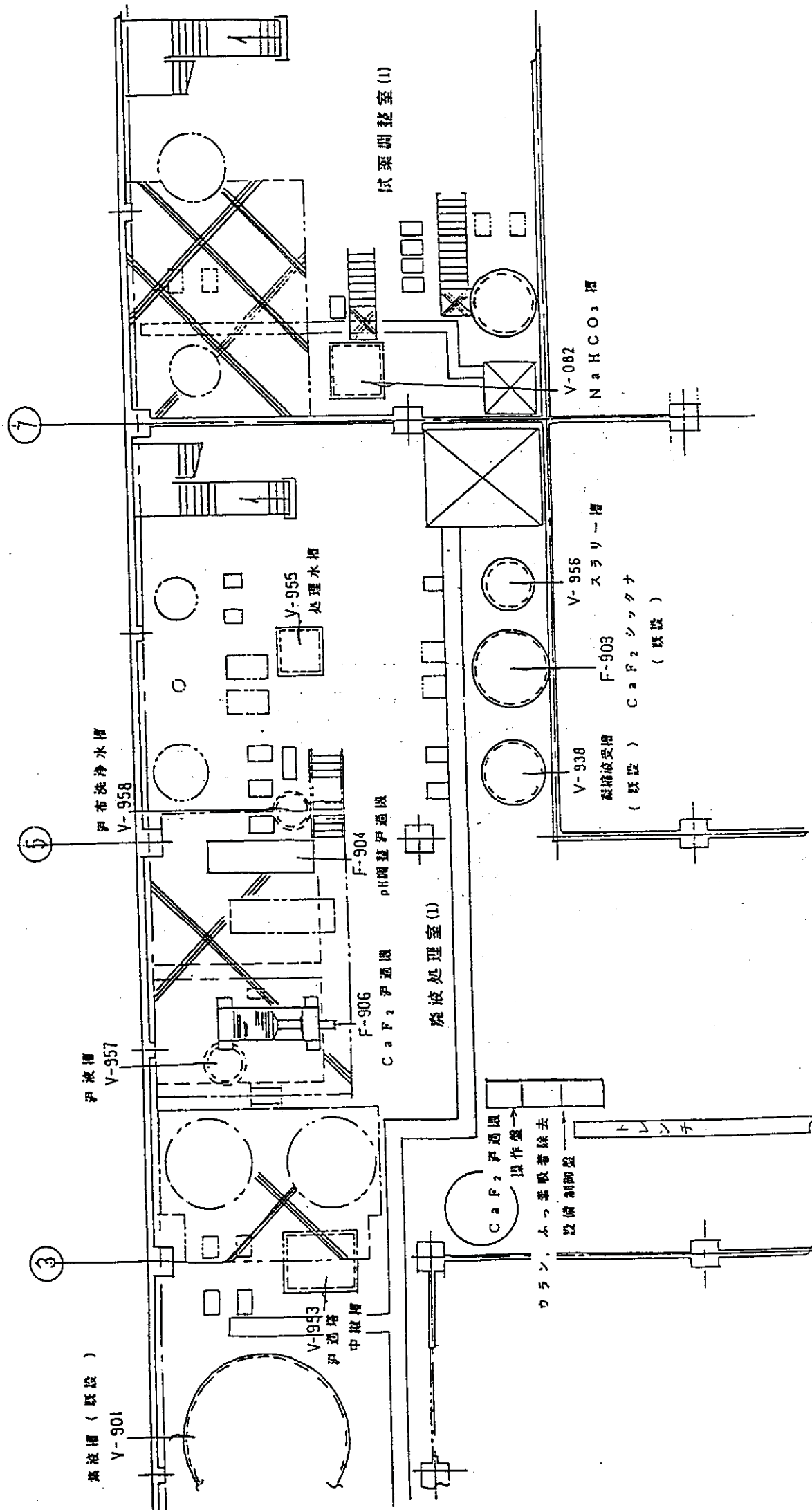


図-14 廃液処理室(I)配置図(変更後)

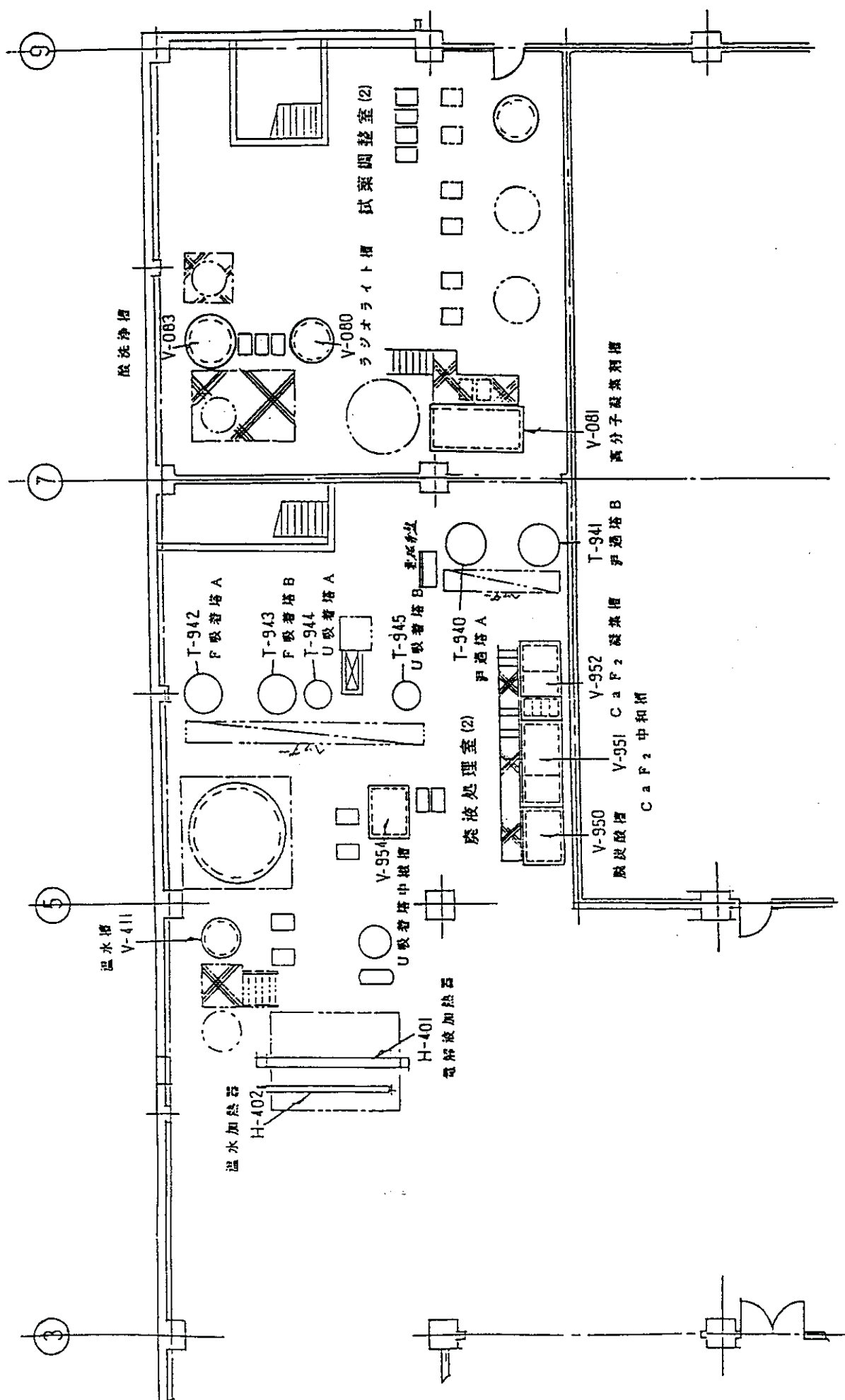


図-15 廃液処理室(2)配置図(変更後)

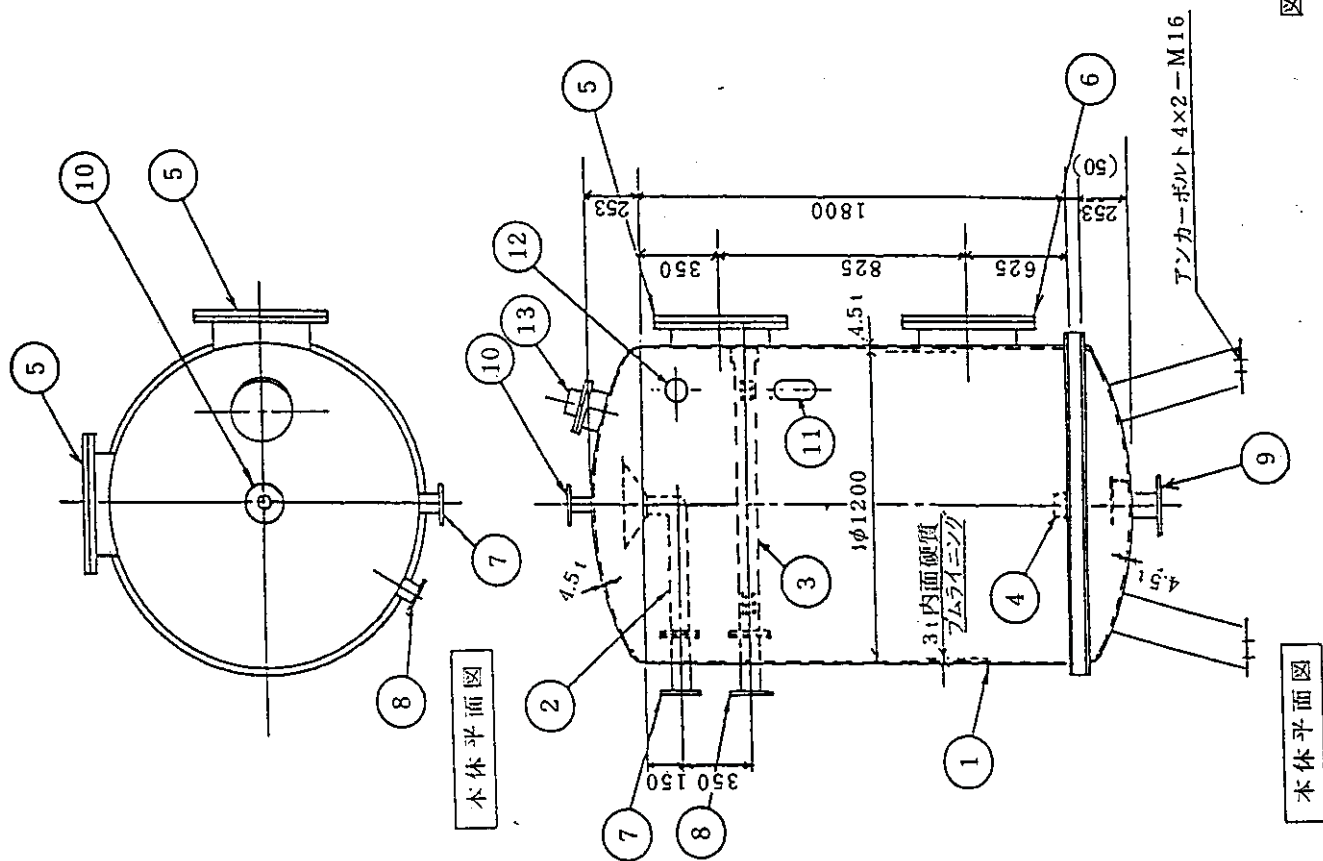


図-16 濾過塔 A (T-940) の外形図 (単位mm)

品番	名	材	寸	法	数量	備考
1	本	SS41	φ1200×H1800		1	
2	上部散水管	PVC	80A		1	
3	液抜管	PVC	65A		1	
4	集水ストレーナー	ABS	1mmスリット	1式		
5	マンホール	SS41	φ450		1	
6	マンホール	"	φ450		1	
7	液入口	"	80A		1	
8	液抜口	"	65A		1	
9	液出口	"	80A		1	
10	空気板	"	40A		1	
11	視窓		80×170		1	
12	視窓		φ100		1	
13	ハンドホール	SS41	φ150		1	

6-(1) ウラン転換試験設備の運転概況

報告者 製錬課 安 田 式 郎

1. ウラン転換試験設備の目的等について

ウラン転換試験設備（以下CTF-IIという）の目的は、再処理施設で回収されたウランを出発原料とし、UF₆再転換に関し、各工程における最適操作条件を確立し、大型プラントにつながるスケールアップデータを取ることである。特に技術的なR & D項目は次の2点である。

- 1) 回収ウランは高密度で比表面積も小さくかつ粒径が大きいことからH₂、HF、F₂ガスとの反応性が悪いので、その改善のための前処理技術を確立する。
- 2) 回収ウラン中に極微量含まれる放射性の核分裂生成物やRu、Np等の超ウラン元素の各工程における挙動を把握しその除去法を確立する。

図-1にCTF-IIにおけるプロセスブロックシートを示す。

2. スケジュール等について

CTF-IIは56年10月末に工事が完了し、官公庁の検査合格後57年3月から劣化ウランによる試験を開始し、同年11月から回収ウランによる本格的な試験に入った。58年7月までに、ブレンディング、粉碎・分級、水和前処理、H₂還元、HFふっ化、F₂ふっ化の各工程における操作条件の検討（一次反応性試験）を行い、その報告書を作成した。現在、①前処理工程における加温急冷法、スプレー流動床法の水和性、反応性の評価、②前処理工程における連続運転化、③各工程における経済性評価等の二次反応性試験を実施中である。

運転開始以来、現在まで約1.5 t-UのUF₆を製造した。その一部約1 t-UのUF₆は東海事業所ウラン濃縮開発部へ輸送され、再濃縮試験用の原料として使われている。

CTF-IIはあくまでも工学試験規模であり、我々としてはパイロットプラント規模における試験を近い将来実施し、商業プラント建設のためのスケールアップデータを取りたいと熱望している。

表-1にCTF-IIのスケジュールを示す。

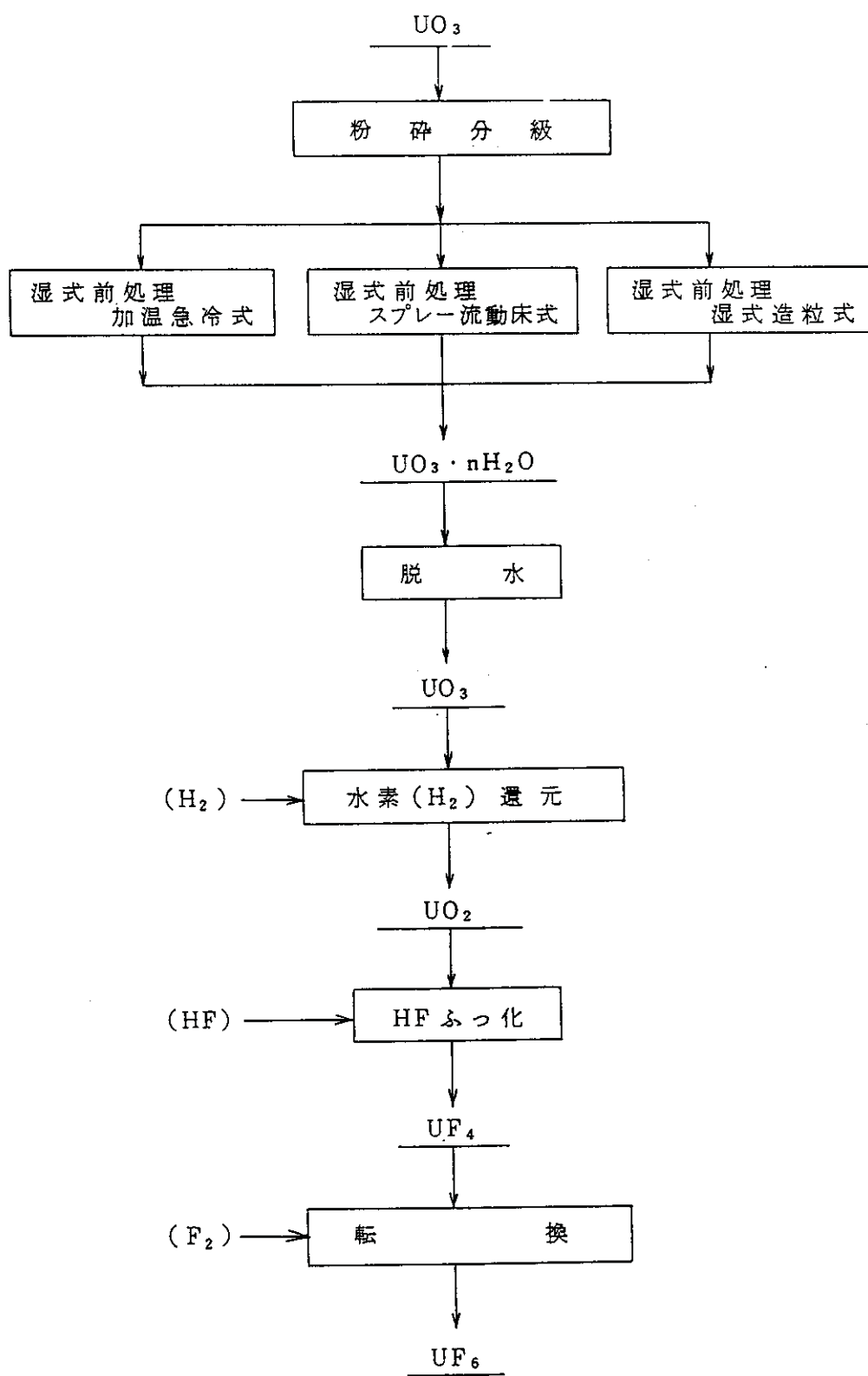


図-1 CTF-II プロセスブロックシート

表-1 CTF-II スケジュール

項 目	57	58	59	60	61
回収ウラン転換試験					
i) 反 応 性	一 次 ●	●	二 次 ●	●	
ii) 不 純 物		●	●	●	
混 合 転 換 試 験			装 置 製 作 ●	試 験 ●	
CTF-II 改 造				HFふっ化 H ₂ 還元 ●●●●●	F ₂ ふっ化? ●●
UF ₆ 輸 送	○ ○	○ ○	○ ○	前処理 ●●	

1. 発表内容

脱硝 UO_3 活性化のため、現在、製錬課 C T F - II では、

- i), 湿式造粒法
- ii), 加温急冷法
- iii), スプレー流動床法

という、3種類の湿式前処理法の R & D を行っている。

このうち、ii), 加温急冷法について、最適操作条件を選定するための予察試験をピーカレベルにて行い、その結果に基づき、工程内実装置により脱硝 UO_3 の処理を行った。

1) 脱硝 UO_3 加熱・水和試験

図 1 に、加温急冷法の概略を示す。

脱硝 UO_3 は、ロータリーキルンにて適当な温度に加熱（加温）された後、水和槽に導入（急冷）される。水和槽にて水和された UO_3 は、遠心分離機に同伴水とともにスラリー状で送られ、固一液分離後の UO_3 水和物は、脱水・還元塔に送られる。分離後の液については、水和槽へリサイクルされる。

写真 1, 2, 3 に、ロータリーキルン、水和槽、遠心分離機を示す。

ロータリーキルンは、長さ 1 m、外径 25 cm の円筒型であり、外側には電気炉が取り付けられている。

水和槽は、容積約 100ℓ で、攪拌翼及び水和温度を制御するためのジャケットが設置されている。

遠心分離機は、1000～3000rpm の範囲で回転数が変えられ、適切な回転数を選択することができる。また、固一液分離には、処理後のウランのハンドリングを考え、プレコートなしの汙布が用いられている。

本水和法で現象論的に重要と思われる工程は、脱硝 UO_3 の加熱工程と水和工程であるが、これらの工程の加熱・水和特性について、ピーカによる予察試験を行った。

試験に用いた脱硝 UO_3 は、攪拌による粒子の摩耗状態を調べるため、177～420 μm に分級した。

図 2 及び図 3 に、水和温度及び加温温度をパラメータにした場合の水和時間と比表面積、ウランリーク率の関係を示す。

このとき、水和槽として 1 ℓ ピーカを用い、攪拌機回転数は工程内実装置に適合させ

るため 360rpm とした。

図 2 及び図 3 におけるウランリーク率とは、攪拌により摩耗したウランの割合を示し、リークしたウランの粒径は、沈降法により $<35\mu\text{m}$ であることがわかった。

図 2 及び図 3 の結果から、加温条件が同一の場合には、水和温度により、比表面積及びウランリーク率の挙動が異なることがわかった。

次に、表 1 に 5 時間水和後のウラン粒子の性状を示す。

水和温度により、結晶構造が異なることがわかるが、すべてのサンプルにおいて γUO_3 が存在するので、水和が完全に進行していないことがわかる。

また、クラックについては、加温温度にかかわらず、90℃の温水による水和で発生していることがわかった。(図 4 参照)

2) 水和物反応性試験

図 5 ～図 8 に、比表面積の比較的大きい 200℃加熱 — 常温水水和 UO_3 粉と、100℃加熱 — 90℃温水水和 UO_3 粉の還元、HF ふっ化反応性について、TG 試験の結果を示す。

本試験結果から、比表面積が大きい程、反応性は良好であるが、HF ふっ化反応性はすべてのサンプルで $<50\%$ であることが示された。

そこで、湿式造粒粉との反応性の比較を行ったところ、図 9 及び図 10 に示す結果を得た。このとき、サンプルとして、比表面積の近いものを選び、また γUO_3 の反応特性についても記した。

その結果、湿式造粒粉と加温急冷粉では、HF ふっ化反応性に明確な差異が見られることがわかった。この原因は、加温急冷粉の場合、 UO_3 水和物中に未水和の γUO_3 が存在したためであると考えられる。

3) 装置特性 (コールド試験)

表 2 及び表 3 にロータリーキルン装置特性、表 4 に遠心分離機処理能力を示す。

表 2 及び表 3 より、ロータリーキルンの回転数を最低速 (5 rpm) に設定することにより、ロータリーキルン出口における粉体の温度制御が比較的容易であることがわかった。

また、表 4 より、遠心分離機は 1 バッチ 5 kg までの粉体を扱うことができることが示された。(但し、ケーキの厚みにバラツキが生じると、遠心分離機は不安定になった。)

4) 脱硝 UO_3 加温急冷試験

以上の予備実験の結果から、脱硝 UO_3 の加温急冷試験を行った。

試験条件を表 5 に示す。

このうち、水和時間については、水和槽ウラン拔出し配管中のウランスケール発生防止のため、短時間に設定した。

この時の試験状況を、表 6 に示す。

当初考えられていた通り、水和槽拔出し配管にウランの目詰りが発生し、また、遠心分離機の汙布からは微細なウランのリークが見られた。

5) 今後の検討項目

加温急冷装置を運転する場合、水和槽拔出し配管等、装置の改良も重要であるが、製品 UO_3 水和物の反応性を高めることが最も重要であると思われる。

そこで、今後は、

a) 遠心分離後の UO_3 水和物の構造経時変化

b) 純水中の脱硝 UO_3 の水和進行状況把握

の 2 点について、検討を重ねる予定である。

2. 質疑応答記録

Q： 今後の加温急冷装置の取扱いについて質問。

A：(1) 発表内容のうち、5)、今後の検討項目に記した事柄につき、今後行なうことで了解した。

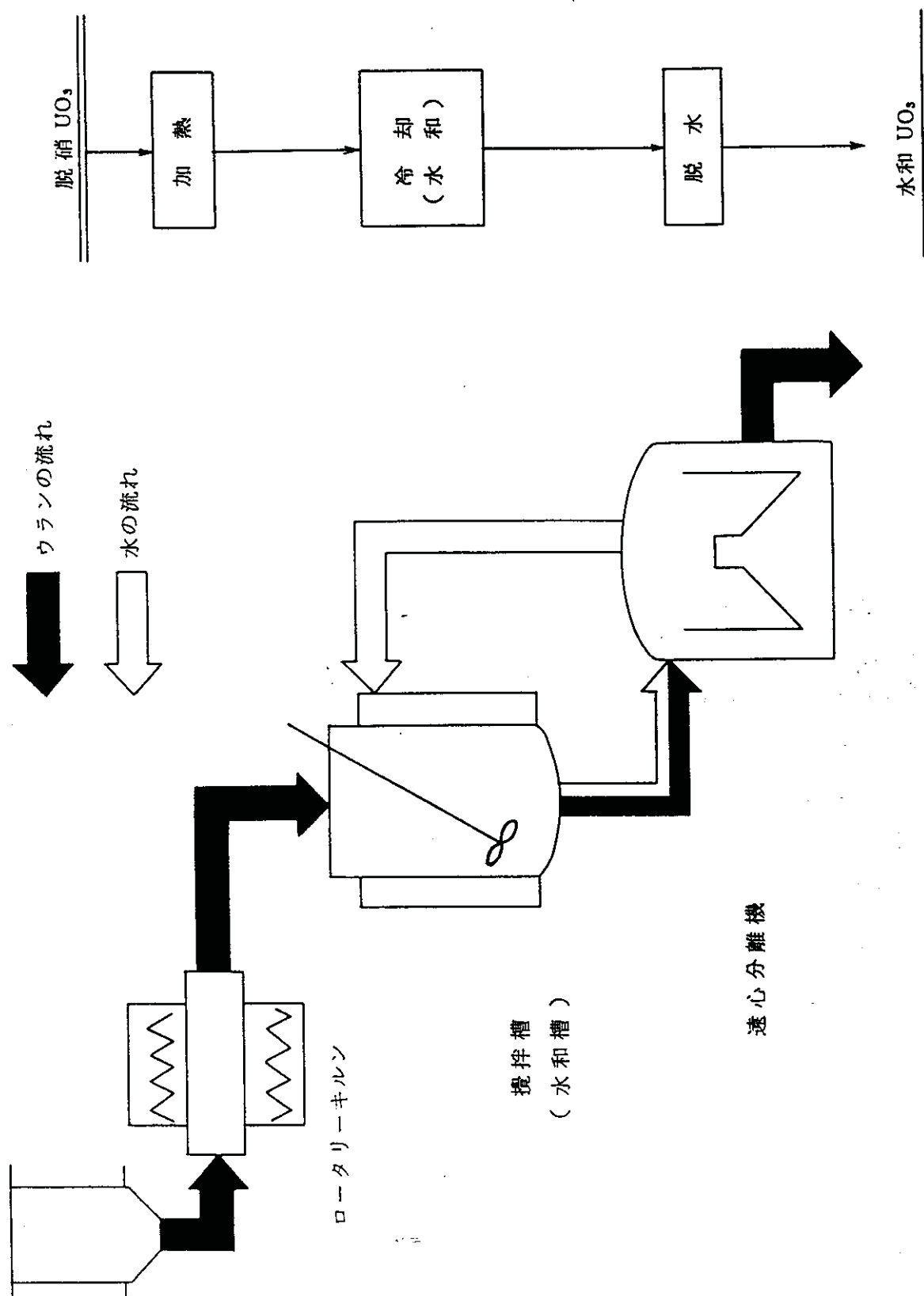


図 1 加温急冷フローシート

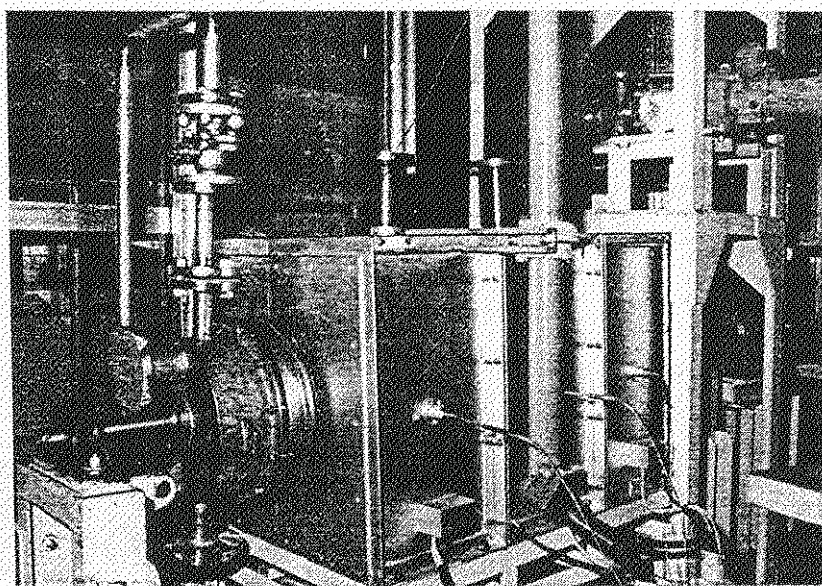


写真1 ロータリーキルン

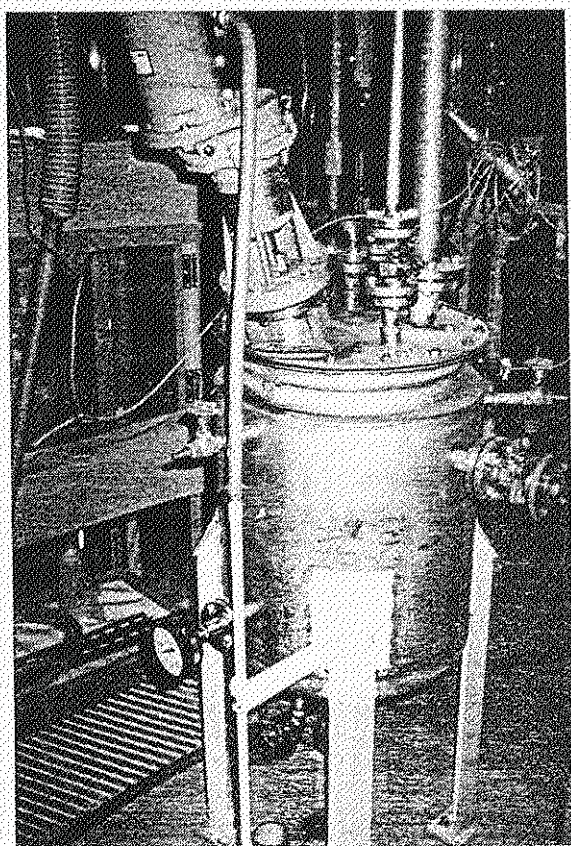


写真2 水 和 槽

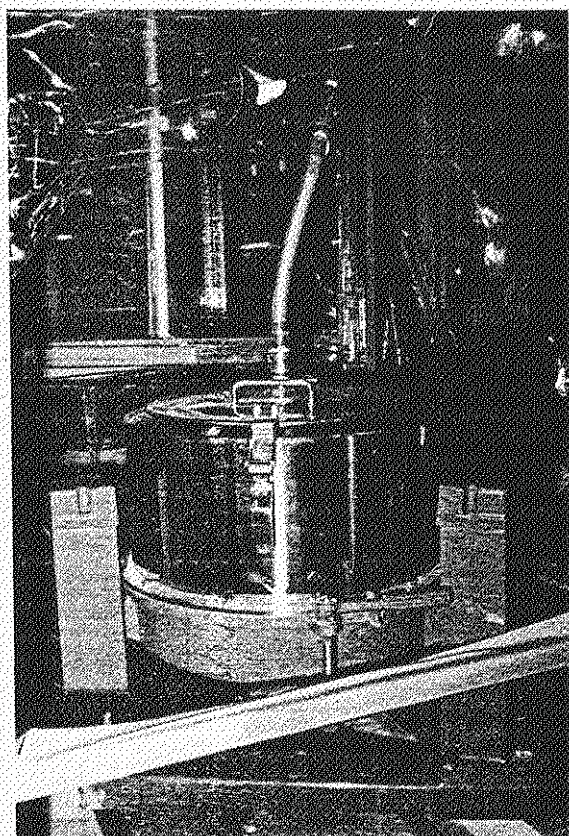


写真3 遠 心 分 離 機

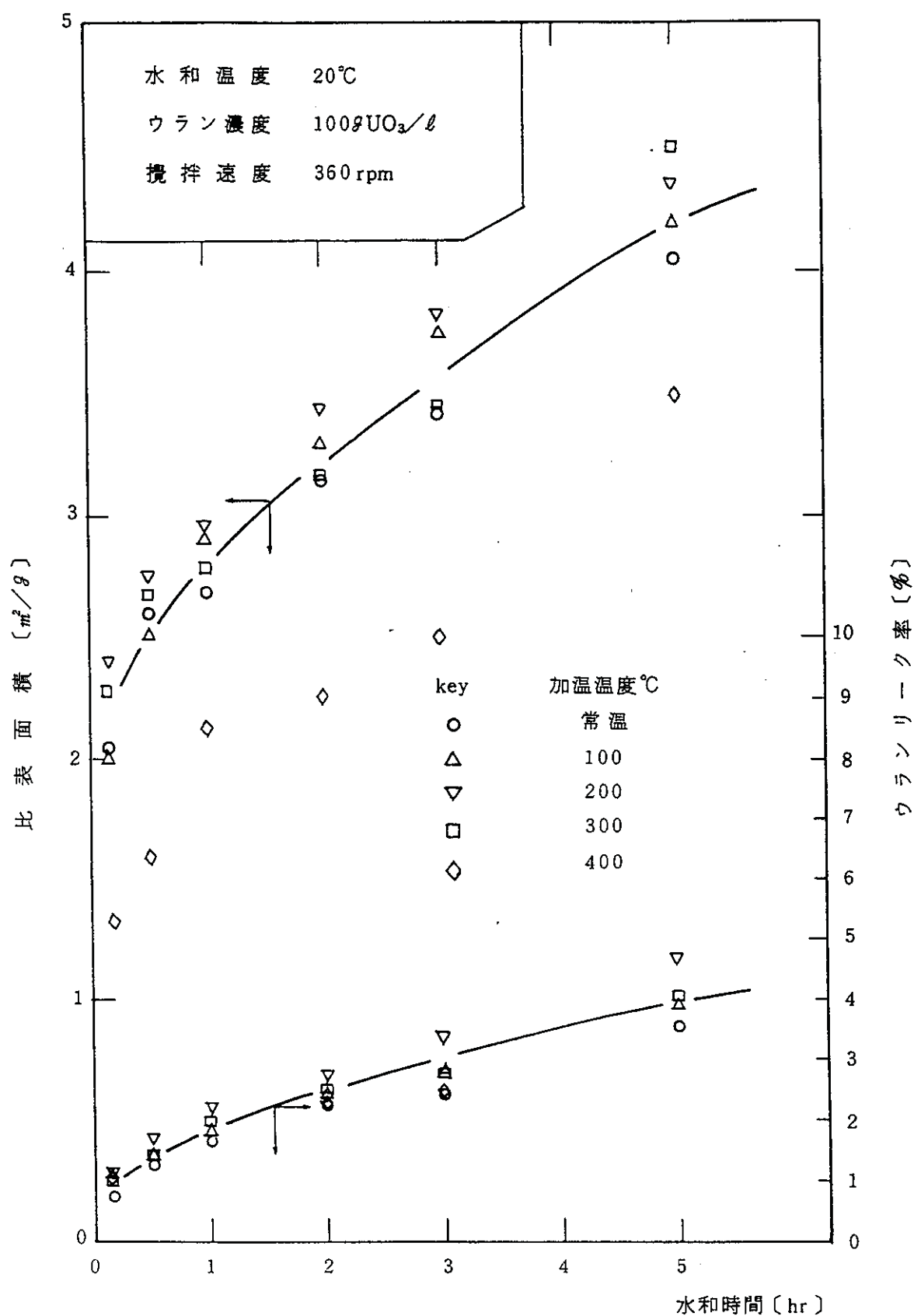


図2 水和時間と比表面積，ウランリーク率の関係

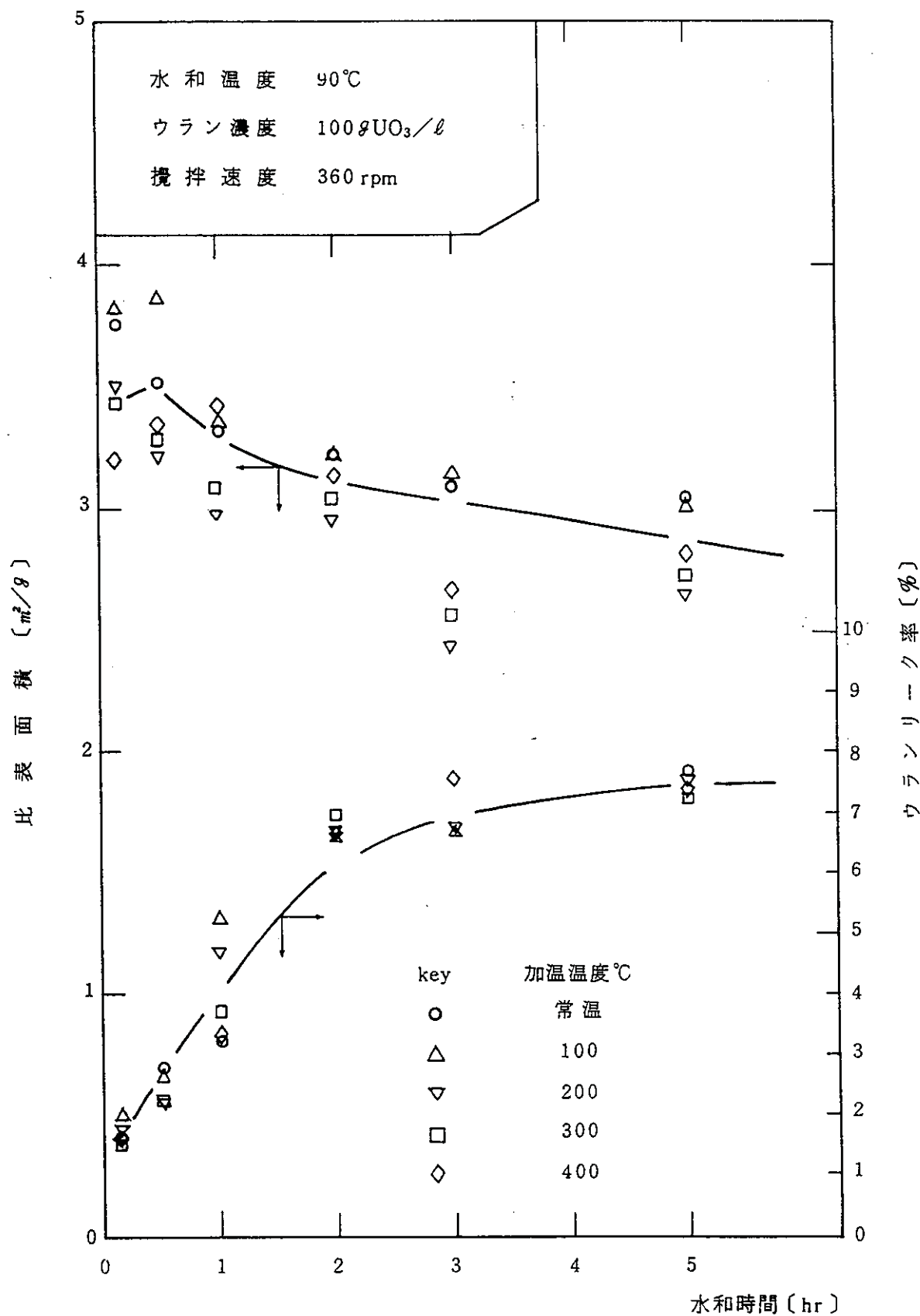


図3 水和時間と比表面積，ウランリーク率の関係

表 1. 加熱・冷却（水和）後の粉体性状

常 温 水 水 和 （ 5 hr 水和 ）

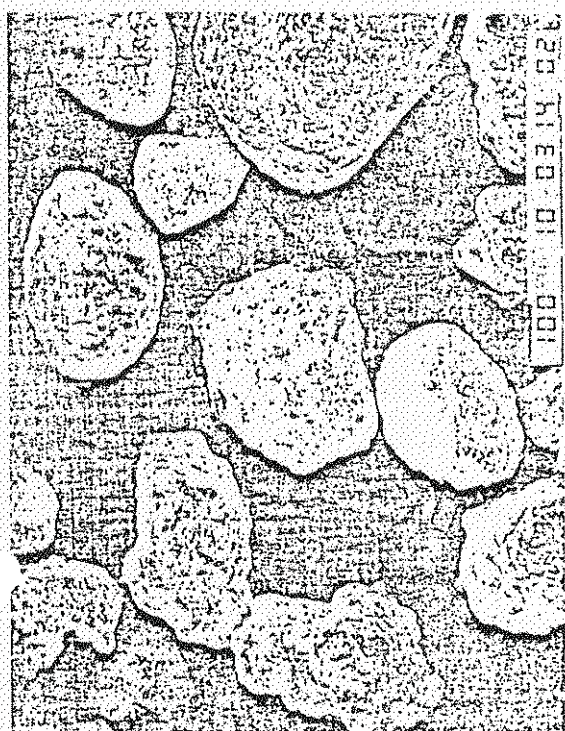
粉 体 加 熱 温 度	粉 体 結 晶 構 造						ク ラ ッ ク	備 考
	外 表 面			外表面 + 内部				
	γUO_3	UO_3 $0.8\text{H}_2\text{O}$	UO_3 $2.0\text{H}_2\text{O}$	γUO_3	UO_3 $0.8\text{H}_2\text{O}$	UO_3 $2.0\text{H}_2\text{O}$		
常 温	◎	×	○	◎	×	○	×	177 -420
100℃	◎	×	○	◎	×	○	×	〃
200℃	○	×	◎	◎	×	○	×	〃
300℃	△	×	◎	◎	×	○	×	〃
400℃	○	×	◎	◎	×	○	×	〃
200℃	×	◎	×	○	◎	×	×	未分級

90℃ 温 水 水 和 （ 5 hr 水和 ）

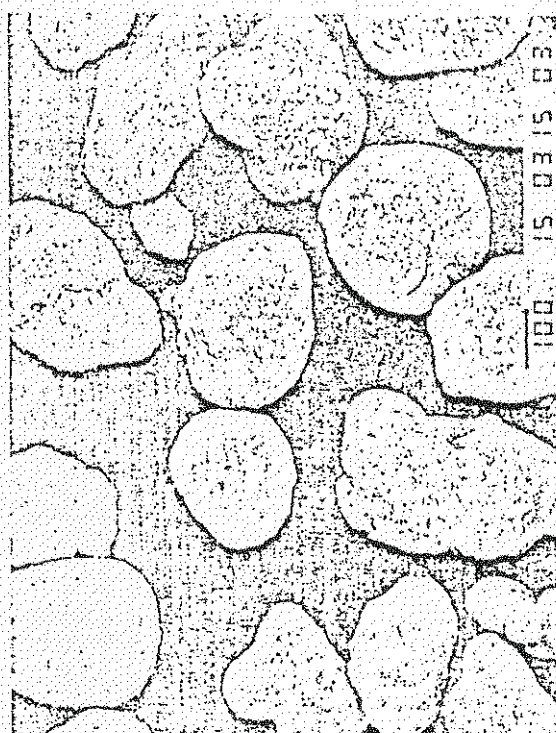
粉 体 加 熱 温 度	粉 体 結 晶 構 造						ク ラ ッ ク	備 考
	外 表 面			外表面 + 内部				
	γUO_3	UO_3 $0.8\text{H}_2\text{O}$	UO_3 $2.0\text{H}_2\text{O}$	γUO_3	UO_3 $0.8\text{H}_3\text{O}$	UO_3 $2.0\text{H}_2\text{O}$		
常 温	×	◎	×	△	◎	×	○	177 -420
100℃	×	◎	×	△	◎	×	○	〃
200℃	×	◎	×	△	◎	×	○	〃
300℃	×	◎	×	△	◎	×	○	〃
400℃	×	◎	×	○	◎	×	○	〃
100℃	×	◎	×	○	◎	×	○	未分級

◎…最も多く存在 △…微かに存在

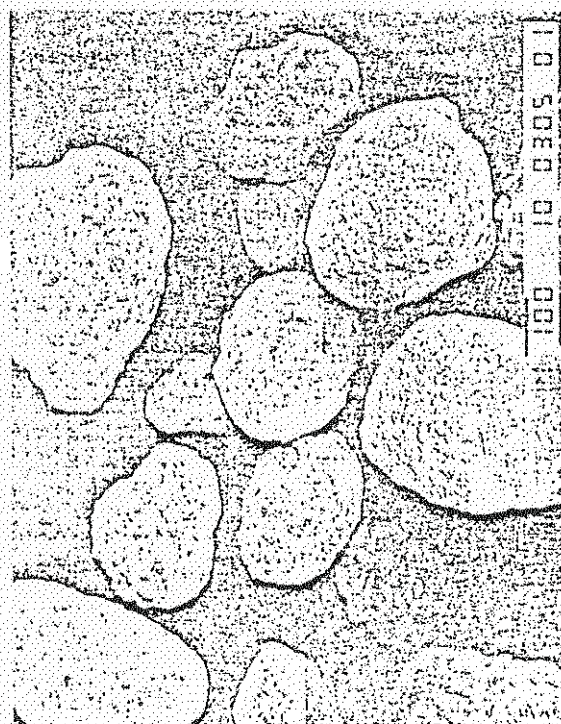
○…存 在 ×…存在せず



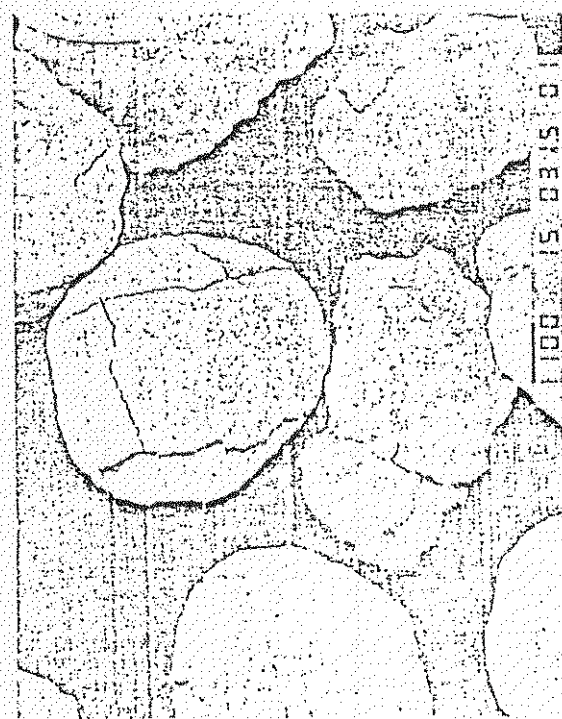
200°C加熱 - 常温水和10分



100°C加熱 - 90°C水和1hr



原料 UO_3



100°C加熱 - 90°C水和10分

図4 クラック発生状況

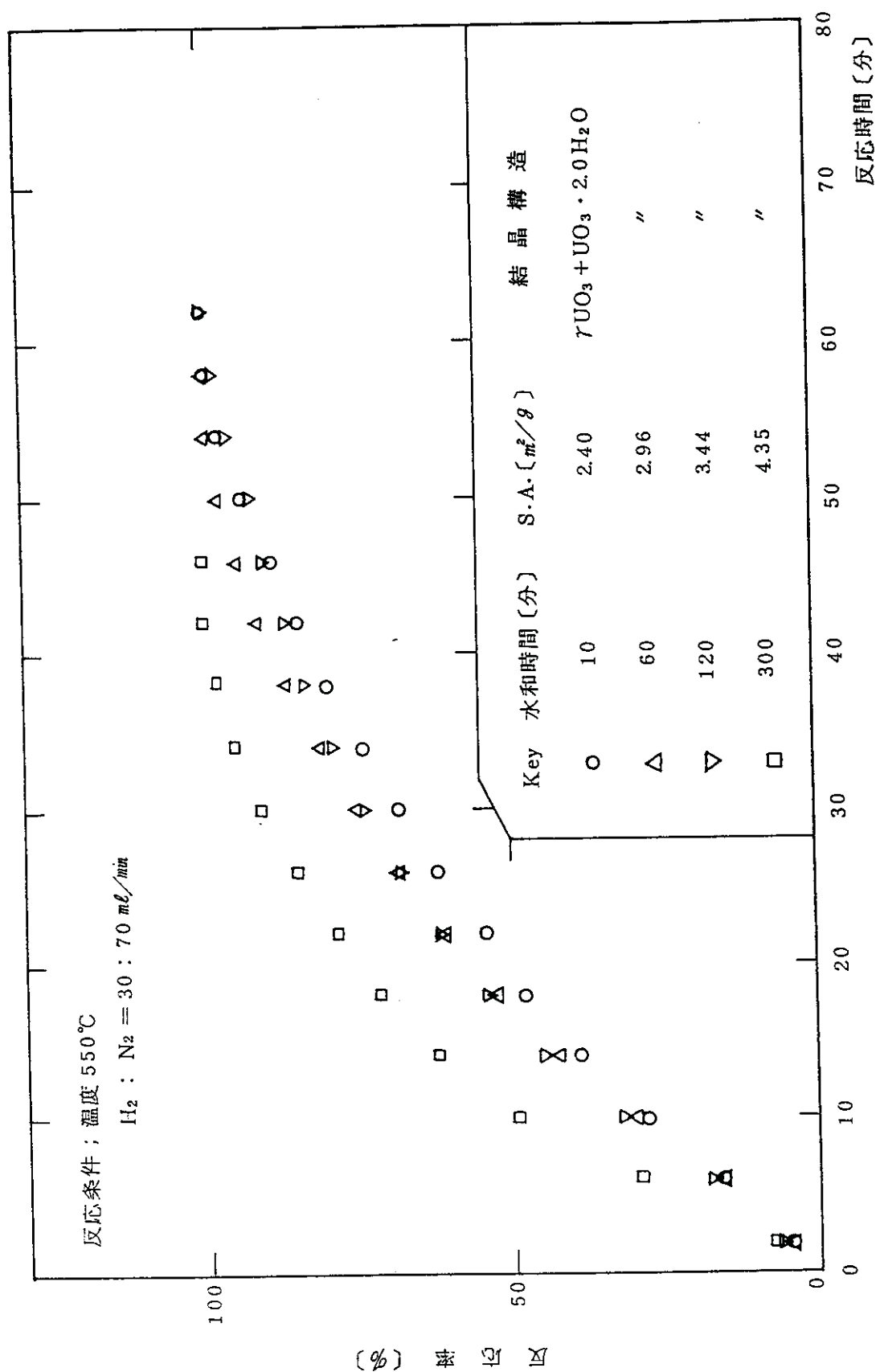


图 5 200°C 加热 — 常温水水和 UO_3 粉 TGA (還元)

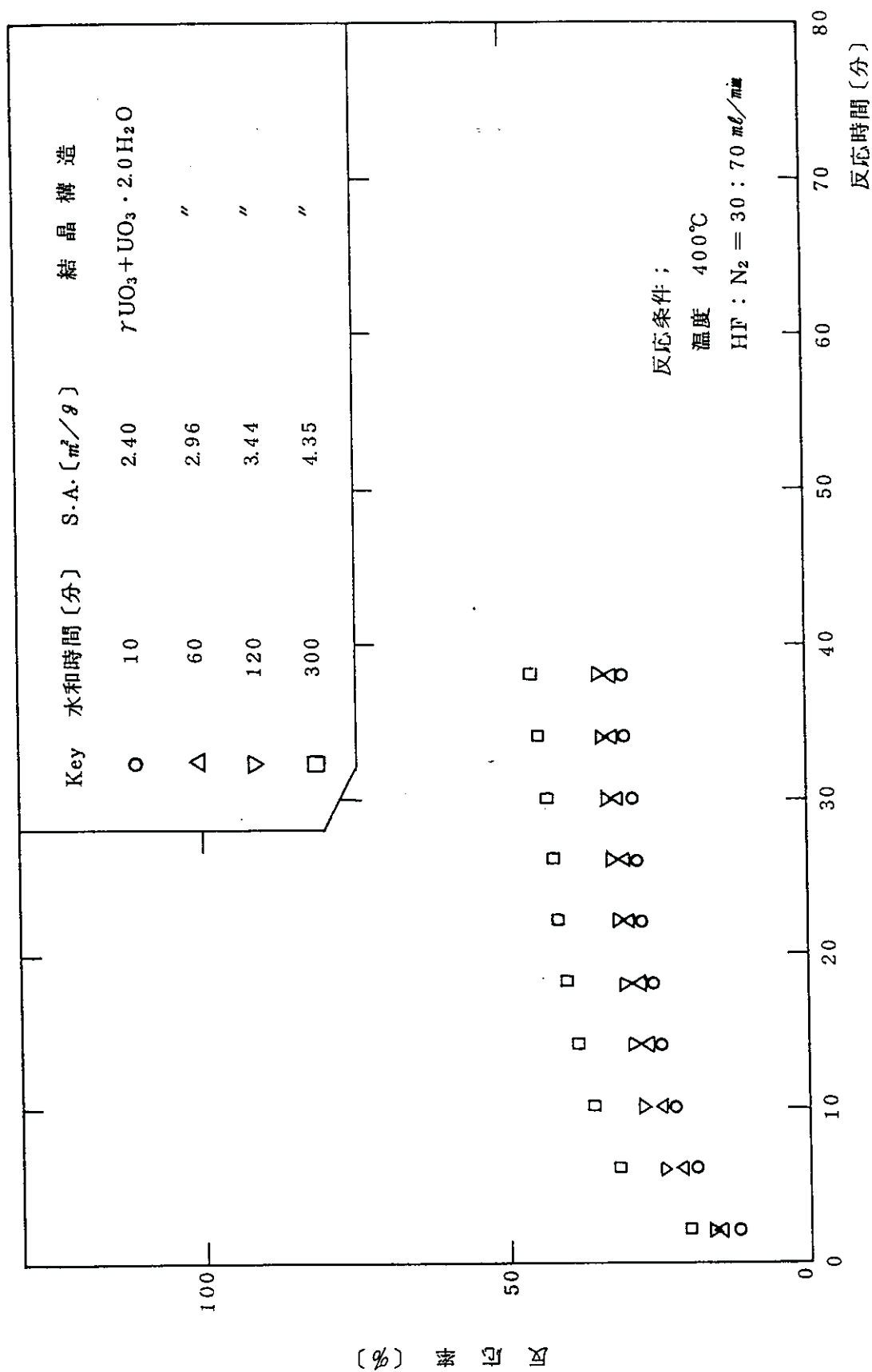


圖 6 200°C 加熱 — 常溫水和 UO_3 粉 TGA (HF 化)

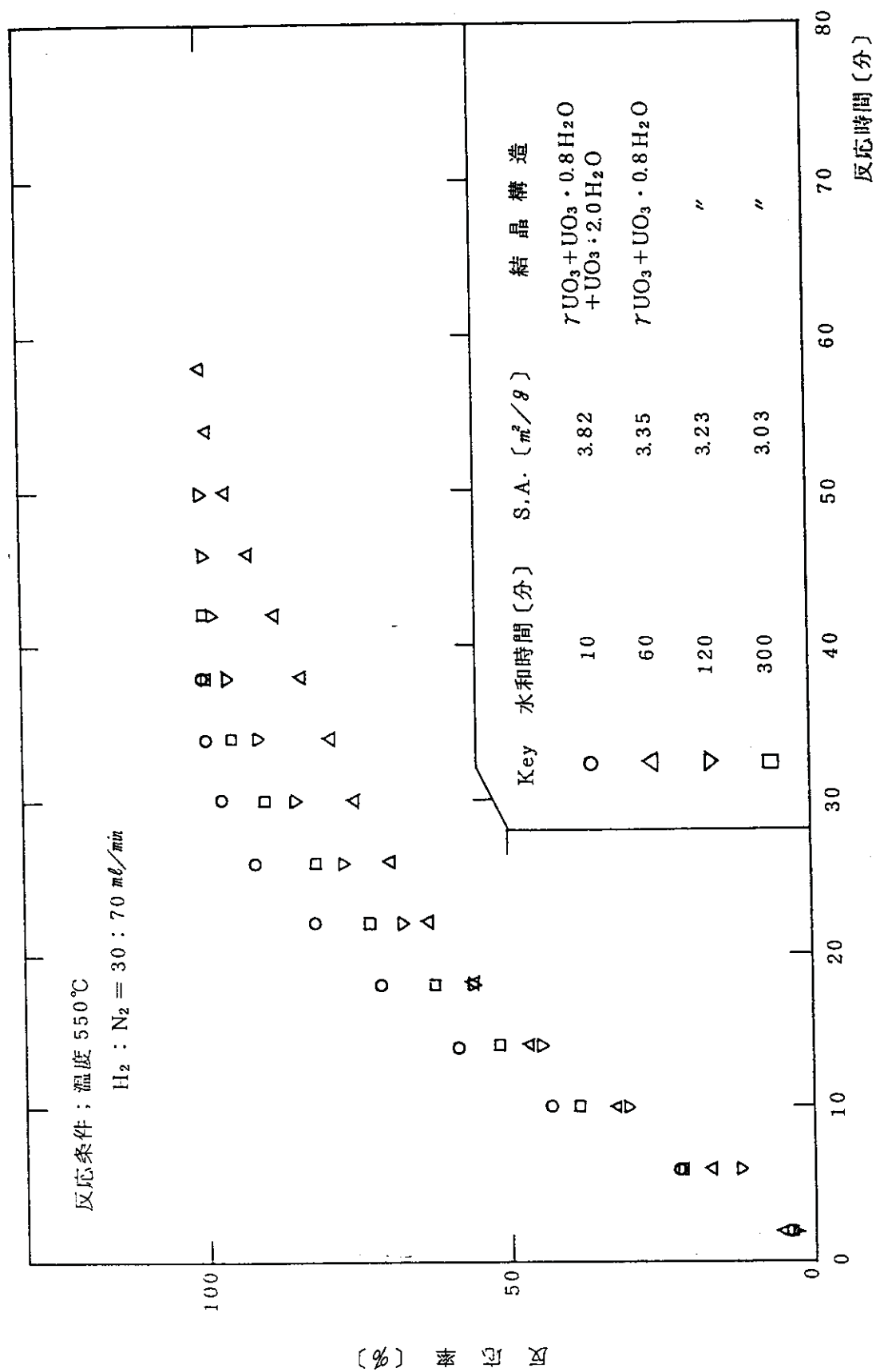


図 7 100°C加熱 - 90°C温水水和UO₃粉TGA(還元)

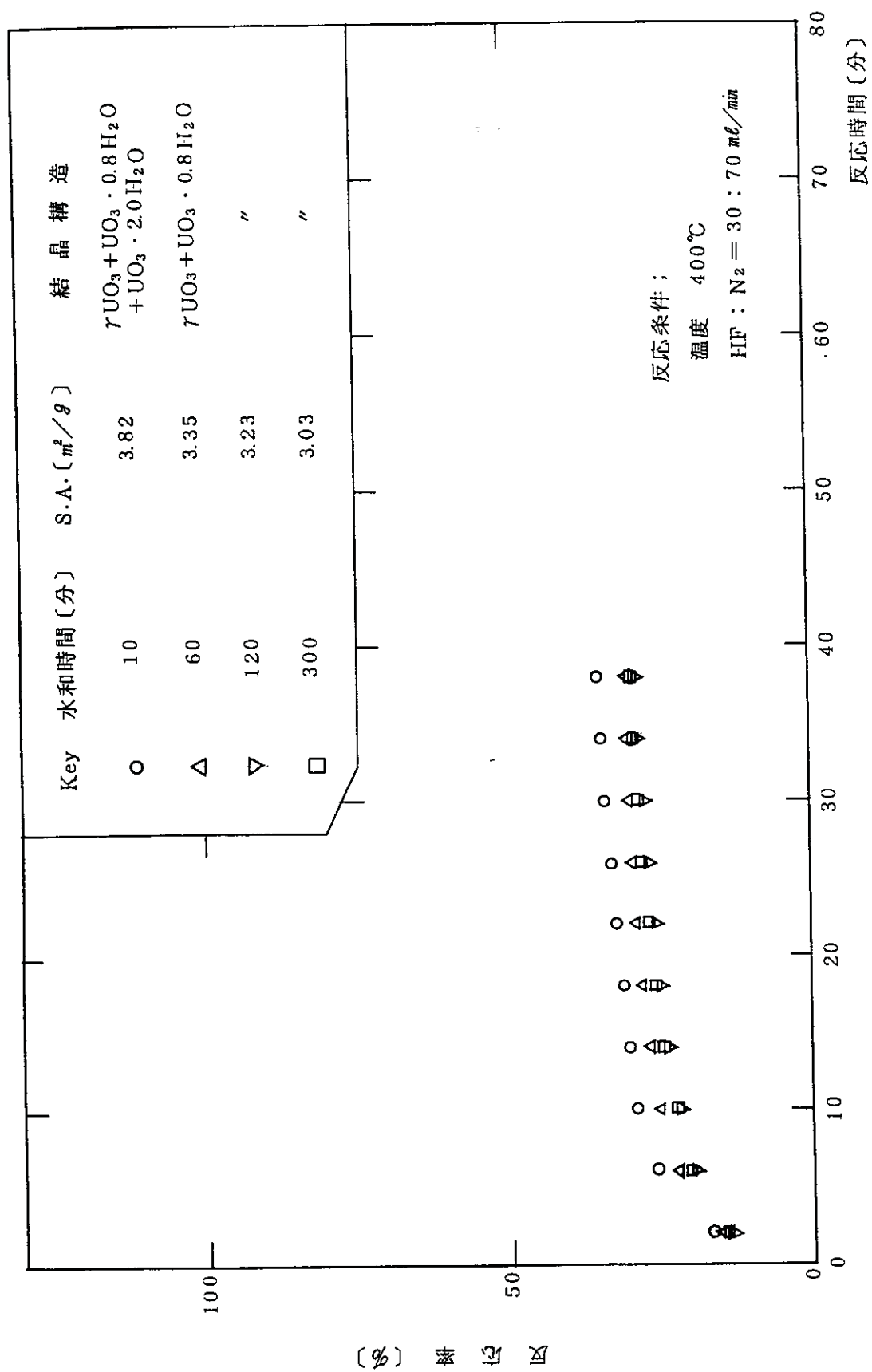


図8 100°C加熱 - 90°C温水和UO₃粉TGA (HF化)

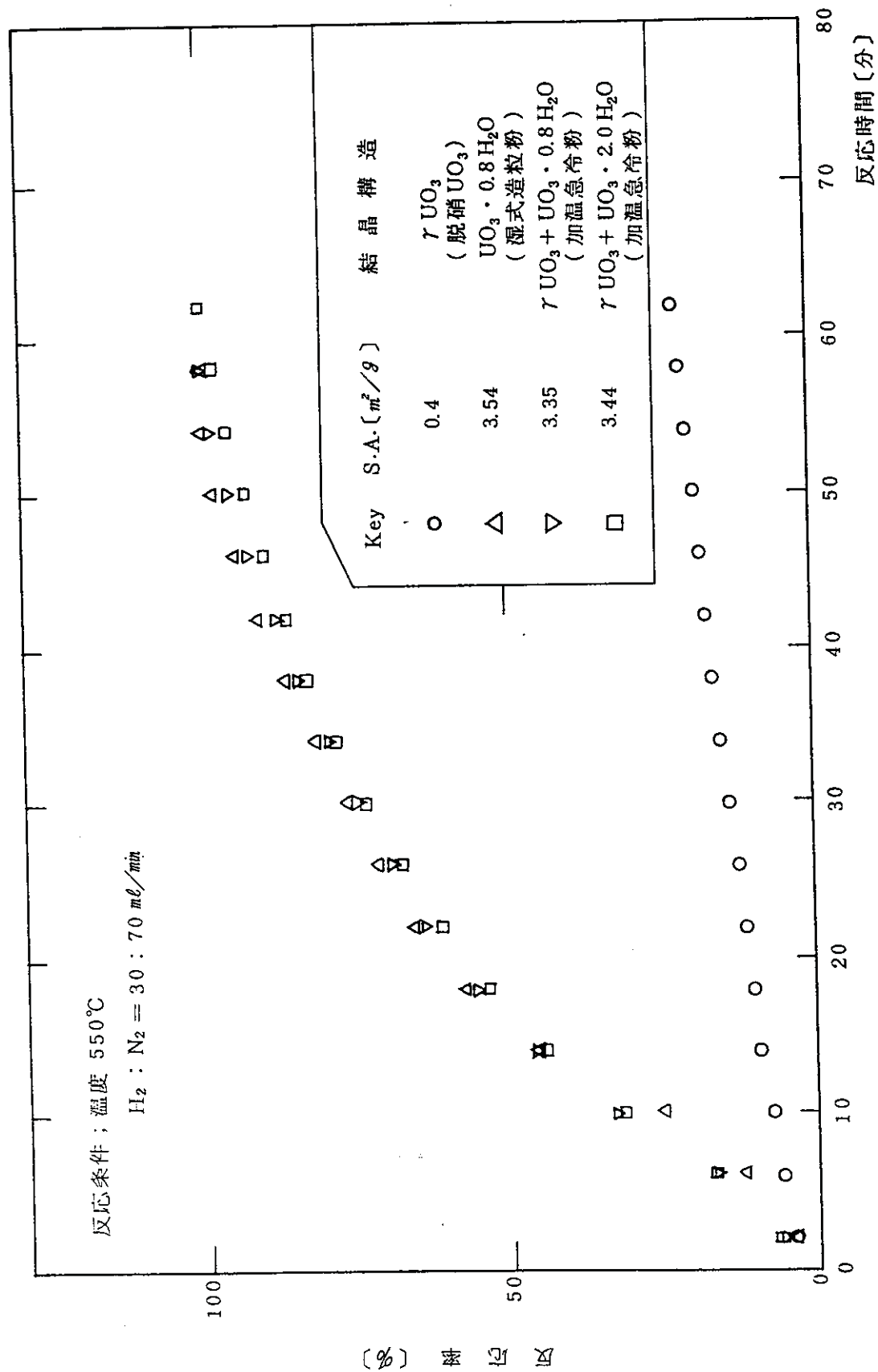


図9 湿式造粒法と加温急冷法の反応性の比較, TGA, (還元)

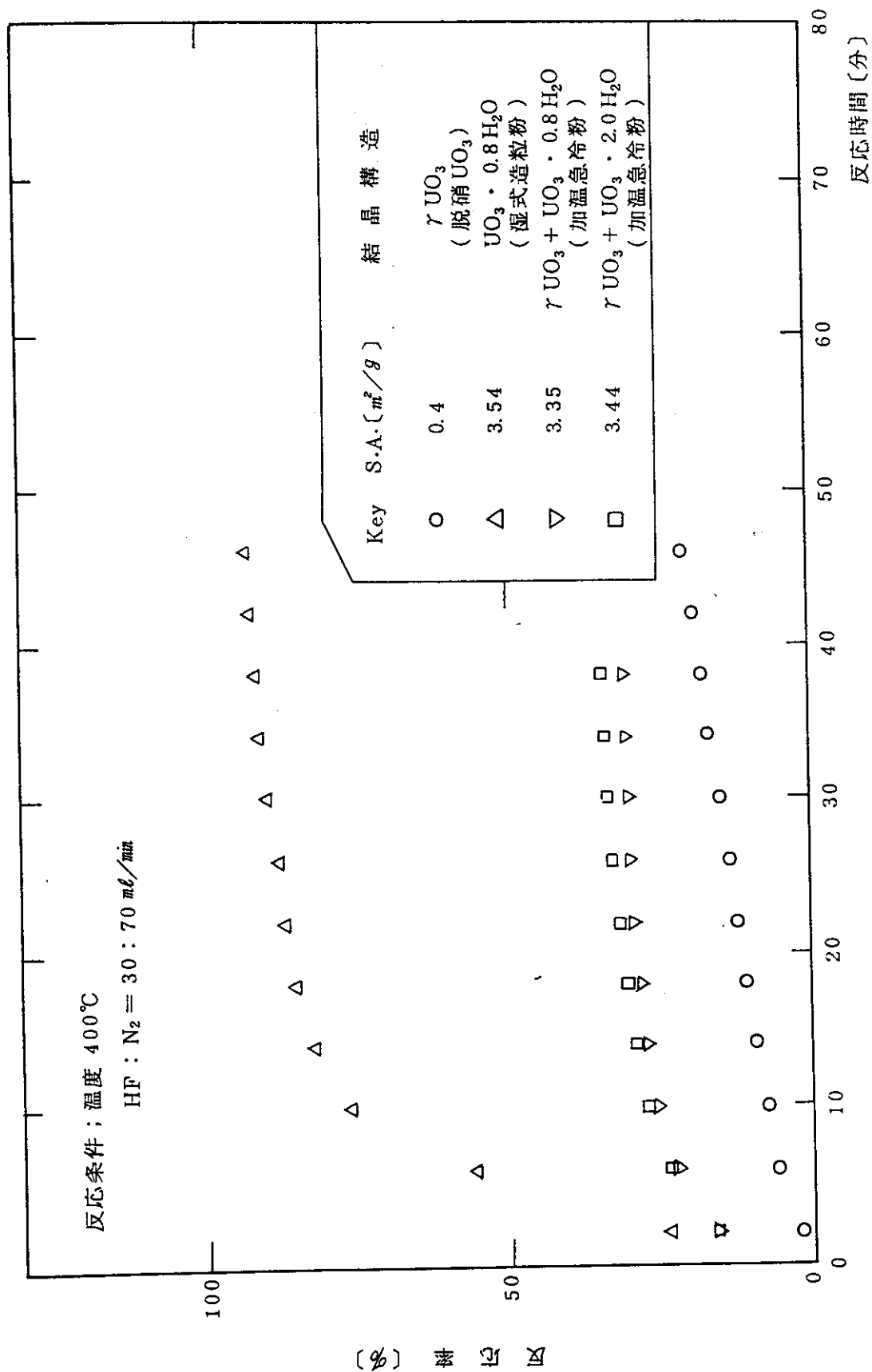


図 10 湿式造粒法と加温急冷法の反応性の比較, TGA (HF 化)

ロータリーキルン，遠心分離機特性

表 2. キルン回転数対平均滞留時間

キ ル ン 回 転 数 rpm	5	6	8	10	12
平 均 滞 留 時 間 min	10	7	5	4	3

アルミナ 400g/バッチ

表 3. 粉体出口温度

キルン表示最高温度 ℃	アルミナ出口温度 ℃
570	526
505	495

アルミナ装入速度
200g/min

総 装 入 量
2 kg

キルン回転数
5 rpm

表 4. 遠心分離機処理能力

溶液量：70ℓ

アルミナ 重量 kg	回 転 数 rpm	処理速度 ℓ/min	安 定 性	備 考
1	1000	3.5	○	
2	〃	〃	○	
3	〃	〃	○	
4	〃	〃	○	ケーキ厚み 5～20 mm
5	〃	〃	○	

加 温 急 冷 ホ ッ ト 試 験

表 5.

○ 試 験 条 件

原料： 4.93 kg UO_3

工 程	因 子	条 件
加 温	加 温 温 度 $^{\circ}\text{C}$	200
	キ ル ン 回 転 数 rpm	5
冷 却 (水 和)	純 水 量 ℓ	70
	水 和 温 度 $^{\circ}\text{C}$	20
	水 和 時 間 min	30
	攪 拌 翼 回 転 数 rpm	360
脱 水	処 理 速 度 ℓ/min	3.5
	遠 心 機 回 転 数 rpm	1,000

表 6.

○ 試 験 状 況

工 程	状 況 ・ 検 討 項 目
加 温	特に問題はなし
冷 却 (水 和)	拔出し配管に水和 UO_3 の詰り
脱 水	汚布より UO_3 のリーク 脱水後の UO_3 水和物の取扱い (操作性・反応性)

6-(3) 「湿式前処理装置における水和凝集粉の再利用上の問題点」

報告者 製錬課

CTFⅡのフローシートを図1に示す。本報告では、水和前処理工程及び粉碎分級工程における水和凝集粉の再利用上の問題点とその対策について述べる。水和前処理工程及び粉碎分級工程の概要を以下に示す。

i) 水和前処理工程

脱硝 UO_3 に純水を添加し、 UO_3 水和物 ($\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) を生成させることにより後工程(還元、 HF ふっ化、 F_2 ふっ化工程)での反応性を高める。

ii) 粉碎・分級工程

水和処理後の UO_3 水和物の粒度を揃え、後工程での流動性を高める。

このうち、1) 水和前処理工程では、水和凝集粉の生成により、処理能力が低下する、2) 従来の粉碎機では過粉碎になりやすく、又粉碎なしでは、分級後の製品歩留りが悪い(約50%)、という問題があった。

そこで、今回、水和凝集粉の生成を抑え、水和装置の処理能力を高めるための試験及び、過粉碎になりにくい構造の粉碎機を設置することによる効果を調べた。

1) 水和前処理工程

図2に、水和前処理装置のフローシートを示す。原料 UO_3 はホップより水和槽に供給され(1バッチ≒40kgU)、攪拌を行いながら純水を滴下し、水和を行う。

試験実施以前の純水添加法及び水和槽温度変化の一例を図3に示す。

本例は、原料 UO_3 量に対して純水添加量が多く(モル比で $\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_3 = 2.7 = n'$)、水和 UO_3 凝集粉が水和槽内に大量に生成するため攪拌が困難となるだけでなく、処理速度も低下し、また、分級後の歩留りも粗粉の割合が多くなるため、低下してしまうという欠点があった。

そこで、純水添加量の見直しを行った。

図4、図5に水和操作中におけるウラン粉体の挙動及び比表面積の経時変化を示す。

図5に示すように、純水添加速度に拘らず水添加量 $n' = 1.3 \sim 1.5$ で水和は完了し、これ以上純水を添加しても比表面積は増大せず、逆に、凝集粉の割合が増加することがわかった。

次に、図5でのRun 2における経時毎の UO_3 水和物の各サンプルについてTG(熱天

秤)分析を行い、還元及びHFふっ化反応性を調べた。

その結果を図6、図7に示す。

図6及び図7に示すように、 UO_3 水和物の比表面積と、還元、HFふっ化反応性は正の相関があり、また、比表面積 $\geq 3 \text{ m}^2/\text{g UO}_3$ では、反応性が飽和傾向を示すことがわかった。

以上の結果から、純水添加量を低減させることにより($n'=2.7 \rightarrow 1.5$)、反応性を低下させることなく、水和 UO_3 凝集粉の生成を抑え、水和処理速度を高めることが出来ることを確認した。

2) 粉碎・分級工程

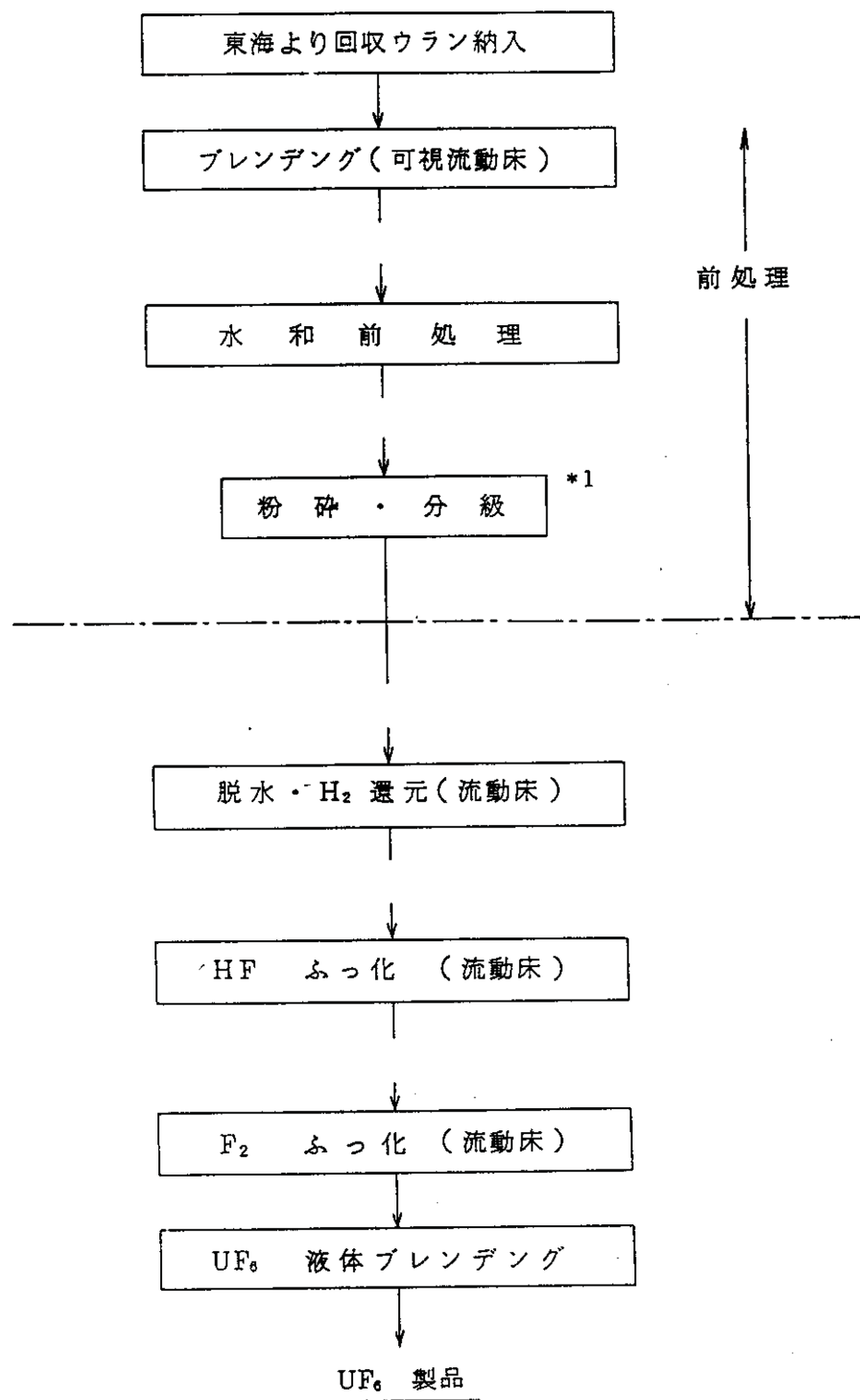
粉碎・分級工程における分級後の製品歩留りを高めるため、従来、粉碎を行わず分級だけを行っていたものを、今回、粉碎機を設置した(スクリーンメッシュサイズ=1mm)(図8参照)。

この結果、分級製品の歩留りが50%から70%に向上し、しかも、粗粉も分級製品と混合して使用できる事がわかったため、製品の歩留りは95%程が可能となった。分級後の製品粉体の流動性も表-1に示す通り、改良前の製品に比べ、粉碎機を設置した改良後の流動性が良好になることを確認した。

表-1において、流動性の良好なアルミナ流動媒体及び流動性が悪いことが確認されている粗粒粉碎後製品 UO_3 (分級後の粗粉を水槽にて再び微粉化したもの)を比較のため記した。

以上、1)及び2)の結果をまとめて表-2に示す。

表-2に示すように、水和前処理における純水添加量の低減及び、粉碎機の設置により、水和前処理生産能力及び、分級後の製品歩留りが向上し、また、製品 UO_3 水和物の流動性も良好になることがわかった。



* 1 以前は UO_3 粉体の粉径が大きかったため
水和前処理の前に粉碎・分級をしていた。

図－１ CTF－Ⅱ 工程ブロック式フローシート

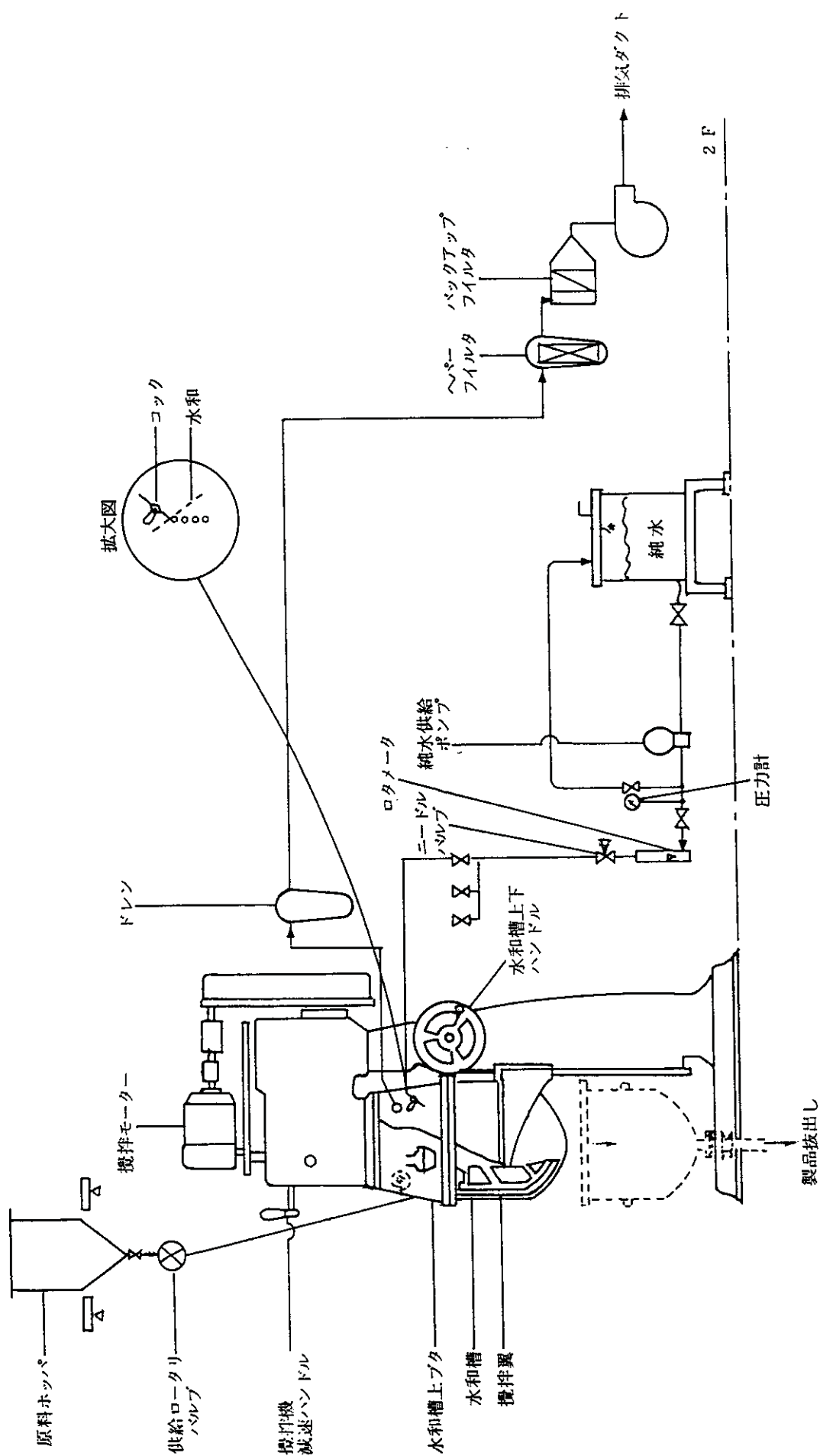


図-2 新型 UO_2 粉体水和装置フローシート

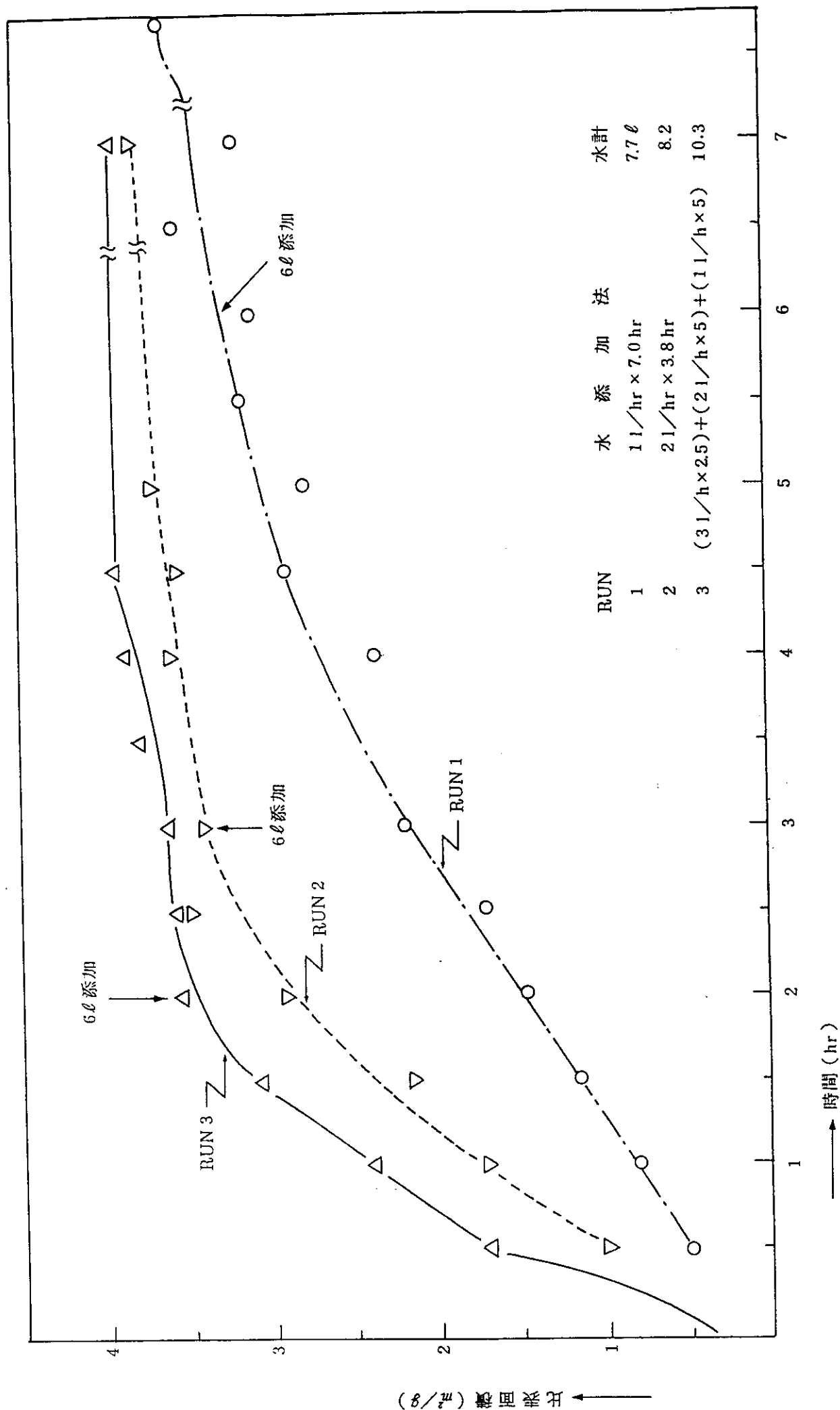


図-5 水和工程での水添加と比表面積経時変化

示差熱天秤による比表面積の依存性

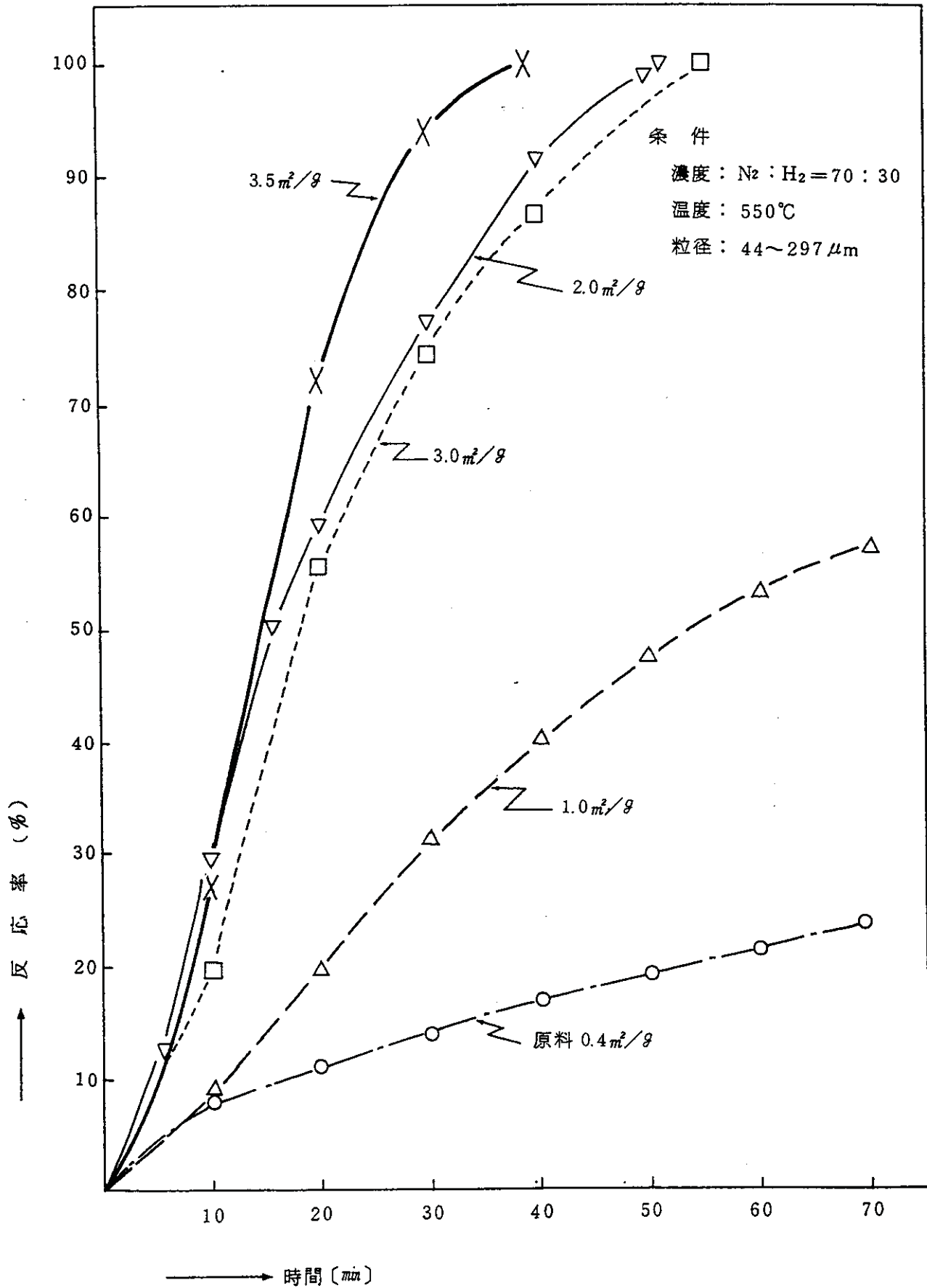


図-6 $\text{UO}_3 \rightarrow \text{H}_2$ 還元反応速度

示差熱天秤による比表面積の依存性

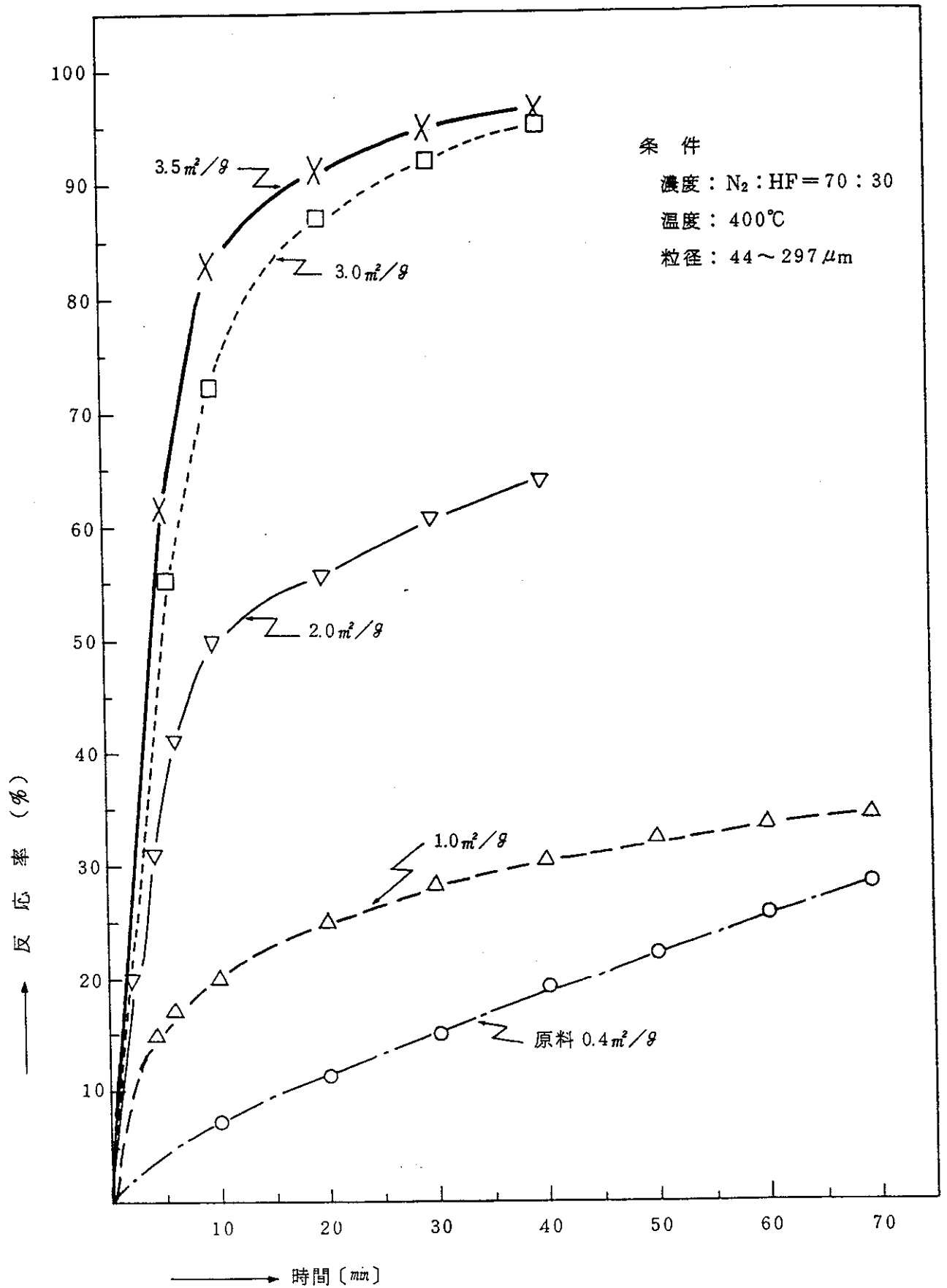
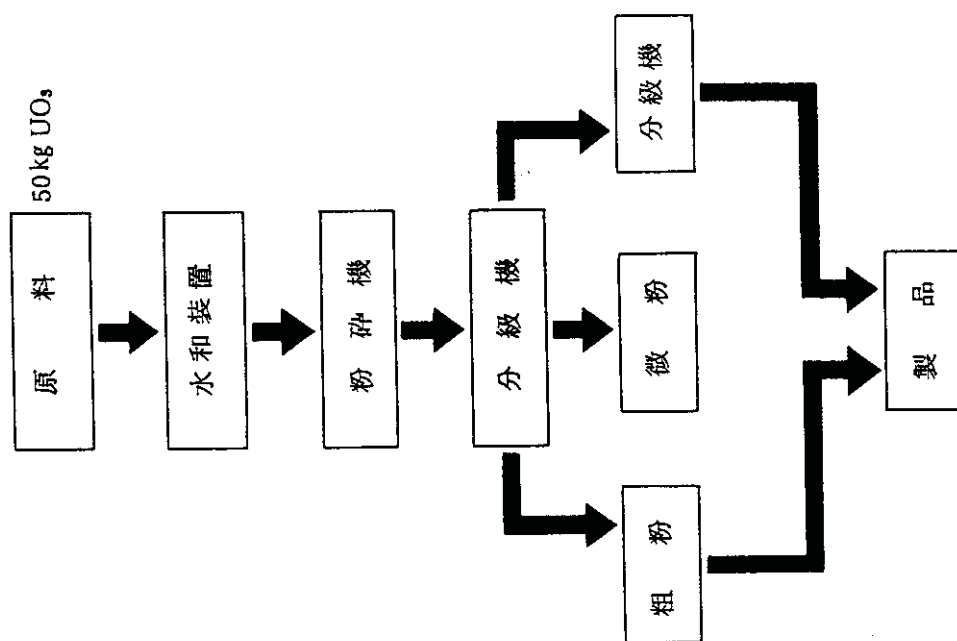


図-7 $UO_2 \rightarrow HF$ ぶっ化反応速度

改良後



改良前

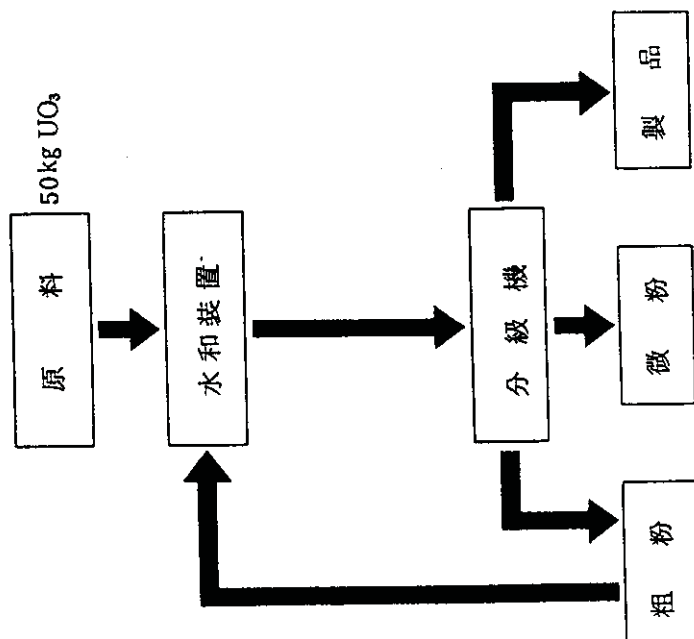


圖-8 水和前處理工程

表-1. パウダー・テスター測定による粉体流動性

	種 測 類 定	最 も 良 好	良 好	か な り 良 好	普 通	良 あ く ま な り く	不 良	非 常 に 悪 い	総 合 評 価
流ア 動ル 媒ミ 体ナ	圧 縮 度	○ (25)							良 好 (指 数) 88.5
	安 息 角			○ (19.5)					
	スパチュラ角		○ (21.0)						
	均 一 度	○ (23)							
製改 品良 前 ※の	圧 縮 度					○ (12.0)			普 通 (指 数) 64.0
	安 息 角				○ (17.0)				
	スパチュラ角					○ (12.0)			
	均 一 度	○ (23)							
製粗 品粒 粉 UO ₃ 碎 ※後	圧 縮 度							○ (2.0)	あ ま り 良 く な い
	安 息 角				○ (16.0)				
	スパチュラ角						○ (7.0)		
	均 一 度	○ (23)							
製改 品良 後 ☆の	圧 縮 度			○ (19.5)					か な り 良 好 (指 数) 74.5
	安 息 角	○ (17.5)							
	スパチュラ角				○ (15.0)				
	均 一 度	○ (22.5)							

(注) 粒径 ※ : 44~210 μm

☆ : 粗粉も混合したもの

表-2. 水和前処理工程のまとめ、改良前後の比較

	改良前の製品			改良前の粗粒粉砕製品			改良後の製品		
流動性	普通			あまり良くない			かなり良好		
歩留まり	粗粉	微粉	製品	粗粉	微粉	製品	粗粉	微粉	分級製品
	44%	6%	50%	46%	4%	50%	25%	5%	70%
水和前処理生産能力	40 kg ^U /week						40 kg ^U /2 day		
分級速度	9 kg ^U /hr			1 kg ^U /hr			15 kg ^U /hr		

ウラン転換試験設備 (CTFⅡ) で扱う再処理回収ウランは U-235 が天然ウランよりも濃縮された状態にあるので臨界管理の必要がある。核燃料施設における臨界事故は作業者が数百レムの中性子被ばくを受けて死亡する可能性もあり、決して発生させてはならない。

臨界は図 1 に示すように高速の中性子が、

- (1) 減速されて U^{235} と反応して発生する中性子の数と
- (2) 他の元素に吸収される数と
- (3) 燃料領域から漏れる数との

バランスで決まる。

臨界管理は臨界になりにくい条件にすればよいので、(1)の数を減少させ、(2)(3)の数を増加させるようにして臨界安全を確保する。

表-2 に CTFⅡでの臨界管理一覧表を示す。

CTFⅡは小規模試験装置なのでほとんどの装置は形状管理が行われている。

図 2 に示すように 1.6 %ウランならば水分率 5 %以下では未臨界である。

CTFⅡのような乾式工程は水分管理により大型化が比較的容易である。一方 PNC 法のような湿式法は臨界制限が厳しく、濃度管理のできない、溶解・沈殿等の工程は全濃度臨界安全形状でなければならない。

製錬プロセスでは回収ウランと天然ウランを混合して、未臨界なウラン濃縮度に調製する方法がよいであろう。

ここまで単体機器の臨界管理について説明したが、最近相互干渉についても評価が必要になってきた。

図 3 に示すように単体では臨界安全でも複数機器が並ぶと燃料から、漏れ出た中性子が、他の燃料に入り核分裂を起こし臨界になる可能性がある。このような評価を相互干渉と呼ぶ。

図 4 に示す配置について計算した例を以下に示す。臨界コード KEVO IV で計算した結果の 1 例を、図 5 に示す。この条件では実効増倍率が約 0.88 であることを cpu 時間 15 分で得ている。このような計算をウラン濃度をパラメータとして行なった。その結果を図 6 に示す。また、空気中の水分をパラメータとして行なった結果を図 7 に示す。

(この一連の計算結果を得る為に cpu 時間で約 10 時間必要とした。)

この結果いずれの条件でも実効増倍率が 0.9 を越える事はなく臨界安全である事が証明された。

この実効増倍率は前提条件により大きく変化することを、図 8 に示す。これは CTFⅡで
使用している UO_3 貯蔵容器を無限配列した計算である。 UO_3 中の水分を制限すると実効増
倍率を低く押えることが可能である事がわかる。

臨界管理は濃縮ウランを扱う上で避けられない問題であるが、装置の大型化に大きな障害
となる。今後ますます複雑な系についての臨界安全が要求されることになり、確認計算に多
大な労力が必要であろう。

質疑応答

岩井；乾式工程とはいいいながらも水分管理のみで臨界安全を確保する事が実際に可能と思う
か。

☐；1.6% U^{235} 程度の微濃縮ウランならば、管理基準値をかなりゆるくすることができ可
能と思う。

しかしその為には粉体の吸着水分の経時変化等について十分なデータを予め用意して
おかなければならない。又水分管理を行なう部屋では消火用水シャワーが使えない等の
特別な配慮が設計段階から必要である。

もし完全な水分管理が不可能だとしても、プロセスの解析などから、 H/U 比はかな
り制限する事ができる。 H/U 比を考慮することで、形状管理の臨界制限値をかなりゆ
るく設定する事も可能である。

永崎；PNC法で回収ウランを単独でも扱えるようにするには、プロセス機器をどのように設
計したらよいか。

☐；臨界管理の問題からだけでは答えられない。次の点も考慮する必要がある。

- ① 溶解・沈殿、晶析等固体と溶液の共存する可能性のある工程は形状管理が適用可能
かどうか各装置毎に検討すること。
- ② 溶液は濃度管理をすることになると思うが、濃度の保証又はインライン分析が可能
かどうか検討すること。
(廃液等微量ウランが濃縮されない事の保証も必要)
- ③ UF_6 粉体以降では含水量の定量もしくは保証の方法。

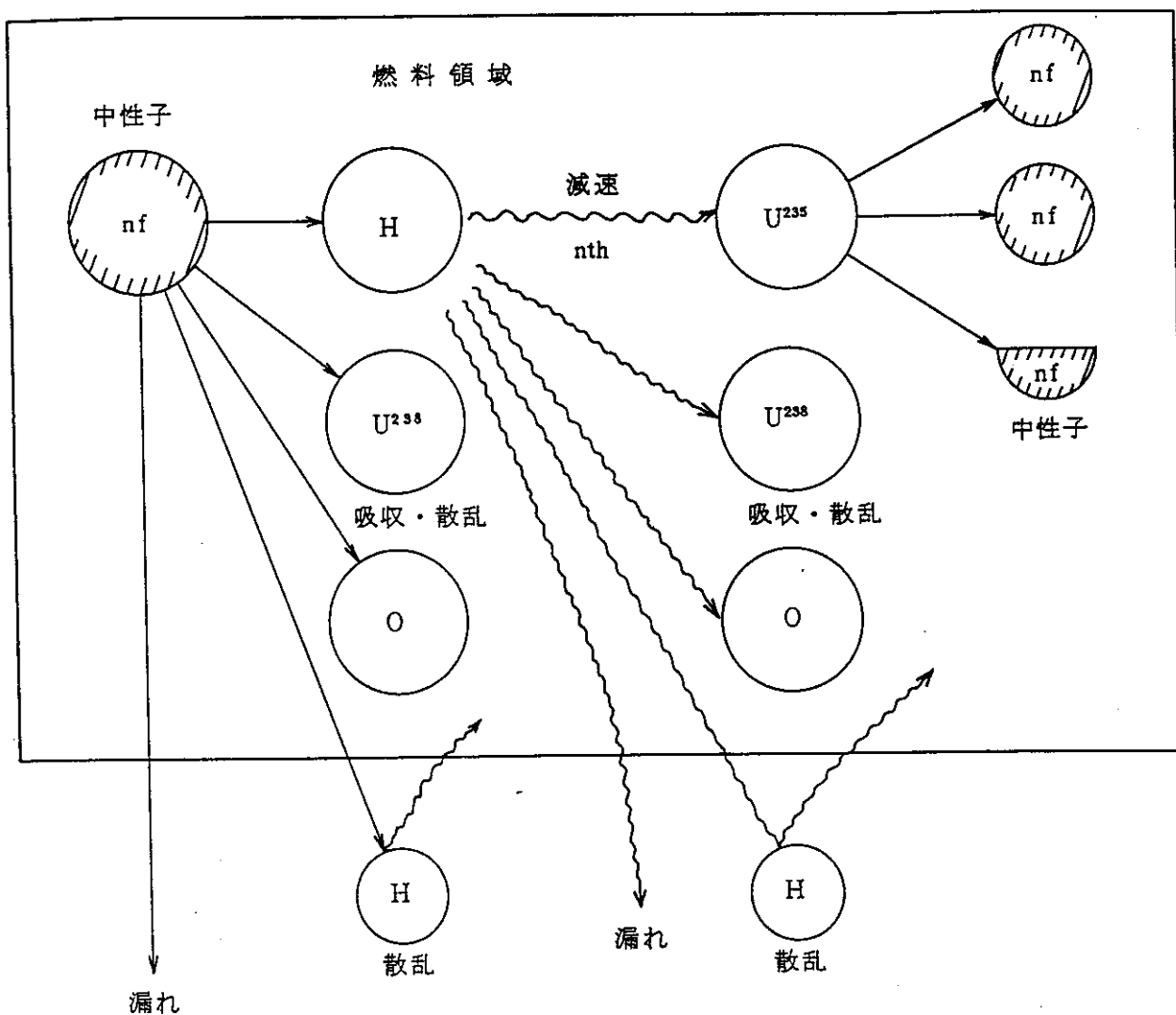


図-1 中性子の世代

表-1 臨界管理の基本的考え方

1. U²³⁵ の割合を減らす。
(中性子吸収材を増加させる。)
2. 中性子が漏れやすい構造にする。
(小さいかたまりにわけると、
体積あたりの表面積を大きくする。)
3. 減速材(主に水)を制限する。

表 2. ウラン転換試験設備における臨界管理

系	管理方法	最 小 臨 界 値		臨 界 制 限 値	対 象 工 程
1.6% U235 ウラン粉体 水 系	形 状	円 筒	58cmφ	49.3cmφ	全工程のウラン粉体を 取扱う機器
		平 板	32cmS	27.6cmS	
1.6% U235 UF ₆ 系	減 速 度	5%U235 UF ₆ で H/U235 ≤ 10なら 未臨界		H/U235 ≤ 10	UF ₆ 転換工程コールド トラップ, UF ₆ シリ ンダ
1.6% U235 UF ₆ 除去用緊急 水スクラバ	濃 度	UO ₂ F ₂ 反射無限円筒で 0.340gU/cm ³ 以下は未 臨界		0.2gU/cm ³	緊急水スクラバ SC - 2
5% U235 濃縮ウラン 水 系	重 量	5%U235, UO ₂ - 水系 全水反射で 37kg U		5.0kg U	5%濃縮度のウラン

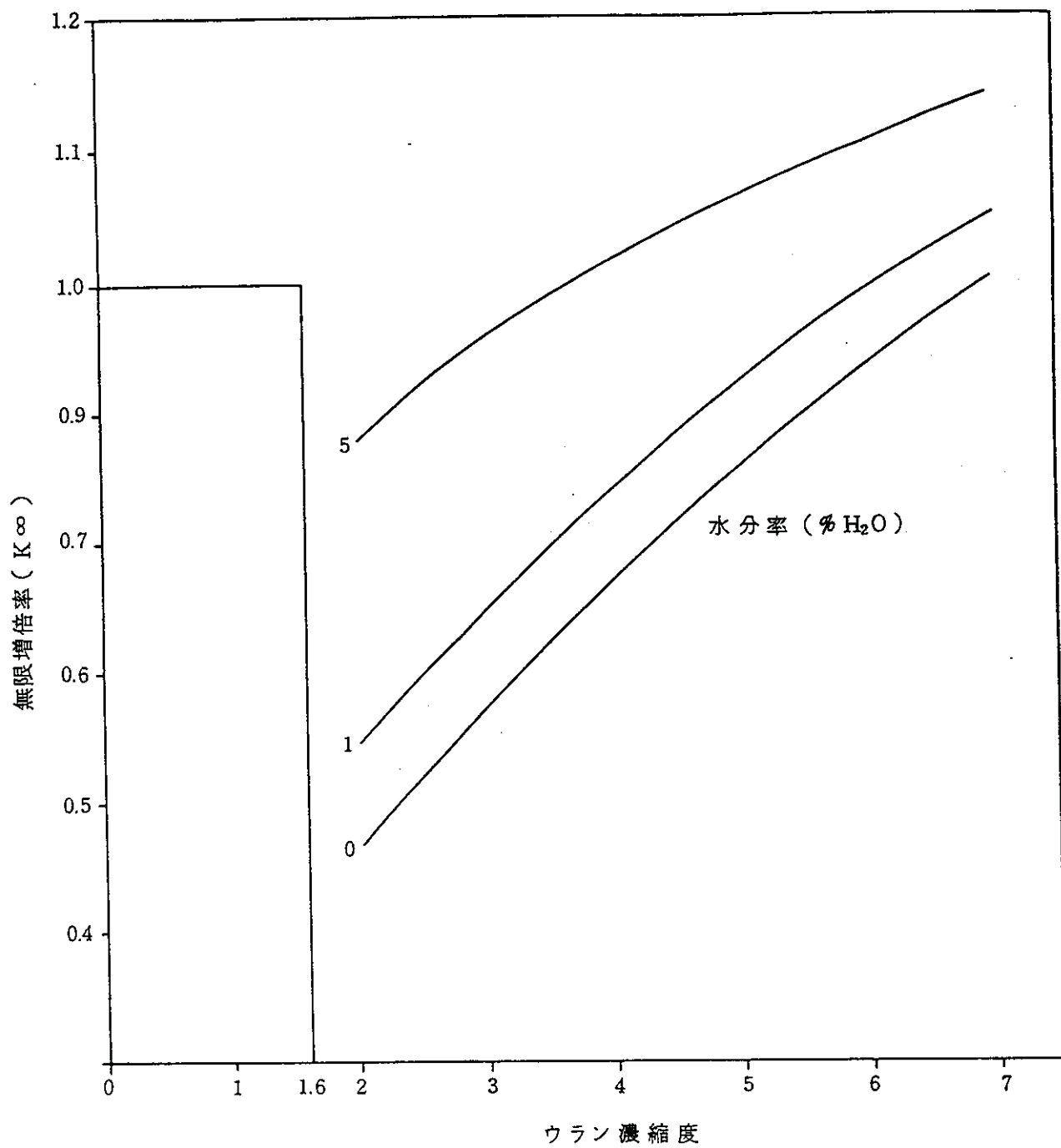
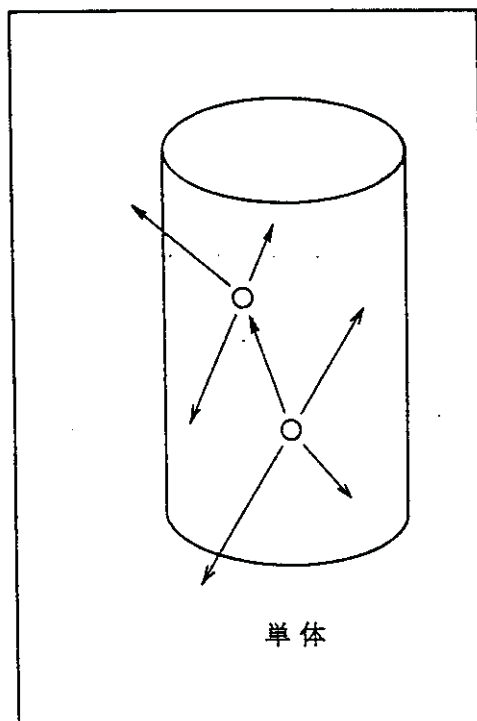
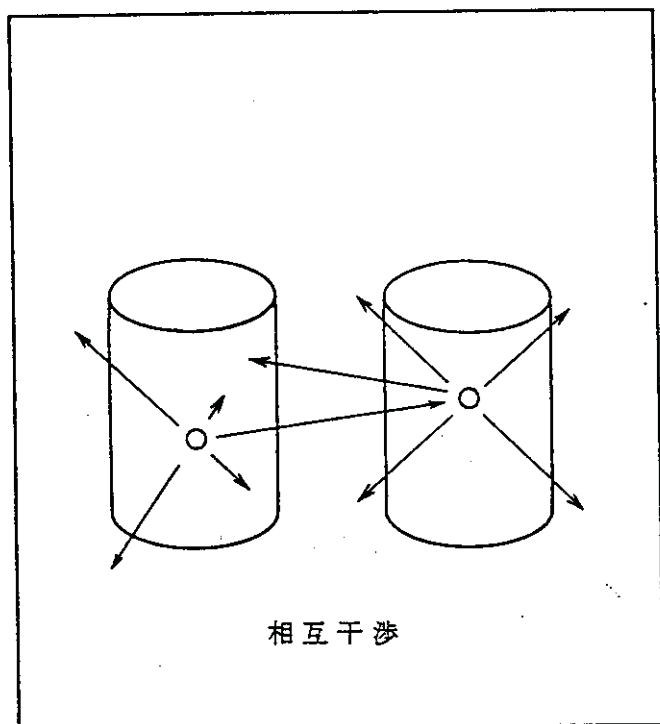


図-2 ウラン濃縮度 U^{235} %と無限増倍率



図－3 相互干渉における中性子の動き

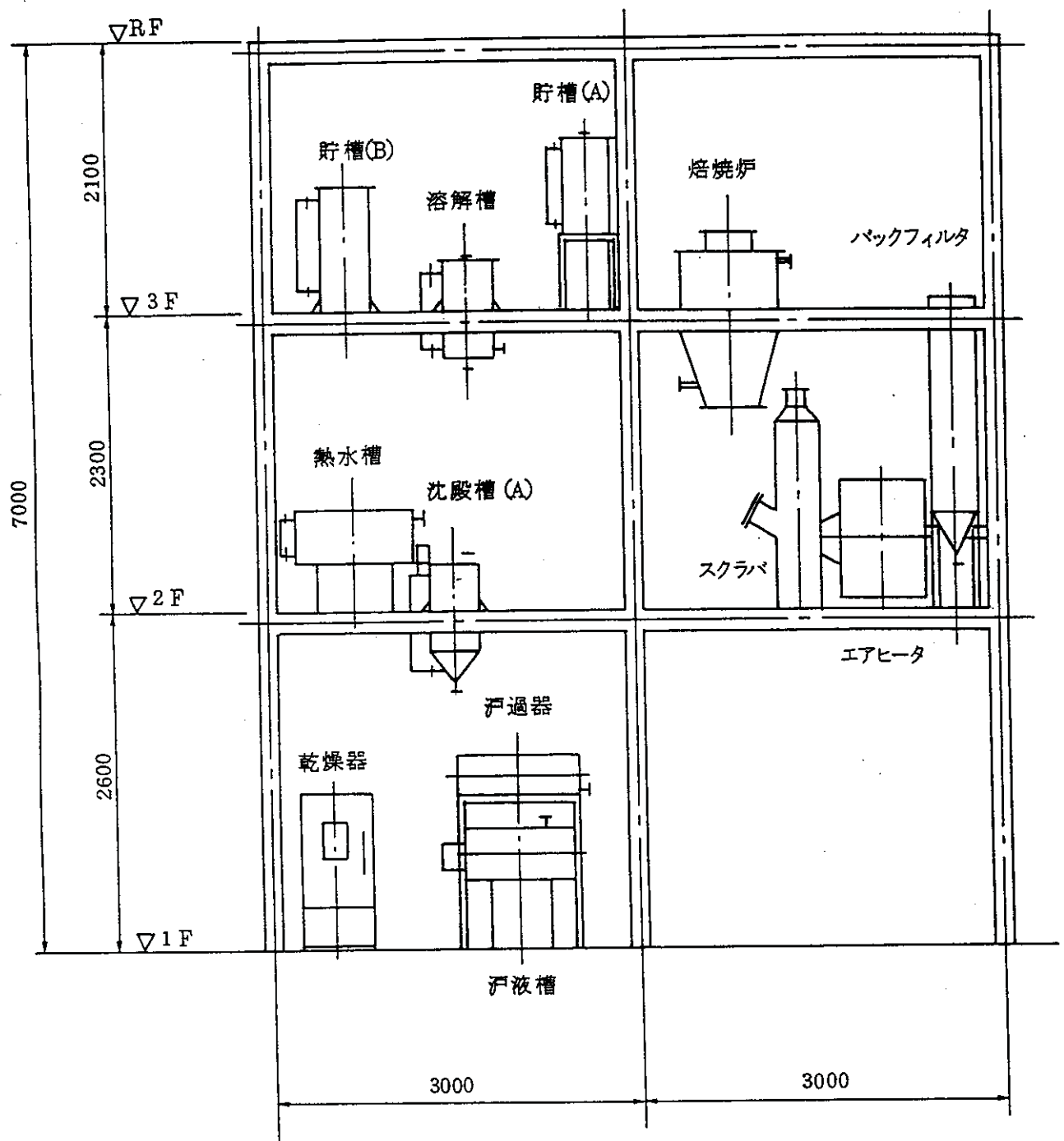


図 - 4 混合前処理試験装置フード内配置図 (立面図)

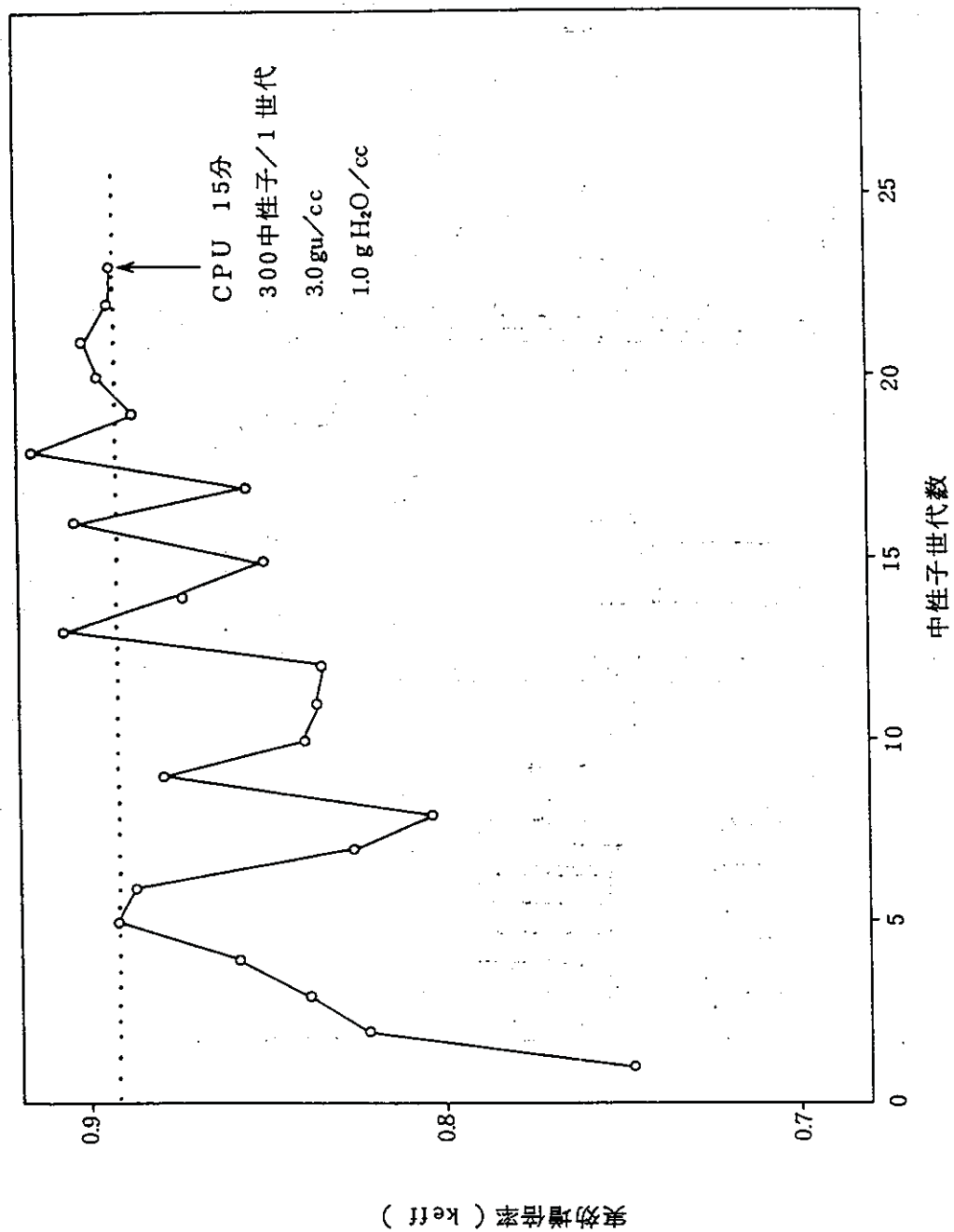


図-5 混合前処理フォードの臨界計算

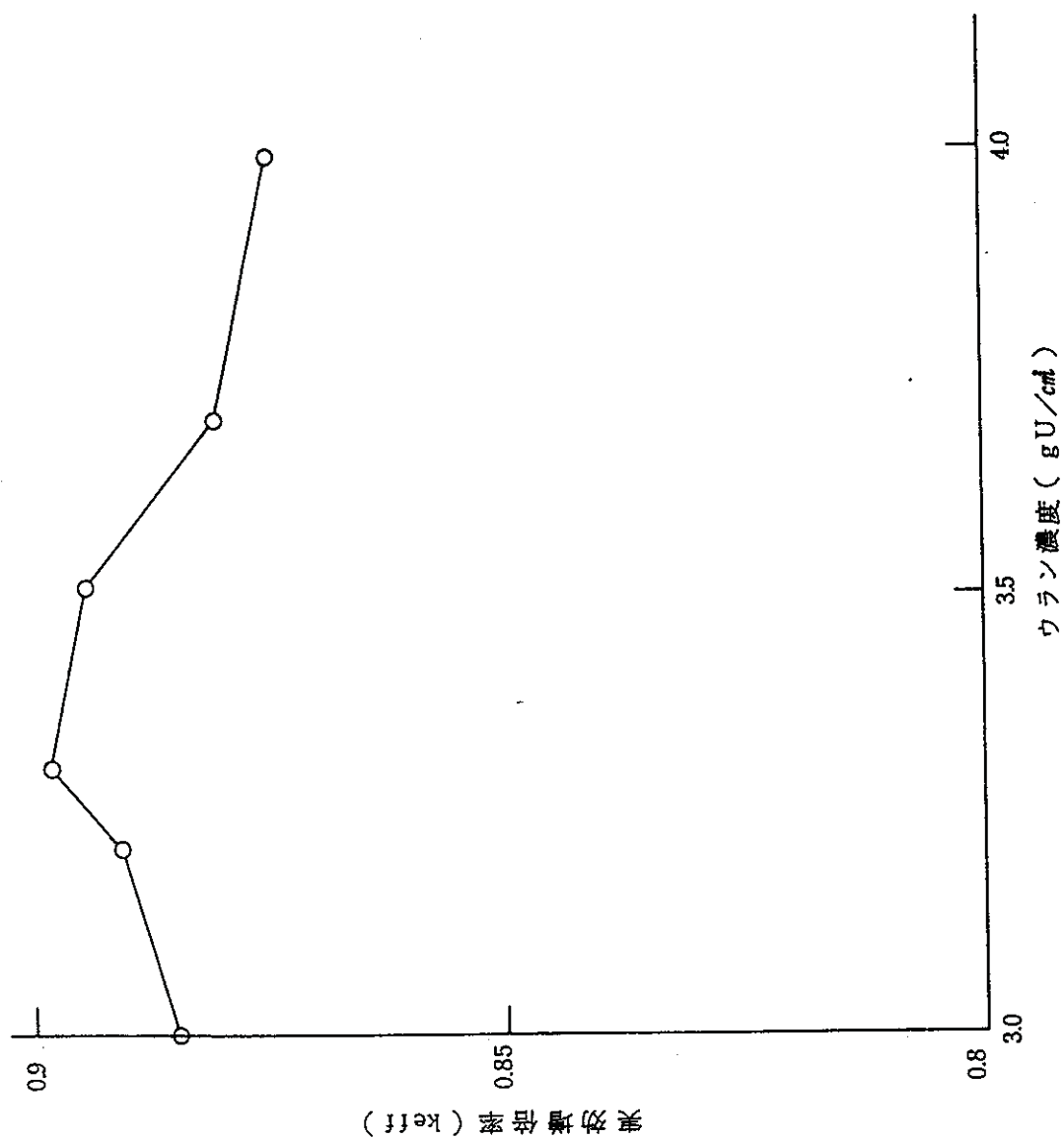


図-6 混合前処理フードの実効増倍率
(水没条件, UO_2 -水系)

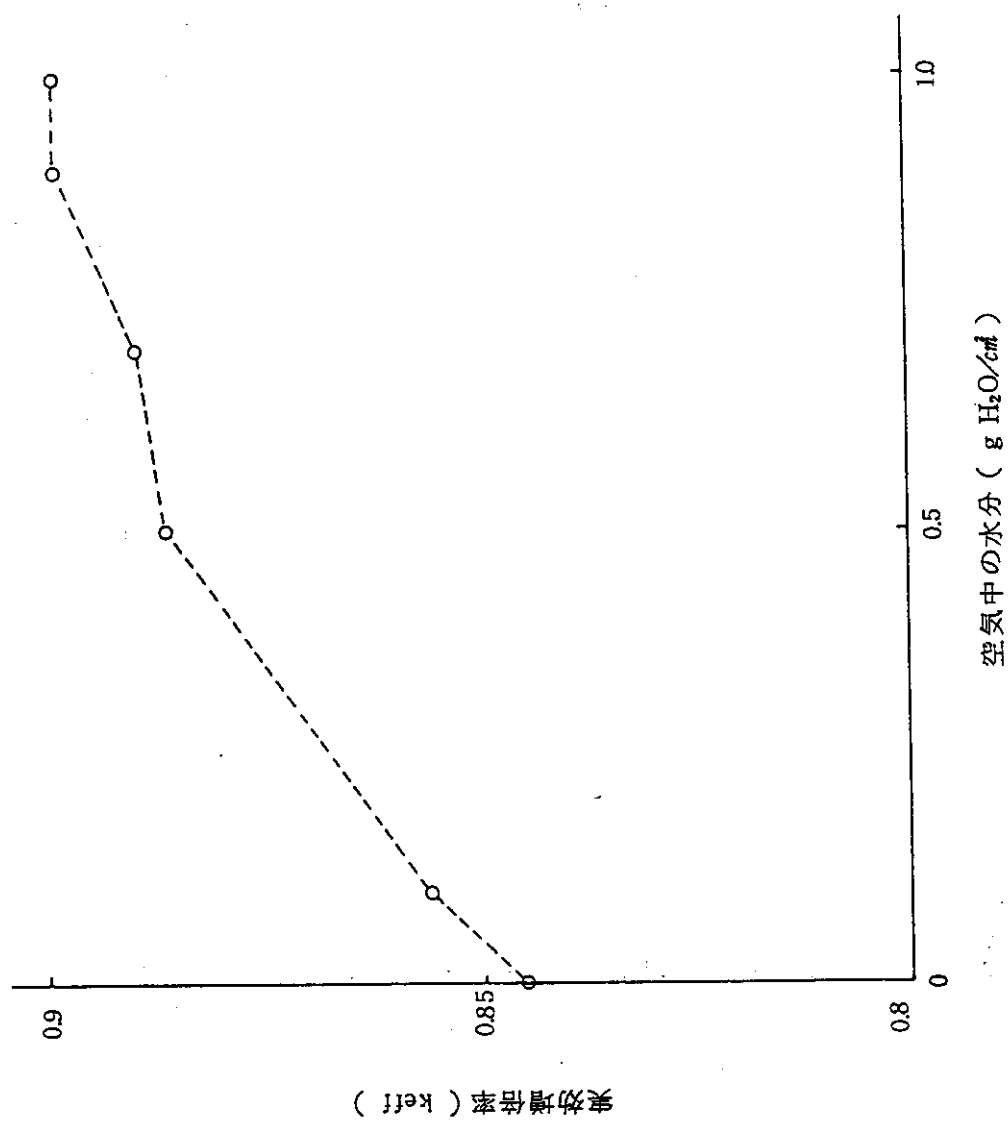


図-7 混合前処理フーダの相互干渉

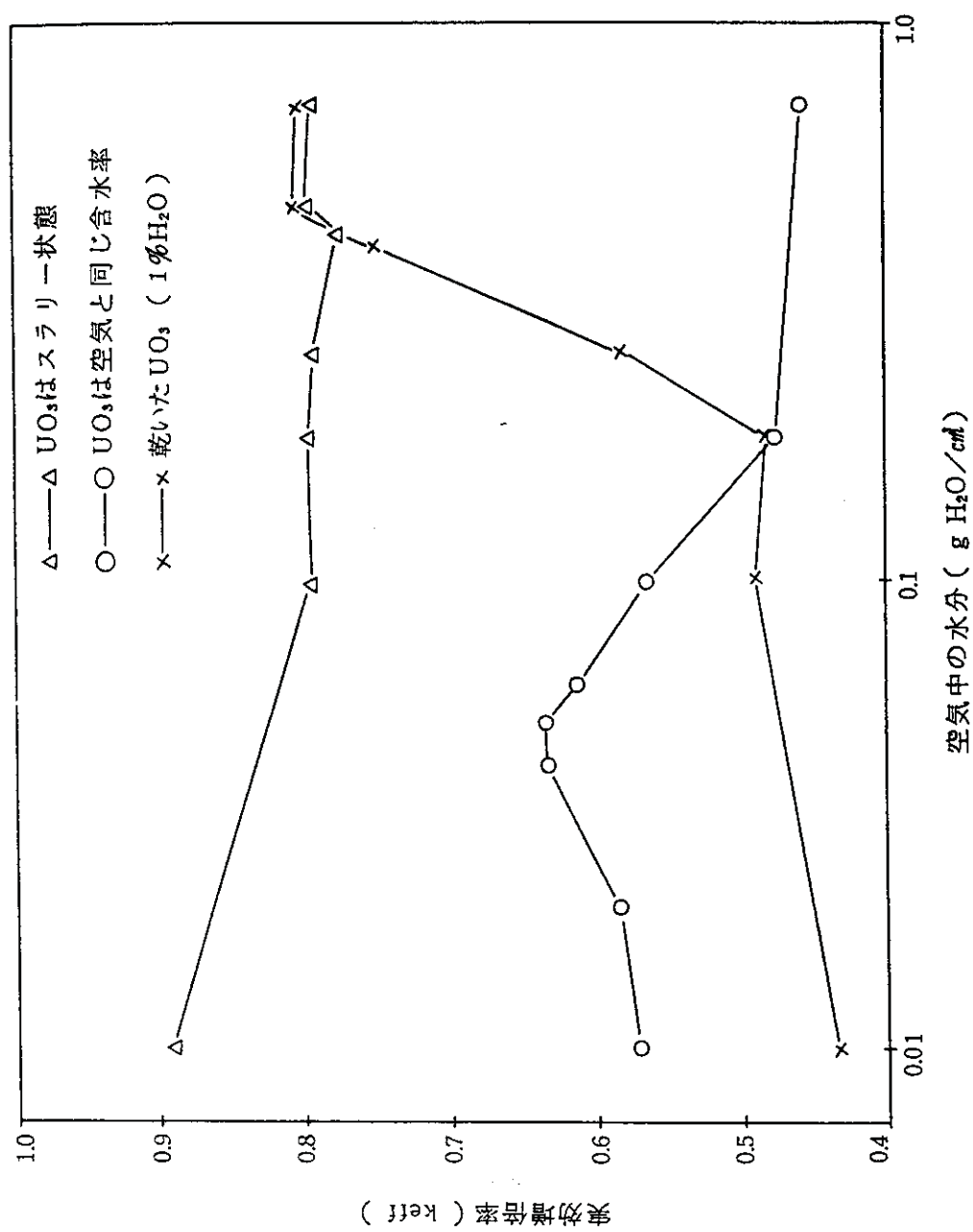


図-8 UO_3 収納容器の無限配列

6-(5) 微量プルトニウム、ネプツニウムの分析について

報告者 製錬課

微量プルトニウム、ネプツニウムの分析法については、東海再処理分析マニュアルを適用している。微量プルトニウム分析については、再処理分析課にて、昭和58年2月に5日間実習教育を受けた。

1) 微量プルトニウム分析 (図1と図2)

UF₆中の微量プルトニウム分析のための、サンプル作成法について以下順を追って説明する。

- i) UF₆をサンプリング後加水分解しUO₂F₂溶液にする。
- ii) ホットプレートを用いて蒸発乾固しUO₂F₂固体にする。
- iii) 700~800℃で焙焼して、U₃O₈にする。
- iv) 61%硝酸を加え溶解し、硝酸ウラニル溶液にする。
- v) ホットプレートを用いて蒸発乾固し、硝酸ウラニルを結晶状態にする。
- vi) 1~2Nの硝酸で溶解して、1~2Nの硝酸ウラニル溶液にする。この時ウラン濃度を200g/l前後に調整する。
- vii) 1~2Nの硝酸ウラニル溶液を2ml採取してバイアルビンに入れる。3.5%の硝酸第二鉄溶液を2滴、35%の塩酸ヒドロキシアミン溶液を2滴加える。
塩酸ヒドロキシアミン溶液を入れる事により、プルトニウムは3価に還元される。
- viii) マグネットスターラーで5分間搅拌する。
10%亜硝酸ナトリウムを10滴加え、プルトニウムを3価から4価に酸化し調整する。
- ix) 5分間マグネットスターラーで搅拌する。11.1%TTA-キシレンを2ml加える。
TTA-キシレンは選択的にプルトニウム4価を抽出する。
- x) 20分間搅拌する。この時、溶液がバイアルビンの上に飛散しないように、回転を調整する。
- xi) 有機層と、水層を分離するのに、5分間放置する。
- xii) 有機層をエッペンドルフピペットを用いて、100μl採取し、ホットプレーで加熱して置いた試料皿(SUS、直径25mm)の中央に1滴ずつ滴下し乾固する。
- xiii) 試料皿をガスバーナーで30秒間赤熱状態で加熱する。

α線スペクトルメータの測定は、ネプツニウムも同様なので、後でまとめて説明する。

2) 微量ネプツニウムの分析 (図1と図3)

UF₆中の微量ネプツニウム分析のための、サンプル作成法について以下順を追って説明する。

i) UF₆加水分解から1~2 Nの硝酸ウラニル溶液迄の分析操作方法は、微量プルトニウムの分析と同様なので省略する。

ii) 1~2 Nの硝酸ウラニルを5 ml採取してバイアルビンに入れる。

2 Nの塩酸ヒドロキシアミン溶液を4滴加え、プルトニウムを3価に還元する。

スルファミン酸第一鉄溶液を1 ml加え、ネプツニウムを4価に還元する。

iii) 5分間マグネットスターラーで攪拌する。

11.1%のTTA-キシレン溶液を2.5 ml加える。TTA-キシレン溶液は、ネプツニウム4価を選択的に抽出する。

iv) 15分間攪拌し抽出する。

v) 有機層と、水層を分離するのに、5分間放置する。

vi) 有機層を採取し、他の容器に入れる。残った水層はもう一度、図3の(5)~(8)をもう一度繰り返して行う。

vii) 有機層をエッペンドルフピペットを使って100 μ l採取し、ホットプレートで加熱して置いた試料皿(SUS, 直径25 mm)の中央に1滴ずつ滴下し、乾固する。

viii) 試料皿をバーナで30秒間赤熱状態で加熱する。

3) α 線スペクトルメーターの装置概略及び、操作方法 (図4)

i) 装置概略

α 線を測定する検出器は、シリコン半導体を使用している。その他主要機器として、真空チェンバー、真空ポンプ、プリアンプ、リニア・アンプ、高圧電源部、多重波高分析器がある。

ii) 操作方法

○ 試料皿を検出器の測定台にセットする。

○ 真空ポンプで真空チェンバーを引く。この時、真空度が 10^{-2} mm Hg 以上になる事をチェックする。

○ 測定時間をセットして測定を始める。

4) 分析結果 (図 5, 6, 7)

i) 図 5 は、東海再処理で実際にプルトニウムを、 $1064.9 \text{ dpm}/0.1 \text{ ml}$ スパイクして行った結果である。縦軸にカウント数、横軸にチャンネルをとっている。

354 チャンネルにプルトニウム-239, 240 のピークが、387 チャンネルに、プルトニウム-238 のピークがそれぞれ出ている。

プルトニウムの含有量は、理論値で $218 \text{ ppb}/\text{U}$ であるが、TTA 抽出後の実測値では、 $219 \text{ ppb}/\text{U}$ になった。

ii) 図 6 は、CTF-II にある α 線スペクトルメータを使って、UF₆ 中のプルトニウムを測定した結果である。

測定時間は 5 万秒、U 濃度は $208 \text{ g}/\text{l}$ である。

グラフが見にくいのは、検出器の分解能及び、検出効率が悪いためである。

グラフ上には、562 チャンネルに、ウラン-238, 668 チャンネルに、ウラン-234, 704 チャンネルに、プルトニウム-239, 240, 801 チャンネルに、プルトニウム-238 のピークがそれぞれ出る。しかし、今回の結果には、プルトニウム-239, 240, 238 のピークにカウントが出ていない、そこで、プルトニウムは検出限界以下となる。なお、この装置の検出限界は、時間 5 万秒で測定して、 $1.1 \times 10^{-5} \text{ ppb}/\text{U}$ である。

iii) 図 7 は、UF₆ 中のネプツニウムを測定した結果である。

ウラン濃度： $244 \text{ g}/\text{l}$ のサンプルを、測定時間、5 万秒で測定した。

スペクトル図には、ウラン-238, ウラン-234, ネプツニウム-237 のピークが出るが、ウラン-234 とネプツニウム-237 は、エネルギーが近接している為にピークが重なって出る。そこで、ウラン-234 の量を質量分析により定量し、ウラン-234 領域の量から、質量分析量をひかねばならない、この方法を用いてネプツニウムの量を定量したところ、マイナスとなる結果となった。このように、ネプツニウムの分析は、熟練を要し、現在分析を習得すべく、練習を行っている所である。

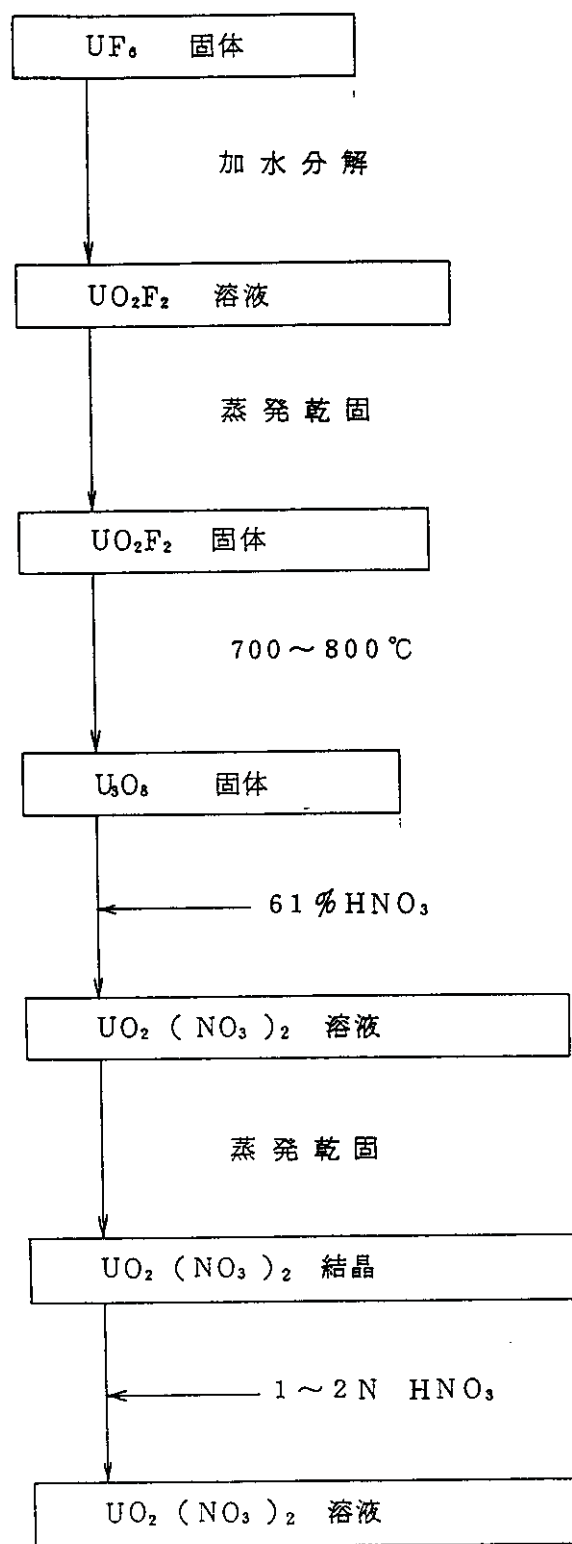


图1 UF_6 前处理法

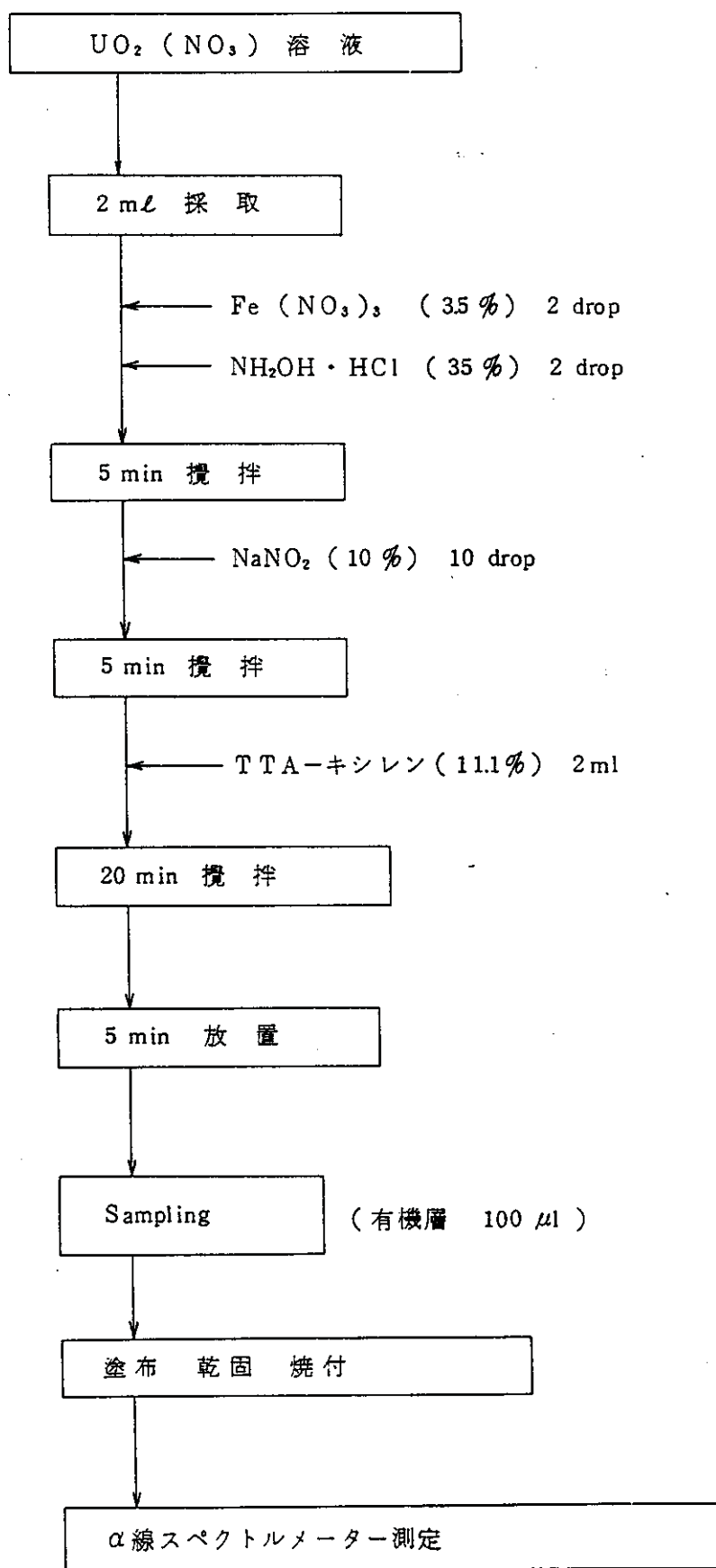


図 2 微量プルトニウム分析法

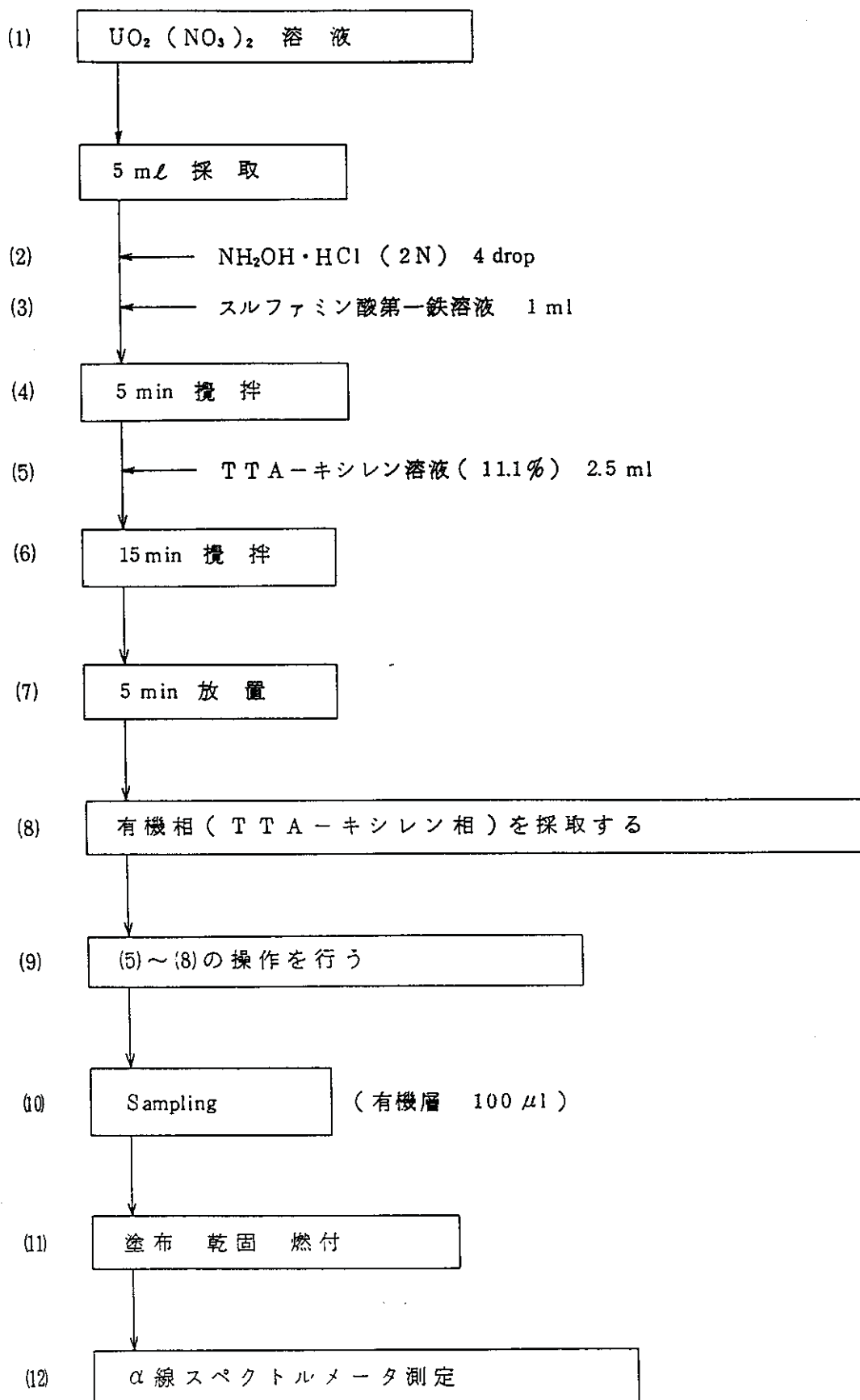


図3 微量ネプツニウム分析法

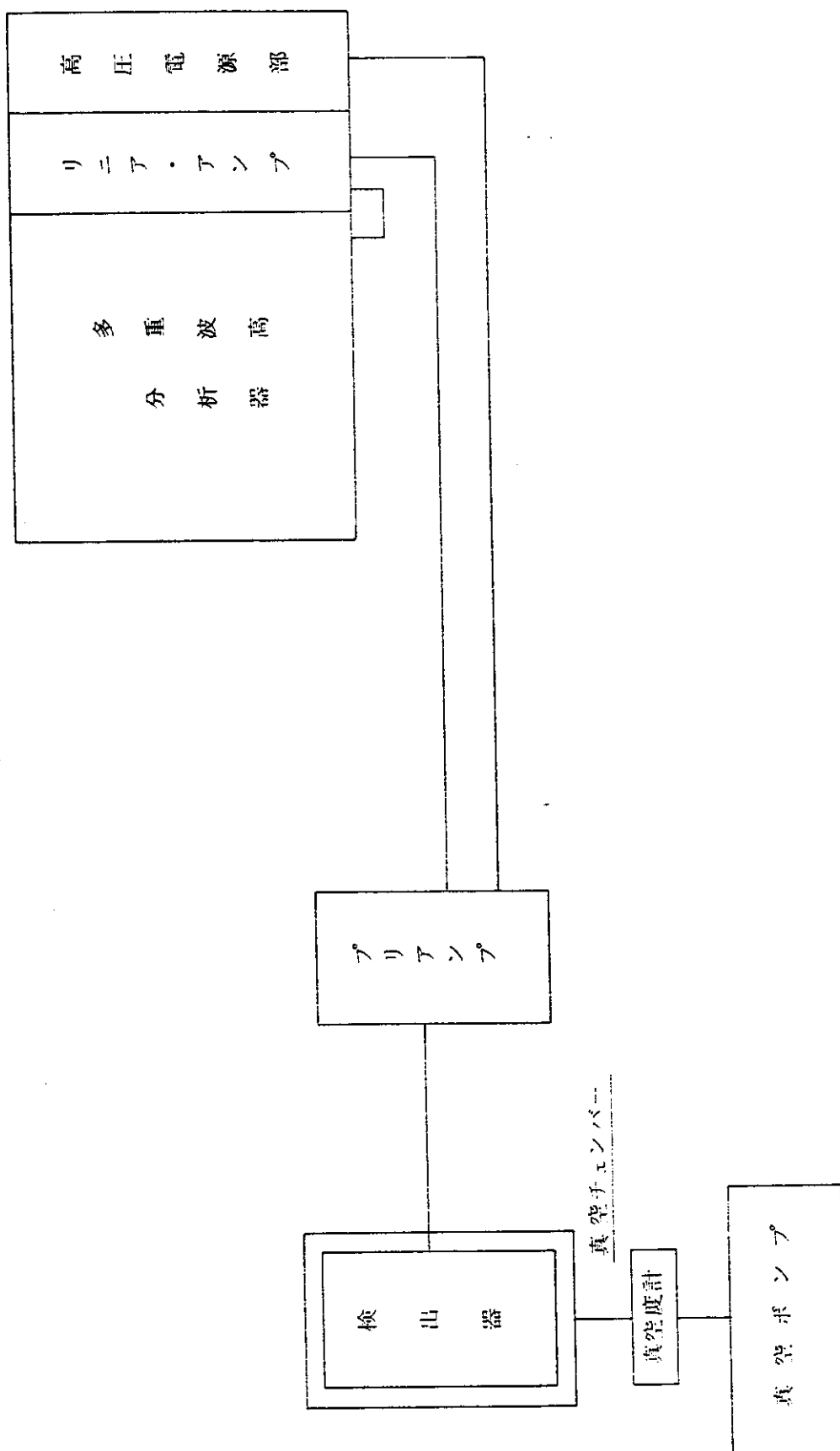


図 4 装置概略図

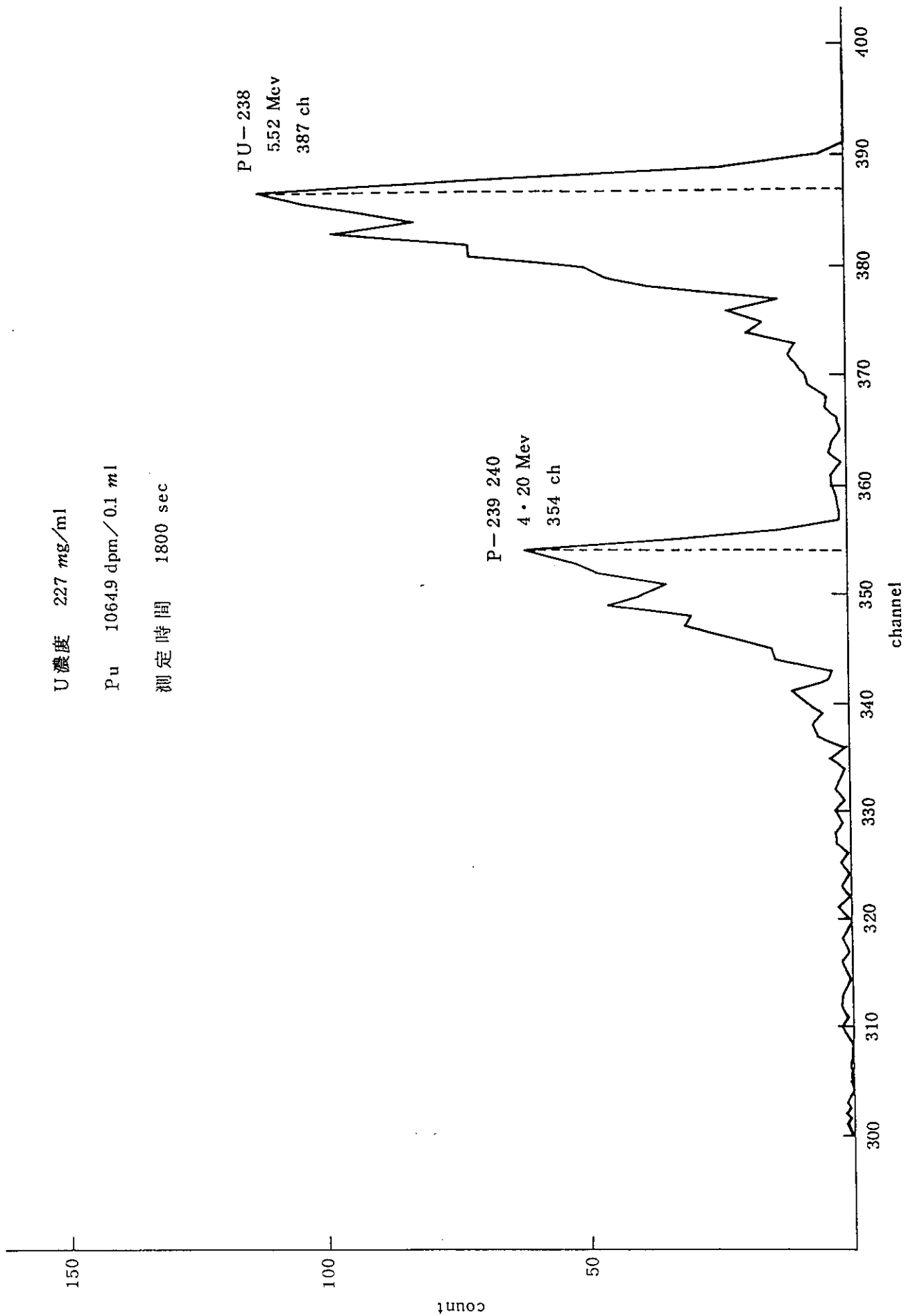


図 5 UO₂中のPu分析

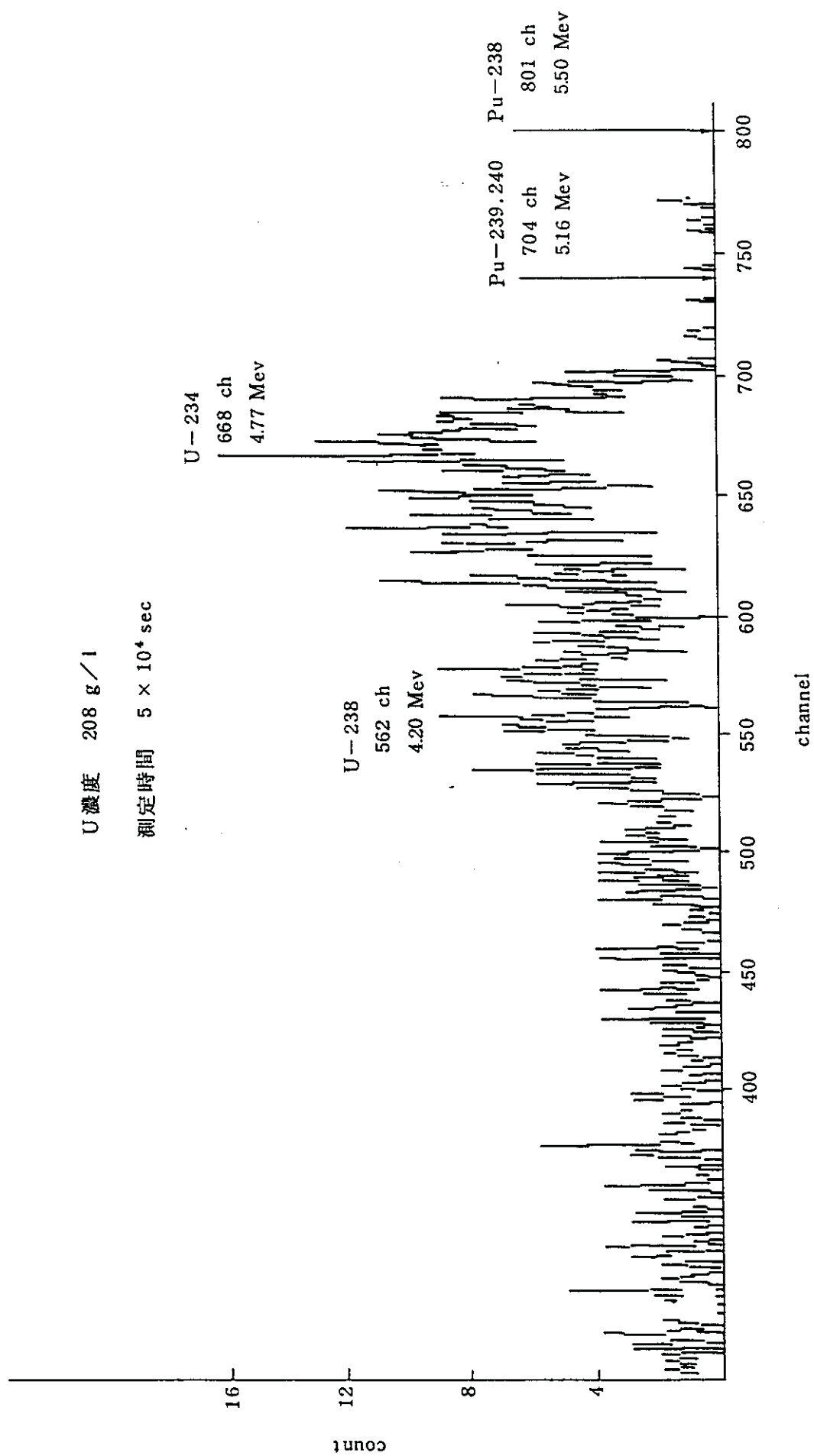


図6 回収UF₆ ウラン中のPuの分析

U 濃度 244 g/l

測定時間 $5 \times 10^4 \text{sec}$

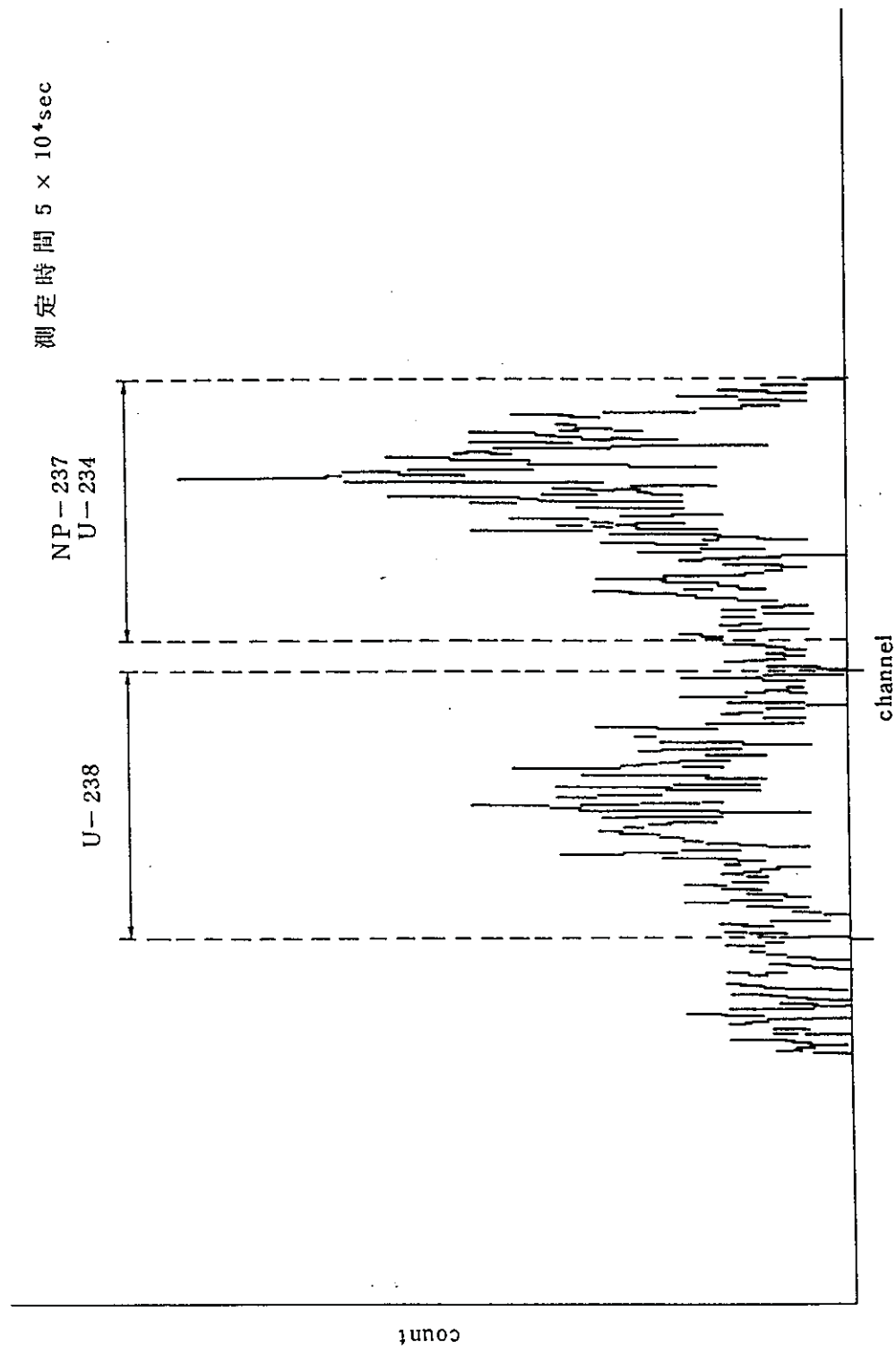


図 7 回収UF₆ ウラン中のNPの分析

6-(6) 回収ウランおよび天然ウラン混合転換基礎試験装置の完成とR & D計画

報告者 製錬課

回収ウラン(RU)および天然ウラン(NU)の混合転換とは回収ウランと天然ウランを混合した後、 UF_6 転換することである。現在、計画している混合転換は、次の様である。すなわち、RUとして回収ウランの硫酸溶解液、そしてNUとしてイエロケーキの塩酸逆抽出液を出発原料とする。これらの混合液を使用して図1に示すように沈殿、焙焼等の工程を経て UO_3 、又は U_3O_8 を中間生産物として製造後、既設の還元、 HF ふっ化、 F_2 ふっ化工程において UF_6 転換し、 UF_6 を製造する。

混合転換の利点は、回収ウランを単独で再転換、再濃縮する場合に比べて、臨界制限、放射能強度、反応度ペナルティ等が緩和されることにある。

回収ウランと天然ウランの混合から焙焼までの装置(混合前処理試験装置)の製作に先立ち、回収ウランの硫酸溶解性、硫酸ウラニルからのADU沈殿及びADUの濾過性についてビーカ試験を実施した。以下に結果の要約を示す。

(1) 回収ウランの硫酸溶解性

- ① 溶解性は図2、図3に示すように良好ではほぼ当量の硫酸に溶解する。
- ② 溶解温度、硫酸濃度は図3、図4に示すように高温、高濃度ほど溶解しやすい。
- ③ UO_3 粉末の粒径は、図2に示すようにあまり溶解速度に影響しない。

(2) ADU沈殿及び濾過性

- ① 沈殿生成時の温度は図5、図6に示すように、高温ほど沈降性が良く、又沈殿物の濾過性も良い。
- ② 沈殿物の熟成時間が20分と120分とでは図8に示すように濾過性に対する影響はあまりない。
- ③ アンモニアの添加速度は、おそい方が図7、図8に示すように沈降性、濾過性共に良好である。

上述のビーカ試験の結果を踏まえてベンチスケール規模の混合前処理試験装置を製作した。装置の構成は図9に示すように溶解槽、混合槽、沈殿槽、濾過器、乾燥器、焙焼炉等から成る。各機器の配置は、溶液の移動が重力を利用できるように図10に示すような配置とし、三階建のフードに設置した。

今後、予定している基礎試験テーマは以下に示す通りである。(詳細は表-1に示す。)

(1) 回収ウランの溶解試験

- (2) ADU 沈殿及び濾過試験
- (3) ADU の焙焼試験
- (4) 沈殿濾液，沈殿オフガス，焙焼オフガス中の放射能分析
- (5) AUC の結晶化及び焙焼試験
- (6) UO_2 の湿式 HF ふっ化試験

質疑応答記録

高田；ADU 沈殿時のアンモニアには気体アンモニアを使用することは考えないのか。

☐；ピーカ試験では簡単なため液体アンモニアを使用したか、本装置では気体アンモニアを使用することになっている。

永崎；本装置から排出される廃液の処理はどうするのか。

☐；使用許可上、回収ウランを含んだ廃液の処理はしないことになっているため、本装置からの排水（含ウラン）は保管廃棄を考えている。しかし将来に向けてはアンモニアのリサイクル等を考え、廃液のクローズド化が必要であると考えている。

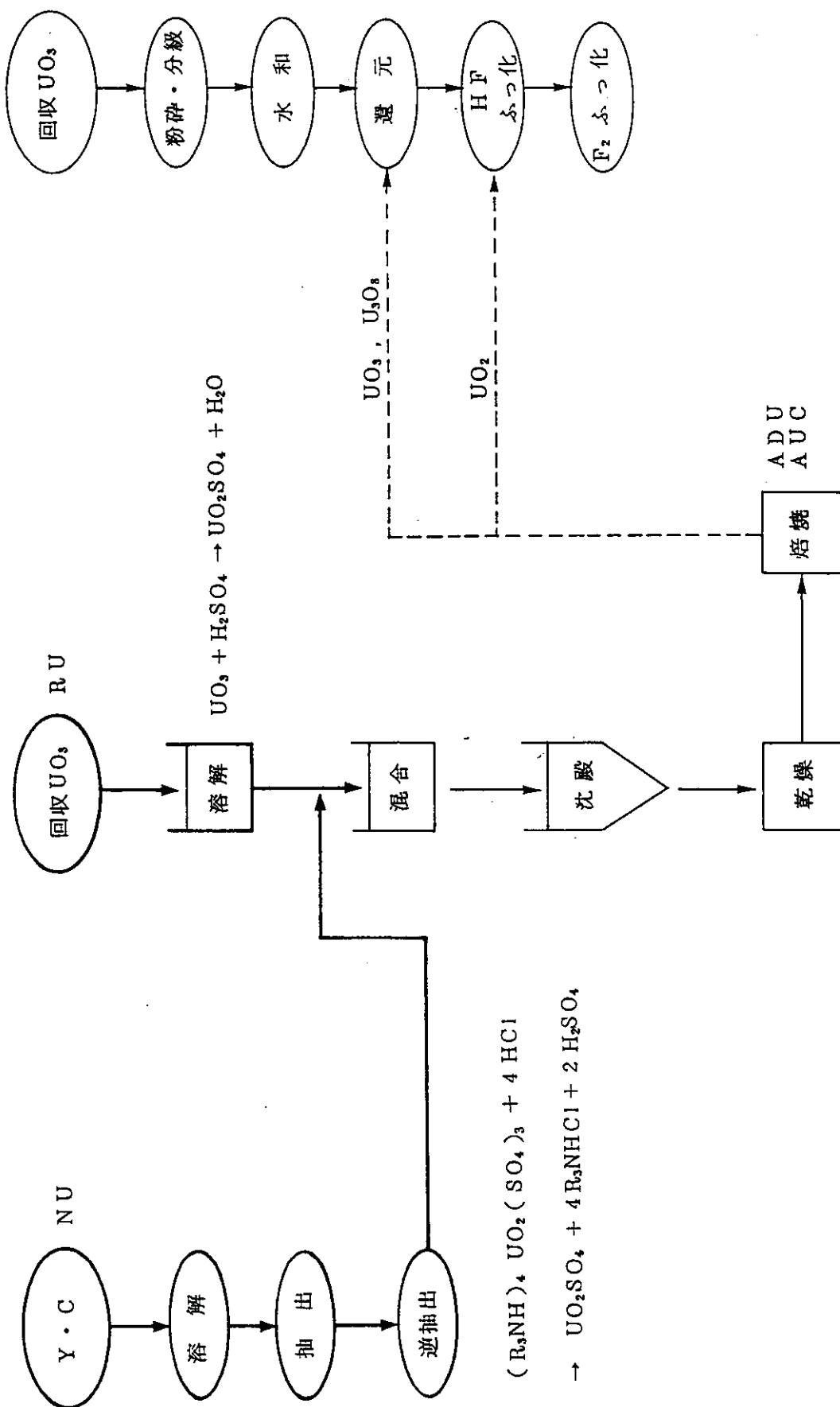


図 1 混合転換プロセス

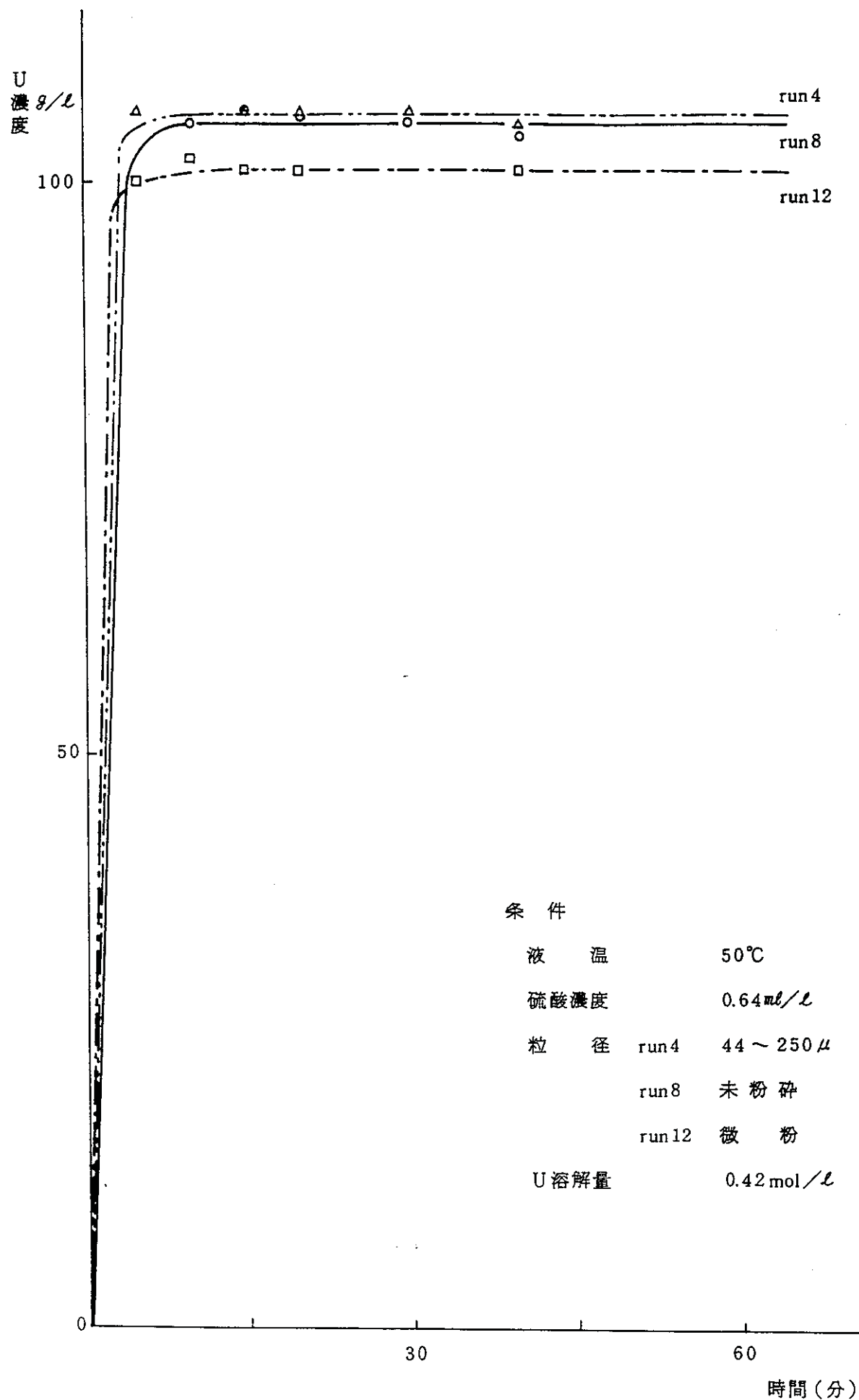


図2 回収ウラン硫酸溶解試験(1)

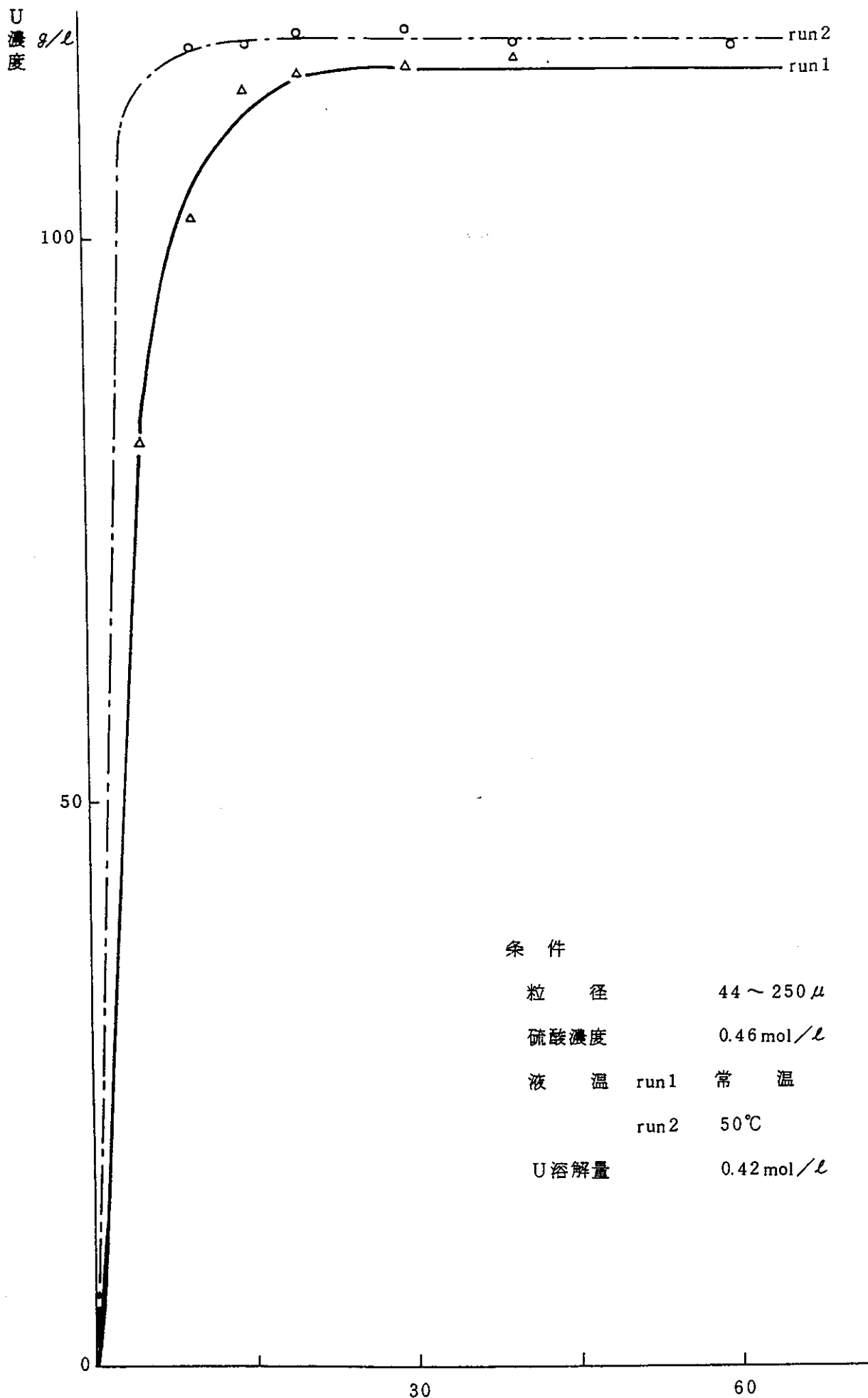


図 3 回収ウラン硫酸溶解試験(2)

時間 (分)

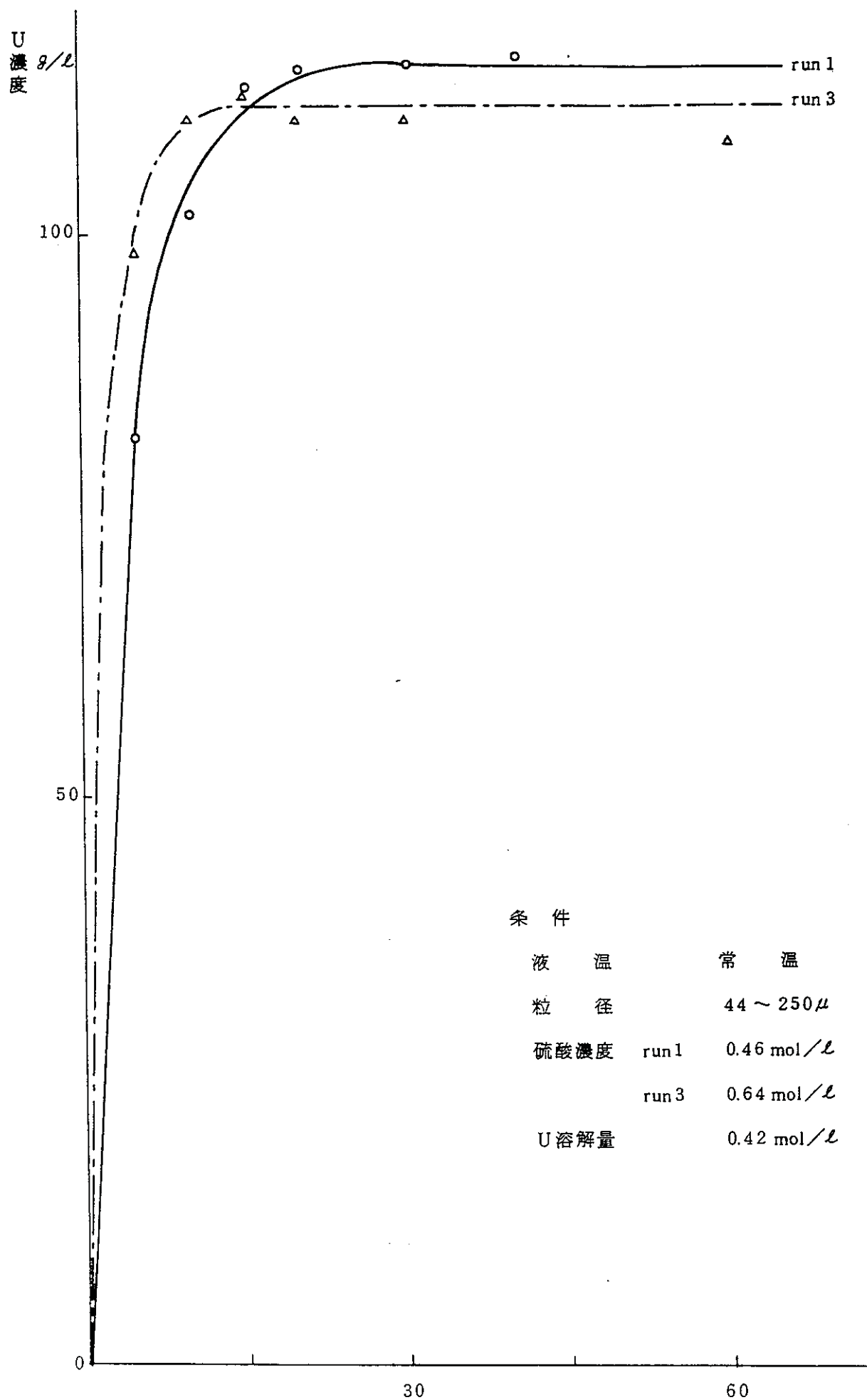


図 4 回収ウラン硫酸溶解試験 (3)

時間 (分)

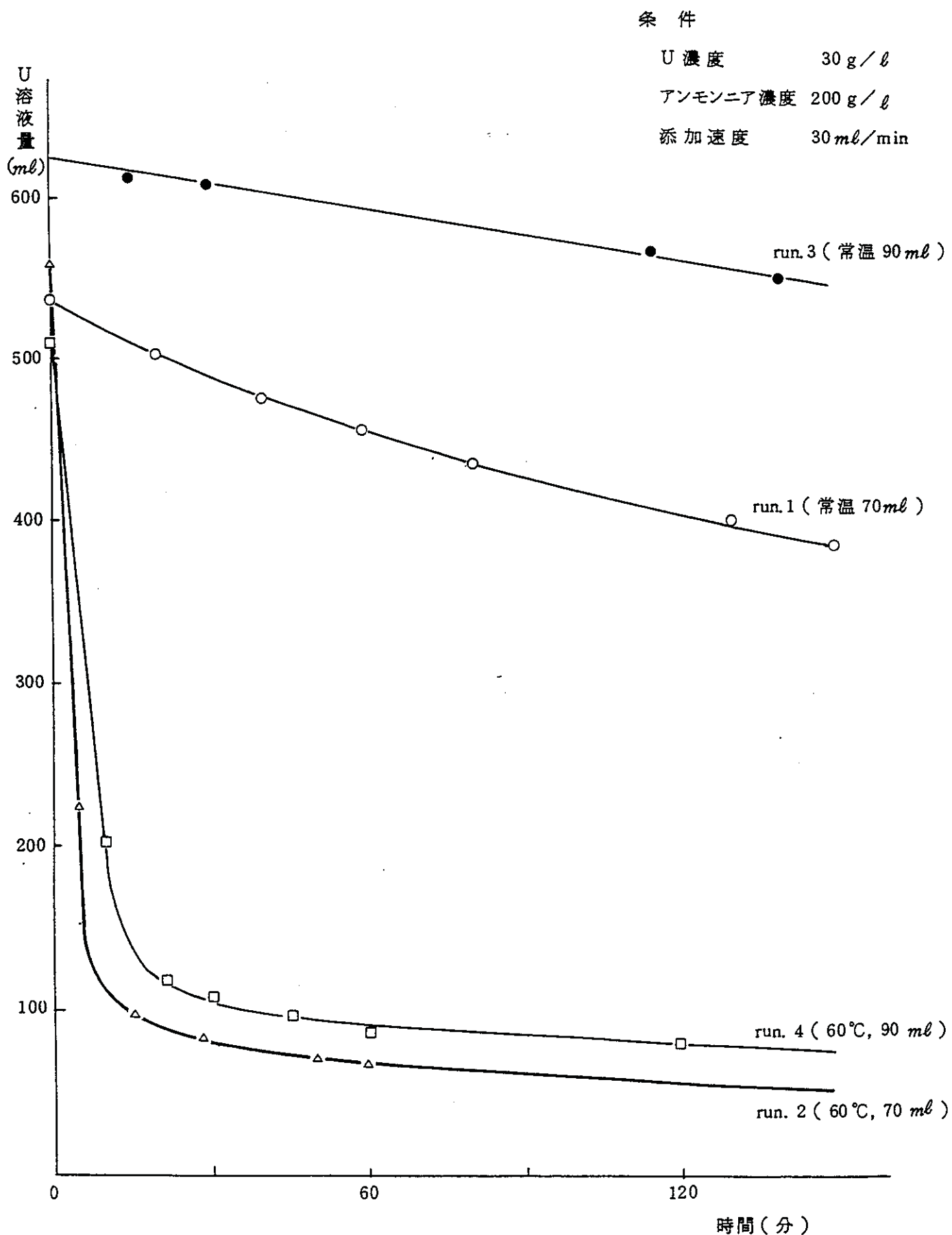


図 5 回収ウラン沈降試験

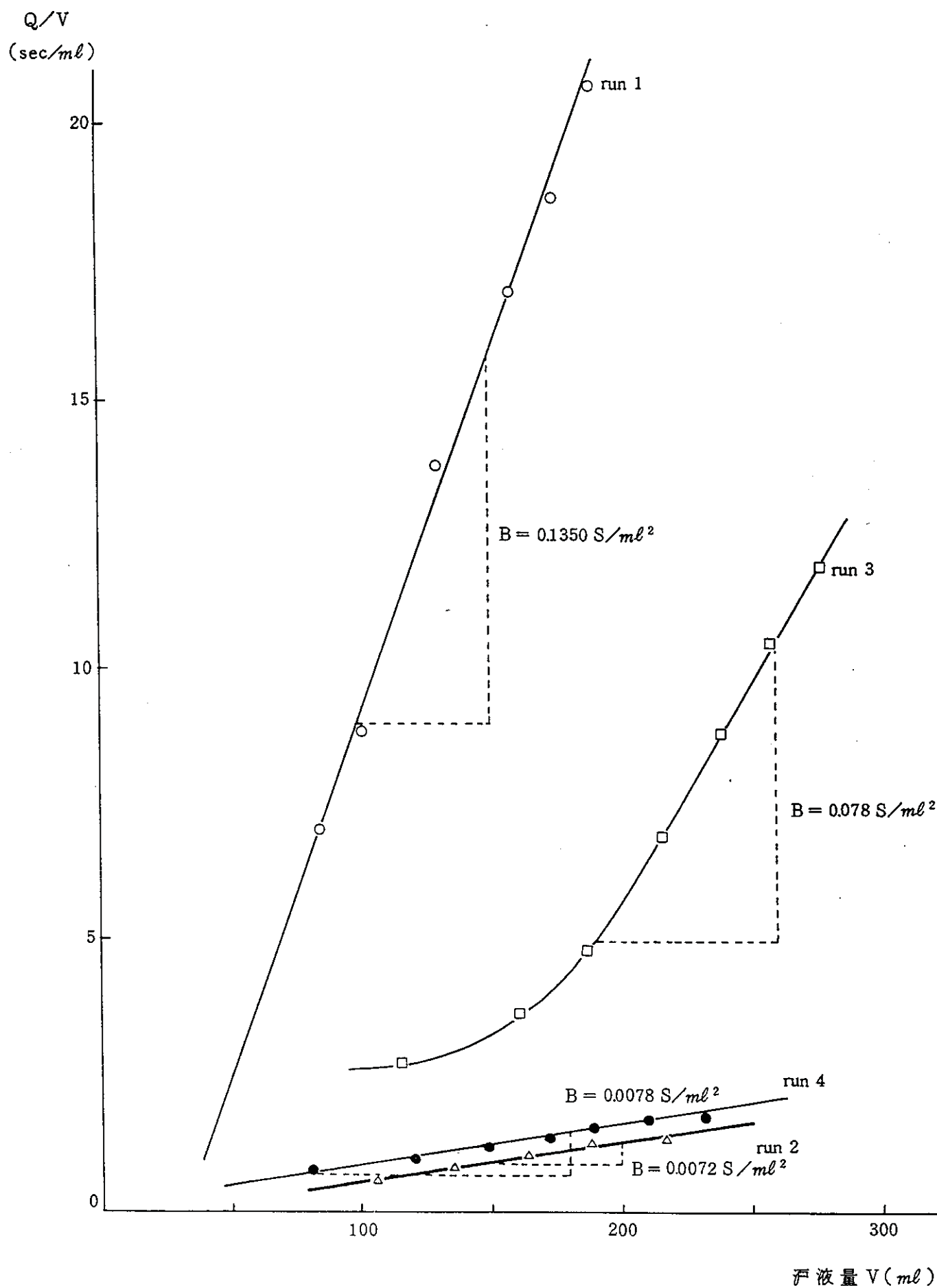


図 6 回収ウラン汚過試験

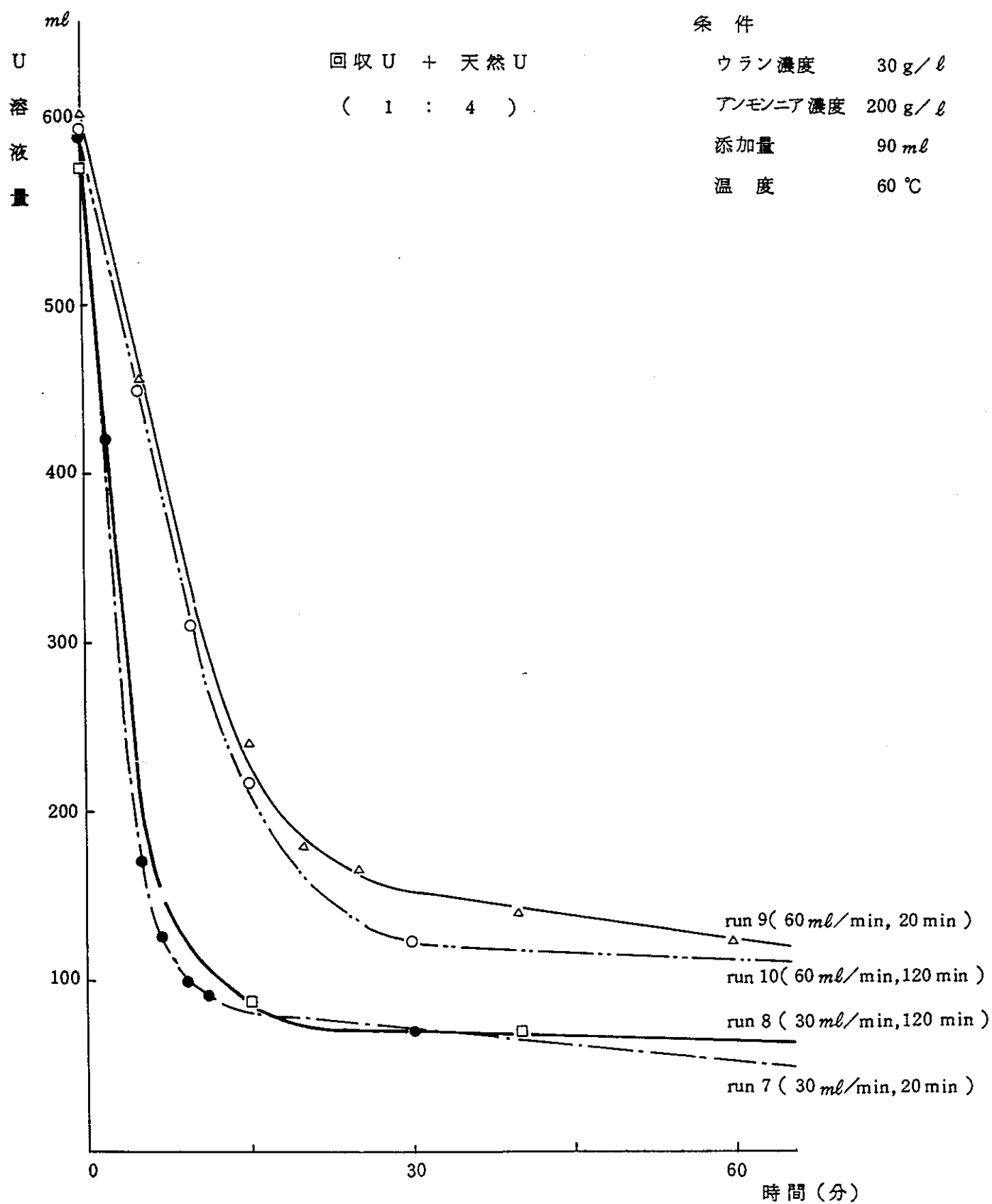


図 7 混合ウラン沈降試験

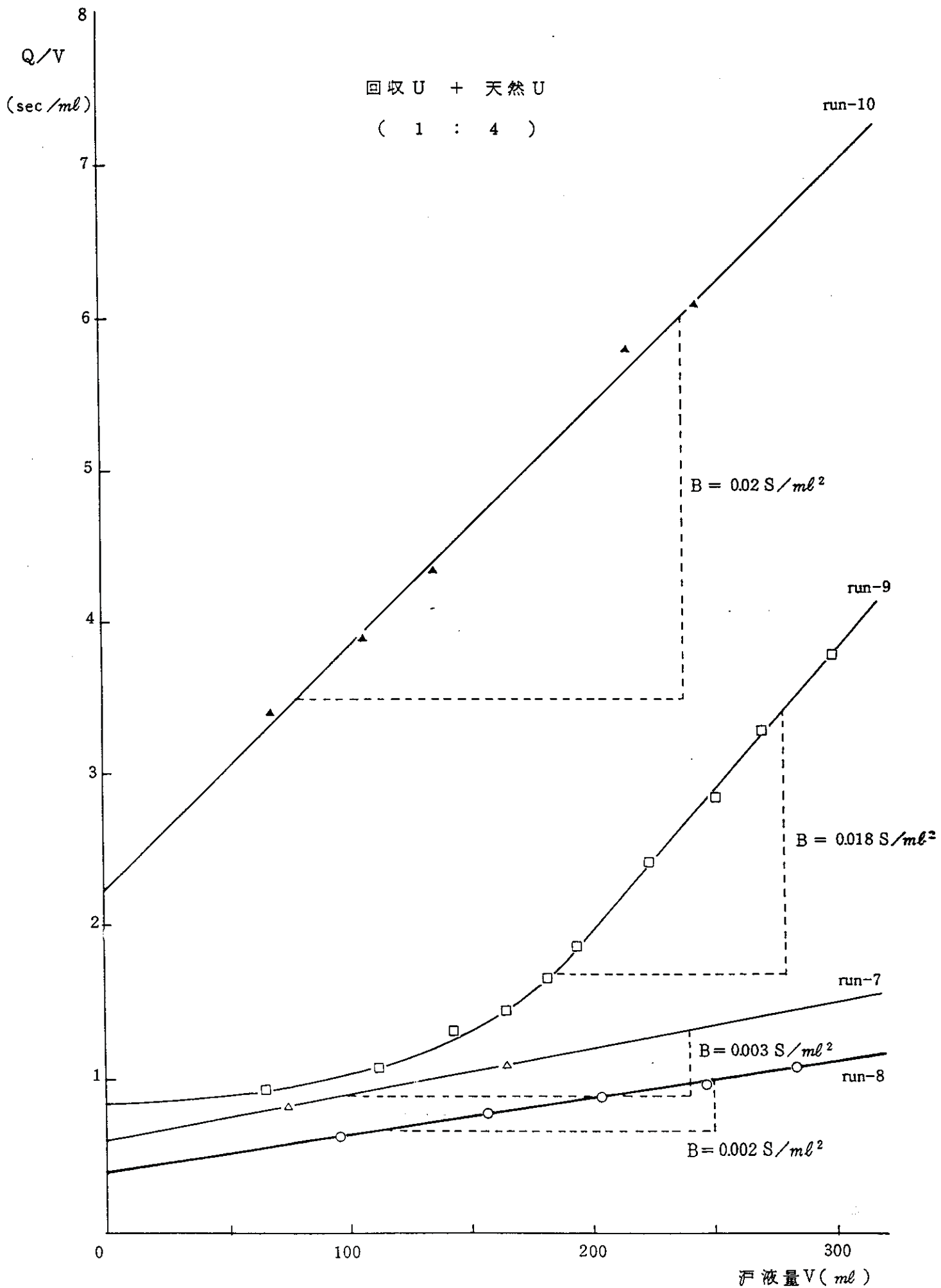


図 8 混合ウラン戸過試験

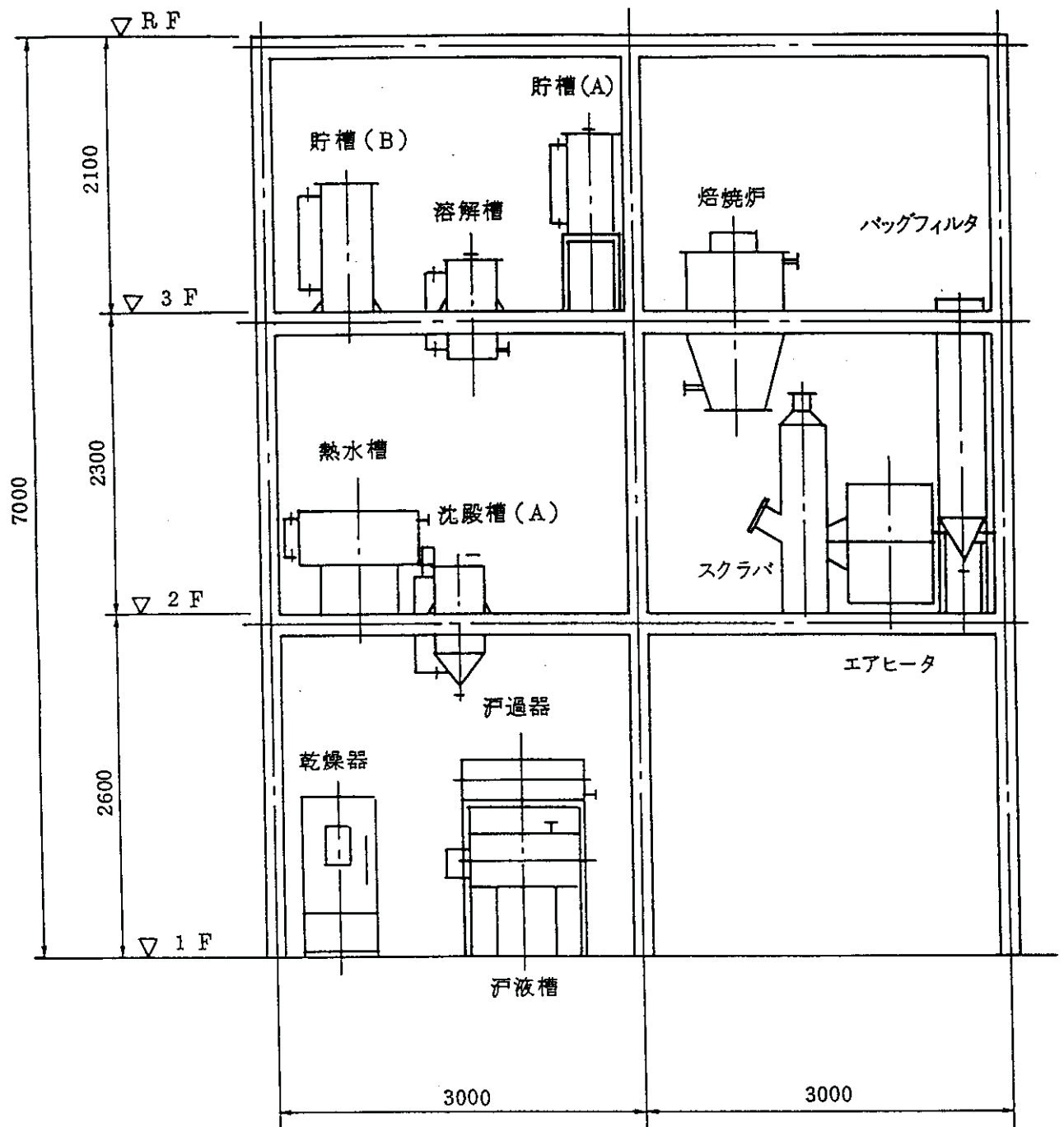


図 10 混合前処理試験装置フード内配置図（立面図）

表－1. 混合転換基礎試験テーマ

(1) 回収 UO_3 の硫酸溶解試験
(2) ADU 沈殿試験 ① 濾過性 ② 沈降性
(3) 焙焼試験 ① 粉体物性 ② 化学的純度 ③ 反応性 ($\text{UO}_3 \rightarrow \text{UO}_2$, $\text{UO}_2 \rightarrow \text{UF}_4$)
(4) 放射能特性試験 (U, FP, TRU 分析) ① 沈殿濾液 ② 沈殿オフガス ③ 焙焼オフガス
(5) AUC [$(\text{NH}_4)_4 \cdot \text{UO}_2 \cdot (\text{CO}_3)_3$] の結晶化及び焙焼試験 $\text{ADU} \xrightarrow{\substack{\uparrow \\ \text{炭酸アンモニウム}}} \text{AUC} \xrightarrow{\text{焙 焼}} \text{UO}_2$
(6) UO_2 の湿式 HF ふっ化試験 (ELDORADO WET WAY PROCESS) ① 反応条件の確立 ② 反応性 ($\text{UF}_4 \rightarrow \text{UF}_6$)

6-(7) 分析グループの業務概要及びインライン分析装置について

報告者 製錬課

1. はじめに

製錬課における分析グループの業務概要及び製錬転換施設に設備したインライン分析装置について報告する。

2. 分析グループの業務概要

1) 施設・工程別分析処理実績

製錬転換施設、CTF-II等からの依頼による昭和58年度の分析処理実績を(表-1)に示す。

この表の中で分析グループが特に重要視している分析は、電解・沈殿工程及び脱水・転換工程のウラナスから製品UF₆まで品質管理に伴う不純物のスペック分析である。

一方、CTF-II関係では、UO₃ブレンディング工程のU²³⁵及び製品UF₆のスペック分析である。

2) イエローケーキ中の不純物の比較及び製錬工程における不純物の挙動

製錬転換パイロットプラントは、採鉱のイオン交換貴液と外国産のイエローケーキを原料としてUF₆を生産しており、この中でニジェール産イエローケーキは種々多量の金属不純物を含んでいる。

ニジェール産イエローケーキを原料としたときの製錬工程における不純物の濃度および挙動については、溶解工程では当然不純物も溶解するので、それらの濃度は高くなっている。電解還元後のウラナス溶液中にTi(チタン)が異常に多い現象は電解セルの陰極にチタンを使用しているために、それが溶出した結果と考えられる。

しかし、次の沈殿工程で生産されるUF₆中の不純物は極端に少なくなっており、このことは本工程で不純物のDF(除染係数)が著しく高いことを示している(表-2)。

現在までに製造されたUF₆製品は、すべてAECのスペックを満足している。

PNCプロセスではMo(モリブデン)、Ti(チタン)、V(バナジウム)が問題とされる元素であるが、今日までの実績では何れの元素についても問題が生じていない。

3. インライン分析装置について

1) インライン分析装置の種類とサンプリングポイント

昭和58年度、製錬転換パイロットプラントの精製工程に4台のインライン分析装置を設置したので、それぞれについて紹介する。

① 抽出廃液中のウラン分析装置

AMEX抽出工程の抽出廃液中のウランのモニターを目的としている。

抽出廃液中のウラン濃度が高くなることは、工程のトラブルなどにより抽出の適正条件が保持されていないことを示しており、したがって当然ウラン収支が悪くなる。

また、この抽出廃液（硫酸）は採鉱・ヒープリーチングで再使用することもあり、抽出廃液中のウラン濃度を監視し、抽出条件を適正に保つことが必要である。

分析方法は、FIA（流体反応分析法）によるアルセナゾⅢ吸光光度法を採用し、測定範囲は0～30ppm・Uである。

② 逆抽出セトラ水層中のウラン及び塩素分析装置

逆抽出工程では希塩酸によりウランを逆抽出しているが、通常各セトラともHCl濃度は20g/lが最適といわれている。

しかしながら、現状ではHCl濃度がかなり変動するので、インライン分析装置を2台設置し、セトラ水層中のU及びClの濃度を連続的に測定し、適確な制御に役立てるようにした。

それぞれの分析方法、測定範囲は、Uは直接吸光光度法により、0～100g/lの範囲で測定し、またClは銀イオン電極を用い、硝酸銀（AgNO₃）滴定法により、0～40g/lを測定する。

③ 逆抽出セトラ有機層中のウラン分析装置

本工程で有機層中のウラン濃度を監視することは、次の炭酸洗浄工程の洗浄廃液中のウラン濃度を管理すると共に洗浄廃液中のウラン回収の要否を判断する目的で設置した。本装置はFIA（流体反応分析法）—アルセナゾⅢ法により、0～30ppmの範囲で測定できる。

2) 各分析装置のサンプリングポイント

3.の1)の①～③で説明した装置に対するユニット別サンプリングポイントを（図-1、図-2）に示す。

3) 各分析装置の開発経過及び概要

これまで、4台の分析装置の設備目的・分析方法等について概要を述べたが、それら装置の中で、逆抽出セトラ水層中のウラン分析装置について詳細に説明する。

通常、逆抽出液中のウラン分析は重クロム酸滴定法かまたはアルカリ過酸化水素法が用いられているが、インライン分析では分析手法が簡単であること、短時間で分析できること、メンテナンスが容易であること及び装置化が容易など種々の条件がある。分析法については、直接吸光光度法による検討を行った。

まず、ユニット1、ユニット2（以下U-1、U-2という）の実試料の吸収曲線（図-3）では、何れも420 nmに最大吸収があり、AP-116とAP-227は吸収が大きく1/5希釈とし、他の4試料は直接測定が可能である。

次に、U-1及びU-2実試料のウランの検量線（図-4、図-5）を示す。両者とも直線であり定量性があることを示しているが、若干の傾きの差がある。この傾きの差異の原因はU-1、U-2の液性（酸濃度と不純物）が異なっているためと考えられる。

実際の装置は1本の検量線による測定を原則とする考えから、U-1、U-2の試料を標準としてプロットし、ウラン標準溶液をサンプルとして測定したところ、標準液のウラン濃度と同じ結果（図-6）を得た。以上これらの試験結果から直接吸光光度法によるインライン分析装置の導入を決定した。

実際のインライン分析装置のフローシートを（図-7）に示す。

6つの試料はそれぞれ直接あるいは希釈水と共に反応セルに入り、攪拌後、420 nmで測定される。

本装置の測定結果と手分析値の比較（表-3）では一定の異なりをもった値を示しているが、それぞれは直線上にある。また分析例からわかるように繰り返し再現性は非常に良いことがわかる。

前述の、手分析値とインライン装置の表示値との違いについては、本装置は補正機能を有しており、直線の公式（ $y = Ax \pm B$ ）にA'及びB'の補正係数を入力することにより、手分析値と同じ分析値を得ることができる。このような補正は通常必要としないがイエローケーキ原料あるいは工程の運転条件を変更したときは必要である。

インライン装置の分析値の補正法を（図-8）に示す。

4) インライン分析装置の分析対応上の問題点

本装置はプロセス分析計であり、本来連続的に使用することで安定した装置定数を維持し性能を発揮するものである。しかしながら、58年8月に4台のインライン分析装置を設置して以来、事実上は工程の運転状況が変則的であったことから現在のような連続的に測定をおこなわない運転体制では本装置（プロセス自動分析計）をマニュアル自動分析計として利用することの検討が必要と考える。

質疑応答

永崎；① 製錬担当者との打合せの中で、現場からどのようなインライン装置の要請があったか。

② インライン装置を開発する過程での問題点は何か。

□；①については報告の中にあった4台と57年に設備した電解還元率測定装置である。

今後の予定は排水中の放射能分析装置及びAMEX抽出工程の SO_4 分析装置である。

②については、製錬の運転が単発的かつ原料YC（イエローケーキ）がニジェール産、中国産と入れ替り、都度の測定条件設定に苦勞する。この種の装置は一定の装置定数をもち、その範囲外の測定は全く信頼性に乏しい。従って同一条件の工程運転に対し装置の連続運転で真価を発揮する。

表 - 1. 製錬転換工程試料分析件数 (S. 58.4 ~ S. 59.3)

工 程 名 称	試 料 名	分 析 成 分	分 析 機 器	件 数	成 分
精 製 工 程	硫酸ウラニル YC 及び YC 溶解液 溶媒	U, SO ₄ , Cl 不純物 (24 元素) TNOA, 2Eヘキサノール	自動滴定装置 原子吸光 赤外分光	48 (272)	402 (2559)
電 解 , 沈 殿 工 程	ウラニル ウラナス 陽 極 液 UF ₄ (含水)	U, SO ₄ , Cl, F UO ₂ , U ⁴⁺ , U ⁶⁺ 水分, Pt 不純物 (24 元素)	自動滴定装置 ポーラログラフ 示差熱天秤 原子吸光	173 (180)	568 (856)
脱 水 , 転 換 工 程	UF ₄ (無水) UF ₆ NaF 活性アルミナ	U, UO ₂ , 水分 不純物 (24 元素) 濃 縮 度	自動滴定装置 示差熱天秤 原子吸光 Mass	107 (189)	844 (1121)
廃 液 処 理 工 程	排 水 等	U, Na, F, Cl	原子吸光 吸光光度計 イオンメーター	15 (10)	39 (53)

CTF - II

UO ₃ 前処理 工 程	UO ₃	濃 縮 度	Mass	28 (7)	112 (28)
UO ₂ 還 元 工 程	UO ₂	O/U	ポーラログラフ	26 (17)	26 (51)
UF ₄ 沈 殿 工 程	UF ₄	UO ₂	AOI - 吸光光度計	14 (5)	14 (21)
UF ₆ 転 換 工 程	UF ₆	不純物 (24 元素) 濃 縮 度	原子吸光 Mass	50 (119)	441 (594)

そ の 他

鉍 試 採 鉍 工 務 濃 縮	ダム 廃 水 試 験 試 料 ヒープ浸出液等 焼却炉 (焼却灰 スクラバー液) UF ₆	Ca, F 不純物 (24 元素) 濃 縮 度	原子吸光 イオンメーター Mass	223	370
--------------------------	--	----------------------------------	-------------------------	-----	-----

* () 内は R & D 分析

処 理 件 数	684件	2816成分
R&D 件 数	799件	5283成分

表-2 ニジェール産イエローケークの製錬工程における不純物の分析結果

(中国, オーストラリア産イエローケークについては行なっていない) (ppm/U)

元 素	採 鉱	中 国 (ppm/U)	オーストラリア (ppm/U)	Y	C	ニジェール (% U)	溶 解 液	逆 抽 液	ウラナス液	含水 UF ₄	脱水 UF ₄	UF ₆	分 析 方 法
	イオン交換貴液					ニジェール							
①	2.94g/l	84.51%	83.03%	73.69%	199g/l	73.6g/l	42.1g/l	73.46%	75.68%	575.1% (99.97%)			K ₂ Cr ₂ O ₇ 電位差滴定法
As	2.0 mg/l	<1.0	<1.0	<0.01									AgDDTC 吸光度法
B		9.5	<1.0	0.010									メチレンブルー法
Ca	17	85.8	0.076%	0.20	0.13%	4.55	86.7	160	26.2	1.85			TBP抽出-A.A
F	0.7	8.2	1.2	0.015									水蒸気留-イオン電極法
Fe	392	57.2	0.108%	0.39	0.34%	103	189	64.9	30.2	2.79			TBP抽出-A.A
K	NO	11.4	181	0.10	5.52	3.94	11.4	60.8	5.47	3.63			
(Mo)	0.2	40.0	1.20	0.24	0.18%	800	326	<1.0	<1.0	<1.0			(SCN吸光度法)
Mg	6.0	6.0	0.053	0.29	0.31%	122	409	0.44	0.2	0.52			
Na	43	0.50	150	1.52	1.97%	495	330	20.3	1.51	1.21			
PO ₄	766	179	0.025%	0.29									モリブデンブルー吸光度法
SiO ₂	101	48.5	0.16%	0.58									
(Ti)	81	<1.0	<5		101	245	773	<1.0	<1.0	<1.0			TBP抽出-A.A
(V ₂ O ₅)	1.1	<5.0	0.050%	0.33	482	<5	<4	<4	<2	<2			
Zr	0.3	4.2	31.2	0.49									TTA抽出-アルセナゾ
Cl+Br+I		7.2	33.7	0.082									塩化銀比濁法
SO ₄	215	0.88%	<0.10%	1.20									陽イオン交換BaCl ₂ 光度滴定
Al	NO			0.17	0.16	38.3	113	466	3.39	5.48			TBP抽出-A.A
Cd	NO			<5 ppm	<1.0	<0.3	<0.3	<0.2	<0.2	<0.2			
Cu	NO			<5	7.74	<0.6	0.71	<0.4	<0.4	<0.2			
Mn	1.5			0.03	2.17	1.90	182	<0.2	<0.2	<0.2			
Ni	NO			<10 ppm	3.01	0.66	0.24	<0.4	2.3	0.33			
Pb	NO			<10	6.68	0.56	3.09	1.35	<0.2	<0.2			
Zn	64.3			56	16.9	5.57	18.3	1.76	0.38	4.35			
水 分		0.010%	<0.10%	0.45				4.2%	0.9%				重量法(乾燥減量)

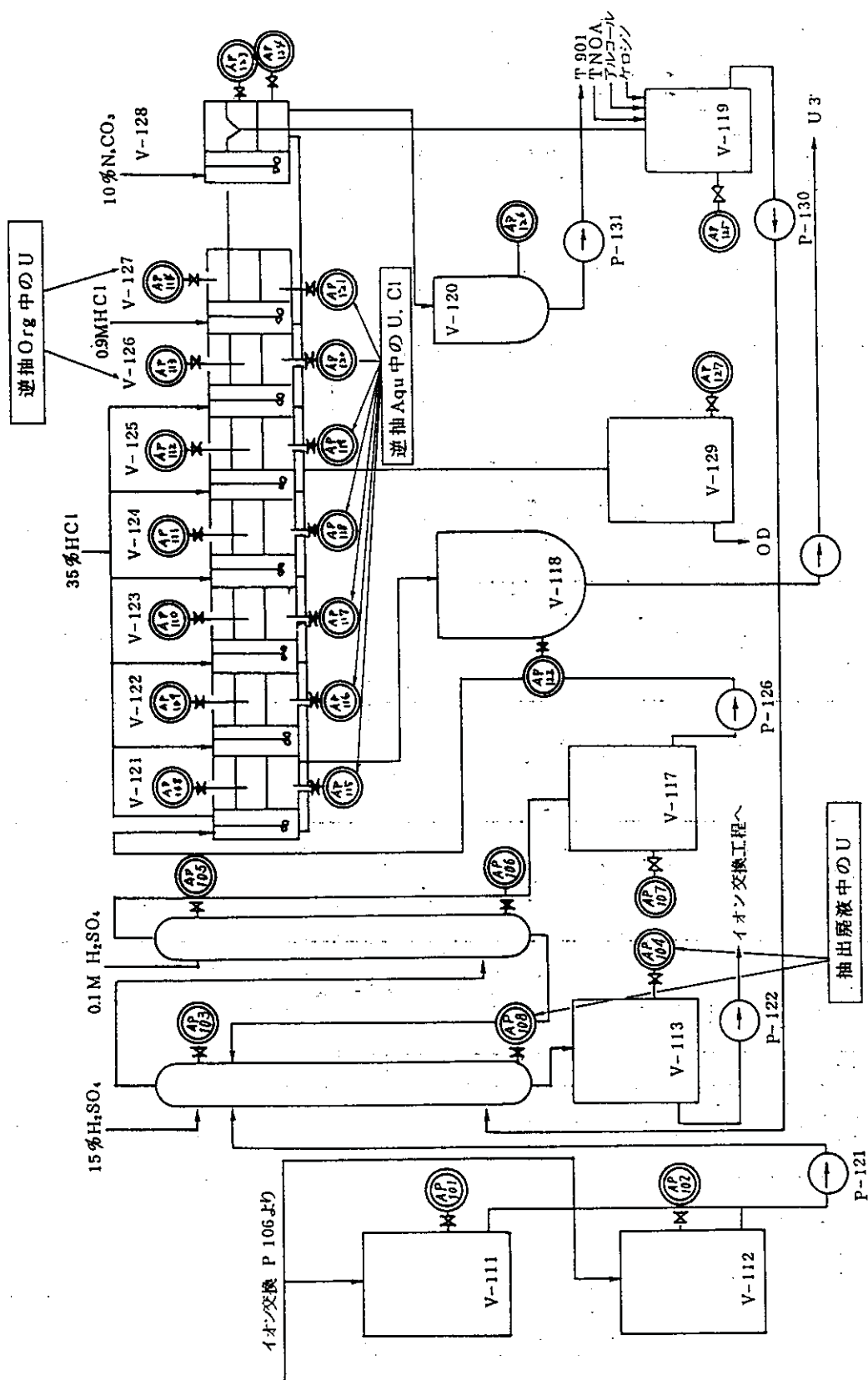


図-1 U-1 (貴液精製工程) サンプルングポイント

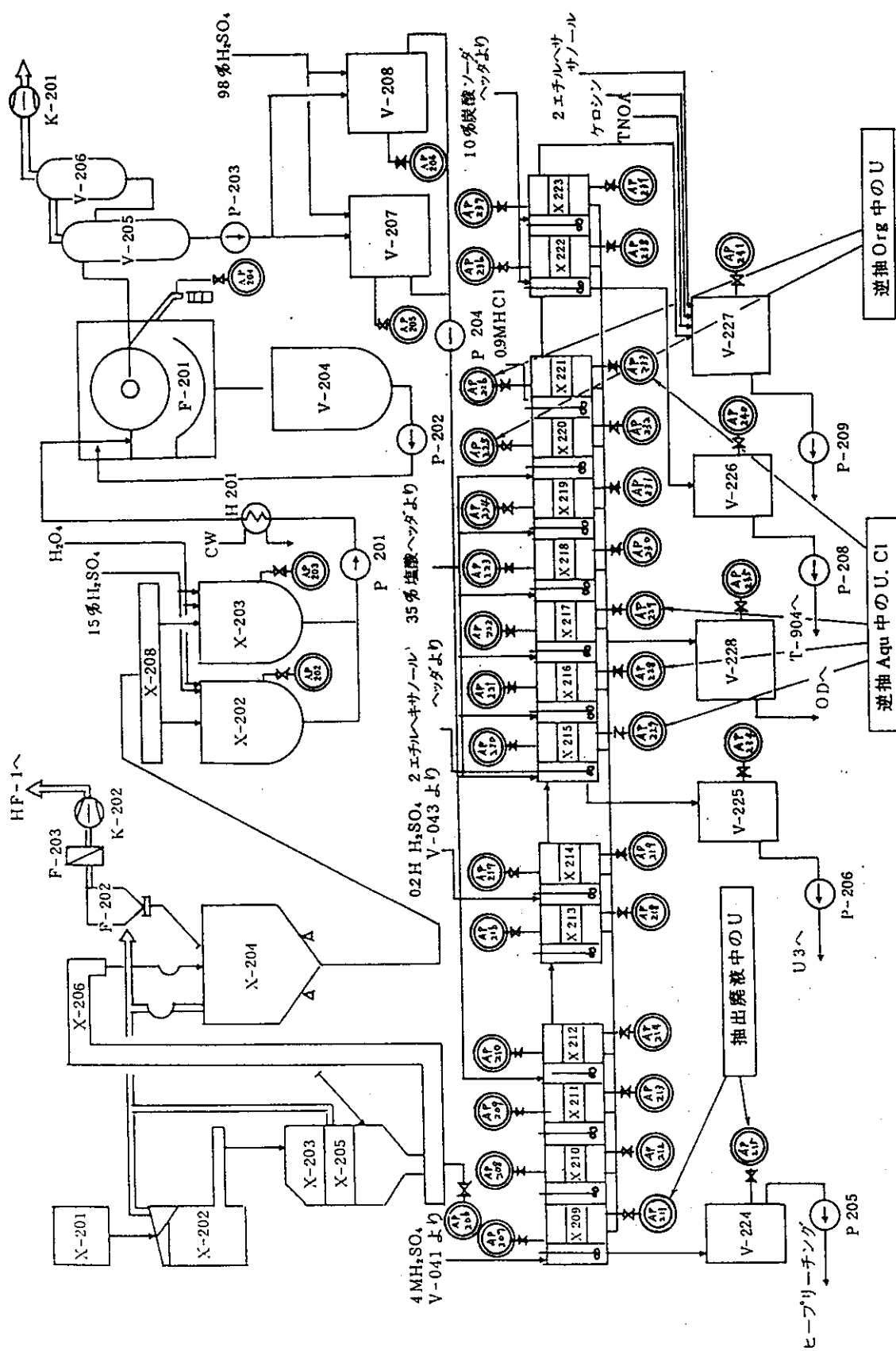


図-2 U-2 (イエローケーキ溶解精製工程) サンプルングポイント

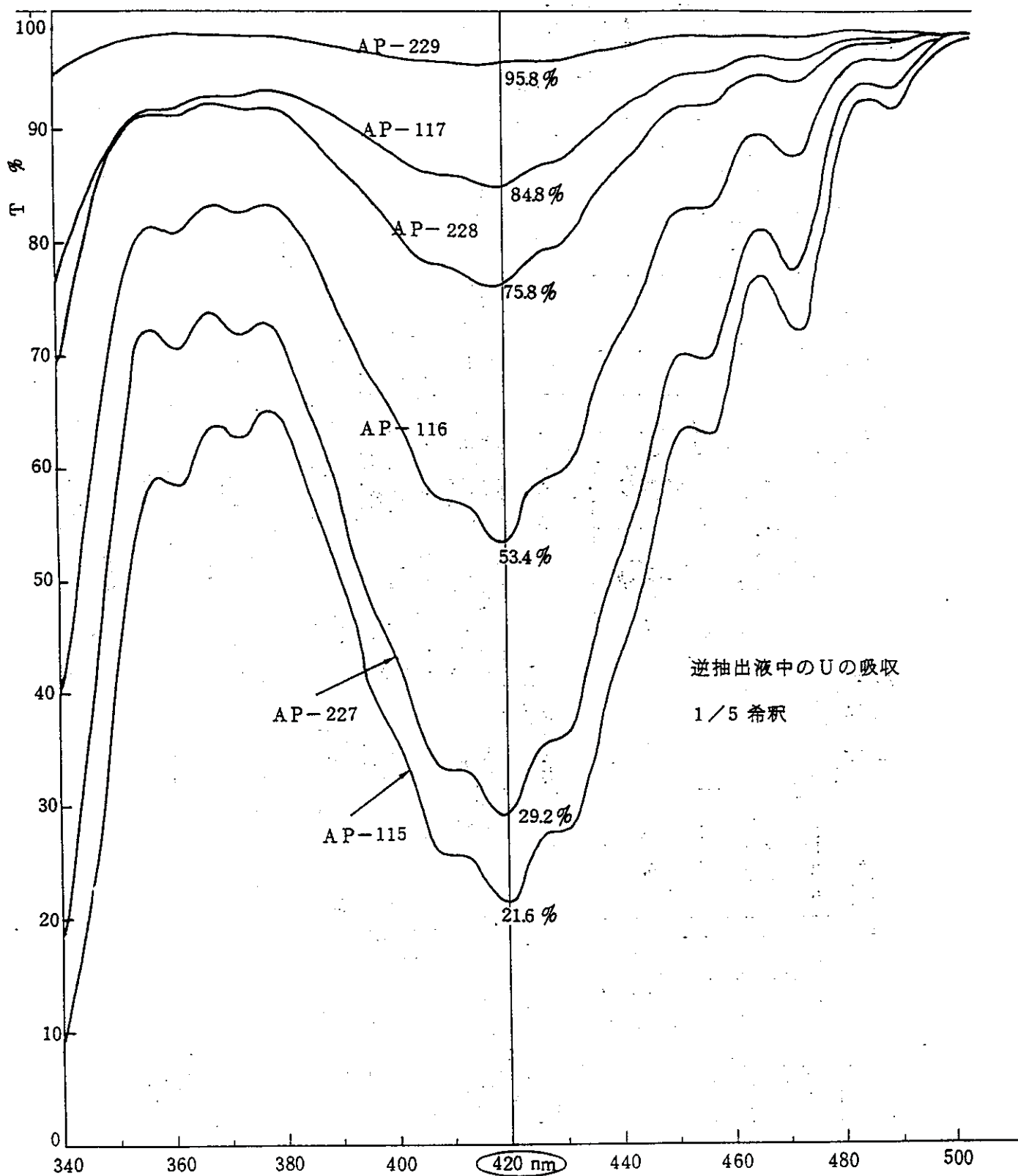
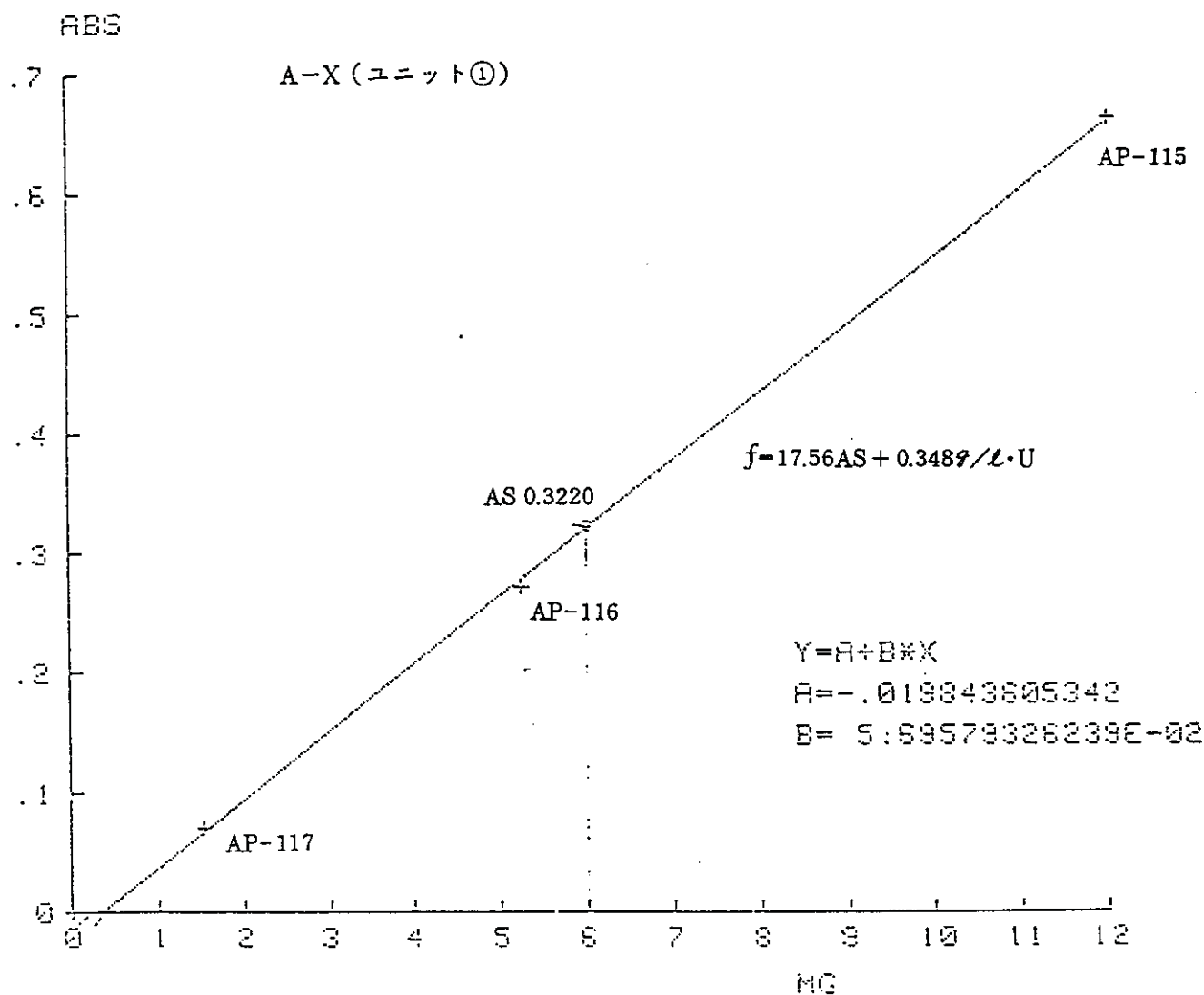


図-3 U-1, U-2 逆抽出液中のUのインライン化のための基礎試験(ウランの吸収スペクトル)

CAL X= 1.59492455497 INPUT Y= .071

A-X



No	ELEMENT	A-X	SUBTITLE	MAX	MESH	UNIT
1	X/Y	MIN				
2	X	0		12	1	MG
3	Y	0		.7	.1	ABS

DATA	(No	X	Y)
11	1.52	.071	
12	5.24	.272	
13	12	.666	

LINEAR Y=A +B*X A=-.019843805342 B= 5.69579326239E-02 F= 2713.462384

図-4 直接吸光光度法によるユニット①逆抽出実試料中のUの検量線

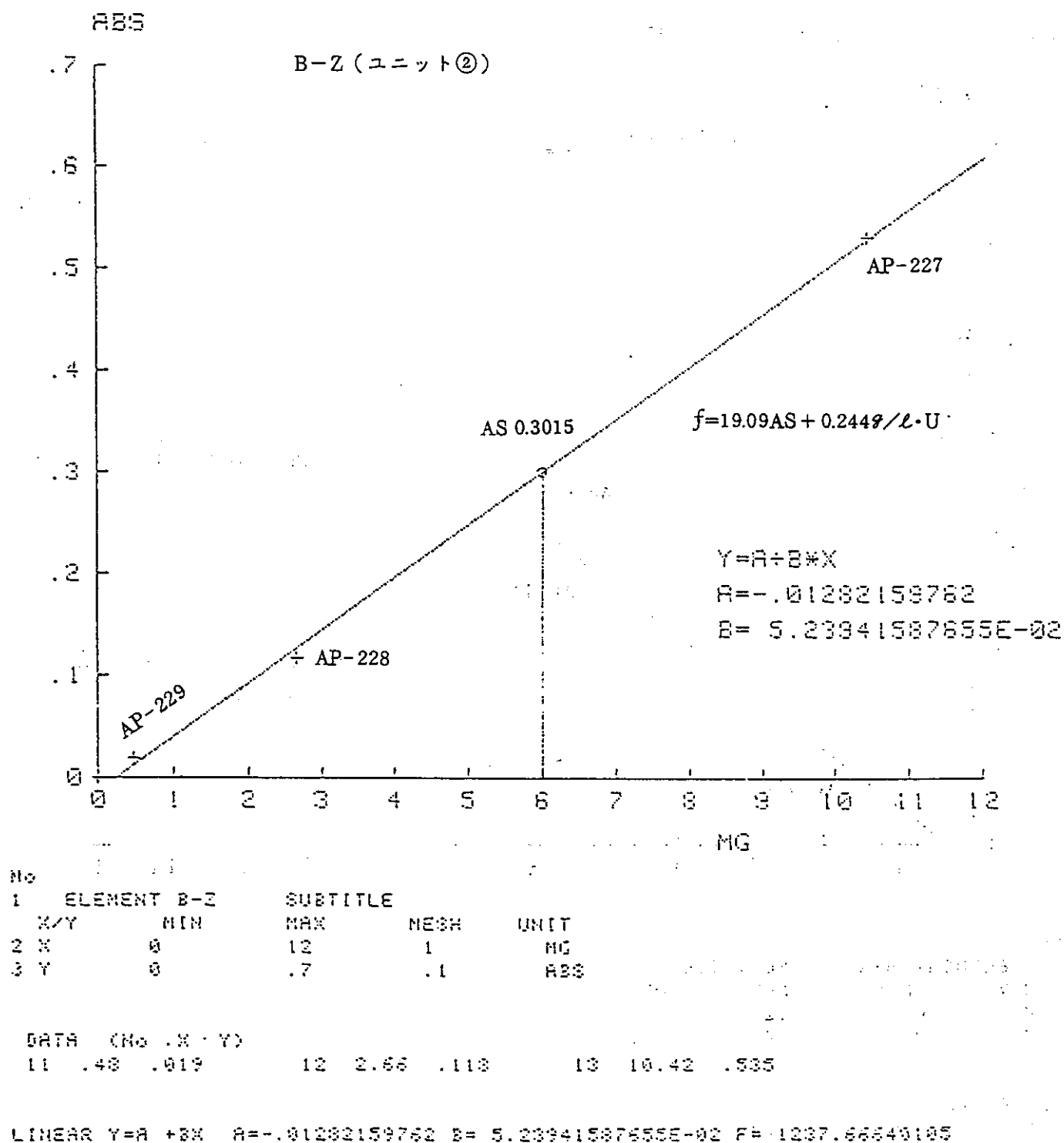
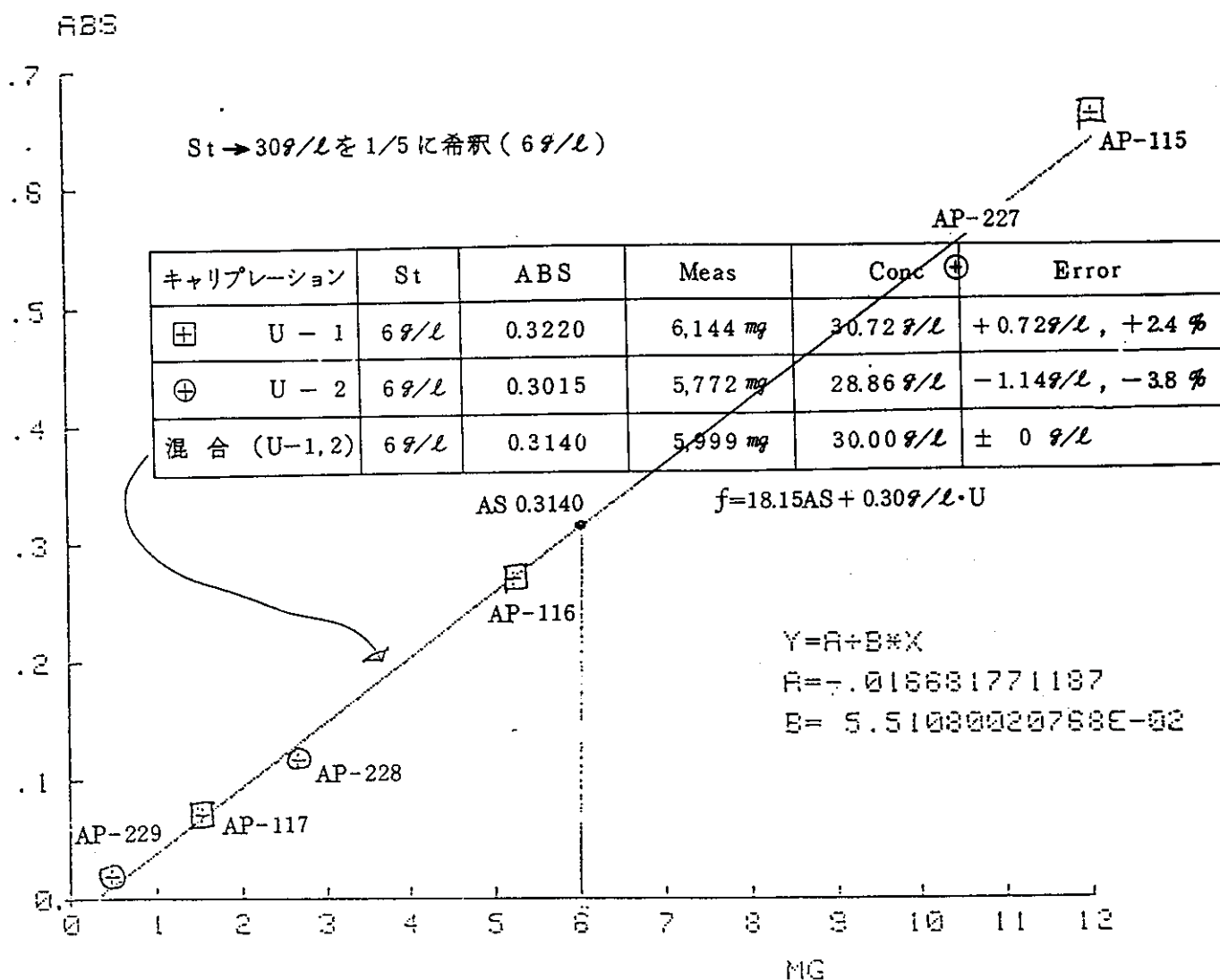


図-5 直接吸光光度法によるユニット②逆抽出実試料中のUの検量線



No

1	ELEMENT	A-X	SUBTITLE		
2	X/Y	MIN	MAX	MESH	UNIT
2	X	0	12	1	MG
3	Y	0	.7	.1	ABS

DATA (No X Y)

11	1.52	.071	12	5.24	.272	13	12	.666
14	.48	.019	15	2.66	.118	16	10.42	.535

LINEAR Y=A +BX A=-.016681771187 B= 5.51080020768E-02 F= 1162.13887593

図-6 直接吸光度法による逆抽出実試料中のUの検量線

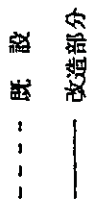
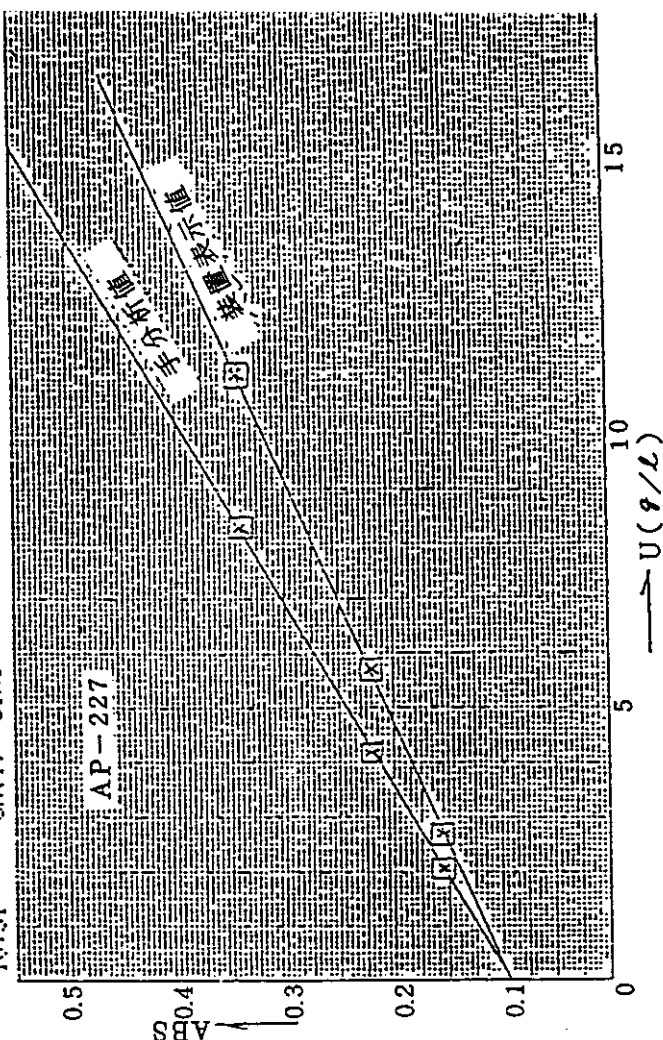
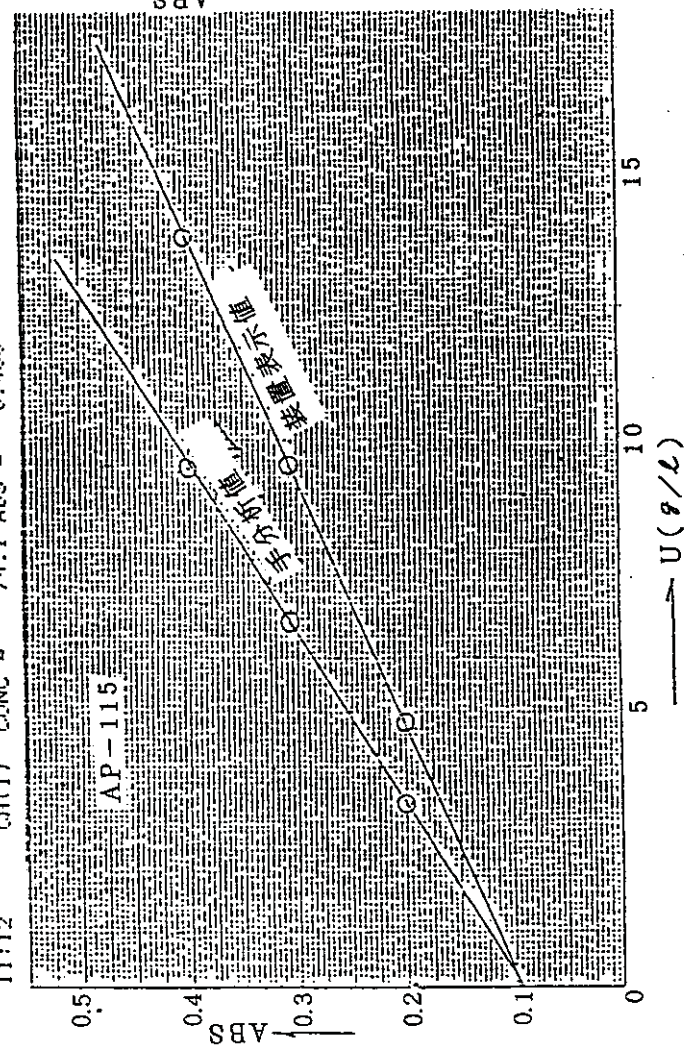
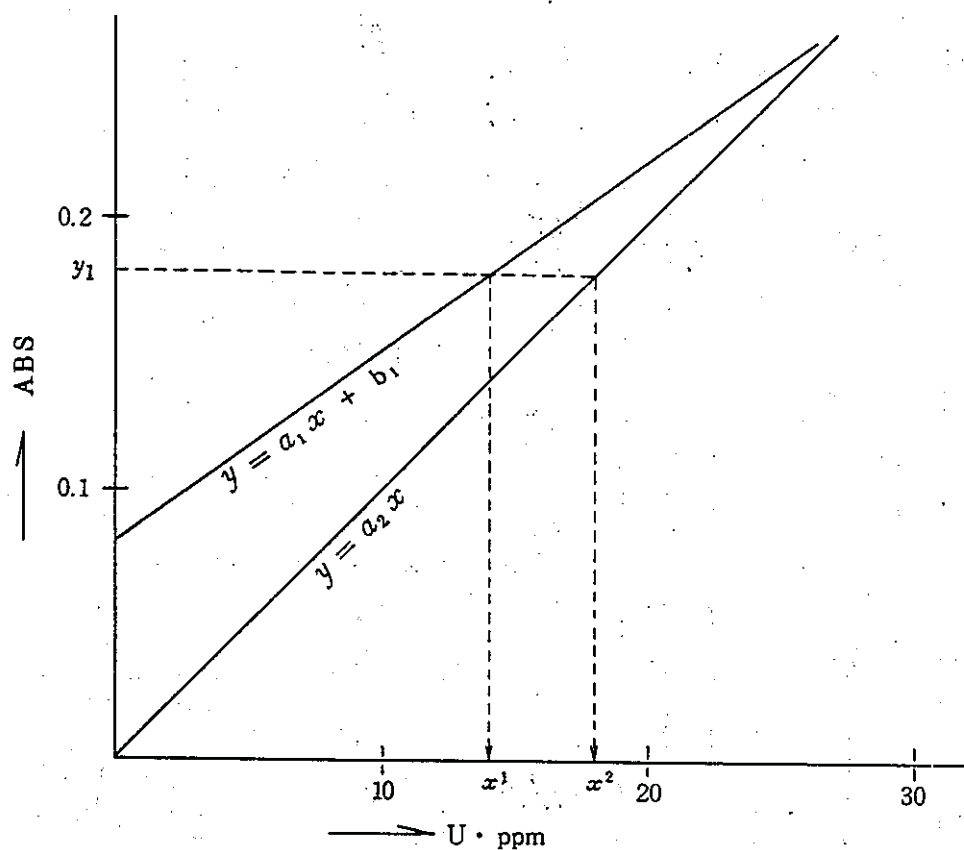


図-7 プロセスホトメータ

表-3 インライン装置表示値と手分析値の比較

13:31	CH(5)	CONC	13.5 ABS	0.369	AP-115	11:50	CH(5)	CONC	5.7 ABS	0.194	AP-227	11:30	CH(5)	CONC	11.2 ABS	0.317
13:34	CH(5)	CONC	13.7 ABS	0.374	手分析値 9.945g/L	13:54	CH(5)	CONC	5.4 ABS	0.188	手分析値 4.15 g/L	11:34	CH(5)	CONC	10.9 ABS	0.311
13:38	CH(5)	CONC	13.7 ABS	0.374		11:57	CH(5)	CONC	5.4 ABS	0.188		11:38	CH(5)	CONC	10.9 ABS	0.310
13:42	CH(5)	CONC	13.7 ABS	0.374		12:01	CH(5)	CONC	5.4 ABS	0.188		11:43	CH(5)	CONC	10.9 ABS	0.311
13:47	CH(5)	CONC	9.6 ABS	0.282	AP-115											
13:50	CH(5)	CONC	9.5 ABS	0.279	手分析値 6.63 g/L											
13:52	CH(5)	CONC	9.5 ABS	0.279												
13:56	CH(5)	CONC	9.5 ABS	0.279												
14:03	CH(5)	CONC	4.9 ABS	0.178	AP-115	13:13	CH(5)	CONC	2.8 ABS	0.131	AP-227					
14:06	CH(5)	CONC	4.8 ABS	0.174	手分析値 3.315g/L	13:17	CH(5)	CONC	2.6 ABS	0.126	手分析値 2.075g/L					
14:09	CH(5)	CONC	4.8 ABS	0.174		13:21	CH(5)	CONC	2.6 ABS	0.126						
14:12	CH(5)	CONC	4.8 ABS	0.174		13:25	CH(5)	CONC	2.6 ABS	0.126						
14:01	CH(1)	CONC	73.9 ABS	0.479	AP-115											
11:05	CH(1)	CONC	74.0 ABS	0.480	手分析値 66.3 g/L	10:35	CH(1)	CONC	82.9 ABS	0.529	AP-227					
14:08	CH(1)	CONC	74.1 ABS	0.480		10:39	CH(1)	CONC	83.8 ABS	0.534	手分析値 83.0 g/L					
11:12	CH(1)	CONC	74.1 ABS	0.480		10:43	CH(1)	CONC	83.4 ABS	0.532						
						10:47	CH(1)	CONC	83.2 ABS	0.531						
						10:51	CH(1)	CONC	83.0 ABS	0.530						





x_1 = 手分析値
 x_2 = インライン装置表示値
 y_1 = 吸光度
 $\left\{ \begin{array}{l} y = a_1x + b_1 \rightarrow \text{手分析値} \\ y = a_2x \rightarrow \text{装置表示値} \end{array} \right\}$ 検量線

$$\begin{cases} y_1 = a_1x_1 + b_1 & \text{--- ①} \\ y_1 = a_2x_2 & \text{--- ②} \end{cases} \quad \text{より } ① = ②$$

従って, $a_1x_1 + b_1 = a_2x_2$ ($= y_1$)

$$x_1 = \frac{1}{a_1} (a_2x_2 - b_1) = \frac{a_2}{a_1}x_2 - \frac{b_1}{a_1} = \underline{A_1}x_2 - \underline{B_1}$$

$$\begin{aligned} \therefore \underline{A_1} &= \frac{a_2}{a_1} \\ \underline{B_1} &= \frac{b_1}{a_1} \end{aligned} \left\{ \begin{array}{l} y = Ax \pm B \text{ に, } A_1 B_1 \text{ を代入する。} \end{array} \right.$$

図-8 インライン装置による分析値の補正法