

# 先進的再処理プロセスの安定性に関する研究

先進的再処理プロセスに整合する溶媒抽出分離プロセスの検討

(先行基礎工学研究に関する共同研究報告書)

2002年5月

名古屋大学  
核燃料サイクル開発機構

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。

〒319 - 1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

**Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:**

**Technical Cooperation Section ,  
Technology Management Division ,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184, Japan**

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2002

2002 年 5 月

先進的再処理プロセスの安定性に関する研究  
先進的再処理プロセスに整合する溶媒抽出分離プロセスの検討  
(先行基礎工学研究に関する共同研究報告書)

山本一良\* , 榎田洋一\* , 小林 登\* , 高梨光博\*  
青嶋厚\*\* , 野村和則\*\* , 柴田淳広\*\*

要 旨

経済性の革新的向上と廃棄物発生量の大幅低減を実現するために提案されている先進的核燃料再処理分離プロセスは、晶析法を採用する等により、従来と異なるプロセスパラメタ(重金属負荷度、除染係数、流量率等)で運転されることになるため、実用プロセス条件の選定に先立ち、化学プロセスフローシートに関して十分な変動範囲にわたったさまざまな視点からの基礎検討が必要である。本研究では、先進的核燃料再処理分離プロセスの化学プロセスフローシートに関して、さまざまな変動の及ぼす影響を理論・計算解析により把握し、より経済性の向上と廃棄物発生量の低減を実現するプロセスとして高い完成度を目指すものである。

本研究では、まず、化学プロセスフローシートの定常分離特性に関する研究を行い、溶媒抽出分離プロセスでウラン、プルトニウム及びこれらに混入する主要な不純物の定常状態における分離特性(回収率、廃液発生量等)をプロセス計算解析によって明確にした。次に、化学プロセスフローシートの変動後の分離特性に関する研究で、ウラン、プルトニウム及びこれらに混入する主要な不純物の分離特性(回収率等)がプロセスパラメタ(重金属負荷度、流量率等)の変動によってどのように変化するかをプロセス計算解析の観点から明確にした。最後に、分離プロセスシステムの微小変動が分離特性に与える影響に関する研究で、現実の化学分離プロセスで生じる可能性があり、通常の計算機解析では考慮されないような比較的微小な変動が再処理分離プロセスに与える影響の大きさをプロセス計算解析によって明確にした。

本報告書は、核燃料サイクル開発機構の先行基礎工学研究協力制度により実施した業務成果に関するものである。

\* 名古屋大学

\*\* 東海事業所 環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部

May , 2002

**Robustness of Advanced Nuclear Fuel Reprocessing Processes**  
**Study on Solvent Extraction Processes Adjusted to Advanced Reprocessing Process**  
(Document on Collaborative Study)

Ichiro Yamamoto\* , Youichi Enokida\* , Noboru Kobayashi\* , Mitsuhiro Takanashi\*

**Abstract**

The advanced nuclear fuel reprocessing process with crystallization uranium recovery has been proposed to enhance economical incentive and to reduce amount of discharged waste. Because a solvent extraction process following the crystallization uranium recovery will be operated with new process parameters due to different parameters of loading of heavy metals, decontamination factors, flow rates etc, fundamental studies on chemical flowsheet of the process are required to verify robustness of the process and to understand influence of process variation upon process performance. In this study, theoretical and computational studies were performed from this kind of aspect.

Firstly , separation characteristics with the chemical flowsheet were studied for the steady-state, and recovery yields of uranium and plutonium, decontamination factor, process waste amount were computed for the normal process condition. Secondary, transient behaviors were computed with some variations in flow rates, heavy metal loading and so on from the normal process condition. Finally, influence of small fluctuation of the process condition was analyzed and the robustness of the new solvent extraction process was verified.

This work was performed by Nagoya University and Japan Nuclear Cycle Development Institute under the JNC Cooperative Research Scheme on the Nuclear Fuel Cycle.

\* Nagoya University

\* Japan Nuclear Cycle Development Institute

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 化学プロセスフローシートの定常分離特性に関する研究.....	2
2.1 晶析工程後の溶媒抽出条件の整理.....	2
2.2 定常分離特性に関する計算解析コードの整理.....	4
2.3 溶媒抽出分離プロセス.....	4
2.4 化学プロセスフローシート計算解析コード .....	4
2.4.1 MIXSET および SEPHIS.....	4
2.4.2 SOLE コード.....	6
2.5 化学プロセスフローシート計算解析コードによる試算.....	9
2.6 晶析工程後の溶媒抽出分離プロセスの解析 .....	15
2.7 SOLE コードによる晶析工程後の溶媒抽出分離プロセスの解析 .....	15
2.8 MIXSET および SEPHIS コードによる解析.....	20
2.9 定常分離特性の検討 .....	28
2.10 標準フローシートの解析.....	29
3. 化学プロセスフローシートの変動後の分離特性に関する研究.....	34
3.1 溶媒流量変動 .....	34
3.2 スクラブ硝酸濃度変動 .....	42
3.3 Feed 液流量変動 .....	47
3.4 供給 U 濃度変動 .....	48
3.5 供給 U 濃度変動における温度の影響.....	50
3.6 供給 Pu 濃度変動.....	52
4. 分離プロセスシステムの微小変動が分離特性に与える影響に関する研究.....	54
4.1 微小振動の与え方.....	54
4.2 微小振動の影響解析 .....	55
4.3 微小変動の大きさの影響.....	59
5. おわりに .....	65
参考文献 .....	68
付録.....	69

## 目 次

図 2.1 MIXSET および SEPHIS での計算の流れ.....	6
図 2.2 KfK で実施された 18～20 での抽出実験結果の解析(硝酸).....	9
図 2.3 KfK で実施された 18～20 での抽出実験結果の解析(ウラン).....	10
図 2.4 KfK で実施された 18～20 での抽出実験結果の解析(プルトニウム).....	11
図 2.5 KfK で実施された 50 での抽出実験結果の解析(硝酸).....	12
図 2.6 KfK で実施された 50 での抽出実験結果の解析(ウラン).....	13
図 2.7 KfK で実施された 50 での抽出実験結果の解析(プルトニウム).....	14
図 2.8 参照プロセスの計算解析結果.....	16
図 2.9 ケース 2 に対する溶媒抽出分離プロセスの計算解析結果.....	17
図 2.10 ケース 3 に対する溶媒抽出分離プロセスの計算解析結果.....	18
図 2.11 Pu による有機第 2 相の形成領域.....	19
図 2.12 参照プロセスの計算解析結果 (MIXSET).....	20
図 2.13 ケース 2 に対する溶媒抽出分離プロセスの計算解析結果(MIXSET).....	21
図 2.14 ケース 3 に対する溶媒抽出分離プロセスの計算解析結果(MIXSET).....	22
図 2.15 Pu による有機第 2 相の形成領域(MIXSET).....	23
図 2.16 参照プロセスの計算解析結果 (SEPHIS).....	24
図 2.17 ケース 2 に対する溶媒抽出分離プロセスの計算解析結果(SEPHIS).....	25
図 2.18 ケース 3 に対する溶媒抽出分離プロセスの計算解析結果(SEPHIS).....	26
図 2.19 Pu による有機第 2 相の形成領域 (SEPHIS).....	27
図 2.20 洗浄部 (9～16 段) における FP の除染係数の指標.....	28
図 2.21 標準フローシート.....	29
図 2.22 標準フローシートに対する濃度分布の計算結果 (対数軸表示).....	31
図 2.23 標準フローシートに対する濃度分布の計算結果 (線形軸表示).....	31
図 2.24 有機相中 Pu(IV)濃度の計算結果 (昨年度報告分).....	32
図 2.25 有機相中 Pu(IV)濃度の計算結果 (標準フローシート).....	33
図 3.1 水相中硝酸濃度変化 (105 90 ℓ/h).....	35
図 3.2 有機相中硝酸濃度変化 (105 90 ℓ/h).....	35
図 3.3 水相中 U 濃度変化 (105 90 ℓ/h).....	36
図 3.4 有機相中 U 濃度変化 (105 90 ℓ/h).....	36
図 3.5 水相中 Pu 濃度変化 (105 90 ℓ/h).....	37
図 3.6 有機相中 Pu 濃度変化 (105 90 ℓ/h).....	37

図 3.7	水相中硝酸濃度変化 (105 55 ℓ/h)	38
図 3.8	有機相中硝酸濃度変化 (105 55 ℓ/h)	38
図 3.9	水相中 U 濃度変化 (105 55 ℓ/h)	39
図 3.10	有機相中 U 濃度変化 (105 55 ℓ/h)	39
図 3.11	水相中 Pu 濃度変化 (105 55 ℓ/h)	40
図 3.12	有機相中 Pu 濃度変化 (105 55 ℓ/h)	40
図 3.13	溶媒流量変動に対する Pu 濃度ピーク値の変化 (水相)	41
図 3.14	溶媒流量変動に対する Pu 濃度ピーク値の変化 (有機相)	42
図 3.15	水相中酸濃度変化 (2 0.1 mol/ℓ)	43
図 3.16	有機相中酸濃度変化 (2 0.1 mol/ℓ)	43
図 3.17	水相中 U 濃度変化 (2 0.1 mol/ℓ)	44
図 3.18	有機相中 U 濃度変化 (2 0.1 mol/ℓ)	44
図 3.19	水相中 Pu 濃度変化 (2 0.1 mol/ℓ)	45
図 3.20	有機相中 Pu 濃度変化 (2 0.1 mol/ℓ)	45
図 3.21	スクラブ硝酸濃度変動に対する Pu 濃度ピーク値の変化 (水相)	46
図 3.22	スクラブ硝酸濃度変動に対する Pu 濃度ピーク値の変化 (有機相)	47
図 3.23	Feed 流量変動に対する Pu 濃度ピーク値の変化 (水相)	48
図 3.24	Feed 流量変動に対する Pu 濃度ピーク値の変化 (有機相)	48
図 3.25	供給 U 濃度変動に対する Pu 濃度ピーク値の変化 (水相)	49
図 3.26	供給 U 濃度変動に対する Pu 濃度ピーク値の変化 (有機相)	50
図 3.27	供給 U 濃度変動 (25 ) に対する Pu 濃度ピーク値の変化 (水相)	51
図 3.28	供給 U 濃度変動 (25 ) に対する Pu 濃度ピーク値の変化 (有機相)	51
図 3.29	供給 Pu 変動に対する Pu 濃度ピーク値の変化 (水相)	52
図 3.30	供給 Pu 変動に対する Pu 濃度ピーク値の変化 (有機相)	53
図 4.1	供給溶媒流量の振動	54
図 4.2	供給溶媒流量の分布	55
図 4.3	Pu 濃度の時間変動 (5 段目水相)	56
図 4.4	Pu 濃度の時間変動 (9 段目水相)	56
図 4.5	Pu 濃度の時間変動 (12 段目水相)	57
図 4.6	Pu 濃度の時間変動 (17 段目有機相)	57
図 4.7	Pu 濃度の時間変化 (9 段目水相, 全供給流量変動)	58
図 4.8	Pu 濃度の時間変化 (9 段目水相, 標準偏差 1 ℓ/h)	59
図 4.9	Pu 濃度の時間変化 (9 段目水相, 標準偏差 3 ℓ/h)	60
図 4.10	Pu 濃度の時間変化 (9 段目水相, 標準偏差 5 ℓ/h)	60
図 4.11	Pu 濃度の時間変化 (9 段目水相, 標準偏差 10 ℓ/h)	61

図 4.12	Pu 濃度の時間変化 (9 段目水相, 標準偏差 15 ℓ/h) .....	61
図 4.13	Pu 濃度の時間変化 (9 段目水相, 標準偏差 20 ℓ/h) .....	62
図 4.14	Pu 濃度の時間変化 (9 段目水相, 標準偏差 25 ℓ/h) .....	63
図 4.15	Pu 濃度の時間変化 (9 段目水相, 標準偏差 30 ℓ/h) .....	63



表 目 次

表 2.1 溶媒抽出分離プロセスの条件.....	3
表 2.2 MIXSET , SEPHIS , SOLE コードの構成上の特徴.....	8
表 3.1 プロセス変動とその範囲.....	34
表 4.1 Pu 濃度変動の標準偏差 (9 段目水相) .....	58
表 4.2 Pu 濃度変動の標準偏差 (9 段目水相) .....	64

## 1. はじめに

現在の商業的な核燃料再処理は、湿式法である PUREX 法によって行われており、成熟した技術となっている。一方、将来においては、より経済的な再処理法の採用が求められており、乾式法を含めて多くの経済性向上において可能性がある再処理方法の技術開発についての検討が行われている。

このような経済性向上において可能性がある再処理方法の技術開発において、湿式法では、処理液量や処理に際して発生する廃液量を最小化することが重要な課題となっており、再処理工程の初期の段階でウランを晶析法によって部分的に分離することにより、溶媒抽出工程で処理するプロセス液量や発生する廃液量を少なくする先進的なプロセスが提案されている。

晶析工程後に行う溶媒抽出は、従来の湿式法のそれとは適用する溶液条件が異なるため、新たにプロセス的な問題が生じないことを十分に確認しておく必要がある。本研究は、晶析工程後に行う溶媒抽出について、ウランやプルトニウムを十分回収することができること、および、核分裂生成物の除染性が従来プロセスと比べて遜色ないことを計算機シミュレーションによって確認することを研究目的とした。

本研究は、核燃料サイクル開発機構との協力の下に先行基礎工学に関する研究の一つとして、平成 11 年度から 3 年間にわたり進めたものである。

## 2. 化学プロセスフローシートの定常分離特性に関する研究

### 2.1 晶析工程後の溶媒抽出条件の整理

高速増殖炉の照射済燃料を従来の PUREX 法で再処理する場合、溶媒抽出工程の代表的な給液条件は、硝酸濃度 3 mol/l、U 濃度 200 g/l、Pu 濃度 40 g/l 程度である。

晶析工程を導入することにより溶媒抽出工程への供給液量を従来の半分以上に減らすことができるとされている<sup>1)</sup>。溶媒抽出工程での重金属濃度 (U+Pu 濃度) を従来の PUREX 法から変化させないとすると、簡単な計算により U の 60% を予め回収する必要があることになる。また、U の晶析のためには照射済燃料の溶解液の硝酸濃度を濃くする必要があり、溶媒抽出工程への給液中の硝酸濃度も 6 mol/l と従来よりも高くなる可能性がある。

以上を勘案すると、晶析工程を導入することにより、溶媒抽出工程の給液条件は、硝酸濃度 3 ~ 6 mol/l、U 濃度 160 g/l、Pu 濃度 80 g/l 程度となる。この給液条件は、重金属濃度は等しいものの、Pu の割合が大きいことおよび硝酸濃度が高いことに特徴があり、このような条件下での溶媒抽出工程の安定性について、予め解析しておくことが本研究の内容である。

オークリッジ国立研究所で開発された核種生成・崩壊計算コードである ORIGEN2 等を用いることにより、例えば、高速増殖炉もんじゅの使用済燃料等を想定した標準燃料組成を決め、上記で検討した晶析工程を導入した場合の溶媒抽出工程の給液条件をより詳細に決定することも可能であるが、本研究では本質的な問題がないかどうかを確認することにあるため、上記で検討し、表 1 に示す給液条件を計算条件として採用する。抽出段数としては RETF (リサイクル機器試験施設) での例にならい 16 段とし、8 段の抽出部と 8 段の洗浄部を有するものとする。また、給液温度およびプロセス液温は 40 であるとした。

表 2.1 溶媒抽出分離プロセスの条件

#	給液種	給液位置	流量 ( 相対値 )	組成	濃度
1	水相	1 段	1	硝酸	3.0 mol/l
	水相	9 段	1	硝酸 U(VI) Pu(IV)	3.0 mol/l 200 g/l 40 g/l
	有機相	16 段	3	TBP	30%
2	水相	1 段	1	硝酸	3.0 mol/l
	水相	9 段	1	硝酸 U(VI) Pu(IV)	6.0 mol/l 160 g/l 80 g/l
	有機相	16 段	3	TBP	30%
3	水相	1 段	1	硝酸	6.0 mol/l
	水相	9 段	1	硝酸 U(VI) Pu(IV)	6.0 mol/l 160 g/l 80 g/l
	有機相	16 段	3	TBP	30%

## 2.2 定常分離特性に関する計算解析コードの整理

溶媒抽出分離プロセスに対して適用可能である MIXSET( サイクル機構 ), SEPHIS ( Oak Ridge National Laboratory ), SOLE ( 名古屋大学 ) 等の化学プロセスフローシート計算解析コードの相互比較をプロセスモデル, 分配比モデル, 数値計算法の観点から行った。この結果, MIXSET と SEPHIS は分配比モデルとして半経験的な式を用いているもののモデルの内容は同一であるが, SOLE は熱力学的なモデルを用いている点に主な違いがあることがわかった。

## 2.3 溶媒抽出分離プロセス

現在の湿式再処理は, リン酸トリブチルを *n*-ドデカンによって体積で 30% に希釈した抽出溶媒を用いる溶媒抽出法により, 主として U と Pu の回収が行われている。このための溶媒抽出プロセスを, 溶媒抽出分離プロセスと称することにする。

## 2.4 化学プロセスフローシート計算解析コード

### 2.4.1 MIXSET および SEPHIS

溶媒抽出分離プロセスの定常分離特性を解析するために使用できる計算コードとしては, 多数の計算コードの開発結果が報告されている。しかし, 計算コードの使用実績から判断すると, わが国のサイクル機構 ( 旧動力炉・核燃料開発事業団 ) で開発された Revised MIXSET<sup>2)</sup> ( 以下では簡単のために MIXSET と称す ) および米国のオークリッジ国立研究所 ( Oak Ridge National Laboratory ) で開発された SEPHIS MOD4<sup>3-5)</sup> ( 以下では簡単のために SEPHIS と称する ) を使用するのが適切であると考えられる。

MIXSET は 1970 年代の後半から開発され, 20 年にわたって使用されてきており, プロセス設計およびミキサーセトラ型抽出装置による実験結果との照合において, 硝酸, U(VI), Pu(IV) 等の湿式再処理法における主要化学種の挙動をよく予測できるといわれている。

SEPHIS は, ORNL の Grouenie が 1970 年代の前半に作成したものを原型としており, 現在の MOD4 が作成されてから, MIXSET と同様にプロセス設計およびミキサーセトラ型抽出装置による実験結果との照合において, 硝酸, U(VI), Pu(IV) 等の湿式再処理法における主要化学種の挙動をよく予測できる計算機コードとして広く使用されている。とくに, プロセスの非定常挙動をよく表現できるとされている。しかし, SEPHIS に関する報告書については, 米国外での入手を制限すべき情報にあたる Applied Technology に遡って指定されているため, 最新の計算機コードを入手することはできない ( しかし, 報告書が出版された後に Applied Technology の指定がされたことにより, 参考文献 5 は日本原子力研究所より通常の手続きにより入手が可

能である)。

MIXSET や SEPHIS のように、水相と有機相の 2 相を有する完全混合槽列を物質移動モデルの基本とし、2 相間では関係するすべての化学種が化学平衡にあるとするモデル化で重要な点は、以下の 2 項目である。

- (1) 分配比のモデル化
- (2) 物質収支のモデル化

「(1) 分配比のモデル化」は、別途収集された多くの温度、濃度条件での平衡分配比データを基にして、溶液化学に関する理論に裏打ちされた分配比の数学モデルを構築する作業である。

「(2) 物質収支のモデル化」は、いくつかの理由により、簡単な理論の適用では物質収支が取りにくい列となっている完全混合槽の 1 槽 1 槽について、ほぼ完全な物質収支を取れるようにするための化学工学モデルを構築する作業である。

「(1) 分配比のモデル化」で難しい点、すなわち、十分な考慮を払うべき点は、計算の対象となる溶液が希薄溶液、すなわち、理想溶液として取り扱うことができないことに起因している。希薄溶液では、溶質の活量係数を 1 として取り扱うことができるが、硝酸、ウラン、プルトニウムなどの溶質濃度が濃厚であるので、活量係数の変化を考慮しなければならない。したがって、理想溶液であるとして活量係数を 1 として近似すると大きな誤差を伴った計算がおこなわれ、実際の実験結果を説明することはできなくなる。また、共存する他の化学種の影響も考慮する必要がある。

このような事情から従来は、適度に化学平衡の理論を取り入れるものの、活量係数を正確にモデル化するのは困難であったため、実際の分配比によく合うように、経験的な式を用いて平衡式の各項を適切に補正するという考え方がとられてきた。MIXSET および SEPHIS とともに、このような考え方に従う Hanford Engineering Development Laboratory の G. L. Richardson のモデル化が採用されている。G. L. Richardson は、現在の SEPHIS や MIXSET の基になる SEPHIS コードの改良を行った研究者であり、そのモデル化は特筆すべきものがある。

「(2) 物質収支のモデル化」で難しい点、すなわち、十分な考慮を払うべき点は、溶媒が溶質を抽出することによって、溶液の体積が膨張することに起因している。通常、溶液化学における濃度は体積モル濃度 (単位は  $\text{mol}/\ell$ ) が使用される。この濃度系は溶液 1  $\ell$  に含まれる溶質のモル数を示すものである。この場合に、溶液 1  $\ell$  に含まれる溶媒の量は溶質の量とともに一定ではなく、一般に溶質の量が増えれば溶媒の量 (体積または質量) は減少し、逆に、溶質の量が減れば溶媒の量は増加する。一般に、2 相系での物質移動では、それぞれの相の溶媒の質量は一定に保たれるが、溶液の量 (体積または質量) は一定に保たれないため、計算コード内では溶液量は常に計算に

よって算出する必要がある。このため、通常の体積モル濃度を1次的な濃度の変数として用いることは不便があり、溶媒 1 kg に、すなわち溶媒の質量を基準として、溶解している溶質の量によって定義される濃度を用いる必要がある。厳密に考えると、水相の溶媒である H<sub>2</sub>O も有機相に抽出されるため、その質量の増減を考慮する必要がある。また、TBP および *n*-ドデカンが水相にはほとんど移行しないので、有機相の溶媒の増減は考慮しないでもよい。

このように化学プロセスフローシート計算解析コードでは、溶媒の質量を基準とする濃度を1次的な変数として用いる必要がある。しかし、平衡分配比の測定データは通常の体積モル濃度の比として定義されているため、「(1) 分配比のモデル化」においては、溶媒の質量を基準とする濃度を用いて計算できるようにモデル化の際に予め考慮しておく必要がある。歴史的には Richardson のモデル化がこのような考慮を取り入れた最初のものであり、現行の MIXSET および SEPHIS はこのモデルの考え方を踏襲している。

以上をまとめると、MIXSET や SEPHIS における計算の流れは図 2.1 のようになっている。ただし、ここでは Pu(IV)の Pu(III)への還元のような反応の取り扱いが記述していない。

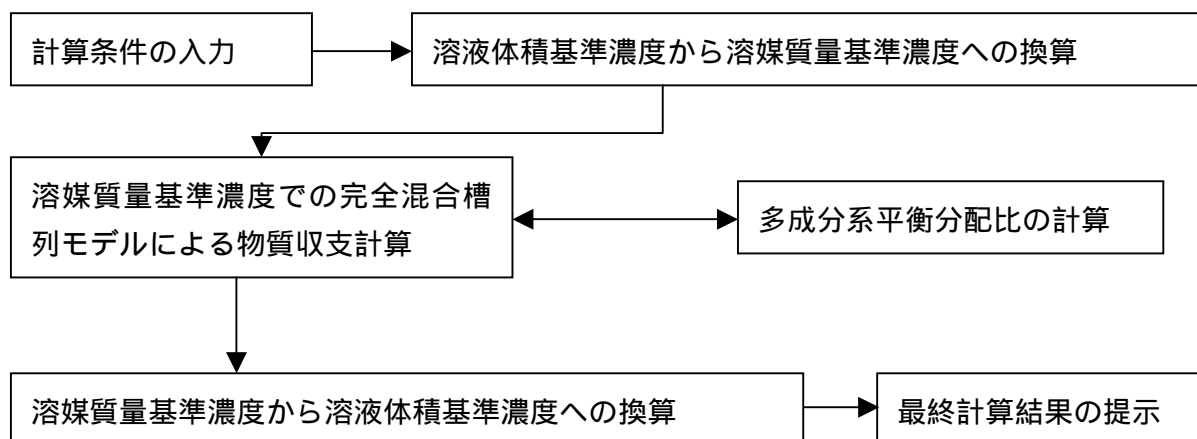


図 2.1 MIXSET および SEPHIS での計算の流れ

#### 2.4.2 SOLE コード

SOLE コードは名古屋大学で開発されたものであり、計算のおおまかな流れは MIXSET や SEPHIS と同様である。MIXSET や SEPHIS と異なる改良点は「分配比のモデル化」を活量係数をできるだけ理論的に考慮して取り込み改訂した点にある。従来の G. L. Richardson のモデル化では、水相の硝酸、ウラン、プルトニウム

濃度が高く，有機相の TBP がこれらと錯体を形成している割合が高い領域では，計算された分配比と実験結果との一致がよくないといわれていた．このため，ドイツではこの領域での平衡分配比の統計的な相関を新たに実施して VISCO コードが開発されている<sup>6)</sup>．名古屋大学では，米国の Argonne National Laboratory が TBP による硝酸の抽出に関する平衡分配比について適用した手法<sup>7)</sup>を拡張して，硝酸，U(VI)，Pu(IV)の3種類の化学種と TBP の抽出反応に関する水相の活量係数をできるだけ熱力学的考慮に基づいて計算コードに取り込んだ<sup>8)</sup>．このような理論的取り扱いにより，実験によって報告された平衡分配比データが少ない領域である，硝酸，ウラン，プルトニウム濃度が高い領域においても，比較的良好に実験結果を説明することが期待される．



これまで述べてきた3種類の代表的な化学プロセスフローシート計算解析コードの特徴をまとめると表 2.2 のようになる。

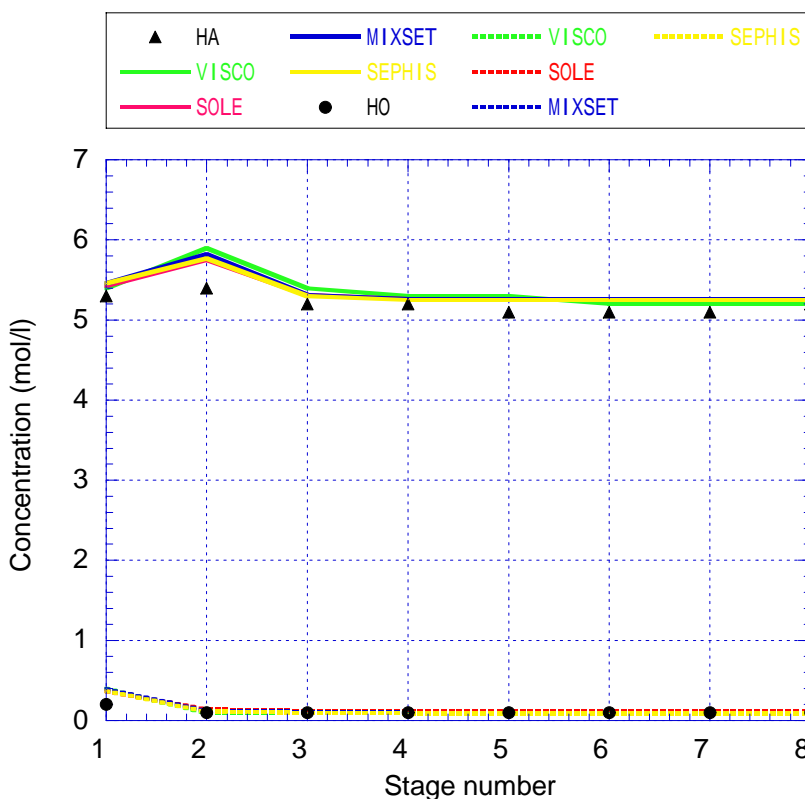
表 2.2 MIXSET , SEPHIS , SOLE コードの構成上の特徴

計算機コード名	Revised MIXSET	SEPHIS MOD4	SOLE
解析対象	PUREX 法 溶媒抽出分離プロセス	PUREX 法 溶媒抽出分離プロセス	PUREX 法 溶媒抽出分離プロセス
開発機関	核燃料サイクル開発機構	Oak Ridge National Laboratory	名古屋大学
代表的開発者	権田浩三 , 岡紘一郎 , 福田章二	W. S. Groenier , G. L. Richardson , A. D. Mitcell	Y. Enokida , I. Yamamoto
抽出溶媒	TBP	TBP	TBP
抽出溶質	硝酸 ,U(IV) , U(VI) , Pu(III) , Pu(IV)等	硝酸 , U(IV) , U(VI) , Pu(III) , Pu(IV)等	硝酸 ,U(IV) , U(VI) , Pu(III) , Pu(IV)等
分配比モデル	G. L. Richardson の モデル化	G. L. Richardson のモデル化	熱力学モデル <sup>8)</sup>
物質収支計算	溶媒基準濃度に基づく 収支計算	溶媒基準濃度に基づく 収支計算	溶媒基準濃度に基づく 収支計算
長所	使用実績が国内において 多数ある。	使用実績が海外において 多数ある	熱力学モデルに基づき、 活量係数を理論的に取り 入れているため、広い濃 度範囲での適用が期待さ れる。
短所	平衡分配比の取り扱いが 経験的であり、適用範囲 が限られる可能性がある。	平衡分配比の取り扱いが 経験的であり、適用範囲 が限られる可能性がある。	使用実績が少ない

2.5 化学プロセスフローシート計算解析コードによる試計算

化学プロセスフローシート計算解析コードのベンチマークを行えるほど、給液条件と各段の濃度が十分な精度で測定され、公開されているデータはほとんど知られていない。このため、化学プロセスフローシート計算解析コードのベンチマークは困難な状況にある。特に、本研究で必要となるような、硝酸およびプルトニウム濃度が高い領域での実験データはほとんどない。

文献調査を行って結果、ドイツの KfK で行われた比較的高い硝酸濃度で実施された実験結果<sup>9)</sup>については、給液条件が明確に示されているため、この条件について3つの計算解析コードを用いて試計算を行った。この文献には、VISCO コードの計算結



果も示されており、4つの計算解析コードの比較が可能になっている。

図 2.2 は KfK にてプロセス温度を 18~20 にして実施された実験での、硝酸に対する実験結果および4つの計算コードの計算結果を示す。

図 2.2 KfK で実施された 18~20 での抽出実験結果の解析(硝酸)

この実験では小型ミキサ・セトラが使用され、水相流量が 150 ml/h で 8 段目に給液され、有機相流量が 258 ml/h で 1 段目に給液されている。水相給液中の硝酸、ウランおよびプルトニウムの濃度はそれぞれ、5.26 mol/l、211 g/l、2.35 g/l である。HA は実験における水相硝酸濃度の測定値を示し、HO は実験における有機相硝酸濃度の測定値を示している。MIXSET、SEPHIS および SOLE による計算においては、簡単のため温度を 19 であるとして計算を行った。計算結果は実線が水相濃度を、破線が有機相濃度を示している。硝酸濃度については、いずれの計算解析コードも同様の計算結果を算出しており、水相中の硝酸濃度は計算結果のほうが若干高い値となっている。いずれの計算コードを用いても 10% 程度の誤差を見込むことにより、実験結果を説明することができると思われる。

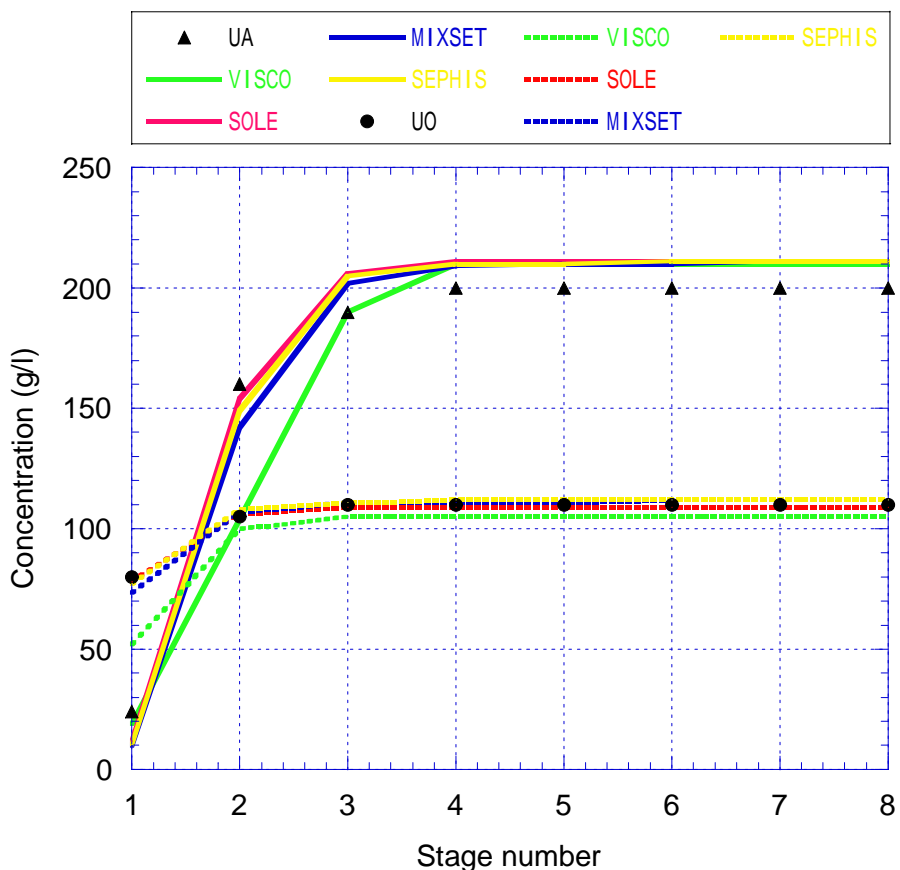


図2.3 KfK で実施された 18～20 での抽出実験結果の解析(ウラン)

図 2.3 は KfK にてプロセス温度を 18～20 にして実施された実験での、ウランに

対する実験結果および4つの計算コードの計算結果を示す。UA は実験における水相ウラン濃度の測定値を示し，UO は実験における有機相ウラン濃度の測定値を示している。計算結果は実線が水相濃度を，破線が有機相濃度を示している。ウラン濃度については，VISCO を除くと，いずれの計算解析コードも同様の計算結果を算出しており，水相中のウラン濃度は計算結果のほうが若干高い値となっている。VISCO コードによる計算結果よりも MIXSET，SEPHIS および SOLE コードによる計算結果の方が第2段での水相濃度および第1段での有機相濃度をよりよく説明しており，これらの計算コードは比較的低温で，硝酸濃度が高い領域での計算解析にも十分な適用性があることがわかる。

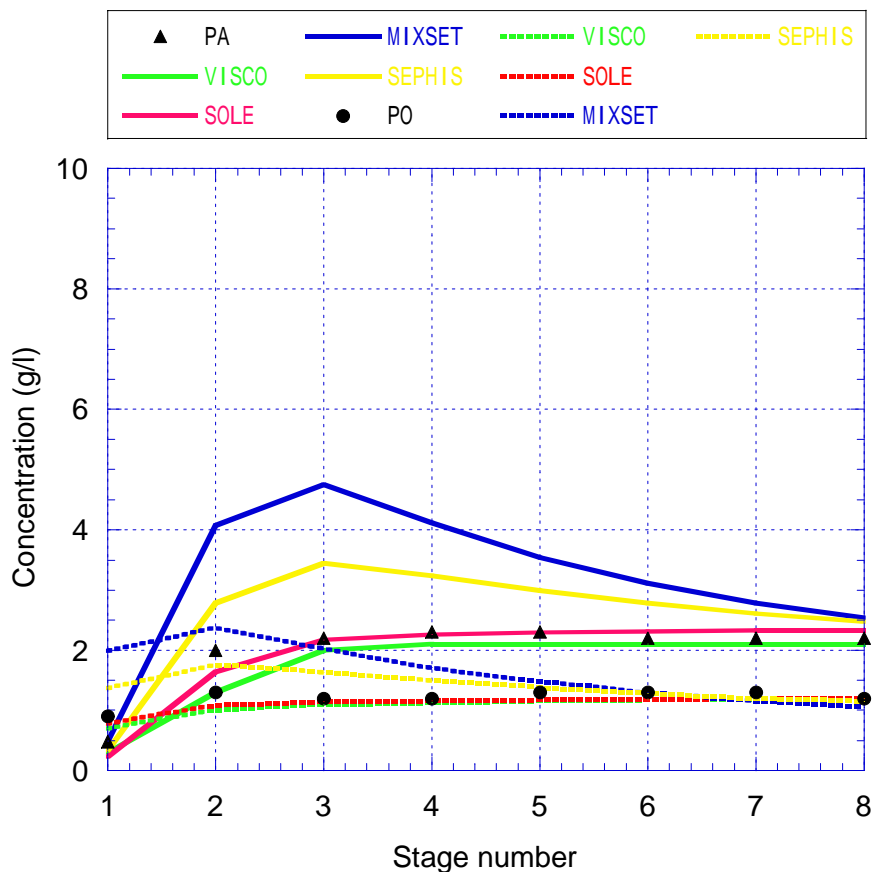


図 2.4 KfK で実施された 18～20 での抽出実験結果の解析(プルトニウム)

図 2.4 は KfK にてプロセス温度を 18～20 にして実施された実験での，プルトニウムに対する実験結果および4つの計算コードの計算結果を示す。PA は実験におけ

る水相プルトニウム濃度の測定値を示し，PO は実験における有機相プルトニウム濃度の測定値を示している．計算結果は実線が水相濃度を，破線が有機相濃度を示している．プルトニウム濃度については，MIXSET および SEPHIS コードのプルトニウム水相計算結果が実験値と異なっている点を指摘できる．これらの計算結果では，水相におけるプルトニウムの蓄積が生じている．一方，VISCO および SOLE コードの計算結果は，比較的实验値と一致しており，KfK および名古屋大学でのプルトニウムの分配比モデルの再評価の効果がよく現れていると考えられる．有機相についても，MIXSET と SEPHIS コードの計算結果はプルトニウム蓄積が計算されている影響を受けて，実験値とは異なった傾向を示しているが，VISCO および SOLE コードの計算結果は妥当なものとなっている．

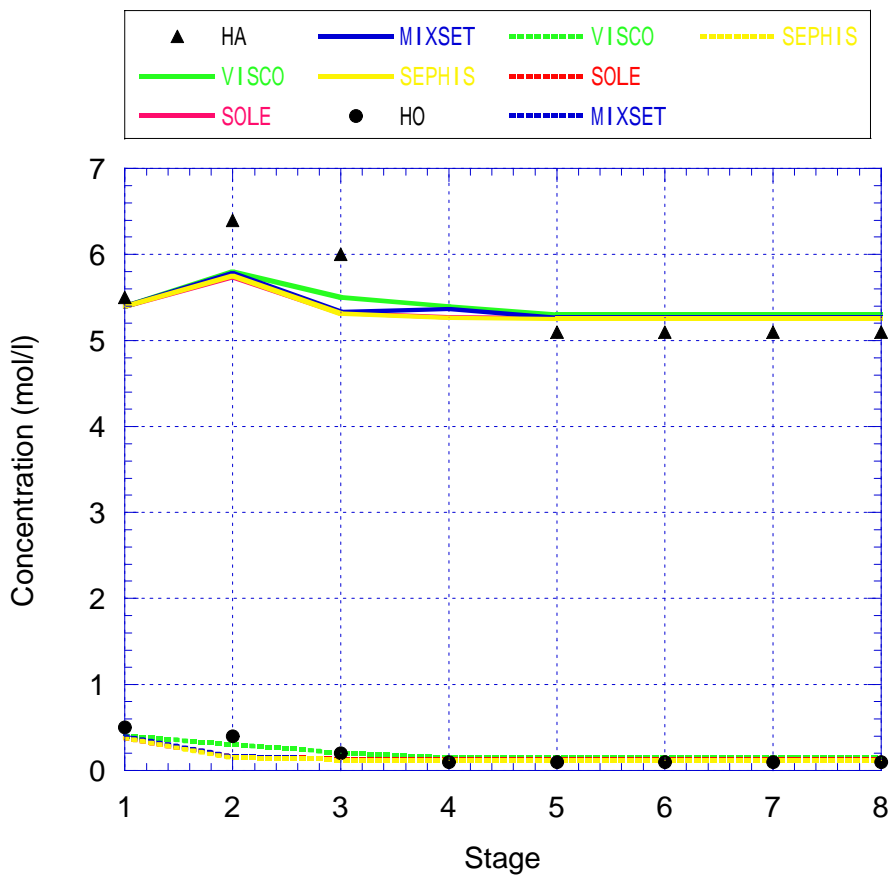


図 2.5 KfK で実施された 50 での抽出実験結果の解析(硝酸)

図 2.5 は KfK にてプロセス温度を 50 にして実施された実験での，硝酸に対する実験結果および 4 つの計算コードの計算結果を示す．給液条件は温度を除くと図 2.2 ~ 4 に示される結果に対するものと同ーである．HA は実験における水相硝酸濃度の

測定値を示し，HO は実験における有機硝酸濃度の測定値を示している．計算結果は実線が水相濃度を，破線が有機相濃度を示している．第 4 段における，測定値は原典にも示されていない．硝酸濃度については，いずれの計算解析コードも同様の計算結果を算出しており，水相中の硝酸濃度における，実験結果と計算結果の一致度合いは，図 3.2 よりも悪くなっているものの，いずれの計算コードを用いても実験結果をある程度再現できると思われる．また，実験における給液流量測定と濃度分析，定常到達率にも考えるべき誤差があることも考慮する必要がある．

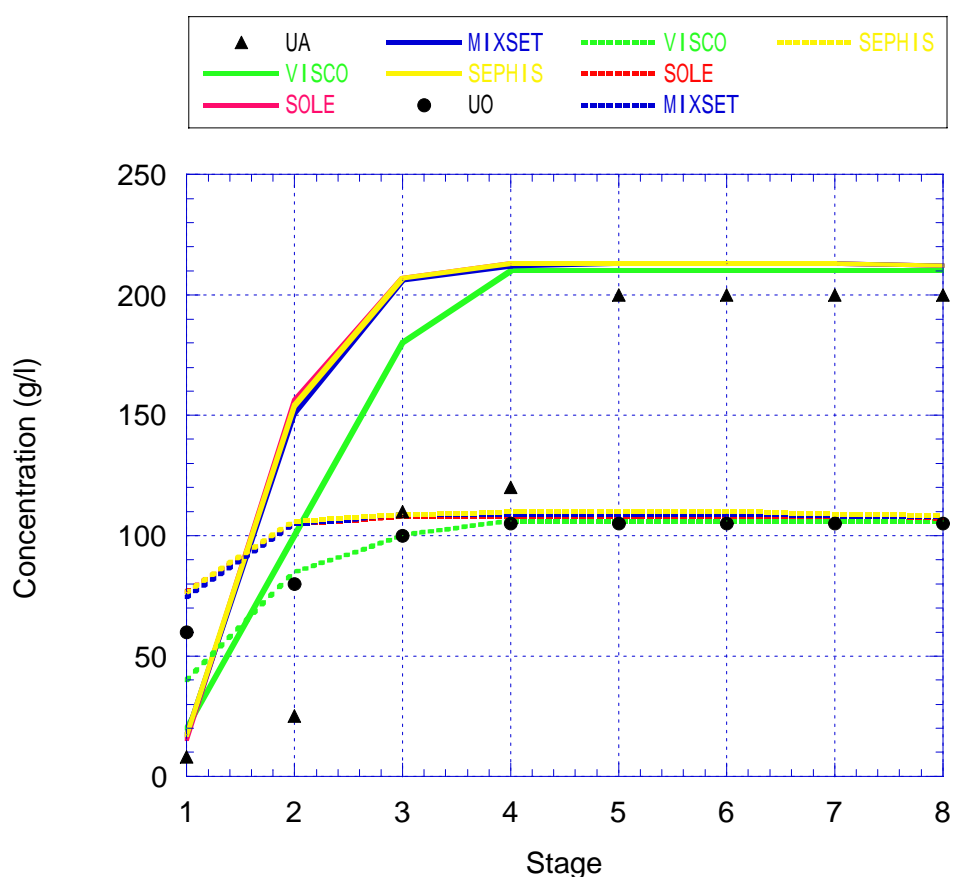


図 2.6 KfK で実施された 50 での抽出実験結果の解析(ウラン)

図 2.6 は KfK にてプロセス温度を 50 にして実施された実験での，ウランに対する実験結果および 4 つの計算コードの計算結果を示す．UA は実験における水相ウラン濃度の測定値を示し，UO は実験における有機相ウラン濃度の測定値を示している．

計算結果は実線が水相濃度を、破線が有機相濃度を示している。図 2.3 に比較すると、実験結果と計算結果の一致がよくない。これは、計算コードが不完全であるとも考えることはできるが、すべての計算結果が実験結果と異なる傾向を示していること、また、第 5~8 段に見られるように、実験で観測される分配比が、計算よりも大きくなっていることから給液流量比(有機相/水相)が設定値よりも実際には小さかったか、または、まだ定常には達していない可能性がある。このうち、前者であればウラン濃度の測定値が計算値より大きくなるはずであり、結果と合致しない。このため、まだ実験ではまだ定常には達していないのではないかとと思われる。

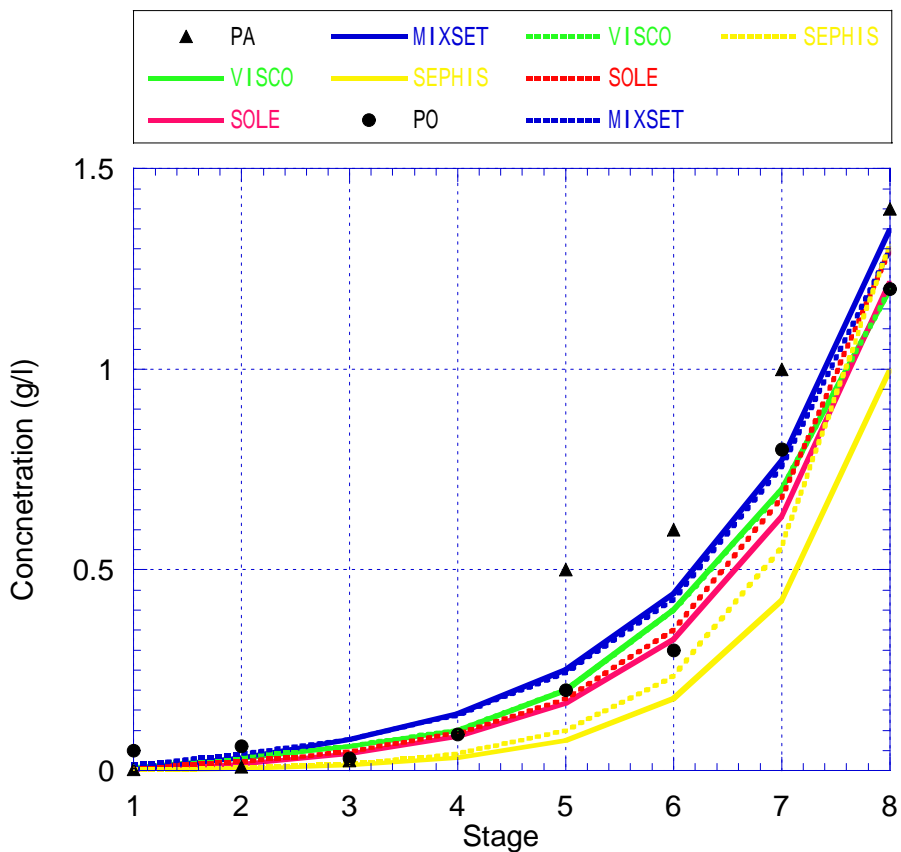


図 2.7 KfK で実施された 50 での抽出実験結果の解析(プルトニウム)

図 2.7 は KfK にてプロセス温度を 50 にして実施された実験での、プルトニウムに対する実験結果および 4 つの計算コードの計算結果を示す。PA は実験における水相プルトニウム濃度の測定値を示し、PO は実験における有機相プルトニウム濃度の

測定値を示している。計算結果は実線が水相濃度を、破線が有機相濃度を示している。プルトニウム濃度については、ウラン濃度と同様、図 2.4 ほどの実験値と計算値のよい一致は見られない。

第3～4段における有機相プルトニウム濃度が前後の段から予想されるものより低くなっており、また、第4段の水相プルトニウム濃度は原典にも示されていない。このことから、実験における給液条件の変動や分析誤差があることが推測され、実験結果にもばらつきがあることを考慮しなくてはならないと思われる。

計算結果については、SEPHIS コードの計算値が若干低い値であるが、他の VISCO、MIXSET および SOLE コードはほぼ同様の計算結果を示している。ウランの濃度分布ともあわせて考えると、給液条件または定常到達に関して、実験と計算で条件に差があるものと推察され、これらの実験における変動要因（パラメタのばらつき）を計算解析にあたっては十分考慮する必要があることがわかる。

以上に示したベンチマーク計算により、MIXSET、SEPHIS、および SOLE コードはいずれも、実験結果をある程度よく説明すること、MIXSET と SEPHIS は、計算条件によってはプルトニウムの蓄積が生じていると計算されてしまう場合があること、SOLE コードは分配比モデルを改良した効果により、比較的良好に実験結果を説明すること、また、計算解析にあたっては、実験条件として指定されるパラメタのばらつき、あるいは定常到達率を十分考慮する必要があることがわかった。

## 2.6 晶析工程後の溶媒抽出分離プロセスの解析

2.1 節で条件を設定した晶析工程後の溶媒抽出分離プロセスについて、MIXSET、SEPHIS および SOLE の3種類の計算機コードを用いて硝酸、ウラン、プルトニウムの移行に関する計算解析を行った。これまでで示したように、3種類の計算機コードは計算結果に若干の差異が生じるものの、特に優劣をつけるほどではないものと考えられる。このため、まず、SOLE コードを用いて計算解析を行い、最後に MIXSET および SEPHIS の計算結果とも比較することとした。

## 2.7 SOLE コードによる晶析工程後の溶媒抽出分離プロセスの解析

表 2.1 に示される参照プロセスである#1 の条件について計算解析を行った。計算結果を図 2.8 に示す。ここで、HA は水相硝酸濃度 (mol/l)、HO は有機相硝酸濃度、HU は水相ウラン濃度 (g/l)、HO は有機相ウラン濃度 (g/l)、PA は水相プルトニウム濃度 (g/l)、PO は有機相プルトニウム濃度 (g/l) を示す。



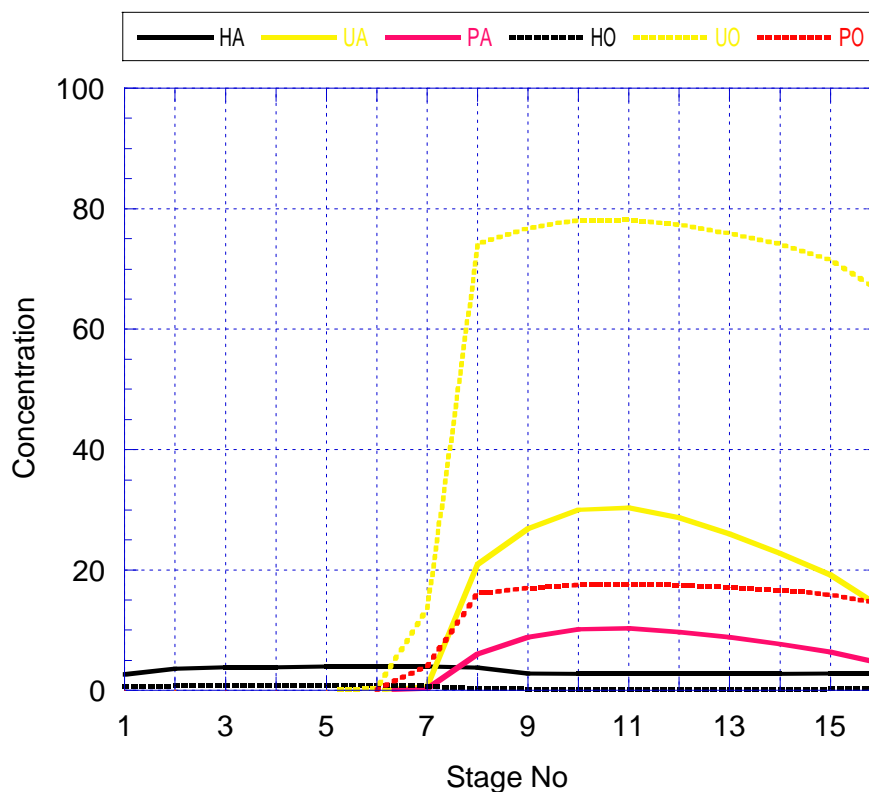


図 2.8 参照プロセスの計算解析結果

ウランおよびプルトニウムの回収率は実質的には 100%である。  
 次に、表 2.1 のケース 2 (#2) に対する計算結果を示す。ここで、HA は水相硝酸濃度 (mol/l), HO は有機相硝酸濃度, HU は水相ウラン濃度 (g/l), HO は有機相ウラン濃度 (g/l), PA は水相プルトニウム濃度 (g/l), PO は有機相プルトニウム濃度 (g/l) を示す。

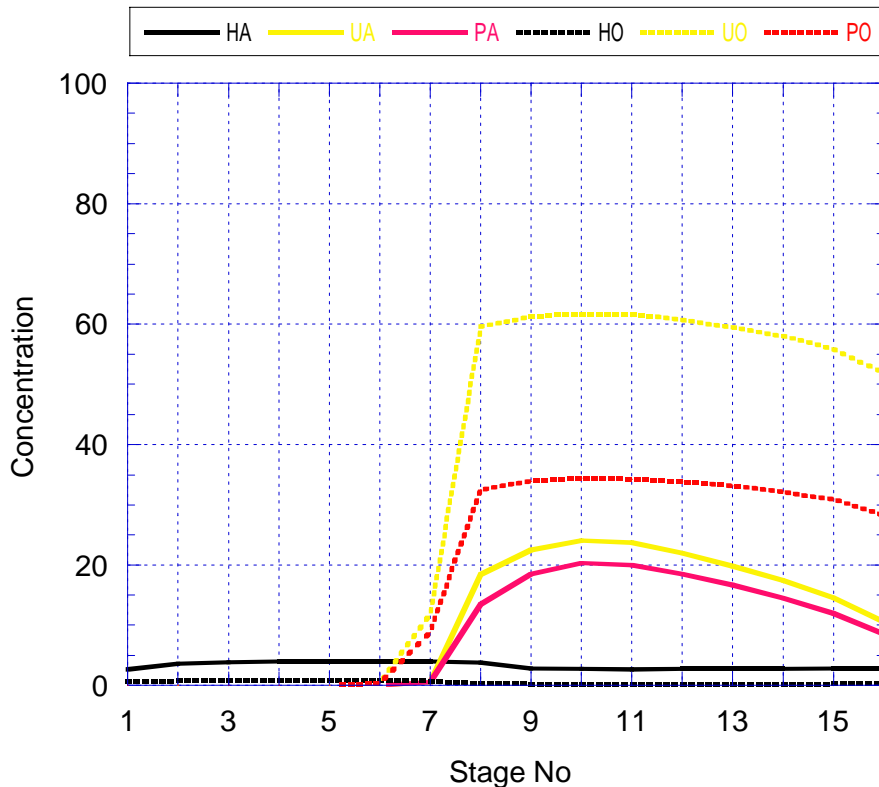


図 2.9 ケース 2 に対する溶媒抽出分離プロセスの計算解析結果

図 2.8 と比較して特筆すべきことは、水相および有機相中のプルトニウム濃度が顕著に高いことである。特に、有機相中プルトニウム濃度は 35 g/l 近くまであり、有機第 2 相の形成が心配され、別途検討が必要である。

さらに、表 2.1 のケース 3 (#3) に対する計算結果を示す。ここで、HA は水相硝酸濃度 (mol/l)、HO は有機相硝酸濃度、HU は水相ウラン濃度 (g/l)、HO は有機相ウラン濃度 (g/l)、PA は水相プルトニウム濃度 (g/l)、PO は有機相プルトニウム濃度 (g/l) を示す。

ケース 3 では、給液の硝酸濃度が 6 mol/l と高い点がケース 2 と異なっている。この場合も図 4.1 と比較すると、水相および有機相中のプルトニウム濃度が顕著に高くなっている。また、有機相中のプルトニウム濃度はケース 2 と同様 35 g/l 近くまであり、有機第 2 相の形成が心配され、別途検討が必要である。

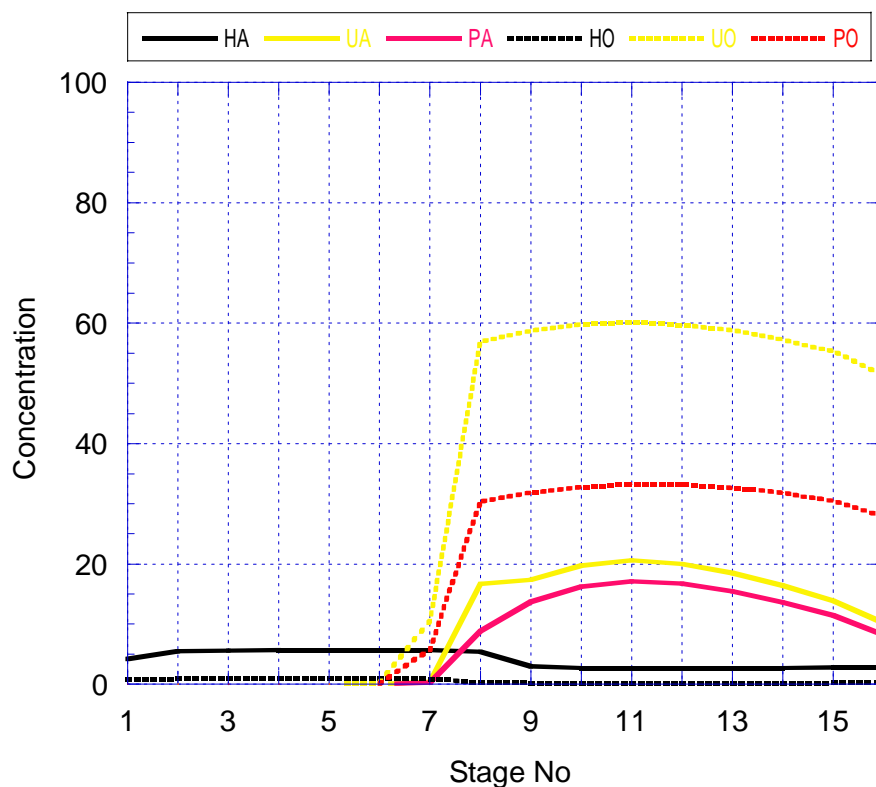


図 2.10 ケース 3 に対する溶媒抽出分離プロセスの計算解析結果

有機第 2 相の形成の可能性については, ORNL-TM-2710<sup>(11)</sup>に示されるデータを用いて検討した。ORNL-TM-2710 では, 30%TBP(n-ドデカン希釈)での硝酸水溶液からの Pu(IV)の抽出に伴う有機第 2 相の出現について, 実験結果を整理している。図 2.11 は ORNL-TM-2710 を採録したものであるが, 原典では横軸が

$$I = [H^+] + 10[Pu^{4+}]$$

で定義されるイオン強度で表現されている。しかし, Pu(IV)は, 通常の濃度の硝酸水溶液中では,  $Pu(NO_3)_3^{3+}$ または  $Pu(NO_3)_2^{2+}$ という化学形で存在していると考えられるので, このイオン強度を用いることが正しいかどうかは容易には判断できない。そこで, 本研究では, 安全側に見積もるため, イオン強度は水相の硝酸濃度のみを考えることとした。

図 2.11 は有機第 2 相を形成する領域が実線より上側であることを示している。

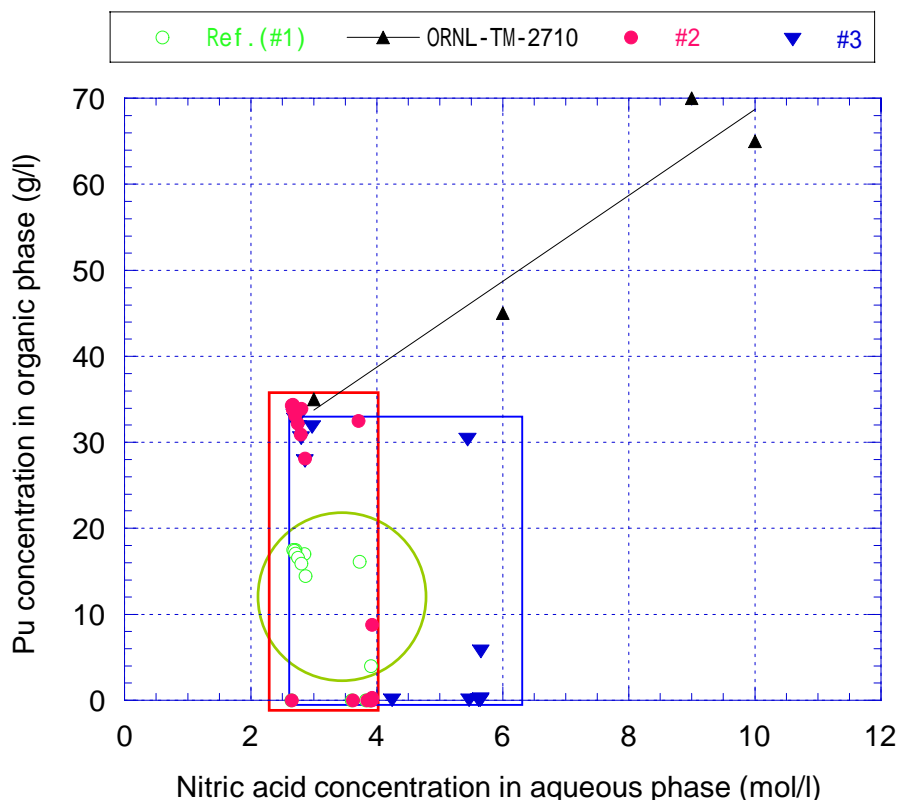


図 2.11 Pu による有機第 2 相の形成領域

この図には表 2.1 の参照条件 (#1) および図 2.9 ~ 10 に示した晶析法を取り入れた場合の溶媒抽出分離プロセス(#2 および 3)の各段の有機相プルトニウム濃度もあわせて示してある。この結果によれば、#1 では緑の丸い枠の中に、すべての段の濃度が入っており、プルトニウムによる有機第 2 相を形成する境界から十分な余裕をもってプロセスが構成されていることが明確にわかる。これに対して、#2 では抽出部のプルトニウム濃度が高い段において、形成領域に近づいていることがわかる。一方、給液の硝酸濃度を高くした#3 では、若干ではあるがプルトニウムに起因する有機第 2 相の形成が緩和されていることがわかる。しかし、さらに十分な余裕を取る必要があり、(1) 溶媒流量を大きくする、(2) 洗浄硝酸濃度を高くする、(3) 温度を高くする、あるいはこれらの組み合わせによる、有機第 2 相の形成緩和策をとる必要がありそうである。この対策とその効果については、プロセス条件変動時のプルトニウム蓄積の程度とも関係するため、核燃料サイクル開発機構にて検討しているフローシート条件の検討において実施することとした。

## 2.8 MIXSET および SEPHIS コードによる解析

2.7 節では計算機コードとして SOLE を用いて解析を行った。図 2.6 に示した計算例のように、計算コードによって異なる濃度分布が計算されることも考えられるため、MIXSET および SEPHIS による計算解析も行った。これらの結果を以下に示す。

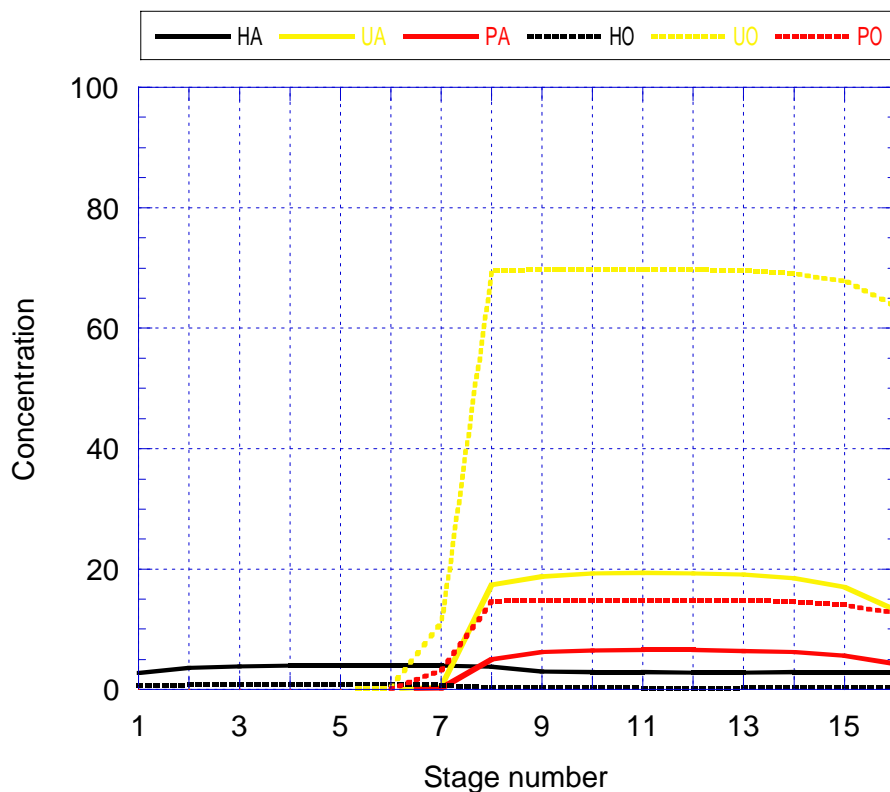


図 2.12 参照プロセスの計算解析結果 (MIXSET)

図 2.12 は参照プロセスである#1 の条件について MIXSET コードを用いて計算解析を行ったものである。ここで、HA は水相硝酸濃度 (mol/l)、HO は有機相硝酸濃度、HU は水相ウラン濃度 (g/l)、HO は有機相ウラン濃度 (g/l)、PA は水相プルトニウム濃度 (g/l)、PO は有機相プルトニウム濃度 (g/l) を示す。図 2.8 で示される SOLE の結果と同様にウランおよびプルトニウムは実質的に全量が回収されている。また、有機相中のプルトニウム濃度も全段にわたって 20 g/l 以下となっており、有機第 2 相の形成の心配はないものと考えられる。

水相中、有機相中ともウランおよびプルトニウム濃度が図 2.8 にしめされている SOLE の計算結果と比較すると 10%程度小さく算出されている。

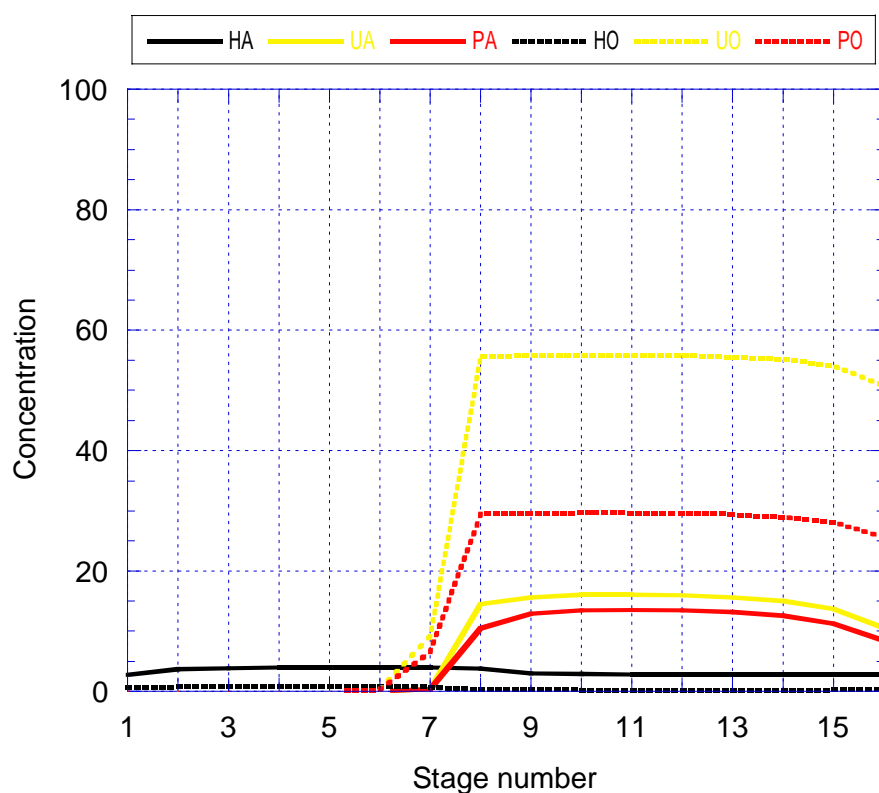


図 2.13 ケース 2 に対する溶媒抽出分離プロセスの計算解析結果(MIXSET)

図 2.13 には表 2.1 のケース 2 (#2) に対する MIXSET による計算結果を示してある。ここで、HA は水相硝酸濃度 (mol/l)、HO は有機相硝酸濃度、HU は水相ウラン濃度 (g/l)、HO は有機相ウラン濃度 (g/l)、PA は水相プルトニウム濃度 (g/l)、PO は有機相プルトニウム濃度 (g/l) を示す。

図 2.13 と図 2.9 に示される SOLE による計算結果と比較すると、やはり水相、有機相ともウラン、プルトニウムの濃度が 10%程度低く算出されている。このため、有機相中のプルトニウム濃度は、ほぼ 30 g/l 以下となっており、有機第 2 相の形成限界を若干ではあるが下回っている。

図 2.14 に表 2.1 のケース 3 (#3) に対する MIXSET による計算結果を示す。ここで、HA は水相硝酸濃度 (mol/l)、HO は有機相硝酸濃度、HU は水相ウラン濃度 (g/l)、HO は有機相ウラン濃度 (g/l)、PA は水相プルトニウム濃度 (g/l)、PO は有機相プルトニウム濃度 (g/l) を示す。

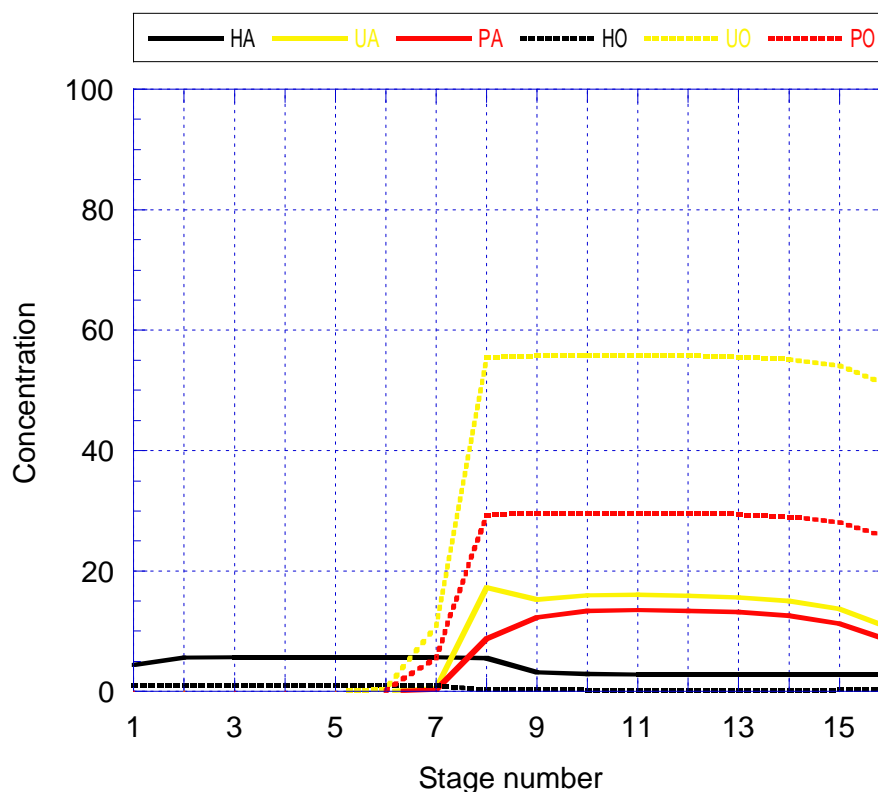


図 2.14 ケース 3 に対する溶媒抽出分離プロセスの計算解析結果(MIXSET)

表 2.1 のケース 3 では、給液の硝酸濃度が 6 mol/l と高い点がケース 2 と異なっている。この場合も図 2.10 と比較すると、水相、有機相中ともウランおよびプルトニウム濃度が 10%程度低い値となっている。

有機第 2 相の形成の可能性については、SOLE コードの計算結果と同様、ORNL-TM-2710<sup>11)</sup>に示されるデータを用いて検討した。ORNL-TM-2710 では、30%TBP(n-ドデカン希釈)での硝酸水溶液からの Pu(IV)の抽出に伴う有機第 2 相の出現について、実験結果を整理している。図 2.15 は ORNL-TM-2710 を採録したものであるが、原典では横軸が

$$I = [H^+] + 10[Pu^{4+}]$$

で定義されるイオン強度で表現されている。しかし、前述のように Pu(IV)は、通常の濃度の硝酸水溶液中では、 $Pu(NO_3)^{3+}$ または  $Pu(NO_3)_2^{2+}$ という化学形で存在している

と考えられるので、このイオン強度を用いることが正しいかどうかは容易には判断できない。そこで、安全側に見積もるため、イオン強度は水相の硝酸濃度のみを考えることとした。

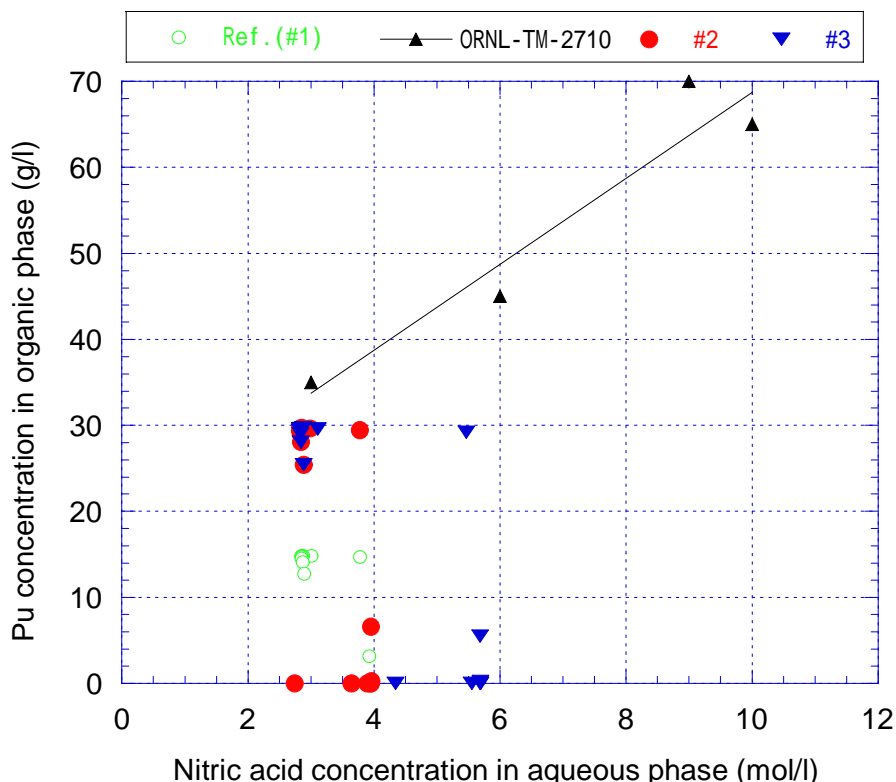


図 2.15 Pu による有機第 2 相の形成領域(MIXSET)

図 2.15 は有機第 2 相を形成する領域が実線より上側であることを示している。

図 2.11 と比較すると有機相中のプルトニウムの最大濃度は 10～15%程度小さくなっているものの、依然として晶析法を用いない標準ケースに比較して 2 倍程度の濃度となっており、できるだけ有機相中のプルトニウム濃度を下げるためのプロセス上の検討が必要である。

SEPHIS コードを用いた図 2.8～11(あるいは図 2.12～15)に相当する計算結果を図 2.16～19 に示す。これらの図において、HA は水相硝酸濃度 (mol/l), HO は有機相硝酸濃度, HU は水相ウラン濃度 (g/l), HO は有機相ウラン濃度 (g/l), PA は水相プルトニウム濃度 (g/l), PO は有機相プルトニウム濃度 (g/l) を示す。



SEPHIS コードによる計算結果は概ね MIXSET による計算結果と同様であり，SOLE による計算結果に比較して，水相，有機相ともウランおよびプルトニウム濃度が 10%程度低くなっている．これは，MIXSET と SEPHIS では，G. L. Richardson が作成した分配比モデルを等しく用いているため，同様の計算結果が得られるものと考えられる．

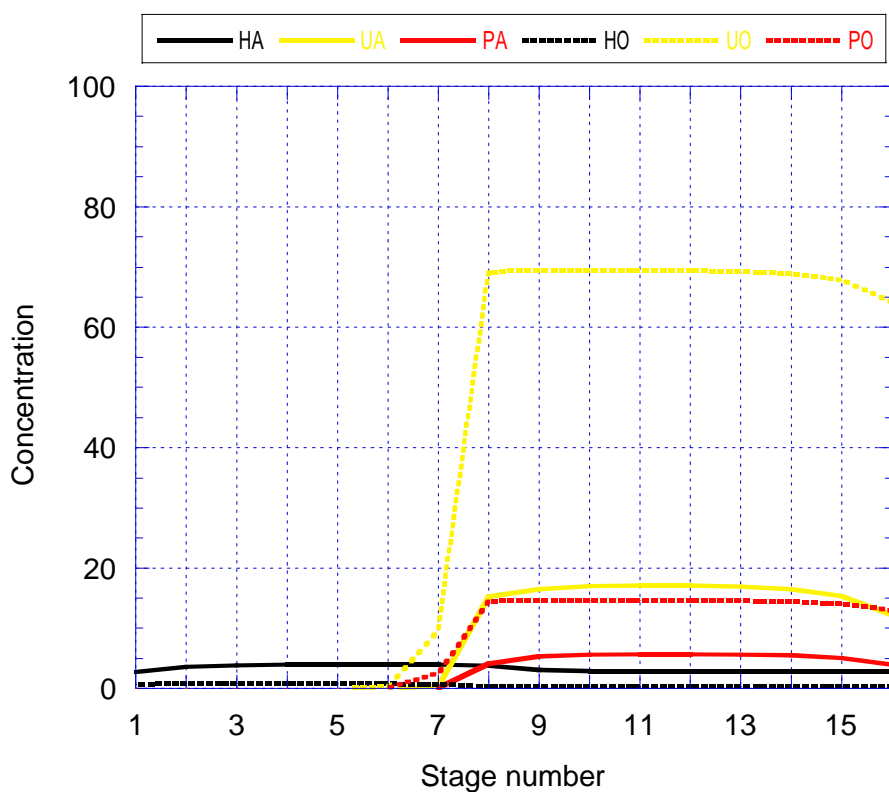


図 2.16 参照プロセスの計算解析結果 (SEPHIS)

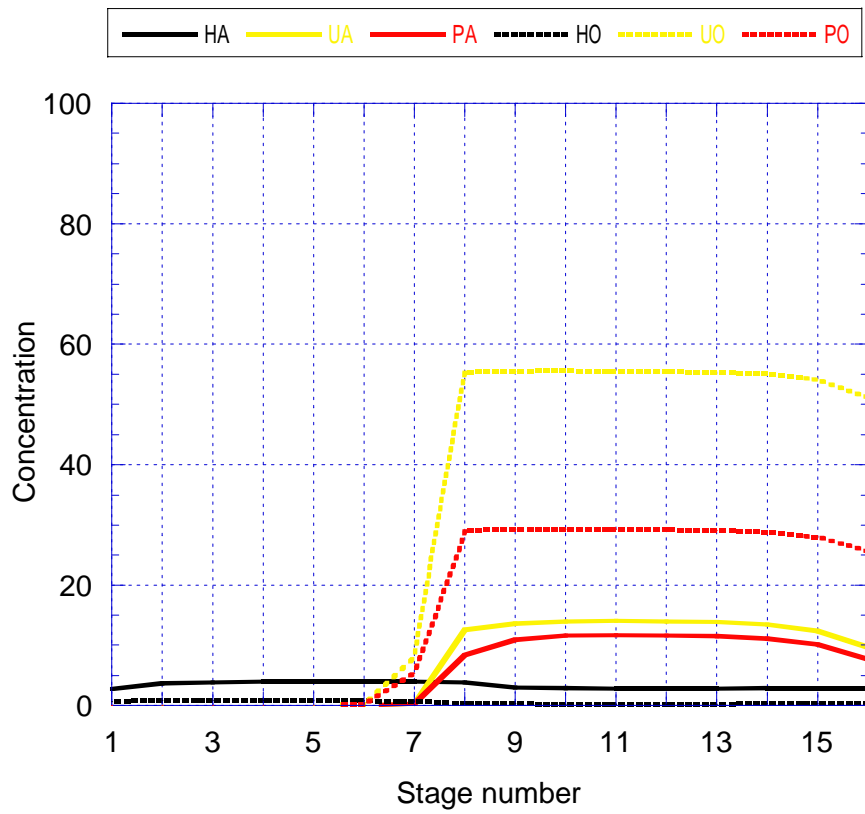


図 2.17 ケース 2 に対する溶媒抽出分離プロセスの計算解析結果(SEPHIS)

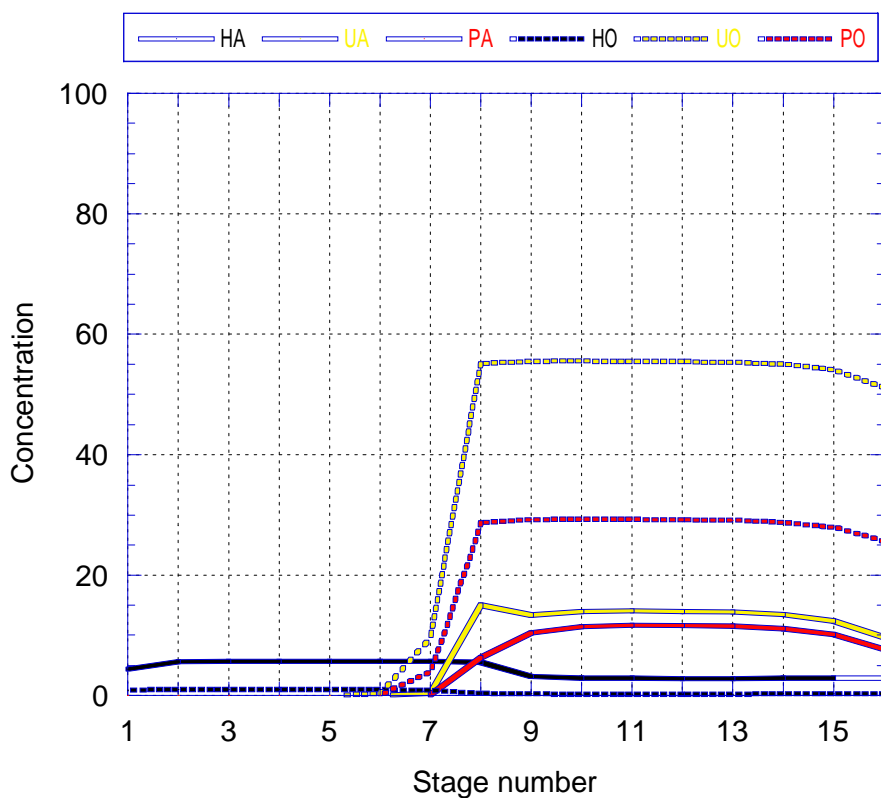


図 2.18 ケース 3 に対する溶媒抽出分離プロセスの計算解析結果(SEPHIS)

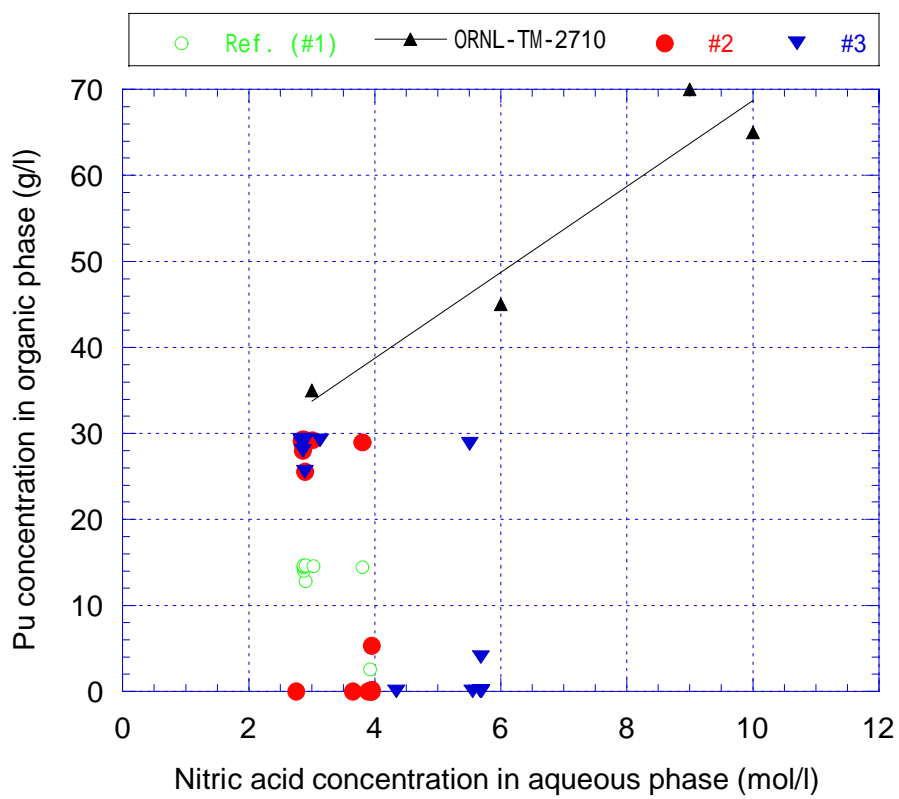


図 2.19 Pu による有機第 2 相の形成領域 (SEPHIS)

## 2.9 定常分離特性の検討

2.7 項で示した計算機コード SOLE を使用した計算解析結果から、ウランおよびプルトニウムの高レベル廃液への漏洩濃度は、 $10^{-9}$  g/l 以下であると計算されており、実際の溶媒抽出プロセスを完全混合槽列モデルでモデル化する限り、ほぼ完全な回収がプロセス的には可能であると判断される。

次に、溶媒抽出プロセスにおける FP の除染性に遜色がないことを調べるため、Ru や Zr など比較的除染しにくい FP の分配比が U(VI) の 1/100 程度であるとして SOLE コードを用いた計算を行った。また、FP の分配比が U(VI) の 1/1000 程度の場合も計算を行った。FP1 が分配比が U(VI) の 1/100 程度の FP の場合、FP2 が分配比が U(VI) の 1/1000 程度の FP の場合の計算結果である。

回収製品および洗浄部での除染係数をグラフにしたものを図 2.20 に示す。

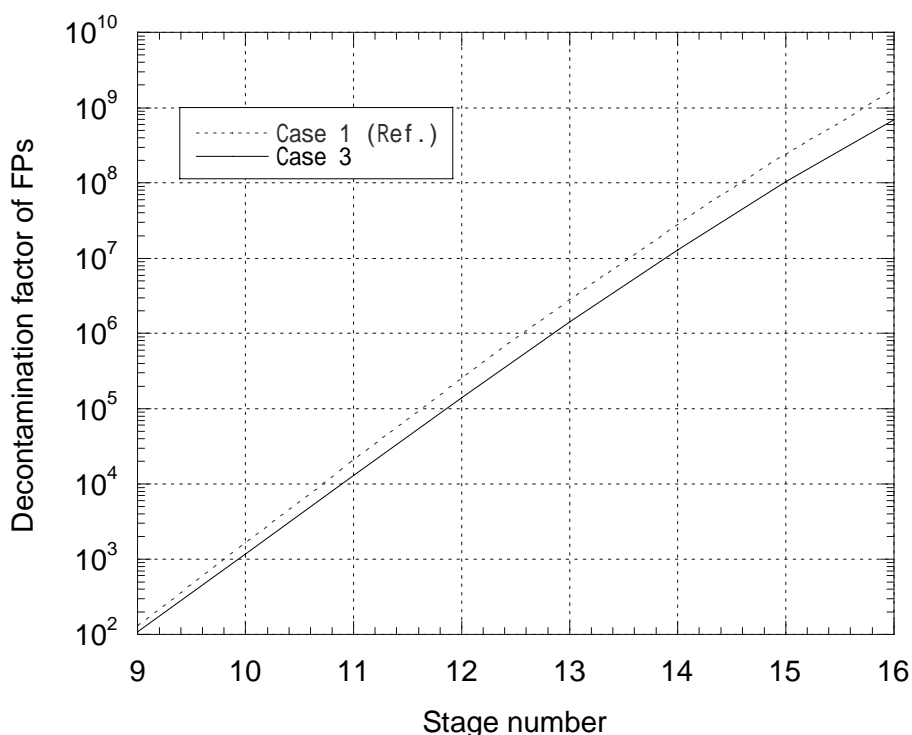


図 2.20 洗浄部（9～16 段）における FP の除染係数の指標

図 2.20 は完全混合槽列を仮定し、かつ、FP に対してもきわめて簡単な分配モデルを用いて算出したものであるため、あくまでもひとつの指標としてしか評価できない

ものの、ケース3もケース1と同様の除染性能を通常のFPに対して期待できることがわかる。

廃液発生量に関しては、プラントレベルでの評価を行う必要があるが、溶媒抽出分離プロセスだけについて考えれば、ケース3はケース1の1/2の抽出残液しか発生していない。また、抽出残液中のFP濃度については、ケース3はケース1の2倍となっている。

## 2.10 標準フローシートの解析

これまでの計算による検討結果から明らかなように、表2.1で設定した化学フローシートでは、工程内のPu濃度が比較的高くなっており、よりPuの濃度を低下するように化学フローシートを変更する必要がある。この観点から、核燃料サイクル開発機構にて検討した一例を図2.21に示す。

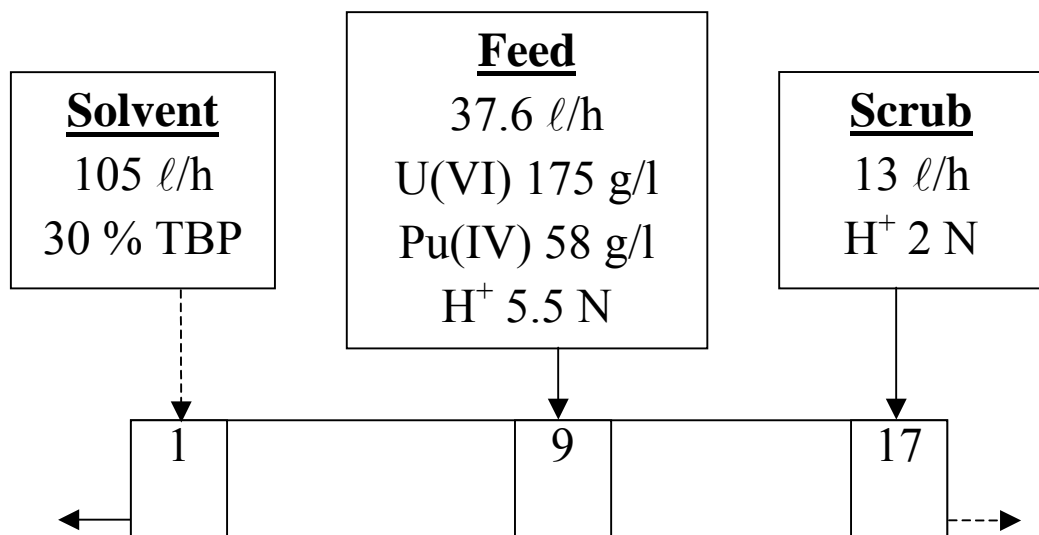


図 2.21 標準フローシート

図2.21に示される化学フローシートは、詳細に最適化されたものではなく、あくまでも本研究のために示された一例である。これまでに解析対象としたフローシートと図2.21に標準フローシートを比較すると、下記のような差異を予め指摘できる。

- 供給液の組成が異なり、Pu/U比が1/2であったものが、1/3に変更となり、水相および有機相中のPu濃度を低く抑えることが容易になった。UとPuを有機相

に抽出する抽出能力が同一であると仮定すると、Pu 濃度は約 17%だけ低くできることになり、有機第 2 相形成防止の観点から、「標準フローシート」の方が好ましい条件である。さらに、プロセス変動後の Pu 濃度の最大値も小さくなると考えられることから、プロセス内の Pu 蓄積を防止する観点からも「標準フローシート」の方が好ましい条件である。

- 供給液：スクラブ液：有機溶媒の流量率比が 1:1:3 であったものが、1:0.35:2.8 に変更となり、供給液に対する有機溶媒の流量比が小さくなっている。
- 供給液の硝酸濃度が 6 mol/l から 5.5 mol/l へと変更になっている。
- スクラブ液の硝酸濃度が 3 mol/l から 2 mol/l へと変更になっている。

標準フローシート（25）に対する抽出部および洗浄部での硝酸、U(VI)、Pu(IV) 濃度の計算結果を図 2.22 および図 2.23 に示す。使用した計算コードは名古屋大学で開発した SOLE コードである。さらに、図 2.24 および 2.25 には Pu(IV)による第 3 相形成の可能性を検討するため、昨年度の設定条件および標準フローシートに対する有機相中 Pu(IV)の濃度の計算値を水相中硝酸濃度の計算値に対して示した。これらの計算結果から、以下の諸点が判明した。

- 水相の硝酸濃度は抽出部で最大値を持ち、その値は 6.3 mol/l である。昨年度の設定条件に比較して水相供給液およびスクラブ液の両方の硝酸濃度が低下した（それぞれ 6、5.5、6、2 mol/l）にも拘わらず、この最大値は大きな濃度を示している。また、水相供給液およびスクラブ液中の硝酸濃度よりも大きな濃度となっている。このため、抽出部および洗浄部で硝酸の蓄積が生じている。
- U および Pu は十分な回収が行われており、重金属の回収の観点からは問題がないプロセス条件となっている。

洗浄部における Pu の最大濃度は、水相中で 22.5 g/l、有機相中で 22.7 g/l であり、晶析法を導入しない従来のプロセス条件での濃度に比較して、若干高い程度である。昨年度設定したプロセス条件では、有機相中の Pu 最大濃度が 30 g/l を超過していたため、第 3 相の発生を防止する観点からは標準フローシートの方が改善されたものとなっている。

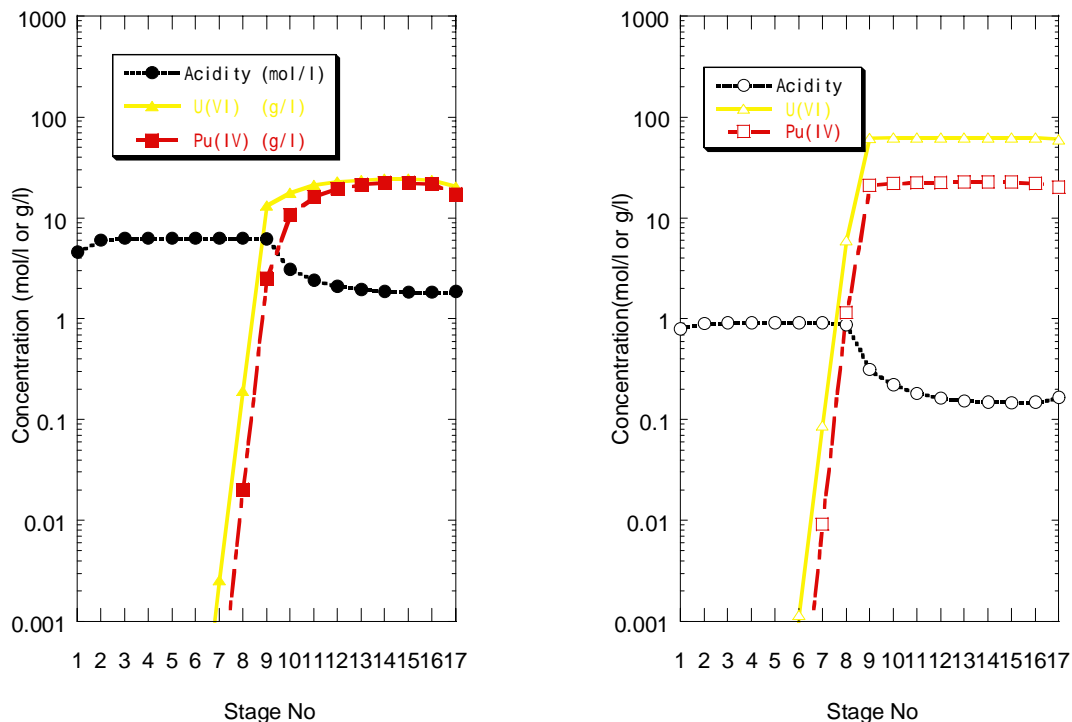


図 2.22 標準フローシートに対する濃度分布の計算結果（対数軸表示）  
（左図は水相中濃度，右図は有機相中濃度）

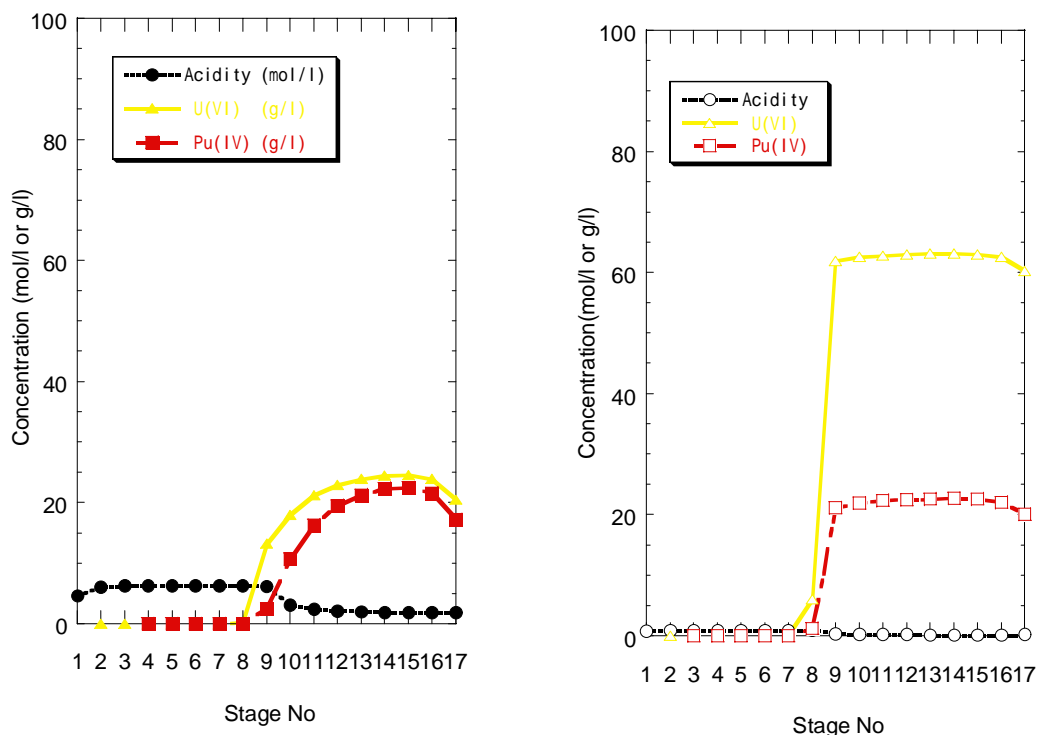


図 2.23 標準フローシートに対する濃度分布の計算結果（線形軸表示）  
（左図は水相中濃度，右図は有機相中濃度）



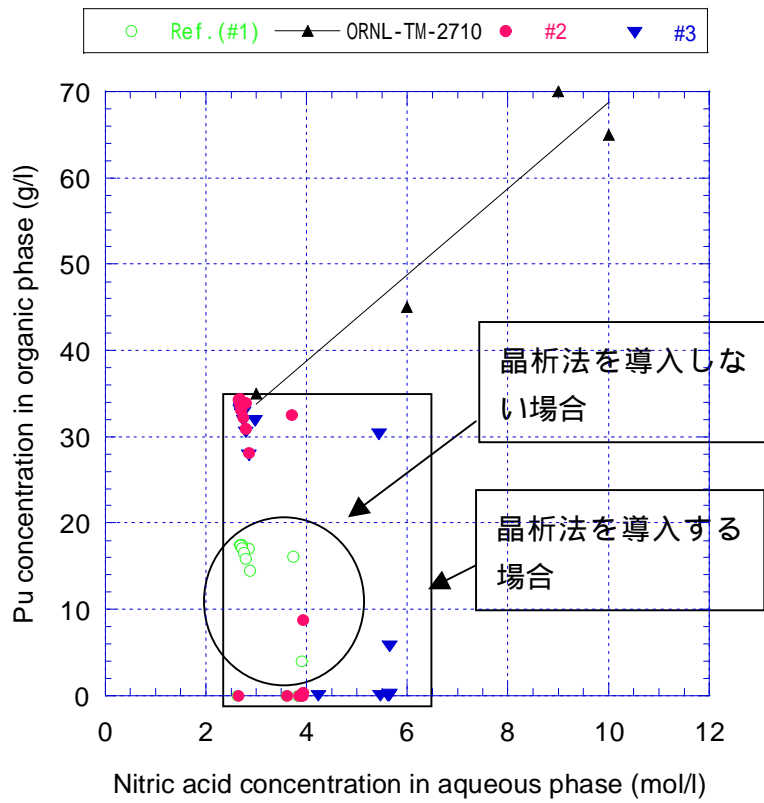


図 2.24 有機相中 Pu(IV)濃度の計算結果

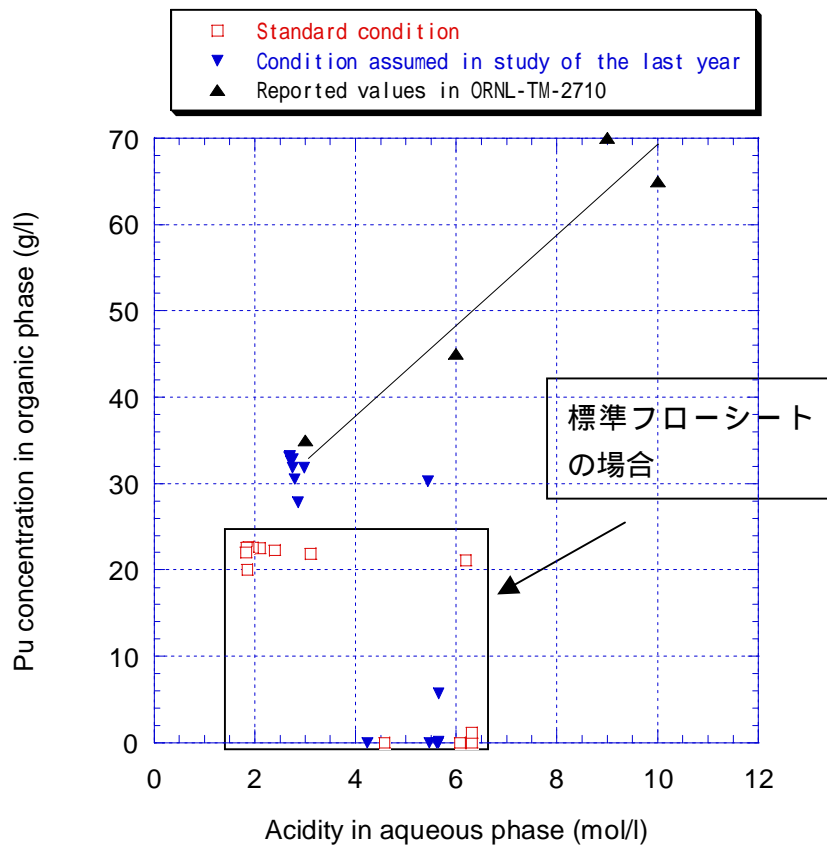


図 2.25 有機相中 Pu(IV)濃度の計算結果 (標準フローシート)

### 3. 化学プロセスフローシートの変動後の分離特性に関する研究

本検討では、図 2.21 に示す抽出工程のフローシートを標準フローシートとして解析を行う。標準フローシートでの運転温度は、40℃として解析を行うこととした。

図 1 に示したフローシートに対して、プロセス変動としていずれかの運転条件が変動した場合、プロセス変動後の重金属濃度がどのように変化するかを計算し、Pu 濃度のピーク値について検討した。変化させる条件とその変動範囲を表 3.1 に示す。なお、表中の()内の数値は、標準フローシート条件である。

表 3.1 プロセス変動とその範囲

溶媒流量 [ℓ/h]	55 ~ 120 (105)
スクラブ硝酸濃度 [N]	0.1 ~ 2.4 (2.0)
Feed 流量 [ℓ/h]	35 ~ 100 (37.6)
供給 U 濃度 [g/ℓ]	160 ~ 400 (175)
供給 Pu 濃度 [g/ℓ]	45 ~ 120 (58)

本検討では、表 3.1 中のパラメタのいずれかひとつを変化させ、それ以外の条件は標準フローシート条件で固定したまま計算を行う。条件の変動は瞬時に起こり、その後その条件が保たれるものとする。

#### 3.1 溶媒流量変動

溶媒流量が標準フローシート条件である 105 ℓ/h から瞬時に変化し、その条件が長時間保たれる場合を想定し、定常に達するまでの過渡変化と Pu 濃度のピーク値をもとめ、条件変動と濃度変化の関係について検討した。

はじめに、変動後の濃度変化の例として、溶媒流量変動 105 → 90 ℓ/h の場合の硝酸、U および Pu の濃度分布の時間変化を図 3.1 から 3.6 に示す。

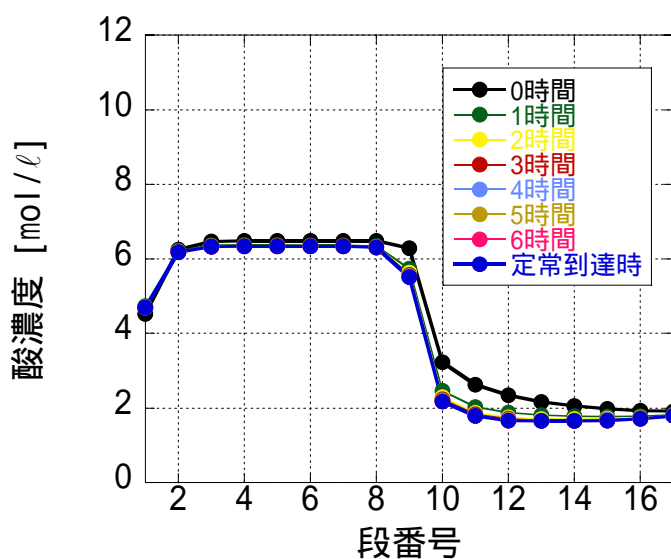


图 3.1 水相中硝酸濃度变化 (105 90 l/h)

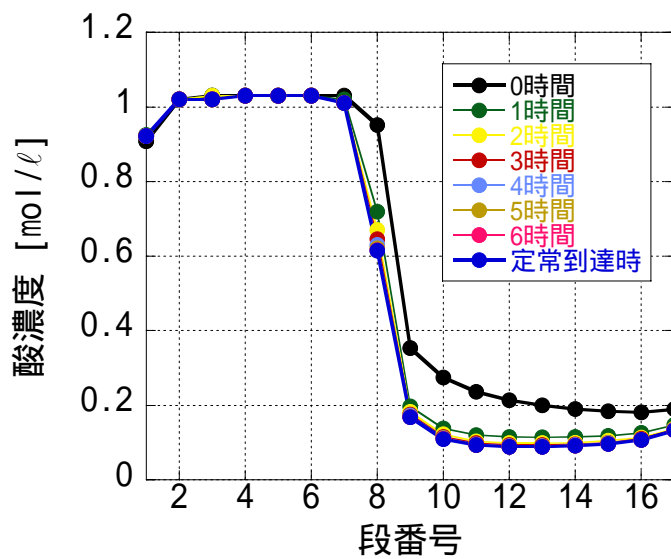


图 3.2 有機相中硝酸濃度变化 (105 90 l/h)

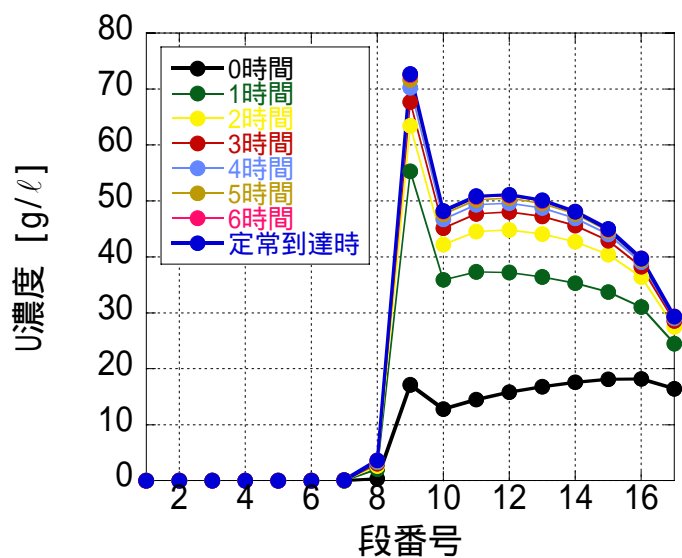


図 3.3 水相中 U 濃度变化 (105 90 l/h)

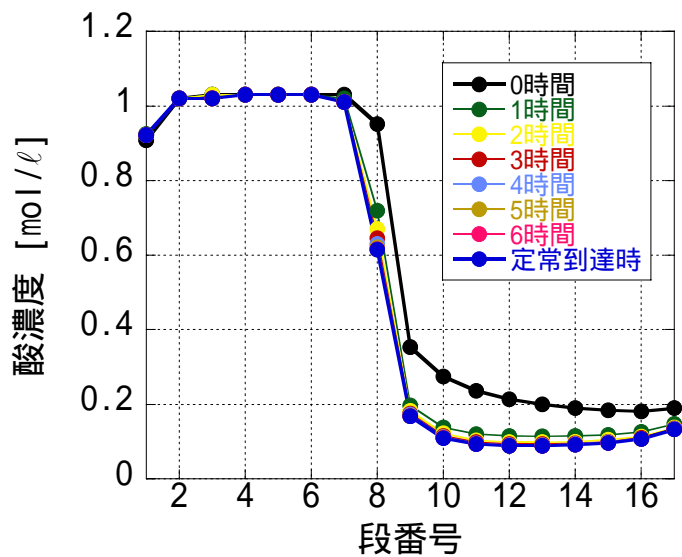


図 3.4 有機相中 U 濃度变化 (105 90 l/h)

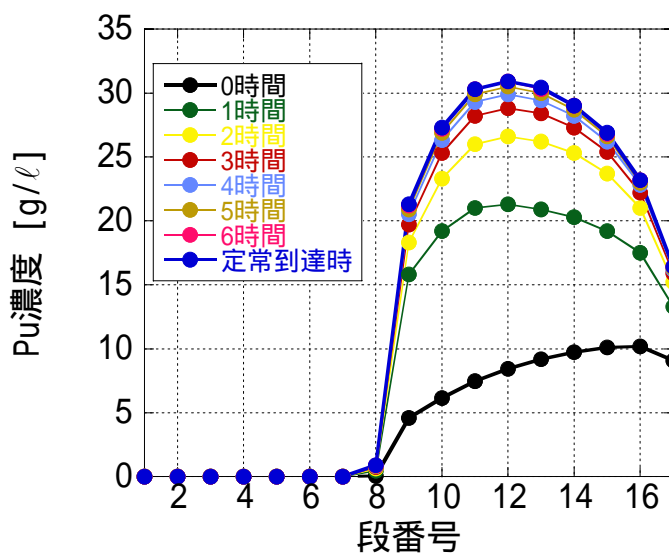


図 3.5 水相中 Pu 濃度変化 (105 90 l/h)

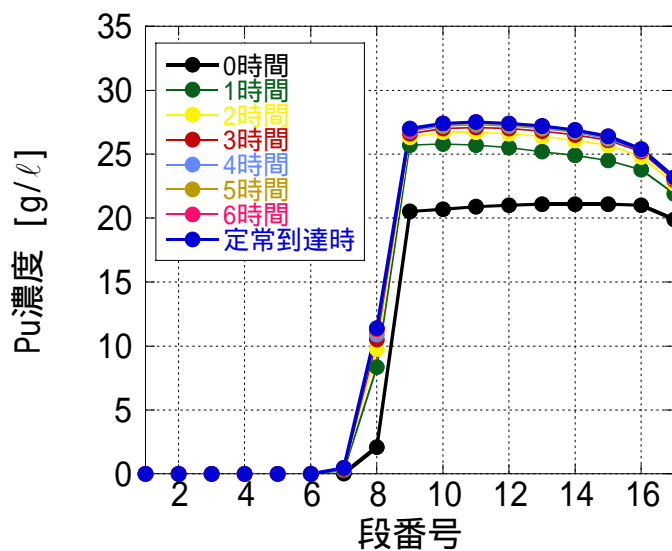


図 3.6 有機相中 Pu 濃度変化 (105 90 l/h)

この条件変動の場合、溶媒流量の減少 (105 90 l/h) により、洗浄部側の有機相中における重金属濃度が上昇し、一部が水相側に逆抽出され、抽出部側で再び有機相側に抽出される循環が起こり、廃棄流中への漏洩は認められない。

つぎに，大きな変動を加えた例として，溶媒流量変動 105 55 ℓ/h の場合の硝酸，U および Pu の濃度分布の時間変化を図 3.7 から 3.12 に示す．

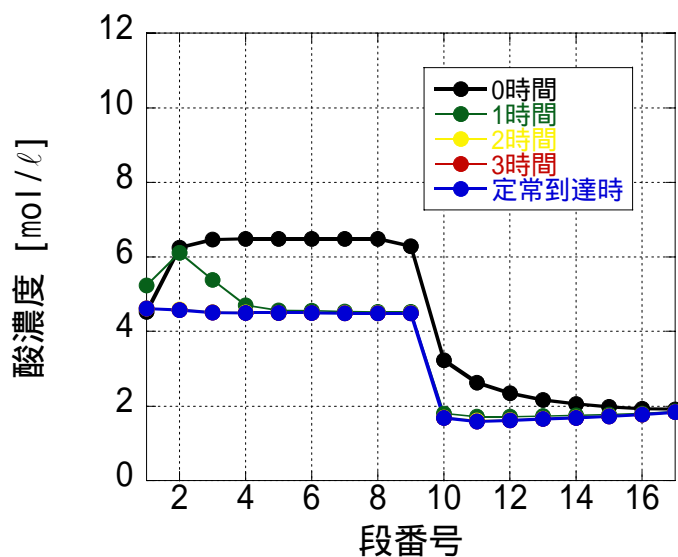


図 3.7 水相中硝酸濃度変化 (105 55 ℓ/h)

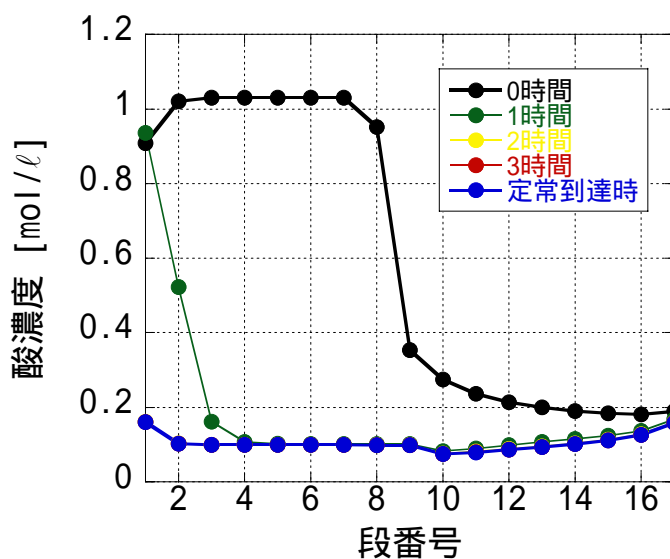


図 3.8 有機相中硝酸濃度変化 (105 55 ℓ/h)

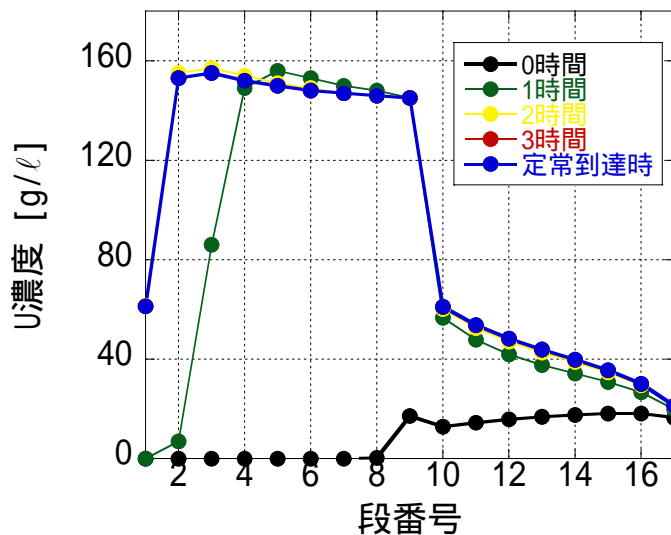


図 3.9 水相中 U 濃度变化 (105 55 l/h)

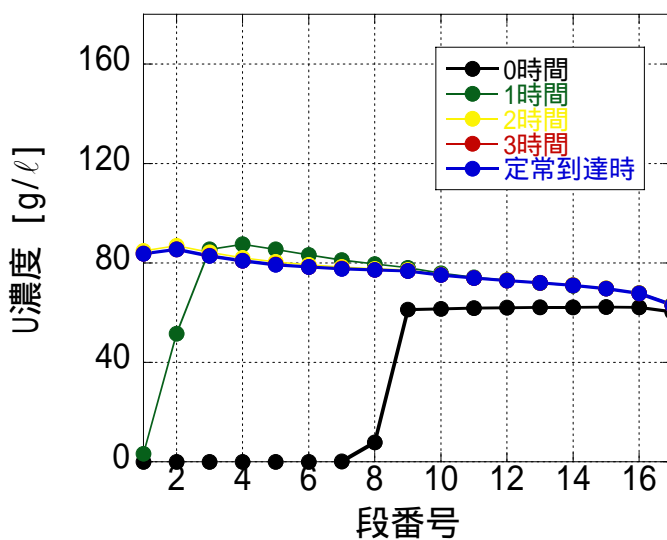


図 3.10 有機相中 U 濃度变化 (105 55 l/h)



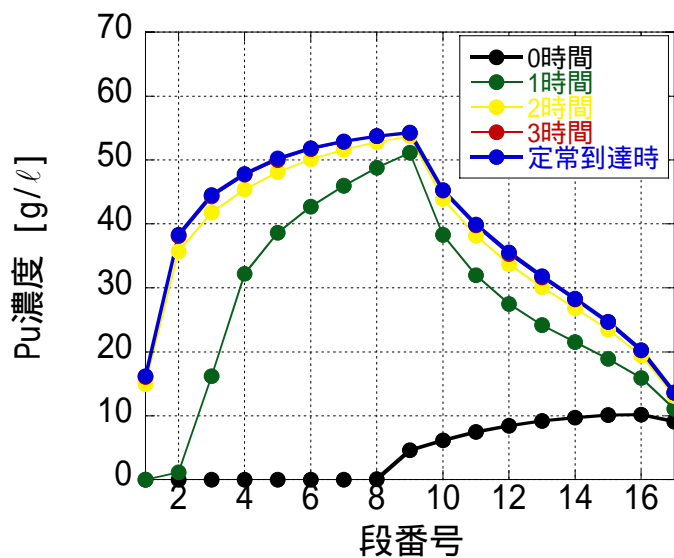


図 3.11 水相中 Pu 濃度変化 (105 55 ℓ/h)

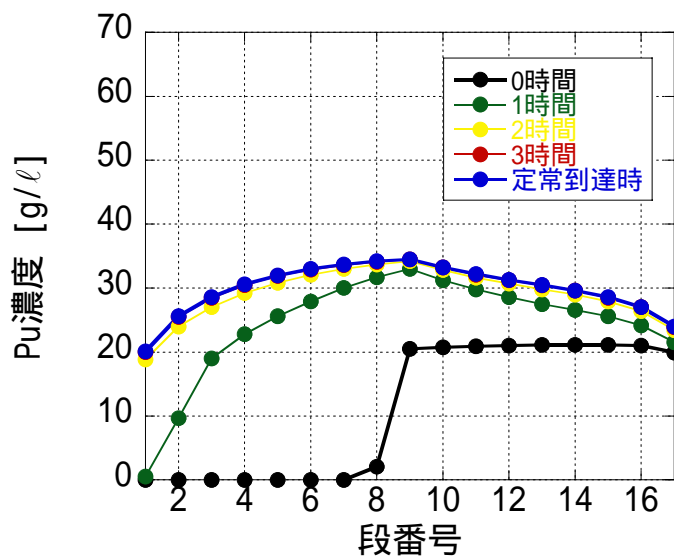


図 3.12 有機相中 Pu 濃度変化 (105 55 ℓ/h)

このように、溶媒流量の減少が大きい場合には、前述の変動 (105 90 ℓ/h) のと

きとは異なり，重金属が十分に溶媒に抽出されず，抽出部側においても水相中にとどまり，廃棄流中への漏洩が認められる．

以上のように，溶媒流量の変動に対するプロセス内における重金属濃度分布は，変動量により変化する．この変化には，以下のような傾向がみられる．

1. 変動量が小さい場合は，濃度の上昇が見られるが，蓄積，漏洩はほとんど認められない．
2. 変動量が増えるにつれて（105 85 ~ 95 ℓ/h 程度），蓄積の傾向が認められるが，廃棄流中への漏洩はほとんどない．
3. 変動量が大きい場合（105 80 ℓ/h 以下），大量の重金属が廃棄流中へ流出する．

プロセス内における蓄積，あるいは廃棄流中への漏洩は，条件変動後の過渡変化において生じる Pu 濃度のピーク値に影響を及ぼす．標準フローシート条件からの変動割合に対する Pu 濃度のピーク値を図 3.13 および 14 に示す．

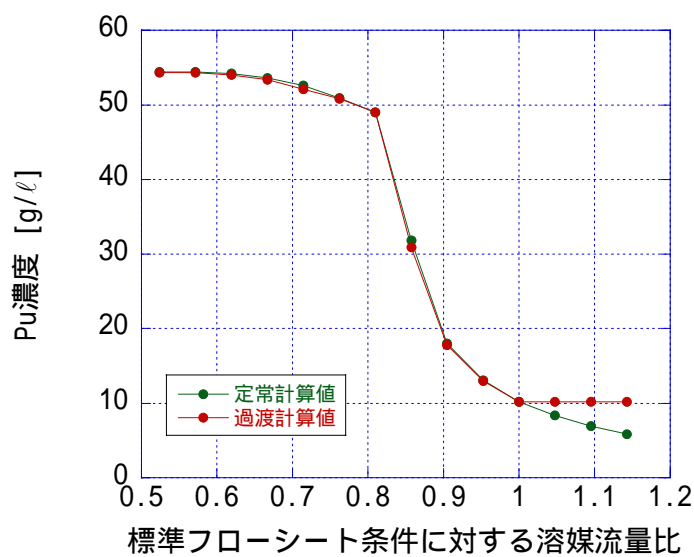


図 3.13 溶媒流量変動に対する Pu 濃度ピーク値の変化（水相）

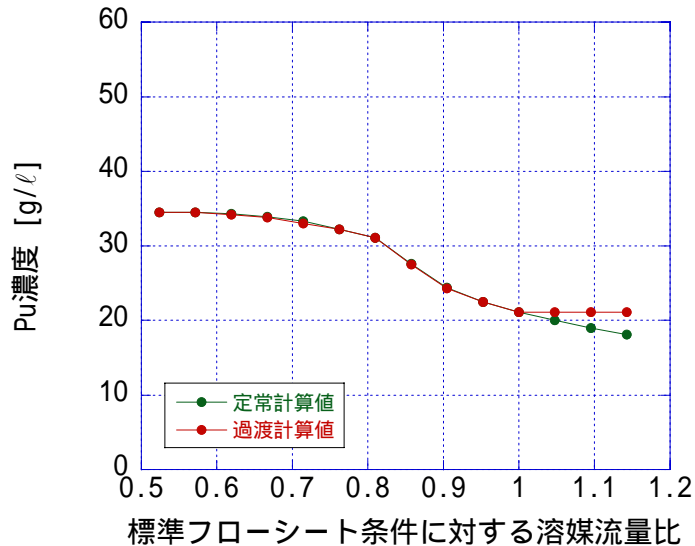


図 3.14 溶媒流量変動に対する Pu 濃度ピーク値の変化（有機相）

Pu 濃度のピーク値は，溶媒流量が減少し，プロセス内での蓄積が認められる条件付近において，急激に増加する．さらに溶媒流量を減少させると，廃棄流中への漏洩が大きくなり，ピーク値の増加は緩やかになる．ピーク値の変動は，水相側に比べ，有機相側では小さい．これは，U の抽出により，Pu の溶媒への抽出量が制限されるため，急激な濃度上昇が起こらないものと考えられる．なお，図 3.13，14 よりわかるように，過渡計算によるピーク値は，定常計算により得られる値とほぼ一致するか，それ以下であった．流量を増加させた場合（流量比 1 以上）には，過渡計算によるピーク値が定常計算値より大きい，これは，流量増加後の過渡変化において，条件変動前の標準フローシート条件におけるピーク値を超える値をとらないためである．

### 3.2 スクラブ硝酸濃度変動

スクラブ硝酸濃度が標準フローシート条件である  $2 \text{ mol/l}$  から瞬時に変化し，その条件が長時間保たれる場合を想定し，定常に達するまでの過渡変化と Pu 濃度のピーク値をもとめ，条件変動と濃度変化の関係について検討した．

変動後の濃度変化の一例として，スクラブ硝酸濃度変動  $2 \rightarrow 0.1 \text{ mol/l}$  の場合の硝酸，U および Pu の濃度分布の時間変化を図 3.15 から 20 に示す．

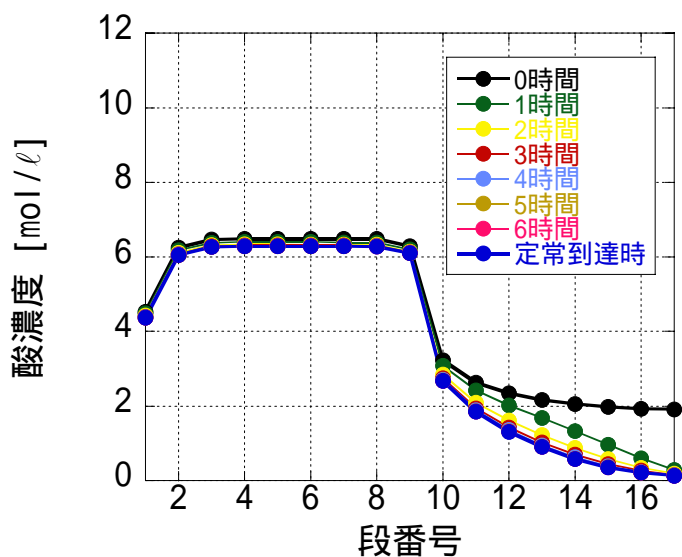


図 3.15 水相中酸濃度变化 (2 0.1 mol/l)

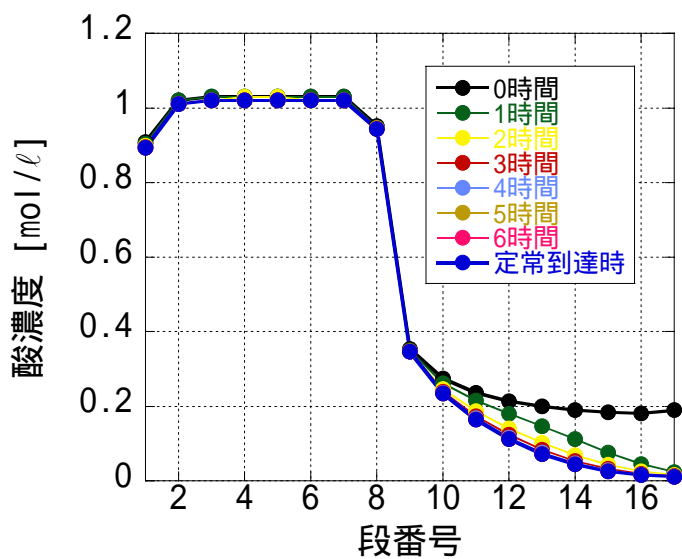


図 3.16 有機相中酸濃度变化 (2 0.1 mol/l)

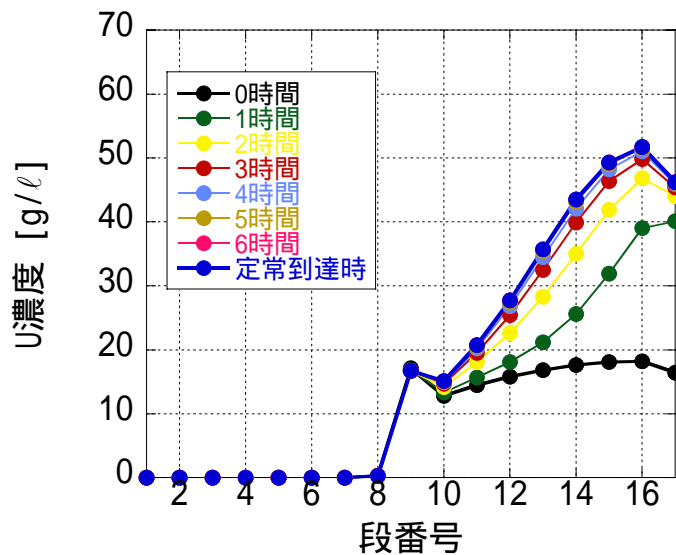


図 3.17 水相中U濃度变化 (2 0.1 mol/l)

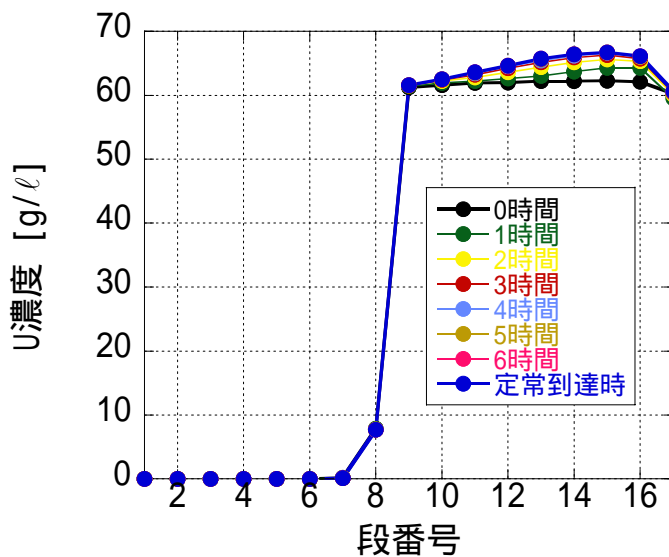


図 3.18 有機相中U濃度变化 (2 0.1 mol/l)

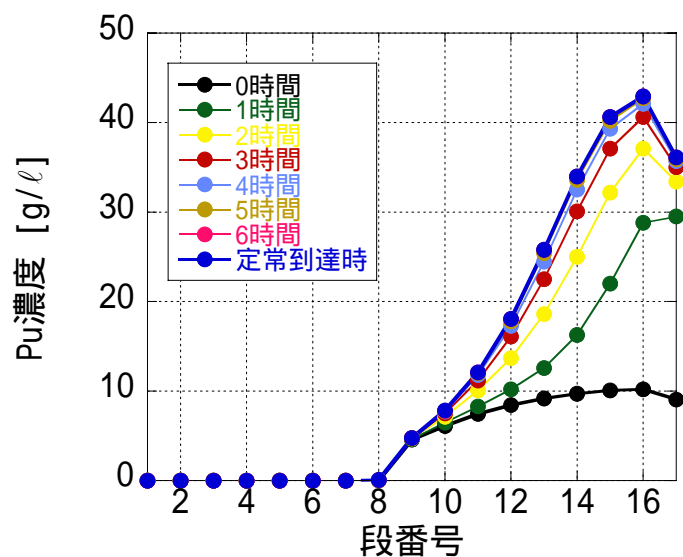


図 3.19 水相中 Pu 濃度変化 (2 0.1 mol/l)

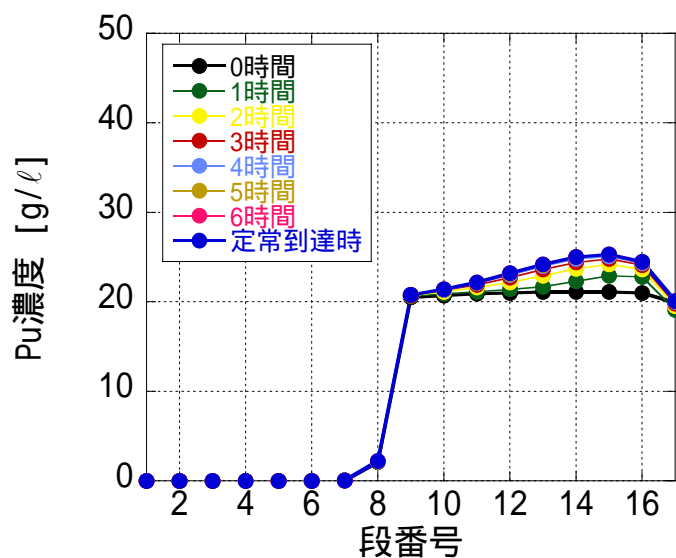


図 3.20 有機相中 Pu 濃度変化 (2 0.1 mol/l)

スクラブ硝酸濃度の減少により，洗浄部における酸濃度が低下し，重金属が水相

側に逆抽出されるが、抽出部で再び有機相側に抽出される循環が生じ、蓄積が認められる。ただし、Feed 液中の酸濃度が高く(5.5 mol/l)、スクラブ液の流量が小さいため、今回与えた最大の変動(2 0.1 mol/l)の場合でも、抽出部側における酸濃度への影響は小さく、重金属は再び有機相側に抽出され、廃棄流中への漏洩は認められなかった。

スクラブ硝酸濃度変動に対する Pu ピーク値の変動は、図 3.21 および 3.22 のようになった。この条件の変動範囲では、廃棄流中への漏洩が起こらないため、溶媒流量変動の場合と異なり、ピーク値の増加が緩やかになる境界が存在しなかった。なお、この変動においても、過渡計算のピーク値は、定常計算により得られたピーク値以下であった。

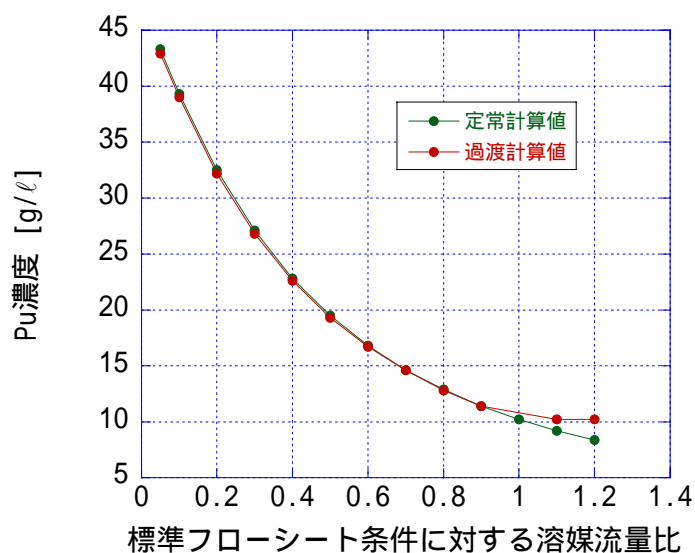


図 3.21 スクラブ硝酸濃度変動に対する Pu 濃度ピーク値の変化 (水相)

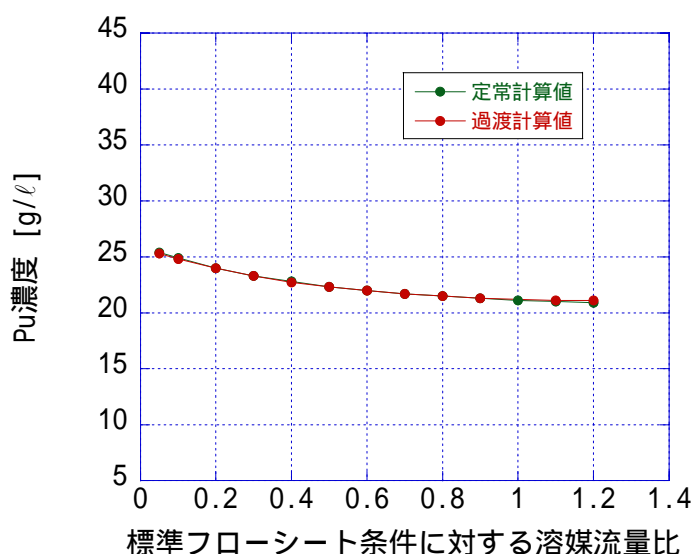


図 3.22 スクラブ硝酸濃度変動に対する Pu 濃度ピーク値の変化（有機相）

### 3.3 Feed 液流量変動

Feed 液流量が標準フローシート条件である 37.6 ℓ/h から瞬時に変化し、その条件が長時間保たれる場合を想定し、定常に達するまでの過渡変化と Pu 濃度のピーク値をもとめ、条件変動と濃度変化の関係について検討した。

変動後の濃度変化は、溶媒流量の変動と同様に、以下の 3 つに分類できる。

1. 変動量が小さい場合は、濃度の上昇が見られるが、蓄積、漏洩はほとんど認められない。
2. 変動量が増えるにつれて（37.6 45～50 ℓ/h 程度）、蓄積の傾向が認められるが、廃棄流中への漏洩はほとんどない。
3. 変動量が多い場合（105 50 ℓ/h 以上）、大量の重金属が廃棄流中へ流出する。

条件変動後の過渡変化において生じる Pu 濃度のピーク値も同様に、蓄積が認められる領域での上昇が急である。さらに変動が大きくなり、廃棄流中への漏洩が大きくなるにつれて、ピーク値の上昇が緩やかになる傾向がみられた。なお、標準フローシート条件からの変動割合に対する Pu 濃度のピーク値を図 3.23 および 24 に示す。Feed 流量の変動に対しても、過渡計算のピーク値は、定常計算により得られるピーク値以下であった。



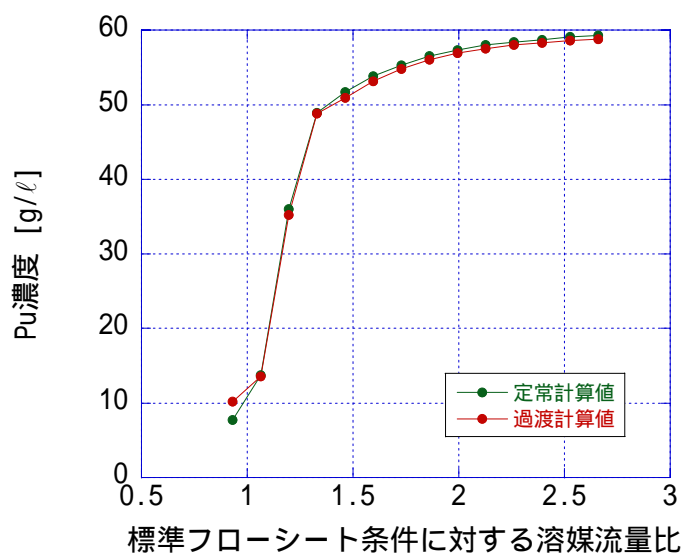


図 3.23 Feed 流量変動に対する Pu 濃度ピーク値の変化 (水相)

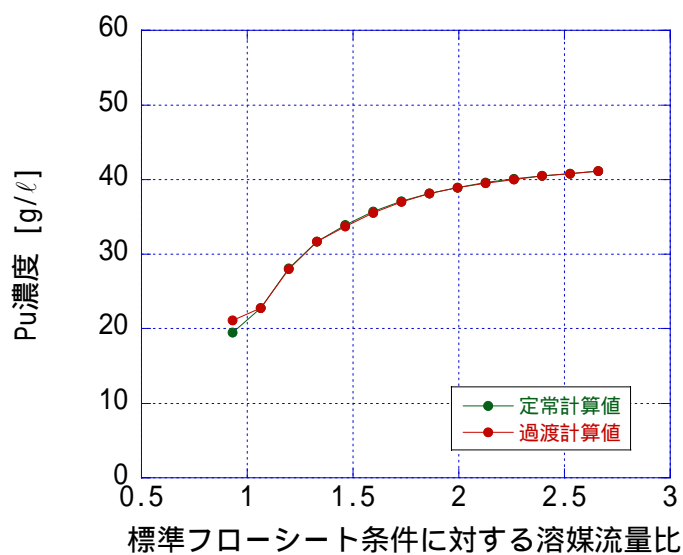


図 3.24 Feed 流量変動に対する Pu 濃度ピーク値の変化 (有機相)

### 3.4 供給 U 濃度変動

プロセスに供給される U 濃度が標準フローシート条件である 175 g/l から瞬時に

変化し、その条件が長時間保たれる場合を想定し、定常に達するまでの過渡変化と Pu 濃度のピーク値をもとめ、条件変動と濃度変化の関係について検討した。

変動後の濃度変化は、以下の3つに分類できる。

1. 標準フローシート条件よりも濃度が減少する方向に変動させた場合は、蓄積、漏洩とも認められない。
2. 変動量が増えるにつれて (175 180 ~ 220 g/l程度)、蓄積の傾向が認められるが、廃棄流中への漏洩はほとんどない。
3. 変動量が大きい場合 (175 225 g/l以上)、大量の重金属が廃棄流中へ流出する。

条件変動後の過渡変化において生じる Pu 濃度のピーク値は、変動が小さい範囲では緩やかに上昇し、さらに変動量を増やすと、供給濃度が 220 g/l付近までは急激に高くなる。しかしながら、それ以上大きな変動を与えると、ピーク値の上昇はなくなった。これは、プロセス内の U の量が溶媒に対して多すぎるために、水相中にある重金属は抽出されず、そのまま廃棄流中へ放出されるようになるためであると考えられる。なお、標準フローシート条件からの変動割合に対する Pu 濃度のピーク値を図 26 および 27 に示す。供給 U 濃度の変動に対しても、過渡計算のピーク値は、定常計算により得られるピーク値以下であった。

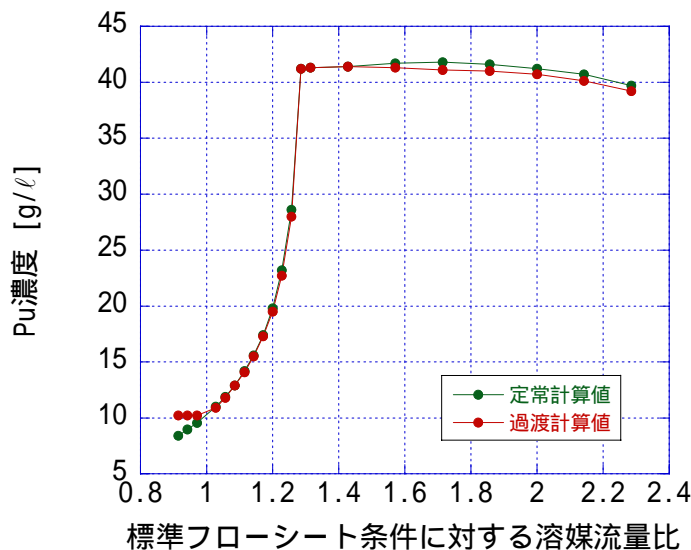


図 3.25 供給 U 濃度変動に対する Pu 濃度ピーク値の変化 (水相)

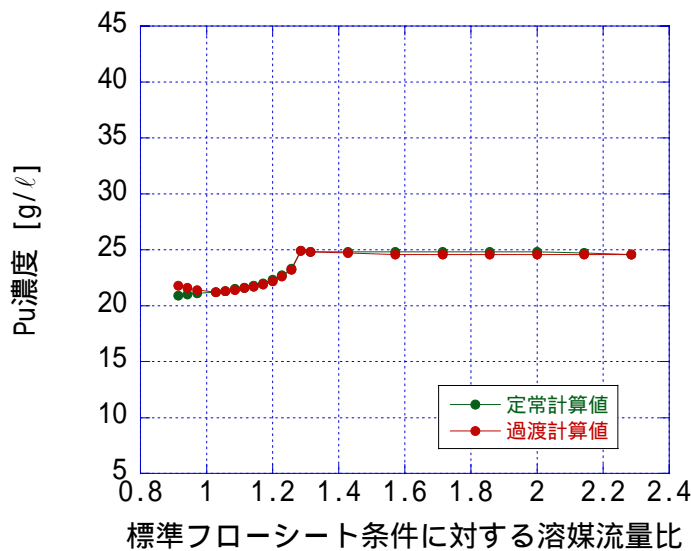


図 3.26 供給 U 濃度変動に対する Pu 濃度ピーク値の変化（有機相）

### 3.5 供給 U 濃度変動における温度の影響

これまでの検討は、プロセスの運転温度を 40 として行ってきたが、ここでは、プロセスの運転温度を 25 とした場合について、供給 U 濃度を変動させたときの定常に達するまでの Pu 濃度のピーク値について検討した。

条件変動後の過渡変化において生じる Pu 濃度のピーク値は、前述の 40 の場合と同様に、変動が小さい範囲では緩やかに上昇し、さらに変動量を増やすと、急激に高くなるが、供給濃度が 225~230 g/l で最大となり、さらに変動を大きくすると、ピーク値は下がって、ほぼ一定となる。温度が、40 から 25 に低下すると、TBP による重金属の抽出量が大きくなる。そのため、蓄積が起こる条件（この場合 175

180~230 g/l 程度）において、プロセス中に蓄積する重金属の量は、40 の場合に比べて多くなると考えられ、蓄積のピークが高くなると考えられる。変動が大きくなりすぎると（U の供給量を増やしすぎると）、蓄積が起これば廃棄流中へ大量に放出されてしまうため、40 の場合と同様に、ピーク値が下がるものと考えられる。なお、標準フローシート条件からの変動割合に対する Pu 濃度のピーク値を図 3.27 および 28 に示す。供給 U 濃度の変動に対しても、過渡計算のピーク値は、定常計算により得られるピーク値以下であった。

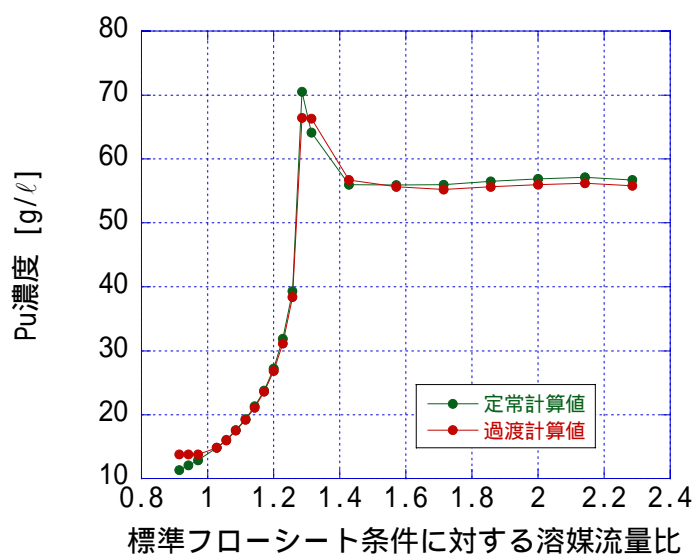


図 3.27 供給 U 濃度変動 (25%) に対する Pu 濃度ピーク値の変化 (水相)

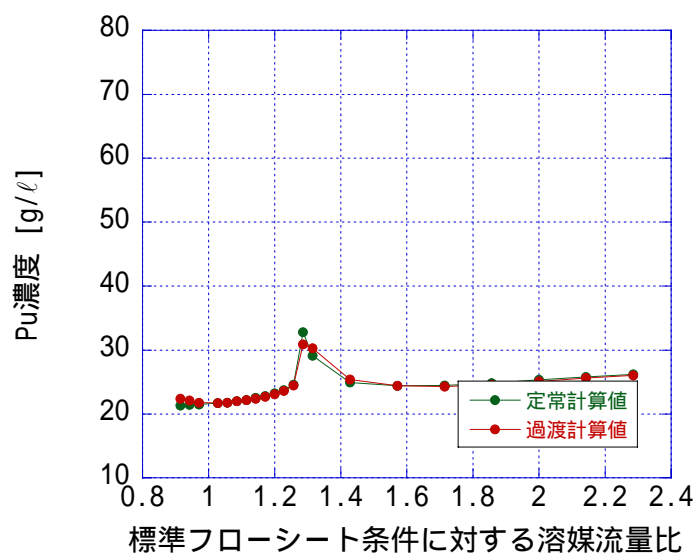


図 3.28 供給 U 濃度変動 (25%) に対する Pu 濃度ピーク値の変化 (有機相)

### 3.6 供給 Pu 濃度変動

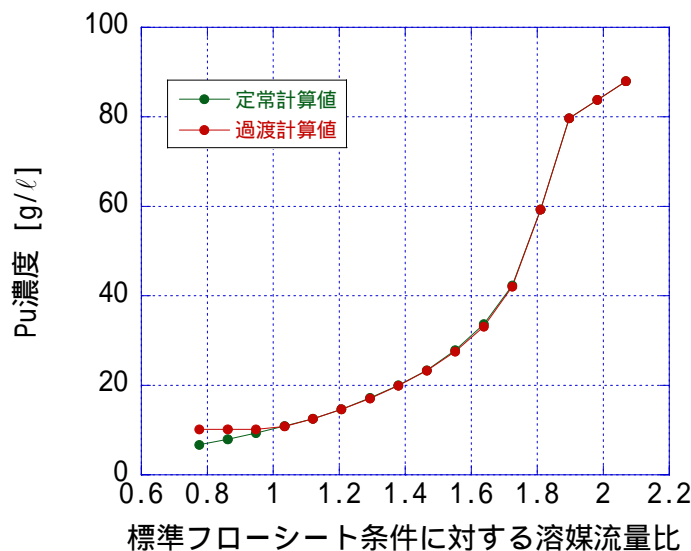
プロセスに供給される Pu 濃度が標準フローシート条件である 58 g/l から瞬時に変化し、その条件が長時間保たれる場合を想定し、定常に達するまでの過渡変化と Pu 濃度のピーク値をもとめ、条件変動と濃度変化の関係について検討した。ここでは、プルトリウムポリマーの形成、および第三相の形成は考慮していない。

変動後の濃度変化は、以下の 3 つに分類できる。

1. 変動量が小さい場合は、濃度の上昇が見られるが、蓄積、漏洩はほとんど認められない。
2. 変動量が増えるにつれて (58 70 ~ 100 g/l 程度)、蓄積の傾向が認められるが、廃棄流中への漏洩はほとんどない。
3. 変動量が大きい場合 (58 100 g/l 以上)、大量の重金属が廃棄流中へ流出する。

条件変動後の過渡変化において生じる Pu 濃度のピーク値は、変動が小さい範囲では緩やかに上昇し、さらに変動量を増やすと、急激に高くなる。ただし、供給 Pu 濃度が 100 g/l を超えると、廃棄流中への放出が起こり、ピークの上昇は緩やかになる。なお、標準フローシート条件からの変動割合に対する Pu 濃度のピーク値を図 3.29 および 30 に示す。供給 Pu 濃度の変動に対しても、過渡計算のピーク値は、定常計算により得られるピーク値以下であった。

図 3.29 供給 Pu 変動に対する Pu 濃度ピーク値の変化 (水相)



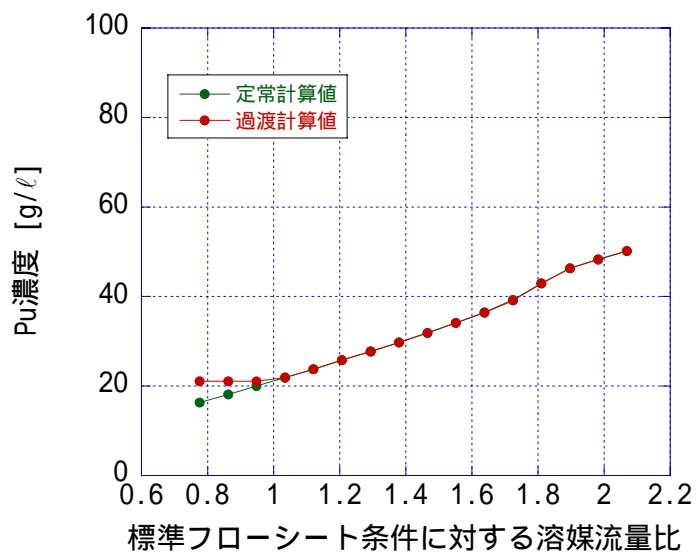


図 3.30 供給 Pu 変動に対する Pu 濃度ピーク値の変化（有機相）

すべての条件において、過渡変化において現れる Pu のピーク値は、定常計算により得られるピーク値を超えなかった。したがって、定常状態に対する検討により、プロセス運転中にとりうる濃度の最大値を把握することができる。

#### 4. 分離プロセスシステムの微小変動が分離特性に与える影響に関する研究

前節では、プロセスの運転条件の変動が瞬時に起こり、その条件が保たれる場合について検討してきた。通常のプロセスの運転時には、供給液の流量などが一定ではなく、ある程度の範囲で振動することを想定しておく必要がある。そこで、条件変動が継続したときの効果を反映するシミュレーションについて検討する。本計算では、代表的な条件変動として、プロセスに供給する溶媒流量の振動を対象とした。

##### 4.1 微小振動の与え方

はじめに、平均 105 ℓ/h、標準偏差 10 ℓ/h である正規分布の乱数を用意する。ここでは、1 秒ごとに条件の変動が起こるものとし、1 時間分（3600 個）の入力データを用意する。このデータのの一つ一つを各時刻における入力値として、1 秒分の計算が終了するごとに、次の値を読み込んで計算させた。与えた変数の振動と分布を図 4.1 および 2 に示す。

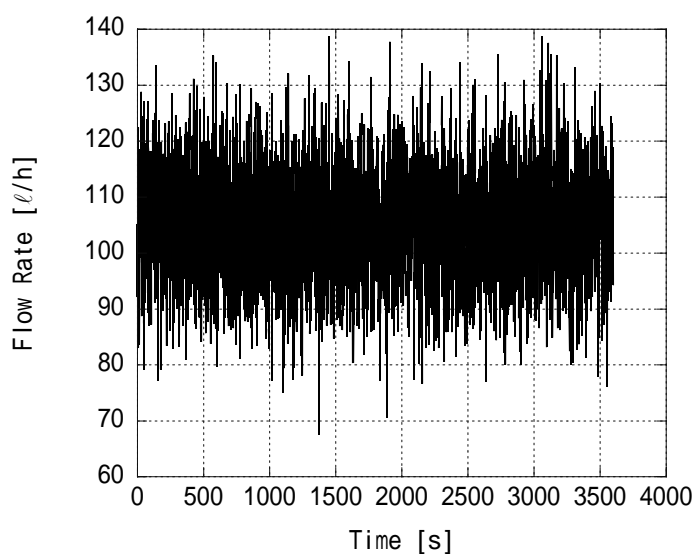


図 4.1 供給溶媒流量の振動

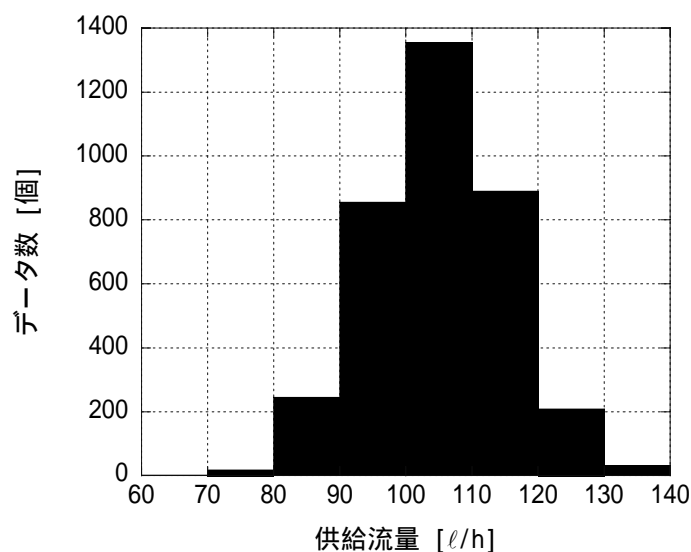


図 4.2 供給溶媒流量の分布

#### 4.2 微小振動の影響解析

供給する溶媒流量の振動に対するプロセス内の濃度の変動は以下ようになる。ここでは、例として、5 段目水相、9 段目水相、12 段目水相、および 17 段目有機相における Pu 濃度の時間変化を、図 4.3 から 6 に示す。なお、これらの段は、

- 5 段目水相

抽出部の一例。

- 9 段目水相

Feed 液供給段。重金属が廃棄流中へ漏洩する場合、この段付近で Pu 濃度のピーク値をとる。

- 12 段目水相

洗浄部の一例。重金属がプロセス内に蓄積し、廃棄流中へ漏洩がない（あるいはわずかである）場合、この段付近で Pu 濃度のピーク値をとる。

- 17 段目有機相

溶媒出口。

であることから選定している。



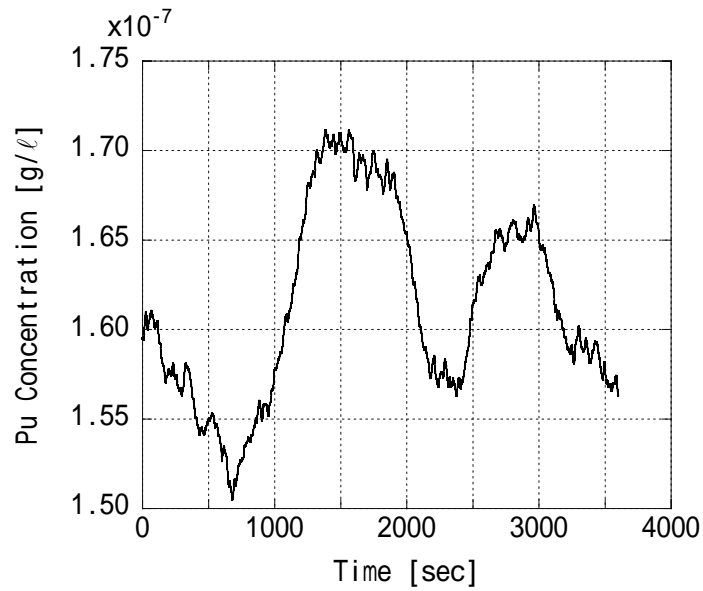


図 4.3 Pu 濃度の時間変動 (5 段目水相)

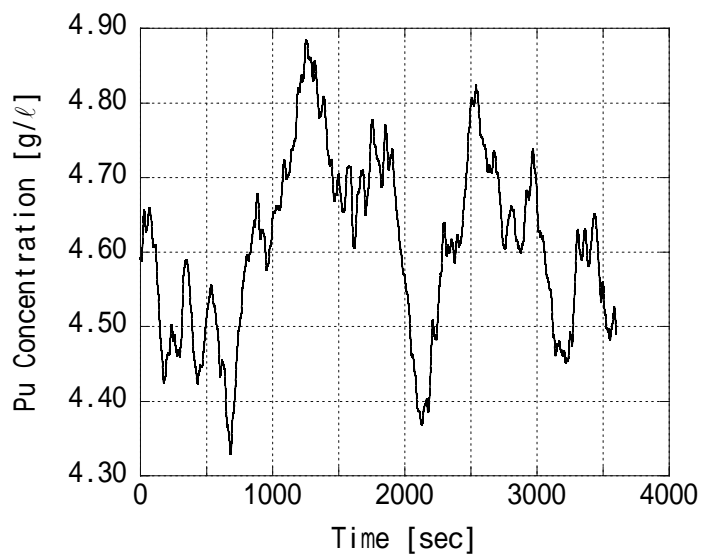


図 4.4 Pu 濃度の時間変動 (9 段目水相)

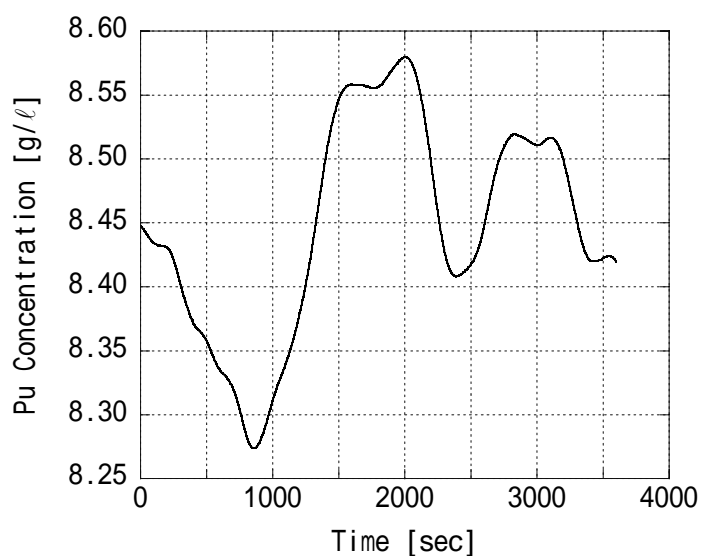


図 4.5 Pu 濃度の時間変動 (12 段目水相)

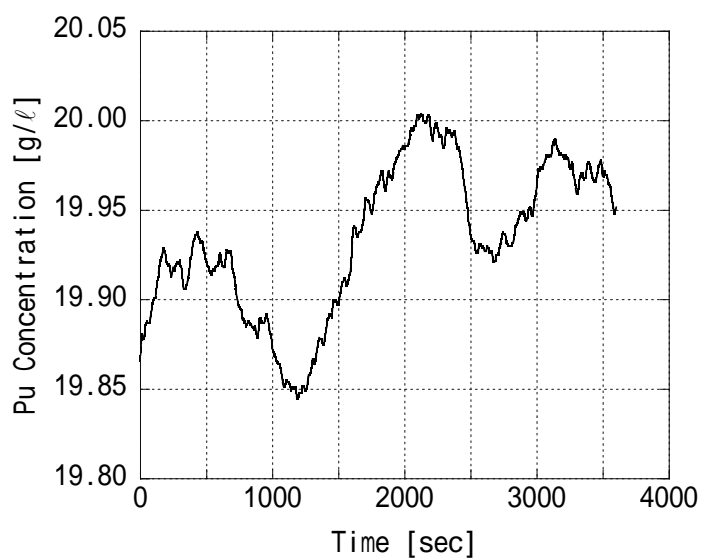


図 4.6 Pu 濃度の時間変動 (17 段目有機相)

ここでの溶媒流量の変動範囲には、Pu 濃度のピーク値の検討において、かなり高濃度まで上昇した値も含まれているが、計算の結果、それほど急激な濃度の上昇などは見られなかった。

次に、すべての供給液流量に変動が起こった場合と、溶媒流用の変動のみの場合のプロセスに対する影響の違いについて検討した。上述の計算結果と比較するため、溶媒流量変動に関しては、同じ乱数を用い、Feed 液の流量に関しては、平均 37.6 l/h、標準偏差 5 l/h、スクラブ液に関しては、平均 13 l/h、標準偏差 1 l/h となる正規分布の乱数をそれぞれ用意して入力値とした。このときの 9 段目水相中における Pu 濃度の時間変化を図 4.7 に示す。

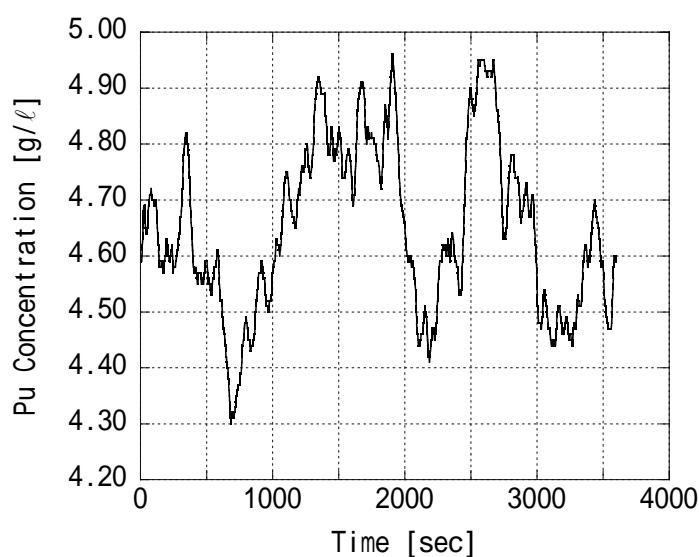


図 4.7 Pu 濃度の時間変化（9 段目水相，全供給流量変動）

溶媒流量のみの変動と、すべての供給流量の変動における Pu 濃度変動の標準偏差を表 4.1 に示す。

表 4.1 Pu 濃度変動の標準偏差（9 段目水相）

変動条件	標準偏差
溶媒流量のみ	0.11 l/h
すべての供給流量	0.15 l/h

今回与えた変動条件に関しては、すべての条件を変動させた場合のほうが、Pu 濃度の変動幅は若干大きくなった。ただし、それぞれの変動を打ち消すような条件を与えた場合には、変動幅が溶媒流量のみの変動よりも小さくなる可能性も考えられる。

### 4.3 微小変動の大きさの影響

条件の振動の大きさの違いによるプロセスに与える影響の違いについて検討した。ここでは、条件変動を供給溶媒流量のみとする。この値は、平均 105 ℓ/h、標準偏差 1、3、5、10、15、20、25、および 30 ℓ/h となる正規分布の乱数として用意する。

図 4.8 から 4.7 にそれぞれの変動に対する Pu 濃度の時間変化を示す。また、表 4.2 に、条件変動に対する Pu 濃度変動の標準偏差をまとめる。

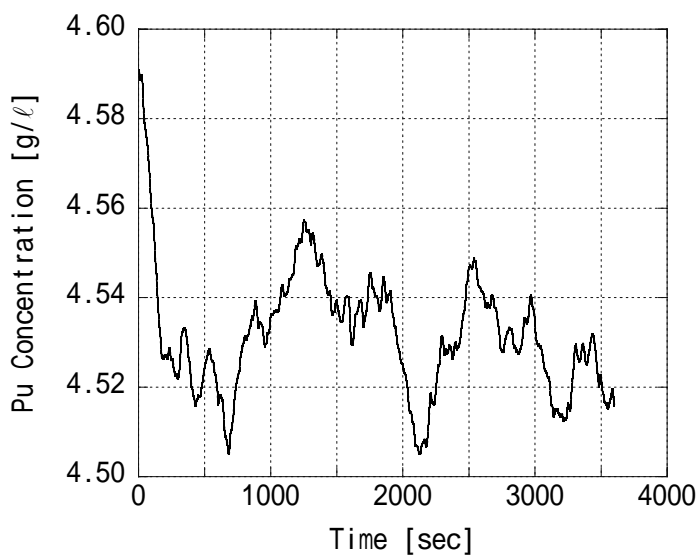


図 4.8 Pu 濃度の時間変化 (9 段目水相、標準偏差 1 ℓ/h)

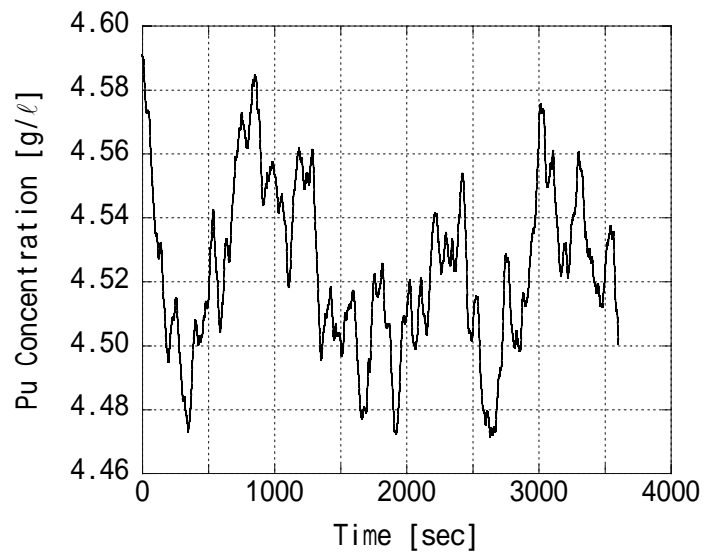


図 4.9 Pu 濃度の時間変化 (9 段目水相, 標準偏差 3 l/h)

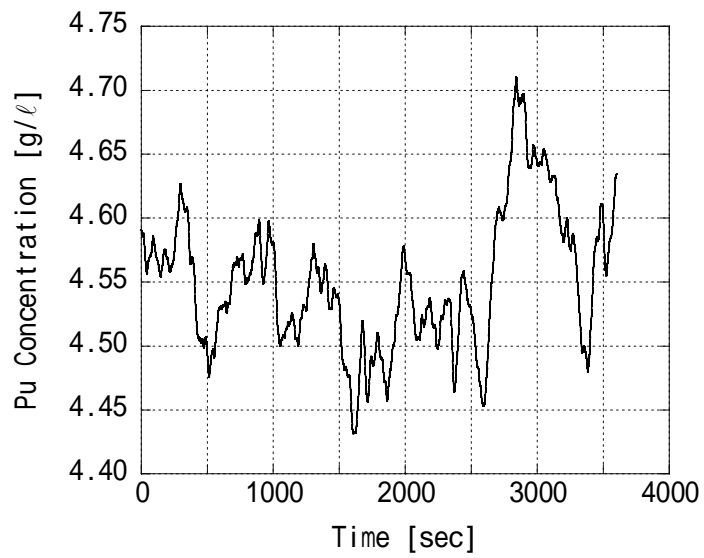


図 4.10 Pu 濃度の時間変化 (9 段目水相, 標準偏差 5 l/h)

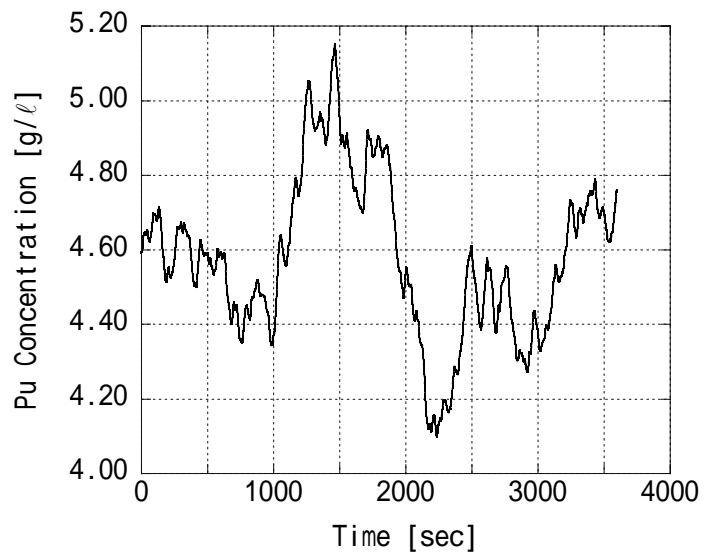


図 4.11 Pu 濃度の時間変化 (9 段目水相, 標準偏差 10 l/h)

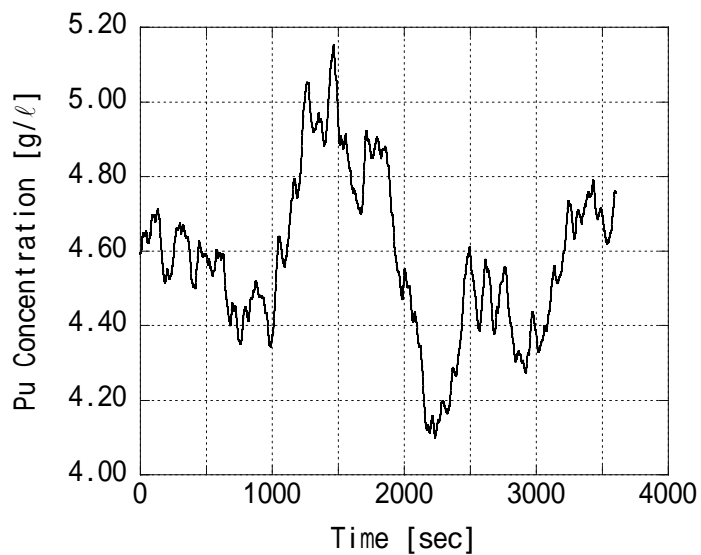


図 4.12 Pu 濃度の時間変化 (9 段目水相, 標準偏差 15 l/h)

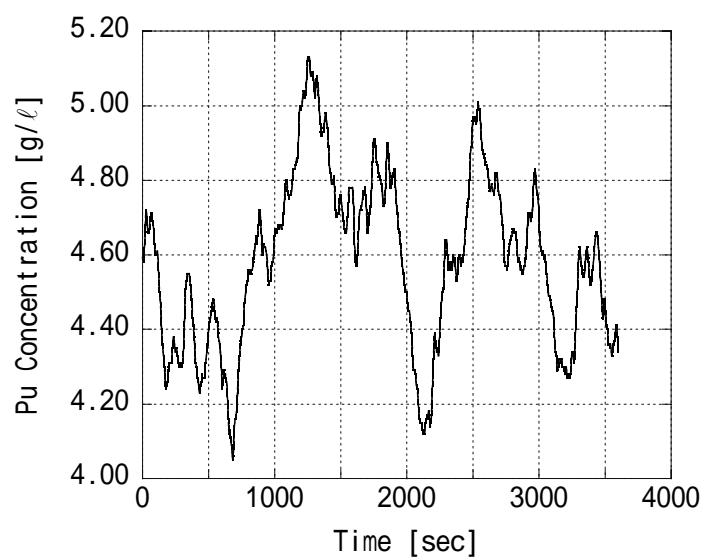


図 4.13 Pu 濃度の時間変化 (9 段目水相, 標準偏差 20 ℓ/h)

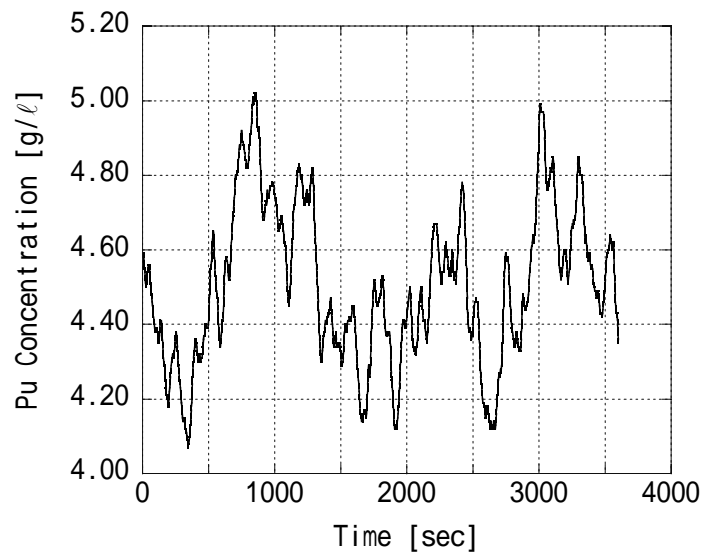


図 4.14 Pu 濃度の時間変化 (9 段目水相, 標準偏差 25 l/h)

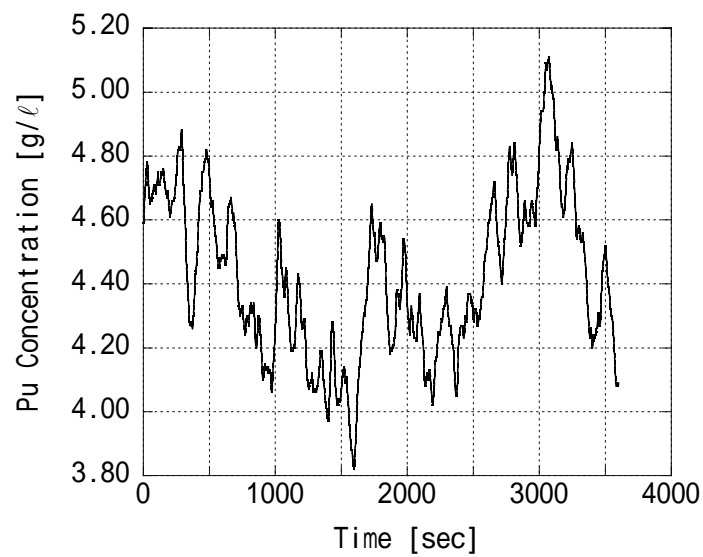


図 4.15 Pu 濃度の時間変化 (9 段目水相, 標準偏差 30 l/h)



表 4.2 Pu 濃度変動の標準偏差（9 段目水相）

溶媒流量変動の標準偏差 ( $\ell/h$ )	濃度変動の標準偏差 ( $g/\ell$ )
1	0.01
3	0.03
5	0.05
10	0.11
15	0.21
20	0.23
25	0.21
30	0.25

供給溶媒流量の変動として、標準偏差が 15  $\ell/h$  までの乱数を用いた場合、変動幅が大きくなるにつれてプロセス内の Pu 濃度の変動範囲も広くなる傾向がみられた。しかしながら、標準偏差 15  $\ell/h$  以上の変動になると、溶媒流量変動幅の増加に対して Pu 濃度の変動範囲が大きく変化しなくなった。

ここでは、条件変動が継続する場合の影響をシミュレーションするために、正規分布に従う乱数を用意し、それを設定した単位時間（本検討では 1 秒）ごとの入力値として読み込むことにより対応した。これにより、通常の運転時に起こる可能性のある供給条件の振動などに対するプロセス内の濃度変化を計算することができた。

## 5. おわりに

経済性の革新的向上と廃棄物発生量の大幅低減を実現するために提案される先進的核燃料再処理分離プロセスは、晶析法を採用する等により、従来と異なるプロセスパラメタ（重金属負荷度，流量率等）で運転されることになるため，実用プロセス条件の選定に先立ち，化学プロセスフローシートに関して十分な変動範囲にわたったさまざまな視点からの基礎検討が必要である．本研究では，先進的核燃料再処理分離プロセスの化学プロセスフローシートに関して，さまざまな変動の及ぼす影響を理論・計算解析により把握し，より経済性の向上と廃棄物発生量の低減を実現するプロセスとして高い完成度を目指したものである．以下では本研究で得られた成果をまとめる．

## (1) 定常分離特性に関する計算解析コードの整備および計算解析

溶媒抽出分離プロセスに対して適用可能である MIXSET(核燃料サイクル開発機構)，SEPHIS (Oak Ridge National Laboratory)，SOLE (名古屋大学) 等の化学プロセスフローシート計算解析コードの相互比較をプロセスモデル，分配比モデル，数値計算法の観点から行った．晶析法を採用する先進的再処理プロセスに比較的近い，ドイツにて過去に行われた溶媒抽出実験結果によってこれらの計算機コードによる解析の妥当性を評価した．この結果，プロセス条件によっては，分配比モデルの違いが解析結果に影響するものの，いずれの計算機コードも実験結果を説明できることを確認した．また，用いる計算機コードによる結果の差違よりも，比較できる実験値のばらつきが大きく，直接の計算結果との比較が難しい場合もあることがわかった．

## (2) 定常分離特性の把握

晶析法を採用した後の溶媒抽出分離プロセスでは，有機相中のプルトニウムの濃度が従来プロセスより高くなることがわかった．このため，有機第2相を形成することのないように考慮しつつ，プロセス条件の最適化が必要である．プロセスフローシート条件(供給液の Pu/U 比を 1/2 とした場合)によっては，有機相中のプルトニウム濃度については，有機第2相を形成する境界濃度に値が近づくことがわかった．晶析法を採用した後の溶媒抽出分離プロセスの化学プロセスフローシートの定常分離特性（回収率，除染係数，廃液発生量等）を(1)で検討した計算解析コードを用いて明らかにした．晶析法を採用した後の溶媒抽出分離プロセスにおいても，ウランおよびプルトニウムの回収率は従来プロセスと比較して遜色がないものと考えられる．また，FP の除染係数については，単純化した FP に対する分配比モデルを用いる解析により，晶析法を採用した後の晶析法を採用する溶媒抽出分離プロセスにおいても，従来プロセスと比較して遜色がないものと期待できることがわかった．さ

らに、晶析法を採用する先進的再処理プロセスから直接排出される FP を含む水相の抽出残液の流量は従来プロセスの 1/2 にできることがわかった。さらに、供給液の Pu/U 比を 1/3 に変更し、標準的なフローシートとして検討に用いた（標準フローシートと称する）。この場合は、洗浄部における Pu の最大濃度は、水相中で 22.5 g/l、有機相中で 22.7 g/l であり、晶析法を導入しない従来プロセス条件での濃度に比較して、若干高い程度であった。

### (3) プロセス変動後の重金属濃度の変化特性把握

プロセス変動として溶媒供給流量が減少した場合を例にとり、プロセス変動後の重金属濃度がどのように変化するかについて検討した。

溶媒供給流量が標準である 105 l/h から、100 (4.8%減少)、90 (14%減少)、80 (24%減少)、70 (33%減少) l/h まで流量率が瞬時に減少し、その後減少した値に長時間保たれる場合 (4 ケース) を想定し、計算コード SOLE を利用して過渡応答の計算を行った。この結果、流量減少が少ない場合には、プロセス中の重金属濃度が時間とともに上昇して定常状態に達し、廃棄流中への顕著な重金属の漏洩は認められない (今回の 105 100 l/h の場合に相当)、ある程度大きな流量減の場合には、プロセス中に重金属を蓄積するような物質循環 (抽出部で抽出された重金属が洗浄部で逆抽出され、これが再び抽出部で抽出される循環) が生じ、重金属濃度が時間とともに上昇し、条件によっては最大値を経ていったん減少に向かい定常状態に達し、廃棄流中へ重金属の漏洩が認められる (今回の 105 90 l/h の場合に相当。ただし、このケースでは最大値を経た後、ほとんど濃度が低下していない)。

さらに大きな流量減少の場合には、プロセス中に重金属を蓄積するような物質循環が生じる前に廃棄流中へ大量の重金属が漏洩する (今回の 105 80 l/h 以下の場合に相当)、というように計算結果を分類できることがわかった。また、今回の解析例では、過渡変化に現れる Pu 濃度の最大値は最終的な定常状態での Pu 濃度の最大値とほぼ等しくなっていた。このため、定常計算での Pu 濃度最大値を知ることによって過渡状態に現れる Pu の最大値を知ることができる可能性が高い。さらに、流量率減少後の Pu 濃度の変化は、比較的緩慢であり、Pu 濃度が最大になるまでには、かなりの時間を要していた。また、水相中の Pu 濃度が最大になる段数は供給段より廃棄流に近い段数であった。

### (4) 微小変動の影響解析に関する計算解析コードの整備

溶媒抽出分離プロセスに対して適用可能である SOLE 等の化学プロセスフローシート計算解析コードは、そのままでは分離プロセスシステムがもたらす微小変動の影響解析に用いることが困難である。このため、微小変動のもたらす効果をシミ

ュレーションできる計算システムを開発した。具体的には、実際のプラントで予想されるポンプ流量等の変動を反映した入力を計算コードに与える方法により計算解析システムを作成した。

(5) 代表的な微小変動が分離特性に与える影響の把握

経済性の向上および廃棄物発生量の低減を考慮した溶媒抽出分離プロセスの化学プロセスフローシートにおいてプロセスの微小変動が分離特性（回収率等）に与える影響を、(4)で作成した計算解析システムを用いて解析した。

一例として供給する溶媒流量の変動に対するプロセス内濃度変動の計算解析を行った。標準フローシートにおける溶媒供給流量の変動の標準偏差が 15 ℓ/h までの乱数を用いた場合、変動幅が大きくなるにつれて Pu 濃度の変動範囲も広くなる傾向がみられたが、標準偏差 15 ℓ/h 以上の変動でも溶媒流量変動幅の増加に対して Pu 濃度の変動範囲が大きく変化しない等、プロセスの安定性に関する知見を得ることができた。

参考文献

- 1) 柴田淳広, 駒 義和, 小山智造, 船坂英之, 矢野 肇, “PUREX 再処理工程への晶析法の導入に関する検討” 日本原子力学会「1999 年秋の大会」要旨集, 第 III 分冊, p. 687 (1999).
- 2) 権田浩三, 岡紘一郎, 福田章二, “Purex プロセス計算コード Revised MIXSET,” PNC TN 841-79-26 (1979).
- 3) W. S. Grouenie, “Calculation of Transient Behavior of a Dilute-Purex Solvent Extraction Process having Application to the Reprocessing of LMFBR Fuels,” ORNL-4746 (1972).
- 4) S. B. Watson and R. H. Rainey, “Modifications of the SEPHIS Computer Code for Calculating the Purex Solvent Extraction System,” ORNL-TM-5123 (1975).
- 5) A. D. Mitchell, “SEPHOIS-MOD4: A User’s Manual to a Revised Model of the Purex Solvent Extraction System,” ORNL-5471 (1979).
- 6) Z. Kilarik and G. Petrich, “A Mathematical Model of Distribution Equilibria in the Extraction of U(VI), U(IV), Pu(IV), Np(VI), Np(IV) and Nitric Acid by 30% Tributyl Phosphate (TBP) in Aliphatic Diluents,” Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 1110-1113 (1979).
- 7) D. J. Chaiko and G. F. Vandergrift, “A Thermodynamic Model of Nitric Acid Extraction by Tri-n-Butyl Phosphate,” Nuclear Technology, 82, 52-59 (1988).
- 8) Y. Enokida and I. Yamamoto, “Distribution Coefficient Correlations for Nitric Acid, U(VI) and Pu(IV) in Two-Phase System with Aqueous Nitric Acid and 30% Tri-n-Butylphosphate Solutions,” Journal of Nuclear Science and Technology, 34 pp. 700-707 (1997).
- 9) H. Schmieder, G. Petrich, “A Concept for an Improved Purex Process,” Radiochimica Acta, 181-192 (1989).
- 10) H. J. Bleyl, D. Ertel, H. Goldacker, G. Petrich, J. Roemer and H. Schmieder, “Recent Experimental Findings on the Way to the One-cycle Purex Process,” Kerntechnik, 55, 21-26 (1990).
- 11) W. E. Unger et al., “LMFBR Fuel Cycle Studies Progress Report for August, No.6,” ORNL-TM-2710 (1969).

## 付録

本文では、海外で過去に報告された実験結果と計算コード SOLE による計算結果がある程度一致し、計算解析が実燃料を用いた実験条件を予め検討するために有効であることを明らかにしている。これに対して核燃料サイクル開発機構先行基礎工学分野に関する平成 11 年度成果報告会で、過去に核燃料サイクル開発機構が実施した実験データとの照合により、計算解析の有効性を確認することの有効性が指摘された。このため、小規模実験設備を用いて行い報告された実験結果と SOLE による計算結果を比較した。この結果、PUREX 共除染工程の抽出部における U や Pu 濃度が  $1 \text{ g/l}$  を下回る領域において、モデルとして理論段を用いた SOLE の計算結果の方が濃度を小さく見積もることがわかった。これは、プロセス装置の特性によるものと考えられる。検討の一例としてのプロセス条件を図 1 および表 1 に、これに対応する実験および計算結果を図 2~3 に示す。廃棄流への移行率が実験より計算の結果において小さくなることから、プロセス変動後の U および Pu 濃度の最大値は、SOLE の計算によれば保守側に評価されると考えられる。

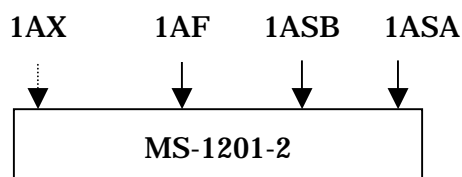


図 1. 分離特性を検討するための実験条件における供給流

1AX は抽出溶媒流，1AF は重金属供給流，1ASA は希硝酸洗浄流，1ASB は濃硝酸洗浄流

表 1. 給液条件

記号	流量率	組成	供給段	備考
1AF	80.86 m <sup>3</sup> /h	硝酸 3.14 M U 95.5 g/l Pu 36.8 g/l	15	重金属供給液
1AX	141.5 m <sup>3</sup> /h	30% TBP	1	抽出溶媒流
1ASB	12.00 m <sup>3</sup> /h	硝酸 9 M	30	濃硝酸洗浄流
1ASA	33.32 m <sup>3</sup> /h	硝酸 0.5 M	32	希硝酸洗浄流

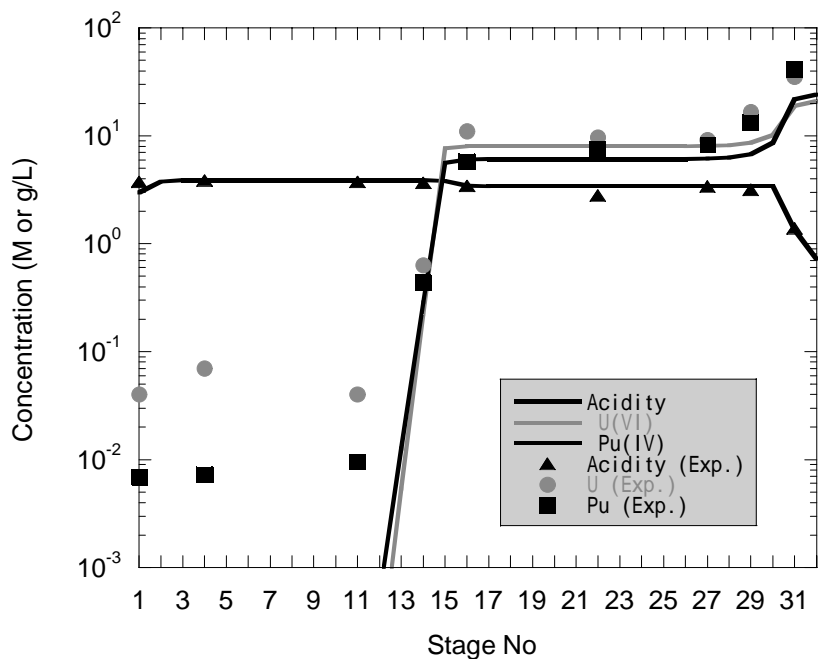


図 2. 水相における硝酸，U および Pu の濃度分布

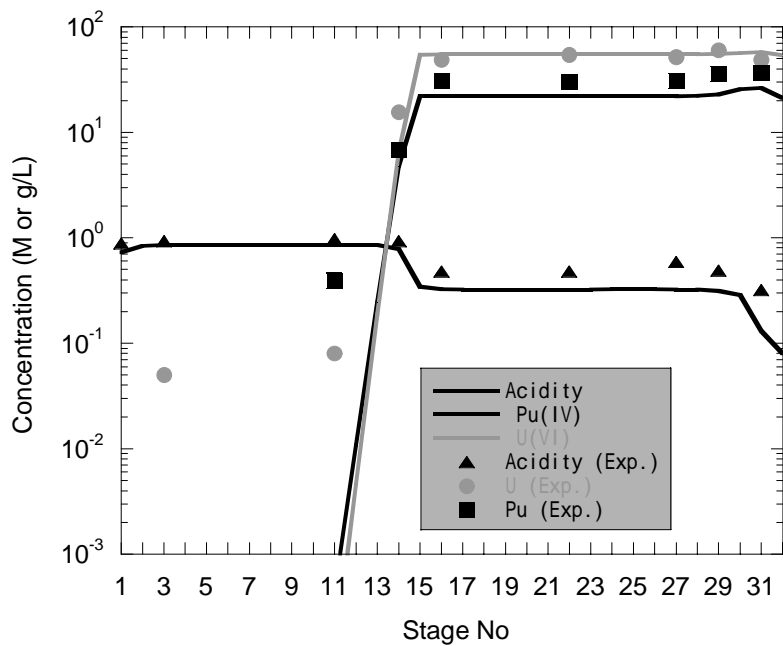


図 3. 有機相における硝酸，U および Pu の濃度分布

表 2 . 給液条件(ケース A)

記号	流量率	組成	供給段	備考
1AF	1	硝酸 6.0 M U 160 g/l Pu 80 g/l	7	重金属供給液
1AX	3	30% TBP	1	抽出溶媒流
1AS	1	硝酸 6 M	15	硝酸洗浄流

流量率は相対値を示している

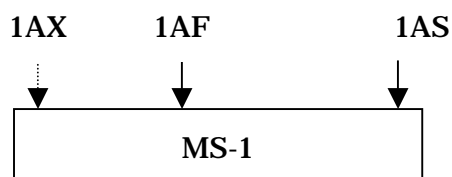


表 3 . 給液条件(ケース B)

記号	流量率	組成	供給段	備考
1AF	37.6 l/h	硝酸 5.5 M U 175 g/l Pu 58 g/l	9	重金属供給液
1AX	105 l/h	30% TBP	1	抽出溶媒流
1AS	13 l/h	硝酸 2 M	17	硝酸洗浄流



JNC TY8400 2002-003