

昭和60年度人形峠事業所資源開発部  
業務報告

1986年10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60年度人形峠事業所資源開発部業務報告

広野修一郎\*

## 要 旨

標記について10月9日に報告会を開催し、関係者とも討議を活発におこなった。報告した内容をまとめて昭和60年度資源開発部の成果報告とする。

資源開発部の採鉱課、鉱石試験室、および製錬課の業務成果は本文に示す通りであるが、採鉱課のウラン浸出、イオン交換技術、鉱石試験室の鉱物試験、電解還元、ダム廃水からのウラン、ラジウム除去技術、および製錬課のキレート樹脂によるウラン溶液の精製、ノンスラッジ廃液処理およびその他いくつかの技術などは、動燃事業団の他部門でも応用し十分に成果をあげうる広範な技術であると考えられる。

---

\* 人形峠事業所 資源開発部

# 資源開発部業務報告 目次

	報告者	頁
1. ま え が き .....	広 野 修一郎	1
2. 採 鉱 課		
① 採鉱業務概要 .....	増 本 薫	2
② ヒープリーチング操業経過 .....	[ ]	14
③ 鉱害対策 .....	[ ]	23
3. 鉱石試験室		
① 鉱石試験室業務概要 .....	河 本 薫 明	38
② オール硫酸法技術開発 .....	[ ]	40
③ 塩化揮発法の技術開発 .....	[ ]	55
④ ウラン・ラジウム回収試験 .....	[ ]	76
4. 製 錬 課		
(1) 製錬転換パイロットプラント		
① 60年度製錬転換施設試験概要 .....	安 田 式 郎	94
② キレート樹脂によるイエローケーキ溶解液の精製 .....	[ ]	95
③ 完全混合型フッ化沈殿槽の開発 .....	[ ]	106
④ UF <sub>6</sub> スベック問題の解決 .....	[ ]	122
⑤ ノンスラッジ廃液処理法の開発 .....	[ ]	139
⑥ ふっ化沈殿槽の更新 .....	[ ]	145
⑦ 廃液処理盤等の中央集中化工事 .....	[ ]	158
⑧ 排水中の $\alpha$ 、 $\beta(\gamma)$ 自動測定装置の開発 .....	[ ]	192
(2) ウラン転換試験設備		
① フレームリアクタ設計研究と基礎試験 .....	[ ]	209
② 2段式脱水還元塔の運転試験 .....	[ ]	231



## ま え が き

資源開発部の研究開発項目は、採鉱、ピープリーチング、鉱害対策（採鉱課）、製錬、転換、回収ウラン転換（製錬課）、およびウラン資源に関する基礎的研究（鉱石試験室）の多岐にわたっており、各課室は今までの成果を基として、今年度も着実に成果をあげてきた。

これら多くの研究開発項目は、採鉱、開発から製錬、転換、そして回収ウラン転換へと一連の流れが続くように、各々の研究開発項目は各々独立してはいるものの、互いに密接に関連しており、これらの研究開発は総合されて、ウランサイクル上流部門のより高いレベルへの技術向上を目指すものである。

したがって、これら開発された技術は、即戦力として資源開発部の業務に導入されることは論をまたないが、それと共に各開発項目は、他部門でも応用し導入できるような多面性を有するものが多いので、他部門ともそのような技術の交流で協力していきたいと考えている。

いくつかの技術を開発し、それを基として更にそれらに関連した他部門へも技術の手を広げていくことは、秀れた技術が有機的につながっていくことであり、そこに動燃の秀れた技術集団がうまれてくる。

今年度の成果も、そのような観点からとらえ、更に来年度はその力を強めていくことを期待する。

## 2. 採 鉱 課

### 2-1 採鉱課業務概要

報告者 採鉱課 増 本 薫

本年度の業務は、60年度業務計画にもとづき原鉱石採掘、ヒーブリーチング操業化試験及び鉱害対策業務を実施した。

原鉱石採掘では、夜次北部鉱床から露天採掘法によって鉱石 9,528 t を採掘し、バットリーチングに給鉱した。昭和54年度からの採掘鉱量は約 35,600 t である。

ヒーブリーチング操業化試験は、

- 鉱石処理量の増大
- 処理期間の短縮
- 硫酸消費量の低減

を目標に6サイクル(18バッチ)の操業を行い、鉱石処理量 9,547 t, ウラン 6.8 t を回収した。18バッチの処理期間は、平均31日で最短操業21日/バッチ、最長操業日数42日/バッチとなった。又、副原料の使用実績では、硫酸 18 kg/t-ore, 消石灰 11 kg/t-ore, 苛性ソーダ 2 kg/t-ore となっている。

特に、60年度力を注いだイオン交換操業における貴液濃度の向上では成果が得られ、昨年実績の貴液送液量 1,428 m<sup>3</sup>, ウラン量 4,480 kg に対し、本年度は送液量 1,457 m<sup>3</sup>, ウラン量 6,798 kg (4.7 g-U/l) となった。

一方、ウラン回収率は昨年実績 86 % に対し、本年度は 82 % にとどまった。

この他、ヒーブリーチングに係る技術開発として、委託研究により「ヒーブリーチング自動化商業プラントの設計研究」を行い、海外プロジェクトに対するヒーブリーチング法の適用性を評価するため、プロセス、建設費、運転費及びコスト試算を行った。更に、簡易浸出槽の材質試験及び耐久性試験を継続しEVAシートが強度の面で最適の結果となった。

鉱害対策は

- (1) 鉱山処置工事
- (2) ミルテーリング処理・処分技術の開発

に別けられる。

鉱山処置工事では

- 夜次露天採掘場法面植栽工事
- 夜次旧鉍石積込跡地整備
- 旧坑陥没地整備
- 神倉一号坑々口前改修工事

等を行った。又、岡山県との協定による露天採掘場周辺の沢水の測定・管理は、本年度技術的検討の結果、測定点数を2点に減少することとなった。

ミルテーリングに関する研究では、住友セメント(KK)に人工バリアに関する耐久性試験、コスト低減化試験及び天然バリア調査を委託し、鉍さいダム周辺基盤岩の区分、粘性土壌の保水能力、廢物のコンクリート固化法等に成果を得た。更に、三菱金属(KK)によってウラン鉍・廃さいの処分管理に関する安全評価モデルの検討を行い、露天採掘場周辺の地下水流動系の試算・解析を行った。

この他、冬期試験として酸浸出の鉄溶解低限試験、低品位鉍の高濃度硫酸浸出試験、イオン交換樹脂の劣化試験、及び岩石のラジウム吸着試験等を行った。

61年度は、これらの結果を踏まえて以下のように業務を推進していく。基本的には原鉍石採掘を62年度で終掘させ、ヒーブリーチング試験を完了させる。又、旧坑を含めた鉍山跡地処理・処分を安全かつ経済的に進めていく。このために、先ず、原鉍石採掘では出鉍管理を十分行いながら9,000tの採掘を行う。ヒーブリーチング操業化試験では低品位鉍のウラン回収率の向上と操業期間の短縮を目ざす。又、鉍害対策ではミルテーリングの処理・処分に関する研究を進め、鉍山関連跡地処理、安全評価方式の確立を計るとともに、これらの成果が地層処分技術開発に寄与できるようにデータの集積を進めていく。

表一 I 昭和60年度 試験項目と実績

項目	作業量		括
	計	実績	
ヒープリーチング技術開発 ・原鉱石採掘	鉱石 9,000 t 二次剥土 11,500 m <sup>3</sup>	9,528 t (乾) 13,000 m <sup>3</sup>	ウラン品位、層厚が推定値より低いため採掘鉱面の拡大、二次剥土量の増加となった。 61年度は採掘鉱面を細分し品位管理を行う。
・ヒープリーチング	鉱石処理 9,000 t ウラン回収量 6 t-u 品位 0.07%-u 1ヶ月/バッチ	9,547 t (乾) 6.8 t-u 0.078%-u	鉱石処理量は目標を達成したが、鉱石品位にバラツキが生じ、効率的な操業に欠けた。 61年度は品位コントロールを実施する必要がある。
処理期間		最大42日/バッチ 最小21日/バッチ 平均31日/バッチ	平均で目標にほぼ近い処理期間を達成したが、一部鉱石に難溶性酸を含むものがあり処理期間を要す。破砕、硫酸濃度を交えた試験を行う。
硫酸使用量	15 kg/t-Ore	18 kg/t-Ore	硫酸使用量が計画を上回ったが、これは難溶性酸、酸化鉄を多量に含む鉱石を処理したためである。61年度は酸濃度管理、透水性の改善を進める。
第2イオン交換	溶離液ウラン濃度 5 g-u/l	4.7 g-u/l	イオン交換容量を増すには、吸着液のウラン濃度を高め、硫酸濃度を低くすること。又、溶離効率を上げるには温溶離が効果的である。
簡易浸出槽試験	浸出試験 材質試験	410 t (乾) 243kg-u 繰返し試験 1回 材質試験取りまとめ	回収率73.7%でバットより回収率が低い、工法上の改良を要す。 EVAシートが最強、3回の繰返し使用は可能。
・鉱害対策	植栽工事 地下水・沢水モニタリング 旧鉱山跡地整備工事	900 m <sup>2</sup> 20件/月 神倉1号改修工事 他4件	露天採掘場法面の植栽工事。露天採掘場周辺10件、№3、4水系等10件の地下水・沢水のPH、U、Ra濃度測定を実施、岡山県との協定による測定点数を減少した。 夜次旧鉱石積込場跡地整備、旧坑陥没地整備工事及び神倉1号坑前改修工事等終了した。
・委託研究 ウラン鉱廃さいの処理 処分に関する研究	住友セメント 1件 三菱金属 1件	完了 完了	住友セメントは天然バリヤ精査、コスト低減化試験及び人工バリヤの粘土鉱物の耐久性調査を行い、地層の物理的強度値、粘土の保水能; 10 <sup>-7</sup> cm/s、廃物のコンクリート強度; 2.8 kg/cm <sup>2</sup> を得た。三菱金属はウラン粗製練廃さいの貯蔵・処分に関する安全評価モデルを検討し、諸外国におけるウラン廃さい管理の現状を調査した。
・冬期試験		6件	酸浸出の鉄溶解低限試験 他5件を行った。

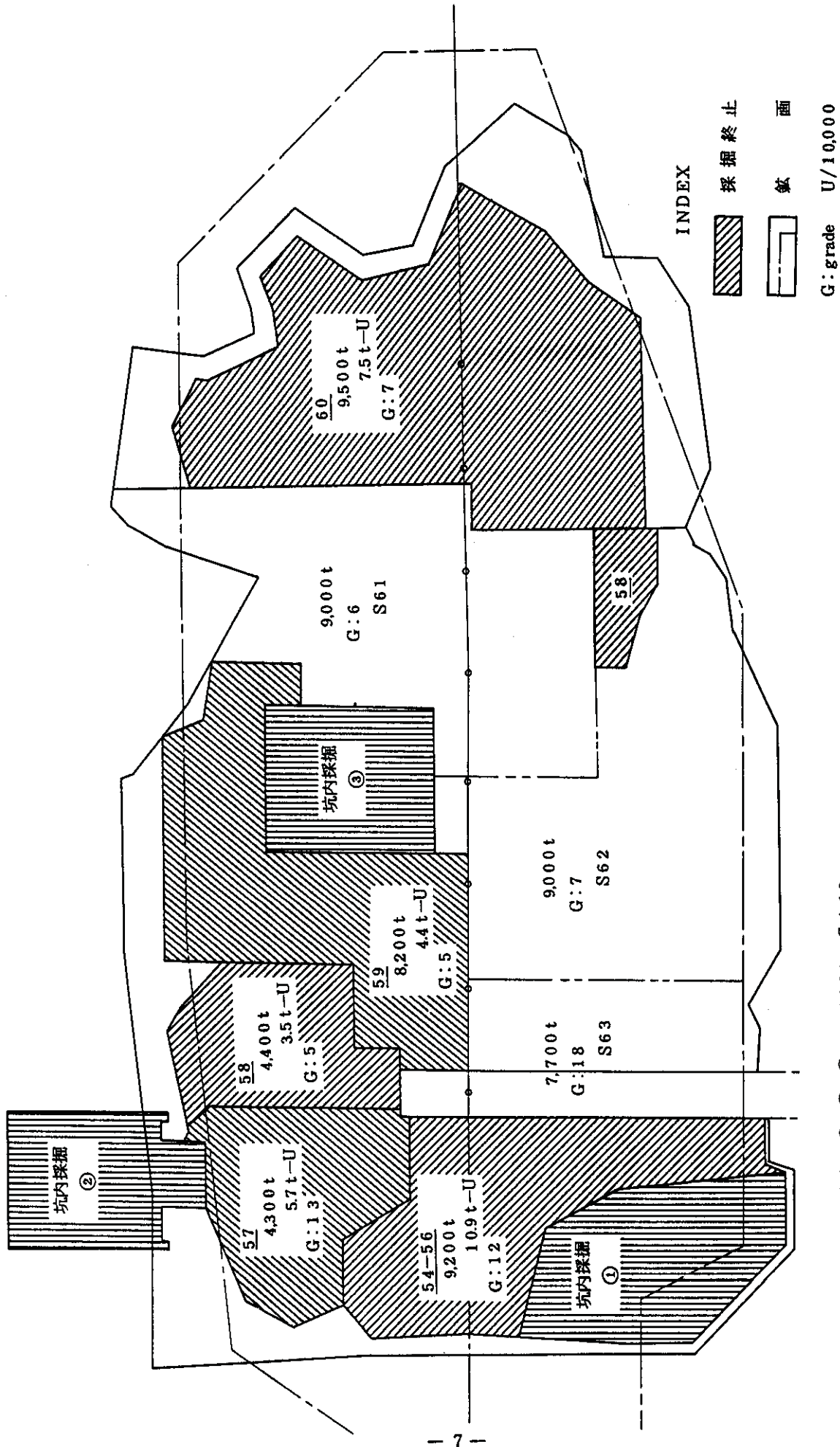
表-2 昭和60年度 冬期試験項目と実績

項 目	作 業		量 績	総 括
	計 画	実 績		
冬 期 試 験				
(1) 酸浸出の鉄溶解低減試験	鉍石 40 kg 酸濃度 5, 7, 9, 11 g/l	試料-25 m/m	40 kg	硫酸5~11 g/l液では鉄の溶出はない。硫酸11 g/l以下の濃度ではウラン浸出に時間を要す。
(2) 低品位鉍の高濃度硫酸浸出試験	鉍石 20 kg 酸濃度 20, 100 g/l	試料-25 m/m -50 m/m	20 kg 20 kg	鉍石品位0.02%U, 硫酸20~100 g/l濃度で大礫は内部浸透せずU回収率52.6~58.8%-Uである。
(3) ウラン鉍のアルカリ浸出試験	鉍石 40 kg アップフロー浸出試験	試料 ウラン回収率	47 kg 83.9%	ウラン浸出は105 H運転で安定, PHコントロールは9.5位で調整が必要, ウラン回収は44.5 Hで83.9%。
(4) イオン交換樹脂の劣化試験	第2イオン交換樹脂の吸着 溶離試験	吸着能力 溶離能力	10.5%減 16.6%減	第2イオンB塔の試料と新製品との比較による劣化試験は吸着, 溶離各2回の試験を行い, 能力は約10%~16%減少している。
(5) イオン交換樹脂 (KEX-202)の 溶離試験	硫酸濃度1~3モル, 温 溶離の試験	樹脂量 通液量 条件, 加温, 常温 SV - 2 H <sup>-1</sup> 1モル~3モル	10 CC 5~60ベッド	硫酸2モル50℃で30ベッドまではU漏出はない。
(6) 岩石のラジウム吸着試験	頁岩, 花崗岩の1~100日 期間中のラジウム吸着性能 試験	頁 岩 花 崗 岩	2 試料 6 "	本試験では頁岩, 花崗岩試料とし, 30日攪拌で元液の90%以上のラジウムが吸着する。1日攪拌で約20%吸着。

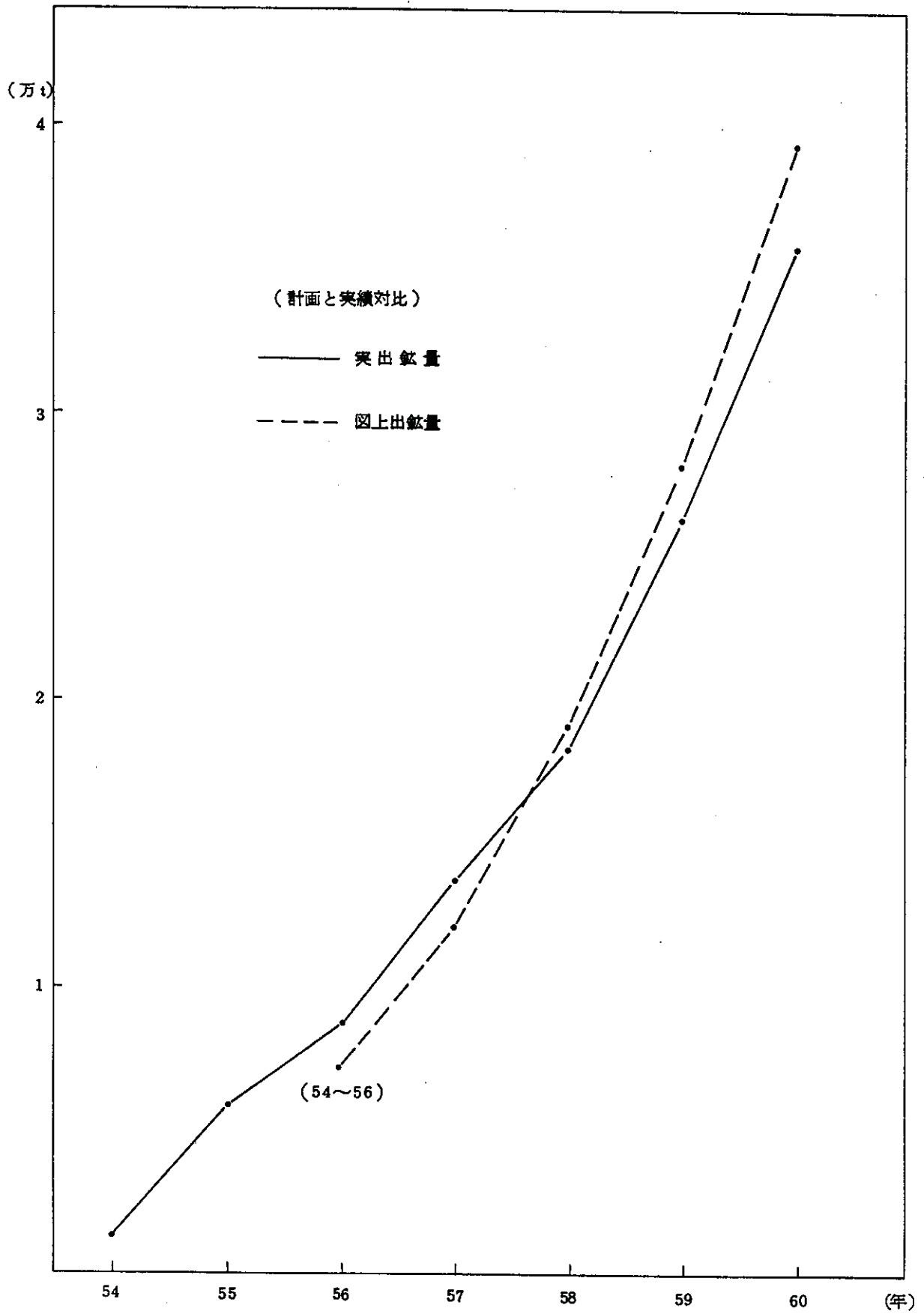
表-3 人形峠 鉍石採掘量及びウラン量集計表

(単位 t)

地区		年度		32-38	39-43	44-53	54-59	60	計
		鉍量	U量						
夜次 北部	鉍量	19	—	17,407	26,065	9,528	53,019		
	U量	—	0.5	17.6	24.4	7.5	50.0t-u		
夜次 南部	鉍量	—	—	—	—	—	0		
	U量	—	—	—	—	—	—		
峠	鉍量	1,959	2,601	3,789	—	—	8,349		
	U量	—	1.5	2.8	—	—	4.3		
中津河南部	鉍量	300	345	6,069	—	—	6,714		
	U量	—	2.1	28.8	—	—	30.9		
計	鉍量	2,278	2,946	27,265	26,065	9,528	68,082		
	U量	—	4.1	49.2	24.4	7.5	85.2t-u		



图一1 夜次北部年度別探掘量と品位



図一 2 夜次北鉦床年度別出鉦量比較



表-4 ヒープリーチング成績一覧

昭和年 項目	54	55	56	57	58	59	60
鉍石処理量 乾 t	1494	4587	3148	4259	4388	8146	9548
鉍石品位 %	0.144	0.127	0.092	0.134	0.079	0.054	0.078
鉍石ウラン量 kg	2152	5843	2889	5714	3474	4375	7482
ウラン収量 kg	1931	5842	2313	5232	3162	3762	6132
ウラン収率 %	89	92	80	91	91	86	82

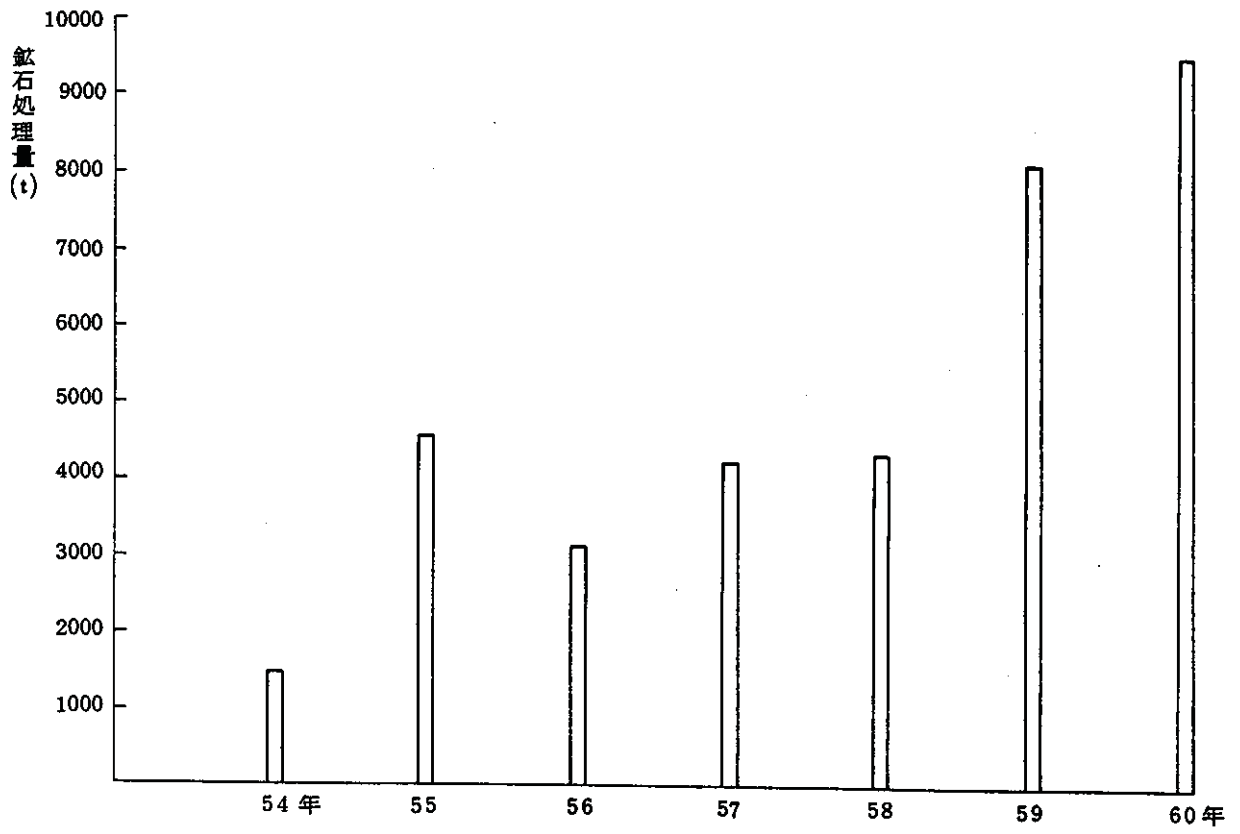


图-3 鈦石处理量推移(乾量 t)

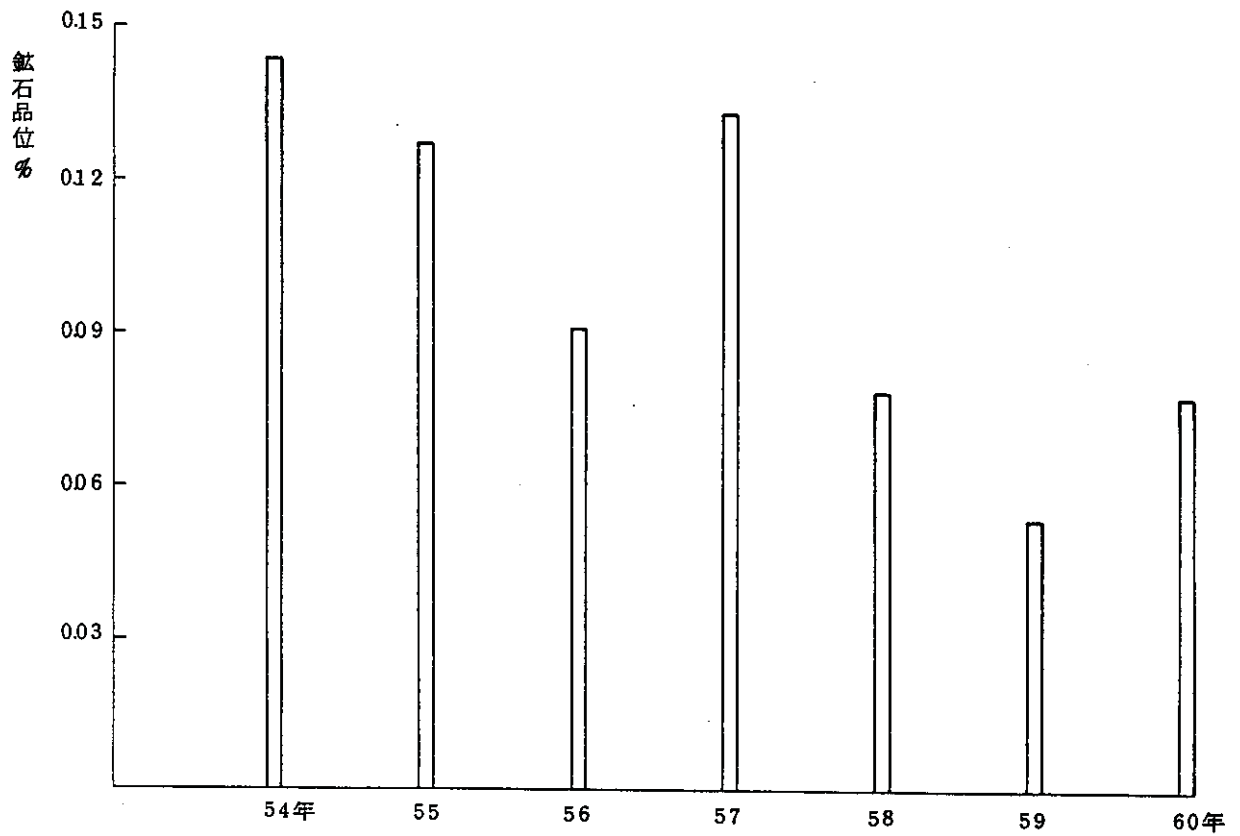


图-4 鈦石品位推移(%U)

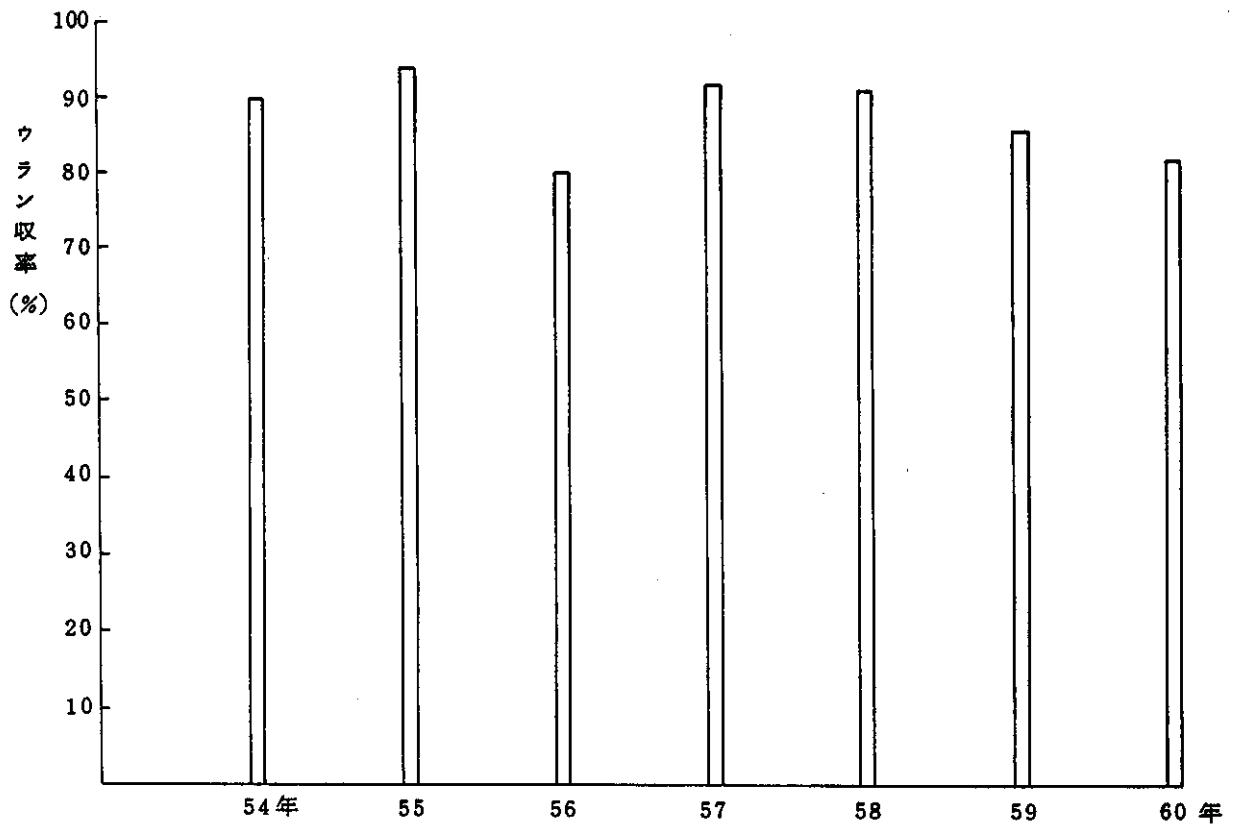


図-5 ウラン収率推移

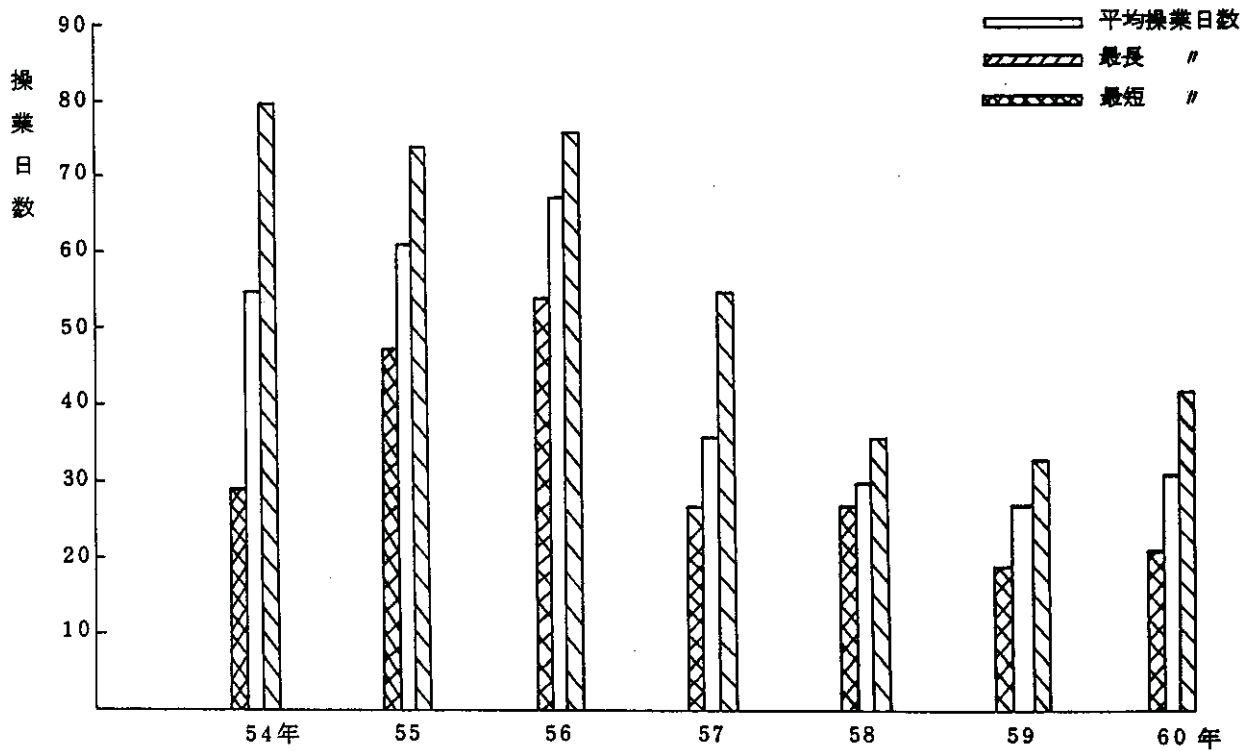


図-6 浸出槽当り操業日数 (操業日数/槽)

表-5 浸出槽当り操業日数経過表

年度	項目 操業期間	操業バッチ数	延槽操業日数	平均操業日数 バッチ	最長操業日数 バッチ	最短操業日数 バッチ
昭和54年	S.54.7.30~11.30 124日	4	220	55	80	29
昭和55年	S.55.4.14~12.11 242日	9	550	61	74	47
昭和56年	S.56.4.15~10.21 190日	6	401	67	76	54
昭和57年	S.57.4.13~12.16 248日	7	249	36	55	23
昭和58年	S.58.4.13~11.9 211日	8	237	30	36	27
昭和59年	S.59.4.23~11.2 193日	15	399	27	33	19
昭和60年	S.60.4.8~12.5 241日	18	559	31	42	21

表-6 ヒープリーチング副原料単位の推移

年度	54	55	56	57	58	59	60
硫酸 kg/t-ore	68.7	49.6	37.6	26.7	27.2	14.4	18.3
浸出工程	60.2	45.4	34.1	19.6	12.44	7.52	12.13
第一イオン交換	8.5	4.2	3.5	7.1	2.60	1.47	3.96
第二イオン交換					12.19	5.40	2.52
用水 m <sup>3</sup> /t-ore	3.28	1.77	1.40	1.01	1.05	1.04	1.33
浸出工程	2.49	1.43	1.15	0.82	0.81	0.69	1.02
第一イオン交換	0.11	0.04	0.03	0.07	0.03	0.013	0
捨石中和	0.34	0.17	0.08	0.09	0.07	0.12	0.12
廃液中和	0.34	0.11	0.14	0.04	0.14	0.22	0.18
消石灰 kg/t-ore	20.1(67.1)	2.93(48.1)	4.09(36.9)	3.77(26.3)	11.10	14.13	11.52
捨石中和	0.7	0.10	0.48	0.47	0.26	0.20	0.10
廃液中和	19.4(66.4)	2.83(48.0)	3.61(36.4)	3.30(25.8)	10.84	13.93	11.42
苛性ソーダ kg/t-ore	9.3	3.54	1.93	2.53	2.39	2.07	2.06
捨石中和							
電力 kWh/t-ore	9.9	7.05	11.13		12.06	7.85	7.2
備考	<p>製錬へ送液した貴液の溶媒抽出廃液の処理に使用した消石灰は含まないので消石灰使用量は実際より少ない。</p> <p>クロースドシステム化の運転開始</p> <p>クロースドシステムの定常運転となる。硫酸使用量は定常となる。</p> <p>操業化試験</p>						

## 2-2) ヒープリーチング操業経過

報告者 採鉱課



- 1) 昭和60年ヒープリーチングにおける目標は表-6に示すように4項目であり、その結果は次のようである。
  - (1) 浸出操業は、昭和60年4月8日から12月5日まで、3槽パットリーチングで6サイクル、18バッチ行い、鉱石954tを処理した。その間、 $40\text{ m}^3/\text{槽}$  予過用碎石を入れ、透水量の安定を図った。
  - (2) 貴液濃度(図-8参照)について昭和59年度の貴液送液量は、 $1428\text{ m}^3$ 、ウラン量 $4480\text{ kg}$ であり、昭和60年度では送液量 $1457\text{ m}^3$ 、ウラン量 $6798\text{ kg}$ となった。従って濃度では $3.14\text{ g/l}$ が $4.67\text{ g/l}$ と濃くなり、送液量はほとんど同じで濃度は $1.53\text{ g/l}$ 上げることができた。
  - (3) 硫酸原単位 $15\text{ kg/t-ore}$ の目標に対しては、昭和59年の $14.39\text{ kg/t-ore}$ に比べて、昭和60年では $18.3\text{ kg/t-ore}$ と増大した。
  - (4) KY活動の定着について、KYTの実践などの努力に拘らず軽微災害8件があった。
  - (5) 4項目の他にウラン収率について(図-9参照)説明すると、昭和59年では鉱石品位の変動も少なかったが、ウランの収率は $77.8\sim 90.5\%$ で平均 $86\%$ であり、点線で囲まれた範囲である。昭和60年では鉱石品位が各槽で変動が著しく、ウラン収率は $51.2\sim 91.9\%$ で平均 $82\%$ と実線で囲まれた範囲となった。

## 2) 成果の検討

### (1) 貴液濃度の上昇(図-10参照)

イオン交換操業については、吸着操作による貫流交換容量を大きくすることと、溶離操作による再生レベルを高くすることがあるが、交換容量を増すためには吸着液の(イ)U濃度が高いこと。(ロ)酸濃度が低いこと。が重要である。

この吸着液を作るため、リーチング操作は薄い酸で鉱石処理を行った。ウランが溶け、鉄の溶出の少ない限度は $8\text{ g/l SO}_4^{2-}$ であるので、循環工程での $\text{SO}_4^{2-}$ 管理を低くした結果、平均 $10.6\text{ g/l}$ であった。昭和59年では平均 $11.7\text{ g/l SO}_4^{2-}$ であったから、 $1.1\text{ g/l SO}_4^{2-}$ は薄い酸で浸出させたことになる。鉱石品位が前半は高かったのでU濃度も濃く、交換容量は、 $348\text{ U-g/l-レジン}$ となり、昭和59年の $29.3\text{ U-g/l-レジン}$ の $19\%$ 増となった。溶離操作は30回/年行なったが、2回LPG発生機の故障で、常温溶

離の他、28回は温溶離したのが高濃度貴液の成果となった。

(2) 硫酸原単位の増加は、上述の薄酸濃度管理のため、ウラン浸出がダラダラと続き、水洗工程も6.2日と長くなった。<sup>\*</sup>液量が増えたので硫酸を多く添加することになった。他にも第1イオン交換設備で溶離酸が1molから2molと濃度上昇したこと、鉍石の質が鉄分を多く含んでいること、鉍石にゴロ塊が多く、ウランの溶け出しに長くかかったことが上げられる。

(3) ウラン収率の低下は、浸出酸液濃度管理が低かったことから、ウラン溶出が充分でなく、残渣品位が1.5/10000となったので、低品位鉍であった後半は収率が悪化した。鉍石品位が3~7/10000の範囲では昭和59年と60年では約20%の収率差があり、量にして約400kgが未収と考えられる。操業後の反省から前述の酸濃度下限 $8\text{ g/l-SO}_4^{-2}$ が適当であったかが、疑問であったので、昭和60年冬期試験として酸濃度を5, 7, 9, 11  $\text{g/l-SO}_4^{-2}$ に分けウランと鉄の浸出状況を調べた。(図-11参照)

図では省略してウランの浸出のみ $9, 11\text{ g/l-SO}_4^{-2}$ での曲線を示す。5日間の連続運転であるが、 $9\text{ g/l-SO}_4^{-2}$ 以下でのウラン浸出は山が低く、ダラダラと浸出の形となり、5日間では水洗工程ライン( $0.1\text{ U-g/l}$ )に達しない。 $11\text{ g/l-SO}_4^{-2}$ 液では山が高くなり、74時間で水洗ラインの濃度に下がり、ウラン浸出が円滑に早く終了した。

この結果は硫酸濃度下限を $11\text{ g/l-SO}_4^{-2}$ にすると操業期間短縮になることを示しており、昭和59年と60年のウラン収率の差であると考えられる。

### 3) 昭和61年の操業

以上60年の操業報告であるが、61年度では操業指針として“安全性”“生産性”“経済性”の向上の3項目に加えて“協力体制の確立”を掲げている。

“安全性”では今までの操業基準値を守って、公害問題が起らぬ様にしたい。

“生産性”では (イ)低品位鉍、(ロ)浸出槽の故障 (ハ)イオン交換樹脂の劣化など問題点はあるが、酸濃度管理、透水性の改善など検討し、60年度低かった収率を少しでも良くしたい。

“経済性”ではリサイクル酸液に水洗水の混入をできる限り防ぐ操業管理で原単位を下げる様にしたい。

以上の如く4目標の技術開発に努力する。

---

\* 水洗工程で増えた水はイオン交換でウラン回収後、中和廃液処理するが、各槽の操業日程のズレから押し出し貴液に水洗液が混入し、リサイクル酸液濃度が薄くなり、硫酸を加えて濃度調整する。

表-6 昭和60年度 ヒープリーチング作業目標

操 業 目 標	成 果
1. 鉍石 9000t/年処理	9548 t/年処理
2. イオン交換処理により 貴液濃度の上昇を目指す。	4.67 U-g/l/年
3. 硫酸原単位 15 kg/t-ore 以下	18.3 kg/t-ore
4. KY活動の定着	軽微災害 8件



昭和60年度

月日	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
サイクル	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ	Ⅷ
種類									
バット	缶1 浸出槽								
トリ	缶2 浸出槽								
ー	缶3 浸出槽								
ン	簡易浸出試験槽				槽修水張テスト				
グ							充填	水張テスト	
操									
業									
その他		缶槽		缶2 缶槽	缶3 缶槽				
槽									
砕									
硬									
新									
第1イオン通液									
第2イオン通液									
油水分離機運転									
製錬・定修 (送液休止)									

図一七 リーチング作業経過

表一 7 昭和 60 年度 ④ 操業成績

s. 60.4.8~12.6 ..... 241日

工程	項目	鉍液量	所要日数	品位, 濃度			含有量			分布率	
				U g/l %	Fe g/l %	SO <sub>4</sub> g/l %	U kg	Fe kg	SO <sub>4</sub> kg	U %	Fe %
原 鉍	石	9,547.93 <sup>t</sup>		0.078	2.439		7,481.8	232,911		100	100
	繰越保有液	285 <sup>m<sup>3</sup></sup>		0.013	4.96	32.4	3.8	1,414	9,234	0.0	0.6
リサイクル液	リサイクル廃液	11,998.9 <sup>m<sup>3</sup></sup>	200	0.009	3.08	35.6	103.0	37,575	436,429	1.4	16.1
	溶抽廃液回収	164.6 <sup>m<sup>3</sup></sup>	10	0.047	3.43	79.4	7.7	564	16,765	0.1	0.2
	計	12,448.5 <sup>m<sup>3</sup></sup>	200	0.009	3.125	36.02	114.5	39,553	462,428	1.5	16.9
回収液	押出液	11,312.3 <sup>m<sup>3</sup></sup>	132	0.478	4.129	35.57	5,403.8	47,721	411,105	7.22	20.5
	洗浄液	10,971.0 <sup>m<sup>3</sup></sup>	150	0.077	0.998	8.64	842.4	10,944	104,505	1.13	4.7
	計	22,283.3 <sup>m<sup>3</sup></sup>	282	0.280	2.604	22.45	6,246.2	58,665	515,610	8.35	25.2
実質浸出回収液						6,131.7	19,112			8.20	8.2
中和廃液		800.0 <sup>m<sup>3</sup></sup>	64	0.066	1.926		530.6	1,541		0.7	0.7
捨	石	9,547.93 <sup>t</sup>	83	0.014	2.223		1,297.0	212,258		17.3	91.1

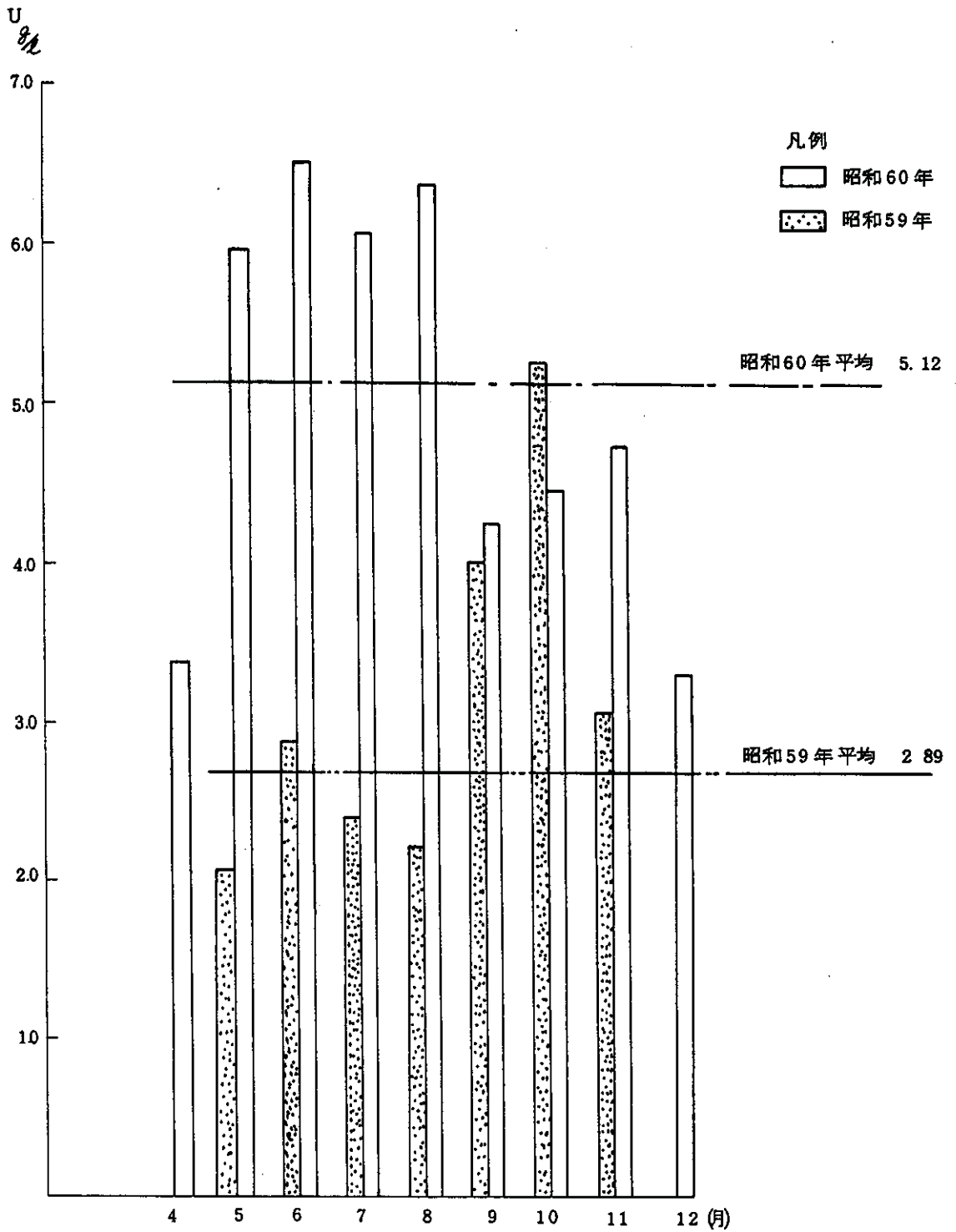


図-8 第2イオン交換生産の月別U濃度

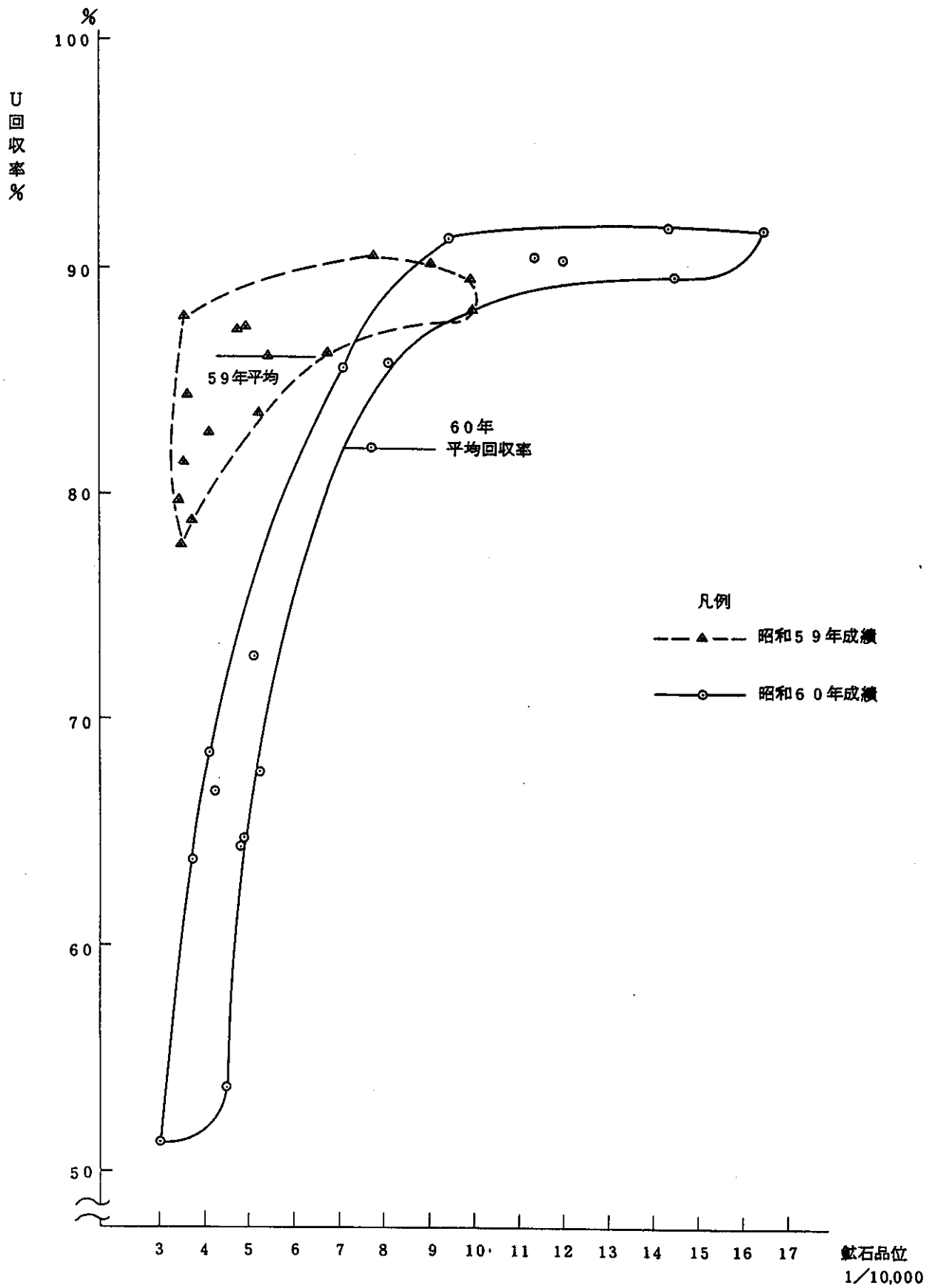


図 - 9 U 回収率と鉍石品位

溶離操作

吸着操作

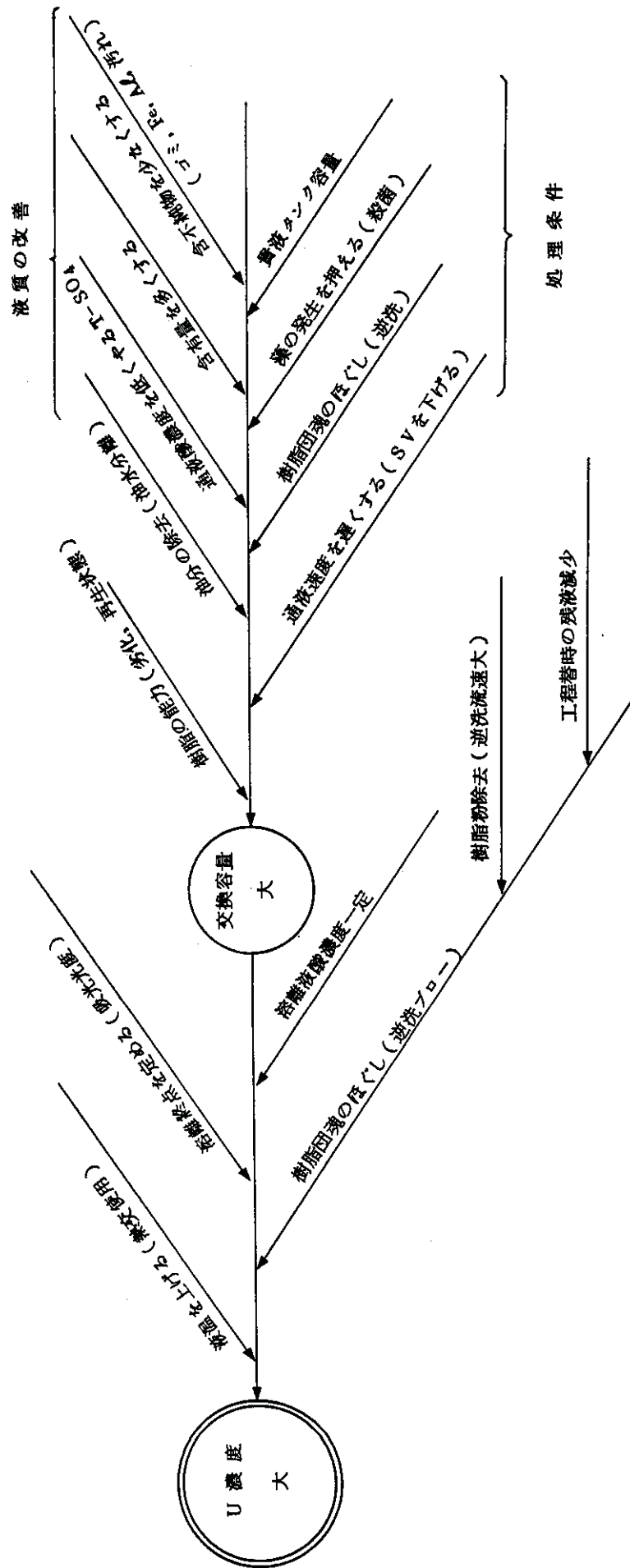


図-10 イオン交換におけるウラン濃度を上げる要因

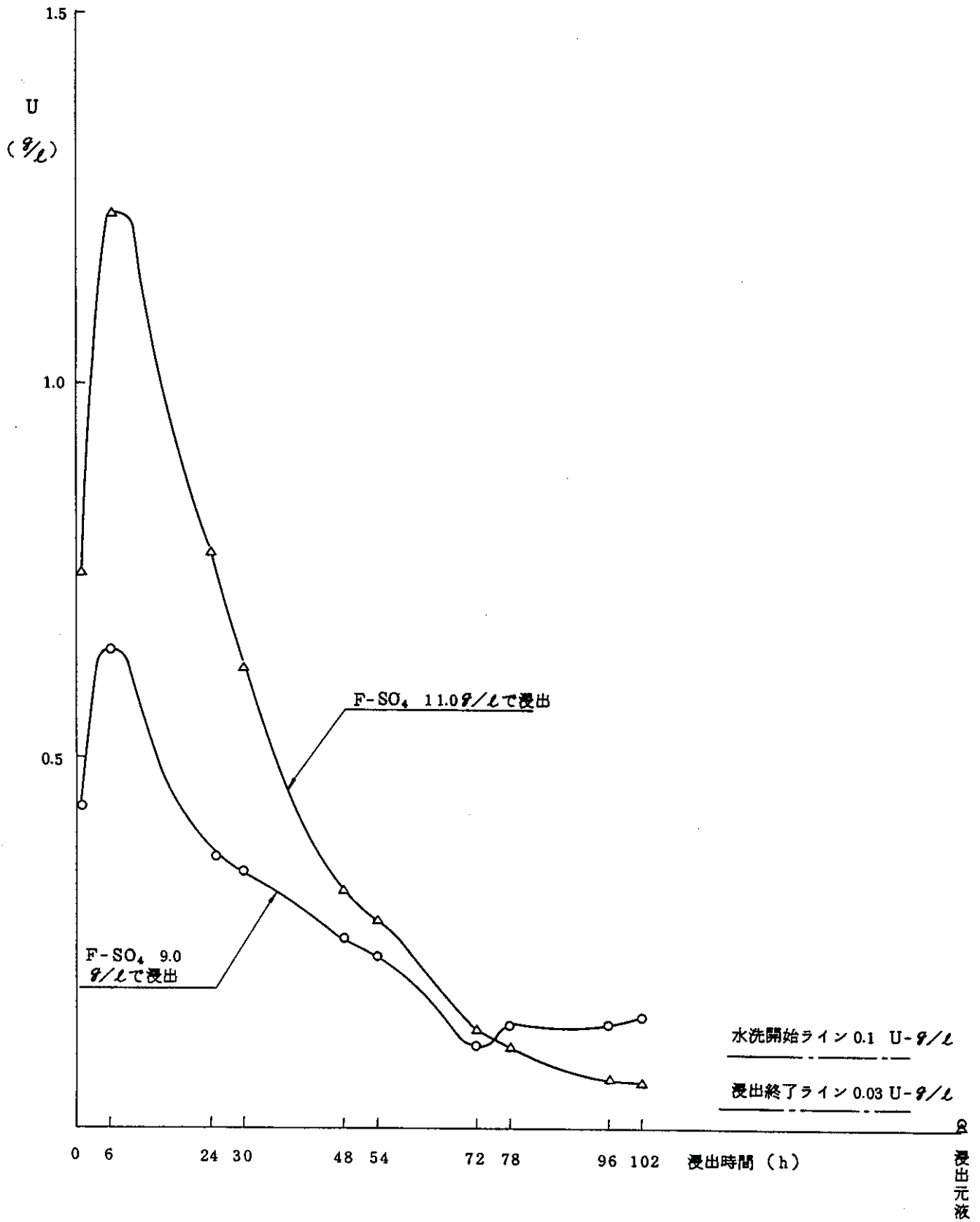


図-11 浸出酸濃度によるU浸出変化

(注) 鉱石品位0.895m<sup>g</sup>/gの鉱石40kgを浸出させた。

## 2-(3) 鉱害対策

報告者 採鉱課



### (3)-1 鉱山処置

#### 1) 神倉一号坑々口閉鎖工事

神倉一号坑々口は昭和51年10月閉塞工事を行ない坑内水は排水路を設け下流の本沢に放流していたが、その後の降雨、雪害によって山腹の自然崩壊、排水路の破損が進み改修が必要な状態になった。

従って一号坑々口は土砂の崩壊流出を防止するためコンクリートによる坑口閉鎖を行ない坑内水は本沢へ安定放流するため排水路改修工事を行なった。これらの工事を実施するため神倉丹戸から現場までの道路改修及び6個所の橋を鋼材による仮設橋梁によって車輛の通行を確保した。

尚、本工事施工と並行して二号坑前沈砂池の浚渫を実施した。

#### 2) 夜次東旧鉱石積込位置改修工事

夜次北部鉱体の坑内採掘では、鉱石は夜次東側に設けられた鉱石積込場へ搬出され一旦ホッパーへ投入し下部よりベルトコンベアーによりダンプトラックに積込み製錬所へ運搬された。

鉱石をホッパーに投入する際巨礫を除去しホッパーの外へ投棄したためその附近が汚染された。

この汚染を除去するため旧ホッパー附近の土砂を除去し真砂を客土し地形を復現し植栽をした。

この結果、改修前  $Ra^{226}$  0.80 pci/l を越えていたものが改修後 0.14 pci/l まで低減することが出来一応の成果を得た。

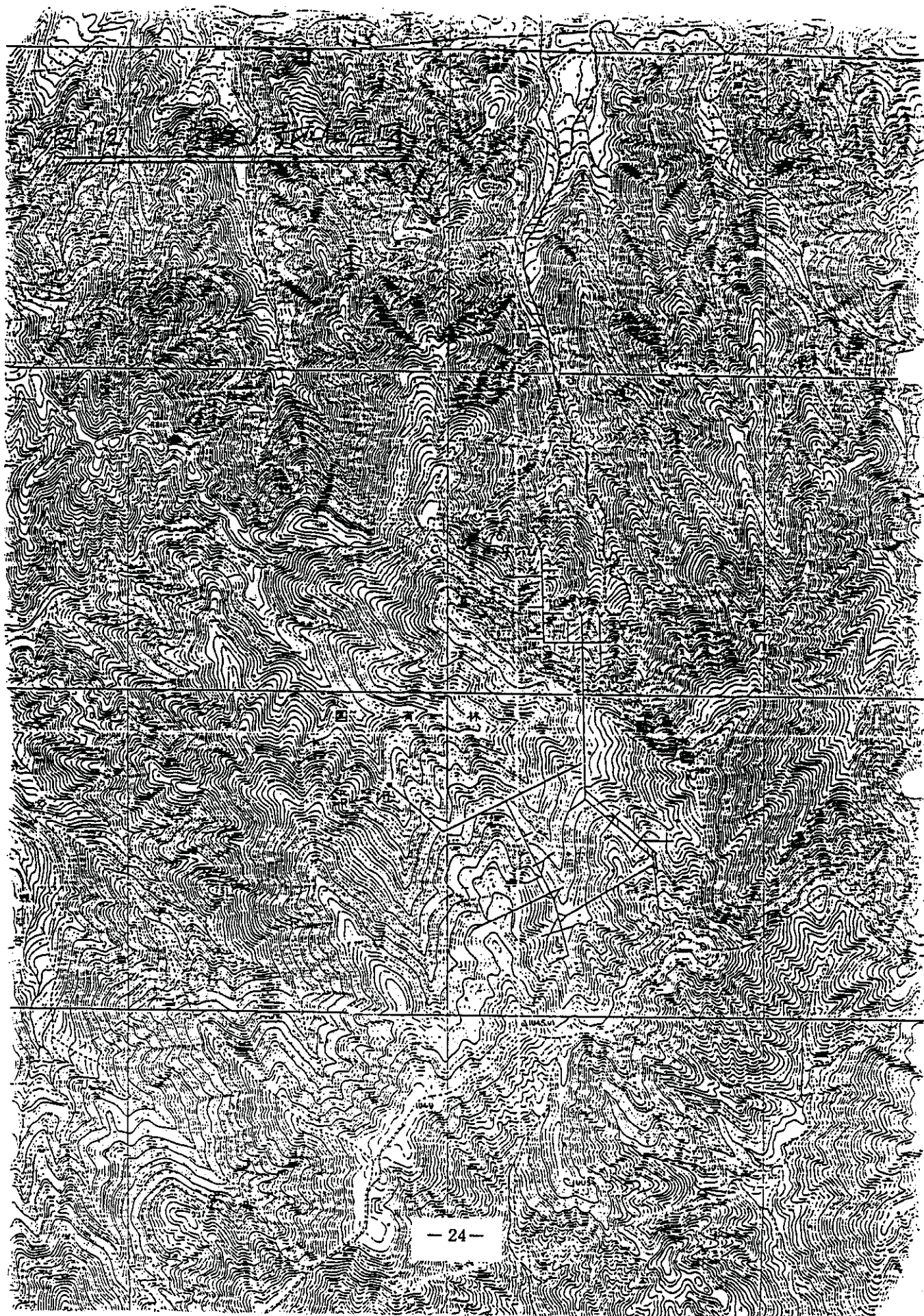
以上の他に60年度は、

- 鉛山立坑外柵改修工事
- 夜次露天採掘場法面植栽工事
- 夜次表土堆積場排水路改修工事

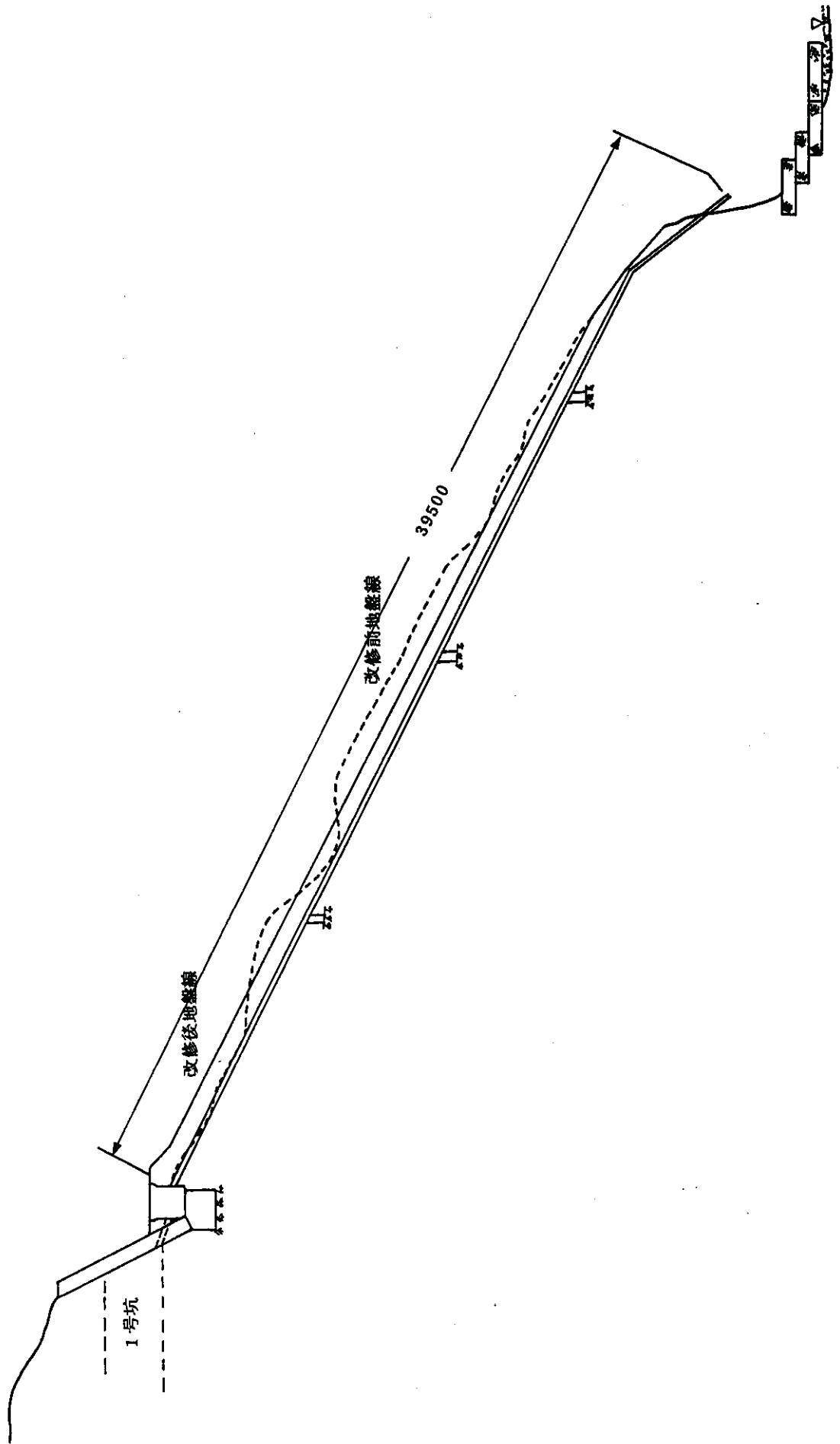
等の鉱山処置工事を実施した。



图-12 神倉一号坑位置图





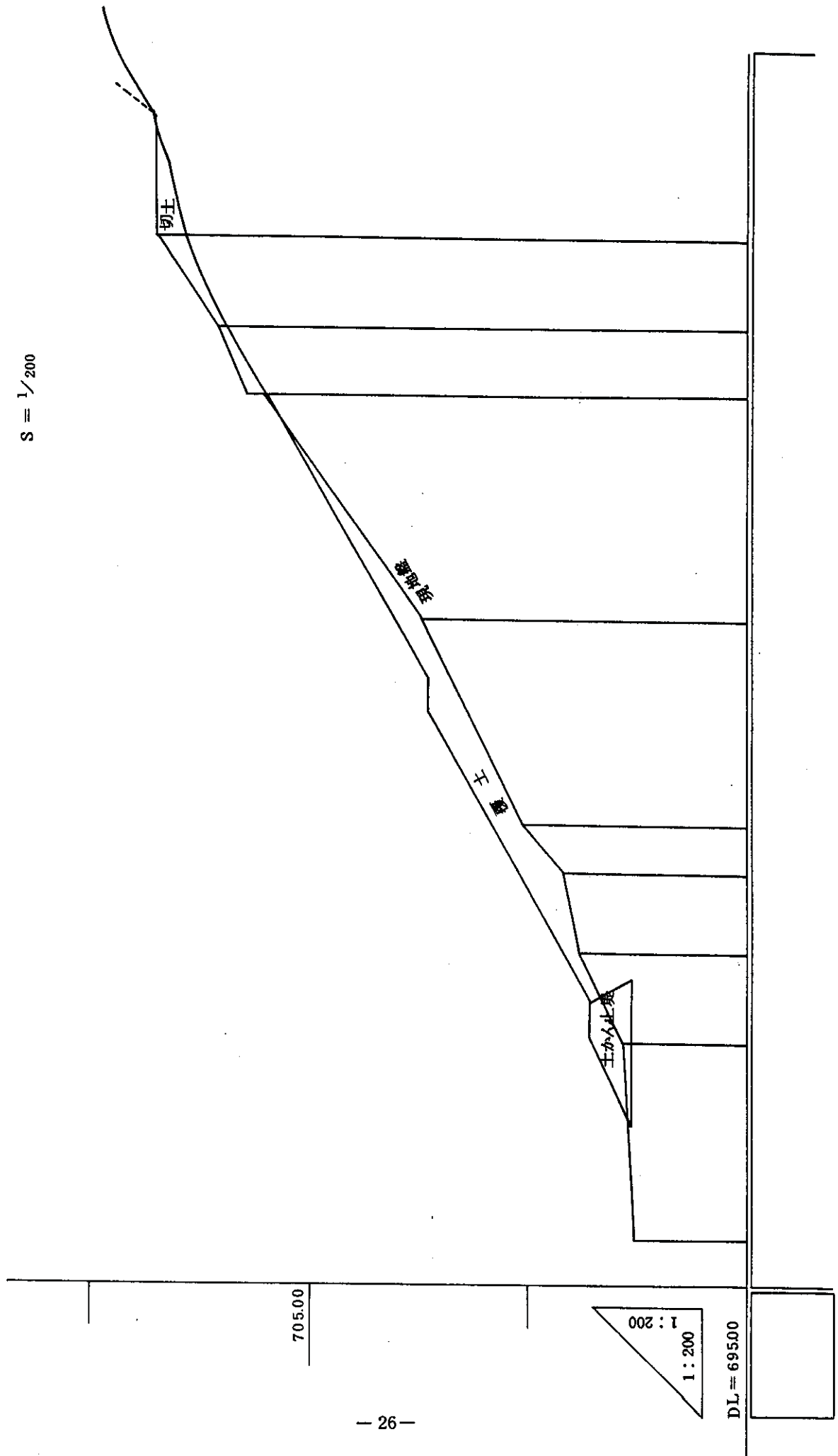


图一13 神倉1号坑排水路改修計画図

図-14 夜次東旧鉱石横込位置改修計画図

從断面図

$S = 1/200$



### (3)-2 委託研究

#### 要 旨

人形峠事業所で実施している、ウラン鉱石の露天採掘、ヒーブリーチング、製錬場等 各試験場から発生する鉱滓及び廃滓（中和沈殿物）は、夜次露天採掘場及び鉱滓ダムへ廃滓として堆積している。これらを安全に処理処分（有効利用も含む）するために鉱滓の安定化処理処分に関する調査試験を昭和55年度より実施して来ている。今までの研究成果から、鉱滓の固化技術はほぼ立証されつつある。本年度及び今後の課題は、夜次露天採掘場へ埋戻している捨石と夜次鉱滓ダムの廃滓堆積場とを別々の処理処分場と位置づけるための調査研究を実施し、併せて処理処分に対して我が国の考え方を明らかにし、その上に立って安全性についても調査研究し立証化することである。

#### 3-2-I ウラン鉱滓、ウラン製錬廃滓の処理処分に関する研究

##### I-1 目的及び概要

ウラン鉱石の採掘、ヒーブリーチング、製錬施設より発生する鉱滓（中和沈殿物等）を安全に処理処分（有効利用を含む）するため、これら鉱滓の安定化処理処分に関する調査研究を前年度に引続き実施する。

本年度は前年度の成果を踏まえ鉱滓ダム周辺の天然バリヤ精査及びグラウト技術の開発、バリヤ（粘土鉱物）の耐久性調査、コスト低減化（露天採掘跡地ピットへの鉱滓埋設、鉱滓の有効利用、水ガラス固化）調査試験を実施した。

##### I-2 鉱滓ダム周辺の天然バリヤ精査

###### 1) レイリー波探査の概要

本調査の目的は、夜次廃滓ダムの基礎となっている花崗岩の岩質を評価するためである。前年度のボーリング調査で、ダムの左岸、右岸では花崗岩の風化程度が著しく異なり、右岸側ではマサ土化が激しく、かなり深部まで風化帯であることが予想されていた。これに対し左岸では斜面に新鮮な花崗岩が転石として含まれており、風化が進んでいないものと予想されていた。本調査はダム下流右岸から左岸にかけてレイリー波を利用しダムの中央から左右約50～60mの測線を取り5～10m間隔で10点の測点を設け、探査深度20mで行った。

これはダムの右岸から左岸にかけて測線のどの部分にこの境界が存在するかを調べ将

来に渡ってのダムの維持管理はもちろん、鉍滓堆積物の処理処分時の天然バリアとしての評価資料とするためである。

## 2) 調査結果

今回の調査結果から明らかになった点は

- (1) ダムの基礎となっている地質は左岸側と右岸側では岩質が異っていて、地表より10 m程度までの深度では速度値が約2倍の差がある。
- (2) 左岸側の岩質は風化花崗岩と考えられ、深層風化部分を除き塊状に産すると推定される。右岸側は少なくとも10数mまではマサ状となっている可能性が高い。
- (3) 左岸と右岸の岩質の違いは左岸の傾斜下部付近にあり、この付近では深部まで速度値が低く、断層に起因する破砕帯の可能性がある。

## I-3 グラウト技術の開発

### 1) 目的及び結果

本研究の対象は鉍滓ダム下流及び周辺等の漏水また夜次露天採掘場周辺の漏水を防止するためのグラウト材料の検討開発を行うこととし本年はグラウト技術の文献調査を実施した。

## I-4 バリアの耐久性

### 1) 目的及び概要

ウラン鉍滓、ウラン製錬廃滓の処理処分に用いられる人工バリアの一つである粘土（含粘質土）及び粘土鉍物の耐久性調査を古代埋蔵文化における地層の環境考古学的見地から約1,300年前に建立されたとする奈良県山田寺遺跡を中心に調査した。

### 2) 調査結果

#### (1) 地形等

発掘区画の基本的層序は上から水田耕床土、灰褐色砂混り粘質土、灰色砂混り粘質土、暗青灰色砂混り粘質土、暗茶褐色粘質土、暗青灰色粘質土、回廊基壇土であった。暗茶褐色粘質土中には多量の瓦、その下部には多量の回廊建築部材が含まれている。床土下から暗茶褐色粘質土までの間は、砂と粘質土が互層になっており、多量の瓦堆積の後には、土砂の流入、堆積が何度も繰返えされた状況が認められた。

#### (2) 遺物の施工方法

土、構造物の施工方法は回廊建物の建立から倒壊に至る過程の遺跡調査で確かめら

れた。遺跡の残った箇所は旧河川を覆う粘土層の上に築成している。従って倒壊部材上の覆土とともに上下から保水性の高い粘土層で密閉されたことから遺材が良好に保たれたと思われる。

### (3) 遺物の保存技術

発掘された木材の多くは水中（あるいは湿地帯）に埋れていたため、主要成分である樹脂分やセルロース分などのほとんどが流出崩壊し、そして海綿状のもろい木材に変質し水が過剰に含まれている。これを自然で乾燥させるとひび割れが発生し、激しい収縮を起し、しまいには元の形が認められないくらいに変形してしまう。これらの出土木材の主な特徴は

- ① 腐蝕の激しい木材ほどその含水率は高くセルロース量は少ない。
- ② 同一条件の埋蔵環境にあっては針葉樹材の方が腐蝕しやすい。

古代の木製品が土中に残存出来るのは、遺物が常に湿った状態にある場合で、乾湿の状態が繰返えされるような条件では残存しにくい。

## I-5 コスト低減化調査

### 1) 露天採掘ピット埋設試験

露天採掘場の一角に試験ピットとして、土構造トレンチ4基を設けた。4基のうち3基を放射性廃棄物の固化処理実験用に供し、1基をウラン抽出促進試験用とした。

トレンチNo.1：残査の水ガラスと廃液を使用した固化試験。

トレンチNo.2：捨石の水ガラスと廃液を使用した固化試験。

トレンチNo.3：残査と廃滓混合体のセメント固化試験。

トレンチNo.4：ウラン鉱石からのウラン抽出促進試験用。

トレンチNo.1～No.3についての固化試験は固化物の一軸圧縮強度よりも固化物の保水状態及び粘土構造物の保水性、耐久性等、人工バリアの研究として比較的長期モニタリングを行う事とし、これからも継続利用し今後種々の計測試験も併せて行う。

### 2) 廃滓の有効利用

上記1)の露天採掘ピット埋設試験で中央部の道路帯を捨石を混入したソイルセメント工法で施工した。施工規模は巾員3.0m、長さ13.2m、厚さ0.3m、配合は地盤改良材120kg/m<sup>3</sup>、捨石30kg/m<sup>3</sup>を添加し、バックホウ及び小型農業用スタビライザーを使用、攪拌混合し、プレートローラーで転圧仕上げを行った。その他コンクリート二

( Plan View )

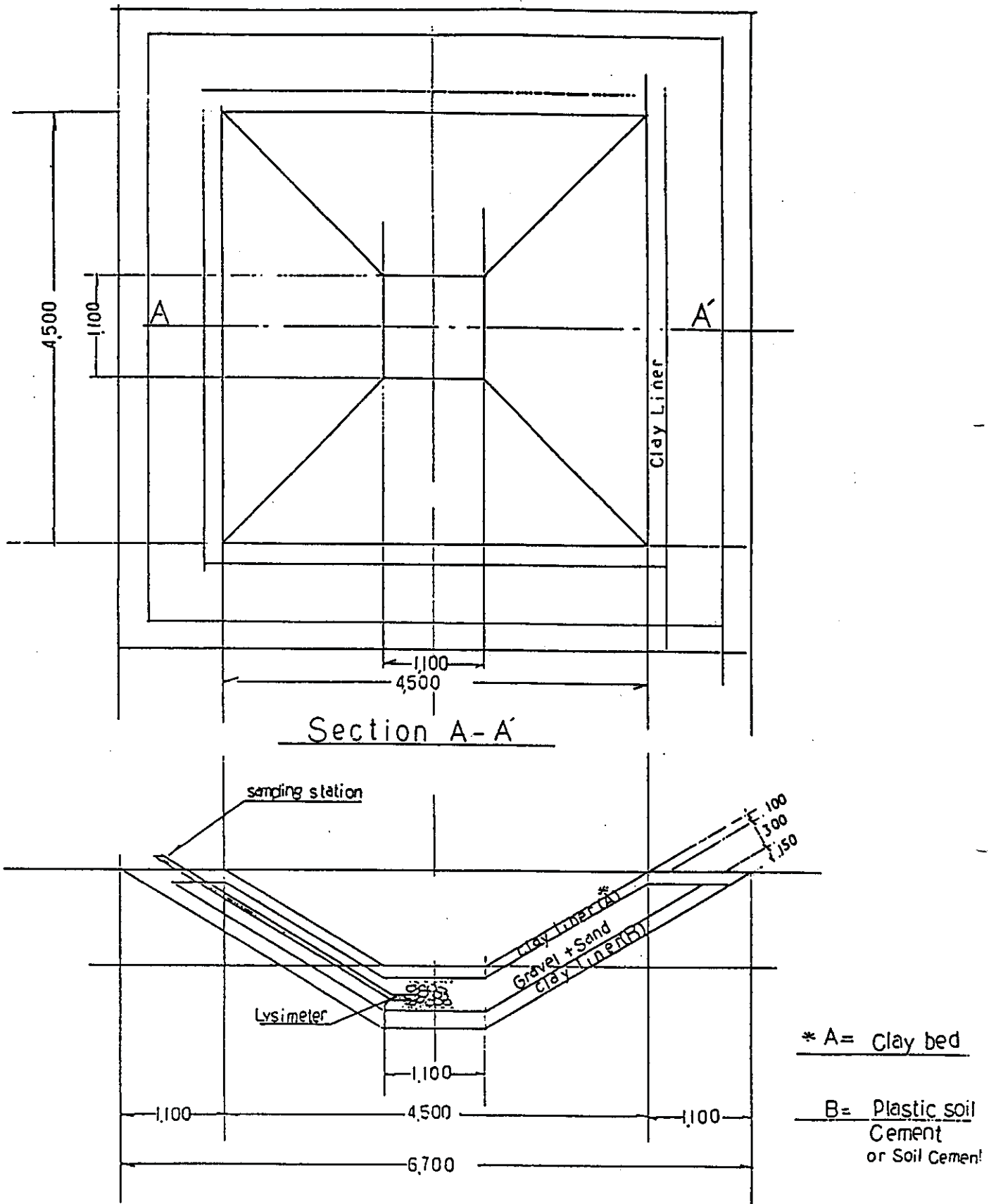


図-15 露天採掘ピット埋設試験

次製品も作成した。

### 3-(2)-II ウラン鉱滓，製錬及び転換廃滓の安全性に関する研究。

#### II-1 目的及び概要

ウラン鉱石の採掘，ヒープリーチング，製錬・転換に伴い発生する鉱床跡地，鉱滓，尾鉱の長期貯蔵法及び最終処分に関する技術調査を行い，併せて周辺環境の安全性に関する検討を行う。

本年度はウラン粗製錬廃滓等の処理，処分に関する安全評価モデルの検討と諸外国におけるウラン鉱滓管理の現状調査を実施した。

#### II-2 ウラン鉱滓等の安全評価に係わるモデルの検討。

##### 1) モデルの選定

ウラン及び娘核種の移行媒体となる地下水の挙動を把握するため地下水流動解析モデル及びウラン系廃棄物の地中処分の安全性検討に適用可能と思われる既存の安全評価モデルを比較検討しウラン鉱滓等の最終処分の安全評価解析に適するモデルを選定する。

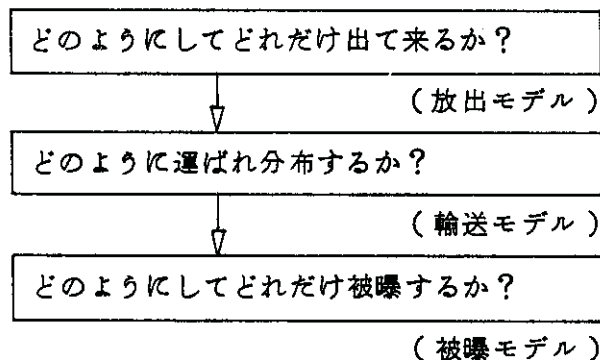
##### (1) 一般的な安全評価の考え方

放射性物質（放射性核種）を含む廃棄物の処分の安全性を評価する場合には，放射性物質により人が被曝する過程（シナリオ）として

④：放射性物質が人の生活環境に入り込み被曝を起す（核種移行シナリオ）

⑤：人が放射性物質のある場所に入り込み被曝を受ける（人間接近シナリオ）

⑤については立入制限，跡地利用の制限で防止出来ると考え④についての核種移行シナリオについてモデルを構成すると



放出モデル化として明らかにするために

④：漏洩する放射性核種の種類

⑤：時間による放射性核種の漏洩量

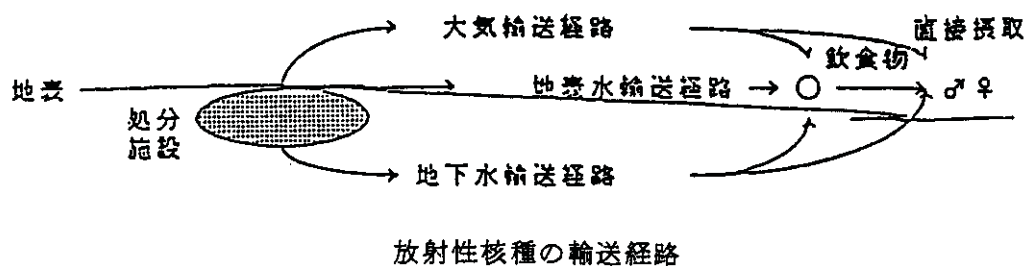
輸送モデルは放射性核種の輸送拡散現象のモデル化でありこれを明らかにするためには、

- ㉑：存在する放射性核種の種類
- ㉒：環境中での放射性核種の分布

被曝モデルとは放射性核種を原因として人の摂取による内部被曝と直接放射線による外部被曝のモデル化でありこれを明らかにするために

- ㉓：生活環境中に含まれる放射性核種濃度
- ㉔：代表的な集団の被曝線量を知る必要がある。

さらに、上記のモデル構成に加え汚染物質や直接放出された放射性気体の大気中での拡散輸送、地表水による輸送、地質環境中の地下水輸送等、ある処分施設に対する安全評価モデルは多岐に渡ったモデルが総合されたものと言える。



## (2) ウラン鉱滓等の安全評価モデルの選定

今回の検討では、地下水輸送経路に焦点を当て特にその輸送モデルを中心としてウラン鉱滓等の安全評価に利用可能なモデルを選定する。

### ①：放出モデル

処分施設への水の浸入と流出ならびに放射性核種の溶解に関しては処分施設や廃棄物の形態さらに放射性核種の種類に応じたモデルが検討されている。このモデルに相当する部分は必ずしも計算コードとして独立化する必要はなく放出データの形で地下水輸送モデルに入力する取扱い方法も考えられる。

低レベル廃棄物の陸地処分を例に取ると廃棄物とそれに接触する水溶液の間で

- ㉕：分配係数（接液と廃棄物との放射性核種の分配）
- ㉖：放出係数（廃棄物から接液への放射性核種の溶解）
- ㉗：拡散係数（廃棄物から接液への放射性核種の拡散浸出）



④：安定係数（廃棄物から接液への放射性核種の溶出変化）

以上を考えたが接液量の算出と接液への放射性核種の溶解度のモデル化を行う必要がある。

② 地下水輸送モデル

従来から「遅延係数モデル」やこれに基づいた「崩壊連鎖モデル」が用いられて来た。この両者は評価する地点に到達する放射性核種の種類と量を時間の経過で算出するモデルで「遅延係数」と呼ばれる値によって地質媒体と地下水の反応を一括して取扱いものであった。地下水輸送モデルを検討する際は、処分施設周域の地下水流動系を解析し、放射性核種が到達し易い地点や、被曝し易い地点を選び評価する地点とした上で遅延係数モデルや崩壊連鎖モデルを適用する2段階の解析を行う必要がある。

③ 被曝モデル

人の生活環境中に出現した放射性核種が人に摂取された結果生じる内部被曝及び環境中に蓄積した場合の直接放射線による外部被曝を評価する。このモデルは生活環境への蓄積過程の評価とその摂取量や被曝時間等の見積り、さらに被曝線量の算出から構成されている。被曝線量計算においては、食物連鎖や環境中への蓄積データの取得に時間がかかるため早期からの準備が必要である。

(3) 既存コードの概要

ウラン廃滓等の安全評価において利用可能と思われる基本的なコードを選択し紹介すると

- ① 崩壊連鎖モデル……………HAZARDIN
- ② 地球化学モデル……………MINTEQ
- ③ 地下水流動系モデル………SHAFT

① HAZARDIN概要

地中もしくは地層中で放射性核種が地下水により輸送される長期的な現象を遅延係数モデルにより予測すると共にこの放射性核種の崩壊連鎖により生成される娘核種の同様な輸送現象に関しても予測する計算コードである。

② MINTEQ概要

化学種／溶解度計算モデルに属する地球化学的モデルの一つであり反応に関する

熱力学的データを基に与えられた化学反応系内で各化学成分の反応が平衡に達するまで、それらの反応を解析する地球化学計算コードである。

### ③ SHAFT 概要

与えられた地質構造と水理データを基に地下水流がダルジー則に基づくものとしてその地下水流動系を解析する計算コードであり2次元浸透流方程式とエネルギー方程式を有限要素法を用いて離散化する解析手法を用いている。準3次元解析、2次元解析、軸対象解析も取扱うことが出来、地質構造中に時間にともない発熱量が変化する熱源が存在する場合の解析にも可能である。

### (4) 予備計算解析

地下水流動系モデル SHAFT と崩壊連鎖モデル HAZARDIN を用い動燃人形峠事業所の露天採掘場を対象として地下水流送経路に関する予備的な予測計算を試みた。解析手順は

- ① SHAFT を用い廃滓堆積場を横切る垂直断面に関する地下水流動系を予測する。
- ② 予測された地下水流動系において廃滓堆積場から地中に浸透した降雨が、
- ③ 再び地表に表われる地点を評価地点としそこまでの実移動距離と平均地下水速を算出する。
- ④ 放射性核種の放出モデルに関して検討し廃滓堆積場から地中への放出率と放出継続期間を見積もる。
- ⑤ 以上に基づいて HAZARDIN を用い評価地点での水中摂取毒性指標を計算する。

### 2) 安全評価に係わるモデルの検討結果

安全性を評価し得るモデルとして、地下水流動解析と連鎖移行モデルの組合せを考え前者を「ダルジー則に基づく浸透流方程式」を有限要素法を用いて解く「SHAFT」を選び、後者としては「放射性核種の移行」を遅延係数概念で予測し、その崩壊連鎖で生成される娘核種の移行も同時に予測し得る「HAZARDIN」を選んで人形峠露天採掘場を対象にテストランを実施した。その結果想定した評価地点までの地下水到達時間は地表近くの流動の場合で約900年、深部の流動では3,500年の計算を得た。また3,500年の場合のハザートインデックスをウランについて求めると約200 m<sup>3</sup>/y となりウラン濃度を環境基準以下に低下させるための希釈水量としては妥当な値が得られた。

## II-3 諸外国におけるウラン鉱滓管理の実態調査。

操業中のウラン鉱山から発生する尾鉱、鉱滓等の管理に関して最新の規制当局の動向と、それに対する事業者の対応及び周辺環境への安全確保対策状況を調査し、また休閉止している鉱山のウラン鉱滓堆積場の現状における管理方法や将来の最終処分にかかわる法規制への対応や技術的、経済的問題点等を現地及び文献で調査した。

### 1) 現地実態調査

#### (1) カナダ

ウラン鉱滓の管理状況から貯蔵方式は、

##### ① エリオット・レーク諸鉱山

谷利用閉じ込め方式

湖沼利用閉じ込め方式

##### ② エルドラド鉱山

ラビットレーク

谷利用閉じ込め方式

コーリンズ・ベイ B

露天採掘跡ピット利用方式

##### ③ キーレーク鉱山

方形堰堤閉じ込め方式

#### (2) アメリカ

ベアクリーク鉱山

貯水池堆積方式

### 2) 海外の鉱滓管理の現状

海外のウラン鉱山、粗製錬工場におけるウラン廃滓管理の現状調査は、エリオット・レーク諸鉱山、ラビット・レーク鉱山、キーレーク鉱山、また文献調査で米国ベア・クリーク鉱山他2鉱山を実施した。それぞれの鉱山のミルテールリングの安全性対策については、共通して多大な配慮を払っており特に問題となる堆積場浸透水の遮水技術については、グラウトカーテン方式やパイパロシート方式など注目すべきものが見い出された。

## II-4 我が国における適切な処分方式の検討

### 1) ウラン製錬廃滓等の安全管理技術と検討すべき技術項目

(1) 廃滓堆積場への流入水のコントロール

堆積場へ流入した水の処理を考え出来るだけ軽減するため山腹水路，場内排水路等を設ける。また他の場所へ堆積物を移す場合には更に沢水排水路を設けるか，沢水の流入の少ない地形を選ぶ。

(2) 堆積場から人の生活環境へ流出する浸透水の抑制

浸透水対策としてグラウトカーテン方式，堆積場近くの粘土質土壌の有効活用。その他プラスチック幕等，耐久性，コスト等を考え実用化されている。

(3) 浸透水の処理とRa-226の低減対策

海外の鉱山では塩化バリウムによる共沈法を用いているが，環境基準を守るためかなり苦勞しており，グラウトカーテン法で処理前の浸透水が既に処理する必要がなくなった鉱山例もあった。

(4) ラドンの大気放出を低減するための堆積廃滓の表面被覆

サイト近くで得られる粘土質の表土で覆うだけでバックグラウンド以下になった海外事例もあり付近でこの様な土壌が得られれば良いが得られない場合はアスファルトコーティング等を採用しているところもある。

2) 処分方式の検討

我が国で考えられる方式として

(1) 現在の堆積場を維持し何らかの対策工事を実施し流出する浸透水を少なくする。又，出て来た浸透水は永続的に処理するいわば最終貯蔵方式。

(2) 堆積している廃滓を移動かつ処理して永久に管理不要な処分の状態にしてしまう方式（環境モニタリングは必要）。

II-5 今後の課題

安全評価については更に廃滓堆積場周辺の土壌，岩盤の透水性，間隙率，ウランやラジウムに対する分配係数のデータ収集が重要になって来る。モデルの改善については前記のデータベースに基づいた解析を行った後に現実に起っている現状の対比によって評価すべきであろう。海外調査は今後目的を絞り例えば閉山後環境汚染を起した鉱山について鉱滓，廃滓管理のどこに欠陥がありそのためどんな規模の汚染が起り，いかなる改善策がとられたかについて調査すれば処分方式選定のために有効な技術的知見が得られるものと思われる。

以上

## 質疑応答

永崎；61年度ヒープリーチングの浸出時間短縮の試験を行っていると思うがその結果はどうか。

□；空気衝撃波による透水性向上試験を第4サイクルから行っているが、まだ方法が確立していない。今後試験を継続していく。

増本；透水性改良試験の目的は充填鉱石中にできる不透水層を破壊することであるが本年度の試験鉱石は比較的透水性がよいため、これまでの試験では著しい効果は得られていない。

□；簡易浸出槽による試験は終了したのか。

増本；簡易浸出槽による浸出試験は60年度一回行い、その結果、浸出率46%であった、これは槽のEVAシートと充填鉱石の間に浸出液のバイパスができたためと考えられ、これをなくすため槽の構造上又は鉱石充填に工夫が必要である。又、60年度は槽の構築材料の選定、工法の検討を行った。

永崎；ウラン鉱廃滓に関する委託研究の中で海外調査を行っているが、調査の結果どうであったか。

増本；三菱と委託研究の中でカナダ4鉱山を視察した。これらの鉱山の鉱廃滓は殆んどがレイク、ピットの中に閉じ込めを行っており、これに必要な堤体の構築、グラウトが行われている。モニタリングは継続して行われており閉鎖に当っては、各鉱山と州政府との協議によって条件が定められ、それによって対策、モニタリング方法も決定される。

永崎；海外調査の報告書はどうなっているか。

□；三菱金属KKの委託研究報告書として既に提出されている。

増本；PNCからは2名が参加し、報告書の原稿は終了している。内容を三菱の報告書と再検討し出版する予定である。

### 3. 鈷石試験室

#### 3-1) 鈷石試験室業務概要

鈷石試験室 河本 薫 明

鈷石試験室では、ウラン資源に関する研究開発業務と経済評価及び探鈷開発への技術協力を行っている。

##### 1) 鈷物試験

海外ウラン探鈷地域からのウラン鈷石ならびに岩石の鈷物試験を実施し、様々な鈷物学的な情報を海外で活躍している各担当者に報告し、海外探鈷活動に反映させるなどの探査、探鈷への支援を行った。

また、事業所内各施設からの各種試験に伴う固体試料についても試験を行った。

60年度の処理件数は405件(海外233, 所内172)である。

##### 2) 鈷石処理試験

製錬プロセス試験設備(S58年完成)を使用し、各種ウラン鈷石の粉碎に対応できる処理技術の向上をめざし硬質泥岩によるワークインデックスデータの取得を行った。

また、湿式ウラン製錬関係では、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の技術開発を行ってきたが、今年度は溶媒抽出試験、晶析試験などこれまでのデータを基にオール硫酸法の予備FSを実施した。

さらに電解還元連続化のための電解還元反応機構基礎試験(①フッ素存在下における電解還元特性試験, ② $UO_2^{2+}$ ,  $U^{4+}$ 混在下の四フッ化沈殿試験)も併せて実施した。

61年度から新技術開発試験として含ウランリン鈷石(中央アフリカ、バクーマ鈷床を対象)からの塩化揮発法の基礎試験を開始した。

##### 3) 低濃度ウラン回収技術開発

58年度に完成したダム廃水からのウラン回収設備は種々のデータ取得のための試験運転を実施してきたが、本年をもって初期の試験項目が終了し、実運転へ向けて諸準備が整った。従って以後廃水処理施設の一環として実運転に移行する。(工務課へ移管)

また、ラジウム処理のための各種吸着剤の選択、開発を行ってきたところ4種の最適な吸着剤を見いだした。

この吸着剤を用いて小型試験装置による連続吸脱着試験を実施した。

以上各業務とも当初の計画どおり実施されたことを報告する。

### 3-2) オール硫酸法技術開発

報告者 鉍石試験室

#### 1. はじめに

オール硫酸法の技術開発の一環として、電解還元連続化に関わる研究を行なっているが、今回は60年度の成果として、主に①硫酸ウラナスの沈殿平衡、②硫酸ウラナスの沈殿条件に与えるフッ素の影響、③U(IV)、U(VI)共存下における四フッ化ウランの生成について報告する。

#### 2. 硫酸ウラナスの沈殿平衡について

##### 2-1 目的

硫酸系で行う電解還元工程では、硫酸ウラニル水溶液を電解還元して、硫酸ウラナス水溶液を得ているが、この際に硫酸ウラナス水溶液は全ウラナス濃度 $[U(IV)]$ 、全硫酸根濃度 $[SO_4^{2-}]_T$ および温度の諸条件によっては硫酸ウラナスの沈殿を生成する場合がある。この沈殿生成は電解還元のみならず、他の工程にも種々の悪影響を与える要因となる。したがって、この硫酸ウラナスの沈殿領域を明らかにすることが重要であるため、この点について検討した。

##### 2-2 実験方法

本実験に使用した硫酸ウラナス水溶液の調製は次の様である。すなわち、純度99.9%以上の $UO_2$ ペレットを硫酸に溶解して硫酸ウラニル水溶液(全ウラン濃度 $[U]_T$ :約100g/l)を作り、これを100%電解還元して原液とした。この原液に硫酸を適量添加し、硫酸濃度の異なる硫酸ウラナス水溶液を各々100ml調製し、これを三角フラスコに入れ、ゴム栓をした後、恒温槽中で振とうし、温度を一定(25, 60および90℃)にして、水溶液中の全ウラナス濃度と全硫酸根濃度の経時変化を調べた。また、このデータを基に、沈殿平衡時の液組成、沈殿生成速度および溶解度を算出した。

##### 2-3 実験結果および考察

###### 2-3-1 各濃度の経時変化

図1と2は硫酸ウラナス水溶液の全ウラナス濃度 $[U(IV)]$ と全硫酸根濃度 $[SO_4^{2-}]_T$ の経時変化の一例を示す。25℃では約10日間で水溶液中の全ウラナス濃度の変化量はほとんどなくなり、約15日間で、この水溶液は沈殿と平衡する。一方、温度が90℃になる



と、平衡に達するまでの時間は短く、約3日間であった。以上のデータから考えられるように、沈殿開始から平衡到達までの速度は温度が高くなるにつれて大きくなることがわかった。

## 2-3-2

図3は25, 60および90℃の温度で、沈殿平衡状態に達した各硫酸ウラナス水溶液の液組成を $[U(IV)]$ および $[SO_4^{2-}]_T$ の経時変化から求め、その値をプロットしたものである。各温度において図中の斜線等で示した部分が沈殿を生成しない領域である。図から明らかのように全硫酸根濃度 $[SO_4^{2-}]_T = 100 \text{ g/l}$ の場合、全ウラナス濃度 $[U(IV)]$ は60℃では21 g/l以下および90℃では18 g/l以下で沈殿を生成しない領域となる。逆に、全ウラナス濃度がこれより高濃度になると、沈殿が生じることがわかる。また、25℃と比較すると、温度の上昇につれて、沈殿を生成しない領域はかなり狭くなり、沈殿が生成しやすいことがわかる。25℃における沈殿を生成しない領域は比較的広い。

図4は25℃において、硫酸ウラナスの沈殿平衡状態で存在すると考えられる6種の化学種の $[H^+]$ ,  $[SO_4^{2-}]$ ,  $[HSO_4^-]$ ,  $[U^{4+}]$ ,  $[U(SO_4)^{2+}]$ ,  $[U(SO_4)_2^0]$ について、硫酸の解離定数、ウラナスイオンの硫酸錯生成定数、電気的中性条件、硫黄とウランに関する物質収支を基に、平衡時の $[U^{4+}][SO_4^{2-}]^2$ の値を求め、これを全ウラナス濃度 $[U(IV)]$ に対して示したものである。この図に見られるように、両者の間にはよい直線関係が得られ、水溶液中の $[U(IV)]$ がわかれば、 $[U^{4+}][SO_4^{2-}]^2$ が求まる。

## 2-4 まとめ

- ① 硫酸ウラナスの沈殿を生成しない領域は温度の上昇につれて狭くなる。とくに、25~60℃にかけて、溶解度の急激な低下があるため、25℃付近での電解還元には温度上昇を避けるようなコントロールが硫酸ウラナスの沈殿の防止に必要である。
- ② 硫酸ウラニル水溶液を25℃で連続的に還元する場合、沈殿の生成を避けるためには全ウラナス濃度を下げることが重要である。
- ③ 硫酸ウラナス水溶液からの沈殿生成速度は温度の上昇につれて速くなる。
- ④ 25℃において、沈殿平衡状態にある各硫酸ウラナス水溶液中の全ウラナス濃度が既知であれば、硫酸ウラナスの沈殿量を容易に予測できる。

## 3. 硫酸ウラナスの沈殿条件に与えるフッ素の影響

### 3-1 目的

ウラニルイオンをウラナスイオンに電解還元する工程で、条件によっては硫酸ウラナスの沈殿が生成する。しかし、フッ酸が少量存在すると、可溶性のウラナスイオンのフッ素錯体が生成し、硫酸ウラナスの沈殿生成の防止に役立つ可能性がある。そこで、フッ酸の存在が沈殿生成にどう影響を与えるか検討することは重要であるため、硫酸ウラナス水溶液にフッ酸を添加し、硫酸ウラナスの沈殿が生じない領域および沈殿生成物について検討した。

### 3-2 実験方法

すでに、2-2で述べた原液に硫酸を適量添加し、硫酸濃度の異なる硫酸ウラナス水溶液を各々100 ml 調製した。これに全ウラン濃度に対して、主として1および2倍モルのフッ酸を添加し、2-2と同様にして、25、60および90℃における水溶液中の全ウラナス濃度と全硫酸根濃度の経時変化を調べた。また、これらの水溶液からの沈殿の同定には、X線解析、化学分析、熱分析および走査電顕を用いた。

### 3-3 実験結果および考察

#### 3-3-1 各濃度の経時変化

図5と6は硫酸ウラナス水溶液中の全ウラナス濃度 $[U(IV)]$ と全硫酸根濃度 $[SO_4^{2-}]_T$ の経時変化の一例を示したものである。図から明らかなように、フッ酸の添加により、沈殿の生成は速く、約3日間で平衡に達していることがわかる。

#### a. 当モル ( $[HF]/[U]_T=1$ ) の場合

フッ酸を全ウラン濃度 $[U]_T$ に対して当モル添加した場合、25および60℃では沈殿は生成しない領域が広いことが認められた。これはフッ酸の添加により可溶性のウラナスイオンのフッ素錯体が形成されたためと推察される。一方、90℃においては、すべての硫酸ウラナス水溶液から沈殿が生成するものの、沈殿を生成しない領域が広がることが認められた。この場合、沈殿生成後の全硫酸根濃度の変化に対する全ウラナス濃度の変化の比は硫酸ウラナスが沈殿する際の比よりも大きい。図5に示した0.5倍モルの場合は、その比が硫酸ウラナス沈殿生成の場合の比に近い。これらのことは、フッ酸の添加により四フッ化沈殿の生成を示唆している。

#### b. 2倍モル ( $[HF]/[U]_T=2$ ) 添加の場合

フッ酸を全ウラン濃度 $[U]_T$ に対して2倍モル添加した場合、25、60および90℃のいずれも沈殿が生成する。図6はその例として、25℃における硫酸ウラナス水溶液中の各濃度の経時変化を示したものである。90℃では当モル添加の場合と比べると、沈殿生

成後の全硫酸根濃度の変化に対する全ウラナス濃度の変化の比はさらに大きくなり、四フッ化ウラン沈殿の生成量の増加を示唆している。

### 3-3-2 沈殿領域について

図7はフッ酸を添加した場合の25, 60および90℃において沈殿平衡に達したと考えられる各硫酸ウラナス水溶液の液組成を $[U(IV)]$ および $[SO_4^{2-}]_T$ の経時変化から求め、その値をプロットしたものである。いずれの場合も境界線の上側( $[U(IV)]$ の高濃度側)が沈殿生成領域である。図から明らかなように、25および60℃の場合、フッ酸を2倍モル添加した場合に沈殿が生じるものの、フッ酸無添加の場合(図3参照)に比べると沈殿が生成しない領域が広がる。一方、90℃においてはフッ酸を2倍モル添加すると、25および60℃に比べて、かなり広い沈殿領域を示し、沈殿が非常に生成しやすいことがわかる。また、フッ酸添加量を当モルから2倍モルに変化させると、沈殿領域が急激に拡大した。

### 3-3-3 沈殿生成物について

#### a. フッ酸無添加の場合

25, 60および90℃における沈殿は硫酸ウラナスであり、その大部分は $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ である。図8は $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ の代表的な走査電顕写真である。

#### b. フッ酸を添加した場合

フッ酸を添加した場合にはいずれも沈殿は硫酸ウラナスと四フッ化ウランの混合物である。また、フッ酸添加量が増加するにつれて、四フッ化ウランが増加する。

### 3-3-4 温度と溶解度の関係

図9はフッ酸無添加の場合(曲線A)と2倍モル添加の場合(曲線B)の沈殿平衡にある各硫酸ウラナス水溶液中の全ウラナス濃度 $[U(IV)]$ を温度に対してプロットしたものである。図から明らかなように、曲線Aでは、25℃から60℃にかけて、全ウラナス濃度 $[U(IV)]$ が急激に減少する。一方、曲線Bでは、60℃まで全ウラナス濃度はあまり変化せず、60℃を越えてから急激に減少することがわかる。このような事実と各沈殿生成物の同定結果から、60℃においてはフッ酸は主にウラナス・フッ素錯体の形成に寄与し、硫酸ウラナスの溶解度を高め、また90℃においては四フッ化ウラン沈殿の生成に寄与したものと考えられる。

### 3-3-5 まとめ

① 硫酸ウラナス水溶液にフッ酸を添加した場合には、硫酸ウラナス単味水溶液に比べて沈

殿平衡への到達時間が短くなる。

- ② 25～60℃においては、フッ酸の添加は主に硫酸ウラナスの沈殿を生成しない領域の拡大につながる。
- ③ 90℃においては、フッ酸の添加は主に四フッ化ウランの生成を促進し、沈殿生成物は硫酸ウラナスと四フッ化ウランの混合物である。

#### 4. U(IV), U(VI)共存下における四フッ化ウランの生成

##### 4-1 目的

ウラニルイオンの電解還元を連続化するには、塩化ウラニルおよび硫酸ウラニル水溶液を高い電流効率で電解を行い、しかも連続化に最適な還元率で還元終了した後、四フッ化沈殿工程に送ることが望ましい。このような条件においては、U(IV)とU(VI)共存下での四フッ化ウランの生成が考えられる。したがって、U(IV)とU(VI)共存下での四フッ化ウランの沈殿平衡について、平衡論的および実験的に検討することはきわめて重要である。

そこで、硫酸ウラニル水溶液を対象に、このような点について検討した。

##### 4-2 四フッ化ウランの沈殿平衡

硫酸ウラニル-ウラナス混合水溶液からのフッ酸添加による四フッ化ウランの沈殿平衡を考察するため、25℃における硫酸ウラニル-ウラナスの混合水溶液にフッ酸を添加した際の水溶液中に存在すると考えられる各化学種の濃度の計算をした。計算は硫酸ウラニル水溶液(全ウラン濃度 $[U]_T$ : 100 g/l, 全硫酸根濃度 $[SO_4^{2-}]_T$ : 100 g/l)で、その還元率で25, 50, 75および100%の4種類の条件に対応するものについて行った。

図10および11は、それぞれ還元率25%の混合水溶液にフッ酸を添加した際の水溶液中に存在するウラン化学種およびフッ素化学種の濃度をフッ酸モル数の全ウラナスモル数に対する比の対数 $\log [HF]/[U(IV)]$ でプロットしたものである。図10から明らかのように、遊離ウラナスイオン濃度 $[U^{4+}]$ は小さく、 $[HF]/[U(IV)]$ が1を越えた臨界点から四フッ化ウランの沈殿が開始され、 $[HF]/[U(IV)]$ が5付近でほぼ100%のウラナスイオンが四フッ化ウランとして沈殿する。しかし、さらにフッ酸を添加しても、四フッ化ウランの沈殿の再溶解は起こらない。また、ウラニルは全ウラン量の75%を占め、フッ酸の添加量の増大に伴い、遊離ウラニルイオン $[UO_2^{2+}]$ およびウラニルイオンの硫酸錯体からフッ素錯体へと変化することがわかる。一方、フッ素については、図11から明らかのように、

フッ酸の添加量の増大に伴い、ウラニスイオンの錯体から四フッ化ウランに変わり、続いてウラニルイオンの錯体およびフッ酸となることがわかる。

ところで、還元率を25%より上げていくと、全ウラニル濃度は減少し、また四フッ化ウランの沈殿開始時の $[HF]/[U(IV)]$ の値も小さくなる。さらに還元率100%になると、 $[HF(IV)]$ が4でほぼ100%のウラニスイオンが四フッ化ウランとして沈殿する。

#### 4-3 実験方法

実験に際しては、 $UO_2$  ペレット(純度99.9%以上)を硫酸で溶解し、全ウラン濃度 $[U]_T$  : 約100 g/l, 全硫酸根濃度 $[SO_4^{2-}]_T$  : 約100 g/lの硫酸ウラニル水溶液を調製した。これを25, 50, 75 および100%の4種類の還元率になるように、電解還元した。この還元率の異なる硫酸ウラニル-ウラナスの混合水溶液に、①全ウラナス濃度に対して4倍モルのフッ酸を添加する場合と ②全ウラン濃度に対して4倍モルのフッ酸を添加する場合との2種類について、温度25, 60 および90℃で実験した。各混合水溶液中の各濃度の経時変化を調べた。また、四フッ化ウランの沈殿の同定には、X線回折、走査電顕、熱分析および化学分析を用いた。

#### 4-4 実験結果および考察

##### 4-4-1 全ウラナス濃度 $[U(IV)]$ に対して4倍モルのフッ酸を添加した場合

25℃において還元率25%では、沈殿生成物は $UF_4 \cdot 2.5 H_2O$ と $UF_4 \cdot 1.5 H_2O$ の混合物であって、さらに還元率が増大するに伴い、 $UF_4 \cdot 1.5 H_2O$ が減少し、100%還元時には $UF_4 \cdot 2.5 H_2O$ のみとなった。60および90℃において、還元率が25~100%のいずれの混合水溶液からも、ほぼ同様な $UF_4 \cdot \frac{3}{4} H_2O$ が生成した。

図12は25, 60および90℃において、還元率25%の混合水溶液から生成した四フッ化ウランの走査電顕写真である。図中で25℃における短冊状の結晶は $UF_4 \cdot 2.5 H_2O$ で、これに混在する微細な粒状結晶は $UF_4 \cdot 1.5 H_2O$ に相当する。また、60および90℃における微細な多面体の粒状結晶は $UF_4 \cdot \frac{3}{4} H_2O$ である。

##### 4-4-2 全ウラン濃度 $[U]_T$ に対して4倍モルのフッ酸を添加した場合

25℃において還元率が25~100%のいずれの混合水溶液からも $UF_4 \cdot 2.5 H_2O$ が生成し、 $UF_4 \cdot 1.5 H_2O$ の生成は認められなかった。また、60および90℃において還元率が25~100%のいずれの混合水溶液からも4-4-1と同様に $UF_4 \cdot \frac{3}{4} H_2O$ が生成した。

すなわち、全ウラン濃度 $[U]_T$ に対して4倍モルのフッ酸の添加は還元率25および50%の場合には、フッ酸は全ウラナス濃度 $[U(IV)]$ に対してそれぞれ16倍および8倍モルに相当するにもかかわらず、四フッ化ウラン沈殿の再溶解は起こらない。この結果はフッ酸が弱酸であることを考えれば妥当であり、四フッ化ウランの沈殿平衡計算の結果とよく対応する。

#### 4-4-3 全ウラナス濃度 $[U(IV)]$ の挙動

図13は25℃において全ウラナス濃度 $[U(IV)]$ に対して4倍モルのフッ酸を添加した場合の混合水溶液中の全ウラナス濃度の経時変化を示す。図から明らかなように、還元率が25%から100%に増大するに伴い、四フッ化ウランと沈殿平衡にある水溶液中の全ウラナス濃度が減少していることがわかる。この傾向は60および90℃においても認められる。このような実験結果は平衡計算からも予測されるように、フッ酸がウラニルと錯体を形成して、一部消費されるためであると考えられる。一方、25℃において全ウラン濃度 $[U]_T$ に対して4倍モルのフッ酸を添加した場合には、四フッ化ウランと沈殿平衡にある水溶液中の全ウラナス濃度は極めて小さく、どの還元率の場合もほぼ一定である。これは液中の全ウラナス濃度に対して大過剰のフッ酸が存在するためであると考えられる。

#### 4-5 むすび

U(IV)とU(VI)共存下での四フッ化ウランの生成について検討したところ、液温度および還元率により、生成する四フッ化ウランの結晶系が異なることがわかった。

四フッ化ウランの沈殿平衡計算結果は実験結果とよく対応し、定性的な傾向を考察するのに有益な知見を与えることが明らかとなった。

### 5. 今後の問題点

硫酸ウラニル水溶液の電解還元連続化に向けて、まず、連続式の一モデルを現行の回分式と比較して、図14に示す。図から、連続化に伴ない、電流効率の向上、廃水量の低減等を計るには、最適な還元率で四フッ化ウランを得ることが重要である。この点をさらに解明するために、61年度はウラン4価、6価共存状態での四フッ化ウランの沈殿条件の解析と四フッ化ウランの晶析基礎試験および電解特性に与える液温の効果等の各種試験を行うことにしている。

## 質疑応答

広野：硫酸ウラナスの沈殿生成領域で、25℃における全ウラナス濃度が高い領域は幾分検討の余地があるのではないか。

□：この領域の試験件数が少ないため、今後さらに検討したいと考えている。

永崎：硫酸ウラナスの沈殿と温度との関係で、温度が高くなるほど沈殿が生成しやすいと考えてよいのか。

□：まったくそのとおりである。

広野：U(IV)、U(VI)共存下での四フッ化ウランの沈殿平衡について平衡論的に検討しているが、その中で四フッ化ウランの生成領域を示す理論境界曲線が実際とは若干異なるように思うのだがどうか。

□：理論と実際とでは定量的には若干異なると考えている。この原因は四フッ化ウランに関する熱力学的データが乏しいことと硫酸ウラナスの沈殿生成領域の理論的検討がないといった2点によると考えられる。したがって、今後、四フッ化ウランの熱力学的データを得ることから始めるのがのぞましいと思っている。いずれにしても、今回の平衡論的検討は定性的な傾向を考慮するのに有益であると考えている。

永崎：連続式の場合の水バランスの問題はどうか。

□：この点が一番重要と考えている。図14にも示したように、回分式においては、ウラナス液調整ならびにフッ化沈殿工程での希薄なフッ酸の添加により、多量の水が伴う。一方、連続式の場合にはウラナス濃度は還元率により調整ができるし、沈殿工程では比較的高濃度のウラニル水溶液に100%のフッ酸を加えて混合溶液を作り、これを沈殿生成時に添加するので、これらのことから、かなり回分式よりも水の量を低減できる可能性があると考えている。

広野：その場合、上記の混合溶液において、 $UO_2F_2$ の沈殿は出来ないか。

□：U：400 g/l程度だと、たしかに $UO_2F_2$ の沈殿が出来る。系内の硫酸根濃度のバランスと $UO_2F_2$ の沈殿の生成を考慮すると、U：200 g/l程度が適当と考えている。

永崎：不純物の蓄積はどうか。

□：連続式にも、この問題は起こると考えている。この点は回分式と同様、今後の問題と思っている。



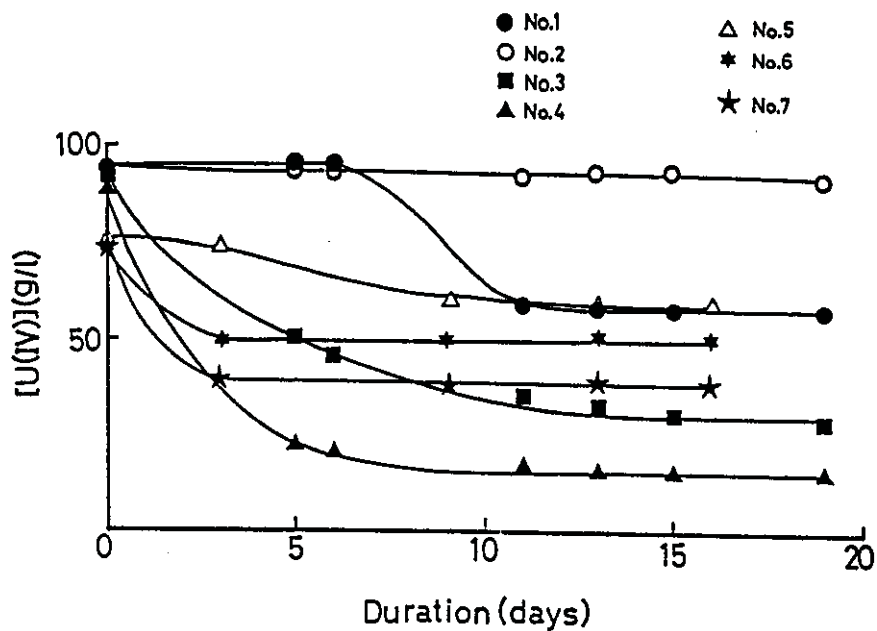


図1 25℃における硫酸ウラナス水溶液中の[U(IV)]の経時変化  
 図中の実験番号に対応する各水溶液の初期濃度条件を以下に示す。

Run No.	[U(IV)] (g/l)	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>T</sub> (g/l)	Run No.	[U(IV)] (g/l)	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>T</sub> (g/l)
No.1	94.0	112	No.5	75.6	96
No.2	94.0	140	No.6	74.2	147
No.3	90.0	232	No.7	73.2	198
No.4	89.0	267			

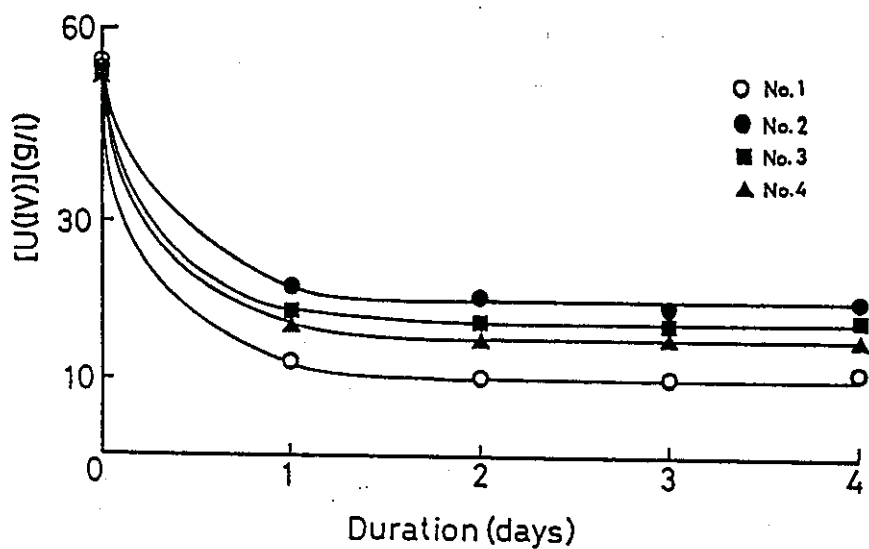


図2 90℃における硫酸ウラナス水溶液中の[U(IV)]の経時変化  
 図中の実験番号に対応する各水溶液の初期濃度条件を以下に示す。

Run No.	[U(IV)] (g/l)	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>T</sub> (g/l)	Run No.	[U(IV)] (g/l)	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>T</sub> (g/l)
No.1	50.7	71	No.3	49.4	118
No.2	49.8	86	No.4	48.9	147



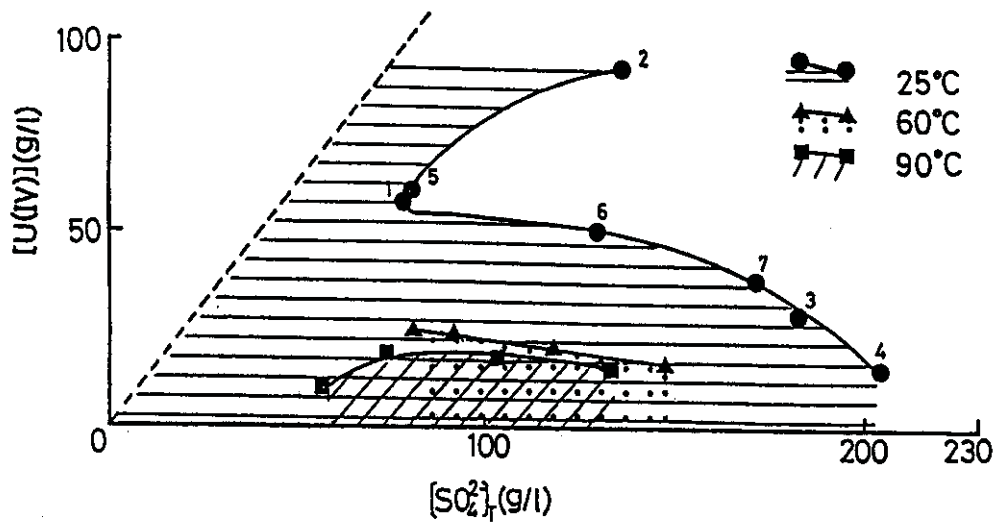


図3 硫酸ウラナスの沈殿平衡時の  $[SO_4^{2-}]_T$  と  $[U(IV)]$  との関係  
 図中の番号は図1の番号と対応する。

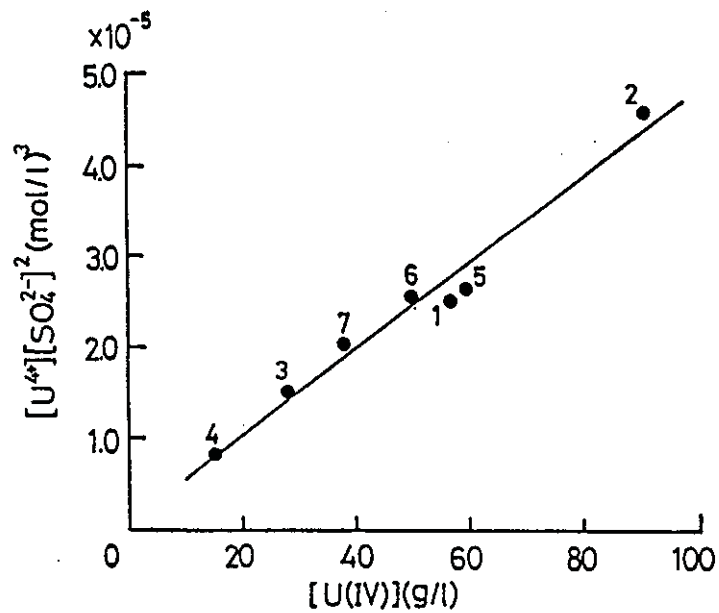


図4 平衡状態にある硫酸ウラナス水溶液中の  $[U(IV)]$  と  $[U^{4+}][SO_4^{2-}]^2$  との関係

図中の番号は図1と3の実験番号と対応する。

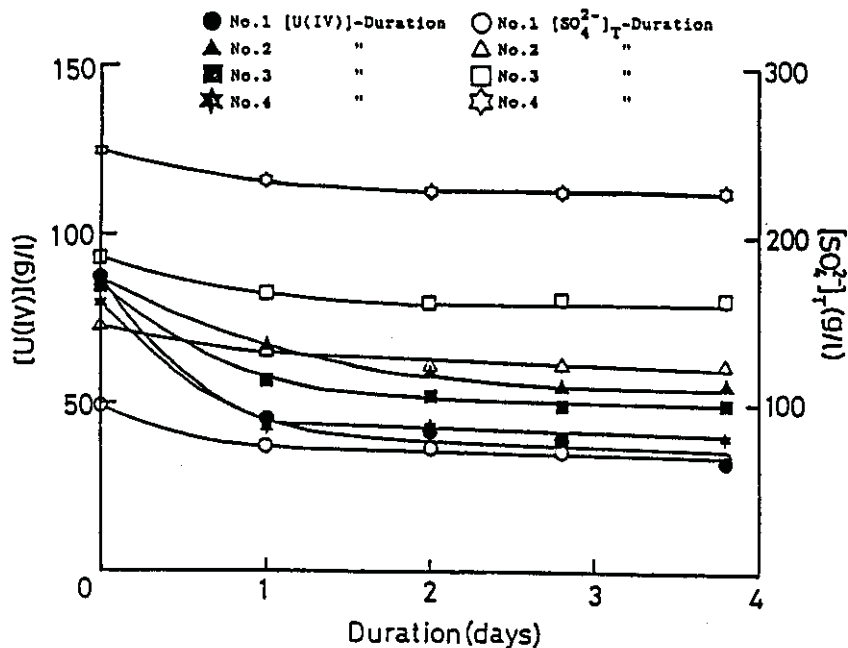


図5. 90℃におけるフッ酸存在下での硫酸ウラナス水溶液中の各元素の経時変化

図中の実験番号に対応する各水溶液の初期濃度条件を以下に示す。 ( $[HF]/[U]_T=0.5$ )

Run No.	[U(IV)] (g/l)	$[SO_4^{2-}]_T$ (g/l)	Run No.	[U(IV)] (g/l)	$[SO_4^{2-}]_T$ (g/l)
No.1	86.8	98	No.3	84.0	186
No.2	85.4	147	No.4	79.8	250

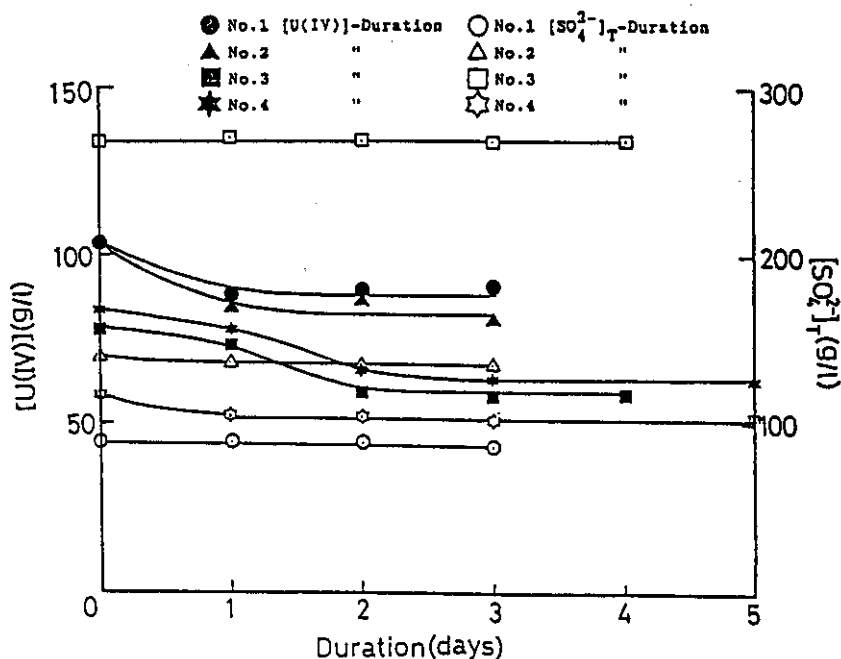


図6 25℃におけるフッ酸存在下での硫酸ウラナス水溶液中の各元素の経時変化 ( $[HF]/[U]_T=2$ )

図中の実験番号に対応する各水溶液の初期濃度条件を以下に示す

Run No.	[U(IV)] (g/l)	$[SO_4^{2-}]_T$ (g/l)	Run No.	[U(IV)] (g/l)	$[SO_4^{2-}]_T$ (g/l)
No.1	103.8	89	No.3	78.6	269
No.2	103.8	140	No.4	83.6	117

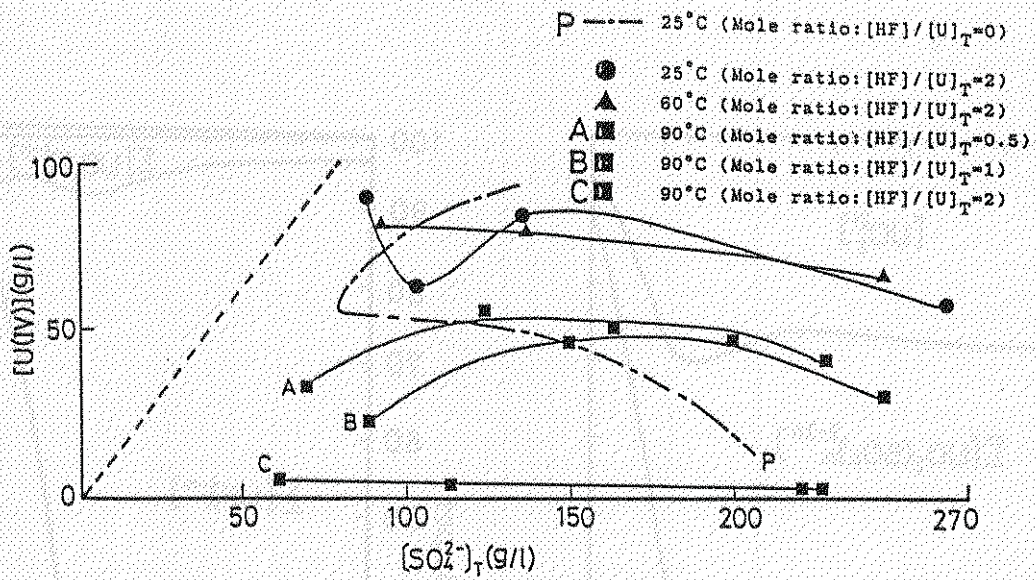


図7 フッ酸存在下での硫酸ウラナスの沈殿平衡時の  $[SO_4^{2-}]_T$  と  $[U(IV)]$  との関係  
 [ 図中の各境界線の上側が沈殿領域を示す。 ]

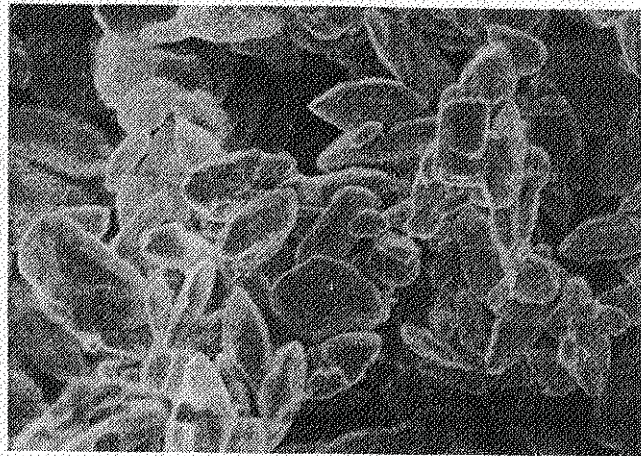


図8  $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  の走査電顕写真  $10\mu$

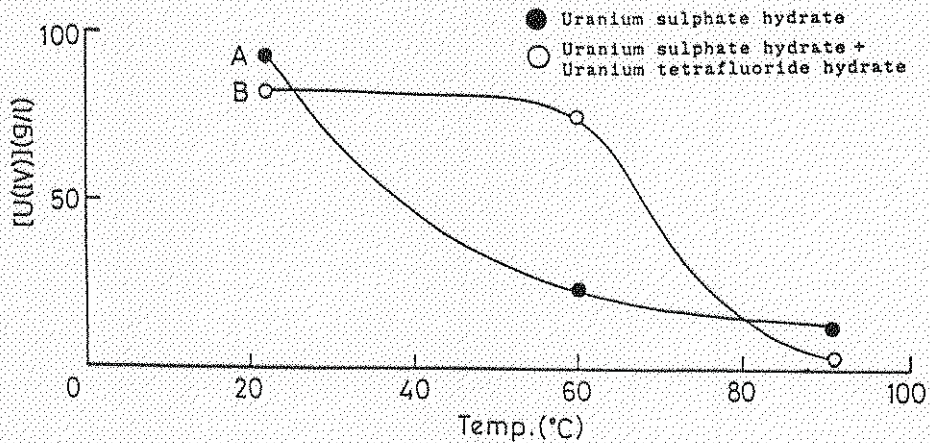


図9 沈殿平衡下における全ウラナス濃度と温度との関係



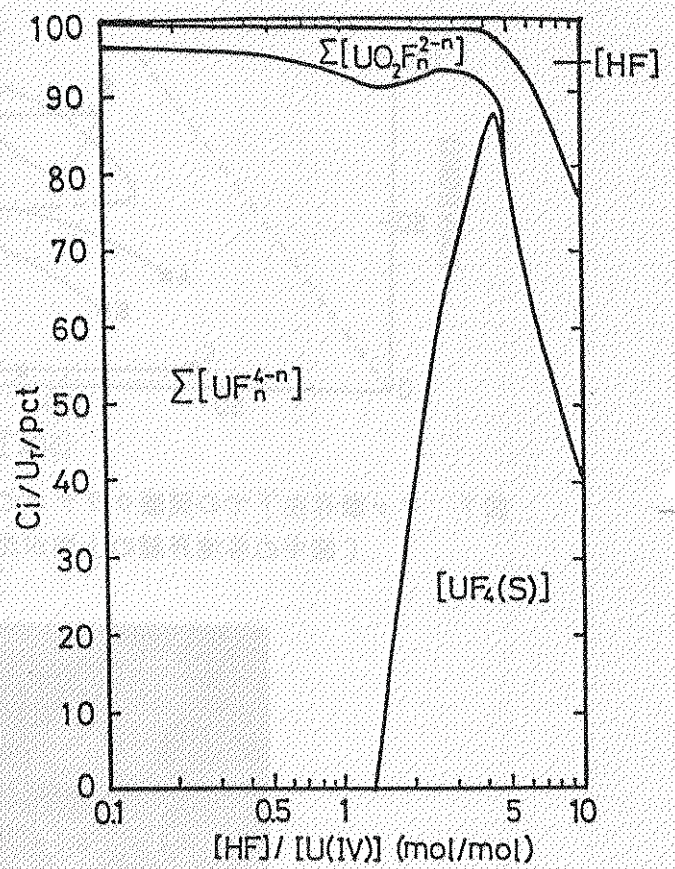
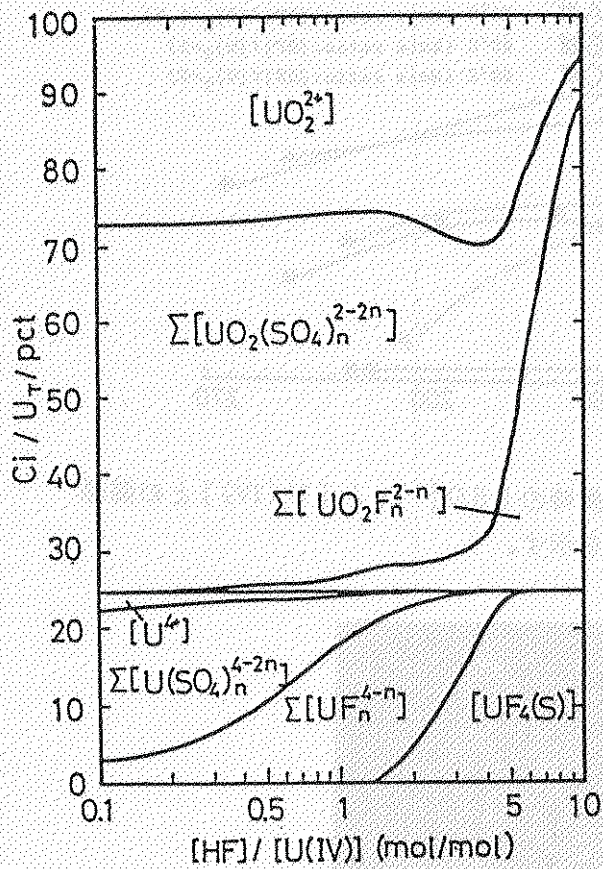


図 10 2.5%還元硫酸ウラニル水溶液へ  
フッ酸を添加した場合のウランの分布  
[温度: 25℃,  $[U]_T: 100\text{g/l}$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}]_T: 100\text{g/l}$ ]

図 11 2.5%還元硫酸ウラニル水溶液へフッ酸  
を添加した場合のフッ素の分布  
[温度: 25℃,  $[U]_T: 100\text{g/l}$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}]_T: 100\text{g/l}$ ]

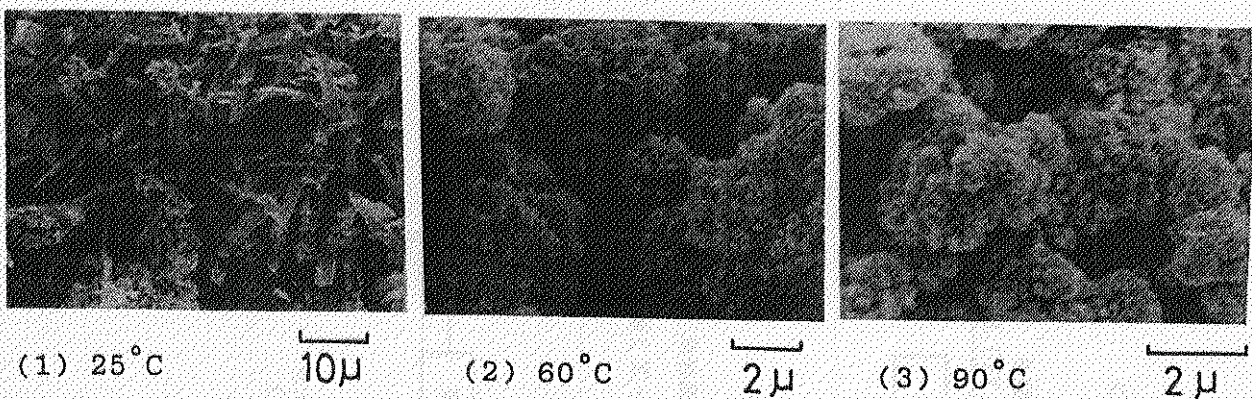


図12 各温度における25%還元硫酸ウラニル水溶液から生成した四フッ化ウランの走査電顕写真

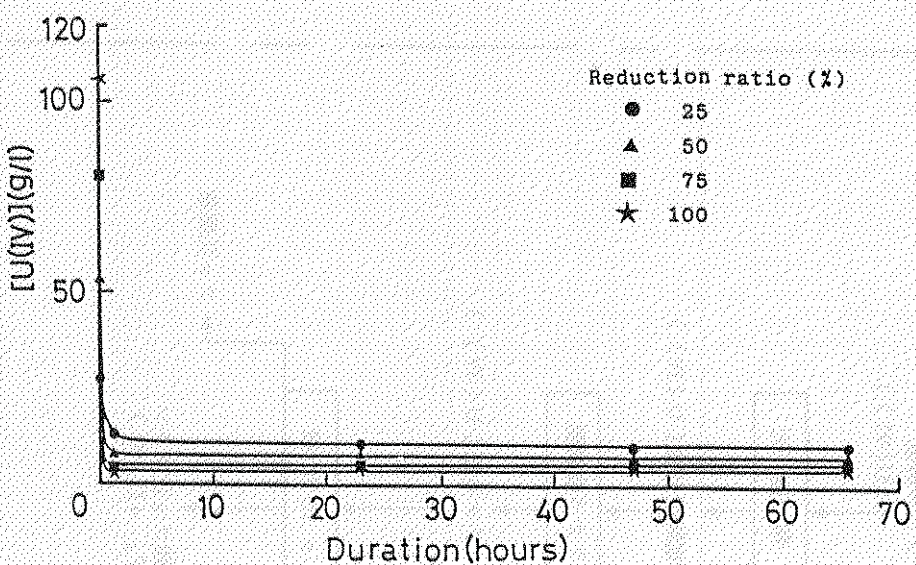


図13 各還元率の混合水溶液中の[U(IV)]の経時変化  
(ただし、混合水溶液は恒温槽中でゆっくり振とうした。)



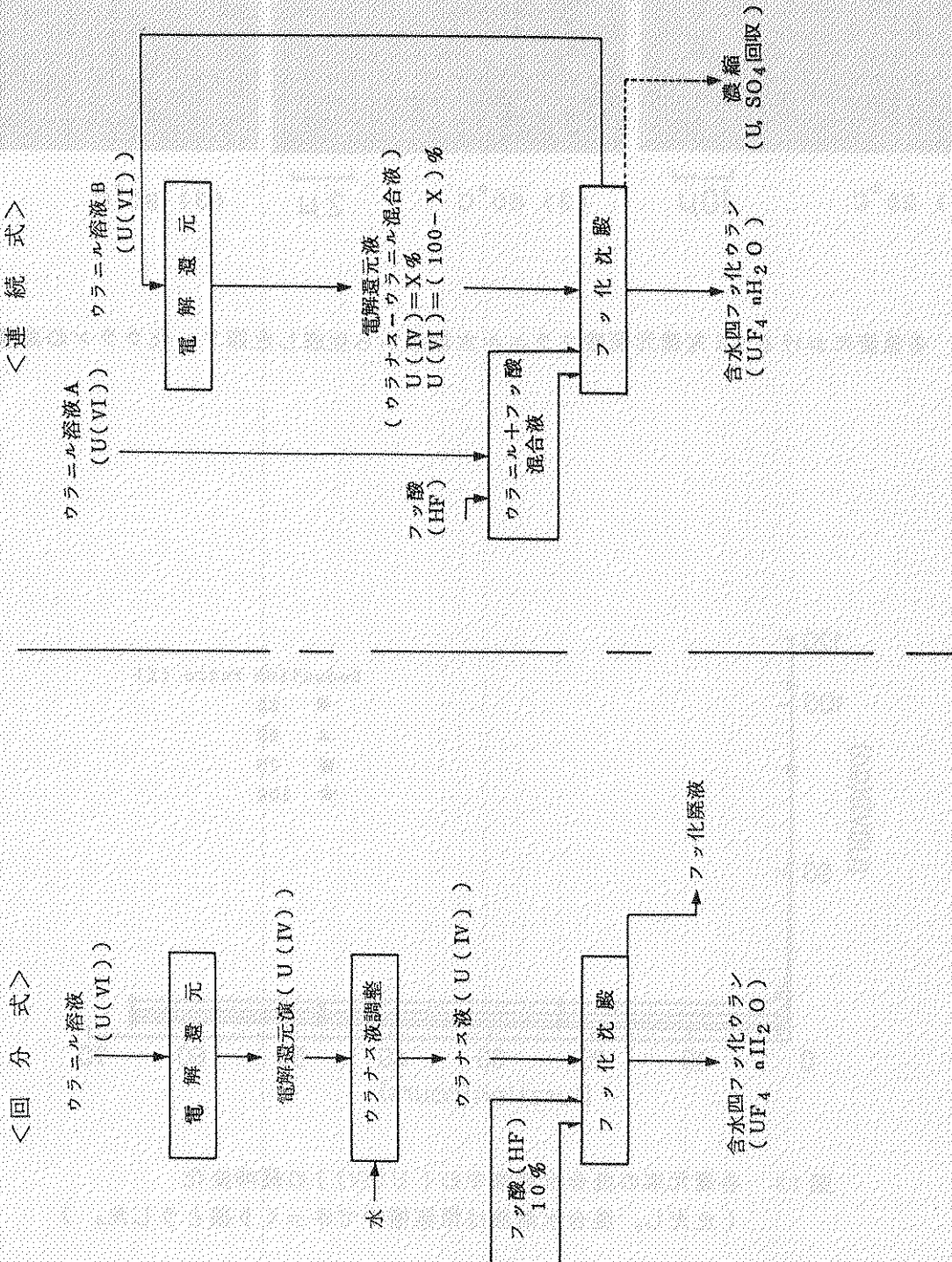


図 14 硫酸ウラニル水溶液の電解還元における連続式の一モデル（回分式との比較）

### 3-3 塩化揮発法による含U燐鉍石中のUの回収処理試験

報告者 鉍石試験室

はじめに

含U燐鉍石からUの回収法としては従来から各種方法が検討されて来たが、一般的に酸浸出による湿式製錬法が採用されている。しかしながら含U燐硫石のU回収法として湿式法の適応は(1)酸の消費料が膨大である事(2)工程が複雑である事等の技術的、経済的にも問題点が多い。又Pの回収も考慮しなければならぬが上記観点から含U燐鉍石中のUを選択的に回収する方法として塩化揮発法による乾式製錬法が着目される様になった。

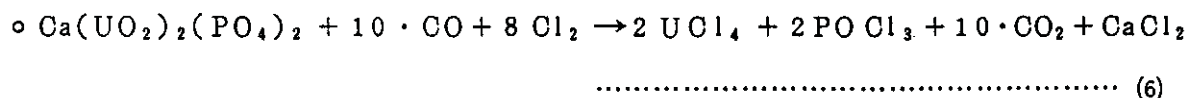
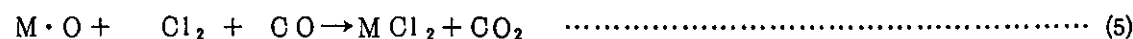
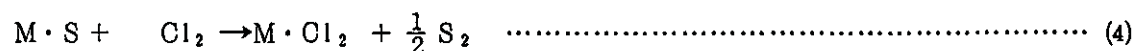
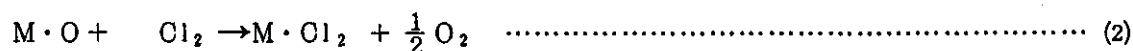
技術的・経済的にも多くの利点を有すると想定される塩化揮発法によるUの回収技術の開発を目的として昭和60年下期から予備試験(文献調査を含む)を開始し、若干の結果が得られたので次記項目に従って報告する。

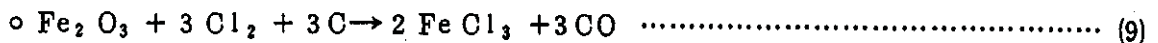
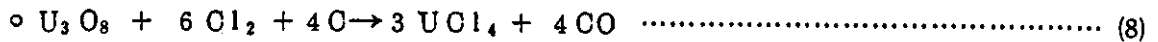
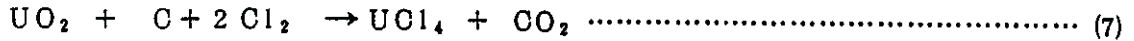
- I 塩化揮発法の原理と特徴。
- II 塩化揮発法の技術確立のための諸要因。
- III パクーマ鉍床について。
- IV 試験結果について。
- V 今後の試験計画について。
- VI 調査文献。

#### [I] 塩化揮発法の原理と特徴。

##### I-1. 反応機構の要点

(1) 金属の酸化物や硫化物等は塩化剤により、それぞれの金属塩化物を生成する。その反応式を示せば次の通りである。





(2) 生成した塩化物は酸化物等 비해沸点が低いので気化され易い。

(3) 塩化物は反応系内の酸素分圧，塩素分圧，水蒸気分圧等の雰囲気，反応温度，反応時間等により生成・揮発条件が著しく影響される。その選択性も金属塩の蒸気圧により左右される。

従って選択塩化焙焼の熱力学および化学熱力学的考察を行なった上で，それらの諸条件を付与する事によって選択塩化揮発反応が進行する。

(4) Uの場合は，諸文献から上記雰囲気中  $\text{PCl}_2$ ， $\text{PH}_2\text{O}$  の他に  $\text{PCO}$  を加味する必要がある。

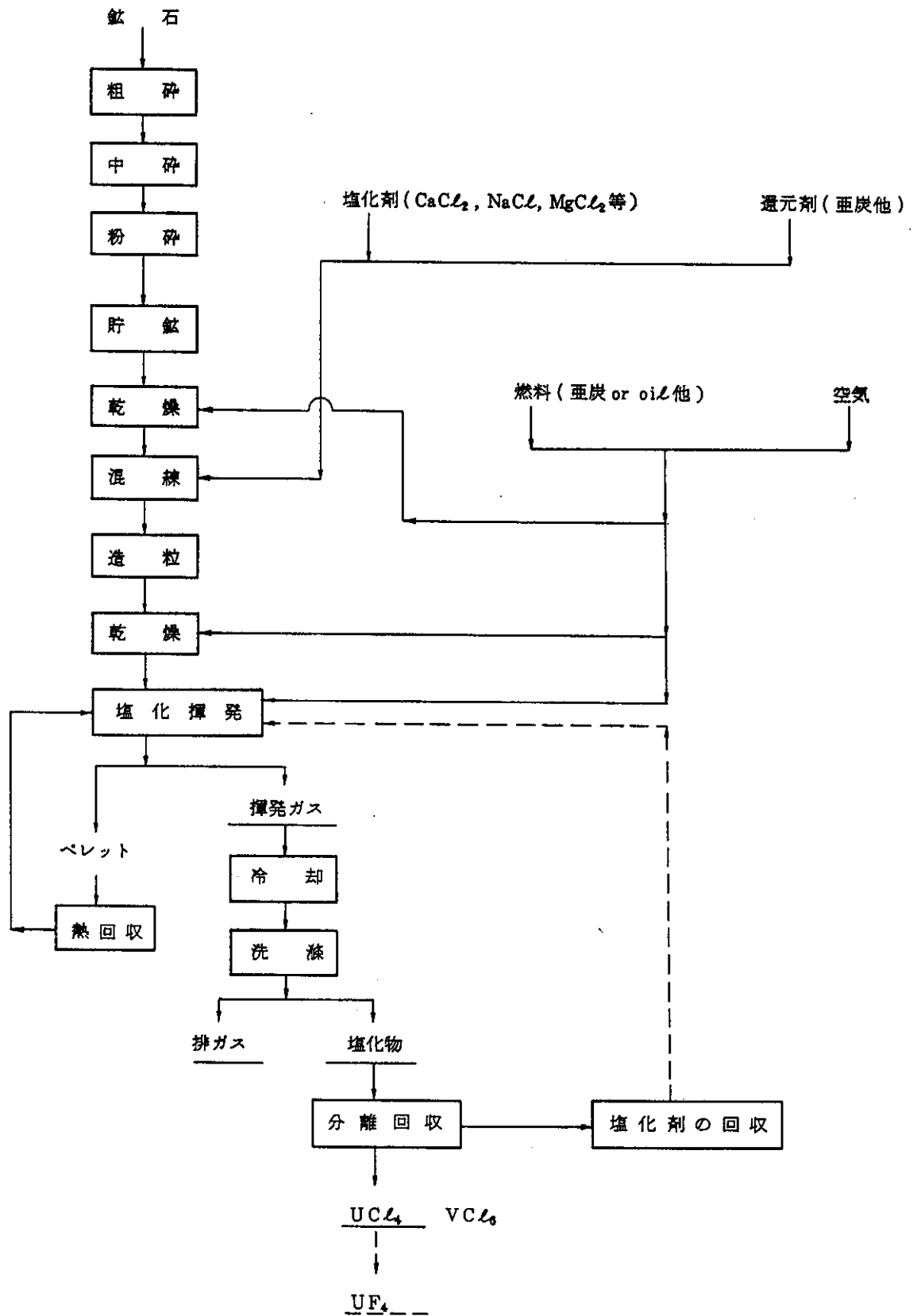
### I - 2 塩化揮発法の特徴

- (1) 有価非鉄金属の一括除去。
- (2) 一般に揮発率が高い。
- (3) 浸出操作が不要。
- (4) ペレット化すれば揮発残渣の取扱いが容易。
- (5) 有価金属間の選択揮発の可能性。

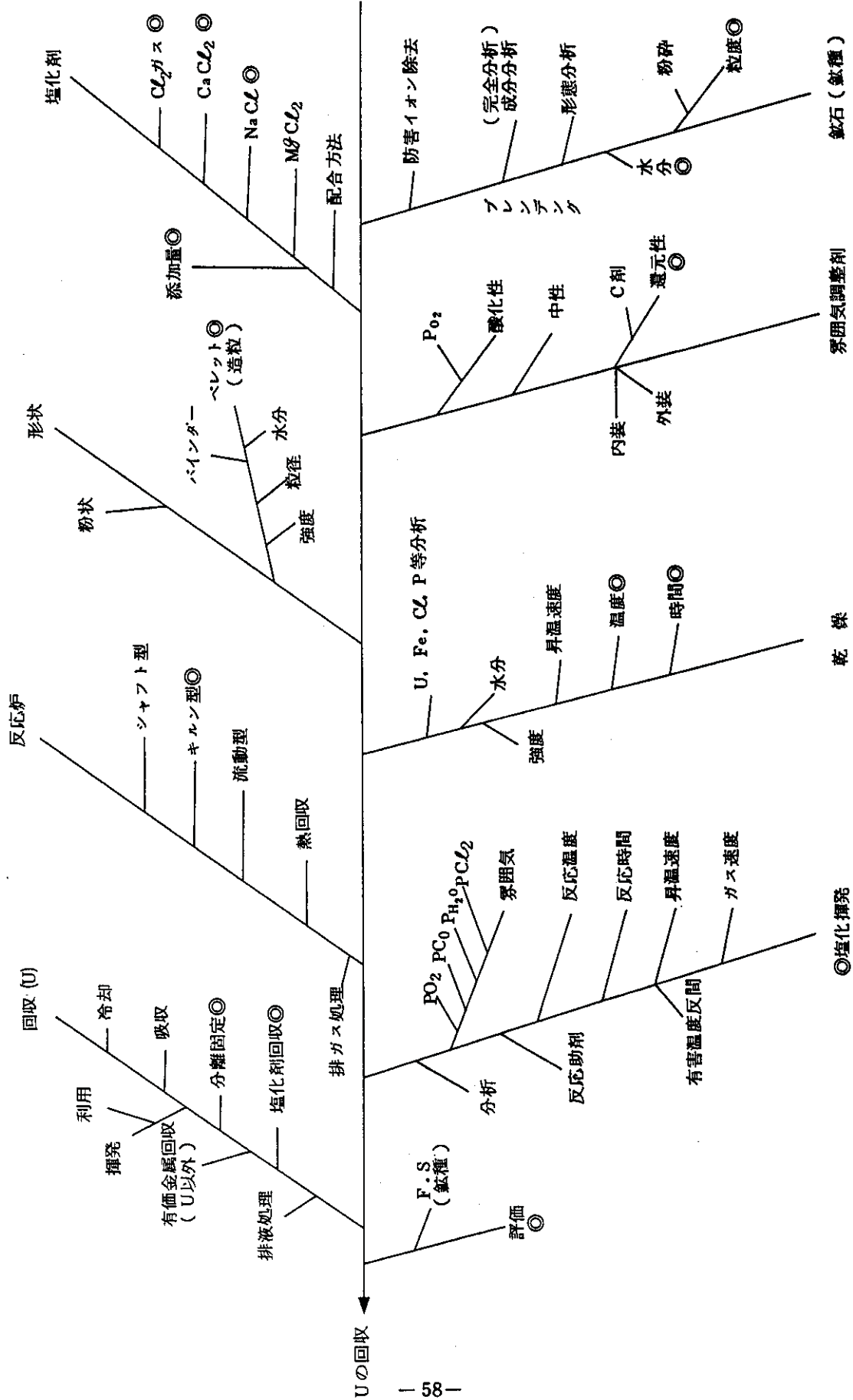


〔Ⅱ〕 塩化揮発法の技術確立のための諸要因

1. 予想フローシート（概略）



2. 排煙要因図





〔Ⅲ〕 バクーマ鉱床について

(1) 経緯等

1958年；CEA（仏原子力委員会）により中央アフリカ帝国バンギンの東500KMのバクーマにUの徴候発見。

1965年；CEAとCFMU（フランス・ウラン鉱業会社）との調査団により調査されU鉱床発見。更にCEA-CFMUの調査団はバクーマの北30KMのウンザコで褐炭鉱床発見。

1969年；バクーマ・ウラン鉱業会社（U.R.B.A）の設立。（中央アフリカ共和国—CEA-CFMUによる）

1974年；アルミニウム・スイスSAによる再調査。

1975年；URCA（中央アフリカ・ウラン）設立。（半民半官会社）（CEA-CFMU—中央アフリカ共和国—アルスイス社による）。当初の資本金 $45 \times 10^6$  CFA（≒5000万円）

バクーマ地方の気候；スーダン・ギニア気候帯に属し、4～11月が雨期で12～3月が乾期である。

バクーマ鉱床<sup>(1)</sup>・鉱物；下部層・上部層および表層中、下部と上部がU鉱床であり、下部層は暗色で $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ が主体で $\text{U}^{4+}$ を含み、上部層は明色で $\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ （autunite）と $\text{Cu}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ （torbernite）が主体で $\text{U}^{6+}$ を含有している。

埋蔵量；鉱量＝660万t 平均U品位0.25％でU量約16,765tである。Patricia<sup>(2)</sup>鉱床の平均品位等は次表の通りであると報告されている。

第 1 表

成 分	U	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
品 位 (%)	0.29	19.50	15.26	4.52	6.47	49.76

(1) 先カンブリア紀の地層を基盤としたラテライト化層（M'Paton 累層）—古生代ならびに中生代に及ぶ長い年月間のカルスト侵食—中にU鉱床が認められる。

(2) バクーマ・ウラン鉱床に関するF/S調査Vol.Ⅵ。

(2) バクーマ鉱石の鉱物試験結果。

送付された鉱石の鉱物試験の結果は次記の通りである。

- I) UはAutunite  $[Ca(UO_2)(PO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ とTorbenite  $[Cu(UO_2)(PO_4)_2 \cdot nH_2O]$ に起因する。
- II) Wavellite  $[Al_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O]$ 存在するがUはほとんど認められない。
- III) 送付された試料(3種類A, B, C)中Cに特に認められる黒色の礫状物質はMnの酸化物であり、比較的放射線強度が大きいU含有量は少ない。

各試料の鉱物組成は次の通りである。

(A) Ech - NR 43

a) Powder

Quartz > Wavellite > Mica > Kaolinite > Hematite

構成元素; K > Si > Ca > Al > P.

Fe > Ti, U, Sr, Zr,

(B) Ech - NR 66

a) バルク(白色部+褐色部)

Quartz > Mica > Wavellite

構成元素; K > Si > Ca, Al, P.

Fe, Ti > Sr, U, Ba, Zr, Zn, Cu, Pb, Y.

b) Powder

Quartz > Wavellite > Hematite, Kaolinite, Mica

構成元素; Si > K > Ca > Al, P.

Fe > U, Ti, Sr, Cu, Ba, Zn, Pb, Zr, Co

(C)

a) 白色塊

Quartz, Wavellite, Kaolinite, Mica, Hematite

構成元素; Si > K > Ca > Al > P.

Fe > Ti, Sr, U, Ba, Cu, Zn, Pb, Y, Zr.

b) Powder

Quartz > Wavellite > Kaolinite, Mica, Hematite

構成元素 ; Si > K > Cu > Al > P.

Fe > Ti, Sr, U, Ba, Cu, Zn, Pb, Y, Zr.

[IV] 試験結果について

中央アフリカから送付されたバクーマ鉱石のサンプル(約60kg)の品位および粒度分布は次記の通りである。

定量放射能測定値 ;  $\beta = 4509$ ,  $\gamma = 2790$

第2表 成分分析結果

成分	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	ThO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O(-)	H <sub>2</sub> O(+)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
品位	(%) 0.442	(ppm) 4	(%) 3.87	(%) 0.184	(%) 3.96	(%) 73.3	(%) 9.10	(%) 4.32	(%) 0.21	(%) 4.095

成分	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	Na <sub>2</sub> O	MnO	F	Cl	S	Cu
品位	(%) 0.46	(%) 0.38	(%) 1.14	(%) 0.34	(%) 0.25	(%) 0.19	(%) 0.04	(%) 0.087	(%) -	(%) 0.032

成分	Ni	Pb	Zn	強熱減量
品位	(ppm) 20	(ppm) 0.4	(ppm) 7	(%) 4.56

第3表 粒度分布

サイズ(μ)	149~105	105~63	63~44	-44
%	8.9	15.5	2.7	72.9
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.630	0.552	0.538	0.33

第4表 アル・スイス社分析データ<sup>(4)</sup>

成分	U	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
品位(%)	0.24	25.00	18.60	3.80	5.40	40.60

(3) 61/2/28 中部事業所にて分析

(4) アルスイス社の F/S レポート。(混合したもの)

上記第 2 表と第 4 表を比較すれば明らかな様に、今回送付されたバクーマ鉍石サンプルがバクーマ鉍床の代表的平均鉍石であるかどうかは極めて疑問である。

従って下記の様な問題点が予想されたが、含 U 磷鉍石中の U の塩化揮発の可能性を知るため予備試験を開始した。

予想される問題点；

- I) 組成の差異による塩化揮発条件
- II) 揮発反応に及ぼす  $PO_4$  ,  $CaO$  ,  $SiO_2$  の影響
- III) F の影響 (特にフッ素磷灰石)

## (2) 試験装置及び試験方法等

### 2-1) 供試試料

前記第 2 表及び第 3 表に示した鉍石をそのまま供試した。

### 2-2) 供試還元剤

還元性雰囲気を保持するために固体の還元剤を使用した。U の揮発温度が比較的低温であると (Cu, Zn 等と比較して) 判断されたので数種類の C 源につきチェックテストを行ない亜炭を Pco 調整剤とした。すなわち、亜炭の着火燃焼温度  $\pm 305^\circ C$  ,  $1000^\circ C$  まで一定昇温速度で昇温した場合の減量  $\pm 57\%$  , C  $\pm 50\%$  であった。

### 2-3) 雰囲気調整剤

塩化剤として  $Cl_2$  ガスと固体塩化剤として  $CaCl_2$  ,  $NaCl$  ,  $MgCl_2$  , 及び  $FeCl_2$  を準備し、 $Cl_2$  ガスは 99%ポンベ入り、 $N_2$  ガスは 99.9%ポンベ入り、 $O_2$  ガスは 99.9%ポンベ入りを使用した。

### 2-4) 小型試験炉

試験炉として横型、堅型を検討したが、手持の横型赤外炉 (200V, 40A) を使用した。その仕様は真空理工機製で  $98m/m\phi \times 240m/mL$  , 昇温速度 ;  $1 \sim 999^\circ C/分$  で任意に設定可能、保持時間 ;  $1 \sim 99分$  および  $1 \sim 99 Hr's$  で任意に設定可能である。(温度ダイヤグラムを第 1 図)

### 2-5) 試験装置

上記赤外炉を反応炉とし、炉内雰囲気調整するために ( $Pcl_2$  ,  $PO_2$  ,  $PN_2$  ) 各ガスポンベから流量計を介して混合器に所定各ガスを導入した後、混合ガス流量をチェックし反

応炉へ送入できる様にした。本装置の概要を第2図に示した。

## 2-6) 分析法

鉍石中のP ; 磷鉍石中のU簡易分析法。

鉍石中のFe ; Oフェナントロリン光度法。

鉍石中のCl ; チオシアン酸第2水銀吸光光度法。

## 2-7) 試験方法

供試鉍石に所定量の配合物を配合し所定形状にした後、次の手順により試験を行なった。

- (i) 還元剤等を所定配合したサンプルを24 Hr's × 110℃で乾燥する。
- (ii) サンプル(5~10g/回)をサンプル・ホルダーに装入する。
- (iii)  $PO_2$ ,  $PN_2$ ,  $Pcl_2$  を所定値に保ち、炉内雰囲気調整し炉内温度150℃で15分間保持する。
- (iv) 次に所定の昇温度速度で炉内温度を所定温度に保ち、所定時間保持する。
- (v) 所定条件で反応せしめた後、 $N_2$  雰囲気に切替え炉内温度を200℃以下に冷却した後、反応後のサンプルを取出しデシケータ中に保管し室温になってから減量を測定する。
- (vi) 処理サンプル中のU及びFe等を分析し各元素の揮発率を算出する。

$$\text{揮発率(\%)} = \left( 1 - \frac{W_2}{W_1} \times \frac{V_2}{V_1} \right) \times 100$$

$W_1$  ; 元サンプル重量 (g)

$W_2$  ; 処理サンプル重量 (g)

$V_1$  ; 元サンプル中の品位 (%)

$V_2$  ; 処理サンプル中の品位 (%)

## (3)

上記(2)に記した装置及び試験方法に従って先づ塩化剤として $Cl_2$ ガスを使用し、サンプル形状は粉状のまま含U磷鉍石中のUの塩化揮発予備試験を行ない若干の結果を得たので報告する。

## 3-1) 亜炭添加量と $Pcl_2$ の影響。

揮発温度、揮発時間、 $PO_2$ およびキャリアガス流量を一定として添加及び $Pcl_2$ を変化させた場合についてであり、すなわち後記の諸文献から揮発温度850℃、揮発時間60分間、 $PO_2 = 5\%$ 、キャリアガス量1ℓ/分として、亜炭添加量10~50%(アウト%)



に、 $\text{Pcl}_2$  を 2～15% に各々変化させて試験した。分析元素としては、とりあえず U と Fe にしぼって、その挙動をチェックしたがその結果は第 3～6 図に示す通りである。

上記結果から次の事柄が解る。

- イ) U と Fe とは同様な傾向を示し、U より Fe の方が揮発され易い傾向が認められる。
- ロ) 亜炭添加量 30% 以上で反応は飽和し、又  $\text{Pcl}_2$  5% 以上で反応は飽和する。
- ハ) すなわち、揮発反応温度 850℃、反応時間 60 分間、 $\text{Po}_2$  5%、 $\text{Pcl}_2$  5%、亜炭添加量 30% 程度で U 揮発率 90% 以上が期待される。
- ニ) Fe も U と同様の傾向を示すので  $\text{O}_2$  量節減のためにも U と Fe との分別揮発の可能性を検討する必要がある。

### 3-2) 揮発反応温度の影響

上記結果から亜炭添荷量 30%、 $\text{Po}_2$  5%、 $\text{Pcl}_2$  5%、反応時間 60 分間、キャリアガス量 1ℓ/分、昇温速度 900℃/分一定として反応温度 650～1000℃に 50℃きざみに変化させて U 揮発率に及ぼす影響につき検討した。データのバラツキが若干認められたがその結果を第 7 図に示す。

上記結果から解かる様に U 揮発率は約 800℃以上で反応は飽和し、揮発率 90% 以上を得るためには 850℃以上が必要であろう。

### 3-3) $\text{Po}_2$ の影響

上記結果から亜炭添加量 30%、揮発反応温度 950℃、反応時間 60 分間、 $\text{Pcl}_2$  5%、キャリアガス量 1ℓ/分一定とし  $\text{Po}_2$  のみを変化させた場合の U と Fe の揮発率を第 8 図に示す。

上記結果から  $\text{Po}_2$  5% 以下、好ましくは 3% 以下に保持（炉内吹き込みキャリアガスの  $\text{Po}_2$ ）する事により U 揮発率 90% 以上が期待される。

吹込みガス中の  $\text{Po}_2$  0% の場合でも U 及び Fe が揮発しているのは、試料鉱石中の  $\text{O}_2$  により亜炭が燃焼し  $\text{CO}$  を生成しているものと考えられる。炉内反応系のガス組成を分析していないので反応系内の雰囲気系は不明であるが（後日反応系内のガス組成をガスクロマトグラフィにより分析の予定）U を塩化揮発させる雰囲気条件としては、弱酸化性～弱還元性が適していると推測される。

前にも記したが  $\text{Po}_2$  上昇により U と Fe との分別揮発を期待したが、その傾向は認められなかった。今後、各種諸条件を付与してこの検討も行なう予定である。

### 3-4) 反応時間の影響

亜炭添加量 30%，揮発反応温度 950℃， $PO_2$  5%， $Pcl_2$  5%，キャリアガス流量 1ℓ/分一定として反応時間を 15～90 分間と変化させて揮発率に及ぼす影響について試験し、その結果を第 9 図に示す。

この結果から粉状鉍石で塩化剤として  $OCl_2$  ガスで処理した場合反応時間としては少なくとも 45 分間以上が必要であるが 60 分間以上で反応は飽和する事が認められる。

### 3-5) 還元剤なしで $Pcl_2$ を変化させた場合

上記  $PO_2$  の U 揮発率に及ぼす影響につき試験し、 $PO_2 = 5\%$  以下好ましくは  $PO_2 = 3\%$  以下で U 揮発率 90% 以上が充分期待される事が解かったので、還元剤（亜炭）なしの場合につき  $Pcl_2$ （主要因として）の影響につき中性（ $N_2$  ガス流中）ならびに弱酸化性（ $PO_2 = 5\%$ ）雰囲気での揮発試験を行いその結果を第 10 図に示した。

この結果から従来の還元性又は弱還元性雰囲気でなければ U は塩化揮発しないとの説は極めて疑問である事が推察される。

しかし U 揮発率 90% 以上を目的とする場合には、 $Pcl_2 = 15\%$  以上すなわち、多量の  $OCl_2$  量を必要とするために、コスト的に問題がある。

従って原単位・原単価を低減するという経済的立場から弱還元性雰囲気での塩化揮発反応を促進させることが必要であろう。これらは工場の立地条件により大きく左右される要因であろう。

以上の予備試験結果から次記の事柄が要約される。

送付されたバクーマ鉍石中の U の塩化揮発に関して

- (イ) 粉状鉍石
- (ロ)  $OCl_2$  ガス

の場合、

- (A) 反応温度 850℃ 以上
- (B) 反応時間 45～60 分間
- (C)  $Pcl_2 = 5\%$
- (D)  $PO_2 = 5\%$  以下；  $C/O \neq 0.5$  以上（Mol 比）
- (E) 還元剤（亜炭）添加量対鉍石当り 30% 以下（C 量で 15% 以下）

の諸条件（A～E）を満足させる事により、U の揮発率 90% 以上が充分期待される。

ただし、FeがUと同一挙動を示すのでUに対して過剰のCl<sub>2</sub>ガスを必要とする。

(4) 今後の予定

- (i) Cl<sub>2</sub>ガスによるUとFeとの分別塩化揮発法の予備試験と他元素の挙動。
- (ii) 塩化剤を固体塩化剤(CaCl<sub>2</sub>, NaCl, MgCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>等)とし、ペレット化した場合の諸要因試験。
- (iii) バクーマ鉱石としての代表サンプルの入手。(P, F等の影響)
- (iv) その他。

以上

今後の試験計画について

[V]

項目	S.61		S.62		S.63		S.64		備考
	4	3	4	3	4	3	4	3	
Uの塩化揮発法技術の確立	○			○					
揮発ガス中のUの捕収技術の確立		○		○					
フレンディングおよび造粒技術の確立		○		○					
回収液処理技術の確立			○	○					
残渣ベレットの処理処分法の確立			○	○					
UC/L <sub>4</sub> 処理法の検討とその技術の確立			○	○					
評価									
現地でのサンプル(鉱石・亜炭)採取と状況調査									
設計及び製作									
輸送・据付等									
現地試験									
ベンチスケール									

[VI] 調査文献

- (1) リン鉱石からUを揮発回収する方法。  
特公昭32-608(特許231927)
- (2) PbSの塩化焙焼について(日鉱誌・昭31-1, vol.72, No.811号)
- (3) ラテライトの選択塩化焙焼について(日鉱誌, 昭38-5, Vol.79, No.899号)
- (4) Zn揮発回収法の基礎的研究(日鉱誌, 昭31-11, Vol.72, No.821号)
- (5) 硫酸滓の塩化揮発焼結法における2, 3の問題(日鉱誌, 1965-1, Vol.81, No.920号)
- (6) 塩化揮発法に関する基礎的実験(東北大・選研報告, No.143号)
- (7) 塩化焙焼について(日鉱誌, 昭38-10, Vol.79, No.904号)
- (8) The treatment of Pyrite Cinder at DOWA-SEIKO, AMAGASAKI Plant.  
(Joint Meeting 1972, Tokyo, May 24-27)
- (9) 重油を燃料源とした硫酸焼鉱の塩化揮発について; 第1報・第2報・第3報(日鉱誌, 昭43, Vol.84 No.966号, Vol.85 No.971, Vol.85 No.975号)
- (10) 選択塩化焙焼の理論(選鉱-製錬)
- (11) Separation of Niobium from Ferroniobium by chlorination (AIME-1985, Vol.168)
- (12) 塩化製錬-主として塩化焙焼-の展望(選鉱・製錬)。
- (13) セグリゲーション法の熱力学的考察(選・研・彙報, Vol.31, No.2)
- (14) 金属酸化物の塩化焙焼について(九工大・研究報告, 1975年3月, No.30号)
- (15) The Chemistry of Uranium (University of Illinois)
- (16) 錫鉱・錫からみ類の還元塩化揮発処理法(特公昭42-16750)
- (17) A survey of the free energies of formation of the fluorides, Chlorides and oxides of the elements to 2500 °K。
- (18) Roasting of Uranium ore (Gulf research & Development Company Pittsburgh, Pennsylvania)
- (19) セグリゲーション法によるマンガノジュールからのCu, NiおよびCoの回収(日鉱誌, 昭61, No.3511)
- (20) 鉄還元法によるZn製錬の基礎研究(日鉱誌・昭61 No.3508)

㉑) 塩化揮発法による重金属の除去 (化学工学, 1984 No.1 Vol. 10)

㉒) Thermodynamic Relationships in Chlorine Metallurgy (Transactions AIME,  
vol 188, June 1950, Journal of Metals-863)

以上

質疑応答について

Q ; 動燃法との関係は？

A ; 乾式法によるU回収技術の開発なので、成果次第ではmilling工程で両者比較検討の対照法となる。その成果はP・N・Cの保有技術となる。

Q-2 ; 中間製品(最終的)として $UO_2$ 又は $UF_4$ としているが、その点について？

A ; 回収中間物の品位によって検討の上決め度い。開発研究が進まないと不明で現段階では何とも云えない。でき得れば $UF_4$ までは目的とし度い。

Q-3 ; パクーマ鉱石についての試験結果は？

A ; 粉鉱で塩化剤として $Cl_2$ ガスを使用した場合、850℃以上、反応時間45分以上 $PCl_5$   $\pm 5\%$ 、 $PO_2 \pm 5\%$ 以下、 $PN_2 = 90\%$ 、キャリアガス流量0.5~1ℓ/分で、U揮発率90%以上が充分期待される。しかし、FeがUと同一挙動するので $Cl_2$ 量が多く消費されるので、今後分別塩化揮発法の検討もやり度い。現在までの結果については後日、詳細に報告する予定である。

Q-4 ; 塩化揮発法のみでなくU粗製錬法についても検討して欲しいと思うが、その点は？

A ; 現段階では対象鉱石は限定せず含U燐鉱石中のUの塩化揮発法の技術開発を目的として研究を進める予定である。

その他の方法として塩化焙焼法、セグレージョン法等各種法につき調査・検討の上他の粗製錬法についても検討したいと考えているが。

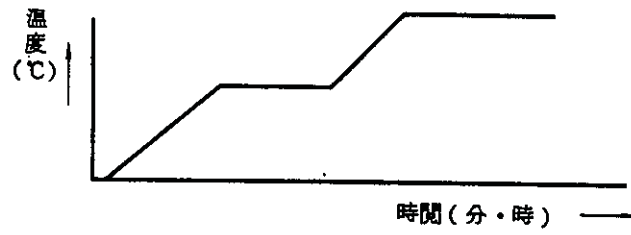
Q-5 ; 塩化揮発法の実績については？

A ; 昭和30年来、数ヶ国で研究されてきたが工業化に成功したのは日本であり、8ヶ所で硫酸焙焼処理として企業化された。日本3ヶ所、中国1ヶ所、スペイン1ヶ所、ポルトガル1ヶ所、米国1ヶ所及びルーマニア1ヶ所である。

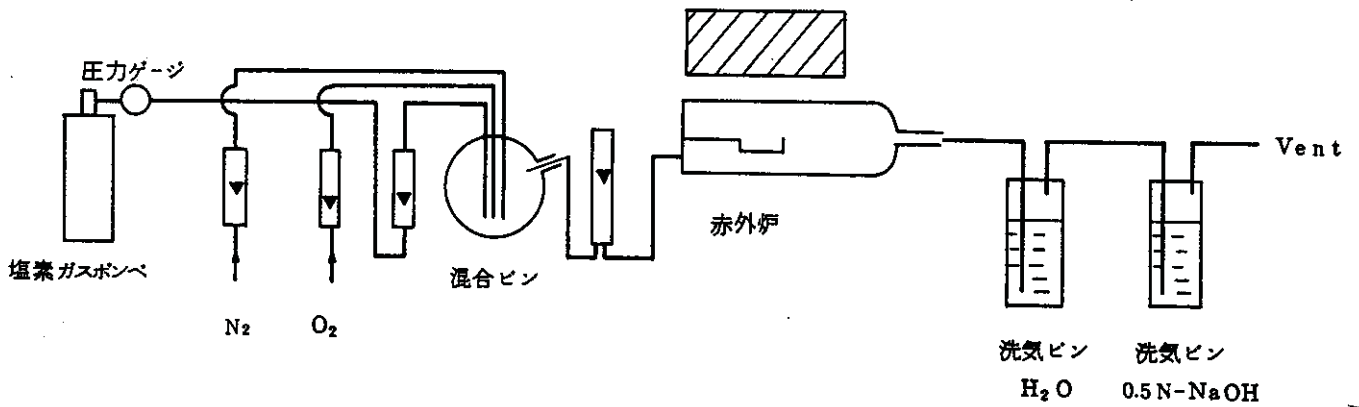
しかし現在、操業してるのは、3ヶ所で、1ヶ所不明であり、4ヶ所は原料事情によって、休止している。

Q-6 ; U粗製錬法として塩化揮発法技術が確立された場合、どこ外国鉱石に適応させる予定か？

A ; 私共としては、何とか新U粗製錬技術の確立に努力したい。外国鉱石については、今後の問題である。

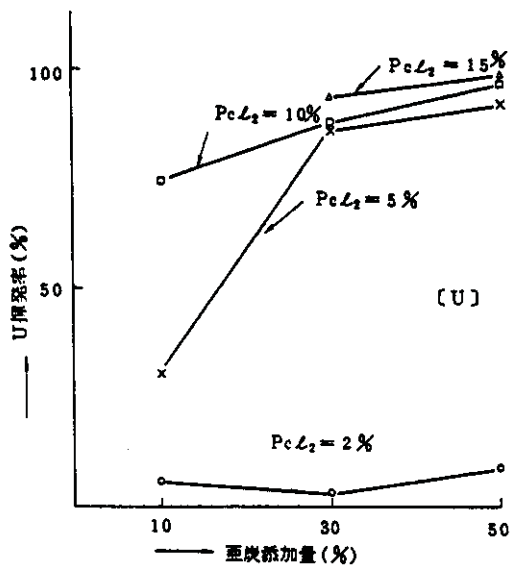


第1図 赤外炉の温度ダイヤグラム



第2図 試験装置

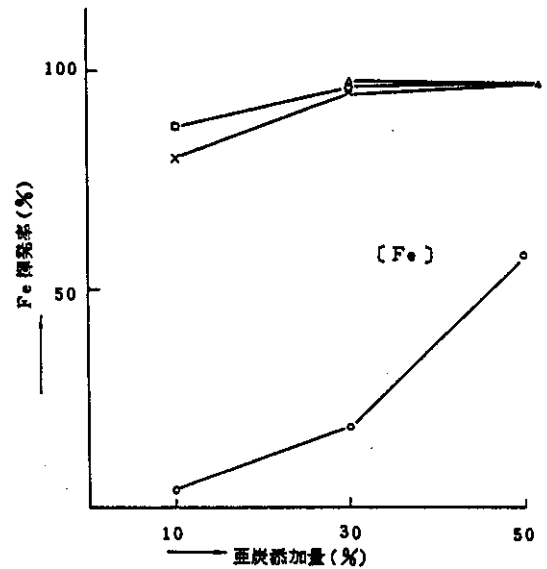




揮発温度 850℃, 揮発時間 60分  
 $P_{O_2} = 5\%$

○—○  $P_{Cl_2}$  2%  
 ×—×  $P_{Cl_2}$  5%  
 □—□  $P_{Cl_2}$  10%  
 △—△  $P_{Cl_2}$  15%

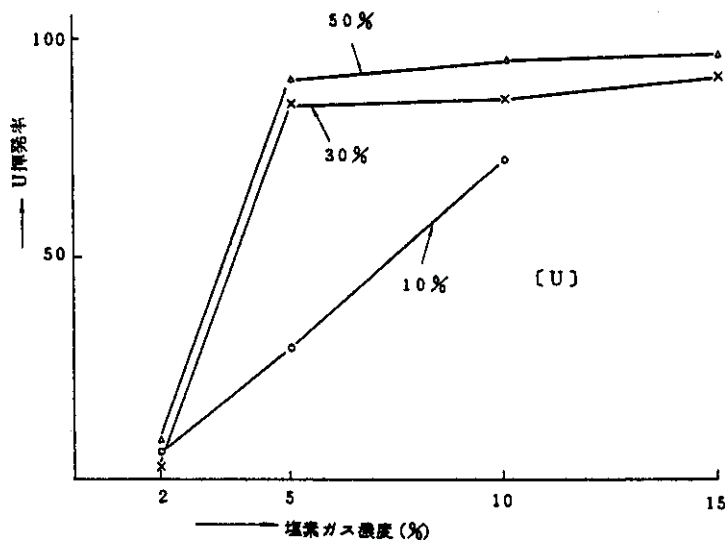
第3図  $P_{Cl_2}$  と亜炭添加量の影響(U)



揮発温度 850℃, 揮発時間 60分  
 $P_{O_2} = 5\%$

○—○  $P_{Cl_2}$  2%  
 ×—×  $P_{Cl_2}$  5%  
 □—□  $P_{Cl_2}$  10%  
 △—△  $P_{Cl_2}$  15%

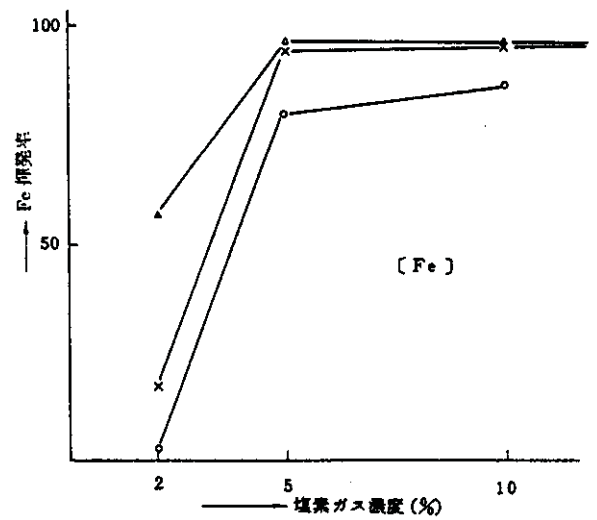
第4図  $P_{Cl_2}$  と亜炭添加量の影響(Fe)



揮発温度 850℃, 揮発時間 60分  $P_{O_2} = 5\%$

亜炭添加量  
 ○—○ 10%  
 ×—× 30%  
 △—△ 50%

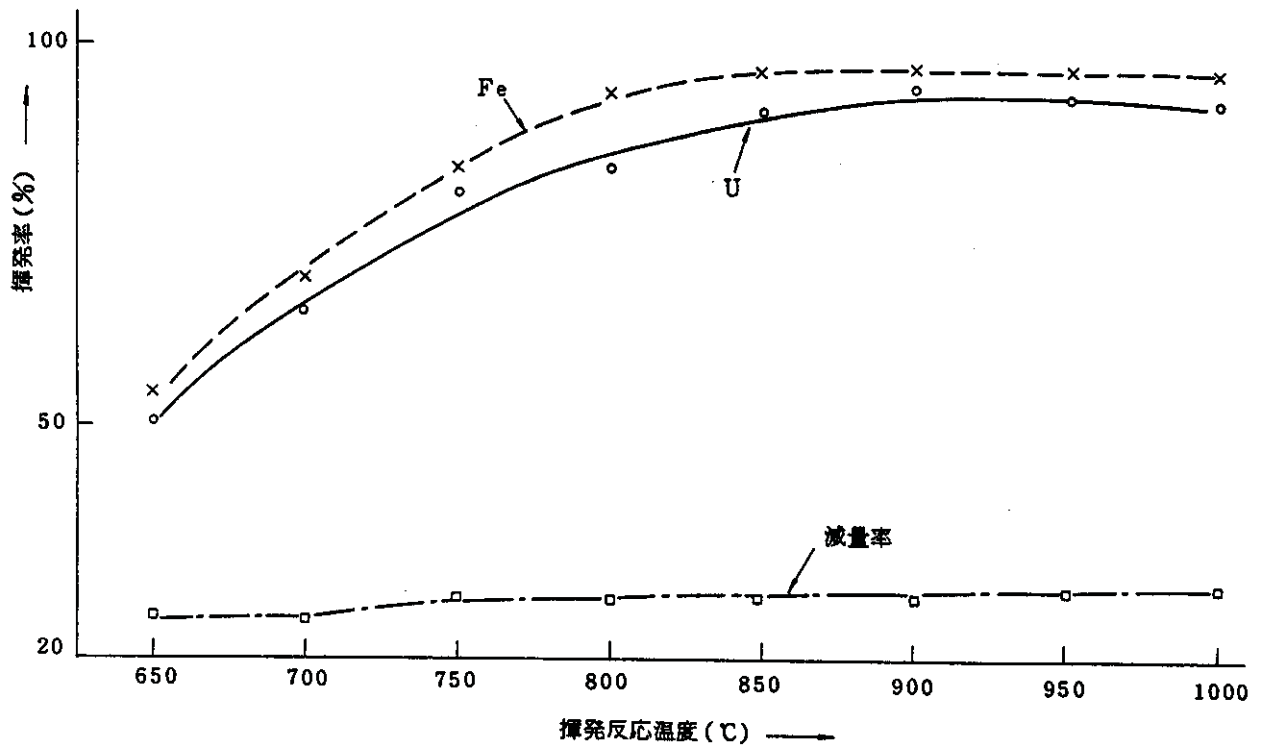
第5図  $P_{Cl_2}$  と亜炭添加量の影響(U)



揮発温度 850℃, 揮発時間 60分  $P_{O_2} = 5\%$

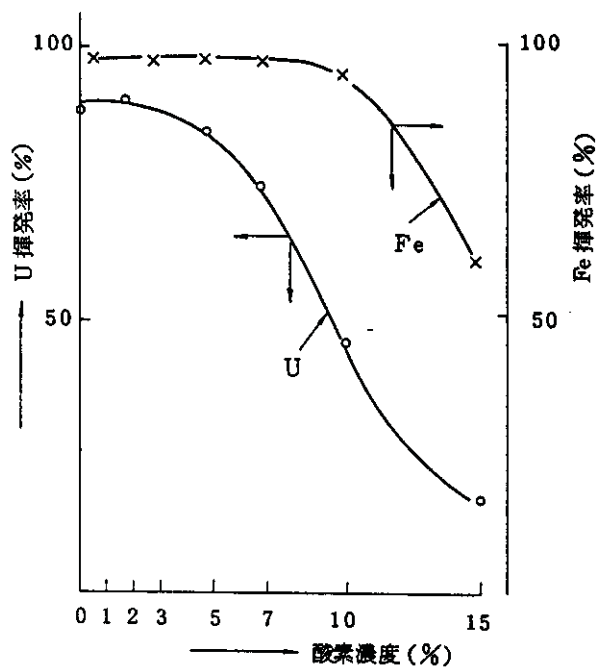
亜炭添加量  
 ○—○ 10%  
 ×—× 30%  
 △—△ 50%

第6図  $P_{Cl_2}$  と亜炭添加量の影響(Fe)



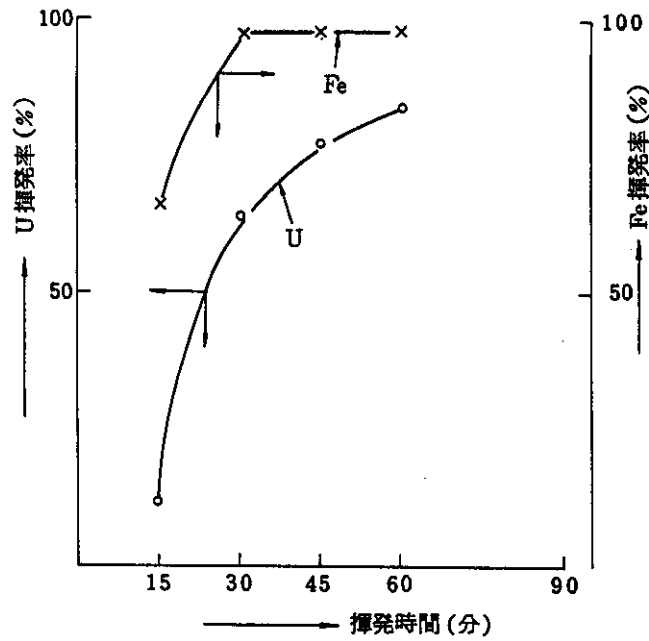
条件 亜炭添加量=30%,  $P_{O_2}$  = 5%,  $P_{C_2}$  = 5%, 反応時間=60分  
 キャリアーガス量=1ℓ/分, 昇温速度=900℃/分, サンプル量=5g/回

第7図 揮発反応温度の影響



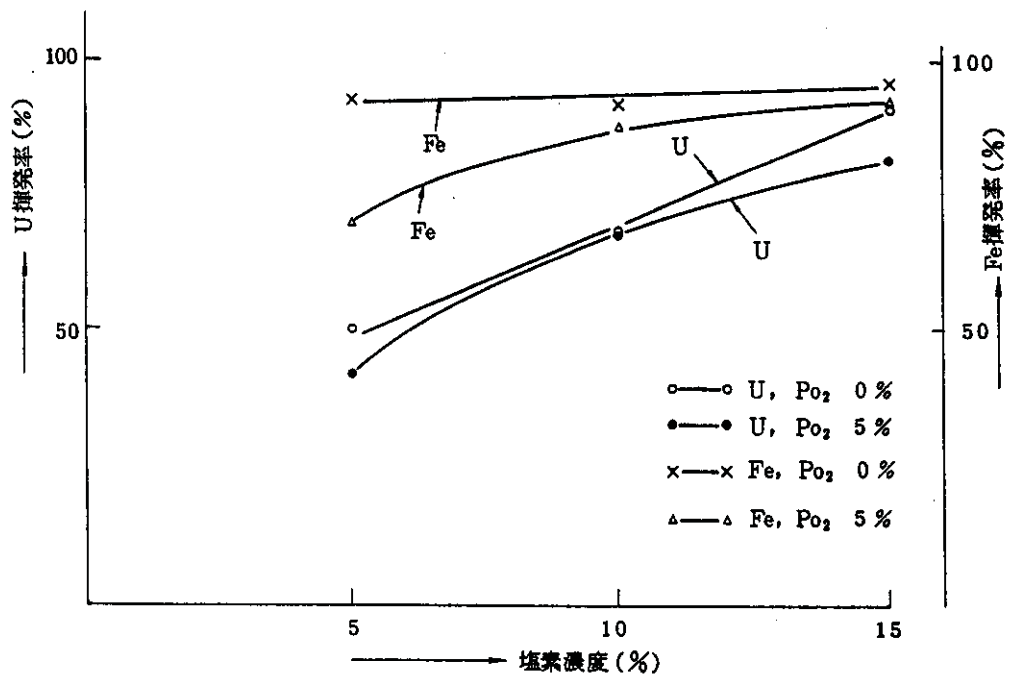
※ 亜炭添加量30%, 揮発温度950℃, 揮発時間 60分  
 酸素濃度5%, キャリアーガス流量1ℓ/min

第8図  $P_{O_2}$  の影響



亜炭添加量 30%。揮発温度 950℃  
 酸素濃度 5%。塩素濃度 5%  
 キャリヤ-ガス流量 1L/min

第9図 反応時間の影響



亜炭添加量 0%。揮発温度 960℃。揮発時間 60分  
 キャリヤ-ガス流量 1L/min

第10図 Pcl<sub>2</sub>の影響(還元剤なし)

### 3-(4) ウラン・ラジウム回収(除去)試験

報告者 鈇石試験室

#### 1. ウラン回収

鈇さいダム廃水からのウラン回収設備は、昭和58年6月から昭和61年3月まで種々のデータ取得のための試運転を実施し、実運転へ向けての諸準備が整った。(概要は表1参照)。

従って、61年4月をもって廃水処理施設の一施設として実運転に移行するため業務を工務課へ移管した。

#### 2. ラジウム除去試験

##### 1) カラム吸着試験

59年度、内部実施においては三菱化成のPK-228、ローム・アンド・ハースのES-26および新たに入手したダウエックスのXFS-43230(従来のI-R100)が特に優れている。また、委託研究ではユニチカのUR-3710Mとトビー工業のBaピラー型造粒体が良い。

60年度はこれら5種類の吸着体のラジウム吸着能を調査した結果を次の図1および図2に示す。

図1：ラジウム吸着等温線

図2：ラジウム吸着量と通液ベッド数との関係

この結果、ラジウム吸着能はXFS-43230 > UR-3710M > Baピラー型造粒体 > PK-228 ≧ ES-26の順となる。この中で特にラジウム吸着能の良いXFS-43230樹脂について、吸着速度(空間速度)を10、20および40に変化させた時のラジウム吸着量と通液ベッド数との関係を図3に示す(なお、PK-228およびUR-3710M吸着体については59年度報告済み)。吸着速度が40の時はUR-3710M吸着体同様、最初のサンプリングから県のラジウム管理目標値( $1 \times 10^{-9} \mu\text{Ci/ml}$ )以上となり使用することは不可能と思われる。次に、吸着速度が10および20の時は通液ベッド数が10,000 l/l-R以上で大変良い結果を得た。

##### 2) 脱着試験

59年度、脱離パッチ試験では液比(吸着体量:溶離液量)が1:200の場合、PK-228およびES-26吸着とも複合溶離液( $2\text{N} \cdot \text{HCl} + 3\% \text{NaCl} + 0.03\% \text{H}_2\text{O}_2$ )

を用いればラジウム脱離率が約80%と好ましい結果が得られた。そこで次に、PK-228およびES-26吸着体を脱離カラム試験したところ、両者とも溶離ベッド数が10 l/l-Rまでのラジウム脱離率は約50以下と悪かった。

このため、60年度はカラム試験によるラジウム脱離率の向上を目指すため脱離バッチ試験での液比を1:50としてのラジウム脱離率を調査したところ液比1:200より悪い結果を得た。

このことから、ラジウム脱離率を向上させる方法として61年度は①溶離液濃度の再検討 ②溶離液の2段装入方法 ③溶離速度の最適条件の把握および ④エアー攪拌装置の設置等をバッチおよびカラム試験方式でおこなう。

### 3) 小型試験装置によるラジウム吸脱着試験(ユニチカUR-3710M樹脂)

60年9月10日にユニチカによりラジウム小型試験装置の製作・据付がウラン回収設備の2階に完成した。

#### (1) 吸着試験

吸着工程は手動式で4回おこない、それらの吸着条件および吸着量の総まとめは表2に示す。個々の詳細なデータは、図4に吸着フローおよび図5にラジウム吸着量と通液ベッド数との関係を示す。

この結果、1塔方式による1回目(SV:10)および2回目(SV:20)の吸着試験では吸着後の液のラジウム濃度が県の管理目標値以下のため、ラジウム吸着量の定量的な把握が出来なかった。

2塔直列方式による吸着後の液のラジウム濃度が3回目の吸着試験ではA塔、4回目の吸着試験ではAおよびB塔とも県の管理目標値以上までおこなった。

これによるとユニチカのUR-3710M樹脂が設定している県のラジウム管理目標値までのラジウム吸着量 $4 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}/\text{ml-R}$ 、ベッド数3,000 l/l-Rを充分満足している。ただし、4回目のラジウム吸着量については $0.74 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ と少ないが、この要因としては多分カルシウム吸着が影響したものと思われる。

#### (2) 脱着試験

脱着工程は自動式で5回おこない、それらの脱着条件および脱着量の総まとめは表2に示す。個々の詳細なデータは次の図表に示す。

図6：ラジウム小型試験装置の脱着フロー

表3：ラジウム小型試験装置の脱着工程

図7：ラジウム溶離曲線

図8：チタン溶出曲線

図9：塩酸溶出曲線

この結果、脱着工程はすべて順調に稼動したが、水抜きおよび洗浄（再生）時間に多くの時間を要した。ラジウム脱離率については、樹脂のラジウム吸着量が少ない場合には溶離液投入ベッド数は  $2l/1-R$  で良いが、ラジウム吸着量が多い場合（約  $40 \times 10^{-2} \mu Ci/10l-R$ ）には溶離液投入ベッド数は  $3l/1-R$  にしなければ80%以上にならないと思う。チタンおよび塩酸の入出バランスについてはほぼ同値で良く合致している。逆洗展開率は  $LV: 5 (88l/Hr)$  で8%とやや低い。最大膨潤性は  $SV: 2 (40l/Hr)$  で25%以下であった。

### (3) 脱着後の液の処理試験

ラジウム脱着後の液の処理方法としては、液中に含まれているチタンを利用した四塩化チタン共沈法でラジウム除去および沈殿生成量を調査した。その総まとめを表2に示す。個々の詳細なデータは表4に四塩化チタン共沈時のpH変化（4, 6, 7, 8, 9 および10）による処理結果および図10にラジウム脱着後の液のチタン量と沈殿生成量との関係を示す。

この結果、四塩化チタン共沈時のpHは8以上の方がラジウム濃度が  $1/100$  以下となる。また沈殿生成量についてはpHが高くなるにつれて多くなることからpHは8が良い。脱着後の液のチタン量と沈殿生成量についてはチタン量が多くなるほど急激に沈殿量が生成している。このことから脱着後の液のチタン濃度は出来るだけ低い濃度が好ましい。この沈殿生成量を現行の塩化バリウム共沈法と比較した場合、約  $1/10$  以下となり沈殿量が大幅に減少する。

なお、参考に分析成分および分析方法を表5に示す。

## 3. 今後の方向

### 1) ウラン回収

現在運転業務を工務課で支障無く実運転している。

### 2) ラジウム除去試験

カラムおよびバッチ方式によるラジウム吸着試験で5種類の吸着体を選定しているが、さらにラジウム脱着試験およびライフ試験をおこない3種類の吸着体に絞る。小型試験装置によるラジウム吸脱着試験は前述の3種類の吸着体をおこない(ただし、UR-3710 M樹脂は完了)、昭和61年度中にはラジウム除去試験を完了予定している。なお、ラジウム脱離率を向上させるために、小型試験装置にはエアー攪拌装置の取付けを計画している。

### 3) ウラン・ラジウム同時吸着試験

昭和61年度からウラン・ラジウム同時吸着出来る吸着体のカラム試験をおこなう。

## 4. ウラン・ラジウム回収(除去)試験についての質疑応答

- (1) 質疑：沈殿生成量が現行の塩化バリウム共沈法に比べ、今回おこなった四塩化チタン共沈法では約1/10であるが、もう少し減少出来ないか。

応答：今回、全脱着後の液を四塩化チタン共沈法により沈殿生成量を算出したが、新たにラジウム高濃度範囲のみ処理すれば、それに伴ないカルシウム、チタンおよび塩素イオン量が減少し沈殿生成量も減少する。

- (2) 質疑：ラジウム脱着後の液の利用方法は考えていないのか。

応答：現在のところラジウム脱着後の液は化学沈殿法で処分することのみで、他利用は考えていない。

表1 ウラン回収設備の試運転結果(概要)

1. 期 間

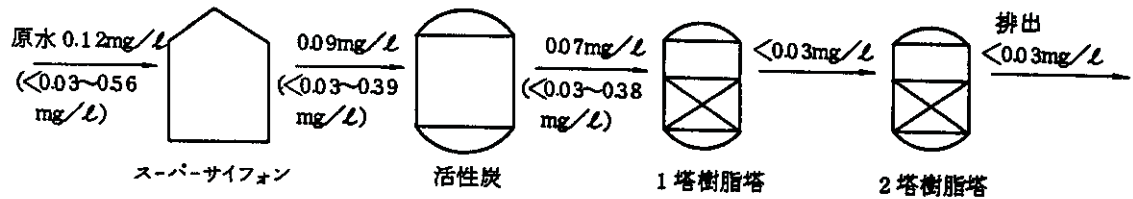
昭和58年6月～昭和61年3月

2. 内 容

1) 吸着工程

- (1) ダム廃水処理量 : 約 200,900 m<sup>3</sup>  
 (2) ウラン濃度推移

58年度 : 35,700 m<sup>3</sup>  
 59年度 : 63,600 m<sup>3</sup>  
 60年度 : 101,600 m<sup>3</sup>



(3) 方 式

- ① メリーゴーランド : 100～120 m<sup>3</sup>/Hr (1→2塔及び3→4塔の直列)  
 ② 4塔並列運転 : 400 m<sup>3</sup>/Hr (1, 2, 3, 4塔)  
 (4) 空間速度(SV) : 20及び30  
 (5) 冬期運転 : 昭和59年度及び60年度実施(昭和59年度暖房設備完成)

2) 脱着工程

(1) 実 施

- ① 59年度 : 8/28, 1塔, 溶離液 24 m<sup>3</sup> で 3 kg のウラン  
 ② 60年度 : 10/24, 1塔, 溶離液 32 m<sup>3</sup> で 5 kg のウラン  
 (2) 溶離剤 : 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液  
 (3) 空間速度(SV) : 3

3) 回 収

(1) ヒープへ運搬

- ① 59年度 : 9/13～14, 溶離液 17 m<sup>3</sup> で 1.5 kg のウラン  
 ② 61年度 : 7月頃予定(但し工務課担当)  
 (2) 運搬方法 : 4トントラックで 2.6 m<sup>3</sup> タンクローリイ

3. 工事関係

- 1) 汚過水ポンプ防音装置取付(2台)  
 2) 溶離用ピットの改造(レベル計, フロート取付け等)  
 3) 溶離工程のシーケンサーの修理  
 4) 暖房設備と便所の設置及び建家前の舗装



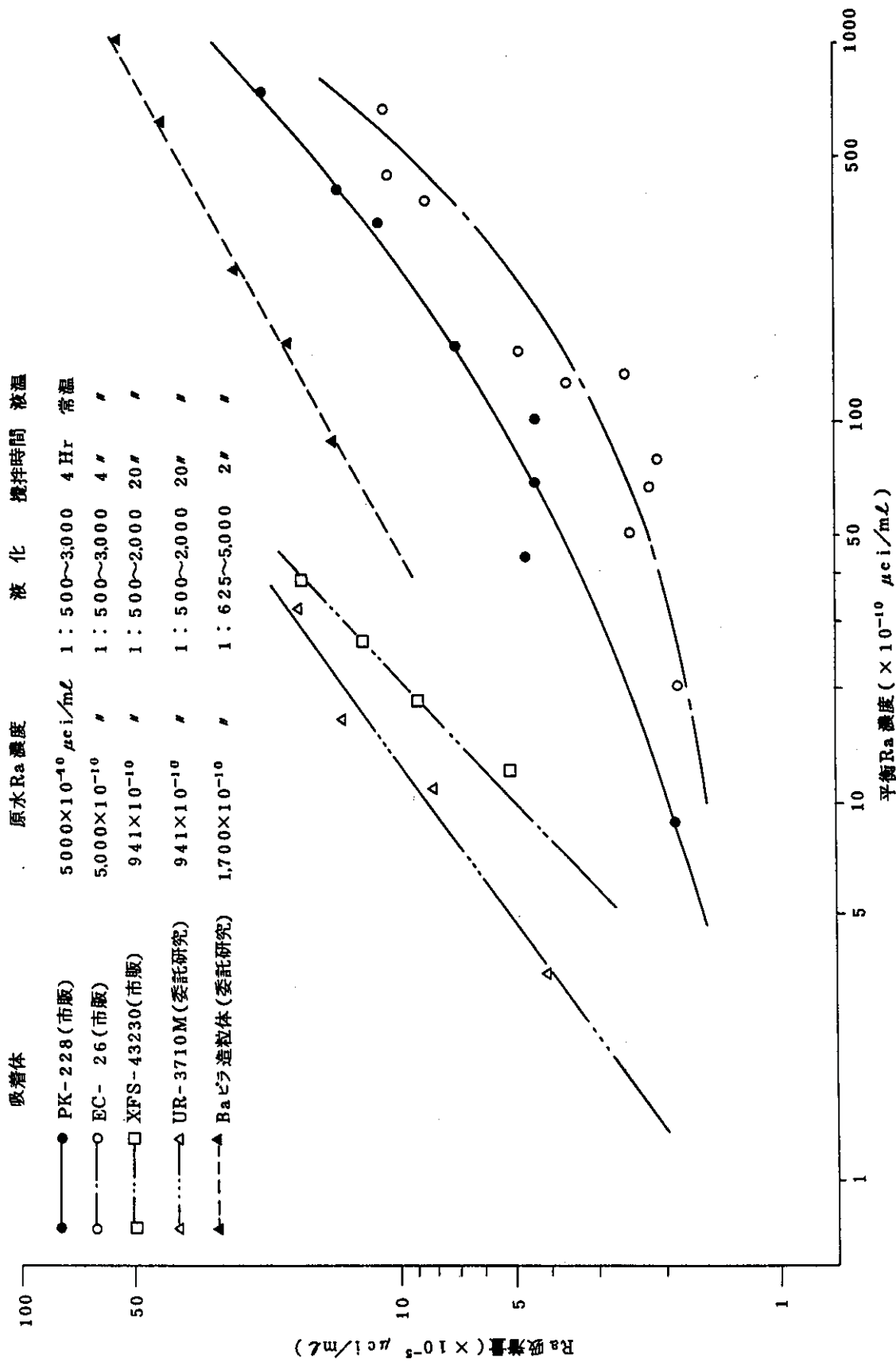


図1 ラジウム吸着等温線

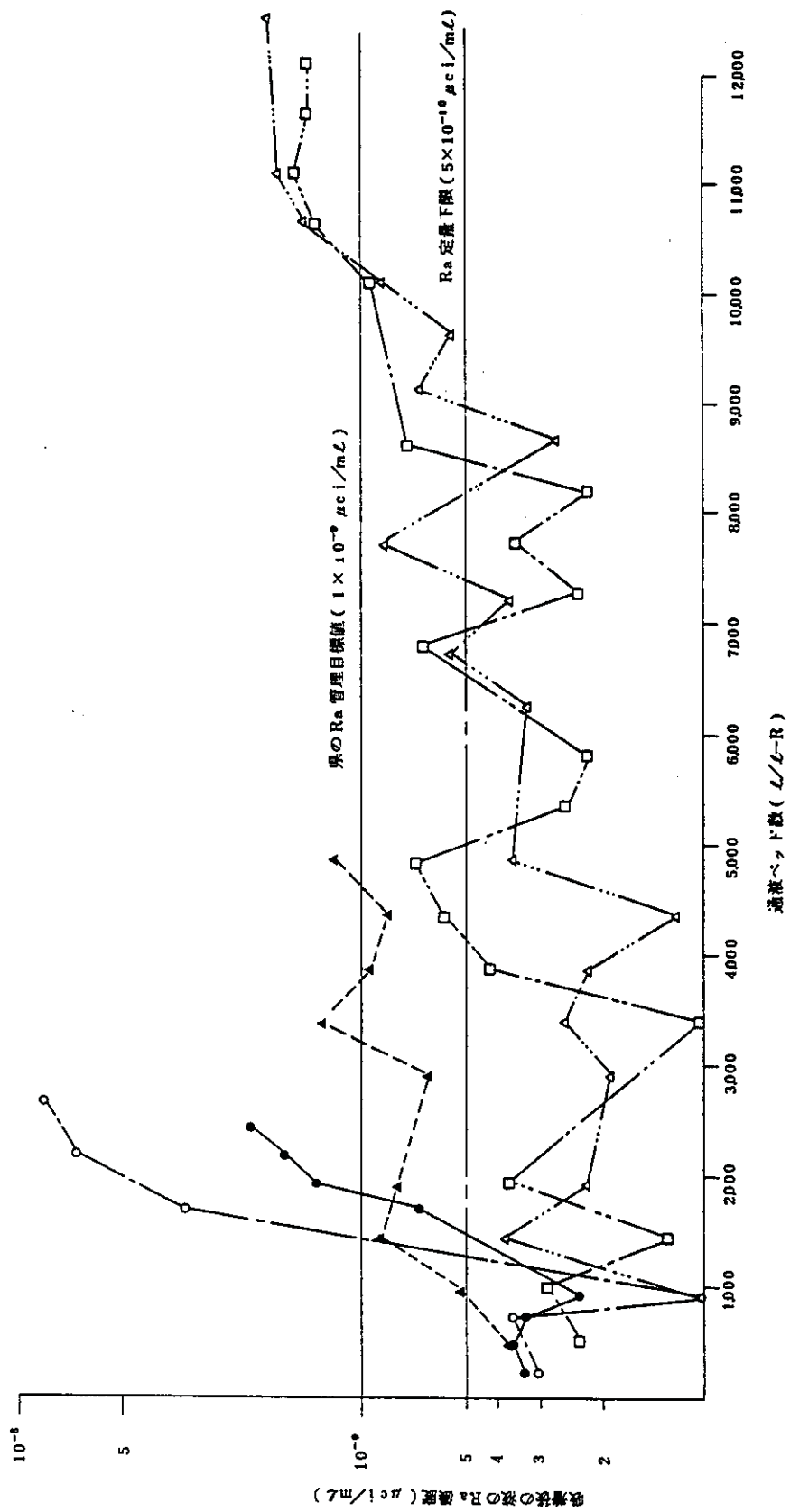


図2 ラジウム吸着量と通液ベッドとの関係

吸着体	SV	県のRa管理目標値までのRa吸着量
● PK-228	10	$28.99 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/20\text{mL-R} = 1.45 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{mL-R}$
○ ES-26	10	25.90
□ XFS-43230	20	$119.26 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/10\text{mL-R} = 11.93$
△ UR-3710M	20	51.74
▲ Baビタ-型造粒体	20	2288

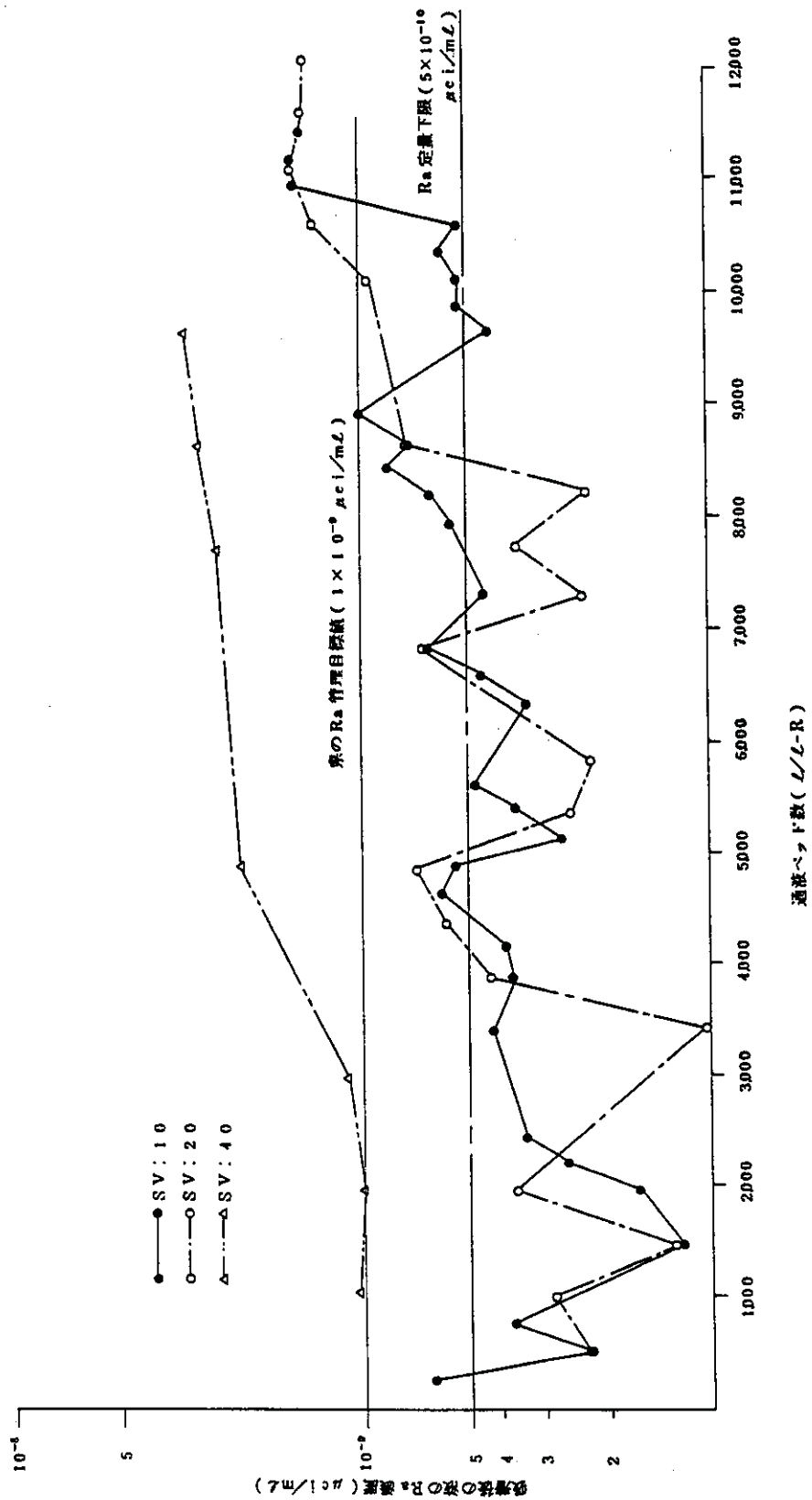
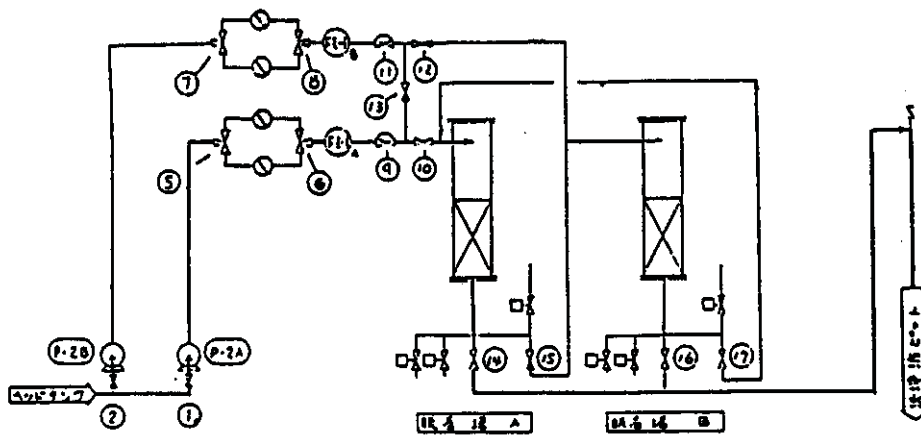


図3 XFS-43230樹脂によるラジウム吸着量と通液ベツド数との関係

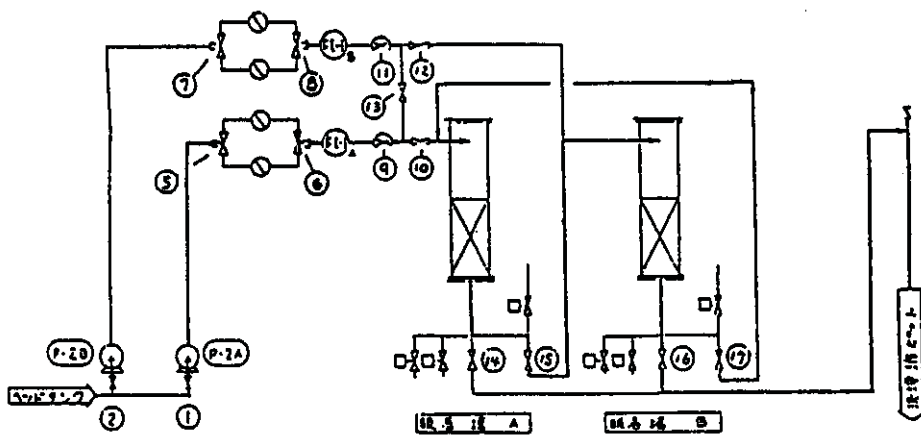
(ラジウム原水濃度:  $9.6 \sim 2.66 \times 10^{-9} \mu\text{Ci/mL}$ )

表2 小型試験装置によるUR-3710Mキレート樹脂のラジウム吸脱着試験結果

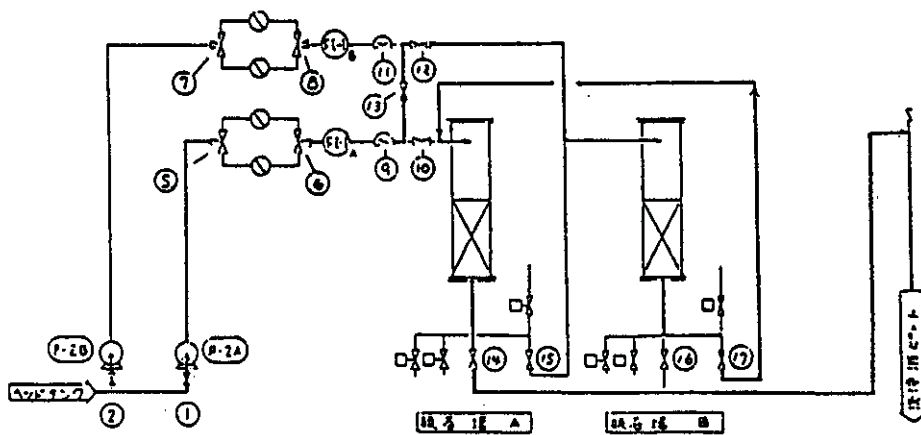
実施場所		ウラン回収設備の2所					参照	
樹脂塔寸法		150mmφ × 1200mmH					参照	
樹脂量		10l/塔 × 2塔						
回数		1	2	3	4			
期間		S60.9/12~10/1	S60.10/8~10/21	S60.11/21~12/25	S61.1/21~4/7		図4	
モーター		1塔	1塔	2塔直列	2塔直列			
樹脂塔		A塔	A塔	A→B塔	B→A塔			
速度		SV:10	SV:20	SV:20	SV:20			
ベッド数		合計	4625	6150	12000	36070		
ラジウム量	床のラジウム管理目標値内	> 4625	> 6150	A塔: 6.720 B塔: > 12000	B塔 9.500	A塔 15000	図5	
	合計	$3.49 \times 10^{-2}$	$2.37 \times 10^{-2}$	A塔: $9.11 \times 10^{-2}$ B塔: $1.53 \times 10^{-2}$	B塔 $2.20 \times 10^{-2}$	A塔 $4.02 \times 10^{-2}$		
ラジウム量 ( $\mu\text{Ci}/101\text{R}$ )	床のラジウム管理目標値内	> $3.49 \times 10^{-2}$	> $2.37 \times 10^{-2}$	A塔: $53.5 \times 10^{-2}$ B塔: > $1.53 \times 10^{-2}$	B塔 $9.14 \times 10^{-2}$	A塔 $7.45 \times 10^{-2}$	図6	
	回数	1	2	3	4	5		
期間		S60.10/3~8	S60.10/21~22	S61.1/9~10	S61.4/14~15	S61.4/16~17	表3	
フロー		ダウン	ダウン	ダウン	ダウン	ダウン		
樹脂塔		A塔	A塔	A塔	B塔	A塔		
工程(留意点)		洗浄: 1734分	洗浄: 1525分	水抜: 15分で抜けず 洗浄: 895分	水抜: 25分で抜けず 洗浄: 1135分	水抜: 30分で抜けず 水抜: 120分 洗浄: 1580分		
溶離剤		4N・HCl+10g・Ti/l	4N・HCl+10g・Ti/l	4N・HCl+10g・Ti/l	4N・HCl+10g・Ti/l	4N・HCl+5g・Ti/l		
速度		SV:2	SV:2	SV:2	SV:2	SV:2	図7	
逆洗展開率		LV:5(88l/Hr) 8%	LV:5(88l/Hr) 10%	LV:7.7(135l/Hr) 22%	LV:8.4(147l/Hr) 44%	LV:8.0(140l/Hr) 30%		
最大膨潤性		SV:2(40l/Hr) 19%	SV:2 25%	SV:2 19%	SV:2 13%	SV:2 16%		
ラジウム	量(溶解曲線より $\mu\text{Ci}/101\text{R}$ )	$2.77 \times 10^{-2}$	$2.35 \times 10^{-2}$	$6.23 \times 10^{-2}$	$1.236 \times 10^{-2}$	$3.99 \times 10^{-2}$		
	率(%)	79.4	99.6	68.4	56.2	99.3		
	最大ピーク値(μCi/ml)	$1.17 \times 10^{-5}$	$1.15 \times 10^{-5}$	$2.76 \times 10^{-5}$	$4.64 \times 10^{-5}$	$1.72 \times 10^{-5}$		
チタン	入量(溶離剤調整) g	175	191	199	198	100	図8	
	出量(溶出曲線) g	223	193	162	205	118		
	最大ピーク値(g/l)	10.82	10.07	8.23	9.25	5.28		
塩素	入量(溶離剤調整) g	2.532	2.773	2.844	2.844	2.844	図9	
	出量(溶出曲線) g	2.859	3.181	3.095	2.939	2.902		
	最大ピーク値(規定)	3.47	3.74	3.75	3.39	3.54		
四塩化チタン共沈法		pH調整 8 が 良い					表4	
チタン		溶出曲線 (g/l)					図10	
沈殿生成の処理	量 (g/l)		16	11	9.5	11.5	8	表4
	ダム 22万Ton 処理量	実験値 (Ton/Y)	< 5.6	< 3.5	2.7	2.4	2.3	
		実績 (Ton/Y)	30 (工務課より入手)					
	組成		NaCl (但しpH4~7の場合はNaClとTiO <sub>2</sub> )					
成分		Ca + Ti ≧ Cl ≧ Zn > Mn > Fe ≧ Sr > U (但しピーク高さを比較)						
ラジウム	沈殿前(μCi/ml)	—	$2.50 \times 10^{-8}$	$9.85 \times 10^{-8}$	$2.35 \times 10^{-8}$	$9.16 \times 10^{-8}$	表4	
	沈殿後(μCi/ml)	—	$1.05 \times 10^{-8}$	$3.81 \times 10^{-8}$	$1.18 \times 10^{-8}$	$1.14 \times 10^{-8}$		
分析成分及び分析法		ラジウム, pH, チタン, 塩素, 沈殿生成量及びその他					表5	



1 塔方式 (A塔)



2 塔直列方式 (A→B塔)



2 塔直列方式 (B→A塔)

図4. ラジウム小型試験装置の吸着フロー

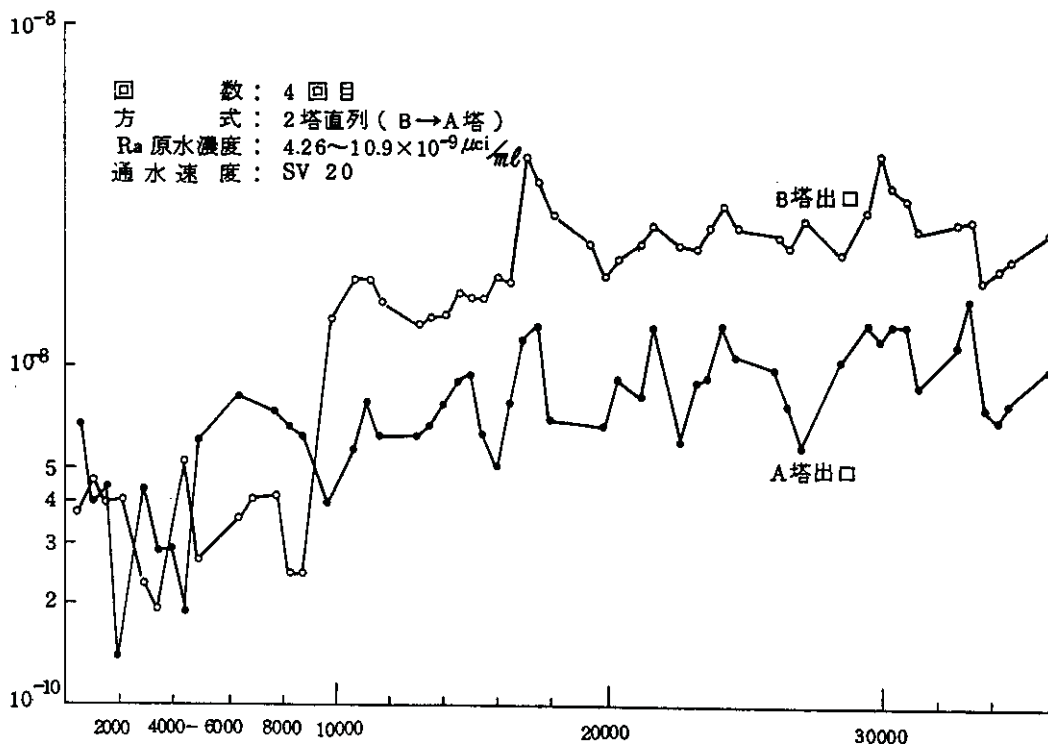
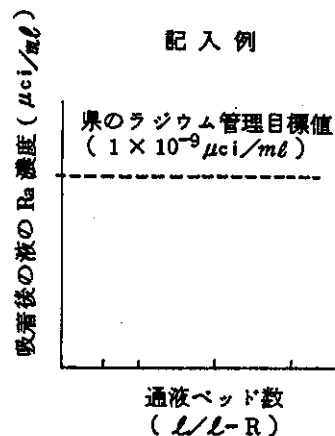
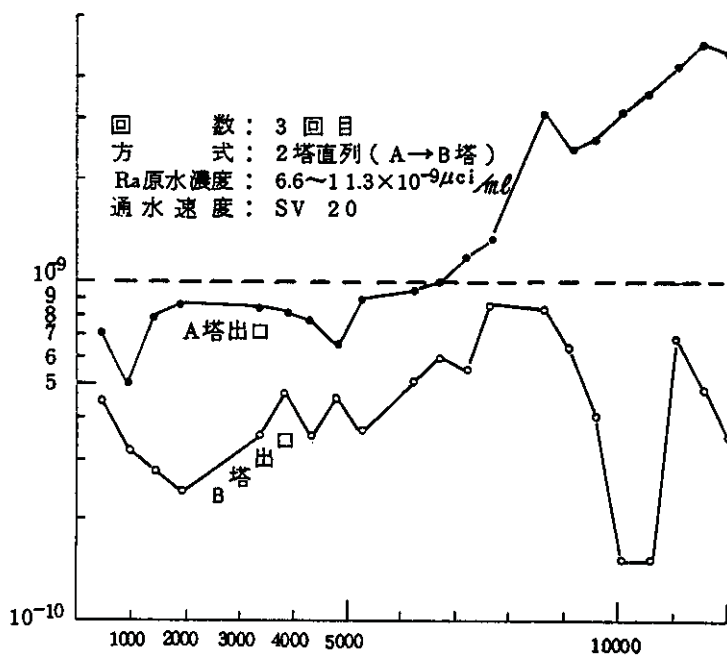
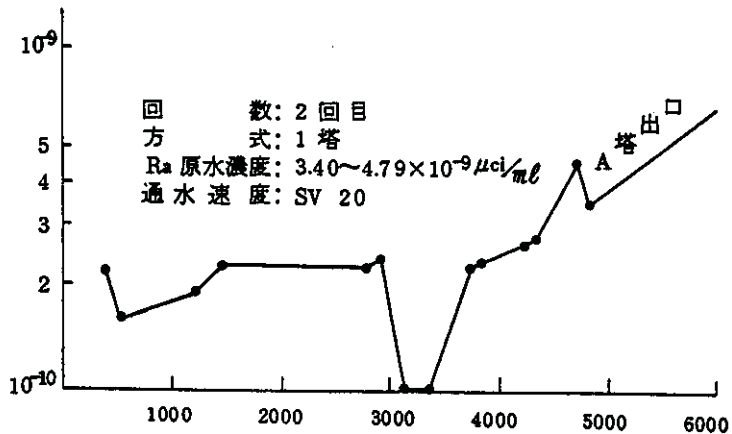
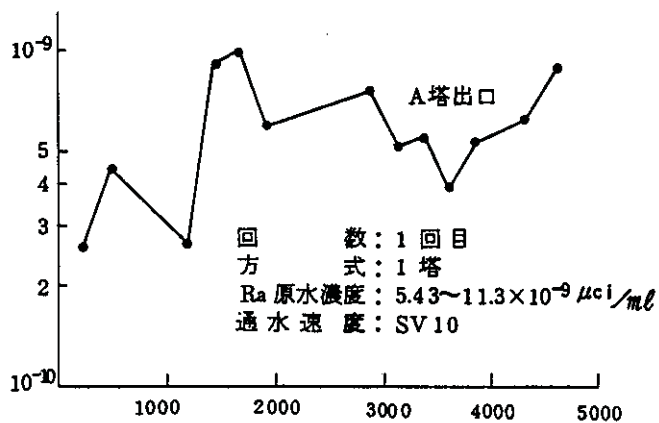


図-5 ラジウム吸着量と通液ベッド数との関係

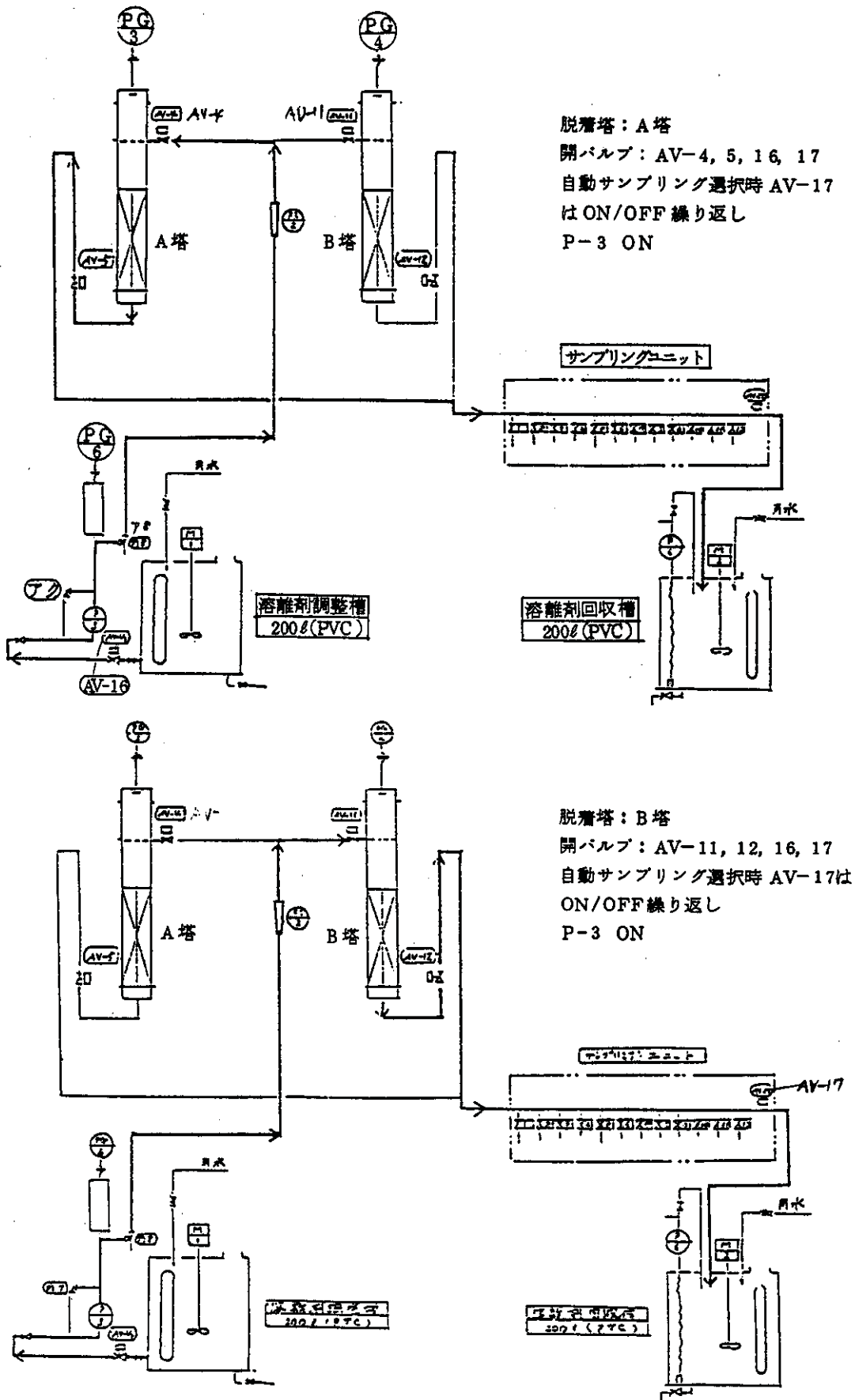


図6 ラジウム小型試験装置の脱着フロー

表3 ラジウム小型試験装置の脱着工程

D = 150mm φ    A = 0.0176 m<sup>2</sup>  
Resin = 10 l

No.	工程	役	用	条件	回数			I			II			III			N			V			行先		
					期間			60. 10/3 ~ 10/8			60. 10/21 ~ 10/22			61. 1/9 ~ 1/10			61. 4/14 ~ 4/15			61. 4/16 ~ 4/17					
					時間	流速	排出量	時間	流速	排出量	時間	流速	排出量	時間	流速	排出量	時間	流速	排出量	時間	流速	排出量		時間	流速
					min	SV	l/Hr	l	min	SV	l/Hr	l	min	SV	l/Hr	l	min	SV	l/Hr	l	min	SV	l/Hr	l	
1	逆洗	水	↑		20	LV 5	88	30	20	LV 5	88	30	20	LV 7.7	135	45	30	LV 8.4	147	74	30	LV 8.0	140	70	洗浄液 ビレット
2	静置				5				5				1				1				1				
3	水抜		↓		15			6	15			6	15			<6	25				30			<6	溶離剤 回収槽
4	溶離	4N・Hcl+10g Ti/l 又は 4N・Hcl+5g・Ti/l	↓		60	2	20	20	60	2	20	20	60	2	20	20	60	2	20	20	60	2	20	20	溶離剤 回収槽
5	水押	水	↓		180	2	20	60	180	2	20	60	180	2	20	60	180	2	20	20	120	2	20	40	溶離剤 回収槽
6	洗浄 (再生)		↑		1734	LV 2	34	30	1525	LV 2	34	15	895	LV 2	34	10	1135	LV 2	34	10	1580	LV 2	34	10	循環
7	逆洗	水	↑		20	5	88	30	20	LV 5	88	30	20	LV 6.5	114	38	20	LV 8.4	147	49	20	LV 8.4	147	49	洗浄液 ビレット
8	静置				5				5				5				5				5				



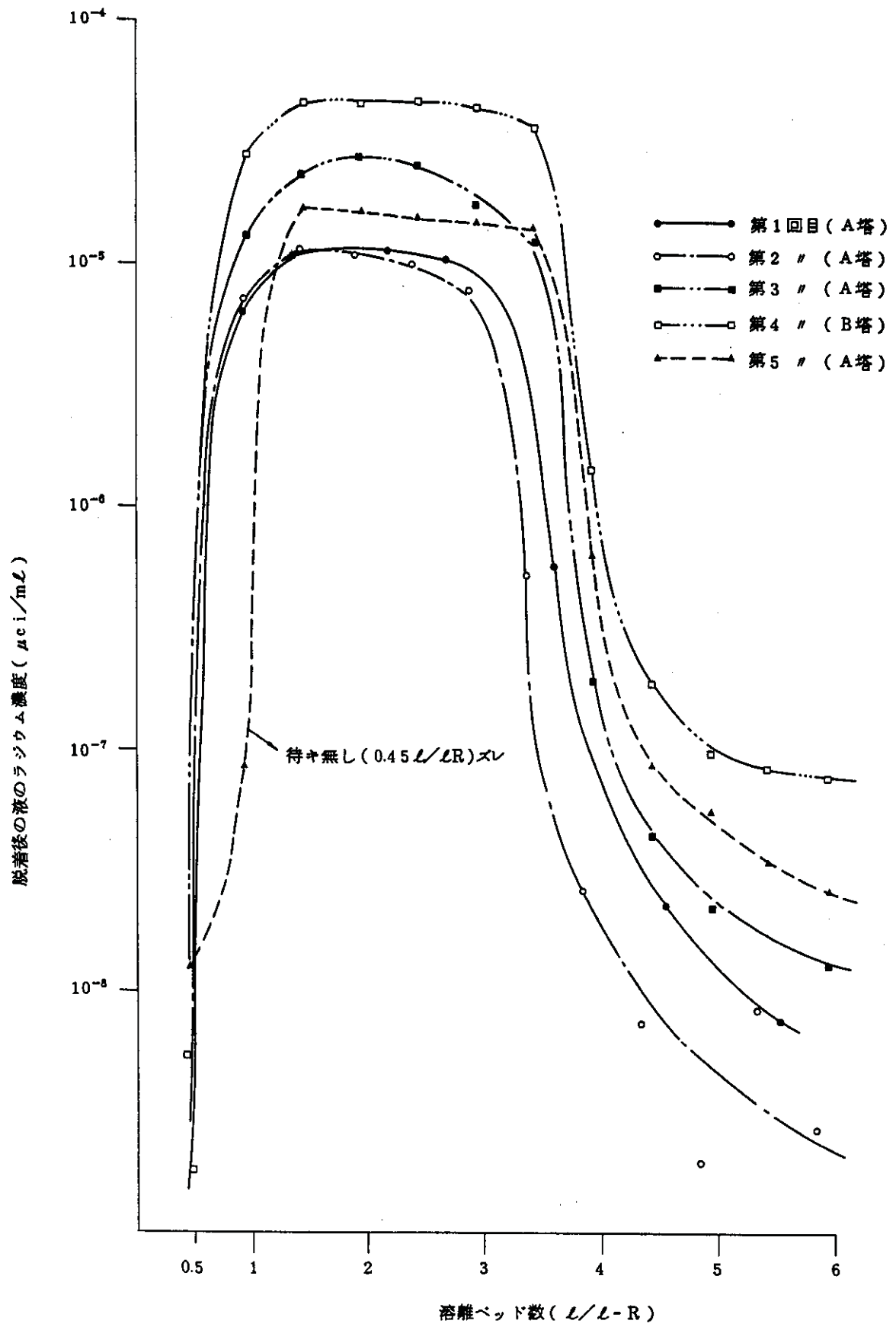


図7 ラジウム溶離曲線

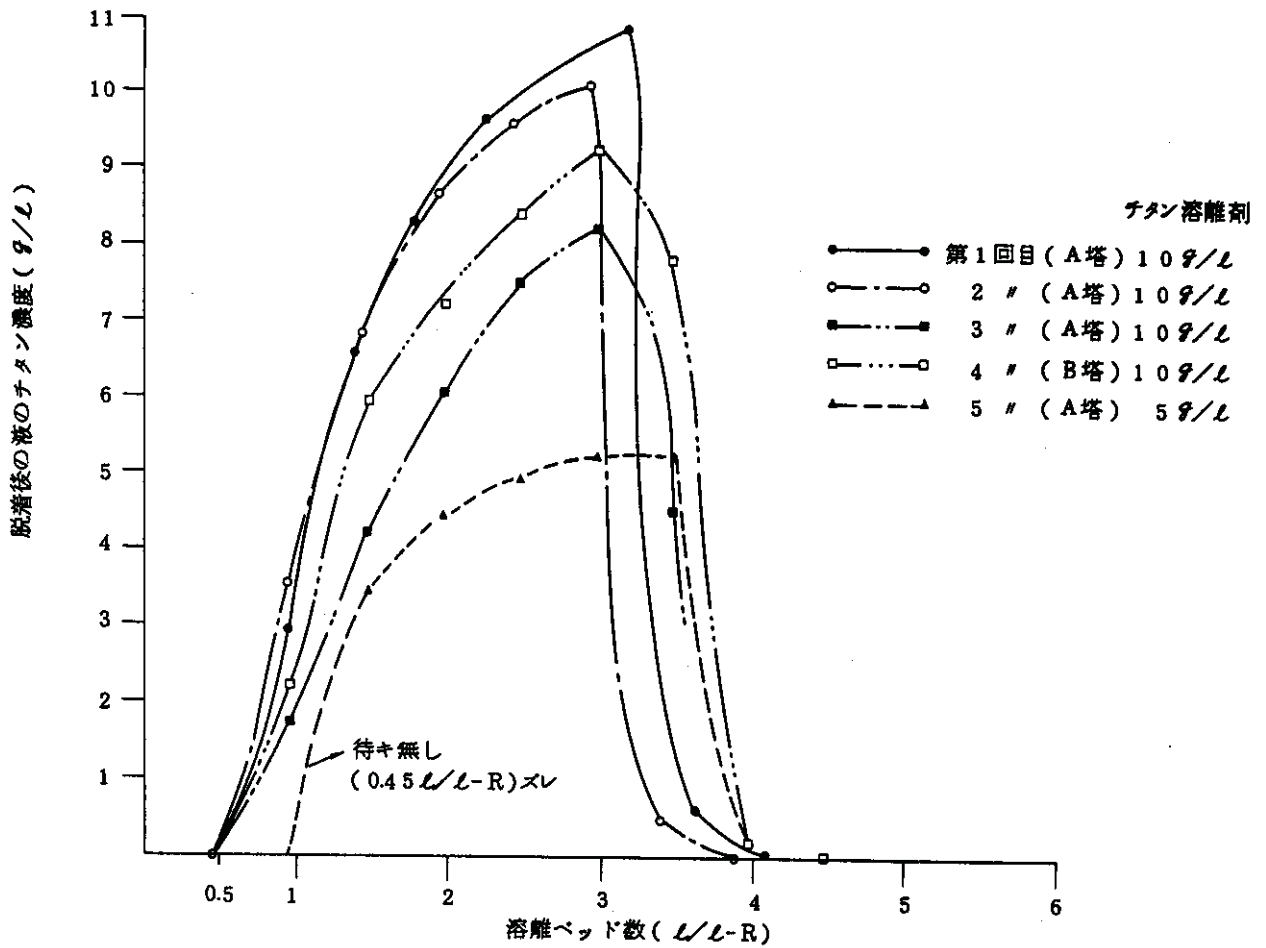


図 8 チタン溶出曲線

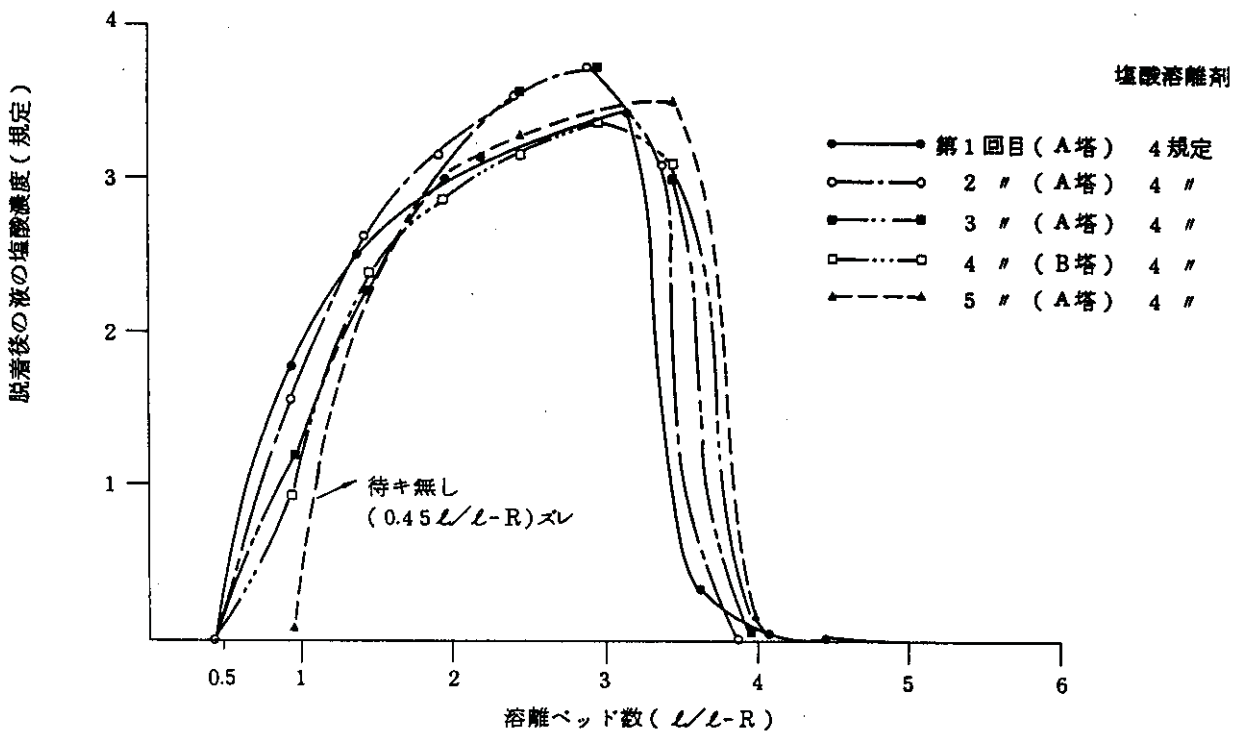


図 9 塩酸溶出曲線

表4. ラジウム脱着後の液の処理結果  
( pH変化 )

		溶 離 剤 回 収 槽 - 3 ※2)						脱 離 中 ※2)		溶 離 剤 回 収 槽 - 4 ※2)	溶 離 剤 回 収 槽 - 5 ※2)	
								3-2	3-6			
※1) 処 理 前	ラジウム濃度 ( $\mu\text{Ci}/\text{ml}$ )	9.85 $\times 10^{-6}$						$1.35 \times 10^{-5}$	$1.79 \times 10^{-5}$	$2.37 \times 10^{-5}$	$9.16 \times 10^{-6}$	
	チタン濃度 (g/l)	2.60						1.74	8.23	3.97	2.40	
※1) 処 理 後	pH 調 整	4	6	7	8	9	10	8				
	ラジウム濃度 ( $\mu\text{Ci}/\text{ml}$ ) ※3)		$2.15 \times 10^{-6}$	$473 \times 10^{-6}$	$381 \times 10^{-8}$	$436 \times 10^{-8}$	$470 \times 10^{-8}$	$8.96 \times 10^{-8}$	$4.84 \times 10^{-8}$	$1.18 \times 10^{-8}$	$1.14 \times 10^{-8}$	
	沈殿生成量 (g/l)	9.2	10.5	9.9	12.1	13.5	13.4	10.0	120.2	24.6	14.8	
	X線 回折	Na cl	有	有	有	有	有	有	有	有	/	/
		Ti O <sub>2</sub>	有	有	有	無	無	無	無	無	/	/
	X線 ピーク 高さ で 比較	Ti k $\beta$	/	100	100	100	/	/	100	100	/	/
		Mn ka	※3)	1.3	0.9	7.4	/	/	36.1	※4)	/	/
		Fe ka	/	3.3	3.2	3.6	/	/	11.7	1.4	/	/
		Zn ka	/	2.2	1.0	11.2	/	/	52.7	2.2	/	/
		U La	/	0.8	0.7	0.8	/	/	4.1	/	/	/
		Sr ka	/	/	/	2.5	/	/	2.7	/	/	/
Co ka		/	/	/	/	/	/	1.1	/	/	/	
Tl ka		/	/	/	/	/	/	1.6	/	/	/	
Ca ka		/	14.1	31.5	104.2	/	/	218.1	97.5	/	/	
Cl ka		/	43.8	70.6	82.0	/	/	132.9	209.5	/	/	

特記事項

- ※1) 処 理 前 : 四塩化チタン共沈前(沈殿生成前)  
 処 理 後 : 四塩化チタン共沈後(沈殿生成後)
- ※2) 溶離剤回収槽-3 : ラジウム脱着試験第3回目の溶離剤回収槽の液  
 " 4 : " 第4回目 "  
 " 5 : " 第5回目 "  
 脱離中 3-2 : ラジウム脱着試験第3回目の脱離中2番目に採取した液(0.95l/1-R)  
 " 3-6 : " 6番目 " (2.95l/1-R)
- ※3) /線 : 未測定  
 ※4) 空白 : 検出されず

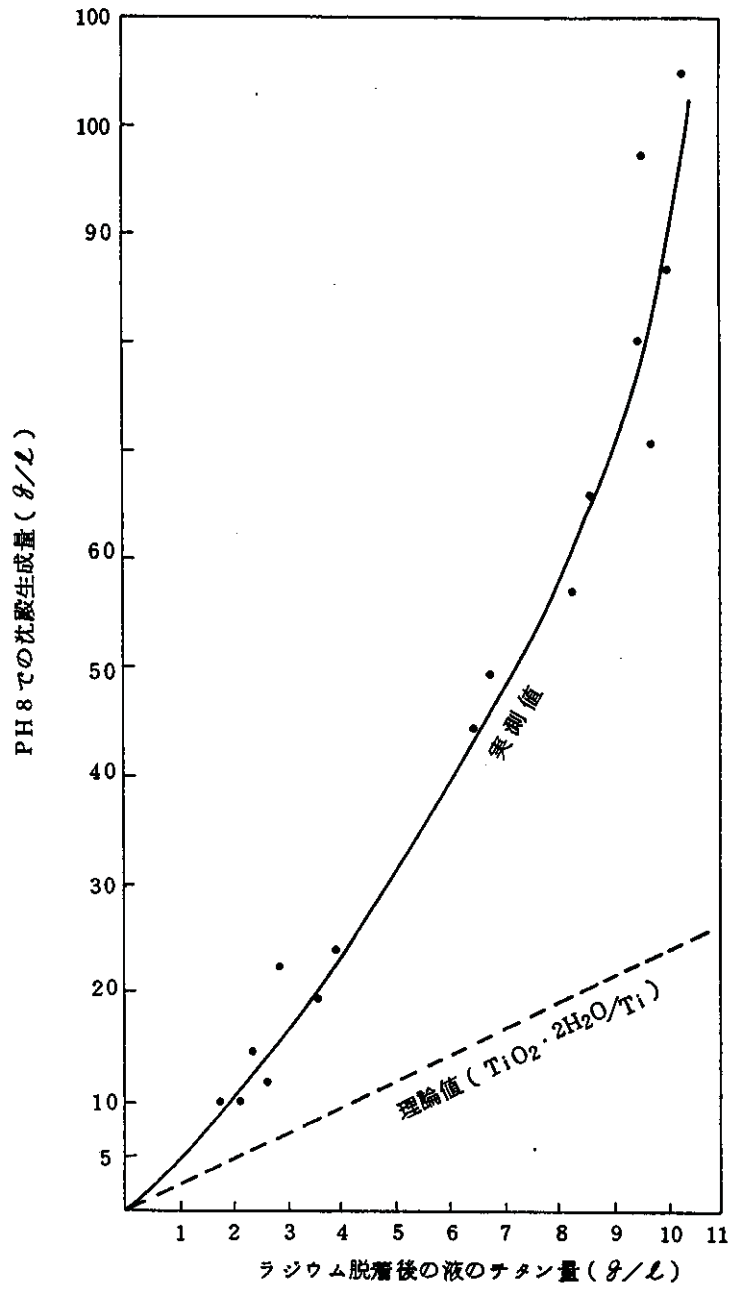


図 10 ラジウム脱着後の液のチタン量と沈殿生成量との関係

表5 分析成分及び分析法

- 1) ラジウム : エマネーション法
- 2) pH : ポケット計Model pH 51 (横河電機)で10分間測定
- 3) チタン : 過酸化水素吸光光度法
- 4) 塩素 : 硝酸第二水銀滴定法
- 5) 沈殿物生成量 : 重量測定
- 6) その他 : 溶液の色及び樹脂高の推移等

## 4. 製 錬 課

### 4-1) 製錬転換パイロットプラント

#### 4-1)-① 製錬転換施設の運転実績

報告者 安 田 弑 郎

昨年度に引続き、製錬・転換パイロットプラント及びウラン転換試験設備（以下 CTF-II という）の運転を行い、種々の技術的データを蓄積した。しかし、プラント及び CTF-II とともに、まだまだ解決すべき問題点があり、今後とも着実に技術開発を実施して行きたい。

#### 1. 製錬・転換パイロットプラント

59年度に引続き、4班3交替による工程の二分割運転を9月まで実施し、約24t-Uの六フッ化ウランを製造した。また10月から、運転に関しては日勤業務（運転管理グループが担当）と直勤務業務に分け、課全体の人数を増やすことなく、全工程同時運転に入り、60年度は合計約63t-UのUF<sub>6</sub>を製造した。昭和57年3月、プラント運転を開始して以来、初めて全工程同時運転に入ることができたことは製錬課にとって大きな成果である。

また、今年度はバックアップフィルタの交換、UF<sub>6</sub>液化充てんラインのフィルタの設置、コールドトラップの洗浄等の整備作業を実施すると共に、ふっ化沈殿及びノンスラッジ廃液処理等に関する研究開発も精力的に行った。

#### 2. CTF-II

今年度は、昨年完成した大型HFフッ化塔の試運転を含め、特に回収ウラン中に含まれるF.P及びTRUの挙動解析を主に、各工程の運転を行った。また、東海事業所転換技術開発部で製造したマイクロ波脱硝UO<sub>3</sub>の反応性試験を共同で実施した。基礎試験としては、連続前処理及び小型のフレーム塔による試験を開始した。一方、工事として大型脱水還元塔を完工した。3月には、ウラン濃縮試験工場で再濃縮試験用原料として使用するUF<sub>6</sub>約2.5t-Uを搬出できたことも製錬課としての大きな成果の一つである。

4-(1)-② キレート樹脂によるイエローケーキ溶解液の精製

報告者 製錬課

1. 開発の経緯

ウランは現在、鉍石の硫酸浸出液をイオン交換法によりウランの濃度を上げた液、あるいは輸入イエローケーキを溶解した液を原料として、アミン系の抽出剤（抽出剤として *trin-octylamine*、希釈剤としてクロシン）を用いる溶媒抽出法により、硫酸ウラニル錯陰イオンとしてウランを抽出し、これを希塩酸を用いて逆抽出して高濃度で高純度の硫酸ウラニルの形にして次の工程に移されている。しかしながら、この方法では不純金属であるモリブデン、ジルコニウム等の取扱い、濃厚であるウランの抽出のために多量の溶媒が必要であること、また逆抽出するために用いる塩酸による装置の腐食の問題、分離操作の複雑化、液バランスの問題等の欠点を有しており、さらに簡単な方法があれば効率のよいウラン製錬法が可能となる。その手段の1つとしてウラン以外の不純金属に選択性を有するキレート樹脂を用いて分離、除去する方法が考えられる。

2. 概要

キレート精製法の原理は、その概念を図-1に示したように、イエローケーキ溶解液（硫酸でも塩酸でも可）中の不純物をキレート樹脂に吸着除去し、ウランの精製を行うもので、溶媒抽出精製法の代替プロセス（図-2参照）となる。

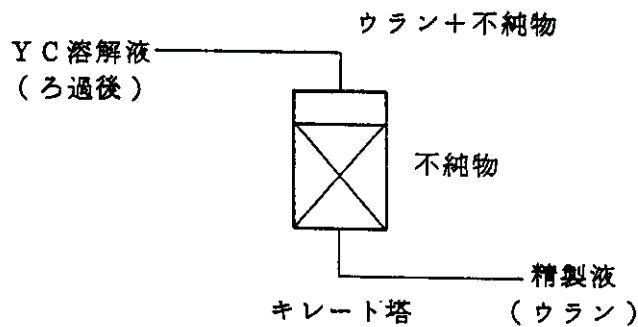


図-1 キレート精製法の概念図

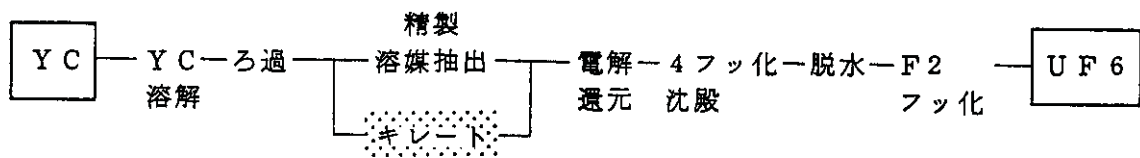


図-2 キレート精製法のプロセス

開発スケジュールを表-1に示す。

表-1 キレート精製法の開発スケジュール

	59	60	61	62
基礎試験	○-----○			
ベンチスケール試験		○-----○		
パイロットスケール				
設計		○-----○	○-----○	
許認可			○-----○	
工事			○-----○	
試験				○-----○

イエローケーキ溶解液のキレート樹脂による精製効果の予察試験の結果、精製が可能であることに基づき昭和59年下期よりキレート樹脂を用いたウランの精製法の開発をユニチカ(株)と共同で行ってきている。これをまとめると、

59年度	基礎試験	①キレート樹脂のスクリーニング		ユニチカ
		②吸・脱着条件の決定		ユニチカ
60年度	基礎試験	③精製前処理方法の決定		ユニチカ
		④Y C多様化試験	PNC	ユニチカ
		⑤溶離液処理方法の確立		ユニチカ
		⑥精製液の還元・4フッ化試験	PNC	
		⑦耐久性試験		ユニチカ
	ベンチスケール試験	パイロット装置を用いた実証試験 (PP, CTF-II使用)	PNC	ユニチカ
	基本設計			ユニチカ
61年度 (予定)	基礎試験	⑧精製法の変更に伴う他プロセス への影響の把握と対策の確立	PNC	ユニチカ
		⑨化学還元法の開発	PNC	ユニチカ
	実証試験	キレート精製液のプロセス供給 試験	PNC	ユニチカ



表-2 キレート樹脂のスクリーニング結果(吸着率%)

サンプル	pH	U	Fe	Cu	Al	V	Mo
原液濃度 mg/l		224000	742	1.1	266	275	435
UR-50	0.5	8	66	23	3	0	98
	1.0	9	79	46	3	13	98
	1.5	11	87	55	3	31	98
	2.0	11	91	55	3	64	97
UR-120H	0.5	7	2	55	6	2	23
	1.0	7	4	55	9	2	27
	1.5	8	2	59	9	6	33
	2.0	10	2	55	9	6	23
IR-120B	0.5	10	14	9	24	9	6
	1.0	6	19	9	24	16	3
	1.5	5	16	18	18	16	2
	2.0	7	19	18	24	16	1
CR-10	0.5	13	2	0	3	6	85
	1.0	15	12	14	3	9	88
	1.5	17	14	14	3	9	92
	2.0	16	21	27	3	24	94
CR-50	0.5	3	5	9	3	27	95
	1.0	11	18	9	3	64	94
	1.5	9	20	18	6	75	88
	2.0	10	21	23	6	18	69
UR-3100	0.5	11	37	0	9	5	8
	1.0	11	38	0	8	5	6
	1.5	13	45	0	8	5	15
	2.0	15	50	0	12	13	31

### 3. 成 果

各試験の結果次のことがわかった。

#### (1) 基礎試験

##### ① キレート樹脂のスクリーニング

バッチ試験の結果(表-2参照), 不純物の除去効果が最も高く, 逆にウランを吸着しにくいキレート樹脂は, UR-50(ユニチカ製)である。この樹脂で精製できる不純物は電解還元工程の電流効率に影響を与えるMo, V, Fe, Cu等であり, 電解還元工程とのマッチングはよい。

##### ② 吸・脱着条件の決定

カラム試験の結果, 吸着特性について図-3が得られた。また, 吸着・溶離の最適化を行った結果, 表-3の条件が得られた。なお, 分別溶離とはウランの収率を上げる目的で若干樹脂に吸着したウランを不純物とは別に外すことである。

表-3 キレート精製法での吸・脱着最適条件

	通液組成	SV(h <sup>-1</sup> ) 空間速度	通液量 (bed)
吸着条件	pH = 1	1	5
分別溶離条件	0.5N 硫酸 0.3N 塩酸	1	1
溶離条件	6N 硫酸 or 塩酸	1	3

吸着でのpH依存性を図-4に, SV依存性を図-5に示す。なお, Vをさらに除去する必要がある場合は, 精製液のpHを2に調整後, SV=1でもう一段キレート精製塔に通す2段吸着法を用いる。

##### ③ 精製前処理方法の決定

イエローケーキ溶解液のキレート精製にかかる前処理方法として, pHの調整剤とFeの除去効果を高めるための前処理が必要である。pHの調整剤としては, NaOHとMgOを検討した結果, 中和剤によるキレート精製効果の差はないが, Mgのほうが後工程以降の除染係数が高く有利であることがわかった。また, イエローケーキ溶解液中の2価のFeは3価にしてキレート精製する必要があるが, このため酸化剤としてH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加し,

過剰の  $H_2O_2$  は（樹脂の寿命を短縮するので）亜硫酸により分解する方法が最もよい。

#### ④ YC多様化試験

ニジェール，オーストラリア，カナダ産の各地YCについて溶解及びキレート精製試験を行った。その結果，溶解試験から溶解時に添加する酸量を調整することによりカナダ，オーストラリア産YCは pH調整剤なしに所定の  $pH=1$  にすることができること，この場合オーストラリア産に未溶解の微細なSS分が残ることがわかった。また，キレート精製試験から，各地YCとも良好な精製効果が得られた。なお，ニジェール産YCに較べて不純物の少ないオーストラリア，カナダ産YCは，次の溶離再生が必要になるまでの通液量が，それぞれニジェール産YCの約5倍，24倍であるので，溶離再生頻度は少なくなる。これは，原料の不純物量に関係なく操業される溶媒抽出法とは異なった性格である。

#### ⑤ 溶離液処理方法の確立（継続）

キレート精製法から発生する廃液は，ウランが多く不純物の少ない分別溶離液と逆にウランが少なく不純物の多い溶離液の2種類である。不純物の少ない分別溶離液はイエローケーキ溶解にリサイクルさせる。一方，溶離液はFe凝沈によりMoを沈殿除去し，ろ液を高次廃液処理設備で処理する。なお，この方法は固体廃棄物が発生するのでさらに検討が必要である。

#### ⑥ キレート精製液の還元・4フッ化試験

キレート精製液の還元・4フッ化試験は，溶媒抽出精製法に劣らない結果を得た。還元試験の結果から，pH調整剤を添加する場合は，中和するアルカリに酸が消費されるため遊離酸量が低下し，還元時に結晶が発生するので，不足分の酸を追加する必要があることがわかった。

#### ⑦ 樹脂耐久性試験

樹脂耐久性試験の結果，50回の吸脱着を繰り返しても性能は低下しなかった。（図-6参照）

#### (2) ベンチスケール試験

ベンチスケール試験装置（写真参照，樹脂量140ℓ）によりニジェール産YC溶解液（ $200\text{g}/\ell \times 2.1\text{m}^3$ ，420kgU）をキレート精製し，プロセスに供給する試験を行った。

試験フローを図-7に示す。

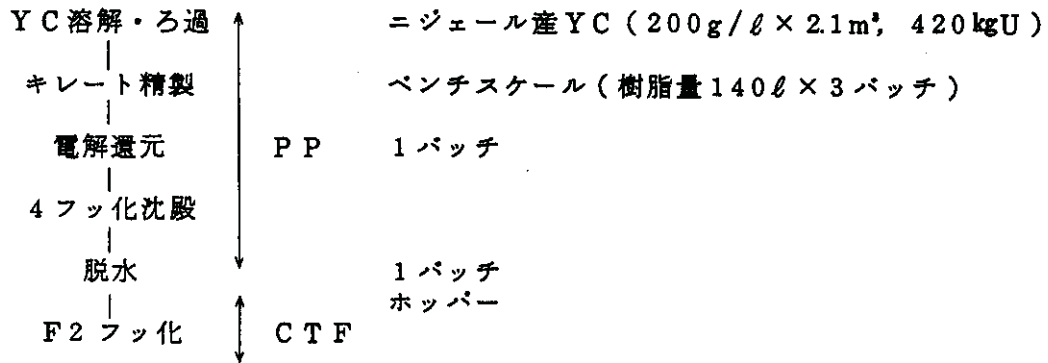


図-7 ベンチスケール試験フロー

キレート精製試験の結果、基礎試験どおりの精製効果が得られた。精製液のパイロットプラントでの還元-4フッ化-脱水試験結果は良好であった。CTF-IIでのF<sub>2</sub>フッ化試験の結果もUF<sub>6</sub>スペックや運転上の問題はなく良好であり、ベンチスケールでのキレート精製法のプロセス実証がなされた。各工程の不純物除染係数(DF)を表-4に示す。

表-4 ベンチスケール試験における各工程の不純物挙動

元素	キレート精製	(溶媒抽出)	4フッ化沈殿	F2フッ化
Al	-		75	5
Ca	-	300~1200	2	3300
Cu	2.3	> 13	> 2	-
Fe	25	300~800	150	-
Mg	-	1300	520	50
Mo	17	-	500	-
Na	-	100~400	110	100
V	1.5	60~400	370	-

(3) パイロットスケール試験（昭和62年1月以降予定）

- ・試験装置の設計（終了）
- ・試験装置の許認可（設工終了）
- ・物質収支（推定，図-8参照）
- ・プロセス供給試験（昭和62年1月以降予定）

4. 今後の計画

- ・プロセスへの連続供給試験を行うためのキレート樹脂精製装置（樹脂量1.0m<sup>3</sup>）の導入と試験
- ・樹脂を再生させる溶離液処理方法の確立
- ・キレート精製法に対する不純物負荷限度の把握と対策の確立
- ・その他

<報告書>

○ユニチカ

改良オール硫酸法開発のための基礎試験

改良オール硫酸法の開発（含む設計図書）

PNC SJ4357 86-001

○PNC

改良オール硫酸法開発の基礎試験

第1報 電解還元工程から見た最適キレート精製法の決定 技術メモ85-017

第2報 キレート精製液還元時の硫酸濃度の決定 技術メモ85-016

第3報 イエローケーキ溶解条件の決定 技術メモ85-019

第4報 4フッ化試験 技術メモ85-023

改良オール硫酸法プロセス実証試験 その1 技術メモ85-036

改良オール硫酸法プロセス実証試験 その2 技術メモ85-037

改良オール硫酸法開発のための検討

精製ウラニルに要求される不純物許容濃度 技術メモ85-018

元素 原液濃度

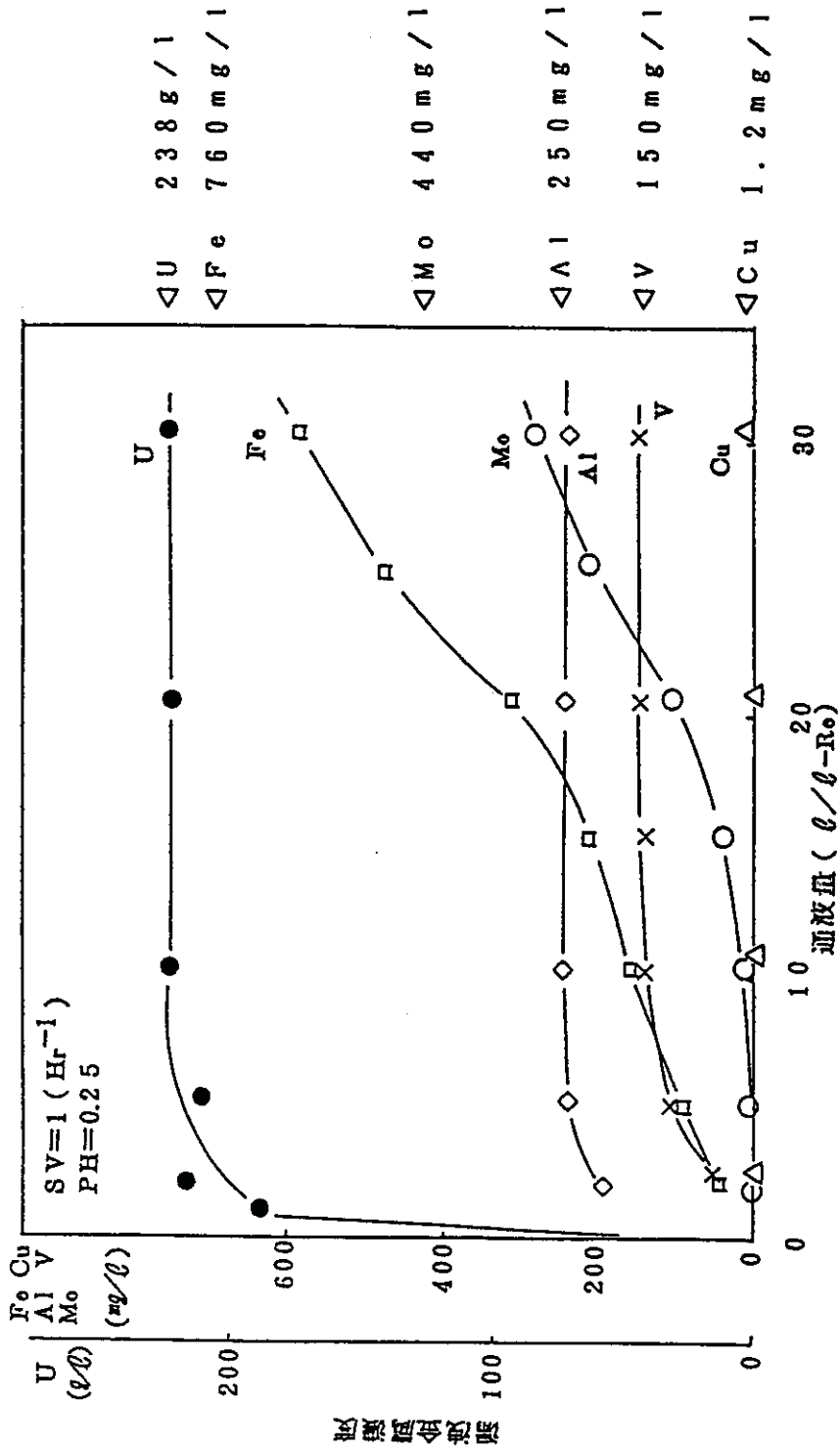


图3 吸着特性

元素 原液濃度

$\triangleleft \text{Fe} \ 760 \text{ mg/l}$

$\triangleleft \text{Mo} \ 440 \text{ mg/l}$

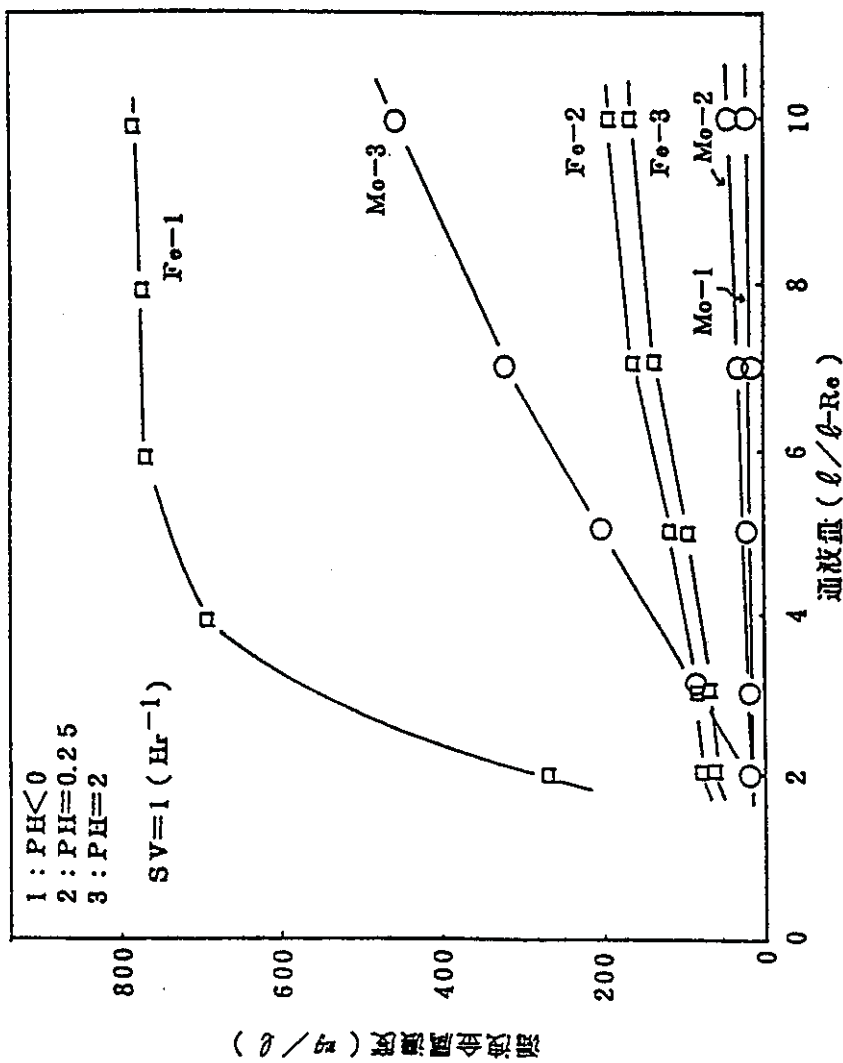


図4 吸着の pH 依存性

元素 原液濃度

◁Fe 760mg/l

◁Mo 440mg/l

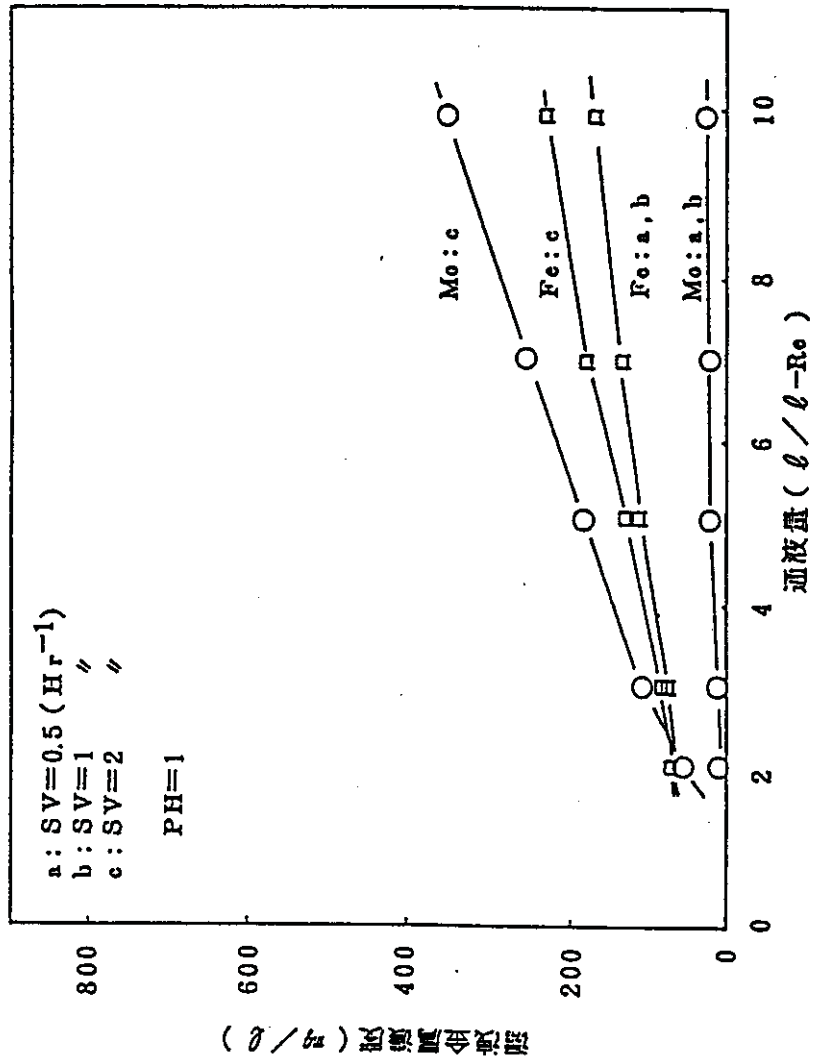


図5 吸着のSV(空間速度)依存性



<Fe 740 mg/l  
 <Mo 450 mg/l  
 元素 原液濃度

<U 224 g/l

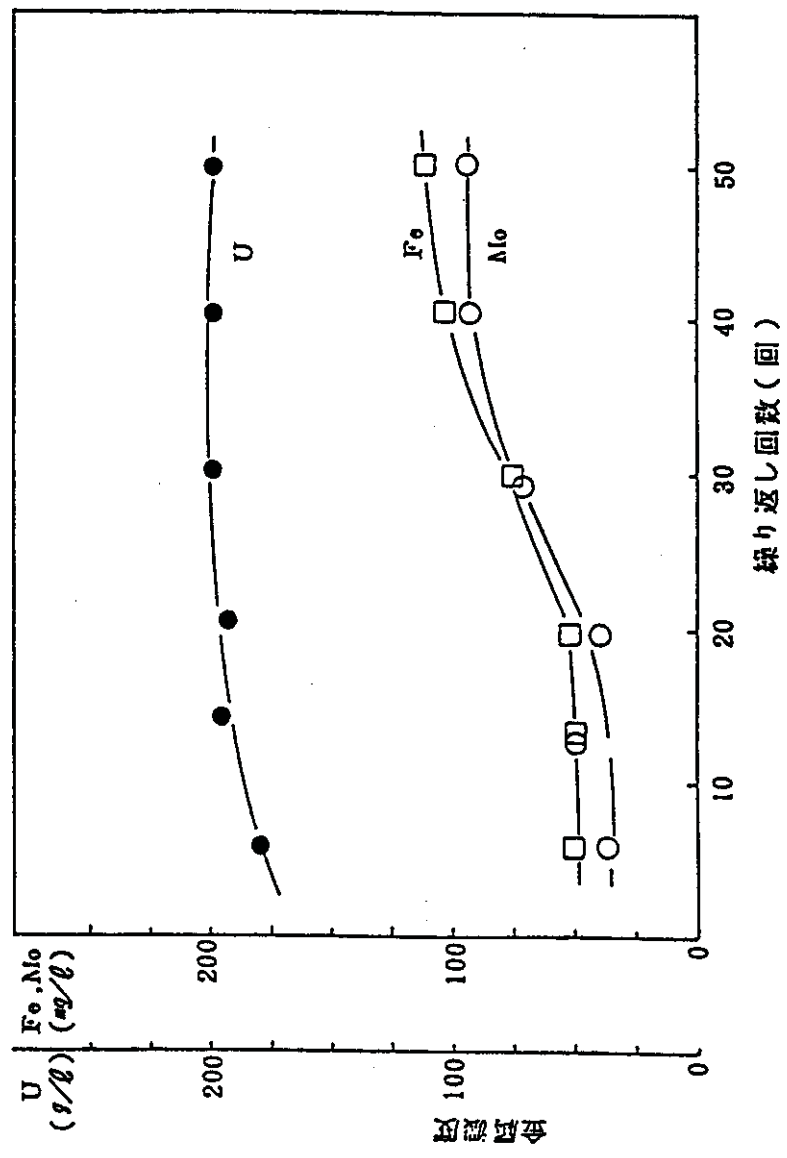
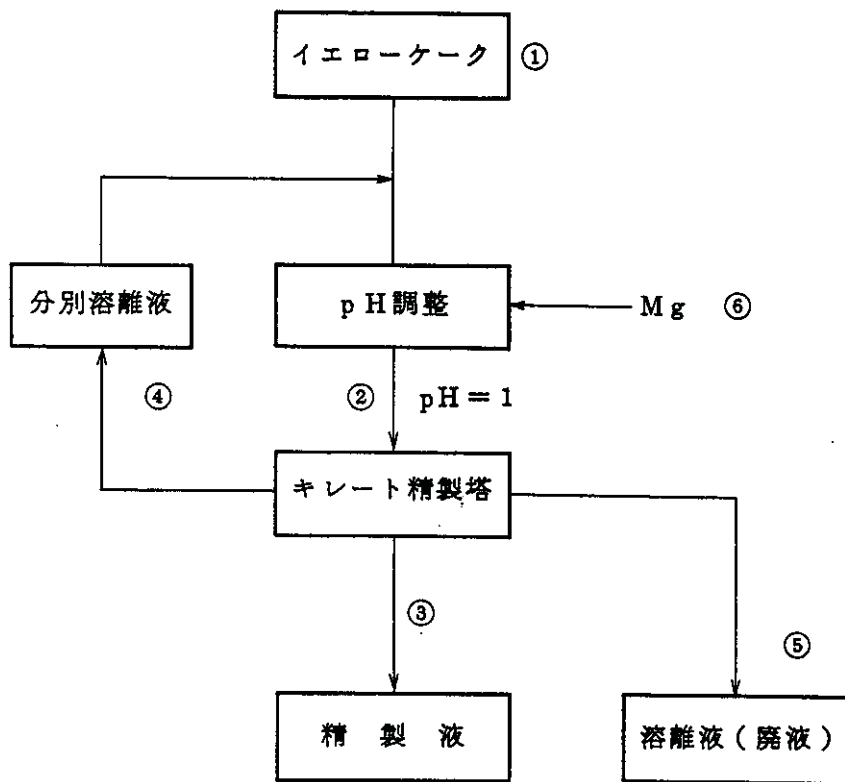


図6 樹脂耐久性試験結果



元素	①	②	③	④	⑤	⑥
U	1000	1035	990	35	10	
Al	1.25	1.25	1.25			
Ca	3.0	3.0	3.0			
Cu	0.0055	0.00565	0.0025	0.00015	0.003	
Fe	3.75	3.81	0.15	0.06	3.6	
Mg	4.0	25.1	25.1			21.1
Mo	2.5	2.5	0.15		2.35	
V	1.25	1.53	1.03	0.28	0.22	

単位 kg/day

図-8 パイロットスケール試験での物質収支(推定)

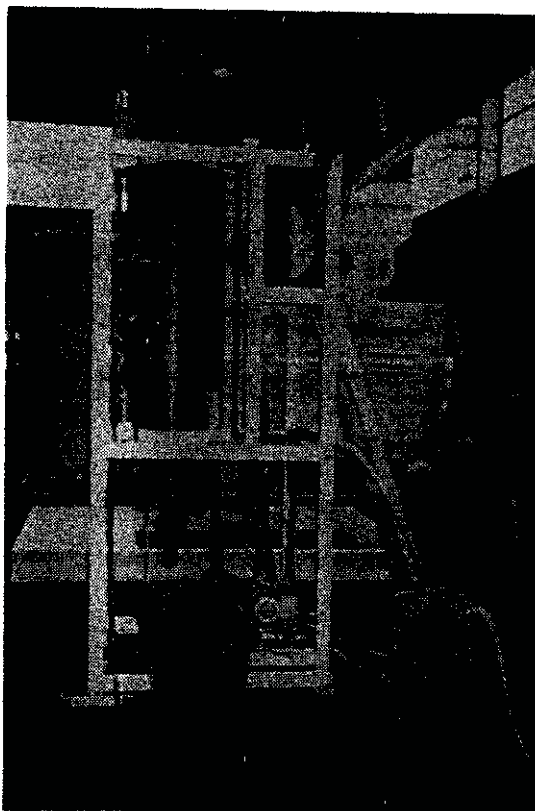


写真 ペンチスケール試験装置

#### 4-(1)-③ 完全混合型ふっ化沈殿槽の開発

報告者 製錬課

### 1. 目的

製錬転換パイロットプラントのふっ化沈殿工程において以下のような課題がある。

- 1) ふっ化沈殿槽の連続操作性の向上
- 2) 含水UF<sub>4</sub>製品の粉体物性の向上
- 3) 省力化

具体的には、

- 1) 微結晶のオーバーフローへの流失による堆積及び配管の閉塞
- 2) 微結晶による脱水・転換工程での粉体ハンドリングトラブル
- 3) 槽内スケールの剝離・沈積及び微結晶の堆積による抜出し不良・不能

などがあり、操業に支障をきたしている。

そこで、現有のふっ化沈殿槽の改良を含め、沈殿操作の改善の検討を行った。

### 2. 方法

#### 2.1 現有のふっ化沈殿槽の解析

現有のふっ化沈殿槽の運転状態、製品の性状及び槽内の状態等を解析し、問題点を引き出す。

#### 2.2 ビーカー規模による沈殿条件の検討

実容量約500mlの沈殿槽を用いて、沈殿条件（温度、攪拌速度、滞留時間、供給液濃度）の製品UF<sub>4</sub>の粉体物性への依存性を検討した。

#### 2.3 ベンチスケール規模試験

上記の2項で得られた結果により改良型のふっ化沈殿槽を提案し、ベンチスケール規模の試験装置を製作し、上記で得られた沈殿条件による生成粉体の物性の確証を行う。尚、粉体物性の評価法としては流動性指数を用いた。

### 3. 結果

#### 3.1 現有のふっ化沈殿槽の解析

現有のふっ化沈殿槽は重力沈降型のため槽内の温度、結晶滞留時間などが均一でないために沈殿条件が不安定であり、種々の形態の結晶が生成する。

又、押出し流れとなっていて制御が困難である。

これを改善するには完全混合型の反応槽とするのが適当である。

### 3.2 ビーカー規模による沈殿条件の検討

各種の条件のうち、滞留時間が最も粉体の流動性指数に影響を及ぼした。

最適条件としては以下のようであった。

温 度 : 90℃

滞 留 時 間 : 約1時間

ウラナス濃度 : 150~180 gU/l

フッ酸濃度 : 100~200 gF/l

### 3.3 ベンチスケール規模試験

ドラフトチューブを有する完全混合型のベンチスケール規模(約100ℓ)の試験装置を製作し、連続試験を行った。

3.2同様に流動性の良い(流動性指数約90)粉体が得られた。

### 3.4 その他

- ① 完全混合槽を用いてもスケーリングの回避は不可能であった。
- ② 残留過飽和度の除去のため、沈殿槽の下に結晶槽を設置し、過飽和度の低減を図ることが適当である。
- ③ 完全混合槽を用いることにより、スケーリング以外の問題点は解決された。

## 4. 結 論

- (1) 完全混合型のふっ化沈殿槽を導入することにより、現有のふっ化沈殿槽の抱える問題点の解決が図れる。
- (2) スケール除去による生産停止を回避するため、沈殿槽を2槽設置し交互に運転することが適当である。

以 上

質疑応答

永崎：現有プラントと同等の処理を行うにはどの程度の装置が必要か。

：約500ℓのものが必要である。

永崎：スケールアップしても完全混合状態は達成できるか。

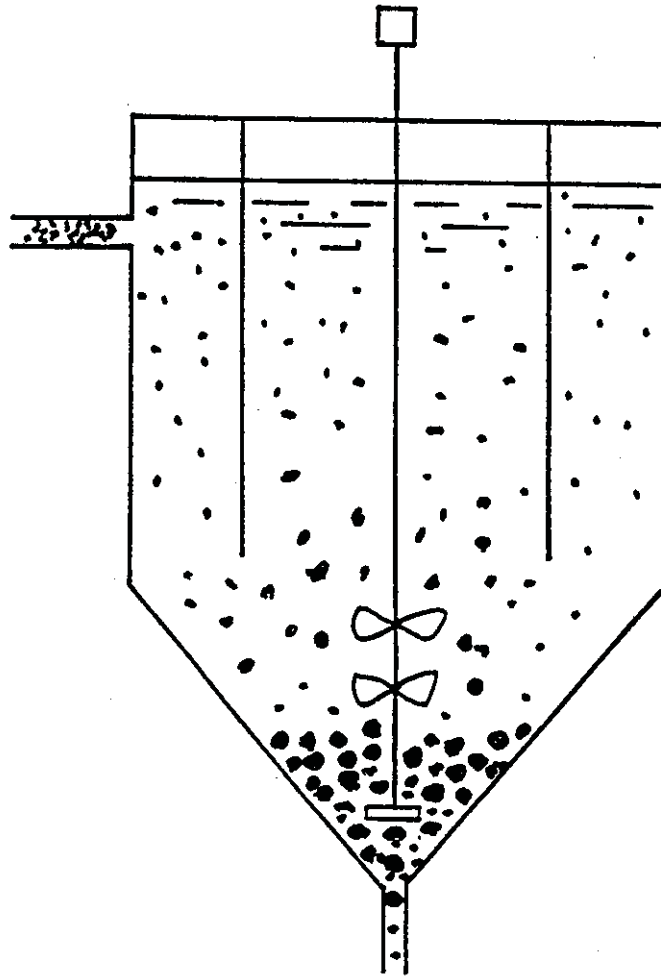
：スケールアップの比率は5倍であり、特に問題はない。

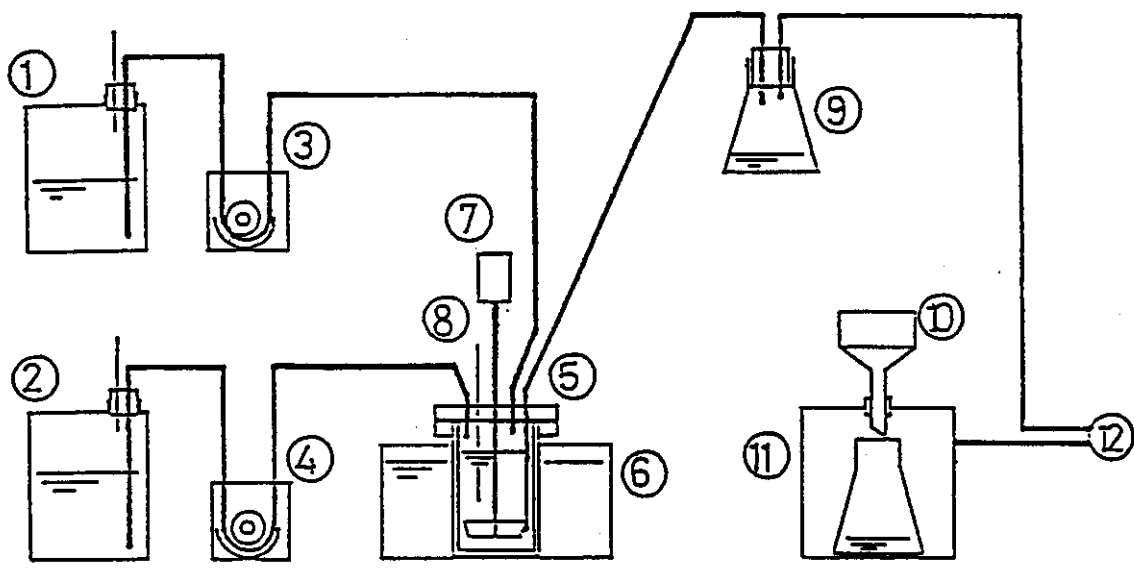
永崎：商用プラントを想定した場合、かなり大容量の沈殿槽となるが、そのときはどうか。

：当然スケールアップの比率が大きくなり、完全混合の達成は容易でない。達成の為に、攪拌・混合という分野の研究が必要である。

又、大容量の槽を一槽もつのではなく、小～中容量の槽を幾つか並設するということも考えられる。

以上





- |                |                   |                  |
|----------------|-------------------|------------------|
| ① Uranous tank | ⑤ Crystallizer    | ⑨ Conical flask  |
| ② HF tank      | ⑥ Thermostat bath | ⑩ Buchner funnel |
| ③ Tube pump    | ⑦ Agitator        | ⑪ Vacuum tank    |
| ④ Tube pump    | ⑧ Thermometer     | ⑫ Aspirator      |

図 ビーカー試験の装置の概略



流動性の程度	流動性 指 数	架橋防止対策	安息角		圧縮度		スパチュラ角		均 一 度	
			度	指数	%	指数	度	指数	単 位	指 数
最 も 良 好	90~100	不 必 要	< 25	25	< 5	25	< 25	25	1	25
			26~29	24	6~9	23	26~30	24	2~4	23
			30	22.5	10	22.5	31	22.5	5	22.5
良 好	80~89	不 必 要	31	22	11	22	32	22	6	22
			32~34	21	12~14	21	33~37	21	7	21
			35	20	15	20	38	20	8	20
か な り 良 好	70~79	パイプレーター が必要な場合が ある	36	19.5	16	19.5	39	19.5	9	19
			37~39	18	17~19	18	40~44	18	10~11	18
			40	17.5	20	17.5	45	17.5	12	17.5
普 通	60~69	限界点架橋あり	41	17	21	17	46	17	13	17
			42~44	16	22~24	16	47~59	16	14~16	16
			45	15	25	15	60	15	17	15
あ ま り 良 く な い	40~59	必 要	46	14.5	26	14.5	61	14.5	18	14.5
			47~54	12	27~30	12	62~74	12	19~21	12
			55	10	31	10	75	10	22	10
不 良	20~39	強力な対策が必 要	56	9.5	32	9.5	76	9.5	23	9.5
			57~64	7	33~36	7	77~89	7	24~26	7
			65	5	37	5	90	5	27	5
非 常 に 悪 い	0~19	特別な装置と技 術が必要	66	4.5	38	4.5	91	4.5	28	4.5
			67~89	2	39~45	2	92~99	2	29~35	2
			90	0	> 45	0	> 99	0	> 35	0

### 試験条件

温 度 : 50 ~ 90 ℃

攪拌速度 : 500 rpm

滞留時間 : 0.5 ~ 4.0 Hr

ウラナス濃度 : 50 ~ 180 gU/ℓ

H F 濃 度 : 100 ~ 250 gF/ℓ

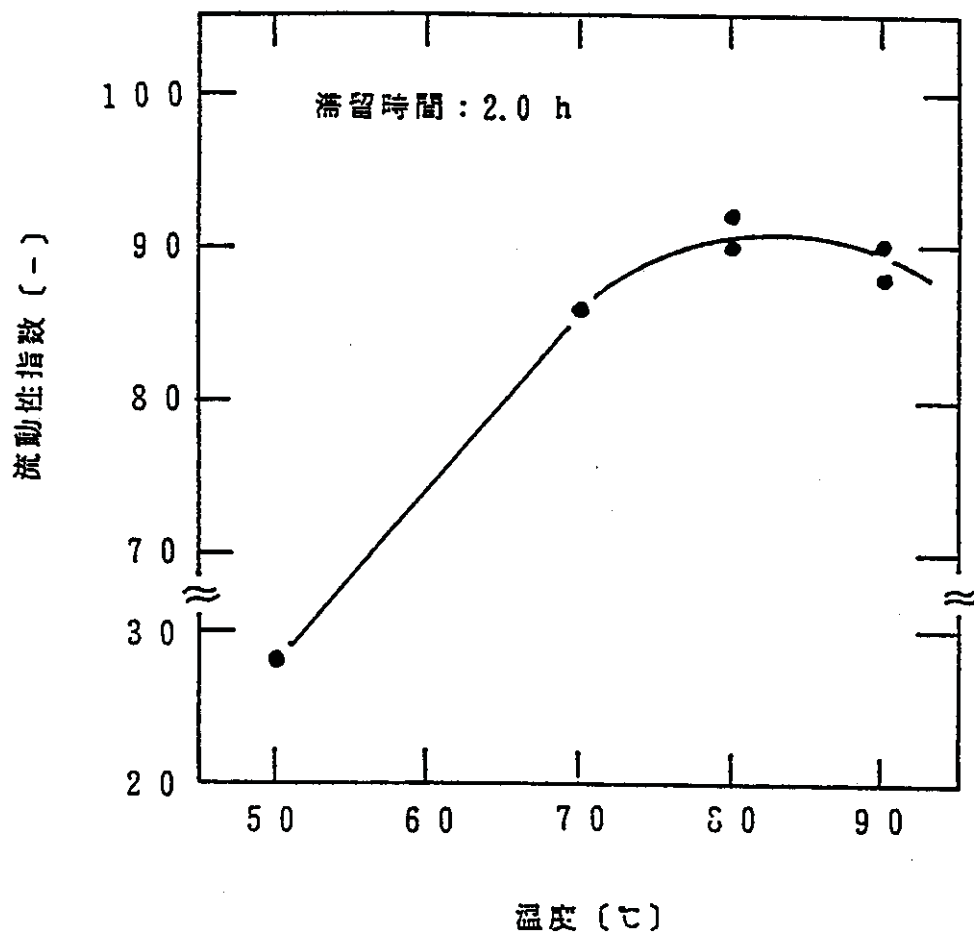


図 流動性指数の温度依存性

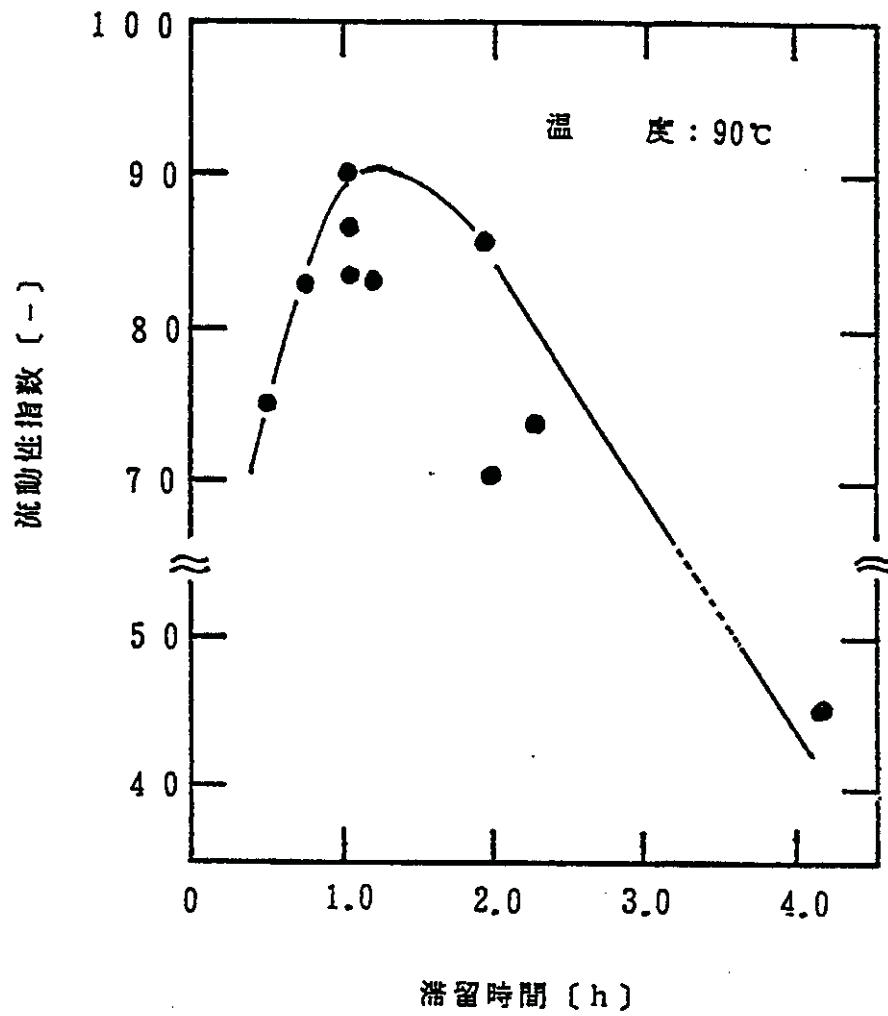


図 a) 流動性指数の滞留時間依存性

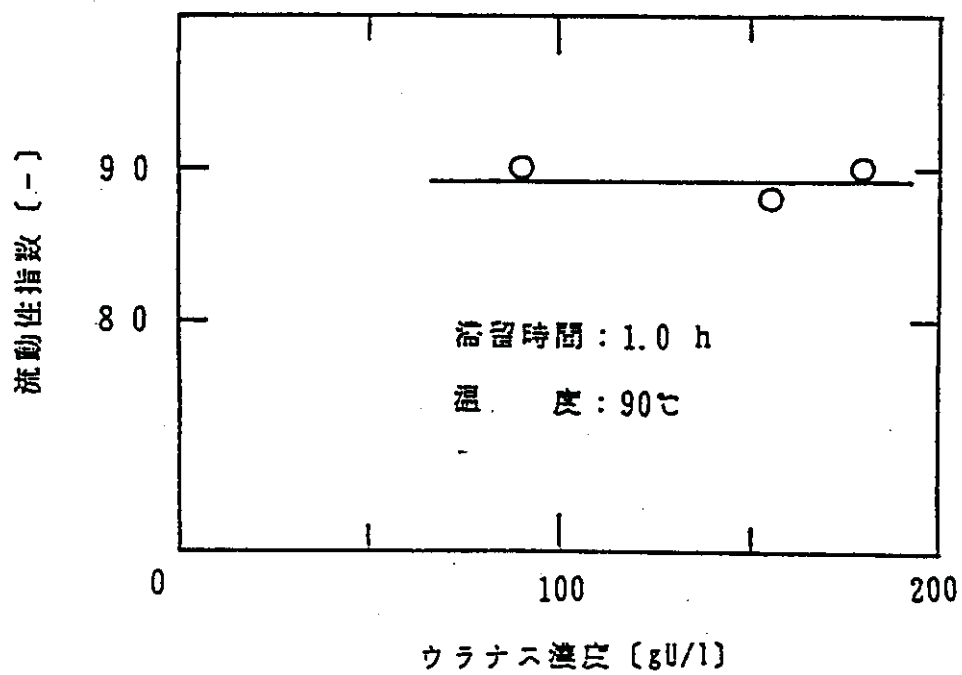


図 流動性指数のウラナス濃度依存性

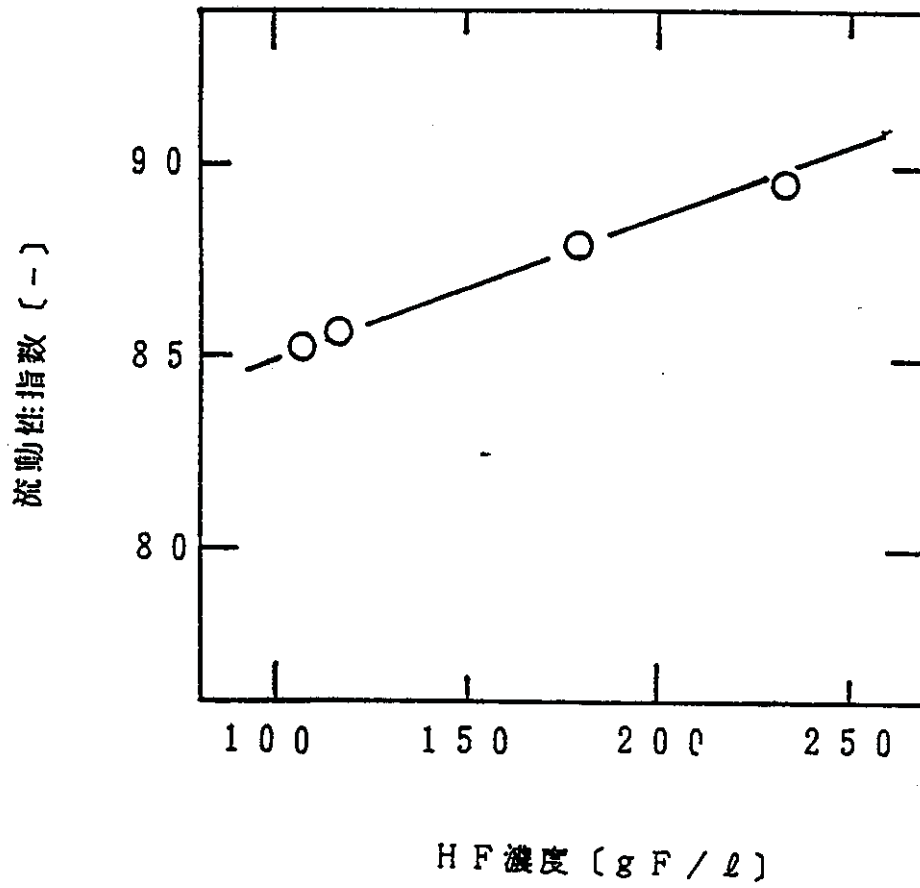
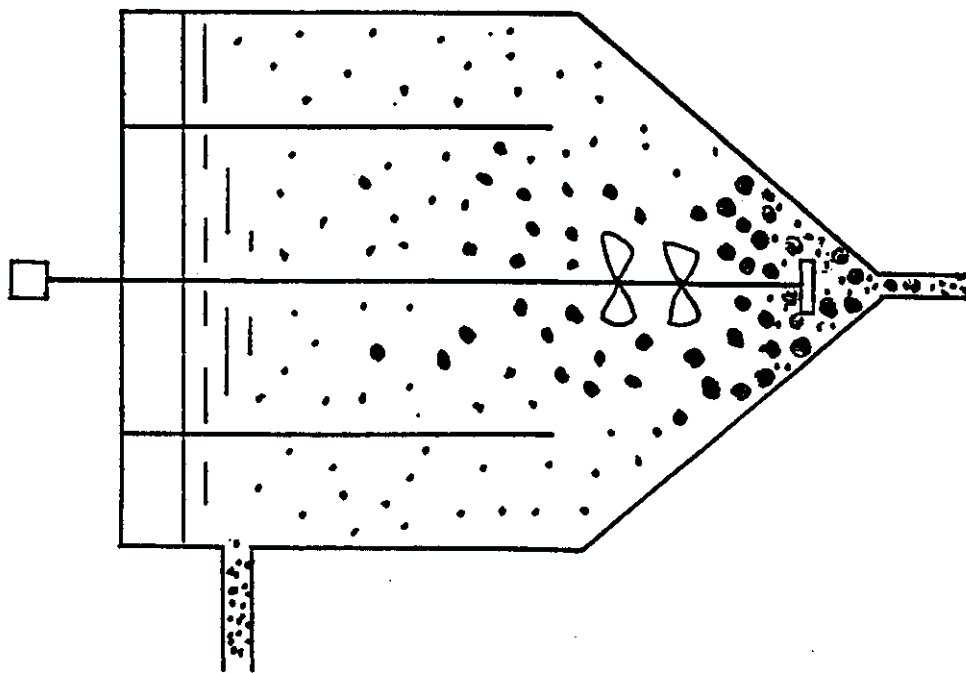
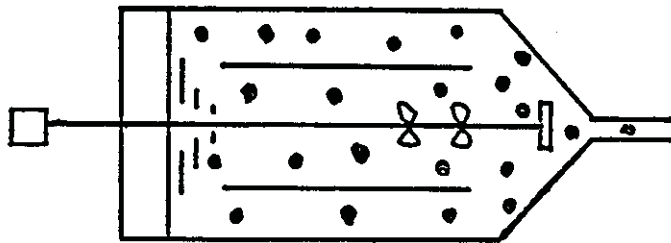
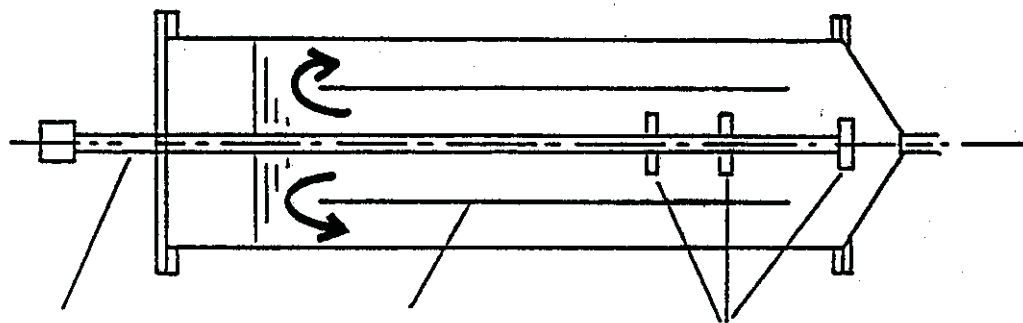


図 流動性指数のHF濃度依存性





攪拌機

ドラフトチューブ

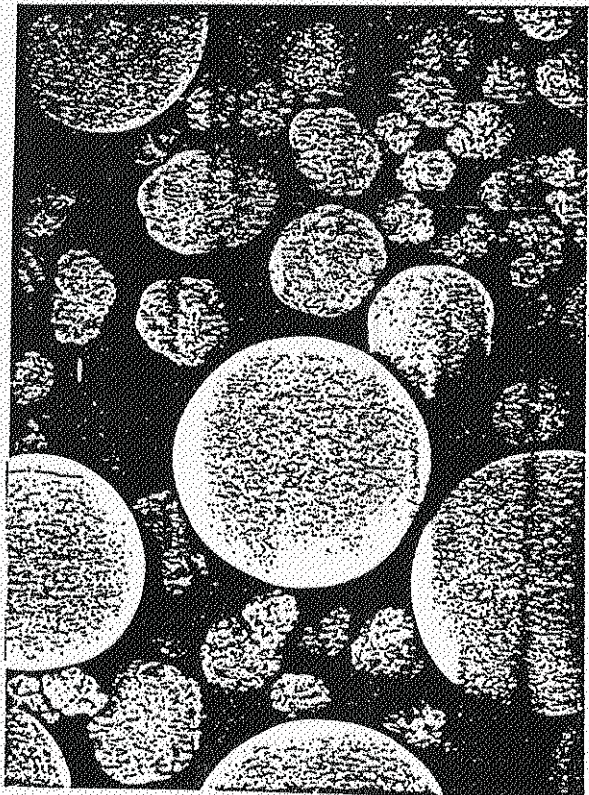
攪拌翼

ペンチスケケール規模試験装置の概略仕様

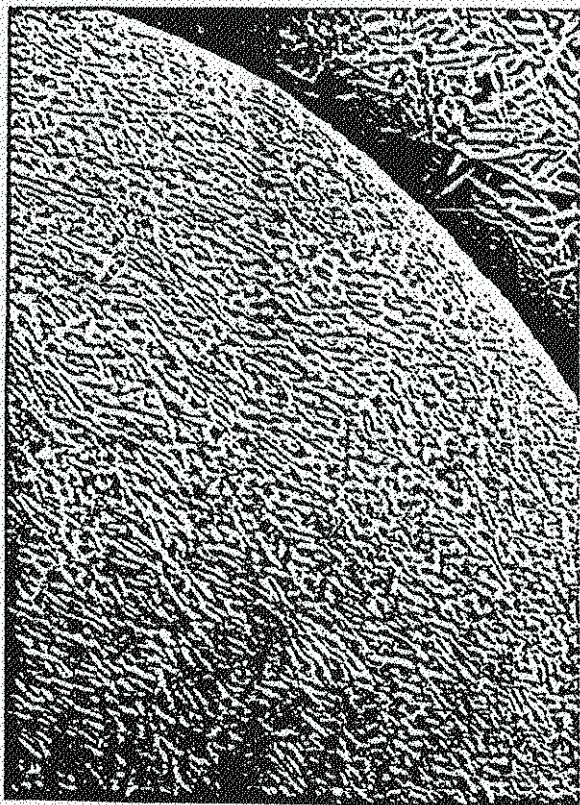
概略寸法 : 350φ×1300L

実容量 : 約100ℓ

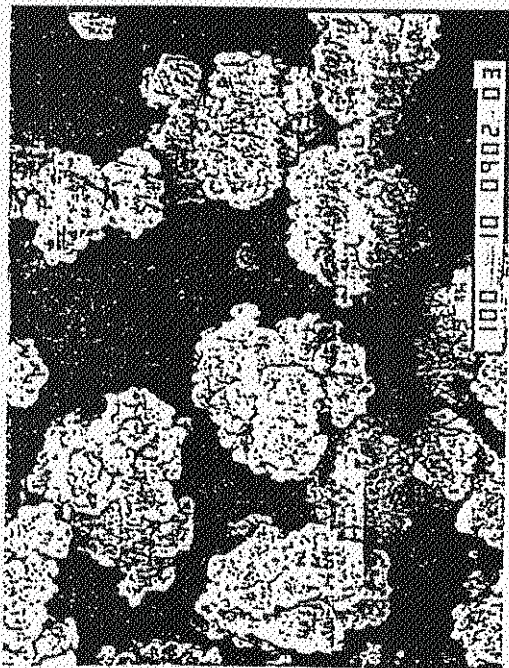
材質 : FRP



(a) x500



(b) x3500



(c) x500



(d) x3500



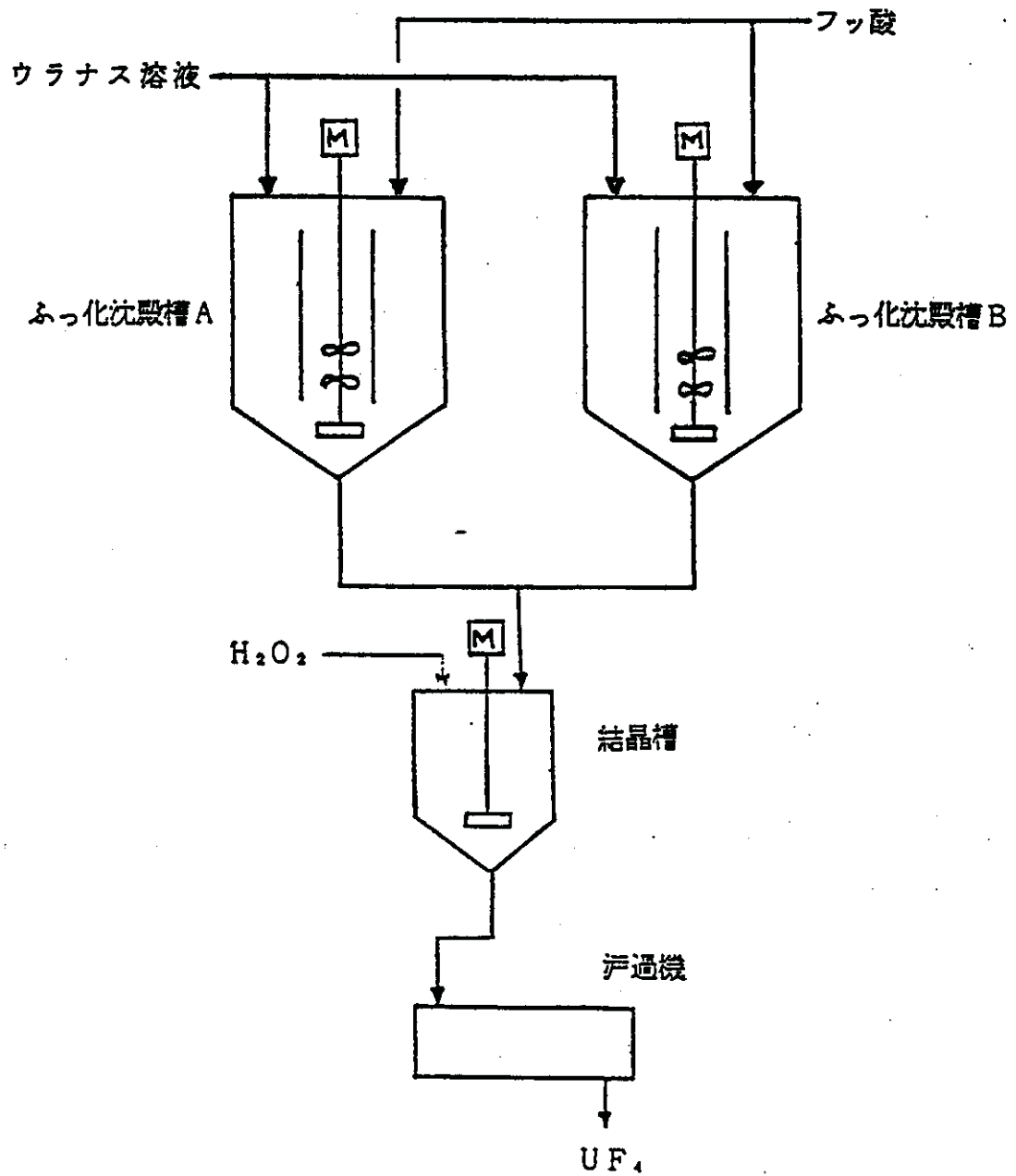


図 改良型ふっ化沈殿の概略フロー



1. 濃縮PPにおけるトラブルと原因・対策概要

表-1に濃縮PPにおける主たるトラブルとその推定原因物質及び対策を示す。問題点としては大きく2つに分かれる。一つは製品コールドトラップ加温時の圧力高警報の原因物質と考えられるSO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>の気体不純物問題、もう一つは圧力調節弁に付着し弁開度上昇の原因物質と考えられるUF<sub>6</sub>、U<sub>2</sub>F<sub>6</sub>微粉等の固体不純物問題である。

気体不純物問題の対策としては、プロセスライン(UF<sub>6</sub>製造プロセス)で解決する方法として、①イエローケーキのH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶解をHCl溶解に切替える(実証済)、②転換炉頂部の冷却等の転換・捕集条件の改善(試験中)がある。一方オフライン(一旦UF<sub>6</sub>を製造した後でUF<sub>6</sub>を精製するプロセス)で解決する方法として、①液化ガス回収法、②再捕集精製法(UF<sub>6</sub>シリンダを加熱(液化迄しなくともよい)しコールドトラップで捕集精製する方法;実証済)がある。

ただしオフラインで精製する場合、時間がプロセスラインの約2倍かかる欠点がある。

次に固体不純物問題の対策としては、プロセスラインの場合以下の方法が考えられる。

- ① フッ化沈殿槽の改良により原料UF<sub>6</sub>粒径を大きくする(発生微粉個数を減らす;試験中)
- ② 転換炉頂部冷却(中間フッ化物の生成抑制及び微粉のストークス沈降;試験中)
- ③ 超微細ガスフィルタの導入(UF<sub>6</sub>ガスに随伴する微粒子のカット;試験中)
- ④ コールドトラップの洗浄(コールドトラップ内に蓄積している固体不純物の除去;試験中)
- ⑤ 液フィルタ設置(UF<sub>6</sub>液体中の微粒子除去,効果はSO<sub>2</sub>タイプUF<sub>6</sub>にて実証済)
- ⑥ UF<sub>6</sub>デカンテーションフィルタの導入(UF<sub>6</sub>液体中の微粒子の重力・サイクロン沈降分離除去;試験計画中)
- ⑦ UF<sub>6</sub>を液体で30Bシリンダに充填した後の固体不純物の物性経時変化を利用
- ⑧ 材質とUF<sub>6</sub>との反応による固体不純物発生防止のためUF<sub>6</sub>液化充填ライン・30Bシリンダの材質変更・材質前処理

一方オフラインで解決する方法としては気体不純物対策と同じく①液化ガス回収法(濃縮PPにて実証済)、②再捕集精製が有効であるがプロセスラインに比べ時間がかかる、

UF<sub>6</sub>残渣が発生する等の欠点がある。

表-1 濃縮PPトラブルと原因・対策概要

濃縮PPにおける 主たるトラブル	原因物質 (推定)	対策
製品コールドトラップ 圧力高警報	(気体不純物) SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	フ ロ イ セ ン { SO <sub>4</sub> 法からCl法に切替 ⇨ 解決 (転換・捕集条件改善によっても可能性有)  オ ラ イ フ ン { 液化ガス移送 再捕集精製
圧力調節弁の付着	(固体不純物) 中間フッ化物微粒子 UF <sub>6</sub> , U <sub>2</sub> F <sub>8</sub> , UF <sub>x</sub>	UF <sub>6</sub> 粒径大化(フッ化沈殿槽改良) 転換炉冷却 ブ ロ セ ス ラ イ ン { 超微細ガスフィルタ コールドトラップ洗浄 液フィルタ設置 UF <sub>6</sub> デカンテーションフィルタ 充てん後の経時変化利用 材質変更・材質前処理  オ ラ イ フ ン { 液化ガス移送 再捕集精製

問題点 各スペック判定基準

## 2. 気体不純物問題

気体不純物としてこれ迄の知見(IRデータと濃縮PPにおける異常の対応)から考えて最も問題となる不純物はSO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(フッ化スルフリル, 沸点-52℃)である。

これ迄の基礎試験結果から推定されるSO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>の挙動概要とその対策を表-2に示す。ここで最も注目すべきはSO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>が中間フッ化物と何らかの化合物を形成しコールドトラップに移行した場合はUF<sub>6</sub>製品中にSO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>が混入するという点でありこの点から考えてもコールドトラップには極力微粒子を移行させないか又は移行した場合は、コールドトラップの定期的洗浄を行う必要があるという事である。

表-2 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>挙動概要

- ① UF<sub>6</sub>とSO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>単独挙動 → コールドトラップ移行 → UF<sub>6</sub>とSO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>分離
- ② 中間フッ化物とSO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>が挙動を共にする。 → コールドトラップ移行  
→ UF<sub>6</sub>中にSO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>混入



- |  |
|--|
| 対策 ① Sを使用しない(C1法にする)                                   |
| ② 転換炉, UF <sub>4</sub> 粒径大化, コールドトラップ<br>昇温 ; (液化)ガス移送 |

### 3. 固体不純物問題

#### (1) 固体不純物挙動

UF<sub>6</sub>転換炉→コールドトラップ→30Bシリンダ間の固体不純物混入推定原因図及び表を各々図-1, 図-2及び表-3に示す。

要約すると以下の通りである。

原料UF<sub>4</sub>中の微粉及びUF<sub>4</sub>の未反応粒子が転換炉頂部フィルタをUF<sub>4</sub>, UF<sub>6</sub>(UF<sub>4</sub>+F<sub>2</sub>低温反応生成), U<sub>2</sub>F<sub>8</sub>(UF<sub>4</sub>+UF<sub>6</sub>(G)反応生成)微粒子として通過, 更にバックアップフィルタで中間フッ化物組成を増加させてコールドトラップに移行し, コールドトラップのフィン, チューブ, シェルに蓄積し, UF<sub>6</sub>液化充填時に蓄積物は全てU<sub>2</sub>F<sub>8</sub>微粒子に変化し, その一部がUF<sub>6</sub>液体と共に流れ出し液フィルタを通過しシリンダ中に入ると推定される。

(2) 液フィルタ, シリンダバルブ周辺の付着状況

固体不純物問題再発後製造したシリンダ№B-0097 (UF, 沈殿改良, 液3重フィルタ, 転換炉冷却, ガス0.4 $\mu$ フィルタ)と0073 (B-0097条件+コールドトラップ現位置水洗浄)の各々フレキ部, 1.液フィルタ付着物SEMを図-3に示す。

B-0097のものは0.3 $\mu$ 程度の丸味を帯びた微粒子集合体であり, 分析の結果ではU, Fが主体である。(色は白→緑に変化)

B-0073のものは角ばっており, 分析の結果では, U, Fの他Ni等も含まれていて水洗浄によるモネル材質の一部腐食も推定される。(色はクリーム色主体, 一部黄, 緑, 黒確認)

なおUF, シリンダバルブ入口(固着物発生シリンダは付着が確認される。)と充填ライン(液)フィルタ概観を図-4に示す。

コールドトラップ (UF<sub>6</sub> 捕集時)

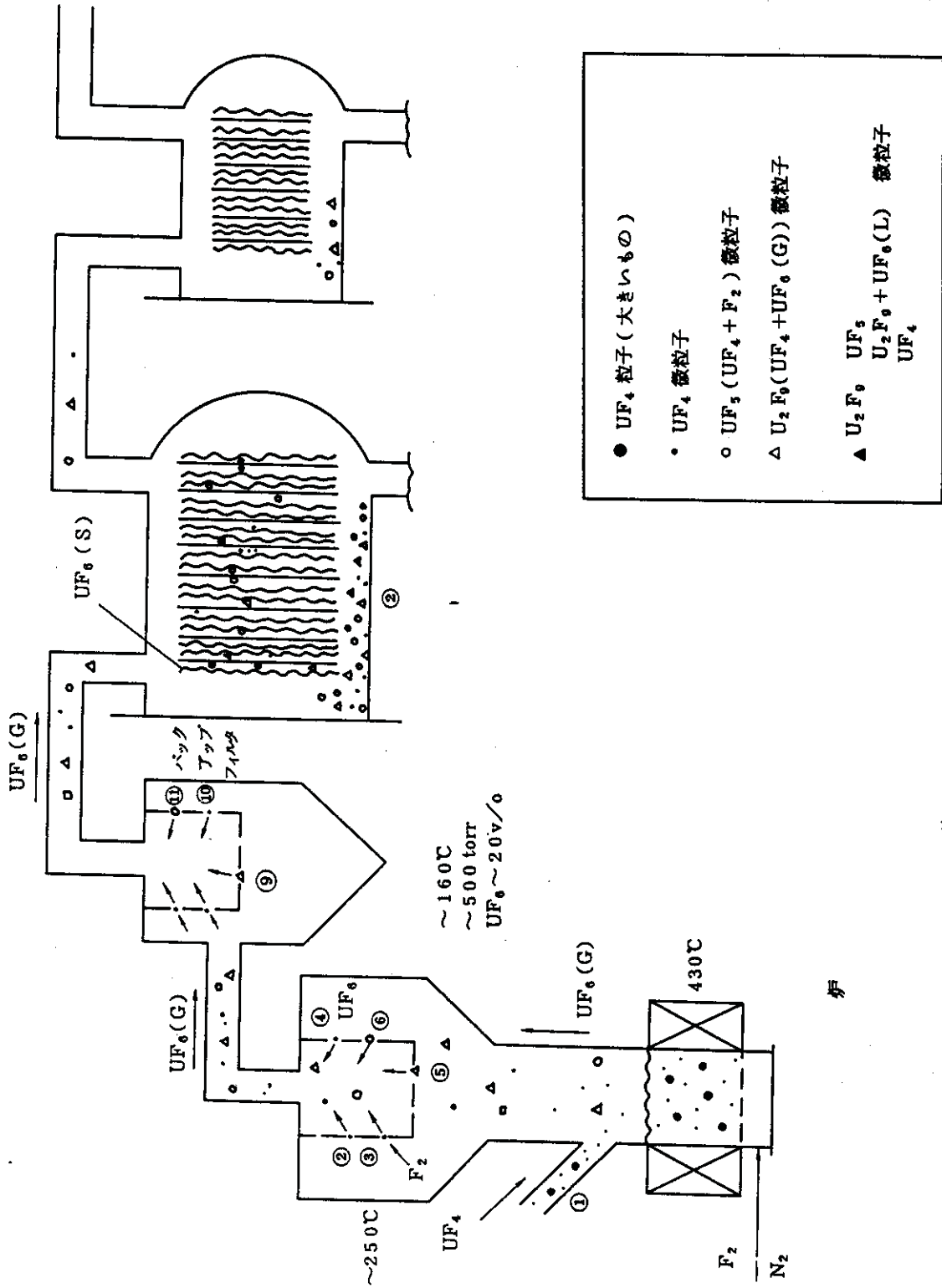


図-1 固体不純物混入  
推定原因図 (1)

コールドトラップ (UF<sub>6</sub> 充てん時)

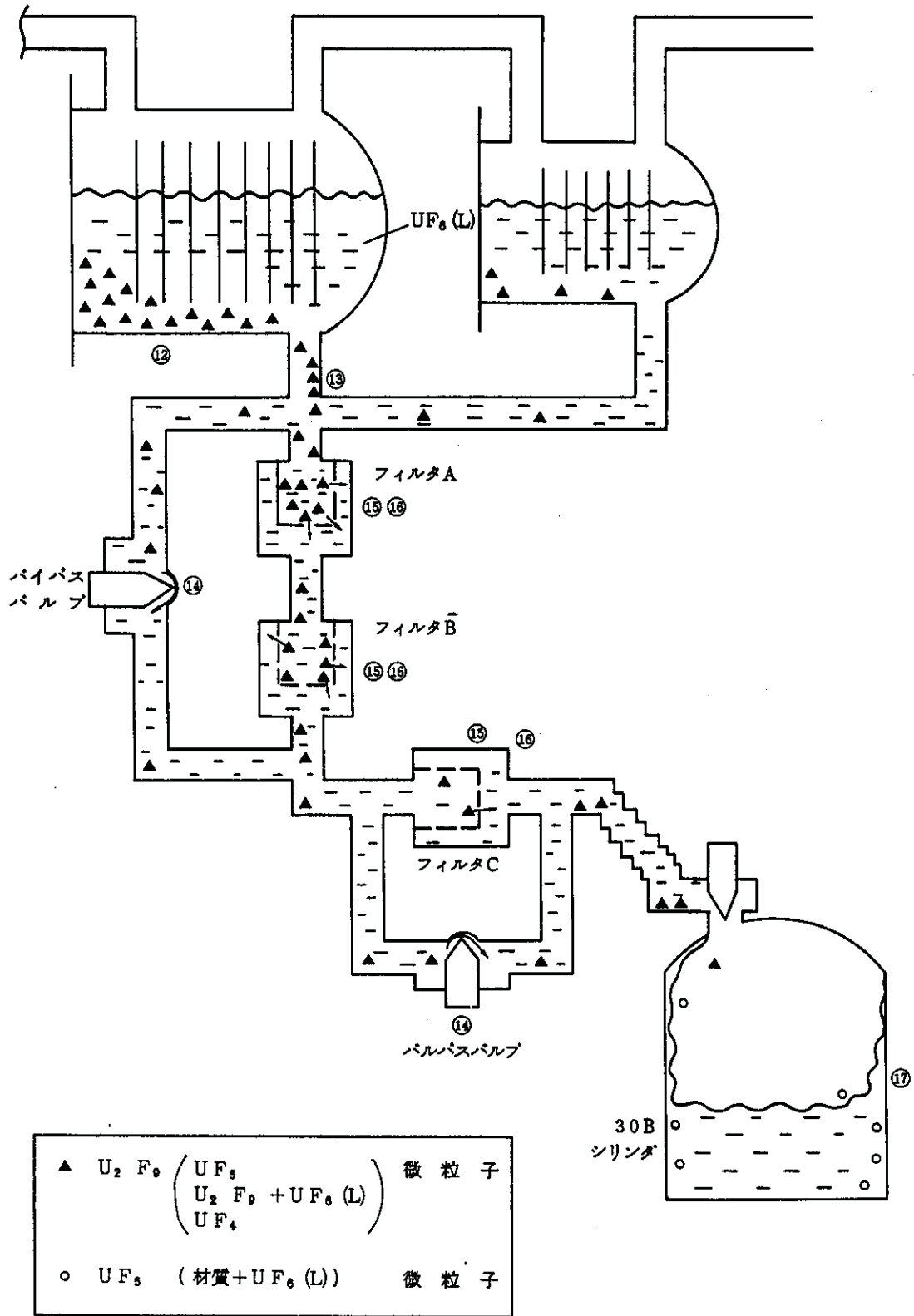
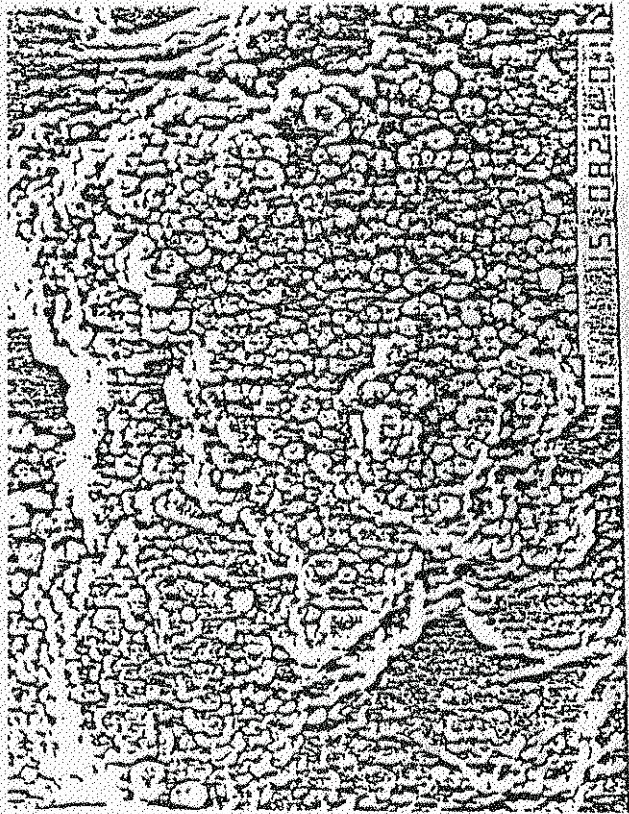


図-2 固体不純物混入推定原因図(2)

表-3 固着物混入推定原因

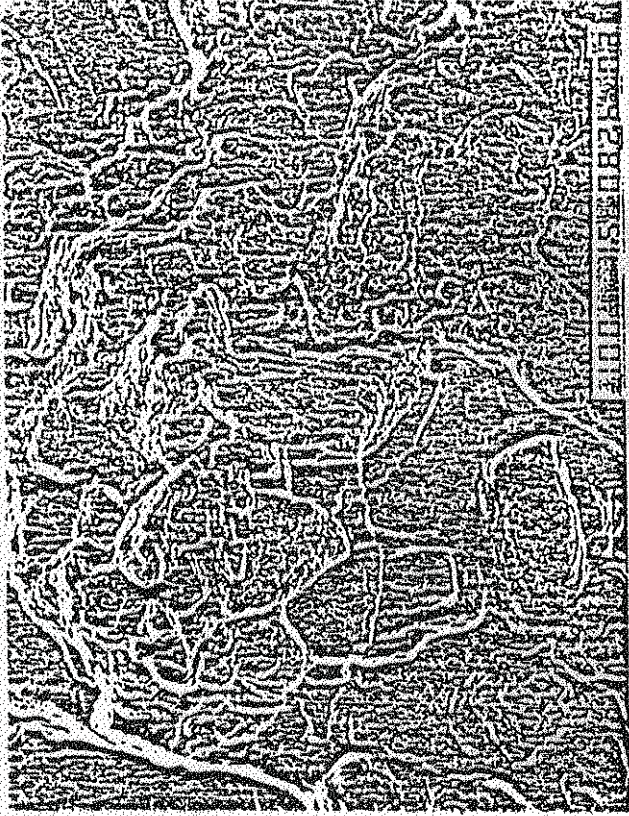
推 定 原 因		
No.	内 容	波及原因
①	UF <sub>4</sub> 微粉	①～⑬
②	UF <sub>4</sub> 微粉が炉フィルタ通過	⑦⑧⑬ ⑭～⑯
③	炉フィルタ付着UF <sub>4</sub> 微粉がフィルタ洗浄(低温F <sub>2</sub> フッ化)によりUF <sub>5</sub> として再微粉化し、フィルタ通過	⑪ ⑫～⑯
④	炉フィルタ付着UF <sub>4</sub> 微粉がUF <sub>6</sub> (G)と反応し、U <sub>2</sub> F <sub>8</sub> として再微粉化しフィルタ通過	⑨ ⑫～⑯
⑤	炉内生成U <sub>2</sub> F <sub>8</sub> 微粉の炉フィルタ通過	⑨ ⑫～⑯
⑥	炉内生成UF <sub>5</sub> 微粉の炉フィルタ通過	⑪～⑯
⑦	炉フィルタ通過UF <sub>4</sub> 微粉とF <sub>2</sub> の反応によりUF <sub>5</sub> として再微粉化バックアップフィルタ通過	⑫～⑯
⑧	炉フィルタ通過UF <sub>4</sub> 微粉とUF <sub>6</sub> (G)の反応によりU <sub>2</sub> F <sub>8</sub> として再微粉化バックアップフィルタ通過	⑫～⑯
⑨	微粉U <sub>2</sub> F <sub>8</sub> のバックアップフィルタ通過	⑫～⑯
⑩	微粉UF <sub>4</sub> のバックアップフィルタ通過	⑫～⑯
⑪	微粉UF <sub>5</sub> のバックアップフィルタ通過	⑫～⑯
⑫	コールドトラップ蓄積、及び蓄積物とUF <sub>6</sub> (L)との反応によるU <sub>2</sub> F <sub>8</sub> 生成	⑬～⑯
⑬	UF <sub>6</sub> 充てんライン蓄積	⑭～⑯
⑭	フィルタバイパスバルブ通過	
⑮	微粒子が固体としてフィルタ通過	
⑯	液体としてフィルタ通過	
⑰	シリンダ材質とUF <sub>6</sub> (L)の反応によるUF <sub>5</sub> 微粉生成	





B-0097 □  
(100%/10H)

フレキ部  
(バルブ入口も有)



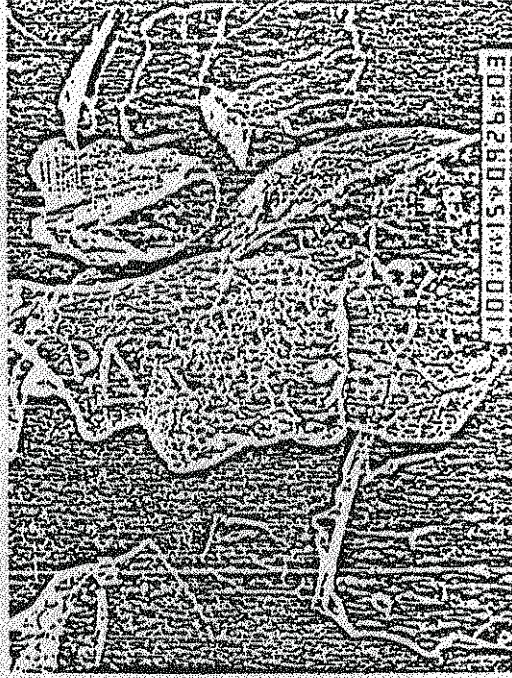
X500



B-0073 □  
(3%/67H)

1μフィルタ  
付着物  
(フレキ部無  
バルブ入口無)

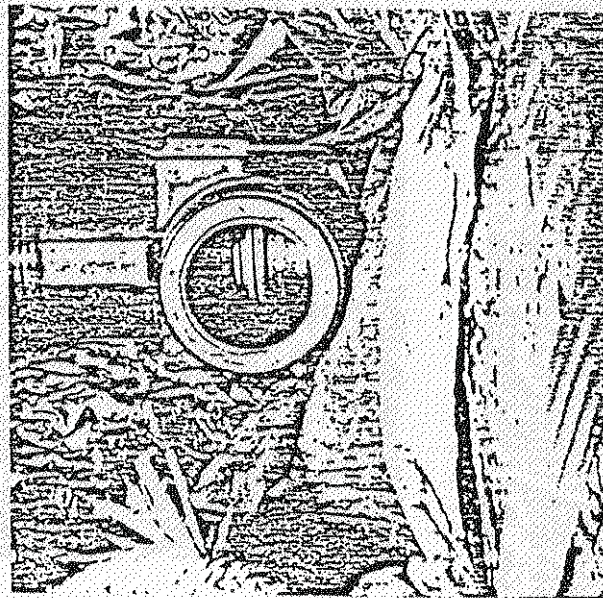
X7500



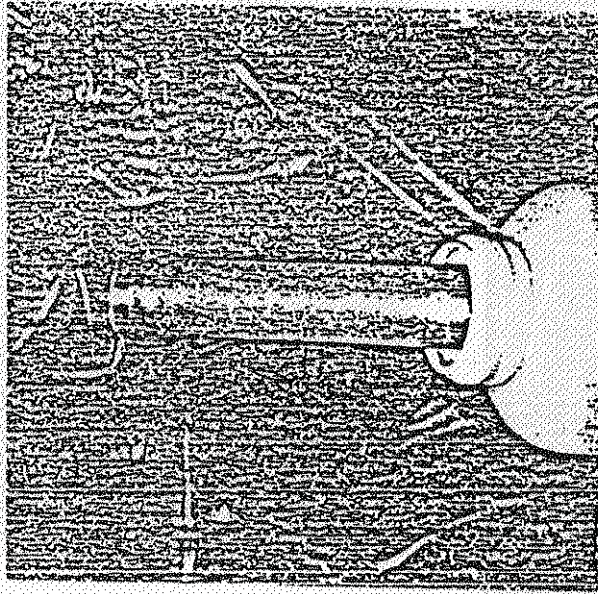
X500

図一3 充てん後の充てんライン付着物比較 (SEM)





6.1. 9. 25 B系OT 純水加熱洗浄後、  
製品充填 (B-0073) 終了後シリンダ-元バルブ



4.0μ-34 インラインフィルタ-

6.1. 9. 26 取出し

図-4 UF<sub>2</sub>シリンダバルブ入口及び充てんラインフィルタ概観

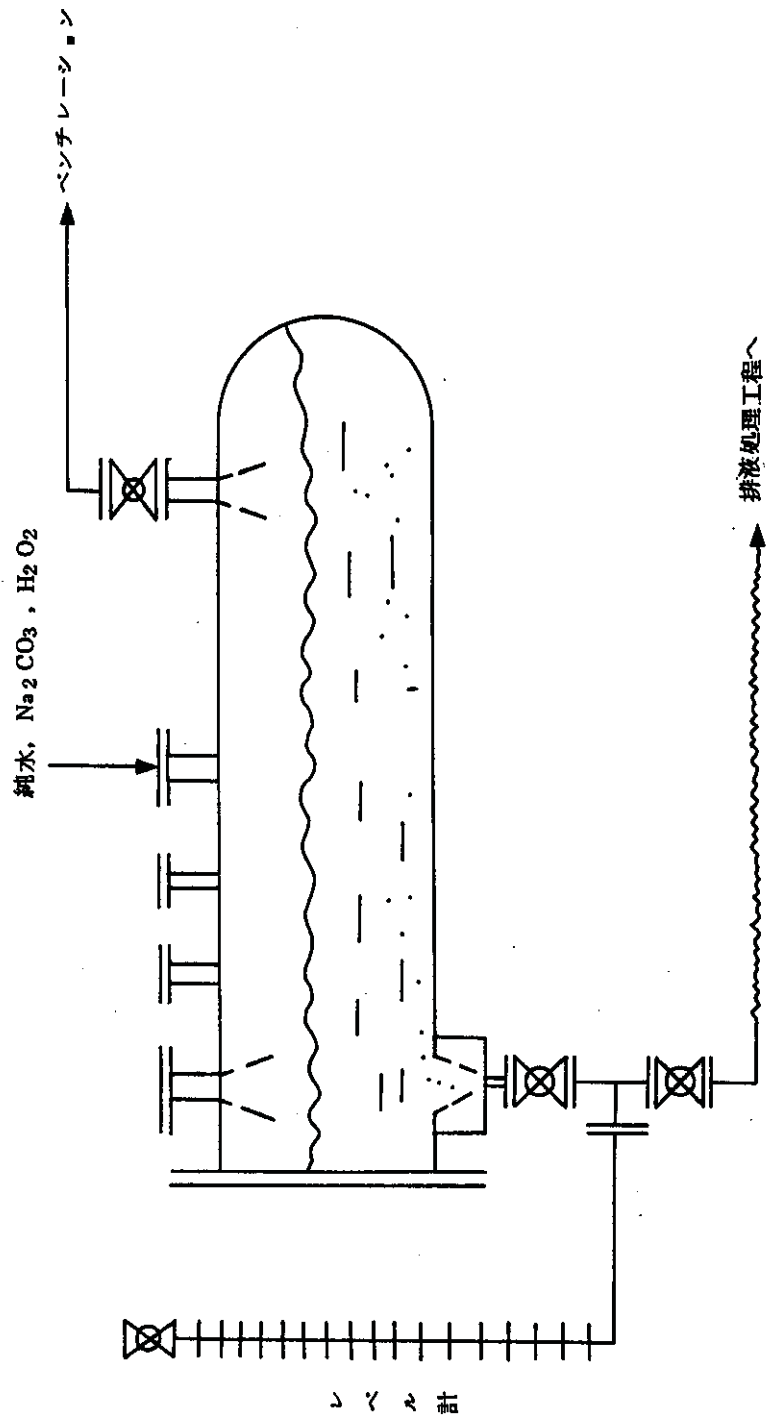


図-7 コーロトドラップの湿式洗浄

(3) 中間フッ化物性質概要

文献及び基礎試験の結果まとめた概要を表-4に示す。

中間フッ化物生成防止のための転換炉の運転条件に関して言える事は $UF_5$ 、 $U_2F_6$ 共に温度を極端に下げるか(80℃以下)、温度を極端に上げるか(370℃以上)である。

表-4 中間フッ化物性質概要

$3UF_5$ (白, mp 348℃, $d = 5.81 \sim 6.45$ ) $\longleftrightarrow$ $U_2F_6 + UF_6$ (gas) $7/2U_2F_6$ (黒, $d = 7.06$ ) $\longleftrightarrow$ $21/4UF_4 + 7/4UF_6$ (gas, liquid) その他 $U_4F_{17}$ (黒)が存在するという文献有
中間フッ化物生成防止温度 80℃以下(基礎試験)..... $UF_4 + F_2$ , $UF_4 + UF_6$ (g) 370℃以上(文献)..... $UF_4 + F_2$

(4) 固体不純物発生防止・除去対策設備概要

$UF_4$ の大粒径化については前報の通りであり今後の改良型フッ化沈殿槽の大型化が待たれる。

以下に乾式工程における主要設備の概要を示す。

① 転換炉頂部冷却(図-5参照)

効果については前述した通りである。又頂部フィルタの圧損上昇が少なくなり $F_2$ ガスフィルタ洗浄回数が激減した。

② 0.02 $\mu$ ガスフィルタ(図-6参照)

効果については前述した通りである。

フィルタ定量的効果としてはこれ迄の0.4 $\mu$ フィルタのみと比較しコールドトラップに移行する微粒子量が約1万分の1に減少する事になりスベック対策のみならずコールドトラップ洗浄回数の激減によるコールドトラップ保護(洗浄によるコールドトラップの腐食対策)効果が期待出来る。

なお本フィルタは通常HEPAフィルタがDOPテストで捕集率が99.97%以上であるのに対し99.9999%以上が保証されている。

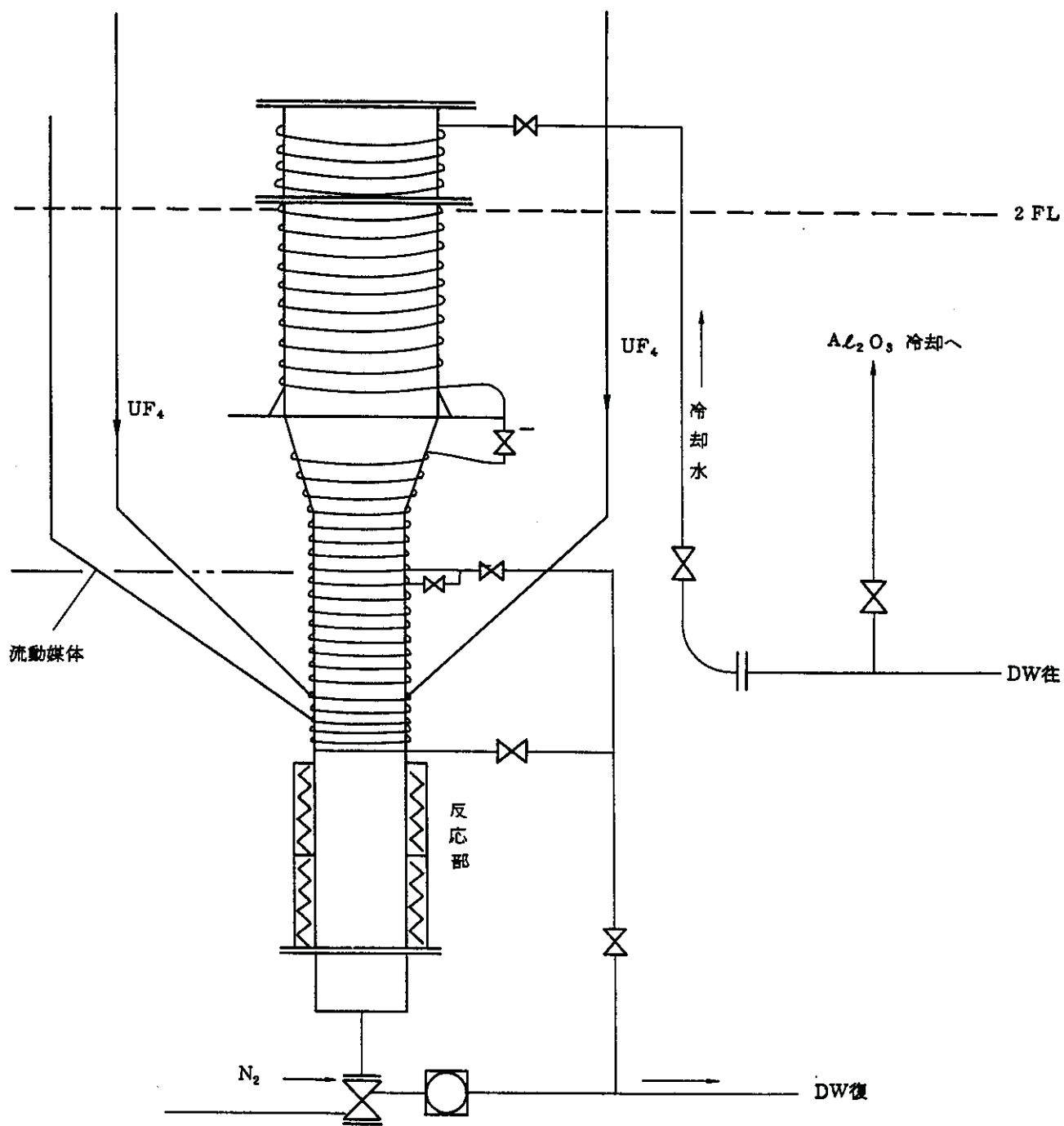


図 - 5 転換炉反応部以降の冷却

③ コールドトラップの湿式洗浄（図－7 参照）

純水、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 等によりコールドトラップ内の固体蓄積物を溶解除去する。現位置洗浄の場合の洗浄終了は、洗浄液中のU、F濃度、ファイバースコープ（全部は観察不可）による観察結果に基づき判断する。

なおB－0073製造前コールドトラップ洗浄は現位置水洗浄のみである。

④ UF<sub>0</sub>デカンテーションフィルタ（図－8 参照）

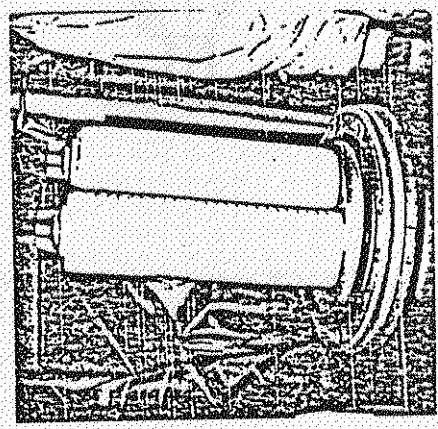
効果については前述した通りであり、試験計画中である。



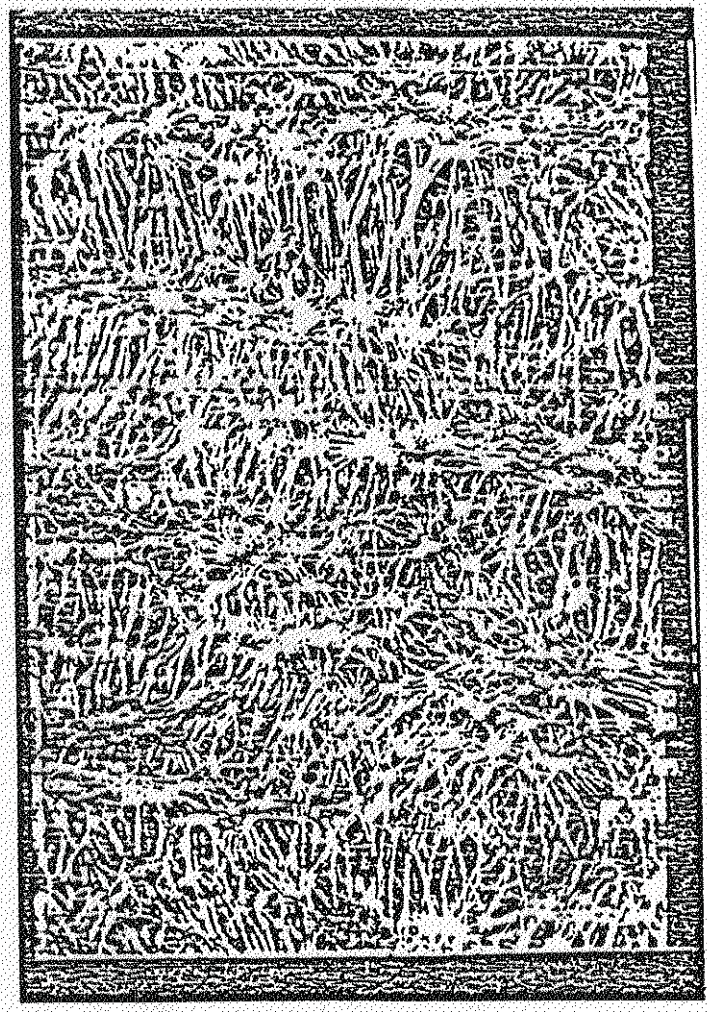
0.02 μm フィルタ導入効果 (コールドランプ移行微粉量比較 2 t UF, ベンチスケール製処理の場合)

0.4 μm の場合 : 0.56 ~ 3.0 g

0.02 μm の場合 :  $7 \times 10^{-5} \sim 3.8 \times 10^{-4} g$



(外観)



DOP 性能テスト

99.9999% 以上 (高性能エアフィルタ 99.97% 以上)

図-6 0.02 μm ガスフィルタ (テフロン製) SEM 写真

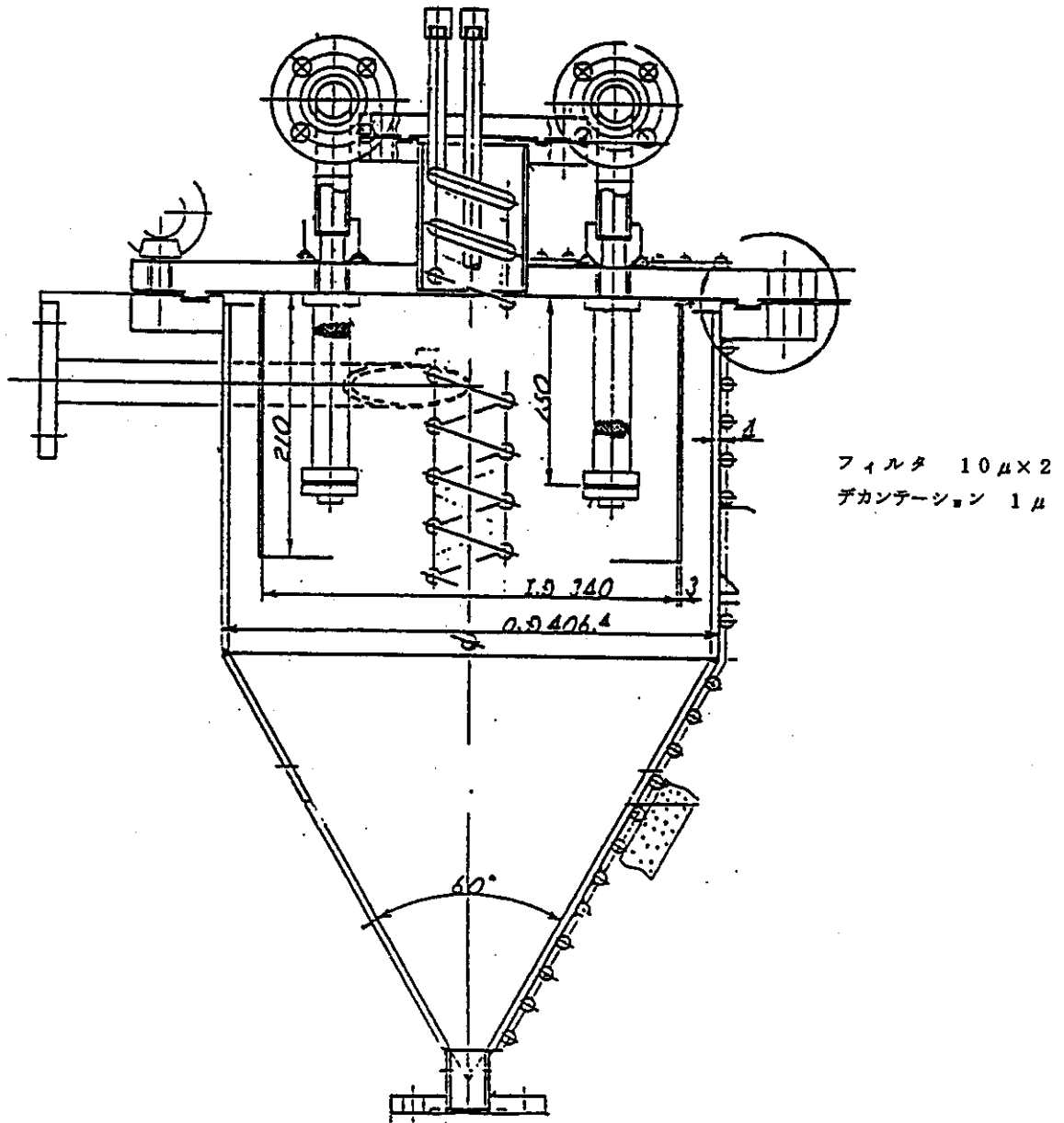


図8 UF<sub>6</sub> デカンテーション(サイクロン)フィルタ



(5) 固体不純物に関する基礎試験

基礎試験項目一覧を表-5に示す。現在実施中であり結果についてはプラント運転・分析等に反映してゆく予定である。

主たる目的は以下の通りである。

- ① 蓄積固体不純物の乾式簡易洗浄法の開発
- ② 中間フッ化物挙動・性質把握
- ③ 固体不純物発生防止・除去
- ④ コールドトラップ湿式洗浄効果の検討
- ⑤ 固体不純物定量法，粒度測定法の開発

表-9 UF<sub>6</sub>スベック関連基礎試験項目(61.8末～)

No.	試験項目	目的
S R/D-1	IF <sub>7</sub> 処理試験	コールドトラップ乾式簡易洗浄法開発
S R/D-2	UF <sub>6</sub> サンプル脱気試験	固着物量測定法開発
S R/D-3	UF <sub>6</sub> (L)+UF <sub>4</sub> 反応試験	中間フッ化物挙動(CT)
S R/D-4	UF <sub>6</sub> (G)+UF <sub>4</sub> 反応試験	中間フッ化物挙動(転換炉～CT)
S R/D-5	(UF <sub>6</sub> (G)+UF <sub>4</sub> )+UF <sub>6</sub> (L)反応試験	中間フッ化物挙動(CT)
S R/D-6	UF <sub>6</sub> サンプル脱気予過試験	固着物量測定法開発
S R/D-7	UF <sub>6</sub> (L)電気泳動試験	固着物性質把握, 除去
S R/D-8	F <sub>2</sub> +UF <sub>4</sub> 低温反応試験	中間フッ化物挙動(転換炉～CT)
S R/D-9*	Ni充填物予過試験	固着物除去
S R/D-10	ポリプロピレン+UF <sub>6</sub> , F <sub>2</sub> 反応試験	0.02μガスフィルタ採用可否検討
S R/D-11	炉頂部フィルタ模擬試験	S R/D-8の連続試験
S R/D-12	(F <sub>2</sub> +UF <sub>4</sub> )のUF <sub>6</sub> (L)中への溶解度試験	中間フッ化物挙動(CT～シリンダ)
S R/D-13	材質+UF <sub>6</sub> (L)反応試験	中間フッ化物挙動(充てんライン～シリンダ)
S R/D-14	固着物経時変化試験	中間フッ化物挙動(シリンダ)
S R/D-15	CT湿式洗浄残渣+UF <sub>6</sub> (L)反応試験	CT湿式洗浄残渣挙動
S R/D-16	UF <sub>6</sub> (L)中の粒度分布測定試験	固着物粒度分布測定

(\*) UF<sub>6</sub>(L)+(UF<sub>4</sub>+F<sub>2</sub>)

UF<sub>6</sub>(L)+UF<sub>4</sub>

UF<sub>6</sub>(L)+(UF<sub>4</sub>+UF<sub>6</sub>(G)) について実施

#### 4. 結 論

気体不純物については解決の目途がつき、固体不純物についてもオフライン精製（液化ガス回収法）が実証され、プロセスラインについてもコールドトラップの解体洗浄によりその目途がつくものと推定される。一方固体不純物量測定法開発についてもほぼその目途がつきつつある。

#### 5. 質疑応答

（質問）中間フッ化物の生成抑制の具体的方法とその性状変化について聞きたい。

（答）プラント転換炉では頂部を冷却し（80℃以下目標）、運転を行いその生成抑制を行っている。

又  $U_2F_6$  については  $UF_6(G) + UF_4$  ;  $UF_5$  ,  $U_2F_6 + UF_6(L)$  ;  $UF_4 + F_2$  でX線、色等により確認されており、 $UF_5$  についてはF-602付着物、 $UF_4 + F_2$  (低温) で確認されている。 $UF_x$  は  $UF_6(G)$  圧、 $F_2$  圧、温度により変化する。

#### 4-(1)-⑤ ノンスラッジ廃液処理法の開発

報告者 製錬課

##### 1. 開発の目的

製錬転換プロセスにおいて発生する廃液，特にフッ化沈殿工程のフッ化廃液処理で，放射性固体廃棄物が発生しない（ノンスラッジ化）処理システムの開発，廃液中に含まれるフッ酸，ウランの回収を主たる目的として委託研究（委託先：ユニチカ㈱）により開発を行なった。

##### 2. 概要

本処理法の概略フローを図-1に示す。

廃液（フッ化廃液，スクラバ廃液）は，①酸化マグネシウム（ $MgO$ ）を添加してフッ化マグネシウム（ $MgF_2$ ）とし，苛性ソーダ，回収した $Mg(OH)_2$ で中和後 $MgF_2$ スラリーとして沈殿生成する。②沈殿生成した $MgF_2$ スラリーは，フィルタープレスより脱水し $MgF_2$ ケーキとする。③脱水母液に，高分子凝集剤（UF-105）を添加してシックナーで $Mg(OH)_2$ を分離し再利用する。シックナー上澄液は，高次処理系へ送り微量（数ppm）に残留するウラン，フッ素を除去する。④ $MgF_2$ ケーキは98%硫酸で溶解し，蒸留によってHFと残渣に分離しHF蒸気は冷却して回収する。⑤蒸留残渣は水で溶解し含有するウランをイオン交換樹脂に吸着させて回収する。

以上の処理によって放射性固体廃棄物が発生しないシステムとなる。

### 3. 各種試験結果

#### 3-1 MgF<sub>2</sub>沈殿

フッ化廃液にマグネシウムを加え、苛性ソーダでpH 6.5~7.5に調整して廃液中のフッ酸をMgF<sub>2</sub>として沈殿させ固液分離で得られる母液のフッ素濃度と添加するマグネシウムイオン濃度の関係を図-2に示す。図に示すようにマグネシウム添加量が3.0 g/l以上で母液中のフッ素濃度は100 mg/l程度になる。更にこの母液にマグネシウムを加え苛性ソーダでpH 10.5程度に調整し、固液分離した母液のフッ素濃度と添加するマグネシウムイオン濃度の関係を図-3に示す。図から0.5~0.8 g/lのマグネシウムを添加しpH 10以上に調整することで母液中のフッ素を10 mg/l程度まで低下できることが判明した。

#### 3-2 MgF<sub>2</sub>母過

フッ化廃液中に含まれるウランの濃度が、MgF<sub>2</sub>スラリーの母過速度に及ぼす影響を図-4に示す。ウランを除去したMgF<sub>2</sub>スラリーはフィルタープレスでは母過不能であり、ウランを添加(ウラン濃度3 gU/l)したMgF<sub>2</sub>スラリーは母過速度が速いことが判明した。図-5に母過速度に及ぼすpHの影響を示す。図に示すようにpH 8以上になると若干母過速度は低下する。また図-6に母過速度に及ぼす温度の影響を示す。図に示すようにMgF<sub>2</sub>スラリーの液温度に大きく依存し、液温が60℃の場合は20℃の場合に対して約2倍の母過速度が得られることが明らかになった。なお母布の違いによる母過速度についても測定済である。

#### 3-3 蒸留

MgF<sub>2</sub>ケーキを3倍当量の硫酸で溶解し、MgF<sub>2</sub>ケーキ含水率(85wt%, 50wt%)が蒸留に及ぼす影響を調べた。図-7及び図-8に蒸留結果を示す。図に示すようにいずれの場合も120~130時間で99%以上のフッ酸が回収される。またケーキ含水率85wt%の場合には約10%の濃度のフッ酸、含水率50wt%の場合には約50%の濃度のフッ酸が回収された。すなわちMgF<sub>2</sub>ケーキの含水率を低くすることによって回収されるフッ酸濃度は高くなることがわかった。

#### 3-4 ウランの回収

蒸留残渣を水で溶解し苛性ソーダを加えてpH 1~2に調整した溶液を強塩基性アニオン交換樹脂(三菱化成, SA-11A)カラムに通液しウランを吸着させた結果を図-9に示す。また樹脂からの脱離を図-10に示す。図に示すように通液速度SV 1.8で20 l/l-R程度で破過し、脱離については6N硫酸で脱離(SV 1.8, 通液量3.5 l/l-R)されることがわかった。なおウランの吸着量は67 gU/l-R)であった。

#### 4. 開発の成果

図-1に示すノンスラッジ廃液処理フロー，すなわち①MgOによる中和沈殿・固液分離工程 ②蒸留によるフッ酸回収工程 ③イオン交換樹脂によるウラン回収工程からなる実用性の高いノンスラッジ廃液処理システムを開発することができた。

本システムは，現行のフッ化廃液を酸回収塔で処理する方法と比較して 1) 蒸気を多量に必要としないこと。 2) 固体廃棄物が殆んど発生しないため廃棄物貯蔵設備を必要としないこと。 3) 高価なフッ酸やウランを廃液中から回収し再利用できること等の特徴を有する経済的な廃液処理システムを開発することができた。なお本処理法の開発データを基に設備の詳細設計も行なった。

#### 5. 今後の課題

本廃液処理法の開発データを基に既設の廃液処理設備を改造し実証試験を行う予定である。

以上

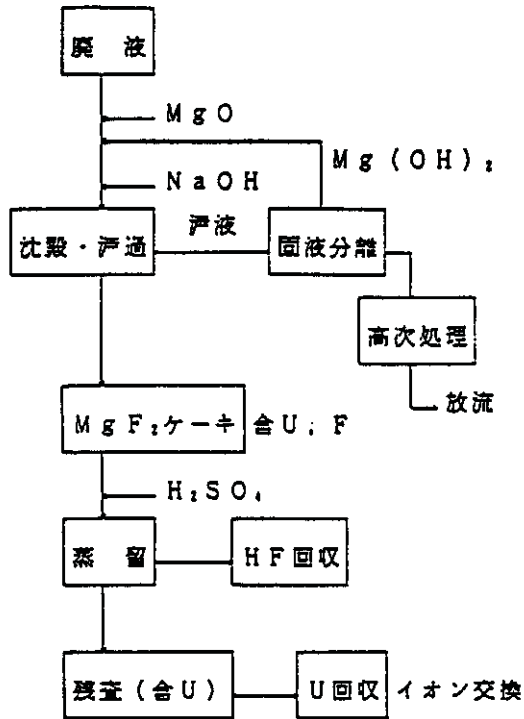


図1 ノンスラッジ廃液処理フロー

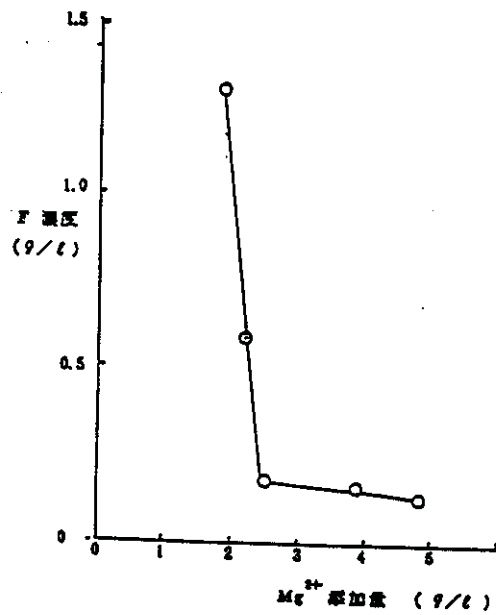


図2 Mg<sup>2+</sup>濃度の汚液フッ素濃度に及ぼす影響(1)  
原液F濃度 3.6g/l, pH 6.5~7.5

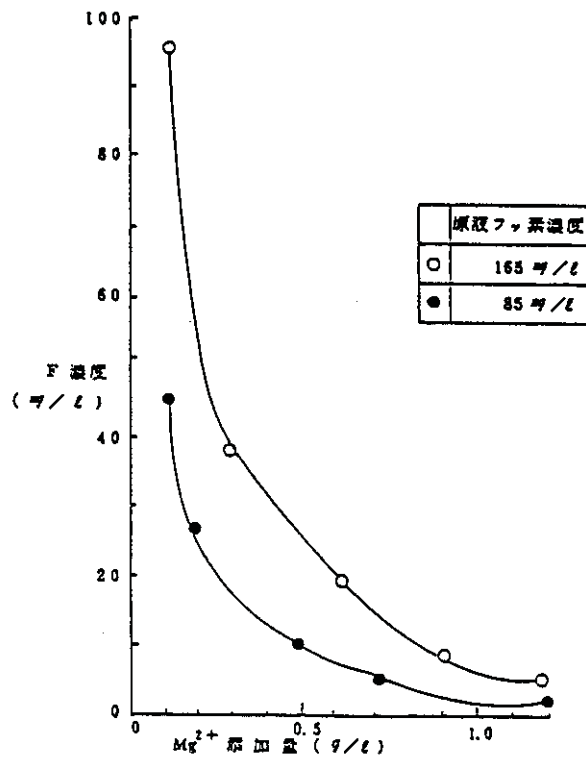


図3 Mg<sup>2+</sup>添加量の汚液フッ素濃度に及ぼす影響(2)  
pH 10.5~10.6

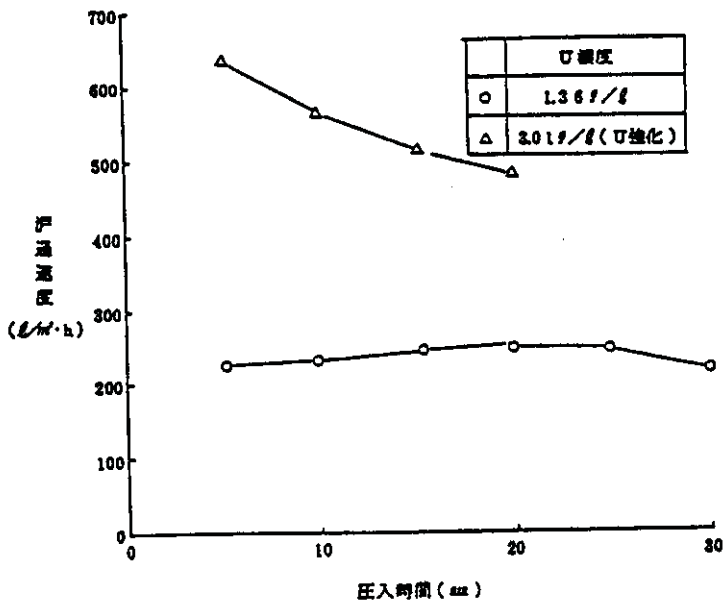


図4 透過速度に及ぼすウラン濃度の影響

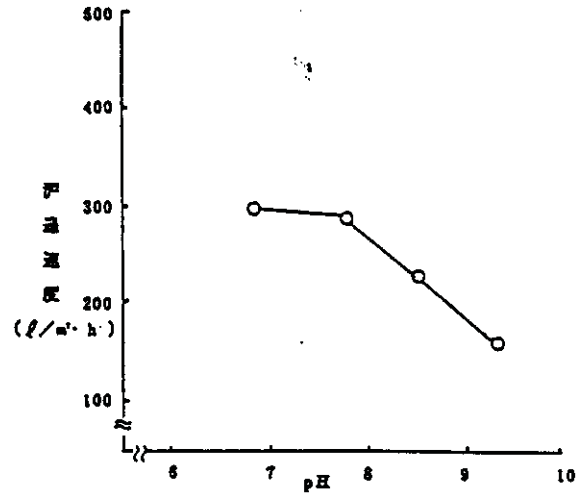


図5 透過速度に及ぼす pH の影響

OF液 (A液)

伊布P-28

圧入圧力 5 kg/cm<sup>2</sup> 圧入時間 30 min

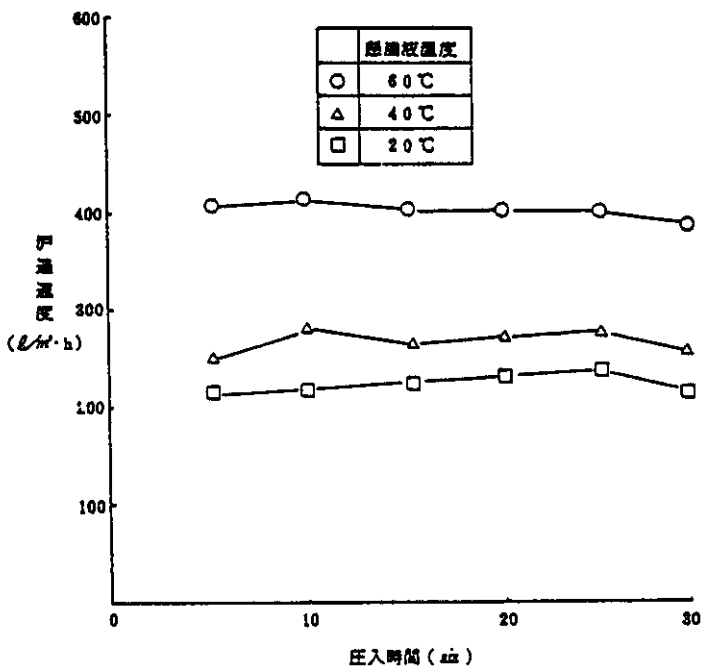


図6 透過速度に及ぼす懸濁液温度の影響

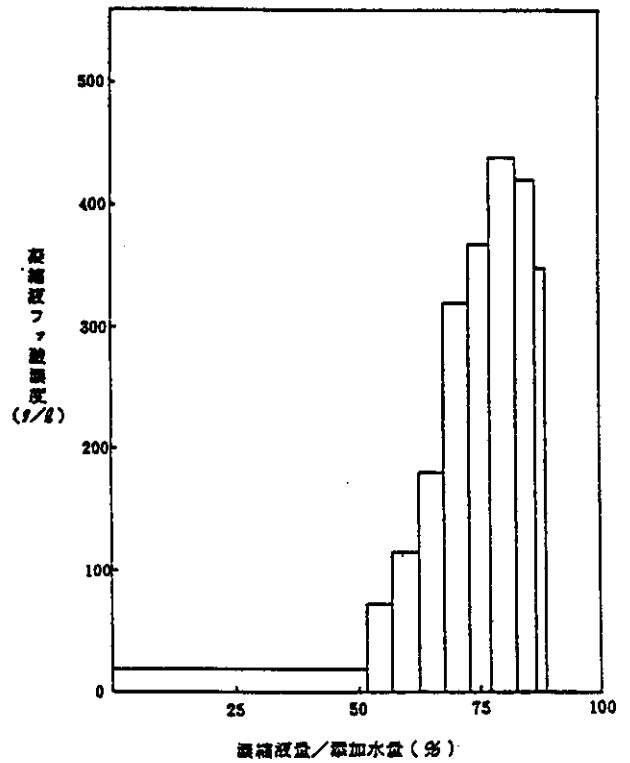


図7 含水率85%モデルケーキの蒸留結果

硫酸添加量 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/MgF<sub>2</sub> 当量比 3

蒸留液温 150~160°C

蒸留圧力 常圧

蒸留時間 約130時間

回収フッ酸平均濃度 110 g/l

フッ素残留率 0.4%

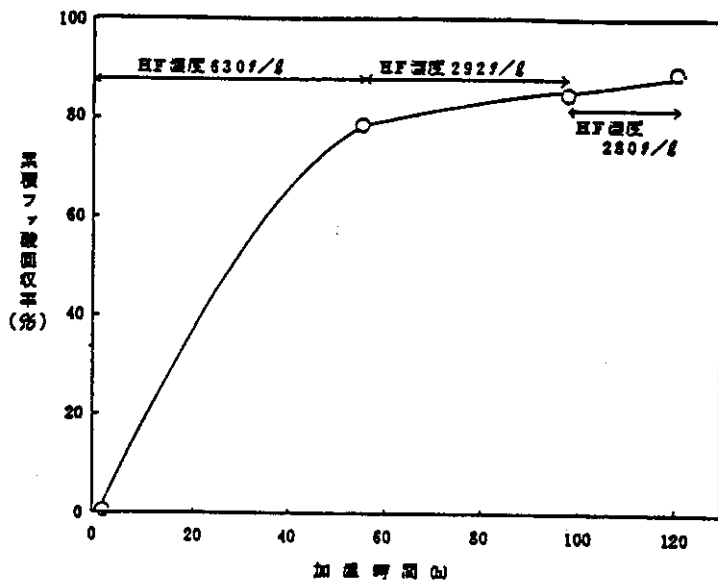


図8 含水率50%モデルケーキの蒸留結果

蒸留条件は図7と同じ

回収フッ酸平均濃度 55wt%

フッ素残留率 0.1%

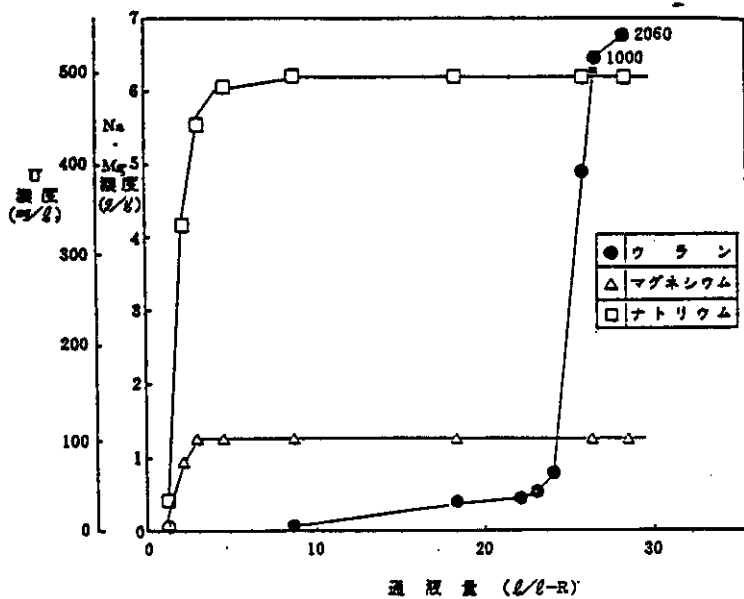


図9 アニオン交換樹脂による蒸留残渣中のウラン吸着

使用樹脂 SA-11A 10ml 樹脂高12cm  
 吸着原液 蒸留残渣溶液 (U: 2.9g/l, Na: 6.2g/l, Mg: 1.3g/l, pH: 1.0)  
 通液速度 SV 1.8

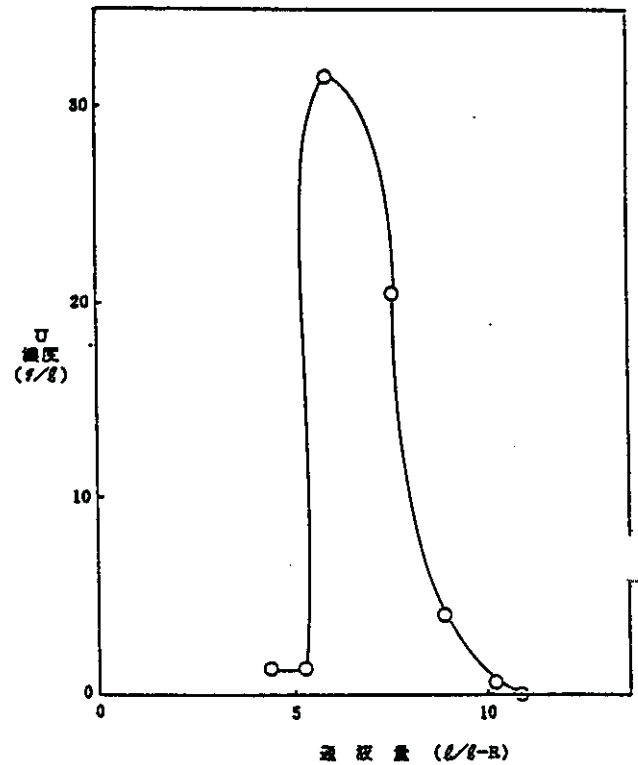


図10 SA-11Aからのウランの脱離

使用樹脂 SA-11A  
 10ml 樹脂高12cm  
 (ウラン吸着量 66.7g/l)  
 脱離剤 6N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 通液量 3.5 l/l-R  
 通液速度 SV 1.8



#### 4-(1)-⑥ 弗化沈殿槽の更新

報告者 製錬課

##### 1. 要 旨

昭和60年10月に弗化沈殿槽(R-401)を更新した。その主たる目的は、これまで使用して来たポリエステル系樹脂やフラン樹脂が長期的耐食性に問題点があったため、耐食性に優れたPTFE(四弗化エチレン樹脂)を接液部としたFRP材料ハイブリットフロンによる弗化槽の製作ならびに試用である。施工に当っては溶接方法、板取り等の改善を行いつつ実施した。これまでの操業実績によれば、期待通りの耐食性が得られているが、溶接部は機械強度的に弱い点がある。PTFEの特性である非粘着性により、UF<sub>4</sub>スケールの付着量が少い。粉体物性に与えた影響のうち明らかに言える事は平均粒径が小さくなった点であるが、接液部材質の効果と攪拌羽根の変化による攪拌の効果が考えられる。

##### 2. 弗化槽概要

基本的な構造は既設の槽と同一であり、高さ3.3m、内径2.4m、コニカル底部を有する内容量8m<sup>3</sup>の円筒型混合反応槽である。約10%の弗酸とウラナス溶液を注入し反応させ、含水四弗化ウラン結晶を生成する。反応温度は蒸気吹込により約90℃に保たれる。生成した結晶は底部より弁を通じて抜き出され、反応母液は上部ノズルからオーバーフローする。反応母液は硫酸、塩酸、弗酸の混酸であり強い腐食性を有しており、槽の構造材として、耐食性と耐熱性が要求される。

今回の主な変更点は、①PTFEを接液側にもつFRP構造とした。②攪拌羽根の4段目にピッチをつけ、さらにバッフル内に5段目を増設した。

図-1 弗化槽概念図

表-1 各部名称と主要仕様

表-2 主要ノズルの用途と口径

##### 3. 弗化槽更新履歴

今回の弗化槽で3台目であり、その更新にかかわる仕様、発生不具合等を表-3 弗化沈殿槽の更新履歴に示した。耐食上従来型のFRP材料では長期的耐久性が望めないため、PTFEとFRPとの複合材を選定した。

##### 4. 積層方法と溶接方法

積層方法を図-2に示した。本槽の材料は従来型の単なるPTFEのライニングではない。

厚さ3mmのPTFEにカーボン繊維の布を含浸裏張りした板材を用い、PTFE側を内側とし木枠を利用して溶接する。溶接部分にカーボン繊維を含浸裏張りした後カーボン繊維を仲介役としてFRP層を積層する。硬化した後木枠を撤去し、溶接部を内側から再度溶接補強する。

当初は図3の右に示した様に槽内側にリボン溶接の凸部のない構造をねらったが、溶接部の水密性に難点があり、最終的には図-3に示す溶接方法で実施した。

また当初は槽底部のコーン先端部に溶接線が集中する施工案であったため、強度上の問題があり、板取り溶接計画の改善を行った。

## 5. 粉体物性への影響

図-4, 弗化条件と嵩密度, 体積平均径の推移

図-5, 106 $\mu\text{m}$ 以上の大粒子割合の推移

図-6, 38 $\mu\text{m}$ 以下の微粒子割合の推移

図-4~図-5において①ポイントで内筒(バッフル)がPTFE+FRPとなり、攪拌羽根も新型に変わった。さらに②ポイントで弗化槽本体もPTFE+FRPに変わった。①②ポイント前後での粉体物性の変化を以下に示す。

- 1) 嵩密度は2.5 g/cm<sup>3</sup>で安定化している。
- 2) 平均径は①でそれまで70 $\mu\text{m}$ 前後であったものが急激に50 $\mu\text{m}$ 程度に微粒子側にシフトしている。
- 3) 大粒子の割合は①~②の間で減少したが、②以降は増加し10~20wt%に復帰している。
- 4) 微粒子の割合は①以降急増し②となっても変化しなかった。攪拌速度を45 rpm → 55 rpmに増すと③以降減少している。

## 6. まとめと評価

- 1) 耐食性は良好である。
- 2) PTFEへのスケール付着はポリエステルと比較して少く、大きく(厚く)成長する前に剝離落下する。このため抜出部閉塞により停止するまでの期間が長くなった。これまでは10tU約2週間で槽クリーニングしていたものが20tU約4週間の操業が可能となった。
- 3) 溶接部の物理的強度が弱く、スケール落し作業で損傷を与えないよう注意が必要。スケールを溶解する方法等の対策も必要と思われる。

4) PTFE材質が粉体物性に与える影響については攪拌その他の条件も加味して調査を続ける必要がある。

5) 予算的には通常FRPで約700万円でありPTFE+FRPでは約1800万円と高価である。

## 7. 質疑応答

Q 1 新弗化槽でできたUF<sub>4</sub>の粒度分布が旧弗化槽と比較して微粉が多くなった理由は、接液する材質がテフロンとなったためか。

A 1 原因として考えられるのは以下の3点である。

- ① 攪拌羽根にピッチをつけて上昇流となるようにし、さらに最上段に一段の羽根を追加した事等により攪拌条件が変わった。
- ② 接液部の材質がポリエステル樹脂からテフロンに変わった。
- ③ スケールが付着しにくくなったため、核発生の種となるUF<sub>4</sub>のうち、スケールの分が減少したため。

Q 2 種晶としては、液中に懸濁浮遊している微結晶のみが寄与するのではないか。

A 2 UF<sub>4</sub>スケールや壁面等が、核発生に関与しないと考えれば、接液部の材質が粉体物性に与える影響は無い事になる。

Q 3 攪拌速度を上げて、完全混合状態としたらばどうか。

A 3 現有攪拌機の使用最高回転数が75rpmである。攪拌速度を上げるとオーバーフロー液に随伴して損失する微粉UF<sub>4</sub>量が増加し、ウラン収率が低下してしまう。単純に攪拌を上げるだけではなく、槽内構造まで含めての検討が必要である。

Q 4 ベンチスケールの完全混合型弗化槽ではオーバーフローが無いがどうなっているか。

A 4 UF<sub>4</sub>結晶と共に全量ろ過機F-401へ供給している。

Q 5 実機でそのような運転は可能か。

A 5 ベンチスケール試験ではUF<sub>4</sub>、液量共に実機に較べて少量のため、ろ過機での全量処理が可能であるが、実機で全量をろ過する事は処理能力上困難と思われ、ろ過機の変更が必要となろう。

Q 6 現有弗化槽の攪拌はどのような考え方で設計されたものか。

A 6 この弗化槽の原形は旧製錬所時代にできたものであり、DTB型(ドラフトチューブバッフル型)晶析缶を模擬している。(図-7参照)これはドラフトチューブを有し、

完全混合を狙ったものであった。しかしドラフトチューブとコーン部との接合部に構造上の弱点があり、UF<sub>4</sub>結晶の沈積閉塞によりドラフトチューブが変形し、これを撤去し、現在のよう形となった。

- Q 7 硫酸系の方が塩酸系と比較して粉体物性が良かったといえるか。
- A 7 硫酸系であっても悪い時もあり、断定する事はできないと思われる。
- Q 8 中国産YCを使った場合の粉体物性はどうかであったか。
- A 8 中国産からニジェール産に変わった前後の粉体物性に大きな変化は見られない。

表-1 各部名称と主要仕様

No	名 称	主 要 仕 様
1	直 胴 部	内径 2.4m, 高さ 1.5m, PTFE3t+FRP8t
2	コ ー ン 部	高さ 1.8m, PTFE3t+FRP10t
3	パ ッ フ ル	内径 1.5m, 高さ 1.5m, 空気抜き窓付, PTFE2t+FRP7t+PTFE2t
4	攪 拌 羽 根	ピッチ付き 2枚羽根 4段, ピッチ無し 2枚羽根 1段, 上昇流 FRPライニング(昭和高分子R-806)
5	スチーム吹込 サイレンサー	テフロン製, 2本
6	コニカル短管	内径 148φ, PTFE3.5t+FRP5t
7	液 位 計 用 管	
8	液 供 給 用 管	40A PTFE+FRP
9	空 気 抜 き 窓	4個

表-2 主要ノズルの用途と口径

No	用 途	口 径
N-1	オーバーフロー	80A
N-2	緊急オーバーフロー	50A
N-3	温 度 計 用	25A
N-4	液 位 計 用	40A/20A
N-5	液 供 給 用	40A/25A
N-6	蒸 気 供 給 用	125A
N-7	上 澄 液 抜 用	25A
N-8	液 供 給 用	25A
N-9	液 供 給 用	25A

表-3 弗化沈殿槽の更新履歴

No	主 要 仕 様	発生トラブルと対策
1	<p>56年製作 57年4月から操業</p> <p>耐食層 { フラン樹脂 Q1001 武田 3t { ハイモジュラスカーボンマット ガラスマット (2CSM+2GM)</p> <p>強度層 { ビニルエステル樹脂 リボキシR-802 昭和高 8t { (2GM+RC+SM)</p>	<p>58年8月 ①フランがFRPから浮上 ②液がFRP部まで浸入腐食 対策：フラン樹脂を全面削り取り フラン樹脂再ライニング</p> <p>58年10月 。コーン部より漏洩 対策：①ピンホール発生部をフラン樹脂で補修 ②コーン部外側をR-806で補強</p>
2	<p>59年2月製作</p> <p>最内面 { フラン樹脂 Q1001 武田 2t { カーボンマット トレカ 東レ</p> <p>耐食層 { ビニルエステル樹脂 リボキシR-806 昭和高 3t { ビニロンマット VM#100 クラレ ビニロンクロス VCR#270 クラレ</p> <p>強度層 { ビニルエステル樹脂 リボキシR-806 昭和高 10t { ガラスマット GM#450 旭ファイバー ガラスクロス GCR#570 旭ファイバー</p>	<p>60年3月 。フラン層が剝離落下 対策：①フラン樹脂を全面削り取り ②R-806によりコーティング</p>
3	<p>60年10月製作(61年1月より本格運転)</p> <p>最内面 { PTFE 中興 3t { カーボンクロス トレカ 東レ</p> <p>耐食層 { ビニルエステル樹脂 リボキシR-806 昭和高 3t { ソンタラ #8100 東レ・デュボン</p> <p>強度層 { ビニルエステル樹脂 リボキシR-806 昭和高 7t { ガラスマット GM#450 旭ファイバー ガラスクロス GCR#570 旭ファイバー</p>	<p>61年8月 。本体下部フランジ部PTFE層がスケール落とし作業により剝離 対策：①短管の取替 ②溶接補修</p>

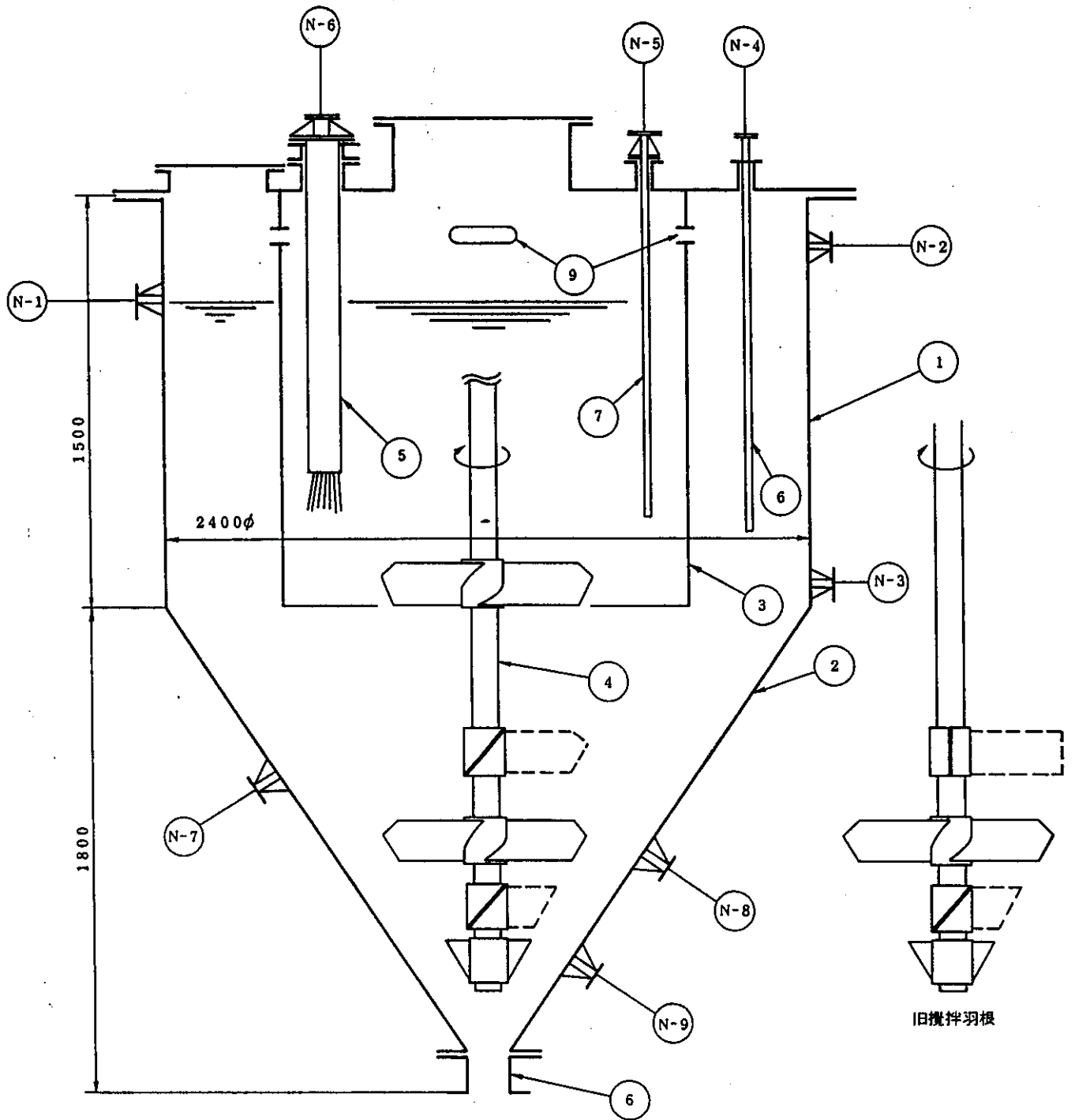
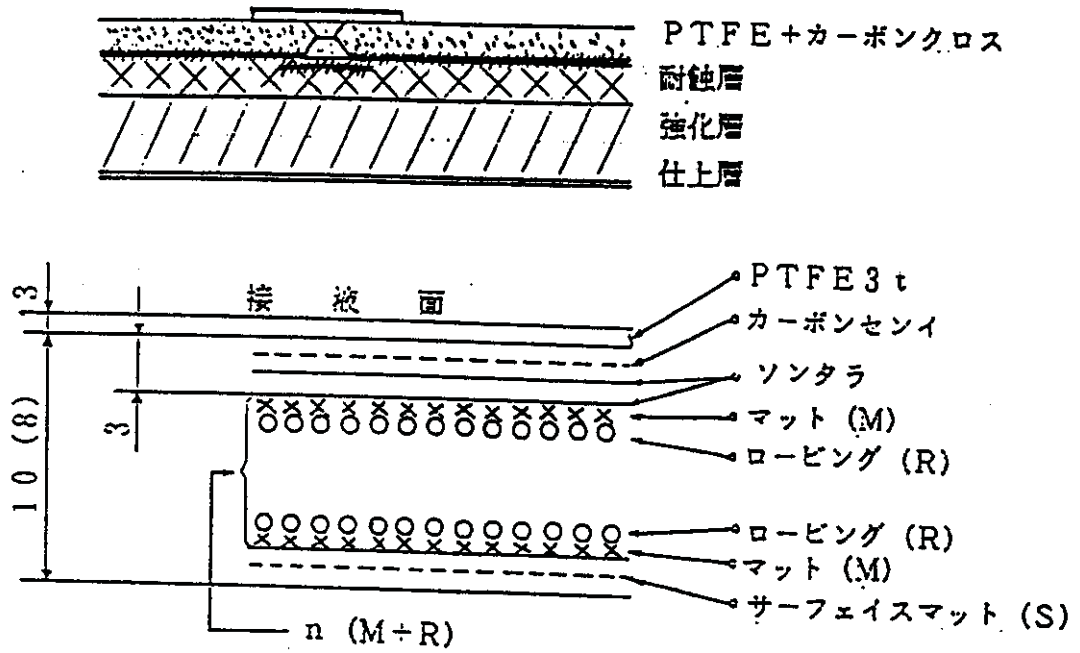


图-1 弗化槽概念图

構造断面



最内面	PTFE		中興
	カーボクロス	トレカ	東レ
耐蝕層	リポキシ樹脂	R 8 0 6	昭和高
	ソントラ	# 8 1 0 0	東レ・デュポン
強度層	リポキシ樹脂	R 8 0 6	昭和高
	ガラスマット	GM# 4 5 0	旭ファイバー
	ガラスクロス	GCR# 5 7 0	旭ファイバー

図2 積層方法



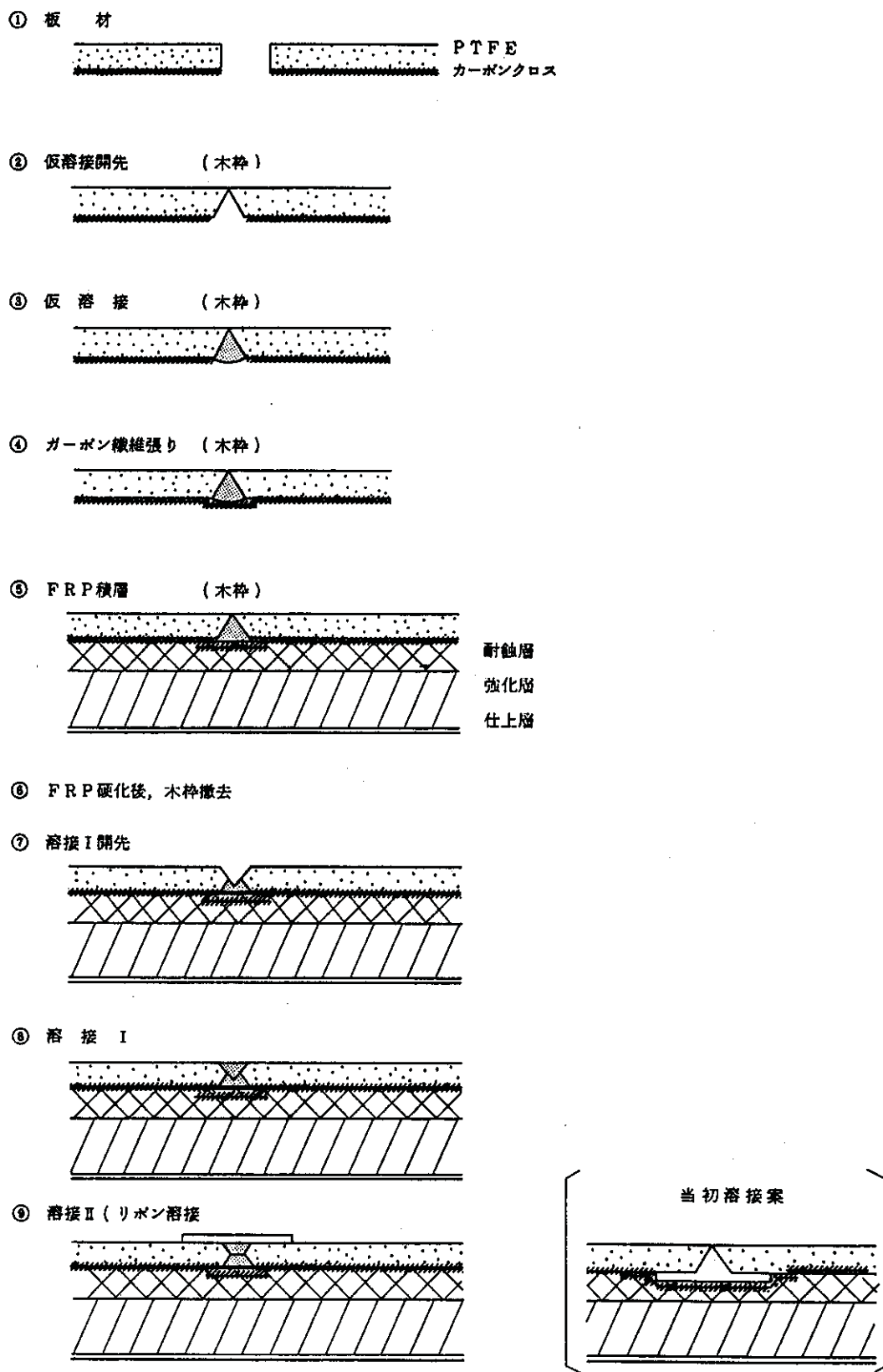
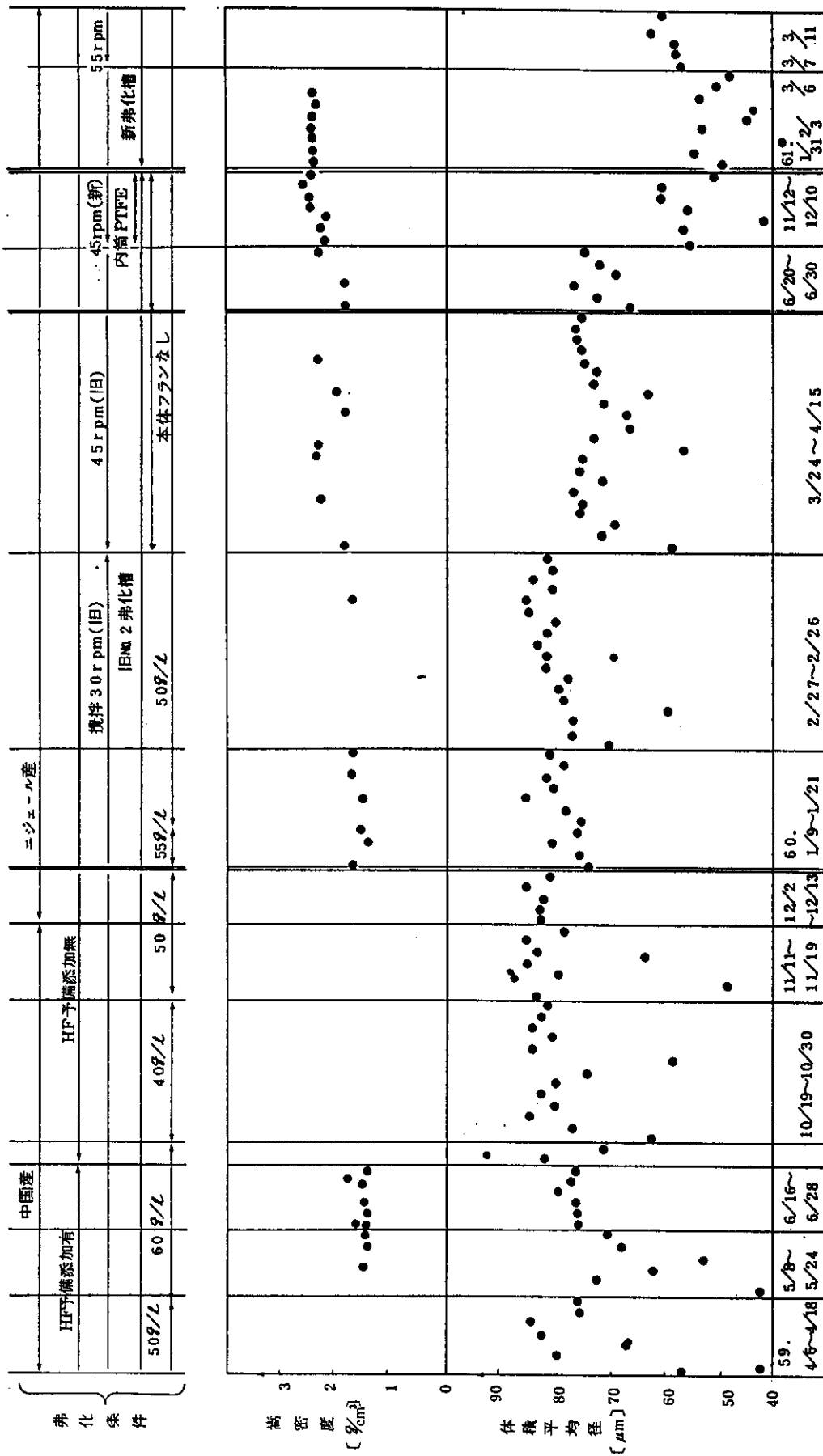


図-3 溶 接 方 法



図一4 弗化条件と嵩密度，体積平均径の推移

8/2  
~  
8/4

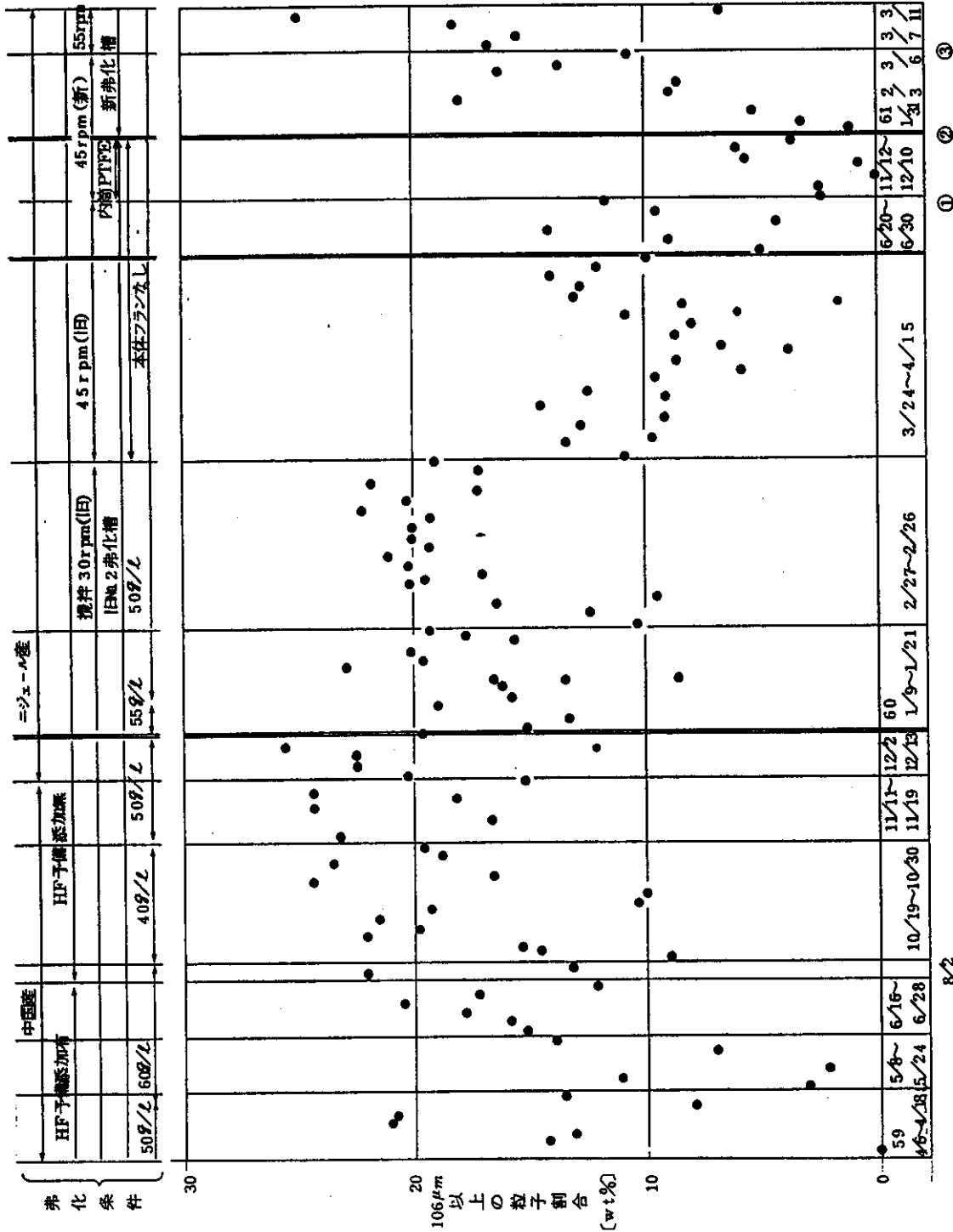
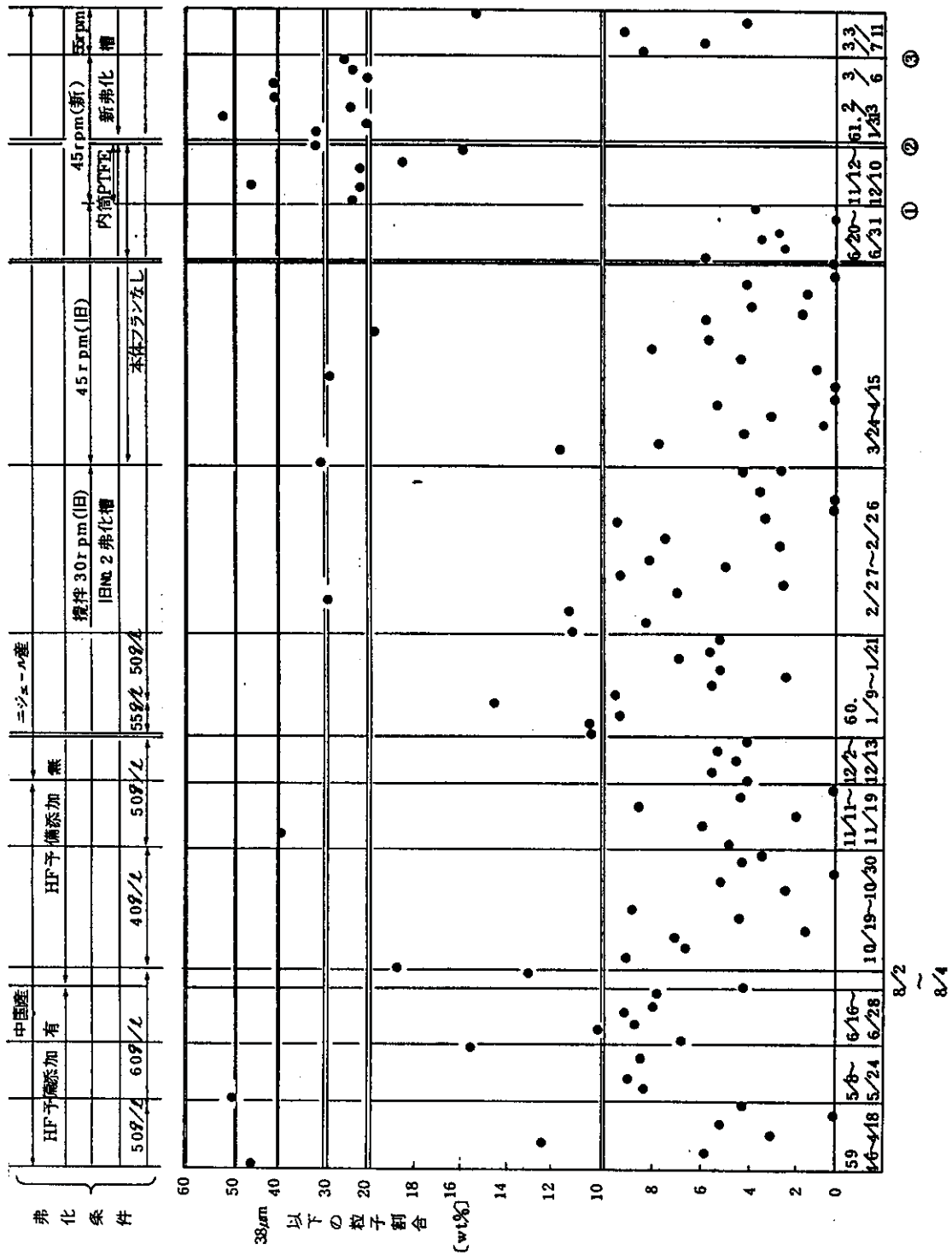


図-5 106 μm 以上の大粒子割合の推移

8/2  
8/4



図一六 38 $\mu$ m以下の微粒子割合の推移

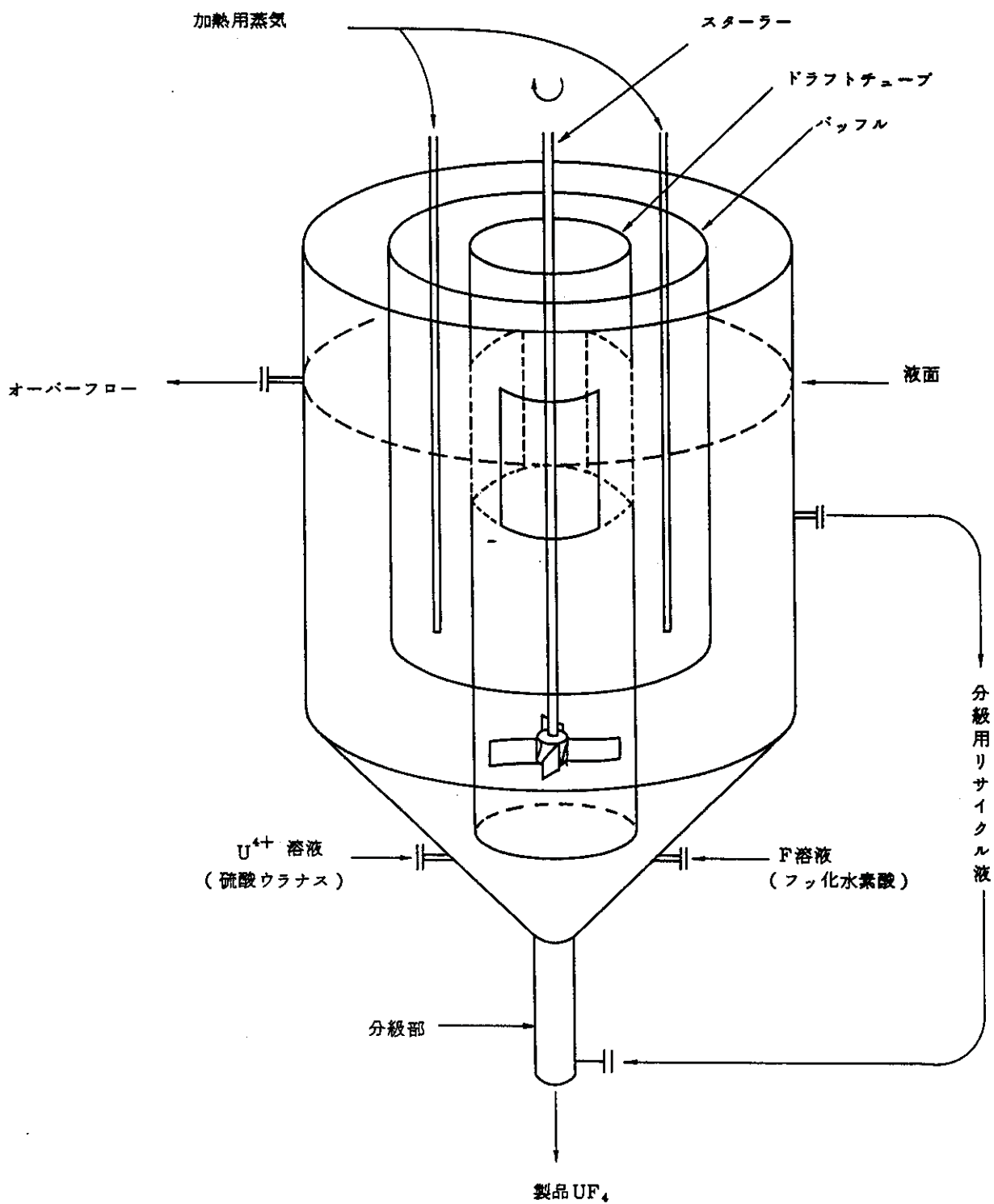


図 - 7 弗化槽の原型構想図

#### 4-(1)-① 廃液処理盤等の中央集中化工事

報告者 製錬課

##### 1. 概 要

ウラン・ふっ素吸着除去設備及び予備液槽廻りの監視・コントロールは、本システムができるまでは現場設置の操作盤により操作を行ってきたが、オペレータが現場を離れることができず、また、データの取得及び処理もオペレータが行う必要があり、製錬転換パイロットプラント全工程同時運転を控え省力化を図る必要があった。そこで、監視・コントロールをCRTにて行うことにより現場操作を減らし、データロギング及び処理も自動で行えるようにして省力化の解決を図った。

このCRTによる集中化システムの概念図を図1に示す。今回の適用では、DDC制御2グループ、シーケンス制御9シーケンス、ロギング27点というシステムになっている。

##### 2. 特 徴

本CRTシステムの主な特徴を以下に示す。

###### 1) 省力化・合理化

- ① コントロール室でCRTをマンマシーンインターフェースとしてグラフィックス画面を見ながら監視・制御が可能。
- ② 1人で操作が可能であり、更に、他工程のパネルを監視しながらでも運転ができる。
- ③ 操作が簡単であり、その工程の担当者以外の運転員でも操作が可能。

###### 2) ロギング

- ① データの収集が定時に処理された後プリントアウトされる。  
(時報・日報・月報・任意報)
- ② グラフ化  
トレンドグラフ機能を備えているため、過去から現在までの情報がCRT上及びハードコピー上に得られる。
- ③ アラーム及び工程のイベントが時刻と共に記録されるため、異常時の解析及び対応が容易である。

###### 3) フレキシビリティ

- ① 設定値の変更が容易。

- ② 設備の変更への対応が容易（改良，増設等）。
- ③ 大型DDCシステムと融合性を有する。
- ④ 本システムがダウンした場合，現場盤での操作が可能。

#### 4) 設置スペース

設置スペースが小さくてすむため，かなり狭い所でも設置が可能。

### 3. CRTオペレーションパネル

CRTオペレーションパネル一覧とその現状を表1に示す。現状に示した通り本システムにはまだ多少の余裕があり今後の増設分にも対応可能である。

#### (1) パネルの実例

##### 1) オーバービュー・パネル

フィードバック制御計器等の警報状態等を表示し，（320タグ/1ページ）×3ページ分表示可能である。現在248タグ使用中である。その1例を図2に示す。

##### 2) グループ・パネル

本パネルは8グループ/1ページまでの内部計器やシーケンス制御素子を表示でき，最大120ページまで構成可能である。本パネル例を図3に示す。本パネルで設定値等の変更が可能である。

##### 3) チューニング・パネル

フィードバック等の設定値やパラメータ等を，トレンドグラフで確認しながら設定できるものでその例を図4に示す。

##### 4) オペガイドパネル

あらかじめ定義されたメッセージを発生順に表示するパネルで，最大20個表示できる。その例を図5に示す。

##### 5) アラーム・サマリ・パネル

本パネルはプロセスアラーム及びアナンシエータメッセージを40個表示でき，過去の異常解析等に威力を発する。その例を図6に示す。

##### 6) グラフィック・パネル

本パネルはプロセスをカラーによるフルグラフィックとして最大20画面表示でき，データの表示，機器等の表示色の色変えやフラッシングも可能である。その表示例を図7～9に示す。

#### 7) トレンドグラフ・パネル

本システムでは4種類のトレンド機能を備えているが、実際に使用しているトレンドは3種類で、チューニングトレンド(チューニング・パネル参照)、リアルタイム・トレンド、ロータリ・トレンドである。それらの機能を表2に示す(本システムで使用中の現状は表1を参照)。

例としてオーバーレイ・モードを図10に、サマリ・モードを図11に示すが、過去からのプロセス値の動きが他の値と比較して見ることができ、プロセスの現在の状況を容易に判断できる。

#### 8) その他

以上のCRT上の表示はすべてプリンタ(現在設置されているプリンタはモノクロ)にハードコピーを取ることができる。

#### 4. プリント・アウト

プリンタは2台設置されており、1台は3で示した各種グラフ、イベント等のアウトプットが印字され、もう1台はデータの出力が成される。イベント等の出力例を図12に、また時報、日報、月報等を図13~16に示す。データはこのようにただ測定値の0~100%だけではなく処理された情報としても出力されるので、省力化に役立つとともに整理も容易である。

#### 5. 導入効果及び今後の問題点

本システムの導入により、特徴の項に示した効果の大部分は満足しているが、発生沈殿物のドラム缶詰めが現場作業として残っているため、また、実際に運転した結果、いくつかの改良点がわかったため、今後の改良の検討が必要となっている。その主なものは次のようなものである。

- 1) プロセスが変更になり、集液槽においてpHを測定する必要があるが生じているが、pH計が設置されていないので液調整のため現場でサンプルを取ってpHを測定し、その結果で対応しなければならなくなっている。
- 2)  $\text{CaF}_2$  シックナ内のスラリのレベルが不明なのでスラリー量を把握するため現場へ行く必要が生じているとともに、一部自動運転ができない。
- 3) CRTにて自動運転時、現場盤の押ボタンを誤って押した場合、自動運転が止まってしまい。



## 6. ま と め

現在、新しい計装制御システムを構築する場合、本システムのようなCRTオペレーションシステムが90%以上で採用されてきている。その理由は、従来のアナログ式に比べ、特徴の項でも述べた長所を持っているからに他ならず、今後、積極的にこのようなシステムの採用を行っていくべきであろう。

本システムにおいては、より改良を進め、操作ができる人を更に増やし、現在の運転員が、将来予想されるプラントのCRT化を抵抗なく受け入れることができるようにしたいと考えている。(写真1～24に現場及びCRTの実際の状況を示す)

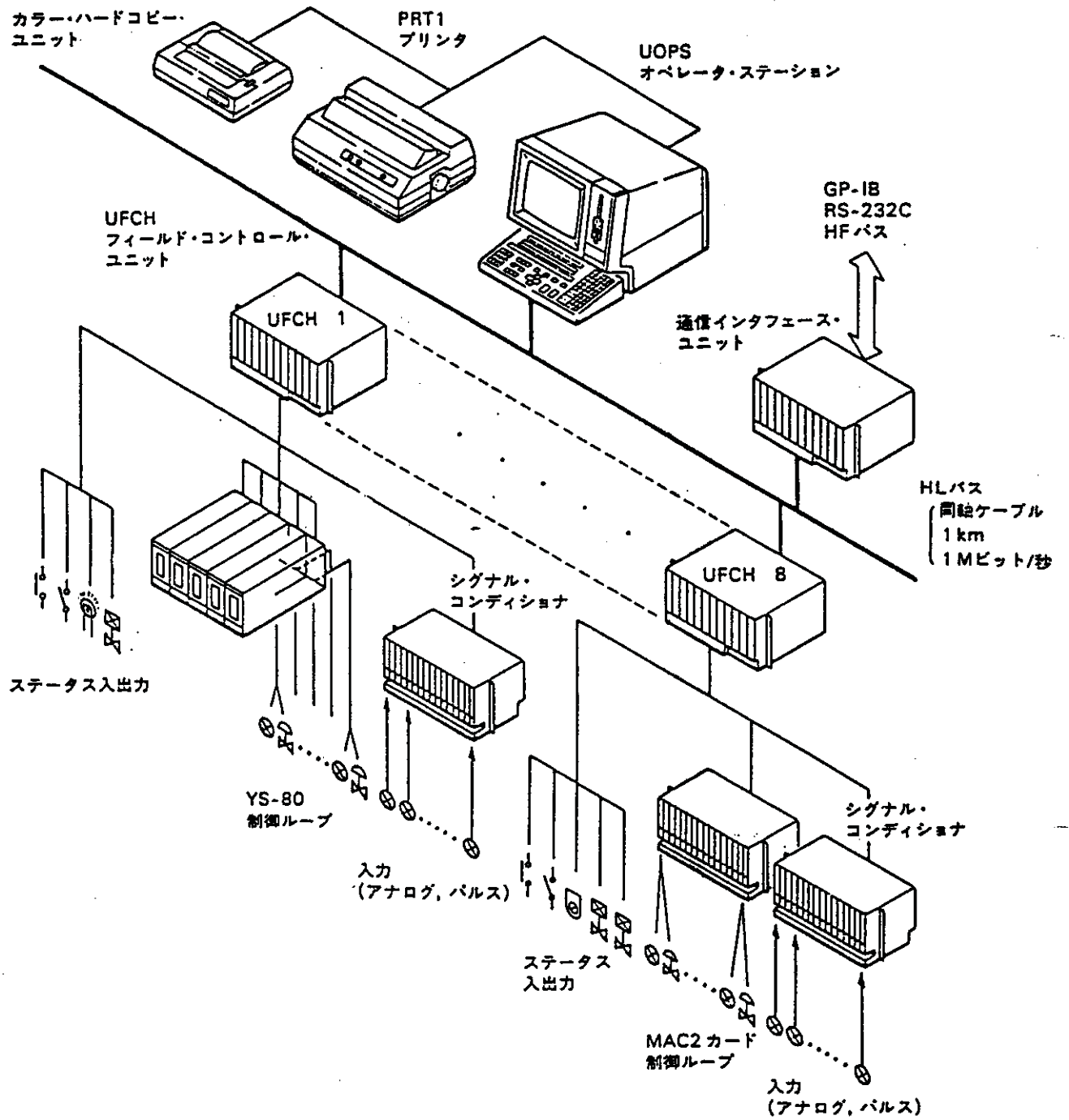


図 1 システム概念図



STOP Line=1310 86.11.13 15:16

凝縮液		集液槽		前処理 1		V-950		CaF2 (1)		CaF2 (2)	
受槽液面	M	液面	M3	V-901	塩酸流量	V-901	塩酸流量	中和槽PH	中和槽PH	PH	PH
	M3/H		M3/H		M3/H		M3/H				
P	1.299	21.77	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	7.89	11.45		
S	0.450	15.00						9.50	10.70		
M	66.0	19.1						0.0	0.0		
	1	3	4	5	6	7	8				
	MAN	MAN				MAN	MAN				
	1.800	60.00	1.200	6.000	1.200	14.00	14.00				

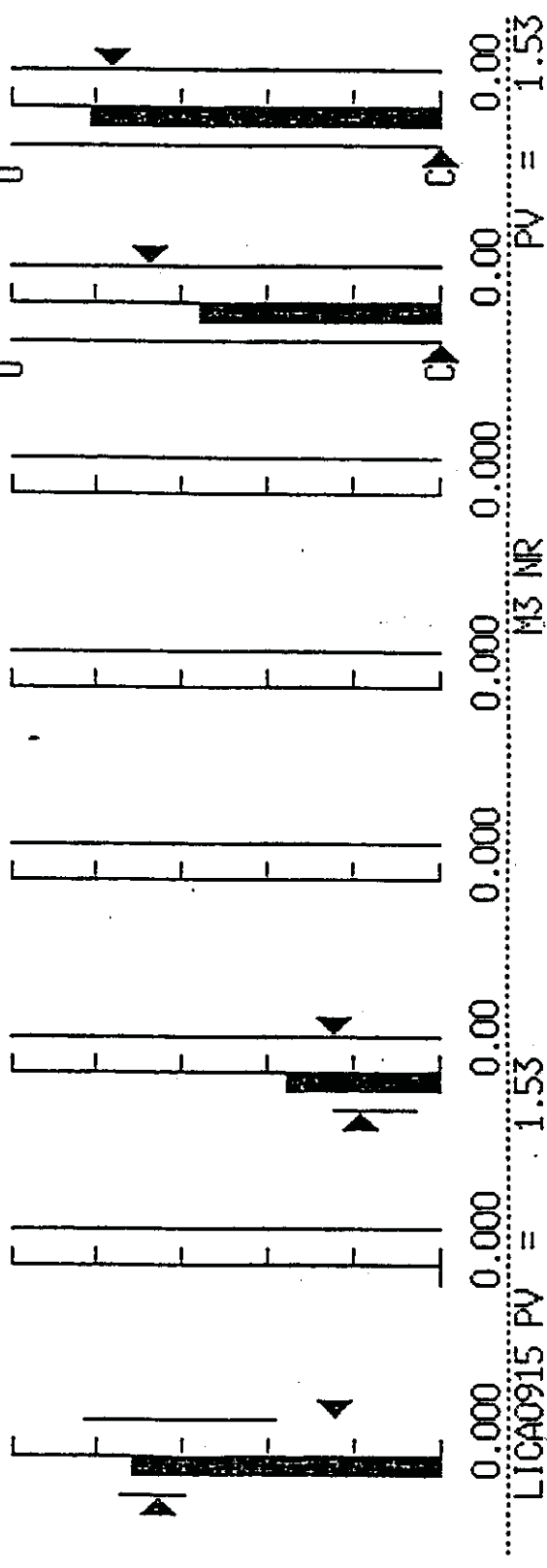


図3 グループパネル

86.11.13 15:59  
11-1

M

LICSA901 凝縮液 受槽液面

MH = 75.0  
ML = 60.0  
BS = 0.0  
CS = 0.000  
DL = 1.800

LICSA901

ALM : NR  
PH = 1.500  
PL = 0.700  
VL = 1.800

LOOP= MAN  
PV = 1.306  
SV = 0.450  
MV = 66.0  
CALC: 72.6  
SUM =  
RAW : 72.6

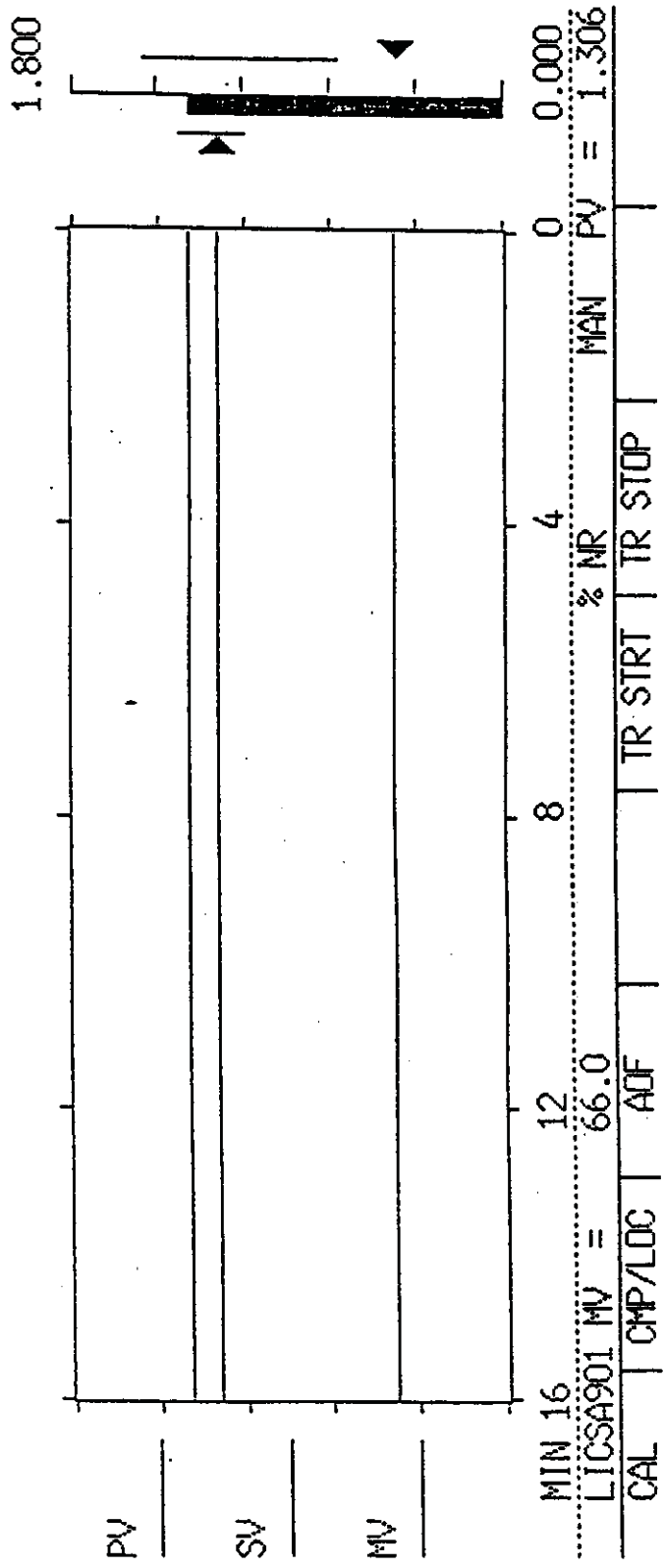


図4 チューニングパネル

■ 11.13 15:24	ろ過塔	水抜
■ 11.13 14:04	F 吸着塔	水洗洗浄
■ 11.13 13:59	F 吸着塔	原水充填
■ 11.13 12:59	F 吸着塔	水押3
■ 11.13 12:54	F 吸着塔	静置3
■ 11.13 12:44	F 吸着塔	空気攪はん
■ 11.13 11:50	F 吸着塔	塩酸化
■ 11.13 10:50	F 吸着塔	水押2
■ 11.13 10:20	F 吸着塔	水抜2
■ 11.13 10:10	F 吸着塔	静置2

\*続く\*

LICSA901 MV = 66.0 % NR MAN PV = 1.302  
GRAPH005 | GRAPH006 | GRAPH006 | GRAPH006 | GRAPH006 | GRAPH006 | GRAPH006 | GRAPH006

図5 オベガイドパネル

年月日時分

04.06.01 12:10

ALM SUN 1/2

ページ

□	05.29	18:13	FIC-203B	仕込流量 B	HI
□	05.29	16:45	FIC-503A	冷却水流量 A	LO
□	05.29	13:03	FIC-505B	冷却水流量 B	-DV
□	05.29	10:55	LI-1205C	タンク液位	HI
□	05.29	07:32	PI-1205C	タンク C 内部圧力	LO
□	05.29	04:27	TIC-205C	タンク C 内部温度	LO
□	05.28	21:23	FIC-215C	蒸気流量 C	LO
□	05.28	19:05	FIC-213B	蒸気流量 B	-DV
□	05.28	17:17	FIC-509D	冷却水流量 D	HI
□	05.28	13:20	FIC-201A	仕込流量 A	LO
□	05.20	12:33	FIC-507C	冷却水流量 C	HI

GROUP014 | GROUP015 | GROUP016 | GROUP020 | GROUP020 | GROUP020 | GROUP014 | GROUP014

アラーム関連  
グループ・パネル

図 6 アラーム・サマリ・パネル

86.11.13 15:34

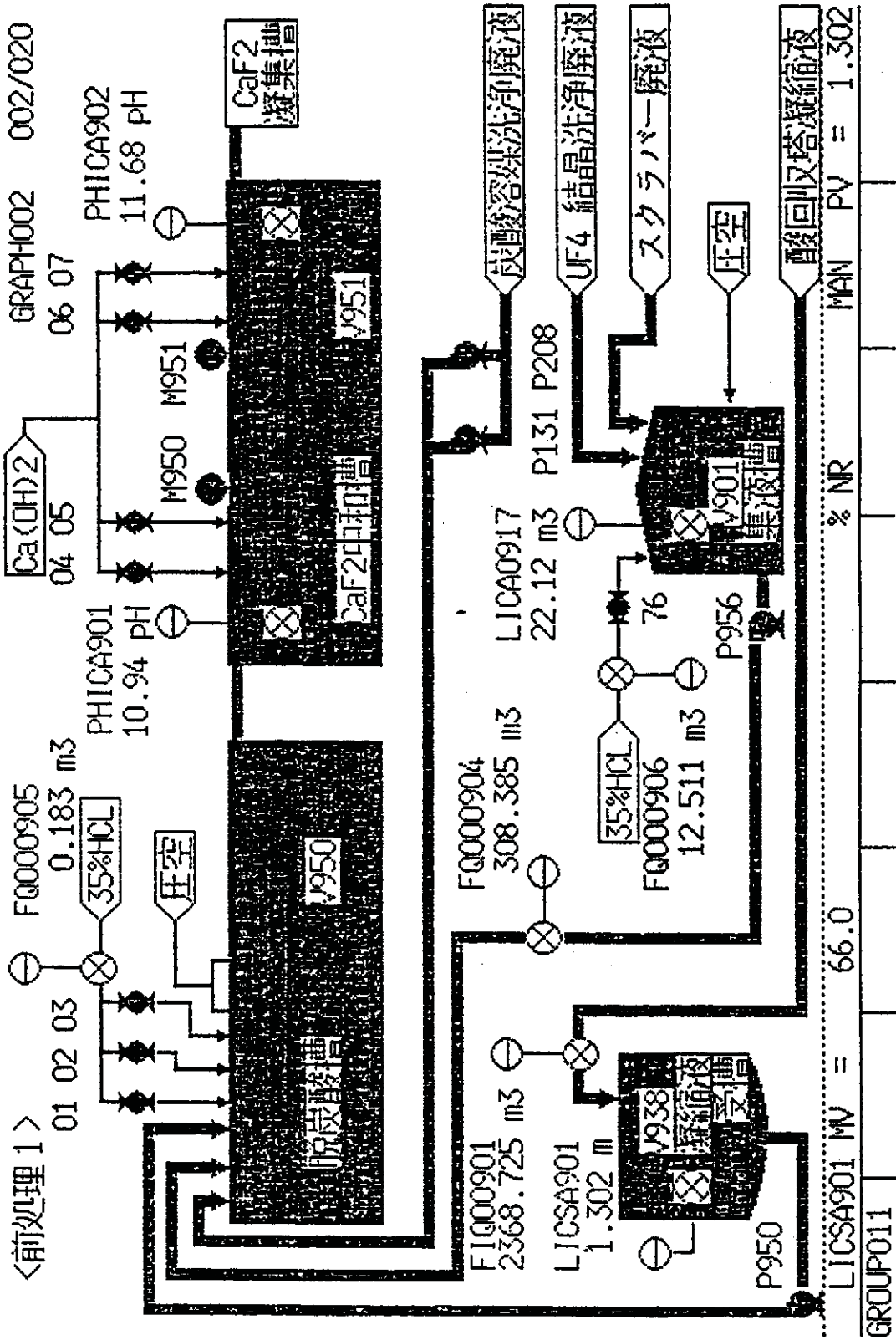


図7 グラフィックパネル(1)



86.11.13 15:56  
GRAPH007 007/020

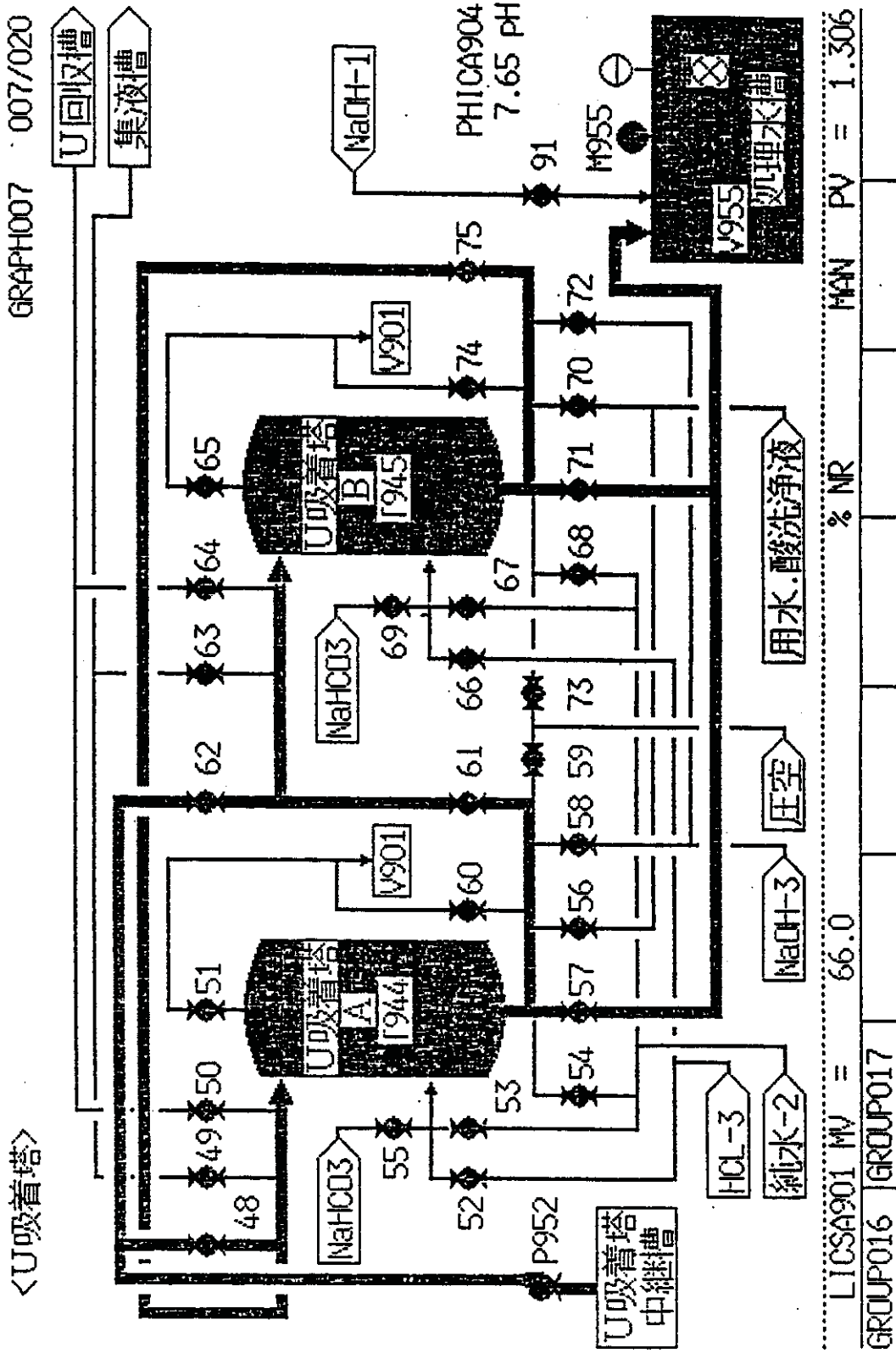


図8 グラフィックパネル(2)

86.11.13 15:56  
 GRAPH008 008/020

<CaF2 ろ過設備>

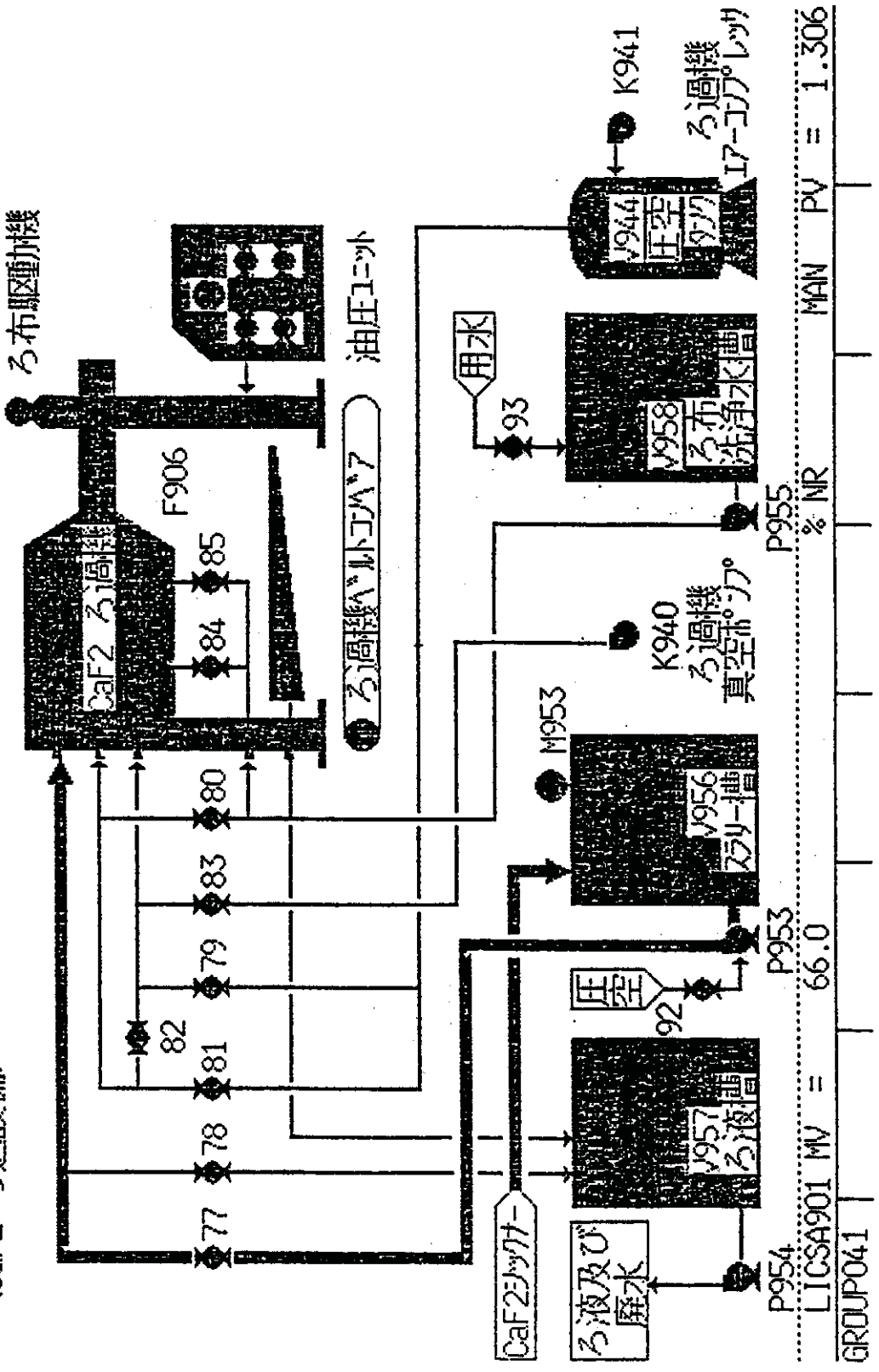


図9 グラフィックパネル(3)

86.11.13 15:48

TRENDPIL 7/28

OVERLAY

CaF2中和槽

MIN

4

3

2

1

PV (PHICA901)

PV (PHICA902)

PH 11.64

PH 11.41

8

7

6

5

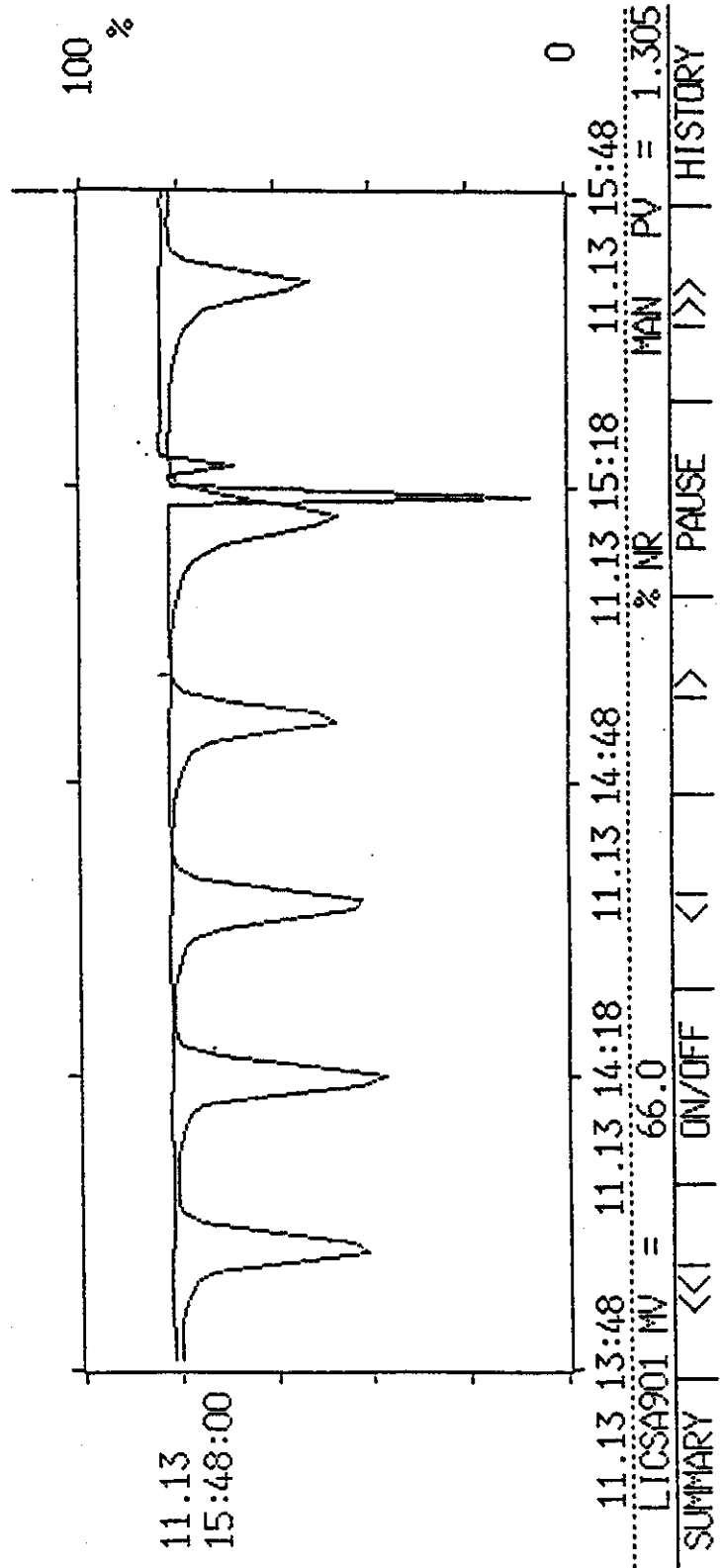


図10 トレンドグラフ (オーバーレイモード)



"1201"	11.05	14:11	ろ過設備	重故障																
"1202"	11.05	14:12	ろ過設備	重故障	Recover															
"1501"	11.05	21:02	高分子 (1)	受入待ち																
"1401"	11.05	23:26	PHICA901	CaF2 (1)中和槽	pH	MAN														
"1401"	11.05	23:26	PHICA902	CaF2 (2)中和槽	pH	MAN														
"1401"	11.05	23:26	PHICA903	ろ過塔	中継槽	pH	MAN													
"1401"	11.05	23:26	PHICA904	処理水槽	pH	MAN														
"1401"	11.05	23:26	LICSA901	凝縮液	受槽液面	MAN														
"1401"	11.05	23:26	LICA0917	集液槽	液面	MAN														
"1401"	11.05	23:26	PDICA901	ろ過塔	差圧 (1)	MAN														
"1401"	11.05	23:26	PDICA902	ろ過塔	差圧 (2)	MAN														
"1501"	11.06	06:48	F吸着塔	水逆洗																
"1501"	11.06	07:18	F吸着塔	静置1																
"1501"	11.06	07:23	F吸着塔	水抜1																
"1501"	11.06	08:53	F吸着塔	酸洗浄																
"1501"	11.06	09:08	F吸着塔	水押1																
"1401"	11.06	10:09	LICSA901	凝縮液	受槽液面	MAN														
"1501"	11.06	11:22	F吸着塔	溶離																
"1501"	11.06	11:42	F吸着塔	空気攪はん																
"1501"	11.06	11:57	F吸着塔	静置2																
"1501"	11.06	12:07	F吸着塔	水抜2																
"1501"	11.06	12:37	F吸着塔	水押2																
"1501"	11.06	13:37	F吸着塔	塩酸化																
"1501"	11.06	14:31	F吸着塔	空気攪はん																
"1501"	11.06	14:41	F吸着塔	静置3																
"1501"	11.06	14:46	F吸着塔	水押3																
"1501"	11.06	15:46	F吸着塔	原水充填																
"1501"	11.06	16:04	F吸着塔	水洗洗浄																
"1401"	11.06	17:24	PHICA904	処理水槽	pH	AUT														
"1401"	11.06	17:24	PHICA904	処理水槽	pH	MAN														
"1401"	11.06	17:24	PHICA904	処理水槽	pH	AUT														
"1401"	11.06	17:24	PHICA904	処理水槽	pH	MAN														
"1201"	11.06	17:25	通液 M,SV	故障																
"1202"	11.06	17:25	通液 M,SV	故障	Recover															
"1401"	11.06	17:26	LICSA901	凝縮液	受槽液面	AUT														
"1401"	11.06	17:26	LICA0917	集液槽	液面	AUT														
"1401"	11.06	17:26	PHICA901	CaF2 (1)中和槽	pH	AUT														
"1401"	11.06	17:27	PHICA902	CaF2 (2)中和槽	pH	AUT														
"1401"	11.06	17:27	PHICA903	ろ過塔	中継槽	pH	AUT													
"1401"	11.06	17:28	PDICA901	ろ過塔	差圧 (1)	AUT														
"1401"	11.06	17:30	PHICA904	処理水槽	pH	AUT														
"1401"	11.06	18:28	PDICA902	ろ過塔	差圧 (2)	AUT														
"1101"	11.08	03:03	FIQ00901	V-938	入口流量	PV=	3.000													M3/H IOP
"1102"	11.08	03:03	FIQ00901	V-938	入口流量	PV=	2.331													M3/H NR FROM HI
"1501"	11.09	05:19	ろ過塔	水抜																
"1501"	11.09	05:31	ろ過塔	空気逆洗																
"1501"	11.09	05:36	ろ過塔	静置1																
"1501"	11.09	05:41	ろ過塔	水逆洗																
"1501"	11.09	06:01	ろ過塔	静置2																
"1201"	11.10	03:50	ろ布洗浄水槽	HH																
"1201"	11.10	03:50	ろ過設備	重故障																
"1202"	11.10	04:00	ろ過設備	重故障	Recover															
"1202"	11.10	04:00	ろ布洗浄水槽	HH	Recover															

図 1 2 プリントアウト (イベント等出力)

廃道処理工程 (U-9) 運転データ表

サービス	TAG NO.	割合値	最大値	1986/11/10 07:00	積算値	運転員氏名		
						平均値	1 勤	2 勤
CaF2中和槽pH(1)	PHICA901		11.67 pH					
CaF2中和槽pH(2)	PHICA902		11.97 pH					
CaF2濃集槽pH	PHIA0903		11.44 pH					
ろ過塔中継槽pH	PHICA903		3.21 pH					
処理水槽pH	PHICA904		8.09 pH					
凝集液受槽液面	LICSA901	60.1 %	1.081 m				1.00	
集液槽液面	LICA0917	38.1 %	22.89 m3				1.00	
出液調整槽液面	LIC00005	69.6 %	0.8 m3				1.00	
ろ過塔差圧(1)	PDICA901		0.000 kg/cm2					
ろ過塔差圧(2)	PDICA902		0.000 kg/cm2					
凝液ヒット液面(1)	LICA0915	47.7 %	32.61 m3				0.957	
凝液ヒット液面(2)	LICA0916	1.8 %	1.27 m3				0.94	
V-120出口流量	FQ000109				104775.7 l			
V-226出口流量	FQ000209				399.956 m3			
F-403出口流量	FI000401				0.8 m3			
V-938入口流量	FI000901				2326.805 m3			
V-024出口流量	FQ000907				10.053 m3			
V-029出口流量	FQ000908				10.445 m3			
V-901出口流量	FQ000904				301.130 m3			
V-950燃酸流量	FQ000905				0.183 m3			
V-901燃酸流量	FQ000906				12.328 m3			
V-229液面	LISA0205	-1.0 %	0.000 m3				0.89	
V-230液面	LISA0206	9.1 %	0.96 m3				0.95	
V-231液面	LISA0207	02.9 %	8.66 m3				0.95	
V-232液面	LISA0208	96.2 %	10.05 m3				0.95	
V-301受入流量	FQSM0303						0.00 m3	
V-301排水受入流量	FQSM0304						0.000 m3	

1 勤

2 勤

3 勤

廃液処理工程 (U-9) 運転データ表

サービス	TAG NO.	%エラー	瞬時値	1986/11/10			積算値	7199-
				最小値	平均値	最大値		
CaF2中和槽pH(1)	PHICA901		2.80 pH	11.67 pH	11.99 pH			
CaF2中和槽pH(2)	PHICA902		1.20 pH	11.97 pH	12.17 pH			
CaF2凝集槽pH	PHIA903		1.27 pH	11.44 pH	11.56 pH			
ろ過塔中継槽pH	PHICA903		2.76 pH	3.20 pH	4.84 pH			
処理水槽pH	PHICA904		4.86 pH	8.25 pH	9.91 pH			
凝液交換液面	LICSA901							
集液槽液面	LICA9017							
塩酸調整槽液面	LIC00005							
ろ過塔差圧(1)	PDICA901		0.029 kg/cm2	0.001 kg/cm2	0.525 kg/cm2			
ろ過塔差圧(2)	PDICA902		0.000 kg/cm2	0.000 kg/cm2	0.199 kg/cm2			
凝液ビット液面(1)	LICA9015					104775.7 L		
凝液ビット液面(2)	LICA9016							
V-120出口流量	F0000109				0.000 m3	399.956 m3		
V-226出口流量	F0000209				0.0 m3	0.8 m3		
F-403出口流量	FI000401				1.611 m3	2327.368 m3		
V-938入口流量	FI000901				2.625 m3	10.853 m3		
V-024出口流量	F0000907				3.150 m3	10.445 m3		
V-029出口流量	F0000908				5.250 m3	301.235 m3		
V-901出口流量	F0000904				0.000 m3	0.183 m3		
V-950調整液量	F0000905							
V-901調整液量	F0000906				1.050 m3	12.337 m3		
V-229液面	LISA0205							
V-230液面	LISA0206							
V-231液面	LISA0207							
V-232液面	LISA0208							
V-301 交入流量	F0S00303				0.000 m3	0.000 m3		
V-301 排水受入流量	F0S00304				0.000 m3	0.000 m3		

図14 プリントアウト(日報)

原産地調査工程 (ロー2) 調査データ表

サービス	TAG NO.	メジャー	四時値	最小値	平均値	最大値	検算値
CaF2中飽和pH(1)	PHICA901	0.00 pH	9.77 pH	12.60 pH	12.60 pH	12.60 pH	7.77
CaF2中飽和pH(2)	PHICA902	0.00 pH	0.46 pH	12.74 pH	12.74 pH	12.74 pH	0.46
CaF2中飽和pH	PHIA0903	0.00 pH	10.77 pH	12.23 pH	12.23 pH	12.23 pH	10.77
ろ過液中飽和pH	PHICA903	0.00 pH	4.99 pH	12.79 pH	12.79 pH	12.79 pH	4.99
処理水pH	PHICA904	0.00 pH	8.76 pH	12.07 pH	12.07 pH	12.07 pH	8.76
硝酸濃度検出	L1CA901						
硝酸濃度	L1CA917						
硝酸濃度検出	L1CA905						
ろ過液濃度(1)	PHICA901	0.000 kg/cm2	0.010 kg/cm2	0.025 kg/cm2	0.025 kg/cm2	0.025 kg/cm2	0.010
ろ過液濃度(2)	PHICA902	0.000 kg/cm2	0.003 kg/cm2	0.101 kg/cm2	0.101 kg/cm2	0.101 kg/cm2	0.003
底槽ヒット液面(1)	L1CA0915						
底槽ヒット液面(2)	L1CA0916						
V-120出口流量	F0000109		0.0 L/h	10260.4 L	10260.4 L	10260.4 L	0.0
V-226出口流量	F0000209		1.440 m3	182.476 m3	182.476 m3	182.476 m3	1.440
F-403出口流量	F1000401		0.0 m3	0.0 m3	0.0 m3	0.0 m3	0.0
V-900入口流量	F1000901		3.000 m3	463.901 m3	463.901 m3	463.901 m3	3.000
V-024出口流量	F0000907		2.620 m3	1.901 m3	1.901 m3	1.901 m3	2.620
V-022出口流量	F0000906		3.150 m3	1.733 m3	1.733 m3	1.733 m3	3.150
V-901出口流量	F0000904		5.280 m3	50.630 m3	50.630 m3	50.630 m3	5.280
V-900出口流量	F0000208		1.000 m3	0.030 m3	0.030 m3	0.030 m3	1.000
V-901出口流量	F0000906		1.050 m3	2.300 m3	2.300 m3	2.300 m3	1.050
V-225流量	L1BA0205						
V-230流量	L1BA0206						
V-231流量	L1BA0207						
V-232流量	L1BA0208						
V-301交互流量	F0300303		0.000 m3	0.000 m3	0.000 m3	0.000 m3	0.000
V-301逆流流量	F0300301		0.000 m3	0.000 m3	0.000 m3	0.000 m3	0.000

図15 プリントアウト(月報)



1 助  
2 助  
3 助

廃液処理工程 (U-9) 運転データ表

サービス	TAG NO.	%エラー	瞬時値	最小値	平均値	最大値	1986/11/13 16:12	値算値	7/277-
CaF2中和槽PH(1)	PHICA901				10.43 pH				
CaF2中和槽PH(2)	PHICA902				11.39 pH				
CaF2凝集槽PH	PHIAU903				10.97 pH				
ろ過塔中継槽PH	PHICA903				3.07 pH				
処理水槽PH	PHICA904				7.30 pH				
凝液液受槽液面	LICSA901	72.7 %	1.309 m					1.00	
集液槽液面	LICA0917	50.0 %	29.97 m3					1.00	
塩酸調整槽液面	LIC00005	64.5 %	0.7 m3					1.00	
ろ過塔差圧(1)	PDICA901				0.001 kg/cm2				
ろ過塔差圧(2)	PDICA902				0.035 kg/cm2				
液面ヒット液面(1)	LICA0915	2.2 %	1.53 m3					0.957	
液面ヒット液面(2)	LICA0916	19.7 %	13.77 m3					0.94	
V-120出口流量	FQ000109						114966.8 L		
V-226出口流量	FQ000209						399.956 m3		
F-403出口流量	FIG00401						0.8 m3		
V-936入口流量	FIG00901						2368.733 m3		
V-024出口流量	FQ000907						11.111 m3		
V-029出口流量	FQ000908						11.063 m3		
V-901出口流量	FQ000904						308.455 m3		
V-950塩酸流量	FQ000905						0.103 m3		
V-901塩酸流量	FQ000906						12.519 m3		
V-229液面	LISA0205	-1.1 %	0.000 m3					0.89	
V-230液面	LISA0206	46.5 %	4.86 m3					0.95	
V-231液面	LISA0207	82.9 %	8.66 m3					0.95	
V-232液面	LISA0208	96.1 %	10.04 m3					0.95	
V-301受入流量	FQ500303						0.00 m3		
V-301排水受入流量	FQ500304						0.000 m3		

図16 プリントアウト(任意報)

表1 オペレーション・パネル一覧

名 称	機 能	現 状
オーバービュー・パネル	内部計器など320タグのアラーム状態を表示。3ページ, 960タグ。	3ページ 248タグ
グループ・パネル	8タグの測定値, 設定値, 出力値, ループステータス等を計器図として表示。	—
チューニング・パネル	1タグの測定値, 設定値, 操作出力をはじめすべての調整パラメータを表示。 PV, SV, MVのトレンド・グラフも表示。	—
オベガイド・パネル	10個のオベガイド・メッセージを発生順に表示。2ページ, 20個。	—
アラーム・サマリ・パネル	20個のアラームを発生順に表示。2ページ, 40個。	—
グラフィック・パネル	ユーザ作成のフレグラフィック画面。 20ページ。	10ページ
トレンドメニュー・パネル	32点のトレンド記録点を一覧リストにて表示。	4ページ 40タグ
リアルタイム・トレンド・パネル	8点, 20分間のトレンド記録。 4ページ, 32点。	4ページ 20タグ
ロータリ・トレンド・パネル	長時間のトレンド記録パネル, 16ページ, 128点。	9ページ 20タグ
バッチ・トレンド・パネル	バッチ・プロセスのトレンド記録。 8ページ, 64点。	0ページ 0タグ



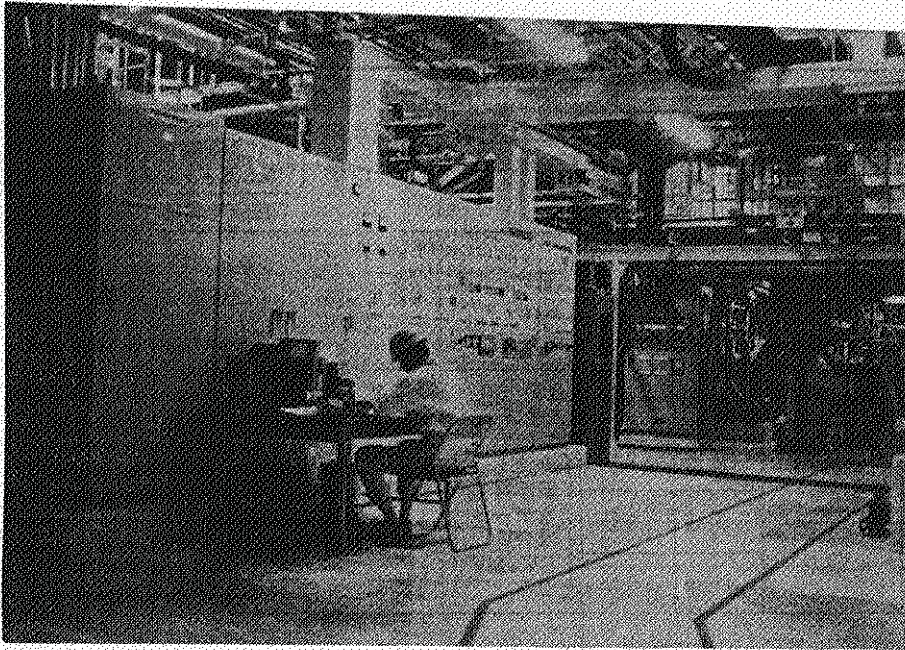


写真1 現場の廃液処理盤での運転

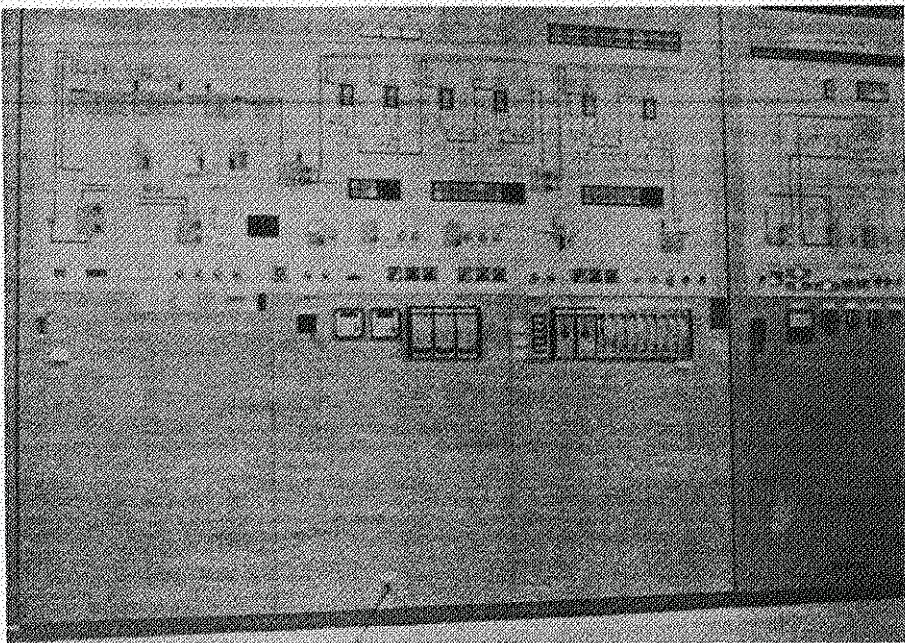


写真2 現場廃液処理盤

表2 トレンド記録機能

種 類	点数	ページ	記録仕様		記録可能 データ	記録点の 登録	表示モード		
			収集 期間	収集 間隔			サマリ・モード (縦軸分解能 (0.5%ドット))	オーバーレイ・モード (縦軸分解能 (0.5%ドット))	ヒストリ・モード (縦軸分解能 (0.5%ドット))
							表示時間幅	表示時間幅	表示時間幅
リアルタイム トレンド	32	1~4 (4ページ)	20分	10秒	PV, SV, MV	トレンド・メ ニュー・パネ ルにて運転 中に登録可 能	20分	20分	-
ヒストリカル ・ トレンド	128	5~20 (16ページ)	1日	1分	全データ・ タイプ  [ただし、 表示可能 なデータ はPV, SV,MV のみ]	8点ごとに 記録仕様を 指定 (ビルダに て登録)	2時間	2時間	1日
			2日	2分			4時間	4時間	2日
			5日	5分			10時間	10時間	!
			10日	10分			20時間	20時間	10日
			ソフト・キー操作				(表示時間幅の半分ずつスクロール)		
バッテ ・ トレンド	64	21~28 (8ページ)	2時間	1分	全データ・ タイプ  [ただし、 表示可能 なデータ はPV, SV,MV のみ]	8点ごとに 記録仕様を 指定 (ビルダに て登録)	2時間	2時間	-
			8時間	4分			8時間	4時間	-
			12時間	6分			12時間	6時間	-
			24時間	12分			24時間	12時間	-
			ソフト・キー操作				(参照データと重ね表示)		



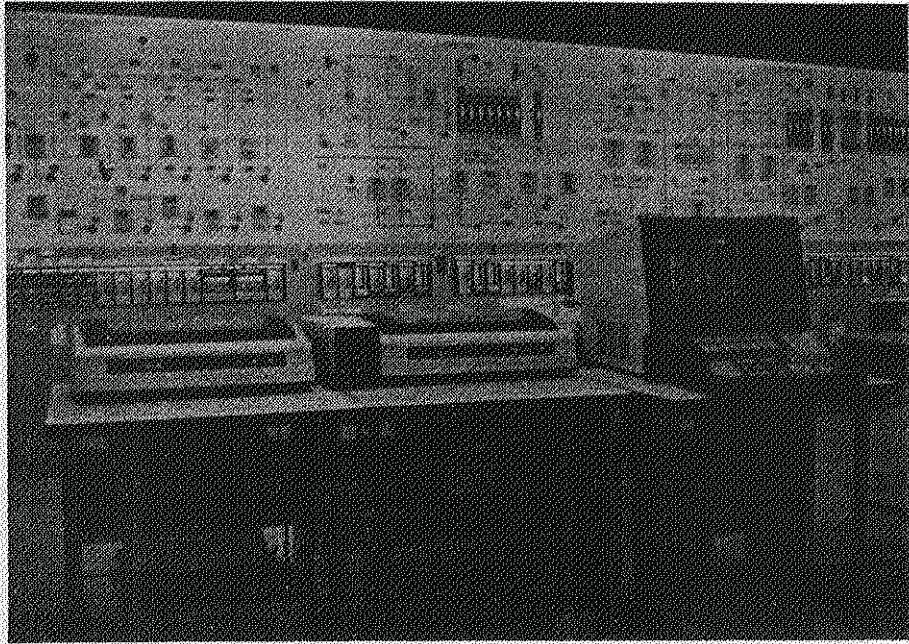


写真3 CRTによる制御システム(コントロール室)

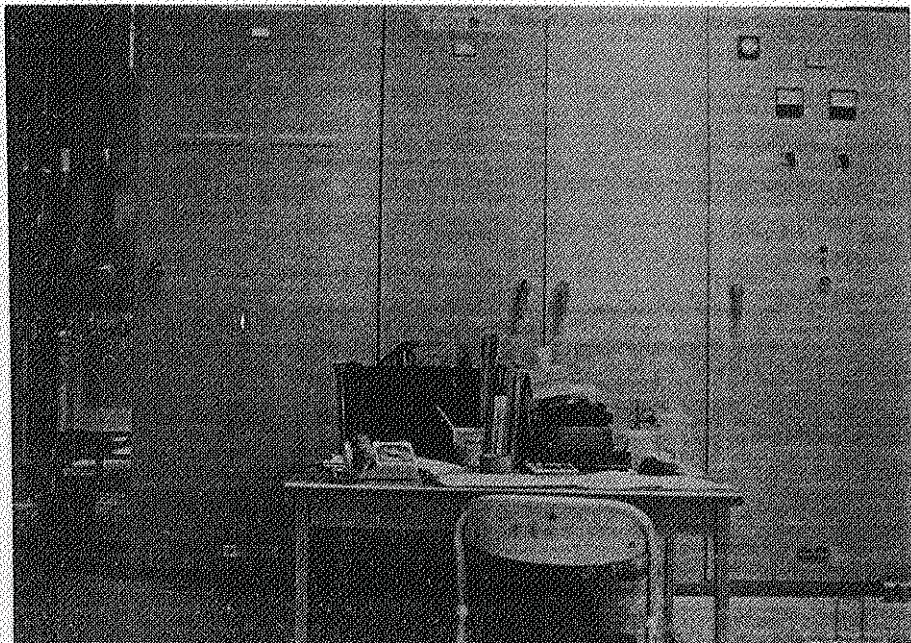


写真4 CRTによる制御システム現場盤



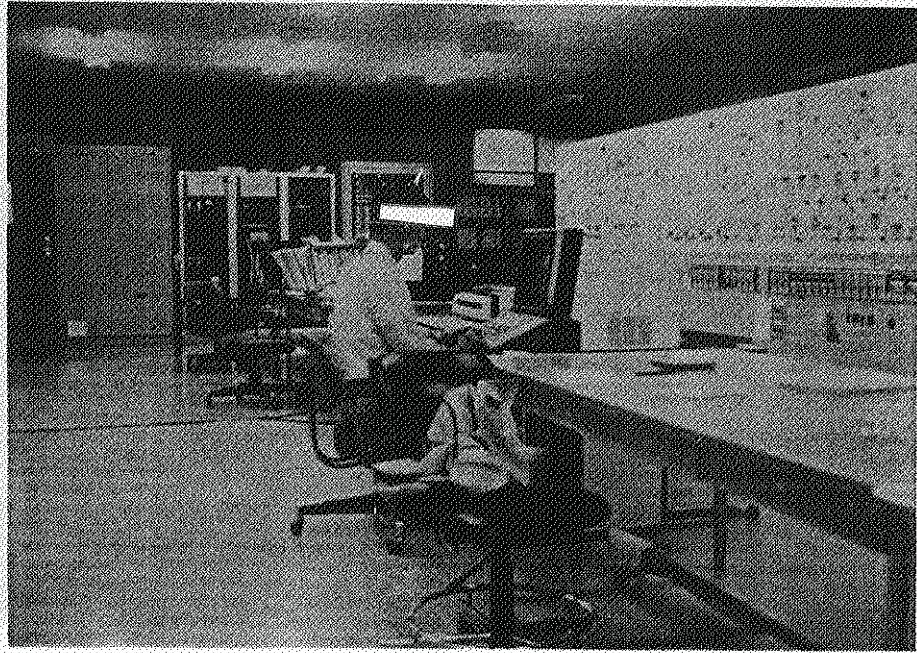


写真5 CRTによる運転

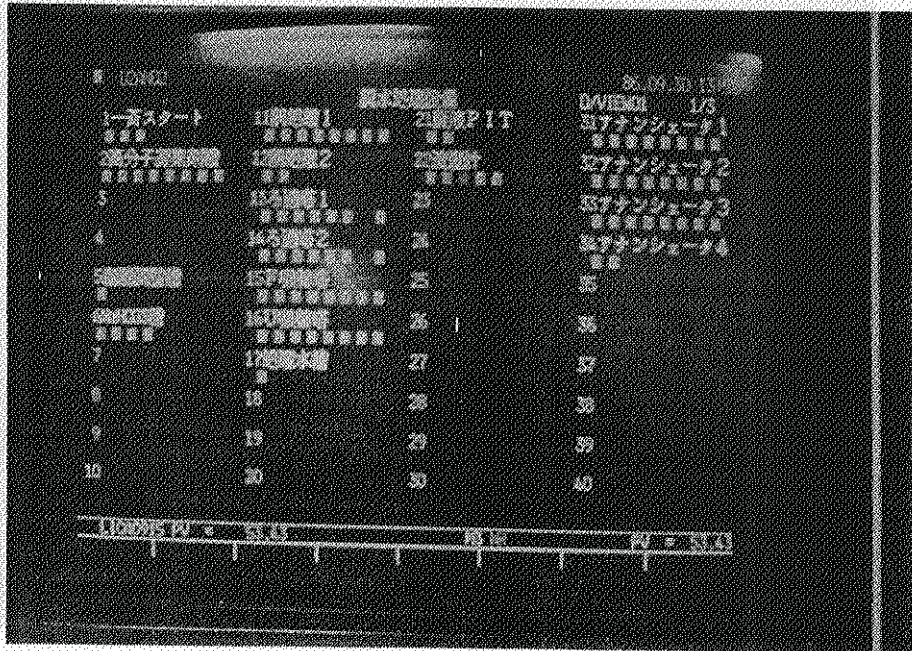


写真6 CRT画面(オーバービューパネル)



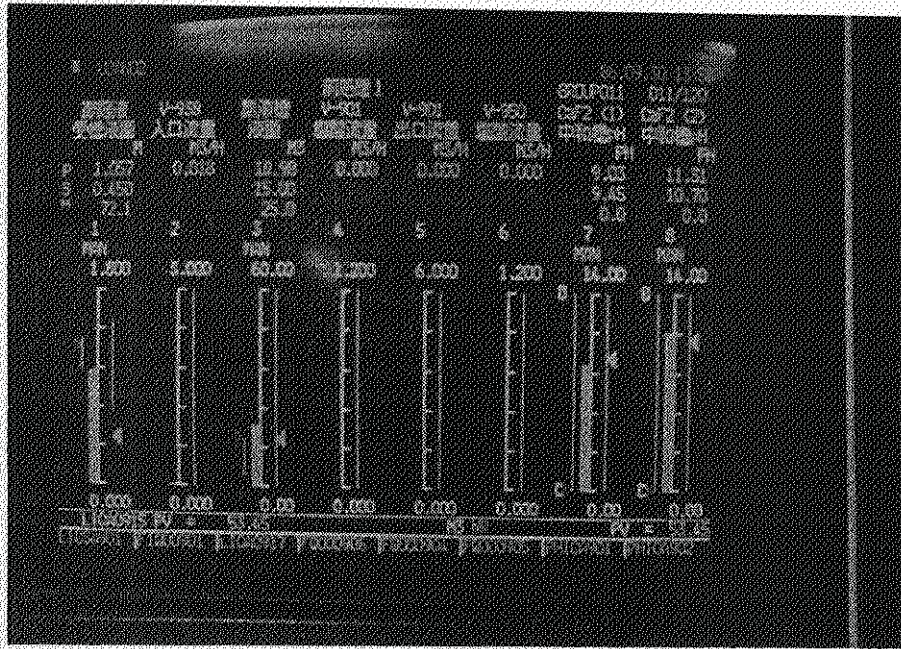


写真7 CRT画面(グループパネル)

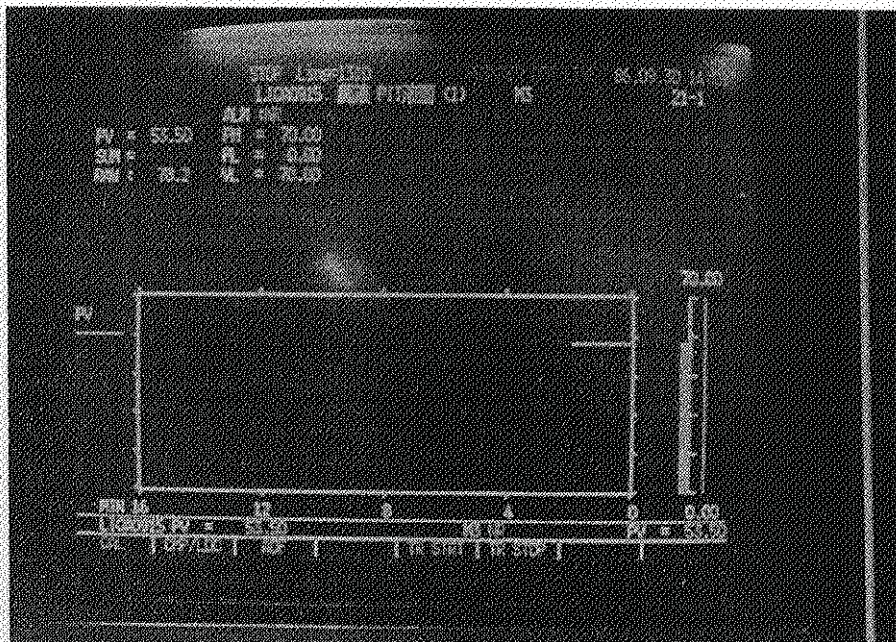


写真8 CRT画面(チューニングパネル)



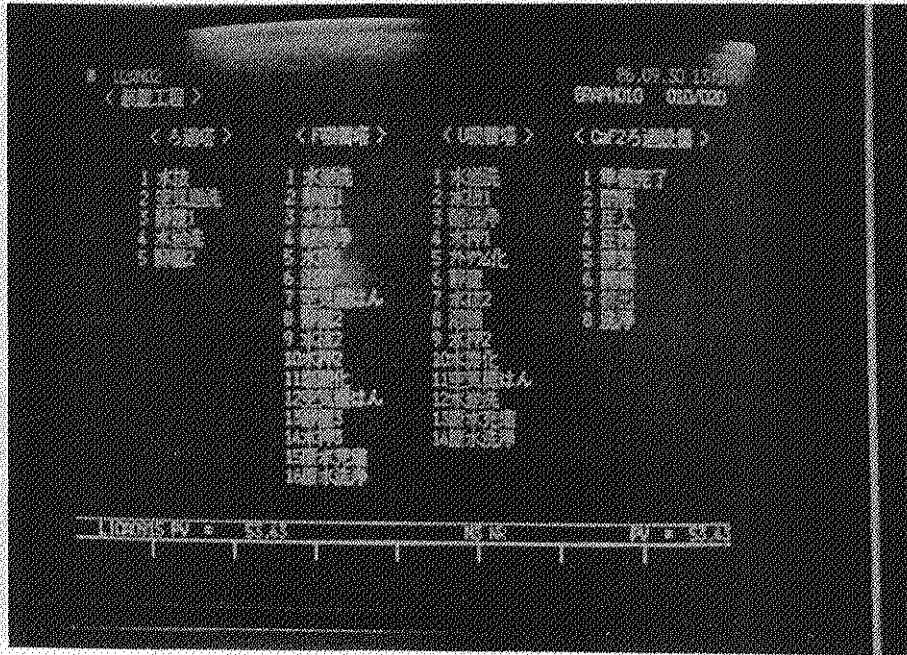


写真9 CRT画面(オペガイド 例1)

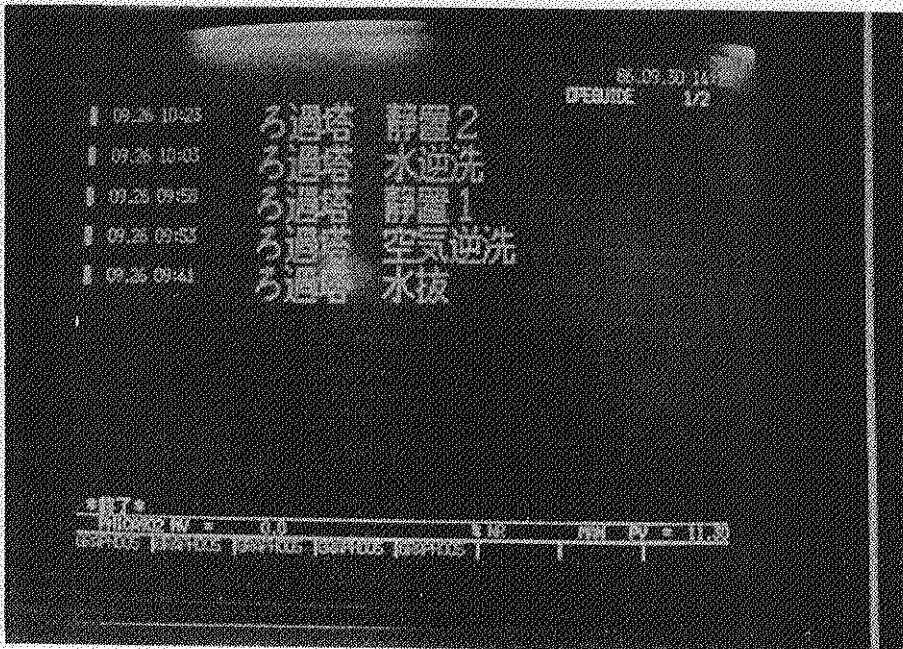


写真10 CRT画面(オペガイド 例2)



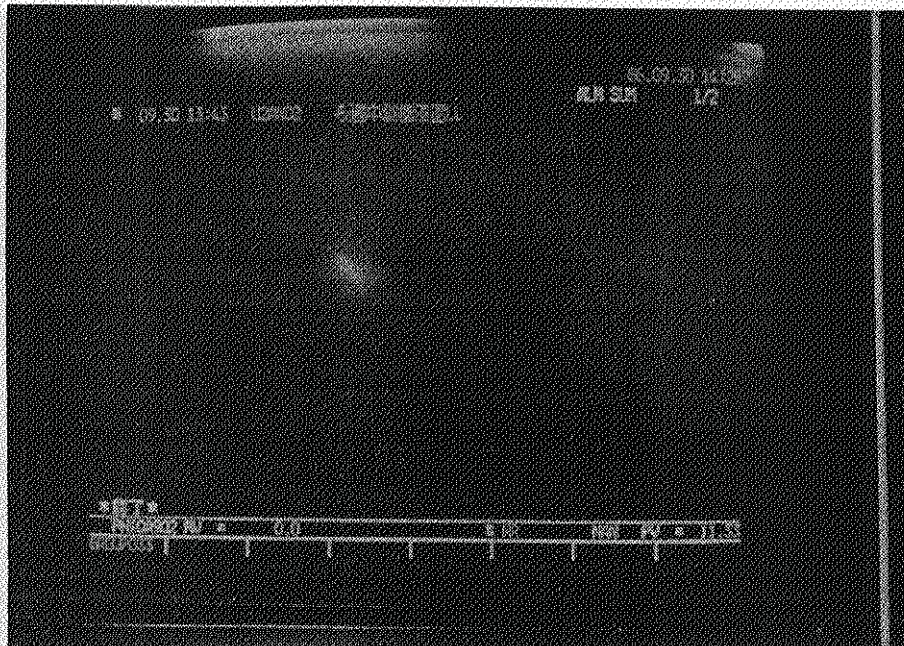


写真11 CRT画面(アラームサマリパネル)

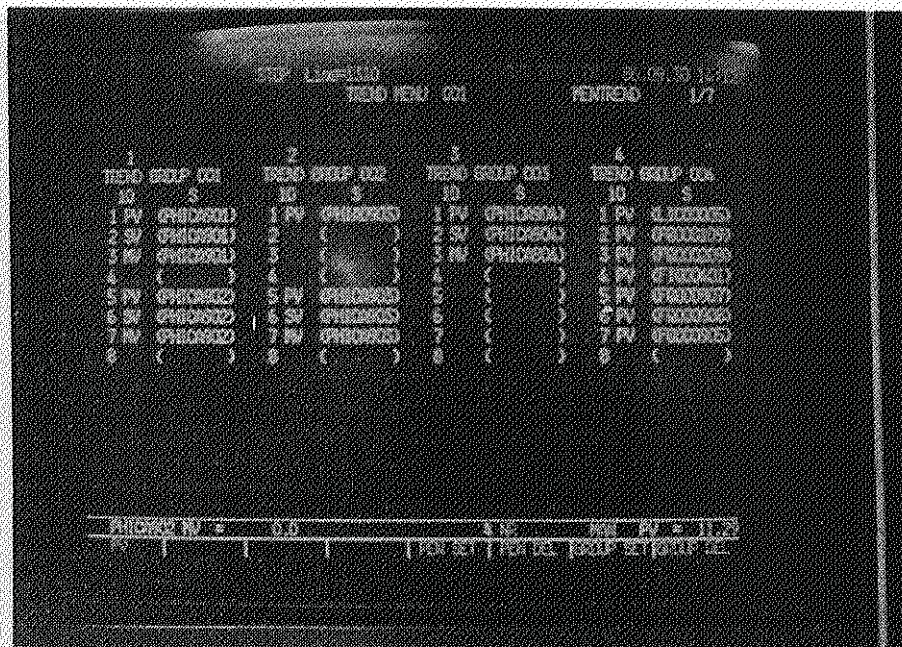


写真12 CRT画面(トレンドメニューパネル)



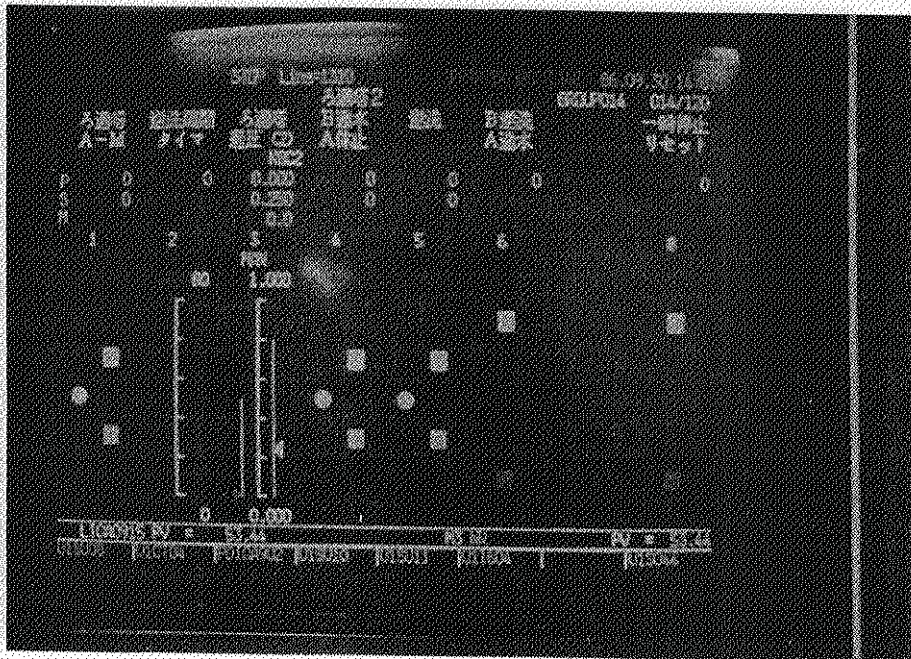


写真13 CRT画面(起動, 停止等操作パネル)

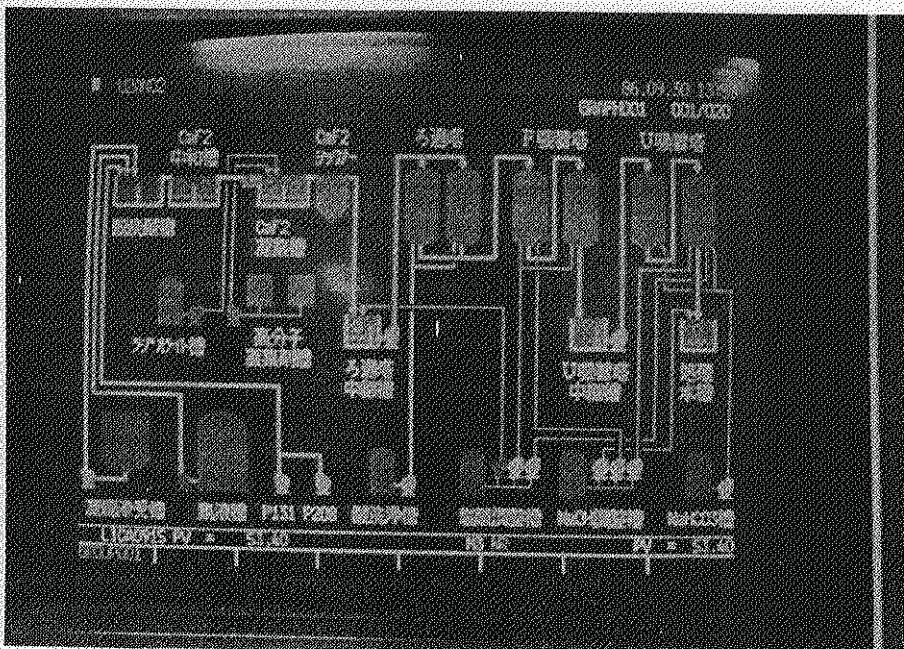


写真14 CRT画面(グラフィック画面 例1)



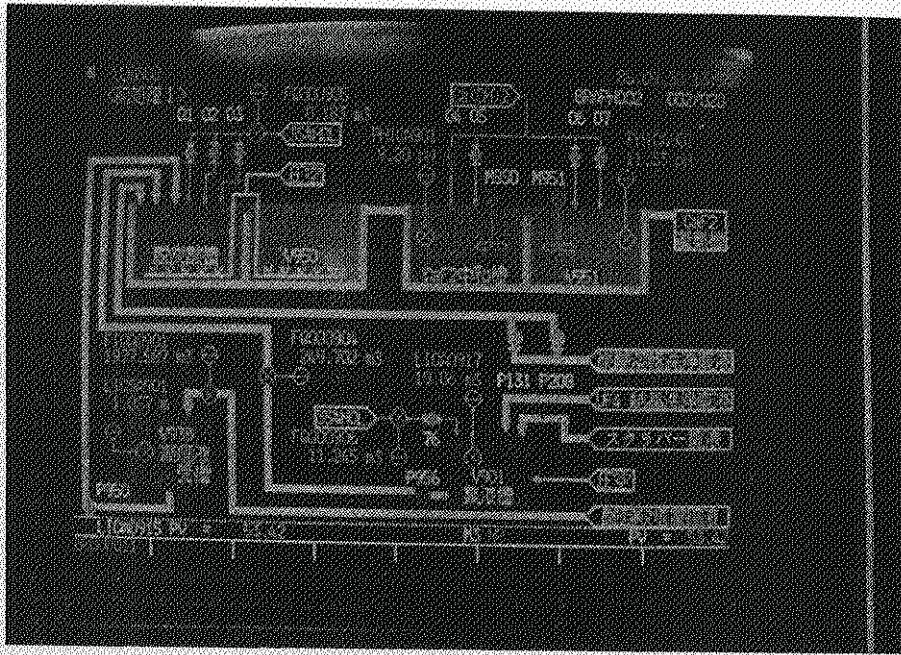


写真15 CRT画面(グラフィック画面 例2)

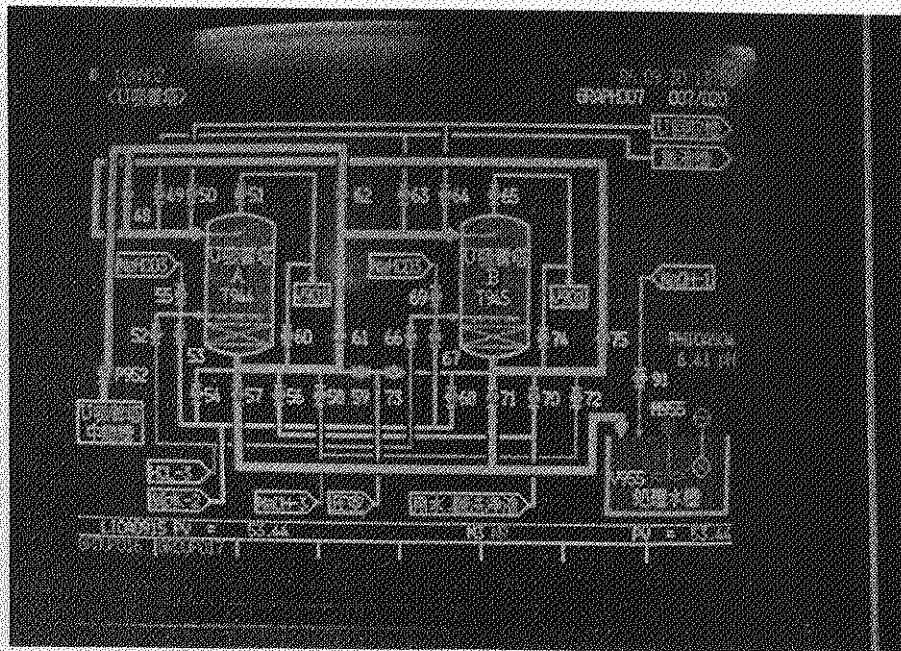


写真16 CRT画面(グラフィック画面 例3)



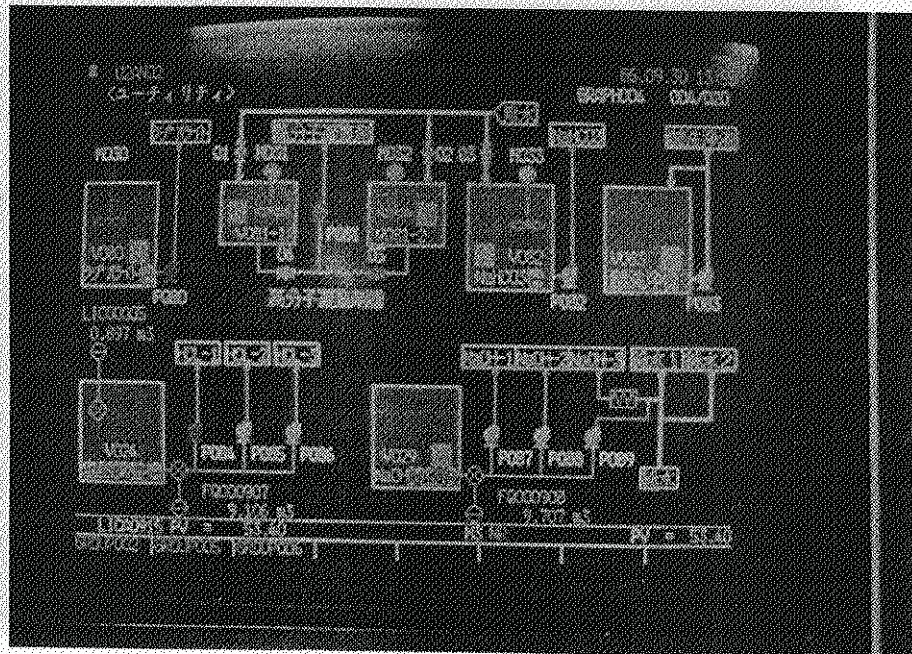


写真17 CRT画面(グラフィック画面 例4)

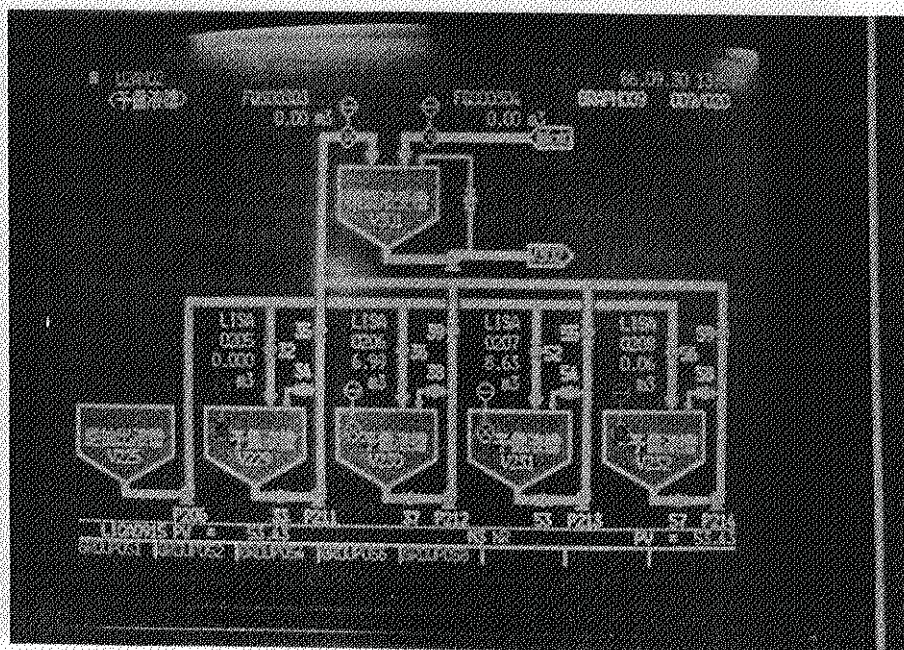


写真18 CRT画面(グラフィック画面 例5)



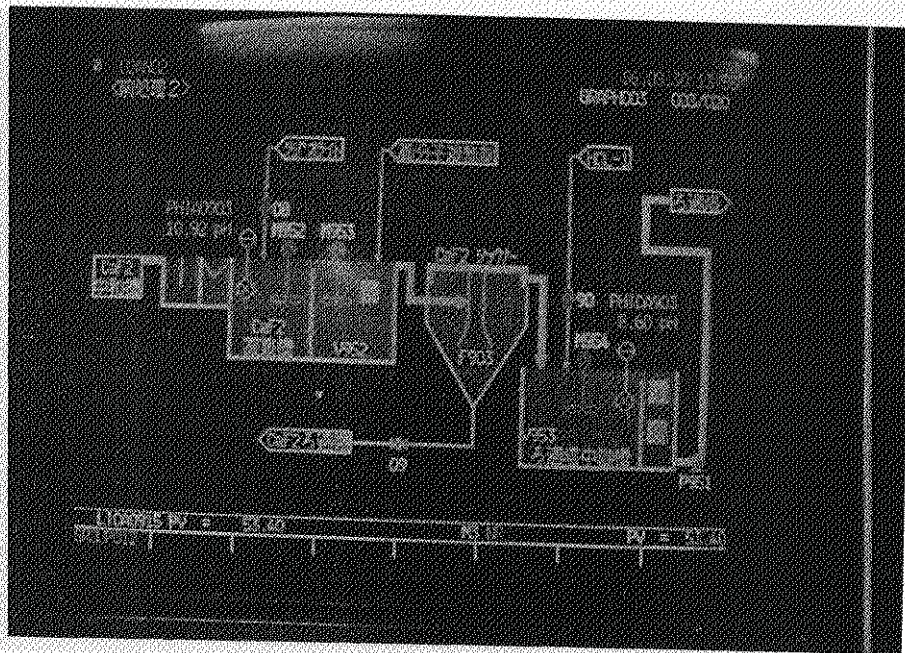


写真19 CRT画面(グラフィック画面 例6)

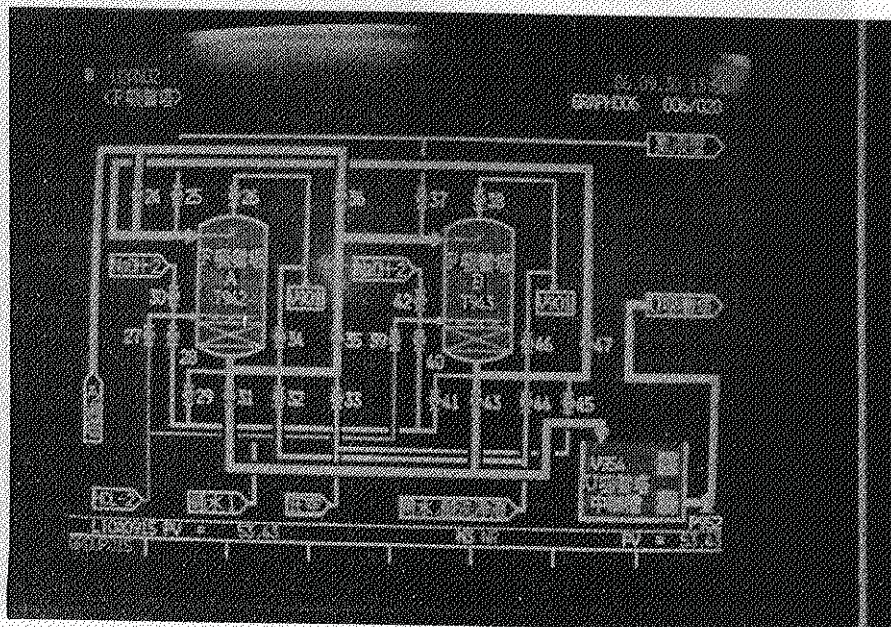


写真20 CRT画面(グラフィック画面 例7)



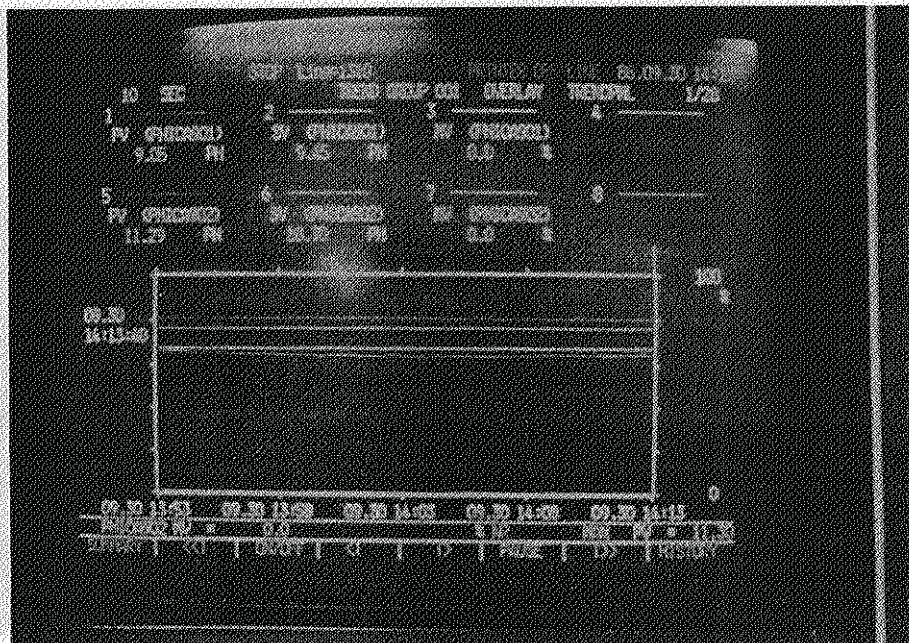


写真 21 CRT画面(トレンドグラフ, オーバレイモード)

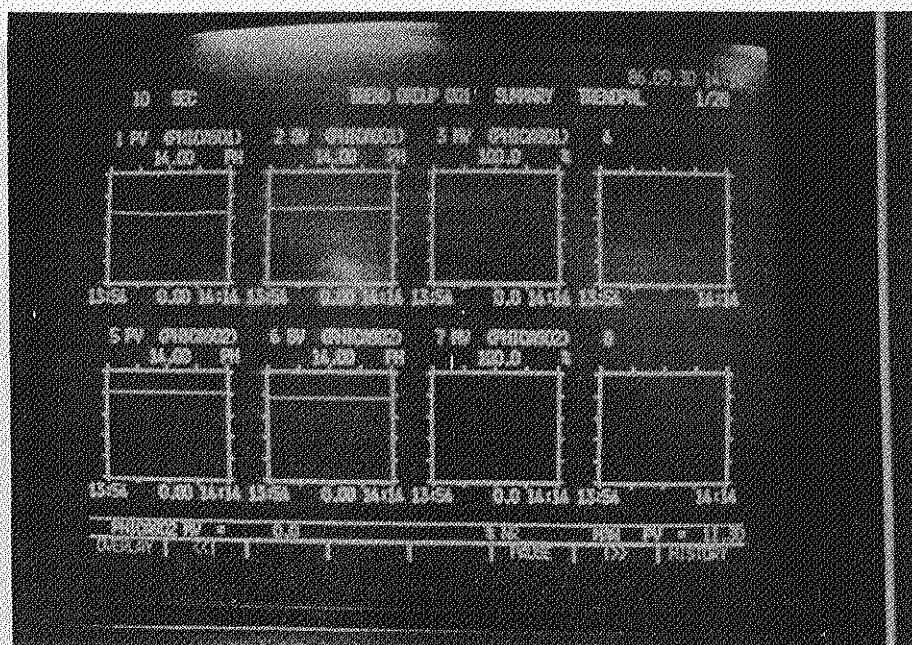


写真 22 CRT画面(トレンドグラフ, サマリモード)



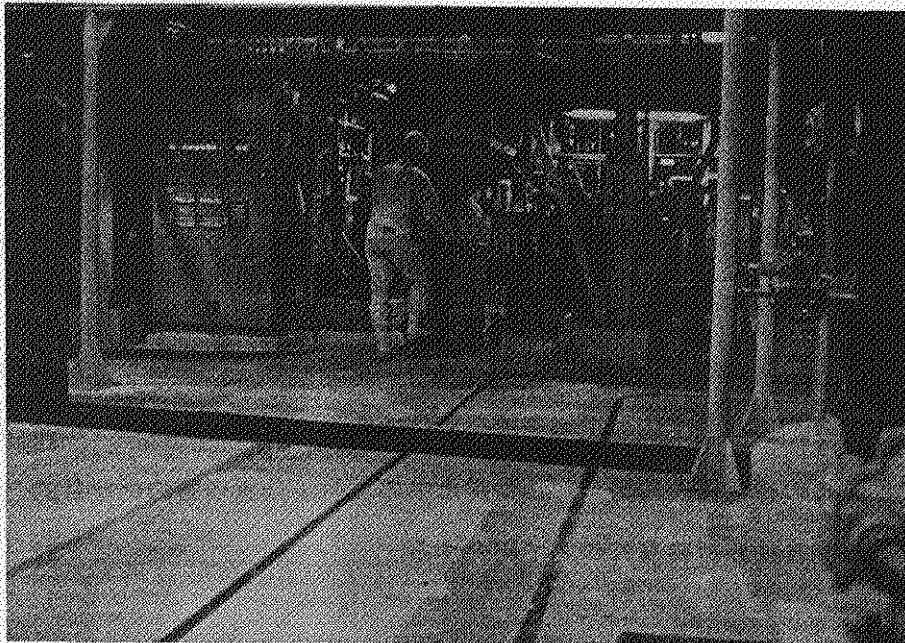


写真23 現場での沈物のドラム缶取扱い作業例 (1)

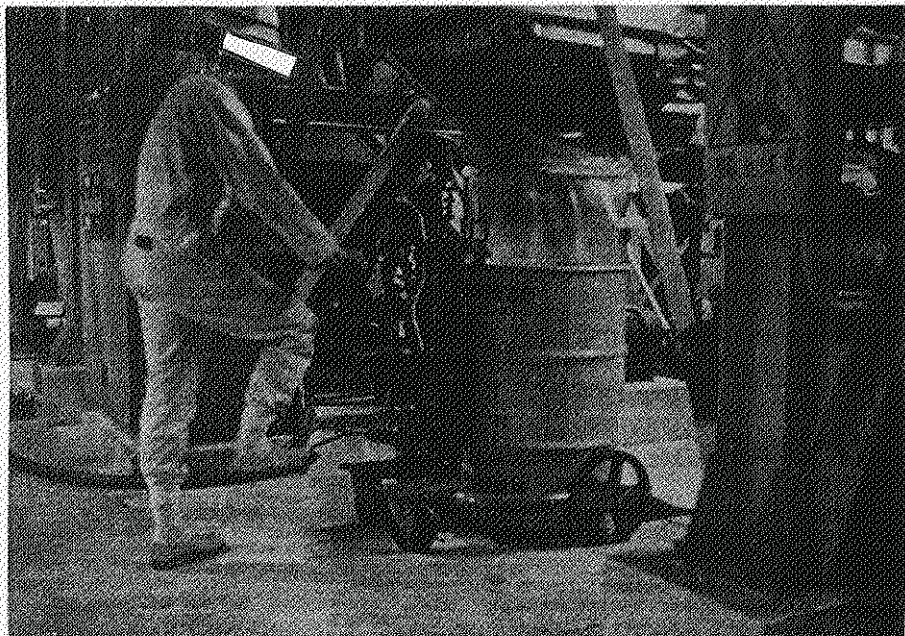


写真24 現場での沈物のドラム缶取扱い作業例 (2)



#### 4-(1)-③ 排水中の $\alpha \cdot \beta(r)$ 放射能自動分析装置の開発

報告者 製錬課

##### 1. はじめに

放射性管理区域を有する施設から廃水を排出する場合、当然のことながらその放射性物質の濃度は非常に厳しい規制のもとに管理あるいは監視する必要がある。

製錬転換施設は、当初工程別運転、分割運転を行い、次いで60年10月からは全工程同時運転に移行し現在に至っている。

この様にUF<sub>6</sub>生産量増あるいは設備能力を実証する過程で、工程分析件数並びに廃液処理量の増大により、製錬主工程の工程管理分析に支障を生じるようになった。

本稿では、この様を要請に応え、かつ排水中の放射能分析の省力化を目的として開発を進めてきた放射能自動分析装置について紹介する。

##### 2. 開発の経緯

昭和58年10月以降運転形態が変わるにつれ製錬主工程並びに廃液の分析は大巾に増大し、各直勤務1名の分析員では対換しきれず結果のフィードバックの遅れが目立つようになった。当時、分析対応の遅れの原因は分析試料の増大のほか廃水の放射能分析に相当な時間を要していたことが上げられる。従ってこのような事態を解消し、分析者を主工程分析に集中させることを目的として、59年に試料の前処理の自動化の実証を行ったのち、60年に前処理部と測定部とがコンパインした完全一体型の自動測定装置を製作した。

装置の開発経緯 ————— (表-1)

工程分析件数の推移 —— (表-2)

##### 3. 開発の目的

放射能自動分析装置の開発の主たる目的は、次の4点である。

- ① 放射能分析の省力化(主工程分析への集中・強化)
- ② 排水チェック分析の迅速化
- ③ 測定データの信頼性向上
- ④ 分析者間誤差の解消

##### 4. 自動分析装置の概要

本自動測定装置は、検水のサンプリングから試料の前処理、測定、データアウトを全自動で行う低バックグラントの $\alpha \cdot \beta(r)$ 放射能自動分析装置である。



#### 4-1 構成

装置の概略を(図-1)のブロック図に示す。装置本体一式で試料皿の供給部、サンプリング部、前処理部、検出部、計測部及びコントロール部を構成し、分析者は検水のセッティングのみでよいことがわかる。

#### 4-2 仕様

##### (1) 前処理部

主仕様を(表-3)に示すと共に処理部の概略を(図-2, 3)に、全体を写真1及び2に示す。

1~10個の検水をセットしたのち、測定する放射能及び試料採取回数等をコントロール部で設定すれば順次焼付までの処理を行う。試料皿の移送はターンテーブル及びエアシリンダー方式によるマニプレーターを採用した。また検水の蒸発・乾固は赤外線ランプを採用し、その熱量、時間は任意に変える方式とした。

##### (2) 放射能検出部及び放射能計測部

放射能検出部は $\alpha$ 線・ $\beta$ 線2つの検出器を設けている。

$\alpha$ 計測は、ZnS(Ag)検出器により、B・G 0.1 cpm以下、計数効率 $30\sim 33\%$ である。また $\beta$ 計測は検出器にしゃへい計数管付薄窓ガスフローカウンタを使用し、B・Gは1 cpm前後、計数効率 $33\sim 35\%$ であり、従来のGM計数法に比べ格段の性能を有している。検出部の主仕様を(表-4)に示す。

(表-5)は放射能計測部の仕様を示したものであるが、その内容は、基本的にLBC-453(アロカ製)と同じである。

条件設定及び操作はすべてコントロールパネル(図-4)で行なわれる。

#### 4-3 プログラム内容

(表-6)にプログラムの内容を示す。プログラムの選定は、どの様な測定を(① $\alpha \rightarrow \beta$ , ② $\alpha \rightarrow \beta f$ , ③ $\alpha \rightarrow \alpha$ , ④ $\beta \rightarrow \beta$ , ⑤ $\beta f \rightarrow \beta f$ )実行するかによりPRONaを入力する。次いで $\alpha$ ,  $\beta$ それぞれについて必要な条件を入力すれば測定が可能となる。

次に、自動測定のプリントフォーマット並びにその説明を(表-7)に示す。

#### 5. 開発にあたっての留意点

装置の開発にあたり、数々の問題点が摘出された。これら問題点の主要事項に対し、その対策、解決策について述べる。

① 一体・小型化, 断熱

検出部に対し, 前処理(高温部)の影響をさけるため, 断熱隔離及び試料皿の移送をハンドリング方式とした。

また, 前処理部のメカニズムを立体化した。

② ヒューム処理

蒸発乾固, 焼付時のヒューム処理に局所排気を設置した。

③ 多試料連続処理

ターンテーブル方式のサンプルチェンジャ(10試料)により, 自動前処理, 自動測定を可能とした。(Max 10試料×3回)

④ 蒸発乾固条件の多様化

蒸発乾固を容易にするため, 赤外ランプの全灯, 半灯時間を可変するプログラムを追加した。

マイクロ波による熱源も検討したが, 検出部への影響, 沸騰時の制御が困難等で採用しなかった。

⑤ 検出部の小型化

ガードカウンタ付ガスフローカウンタ1本で,  $\alpha$ と $\beta$ を同時測定する方式は, 小型化が容易であるが, 検出窓による $\alpha$ 線の検出効率低下が著しく採用しなかった。

⑥ ノイズ対策

検出器への電気ノイズをさけるため, 試料皿の移送等前処理部の駆動を圧縮空気によるエアシリンダ方式とした。

6. 従来法との比較

(表-8)に従来法との比較を示す。

$\alpha$ 線測定の検出器は従来と同様, ZnSの採用により, B・G, 計数効率ともに同程度であるが, 分析時間は約50分の短縮となる。

$\beta$ 線測定では, 自動測定装置に $2\pi$ ガスフローカウンタを採用したため, B・G, 効率ともに格段の性能アップとなり, より低レベルの放射能の測定が可能となった。また, 分析時間も従来法の約 $\frac{1}{2}$ に短縮できた。

7. 評 価

本装置は, 検水のサンプリングから測定まで全自動で行うシステムであり, PNC内外で

初めて実用化されたものである。

(成果)

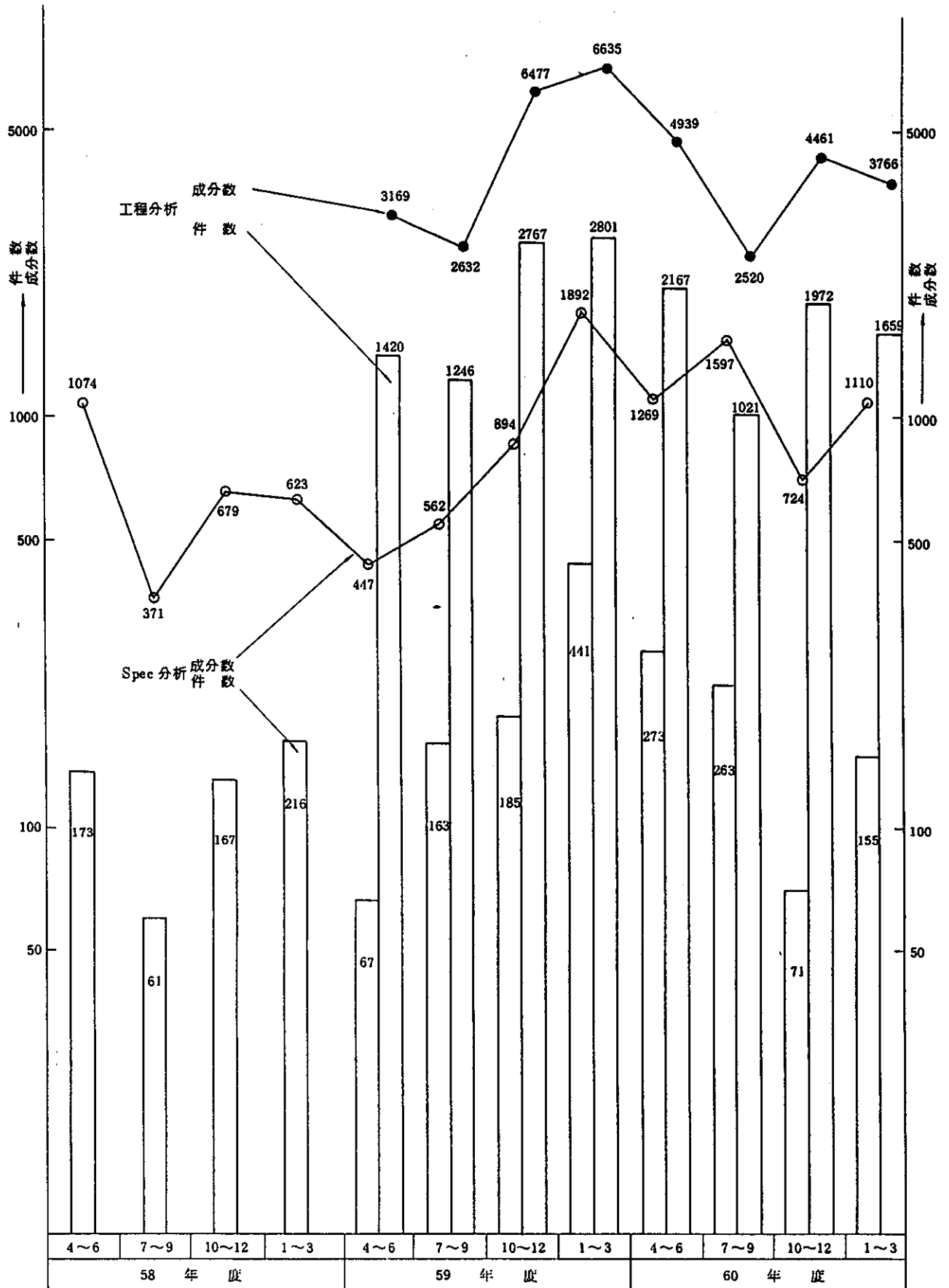
- ① 検水を装置にセットするのみで、分析員は、製錬主工程の分析に集中でき、省力効果が大きい。
- ② 分析者間誤差が少なく、再現性が良くなった。
- ③ 分析時間が短縮した。

(問題点)

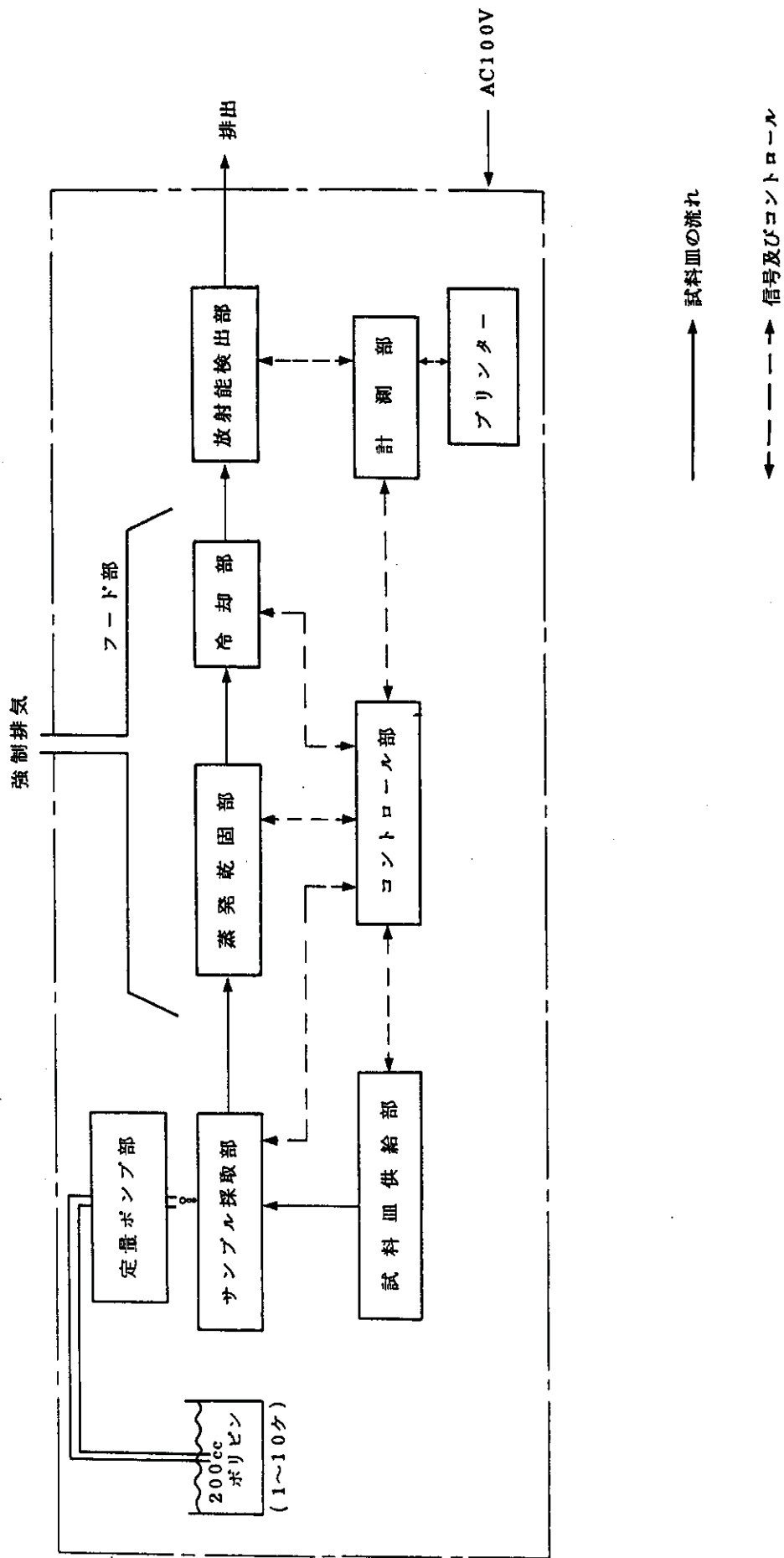
- ① 中・高レベル以上の試料による汚染に対しては、その除染に係るメンテナンス方法に改造等の工夫を要し、現在検討中である。

(表-1) 放射能自動分析装置の開発経緯

項目	58年				59年				60年			
	4~6	7~9	10~12	1~3	4~6	7~9	10~12	1~3	4~6	7~9	10~12	1~3
運転形態	工程別		3分割		2分割-I				2分割-II		全工程同時	
直 形 能	3班3交				4 班 3 交							
廃液処理方法	(Gr別)		凝 集		沈 殿				キレート吸着			
放射能測定装置の開発			起案 契約		前処理装置				報告会 納入		自動分析装置 納入 報告会	
工程分析員数	Gr毎に選任				専従分析者選任(各直1名, 日勤のみ2名)							
工程分析件数(成分数)	未調査				1,420 (3,169)	1,246 (2,632)	2,767 (6,477)	2,801 (6,635)	2,167 (4,939)	1,021 (2,520)	1,972 (4,461)	1,659 (3,766)



(表-2) 工程分析件数の推移 (S 58.4 ~ 61.3)



( 図-1 ) 装置本体ブロック図

(表-3) 前処理部仕様

(1) 搭載検水数	10ケ(200ccポリビン)
(2) 搭載試料皿数	20ケ
(3) 試料皿寸法	50.6 $\phi$ ×6.2mm試料皿(当社651形)
(4) 試料転送方式	ターンテーブル方式
(5) 試料採取方式	複数検水より連続自動定量サンプリング
設定範囲	検水数(SAMPLE) 1~10 作製試料数(REPEAT) 1~3
採取量	10cc(10cc2回採取も可能)
(6) 1試料当りの所要時間	最初の試料 約45分 次試料から 約20分 (但し、計数ガスの置換時間は除く。)
(7) 1サイクルの所要時間(試料採取から計数終了まで)	最初の試料 [(約45分)+(測定時間)] 次試料から 約20分間 (但し、測定時間20分以内)
(8) 蒸発部	赤外線ランプ約375W加熱による蒸発乾固
(9) 焼付	ヒータ(約200W)による焼付
(10) コントロールパネル	工程表示・トラブル表示
(11) 供給空気	圧力 3~5 kg/cm <sup>2</sup> G 流量 10 $\ell$ /min

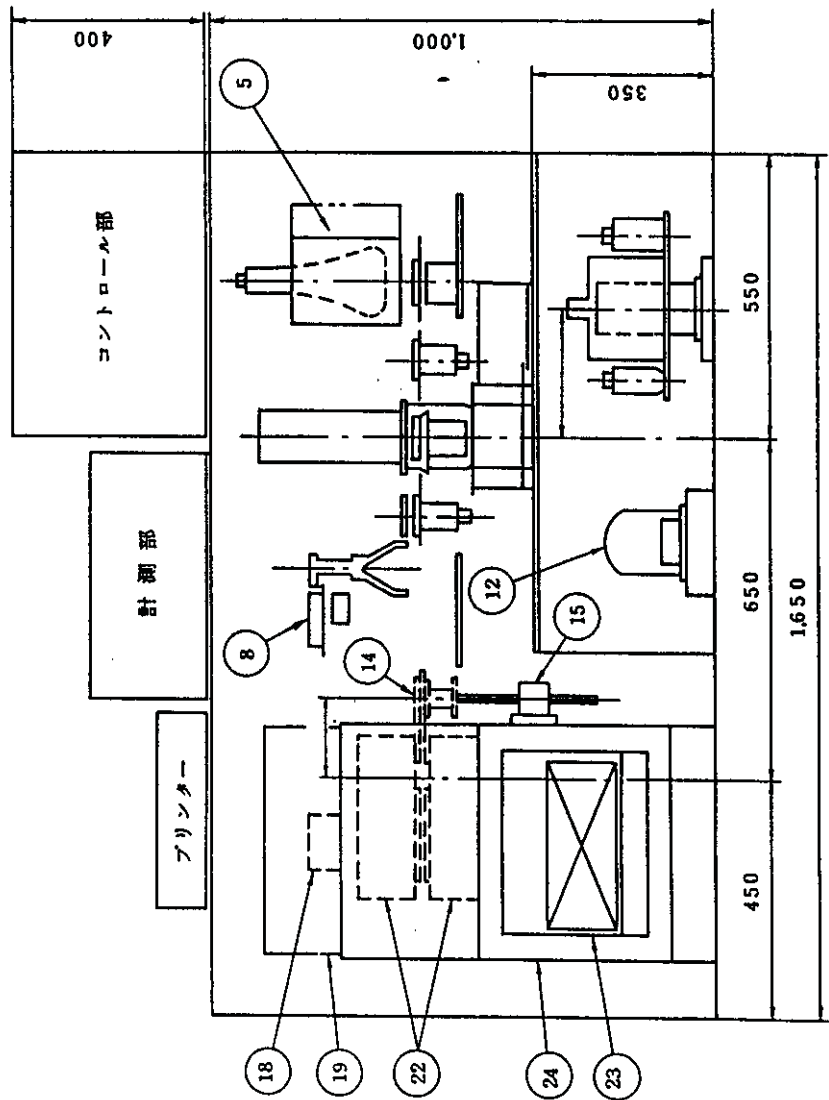
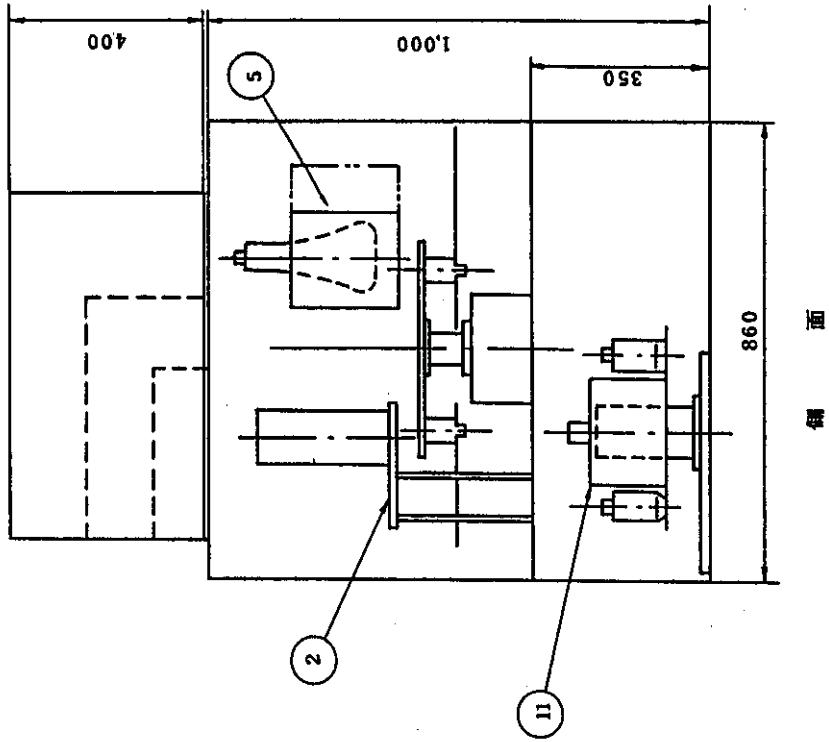
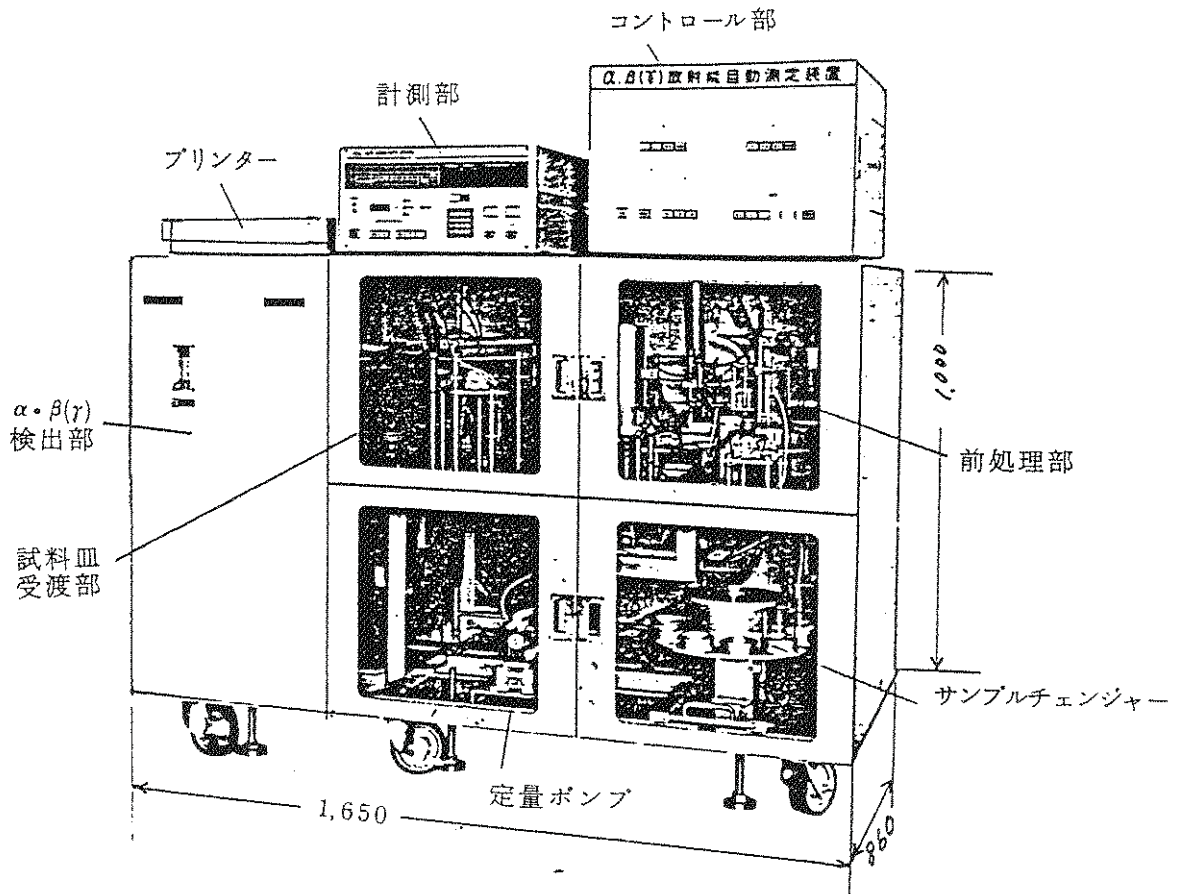


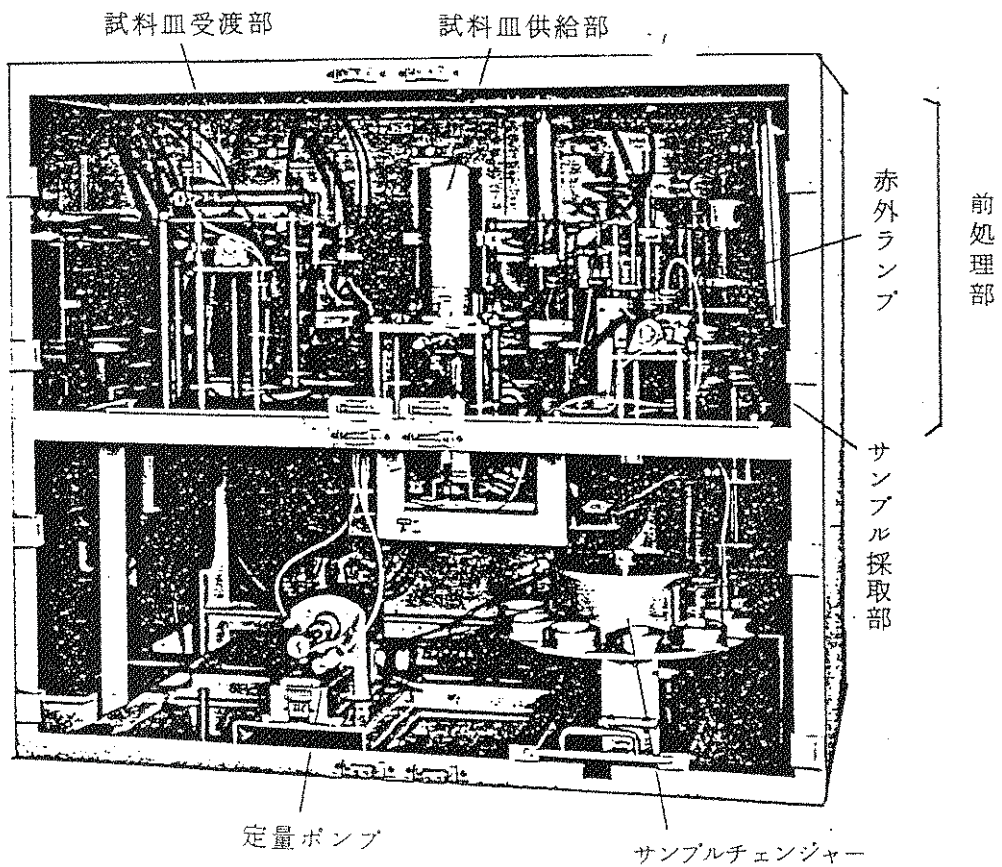
図 - 2 概略図 (立面)







(写真-1) 装置全体



(写真-2) 前処理部

(表-4) 検出部仕様

(1) 測定線種	$\alpha$ 線及び $\beta(r)$ 線
(2) 検出部	ZnS(Ag)シンチレーション検出器及びしゅへい計数管付 薄窓ガスフローカウンタ
(3) 検出器有効径	50 $\phi$ mm
(4) 遮光窓厚	ガスフローカウンタ 約0.8 mg/cm <sup>2</sup> [ ZnS(Ag)シンチレーション検出器は窓なし ]
(5) バックグラウンド	$\alpha$ 線は約 cpm以下, $\beta(r)$ 線は2 cpm以下
(6) 検出効率	$\alpha$ 線, ZnS(Ag)シンチレーション検出器 20%/4 $\pi$ 以上 $\beta$ 線, ガスフローカウンタ 30%/4 $\pi$ 以上
(7) 使用ガス	PRガス(40 cc/mm)
(8) $\alpha$ カットフィルタ	金蒸着マイラ 約7 mg/cm <sup>2</sup>

(表-5) 計測部仕様

(1) 分析モード	$\alpha$ ・ $\beta$ 専用検出器による個別測定
(2) 計数制御	プリセットタイム (0.1~999.9分任意) プリセットカウント [(1~9999)×100カウント]
(3) データ処理	BKGの減算, 標準誤差(2 $\sigma$ %)表示, NET cpmの演算, NET $\mu$ Ciの演算, レベル判定機能
(4) スケーラ	MAX 999,999カウント
(5) タイマ	MAX 999,999分
(6) 時計表示	〇〇月〇〇日〇〇時〇〇分
(7) データプリントアウト	
出力形式	セントロニクス準拠
印字内容	測定プログラム番号とプログラム内容 日付・時刻 サンプル番号 $\alpha$ , $\beta$ GROSS 計数値 " NET cpm " NET Ci 値 " 標準偏差(2 $\sigma$ %) 測定時間( $\Delta$ T) レベルの判定 GASシステムのトラブル



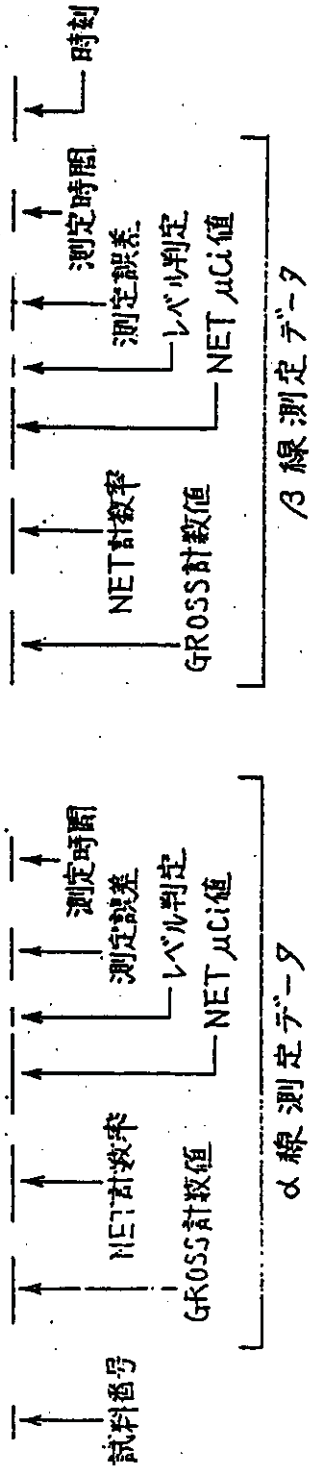
日付	プログラム番号	測定モード	プリセットタイム	μCiの意
11/15	PROGRAM=1	MODE=A,B	PT= 5.0(min.)	UNIT=μCi
		PC (counts)	A= MAX.	
		BKG (cpm)	A= 0.0	B= MAX.
		LEVEL (cpm)	A= 0.5	B= 0.0
		EFF. (%)	A= 25.0	B= 2.0
				B= 35.0
				FACT=1.00E0
				UNIT=μCi
11/15	PROGRAM=2	MODE=A,B	PT= 5.0(min.)	UNIT=μCi/cc
		PC (counts)	A= MAX.	
		BKG (cpm)	A= 0.0	B= MAX.
		LEVEL (cpm)	A= 0.5	B= 0.0
		EFF. (%)	A= 25.0	B= 2.0
				B= 35.0
				FACT=1.00E1
				UNIT=μCi/cc
11/15	PROGRAM=3	UNAVAILABLE		

↑ プログラムがセットされていない。

(表-6) プログラム内容のプリントフォーマット

日付 ↓  
 プログラム番号 ↓  
 プログラム内容の一部  
 PROGRAM=1 [ MODE=A,B ,PT= 5.0(min.) ]

NO.	A-GROSS	NET cpm	uCi	S.EZ	TIME	B-GROSS	NET cpm	uCi	S.EZ	TIME	CLOCK
01	1	0.20E0	3.60E-7	>	5.0	4	0.80E0	1.03E-6	>	5.0	14:06
02	3	0.60E0	1.08E-6	>	5.0	5	1.00E0	1.29E-6	<	89.4	14:11
03	0	0.00E0	0.00E0	<	5.0	11	2.20E0	2.83E-6	<	60.3	14:16
04	0	0.00E0	0.00E0	<	5.0	104	2.08E1	2.68E-5	>	19.6	14:22
05	13124	2.62E3	4.73E-3	1.7	5.0	22648	4.53E3	5.83E-3	1.3	5.0	14:28
06	5	1.00E0	1.80E-6	89.4	5.0	126	2.52E1	3.24E-5	17.8	5.0	14:33
07	3	0.60E0	1.08E-6	>	5.0	108	2.16E1	2.78E-5	19.2	5.0	14:39
08	12984	2.60E3	4.68E-3	1.8	5.0	22110	4.42E3	5.69E-3	1.3	5.0	14:45
09	0	0.00E0	0.00E0	<	5.0	4	0.80E0	1.03E-6	>	5.0	14:50



レベル判定 < マークは設定レベル以下の場合にプリントする。  
 測定誤差 > マークは100%以上の場合にプリントする。

(表-7) 自動測定のプロントフォーマット

(表-8) 従来法との比較

分析 工程	α 測定		β 測定	
	従来法	自動測定	従来法	自動測定
B G 測定	60分(2回/直)	60分(2回/直)	60分(2回/直)	60分(2回/直)
サンプリング	3分	↓ 最初 45分 2回目以降 20分	3分	↓ 最初 70分 2回目以降 30分
蒸発乾固	60分		60分	
β再サンプリング			3分	
β蒸発乾固			60分	
焼付	10分		10分	
測定	60分	60分	60分	60分
計算	5分	-	5分	-
一試料当りの 所要時間	130分	最初 105分 2回目以降 80分	201分	最初 130分 2回目以降 90分
検出器	ZnS	ZnS	GM	2πガスフロー
B G	<0.1 cpm	<0.1 cpm	35 cpm	0.7~1.2 cpm
計数効率	30~33%	30~33%	18~19%	33~35%



## 4-2) ウラン転換試験設備

### 4-2-1) フレームリアクタ設計研究と基礎試験

報告者 製錬課

#### 1. はじめに

フレーム型  $F_2$  フッ化炉は  $UF_4$  粉末と  $F_2$  ガスを反応させ、 $UF_6$  を生成させる反応炉であり、流動床型  $F_2$  フッ化炉と同様に海外の  $UF_6$  転換工場においては広く利用されている。動燃事業団においても現在の流動床炉に加えて今後、微粉処理などに適したフレーム型  $F_2$  フッ化炉を導入する考えがあるためパイロット規模の設備を製作する前に設計研究（外部委託）及び基礎試験を実施した。本報告はこれらの結果の概要である。

#### 2. フレーム型 $F_2$ フッ化炉の概要

フレーム型  $F_2$  フッ化炉は図-1 に示すように2塔直列に使用される場合が多く、一次フレーム塔では  $F_2$  を過剰に供給し  $UF_4$  粉末を全量  $UF_6$  とすることを目的とする。また二次フレーム塔では  $UF_4$  粉末が過剰な状態で操業し、一次フレーム塔から排出される未反応  $F_2$  を完全に消費することを目的としている。

フレーム型  $F_2$  フッ化炉（一次フレーム塔の場合）は分散部及び反応部から成り、供給された  $UF_4$  は分散部で分散され、約  $450^\circ C$  に保たれた反応部で反応ガス（ $F_2$  約 90%， $N_2$  約 10%）と反応させる。図-2 にフレーム型  $F_2$  フッ化塔の概略構造図を示す。

#### 3. $UF_6$ 転換工場におけるフレーム型 $F_2$ フッ化炉の利用状況

表-1 に各転換工場で使用されている主要機器のタイプ及びフレーム炉の利点を示す。

#### 4. 設計研究

設計研究のフレームタワー型  $F_2$  フッ化塔は最大 2 tonU/日 の処理能力を持つ一次  $F_2$  フッ化塔と二次  $F_2$  フッ化塔で構成されている。

##### (1) 反応速度の解析

反応モデルには固相生成物が形成されない場合の未反応核モデルを適用し、解析には  $F_2$  フッ化反応の熱天秤試験データを利用して反応速度定数を推定した。ただし、熱天秤試料とフレーム型  $F_2$  フッ化塔内における試料形態とでは  $F_2$  ガスとの接ガス状態が異なるため触媒有効係数  $\eta$  の概念を応用し反応速度定数を補正した。表-2 に解析手法の概略を示す。

$K_{so}$  : 単一粒子反応速度定数

$\phi$  : 変形 Thiele 数

$w$  : 試料重量

## (2) フレームタワー型F<sub>2</sub>フッ化塔内のシミュレーションモデル

反応速度の解析で得られた反応速度定数を用いて、フレームタワーのシミュレーションモデルを作成した。

このモデルでは塔の軸方向を微小区間に分割して考え、この微小区間の入口での、粒子の速度、粒径、ガス組成、ガス流速から、微小区間での反応量を計算し、この微小区間の出口（次の微小区間の入口）の粒子速度、加速度、粒径、ガス組成を求める。図-3に計算フローを示す。

## (3) シミュレーション結果

### ① 一次F<sub>2</sub>フッ化塔F<sub>2</sub>過剰率及びF<sub>2</sub>濃度の影響

図-4, 5に塔径10cm, 粒径100 $\mu$ としF<sub>2</sub>過剰率を5%から30%まで5%おきに変化させたときの、塔頂からの距離と反応率の関係を示した。各図は同一のF<sub>2</sub>過剰率についてF<sub>2</sub>濃度を50%から90%まで10%おきに変化させた結果をまとめてプロットした。F<sub>2</sub>濃度の変化は、粒子分散機等のシールガス(N<sub>2</sub>)流量の増減に対応する。

これらの図の比較から次のようなことがわかる。

- (イ) F<sub>2</sub>過剰率が5~15%の場合、F<sub>2</sub>濃度が50~60%以下では粒子が塔底に達するまでに反応が完結しない。
- (ロ) F<sub>2</sub>過剰率が20%以上では、同一のF<sub>2</sub>濃度について過剰率を上げて反応が完結するまでの距離はあまり短くならない。したがって、F<sub>2</sub>過剰率を20%以上としても未反応のF<sub>2</sub>ガスが増加するだけで、余り効果がない。

また図-6はF<sub>2</sub>過剰率20%の場合について塔頂からの距離と反応による発熱量の関係を示したものである。この発熱量は反応量に正確に対応するが、F<sub>2</sub>濃度が高いほど、塔頂付近に発熱が集中している。これは、装置材料の耐久性及び冷却効率の観点からは好ましいことではなく、F<sub>2</sub>濃度を必要以上に高くしない方がよいことを示している。

### ② UF<sub>4</sub>粒径の影響

塔径10cmの場合について粒径の影響をみるために、100 $\mu$ と150 $\mu$ の粒子についてのシミュレーションを実施した。

図-7に100 $\mu$ の場合、図-8に150 $\mu$ の場合の粒径の変化を示した。150 $\mu$ の場合ではF<sub>2</sub>過剰率20%では、塔長3mの塔で処理するのはかなり難しいことがわかる。

### ③ 二次F<sub>2</sub>フッ化塔のシミュレーション結果

二次F<sub>2</sub>フッ化塔についても同様なシミュレーションを実施した結果、一次F<sub>2</sub>フッ化塔と同じサイズでUF<sub>4</sub>の供給過剰率20%とした場合、計算上99.9%以上のF<sub>2</sub>反応率が得られた。このときのフィード条件は、一次F<sub>2</sub>フッ化塔をF<sub>2</sub>過剰率20%、F<sub>2</sub>濃度90%で操作し、一次F<sub>2</sub>フッ化塔のプロダクトガス中のUF<sub>6</sub>の99.1%が一次コールドトラップで捕集されたときの一次コールドトラップ出口ガスの流量、組成を採用している。

### (4) シミュレーション結果によるサイジング及び操作条件

#### ① サイジング

前記のシミュレーション結果により、一次F<sub>2</sub>フッ化塔及び二次F<sub>2</sub>フッ化塔のサイズを表-3に示す。

#### ② 操作条件

シミュレーション結果より操作条件を表-4のように設定する。

## 5. 基礎試験

### (1) 反応試験

#### ① 試験装置

図-9に試験装置を示す。またプロセスの概要を以下に述べる。

原料であるUF<sub>4</sub>は一定速度で塔内に供給される。一方、反応ガスのF<sub>2</sub>ガス、また希釈ガスのN<sub>2</sub>ガスは予熱により所定の温度(F<sub>2</sub>: 200℃, N<sub>2</sub>: 300℃)まで昇温された後、それぞれ塔頂より供給され、塔内部を粒子と並流で下降しながらF<sub>2</sub>フッ化反応を行う。反応熱は塔本体外壁に巻付けた冷却コイル内に水を流すことにより除去する。未反応UF<sub>4</sub>粒子は塔下部のホッパに蓄積する。また生成ガス(UF<sub>6</sub>-F<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>)は、トラップ、焼結フィルタにより同伴する微粒子を除去した後、コールドトラップに導かれ捕集される。なお、本試験装置には原料UF<sub>4</sub>の供給部分に分散装置はない。

#### ② 結果

##### (1) F<sub>2</sub>濃度の影響

図-10にF<sub>2</sub>濃度とUF<sub>4</sub>反応率の関係を先の設計研究の結果と合わせて示す。試験装置に分散機構が無いこと及びUF<sub>4</sub>純度が92%(残りはUO<sub>2</sub>)であることを考慮すればほぼシミュレーション結果の妥当性が確認されることがわかる。

(ロ)  $F_2$ 過剰率の影響

図-11に $F_2$ 過剰率と $UF_4$ 反応率の関係を設計研究の結果と合わせて示す。基礎試験結果からも $F_2$ 過剰率の影響はほとんどみられなく(イ)と同様にほぼシミュレーション結果の妥当性が確認されることがわかる。

(ハ) 原料供給速度の影響

図-12に原料供給速度と $UF_4$ の関係を示す。設計処理能力は設計研究で得られた塔径を基に塔の断面積比より求めた数値である。この結果から、設計研究におけるサイジングの妥当性及び設計能力以下の運転が可能であることが示された。

(2) 分散試験

① 試験装置

図-13に試験装置を示す。原料であるアルミナ粉末(分散状態の確認のため $UF_4$ は使用しない。)は一定速度で分散部へ供給される。分散部では分散軸が一定速度で回転しており、分散部下部より反応ガス $N_2$ (本来は $F_2+N_2$ )が供給される。分散部を下降してきたアルミナ粉末は $N_2$ ガスとともにさらに反応部へと下降する。反応部上部より約20cmの位置に同心円状の円筒容器が取付けられており、各容器に溜ったアルミナ粉末重量から分散の効果を調べる。

② 結果

図-14に分散軸回転数と塔半径方向に対する分散効果の関係を示す。これによれば分散軸の回転数は約800~1200回転/分が適当と考えられる。

6. 今後の課題

パイロット規模のフレームタワー型 $F_2$ フッ化炉を製作するには今後さらにいくつかの調査、検討を要するが、その要点を表-5に示す。

また、現在、検討を進めているパイロット規模のフレームタワー型 $F_2$ フッ化炉(製錬転換パイロットプラント内設置)を利用した $F_2$ フッ化・捕集充てん工程の概略フロー(予定)を図-15に示す。

フレイムタワーの概要 (海外施設)

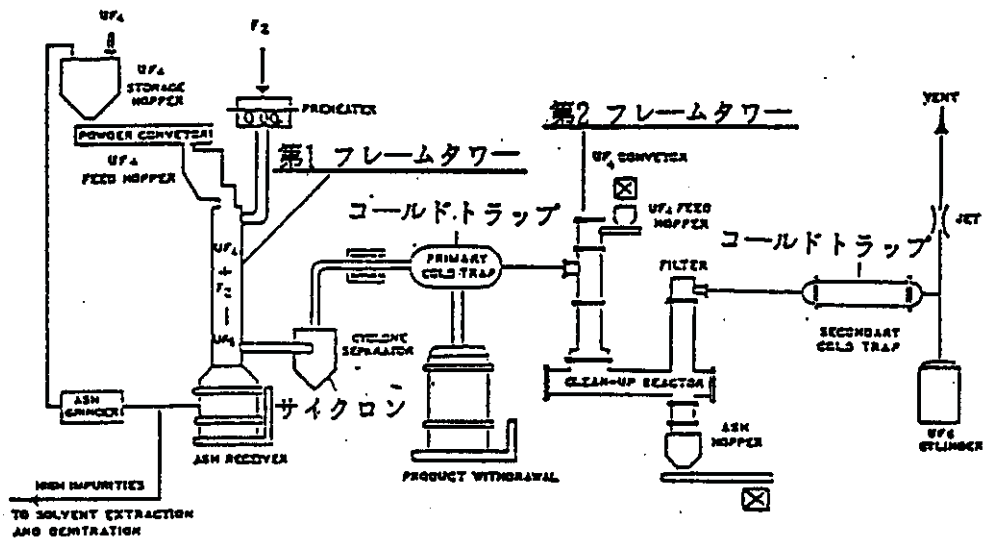


図1 F<sub>2</sub>フッ化システム (Union Carbide 社. アメリカ)  
 (第1フレイムタワー: 8 inch-12 ft, UF<sub>4</sub>: 10 T/day)

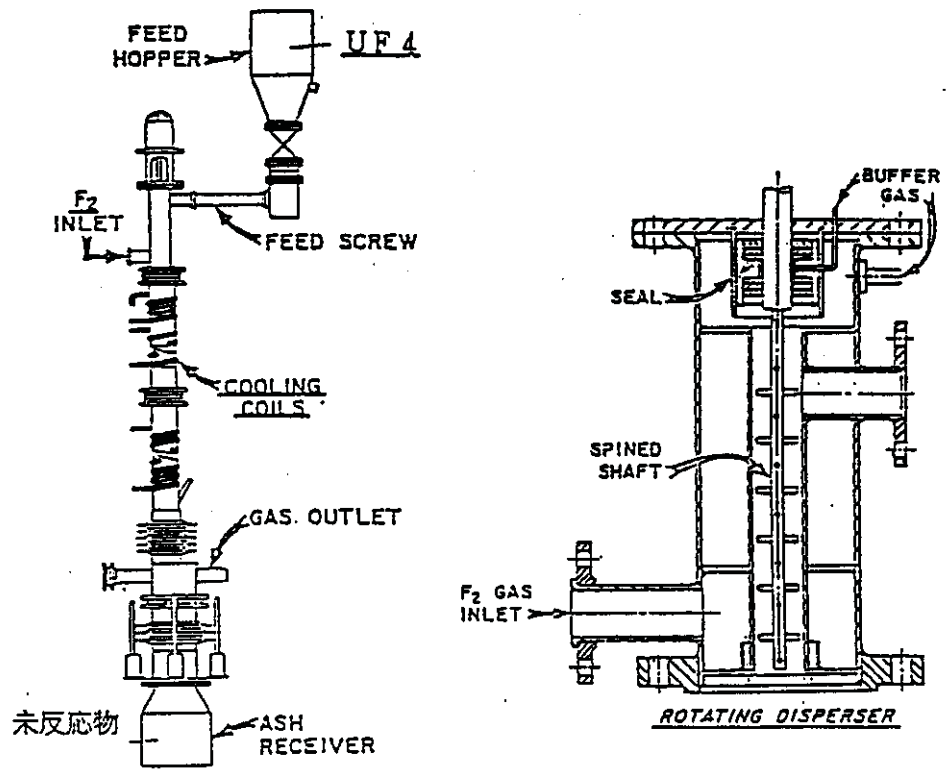


図2 第1フレイムタワー

分散機構

表-1 主要機器のタイプ

プロセス 転換業者	UO <sub>3</sub> →UO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> →UF <sub>4</sub>	UF <sub>4</sub> →UF <sub>6</sub>	精 製
カーマギー社	流動層	攪拌床	フレーム炉	抽出：ミキサセトラ 逆抽出：パルスカラム
アライド社	流動層	流動層	流動層	精留塔
エルドラド社	流動層	3段湿式 反応槽	フレーム炉	攪拌式カラム (パルスカラムのラ インもある)
コミュニックス社	LC炉(移動床)		フレーム炉	パルスカラム (ミキサセトラのラ インもある)
B N F L 社	ロータリー キルン	ロータリー キルン	流動層	ミキサセトラ

フレーム炉の利点

- 1) 装置がコンパクト

〔例〕 2 tu/日

流動床炉 40 cm $\phi$ , フレーム炉 10 cm $\phi$

- 2) コールドトラップにおけるUF<sub>6</sub>捕集率の上昇
- 3) 微粉UF<sub>4</sub>の処理可能

表-2 反応速度解析

1. 固相生成物が形成されない場合の未反応核モデルを適用する。

$$-r = \frac{C_b}{1/K_c + 1/K_s} \dots\dots\dots ①$$

$$\frac{t}{t^*} = \frac{1}{1/2K_{co} + 1/K_s} \left[ \frac{1}{2K_{co}} \left\{ 1 - (1-X)^{2/3} \right\} + \frac{1}{K_s} \left\{ 1 - (1-X)^{1/3} \right\} \right] \dots\dots\dots ②$$

$$t^* = \frac{\rho_B R}{C_b} \left[ \frac{1}{2K_{co}} + \frac{1}{K_s} \right] \dots\dots\dots ③$$

- $r$  : 反応速度 [mol/m<sup>2</sup>s]
- $C_b$  : 気相本体中のF<sub>2</sub>濃度 [mol/m<sup>3</sup>]
- $K_c$  : ガス境膜物質移動係数 [m/s]
- $K_s$  : 反応速度定数 [m/s]
- $X$  : 固相反応率
- $t^*$  : 反応完了時間
- $\rho_B$  : 固体成分のモル密度 [mol/m<sup>3</sup>]
- $R$  : 粒子半径 [m]

2. 粒子層を一つの塊とみなす。

$$K_c = K_1 \times W^{-2/3} \dots\dots\dots ④ \quad K_s = \eta \times K_{so} \quad ⑤$$

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left\{ \frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right\} \dots\dots\dots ⑥$$

$$\phi = K_2 \times W^{1/3} \dots\dots\dots ⑦$$



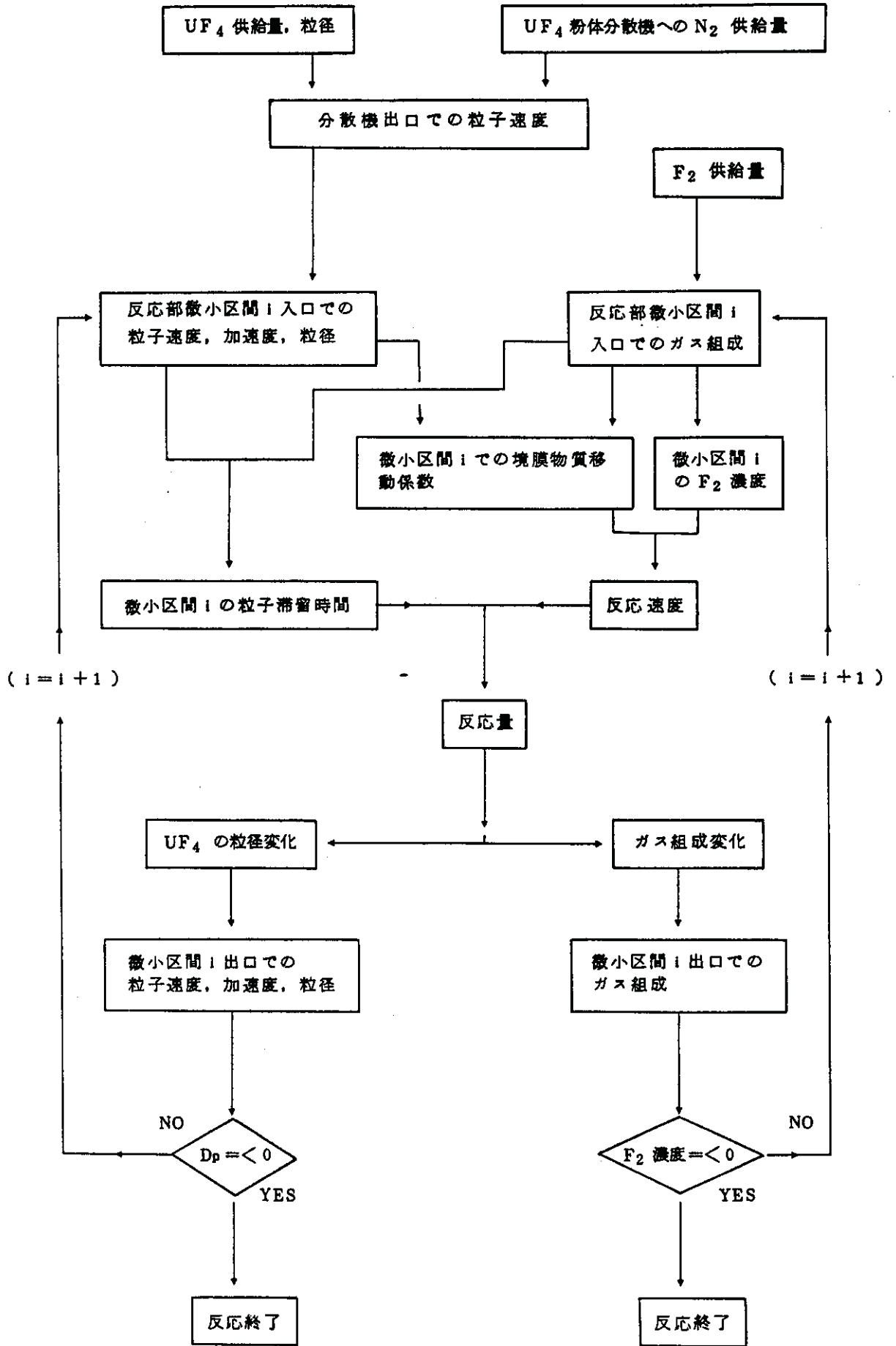


図-3 シミュレーションモデルの計算フロー

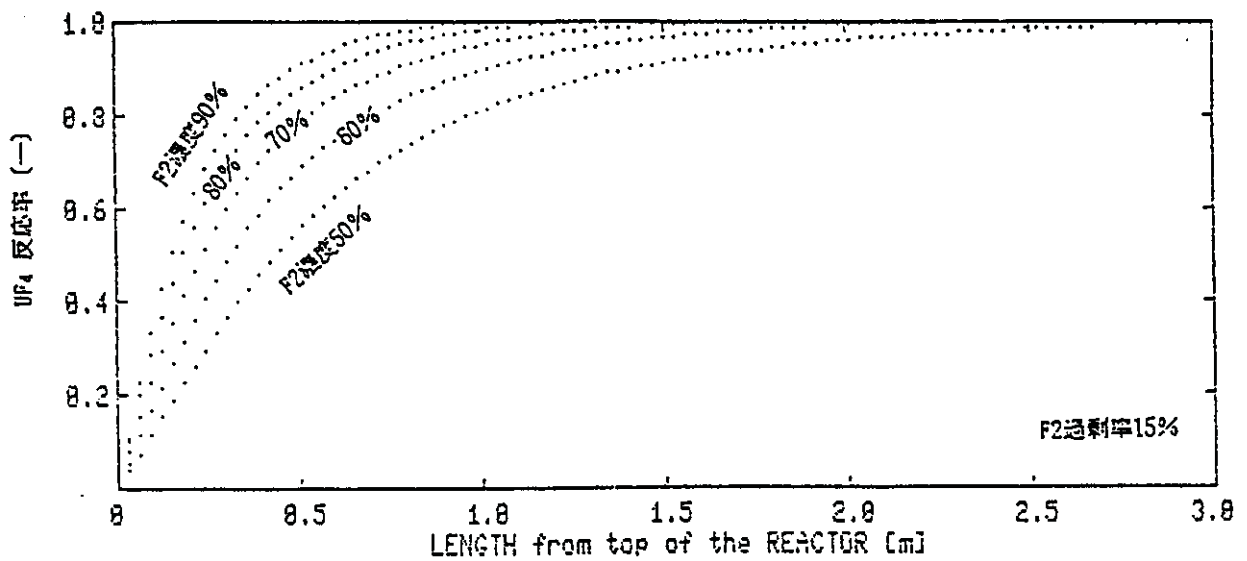
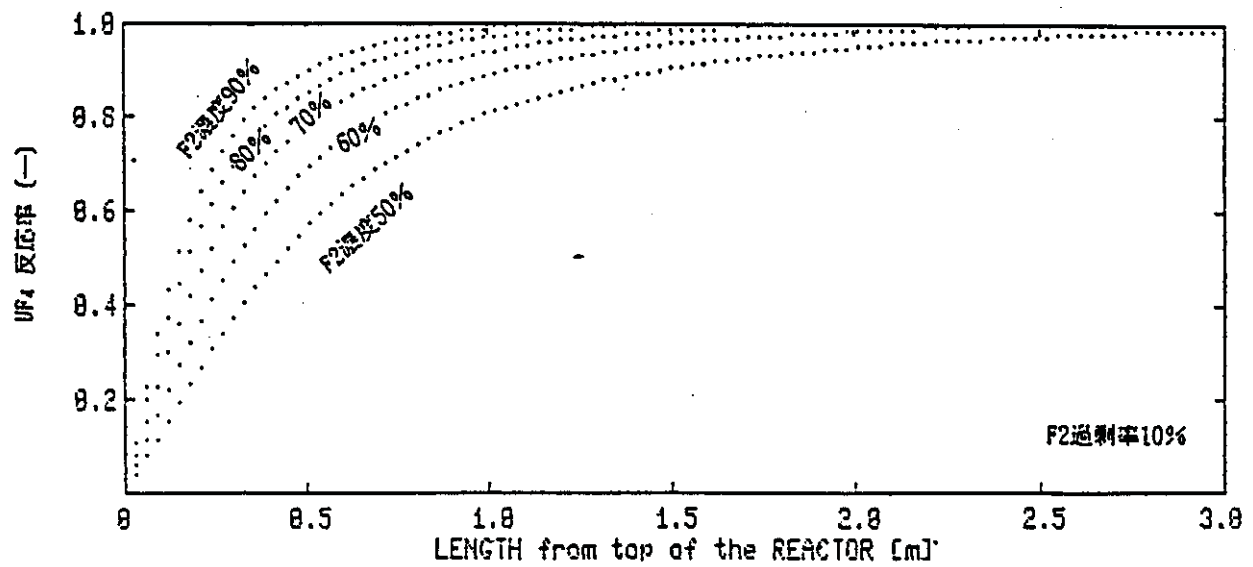
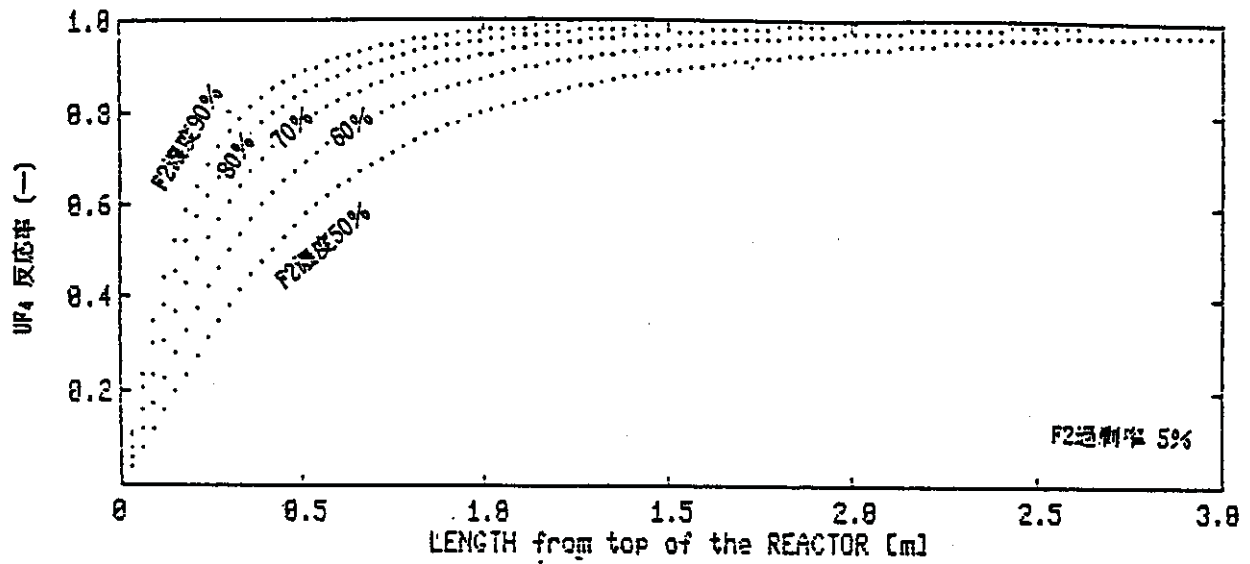


図4 塔頂からの距離とUF<sub>4</sub>反応率の関係(10cmφ, 100μ)

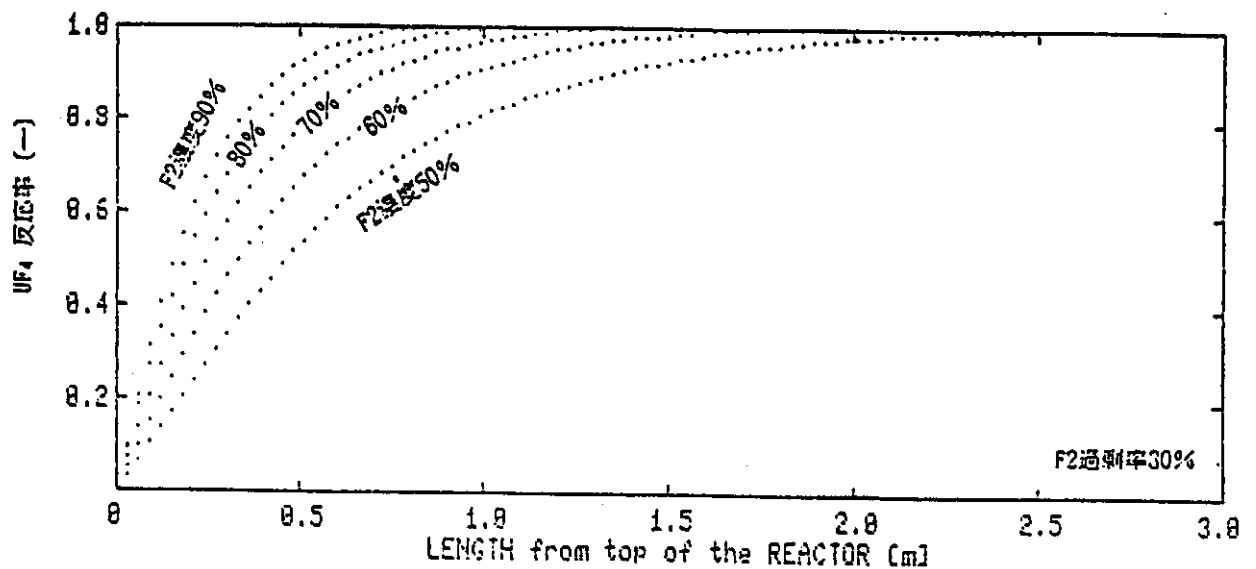
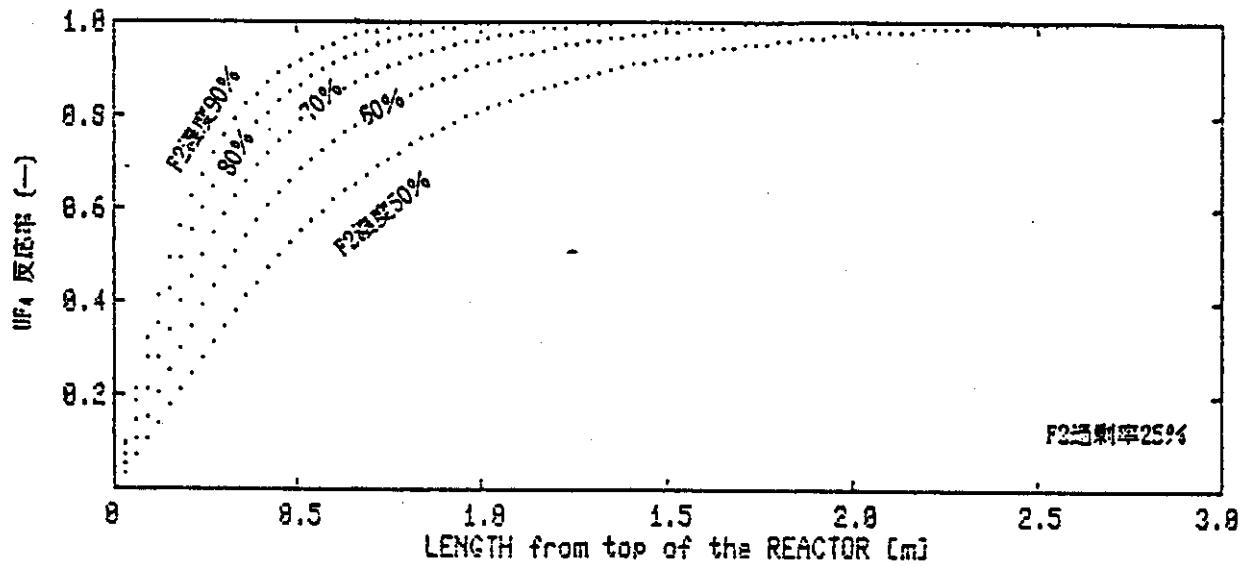
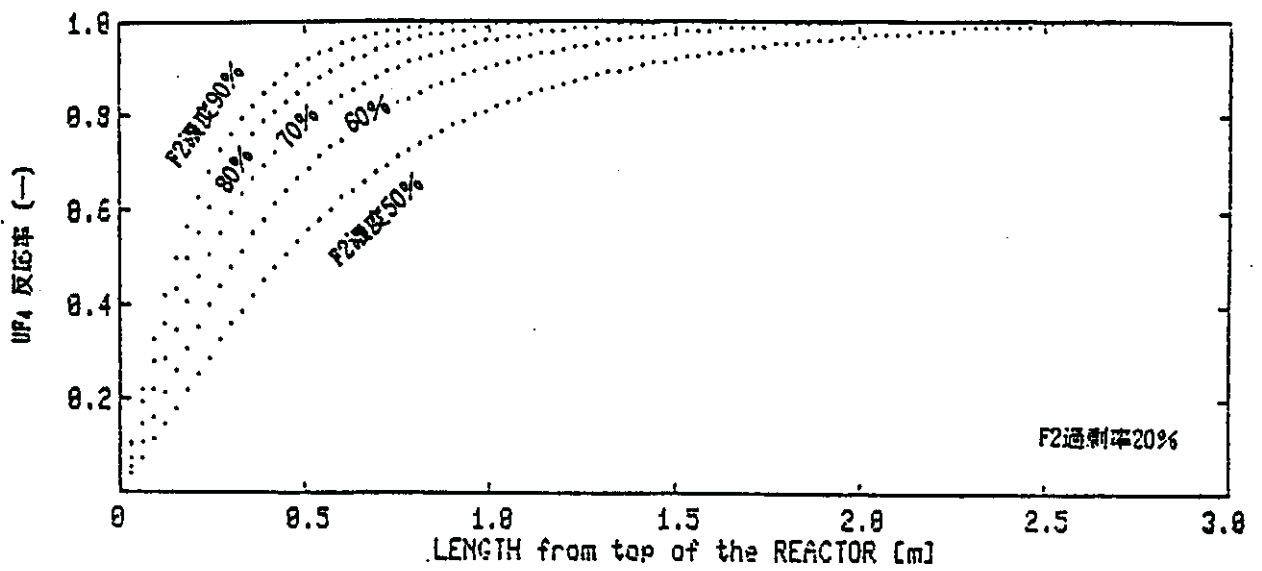


図5 塔頂からの距離と  $UF_4$  反応率の関係 (10cm $\phi$ , 100 $\mu$ )

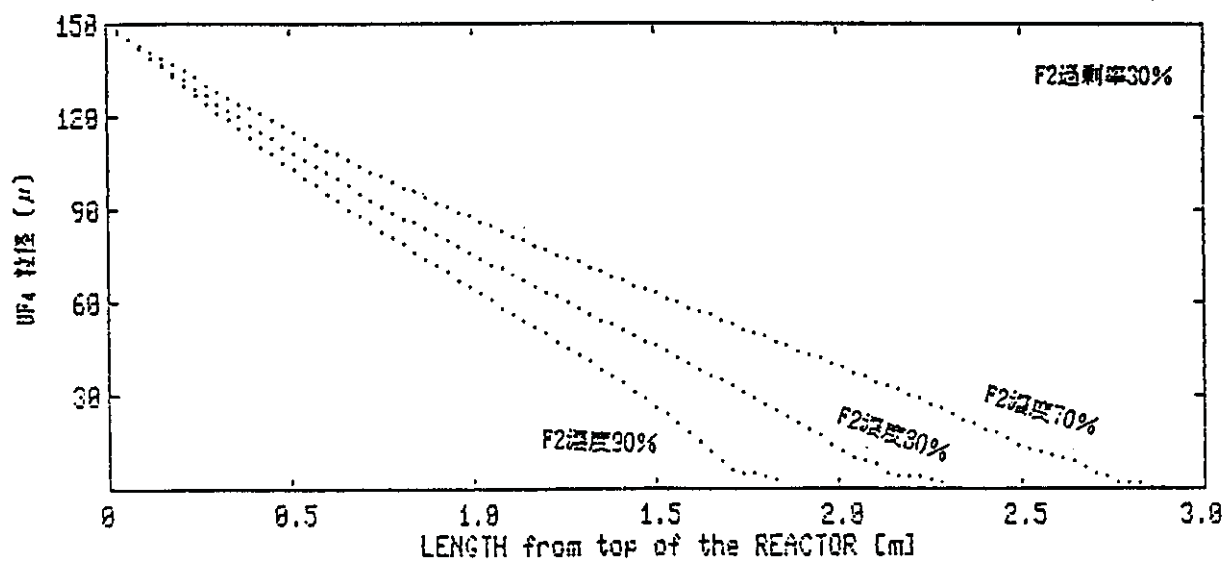
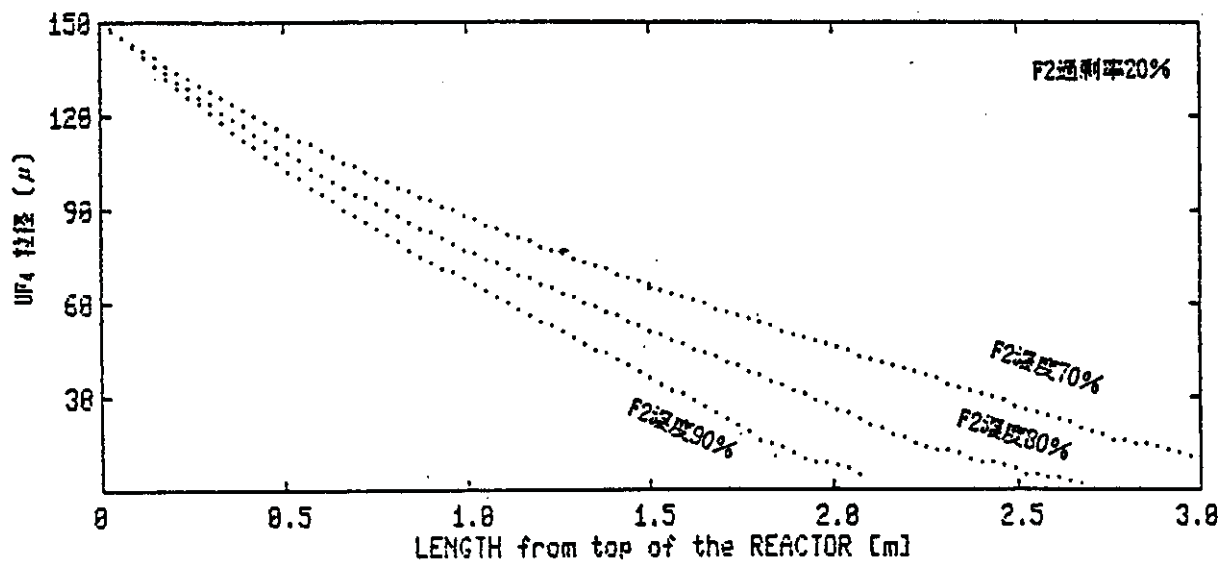
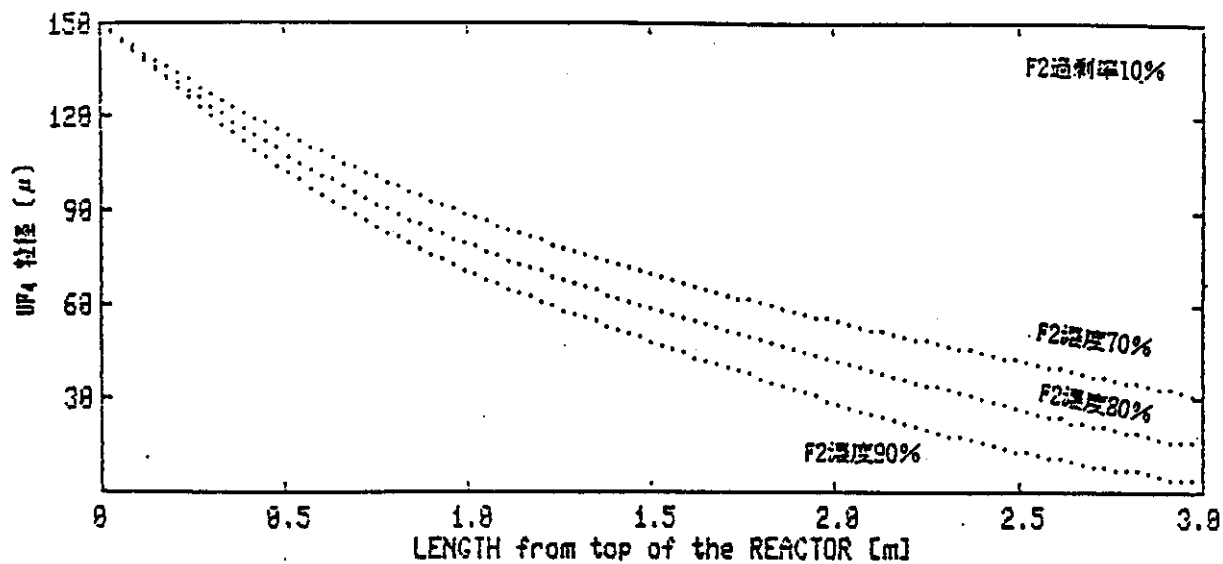


図8 塔頂からの距離とUF<sub>4</sub> 粒径の関係 (10cmφ, 150μ)

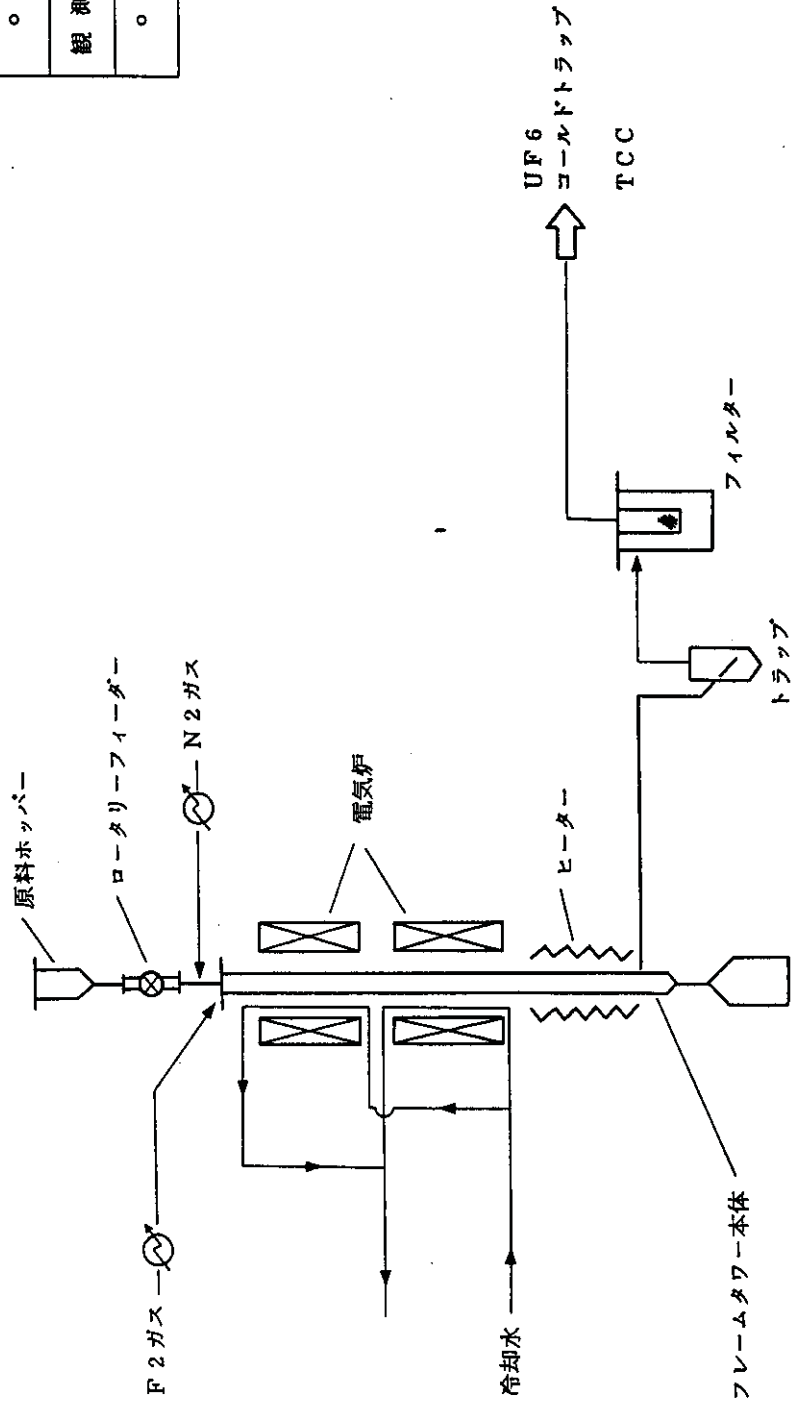
表-3 サイジング

	一次F <sub>2</sub> ふっ化塔	二次F <sub>2</sub> ふっ化塔
塔 径 [m]	0.10	0.10
塔 高 [m]	3.00	3.00
粒子分散部塔径[m]	0.04	0.04
粒子分散部塔高[m]	0.30	0.30

表-4 操作条件

	一次F <sub>2</sub> ふっ化塔	二次F <sub>2</sub> ふっ化塔
F <sub>2</sub> 過剰率[%]	20	-
F <sub>2</sub> 濃 度[%]	90	-
UF <sub>4</sub> 過剰率[%]	-	20
シール用N <sub>2</sub> [%]	10	15.6

パラメータ
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ F2濃度</li> <li>○ F2過剰率</li> <li>○ 原料供給速度</li> </ul>
観測項目
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ UF4反応率</li> </ul>



塔径 1 inch  
塔長 1.5 m

図-9 フレームタワー試験設備

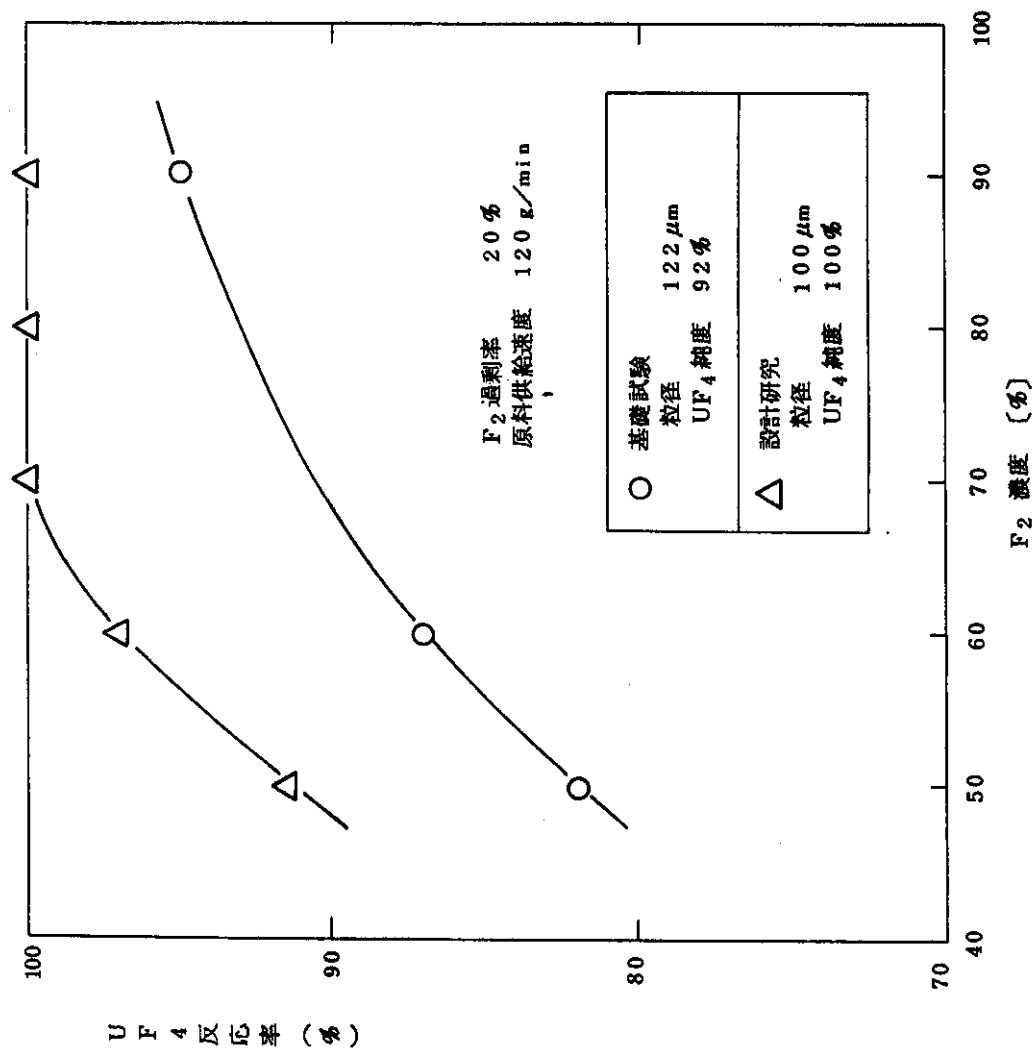


図-10 F<sub>2</sub>濃度と反応率の関係



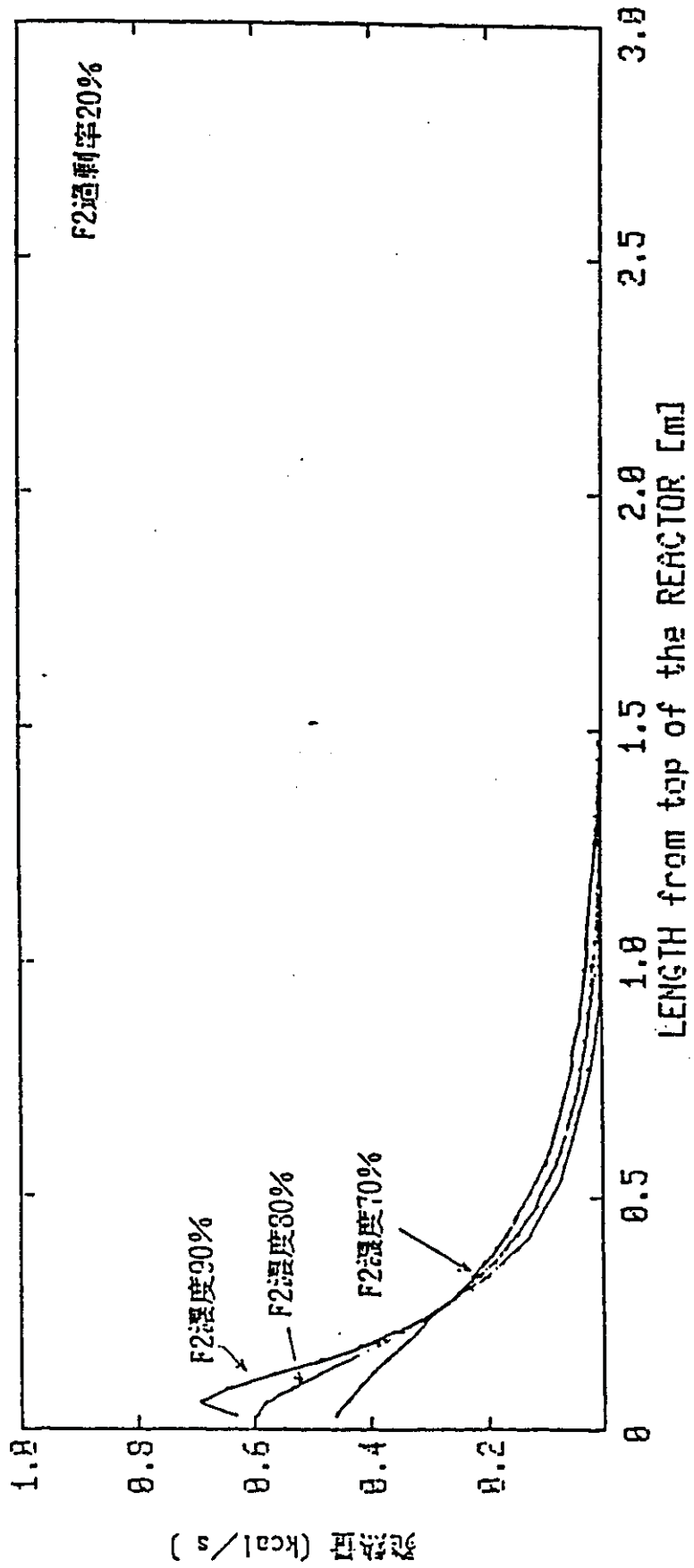


図6 塔頂からの距離と発熱量の関係(10cmφ, 100μ)

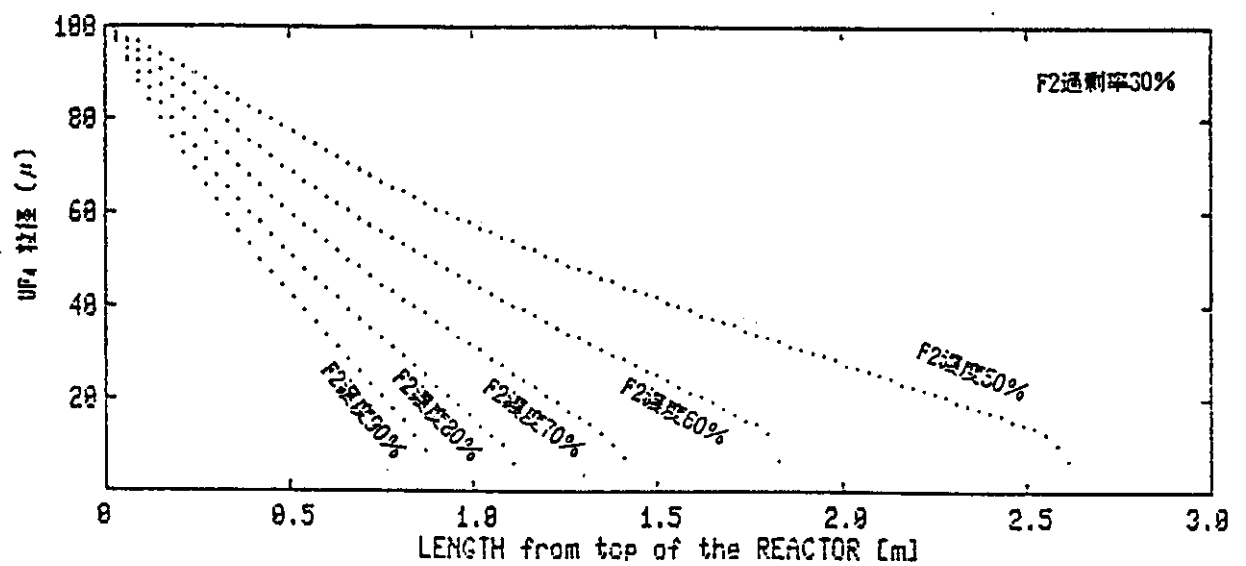
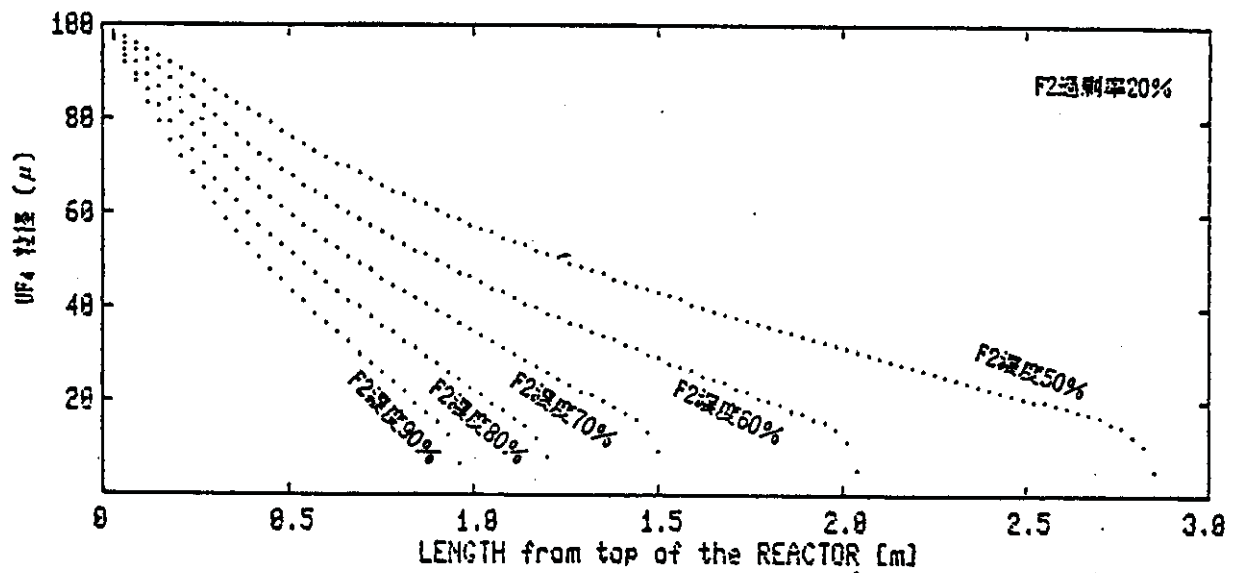
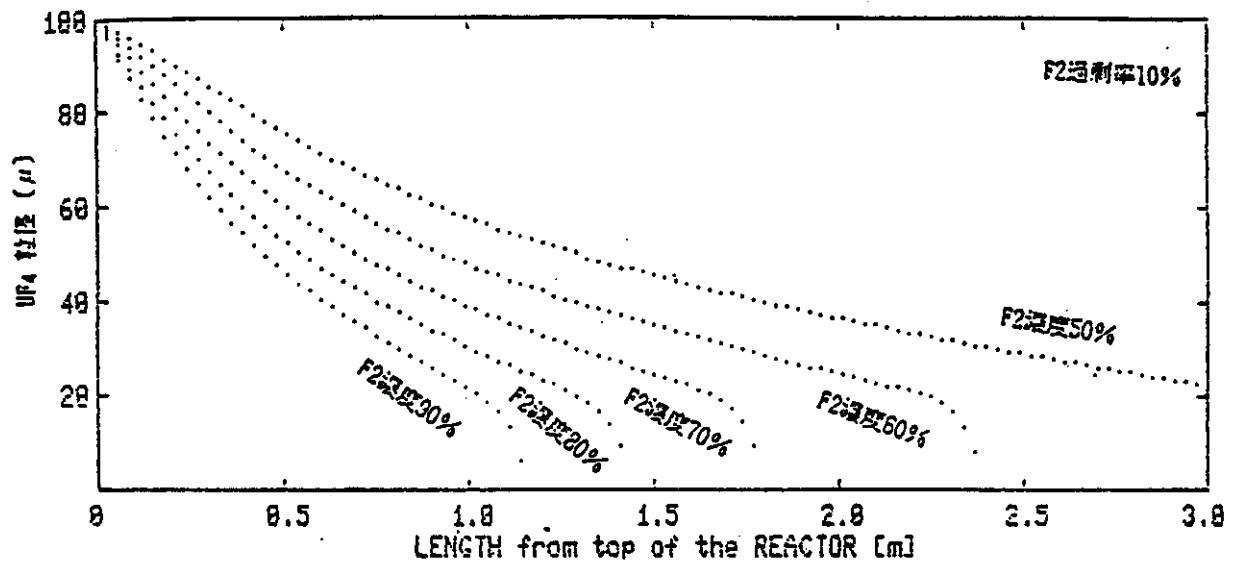


図7 塔頂からの距離とUF<sub>4</sub> 粒径の関係 (10cmφ, 100μ)

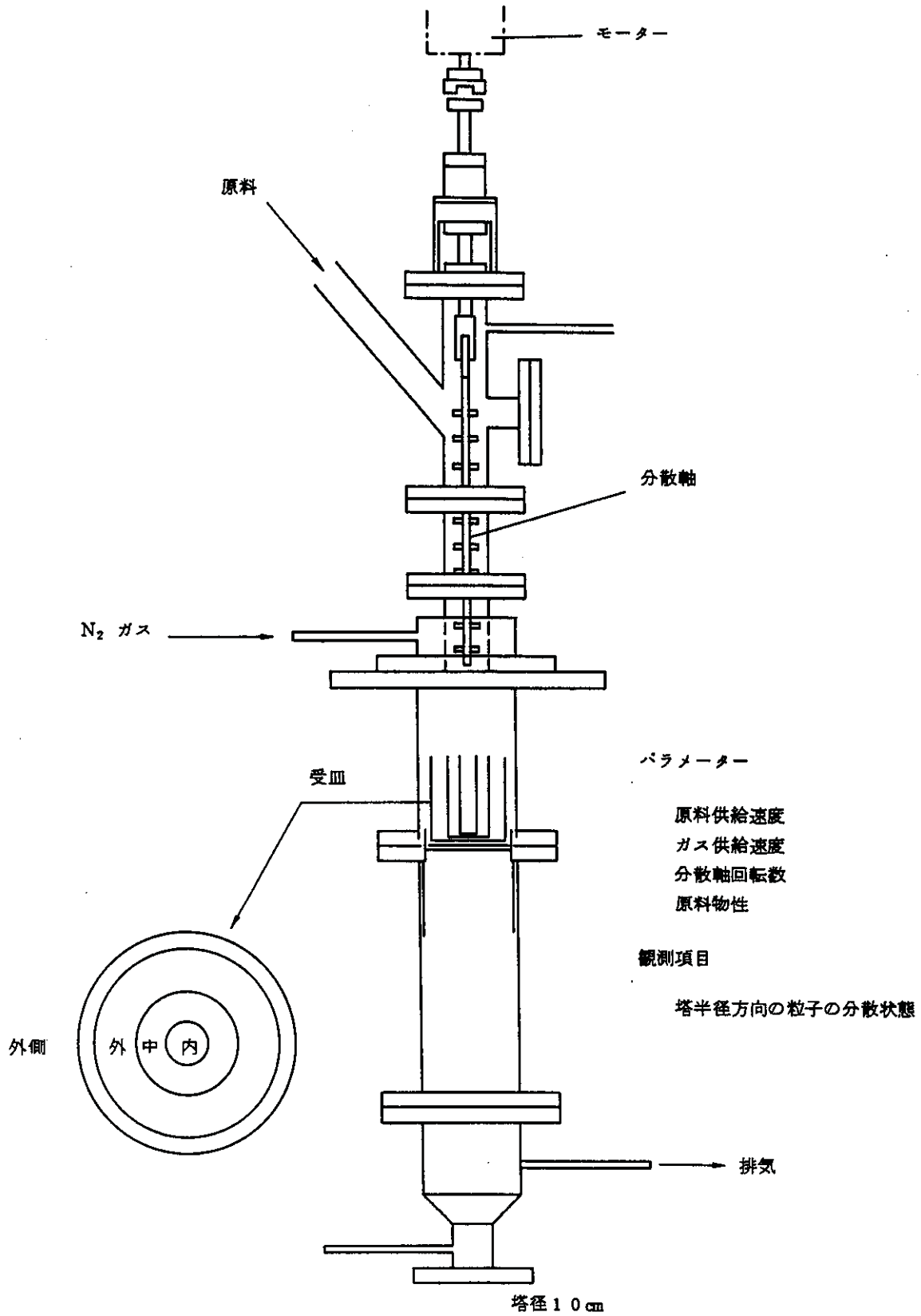


図 - 1 3 分散機構装置

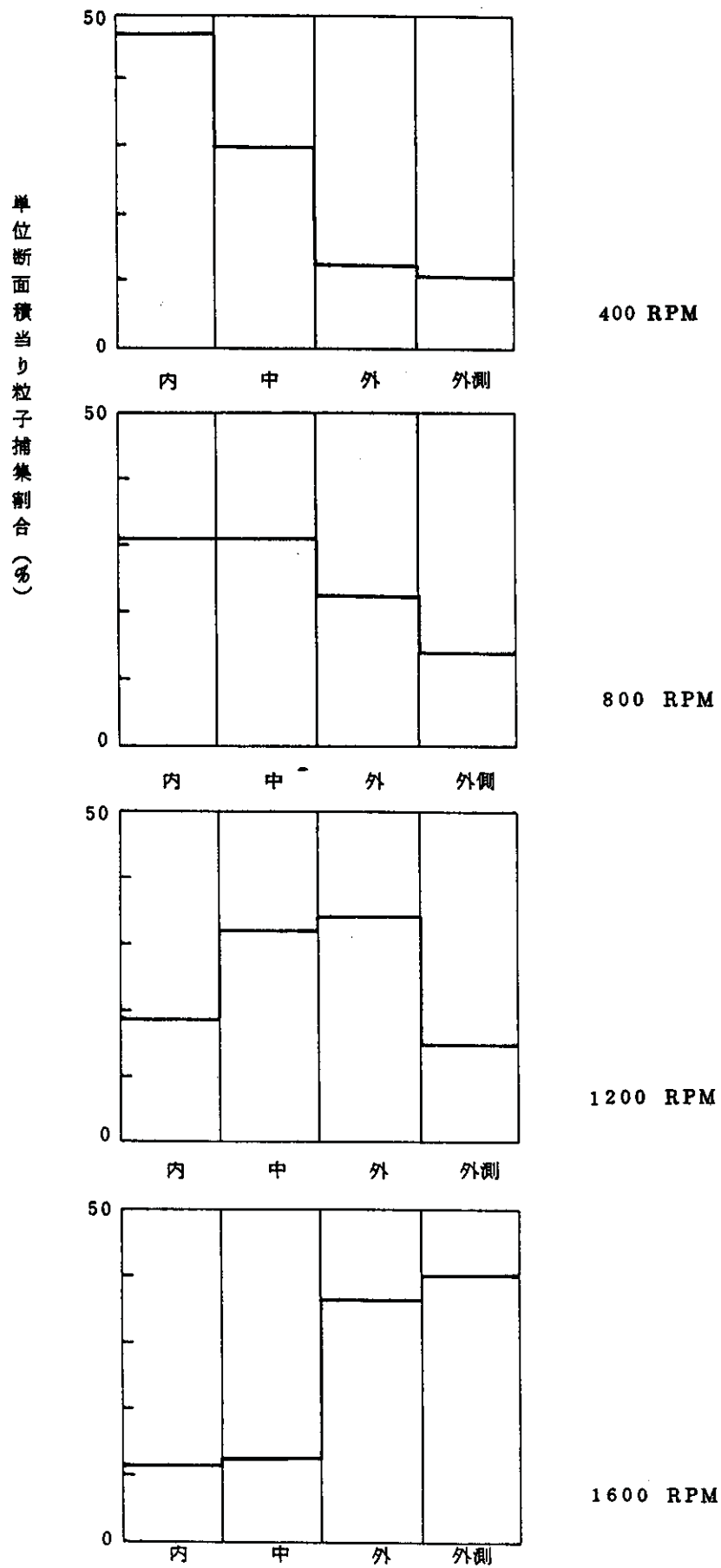


図-14 分散機構試験

分散軸回転数の分散性への影響

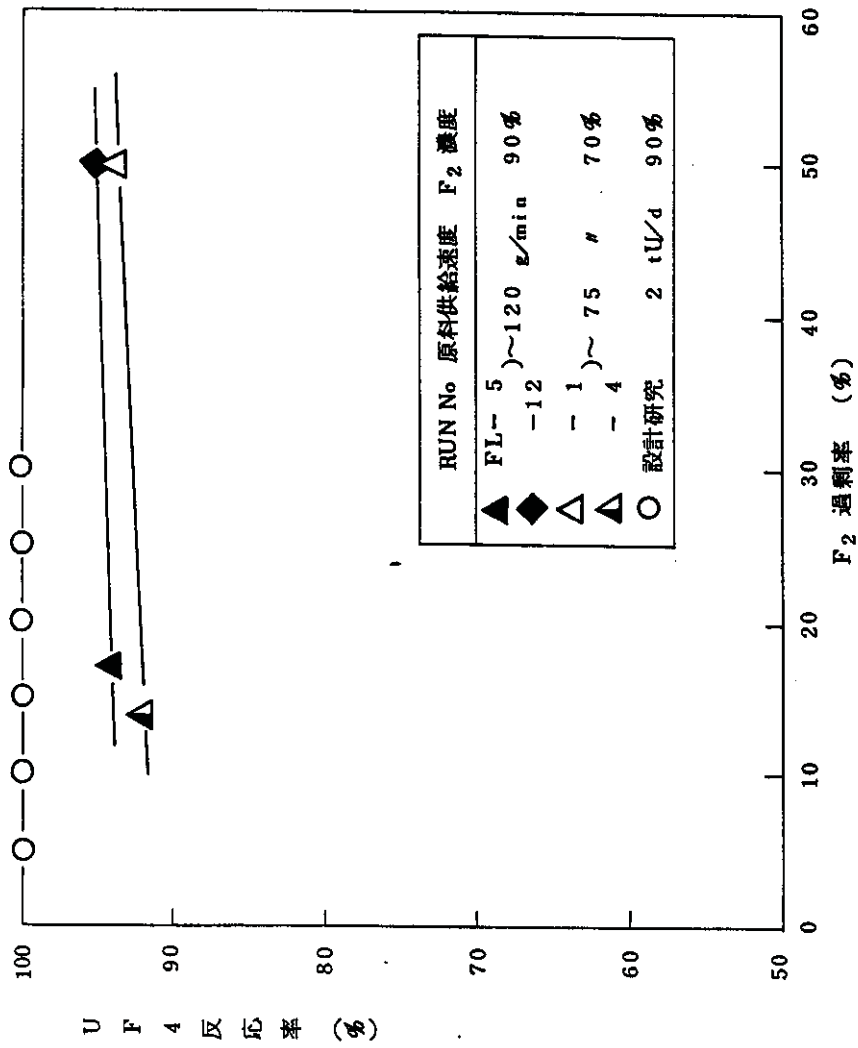


図-11 F<sub>2</sub> 過剰率と反応率の関係

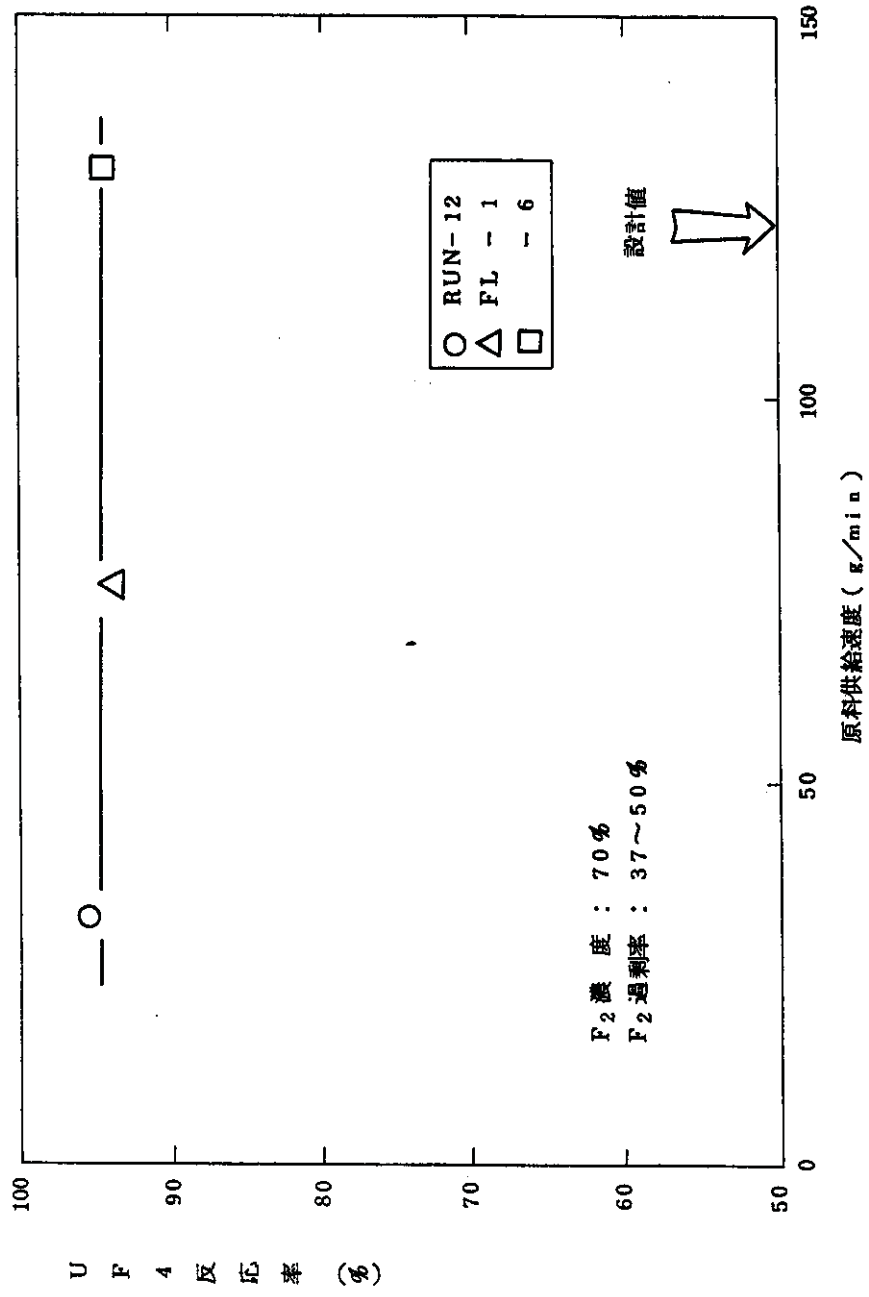


図-12 原料供給速度と反応率の関係

表-5 今後の課題

1. 反応性試験

- (1) 天然ウランによる試験を実施し、回収ウランとの反応性の比較を行う。
- (2) 塔底に蓄積する中間フッ化物の $F_2$ による反応性を確認する。
- (3) 伝熱データを取得し、塔本体と冷却コイル間の総括伝熱係数を推定する。

2. 分散機構試験

- (1) 原料物性をパラメータとした試験を実施し、かさ密度、粒度分布等の分散性への影響を把握する。





#### 4-(2)-② 新型脱水還元塔の運転試験

報告者 製錬課



##### 1. 目的

製錬課CTF-IIでは脱水還元工程に新たに脱水還元塔を増設し運転試験を行っている。本設備は従来の1塔1段型流動層と異なり1塔2段型となっているがその設置の目的は、

- I) 還元ガスの有効利用
- II) 1塔当りの反応率、処理能力の向上
- III) 実用化のためのスケールアップデータの取得

である。

表-1に従来の脱水還元塔との比較を示す。また、図-1に1塔1段型流動層と1塔2段型流動層の反応率の比較(計算結果)を示す。

##### 2. 模式図

図-2に1塔2段型還元塔の模式図を示す。原料ホッパ内の $UO_3 \cdot nH_2O$ はロータリバルブで還元塔に給鉱され、一方反応ガスである $H_2$ ガスは塔下部より供給される。塔内部の流動層部分は上部多孔板により上段と下段に分かれているが、流動層上段では上部多孔板を上向きに通過する反応ガスにより粉体の還元が進行し、流動層下段では流動層上段からオーバーフロー管内部より落下する粉体が下部分散板を上向きに通過する反応ガスにより還元が進行する。製品 $UO_2$ はスクリーフィーダにより製品ホッパに移送される。

##### 3. 塔内圧力モデル

図-3に塔内圧力モデルを示す。本還元塔を定常的に運転する場合、塔内の圧力バランスに従いオーバーフローが行われるが、流動層下段の粉体層高が上昇するか、上部多孔板の差圧の上昇に伴い塔内の圧力バランスは限界に達する。このときの流動層下段及び上部多孔板の差圧の和は本還元塔の場合 $1100\text{mmH}_2\text{O}$ ( $Al_2O_3$ )、 $2200\text{mmH}_2\text{O}$ ( $UO_2$ )となる。実際の運転中、これらの値を越えた場合オーバーフローは停止し運転不能となる。

図-4に限界差圧と多孔板差圧の関係(計算例)を示す。多孔板差圧は塔内ガス線速や多孔板の閉塞により上昇するがこれに伴い下段の差圧すなわち下段の粉体滞留量が減少する。

図-5に多孔板閉塞率約20%時における多孔板差圧と下段差圧の関係を示す。図中実線は計算結果であるが実験値と良く一致している。

#### 4. 多孔板差圧

上記に述べた様に、多孔板差圧の上昇は運転条件に影響を与えるがそのメカニズムは以下の通りである。図-6に多孔板の形状とガスの流れを示す。塔下段から上昇する反応ガスは多孔板を通過し流動層上段に供給されるがこの時反応ガスに同伴する微粒子( $<20\ \mu\text{m}$ )が多孔板のガス通過孔のデッドスペースに蓄積しこれが成長し多孔板差圧上昇をもたらす。図-7に下段差圧と多孔板差圧上昇率の関係を示すが、下段差圧の上昇(すなわち粉位の上昇)に伴い多孔板近傍の粒子密度が高くなるため、多孔板の差圧は指数的に増加する。多孔板をこの様な目詰りの状態にするとやがて多孔板差圧が極めて高くなり、運転不能となる。従って現在では多孔板内部に自動 $\text{N}_2$ ブローバック機構を設置し(特許出願中)運転を行っている。本機構の効果は大きく、現在まで、多孔板差圧の上昇はほとんど見られていない。

#### 5. オーバーフローに対する粉体の影響

図-8に粉体の流動性とオーバーフローの関係を示す。ここでは粉体の流動性を表わす代表値としてスパチュラ角を用いる。スパチュラ角が小さい程、流動性は良好である。図-8より、スパチュラ角が大きくなる程、下段+多孔板差圧が小さい。すなわちオーバーフローしづらくなることがわかる。本還元装置の粉体に対する適応性を高めるため、オーバーフロー管径を大きくしたところ、図-9の結果を得た。図-9より、粉体の流動性が低下してもオーバーフロー管径を大きくすることで定常的な運転が可能になることがわかった。

#### 6. $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 還元試験

図-10に $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の還元連続試験結果を示す。試験条件は図-10中に示す値で粉体物性以外はすべて設計条件である。図中斜線部分は1塔1段型流動層における製品 $\text{UO}_2$ のO/U値であり、これより本装置による還元率が高いことが実験的に確かめられた。

#### 7. まとめ及び今後の課題

<まとめ>

- 1) 1塔2段型流動層の粉体滞留量の最大値は塔内の理論的な圧力バランスに従う。
- 2) 多孔板差圧は塔内ガス線速、下段粉体層高に比例する。また、1)より多孔板差圧の上昇により、粉体滞留量の最大値は減少する。
- 3) 多孔板目詰り防止及び解除のため多孔板内に自動ブローバック機構を設置し、良好な結果を得ている。
- 4) オーバーフロー管内径が大きい場合あるいは粉体の流動性が良い場合、オーバーフロー

が改善される。

- 5) 2 段型流動層における製品反応率は同一条件により行った 1 段型流動層の製品反応率より数パーセント高く、1 塔 2 段型流動層は反応に有利である。

<今後の課題>

- 1) 1 塔 2 段型流動層の長時間安定運転を実証する。
- 2) H<sub>2</sub> ガス利用率及び製品反応率の向上を確認する。

以 上

表-1 概要

	小型還元塔	新型還元塔
型式	円筒1段流動床	円筒2段流動床
塔径	10 cm $\phi$	30 cm $\phi$
塔高	約1.9 m	約3.4 m
処理能力	2.4 kgU / hr (10 モル / hr)	33.3 kgU / hr (140 モル / hr)

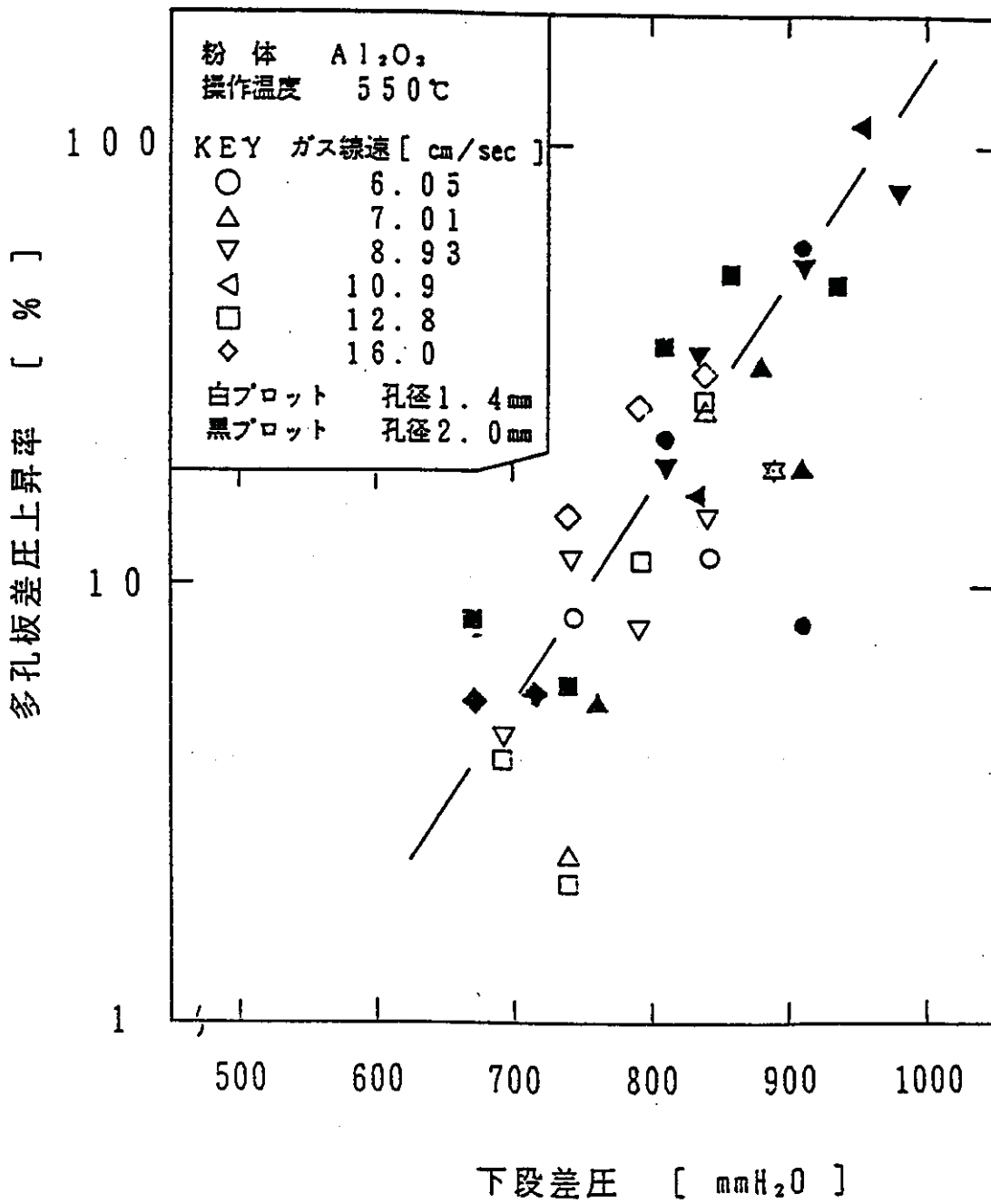


図7 下段差圧と多孔板差圧上昇率

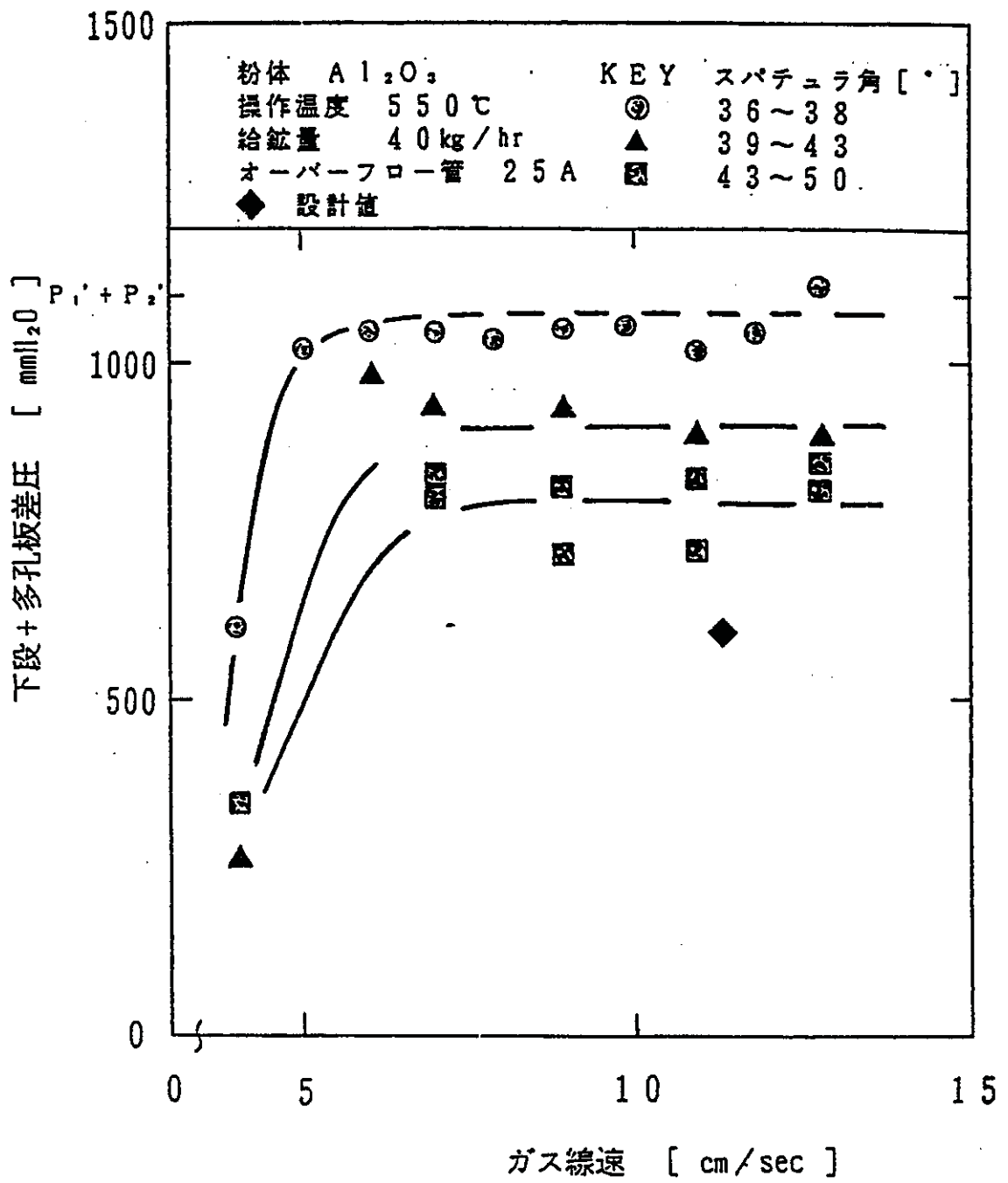


図8 粉体の流動性と下段差圧 + 多孔板差圧の関係



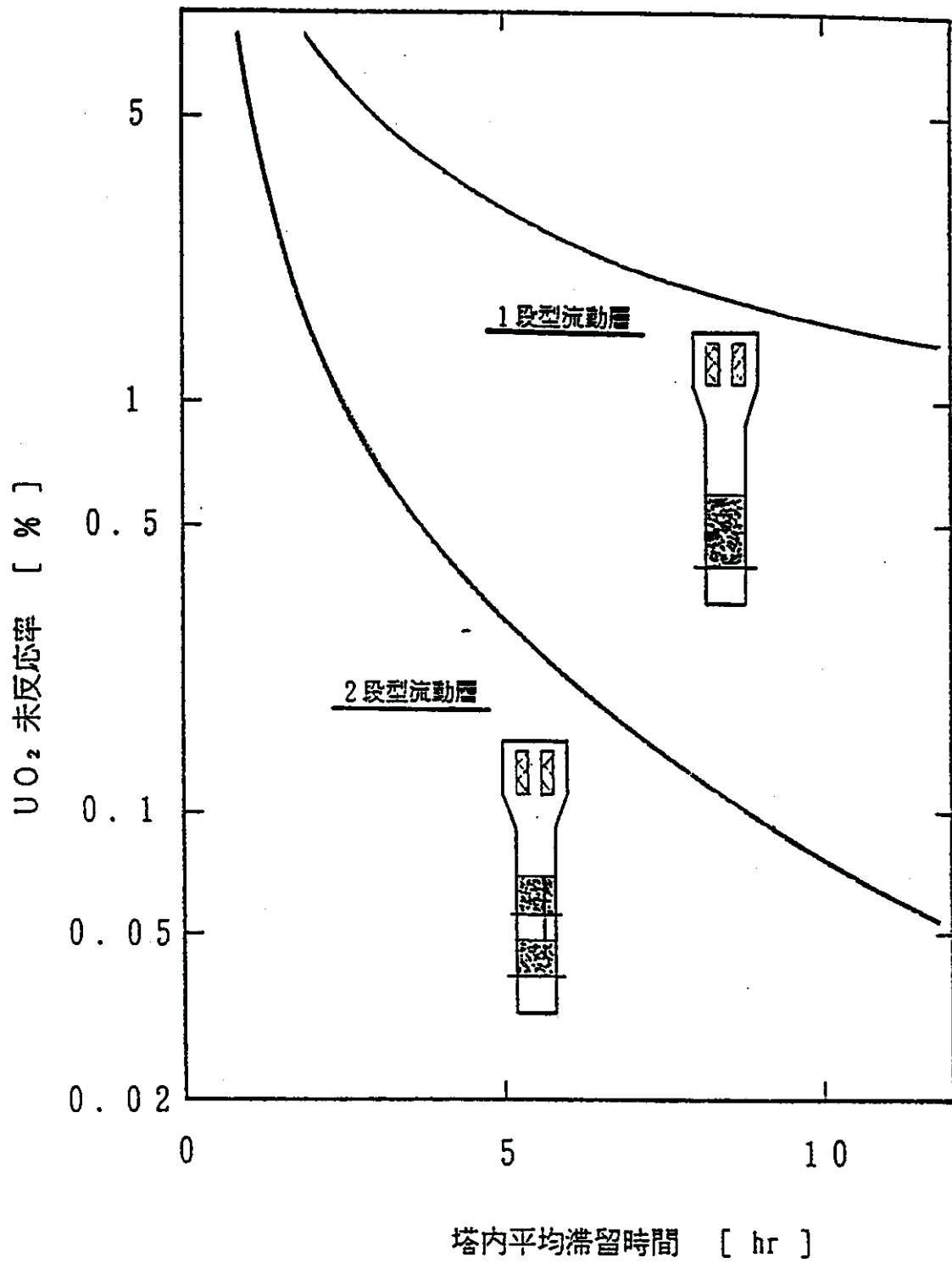


図1 平均滞留時間と未反応率

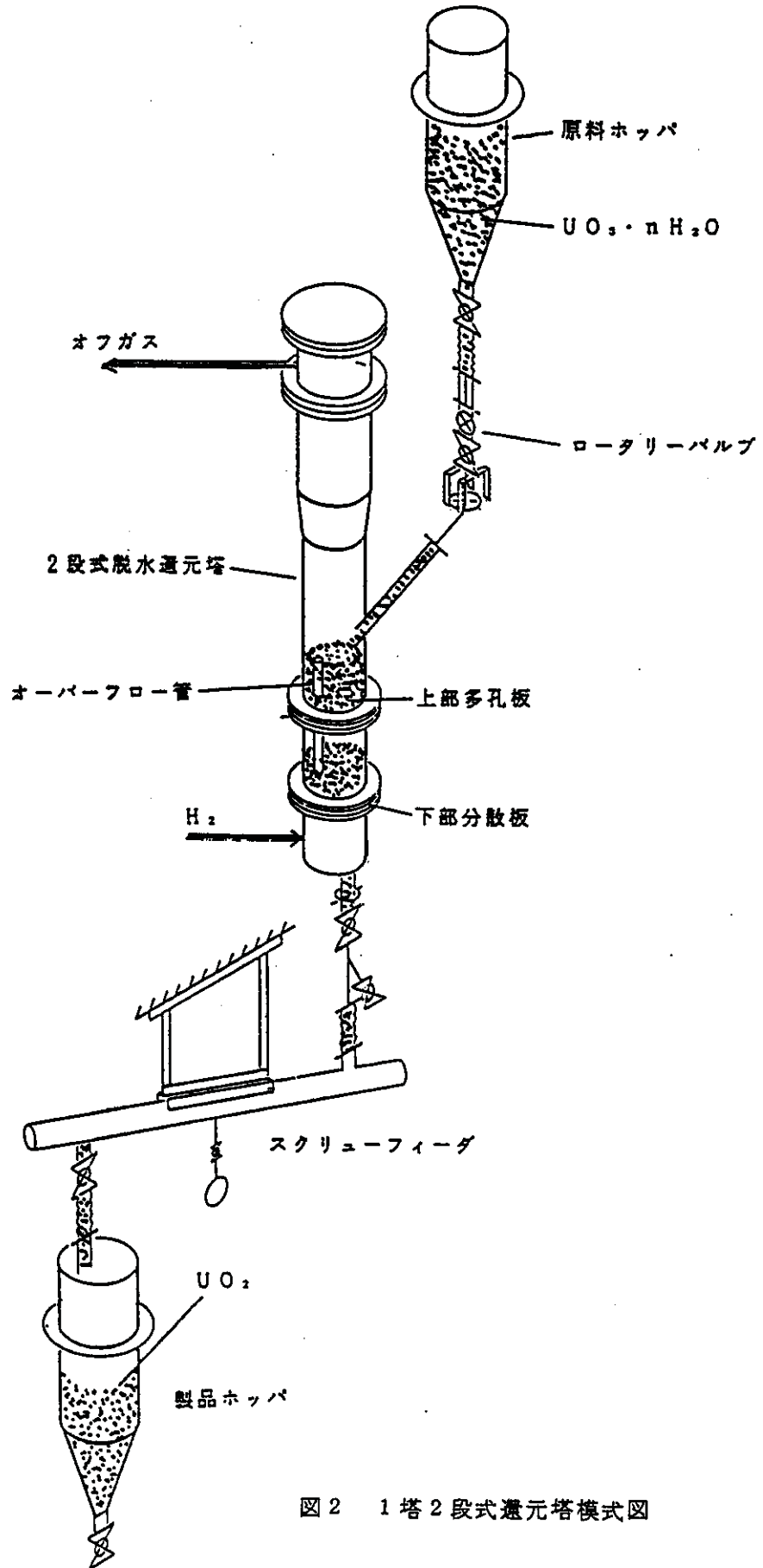
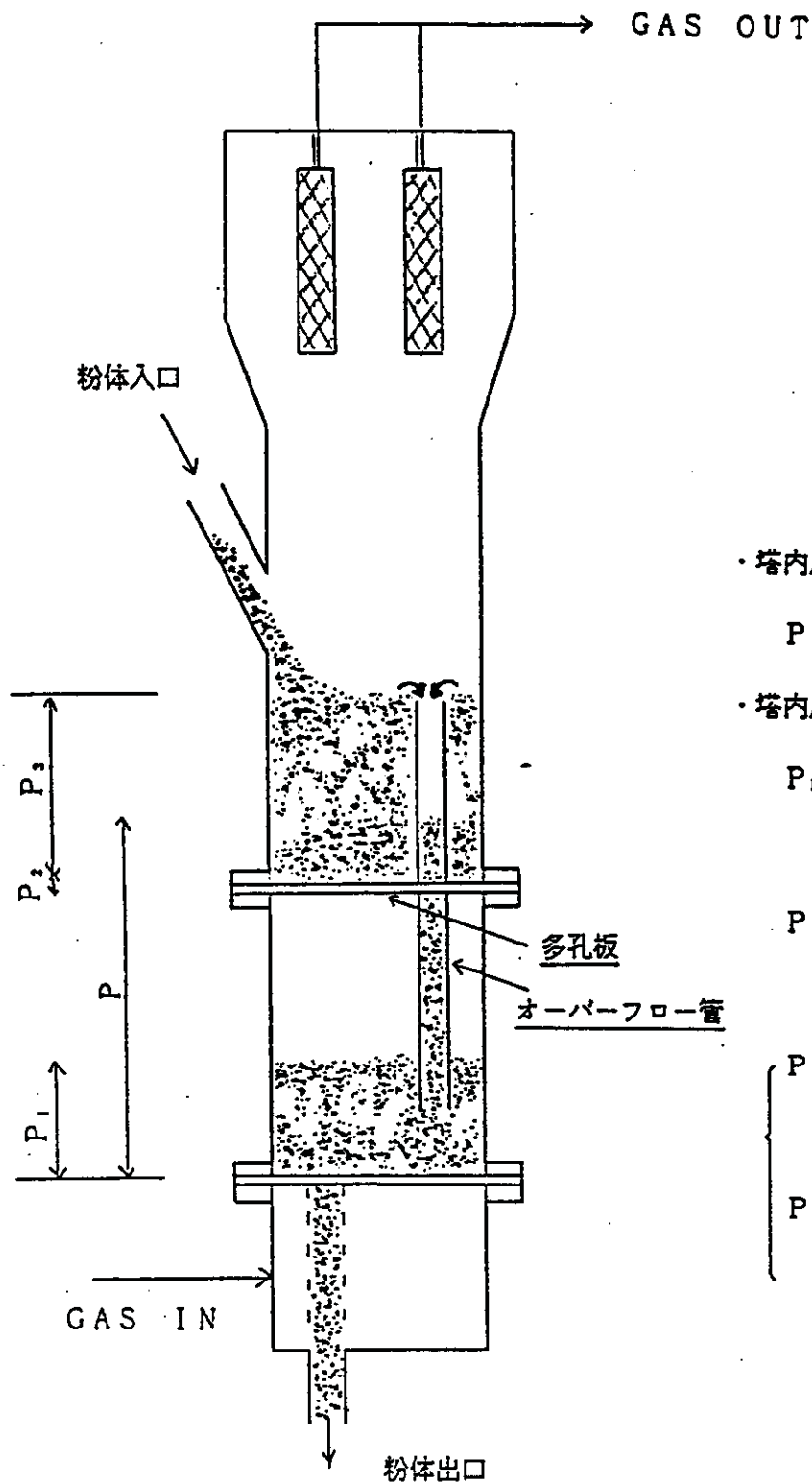


図2 1塔2段式還元塔模式図



・塔内圧力バランス (定常時)

$$P = P_1 + P_2 + P_3$$

・塔内圧力バランス (限界時)

$$P_{MAX} = P_1' + P_2' + P_3$$

↓

$$P_1' + P_2' = P_{MAX} - P_3$$

= Const

$$P_1' + P_2' = 1100 \text{ mmH}_2\text{O}$$

(粉体:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

$$P_1' + P_2' = 2200 \text{ mmH}_2\text{O}$$

(粉体:  $\text{UO}_2$ )

図3 塔内モデル図及び圧力バランス

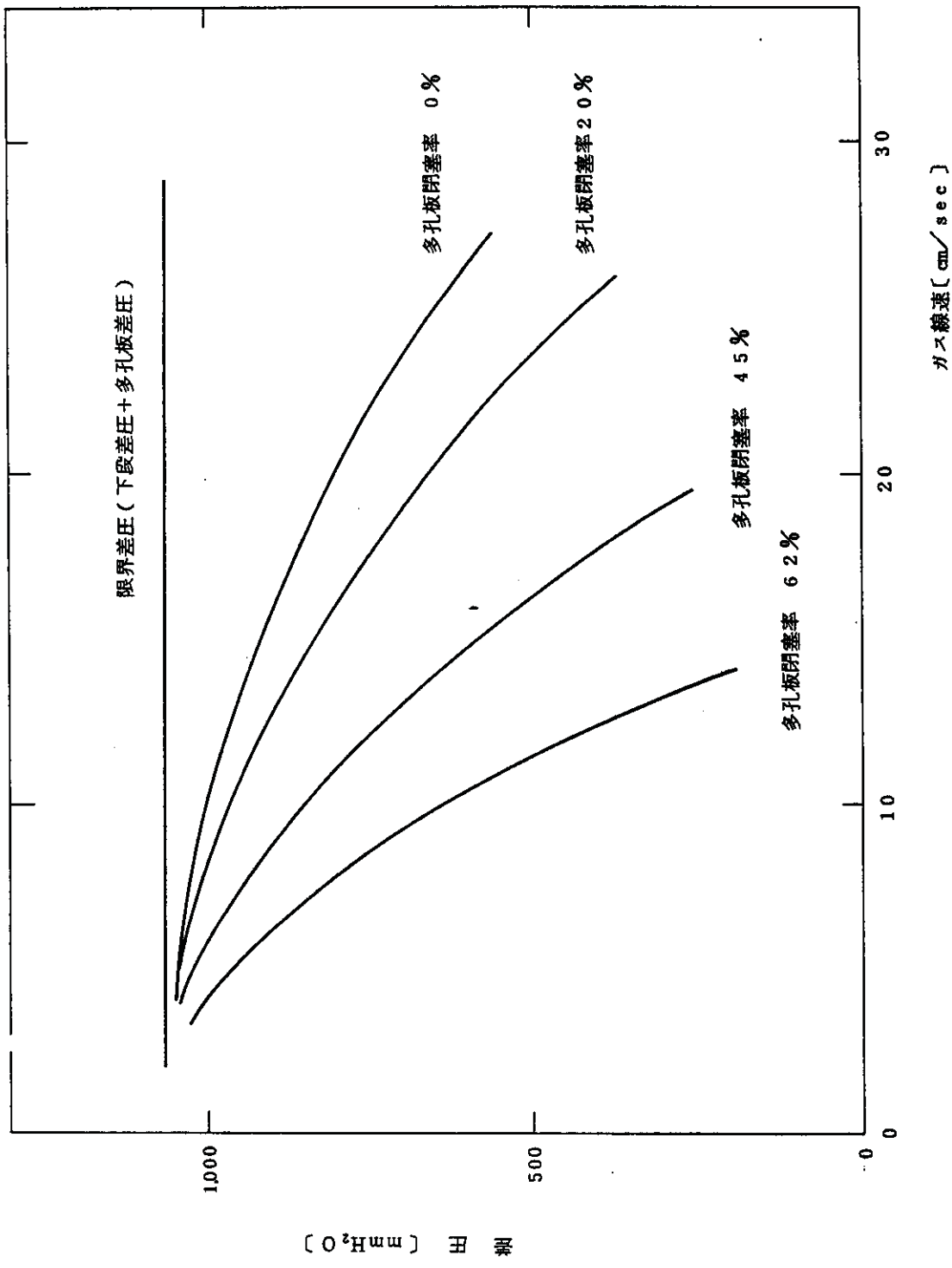


図-4 ガス線速と塔差圧 (理論値)

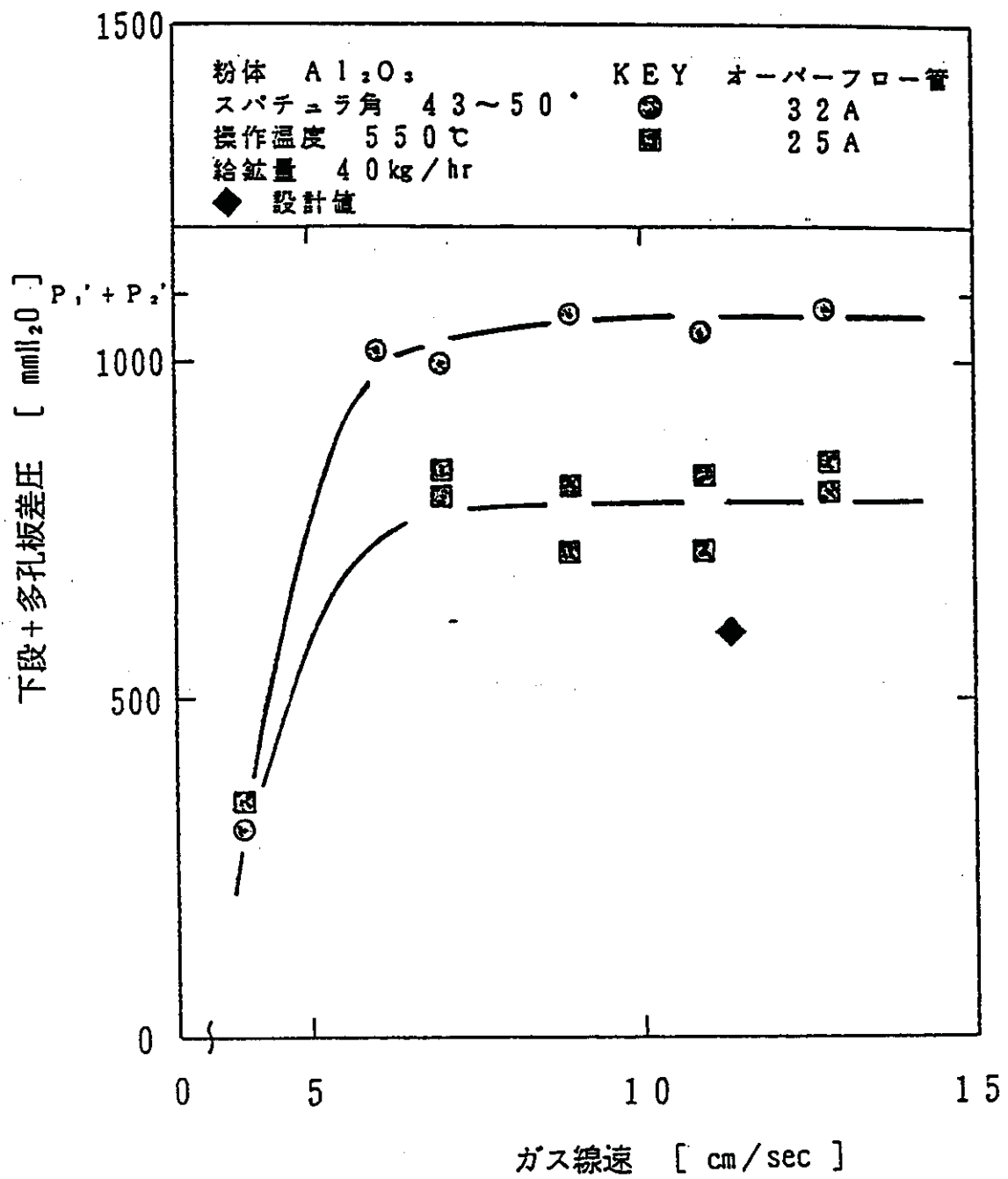


図9 オーバーフロー管内径と下段差圧+多孔板差圧の関係

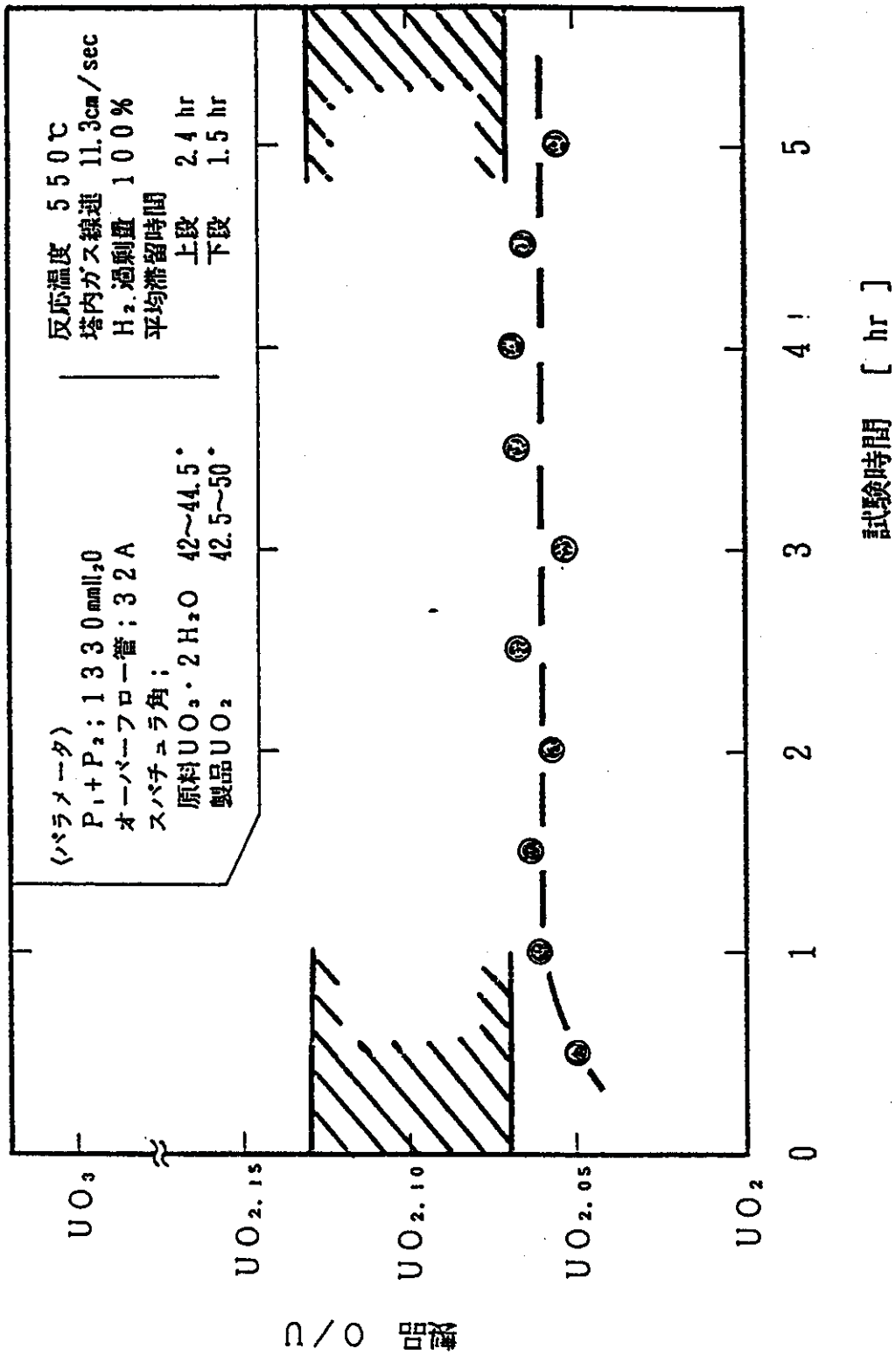
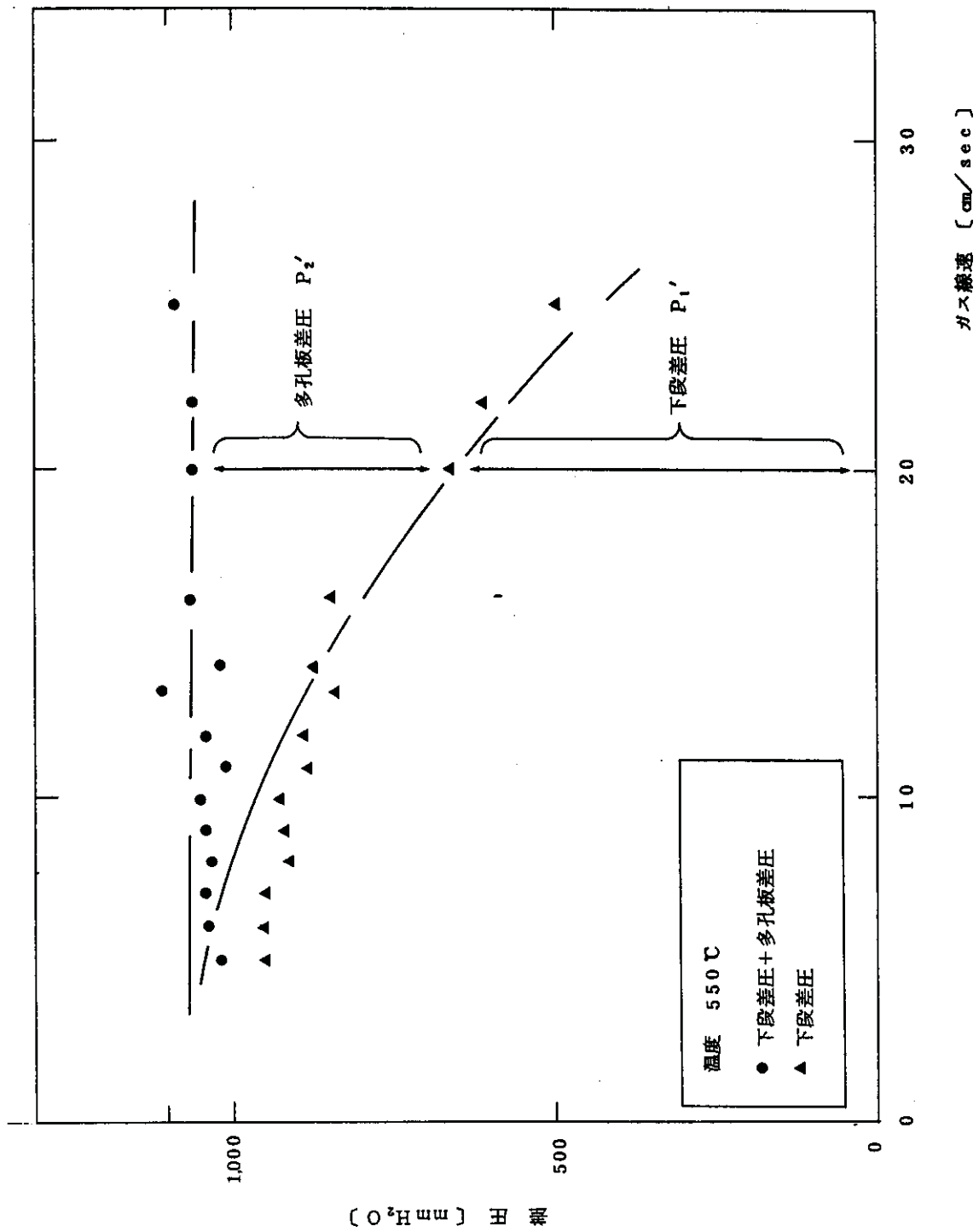


図10 ホット試験(連続運転)



図一五 ガス線速と塔差圧



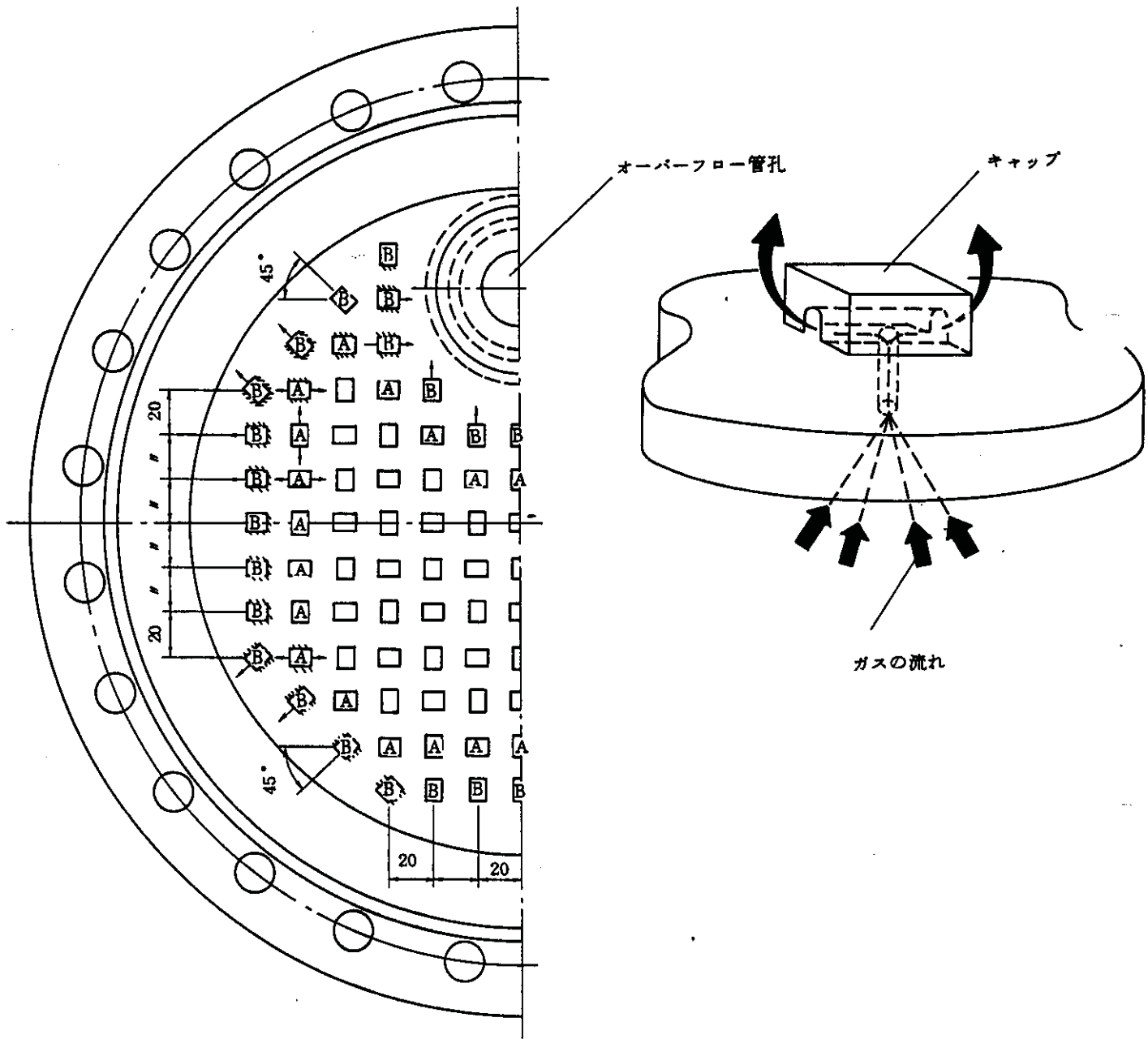


図 - 6 多孔板の形状とガスの流れ