

超臨界直接抽出法による  
核燃料再処理技術の開発

島田 隆

超臨界直接抽出法による  
核燃料再処理技術の開発

2007 年 2 月

島田 隆

# 目 次

<b>第1章 序論</b>	1
1.1 核燃料再処理技術の課題と本研究の位置付け	
1.2 超臨界直接抽出法の原理と特徴, 期待される効果	
1.3 超臨界直接抽出法を採用した再処理プラントの全体プロセス	
1.4 主要プロセスにおける開発目標の設定と基本パラメータ	
1.4.1 直接抽出プロセスの開発目標	
1.4.2 逆抽出プロセスの開発目標	
1.5 本論文の構成	
参考文献	
<b>第2章 超臨界流体抽出における酸化ウランの基本反応式</b>	12
2.1 緒言	
2.2 試験方法	
2.3 試験結果と考察	
2.4 結言	
参考文献	
<b>第3章 直接抽出プロセスの基本パラメータの実験的取得</b>	21
3.1 緒言	
3.2 試験方法	
3.3 試験結果と考察	
3.3.1 ウラン抽出濃度	
3.3.2 直接抽出プロセスにおける除染係数	
3.4 結言	
参考文献	
<b>第4章 逆抽出プロセスの基本パラメータの実験的取得</b>	36
4.1 緒言	
4.2 試験方法	

4.2.1	分配係数測定試験
4.2.2	逆抽出速度測定試験
4.2.3	向流接触塔によるウラン逆抽出試験
4.3	試験結果
4.3.1	ウラン濃度検量線の作成
4.3.2	分配係数
4.3.3	逆抽出速度
4.3.4	向流接触塔による U 逆抽出
4.4	結言
	参考文献

<b>第5章</b>	<b>超臨界直接抽出法を採用したプラントの概念設計と評価</b>	<b>57</b>
5.1	緒言	
5.2	設計条件及び設計方針	
5.3	主要プロセス設計	
5.4	主要プロセスの機器設計	
5.4.1	直接抽出ユニット	
5.4.2	その他の主要機器	
5.5	主要機器配置設計	
5.6	設計の評価と課題	
5.6.1	超臨界直接抽出法の適用による合理化効果	
5.6.2	技術的成立性と今後の課題	
5.7	結言	
	参考文献	
<b>第6章</b>	<b>結論</b>	<b>80</b>
	<b>謝辞</b>	<b>83</b>
	<b>構成論文リスト</b>	<b>84</b>

# 第1章

## 序論

### 1.1 核燃料再処理技術の課題と本研究の位置付け

我が国の主権と平和の維持には、その地政学的特徴から、エネルギー自給率の向上が不可欠である。このため、エネルギー資源の再生と有効活用を目指し、原子力発電では、ウラン燃料の運転サイクル長期化や高燃焼度化等によるウラン資源の有効活用、プルサーマル方式によるプルトニウム資源の活用方策が実施・計画され、最終的にはウラン燃料とウラン・プルトニウム混合酸化物燃料(MOX 燃料)を多面的に組合せた核燃料サイクルの運用が有望である。従って、核燃料サイクルの中核となる使用済燃料再処理に対しては、ウラン燃料のみならず、MOX 燃料にも対応しつつ、経済性、環境負荷低減性、核不拡散性に優れている技術が求められている。

現状における使用済燃料の再処理技術として PUREX 法が実用化されており、使用済燃料からウラン、プルトニウムを回収するには最も実績がある。また、廃棄物処理等の周辺技術を含め、多くの技術蓄積がある。しかしながら、この PUREX 法は処理施設が大型化しがちである。また、溶媒抽出を行う上で使用する多量の液体が高レベル放射性廃液となること、及びその二次廃棄物としての低レベル放射性廃液も多量となることから、比較的廃棄物が多く発生する方法である。従って、将来の再処理技術開発においては、PUREX 法により蓄積された技術を利用することで、技術開発費の低減をはかりつつも、処理施設の小型化によって経済性の改善、並びに、高レベル廃液の低減による環境負荷の低減を狙うことが必要である。

以上より、本研究においては、現在から将来の原子力発電において発生する使用済燃料に対して適用でき、しかも処理施設の小型化、高レベル廃棄物量の低減による経済性、環境負荷低減性等に優れた次世代再処理技術を開発することを目的として実施した。

### 1.2 超臨界直接抽出法の原理と特徴、期待される効果

超臨界流体は、臨界点以上の温度、圧力領域において、気体のような優れた浸透性と液体のような溶解性を併せ持つ。その特質を利用した超臨界流体による抽出は、溶媒と抽出物質を容易に分離できることや、固体物質からの直接抽出が可能であることから、装置の小型化、廃棄物の低減が可能な優れた技術として、1980 年代前後

に一般産業界で実用化が始まった．使用済燃料の再処理技術においても，TBPを含んだ超臨界二酸化炭素流体によって，硝酸溶液からのウランやプルトニウムの抽出<sup>1-11)</sup>がなされている．また，固体金属酸化物からTBP硝酸錯体を含んだ超臨界二酸化炭素流体によって，金属の抽出の研究<sup>13,14)</sup>もされている．以上のことを背景に，筆者らは，TBP硝酸錯体を含んだ超臨界二酸化炭素流体を使用済燃料の固体粉末に接触させ，そこから，ウランやプルトニウムを，硝酸溶液を経ることなく，直接抽出する手法を使用済核燃料再処理プラントの中核技術として採用することを考えた．超臨界流体によるウラン酸化物からのウランの抽出を実験的に確認<sup>15)</sup>したあと，その結果をうけて，超臨界流体を用いて使用済燃料から核燃料物質を抽出する再処理技術を超臨界直接抽出法，英文でSuper-DIREX法 (Supercritical fluid Direct Extraction) と命名した<sup>16)</sup>．

超臨界直接抽出法の原理を Fig. 1.1 に示す．TBP 硝酸錯体を含む超臨界二酸化炭素流体は，313～333 K，12～26MPa の圧力で，脱被覆された使用済燃料と接触する．その際，使用済燃料に含まれる成分は，①TBP 硝酸錯体と反応し，TBP と安定した錯体を作るもの，②錯体とは反応するが TBP とは錯体を作らないもの，③錯体と反応せず，固体として残るもの，の3種類に分類される．そのうち，①の錯体と反応し，TBP と安定した錯体を作るものは，超臨界二酸化炭素流体に溶解するため，使用済燃料から分離できる．ウランやプルトニウムなどの核燃料物質は，TBP 硝酸錯体と反応し，かつ，安定した錯体を形成するので，固体状の使用済燃料から直接抽出できる．

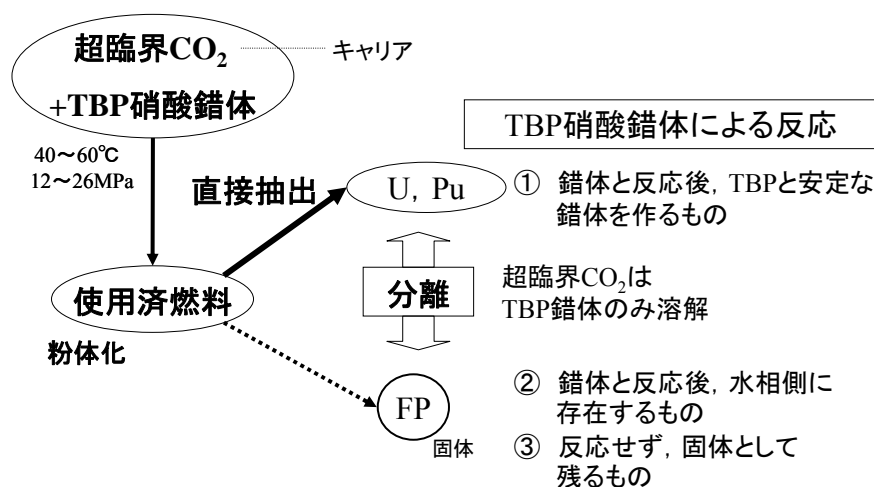


Fig. 1.1 Principle of Super-DIREX (Supercritical fluid direct extraction) method

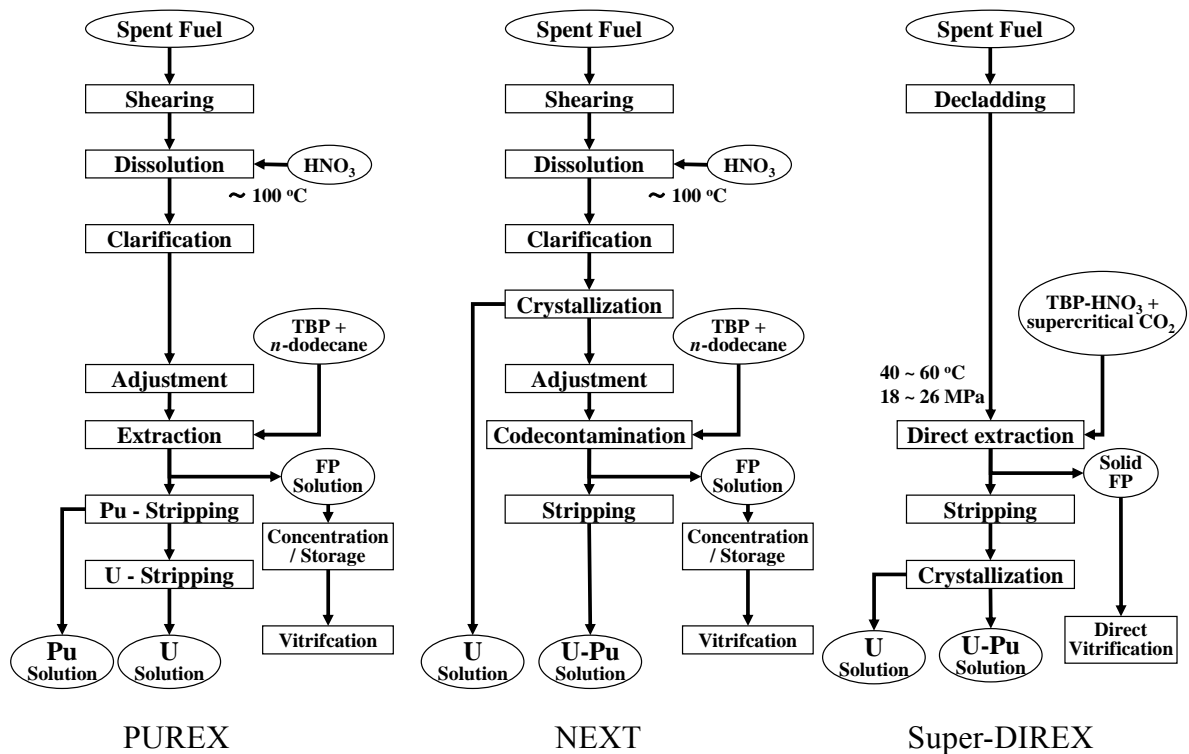


Fig. 1.2 Concept of Super-DIREX method compared with PUREX method and NEXT(New Extraction System for TRU Recovery)<sup>21)</sup> method

このような原理を使用済燃料の再処理に適用した場合の主要プロセスについて、従来のPUREX法及びFBR実用化戦略調査研究で研究されている先進湿式法<sup>21)</sup>と比較したものをFig. 1.2に示す。超臨界直接抽出法を採用した再処理プロセスは、上述のように、使用済燃料をいったん硝酸によって全量を溶解させるプロセスを経ることなく、固体状の使用済燃料からウラン、プルトニウム等の核燃料物質を直接抽出し、核分裂生成物（FP）との分離を同時に可能とする技術であり、これによって、PUREX法や先進湿式法における、燃料溶解、清澄、調整、抽出(共除染)といった複数工程を一挙に単一工程に簡素化できる。

このような再処理主要設備の大幅な簡素化によって、まず第1に、プラント建設コストの低減が期待できる。第2にプラントの構成物量が少ないことから、二次廃棄物低減に結びつくことが期待できる。第3に、超臨界直接抽出法は、使用済燃料の全量を硝酸に溶かすプロセスを含まないことから、核燃料物質抽出後のFPを含む高レベル放射性廃液の発生を約1/20程度に低減できる可能性があり、廃棄物処理

設備への負担を少なくすることが期待できる。第4に主工程以外の周辺技術については、PUREX 技術の応用が可能であることから再処理技術としても実用性が高い。以上より、超臨界流体を利用した再処理技術の開発は、経済性と環境適合性に優れた再処理システムの確立に寄与し、ひいては、わが国の電力の長期安定供給、エネルギー自給率の向上に資すると考えられる。

### 1.3 超臨界直接抽出法を採用した再処理プラントの全体プロセス

超臨界直接抽出法による再処理プラントの全体プロセスを Fig. 1.3 に示す。現行の PUREX 法による再処理プラントでは、使用済燃料は燃料集合体毎せん断された後、溶解工程にて硝酸で溶解される。溶解液を抽出工程(共除染)にて  $n$  ドデカンを含む TBP 溶媒と接触させ、ウラン、プルトニウムを溶媒抽出し、FP と分離する。その後、ウラン、プルトニウムを含む溶媒は、第1、第2洗浄工程を経て、Pu 分配工程において、水相側に逆抽出される際にウランとプルトニウムが分離され、それぞれの硝酸溶液を得る。硝酸ウラニル溶液、硝酸プルトニウム溶液は、それぞれ精製された後、脱硝工程を経て、酸化物燃料へと加工される。

超臨界直接抽出法を再処理プラントに採用する場合のプロセスは、燃料集合体を解体し、酸化熱処理で脱被覆した後、使用済燃料部の粉体に超臨界流体を接触させ、ウランとプルトニウムを直接抽出する。ウランとプルトニウムを抽出した TBP 錯体を含む超臨界二酸化炭素流体を希硝酸と向流接触させ、ウランとプルトニウムを水相側に移行させ、ウランとプルトニウムを含む硝酸溶液を得る。超臨界直接抽出法が実用化を想定している次世代の燃料サイクルでは、回収したウランとプルトニウムの燃料を高速炉増殖炉の燃料としてリサイクルすることを想定しているので、プルトニウム富化度が 30 %程度のウランとプルトニウムの混合溶液とする必要がある。従って、逆抽出工程で得られたウラン・プルトニウム硝酸溶液からウランのみを取り去って、プルトニウムの富化度を高めるための Pu 分配工程の設置が必要である。Pu 分配工程の後に得られたウラン・プルトニウム混合溶液、及びウラン溶液はそれぞれ濃縮、脱硝工程を経て、酸化物燃料へと加工される。なお、次世代燃料サイクルでリサイクルを想定する高速増殖炉では、軽水炉に比べ、不純物としての FP が混入することが許容されているため、精製工程については削除可能である。また、超臨界直接抽出法では、使用済燃料からウラン、プルトニウムを直接抽出した後、FP 成分が固体、またはスラリー状で残るために、これをそのままガラス固化工程で処理すれば、PUREX 法で必要であった高レベル廃液の濃縮工程は不要となる。



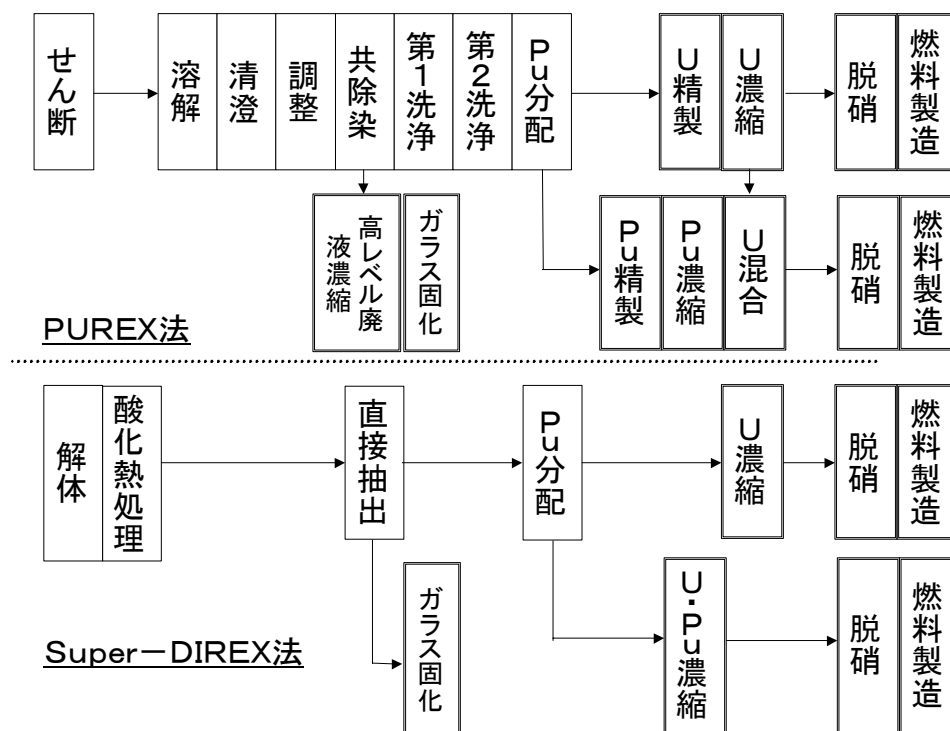


Fig. 1.3 Block flow diagram of Super-DIREX plant compared with PUREX

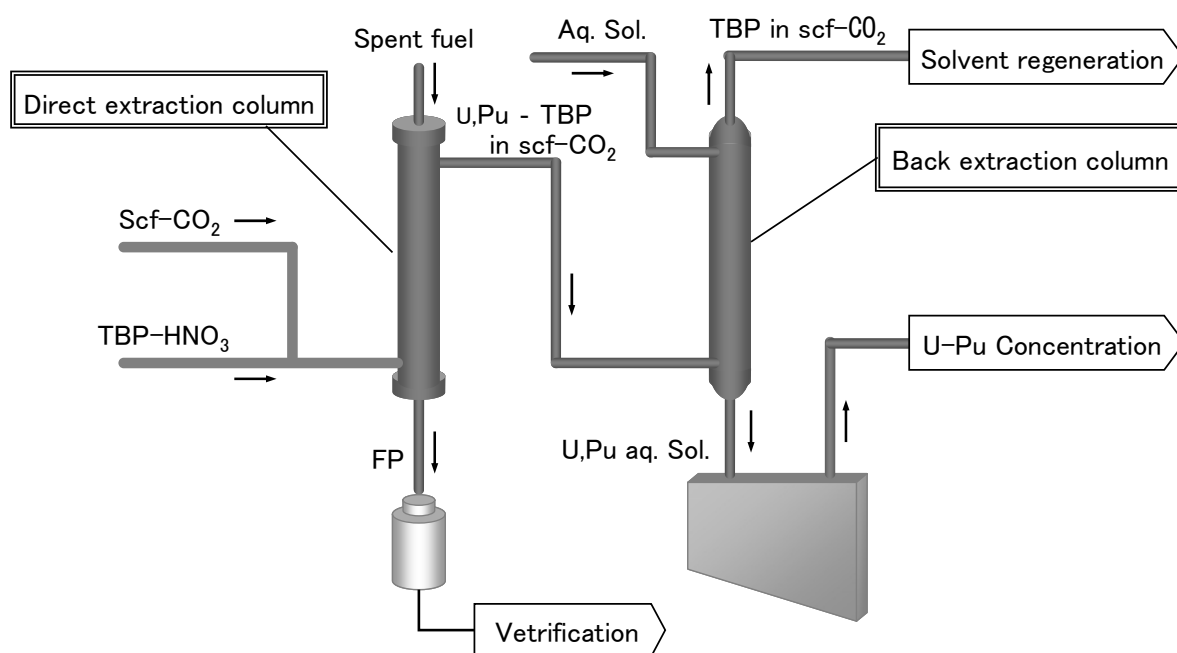


Fig. 1.4 Main process of Super-DIREX method

## 1.4 主要プロセスにおける開発目標の設定と基本パラメータ

以上より、超臨界直接抽出法を採用したプラントの主要プロセスは、直接抽出プロセス及び逆抽出プロセスである。その設備構成イメージは、直接抽出塔で得られたウランとプルトニウムを含む超臨界流体を引き続いて逆抽出する必要があることから、Fig. 1.4 に示すように、直接抽出塔、及び逆抽出塔の各 1 基を 1 つのユニットとするのが簡単である。以下に直接抽出プロセス、逆抽出プロセスの開発目標を記載する。

### 1.4.1 直接抽出プロセスの開発目標

#### (1) 処理能力

直接抽出塔 1 基の設備能力が小さければ、PUREX 法の溶解から抽出までの機能を 1 つのユニットで実現したとしても、必要な処理能力を満足させるためには多くのユニットが必要となり、経済性向上の効果が少なくなる。従って、将来想定される使用済燃料の再処理需要を LWR 燃料に対しては 800～1200 t/y、FBR 燃料に対しては 400～600 t/y 程度と想定し、かつ、LWR、FBR の使用済燃料に対する臨界制限寸法の違い等を考慮して、超臨界直接抽出塔に対し、合理化効果が期待できる 1 基あたりの設備能力の開発目標値を、LWR 燃料処理の場合は 200 t/y、FBR 燃料処理の場合は 50 t/y と設定した。従って、プラント規模のイメージとしては、LWR 燃料処理用としては、1 基あたり 200 t/y の能力をもつ直接抽出塔を 4～6 基装備したプラントを 1 施設、FBR 燃料処理用としては、1 基あたり 50 t/y の処理能力をもつ直接抽出塔を 4～6 基装備したプラントを 2～3 施設ということになる。

直接抽出塔 1 基あたりの処理能力は、抽出濃度×流量×運転日数である、ここで、超臨界流体の流量は、塔断面積、及び超臨界流体の塔内における線流速（空筒線速度）の積で表されるので、処理能力は式(1.1)とかける。

$$\text{処理能力} = \text{抽出濃度} \times \text{塔断面積} \times \text{線流速} \times \text{運転日数} \quad (1.1)$$

ここで、塔断面積は臨界制限寸法から、また、1 年あたりの運転日数はプラント設計上の予条件で与えられるべきものであり、抽出濃度と線流速は試験によって求める必要がある。

また、直接抽出塔については、充填された使用済燃料と超臨界流体が十分に接触し、抽出が行われるのに必要な高さを確保する必要がある。

$$\text{必要充填高さ} = \text{必要接触時間} \times \text{線流速} \quad (1.2)$$

この必要接触時間も試験によって求める必要がある。

## (2) 分離性能

FBR実用化戦略調査研究フェイズ I においては、再処理技術に求められる分離性能を、FP混入率として 2 w/o以下としている<sup>17)</sup>。これは除染係数(DF)で 5 以上に相当する。しかし、FBR実用化戦略調査研究フェーズI, IIで次世代再処理技術の候補とされていた酸化物電解法や金属電解法との差別化を計ること、ならびに、FPの分離性能が良いのであれば、燃料製造をはじめとする下流工程で核燃料物質に同伴する放射性物質による線量率が下がり、設備寿命の向上や、遠隔保守の設備対応、二次廃棄物の線量低下など、環境負荷にも良い影響を与えることから、分離性能の目標値として、DFが  $10^2$ 以上であることを開発目標とした。

使用済燃料に含まれる各 FP に対する DF については、試験によって求める必要がある。

## (3) 運転温度

二酸化炭素の臨界点は 31℃であるため、運転温度はそれ以上とする必要がある。また、PUREX法のプラントでは、再処理 2 種機器のうち、運転温度が 70℃以上の高硝酸濃度の核燃料物質を含む溶液では、「腐食環境の厳しい条件」としての溶接箇所に対して特別の管理を求めている<sup>18)</sup>。また、超臨界流体が溶質を溶かし込む能力は温度が高いほど小さくなる。以上より、運転温度は 40～60℃の範囲で、可能な限り低温とすることを目標とした。

## (4) 運転圧力

二酸化炭素の臨界点は 7.5 MPaであるため、運転圧力はそれ以上である必要がある。圧力が高い場合、超臨界流体が溶質を溶かし込む能力が大きくなるが、その一方、容器からのリークや配管の破断等における影響が大きくなる。また、圧力が大きくなるにつれて、超臨界流体の密度も大きくなる<sup>19)</sup>。以上より、TBP硝酸錯体や、TBP硝酸ウラニル錯体に十分な溶解度<sup>20)</sup>を持たせることを考慮して、圧力は 12～26 MPaの範囲とし、可能な限り低圧とすることを目標とした。

以上より、直接抽出プロセスにおいて、試験によって決定すべき基本パラメータは、①抽出濃度、②線流速、③必要接触時間、④除染係数 DF、⑤運転温度、⑥運転圧力の 6 つである。

#### 1.4.2 逆抽出プロセスの開発目標

逆抽出塔は、直接抽出塔 1 基について逆抽出塔を 1 基、直接抽出塔の下流側に設置することを方針とする。超臨界流体に含まれるウランとプルトニウムを水相側に逆抽出することによる回収率の目標は、99.9 %とした。

この回収率が達成可能な逆抽出塔の設計に必要なパラメータとして、逆抽出塔の高さと径がある。逆抽出塔の高さは、理論段×段高さ、で表される。また、逆抽出塔の径は臨界制限寸法から定まる。

##### (1) 理論段

理論段は水相－超臨界相の分配係数及び回収率の目標値から定まる。分配係数については、超臨界相と水相のウランの分配についての試験を行って、これを求める。

##### (2) 段高さ

段高さは、水相－超臨界相におけるウランの総括物質移動係数、塔形式、塔の断面積、入口の超臨界流体の流量、並びに水相の流量（OA 比）を考慮し、試験によって求める。塔形式は工学的検討によって、また、塔の断面積は臨界制限寸法から定まるが、総括物質移動係数、及び OA 比についてはプロセス検討と試験によって求めることとする。

以上より、逆抽出プロセスにおいて、試験によって決定すべき基本パラメータは、①分配係数、②総括物質移動係数、③OA 比、④段高さの 4 つである。

### 1.5 本論文の構成

第 1 章は序論で、本研究の位置付け、超臨界直接抽出法の原理とプロセス概要、特徴、期待される効果、開発の目標と試験によって確認すべき基本パラメータについて述べた。第 2 章では、超臨界流体による酸化ウランの直接抽出反応における基本反応式について、実験的にこれを求める。第 3 章、第 4 章では、直接抽出プロセス、逆抽出プロセスにおける基本パラメータをそれぞれ実験的に取得する。第 5 章では、第 2 章から第 4 章で取得した基本パラメータを用いて、超臨界直接抽出法を採用した再処理プラントの概念設計を行うとともに、機器数、セル容積、廃液発生量、及び設備コストについての評価、並びに技術評価及び課題点の摘出を行う。第 6 章は結論であり、第 2 章から第 5 章までの研究成果をまとめる。

本文で使用した参考文献は各章の最後にまとめた。

## 参考文献

- 1) K. Laintz, E. Tachikawa, "Extraction of Lanthanides from Acidic Solution Using Tributyl-phosphate Modified Supercritical Carbon-dioxide," *Analytical Chemistry*, **66**[13], 2190-2193 (1994).
- 2) Y. Lin, N. Smart, C. Wai, *et al.*, "Supercritical-Fluid Extraction of Uranium and Thorium from Nitric-acid Solutions with Organophosphorus Reagents," *Environmental Science & Technology*, **29**[10], 2706-& (1995).
- 3) S. Iso, Y. Meguro, Z. Yoshida, "Extraction of Uranium(VI) from Nitric-acid Solution into Supercritical Carbon-dioxide Containing Tri-*n*-butylphosphate," *Chemistry Letters*, **5**, 365-366 (1995).
- 4) K. Toews, N. Smart, C. Wai, *et al.*, "Complexation and transport of uranyl nitrate in supercritical carbon dioxide with organophosphorus reagents," *Radiochimica Acta*, **75**[4], 179-184 (1996).
- 5) Y. Meguro, H. Takeishi, Z. Yoshida, *et al.*, "Extraction of uranium (VI) in nitric acid solution with supercritical carbon dioxide fluid containing tributylphosphate," *Radiochimica Acta*, **75**[4], 185-191 (1996).
- 6) T. Sasaki, Y. Meguro, Z. Yoshida, "Spectrophotometric measurement of uranium(VI)-tributylphosphate complex in supercritical carbon dioxide," *Talanta*, **46**[4], 689-695 (1998).
- 7) Y. Meguro, S. Iso, Z. Yoshida, "Correlation between extraction equilibrium of Uranium(VI) and density of CO<sub>2</sub> medium in a HNO<sub>3</sub> supercritical CO<sub>2</sub> tributyl phosphate system," *Analytical Chemistry*, **70**[7], 1262-1267 (1998).
- 8) M. Carrott, N. Smart, C. Wai, *et al.*, "High solubility of UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2TBP complex in supercritical CO<sub>2</sub>," *Chemical Communications*, **3**, 373-374 (1998).

- 9) Y. Meguro, T. Sasaki, Z. Yoshida, *et al.*, “Solubility of organophosphorus metal extractants in supercritical carbon dioxide,” *Analytical Chemistry*, **70**[4], 774-779 (1998).
- 10) Y. Lin, N. Smart, C. Wai, *et al.*, “Investigation of adducts of lanthanide and uranium beta-diketonates with organophosphorus Lewis bases by supercritical fluid chromatography,” *Journal of Chromatography A*, **793**[1], 107-113 (1998).
- 11) S. Iso, T. Sasaki, Z. Yoshida, *et al.*, “Pressure dependence of extraction behavior of plutonium and uranium(VI) from nitric acid solution to supercritical carbon dioxide containing tributylphosphate,” *Progress in Nuclear Energy*, **37**[1-4], 423-428 (2000).
- 12) A. Clifford, Y. Meguro, S. Iso, *et al.*, “Modelling of the extraction of uranium with supercritical carbon dioxide,” *Journal of Nuclear Science and Technology*, **38**[6], 433-438 (2001).
- 13) O. Tomioka, Y. Enokida, Z. Yoshida, *et al.*, “Dissolution behavior of uranium oxides with supercritical CO<sub>2</sub> using HNO<sub>3</sub>-TBP complex as a reactant,” *Journal of Nuclear Science and Technology*, **38**[12], 1097-1102 (2001).
- 14) M. Samsonov, C. Wai, N. Smart, *et al.*, “Dissolution of uranium dioxide in supercritical fluid carbon dioxide,” *Chemical Communications*, **18**, 1868-1869 (2001).
- 15) 高阪裕二, 島田隆, 小雲信哉他, “超臨界流体を用いた再処理技術（直接抽出法）の開発 2 ～直接抽出法によるウラン回収 DF 及び回収率～,” 日本原子力学会「2000 春の年会」予稿, J15 (2000).
- 16) 島田隆, 石原伸夫, 榎田洋一他, “超臨界を用いた再処理技術（直接抽出法）の開発 1 ～直接抽出法のシステム概要と特徴～,” 日本原子力学会「2000 春の年会」予稿, J14 (2000).

- 17) 核燃料サイクル開発機構, 日本原子力発電株式会社, “高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究フェーズ I 報告書,” JNC TN1400 2001-006, p29 (2001).
- 18) (財)原子力安全技術センター, 科学技術庁原子力安全局核燃料規制課編, “核燃料施設の技術基準,” p126 (1987).
- 19) K. Sawada, T. Shimada, Y. Enokida, *et al.*, “Densities of Supercritical Fluids Containing CO<sub>2</sub> and Tri-*n*-butylphosphate,” *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 43, No. 1, pp. 98-102, (2006).
- 20) Y. Enokida, I. Yamamoto, “Vapor-liquid equilibrium of UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 2TBP and supercritical carbon dioxide mixture,” *Journal of Nuclear Science and Technology*, Supplement 3, 270-273 (2002).
- 21) (独)日本原子力研究開発機構, 日本原子力発電株式会社, “高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究フェーズ II 報告書,” 2006 年 3 月, p143 (2006).

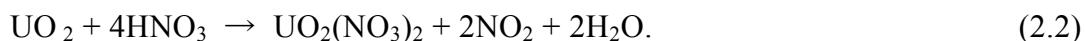
## 第2章

### 超臨界流体抽出における酸化ウランの基本反応式

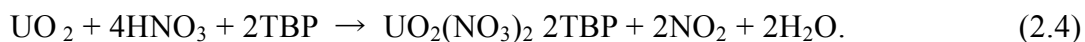
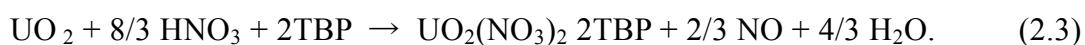
#### 2.1 緒言

超臨界直接抽出法の主要プロセスである、直接抽出プロセス、逆抽出プロセスを構築する上で最も基本的なデータの一つとして、TBP と硝酸との錯化合物を溶解させた超臨界二酸化炭素流体中における使用済燃料中に含まれるウランをはじめとする各元素の反応式がある。これらは、直接抽出プロセスにおける抽出濃度や除染係数の制御を行うために必要なメカニズム解明という基礎研究段階だけでなく、プラント設計段階においても、直接抽出、逆抽出プロセスに対する物質収支計算の基礎式となる。ここでは、使用済燃料中の最も構成比率の高いウランを対象に超臨界直接抽出を行った際の化学量論的関係を実験的に求め、基本反応式を得ることとした。

まず、従来の再処理で用いられているPUREX法における、二酸化ウランの硝酸に対する常圧での溶解反応の式として以下の2種類とされている<sup>1,2)</sup>。



二酸化ウランがこれらの化学反応式のどちらをとるかは、硝酸濃度に依存し、例えば、8 Mより濃い場合には(2.2)式の反応をとる。TBP硝酸錯体による溶解反応は、超臨界流体中においても硝酸ウラニルにTBPが2配位した錯体で抽出され则认为られる<sup>10)</sup>ことから、式(2.1)及び(2.2)において、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ を $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ に変えればよく、以下のようになる。



式(2.3)と(2.4)との違いは、 $\text{UO}_2$ と $\text{HNO}_3$ とのモル比の違いであり、化学量論的には硝酸の量と抽出されたウランの量を測定すればどちらの反応式か明確になる。また、 $\text{UO}_2$ と硝酸の反応では亜硝酸が生成されることが報告されている。深沢ら、及び池田らは、溶解後の亜硝酸濃度が $10^{-3} \sim 10^{-2}$  Mのオーダーにあるとしている<sup>1,3,4)</sup>。

また、第5章に述べるように、本研究では直接抽出プロセスの前処理として、酸化熱処理<sup>11)</sup>によって使用済燃料の脱被覆を行う概念のプラントを想定している。このとき、使用済燃料中に含まれる二酸化ウランは熱処理によって $\text{U}_3\text{O}_8$ となるが、 $\text{U}_3\text{O}_8$ に対する硝酸による溶解反応については、上記の式(2.1)または(2.2)の二酸化ウ



ランに対する式と三酸化ウランに対する式(2.5)を組み合わせることで求めることができる。



本章の研究では、TBP硝酸錯体を含む超臨界二酸化炭素流体と $\text{UO}_2$ 粉末とを 25 MPa, 323 Kで接触させた。得られた抽出物の成分をICP-AESによって測定するとともに、吸光分析によって、硝酸イオンと亜硝酸濃度の測定を行い、抽出されたウランと消費された硝酸のモル比の関係を明らかにした。以上によって、 $\text{UO}_2$ とTBP硝酸錯体との基本反応式を求めるとともに、 $\text{U}_3\text{O}_8$ に対する基本反応式を導いた。

## 2.2 試験方法

### (1) 使用した試薬

本試験で使用した $\text{UO}_2$ 粉末は $\text{UO}_2$ ペレットを粉砕ミル(Fritsch, P-7)で粉砕して用意した。 $\text{UO}_2$ 粉末の粒径は顕微鏡観察により測定した結果、5-10  $\mu\text{m}$ であった。

本試験で用いたTBP硝酸錯体は、TBP(Wako Chemical製、純度 99.93%)と硝酸(Wako Chemical製、 $\text{HNO}_3$  69%,  $\text{H}_2\text{O}$  31%)とを試験管でよく混合し、遠心分離によって上澄みの溶媒相のみを採取した。TBP硝酸錯体中の硝酸濃度は脱イオン水で希釈した後、0.1 MのNaOH溶液を用いて滴定器(Hiranuma製、COM-450)で測定した。錯体中の水はKarl-Fisher法にて測定(Hiranuma製、Aquacounter AQ-7)した。錯体中のTBPの量は錯体の密度及び硝酸、水の濃度から計算によって求めた。

### (2) 超臨界抽出試験装置、方法

本試験で使用した試験装置をFig. 2.1に示す。反応槽(4)にTBP硝酸錯体0.5  $\text{dm}^3$ を、もう片方の反応槽(5)に0.133~0.662 gの $\text{UO}_2$ 粉末を入れる。ポンペより二酸化炭素をシリンジポンプによって加圧し、供給する。TBP硝酸錯体は反応槽(4)中で超

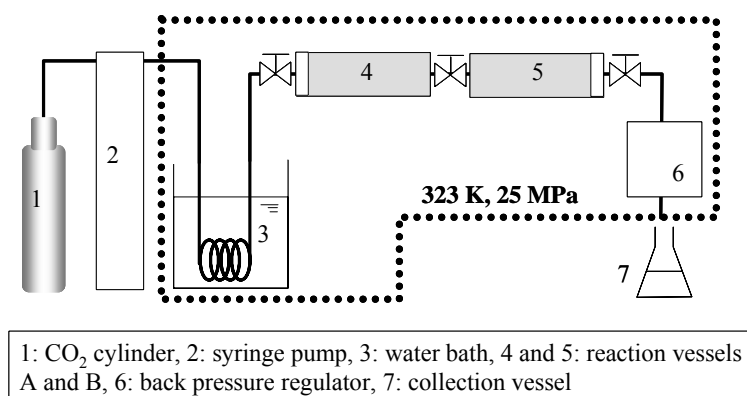


Fig. 2.1 Apparatus for SF- $\text{CO}_2$  extraction experiment

臨界二酸化炭素流体と混合されたあと、反応槽(4)と(5)の間のバルブを開き、 $\text{UO}_2$ と接触させる。両方の反応槽は 323 K, 25 MPaに保たれる。なお、溶解度の研究から 24 MPaの圧力で、投入したTBP硝酸錯体は本反応槽(4)の容積分の超臨界二酸化炭素で完全に溶解することがわかっている<sup>5)</sup>。3時間静置したあと、25 MPa,  $2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ の超臨界二酸化炭素流体で系内を置換し、減圧後得られた抽出物を(7)にて捕集した。捕集した抽出物は微量のため、*n*ドデカン  $20 \text{ cm}^3$ を加え、2.5 %に希釈した。

### (3) 抽出率の計算方法

捕集された抽出物のウラン濃度を測定するため逆抽出を行った。抽出物  $0.2 \text{ cm}^3$ を  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ の硝酸  $6 \text{ cm}^3$ で震盪混合し、遠心分離によって、有機相と水相とを分離した。水相を取り除いた後、再び  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ の硝酸  $6 \text{ cm}^3$ を加え震盪混合し、遠心分離を行った。この操作を計4回行い、分離した水相をフラスコに集め、最後に  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ の硝酸を加え、計  $25 \text{ dm}^3$ の容積に調整した。30 %TBPと  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ の硝酸の間の最大分配係数が4である<sup>6)</sup>ことから、2.5%に希釈されたTBPでは、ウランの分配係数は0.33以上とはならない。従って、上記の逆抽出操作を繰り返すことで、99.9 %のウランが逆抽出されたと考えられる。水相に逆抽出されたウラン濃度をICP-AES（島津製作所、ICPS-7000）によって測定した。ウランの抽出率 $E$  (%)は、抽出物及び抽出前のウラン試料中に含まれるウラン量をそれぞれ、 $N_e$ ,  $N_o$  (mg)として、次の式によって求められる。

$$E = \frac{N_e}{N_o} \times 100 \quad (2.6)$$

### (4) 硝酸イオン濃度及び亜硝酸濃度の測定

超臨界抽出試験で得られた抽出物  $0.1 \text{ cm}^3$ を少量の水と 0.1 Mの水酸化ナトリウム溶液  $0.05 \text{ cm}^3$ とよく混合し、そののち、 $10 \text{ cm}^3$ となるまで水で希釈した。水酸化ナトリウム溶液は亜硝酸の形態を保持し、濃度を変化させないために添加した。抽出物から水相に移行した硝酸イオンと亜硝酸の濃度はフローインジェクション装置（Sanuki, FI-710L）を用いて、それぞれ 220, 540 nmの波長の吸光を測定することによって決定できる<sup>7)</sup>。亜硝酸の測定に当たっては、 $1.0 \text{ g dm}^{-3}$ のスルファニルアミドと  $0.1 \text{ g dm}^{-3}$ の*N*-(1-ナフチル)エチレンジアミンの塩酸溶液を発色剤として使用した。発色剤を  $1.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ で流し、これに試料  $0.012 \text{ cm}^3$ を合流し、540 nmの吸光を測定した。

## 2.3 試験結果と考察

### (1) TBP 硝酸錯体中の TBP，硝酸，水の濃度

TBP硝酸錯体の調製に使用した濃硝酸には水が含まれており，かつ，TBPが水も抽出することから，TBP硝酸錯体は硝酸だけでなく，水も含有している．本試験において調整したTBP硝酸錯体中のTBP，硝酸，水の分子比は，それぞれ 1.0 : 1.8 : 0.6 であり，TBP硝酸錯体中の硝酸濃度は 4.9 Mであった．Chiariziaらが中性子小角散乱によって，ドデカンで 20 %に希釈されたTBPに硝酸を溶解させて得られたTBP硝酸錯体中に水相の集合体があり，そのシステムが逆ミセル構造をとっていることを明らかにした<sup>8)</sup>．本研究で使用したTBP錯体もTBPの有機相の中に核として少量の水が存在する逆ミセル構造をとっていると考えられる． $\text{UO}_2$ が錯体中に取り込まれた少量の水の核に含まれる硝酸によって，溶解すると仮定した場合，TBP錯体と平衡組成の水相中の酸濃度が溶解メカニズムに影響を与えると考えられる．既往の研究<sup>9)</sup>から，この錯体中の平衡な水相中の酸濃度，即ち，錯体に取り込まれた水の核中の酸濃度は 12 M以上であった．従って，錯体全体での酸濃度は 4.9 Mと低くても，TBP硝酸錯体とウランとの反応は，高濃度の硝酸がウランと反応する場合の式(2.3)に従う可能性があることを考慮しなくてはならない．

### (2) 得られた抽出物の硝酸イオン，亜硝酸，ウランの濃度

超臨界抽出試験において得られた抽出物中の $\text{NO}_3^-$ ， $\text{HNO}_2$ ，及びウランの量を Table 2.1 に示す．抽出物中のウランの量は 0.43～0.66 mmolであった．Run 1, 3, 5, 6 の抽出物から得られた $\text{NO}_3^-$ の量については，概ね，1.52～1.75 mmolであった．亜硝酸はRun 1, 3～6 で検出されたが， $\text{NO}_3^-$ に比較して非常に微量であり，0.004～0.05 mmolであった．従って，亜硝酸の生成はこの研究における窒素の物質収支の議論

Table 2.1 Quantitative analysis of the extract

Run No.	$\text{UO}_2$ [g]	Amount in the extract [mmol]		
		$\text{NO}_3^-$	$\text{HNO}_2$	U
1	$0.6621 \pm 0.0005$	$1.52 \pm 0.01$	0.0462	$0.48 \pm 0.02$
2	$0.3304 \pm 0.0005$	-	-	$0.66 \pm 0.03$
3	$0.2650 \pm 0.0005$	$1.62 \pm 0.03$	0.0037	$0.43 \pm 0.06$
4	$0.2219 \pm 0.0005$	-	0.0125	$0.43 \pm 0.02$
5	$0.1818 \pm 0.0005$	$1.66 \pm 0.02$	0.0021	$0.54 \pm 0.01$
6	$0.1651 \pm 0.0005$	$1.75 \pm 0.01$	0.0041	$0.47 \pm 0.03$

においては無視できると考えられる。

### (3) 超臨界抽出試験におけるウランの抽出率

Table 2.2 に超臨界抽出試験で得られた抽出率を示す。投入されたTBP硝酸錯体中の硝酸と $\text{UO}_2$ 粉末中のウランのモル比 $\text{HNO}_3/\text{U}$ が増加するにつれて、より高い抽出率が得られた。

また、投入したTBP硝酸錯体とウランの比に対する抽出率の関係をFig. 2.2 に示す。横軸のうち、下部のものは $\text{HNO}_3/\text{U}$ モル比を示し、上部のものはTBP/Uモル比を示す。抽出率は $\text{HNO}_3/\text{U}$ モル比、あるいはTBP/Uモル比と比例関係にあるように見える。Fig. 2.2 では、(i)  $\text{HNO}_3/\text{U}$ モル比が  $8/3$  の線、(ii)  $\text{HNO}_3/\text{U}$ モル比が 4 の線、(iii) TBP/Uモル比が 2 の線、の 3 つの線が表示されている。ウランがTBP硝酸錯体

Table 2.2 Extraction efficiency of uranium using  $\text{HNO}_3$ -TBP complex in  $\text{SF-CO}_2$

Run No.	$\text{HNO}_3/\text{U}$ [-]	TBP/U [-]	Extraction efficiency [%]
1	$1.0 \pm 0.1$	$0.55 \pm 0.1$	$19 \pm 1$
2	$2.0 \pm 0.2$	$1.1 \pm 0.1$	$54 \pm 8$
3	$2.5 \pm 0.2$	$1.4 \pm 0.1$	$43 \pm 6$
4	$3.0 \pm 0.3$	$1.6 \pm 0.2$	$53 \pm 2$
5	$3.6 \pm 0.4$	$2.0 \pm 0.2$	$80 \pm 2$
6	$4.0 \pm 0.4$	$2.2 \pm 0.2$	$77 \pm 5$

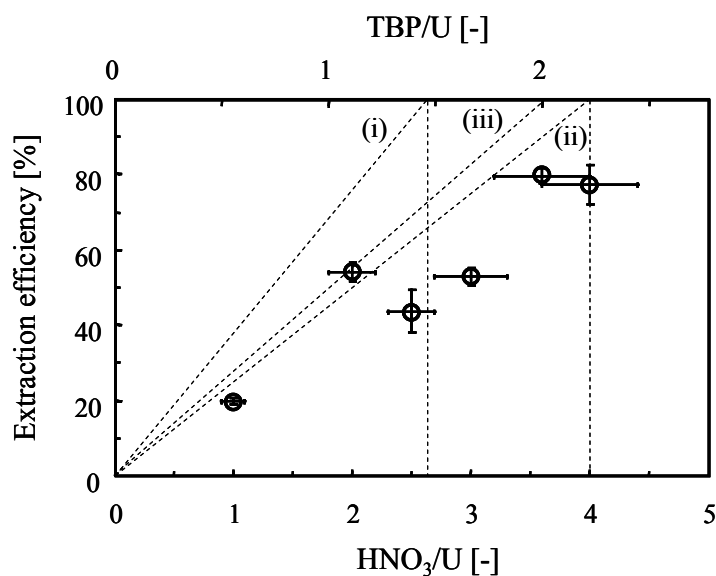


Fig. 2.2 Effect of the amount of complex on the extraction efficiency

Table 2.3 Consumption of HNO<sub>3</sub>

Run No.	Amount of consumed HNO <sub>3</sub> [mmol]*	Consumed HNO <sub>3</sub> /U [-]**
1	1.9±0.2	3.9±0.1
3	1.7±0.3	3.9±0.2
5	1.9±0.2	3.5±0.1
6	1.6±0.2	3.5±0.1

\* (Initial HNO<sub>3</sub> [mmol]) - {(NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in the extract [mmol]) - 2 × (U in the extract [mmol])}

\*\* (Consumed HNO<sub>3</sub> [mmol]) / (U in the extract [mmol])

と式(2.4)で表わされる反応をする場合、実験データは(ii)の線の右側に存在するはずである。事実大部分の実験データは(ii)の線の右側にあるように見えるが、それでも、反応が式(2.3)または(2.4)のどちらであるかを決定するのは困難である。式(2.3)及び(2.4)の両方とも、TBP/U モル比はともに 2 に等しく、従って、抽出率は(iii)の線の右側にプロットされるからである。従って、たとえ式(2.3)に従う反応であったとしても、TBP の欠乏によりデータは(iii)の線の右側にプロットされることになる。

#### (4) 反応に伴って消費されたHNO<sub>3</sub>量

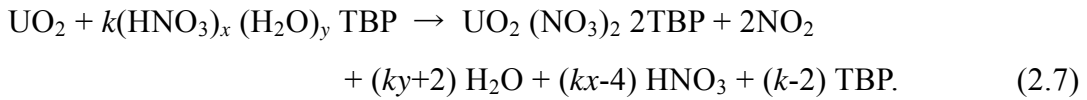
Table 2.3 はTBP硝酸錯体とUO<sub>2</sub>粉末とが反応する際に消費された硝酸量を示したものである。反応に消費された硝酸量は、投入されたTBP硝酸錯体中の硝酸量と抽出物中の硝酸量との差異から計算されたものである。抽出物中において硝酸イオン NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は、1) UO<sub>2</sub> (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 2TBP, または、2) 反応に関与しなかったTBP硝酸錯体、のいずれかの形態で存在する。1)の形態で存在する硝酸イオンモル量は、抽出物中のウランモル量の 2 倍である。従って、抽出物中の硝酸量は、抽出物中の硝酸イオン量とウラン量から計算によって求めることができる。その結果、Table 2.3 に示すように、Run 1,3,5,6 における抽出反応によって消費された硝酸量は 1.6～1.9 mmolと推定され、消費された硝酸と抽出されたウランのモル比は 3.5～3.9 と評価された。消費された硝酸とウランとのモル比は、反応が式(2.4)であった場合、4 であるのに対し、反応が式(2.3)に従う場合は 8/3 となる。従って、Table 2.3 の値は 4 に近く、TBP 硝酸錯体とUO<sub>2</sub>粉末との反応は式(2.4)に従うと考えられる。

通常のウランと硝酸との反応では、式(2.4)は硝酸濃度が 8 M以上の場合に起こる

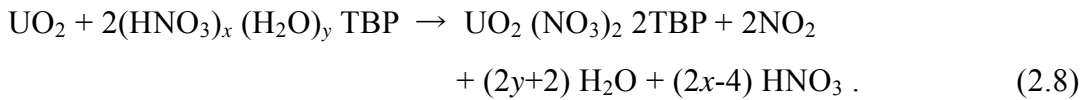
とされているが、今回使用したTBP硝酸錯体中の硝酸濃度は 4.9 Mであり、それよりも低い。これは 2.3 (1)項で述べたように、TBP硝酸錯体中は逆ミセル構造で構成されており、取り込まれた水核中の硝酸濃度は 12 Mを越えると考えられる。この場合、 $\text{UO}_2$ 粉末の溶解は大部分TBP硝酸錯体中に取り込まれた水の核内における硝酸濃度に影響されていることになる。

#### (5) TBP硝酸錯体と $\text{UO}_2$ との基本反応式

TBP硝酸錯体は、 $x, y$ をTBP硝酸錯体中の硝酸及び水のTBPに対するモル比とすれば、一般的に $(\text{HNO}_3)_x (\text{H}_2\text{O})_y \text{TBP}$ の形でかけるので、今、1 モルの $\text{UO}_2$ に $k$ モルのTBP硝酸錯体が接触した場合、その反応は式(2.4)により、以下のようにかける。

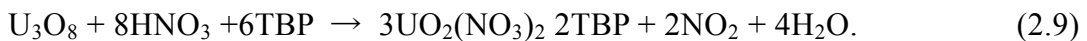


式(2.7)において、ウランを全量、TBP硝酸錯体中の硝酸と反応させるには、 $kx - 4 \geq 0$ である必要がある。そのため、TBP硝酸錯体中の $\text{HNO}_3/\text{TBP}$ モル比が $x < 2$ の場合、 $k > 2$ となって、式(2.7)より反応後必ず余剰のTBPが発生することになる。この余剰のTBPはウラン以外の核分裂生成物FPの抽出にも使われる可能性があり、超臨界直接抽出法のFPの分離性能を下げる可能性がある。逆に、 $x \geq 2$ の時には、ウランを全量溶解させるのに必要な最小限のTBP硝酸錯体の量 $k$ は 2 となって、式(2.7)は次のように書ける。

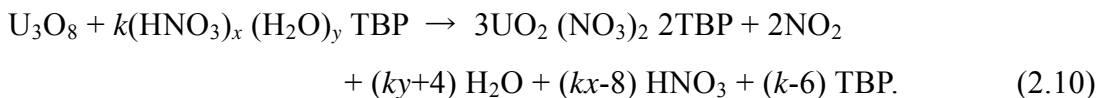


#### (6) TBP硝酸錯体と $\text{U}_3\text{O}_8$ との基本反応式

$\text{U}_3\text{O}_8$ 粉末に対しては式(2.4)及び(2.5)から以下の式(2.9)を導くことができる。

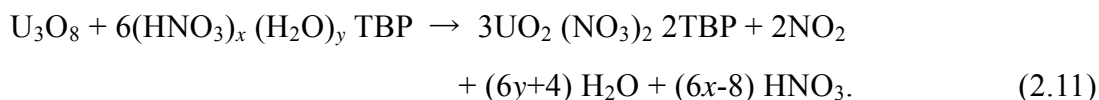


従って、TBP硝酸錯体 $(\text{HNO}_3)_x (\text{H}_2\text{O})_y \text{TBP}$ との反応式としては、式(2.10)となる。



$\text{UO}_2$ の場合の反応式と同様に、式(2.10)において、ウランを全量硝酸で溶解させるには、 $kx - 8 > 0$ である必要がある。従って、TBP硝酸錯体中の $\text{HNO}_3/\text{TBP}$ モル比 $x < 8/6 \approx 1.3$ の場合、ウランを全量硝酸で溶解するためには $k$ は 6 より大きくする必要があるが、その結果、過剰のTBPが生じることになる。逆に、 $x > 8/6 \approx 1.3$ の場合、ウラ

ンを全量抽出するには $k$ が 6 である必要があり, その時, 式(2.10)は以下のようなになる.



## 2.4 結言

25 MPa, 323 Kの超臨界二酸化炭素流体中に溶けこませたTBP硝酸錯体を用いて,  $\text{UO}_2$ 粉末からウランの抽出を行った.  $\text{UO}_2$ 粉末は, TBP硝酸錯体中に含まれた硝酸と反応し, そのモル比 $\text{HNO}_3/\text{U}$ は 3.5~3.9 と 4 に近い値であった. 超臨界流体中におけるTBP硝酸錯体は逆ミセル構造のような形態をとっていると想定され,  $\text{UO}_2$ 粉末の溶解反応の化学量論的關係は, 錯体中の硝酸濃度ではなく, TBPが取り込んだ水核中における硝酸濃度に依存し, その結果, 高濃度硝酸と $\text{UO}_2$ 粉末との化学量論關係に従うものと考えられる. 以上より, 超臨界抽出のプロセス設計では, 超臨界二酸化炭素流体中でのTBP硝酸錯体と $\text{UO}_2$ 粉末との溶解反応に対し, ウラン 1 モルが硝酸 4 モルと反応するという化学量論的關係を用いることができる. また, TBP硝酸錯体との $\text{UO}_2$ との基本反応式から, TBP硝酸錯体中の $\text{HNO}_3/\text{TBP}$ モル比が 2 より小さい場合は, 抽出後, 必ず余剰のTBPが発生する.

さらに, TBP硝酸錯体と $\text{UO}_3$ との反応の場合は,  $\text{UO}_2$ との反応からウラン 1 モルに対して硝酸 8/3 モルの化学量論的關係を持つと考えられる. また, TBP硝酸錯体中の $\text{HNO}_3/\text{TBP}$ モル比が 8/6 より小さい場合は, 抽出後, 必ず余剰のTBPが発生する. これらの余剰TBPは, 超臨界流体の抽出物中における $\text{U}/\text{TBP}$ 比を下げるとともに, ウラン以外の核分裂生成物FPの抽出にも使われ, 超臨界直接抽出法のFPの分離性能を下げる可能性がある.

## 参考文献

- 1) T. Fukasawa, Y. Ozawa, "Relationship between Dissolution Rate of Uranium Dioxide Pellets in Nitric Acid Solutions and Their Porosity," *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, **106**, 345-356 (1986).
- 2) A. Inoue, "Mechanism of the Oxidative Dissolution of  $\text{UO}_2$  in  $\text{HNO}_3$  Solution," *J. Nucl. Materials*, **138**, 152-154 (1986).

- 3) Y. Ikeda, Y. Yasuike, K. Nishimura, *et al.*, “Kinetic Study on Dissolution of  $\text{UO}_2$  Powders in Nitric Acid,” *J. Nucl. Materials*, **224**, 266-272 (1995).
- 4) Y. Ikeda, Y. Yasuike, K. Nishimura, *et al.*, “Dissolution Behavior of Pulverized Irradiated Fuels in Nitric Acid,” *J. Nucl. Sci. Tech.*, **36**[4], 358-365 (1999).
- 5) K. Sawada, T. Koyama, T. Shimada, *et al.*, “Characteristics of High-Pressure Mixtures of  $\text{CO}_2$ -TBP- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ - $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  for Actinide Extraction from Solid Matrices with Supercritical Fluid,” *Proc. ATLANTE 2004*, Nimes, France, Jun. 21-24, 2004, (2004).
- 6) M. Benedict, T. Pigford, H. Levi, *Nuclear Chemical Engineering*, 2nd ed., McGraw-Hill, U.S.A, 504 (1981).
- 7) Nihonbunsekikagakukai, *Bunseki-Kagaku-Binran*, 5nd ed., Maruzen, Tokyo, **311** (2001), [in Japanese].
- 8) R. Chiarizia, M. P. Jensen, M. Borkowski, *et al.*, “Third Phase Formation Revisited: The U(VI),  $\text{HNO}_3$ -TBP, *n*-Dodecane System,” *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **21**[1], 1-27 (2003).
- 9) Y. Enokida, O. Tomioka, S. Lee, *et al.*, “Characterization of a Tri-*n*-butyl Phosphate-Nitric Acid Complex: a  $\text{CO}_2$ -Soluble Extractant for Dissolution of Uranium Dioxide,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 5037-5041 (2003).
- 10) 島田 隆, 小雲 信哉, 榎田 洋一他, “超臨界流体からのウランの逆抽出に関する研究,” 日本原子力学会誌投稿中.
- 11) Y. Kosaka, H. Kitao, K. Ito, *et al.*, “A Study on Fission Products Removal by the Dry Pyrochemical Technique for the Fuel Decladding,” *Proc. of GLOBAL 2005*, Tsukuba, Japan, Oct. 9-13 2005, Paper No.199(2005).



## 第3章

### 直接抽出プロセスの基本パラメータの実験的取得

#### 3.1 緒言

1.4 項で述べたように、超臨界直接抽出法(Super-DIREX法)が期待される経済性を生み出す観点から、直接抽出を行う機器（直接抽出塔）における処理能力の開発目標を、高速増殖炉の使用済燃料の再処理に対しては、1 塔あたり 50t/y以上、また、軽水炉の使用済燃料の再処理に対しては、同様に 1 塔あたり 200t/y以上とした。それらの処理能力や直接抽出塔の大きさに影響する基本パラメータとしては、ウランやプルトニウムの抽出濃度、直接抽出塔内で十分な反応が行われるための必要接触時間、及び線流速であることを説明した。本章では、目標とするウラン抽出濃度の達成とその運転条件を見出すことを目的として、塔形式の試験装置にウラン粉体を充填し、二酸化炭素とTBP硝酸錯体から構成される超臨界流体とを接触させる試験を行った。なお、直接抽出プロセスの前処理として、使用済燃料を酸化熱処理によって脱被覆することを想定し、ウラン粉体としては $U_3O_8$ を使用することとした。

また、超臨界直接抽出法の基本的な開発目標として、ウラン、プルトニウムなどの核燃料物質と核分裂生成物FP（Fission Product）との分離性能について、 $10^2$ 以上の除染係数DF（Decontamination Factor）を達成することがある。これに対しても同様の試験装置にウラン粉体とFPを模擬した酸化物または金属を充填して超臨界流体と接触させる試験を行い、 $10^2$ 以上のDFを得るための運転条件を見出すこととした。

#### 3.2 試験方法

##### (1) 使用した試薬

本試験で使用した $U_3O_8$ 粉末は $UO_2$ ペレットを 753 Kで 2 h大気中で熱処理を行ったものである。 $U_3O_8$ 粉末の平均粒径は顕微鏡観察で概ね  $10\ \mu\text{m}$ であった。また、DFを測定する試験においては、FPを模擬した酸化物または金属を $U_3O_8$ 粉末に添加して使用した。この模擬物質としては、PWRの使用済燃料（45,000 MWd.t<sup>-1</sup>）、及びFBRの高燃焼度燃料の組成を参考にして、それぞれの使用済燃料中における存在率とリサイクル時への炉心の影響(吸収断面積)等も考慮して以下の考え方から、代表的な核種としてSrO、ZrO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>、RuO<sub>2</sub>、Pd、CeO<sub>2</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の7種を選択した。

- ① Sr : 2a族 (Sr, Ba) の代表として選定した．使用済燃料中における化学形は  $\text{SrMoO}_4$  が支配的であるが，ここでは試料入手の容易性の観点から  $\text{SrO}$  とした．
- ② Zr : 使用済燃料中の存在率及び，TBP での抽出挙動の観点から選定した．使用済燃料中における化学形は  $\text{ZrO}$  が 100 % である．
- ③ Mo : 使用済燃料中の存在率の観点から選定した．使用済燃料中の化学形は  $\text{BaMoO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  が支配的であるが  $\text{MoO}_3$  で代表させた．
- ④ Ru : 白金族ではあるが，化学的性質が異なること及び存在率が多いことから白金族の代表とは別に選定した．使用済燃料中の化学形は酸化物  $\text{RuO}_2$  である．
- ⑤ Pd : 白金族 (Rh, Pd) の代表として，存在率及び中性子吸収断面積が大きいことから選定した．使用済燃料中の化学形はメタルとして存在すると推定される．
- ⑥ Ce : 希土類元素であるが，化学的性質がプルトニウムに似ているため，その代用として選定した．化学形は  $\text{CeO}_2$  とした．
- ⑦ Nd : 希土類元素 (Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) の代表として選定した．使用済燃料中の化学形は酸化物  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  である．

これら試料は Rare-Metallic 社製である．模擬 FP を添加したこれらの組成 (w/o) は ORIGEN-II の計算結果により， $\text{U}_3\text{O}_8$  (92.22),  $\text{SrO}$  (0.40),  $\text{ZrO}_2$  (0.85),  $\text{MoO}_3$  (1.15),  $\text{RuO}_2$  (0.99),  $\text{Pd}$  (0.85),  $\text{CeO}_2$  (1.38) and  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (2.16) とした．

本試験で用いた TBP 硝酸錯体は，2.2 項で使用したものと同一やり方によって調製し，その成分は， $\text{TBP}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1.8:0.6$  であった．

## (2) 試験装置，方法

ウラン抽出濃度の測定に用いた試験装置を Fig. 3.1 に示す．直接抽出カラム (ID 8 mm, H 100 mm) に  $\text{U}_3\text{O}_8$  粉末を 5～20 g 充填し，TBP 硝酸錯体を混合した超臨界二酸化炭素流体を 18 MPa, 313 K で供給した．TBP 硝酸錯体の濃度は  $0.517 \text{ mol dm}^{-3}$  とし，二酸化炭素の供給量を，カラムを流れる線流速で  $0.2\sim 1.0 \text{ mm s}^{-1}$  とした．超臨界二酸化炭素流体中の TBP 硝酸錯体と反応し，抽出されたウランは，減圧することで，二酸化炭素と分離し，硝酸ウラニル錯体として回収した．得られた硝酸ウラニル錯体中のウラン濃度は，*n* ドデカンにて 10 倍に希釈後，容量 100 倍の希硝酸と接触し，逆抽出の前処理操作の後，誘導結合プラズマ発行分光分析計 ICP-AES (CIROS-120, Rigaku, Japan 製) にて測定した．ウラン抽出濃度試験の条件の詳細を Table 3.1 に示す．

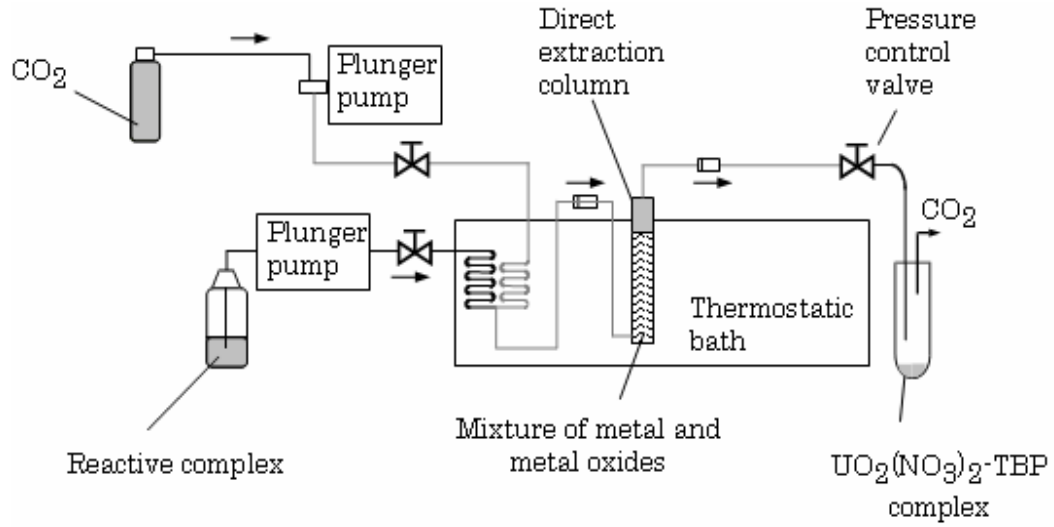


Fig. 3.1 Apparatus for experiments with SC-CO<sub>2</sub> at high pressure.

Table 3.1 Experimental condition of direct extraction by SC-CO<sub>2</sub> with TBP complex

Case	Rate of Streamline Flow / mm s <sup>-1</sup>	Initial Contacted Time / min
1	0.2	2.0
2	1.0	2.0
3	0.2	8.5

Table 3.2 Experimental conditions under ambient pressure

Run	Simulated fuel /g	Reactive TBP-HNO <sub>3</sub> complex / cm <sup>3</sup>	Initial molar ratio of U/TBP
1	10.84 (10.0)	100	0.125
2	32.59 (30.0)	45	0.833

The simulated fuel is mixture of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, SrO ZrO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, RuO<sub>2</sub>, Pd, CeO<sub>2</sub> and Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

The values in parentheses show masses of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

除染係数の測定は、TBP硝酸錯体のみによる大気圧下での溶解抽出試験と、超臨界流体によるフロー抽出試験とを行った。TBP硝酸錯体による溶解抽出試験は、Table 3.2 に示す量のFP模擬体を含む $\text{U}_3\text{O}_8$ 粉末及びTBP硝酸錯体をビーカーに入れ、マグネティックスターラにて攪拌しながら、313 Kにて2 h溶解させた。Run 1 及び2の2種類の試験は、投入するTBP硝酸錯体と $\text{U}_3\text{O}_8$ 粉末のモル比を変更し、その影響を見るために行った。TBP硝酸錯体に溶解抽出されたウランの濃度は、ウラン抽出濃度の試験と同様の方法で測定した。また、溶解抽出されたFP模擬体は同様に逆抽出した後、誘導結合プラズマ質量分析計ICP-MS（HP-4500, Yokogawa Analytical Systems, Japan）によって測定した。それぞれの模擬FPの除染係数は、それぞれの濃度の分析結果を用いて、式(3.1)の定義に従って求めた。

$$\text{DF} = (C_{\text{FP},s} / C_{\text{U},s}) / (C_{\text{FP},org} / C_{\text{U},org}) \quad (3.1)$$

ここで、 $C$  は模擬 FP 及びウランの固体中のモル分率、または抽出錯体中のモル濃度を示す。また、添字の's'は初期の固体中の成分を、また、'org'は抽出錯体中の成分を示す。

超臨界流体によるフロー試験については、試験装置はウラン抽出濃度試験と同じ Fig. 3.1 に示すものを用い、超臨界直接抽出カラムにはFP模擬体を含む $\text{U}_3\text{O}_8$ 粉末を充填した。また、TBP硝酸錯体を混合した超臨界二酸化炭素流体を18 MPa, 313 Kで供給した。TBP硝酸錯体の濃度は  $0.4 \sim 0.517 \text{ mol dm}^{-3}$ 、二酸化炭素の供給量は  $2.61 \times 10^{-4} \sim 4.39 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$  とした。各試験条件の詳細をTable 3.3 に示す。減圧後に得られる抽出物は30 minごとに集められ、TBP硝酸錯体による溶解抽出試験のときと同様にウラン及び模擬FPの濃度を分析によって求めた。除染係数DFも同様に式(3.1)によって求めた。

Table 3.3 Experimental condition with SC- $\text{CO}_2$

Run	Simulated fuel /g	Concentration of TBP / $\text{mol dm}^{-3}$	Flow rate / $\text{dm}^3 \text{ min}^{-1}$
3	21.7(20.0)	0.517 (19)	$4.39 \times 10^{-3}$
4	5.4(5.0)	0.517 (19)	$2.61 \times 10^{-4}$
5	21.7(20.0)	0.400 (15)	$4.39 \times 10^{-3}$

The simulated fuel is mixture of  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{SrO}$   $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . The values in parentheses in the second and third rows show masses of  $\text{U}_3\text{O}_8$  and volume fractions of TBP in the high pressure fluid, respectively.

### 3.3 試験結果と考察

#### 3.3.1 ウラン抽出濃度

Table 3.1 の条件で試験を行ったときに超臨界流体中に抽出されたウランの濃度を Fig. 3.2 に示す. ここで, 横軸の接触時間“Contacted time”は,  $\text{U}_3\text{O}_8$  の充填された高さを, 直接抽出カラム中を流れる超臨界流体の線流速で割ったものである. Fig. 3.2 から接触時間が 5 min 以上の場合は, ウランの抽出濃度が一定となり, その最大値は  $65 \text{ g-U dm}^{-3}$  以上であった. なお, 接触時間が 7~8 分で急激に抽出濃度が下がっている 2 点については, TBP 硝酸錯体の供給を開始した直後のデータであり, カラム出口側の TBP 流量と投入した TBP 流量とが一致しない過渡状況のデータであり, 除外して考えてよい. また, カラム中を流れる超臨界流体の線流速を  $0.2 \sim 1.0 \text{ mm s}^{-1}$  の間で変化させたが, それぞれの場合における超臨界流体中におけるウラン抽出濃度は, 接触時間に対して同様の挙動をとり, 試験の範囲内であれば, ウラン抽出濃度は線流速に依存しないことがわかった.

抽出された錯体中に含まれるウランと TBP の TBP/U モル比について, 接触時間を横軸に表したものが Fig. 3.3 である. Fig. 3.3 からは接触時間が 4 min 以上では U/TBP モル比が 0.45 以上となる結果が得られた. TBP 硝酸ウラニル錯体  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$  においてはウランと TBP のモル比が 0.5 であるので, 接触時間が 4 min 以上の場合は, 直接抽出カラムに投入された TBP 硝酸錯体に含まれる 90 % 以上の TBP が反応に使われたことになる. これは PUREX 法における 30% TBP-*n* ドデカンによる抽出では溶媒中のウラン, プルトニウム濃度が  $80 \text{ g dm}^{-3}$  程度, TBP 使用率で 80% 程度であることから, 十分な値である. また, 超臨界流体中に抽出された TBP 錯体中の U/TBP モル比についても, 接触時間に対し同様の挙動をとり, 線流速に依存しないことがわかった.

以上より, 抽出された TBP 硝酸ウラニル錯体の濃度が, 超臨界二酸化炭素流体中における溶解度<sup>1)</sup> より下の条件であれば, 十分な接触時間を持たせることで, 投入した TBP 硝酸錯体の 90 % 以上が反応する飽和抽出が行えることがわかった. また, その結果, 投入する TBP 硝酸錯体の濃度によって, 抽出されるウラン濃度の制御が可能となる. なお, 十分な接触時間とは, 試験を行った 313 K, 18 MPa, TBP 硝酸錯体の濃度 0.52 M での条件の場合, 4 min である.

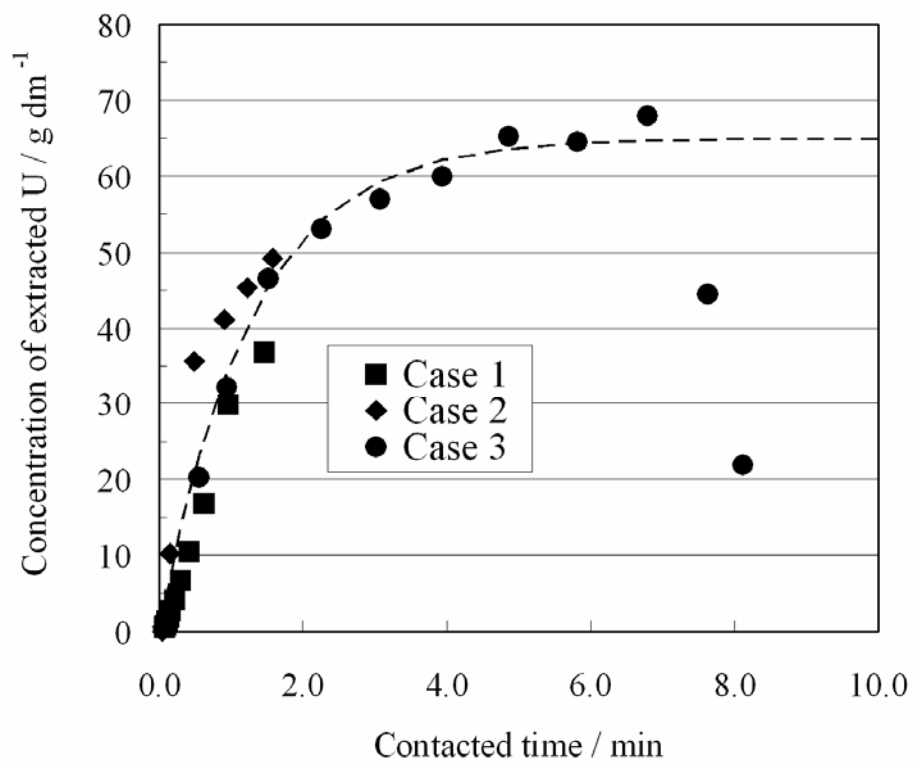


Fig. 3.2 Concentration of U extracted at 313K, 18 MPa,  $[TBP]_{sc}$  ; 0.52 M.

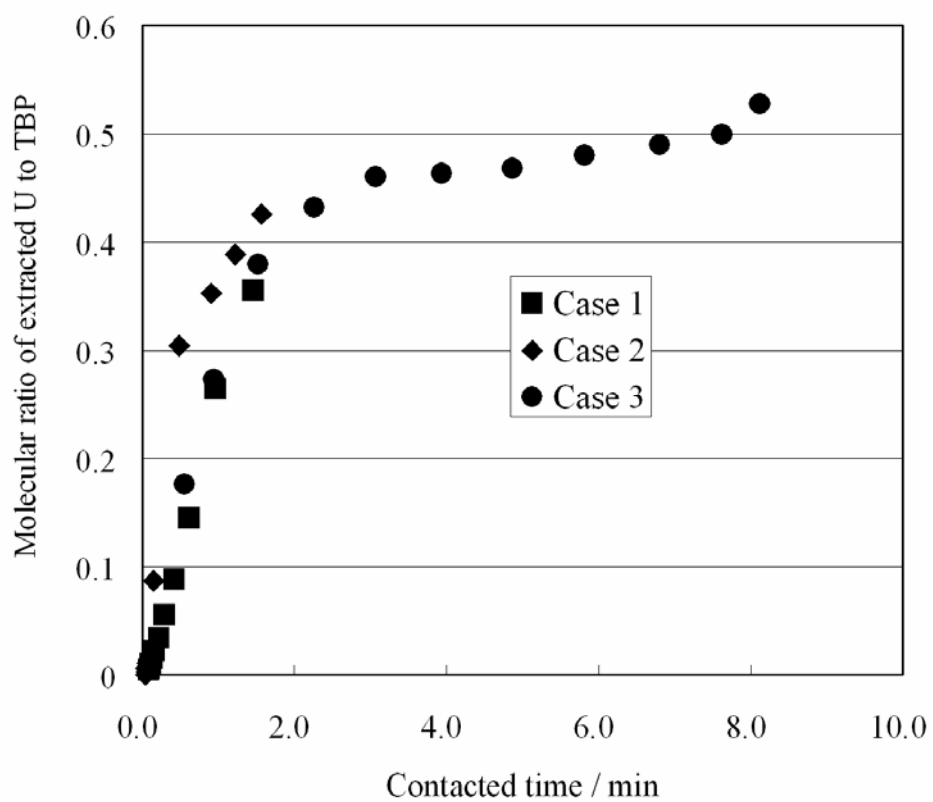


Fig. 3.3 Molecular ratio of extracted U and TBP at 313 K, 18 MPa,  $[TBP]_{sc}$  ; 0.52 M.

### 3.3.2 直接抽出プロセスにおける除染性能

#### (1) TBP 硝酸錯体による溶解抽出試験

TBP 硝酸錯体による溶解抽出試験における抽出率を Table 3.4 に示す. データ点数は限られてはいるものの, いずれもピーカに TBP 硝酸錯体が投入されてから 1 h 以内に定常状態となっている. 従って, 除染係数 DF のデータは TBP 硝酸錯体投入後 2 h のものを定常状態のものとして評価することとした.

3.2(2)項の方法で得られた各FP模擬体のDFについて, 溶解抽出された錯体中の U/TBPモル比を含め, Table 3.5 に示す. U/TBPモル比が 0.13 と低い場合, Pd, Nd及びMoについてはDFの値は  $1.4 \sim 3.3 \times 10^1$  であったがU/TBPモル比が 0.58 と高い場合は  $6.0 \times 10^2$  以上となった. また, Sr, Zr, Ru及びCeについては, いずれもTBP錯体中の濃度が低く, U/TBP比に対するDFの傾向は観察されなかった. なお, 検出限界値をもってDFを推定した場合, それぞれ  $3.0 \times 10^2$  以上のDFとなった.

これらの濃度が検出限界以下となったFP模擬体について, 今回の試験で使用した化学形については, 使用済燃料中での存在形態にあわせているが, 実際は二酸化ウラン中に固溶して存在しており, 反応が異なる可能性がある. 特に,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  などは, 今回の試験のように単独の酸化物の状態では硝酸と反応せず, DFが高い結果となったが, 固溶状態で存在している場合には, TBP硝酸錯体によるウランの溶解抽出反応と同時に反応をする可能性がある. 従って, このようなFP元素に対するDFは, 実際の使用済燃料による試験によって確認する必要がある.

Table 3.4 Extraction fraction of uranium (%) at ambient pressure experiments

Run	1 h	2 h
1	100	100
2	68	69

Table 3.5 DF for each element obtained at ambient pressure experiments

Run	U/TBP in complex	Sr	Zr	Mo	Ru	Pd	Ce	Nd
1	0.13	$4 \times 10^2$	$>7 \times 10^2^*$	$3.3 \times 10^1$	$>8 \times 10^2^*$	$2.5 \times 10^1$	$>1 \times 10^3^*$	1.4
2	0.58	$>3 \times 10^2^*$	$>6 \times 10^2^*$	$>8 \times 10^2^*$	$>7 \times 10^2^*$	$6 \times 10^2$	$>1 \times 10^3^*$	$1 \times 10^3$

Asterisk indicates that the value was evaluated using the detection limit.

## (2) 超臨界流体によるフロー試験の結果

超臨界流体によるフロー試験Run 3 の場合の抽出されたウラン濃度と抽出率の時間変化をFig. 3.4 に、また、その時のDFの時間変化をFig. 3.5 に示す。ウラン抽出濃度は抽出開始後 50 minで最大値となり、その後は十分な接触時間が保てず、抽出の進展とともにウラン抽出濃度が減少した。Fig. 3.5 では、白抜きシンボルのデータは検出限界値を用いたものである。各FP模擬体のDFはウラン抽出濃度が最大となった後の 60 minに最大値を持ち、その後は一定、または徐々に下がる傾向がある。抽出開始後 320 min前の段階においてNdのDFは 10 程度であり、またMoについては  $4 \times 10^2$ 、そして、その他のFP模擬体については  $10^3$ 以上であった。抽出開始後 320 min以降では、DFは急激に減少した。

Fig. 3.6 では、Table 3.3 における Run 4 のウラン抽出率と各 FP 模擬体の DF を示したものである。Run 4 の場合は Run 3 に比べて、流量が小さいために抽出率の変化はゆっくりである。Nd と Mo 以外の FP 模擬体の DF については、検出限界値を用いたデータがほとんどなので傾向を論じることはできない。しかし、Nd と Mo については、ウランの抽出率が 1.0 に近づくと DF が急激に減少する傾向が見られた。

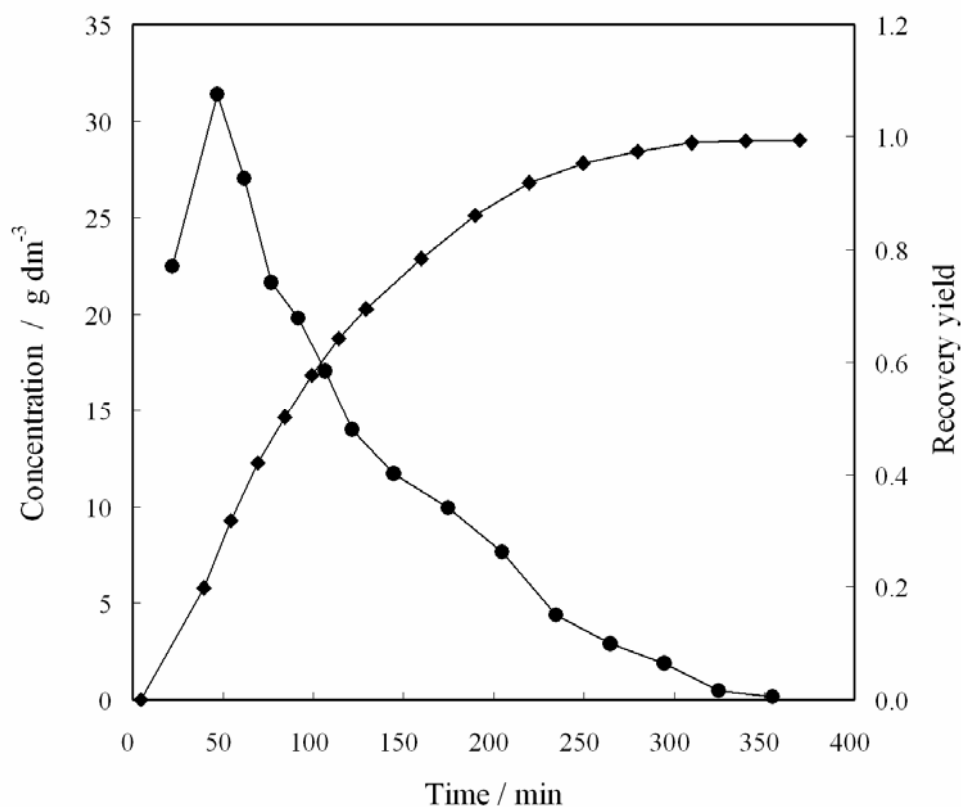


Fig. 3.4 Concentration of extracted U and recovery yield of U with SC-CO<sub>2</sub> (Run 3).



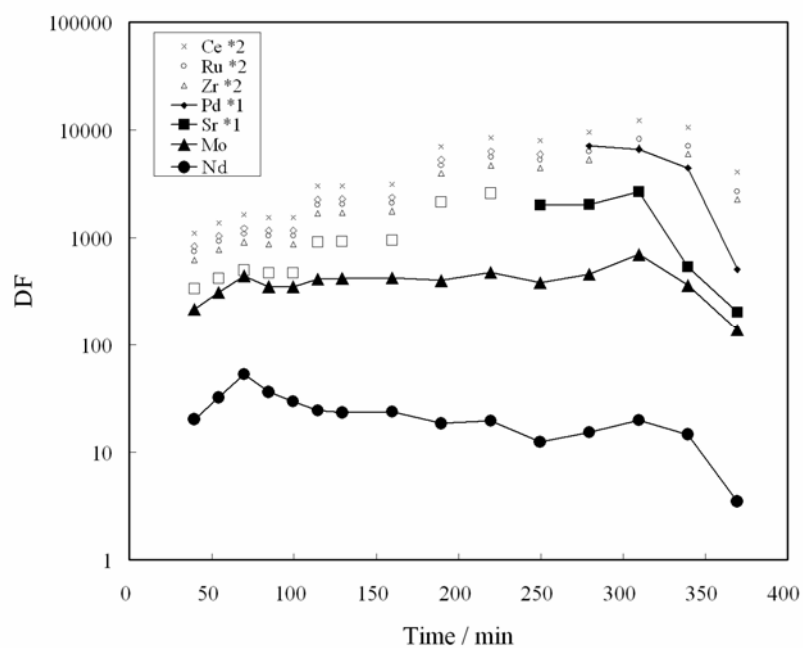


Fig. 3.5 Decontamination factor of elements with SC-CO<sub>2</sub> (Run 3).

Notes: \*1; Some data shown as the open symbols were evaluated using the detection limit.

\*2; All data were evaluated using the detection limit.

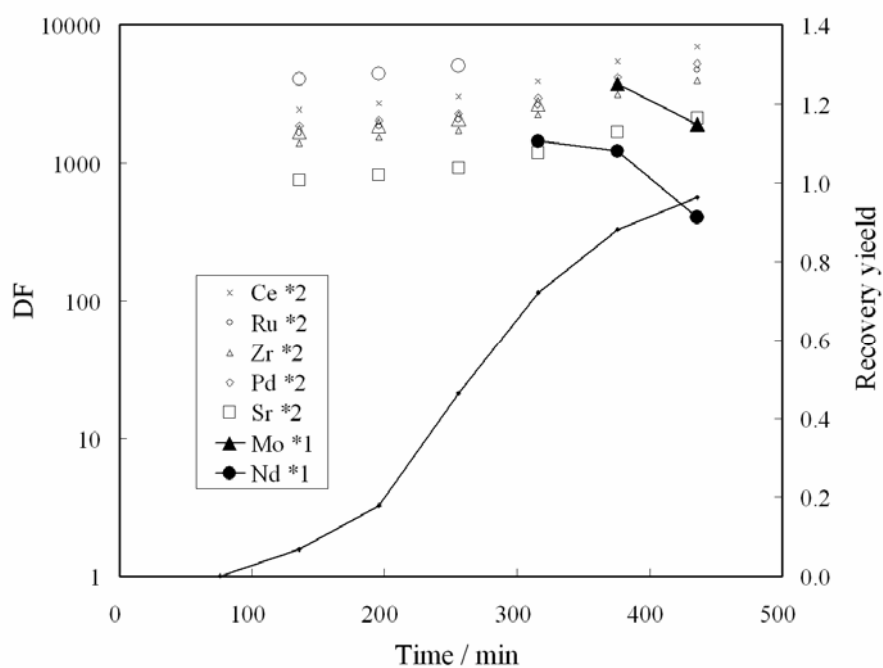


Fig. 3.6 Decontamination factor of elements and recovery yield of U with SC-CO<sub>2</sub> (Run 4).

Notes: \*1; Some data shown as the open symbols were evaluated using the detection limit.

\*2; All data were evaluated using the detection limit.

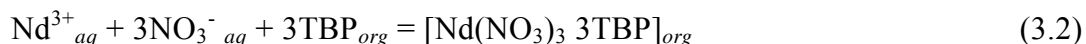
### (3) DF と抽出された錯体中の U/TBP モル比の関係

NdとMoのDFについて、抽出された錯体中のU/TBPモル比を横軸に整理した結果をFig. 3.7, 3.8 に示す. これらのデータからNdとMoのDFはU/TBPモル比に依存することがわかる. U/TBPモル比が 0.3 以上の場合, DFはそれぞれ  $10^3$ 以上となった. また, U/TBPモル比が 0.3 より小さい場合, U/TBP比が小さくなるにつれて, DFも小さくなる傾向が見られた.

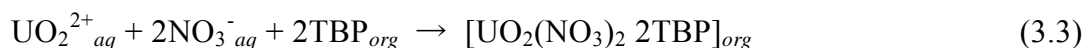
また, TBP硝酸錯体による溶解抽出試験と超臨界流体によるフロー抽出試験の結果を比較すると, 超臨界流体によるフロー抽出試験の際に得られたDFのほうが, TBP硝酸錯体による溶解抽出試験の場合に得られたDFよりも大きくなった. 従来から, 使用済燃料の再処理に用いられてきた溶媒抽出法(PUREX法)においては, 希釈剤を添加するとDFが改善することが知られており<sup>2)</sup>, また, フロー抽出試験においては, TBPは超臨界二酸化炭素流体でほぼ 17 vol. % にまで希釈されている. よって, 超臨界流体によるフロー抽出試験においてDFが大きくなった理由としては, 二酸化炭素流体が希釈剤として作用したことによる影響も考えられる.

Fig. 3.7 に示されたNdの除染係数については, U/TBPモル比が 0.3 以上であれば,  $10^3$ 以上のDFを期待することができる. 逆にU/TBP比が 0.01 以下のように極端に小さい場合は, DFはほとんど 1 に近くなり, ウランとNdとの分離は期待できなくなる. このことは, Ndの分配係数が比較的大きいことに起因するが, 超臨界直接抽出法を使用済核燃料の再処理技術に適用する上で非常に重要な実験的事実であり, 使用済核燃料からNdと同様に分配係数の比較的大きいランタニド元素を十分に除染しようとするなら, U/TBPモル比を高く保つような特別な条件とする必要がある.

NdのDFがU/TBPモル比に影響を受けることは, TBPによる以下のNd<sup>3+</sup>の溶媒抽出平衡<sup>2)</sup>によって, 部分的に説明可能である.



式(3.2)によって, 溶媒中で TBP と錯体を形成する Nd と水相における Nd の濃度比は, 錯体を形成しないフリーの TBP の濃度の 3 乗に比例する. 一方, ウランの溶媒抽出平衡反応は式(2.4)でかけ, これよりウランの溶媒相と水相のウランの濃度比はフリーの TBP の濃度の 2 乗に比例する.



従って, U/TBP モル比が大きいくほど, 即ち, フリーの TBP 濃度が小さいほど, Nd はウランに比べて抽出されにくくなり, DF は向上する.

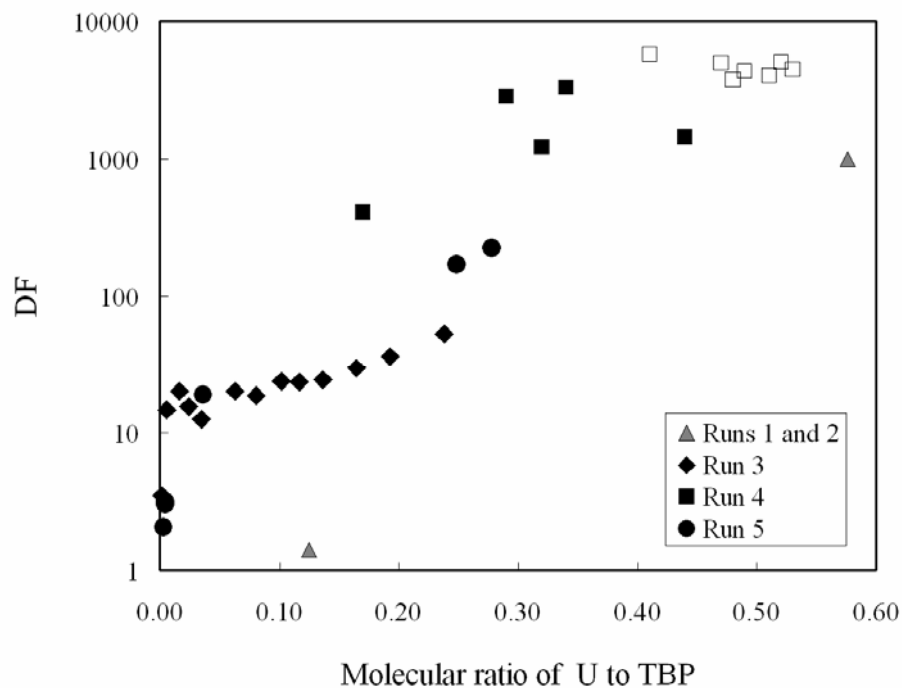


Fig. 3.7 Decontamination factor of Nd.

Note: The open symbols indicate the data evaluated using the detection limit.

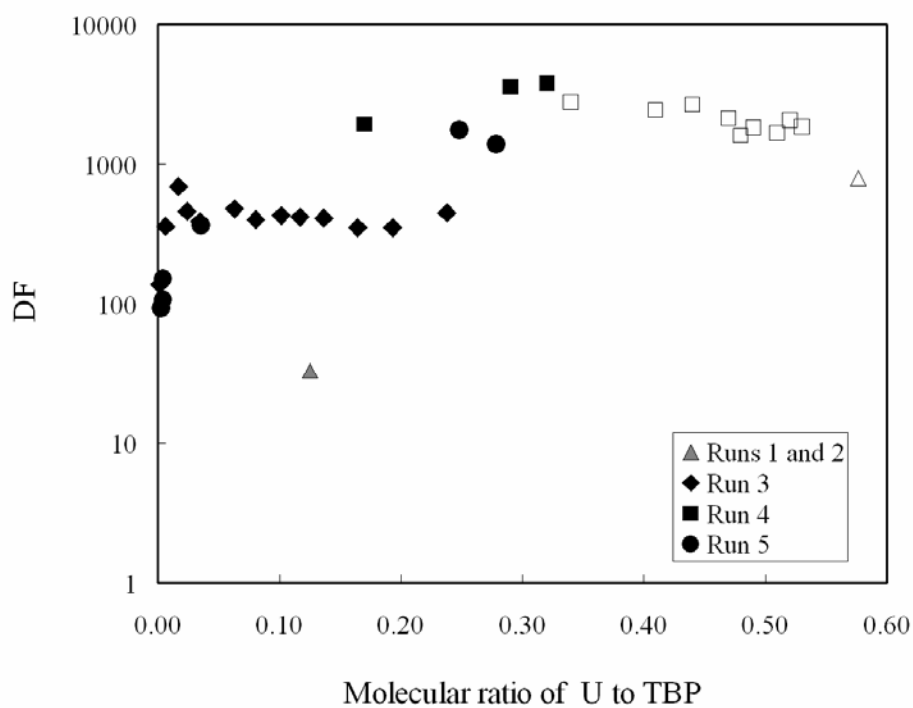


Fig. 3.8 Decontamination factor of Mo.

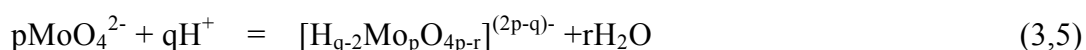
Note: The open symbols indicate the data evaluated using the detection limit.

Fig. 3.8 はMoのDFについて、U/TBPモル比との関係を示したものである。その傾向はNdと似て、U/TBPモル比が大きくなるとDFが良くなる。しかし、U/TBP比が0.01より小さい領域においても、Moの場合はNdと異なり、 $10^2$ 以上のDFが期待できる。これは、PUREX溶媒の系では、 $[H^+] = \sim 10$  Mの高濃度硝酸領域でのウランの分配係数がモリブデンの分配係数よりも $10^4$ 以上大きい<sup>3)</sup>ことが知られており、直接抽出におけるMo抽出の場合は、固体－溶媒の抽出であるが、TBP硝酸錯体は水相がTBPによって取り囲まれた逆ミセル型構造とり<sup>4)</sup>、その水相中の硝酸は12 M以上<sup>5)</sup>の高硝酸濃度領域と考えられることから理解できる。

硝酸溶液中のMoの化学形態は複雑であることが知られている。溶液がアルカリ性の領域では安定に存在するモリブデン酸イオン $MoO_4^{2-}$ は、低硝酸濃度雰囲気になるとモリブデン酸イオンにプロトンが配位し、 $HMoO_4^-$ という化学種が生成する<sup>3)</sup>。



また、さらに酸性の領域ではモリブデン酸イオンは重合してイソポリモリブデン酸イオンを作る<sup>3)</sup>。



ウラン共存下においてこれらのMoのTBP抽出挙動は、低硝酸濃度領域( $[H^+] < 1M$ )においてはウラニルイオンとモリブデンの陰イオン種との会合によるウランとの共抽出を行うが、高硝酸濃度領域( $[H^+] > 3M$ )で生じたイソポリモリブデン酸イオンとウランとは共抽出を行わず、Moの分配係数はウラン非共存系のものよりも小さくなる<sup>3)</sup>。従って、直接抽出プロセスは上記のように高硝酸濃度領域での反応と考えられるので、U/TBP比が大きくなるほど、即ちフリーのTBP濃度が小さくなるほど、DFは大きくなると考えられる。

以上より、MoについてはU/TBPモル比が0.01より小さい場合でも $10^2$ 程度のDFがあり、さらに、U/TBPモル比が大きいほどDFは大きくなり、0.3より大きい領域で $10^3$ 以上のDFを見込むことができる。

Pd, Sr, Ru, Ce及びZrのDFについては、データがいずれも検出限界以下であったため、U/TBPモル比に対するDFの傾向を論ずることはできない。検出限界値を用いた評価では、それぞれのDFは $10^2$ ,  $10^2$ ,  $10^3$ ,  $10^3$ 及び $10^2$ 以上となった。

#### (4) 除染性能の向上方策の検討1 ～U/TBPモル比の向上～

以上の実験データより、直接抽出プロセスにおいて高いDFを得るためには、U/TBPモル比が重要なキーパラメータであることがわかった。特に、Fig. 3.7に示さ

れるように Nd は U/TBP モル比が 0.1 より小さい場合、除染が難しい。従って、3 価のランタニド元素及びランタニド元素の除染性を向上させるためにも、U/TBP モル比は 0.3 以上となるようなプロセスフローを構築する必要がある。

U/TBPモル比を向上させるには、フロー抽出の形式で十分な接触時間を持たせることが重要である。3.3.1 項Fig. 3.3 から、313 K, 18 MPa, TBP硝酸錯体の濃度 0.52 Mの条件では、接触時間が 1 min程度でU/TBPモル比は 0.3 程度となる。よって、2 min 以上の十分な接触時間を確保すれば、U/TBPモル比が 0.3 を超え、(3)項の結果から  $10^3$ 以上のDFが期待できることになる。

#### (5) 除染性能の向上方策の検討 2 ～TBP 硝酸錯体の組成が DF に与える影響～

(4)で検討したように、Fig 3.3 の試験条件では接触時間が長くなればU/TBPモル比が向上するが、もし、2.3(6)項で考察したように、投入されるTBP硝酸錯体の組成を変更し、 $\text{HNO}_3$ /TBPモル比 $x$ を 8/6 より小さくした場合、抽出後の錯体は余剰のTBPを含むようになる。この場合、いくら接触時間を長くしても、U/TBPモル比が上がらなくなる。従って、最終的にTBP硝酸錯体中の $\text{HNO}_3$ /TBPモル比 $x$ は、DFに影響を与えと考えられる。

これは、本章で試験に用いた $\text{U}_3\text{O}_8$ だけでなく、 $\text{UO}_2$ を用いた場合の超臨界直接抽出に対しても同様であり、 $\text{HNO}_3$ /TBPモル比 $x$ を 2 より小さくした場合、余剰のTBPが発生しU/TBPモル比、即ち、除染係数DFに影響を及ぼすと考えられる。以上より、FP元素のDFを向上させるためには、抽出時に余剰のTBPが発生させて、抽出錯体中のU/TBP比を下げぬよう、TBP硝酸錯体中の $\text{HNO}_3$ /TBPモル比 $x$ を抽出対象の燃料の溶解時の硝酸バランスに応じて適切に選択しなければならない。

また、PUREX法においては、例えば、 $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{Pu}^{4+}$ 及び $\text{U}^{4+}$ などの 4 価及び 6 価のアクチニドは、水相、溶媒間において、比較的大きな分配係数を示す。その一方、核分裂生成物FPの大部分はむしろ 1 より小さい分配係数を示す。また、硝酸の分配係数は、FPのそれよりも大きい。ウランの分配係数は平衡する水相側の硝酸濃度が、およそ 3 Mのときに最大値を示す。これらのことからいくつかのFPを除き、大部分のFPに対しては、溶媒側の硝酸濃度が高いほど、即ち、TBP硝酸錯体中における $\text{HNO}_3$ /TBPモル比 $x$ が大きいほど、除染性が良くなると考えられる。

さらに、第 2 章の考察で述べたように、超臨界流体中におけるTBP硝酸錯体は逆ミセル型の構造をとり、ウランとの反応においては水核中の硝酸濃度が影響を及ぼしていると考えられることから、同様に $\text{HNO}_3$ /TBPモル比 $x$ を大きくするだけでなく、

H<sub>2</sub>O/TBPモル比 $y$ を小さくすることによっても、水核中の硝酸濃度が高くなり、除染性が良くなると考えられる。

以上より、FP元素のDFを向上させるためには、TBP硝酸錯体中のHNO<sub>3</sub>/TBPモル比 $x$ を抽出対象の燃料の溶解時の硝酸バランスに応じて適切に選択するとともに、H<sub>2</sub>O/TBPモル比 $y$ を小さくすることが有効であると考えられる。

### 3.4 結言

超臨界直接抽出プロセスにおけるウランの抽出濃度と除染性能について実験を行い、以下の結論を得た。ウラン抽出濃度については、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>粉末を充填したカラムにTBP硝酸錯体を含む超臨界二酸化炭素流体を接触させる実験を行った。その結果、抽出されたTBP硝酸ウラニル錯体の濃度が超臨界二酸化炭素流体中の溶解度より下の条件であれば、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>粉末と超臨界流体との接触時間を充分(4 min以上)確保することで、抽出物中のU/TBPモル比を 0.45 以上とすることができ、投入したTBP硝酸錯体中の 90 %以上のTBPが反応する飽和抽出が行えるという結果を得た。そのため、ウランの抽出濃度については、試験の範囲 (0.2~1 mm s<sup>-1</sup>) であれば線流速に依存せず、接触時間、並びに投入するTBP硝酸錯体の濃度によって制御できるとの結論を得た。

U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>粉末にFP模擬体を混合した粉末からTBP硝酸錯体を含む超臨界二酸化炭素流体による直接抽出を行った実験から、FP模擬体のうち、NdとMoに対しては、除染係数DFは抽出物中のU/TBP比に依存し、U/TBP比を 0.3 以上とすれば 10<sup>3</sup>以上のDFが得られるという結果を得た。また、TBP硝酸錯体による溶解抽出におけるDFよりも、超臨界流体によるフロー抽出におけるDFのほうが向上した。

以上の実験的結果、及び第 2 章の結論より、U/TBP比及びTBP硝酸錯体の組成の両面から、除染係数DFを向上させる方策を検討した。直接抽出プロセスにおいて、除染係数DFを向上させるには、フロー抽出の形式で反応させ、かつ接触時間を充分 (例えば、313 K, 18 MPa, TBP;0.52 Mの場合、2 min以上) に確保して抽出物中のU/TBP比を 0.3 より大きくすること、並びにTBP硝酸錯体中のHNO<sub>3</sub>/TBP比を抽出対象に応じた適切な値 (例えば、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> に対しては 8/6) 以上とし、H<sub>2</sub>O/TBP比を小さくすることが有効であるとの結論を得た。

## 参考文献

- 1) Y. Enokida, I. Yamamoto, “Vapor-liquid equilibrium of  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  2TBP and supercritical carbon dioxide mixture,” *Journal of Nuclear Science and Technology*, Supplement **3**, 270-273 (2002).
- 2) W. W. Schulz, L. L. Burger, J. D. Navratil, “Science and Technology of Tributyl Phosphate”, Vol. **III**, CRC Press (1984).
- 3) T. Fujii, H. Yamana, “Study on the Nuclide Behavior in Nuclear Fuel Recycling System”, Japan Atomic Energy Agency , JNC TJ9400 2000-003, Tokai-mura (2000).
- 4) R. Chiarizia, M. P. Jensen, M. Borkowski, *et al.*, “Third Phase Formation Revisited: The U(VI),  $\text{HNO}_3$ -TBP, *n*-Dodecane System,” *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **21**[1], 1-27 (2003).
- 5) Y. Enokida, O. Tomioka, S. Lee, *et al.*, “Characterization of a Tri-*n*-butyl Phosphate-Nitric Acid Complex: a  $\text{CO}_2$ -Soluble Extractant for Dissolution of Uranium Dioxide,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 5037-5041 (2003).

## 第4章

### 逆抽出プロセスの基本パラメータの実験的取得

#### 4.1 緒言

逆抽出プロセスは、直接抽出プロセスの下流側に続くプロセスであり、超臨界直接抽出法の主要プロセスの一つである。1.3 項で述べたように、逆抽出プロセスは、直接抽出プロセスで超臨界流体に抽出されたウランやプルトニウムを新たな燃料に加工するための前処理として、硝酸溶液へと転換するための工程である。ウラン、プルトニウムを含む超臨界流体から U-Pu 硝酸溶液への転換には、減圧の操作後に蒸留法や逆抽出法を適用することも考えられるが、工程の簡素化の観点からは、超臨界流体を高圧のまま直接水相に接触させ、逆抽出する方法が合理的である。

本研究では、1.4 項で述べた、超臨界流体からの逆抽出操作に必要な基本パラメータの取得を目的として、超臨界流体と水相の系におけるUの分配係数や、逆抽出速度（総括物質移動係数）の測定を行った。なお、超臨界-水相の系におけるUの分配係数としては、ウランを含む硝酸溶液からの超臨界流体による抽出を扱った吉田らの先行研究によるデータ<sup>1,2)</sup>があるが、超臨界流体中に  $30 \text{ g dm}^{-3}$  程度の濃度で含まれるUを逆抽出することを想定した場合の設計を行うためにはデータが不足している濃度範囲があったため、新たにデータを取得した。

さらに、本研究では、配管型の向流接触塔を製作し、ウランを含む超臨界流体から水相側への逆抽出を実証するとともに、逆抽出における理論段1段相当の高さ、並びにこの配管型の向流接触塔で99.9%を回収するための装置規模の推定を行った。

#### 4.2 試験方法

##### 4.2.1 分配係数測定試験

###### (1) 使用した試薬

本試験で使用したTBP硝酸錯体は、TBP（Wako Chemical製、純度99.93%）と硝酸（Wako Chemical製、 $\text{HNO}_3$  69%,  $\text{H}_2\text{O}$  31%）とを試験管でよく混合し、遠心分離によって上澄みの溶媒相のみを採取した。TBP硝酸錯体中の硝酸濃度は、脱イオン水で希釈した後、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ のNaOH溶液を用いて滴定器（Hiranuma製、COM-450）で測定し、 $4.8 \text{ mol dm}^{-3}$ であった。錯体中の水はKarl-Fisher法にて測定（Hiranuma製、Aquacounter AQ-7）した。錯体中のTBPの量は錯体の密度及び硝酸、水の濃度から計



算によって求めた．TBP硝酸錯体中のTBP，硝酸，水の分子比はそれぞれ 1.0 : 1.8 : 0.6 であった．

分配係数測定試験用のTBP硝酸ウラニル錯体としては，硝酸ウラニル・六水和物について，十分な量を入手することが困難であったので，TBP硝酸錯体に溶解度まで $\text{UO}_2$ を溶解させた溶液を原液とした．この原液とTBP及びTBP硝酸錯体とを混合させ，所定の硝酸濃度及びウラン濃度となっていることをそれぞれ，滴定法，並びに逆抽出操作を経たICP発光分光分析により確認する方法で調製した．原液中の硝酸濃度は滴定法により  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  であった．

吸光度検量線作成用の水相中のウラン濃度標準液は，硝酸ウラニル・六水和物（Fluka Chemika製，Assay 98.0-102%(RT)）を所定量の水と混合し，所定のウラン濃度の硝酸ウラニル溶液に調製したものを使用した．なお，硝酸濃度は  $0.0 \text{ mol dm}^{-3}$  であった．

また，超臨界相中のTBP硝酸ウラニル錯体標準液は，上記の硝酸ウラニル溶液とTBPからTBP硝酸錯体の調製と同様の手順で作成したものを原液として，この原液にTBP及びTBP硝酸錯体とを混合させ，所定の硝酸濃度及びウラン濃度のTBP硝酸ウラニル錯体標準液とした．原液中の硝酸濃度は滴定法により  $0.0 \text{ mol dm}^{-3}$ ，ウラン濃度は逆抽出操作を経たICP発光分光分析により  $1.51 \text{ mol dm}^{-3}$  であった．

## (2) 試験装置

分配係数の測定に使用した高圧分光セルの概念，外観を Fig. 4.1, 4.2 に示す．高圧分光セルには，それぞれ超臨界相及び水相に対応する上部・下部の2ヶ所の向かい合う位置に透過型の分光窓が設置されている．分光窓には超臨界状態での紫外可視吸収スペクトルを測定するための光ファイバーケーブルが接続されており，測定系からサンプルを抜き取ることなく，分光光度法によるウラン濃度のリアルタイム測定を可能とした．また，高圧分光セル内部には水相，超臨界相に攪拌子を設置し，マグネティックスターラにより回転可能な構造とした．

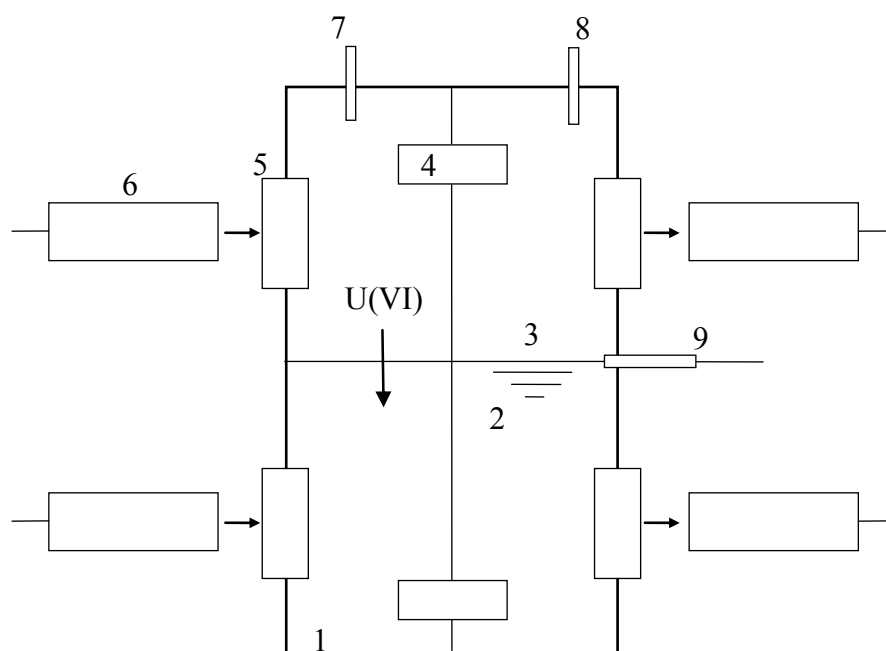


Fig. 4.1 The experimental system to determine the distribution coefficient of U(VI).

1.extraction vessel; 2.aqueous phase; 3.supercritical phase; 4.stirrer bar; 5.sapphire window; 6.optical fiber; 7.inlet line; 8.outlet line; 9.level detector

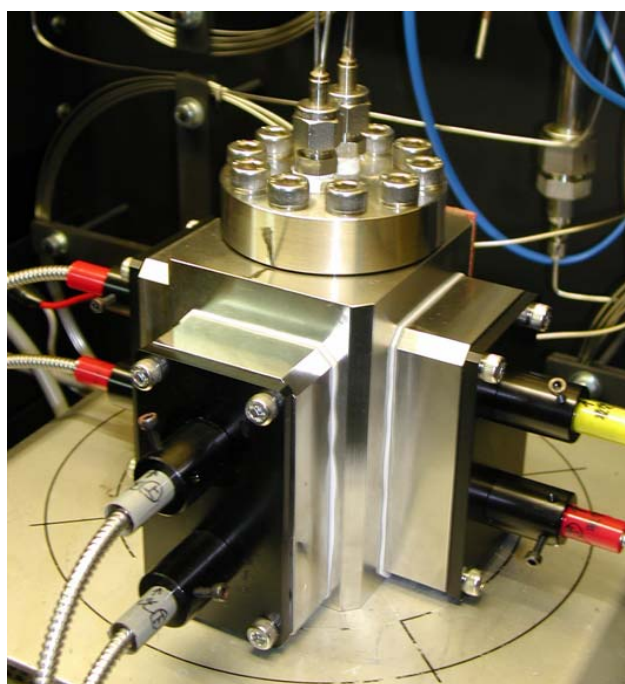


Fig. 4.2 Overview of the experimental system to determine the distribution coefficient of U(VI).

### (3) 試験方法

温度 313 K, 圧力 18 MPa において, Table 4.1 に示す水相中の硝酸濃度, 超臨界相中のウラン濃度及び TBP 濃度にて逆抽出の試験を行った.

試験はあらかじめ初期硝酸濃度として 0.01, 0.1, 0.3, 1.0, 3.0 mol dm<sup>-3</sup>の硝酸を入れた高压分光セル内にCO<sub>2</sub>を送液して超臨界状態としたあと, 超臨界相中にTBP硝酸錯体を送液して吸光度ベースラインを測定した. 次に超臨界相中にTBP硝酸ウラニル錯体を水相側のウラン濃度が測定目標値近くに上昇するまで送液し, 高压分光セル出入り口バルブを閉止した. なお, 系内に投入するTBP硝酸錯体及びTBP硝酸ウラニル錯体中の硝酸濃度については, 水相中の硝酸濃度が初期値からできるだけ変化しないように事前に測定した硝酸の分配係数を基に初期硝酸濃度に対して, それぞれ 0.01, 0.01, 0.05, 0.35, 1.86 mol dm<sup>-3</sup>に設定した.

水相及び超臨界相のウラン濃度の測定は, 波長 417 nm における吸光度の測定によって行い, 高压分光セル出入口バルブを閉止後, 吸光度が一定となるまで測定を行った. 測定においては, 水相, 超臨界相のそれぞれに対して, あらかじめ, ウラン標準液を用いてウラン濃度と吸光度との検量線を作成した.

吸光度の測定終了後には水相からサンプリングし, 硝酸濃度及びウラン濃度をそれぞれ滴定法, ICP 発光分光分析により測定し, 吸光度測定の結果とサンプルの分析値が 8 %の誤差で一致することを確認した.

また, 超臨界相と水相間のウランの移動方向による分配係数を比較するため, 水相側に硝酸ウラニルを送液し, 超臨界相に抽出させる方法での分配係数測定を行った. 本方法での試験条件を Table 4.1 の抽出試験の欄に示す.

Table 4.1 Experimental condition of distribution coefficient of U

	Stripping test	Extraction test
[TBP] <sub>sc</sub> / mol dm <sup>-3</sup>	0.07/0.26/0.52	0.52
C <sub>U,sc</sub> / mol dm <sup>-3</sup>	0.002~0.14	0.0
C <sub>U,aq,init</sub> / mol dm <sup>-3</sup>	0.0	0.1
C <sub>H,aq</sub> / mol dm <sup>-3</sup>	0.01~3.0	0.3

## 4.2.2 逆抽出速度測定試験

### (1) 試薬及び試験装置

使用した試薬及び試験装置は、分配係数測定試験と同様のものを用いて行った。

### (2) 試験方法

逆抽出速度の測定においては、超臨界相／液相間においても、液相側に境膜が生じ、液液系と同様の物質移動が起きると考え、(4.1)式で定義される超臨界相／液相間における総括物質移動係数を求めた。総括物質移動係数は、超臨界相から水相への単位面積あたりの物質移動の量を、その時の超臨界相側ウラン濃度と水相側ウラン濃度から計算される平衡ウラン濃度との差で除したものであり、物質移動のしやすさを意味するパラメータである。

$$K_{sc} = dC_{U,aq} / ((C_{U,sc,i} - C_{U,sc}^*) dT / S) \quad (4.1)$$

ただし、

$K_{sc}$  : 総括物質移動係数 ( $\text{m s}^{-1}$ )

$dC_{U,aq}$  : 水相U濃度変化量 ( $\text{mol dm}^{-3}$ )

$V$  : 水相容量 ( $\text{m}^3$ )

$C_{U,sc,i}$  : 超臨界相初期U濃度 ( $\text{mol dm}^{-3}$ )

$C_{U,sc}^*$  : 超臨界相平衡U濃度 ( $\text{mol dm}^{-3}$ )

$dT$  : 接触時間 (s)

$S$  : 超臨界相と水相の接触面積 ( $\text{m}^2$ )

温度 313 K、圧力 18 MPaにおいて、まず、高压分光セル中の超臨界相にTBPを送液し、ウラン濃度  $0.0 \text{ mol dm}^{-3}$ での分光強度ベースラインを測定した後、TBP硝酸ウラニル錯体を送液し、超臨界相をTBP濃度  $0.52 \text{ mol dm}^{-3}$ 及びウラン濃度  $0.015 \text{ mol dm}^{-3}$ とした。その後、ウラン濃度  $0.0 \text{ mol dm}^{-3}$ 及び硝酸濃度  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$ の水相を高压分光セルの内容積の 1/2 ( $1.1 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ) となるまで  $5.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ で送液し、高压分光セル出入口バルブを閉止して、超臨界相及び水相のウラン濃度が一定となるまで吸光度の測定を行った。水相送液時において $\text{CO}_2$ の水相中への溶解によって生じる高压分光セル内の圧力低下を防止するため、水相送液中は少量 ( $4.0 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) の $\text{CO}_2$ を送液した。 $\text{CO}_2$ の送液は攪拌開始後、圧力の安定を確認したうえで停止した。

超臨界相、水相の攪拌は、超臨界相－水相界面が十分安定と考えられる 1～2 回転／分の条件にて行った。なお、相間界面の面積は  $2.29 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ である。

### 4.2.3 向流接触塔によるウラン逆抽出試験

#### (1) 試薬及び試験装置

試験装置の概略フロー及び外観写真を Fig. 4.3, 4.4 に示す．また，試験装置の諸元を Table 4.2 に示す．恒温槽の中に配管型の逆抽出塔が設置されている．分配係数測定試験と同様の手順で調製された TBP 硝酸ウラニル錯体を溶解させた超臨界流体を塔下部から，抽出側となる硝酸水溶液を塔上部からそれぞれ連続投入する．投入する流体は入口配管を恒温槽内で長めに取りすることで所定の温度にまで加熱する．塔上部には圧力計と弁を配置し，一定圧力となるように弁を開閉することで，超臨界流体を排出する．塔下部には液位計と弁を配置し，常に一定の液面を保持するように制御し，硝酸水溶液を連続排出する．

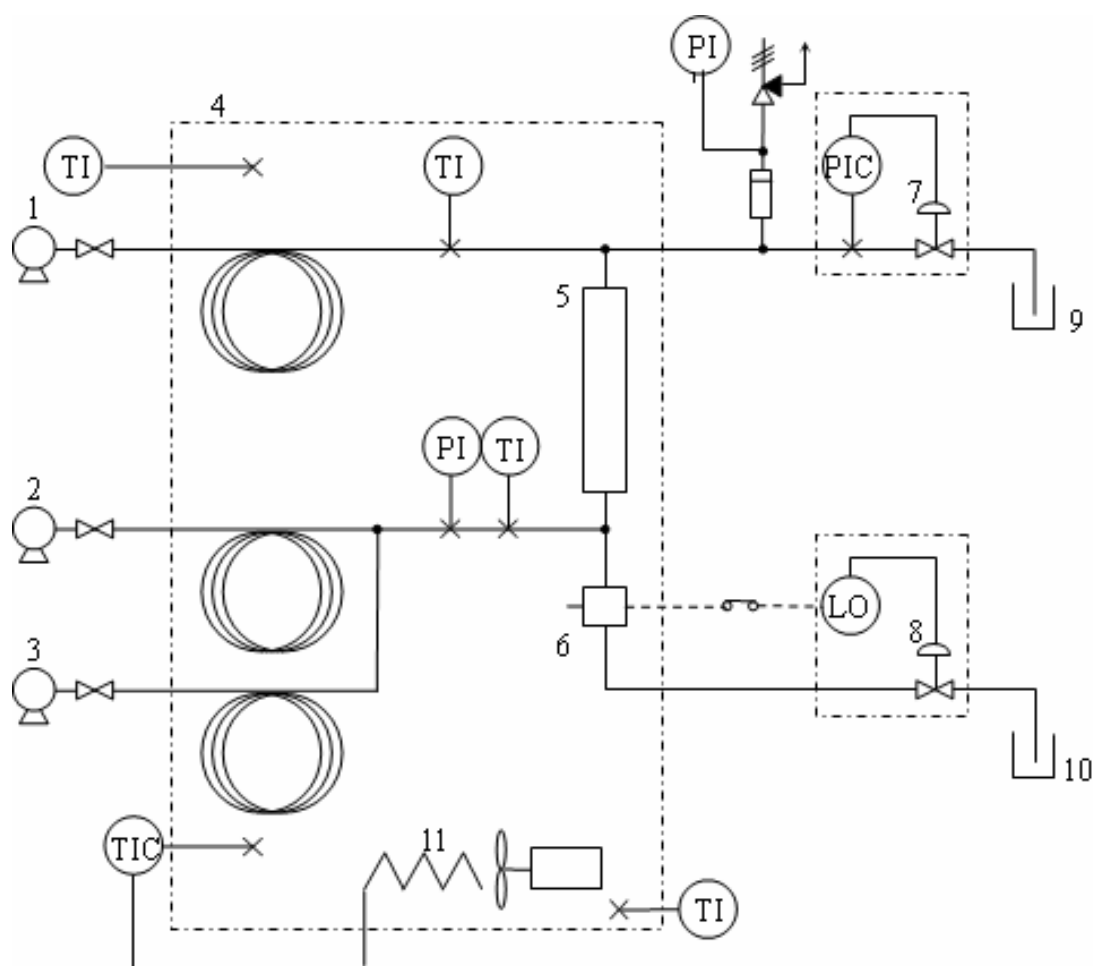


Fig. 4.3 Experimental system to strip of U(VI) in supercritical phase to aqueous phase.

1.HNO<sub>3</sub> pump; 2.CO<sub>2</sub> pump; 3.UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-TBP-HNO<sub>3</sub> pump; 4.thermostatic chamber; 5.countercurrent column; 6.level detector; 7.back-pressure valve; 8.level-control valve; 9.sample collector A; 10.sample collector B; 11. Heater and

Fan



Fig. 4.4 Overview of the experimental system to strip of U(VI) in supercritical phase to aqueous phase.

Table 4.2 Specification of counter-flow column for stripping of Uranium

	Specification
Temperature / K	308~323
Maximum pressure / MPa	25
Type of column	Piping type
Size of column / mm	ID14.8 x H370
Ratio of surface are and volume in column / m <sup>-1</sup>	270
Materials of column	SUS316
Flow rate of supercritical fluid phase / dm <sup>3</sup> -Liq.CO <sub>2</sub> min <sup>-1</sup>	~10 x 10 <sup>-3</sup>

## (2) 試験方法

恒温槽内を 313 K に加熱後、逆抽出塔に 18 MPa で CO<sub>2</sub> の供給を開始した。出口側に取り付けた流量計にて所定の流量であることを確認した。0.02 mol dm<sup>-3</sup> 硝酸の供給を開始し、向流流れが成立していることを確認後、CO<sub>2</sub> 側から TBP 硝酸ウラニル錯体の供給を開始した。超臨界流体 CO<sub>2</sub> 中のウラン、TBP の濃度はそれぞれ、0.12, 0.38 mol dm<sup>-3</sup> とした。また、TBP 硝酸ウラニル錯体中の硝酸濃度は 0.05 mol dm<sup>-3</sup> である。供給量は水相側が 3.54 ~ 9.46 × 10<sup>-3</sup> dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>、超臨界相側が 3.8 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> とした。この状態で 1 時間運転し、CO<sub>2</sub>、硝酸溶液、TBP 硝酸ウラニル錯体の供給量と排出量の物質収支が分析誤差 5 % 以内であることを確認した。

排出された TBP 硝酸ウラニル錯体、及び硝酸溶液を 30 分毎に 3 回採取した。ICP 発光分光分析によって、これらのウラン濃度の分析を行った。ウランの回収量は分析濃度に回収液量を乗じて求めた。また、硝酸濃度は滴定によって分析した。

## 4.3 試験結果と考察

### 4.3.1 ウラン濃度検量線の作成

#### (1) 水相ウラン濃度検量線

水相中のウラン濃度  $C_{U,aq}$  は、波長 417 nm での水相吸光度測定値  $A_{aq}$  に圧力補正係数  $K_p$  及び硝酸濃度補正係数  $f_{aq}$  を乗じた水相吸光度補正值  $A_{aq}'$  に、大気圧下における水相ウラン濃度標準液(硝酸 0.0 mol dm<sup>-3</sup>)に対する吸光度測定値より作成した検量線を適用して求めた。

大気圧下において、硝酸濃度 0.0 mol dm<sup>-3</sup>、ウラン濃度 0.0001 ~ 0.1 mol dm<sup>-3</sup> の硝酸ウラニル標準液の吸光度測定を行った結果を Fig. 4.5 に示す。ウラン濃度  $C_{U,aq}$  と吸光度測定値  $x$  の関係として以下の実験式が得られた。

$$C_{U,aq} = -1.8 \times 10^{-3} x^2 + 3.37 \times 10^{-2} x - 1.0 \times 10^{-4} \quad (4.2)$$

また、水相の硝酸ウラニルの吸光度は超臨界 CO<sub>2</sub> 共存下で圧力依存性があり、その測定結果を Fig. 4.6 に示す。その結果、水相の硝酸ウラニルの吸光度は圧力 18 MPa では大気圧より約 6 % 低いレベルとなり、圧力補正係数  $K_p$  を 1.06 とした。

水相の硝酸ウラニル吸光度の硝酸濃度依存性の測定結果を Fig. 4.7 に示す。硝酸濃度補正係数  $f_{aq}$  は硝酸濃度を  $C_{H,aq}$  として下記と求められた。

$$f_{aq} = 5.6 \times 10^{-3} C_{H,aq}^3 - 4.79 \times 10^{-2} C_{H,aq}^2 + 3.13 \times 10^{-2} C_{H,aq} + 1 \quad (4.3)$$

以上より，超臨界CO<sub>2</sub>と接する水相において測定された硝酸ウラニルの吸光度 $A_{aq}$ をこれらの補正係数によって(4.4)式で水相吸光度補正值 $A_{aq}'$ に換算した後，(4.2)式を用いて，硝酸ウラニルの濃度を求めた．

$$A_{aq}' = A_{aq} \cdot K_p \cdot f_{aq} \quad (4.4)$$

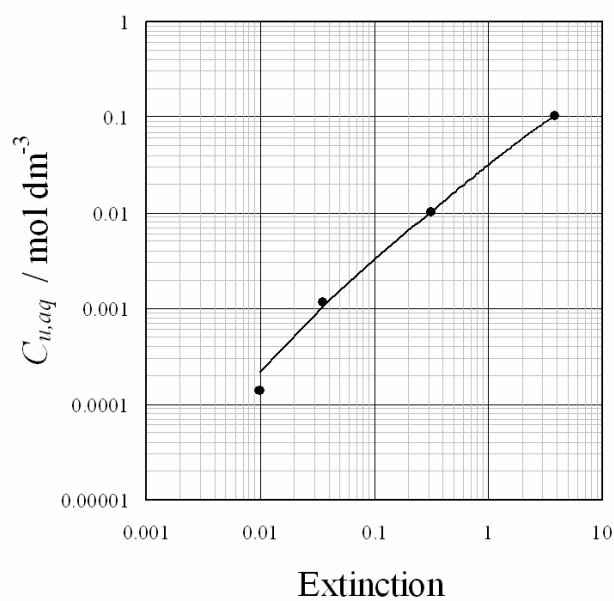


Fig. 4.5 Relation between concentration of uranium and extinction in aqueous phase.  
313 K, in atmospheric pressure

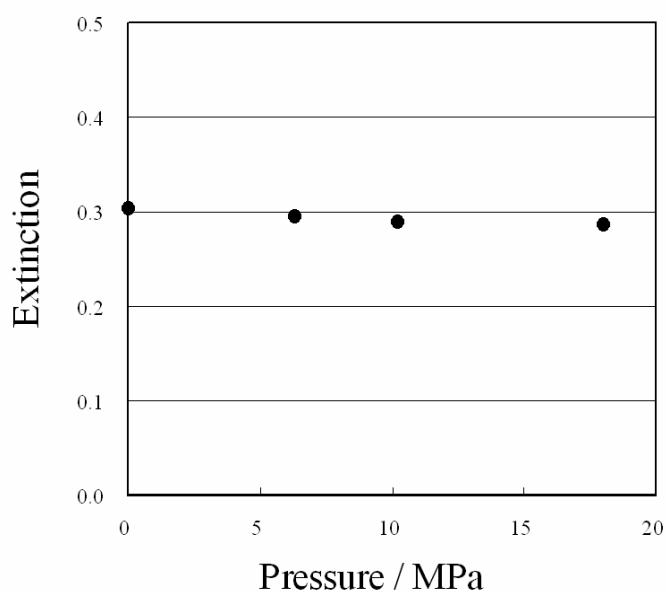


Fig. 4.6 Relation between extinction and pressure in aqueous phase.



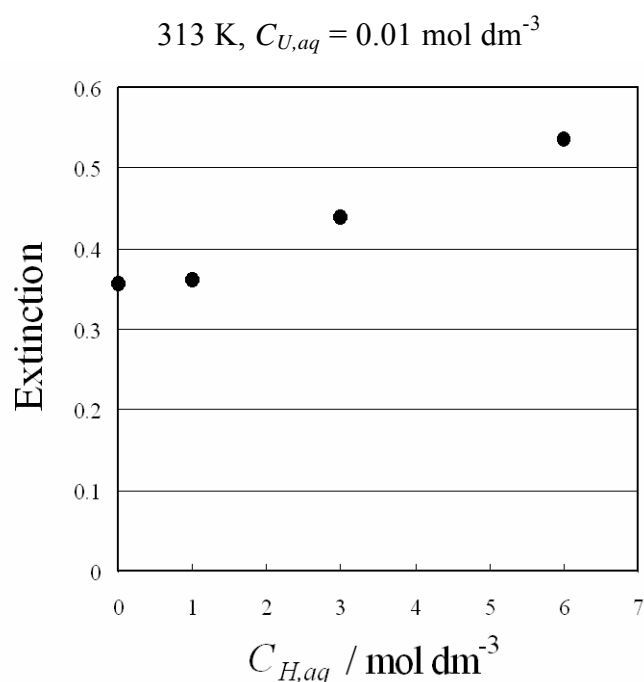


Fig. 4.7 Relation between extinction and concentration of  $\text{HNO}_3$  in aqueous phase.

313 K, in atmospheric pressure,  $C_{U,aq} = 0.04 \text{ mol dm}^{-3}$

## (2) 超臨界相ウラン濃度検量線

前述の方法で調製した硝酸濃度  $0.0 \sim 4.6 \text{ mol dm}^{-3}$ ，ウラン濃度  $8.4 \times 10^{-2} \sim 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  のTBP硝酸ウラニル錯体に対して，大気圧下での吸光度測定を行った．その結果の一例をFig. 4.8 に示すが，硝酸濃度  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  以上の領域では，TBP硝酸ウラニル錯体の吸光度は硝酸濃度に依存しないことが確認された．従って，超臨界相中のウラン濃度検量線について，硝酸濃度は  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  に固定し，ウラン濃度は  $0.01 \sim 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  に調製したTBP硝酸ウラニル錯体を標準液として，313 K, 18 MPaの超臨界 $\text{CO}_2$ にTBP濃度  $0.52 \text{ mol dm}^{-3}$  となるように混合した状態での吸光度測定値より作成した．その結果をFig. 4.9 に示す．これらのデータより超臨界相中のウラン濃度  $C_{U,sc}$  と吸光度  $x$  の関係は(4.5)式となった．

$$C_{U,sc} = 1.933 \times 10^{-1} x + 1.03 \times 10^{-2} \quad (4.5)$$

また，硝酸濃度  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ，ウラン濃度  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  のTBP硝酸ウラニル錯体を標準液として，超臨界 $\text{CO}_2$ 中のTBP濃度  $0.07 \sim 0.52 \text{ mol dm}^{-3}$  に変化させた場合の吸光度測定の結果からは超臨界相中のウランの吸光度は超臨界相中のTBP濃度，即ちウラン濃度と比例関係にあり，TBP濃度はウランの吸光度に影響を与えないことが確認された．これはTBPには観測波長 417 nmにおける光吸収はないことから理解で

きる.

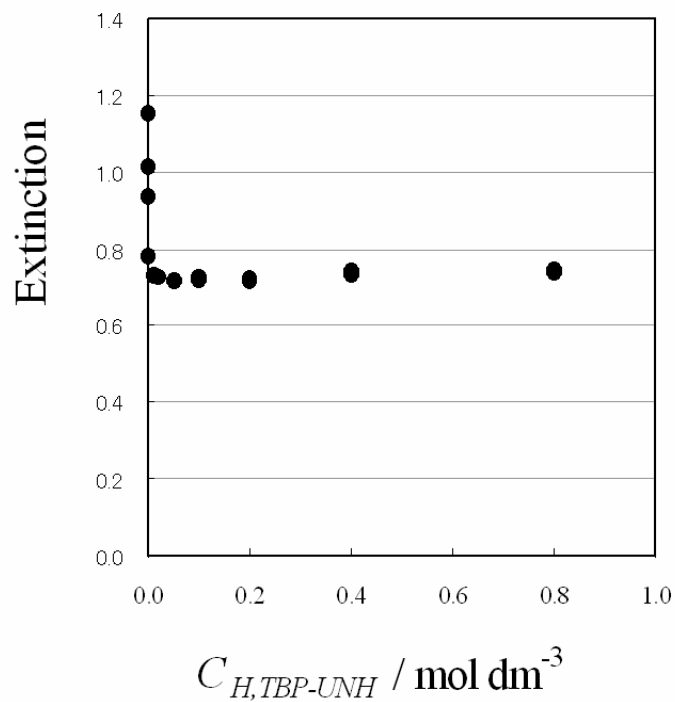


Fig. 4.8 Relation between extinction and concentration of  $\text{HNO}_3$  in TBP-UNH complex.

$$313 \text{ K}, C_{U,TBP-UNH} = 0.084 \text{ mol dm}^{-3}$$

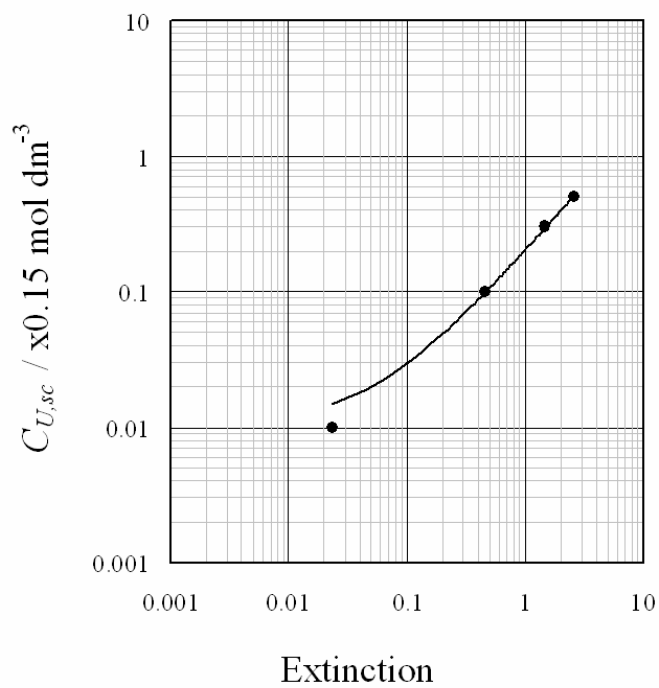


Fig. 4.9 Relation between extinction and concentration of uranium in supercritical fluid phase.

$$313 \text{ K}, 18 \text{ MPa}, C_{H,TBP-UNH} = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}, [\text{TBP}]_{sc} = 0.52 \text{ mol dm}^{-3}$$

### 4.3.2 分配係数

#### (1) 分配係数の測定結果

超臨界相からの逆抽出及び超臨界相への抽出によるウランの分配係数の測定結果について、水相中のウラン濃度を横軸としてFig. 4.10 に示す。本試験で得られた分配係数は、水相中のウラン濃度  $0.001 \sim 0.14 \text{ mol dm}^{-3}$  であり、実際に逆抽出操作を行う上で変動が想定される範囲である。硝酸濃度が小さくなると分配係数が小さくなり、PUREX法における硝酸ウラニルと 30%TBP-*n*ドデカンでの系と同様の傾向を示した。

また、水相から超臨界相へのウラン抽出時の分配係数の測定値は、同一の水相中の硝酸濃度条件における逆抽出時の分配係数測定値と 20%の範囲内で一致した結果が得られた。このことにより、水相と超臨界相の間の抽出・逆抽出が可逆的な反応であることを確認することができた。

#### (2) ウランの分配平衡の基礎式からの整理

水相から TBP を用いて抽出を行う PUREX 法におけるウランの分配は、一般に下記の式で表される。



この式の平衡定数 $K_U$ 、及びウランの分配係数 $D_U$ は以下の式で表される。

$$K_U = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}]}{[\text{UO}_2^{2+}] [\text{NO}_3^-]^2 [\text{TBP}]^2} \quad (4.7)$$

$$D_U = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}]}{[\text{UO}_2^{2+}]} \quad (4.8)$$

従って、ウランや硝酸と配位しないフリーのTBP濃度  $[\text{TBP}]$  を  $T_f \text{ mol dm}^{-3}$ 、また、水相中の硝酸イオン濃度 $[\text{NO}_3^-]$ を  $C_{\text{NO}_3, \text{aq}} \text{ mol dm}^{-3}$  して、

$$D_U / T_f^2 = K_U C_{\text{NO}_3, \text{aq}}^2 \quad (4.9)$$

Fig. 4.11 は、分配係数の試験結果について、(4.9)式に基づき硝酸イオン濃度に対して整理したものであり、直線の傾きはほぼ 2 となっている。このことは超臨界流体にウランが抽出されるとき、ウラン 1 原子に対して硝酸イオンが 2 個配位していることを意味している。従って、超臨界相－水相間の分配においても、PUREX 法

と同様の機構でウランが抽出されていると推定される。

また、この結果から、試験条件 313 K, 18 MPa, TBP濃度  $0.52 \text{ mol dm}^{-3}$  において、ウラン分配の平衡定数  $K_U$  は 9.4 と求められた。温度 313 K, 30%TBP- $n$ ドデカンの系においては  $K_U$  は 33 なので<sup>3)</sup>, TBP-超臨界流体の系においても  $K_U$  は TBP- $n$ ドデカンの系とほぼ同じか、やや小さく、超臨界相から水相への逆抽出は TBP- $n$ ドデカンの系とほぼ同じか、またはやりやすいものと考えられる。

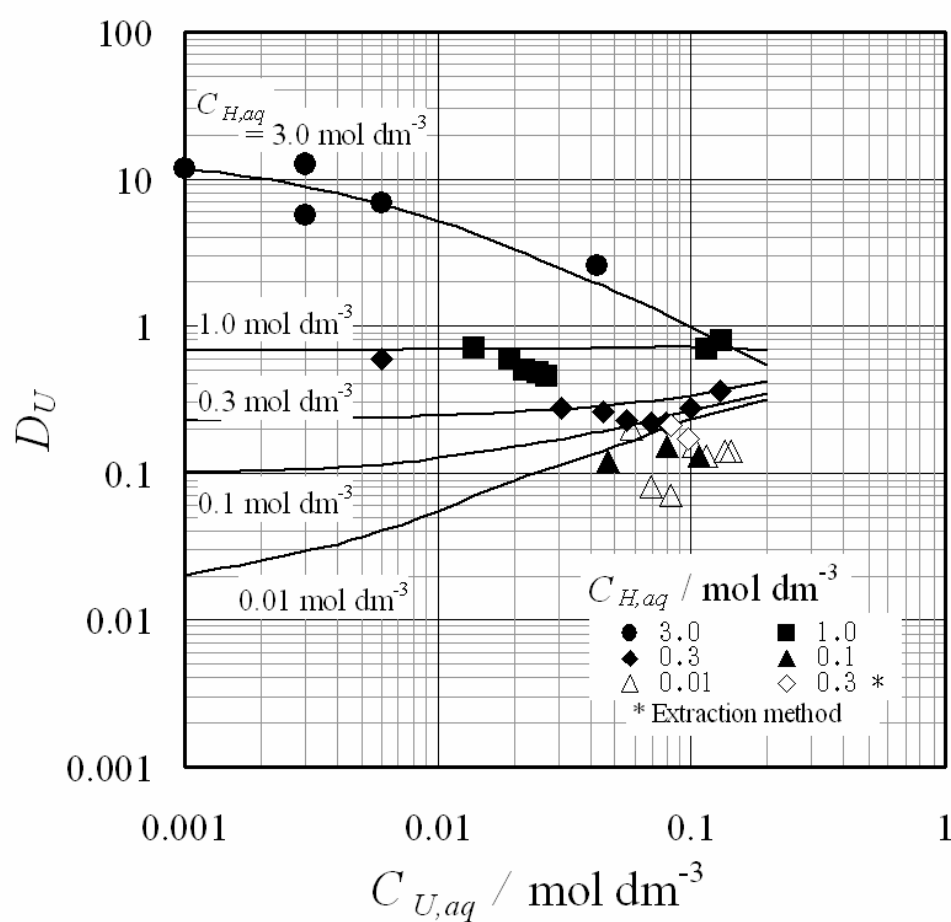


Fig. 4.10 Plot of  $D_U$  against  $C_{U,aq}$  and correlation curves are based on MIXET-X code.  
313 K, 18 MPa,  $[\text{TBP}]_{scf} = 0.52 \text{ mol dm}^{-3}$

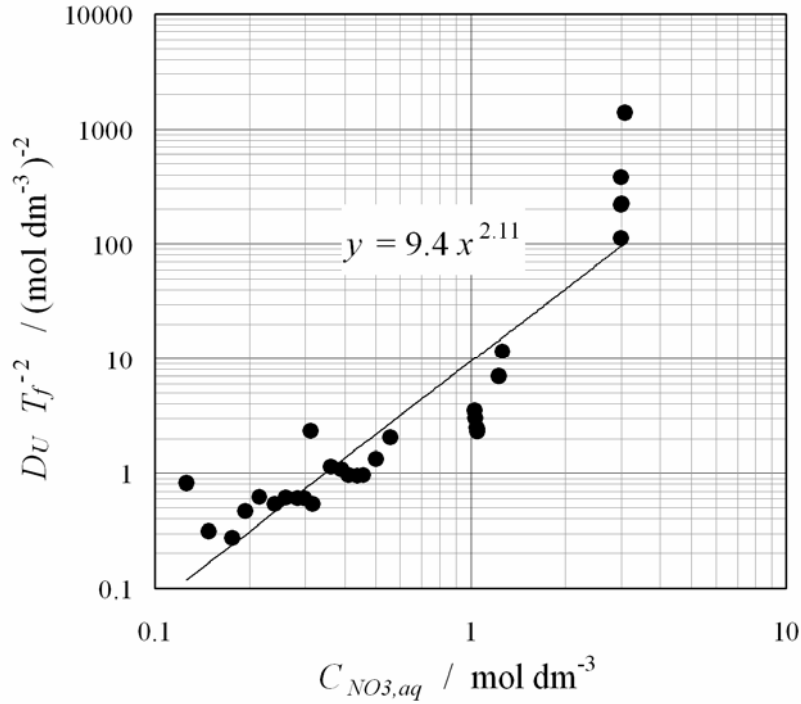


Fig. 4.11 Plot of  $D_U/T_f^2$  against  $C_{NO_3,aq}$ .  
313 K, 18 MPa,  $[TBP]_{sc} = 0.52 \text{ mol dm}^{-3}$

### (3) 分配係数の予測

超臨界相－水相間のウランの分配が PUREX 法と同様の機構で行われると推定されたことから，PUREX 法で使用されている MIXET-X コードにおける基本式及び近似式が適用できると考えられる．

今，(4.9)式より，

$$D_U = K_U C_{NO_3,aq}^2 T_f^2 \quad (4.10)$$

MIXET-Xコードでは $K_U C_{NO_3,aq}^2$ に対して，下記の近似式を用いている．

$$K_U C_{NO_3,aq}^2 = (4 F^c - 3) \times (a_{U1} C_{NO_3,aq}^{b_{U1}} + a_{U2} C_{NO_3,aq}^{b_{U2}} + a_{U3} C_{NO_3,aq}^{b_{U3}}) \quad (4.11)$$

$F$ ：フリーのTBPの容積分率（－）．なお， $T_f = 3.6538 F$

$c$ ：定数 -0.17（－）

$a_{U1}, a_{U2}, a_{U3}, b_{U1}, b_{U2}, b_{U3}$ ：定数

また，フリーのTBPの濃度 $T_f$ は，投入したTBP濃度を $T_0 \text{ mol dm}^{-3}$ として，以下であらわされる．

$$T_f = T_0 - 2[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}] - [\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}]$$

$$= T_0 - 2(K_U C_{\text{NO}_3, \text{aq}}^2) C_{\text{U}, \text{aq}} T_f^2 - D_H C_{\text{H}, \text{aq}} \quad (4.12)$$

ここで,  $C_{\text{U}, \text{aq}}$  : 水相中硝酸ウラニル濃度 ( $\text{mol dm}^{-3}$ )

$C_{\text{H}, \text{aq}}$  : 水相中硝酸濃度 ( $\text{mol dm}^{-3}$ )

$D_H$  : 硝酸の分配係数 (—)

なお,  $D_H$ は高圧分光セルを用いた硝酸の分配試験により以下の実験式を得ている.

$$D_H = (F / C_{\text{H}, \text{aq}}) \times \exp[ a_{H0} + a_{H1} \ln C_{\text{H}, \text{aq}} + a_{H2} (\ln C_{\text{H}, \text{aq}})^2$$

$$+ a_{H3} (\ln C_{\text{H}, \text{aq}})^3 + a_{H4} (\ln C_{\text{H}, \text{aq}})^4 + a_{H5} (\ln C_{\text{H}, \text{aq}})^5 ] \quad (4.13)$$

ここで, 定数 $a_{H0} \sim a_{H5}$ はTable 4.3 に示す.

以上の近似式に対して 313 K, 18 MPa, 超臨界相TBP濃度  $0.52 \text{ mol dm}^{-3}$ の時の試験データを用いて水相ウラン濃度  $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.4 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ , 水相硝酸濃度  $0.01 \sim 3.0 \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲で最小二乗法にて(4.11)式の各定数を算出したところ, 定数 $a_{U1}$ ,  $a_{U2}$ ,  $a_{U3}$ ,  $b_{U1}$ ,  $b_{U2}$ ,  $b_{U3}$ はTable 4.4 に示す値となった. また,  $F$ は投入したTBPの濃度から 0.136,  $c$ は試験濃度一定のためMIXSET-Xコードでの定数を利用して-0.17 とした.

以上の近似式の計算結果をFig. 4.10 に示す. 硝酸濃度が  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ 以下の系では超臨界相中におけるウラン吸光度の不安定さから, 測定データ点数が少ない系もあるが, 硝酸濃度  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$ 以上の濃度領域のデータでは近似式と試験データは約 2 倍の以内の乖離に留まっており, 超臨界流体を用いた場合でもPUREX法と同様の方法によりウランの分配挙動を予測できることがわかった.

Table 4.3 Constant of Eq.(4.13) at 313 K, 18 MPa

$a_{H0}$	$a_{H1}$	$a_{H2}$	$a_{H3}$	$a_{H4}$	$a_{H5}$
-1.05	1.72	$-8.43 \times 10^{-2}$	$-9.94 \times 10^{-2}$	$4.08 \times 10^{-3}$	$2.63 \times 10^{-3}$

Table 4.4 Constant of Eq.(4.11) at 313 K, 18 MPa,  $[\text{TBP}]_{\text{sc}} = 0.52 \text{ mol dm}^{-3}$

$a_{U1}$	$a_{U2}$	$a_{U3}$	$b_{U1}$	$b_{U2}$	$b_{U3}$
0.900	0.345	$3.915 \times 10^{-2}$	$7.607 \times 10^{-1}$	5.010	4.000

#### (4) 分配係数に対する TBP 濃度の影響（希釈効果）

温度 313 K, 圧力 18 MPa, 水相硝酸濃度  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  におけるウランの分配係数に対する超臨界相中の TBP 濃度依存性を Fig. 4.12 に示す. データ点数が少なく, 現状データの範囲内では定量的な考察は難しいが, 超臨界相中の TBP 濃度が小さくなると分配係数も小さくなる傾向にあった.

#### (5) 逆抽出に必要な理論段の算出

向流接触式の逆抽出に必要な理論段数について, McCabe-Thiele法<sup>6)</sup>によって求めた. なお, ウランの分配平衡曲線は, 各段の硝酸の分配に合わせて変化するため, ここでは, 硝酸の分配はウランの分配の影響を受けないとして, 各段の硝酸濃度を先に求め, それに基づき, ウランの分配平衡曲線を作成した. 計算条件を 313 K, 18 MPa, 超臨界相と水相の流量比を 1:1, 超臨界相におけるウラン, TBP, 硝酸の入口濃度をそれぞれ,  $30 \text{ g-U dm}^{-3}$ ,  $0.52 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $0.66 \text{ mol dm}^{-3}$ , 水相入口における硝酸濃度を  $0.02 \text{ mol dm}^{-3}$ , としてウラン回収率 99.9%を達成する条件で試算した結果, 必要な理論段数は 3 段となり, 現実的な段数で超臨界相中のウランは水相側に逆抽出が可能であることがわかった.

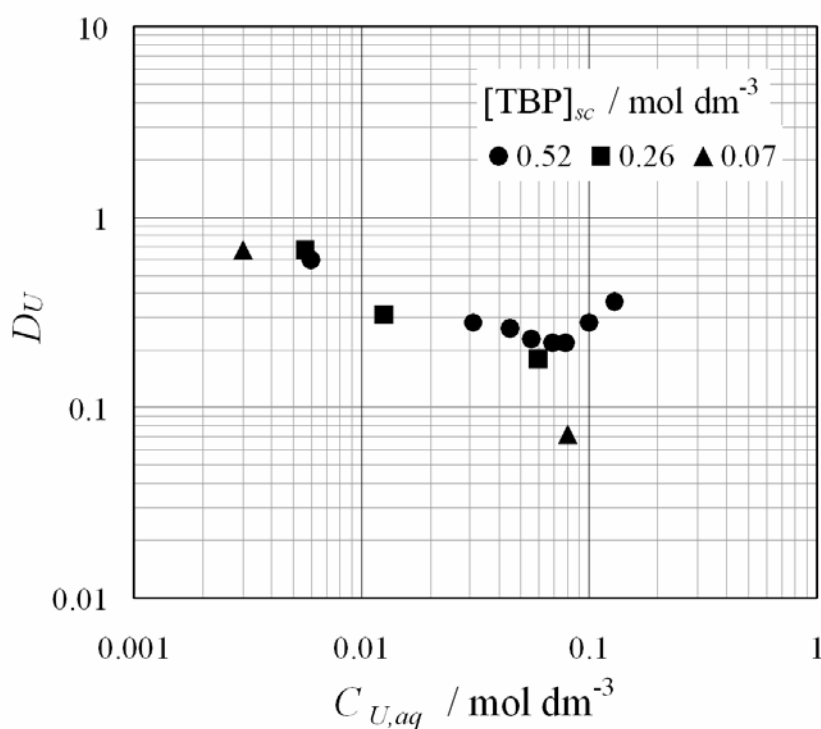


Fig. 4.12 Plot of  $D_U$  against  $C_{U,aq}$  and  $[TBP]_{sc}$ .  
313 K, 18 MPa,  $C_{H,aq} = 0.3 \text{ mol dm}^{-3}$



### 4.3.3 逆抽出速度

Fig. 4.13 に逆抽出速度測定試験における超臨界相と水相のウラン濃度測定値の経時変化を示す．試験中の超臨界相ウラン濃度測定値は緩やかに変化し，不連続性は認められなかったことより，超臨界相—水相界面は十分安定であり，物質移動の二重境膜モデルの境膜厚みを変えるほどのものではないと考えられる．従って，超臨界相と水相における攪拌は総括物質移動係数に影響を与えるほどのものではなかったと推定される．

攪拌開始時を時間 0 s として，超臨界相及び水相のウラン濃度測定値をもとに最小 2 乗法によりウランの総括物質移動係数を求めた結果， $1.1 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$  が得られた．このとき，分配係数の値は，試験条件の水相の硝酸濃度  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$ ，ウラン濃度  $0.001 \sim 0.002 \text{ mol dm}^{-3}$  に対する近似式(4.10)～(4.13)を用いた計算値 0.23 を使用した．この総括物質移動係数を用いた超臨界相及び水相のウラン濃度変化の計算値をFig. 4.13 に示す．

また，超臨界相，水相でそれぞれ境膜があると仮定し，その境膜物質移動係数を  $k_{sc}$ ， $k_{aq}$  とすると，総括物質移動係数は(4.14)式で表される．

$$1 / K_{sc} = 1 / k_{sc} + D_U / k_{aq} \quad (4.14)$$

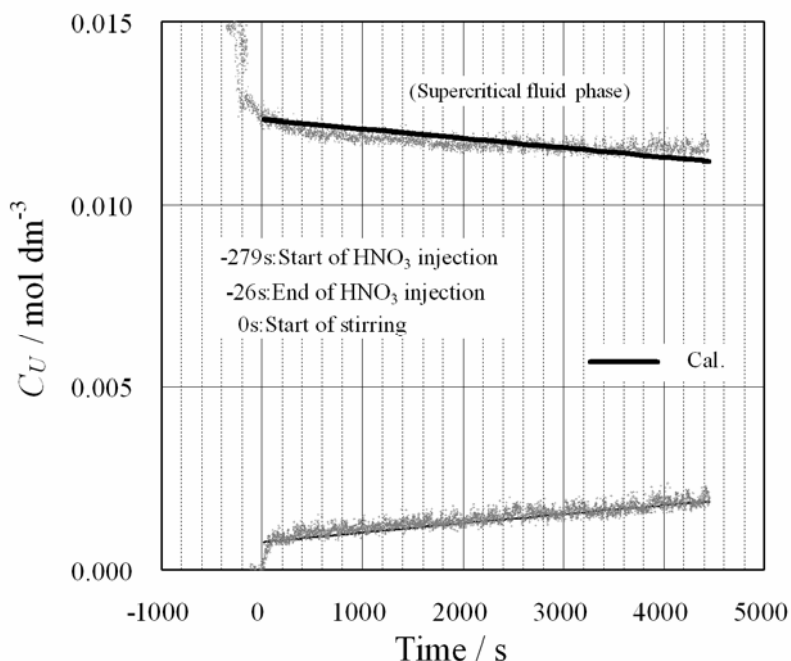


Fig. 4.13 Stripping of  $\text{UO}_2^{2+}$  from supercritical fluid phase to aqueous phase.

313 K, 18 MPa,  $[\text{TBP}]_{sc} = 0.52 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $C_{H,aq} = 0.3 \text{ mol dm}^{-3}$

このとき，水相側の境膜物質移動係数を常圧での値と同じと仮定し，Handlosらの式<sup>4)</sup>から水相側の境膜物質移動係数を求めた．計算結果をTable 4.5 に示す．超臨界相側の境膜物質移動係数は  $1.1 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$  となった．これは，30%TBP-*n*ドデカンをも有機相とした場合の値<sup>5)</sup>より 1 桁程度小さい値であり，超臨界流体のほうが物質移動が遅いことを示唆するため，再評価の余地があると考えられる．なお，逆抽出塔の機器設計に与える影響としては安全側の値であり，本試験により得られた値を総括物質移動係数として用いることとした．

Table 4.5 Film mass transfer coefficient

	$K_{sc}$ $\text{m s}^{-1}$	$k_{aq}$ $\text{m s}^{-1}$	$k_{sc}$ $\text{m s}^{-1}$
TBP—Supercritical fluid	$1.1 \times 10^{-6}$	$4.6 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-6}$
30 %TBP— <i>n</i> -dodecane	$2.2 \times 10^{-5}$	$4.6 \times 10^{-5}$ <sup>4)</sup>	$2.2 \times 10^{-5}$ <sup>5)</sup>

Table 4.6 Experimental condition of stripping of  $\text{UO}_2^{2+}$  by counter-flow column.

Run No.	1	2	3
Flow rate of aqueous phase / $\times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$	3.54	7.02	9.46
Ratio of the flow rate of aqueous phase over the flow rate of supercritical phase	0.94	1.86	2.51
Recovery ratio of U (vs. input U) / %	103	100	105
Recovery ratio of U (vs. total recovery U)			
Supercritical fluid phase / %	25	19	18
Aqueous phase / %	75	81	82
Concentration of outlet $C_{U,sc,out}$ / $\text{mol dm}^{-3}$	0.036	0.028	0.028
$C_{U,aq,out}$ / $\text{mol dm}^{-3}$	0.090	0.050	0.040
$C_{H,aq,out}$ / $\text{mol dm}^{-3}$	0.03	0.02	0.02
$C_{U,aq,out} / C_{U,sc,out}$	2.5	1.8	1.4

#### 4.3.4 向流接触塔によるU逆抽出

水相／超臨界相の流量比が 0.94, 1.86, 2.51 のそれぞれの場合についての試験結果を Table 4.6 に示す．投入したウラン量に対する全ウランの回収率は 100～105%であり，分析誤差が約 5%見込まれることを考慮すれば，装置内にウランが滞ることなく安定した逆抽出ができたと考えられる．また，回収したウラン量に対する水相（硝酸）側へのウラン回収率は 75～82%であった．これより，超臨界相中のウランが向流接触による逆抽出によって，水相に回収できることが確認できた．

水相／超臨界相の流量比が大きくなると水相側への回収率は大きくなるが，水相中ウラン濃度は小さくなる．また，水相／超臨界相のウラン濃度比も小さくなる．

本試験で用いた，濃度及び流量条件の逆抽出操作に対して，(1)項で求めた超臨界相－水相間のウランの平衡から分配平衡曲線を求め，各抽出段が理想的な分配をするとして，McCabe-Thiele 線図の分配平衡曲線と走査線より多段抽出した際の各段の物質濃度を求めた結果を Fig. 4.14 に示す．これと試験によって得られた排出された超臨界相中のウラン濃度を比較して，試験装置が理論段の何段に相当するかを評価した．その結果，流量比 0.94, 1.86, 2.51 の各場合に対し，試験装置はそれぞれ 0.67, 0.47, 0.41 段の理論段に相当することとなった．すなわち，本試験装置の理論段高さは試験装置の塔高さ 0.37 m から，流量比 0.94～2.51 の範囲で 0.55～0.90 m であることがわかる．また，この配管型の向流接触塔を用いて 99.9%のウランを回収する場合，Fig. 4.14 より，それぞれの流量比に対する必要な理論段はそれぞれ 2.03, 1.85, 1.71 段となるので，1.12～1.54 m の塔高さが必要となり，現実的な大きさでの逆抽出塔の設計が可能であることがわかった．なお，実機への展開にあたっては，必要処理量の増大等によって向流接触塔の型式がより効率の高い充填塔などになると想定される．その場合，実機と同様の形式の試験装置を製作し，今回得られた同様の手法を用いて設計データを取得すれば実機の設計は可能となる．

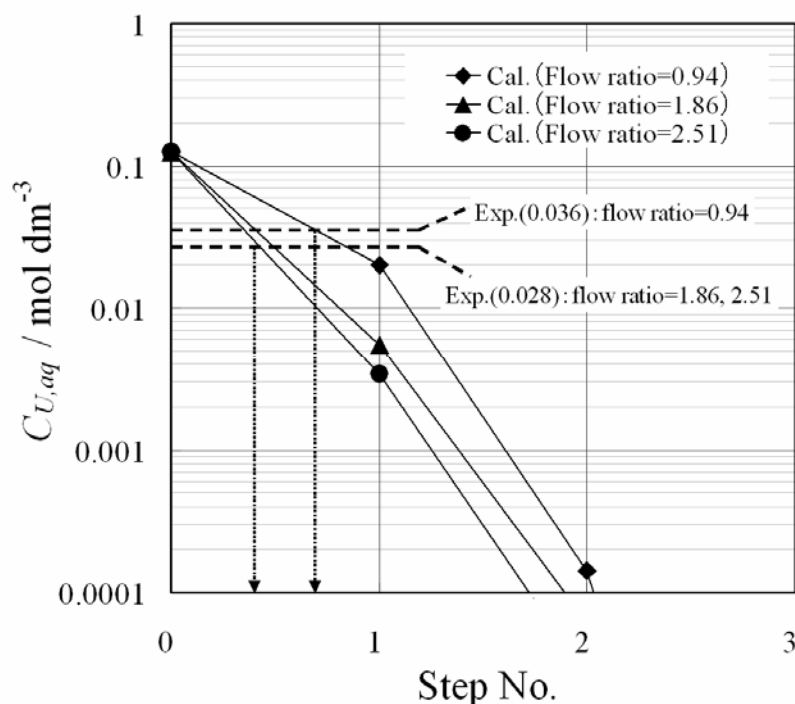


Fig. 4.14 Evaluation of steps for stripping of  $\text{UO}_2^{2+}$  by counter-flow column.

313 K, 18 MPa,  $C_{U,sc,inlet} = 0.12 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $C_{H,aq,inlet} = 0.02 \text{ mol dm}^{-3}$

#### 4.4 結言

TBP 硝酸ウラニル錯体を含む超臨界二酸化炭素流体からのウランの逆抽出を行うにあたり、超臨界相－水相間でのウランの分配係数を測定した。分配係数の TBP 濃度及び硝酸イオン濃度への依存性から、超臨界相－水相間のウランの分配においてもウラニルイオンに TBP 及び硝酸イオンがそれぞれ 2 配位した機構で抽出されていると推定された。また、その結果から PUREX 法とモデルに基づく計算によって分配係数の予測を行った。それに基づき向流接触式の逆抽出塔の設計に必要な理論段を検討し、その結果、回収率 99.9%を得るために必要な理論段は 3 となった。

また、超臨界相から水相方向への総括物質移動係数を測定し、 $1.1 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ という値を得るとともに、超臨界相中の境膜物質移動係数については常圧で TBP を  $n$  ドデカンで希釈した場合より一桁程度小さい値を持つと考えられる。

さらに、濡れ壁塔形式の配管型向流接触塔を製作し、TBP 硝酸ウラニル錯体を含む超臨界二酸化炭素流体から硝酸によってウランの逆抽出が可能であることを実証した。0.37 m の逆抽出塔で 75～82%のウランが水相側に回収でき、分配平衡曲線から理論段 1 段の高さは 0.55～0.90 m となった。これらから、この配管型の逆

抽出装置で 99.9%のウランの回収を行うには 1.54 m の塔高さが必要との結果となり、現実的な逆抽出塔の大きさでウランの逆抽出が可能であるとの結論を得た。なお、実機への展開にあたっては、向流接触塔の型式に応じた試験装置を製作し、今回得られた同様の手法を用いて設計データを取得すれば実機の設計は可能となる。

## 参考文献

- 1) Y. Meguro, H. Takeishi, Z. Yoshida, *et al.*, “Extraction of uranium (VI) in nitric acid solution with supercritical carbon dioxide fluid containing tributylphosphate,” *Radiochimica Acta*, **75**[4], 185-191 (1996).
- 2) S. Iso, Y. Meguro, Z. Yoshida, “Extraction of Uranium(VI) from Nitric-acid Solution into Supercritical Carbon-dioxide Containing Tri-*n*-buthylphosphate,” *Chemistry Letters*, **5**, 365-366 (1995).
- 3) Y. Enokida, I. Yamamoto, “Distribution Coefficient Correlation for Nitric Acid, U(VI) and Pu(IV) in Two-Phase System with Aqueous Nitric Acid and 30 % Tri-*n*-buthylphosphate Solutions,” *Journal of Nuclear Science and Technology*, **34**, 700-707(1997).
- 4) A. Handlos, T. Baron, “Mass and Heat Transfer from Drops in Liquid-liquid Extraction,” *AIChE J.*, **3**, 127(1957).
- 5) W. E. Ranz, W. R. Marshall, *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 141(1952).
- 6) 化学工学会編, 化学工学便覧 改訂六版, 丸善株式会社, p. 527(1999).

## 第5章

# 超臨界直接抽出法を採用したプラントの概念設計と評価

### 5.1 緒言

本章では、第2章から第4章で述べた、酸化ウランの超臨界直接抽出における基本反応式、直接抽出プロセス、逆抽出プロセスの基本パラメータ、並びにTBP硝酸錯体の劣化や高圧を取り扱う場合の安全性の研究<sup>1-3)</sup>の成果に基づき、直接抽出法を採用したプラントの概念設計として、全体プロセスの構築、直接抽出塔などの主要機器の設計、及び主要機器の配置検討を行った。

超臨界直接抽出法を採用した再処理プラントは、1.3項で述べたように、PUREX法における溶解から清澄、調整、抽出（共除染）までの一連のプロセスを直接抽出の一つのプロセスで代替することができ、プロセスの大幅な簡素化が期待できる。また、逆抽出工程を経て、得られるものはPUREX法と同じU-Pu溶液であるため、それ以後の燃料製造に至るプロセスや、ユーティリティ、廃液処理等の付帯設備についてはPUREX法と同等のものが使用できる。従って、超臨界直接抽出法による再処理プラントの設計では、直接抽出塔及び逆抽出塔の2塔を中心に構成される直接抽出設備について新規に設計を行えば、その他の設備については従来のPUREX法で培われた技術や一般産業における既存技術を用いることでプラント全体の設計が可能となる。

また、本章では、プラントの概念設計に基づき、超臨界直接抽出法による再処理プラントについて、機器数、セル容積、廃液の発生量、及び建設コスト試算の評価を行った結果をまとめる。

### 5.2 設計条件と設計方針

超臨界直接抽出法を採用した再処理プラントのプロセス設計における設計条件、及び設計方針を以下とした。

- (1) このプラントが軽水炉から高速炉への移行期において使用されることを想定し、軽水炉使用済燃料を800 t/yで処理するプラント（以下、LWR800tプラント）、及び高速炉使用済燃料を200 t/yで処理するプラント（以下、FBR200tプラント）を検討した。なお、これらはいずれも照射前の重量である。
- (2) 受入燃料としては、軽水炉使用済燃料はU濃縮度5.0 %、燃焼度 PWR:60GWd/t,

冷却期間 5 年における燃料組成<sup>4)</sup>とした。また、高速炉使用済燃料は F B R 実用化戦略調査研究<sup>5)</sup>で用いられているものと同じ、Pu 富化度最大 26.5 %，燃焼度 150GWd/t，冷却期間 4 年における燃料成分とした。

- (3) 製品として払出す燃料は高速増殖炉に対応可能な MOX 燃料とし、Pu 富化度 30 %，DF10<sup>2</sup>以上，及び U 酸化物は DF10<sup>2</sup>以上が必要とした。
- (4) 年間処理日数は 200 d/y とした。
- (5) 軽水炉の使用済燃料に含まれる Pu 富化度は 1%程度であるため，製品に要求される 30%にまで Pu 富化度を高めるためには，Pu 分配工程が必要である。MOX を利用した直接抽出試験の結果<sup>6)</sup>から，直接抽出プロセスのみでは Pu 富化度を変えられないため，Pu 分配工程として晶析法<sup>5)</sup>を付加することとした。

### 5.3 主要プロセス設計

超臨界直接抽出法を採用した再処理プラントのプロセス設計の結果を Fig. 5.1 に示す。各プロセスの概要及び物質収支における考え方について，LWR800t プラントに対するものを中心に以下に示す。なお，Fig. 5.1 及び下記本文中に使用した機器の番号リストを Table 5.1 に示す。また，各プロセスのうち，PUREX 法や先進湿式法と同様のプロセスを除いた超臨界直接抽出法に特有な直接抽出プロセスについて安全性について評価を行った結果も以下に示す。

Table 5.1 Equipment List.

---

1.Fuel assembly rolling crane, 2.Disassembling and shearing, 3.Voloxidation, 4.Separating fuel from hull, 5.Removing iodine, 6.Hull rinsing by acid and water, 7.End piece rinsing by acid and water, 8.Hull monitor, 10.Direct extraction unit, 11.Direct extraction column, 12.Back extraction column, 13.Fission product receiving, 14.U-Pu solution receiver tank, 15.Solvent separating tank, 21.U-Pu solution supplying tank, 22.Concentrator, 23.Consentrated solution tank, 24.Condenser, 25.Condensate tank, 31.Mixed solution supplying tank, 32.Concentrator, 33.Crystallizer, 34.Crystal separation, 35.Condensor, 36. Condensate tank, 37.Residual solution tank, 38.Crystal dissolution tank, 39.Measuring and enrichment controlling tank, 41.UNH tank, 42.Denitration tower, 43.Seal pot, 44.UO <sub>3</sub> receiver, 45.UO <sub>3</sub> container, 46.Spec out tank, 47.Spec out container, 48.Dissolver, 51.U-Pu solution tank, 52.Measuring pot, 53.Pot, 54.Microwave denitration, 55.Crushing, 56.Roasting, 57.Deoxidizng, 58.Crushing, 59.Storage pit, 60.Mixer, 61.MOX filling, 62.MOX container
---

---

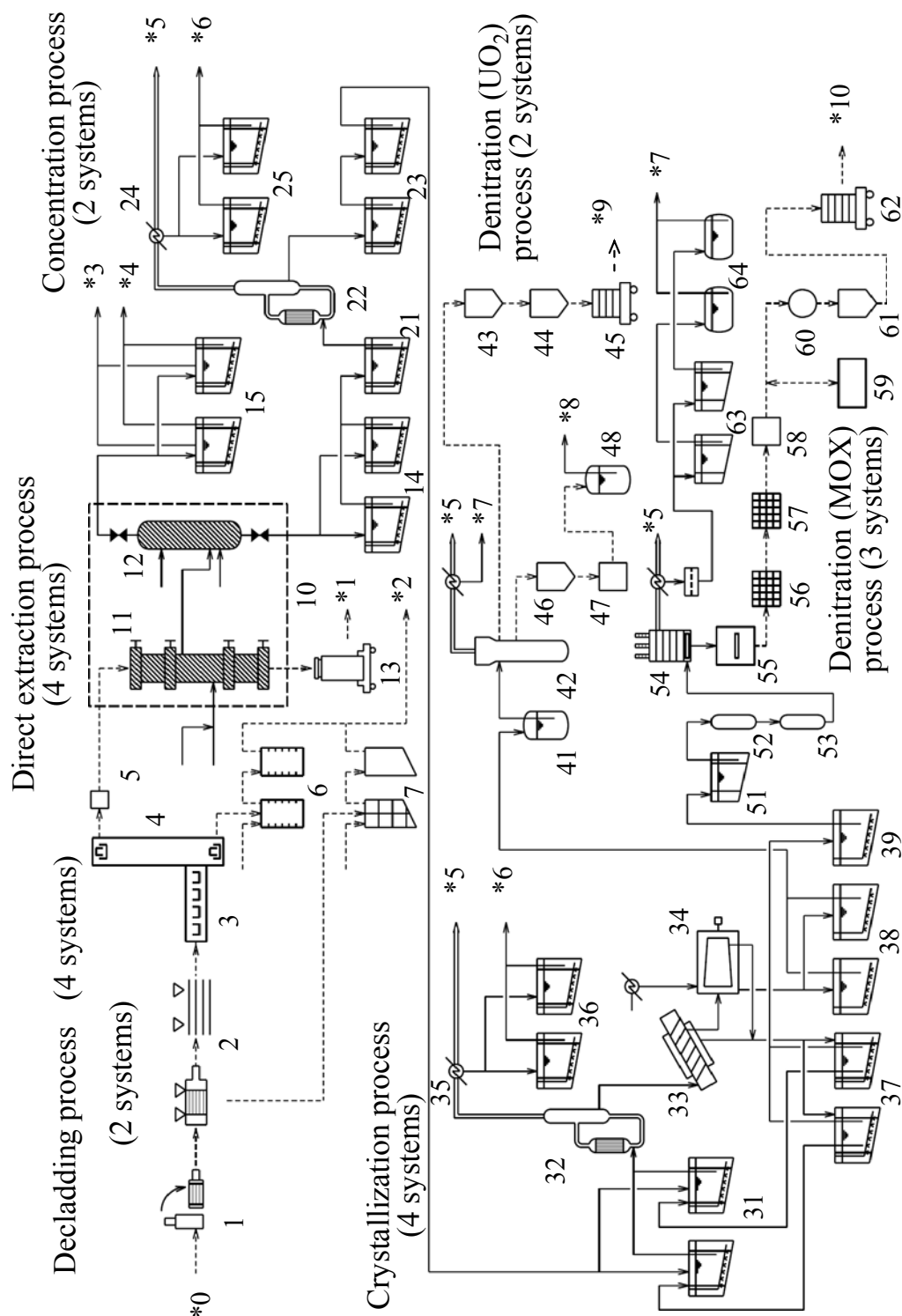


Fig. 5.1 Conceptual process design for main process of Super-DIREX.

\*1:Vitrification process, \*2:HASW treatment process, \*3:CO<sub>2</sub> recycle process, \*4:TBP recycle process, \*5:VOG treatment process, \*6:LALW treatment process, \*7:Acid recovery process, \*8:Rework process, \*9:UO<sub>3</sub> fuel storage, \*10:MOX fuel storage

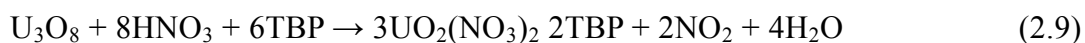


## (1) 脱被覆設備

燃料集合体を受入れ、解体して取り出した燃料ピンをせん断機 2 により短尺（5～10mm）にせん断し、ほとんどの燃料を粉体化、脱被覆する。この燃料粉は、ハルとともに酸化加熱炉 3 に払い出す。約 500℃での酸化雰囲気での熱処理により燃料は微粉化されるとともに、燃料成分のうちウランは $U_3O_8$ となる。燃料は加振器 4 においてハルと分離され、さらにヨウ素分離器 5 にて燃料を高温（約 750℃）の真空雰囲気中でヨウ素を燃料から分離<sup>8)</sup>した上で直接抽出設備へ燃料を払い出す。ハル及びエンドピースは洗浄槽 6,7 にて洗浄後、廃棄物処理設備\*2 へ払い出す。なお、高速炉燃料に対しては、熱処理だけでの粉体化は困難であるが、短尺せん断と熱処理を併用することで、脱被覆を実施する。

## (2) 直接抽出設備

直接抽出設備は直接抽出塔 11 及び逆抽出塔 12 各 1 基を 1 つのユニットにした直接抽出ユニット 10 ならびに槽類等の付帯機器からなる。前処理設備からの燃料粉を直接抽出塔 11 に受け入れる。直接抽出塔 11 にTBP-硝酸錯体を含む超臨界状態の $CO_2$ を供給し、燃料粉からウラン、プルトニウムの抽出を行う。ウラン、プルトニウムを含む超臨界流体は、逆抽出塔 12 に供給される。抽出完了後に、直接抽出塔内に残ったFPなどの不溶解残渣をキャニスタ 13 に排出し、ガラス固化設備\*1 へ払い出す。直接抽出塔 11 の運転条件は超臨界流体へのTBP錯体の溶解度データ<sup>15)</sup>を考慮し、圧力は 18MPa、温度は 40℃とした。未照射MOXからの抽出試験の結果<sup>6)</sup>から、 $30\text{ g dm}^{-3}$ の抽出濃度でウラン、プルトニウムが抽出されるとした。なお、物質収支計算における各燃料成分の中でウランの反応式は第 2 章で示した式(2.9)に示すもの<sup>8)</sup>とした。



また、プルトニウムについては、PUREX 法における知見から以下を想定した。なお、ウラン、プルトニウムは全量が溶解し、超臨界流体中に抽出されるものとした。



MA核種のうち、Npについては超臨界流体中のTBP硝酸錯体による直接抽出反応が高濃度硝酸領域で、かつ亜硝酸が存在する雰囲気での反応<sup>18)</sup>であることから、PUREX法での知見に基づき、90%が 4 価または 6 価の状態で抽出されるとし、残りは不溶解残渣になると想定した。また、Am及びCm、並びに揮発性FPを除くFPは全量不溶解残渣になると想定した。

逆抽出塔 12 において、直接抽出塔からのウラン等を含む超臨界流体に逆抽出液

(硝酸)を接触させ、99.9 %のウラン、プルトニウム及びNpを逆抽出する。逆抽出液の硝酸濃度は $0.02 \text{ mol dm}^{-3}$ であり、流量はウラン等を含む超臨界流体の1/5である。逆抽出塔の下部では、ウラン等を含む超臨界流体の1/10の流量の超臨界CO<sub>2</sub>(TBP硝酸錯体を含まないもの)を供給し、U-Pu溶液に向流接触させて、U-Pu溶液に含まれる微量のTBPを超臨界CO<sub>2</sub>側に移行させる。この逆抽出により得られるU-Pu溶液の濃度は約 $130 \text{ g dm}^{-3}$ となった。

逆抽出塔 12 からの U-Pu 溶液を 2 基の U-Pu 溶液受槽 14 に交互に連続的に受け入れ、一方が受け入れ中に他方ではサンプリング分析を行う。蒸発缶 22 での爆発防止の観点から、有意な TBP が含まれないことを確認した上で濃縮設備へ払い出すものとする。

直接抽出設備の安全性については、再処理施設の設計基準事象選定にもとづき、「運転時の異常な過渡変化」に係る設計基準事象の候補、及び「運転時の異常な過渡変化を超える事象」に係る設計基準事象の候補の摘出を行ない、事象進展のシナリオと必要な設備対応のため、超臨界直接抽出法に特有な知見を要する事項を摘出した<sup>16)</sup>。その結果、プロセス性能に起因する事項を除き、超臨界直接抽出法の安全性評価において試験や評価が必要な事項は以下となった。

① 高圧の超臨界流体が漏洩したときの特性の把握、及び漏洩時の閉込性能評価

② TBP 硝酸錯体が急激な分解反応を開始する温度（熱的制限値）の把握

高圧流体の漏洩対策については、5.4.1(3)項で記述する。また、TBPの熱分解対策については、温度 95～120℃、18MPa中での超臨界流体中でのTBP硝酸錯体中のTBP分解速度について、大気圧での劣化速度との比較も含め、試験を行っている<sup>1)</sup>。その結果、大気圧下での劣化速度と超臨界流体中での劣化速度とは大きな差異が見られなかった。また、その値は、Nicholsらの大気圧での試験データ<sup>17)</sup>と同等であった。以上より、TBPの熱劣化については、PUREX法と同様に、劣化による半減期が1時間となる135℃<sup>12)</sup>を熱的制限値としてプロセスを構築する必要がある。

### (3) 濃縮設備

濃縮設備では、逆抽出で得られたU-Pu溶液は晶析を行うには希薄であるため、蒸発缶 22 にてU-Pu溶液を $350 \text{ g dm}^{-3}$ まで濃縮し、晶析分配設備へ払い出す。

### (4) 晶析分配設備

晶析分配設備では、濃縮設備から供給されるPu富化度の低いU-Pu溶液からPu富化度 30 %のU-Pu溶液を 1 段の晶析工程で得るために、母液の一部を循環させるシステムを採用した。濃縮設備からのU-Pu溶液は、晶析工程によりPu富化度が高められた母液の一部と混合供給槽 31 にて混合、蒸発缶 32 に連続的に供給され、 $500 \text{ g dm}^{-3}$ の濃度まで濃縮する。濃縮されたU-Pu溶液は晶析装置 33 で冷却され、Uが結晶として析出する。Uの結晶は結晶分離器 34 にて付着した母液成分を洗浄分離し、結晶溶解槽 38 で  $1000 \text{ g dm}^{-3}$ のU溶解液としてU脱硝設備に払い出す。晶析装置 33 から得られた母液は母液分流槽 37 に払い出す。母液の一部は混合供給槽 31 に循環させ、残りはU,Pu脱硝設備に払い出す。Pu富化度の低いU-Pu溶液を受け入れて、定常的にPu富化度 30%のU-Pu溶液を得るために、母液を循環させる割合は約 90%と高くなった。

#### (5) 脱硝設備

脱硝設備では、晶析分配設備からU溶液、U-Pu溶液を受け入れて、それぞれ $\text{UO}_3$ 粉末、MOX粉末へ脱硝する。基本的なプロセスの構成はPUREX法を適用した再処理プラント（PUREXプラント）と同じとする。U脱硝設備では、U溶液を受け入れ、脱硝により $\text{UO}_3$ を得る。また、U-Pu脱硝設備では、U-Pu溶液を受け入れ、マイクロ波による加熱脱硝、焙焼、還元を行い、 $\text{UO}_2\text{-PuO}_2\text{-NpO}_2$ の混合酸化物を得る。その後、両設備ともに、得られた酸化物の粗粉碎を行い、酸化物燃料粉末貯蔵設備\*10、\*11 に払い出す。

## 5.4 主要プロセスの機器設計

プロセス設計における物質収支の検討結果に基づき、主要機器の概念検討を行った結果を以下に示す。

### 5.4.1 直接抽出ユニット

直接抽出設備の主要機器である直接抽出ユニットは、主に直接抽出塔、逆抽出塔及びそれらを内包する防護容器から構成される。

#### (1) 直接抽出塔

直接抽出塔の概念を Fig. 5.2 に示す。直接抽出塔は燃料受入部、直接抽出部及び残渣払出部から構成される。燃料受入部は燃料受入装置から構成される。また、残

渣払出部は残渣保持機構及び残渣払出装置から構成される。直接抽出部の外周にはジャケットが設置され、温水供給によって温度制御を行う。燃料受入時は、燃料受入装置内の受入チャンバの圧力を塔外部圧力と同一にした後、上部バルブを開き、受入チャンバに燃料を受け入れる。受入チャンバの圧力を直接抽出部圧力まで昇圧した後、下部バルブを開き、直接抽出部に燃料を投入する。残渣払出時は、残渣払出装置内の払出チャンバの圧力を直接抽出部圧力まで昇圧した後、残渣保持機構により塔内の燃料を保持した状態で上部バルブを開くことにより、払出チャンバに残渣のみを払い出す。払出チャンバの圧力を塔外部圧力まで減圧した後、下部バルブを開き、残渣をキャニスタに払い出す。上記操作により、連続的に固体燃料からの抽出処理を行うことができる。

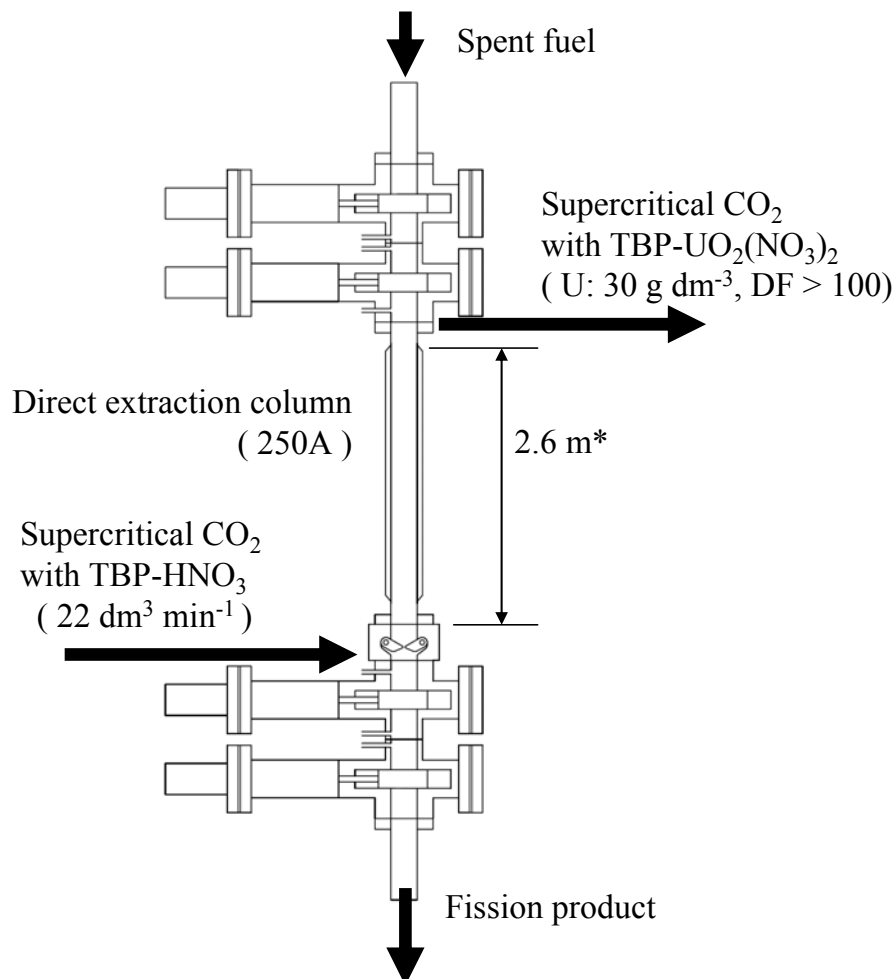


Fig. 5.2 Conceptual Design of direct extraction column.

(\*: Contacted time: 4 min, Rate of streamline flow: 10 mm s<sup>-1</sup> )

直接抽出塔の処理能力  $W$  t/y は、抽出濃度  $C$  g dm<sup>-3</sup>、塔断面積  $A$  mm<sup>2</sup>、超臨界流体の塔内における線流速（空筒線速度）  $F$  mm s<sup>-1</sup>、及び 1 年あたりの運転日数  $D$  d/y を用いて式(5.2)とかける。

$$W = 10^{-3} C \times 10^{-6} A \times 10^{-3} F \times (3600 \times 24) D \quad (5.2)$$

抽出濃度は、プロセス設計から定まる 30 g dm<sup>-3</sup> である。塔断面積は、UO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O（U 濃縮度 5%）非均質系の全濃度臨界安全寸法 236 mm を考慮<sup>9)</sup>し、250A, Sch120（内径 225mm）の配管材<sup>14)</sup>を採用したことから決まる。線流速については、抽出濃度には影響を与えない<sup>10)</sup>との結果が出ているので、10 mm s<sup>-1</sup>と設定した。運転日数 200 d/y から、直接抽出塔は 1 基あたり 200 t/y の処理能力をもつことになる。800 t/y の処理のためには、4 系列が必要となる。

なお、FBR200t プラントの場合は、同様に臨界制限寸法から 150A, Sch120(内径 137 mm)の配管材<sup>14)</sup>を採用することとなり、1 基あたり 50 t/y の処理能力をもつことになるので、計 4 系列必要となる。

未照射ウランからの直接抽出試験の結果<sup>10)</sup>から超臨界流体と燃料の接触時間（燃料容量を超臨界流体の流量で除したもの）が 4 min 程度あれば、投入した TBP がほぼウラン、プルトニウムの抽出に用いられる飽和濃度での抽出が行われる。よって、上記で設定した線流速に対して最低 4 min の接触時間が確保できるように塔内の燃料量を維持しながら燃料投入を行うこととした。従って、直接抽出部の高さは、この接触時間 4 min と線速度約 10 mm s<sup>-1</sup> の積より必要な燃料の充填高さに、燃料投入時の余裕高さ 0.2 m を含め 2.6 m とした。燃料受入部及び残渣払出部の寸法は、受入及び払出チャンバ、並びに、受入及び払出装置の寸法を考慮して、それぞれ 1.3 m 及び 1.7 m とする。以上より、塔全体の高さは 5.6 m、容量は約 230 dm<sup>3</sup> となった。

直接抽出塔で期待される除染係数としては、第 3 章で説明した模擬 FP を添加した未照射ウランからの直接抽出試験から、Nd などの希土類元素は TBP 硝酸錯体を添加した超臨界流体によって抽出されやすく、10<sup>2</sup> 以上の除染係数を得るためには超臨界流体に抽出されたウランと TBP のモル比（U/TBP 比）を 0.3 以上とすることが必要である<sup>8)</sup>。また、同様に未照射ウランでの試験結果から、接触時間が 2 min 以上あれば U/TBP 比を 0.3 以上とすることができる<sup>10)</sup>。以上より、接触時間を 2 min 以上確保すれば、除染係数 DF は 10<sup>2</sup> を確保できると考えられる。

## (2) 逆抽出塔

逆抽出塔の概念を Fig. 5.3 に示す。逆抽出塔では、1 基で直接抽出塔 1 基から排出

される超臨界流体を処理することとする．逆抽出塔は大きく 4 つの部分から構成され，上より，上部分離部，逆抽出部，TBP 除去部，下部分離部である．上部分離部では，水相と超臨界相とを分離し，塔上部より TBP を含む超臨界二酸化炭素流体が排出される．逆抽出部では，1 インチ程度のラシヒリングが充填されており，下部から直接抽出塔からの硝酸ウラニル，プルトニウムの TBP 錯体を含む超臨界二酸化炭素流体を，上部からは希硝酸をそれぞれ供給し，向流接触させる．TBP 除去部では，逆抽出部にて硝酸ウラニル，プルトニウムが移行した水相と TBP 除去部の下部から供給された超臨界二酸化炭素流体とを接触させ，水相中にわずかに含まれる TBP を除去する．その後，下部分離部では超臨界流体と水相とを分離後，U-Pu 溶液として塔下部より排出する．

塔内径は， $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (U濃縮度 5%) 均質系の全濃度臨界安全寸法 380mm を考慮<sup>9)</sup>し，400A，Sch120 (内径 345mm) の配管材<sup>14)</sup>を採用した．なお，FBR200t プラントの場合は，同様に臨界制限寸法から 150A，Sch120(内径 137 mm)の配管材<sup>14)</sup>を採用した．

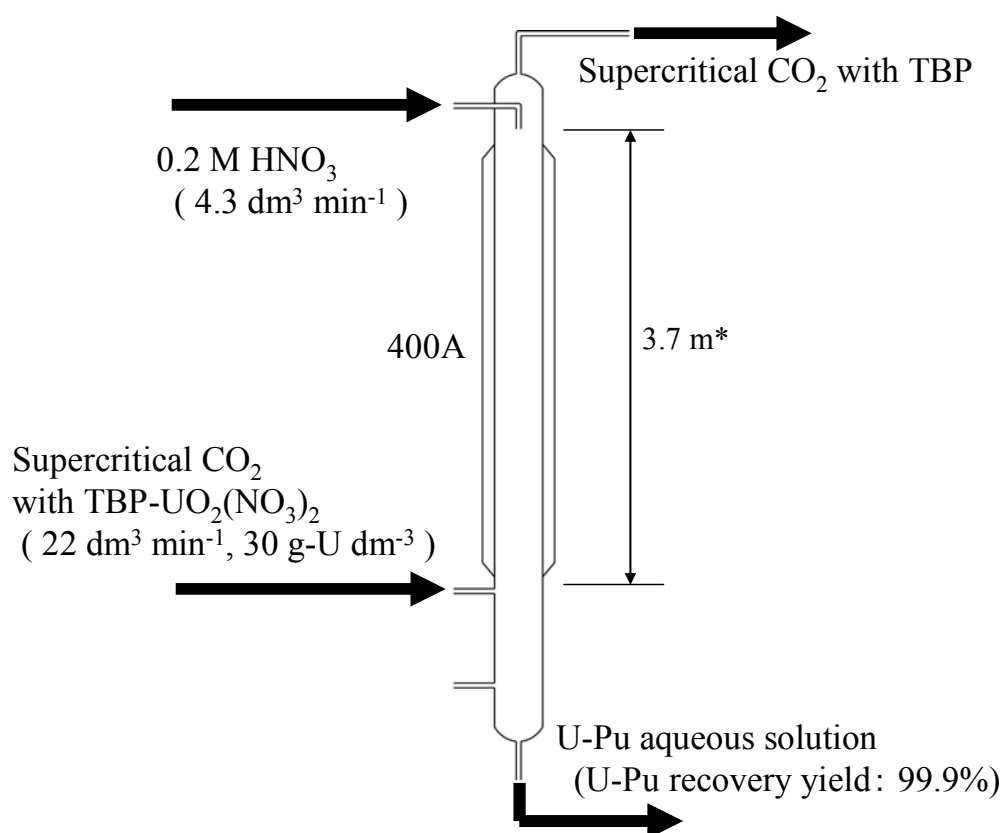


Fig. 5.3 Conceptual design of back extraction column.

(\*: Number of step: 5, Height of step: 0.74 m)

塔高さについては逆抽出の理論段と段高さから定まる．未照射ウランの分配データ及び近似式<sup>11)</sup>より，本プロセス条件で 99.9%の逆抽出率を得るために必要な理論段を算出した結果をFig. 5.4 に示す．なお，設計で用いたOA比については，逆抽出で得られるU-Pu溶液の濃度を上げ，後の濃縮工程の負荷を減らす目的から，水相の流量を超臨界相の流量の 1/5 とした．入口 (0 段目) でウラン濃度  $30 \text{ g dm}^{-3}$  ( $0.13 \text{ mol dm}^{-3}$ ) であった超臨界相が 5 段目で  $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  以下の濃度となり，ウランが 99.9 % 以上回収されるという結果が得られた．これより逆抽出塔の理論段を 5 段と設定した．一方，段高さについては第 2 章で説明した配管向流接触塔によるウラン逆抽出試験において，高さ 0.37 m の配管型試験装置が 0.41~0.67 段分に相当するという結果が得られている<sup>11)</sup>．実機は充填塔を想定しており，濡れ効率は配管型試験装置の結果より大きく改善すると考えられ，また，線流速の違いなど流況の違いに起因して総括物質移動係数の再評価の必要もある．このため，現時点での正確な検討は困難であるが，ここではこの試験結果が平均で約 0.5 段に相当するとして 1 段あたりの段高さを約 0.74 m と想定した．以上の結果，逆抽出部の高さは 3.7 m となった．さらに，TBP除去部 (1 段分として高さ 0.74m)，上下に設置される超臨界相と水相の分離部 (各 0.5 m) を考慮し，塔全高さは約 5.5 m，容量は約  $510 \text{ dm}^3$  となった．

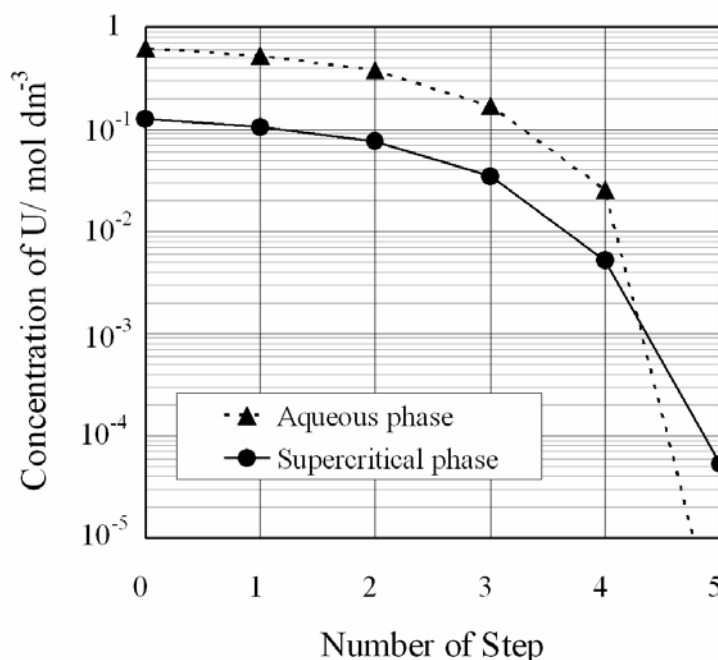


Fig. 5.4 Evaluation of steps for stripping of  $\text{UO}_2^{2+}$  by counter-flow column.

313 K, 18 MPa,  $C_{U,sc,inlet} = 0.12 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $C_{H,aq,inlet} = 0.02 \text{ mol dm}^{-3}$

### (3) 防護容器

直接抽出塔，逆抽出塔は放射性物質を閉じ込める機器でありながら，高圧機器でもある．そのため，腐食等による漏洩時の汚染の拡大防止のために，従来のPUREX法のように機器内を負圧にすることができない．そのため，異常時はセル内の負圧で拡大防止をはかることになるが，その場合，漏洩時に生じる二酸化炭素によるセル内の圧力上昇があってもセル内を負圧にするためには相当のセル容積が必要となる．また，配管破損などの結果，内圧により構成部品が飛翔体となって周囲の機器を傷つける可能性も考えられる．これらを解決するため，Fig. 5.5 に示す直接抽出塔や逆抽出塔を中心に放射性物質を内包する高圧機器を防護容器に組み込んだユニット化概念を構築した．直接抽出塔，逆抽出塔の大きさから，直接抽出ユニット（防護容器）の寸法は幅 2.3 m，奥行 2.5 m，高さ約 6 mとなった．配管破断を模擬した試験結果<sup>2,3)</sup>により解析した結果，防護容器の圧力を-5.5 kPa程度以下とすれば，配管破断時を想定してもユニット内の負圧は保たれるため，ユニット外への汚染の拡大が防止できる．よって，高圧機器もこのような概念のユニットとして扱うことで，閉じ込めの観点からは従来のPUREX法の機器と同等の安全性をもつとして扱うことが可能となる．

#### 5.4.2 その他の主要機器

その他の主要機器については，以下の方針で設定した．

- (1) 槽類の容量は，攪拌，サンプリング，分析及び送液に要する時間を 4 時間とし，4 時間分の液量を受け入れ可能なものとする．
- (2) 槽類は臨界安全形状とする．Pu 富化度が低い U 溶液の円環槽の液厚は 120 mm とし，Pu 富化度が高い U-Pu 溶液の円環槽の液厚は 60 mm とする．
- (3) 晶析装置の容量は，溶液の滞留時間を 1 時間確保可能なものとし，伝熱面積及び臨界安全を考慮して外径を設定する．
- (4) U脱硝設備の機器は，処理能力 800 t/yのPUREXプラントである六ヶ所再処理施設（RRP）と同じ仕様<sup>12)</sup>とする．
- (5) U,Pu 脱硝設備の機器は，RRP の U,Pu 混合脱硝設備の機器を参考に設定する．なお，超臨界直接抽出法プラントの U,Pu 脱硝設備で取り扱う U-Pu 溶液の Pu 富化度は 30 %であることを考慮し，固体状のウラン，プルトニウムを取り扱う機器については，系列数を 1.5 倍とすることで対応する．



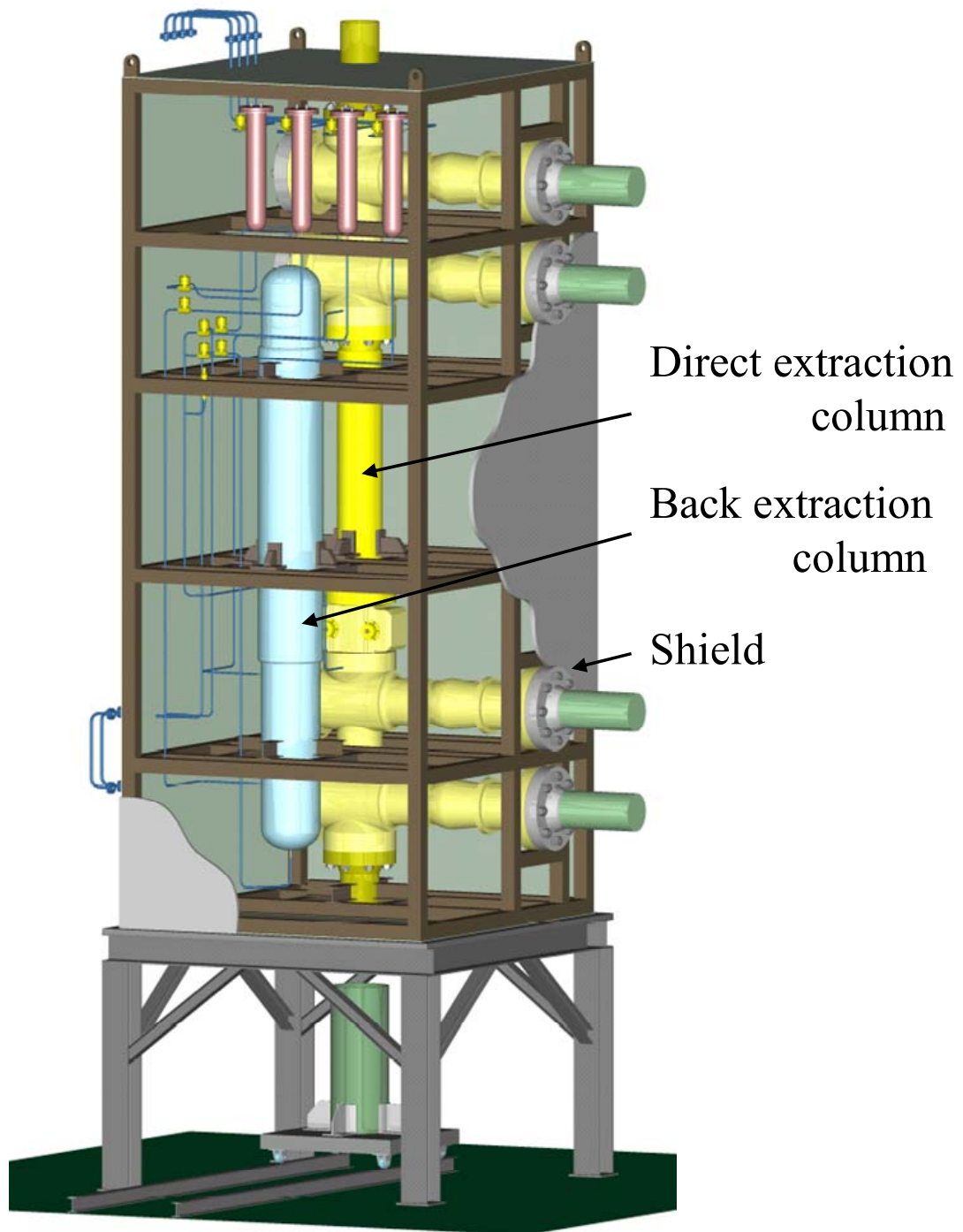


Fig. 5.5 Conceptual design of “direct extraction unit” with 200 t/y capacity for LWR Spent fuel (H5.8 m x W2.3 m x D2.5 m, < -5.5 kPa)

## 5.5 主要機器配置設計

超臨界直接抽出法プラントの再処理主要プロセスのうち、脱被覆設備から晶析分配設備までのセル内配置を検討した結果を Fig. 5.6 に示す。これらの設備は、主に脱被覆セル、直接抽出セル、濃縮・晶析分配セル、溶液貯槽セル及びそれらの保守セルから構成される。

再処理の対象となる燃料集合体は、貯蔵施設から移送セルを経由してプラントに搬入される。燃料一時貯蔵セルに吊り上げられた燃料集合体は燃料横転クレーン 1 により、横転され、脱被覆セルへと供給される。脱被覆セルは、(A)、(B)2 つのセルからなり、それぞれ、ピン解体・せん断機 2 を 1 基、酸化加熱炉 3、等を 2 基配置した。保守及び補修作業は前処理セルの上部にある保守セルで実施する。脱被覆セル(A)、(B) の寸法は、それぞれ、幅 26 m、奥行 12 m、高さ 10 m となった。脱被覆セルにてハル・エンドピースと分離された燃料成分は直接抽出ユニットに供給される。ハル、エンドピースの洗浄槽 6,7 及びハルモニタ 8 は脱被覆セルの下部に設置されたハル・エンドピース処理セルにて洗浄、ドラム詰めされる。

直接抽出セルには直接抽出ユニット 10 を 4 基配置した。異常時等には直接抽出ユニットを洗浄後、同じ階に設置された保守セルへ台車にて移送し、保守、補修を行うこととした。直接抽出セルの寸法は、幅 7 m、奥行 26 m、高さ 13 m となった。

濃縮・晶析分配セルには、濃縮及び晶析分配設備の機器、ならびに直接抽出設備のうち、TBP を含む超臨界二酸化炭素流体を減圧し、TBP を分離し、再生する機器を設置した。溶液貯槽セルには、それらの設備の貯槽類を設置した。濃縮・晶析分配セルの寸法は幅 22m、奥行 12m、高さ 11m、溶液貯槽セルの寸法は幅 31m、奥行 12m、高さ 6m となった。

## 5.6 設計の評価と課題

### 5.6.1 超臨界直接抽出法の適用による合理化効果

#### (1) 主要機器数の評価

超臨界直接抽出法プラントのせん断から脱硝工程までの主要機器の基数を **Table 5.2** に示す。LWR800tのPUREXプラントの機器数については、六ヶ所再処理工場の再処理事業所指定申請書<sup>12)</sup>中に記載の主要機器とした。LWR200tプラントの主要機器数については、LWR800tプラントの機器数を基に系統数を考慮して検討した。また、FBR200tプラントについては、LWR800t超臨界直接抽出法プラントと同様、プロセス設計、機器設計の結果から算出した。

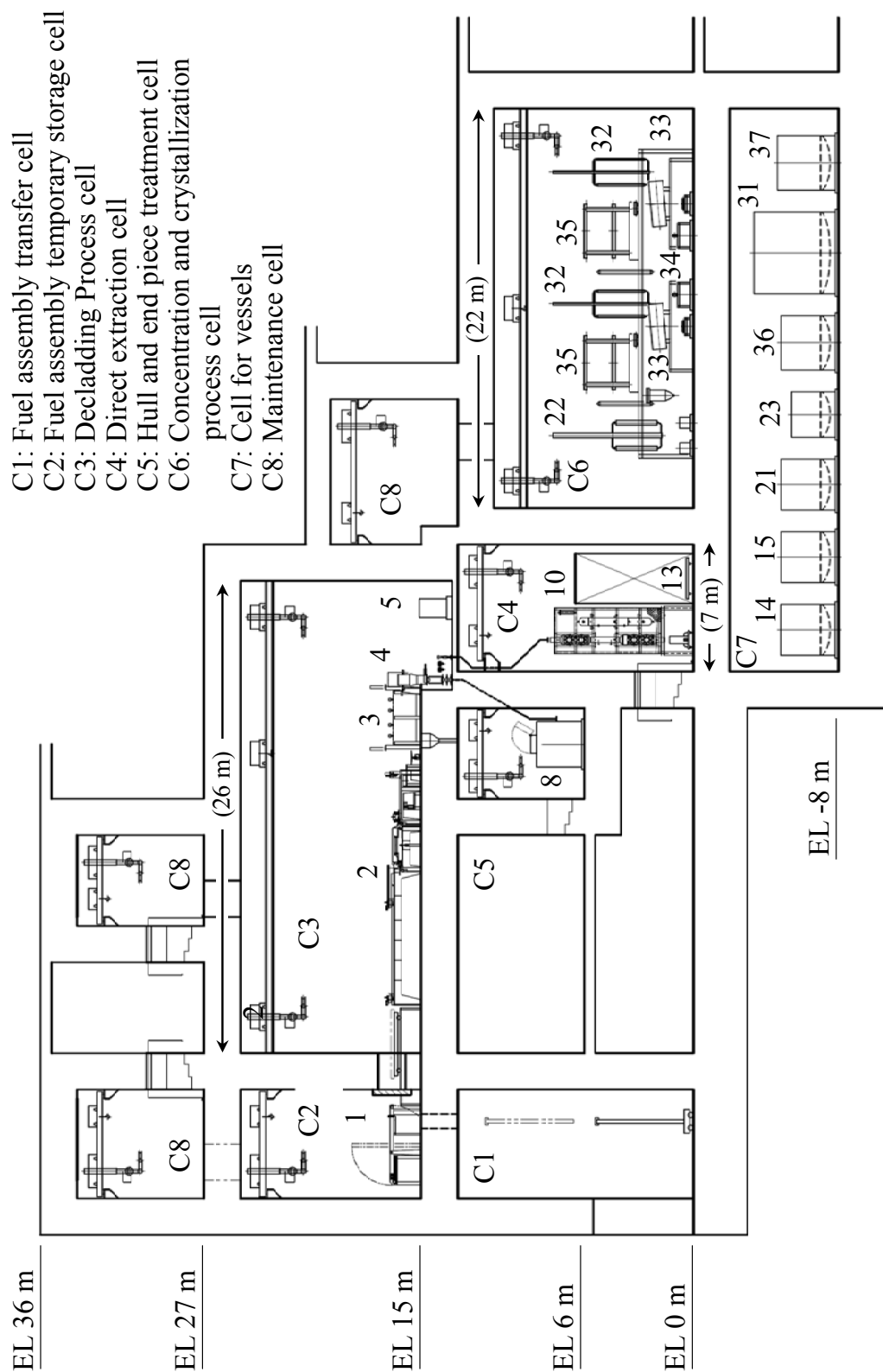


Fig.5.6 Conceptual arrangement plan of the cell for the main process of Super-DIREX.

LWR800t プラントの場合，溶解から分離までの工程に必要な機器については，超

臨界直接抽出法プラントでは27基とPUREXプラントの約0.4倍となった。しかし、晶析分配設備、MOX脱硝設備では機器数が増加した。これは、分配工程で採用した晶析プロセスにとっては、軽水炉燃料の低いPu富化度を30%程度まで増加させる過程で液の循環量が大きくなること、MOX脱硝設備ではPu富化度が30%とRRPの50%よりも低く、プルトニウムを含む重金属の取扱量が大きくなることによる。以上より、主要プロセス全体の主要機器の合計基数は134基となり、PUREXプラントの202基に比べ、約0.66倍の合理化効果となった。また、PUREXプラントから精製工程を除いた場合の主要機器数は154基であり、これと比較すると、超臨界直接抽出法プラントは約0.87倍となった。

また、LWR200tプラントの場合は、超臨界直接抽出法プラントの主要プロセス全体の主要機器数は70基となり、PUREXプラントの約0.46倍（精製プロセスなしの場合は約0.61倍）となった。このように、LWR800tプラントの場合よりもLWR200tプラントの方が、機器数の削減割合が大きくなった。

Table 5.2 Comparison of the main component between PUREX plant and Super-DIREX plant.

	LWR 800 t/y			LWR 200 t/y			FBR 200 t/y		
	P	P <sup>L</sup>	SD	P	P <sup>L</sup>	SD	P	P <sup>L</sup>	SD
shearing/decladding	2	2	14	1	1	4	2	2	17
dissolution~									
co-decontamination,	62	62	27	45	45	15	33	33	17
HAW treatment									
partition	12	12	29	12	12	18	16	16	12
U purification	27	6* <sup>1</sup>	0	27	6* <sup>1</sup>	0	21	0	0
Pu purification	39	12* <sup>2</sup>	0	39	12* <sup>2</sup>	0	39	12* <sup>2</sup>	0
U denitration	19	19	15	12	12	9	12	12	9
MOX denitration	41	41	49	27	27	24	75	75	75
total	202	154	134	163	115	70	198	150	130

P: PUREX plant, P<sup>L</sup>: PUREX plant without purification process, SD: Super-DIREX plant,

\*1: Uranus nitrate generating, \*2: Pu concentration

また、FBR200tプラントの場合、使用済燃料に含まれるPu富化度が軽水炉燃料に

比べてもともと高いため、晶析分配設備においても超臨界直接抽出プラントのほうが機器数が少なくなった。主要機器数の合計は 130 基と PUREX プラントの約 0.66 倍（精製プロセス無しの場合は約 0.86 倍）となった。

## (2) セル容積の評価

LWR800t超臨界直接抽出法プラントについて、配置検討の結果から算出したせん断から分配工程までのセル容積をPUREXプラント<sup>12)</sup>と比較した結果をTable 5.3 に示す。超臨界直接抽出法プラントでは、溶解から分離までの工程に相当するセル容積は約 4700 m<sup>3</sup>となり、PUREXプラントの約 0.35 倍となったが、分配工程のセル容積が大きくなったため、合計としては約 16800 m<sup>3</sup>とPUREXプラントの約 0.8 倍となった。

## (3) 廃液発生量の評価

廃液発生量については、酸回収設備が受け入れる硝酸廃液の流量に着目した。PUREXプラントの第 1 酸回収系及び第 2 酸回収系への供給量をあわせた値 7.8 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>に対して<sup>12)</sup>、超臨界直接抽出法プラントの主要プロセスから排出される硝酸廃液の流量は 1.4 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>となり、約 0.2 倍となった。高レベル廃液が発生しないことが主な要因と考えられる。また、廃溶媒に関しては、PUREXプラントではTBPの希釈剤として使用する*n*ドデカンを超臨界直接抽出法プラントでは使用しないため、廃溶媒量の削減が可能である。酸回収設備を始め、放射性廃液処理設備内を循環する硝酸廃液量、並びに、廃溶媒量が削減されることに伴い、周辺設備の合理化も可能になると考えられる。

Table 5.3 Comparison of the cell volume between PUREX plant and Super-DIREX plant (800 t/y).

	PUREX / m <sup>3</sup>	Super-DIREX / m <sup>3</sup>
shearing/decladding	5600	6905
dissolution~co-decontamination	13320	4692
Partition	1950	5232
Total	20570	16829

機器の保守及び補修に伴い発生する交換部品、並びに廃止措置時に廃棄が必要と

なる機器及び配管などを主な構成要素とする二次廃棄物については、今後、機器開発を進め、交換頻度などを評価する必要があるが、基本的には設置する機器数に比例すると考えられる。超臨界直接抽出法プラントは、PUREX プラントよりも主要機器数が削減されるため、それに伴い、二次廃棄物量を削減できると考えられる。

#### (4) 主要プロセスの設備コストの評価

FBR200t プラントにおける超臨界直接抽出法、PUREX それぞれの主要プロセスの設備コストについて試算した。試算にあたっては、両方法のプラントで設計の仕方が同じで比較を行いやすい FBR200t プラントを対象とし、プロセス設計、機器設計の結果から主要機器の仕様を求め、そこから機器製作費を見積もった。さらに、各プロセス設備の主要機器製作費に配管設備や電気計装品、サポートや架台、防護容器などの主要機器に付帯する設備費用、ならびにそれらの設計費、検査費、輸送費、据付費等を考慮し、設備コストとした。その結果を Table 5.4 に示す。超臨界直接抽出法のプラントでは、溶解から共除染、及び HAW 処理までの設備コストは 56 億円となり、PUREX プラントの 0.19 倍と大幅に合理化可能と評価された。主要プロセス全体でも 0.26 倍、精製プロセスのない PUREX 法と比較しても 0.46 倍となり、大きな合理化効果が見込めると評価された。

Table 5.4 Estimation of equipment cost\*<sup>1</sup> of PUREX plant and Super-DIREX plant for FBR spent fuel at 200 t/y. (unit:10<sup>8</sup> yen)

	PUREX	PUREX* <sup>2</sup>	Super-DIREX
shearing/decladding	32	32	85
Dissolution~ co-decontamination, HAW treatment	295	295	56
Partition	125	125	29
U purification	211	0	0
Pu purification	249	20	
U denitration	43	43	30
MOX denitration	70	70	70
Total	1025	585	270

\*1: Cost of design, manufacture, inspection and installation for equipment, piping and other instrumental is included in equipment cost.

\*2: without purification process

#### 5.6.2 技術的成立性と今後の課題

プラントの設計、評価における技術的成立性について、第1章で説明した基本パラメータに対し、第2～4章で得られたパラメータと本章の設計で用いたパラメータについて評価し、課題を下記にまとめる。また、5.6.1項の評価に基づき、プラント全体の視点から更なる改善が必要な課題についてもまとめた。今後想定される第2再処理工場の概念検討において、超臨海直接抽出法が検討候補として採用されるためには、これら課題の重要性に応じた開発原資の投下による開発の加速が必要である。

#### (1) 直接抽出プロセス

直接抽出プロセスの基本パラメータは、①抽出濃度、②線流速、③必要接触時間、④除染係数 DF、⑤運転温度、⑥運転圧力の6項目である。

①抽出濃度及び②線流速については、式(5.2)より、直接抽出プロセスの処理能力を大きくするための重要なパラメータである。抽出濃度については、投入したTBPが全てウラン、プルトニウムの抽出に用いられる飽和濃度になるための、③必要接触時間が重要なキーパラメータとなる。本論文では3.3.1項に記載した未照射ウランを用いた試験結果から、必要接触時間を4 minとしたが、未照射MOXを用いた試験では温度が低い場合や、MOX粉末の粒径が大きい場合は接触時間を5 minとしても飽和に達しない、とのデータがある<sup>13)</sup>。これは硝酸に対する溶解性がウランとMOXとで異なることもあり、それは温度の影響を大きく受けることから、適切な運転温度を選択し、最終的には照射済MOXで確認する必要がある。

また、線流速については、プラント設計では $10 \text{ mm s}^{-1}$ を仮定したが、問題なく抽出できる線流速の最大値については、試験装置の壁面効果などの影響も受けるため、スケールアップした工学規模の装置を用いた試験により確認する必要がある。

④除染係数 DF についても、良好な除染係数を求めるには飽和濃度にいたる接触時間を確保すること、及びTBP硝酸錯体の組成を適切に選定することが重要である。プラント設計では3.3.2項に記載した模擬FPを用いた試験の結果に基づき、除染性能を設定したが、TBP硝酸錯体との反応性が、単体の酸化物として存在する場合と照射済燃料において固溶体として存在する場合とは異なるTRU元素やFP元素もあることから、照射済MOXを用いた直接抽出試験による確認が必要である。

⑤運転温度、⑥運転圧力については、本論文のウランを用いた試験結果の範囲では、313 K、18 MPaとしたが、上述のMOX試験の結果で接触時間を短縮する必要がある場合には、温度をあげる必要がある。また、線流速の設定で、今後の試験により、線流速で $10 \text{ mm s}^{-1}$ が確保できない結果になった場合には、プラント処理能力を

確保するため、抽出濃度をあげる必要がある。これらの場合、溶解度は温度が上昇すると減少するために、必要な溶解度を確保するため、運転圧力を上げることも必要となる可能性がある。

## (2) 逆抽出プロセス

逆抽出プロセスの基本パラメータは、①分配係数、②総括物質移動係数、③OA比、④段高さの4項目である。

①分配係数については、4.3.1項で記載したウランを用いた試験の結果を用いてプラント設計を行ったが、現在のところ、40℃、18 MPaにおけるウランのデータのみがあり、今後、温度、圧力をパラメータにデータを拡充する必要がある。また、プルトニウムをはじめとするウラン以外の元素についてもデータを取得する必要がある。②総括物質移動係数、③OA比、④段高さについては、4.3.2項及び4.3.3項で記載した試験の結果をもとに行ったが、向流接触塔については、試験で用いた塔形式と実機で想定している塔形式が異なるため、スケールアップを考慮した工学規模の試験によりデータを拡充し、再評価が必要である。

## (3) プラント全体における今後の改善点

本章においては、軽水炉燃料を対象とした処理量 800 t/y、及び 200 t/y のプラント、ならびに高速増殖炉燃料を対象とした処理量 200 t/y のプラントの設計、評価を行った。いずれも全体的には、超臨界直接抽出法を採用したプラントに合理化効果が認められたが、Table 5.2 の機器数評価で示したように、前処理設備（LWR800t、及び FBR200t プラント）及び、Pu 分配設備（LWR800t、200t プラント）においては、超臨界直接抽出法を採用することで設備負荷が増加した。前処理設備の増加要因としては、超臨界直接抽出法のプラントが、脱被覆プロセスで酸化熱処理を行うことを採用したことに起因する。機械的なせん断処理のみで、直接抽出プロセスに導くことが出来れば、更なる合理化が見込まれる。しかし、そのためには、酸化熱処理を行わないことによる燃料粉体の粒径の増大から生じる反応温度の上昇、それに伴う圧力上昇や、ヨウ素等の揮発性 FP の除去ができないことへの対策が必要となる。

また、Pu 分配設備についての設備負荷増加要因は、晶析法の採用にある。晶析法は溶液温度を冷却し、ウランの溶解度の差を利用した Pu 富化度を増加させる手法である。Table 5.2 に示すように、もともと Pu 富化度の高い FBR 燃料に対して適用した場合は設備負荷が減り、合理化効果をもたらす。しかし、Pu 富化度の低い LWR



燃料や、FBR の径方向ブランケット燃料に適用した場合、設備に対する負荷が大きくなり、取り扱いの困難な高濃度溶液にまでの濃縮操作や、実地的な運転が困難な 0°C 以下にまでの冷却操作を行ったとしても、2 回以上の繰り返し操作が必要となる。従って、将来的には Pu 分配工程に対して晶析法ではなく、逆抽出工程における硝酸濃度や温度・圧力の制御、さらにはプルトニウムの還元操作などを組み合わせた Pu 分配手法を開発する必要がある。

これらの改善には基本パラメータに関する更なるデータの蓄積が必要であるが、これが実現できた場合、超臨界直接抽出法は、使用済燃料の再処理プロセスとしては最も簡素なものとなり、大幅な経済性の向上が見込まれる技術となる。

廃棄物関連については、設計進捗による二次廃棄物の評価とともに、直接抽出塔から払いだされる FP の性状に応じたガラス固化体の製造プロセスを確証する必要がある。

本研究ではプラント建設時の設備コストのみを評価したが、操業費などに影響を与える保守関連においては、高圧ガス保安法で規定される法令点検を遠隔で行うための対応等、PUREX 法プラントにはない課題が存在する。これらについてもプラント全体の観点からは超臨界直接抽出法の課題であり、今後解決が必要である。

## 5.7 結言

超臨界直接抽出法を用いた再処理プラントの設計を行った。対象とするプラントは軽水炉から高速増殖炉への移行期に使用されることを想定し、軽水炉使用済燃料に対して年間 800 t 及び 200 t を処理するプラント、並びに高速炉使用済燃料に対して年間 200 t を処理するプラントの検討を行った。また、いずれも高速増殖炉用の MOX 脱硝粉の製造まで行うプラントとした。主要プロセスを中心にプロセス、機器、配置について設計を行い、軽水炉燃料を年間 800 t 処理するプラントでは、従来の PUREX 法を採用したプラントに比べて、主要機器で 0.66 倍(200 t プラントの場合は 0.43 倍)、セル容積で 0.8 倍、回収酸として受け入れる廃液量で 0.2 倍となった。また、高速炉燃料を年間 200t 処理するプラントでは、主要機器数で 0.66 倍、設備コストで 0.26 倍となり、大きな合理化効果があると評価された。これらの設計、評価により、超臨界直接抽出法による再処理プラントは、工程の簡素化の効果から、プラント建設費の低減が可能であり、また、廃液の発生量も小さい、という長所が確認された。

また、技術的成立性の評価により、今後の課題点として、照射済 MOX を用いた

試験による TRU や FP に関するデータ, スケールアップした工学規模の装置による試験によるデータの取得, ならびにそれらを用いたプラント設計の精度向上を摘出した。また, 前処理工程や Pu 分配工程におけるプロセス変更などの直接抽出以外の設備の改善によって, 更なる合理化の可能性もあることも指摘した。今後想定される第 2 再処理工場の概念検討において, 本方式が検討候補として採用されるためには, これら課題の重要性に応じた開発原資の投下による開発の加速が必要である。

## 参考文献

- 1) N. Ishihara, Y. Hasegawa, T. Shimada, *et al.*, “Decomposition of Tri-n-butyl-phosphate-Nitric Acid Complex in Supercritical Carbon Dioxide,” *Proc. Int. Symposium Supercritical Fluid Technology for Energy and Environment Applications (Super Green)*, Korea, Nov. 2002, (2002).
- 2) 島田隆, 石原伸夫, 小雲信也他, “Super-DIREX 再処理法による使用済燃料からの U,Pu 直接抽出に関する技術開発 (6) —高圧配管破断による超臨界流体流出を想定したセル内圧力計算コードの検討と試験による検証—,” 日本原子力学会「2003 春の年会」予稿集, N57, (2003).
- 3) 紙谷正仁, 長谷川康雄, 島田隆他, “超臨界直接抽出法の安全性評価(2); 異常時のセル内閉じ込めについての解析,” 日本原子力学会「2003 春の年会」予稿集, N59, (2003).
- 4) 安藤良平, 高野秀機, “使用済軽水炉燃料の核種組成評価,” JAERI-Research 99-004, Japan Atomic Energy Research Institute, 121(1999).
- 5) 核燃料サイクル開発機構, 日本原子力発電株式会社, “高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究フェーズ I 報告書,” (2001).
- 6) S. Miura, M. Kamiya, K. Nomura, *et al.*, “Direct Extraction of Uranium and Plutonium

- from Oxide Fuel using TBP-HNO<sub>3</sub> Complex for Super-DIREX Process,” *Proc. Int. Conf. ATALANTE 2004*, Nimes, France, June 2004 (2004).
- 7) Y. Kosaka, H. Kitao, K. Ito, *et al.*, “A Study on Fission Products Removal by the Dry Pyrochemical Technique for the Fuel Decladding,” *Proc. of GLOBAL 2005*, Tsukuba, Japan, Oct. 9-13 2005, Paper No.199 (2005).
  - 8) T. Shimada, K. Sawada, Y. Enokida, *et al.*, “Selective Extraction of Uranium from a Mixture of Metal or Metal Oxides by a Tri-*n*-butyl- phosphate Complex with HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O in Supercritical CO<sub>2</sub>,” *Analytical Sciences*, **22**, 1387 (2006).
  - 9) (財)原子力安全研究協会, “核燃料の臨界安全,” 37 (1969).
  - 10) T. Shimada, S. Ogumo, Y. Enokida, *et al.*, “Direct Extraction Process of U with Super-DIREX Reprocessing Method,” *Proc. Int. Symposium Supercritical Fluid Technology for Energy and Environment Applications (Super Green)*, Nagoya, Japan, Nov. 2003 (2003).
  - 11) 島田 隆, 小雲 信哉, 榎田 洋一他, “超臨界流体からのウランの逆抽出に関する研究,” 日本原子力学会誌投稿中.
  - 12) 日本原燃株式会社, “再処理事業所再処理事業指定申請書,” (1989).
  - 13) 松岡不識, 榎田洋一, 小島久雄他, 平成 16 年度 革新的実用原子力技術開発提案公募事業「Super-DIREX 再処理法による使用済燃料からの U,Pu 直接抽出に関する技術開発」成果報告書, 4.1.1.1-4 (2005).
  - 14) 日本工業標準調査会, “配管用ステンレス鋼管,” JIS G3459, p7-8 (2004).
  - 15) Y. Enokida, I. Yamamoto, “Vapor-liquid equilibrium of UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 2TBP and supercritical carbon dioxide mixture,” *Journal of Nuclear Science and Technology*, Supplement 3, 270-273 (2002).

- 16) 國嶋茂, 島田隆, 榎田洋一, 小島久雄他, 平成 13 年度 革新的実用原子力技術開発提案公募事業「Super-DIREX 再処理法による使用済燃料からの U,Pu 直接抽出に関する技術開発」成果報告書, 3.3 (2002).
- 17) D. S. Nichols, *et al.*, “Decomposition of the Tributyl Phosphate-Nitrate Complex”, DP-526(1960).
- 18) K. Sawada, K. Uruga, T. Koyama, *et al.*, “Stoichiometric Relation for Extraction of Uranium from  $\text{UO}_2$  Powder with TBP Complex with  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in Supercritical  $\text{CO}_2$ ,” *Journal of Nuclear Science and Technology*, **42**[3], 301-304 (2005).

## 第6章

### 結論

本研究は、現在から将来の原子力発電において発生する使用済燃料に対して適用でき、経済性、環境負荷低減性に優れた次世代再処理技術を開発することを目的としたものであり、超臨界流体を利用した再処理技術について、その原理からプラントの基本概念を構築し、試験によって基本パラメータに関するデータを取得するとともに、そのデータを用いたプラントの設計展開を実施した。本研究の成果は以下のようにまとめられる。

### 第2章

第2章では、超臨界二酸化炭素流体中において、TBP硝酸錯体と $\text{UO}_2$ 粉末は $\text{HNO}_3/\text{U}$ モル比が4の化学量論的關係で反応することを実験的に明らかとし、基本反応式を導いた。この化学量論的關係は、高濃度硝酸溶液中における $\text{UO}_2$ 粉末の溶解反応の關係と同じであり、このことから、反応は、超臨界二酸化炭素流体や、TBP硝酸錯体全体をトータルボリュームとした硝酸濃度ではなく、逆ミセル型の構造を持つと思われるTBP硝酸錯体における水核中の硝酸濃度に依存すると考察された。また、 $\text{UO}_2$ の対する基本反応式から、TBP硝酸錯体と $\text{UO}_3$ との反応として、ウラン1モルに対して硝酸 $8/3$ モルの化学量論的關係を持つ基本反応式を導いた。

また、これらの基本反応式から、TBP硝酸錯体中における $\text{HNO}_3/\text{TBP}$ モル比は、反応による余剰TBPの発生量に影響を与え、 $\text{UO}_2$ 、 $\text{U}_3\text{O}_8$ のそれぞれに対して、 $\text{HNO}_3/\text{TBP}$ モル比が2、 $8/6$ より小さい場合は、抽出後、必ず余剰のTBPが発生し、その結果、超臨界流体中に抽出された錯体の $\text{U}/\text{TBP}$ 比を減少させることを考察により導いた。

### 第3章

第3章では、直接抽出プロセスの基本パラメータのうち、ウラン抽出濃度、及び除染係数について、実験的にこれを求めた。ウランの抽出濃度については、試験の範囲( $0.2 \sim 1 \text{ mm s}^{-1}$ )であれば線流速に依存せず、十分な接触時間(4 min以上)を確保することで、投入するTBP硝酸錯体の濃度によって制御できるとの結論を得た。

除染係数DFを向上させるには、フロー抽出の形式で反応させ、かつ接触時間を充分（例えば、313 K、18 MPa、TBP;0.52 Mの場合、2 min以上）に確保して抽出物中のU/TBP比を0.3より大きくすること、並びにTBP硝酸錯体中のHNO<sub>3</sub>/TBP比を抽出対象に応じた適切な値（例えば、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>に対しては8/6）以上とし、H<sub>2</sub>O/TBP比を小さくすることが有効であるとの結論を得た。

## 第4章

第4章では、逆抽出プロセスの基本パラメータのうち、ウランの分配係数、総括物質移動係数、理論段高さについて、実験によりデータを取得した。まず、超臨界CO<sub>2</sub>流体相と水相との間のウランの分配係数を測定した。分配係数のTBP濃度及び硝酸イオン濃度への依存性から、超臨界相－水相間のウランの分配においてもウラニルイオンにTBP及び硝酸イオンがそれぞれ2配位した機構で抽出されていると推定されたため、PUREX法とモデルに基づく計算によって分配係数の予測を行った。それに基づき向流接触式の逆抽出塔の設計に必要な理論段を検討し、その結果、回収率99.9%を得るために必要な理論段は3となった。

また、超臨界相から水相方向への総括物質移動係数を測定し、 $1.1 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ という値を得るとともに、超臨界相中の境膜物質移動係数については常圧でTBPを*n*ドデカンで希釈した場合より一桁程度小さい値を持つと推定された。

さらに、濡れ壁塔形式の配管型向流接触塔を製作し、TBP硝酸ウラニル錯体を含む超臨界CO<sub>2</sub>から硝酸によってウランの逆抽出を行った。0.37 mの逆抽出塔で75～82%のウランが水相側に回収できた。また、上記で得られた分配平衡曲線から理論段1段の高さとして、0.55～0.90 mであり、この配管型の逆抽出装置では1.54 mの塔高さがあれば、99.9%のウランの回収が可能であるとの結論を得た。なお、実機への展開にあたっては、向流接触塔の型式に応じた試験装置を製作し、今回と同様の手法を用いて設計データを取得すれば実機の設計は可能となることを示した。

## 第5章

第5章では、第2章から第4章の結果得られた基本反応式や基本パラメータを用いて、超臨界直接抽出法を用いた再処理プラントの概念設計を行った。対象とするプラントは軽水炉から高速増殖炉への移行期に使用されることを想定し、軽水炉使

用済燃料を年間 800 t 及び 200 t 処理するプラント，並びに高速炉使用済燃料を年間 200 t 処理し，いずれも高速増殖炉用の MOX 脱硝粉の製造まで行うプラントとした．設計は主要プロセスを中心にプロセス，機器，配置について行い，その設計結果に対し，主要機器数，セル容積，廃液量，設備コストを評価した．これらの設計，評価により，超臨界直接抽出法による再処理プラントは，工程の簡素化の効果から，プラント建設費の低減が可能であり，また，廃液の発生量も小さい，という長所が確認された．

また，技術的成立性の評価により，今後の課題点として，照射済 MOX を用いた試験による TRU や FP の挙動に関するデータ，スケールアップした工学規模の装置による試験によるデータの取得，ならびにそれを用いたプラント設計の精度向上を摘出した．また，前処理工程や Pu 分配工程におけるプロセス変更などの直接抽出工程以外の設備の改善によって，更なる合理化の可能性もあることも指摘した．今後想定される第 2 再処理工場の概念検討において，本方式が検討候補として採用されるためには，これら課題の重要性に応じた開発原資の投下による開発の加速が必要である．

## 謝辞

本論文は、筆者が三菱重工業株式会社に在職中、並びに名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻博士後期課程在学中の1999年から2006年に行った研究成果をまとめたものである。

指導教官である名古屋大学エコトピア科学研究所榎田洋一教授には、三菱重工業時代からの長年にわたり、研究の方向性、個々の課題の技術的解決法の開発全般についてご指導いただいた。また、名古屋大学大学院工学研究科山本一良教授、エコトピア科学研究所鈴木憲司教授、有田裕二助教授、工学研究科杉山貴彦助教授、同吉田朋子助教授には、本論文の査読とともに貴重なご指導を頂いた。

榎田研究室の皆様、特に澤田佳代助手には、論文作成の上で多大なアドバイスや、学内での事務手続き等、普段は遠隔地にて社会人として働いている小生にかわり、多くのご援助を頂いた。

ここに深く感謝する。

筆者が名古屋大学大学院博士後期課程へ進学するにあたり、理解し、ご援助いただいた三菱重工業株式会社燃料サイクル技術課の國嶋茂元課長、松岡不識前課長、佐川寛課長、また、森行秀氏、小雲信哉氏、石原伸夫氏、高阪裕二氏をはじめとして、ともに本研究開発の推進に携わったプロジェクトの皆様、並びに、現在の職場である日本原子力研究開発機構の工学規模ホット試験施設グループの皆様のご理解とご協力に感謝する。



## 構成論文リスト

[ ] 内は，本論文において対応する箇所を示す．

### 原著論文

1. T. Shimada, S. Ogumo, N. Ishihara, Y. Kosaka, Y. Mori,  
”A Study on the Technique of Spent Fuel Reprocessing with Supercritical Fluid Direct  
Extraction Method (Super-DIREX Method)”,  
*Journal of Nuclear Science and Technology*, Supplement 3(Nov. 2002) pp.757-760  
(2002)  
[第 1 章 1.3 節および 1.4 節]
2. K. Sawada, K. Uruga, T. Koyama, T. Shimada, Y. Mori, Y. Enokida, I. Yamamoto,  
“Stoichiometric Relation for Extraction of Uranium from  $\text{UO}_2$  Powder with TBP  
Complex with  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in Supercritical  $\text{CO}_2$ ”,  
*Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 42, pp. 301-304 (2005)  
[第 2 章]
3. T. Shimada, N. Ishihara, Y. Mori, S. Kunishima, S. Ogumo, K. Aoki, Y. Kosaka, K. Ito,  
Y. Enokida, I. Yamamoto,  
“Concept of Reprocessing System with Super-DIREX Process”,  
*Proceedings of International Symposium Supercritical Fluid Technology for Energy  
and Environment Applications* (Super Green), Korea, Nov. 2002, pp.202-205 (2002)  
[第 3 章 3.3.1 節]
4. T. Shimada, S. Ogumo, K. Sawada, Y. Enokida, I. Yamamoto,  
“Selective Extraction of Uranium from a Mixture of Metal or Metal Oxides by a  
Tri-*n*-butylphosphate Complex with  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in Supercritical  $\text{CO}_2$ “,  
*Analytical Sciences*, **22**, 1387-1391 (2006).  
[第 3 章 3.3.2 節]

5. 島田 隆, 小雲信哉, 石原伸夫, 澤田佳代, 榎田洋一, 山本一良,  
”超臨界流体からのウランの逆抽出に関する研究”,  
日本原子力学会和文論文誌 (投稿中)

[第4章]

6. 島田 隆, 小雲信哉, 石原信夫, 澤田佳代, 榎田洋一, 山本一良,  
“超臨界直接抽出法による再処理プラントの概念と特徴”,  
日本原子力学会和文論文誌 (投稿中)

[第5章]

## 国際会議

1. T. Shimada, N. Ishihara, Y. Mori, S. Kunishima, S. Ogumo, K. Aoki, Y. Kosaka, K. Ito,  
Y. Enokida, I. Yamamoto,

“Concept of Reprocessing System with Super-DIREX Process”,

International Symposium Supercritical Fluid Technology for Energy and  
Environment Applications (SuperGreen), Korea, Nov. 2002, pp.202-205 (2002)

[第1章 1.3 節及び第3章 3.3.1 節]

2. T. Shimada, Y. Mori, S. Ogumo, Y. Kosaka, S. Miura, T. Koyama, Y. Enokida,  
I. Yamamoto,

“Direct Extraction Process of U with Super-DIREX Reprocessing Method”,

International Symposium Supercritical Fluid Technology for Energy and  
Environment Applications(SuperGreen), Nagoya, Japan, Nov.2003, pp169-171(2003)

[第1章 1.4 節及び第3章 3.3.1 節]

3. N. Ishihara, Y. Hasegawa, T. Shimada, Y. Mori, S. Kunishima, Y. Enokida,  
I. Yamamoto, A. Aoshima, S. Ogumo, K. Aoki

“Decomposition of Tri-n-butylphosphate-Nitric Acid Complex in Supercritical  
Carbon Dioxide”,

International Symposium Supercritical Fluid Technology for Energy and  
Environment Applications (SuperGreen), Korea, Nov.2002, pp.137-140 (2002)

[第3章 3.3.2 節]

4. T. Shimada, S. Ogumo, Y. Mori, N. Ishihara, Y. Kosaka, S. Miura, T. Koyama, Y. Enokida, I. Yamamoto,

“Direct Extraction Process of U with Super-DIREX Reprocessing Method”,  
Global 2003, New Orleans, U.S.A., Nov. 2003, pp.1247-1249 (2003)

[第 3 章 3.3.1 節ならびに第 5 章 5.3 節及び 5.4 節]

5. N. Ishihara, T. Shimada, Y. Enokida, T. Koyama, Y. Kosaka, S. Ogumo,

“Supercritical Fluid Extraction of Uranium Using Tributyl Phosphate: Determination of Distribution Coefficient for Nitric Acid and U(VI) between Aqueous Phase and Supercritical Fluid Phase, and Demonstration of Stripping with U(VI) Extracted”,  
International Symposium Supercritical Fluid Technology for Energy and Environment Applications (SuperGreen), China, Section OTh-9, p65 (2004)

[第 4 章]