

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. 20

[技術情報室]

Purex Processにおけるトリチウム回収可能性の検討

The Feasibility Study of the Processes for Tritium
Recovery in Purex Process

1977年1月

動力炉・核燃料開発事業団

東 海 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。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松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)
2001



Purex Process におけるトリチウム回収可能性の検討

The Feasibility Study of the Processes for Tritium
Recovery in Purex Process

実施責任者	堤 健 一 (技術部開発研究室)
	星 野 忠 也 (核燃料開発本部)
報告者	堀 江 水 明 (技術部開発研究室)
	河 本 治 己 (")
	宮 尾 英 彦 (再処理建設所建設室)

期 間 1974年7月 ~ 1976年12月

目 的 Purex Processにおけるクローズドリサイクルシステムに基づくトリチウムの回収可能性について検討する。

要 旨 動燃事業団再処理ケミカルフローシートを参考にして、トリチウム回収を行なうための水クローズドリサイクルシステムの可能性と問題点を検討した。それに基づいて、将来の再処理工場でのトリチウム回収プロセスの採用の可能性を提議した。

本検討にあたっては、第一段階として理想系を扱った。第2段階として、トリチウム回収可能性を現実的に検討するためにシステム設計を行う必要がある。

目 次

概 要	1
第一章 クローズドリサイクルシステム	2
1.1 物質収支，酸回収，再配分の検討	2
1.2 クローズドリサイクルシステムの問題点	8
1.3 まとめ	19
第二章 クローズドリサイクルシステムにおけるトリチウム放出量低減化	20
2.1 循環水中のトリチウム崩壊による放出量低減化	20
2.2 循環水の一部貯蔵による放出量低減化	24
2.3 トリチウム水濃縮貯蔵による放出量低減化	28
2.4 まとめ	34
第三章 トリチウム濃縮法	35
3.1 二重温度交換法	35
3.2 恒容電解法	37
3.3 減容電解法	45
3.4 水蒸留法	45
3.5 水-水素間トリチウム交換反応と水素精留の組合せ	46
3.6 水電解と水素精留との組合せ	46
3.7 まとめ	46
第四章 5 t/d の再処理工場での放出量低減化システム	47
4.1 クローズドリサイクルシステム	47
4.2 トリチウム濃縮装置	47
第五章 あとがき	53

概 要

Purex 法による核燃料再処理工場において、使用済燃料中のトリチウムは剪断工程、溶解工程で、オフガスと溶解液に入る。オフガス中のトリチウムはアルカリ洗浄塔を通り、スタックから排出される。溶解液中のトリチウムは、第一抽出で大部分は、高レベル廃液に入り、高レベル廃液濃縮缶を経て硝酸回収塔に入り、回収酸に入る部分はリサイクルされるが、留分中の部分は海へ放出される。第一抽出で有機溶媒系に入った部分も最終的には硝酸回収塔に入り同様に留分は海水中に放出される。(図1-1, 1-2)

Purex 法による核燃料再処理工場におけるトリチウム低減化の困難なことの理由のひとつは、トリチウムが硝酸により希釈されると再濃縮が難しいことである。従って、低減化のためには二つの方法が考えられる。

(1) トリチウムが希釈される以前、即ち燃料溶解工程に入る以前にトリチウムを除去する。

(Voloxidation)

(2) トリチウムが溶解液に入ることはやむを得ないが、トリチウムが再処理工場全体に広がることを防ぐために、一部の工程をクローズドシステムとし、この系で使用する水のトリチウム濃度を高め、一部の水からトリチウムを除きリサイクルまたは放出する。

我々は、高速炉燃料再処理技術の開発研究の一環として、(1)の Voloxidation の研究を行っている。このため、ここでは、(2)について検討した。

クローズドリサイクルシステムは考え方としては提出されているが、現実の Purex 法プラントに則して具体的に述べられてはいないし、その採用の可能性も検討されていない。このため、PNC再処理プラントをモデルとしてクローズドリサイクルシステム成立の可能性、トリチウム放出量低減化の可能性、トリチウム濃縮方法の選択、5 t/d 再処理工場へのその適用について検討した。

第一章 クローズドリサイクルシステム

再処理工場全体のクローズドシステム化は、 ^3H の蓄積量、漏洩、処理水量の点から問題であるので、Plant の一部分でのその採用が好ましいと考えられる。よって、Enrich U Spent Fuel Reprocessing の Chemical Flow Sheet (図 1-1、図 1-2)

Unit 242 E.U. Dissolution
 Unit 243 Clarification
 Unit 251 Adjustment and Feeding
 Unit 252 1st Cycle Ext 1

および

Unit 244 Dissolver off gass
 Unit 271 HAW Concentration

の工程を Tritiated Water クローズドシステム化の対象として、その可能性を検討した。HAW Concentration については、 $\text{F.P}(\text{NO}_3)_x$ を乾燥状態まで濃縮するとした。

1.1 物質収支、酸回収、再配分の検討

上記の系をクローズドシステムとした場合、その系での物質収支、酸回収、回収した酸の再配分は次のようになる。

Table 1-1 物質収支 入分

unit	name	source	HNO_3	H_2O	conc.
242	Concentrated Acid Product	201-10, 17 $\text{UO}_2 + \text{HNO}_3$	904.5Kg/d	1631.1Kg/d 55.7	6.9N
243	Adjusting Solution	201-11	320.7	1534.7	3
251	Adjusting Solution	201-11	71.2	341.7	3
252	Scrub	201-134	30.2	145.0	3
244	Demineralized Water*	285		42.9	
271	Product ** Demineralized Water	$\text{H}_2\text{CO} + \text{HNO}_3$ 285		131.3 2611.8	
Total			1598.4	8185.3	

* 244-11, 14 と共用のため Recycle 系への入分はこれより少い。

** H_2CO 源としてホルマリンを用いるため、この中の水が加算されるが、 $(\text{H}_2\text{CO})_n$ 粉体または HCOOH を使用するとして水は加えてない。

Unit 242
(E.U. Dissolution)

* Unit 243 * Unit 251 *
(Clarification) (Adjustment and Feeding)

Unit 252
(1st Cycle Ext I)

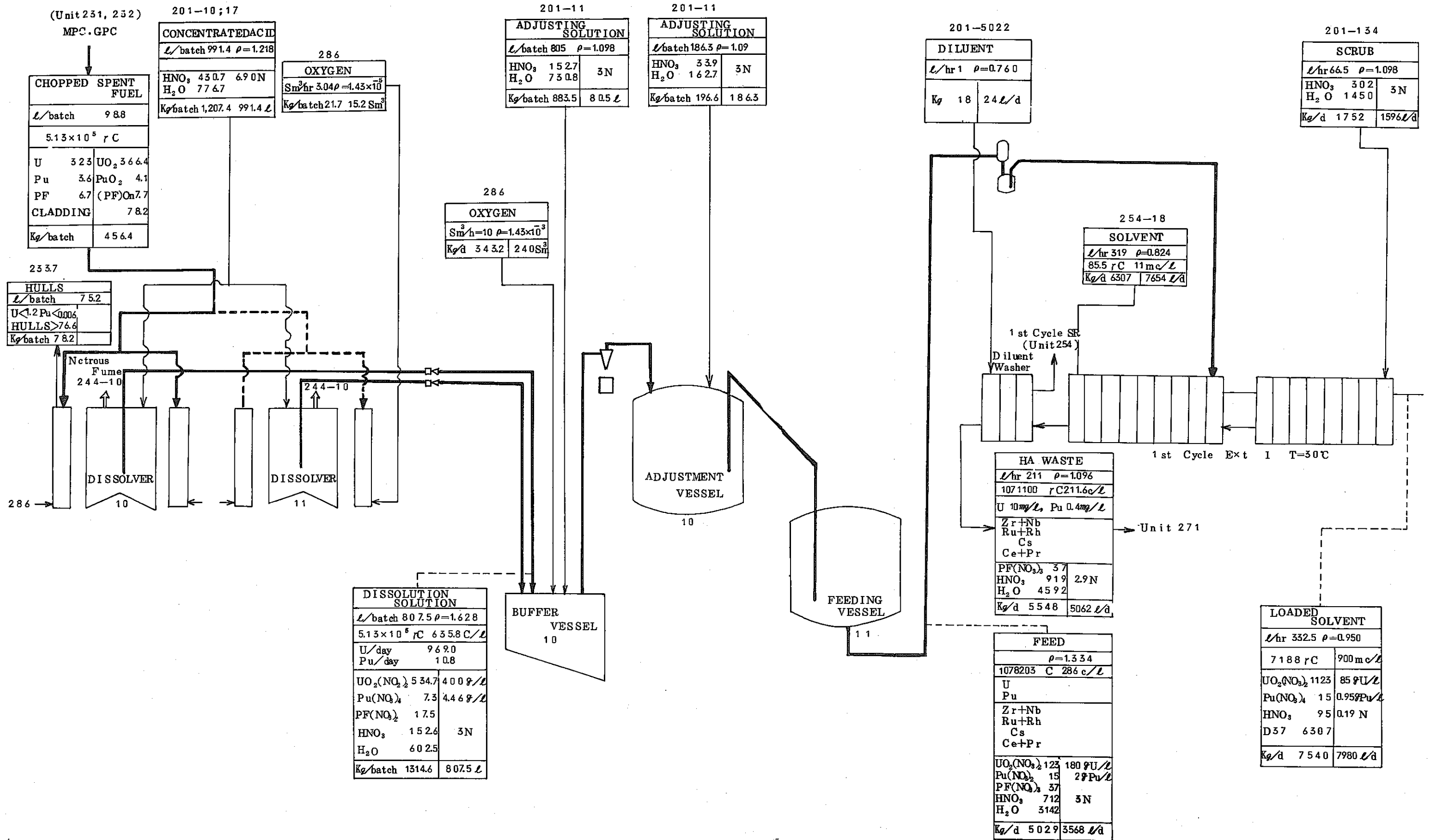


図1-1 ケミカルフローシート(溶解 第1抽出)

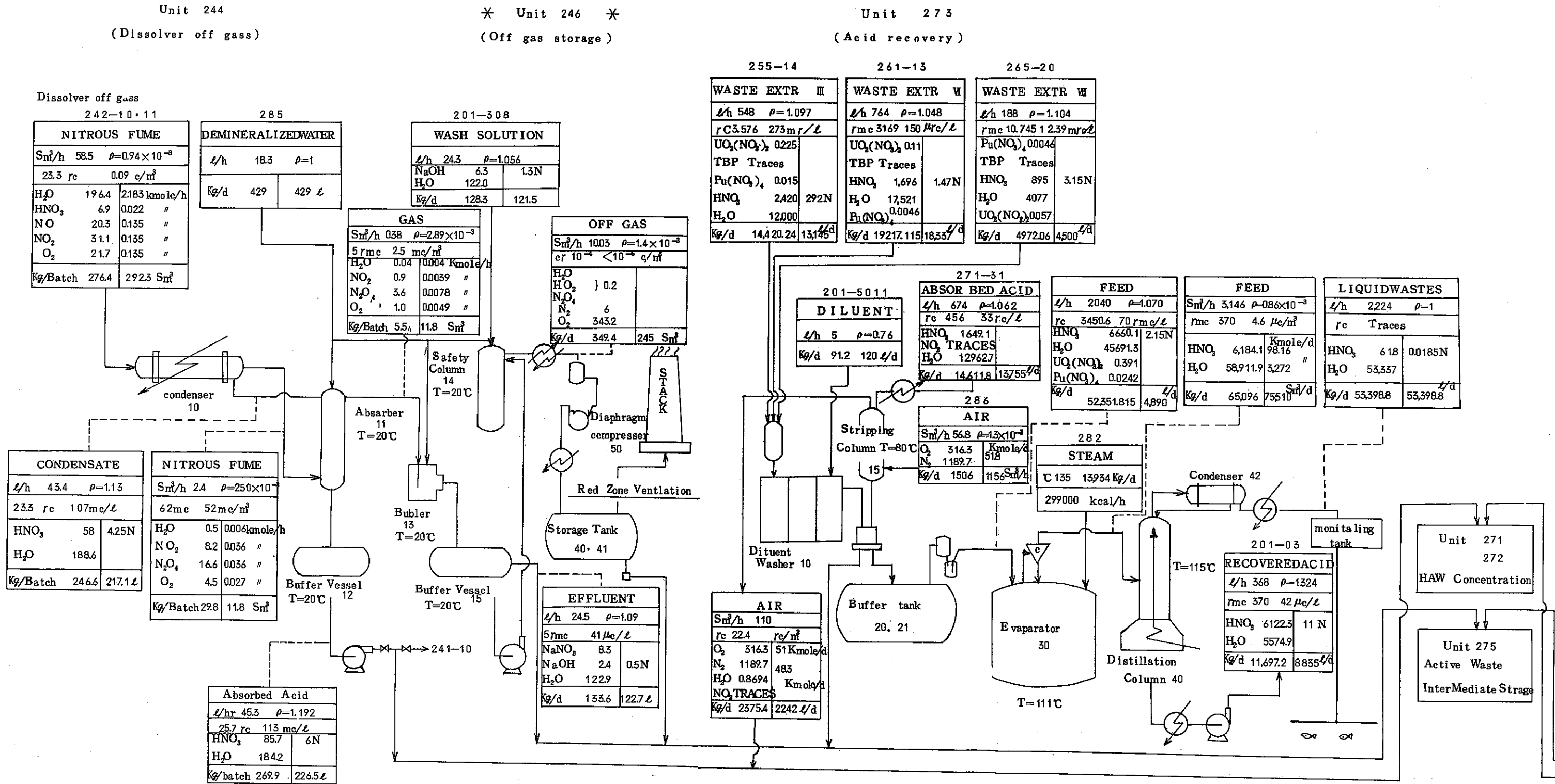


図 1-2 ケミカルフローシート (オフガス処理, 硝酸回収)

Table 1-2 物質収支 出分

Unit	name	source	HNO ₃	H ₂ O
242	UO ₂ (NO ₃) ₂ Loss*	UO ₂ +HNO ₃ 242-10, 11	390.1Kg/d	36.8Kg/d
252	Loaded Solvent**	252	95	
244	Absorbed Acid Gas ***	244-12 244-11	180 12.9	815.8
271	Absorbed Acid	271-31	919	7335.1
	Total		1597.0	8187.7

* 行先は Chemical Flow Sheet からは不明である。

** Ext II から Ext III の WASTE に入り Unit 273 Acid Recovery を経、海へ

*** NaOH Scrub 後 Unit 275-10 Medium Active Waste inter mediate Storage に入る。H₂O は 0.04Kg/d であり、従って³H も無視可

出分の内、回収される分は次である。

Table 1-3 回 収

Unit	name	source	HNO ₃	H ₂ O
244	Absorbed Acid	244-12	180 Kg/d	815.8Kg/d
271	Absorbed Acid	271-31	919	7335.1
	Total		1099	8150.9

これを酸回収蒸留にかけ次の組成の液を得る。(99.9% HNO₃ 回収)

Table 1-4 回収液蒸留

	HNO ₃	H ₂ O	conc
Recovered Acid	1097.9Kg/d	996.3Kg/d	11N
Recovered Water	1.1	715.46	

この回収酸、回収水を Recycle し、各工程に次のように分配する。

Table 1-5 回収液, 水の分配

Unit	name	必要量		回収液分配量		
		HNO ₃	H ₂ O	11N HNO ₃		H ₂ O
				HNO ₃	H ₂ O	
242	Concentrated Acid	904.5Kg/d	1631.1Kg/d	904.5Kg/d	820.8Kg/d	810.3Kg/d
243	Adjusting Solution	320.7	1534.7	193.4	175.5	1359.2
251	Adjusting Solution	71.2	341.7			341.7
252	Scrub	302	1450			1450
244	Demineralized Water		429			429
271	"		2611.8			2611.8
	total	1598.4	7998.3	1097.9	996.3	7002.0

硝酸の不足量は

Unit 243 Adjusting Solution 127.3Kg/d

Unit 251 " 71.2Kg/d

Unit 252 Scrub 302 Kg/d

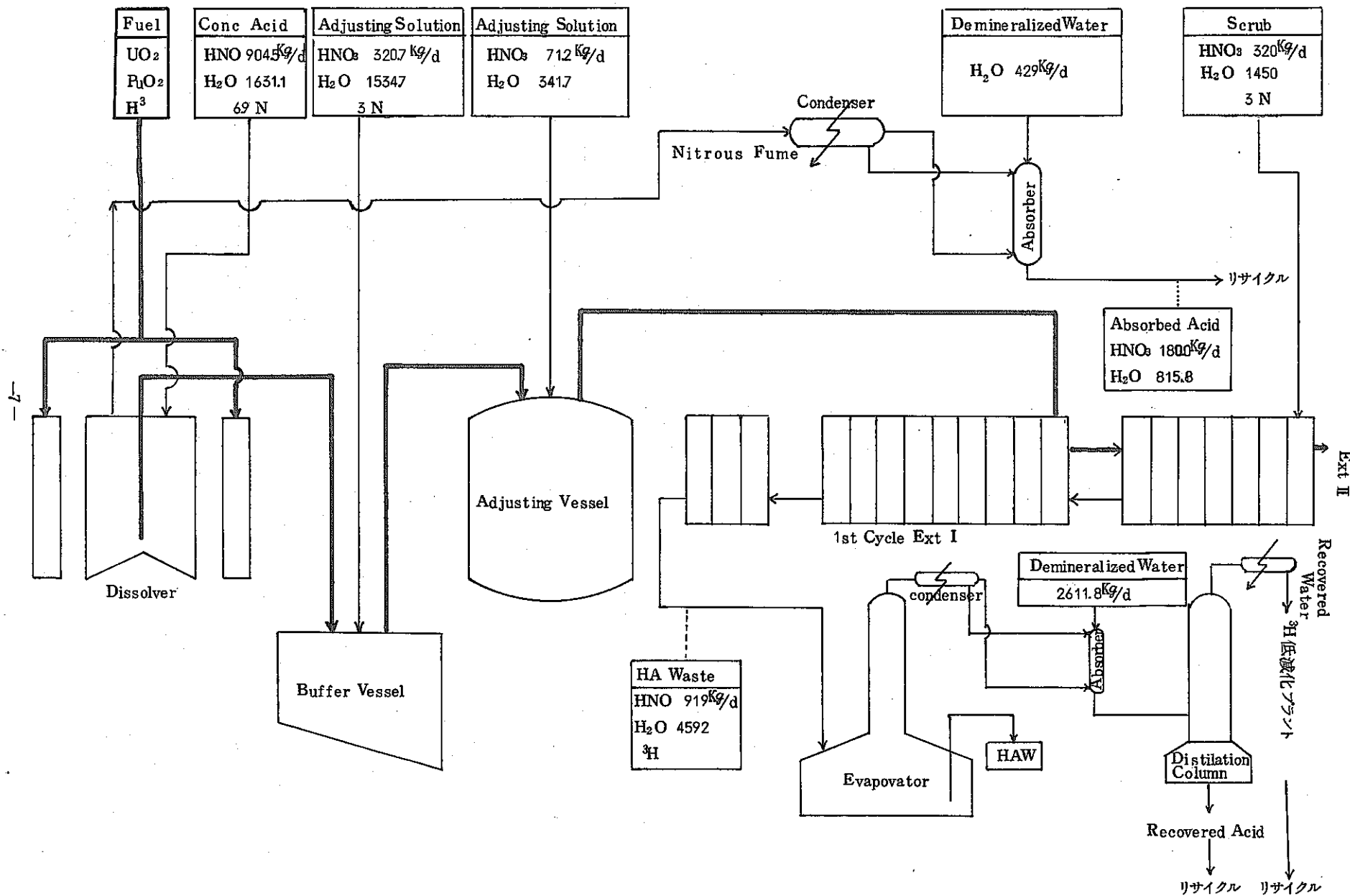
で合計500.5Kg/dであり、100%硝酸として加える必要がある。水の余分は、152.6Kg/dである。これは、HAW Concentration において、Concentrated HAW にゆく分とする。

しかし、この余分の水は、UO₂ の溶解と、H₂COによるHNO₃の還元により生じる分であるから、187Kg/dである。Flow Sheet からの数字と差があるのは、Lossのためである。

回収される分のうち、Unit 244のH₂O、HNO₃については、そのままRecycle可であるから、酸回収蒸留にかけるのは、HAW分を対象とすべきであろう。

従って、リサイクル系は、図1-3のようになる。

図 1-3 Tritiated Water Recycle



-7-

1.2 クローズドリサイクルシステムの問題点

問題として、系外への³H漏洩、HAW濃縮法、余分の水があげられる。

1.2.1 クローズドシステム系からの³Hの漏洩

漏洩³H量を見積るためリサイクル水中の³H濃度を1 ci/3ℓと仮定し試算した。

1.2.1.1 Unit 252 Ext 1

この工程から、TBP-Dodecane-UO₂(NO₃)₂-Pu(NO₃)₄-FP(NO₃)_xに含まれる水が次のExt 2に移るために、この量が問題である。含まれる水としては、配位水、Emulsion、溶解水が考えられる。

1.2.1.1.1 配位水

UO₂(NO₃)₂ TBP中で配位水はないとされている。¹⁾

Pu(NO₃)₄ UO₂(NO₃)₂と同様と言われている。

FP(NO₃)_x Chemical Flow Sheetから、FPの量は次である。

Table 1-6 F.Pの配位水

F.P	放射性 F.P 量		安定 F.P 量 *	全 F.P 量
	rc	atm		
Zr + Nb	2999 rc/d	1.5×10 ⁻³ atm/d	1.21×10 ⁻¹ atm/d	1.2×10 ⁻¹ atm/d
Ru + Rh	14	3.9×10 ⁻⁵	4.5 ×10 ⁻⁴	4.9×10 ⁻⁴
Cs	7	4 ×10 ⁻⁵	2.5 ×10 ⁻⁴	2.9×10 ⁻⁴
Ce + Pr	11	2.4×10 ⁻⁵	2.8 ×10 ⁻⁴	3.0×10 ⁻⁴
total		1.6×10 ⁻³	1.2 ×10 ⁻¹	1.2×10 ⁻¹

* EUR 5010eから180日冷却のデータにより計算した。

配位数を6とすると、F.Pの配位水量は13g/dである。

以上により配位水としてTBP中に含まれる水は無視できる。

1.2.1.1.2 Emulsion, Entrainment

この量は推定できない。実測が必要である。多ければ、減少させる操作が必要となる。

1.2.1.1.3 溶解水

この量は推定できるが、30%TBPをもちいた実測が必要である。この量が多いから、³Hのここから逃げる量が許容量以下となるようにスクラバ水中の³H濃度を限定しなければならない。

抽出系は、UO₂(NO₃)₂-TBP-Dodecane-H₂O-HNO₃の5成分系である。この系での、有機溶媒中へのH₂Oの溶解度に関する他成分の効果について、R.V. Ammon

(Karlsruhe)らの報告がある。三成分系、四成分系でのそれについては、W. Davis Jr (ORNL)らの研究がある。

TBP-HNO₃-H₂O系では、TBPへのH₂Oの溶解度は、HNO₃濃度が高いと低くなる。しかし、HNO₃ 1N以下では変化は少い。

TBP-diluent-HNO₃-H₂O系でも、TBP-HNO₃-H₂O系と同様、HNO₃濃度増加はH₂O濃度を減少させる。(図1-4, 1-5)

UO₂(NO₃)₂-TBP-H₂O系では、有機相中のUO₂(NO₃)₂濃度の増加は、有機相中の水濃度を減少させる。

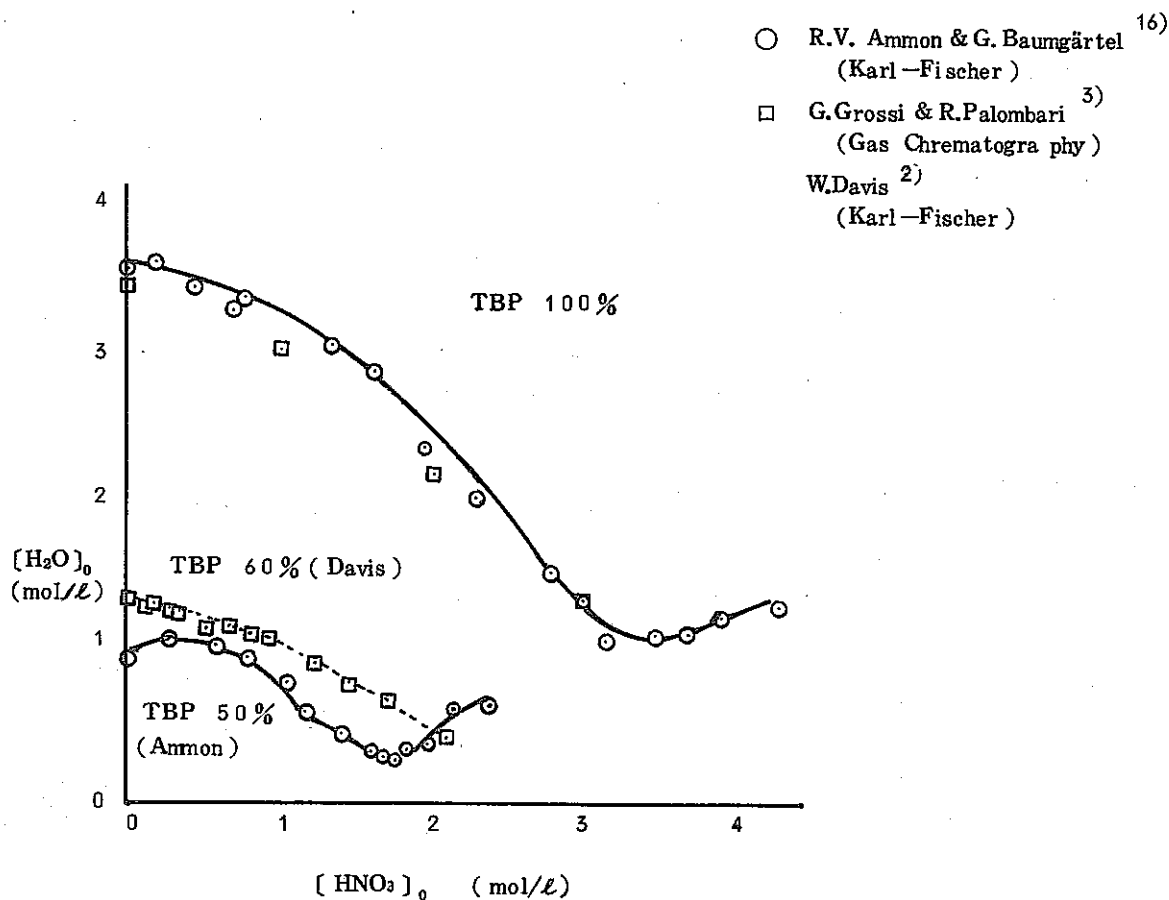


図 1-4 Effect of [HNO₃]₀ on [H₂O]₀ in the TBP-Dodecan-HNO₃-H₂O System

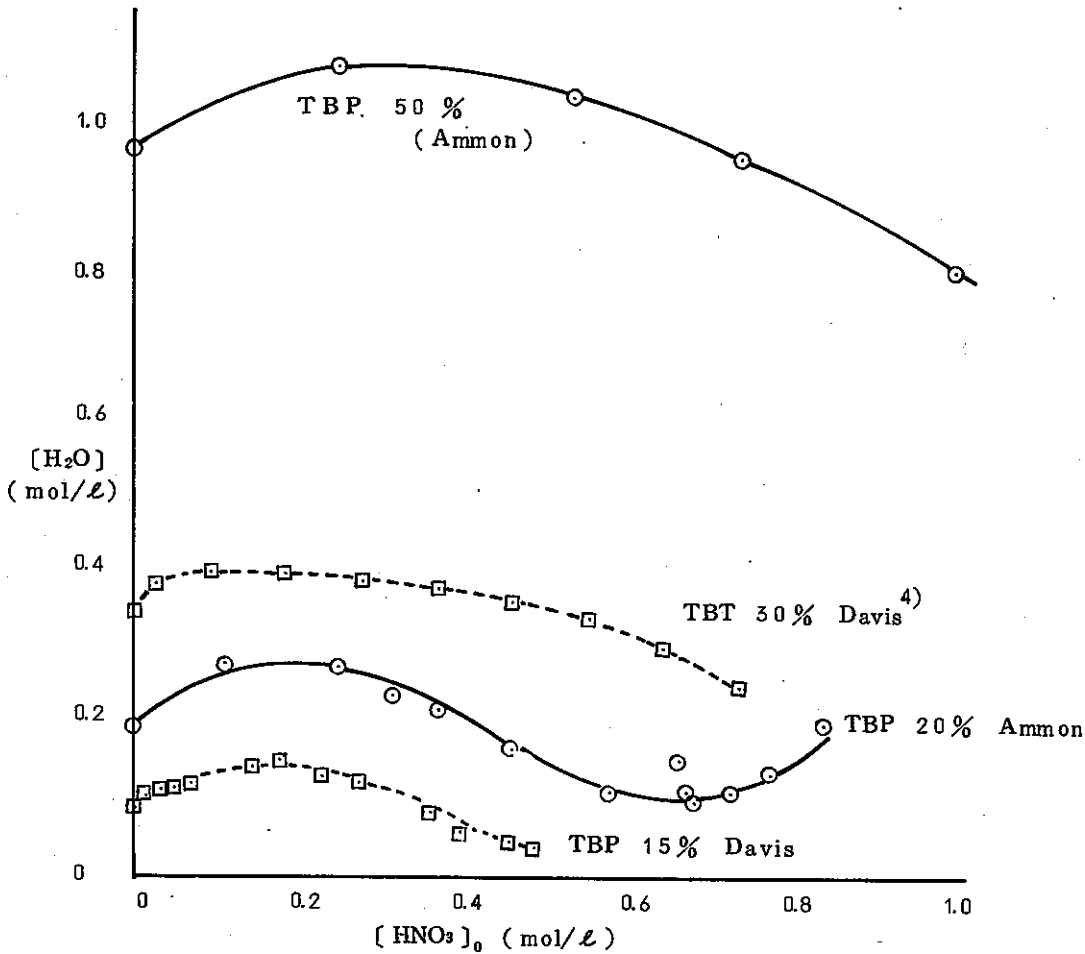


図 1-5 Effect of $[HNO_3]_0$ on $[H_2O]_0$ in the TBP - Dodecane - $HNO_3 - H_2O$ System

五成分系においては、 $UO_2(NO_3)_2$ 濃度の増加は、水の濃度、硝酸濃度ともに減少させる。TBP濃度30%の場合の $[H_2O]_0$ を推定するために、R.V.Ammonらのデータにより、 $[TBP_F]_0$ と $[H_2O]_0$ の関係、および $[UO_2(NO_3)_2]_0/[TBP]_0$ と $[H_2O]_0/[TBP]_0$ との関係を出し、Fig 1-7, 1-8に図示した。

遊離TBP濃度 $[TBP_F]$ は次式で示される。

$$[TBP_F] = [TBP]_0 - 2[UO_2(NO_3)_2] - [HNO_3]_0$$

これは、Fig 3.1にみられるように、 $[H_2O]_0$ に大体等しい。

PNC plantのExt IのLoaded Solventの組成はTable 1-7である。

Table 1-7 Loaded Solvent

	Concentration
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	0.357 mol/l
$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$	0.004
HNO_3	0.19
TBP	1.055

loaded Solvent 7980 l/d

これから $[\text{TBP}_F] = 0.151 \text{ mol/l}$ である。よって $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.151 \text{ mol/l}$
 H_2O 量は、2.17 l/d であり、 ^3H 濃度 1 ci/3 l の場合 21 ci/d の漏出量となる。

$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]_0 / [\text{TBP}]_0$ と $[\text{H}_2\text{O}]_0 / [\text{TBP}]_0$ との関係において、前者が
 0.3 より大になると、TBP 50% と 20% の曲線はほぼ一致する。従って、TBP
 30% の場合も同様としてよい。Loaded Solvent では $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]_0 / [\text{TBP}]_0$
 は 0.338 であるから、 $[\text{H}_2\text{O}]_0 / [\text{TBP}]_0$ は 0.1 よって $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.10$
 55 mol/l H_2O 量は、15.2 l/d であり、 ^3H 濃度 1 ci/3 l の場合 5.1 ci/d の漏
 出量となる。

これらの検討から、Ext I Loaded Solvent 中に溶解し、Recycle系外に漏出
 する ^3H 量は、5.1 ci/d ~ 7.1 ci/d である (^3H 濃度 1 ci/3 l の場合)。

Ext I に入る Solvent 中には、図 1-5 より 0.35 mol/l の水が含まれている。
 この量は 48.2 l/d である。この量と漏出水量の差 33 ~ 26.5 l/d は HA Waste
 中に入ることになる。

Ext I における、系外への ^3H 漏出量を低くするためには、次の方法がある。

- 1) Scrub 水に、 ^3H を減少させた水を用いる。これにより 3.3 ~ 4.8 ci/d の漏出量
 となる。
 - 2) $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]_0 / [\text{TBP}]_0$ を大にすること。これを 0.4 にした場合 ^3H 漏出
 量は、3.1 ~ 3.5 ci/d となる。
- 1), 2) の両方を実施すれば、2 ~ 3 ci/d の ^3H 漏出量となる。

なお、Ammon のデータの信頼性であるが、彼の三、四成分系でのデータは、
 Davis らの結果と一致または同一傾向を示す。従って、五成分系の Ammon のデー
 ターは信頼してよいと思われる。

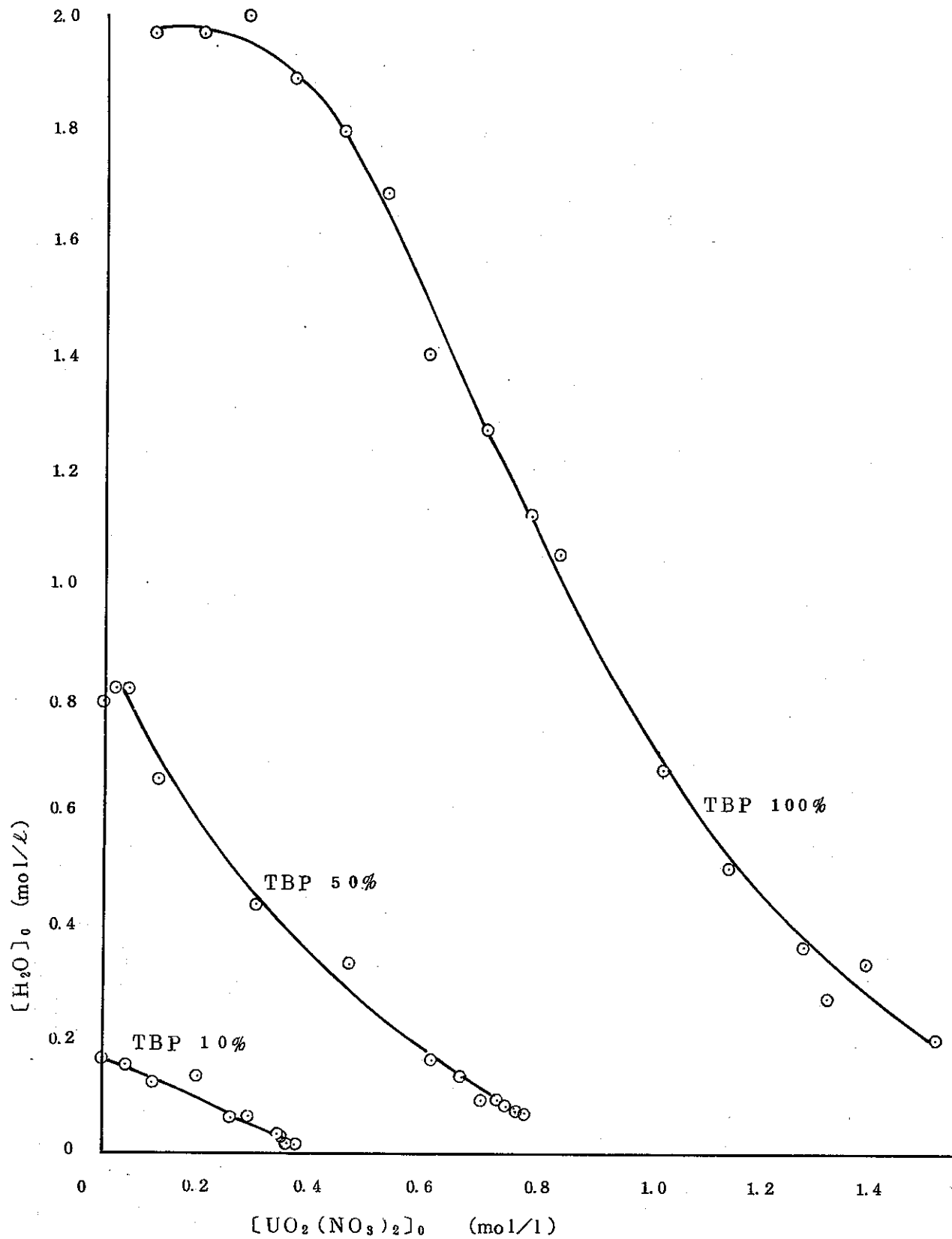


Fig 1-6 Effect of $[UO_2(NO_3)_2]_0$ on $[H_2O]_0$ in the TBP-Dodecane- $UO_2(NO_3)_2-HNO_3-H_2O$ System

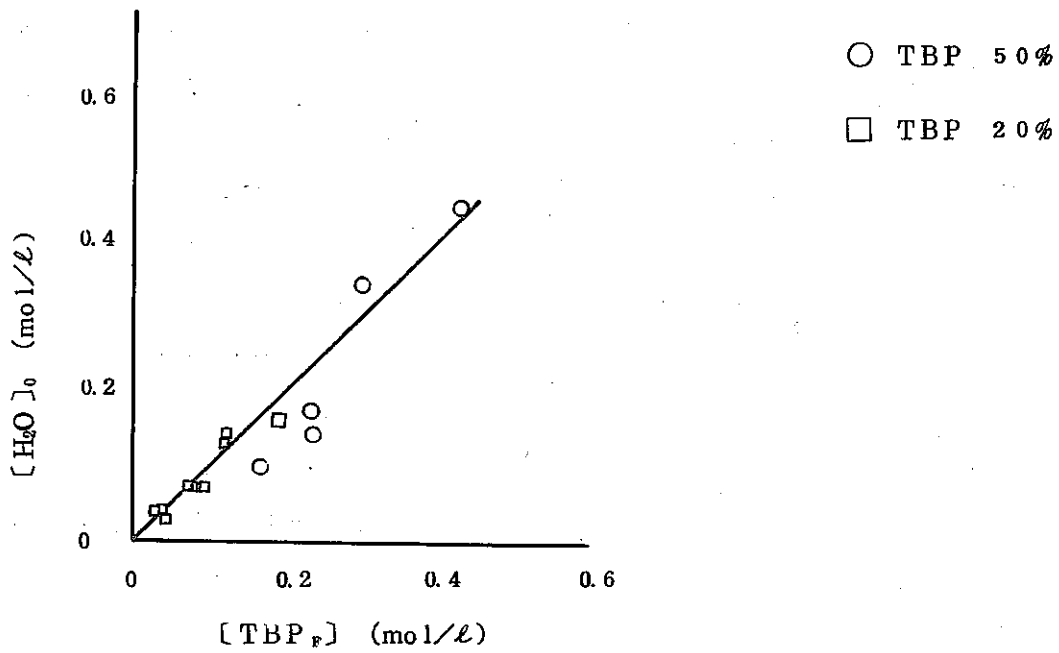


Fig 1-7 Relations between $[TBP]_0$ and $[H_2O]_0$ in TBP-Dodecane- $UO_2(NO_3)_2$ - HNO_3 - H_2O Solutions

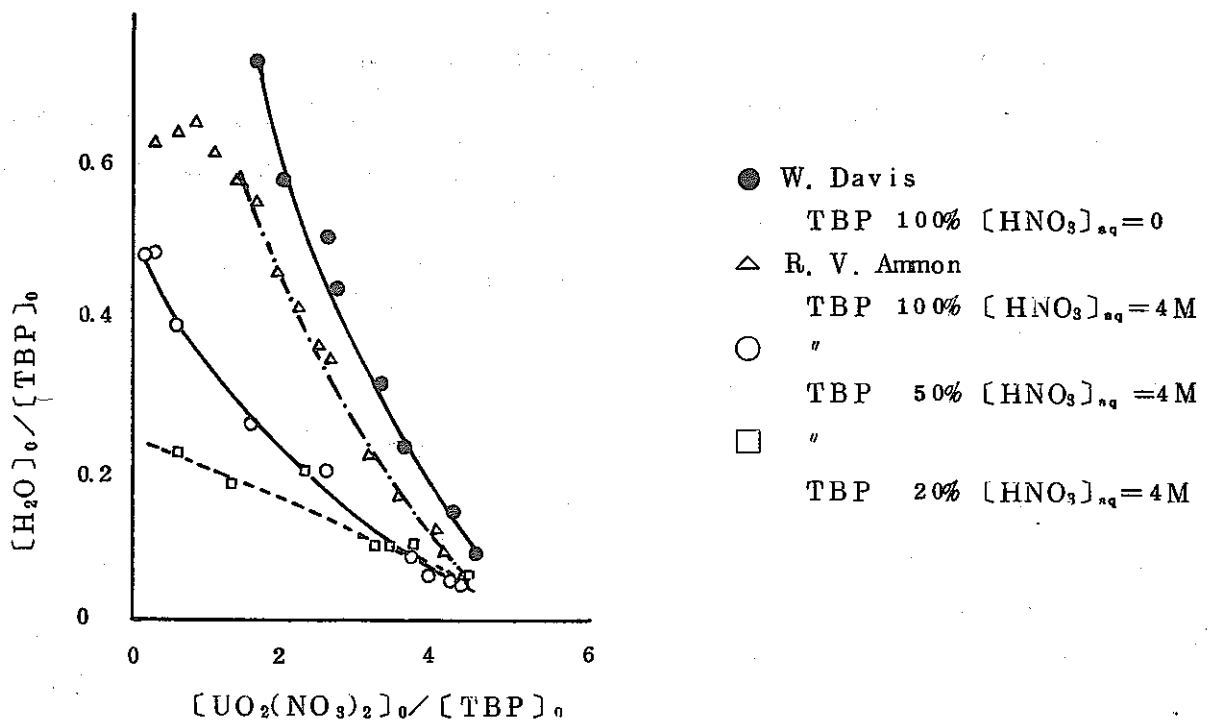


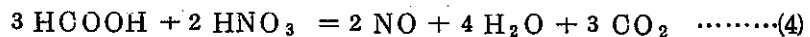
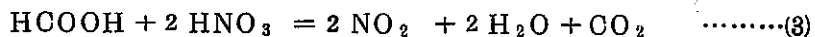
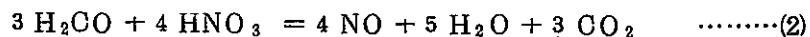
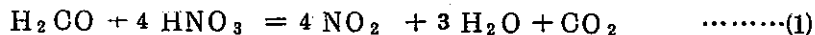
Fig 1-8 Relations between $[UO_2(NO_3)_2]_0/[TBP]_0$ and $[H_2O]_0/[TBP]_0$ in TBP-Dodecane- $UO_2(NO_3)_2$ - HNO_3 - H_2O Solutions

1.2.1.2 Unit 244 Dissolver Off Gas

水としてここからSTACKにゆく分は84g/dで無視できるが、HTとして出る分が50ci/dあり、これの捕集法を考えねばならない。

1.2.1.3 Unit 271 HAW Concentration Gas

酸回収をH₂CO又はHCOOHを使い行い場合多量のCO₂が発生する。



このCO₂に含まれる水がStackから放出される。

CO₂の量は、発生するNOとNO₂の比が1/1(mol/mol)のとき、HNO₃は919Kg/dとして321.0Kg/d、7.3Kmol/dである。

水の蒸気圧は

$$32 \text{ mmHg} \quad (30^\circ\text{C})$$

$$17.5 \text{ " } \quad (20^\circ\text{C})$$

である。Absorberの温度は20℃である。20℃でのCO₂中への飽和水量は、3.1Kg/dとなる。この水に含まれてゆく³H量は、その濃度が1ci/3ℓの場合、1ci/dとなる。従って、脱湿操作が必要となる。

1.2.1.4 Unit 243 Buffer Vessel Off Oxygen

酸素量は168m³/dである。温度が30℃では、この酸素に含まれる水量は5.65ℓであり、³H濃度1ci/3ℓとすると1.88ci/dとなる。やはり脱湿操作を必要とする。

1.2.1.5 Recycle系からの³H漏洩まとめ

³H漏洩量の確認と減少のために次の検討を要する。

Unit 252 Ext 1

Loaded Solvent中の水量の測定

Loaded Solvent中のU濃度増加の可能性の検討

Unit 244 Dissolver Off Gas

H³Hガス捕集方法の開発

Unit 271

酸回収のための別法の検討

Unit 243

酸素量を減少させることの可能性の検討

1.2.2 HAW Concentration

現行はホルマリン法であるが、クローズドシステム中に入る水を少なくするために他の方法をとる必要がある。

1.2.2.1 ホルマリン法

ホルマリンは37 wt%水溶液である。H₂COとHNO₃との反応は、1.2.1.3の式で示される。HNO₃量919 Kg/dの時、H₂COの必要量は218.8 Kg/d、加えられる水は372.6 Kg、生成水が131.3 Kg/d、合計503.9 Kg/dとなり多量の水が余る。よってホルマリン法は採用できない。

1.2.2.2 パラホルム法

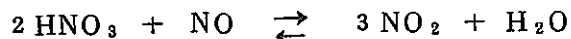
パラホルムを用いれば、生成水のみになる。しかし、沸とうするHAW中への粉体輸送はかなり難かしいと思われる。

1.2.2.3 ギ酸法

HCOOHは使用実績もあり、粉体輸送の問題もない。しかし、生成水が多くなる。

1.2.2.4 NO法

NOとHNO₃との反応は平衡反応であり、高温ではHNO₃の分解が進む。



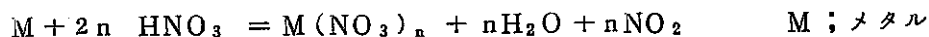
これを用いれば、110℃でHNO₃を分解し、次いで冷却することにより硝酸を回収できる。NOは循環使用とする。分解ガスを酸素酸化により硝酸とする時、加えたNO分に相当する硝酸量は459.5 Kgである。これは、1.1.でのべたクローズドシステム内で不足する硝酸量500.5 Kg/dに相当する量である。即ち、NOによるHAW Concentration法は

1. 高温-低温サイクルによりNOを循環し、HNO₃を回収する。
2. 分解ガスをDissolver off gasと合せ、分解ガスを酸素酸化して硝酸とする方法

の2つが考えられる。この方法が可能ならば、この方法はPurex法プラント内に硝酸系以外の他物質を導入しないこと、回収水および回収酸中に他物質が混入しないこと、生成水がないこと、特に2法では逆に65.6 Kg/dの水を消費できること、材質、技術の上でも現行の技術でよいこと等の点で秀れた方法であり検討に値する。

1.2.2.5 金属による硝酸還元

n価の金属による硝酸との反応は次であり、水が生成する。



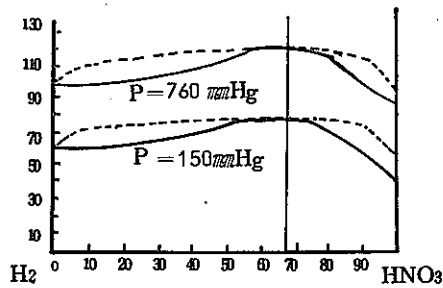
よって、硝酸量919 Kg/dの場合131.3 Kg/dの水ができる。更に硝酸塩が多量生じるため、貯蔵、固化処理等に不利である。

1.2.2.6 蒸留法

蒸留の場合は生成する水もなく、ガスも発生しないが、蒸留に耐える材質が問題である。

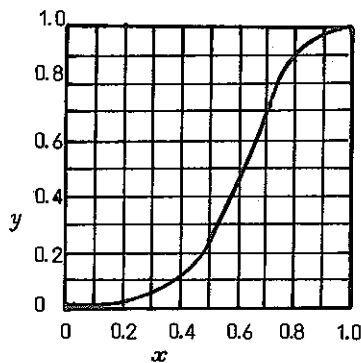
1.2.2.6.1 HNO₃蒸留データ, 耐食性データ

硝酸の気液平衡図, XY線図, 耐食性データを示した。



68 wt % に最高共沸混合物

図 1-9 硝酸の気液平衡図

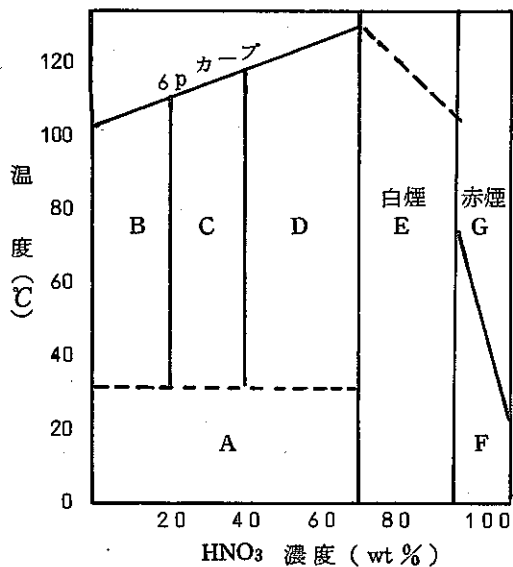


$$x = \text{液中の} \frac{\text{HNO}_3}{\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3} \quad (\text{wt/wt})$$

$$y = \text{蒸気中の} \frac{\text{HNO}_3}{\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3} \quad (\text{wt/wt})$$

図 1-10 HNO₃-H₂O 系の XY 線図

図 1-11 硝酸に対する耐食性⁶⁾



材質	領域						
	A	B	C	D	E	F	G
Si 鉄		○	○		○	○	○
チ タ ン	○	○	○	○	○	○	70
ジルコニウム	○	○	○	○	○	○	
20 アロイ	○	○	○	80	70	30	
18-8 SUS	○	○	○	80	70	○	
ハステロイ F	○	○	○	○			
ハステロイ C	○	65	65				
アルミニウム					60	○	

数字はその温度 (°C) 以下で耐食性有ることを示す。

1.2.2.6.2 蒸留濃縮における蒸発缶内の硝酸濃度

回分の場合は蒸発缶内の硝酸の最高濃度は、共沸点濃度の68wt%であるが、連続蒸留の場合は更に下る。従って材質的に楽になる。

連続蒸留の場合の Feed HAW, 回収されるH₂O, HNO₃ 濃縮HAW 中に入るH₂O HNO₃を次のようにする。

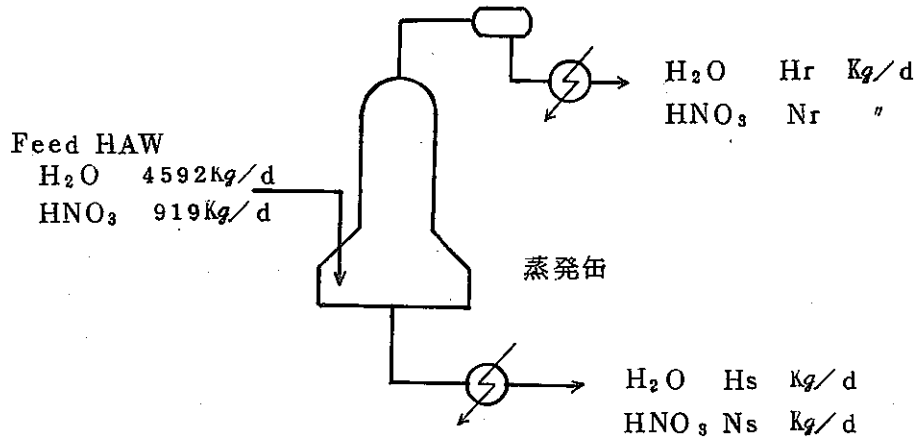


図 1-12 硝酸蒸留

缶頂出口の硝酸濃度 $x = Nr / (Nr + Hr)$

缶底出口の硝酸濃度 $y = Ns / (Ns + Hs)$

物質収支から

$$Nr + Ns = 919$$

$$Hr + Hs = 4592$$

Hs は、濃縮 HAW の量から 100 Kg/d である。これらから x と y の関係は

$$\frac{y}{1-y} \times 4492 + \frac{x}{1-x} \times 100 = 919 \quad (\text{物質収支曲線})$$

x と y は気液平衡関係を満足させなければならない。従って上式と HNO₃-H₂O の XY 線図の交点が蒸発缶内における硝酸濃度である。これを図示したのが、図 1-13 である。これから

缶頂留分

H₂O 4492 Kg/d

HNO₃ 839 Kg/d

HNO₃濃度 16 wt %

濃縮HAW

H₂O 100 Kg/d

HNO₃ 80 Kg/d
 HNO₃濃度 45 wt% (9N)

従って、図 1-11の D領域に入る。
 通常の SUS は使えないが、Acid Recovery (Unit 273-40) で使用される材質により可能である。

蒸留法によれば、水の生成もなく、CO₂も発生しないからトリチウムの漏洩はなくなる。濃縮HAW中に入るH₂O、HNO₃は固化の際回収されるが、固化装置の耐硝酸性が問題になる。

1.2.2.7 HAW Concentration まとめ

還元剤を用いる方法は、H₂O、ガスの発生その他の理由により良くない。蒸留法は材質には問題があるが単純であり、

NO法は余分の水が少くなる点ですぐれている。この二法の検討が必要である。

1.2.3 余分の水

クローズドリサイクル系で余ってくる水は、UO₂溶解で生じる55.7 Kg/dと HAW Concentrationで生じる分の和である。しかしExt Iで系外に出る水21.7ℓあるからこれを引かねばならない。

HAW Concentrationに蒸留法を採ると、余分の水は34ℓ/dであり、この量を貯蔵してゆかねばならない。

NO法でNOリサイクルの場合は蒸留法の場合と同じ34ℓ/dの水が余るが、分解ガスの酸素酸化プロセスでは、65.6 Kg/dの水を消費するから31.6 Kg/dの水が不足する。

硝酸の不足分50.5 Kgを補う時、NOまたはNO₂を用いれば水を消費できる。この水量は71.5 Kg/dである。したがって、蒸留法、NOリサイクルでは37.5ℓ、NO法の分解ガス酸化では103.1 Kg/dのH₂Oが不足することになる。

クローズドシステムで水が不足するために補う場所をUnit 252スクラビングに選ばば、トリチウムの系外への漏洩を減少させられる。だから、NO法分解ガス酸化が好ましく、実施可能か否かの検討が必要である。

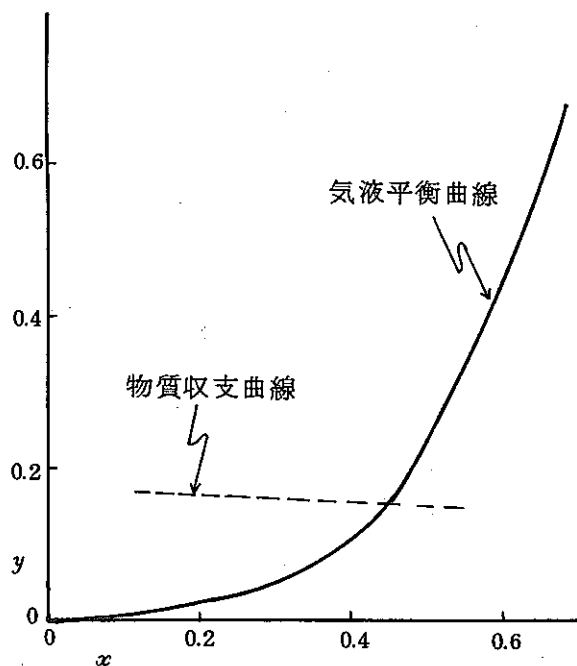


図1-13 HNO₃-H₂O系のXY線図

1.3 クローズドリサイクルシステム まとめ

トリチウム放出量低減化のために、燃料溶解から第一抽出までをクローズドシステムとすることの可能性を検討した。結論として、クローズドシステム化とそれによるトリチウム放出量の低減化は、現在の技術で可能性がある。ただ、第一抽出でのトリチウムの有機溶媒相への漏洩があるために放出量をゼロにはできない。

第二章 クローズドリサイクルシステムにおける トリチウム放出量低減化

クローズドリサイクルシステムにおいては、トリチウムが次第に蓄積してくるため、循環水からのトリチウム除去を考えねばならない。前章と同様に、動燃再処理工場のフローシートをモデルとしてこの問題を扱った。

トリチウム除去法として、トリチウム崩壊、循環水の一部貯蔵、およびトリチウム濃縮貯蔵について検討した。

この際問題となるクローズドリサイクル系からの系外への漏出については、第1抽出での有機相への溶解水のみとした。現実的には、前章で指摘した以外にも、蒸発水、継手等からの漏れなどかなりの漏洩量になると考えられる。

従って、本節での検討は理想系を対象としたものであり、その系での、DFの限界を呈示したことになる。

クローズドリサイクル系の基本系は次である。

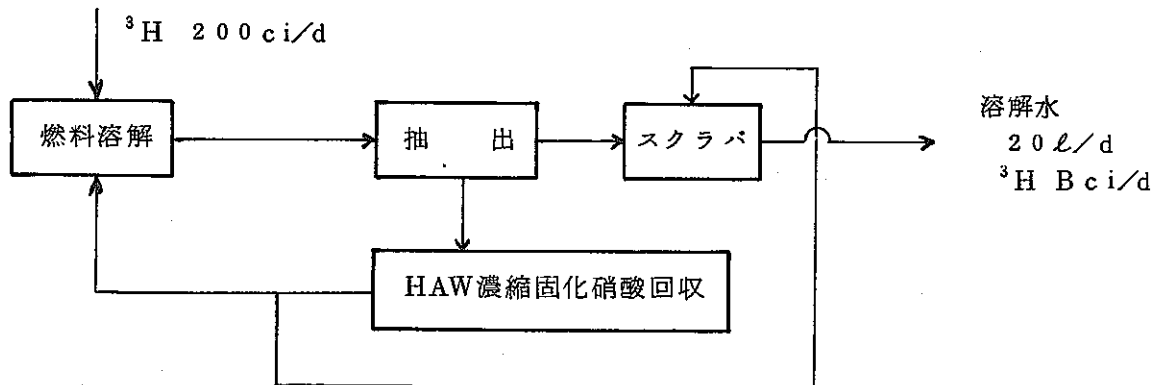


図 2-1 クローズドリサイクルシステム

2.1 循環水中のトリチウム崩壊による放出量低減化

2.1.1 定常状態の検討

クローズドリサイクル系の循環水中にトリチウムを多量に保持し、その崩壊量を、系内に新たに加わるトリチウム量と等しくすれば、放出量を低減化できる。

検討した系は、図 2-2 に示したものであり、簡略化のため、リサイクル系で、余分の水は生じないとした。

循環水中のトリチウム量	N Ci
" " 濃度	x Ci/l

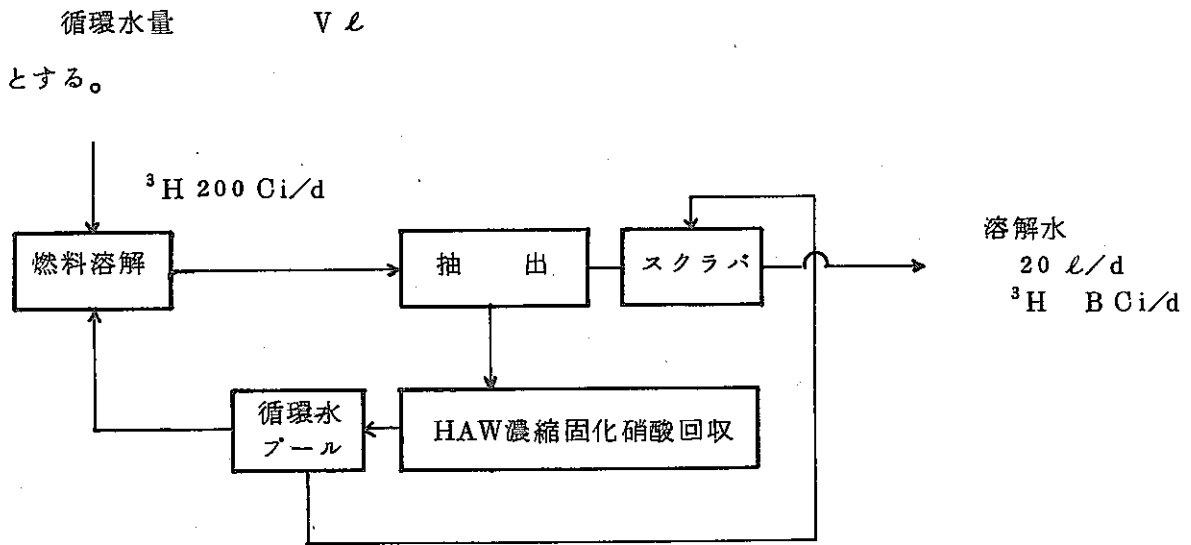


図 2-2 トリチウム崩壊による放出量低減化システム

定常状態では，トリチウム収支から

$$200 = B + N (1 - e^{-\frac{0.693}{T} \times 1d}) \dots\dots\dots(1) \quad T = 12262y$$

$$DF = 200/B \dots\dots\dots(2)$$

$$\therefore N = 200 (1 - 1/DF) (1 - e^{-\frac{0.693}{T} \times 1d})^{-1} \dots\dots\dots(3)$$

また

$$N/V = B/200 \dots\dots\dots(4)$$

$$\therefore V = N \cdot DF/10 \dots\dots\dots(5)$$

N, V を DF の関数として計算した結果を表 2-1 と図 2-3, 図 2-4 に示した。

表 2-1 トリチウム崩壊による放出量低減化

DF	循環水中 ^3H 保持量 Ci	循環水中 ^3H 濃度 Ci/l	循環水量 m^3
1	—	—	—
2	0.646×10^6	5	129
5	1.033 "	2	517
10	1.163 "	1	1163
20	1.227 "	0.5	2454
50	1.266 "	0.2	6329
75	1.274 "	0.133	9559
100	1.279 "	0.1	12789

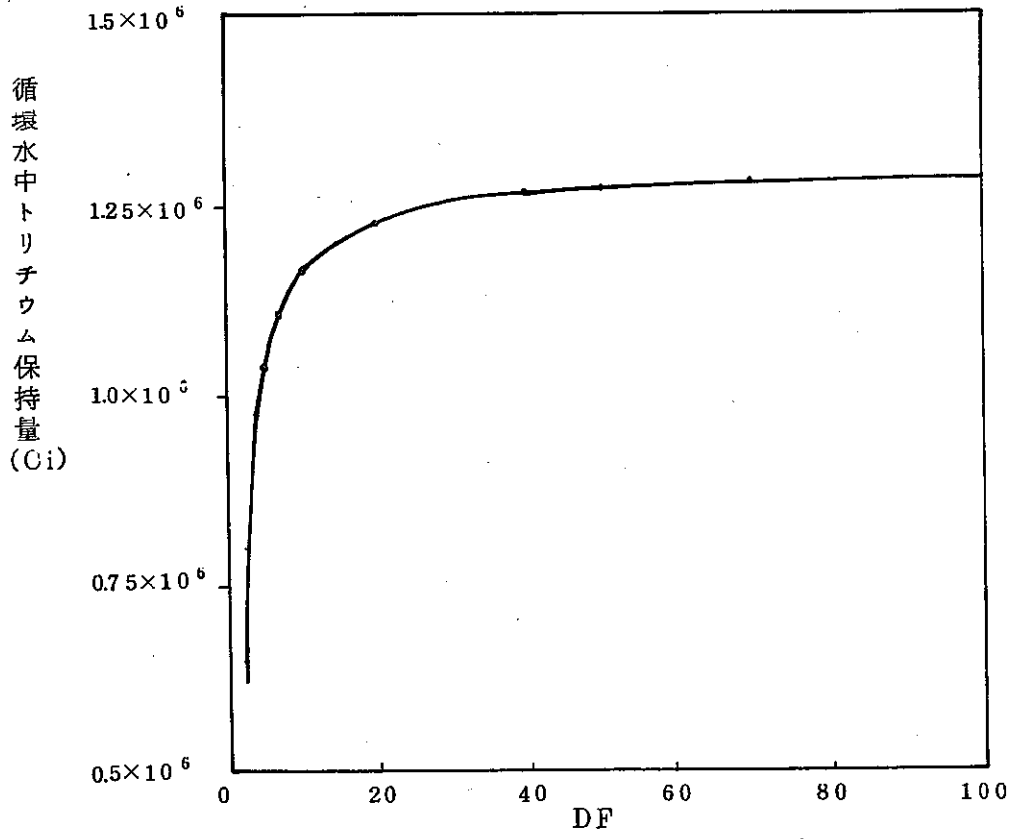


図 2-3 DFと循環水中トリチウム保持量の関係

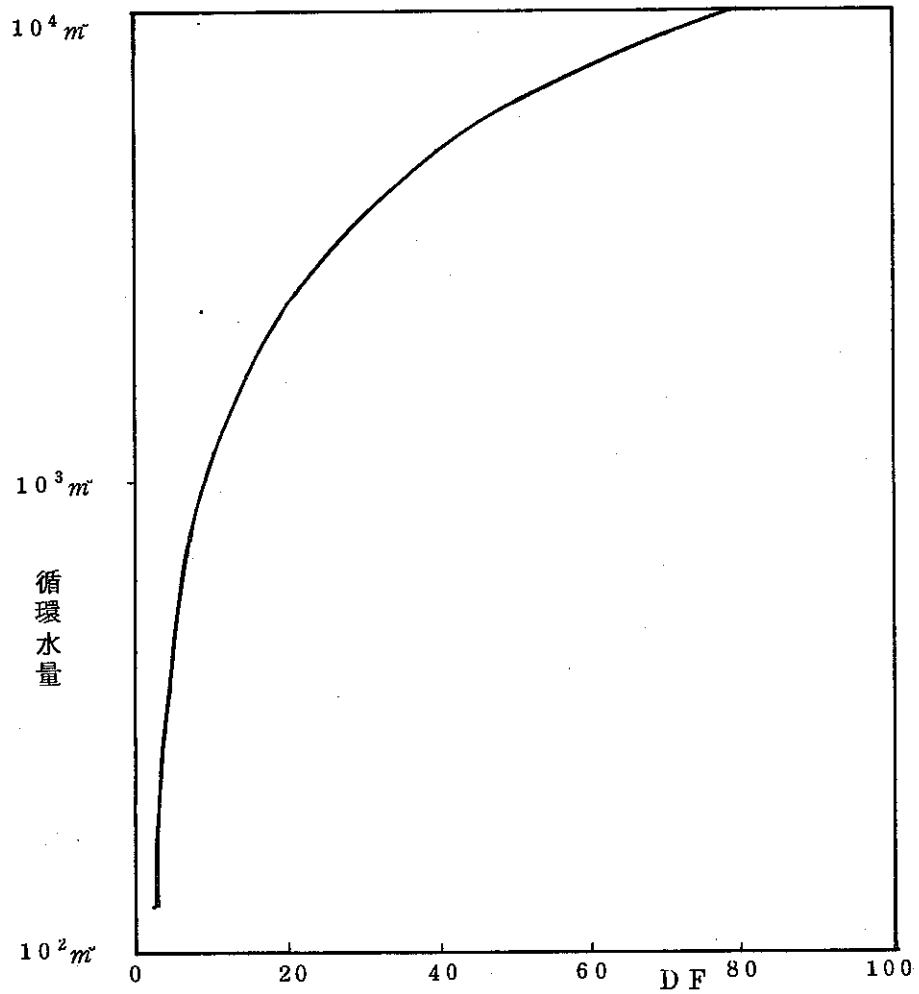


図 2-4 DFと循環水量の関係

この結果では、DF = 10 のケースでは、 10^6 Ci のトリチウムが蓄積されることになり、1日の入量が200 Ciであるから、約14年分に相当する。これは、かなり長く、プラント稼動時からそれまでのDFの変化を知る必要がある。

2.1.2 定常状態に達するまでの経過の検討

記号、および系は2.1.1と同じとする。

トリチウム収支から

$$\frac{dN}{dt} = 200 - \frac{N}{V} \times 20 - N \left(1 - e^{-\frac{0.693}{T}} \right)$$

Vの値として、定常に達した時DFとして約10以上を得るため 10^6 lとする。

$$\therefore N = 349653 \left(1 - e^{-1.74 \times 10^{-4} t} \right) \times 10^{-3}$$

$$DF = 200 \div (20 \times N/V) = 10^7 N^{-1}$$

N, DFを、時間の関数として計算した結果を、表2-2に示した。再処理工場の稼動を20年とすると、 $1000 m^3$ のタンクを用意することにより、その間、DFを10以上に保持できる。

表2-2 循環水中トリチウム保持量とDFの時間的推移

	循環水中 ³ H保持量 Ci	DF
0日	0	∞
10	2×10^3	5000
30	5.98×10^3	1671
60	1.19×10^4	838
90	1.79×10^4	560
150	2.96×10^4	338
1年	7.07×10^4	141
2	1.37×10^5	73
3	1.99×10^5	50
4	2.57×10^5	39
5	3.13×10^5	32
7	4.12×10^5	24
10	5.39×10^5	19
20	8.24×10^5	12
30	9.75×10^5	10
40	1.05×10^6	9.5

2.1.3 まとめ

循環水中のトリチウム崩壊による放出量低減化の可能性を、定常状態に達するまでの経過、ならびに定常状態に達した後の状況について検討した。

適当な大きさのプールを設置することにより、この方法で、DF=10程度を得る可能性がある。逆に、DF=10位がこの方法の限界であると考えられる。

2.2 循環水の一部貯蔵による放出量低減化

クローズドリサイクルシステムにおいて、トリチウム濃縮装置を付加することなく、循環水の一部を貯蔵することによる放出量低減化を検討した。検討した系は、理想系での両端をおさえる意味で、系で余分の水が出ない場合と、出る場合の二種のケースとした。

2.2.1 クローズドリサイクル系において水が余らぬ場合

貯蔵水中のトリチウム量	A Ci/d
溶解水中の "	B Ci/d
貯蔵水中のトリチウム濃度	x Ci/l
貯蔵水量	y l/d

とする。

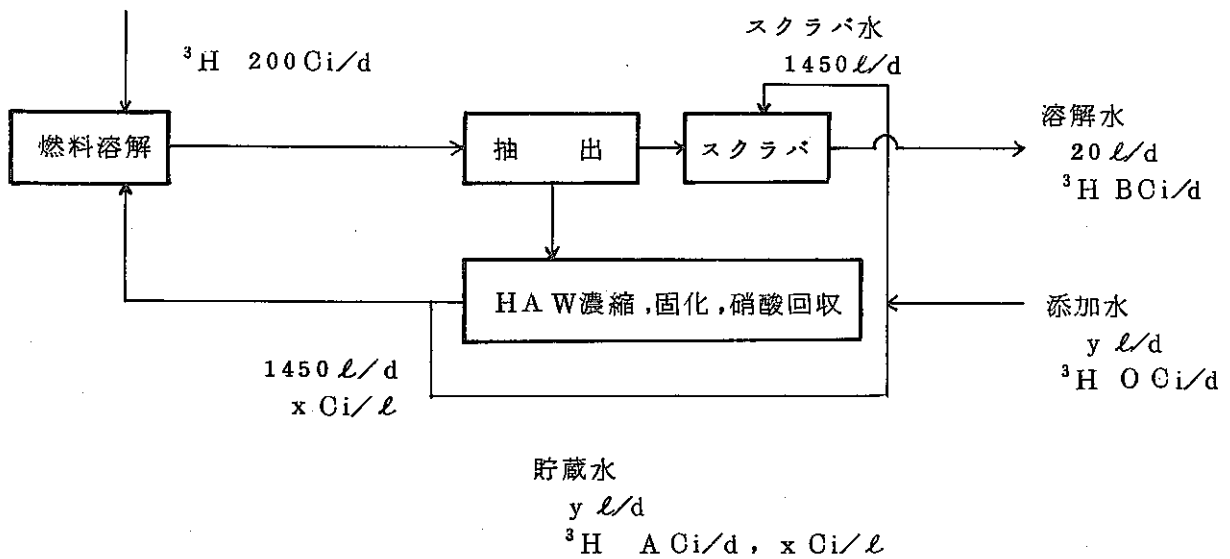


図 2-5 循環水の一部貯蔵による放出量低減化システム

スクラバ水中のトリチウム濃度は、貯蔵水の量だけ水を添加するから

$$(1450 - y)x / 1450 \tag{1}$$

$$\therefore B = 20 \times (1450 - y)x / 1450 \tag{2}$$

また

$$A = x \times y \quad \text{----- (3)}$$

$$A + B = 200 \quad \text{----- (4)}$$

(2), (3), (4)式から A, B を消去すると, x と y の関係がでる。

$$y = (29000/x - 2900) / 143 \quad \text{----- (5)}$$

また除染係数 DF は

$$DF = (A + B) / B = 1 + A/B \quad \text{----- (6)}$$

(2), (3)式から

$$DF = 1 + xy / 20(1450 - y)x / 1450 = 1 + [725y / (1450 - y)] \quad \text{----- (7)}$$

(5), (7)式を図示すると, 図 2-6, 図 2-7 となる。

これから, DF=10 を得るには, 貯蔵水量 155 l/日, 貯蔵水中のトリチウム濃度 1.25 Ci/l となる。年間 300 日運転では, 46.5 m³/年の貯水量となる。トリチウム量は 5.8 × 10⁴ Ci/y である。DF を 50 とするとこの貯水量は 590 l/日, 177 m³/年となる。

2.2.2 クローズドリサイクル系において水が余る場合

この場合, 系において, 余分の水全量を貯蔵水とする。よって, 添加水はない。

A, B, x, y を 2.2.1 と同様に定める。スクラバ水中のトリチウム濃度は x Ci/l であるから

$$B = 20x \quad \text{----- (8)}$$

$$A = xy \quad \text{----- (9)}$$

$$A + B = 200 \quad \text{----- (10)}$$

これらから, 2.2.1 と同様に

$$y = (200 - 20x) / x \quad \text{----- (11)}$$

$$DF = 1 + y / 20 \quad \text{----- (12)}$$

(11), (12) を図 2-8, 図 2-9 に示す。

これから, DF=10 を得るには, 貯蔵水量 180 l/d, 54 m³/y であり, 2.2.1 の場合とそれほど差はない。しかし, DF=50 では 980 l/d, 294 m³/y となるが, 余分の水はこれ程多くはない。すなわち, この方法では DF に限界がある。

1.1 でのべたように, 余分の水が 187 Kg/d であると DF=10.4 であり, 1.2.3 での蒸留法による HAW 濃縮の場合は, 余分の水は 34 l であるから DF は 2.7 である。この場合は 2.2.1 の方法によらねばならない。

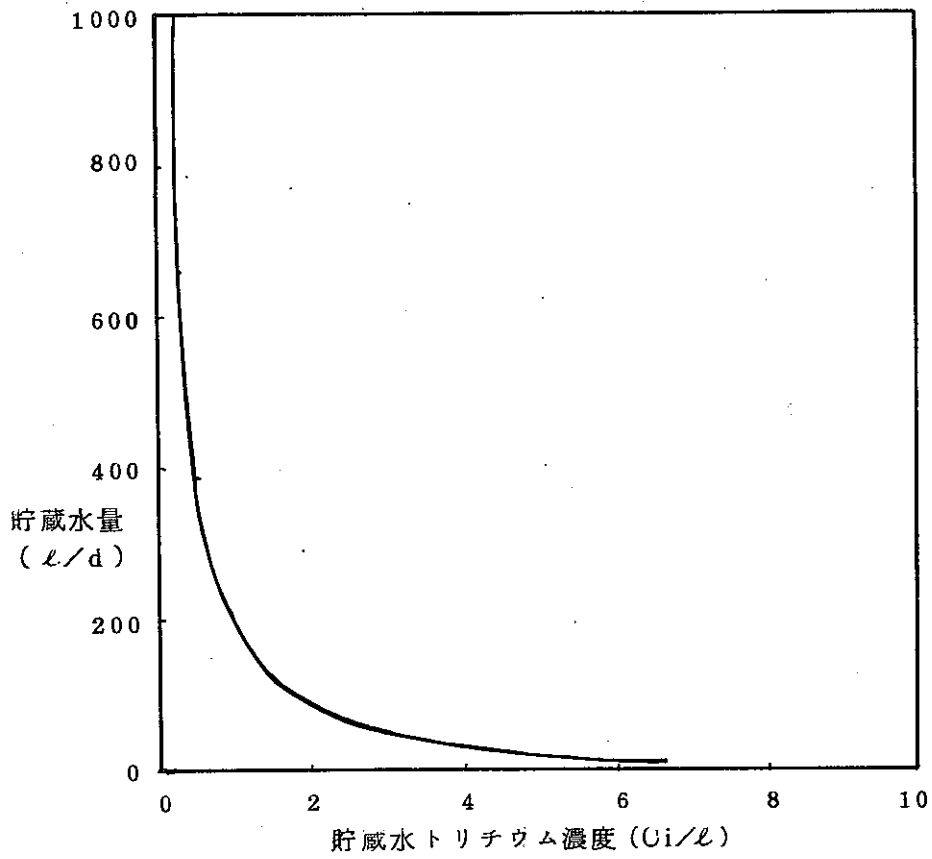


図 2-6 余分水が出ない系での貯蔵水 ³H 濃度と貯蔵水量の関係

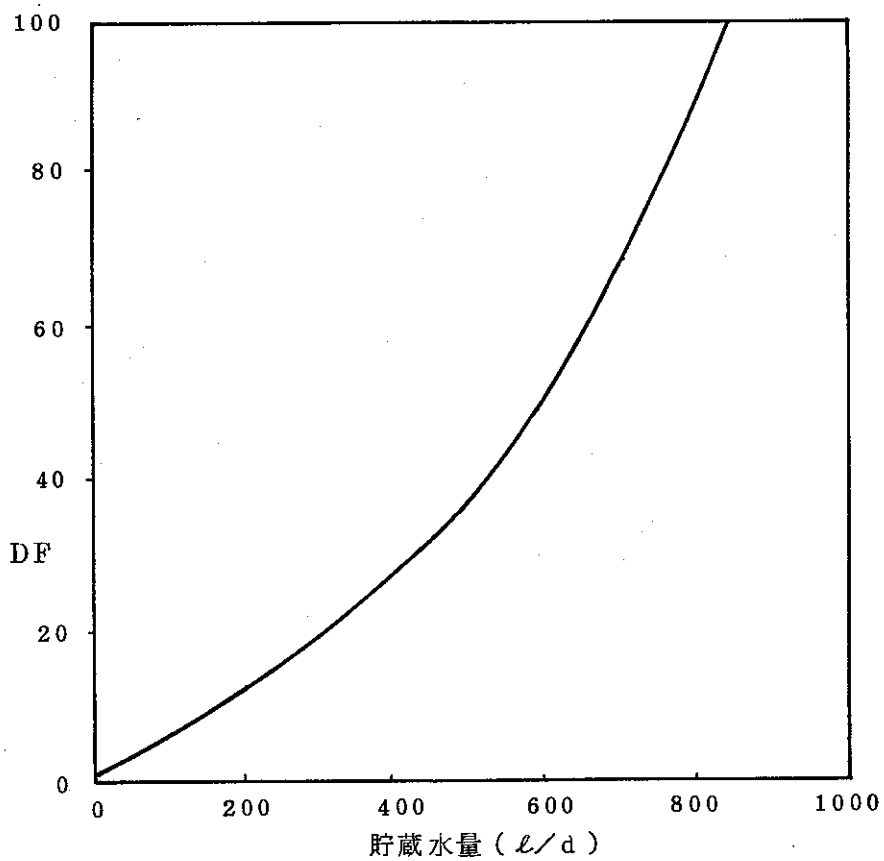


図 2-7 余分水が出ない系での貯蔵水量と DF の関係

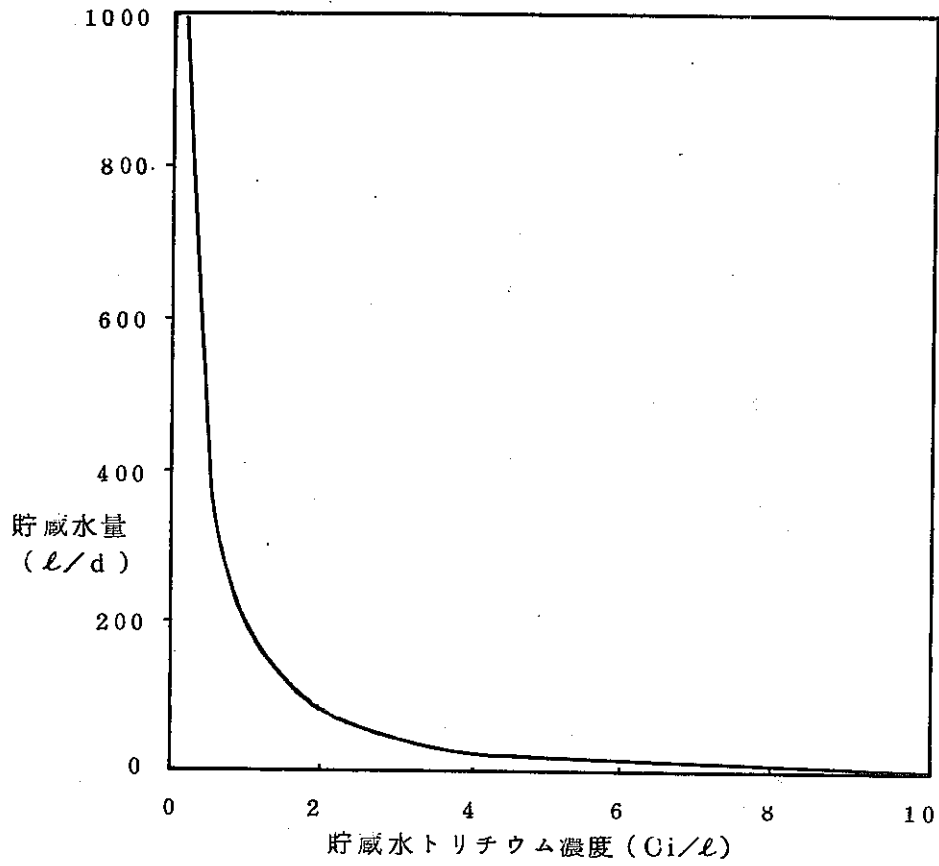


図 2-8 余分水が出る系での貯蔵水 ^3H 濃度と貯蔵水量の関係

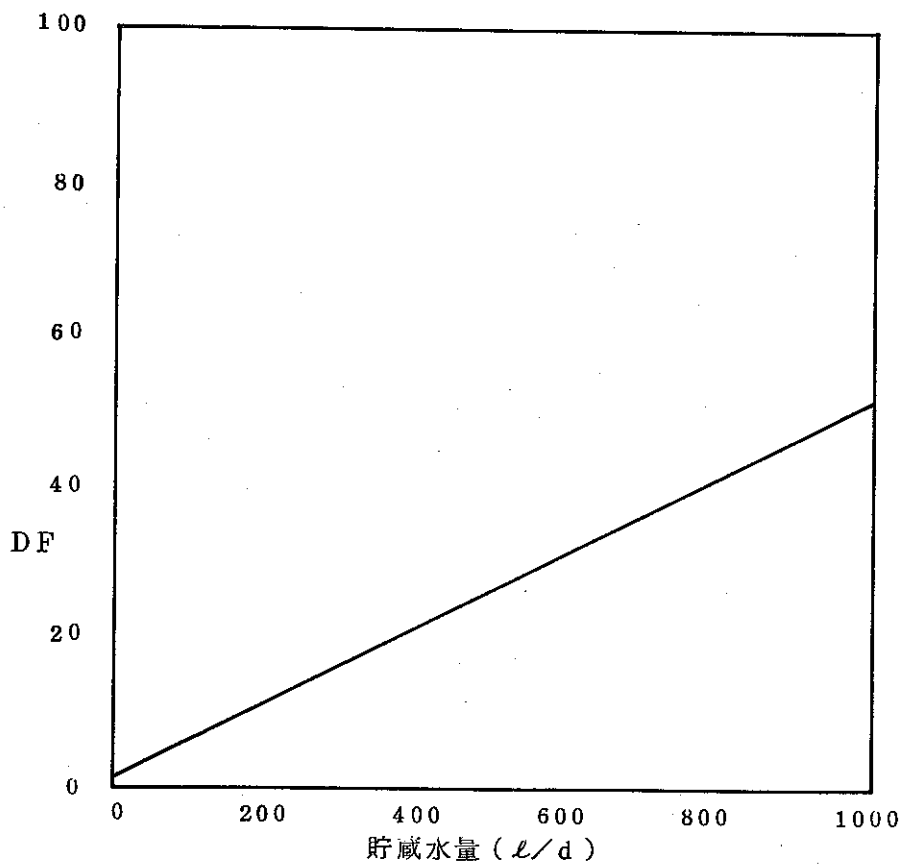


図 2-9 余分水が出る系での貯蔵水量と DF の関係

2.2.3 まとめ

循環水の一部貯蔵によるトリチウム放出量低減化の可能性を検討した。期待するDFが低い時(10位)では、貯蔵水量は155 l/d ~ 180 l/dである。この量は工学的貯蔵の可能な範囲にあると考えられる。DFを大にすると貯蔵水量が多くなるから本方法は適しない。しかし、トリチウムを長期保管でなしに、遠洋または海底投棄(容器封入、固化処理後)を採れば貯蔵問題は免がれる。そうすれば、この方法によりDFを上げることは可能である。

2.3 トリチウム水濃縮貯蔵による放出量低減化

クローズドリサイクルシステムにおいて、酸回収塔で回収される水の一部をExt Iのスクラバ水として用いる。この水をスクラバ水として用いる以前に、トリチウム濃縮装置を通す。ここで濃縮されたトリチウム水は貯蔵する。トリチウム貧化した水は、必要量の水を添加しスクラバ水として用いる。このような系での、トリチウム濃縮装置に入る水のトリチウム濃度、貯蔵水量、除染係数(DF)等の関係を検討した。条件は、2.2の場合と同じである。

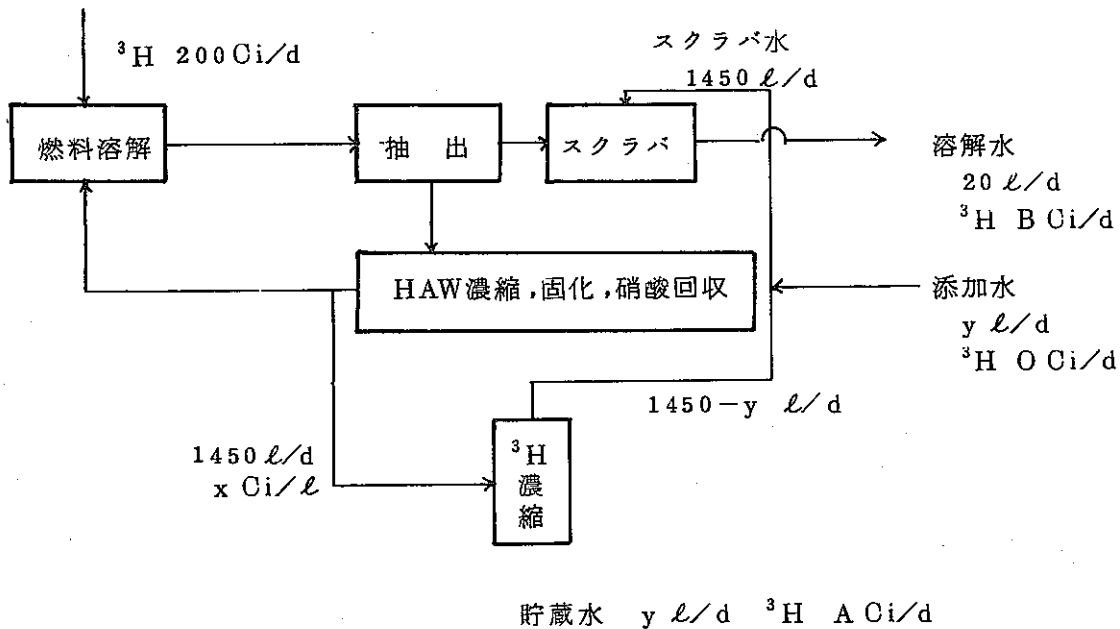


図 2-10 トリチウム水濃縮貯蔵による放出量低減化システム

2.3.1 クローズドリサイクル系において水が余らぬ場合

この場合は、貯蔵水にまわした水量 y l/d だけ補うことになる。したがって、スクラバ水のトリチウム濃度 B/20 は

$$B/20 = (1450x - A) / 1450 \quad (1)$$

トリチウム収支から

$$A + B = 200 \quad (2)$$

DFは

$$DF = (A + B) / B = 1 + A/B = 200 / B \quad (3)$$

これらから

$$DF = 14300 / (1450x - 200) \quad (4)$$

また、³H濃縮装置での、トリチウム富化された水（貯蔵水）のトリチウム濃度（C_w）と貧化された水のそれ（C_p）の比は

$$C_p = (1450x - A) / (1450 - y) = 725B / (1450 - y) \quad (5)$$

$$C_w = A / y \quad (6)$$

$$\therefore C_w / C_p = [(1450 - y) / 725y] \times A / B = (1450 - y)(DF - 1) / 725y \quad (7)$$

(4), (7)式を図示する。(図 2-11, 2-12)

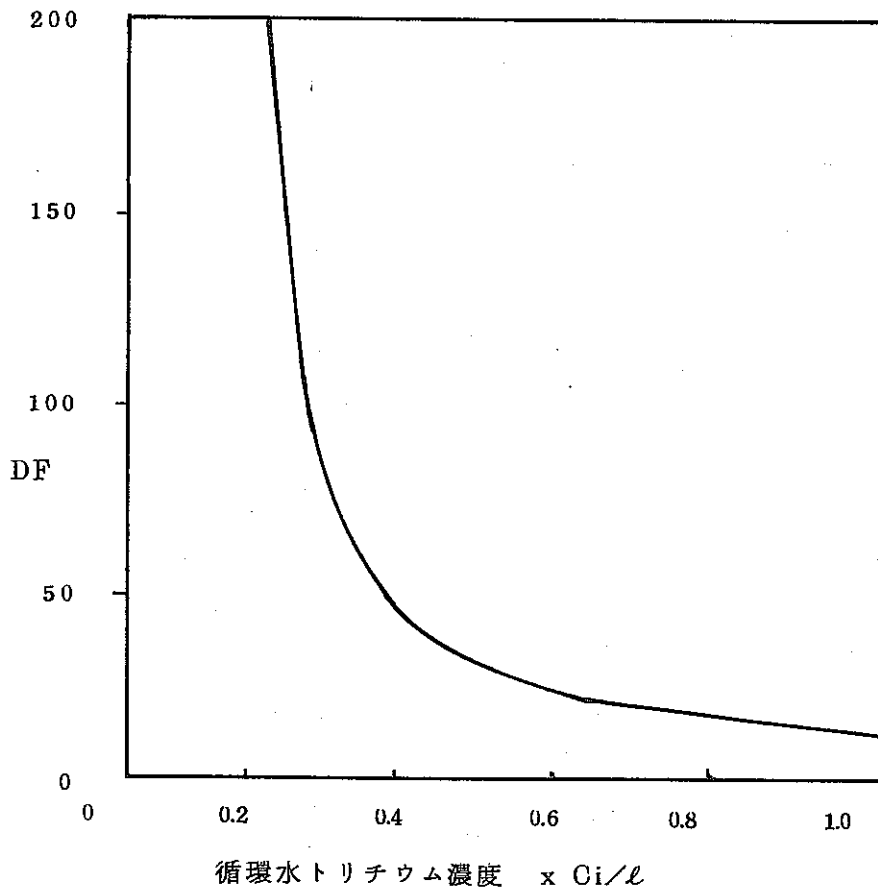


図 2-11 循環水 ³H濃度と DF の関係

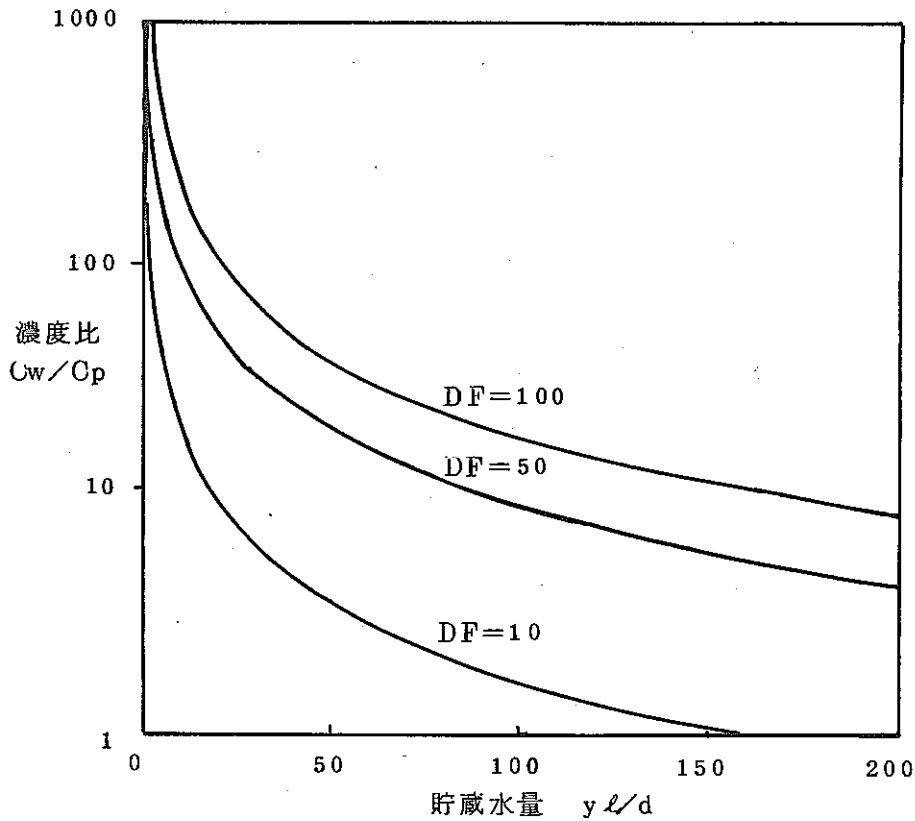


図 2-12 貯蔵水量と濃度比の関係

DFには、貯蔵水の量は直接には関係しない。濃度比は、 ^3H 濃縮除去装置の大きさ、性能を決定する一因子であるが、これに貯蔵水量が影響する。貯蔵コスト、または、投棄のための処理コストを小さくするために、貯蔵水量を少くすると、 ^3H 濃縮除去装置コストが増す。もっとも、 ^3H 濃縮除去装置は段数のカスケードであり、貯蔵水量を少くすること、つまり、トリチウム濃度を上げることは、最も小規模である最終段を付加することである。したがって、濃度比が大きくても、 ^3H 濃縮除去装置全体が大きくなるのではない。一方、貯蔵、または、投棄処理施設は、貯蔵水量に比例して大きくなる。よって、これらのコストの兼ねあいにより貯蔵水量は決められる。たとえば、 ^3H 濃縮除去装置として、水精留塔を採る時、DFを50にしたい場合、塔の最少理論段数は、貯蔵水量50 l/dでは59.3段であり、10 l/dでは92.6段となる。前者が2塔の時、後者は3塔必要となる。その代り、前者の一年分の貯槽で5年分貯められる。両場合とも循環水のトリチウム濃度は、0.33 Ci/lである。

2.3.2 クローズドリサイクル系において水が余る場合

前図において、 ^3H 濃縮除去装置に入る水量が、スクラバ水(1450 l/d)と余分の水(y l/d)を加えた量となり、添加水量は零である。スクラバ水中のトリチウム濃度B/20は、

$$B/20 = [(1450 + y)x - A] / 1450 \quad \dots\dots\dots (8)$$

トリチウム収支から

$$A + B = 200 \quad \dots\dots\dots (9)$$

DFは

$$DF = (A + B) / B = 1 + A/B = 20/B \quad \dots\dots\dots (10)$$

濃度比 C_w/C_p は

$$C_w = A/y \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$C_p = B/20 \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$C_w/C_p = 20A/By = 20(DF-1)/y \quad \dots\dots\dots (13)$$

(8), (9), (10)式から

$$DF = 14300 / [(1450 + y)x - 200] \quad \dots\dots\dots (14)$$

濃度比 C_w/C_p を y の関数として、 x または DF をパラメータとして図示した。(図 2-13, 図 2-14)。

また、 DF を y の関数として、 x をパラメータとして図示した。逆に x の関数として、 y をパラメータとして図示した(図 2-15, 図 2-16)。

これらから、 DF に対して、系で余る水(貯蔵水)量は若干の影響はあるが、さほど大きくない。循環水のトリチウム濃度の DF への影響は大きい。濃度比に対しては、両方とも影響は大きい。

$DF = 50$ の時、貯蔵水量 10 l/d の場合、濃度比 99、貯蔵水量 50 l/d の場合は濃度比 20 である。 ^3H 濃縮除去装置を水精留塔とすると、塔の最少理論段数は、前者が 93.2 段、後者は 60.4 段となる。

2.3.3 両場合の比較

両場合とも、循環水のトリチウム濃度および貯蔵水量が同じならば、 DF 濃度比とも殆んど差がない。

したがって、最適貯蔵水量が、クローズドリサイクル系で余る水と同程度量であれば、プロセスを大きく変える必要はない。

しかし、最適貯蔵水量が少い場合は、系において余る水をそれに合わせるために、1, 2, 3 で述べたようにプロセスの変更開発が必要である。

トリチウム水を利用する場合は、かなりの高濃度であることが要求されるから、系としては、余分の水がでないほうがよい。

結局、トリチウム低減化プロセスとしては、両場合に差はないが、トリチウム水の貯蔵投棄、利用の点で柔軟性があるから、クローズドリサイクルシステムとしては、水の余らぬプロセスを採るべきである。

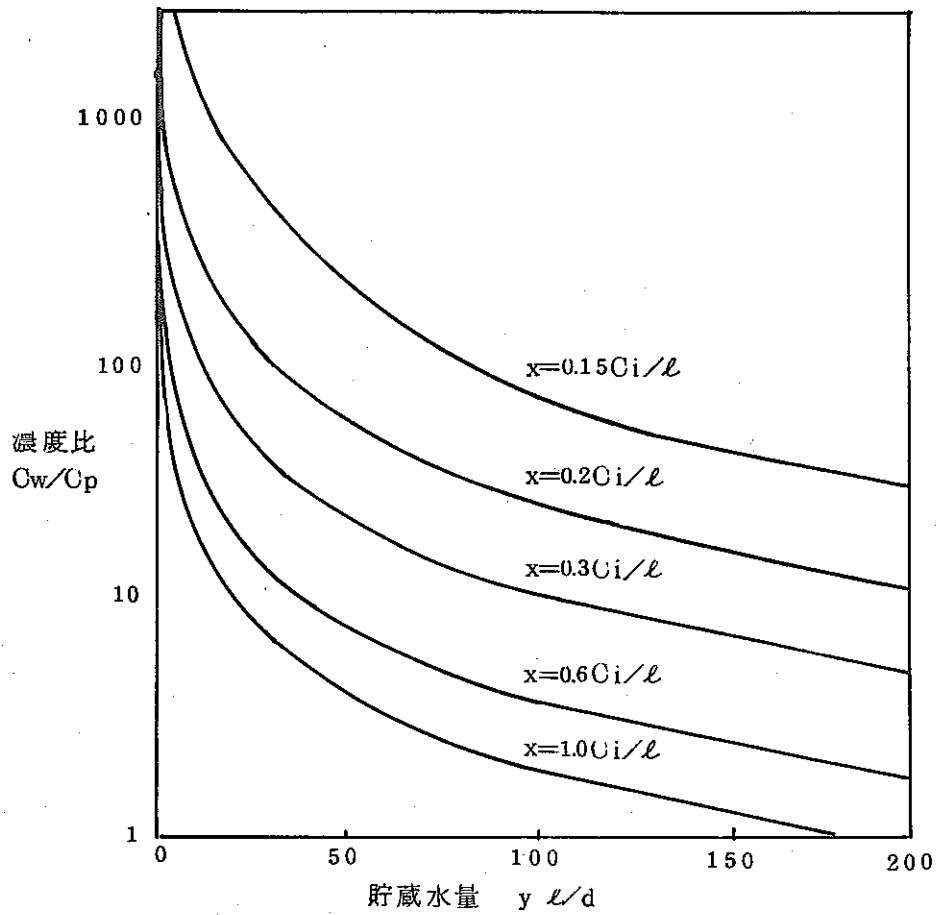


図 2-13 貯蔵水量と濃度比の関係

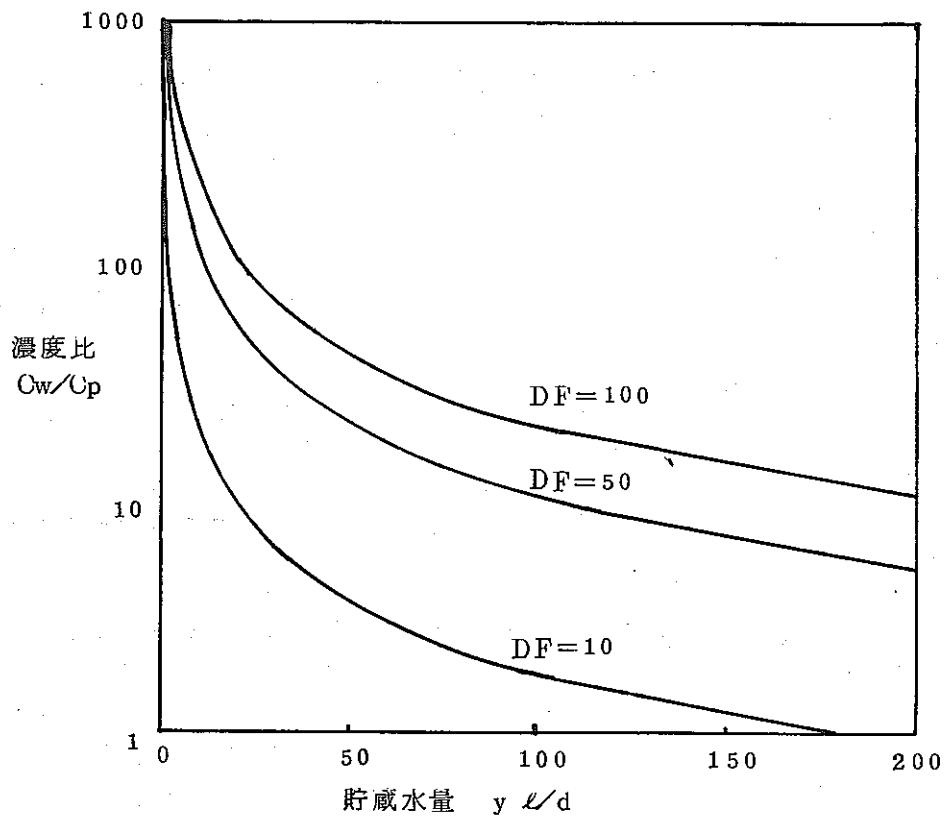


図 2-14 貯蔵水量と濃度比の関係

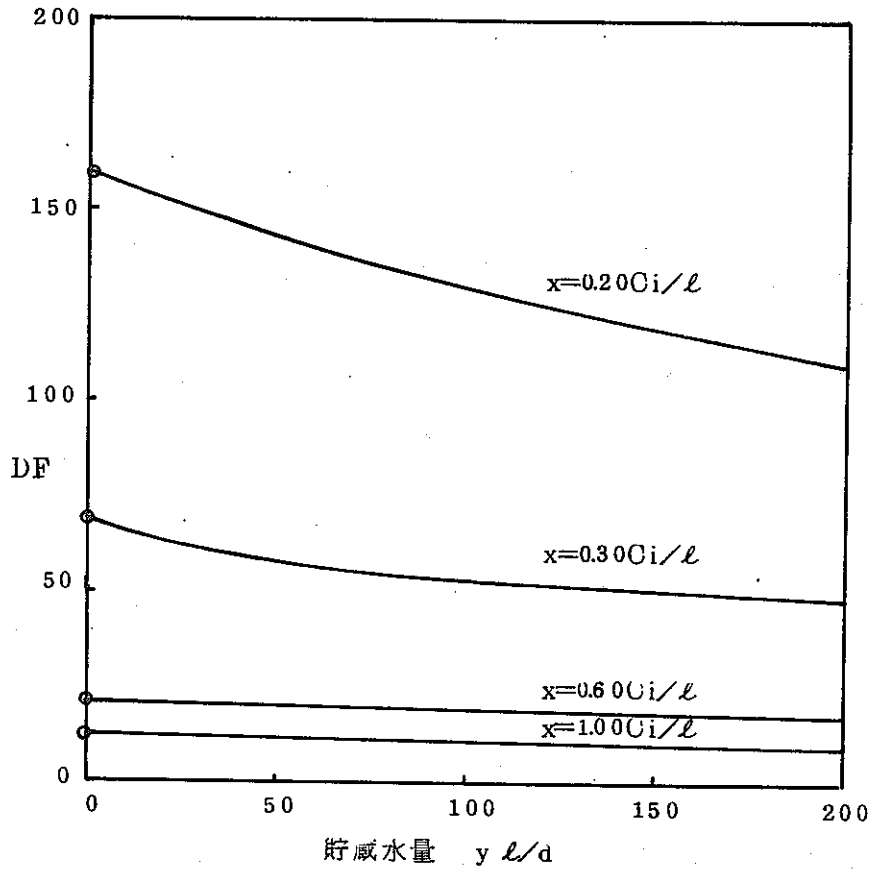


図 2-15 貯蔵水量と DF の関係

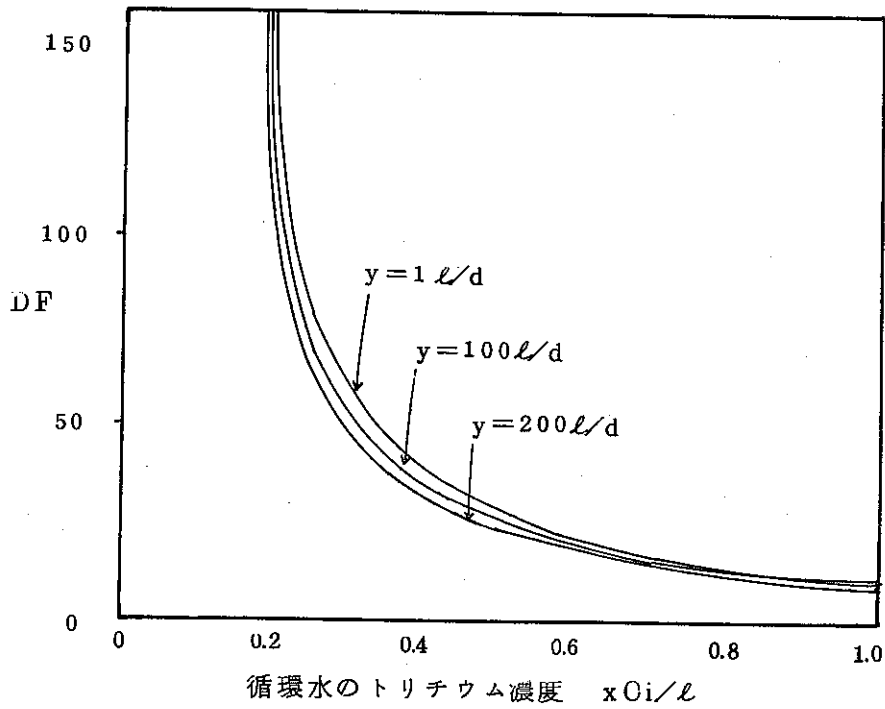


図 2-16 循環水のトリチウム濃度と DF の関係

2.4 クローズドリサイクルシステムにおけるトリチウム放出低減化まとめ

本章で検討した各システムにおいて、DF=10の場合の諸元を、表2-3に示す。

表2-3 放出量低減化方法の比較

放出量低減化方法	循環水中のトリチウム濃度	トリチウム水貯蔵量	濃縮装置
崩壊	1 Ci/l	1000m ³	不要
貯蔵 A	1.25 Ci/l	465m ³ /10年	不要
貯蔵 B	1 Ci/l	540m ³ /10年	不要
濃縮 A	1.1 Ci/l	任意	必要
濃縮 B	0.9 Ci/l	約100m ³ /10年	必要

A 水の余らぬ系

B 水の余る系

濃縮法は、その技術開発が必要な点から、近い将来においては、崩壊、または貯蔵によることが現実的である。しかし、トリチウムの再利用が日程に上る時は、その濃縮が必要となるから、濃縮法による低減化が好ましい。

高いDFが要求される場合は、崩壊および貯蔵法では限度があり、濃縮法によらねばならない。

第三章 トリチウム濃縮法

トリチウム濃縮法としては、重水製造のために検討された方法が考えられる。これらには

二重温度交換法

恆容電解法

減容電解法

水蒸留法

水-水素間トリチウム交換反応と水素精留との組合せ

水電解と水素精留との組合せ

などがある。

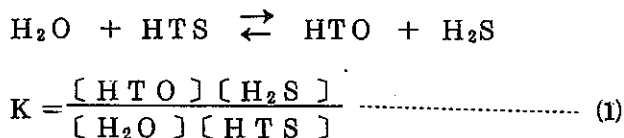
これらの方法について、クローズドリサイクルシステムにおけるトリチウム濃縮による放出量低減化システムへの採用の可能性を検討した。

3.1 二重温度交換法

3.1.1 概 要

二重温度交換法に用いられる系は、 H_2O-H_2S 、 NH_3-H_2 、 H_2O-H_2 があるが、除去対称が、 H_2O 中のHTOの形であること、実用可能な触媒がないことから、 H_2O-H_2S 系 即ちGS Processに検討範囲はしぼられる。

GS Processは、次の反応の平衡定数が温度により差のあることを利用している。



Kは、温度が高くなると小さくなる。即ち、HTOを含んだ水と H_2S とをCold, Hot towerで接触させると、Hot towerではTはGas phaseに抽出され、Cold towerではliquid phaseに抽出される。

図3-1のように H_2S を循環させ、Recycle水をFeed Waterとして、多段Cold towerの塔頂に入れる。ガス吸収と同様のプロセスにより水はT富化される。富化された水は、一部はProductとして、ぬきとり貯蔵する。大部分は、Hot tower塔頂に送る。多段Hot towerでは、逆ガス吸収プロセスで、 H_2S ガスが、T富化される。水はT貧化され、Recycle回収水として用いる。

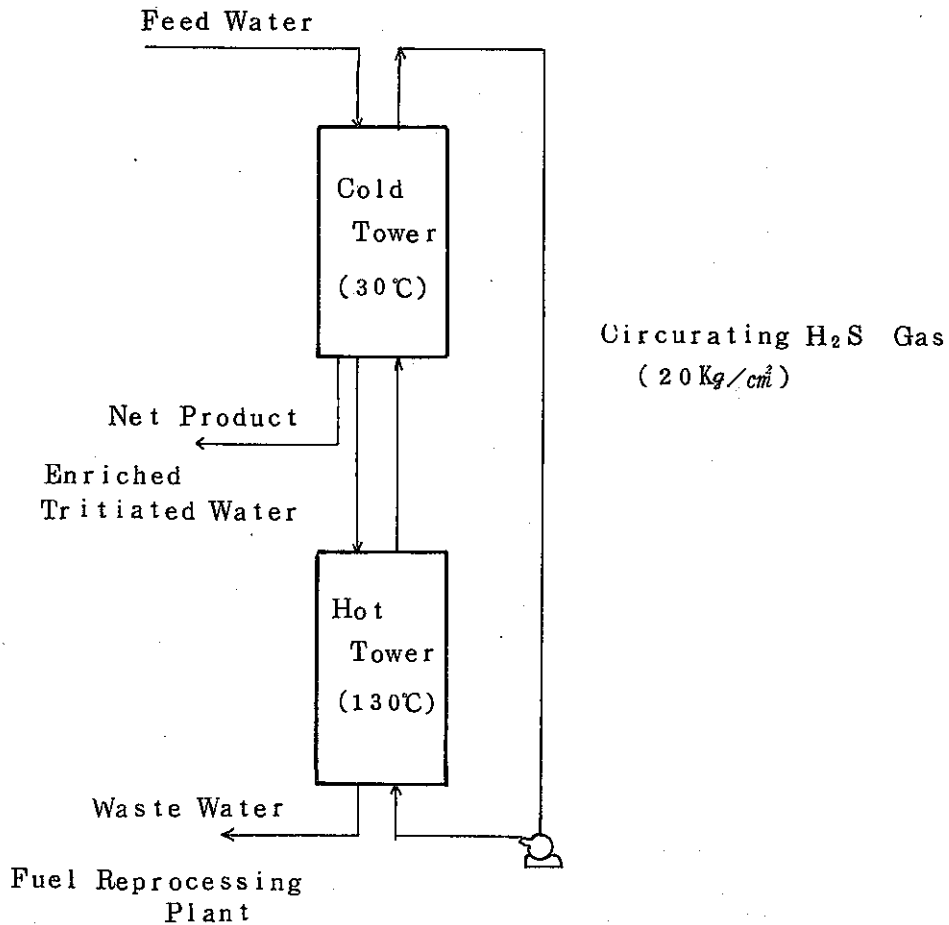


図 3 - 1 二重温度交換法

3. 1. 2 理論除去率

x_{n+1}^c = Feed Water 中の T conc

x_{n+1}^h = Waste Water 中の T conc

y_{n+1}^c = Cold tower 出口の H_2S 中の T conc

y_{n+1}^h = Hot tower 入口の H_2S 中の T conc

K_c = Cold tower での交換反応平衡定数

K_h = Hot tower での交換反応平衡定数

とすると, (1)式から

$$K_c \cdot y_{n+1}^c = x_{n+1}^c$$

$$K_h \cdot y_{n+1}^h = x_{n+1}^h$$

$$\therefore x_{n+1}^h / x_{n+1}^c = K_h / K_c \quad (\because y_{n+1}^c = y_{n+1}^h)$$

除去率は

$$1 - x_{n+1}^h / x_{n+1}^c = 1 - K_h / K_c$$

従って, 両塔の温度差が大であるほど除去率は高くなる。D₂Oの場合, 温度は30℃と

130℃が選ばれており，除去率は，20%位であり，理論値に対し，92%の値である。トリチウムの場合， $K_0 = 2.94 (30^\circ\text{C})$ $K_0 = 2.25 (130^\circ\text{C})$ であるから，理論除去率は23.5%である。

3.1.3 二重温度交換法の採用の可能性

以下の理由により， H_2S を用いる二重温度交換法は，クローズドリサイクルシステムでのトリチウム水濃縮による放出量低減化システムに組みこむことは困難である。

- a 高圧下での操作であるため，トリチウムおよび H_2S の漏洩の可能性が大きい。
- b H_2S に対する耐触材料の問題
- c 理論除去率が，1対の塔では決定されており，このため，DFを大にするため，循環水中のトリチウム濃度を低くしようとしても，現実的に限界があり，不可である。
- d Purex Processに H_2S を加えることになり，プラント全体への影響が大きい。

3.2 恒容電解法

水を電解すると，電解残液はトリチウム富化される。電槽中に水を補給せずに電解を続けると，電解質濃度が高くなり，更に続けるには，蒸留しなければならない。操作はバッチ式となり，トリチウム漏洩も多くなる可能性がある。

恒容電解法は，電解槽中の液量は一定となるよう，水を供給しながら電解する方法である。トリチウム富化された水は，その電解温度での水の蒸気圧に相当する量だけ電解ガスに含まれるから，これを冷却分離する。電解方法が多段のカスケードの場合，これは次段への供給水とする。最終段のそれをトリチウム濃縮除去貯蔵水とする。この方法は，自動化できるが，トリチウムを対象とする場合は，最適と考えられる。

3.2.1 基礎式

電解槽への供給水量を $F \text{ l/d}$ ，電解ガス量を水に換算して $G \text{ l/d}$ ，電解槽から出るトリチウム富化された水の量を $W \text{ l/d}$ とし，また，それらのトリチウム濃度を $f, g, w \text{ Ci/l}$ とする。

3.2.1.1 一段の場合

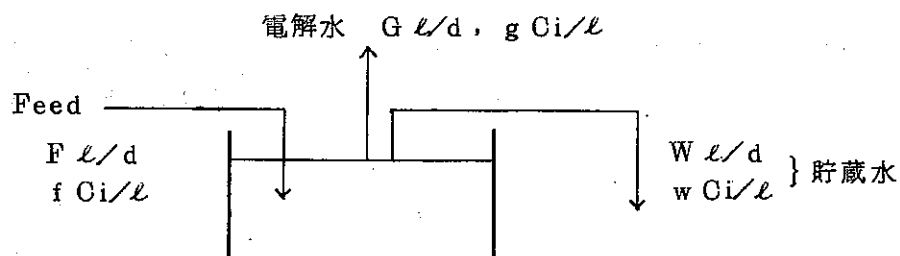


図 3-2 一段恒容電解

定常状態では、水および、トリチウム収支から

$$F = G + W \quad (1)$$

$$F f = G g + W w \quad (2)$$

分離効率 α は

$$w/g = \alpha = 20 \quad (3)$$

これらから

$$F = W(w-g)/(f-g) = 19Ww/(20f-w) \quad (4)$$

3.2.1.2 二段の場合

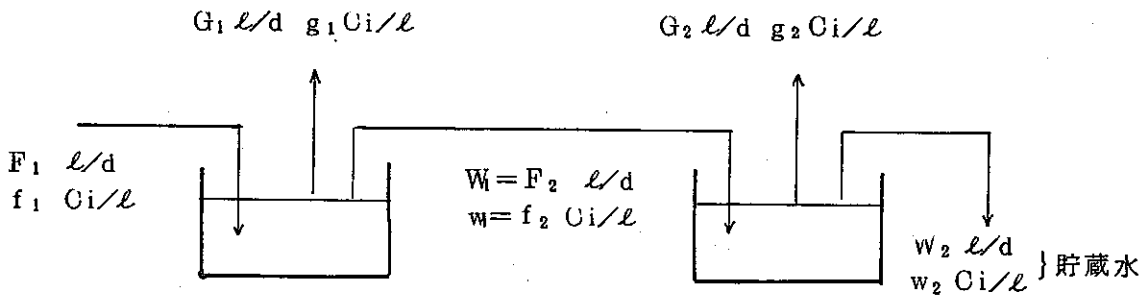


図 3-3 二段恒容電解

上と同様にして

$$F_1 = 19 F_2 f_2 / (20 f_1 - f_2) \quad (5)$$

$$F_2 = 19 W_2 w_2 / (20 f_2 - w_2) \quad (6)$$

$$\therefore F_1 = 19^2 f_2 W_2 w_2 / (20 f_1 - f_2)(20 f_2 - w_2) \quad (7)$$

総電解量 $G_1 + G_2$ は

$$G_1 + G_2 = (F_1 - W_1) + (F_2 - W_2) = F_1 - W_2 \quad (8)$$

したがって、貯蔵水量がある値である時、総電解量が最少となるのは、 F_1 の値が最少の時である。この時の電解条件が最適条件である。 F_1 の最少値は、 W_2 、 w_2 、 f_1 が与えられた時、 f_2 が次の値をとる時である。

$$f_2 = \sqrt{f_1 \cdot w_2} \quad (9)$$

3.2.2 電解一段の場合のトリチウム濃縮除去

クローズドリサイクル系で水が余る場合を考える。2.3.2と同様に、 A 、 B 、 x 、 y を定める。

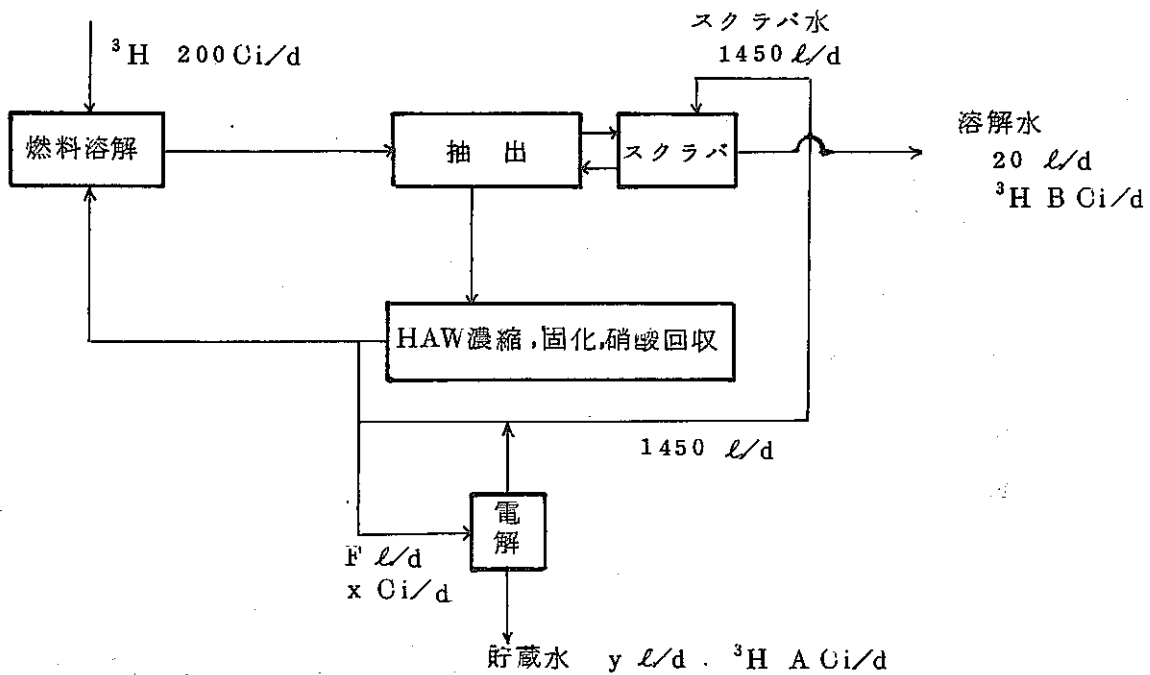


図 3-4 電解濃縮によるトリチウム放出量低減化システム

スクラバ水の一部を、電解してトリチウムを濃縮除去する。したがって、Feed 水量は、 $1450 + y$ よりも少くなければならない。

$$F \leq 1450 + y \dots\dots\dots (10)$$

また

$$f = x, \quad W = y \quad w = A/y \quad Ww = A \dots\dots\dots (11)$$

DF は、2.3.2 と同様に

$$DF = 14300 / [(1450 + y) x - 200] \dots\dots\dots (12)$$

A は

$$A = W \cdot w = 200 (1 - 1/DF) \dots\dots\dots (13)$$

したがって、DF と y を設定すれば、(12)式により $f (=x)$ 、(13)式により $W \cdot w$ 、(11)式により w が定まり、これらにより F が求められる。この結果を図 3-5、3-6 に示す。

Feed 水量、電解量ともに、貯蔵水量が 20 l/d 以下では急激に多くなる。よって、20 l/d が、電解一段の場合の下限であろう。また DF と Feed 水量の関係から、可能な DF は、50 位である。貯蔵水量の上限は 150 l/d と考えられるが、これでは DF 50 は達成できない。

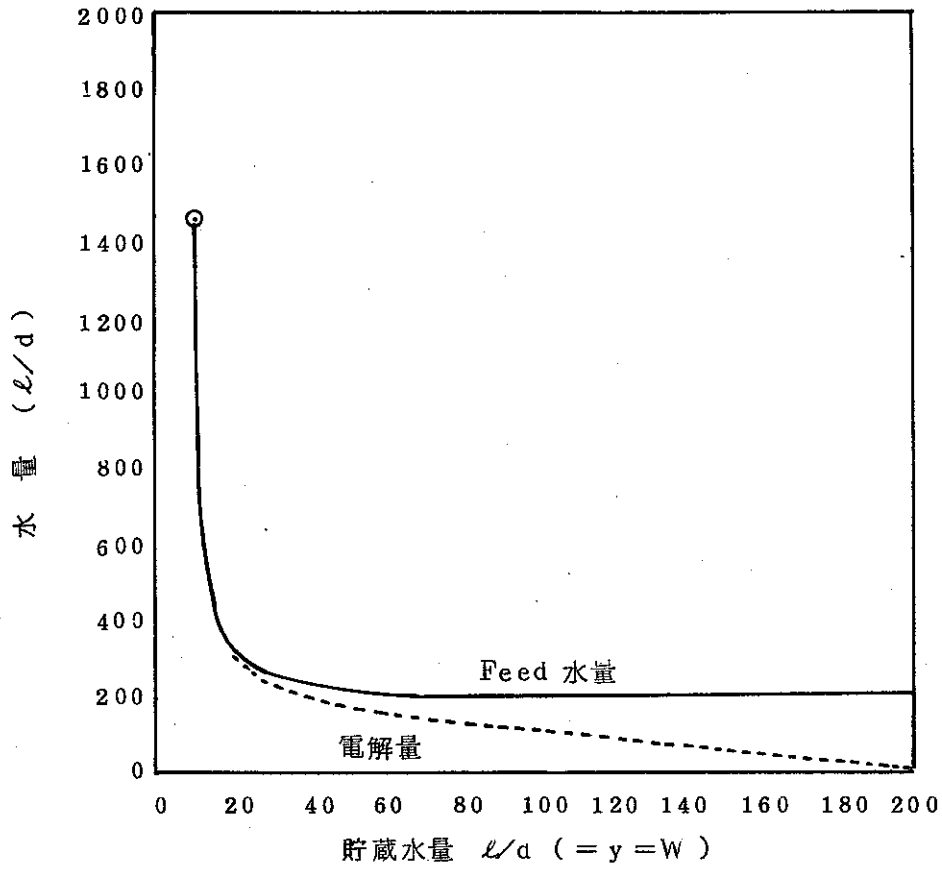


図 3-5 DF=10 の場合の貯蔵水量と Feed, 電解量の関係

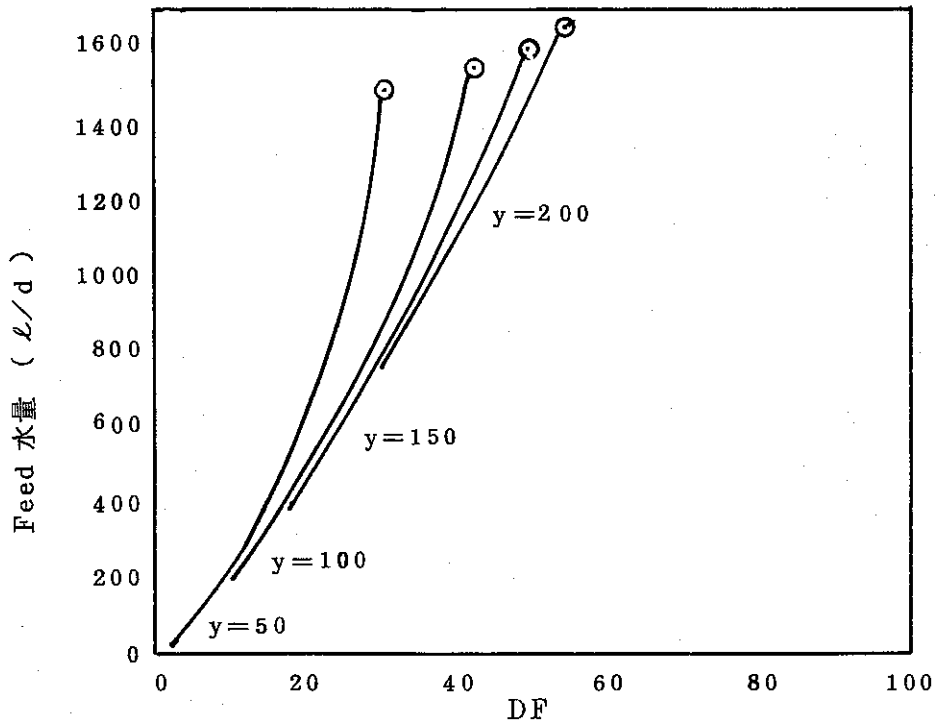


図 3-6 DF と Feed 水量の関係

貯蔵水量 100 l/d, DF=40 の場合の, 電解によるトリチウム濃縮除去の概略は次である。

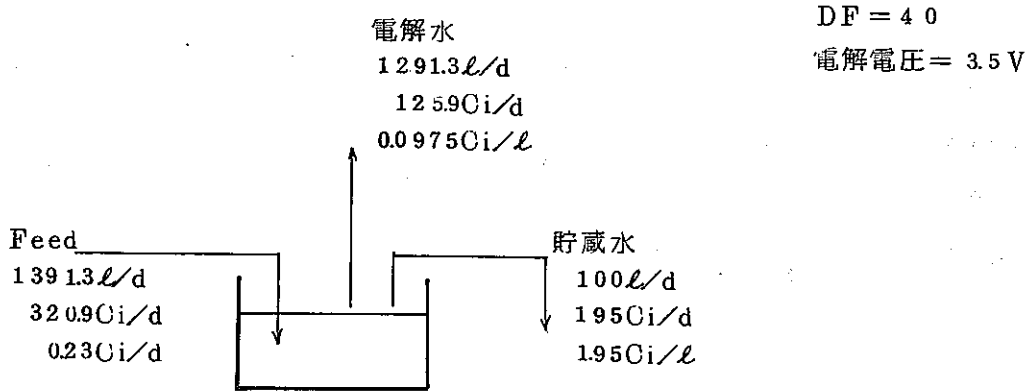


図 3-7 一段恒容電解によるトリチウム回収

3.3.3 電解二段の場合のトリチウム濃縮除去

前節と同様に, 水が余る場合を考え, この余分の水を濃縮貯蔵水量とする。

$$F_1 \leq 1450 + y \quad (14)$$

$$f_1 = x \quad w_2 = y \quad w_2 = A/y \quad W_2 w_2 = A \quad (15)$$

$$DF = 14300 / [(1450 + y)x - 200] \quad (16)$$

$$A = W_2 w_2 = 200(1 - 1/DF) \quad (17)$$

したがって, y, DF をきめれば(16)式から x が求められる。これから, 最適条件の場合の f₂ が(9)式により算出できる。これから, (5), (6)式により F₁, F₂ が定まる。

二段の電解では, DF=100 が可能である。また, DF=50 の場合, 総電解量は, 貯蔵水量 100, 50, 10 l/d のそれぞれの場合, 640, 750, 1400 l/d である。貯蔵水量を少なくする必要のある場合は, 更に電解段数を増さなければならない。循環水中のトリチウム濃度については, 2.3.2 を参照されたい。貯蔵水量 50 l DF=50 の場合の概略を次に示す。

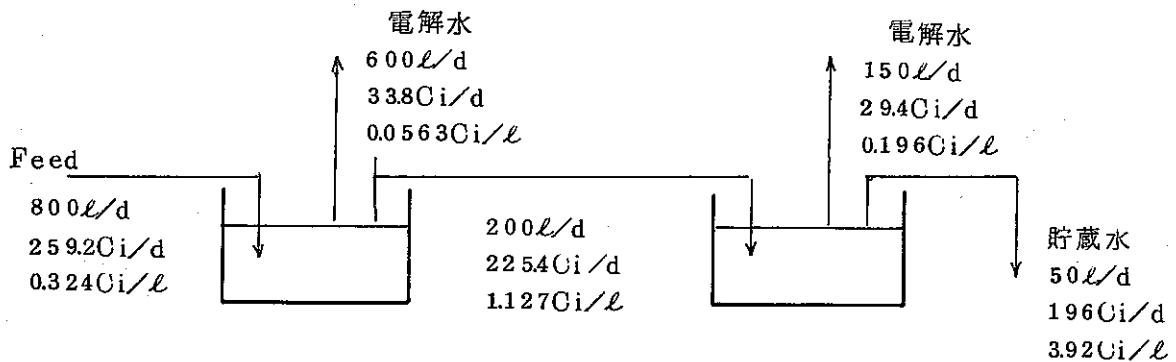


図 3-8 二段恒容電解によるトリチウム回収

電解二段では，第二槽での電解水のトリチウム濃度は，Feed 水のそれをこえることはないから，第一槽に加える必要はない。

3.3.4 恒容電解法における最少総電解量について

二段よりも多段の恒容電解では，電解水のトリチウム濃度がFeed 水のそれを越えることがあるから，これを前段，または，前々段にもどし電解するべきである。この方法をとった時の総電解量について検討する。

第 r 槽での電解を次のようにする。全槽数は n 個とする。

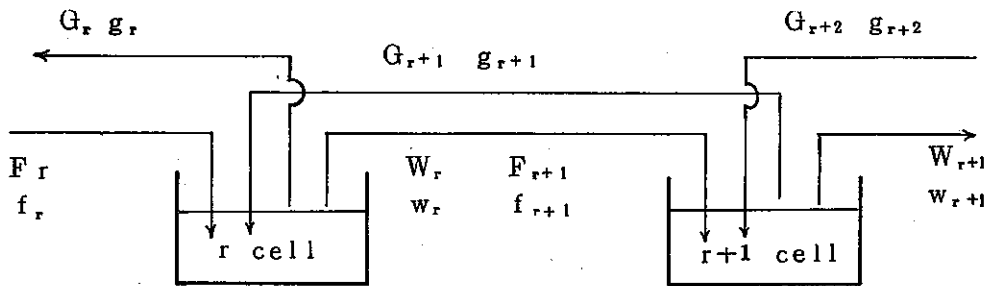


図 3-9 多段恒容電解

F, f, G, g, W, w の定義は前節と同じである。

第 P 槽までの電解水は電槽にもどさず，スクラバー水とする。物質収支から

$$F x - (G_1 g_1 + G_2 g_2 + \dots + G_p g_p) = A \quad (18)$$

$$F - (G_1 + G_2 + \dots + G_p) = y \quad (19)$$

総電解量 E は

$$E = \sum G_x > \sum G_x = F - y \quad (20)$$

(18)式から

$$F x - A = G_1 g_1 + G_2 g_2 + \dots + G_p g_p > g_1 \sum G_i = g_1 (F - y) \quad (21)$$

$$\therefore g_1 < g_i$$

$$\therefore F > (A - g_1 y) / (x - g_1) = y + (A - y x) / (x - g_1) \quad (22)$$

(20), (22)式から

$$E > (A - y x) / (x - g_1) \quad (23)$$

(23)式の右辺は， g_1 が最少になる時，最少となる。何故なら，DF, y を定めれば，A, x は定まり，変数は g_1 だけとなるからである。

$$g_1 = f_2 / \alpha > x / \alpha = x / 20 \quad (24)$$

$$\therefore E > (A - y x) / (x - x / 20) = 20 (A - y x) / 19 x \quad (25)$$

図 3-12 に、式を示す。

貯減水量 50 ℓ/d の場合において、二段恆容電解の総電解量と多段恆容電解の最少総電解量との比較を表 3-1 に示す。

表 3-1 総電解量比較

電解法 DF	二段恆容電解	多段恆容電解
10	130 ℓ/d	> 120 ℓ/d
50	750 "	> 580 "
100	1200 "	> 860 "

高 DF では、総電解量は二段の場合がかなり大であるが、低い場合はそれほど差はない。したがって、恆容電解の場合、二段か三段のカスケードで充分と考えられる。

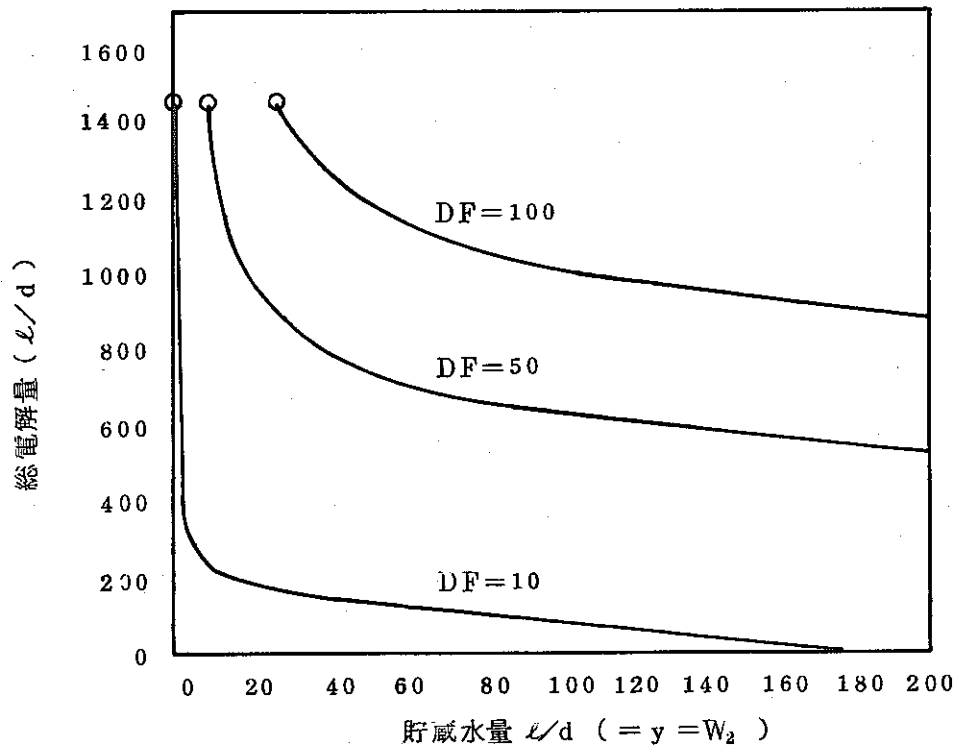


図 3-10 二段恆容電解での総電解量

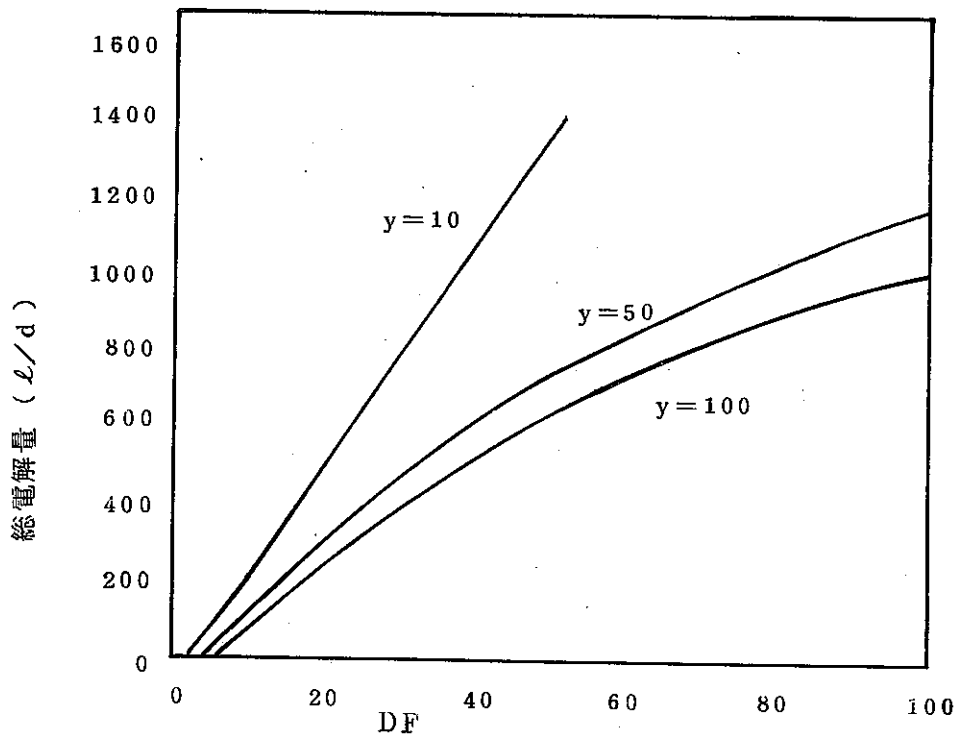


図 3-11 二段恒容電解での総電解量

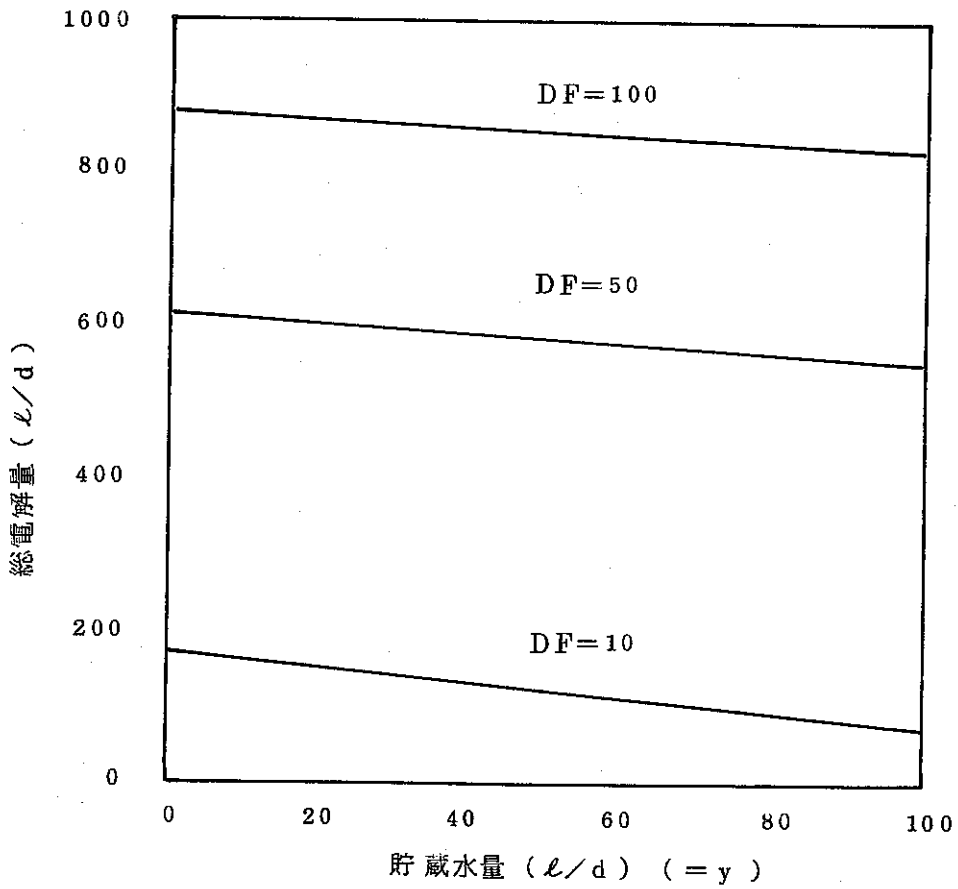


図 3-12 最少総電解量

3.3 減容電解法

減容電解法は、回分式電解であり、電解質を加えた系を電解し、電解を続けることが困難になった時点で中止し、水と電解質とを分離し、水の電解質濃度を再調整し、次の段の電解を行なう方法である。

この方法は前節の恆容電解に比し、操作が複雑であることから、実施は困難である。

3.4 水蒸留法

HTOとH₂Oの蒸気圧比を、図3-13に示す。分離係数を大きくとるため、減圧蒸留となる。

水蒸留法は、分離係数は、他法に比べ小さいが、操作が容易かつ安定しているため検討に値する。

この方法の開発は、基本的には確性試験であるが、フィードが弱硝酸酸性であることから塔底での濃縮による材質上の問題があり、これの対応策を考える必要がある。

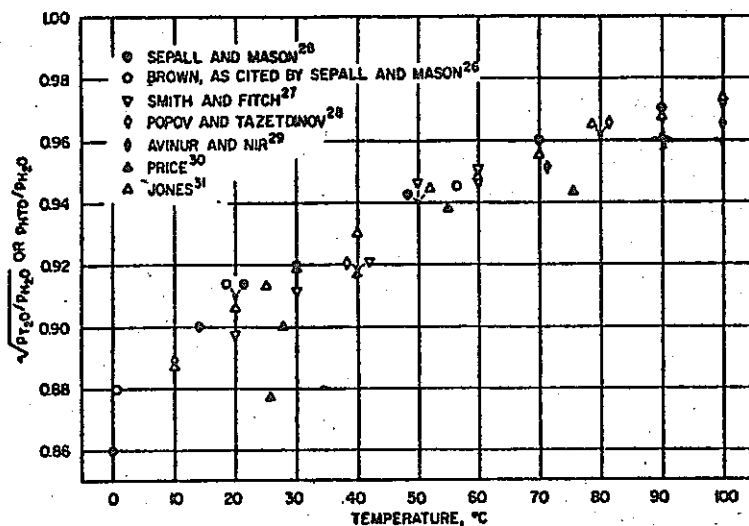


図3-13 Relative vapor pressures of HTO and H₂O. Note that p_{HTO}/p_{H₂O} is the reciprocal of the separation factor.

3.5 水-水素間トリチウム交換反応と水素精留の組合せ

水と水素間では、トリチウム交換反応がおこる。



この反応は、高温では右側に進む。よって、高温でトリチウムを含む水を H_2 と接触させ、生成したHTを含む水素を深冷し、水素精留を行なう。

この方法は、重水炉で、重水中に含まれるトリチウムを除去するために用いられるが、再処理においては、操作の繁雑性、安全性の点から採用する利点はない。

3.6 水電解と水素精留との組合せ

トリチウムを含む水を電解し、精製したトリチウムを含む H_2 を深冷し精留する。トリチウム貧化した水素は、酸素と再結合させ、クローズドリサイクル系にもどす。

この方法は、トリチウムを含む水から、可能な限りトリチウムを除く目的には、平衡反応を用いないから、秀れているが、再処理においては、操作の繁雑性、安全性の点から採用する利点はない。

3.7 トリチウム濃縮法 まとめ

クローズドリサイクルシステムにおけるトリチウム濃縮による放出量低減化システムへの採用の可能性を、各種の濃縮方法について検討した。

これらの内、採用の可能性のあるものは

- a 恆容電解法
- b 水蒸留法

の二法と考えられる。

第四章 5 t/d の再処理工場でのトリチウム 放出量低減化システム

将来の 5 t/d の処理能力を有する Purex 法再処理工場に、クローズドリサイクルシステムを適用した場合のシステムの概要を検討した。

4.1 クローズドリサイクルシステム

使用済燃料に伴なわれて入ってくるトリチウム量を 3200 Ci/d、溶解槽で発生する水を 0.4 t/d とし、第一抽出で溶解水として系外に出る水量を 0.15 t/d、スクラビングに用いる水量を 1.05 t/d とする。必要な DF をきめれば、クローズドリサイクル系の水およびトリチウム収支が定まる。

DF が 10、50、100 の場合の系の、水およびトリチウムについてのフローシートを 図 4-1、図 4-2、図 4-3 に示した。

4.2 トリチウム濃縮装置

4.1 で提出した系は、水を別途に添加しない系としたため、トリチウム貯蔵にあたっては濃縮除去装置が必要である。

この装置として、第三章の検討結果に基づき、蒸留および恒容電解をとりあげ、概要を検討した。

検討結果を、図 4-4、図 4-5、表 4-1 に示した。

これにより、蒸留法と恒容電解法とを比較すると、蒸留法は、蒸留塔高が約 10 m 位になるが、所要床面積は少ないと考えられる。恒容電解法は再結合装置等も含めると、かなりの床面積が必要と考えられる。また、ユーティリティが、Kw-h/d 換算では両方とも大差がなく、電力費が高いことを考えると、恒容電解法はかなり高いことになる。従って、この結果では、蒸留法に利点がありそうに思われる。

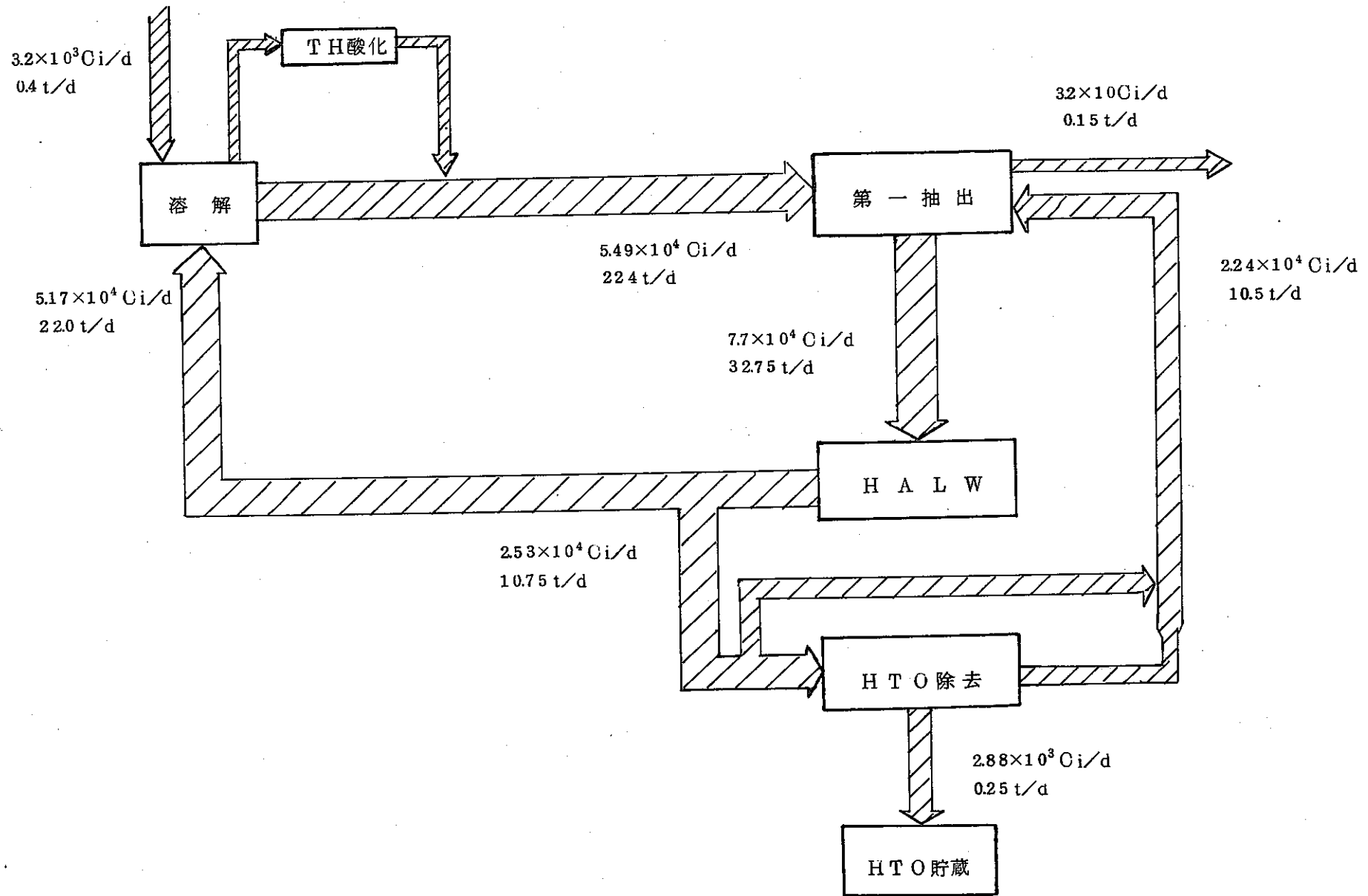
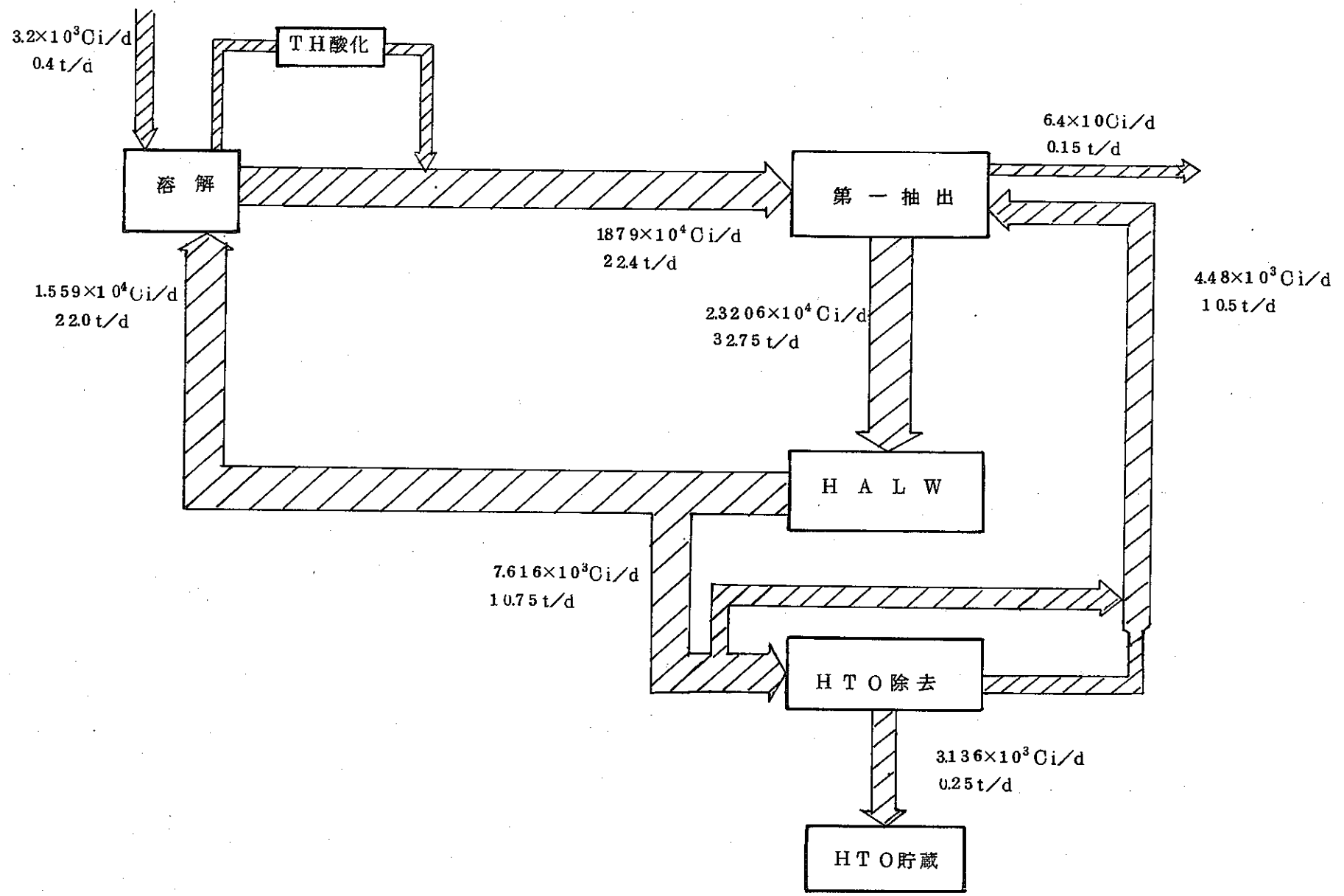


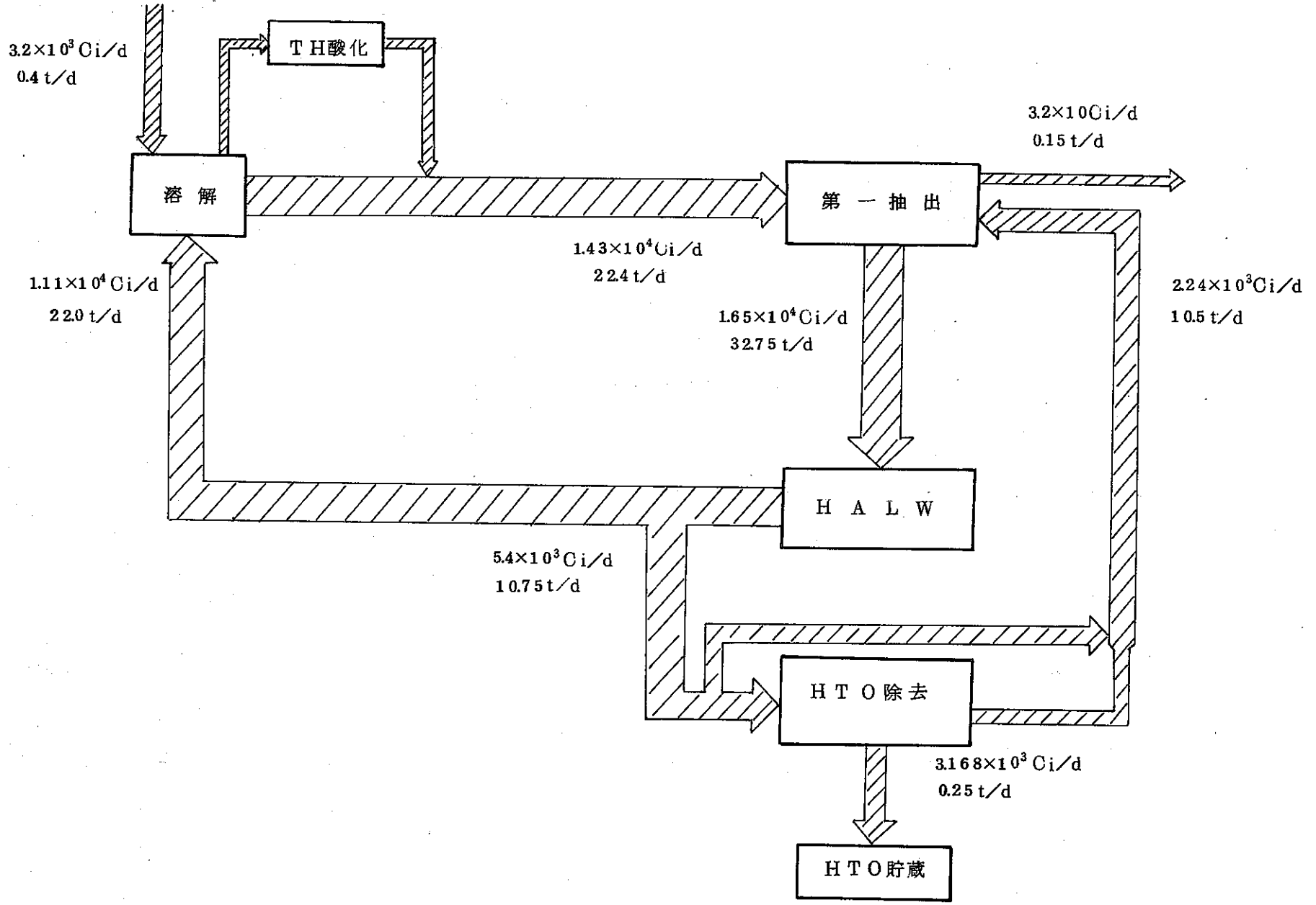
図 4-1 5 t/d再処理工場のトリチウム放出量低減化システム

DF = 10



-49-

図4-2 5 t/d再処理工場におけるトリチウム放出量低減化システム DF=50



-50-

図 4-3 5 t/d 再処理工場におけるトリチウム放出量低減化システム DF = 100

表 4-1 トリチウム濃縮装置諸元

³ H除去法, 諸元	³ H放出量低減率	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$
蒸留				
Feed		10.75 t/d	10.75 t/d	10.75 t/d
Distillate		10.50 t/d	10.50 t/d	10.50 t/d
bottoms product		0.25 t/d	0.25 t/d	0.25 t/d
Vapour 8)		25.46 t/d	126.3 t/d	185.3 t/d
Minimum Reflux Ratio 1)		0.95	7.35	11.1
Number of theoretical Plates 2)		33.6	68.3	82.7
Diameter 3) 8)		1.015 m	2.26 m	2.73 m
Heat 8) (kcal)		1.42×10^7	6.86×10^7	1.00×10^8
(kw-h)		1.65×10^4	7.98×10^4	1.17×10^5
恒容電解 4)				
One Stage		可	不可	不可
Feed		1.54 t/d		
Number of Cells(10,000A) 5)		16.1		
Power (A)		1.61×10^5 A		
(kw-h/d)		1.35×10^4		
(yen/d)		127.1×10^3		
Two Stages				
Feed				
1st Stage		1.40 t/d	6.41 t/d	10.13 t/d
2nd Stage		0.59 t/d	1.27 t/d	1.59 t/d
Number of Cell (10,000A)				
1st Stage		19.1	64.0	106.3
2nd Stage		4.2	12.7	16.7
total		14.3	76.7	123.0
Power (A)		1.43×10^5 A	7.67×10^5 A	1.23×10^6 A
(kw-h/d) 6)		1.20×10^4	6.44×10^4	1.03×10^5
(yen/d) 7)		112.9×10^3	605.6×10^3	971.2×10^3

1) Feedは全量液とする

2) Fenskeの式による

3) Vapour Rate $1318 \text{ t/m}^2 \cdot \text{hr}$ (DANA Plant 泡鐘塔の値) Rmによる値4) 分離効率 $\alpha = 20$ とする5) 電極 $1 \text{ m} \times 1 \text{ m} \times 20$ Cell $1 \text{ m} \times 1 \text{ m} \times 0.6 \text{ m}$ 1 Cell 80.36 kg/d の水を電解する6) 電圧 3.5 V (Dana EProcessの値)7) $1 \text{ kw} \cdot \text{h} = 9 \text{ 円 } 40 \text{ 銭}$

8) Reflux ratioをMinimum Reflux ratioの1.5倍とする

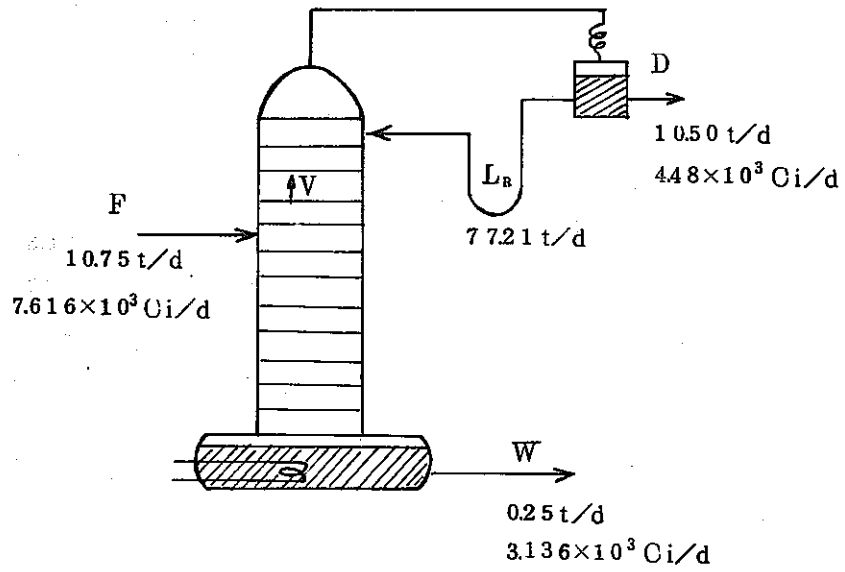


図 4-4 5 t/d 再処理工場の水蒸留濃縮装置

DF = 50

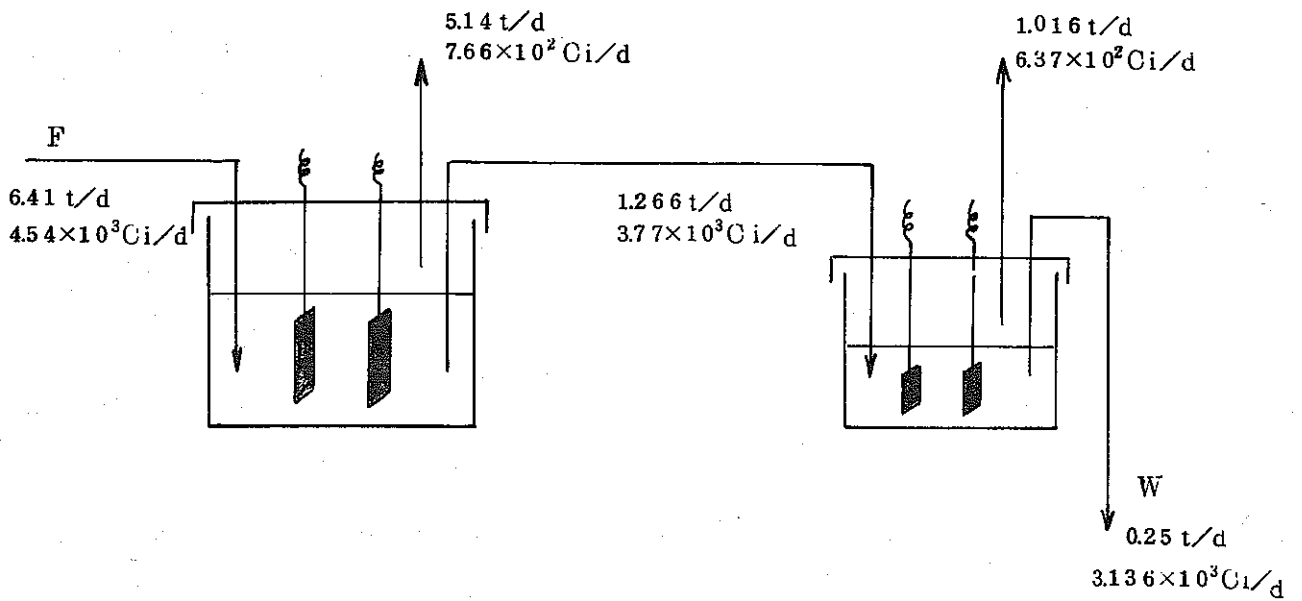


図 4-5 5 t/d 再処理工場の二段恆容電解濃縮装置

DF = 50

第五章 あとがき

Purex 法再処理工場におけるトリチウム回収について、クローズドリサイクルシステム成立の可能性、トリチウム放出量低減化の可能性、トリチウム濃縮方法の選択、5t/d 再処理工場へのその適用について検討し、回収の可能性のあることを示した。

第一段階として理想的な系を設定して検討を進めた。

次の段階として、更に内容を現実的にするために、システム設計が必要である。