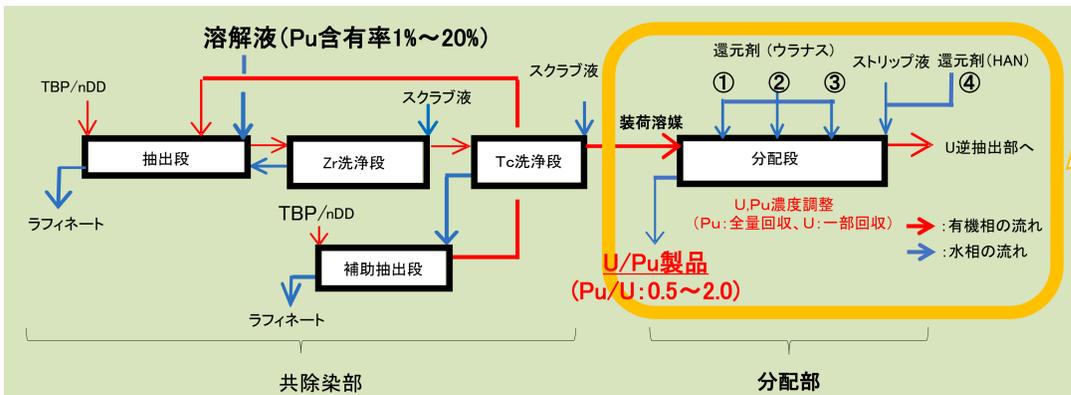


1. U,Pu共回収プロセス開発

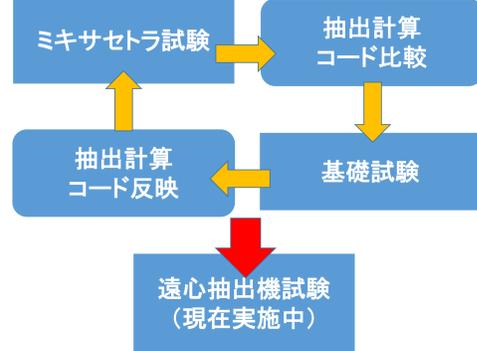
PuにUを常に同伴させて共回収する抽出プロセスであり、核拡散抵抗性が高い。



- 特徴1. Puを単独分離できないプロセス構成とし燃料製造工程簡素化のため、回収する製品のPu/U比:1を目標(0.5~2.0を許容)に開発
- 特徴2. Pu含有率の異なる溶解液(LWR; Pu含有率1%~FBR; Pu含有率20%燃料)を対象

2. 開発フロー

ミキサセトラ試験を行い、抽出計算コード(MIXSET-X)との比較を実施。実際の挙動と計算が一致しないときには、基礎試験を実施し、計算コードへの反映によって、MIXSET-Xを改善した。



3. ミキサセトラ試験(分配部を対象として実施)の装置と条件

試験場所



試験装置



主な試験条件

供給液のPu含有率	有機相と水相の流量比(O/A比)	Pu還元剤				還流量※2	O/A比及び還元剤の設定理由
		① 前段	② 中段	③ 後段	④ 最終段		
1% LWRを想定	約20	U(IV) (主)	-	U(IV) *1	-	大	製品Pu/U比を高めるため、高O/A比に設定。高O/A比では酸濃度が増加するため、還元力の強いウラナスを使用する。
3% LWR&LWR-MOXの混合を想定	約7	-	U(IV)	U(IV) *1	HAN (主)	小	供給液のPu含有率が高まるため、1%よりもO/A比を低下させて設定。O/A比の低下に伴い酸濃度増加も抑えられ、ウラナスよりも還元力の低いHANを使用する。
20% FBRを想定	約2	U(IV)	U(IV) *1	-	HAN (主)	無	供給液のPu含有率が更に高まるため、O/A比は更に低く設定。O/A比の低下に伴い酸濃度増加も更に抑えられ、ウラナスよりも還元力の低いHANを使用する。

*1: Puリーク防止
*2: セトラ部からミキサ部への水相循環する量

(主): 主還元剤として使用
HAN: 硝酸ヒドロキシルアミン
U(IV): ウラナス

4. 主なミキサセトラ試験の結果

U,Pu共回収試験(プロセスパラメータに基づく試験)

U,Pu共回収試験のパラメータにおいて、ミキサセトラ試験を実施し、Pu濃度分布等を取得(図1)

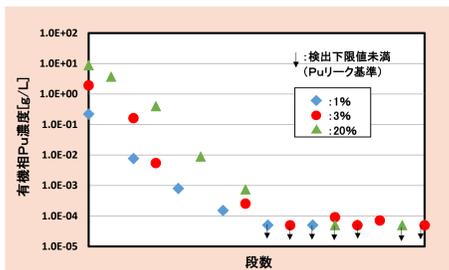


図1 ミキサセトラ内のPu濃度分布

各Pu含有率における製品Pu/U比

供給液のPu含有率	製品のPu/U比
1%	0.9
3%	0.8
20%	1.0

還元剤(HAN)の適用範囲に係る試験

還元剤であるU(IV)の製造負荷を低減させるため、HANの適用下限に係るミキサセトラ試験(HANのみを使用)をPu含有率2,3,4%で実施し、Pu濃度分布等を取得(図2,3)

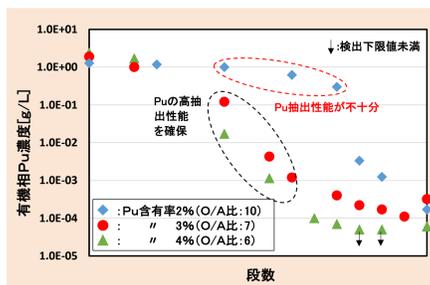


図2 ミキサセトラ内のPu濃度分布

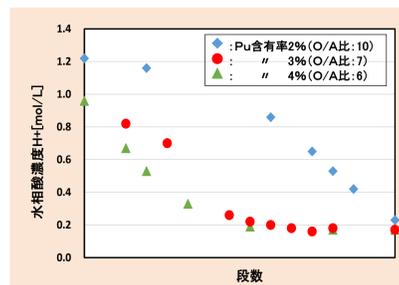


図3 ミキサセトラ内の酸濃度分布

O/A比が高いと、多くの酸が有機相から水相へ移行し、水相中の酸濃度が高くなる。HANは、酸濃度が高いとPu還元速度が遅くなる¹⁾ことから、Pu含有率2%ではPuの還元が十分行われなかったと考えられる。

1) G. Scott Barney, "A Kinetic Study of the Reaction of Plutonium (IV) with Hydroxylamine", Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, Vol 38, pp 1677-1681 (1976).

各Pu含有率において、Puはリークせず、製品Pu/U比は0.8~1.0で回収した。また、第3相、Puホリマーの生成は無かった。これらから、試験を通して分配段の成立性を見通しを得た。



5. 基礎試験(抽出計算コード: MIXSET-Xの改善)

ミキサセトラ試験の結果とMIXSET-Xの比較において、U(IV)挙動、Pu逆抽出挙動の一部に違いが認められたため、本プロセスの条件に合わせた基礎データを取得。

- U(IV)分配挙動
 - U(IV)を用いた分配係数試験によりU(IV)平衡定数データを取得したところ、既存データとのずれが見られた。既存データと今回の試験ではU(IV)濃度範囲が異なり、且つ、既往の文献²⁾では、平衡定数へのU(IV)単体濃度の影響を示唆することが示されていたため、平衡定数計算式にU(IV)濃度による補正を行うことで高データが説明された(図4)。平衡定数計算式の改良式は以下のとおり。

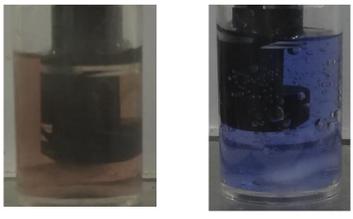
$$K_{U(IV)} = \exp(1.7523X_{NO_3^-} - 2.647 - 2.932X_{U(IV)})$$

2) J.F. GELDARD, L. PHILLIPS, and A. L. BEYERLEIN, "Correlation Functions for the Distribution Coefficients of U(IV) and Pu(III) Ions Between Aqueous Nitric Acid and 30% TBP in an Aliphatic Diluent" Nucl. Technol. 70, 394 (1985).

- U(IV)を用いた反応条件に係る試験により、有機相中での酸素によるU(IV)酸化反応の進行には水相との撹拌が必要であり、同反応はミキサ部のみで進行し、セトラ部では進行しないと考えられた。上記、U(IV)分配に係る平衡定数及びU(IV)酸化反応の条件の見直しにより、Puを含めない条件におけるU(IV)ミキサセトラ試験の挙動を評価した。その結果、従来よりもU(IV)挙動より正確に評価できるようになった(図5)。

Pu(III)酸化反応速度

- Pu及びU(IV)の装荷溶媒を静置し、酸濃度、亜硝酸濃度の変化から溶媒中のPu(III)酸化反応速度を確認した。その結果、亜硝酸によるPu(III)酸化反応の反応速度定数は、MIXSET-Xの 1.0×10^6 倍と評価された(図6)。この速度を用いて、ミキサセトラ試験のPu挙動を評価するとPu挙動を再現した(図7)。



HANIによるPu(IV)還元反応速度試験の様子(左:添加前、右:添加後)
試験装置:インライン分析装置(吸光度法)

HANIによるPu(IV)還元反応速度計算式(従来式)

$$-\frac{d[Pu(IV)]}{dt} = 12.9 \cdot \frac{[Pu(IV)]^2 \cdot [NH_3OH]^2}{[Pu(III)]^2 \cdot [H^+]^2 \cdot [1 + 4.7 \cdot C_N]^2}$$

HANIによるPu(IV)還元反応速度計算式(改良式)

$$-\frac{d[Pu(IV)]}{dt} = 0.011 \cdot \frac{[Pu(IV)]^{0.4754} \cdot [NH_3OH]^2}{[Pu(III)]^2 \cdot [H^+]^2 \cdot [1 + 4.7 \cdot C_N]^2}$$

[mol/L/min] ※1: 0.000852×12.9
※2: $2 \cdot 1.5246$
Pu(IV)濃度への影響は、試験結果と計算結果の比率をフィッティングにより評価し、従来式に比率を乗じることにより、速度式を取得

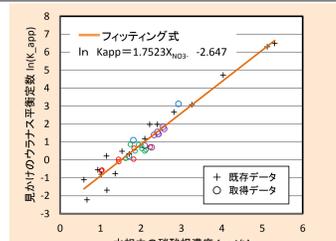


図4 U(IV)平衡定数の補正

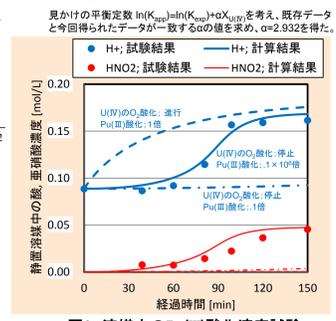


図6 溶媒中のPu(III)酸化速度試験

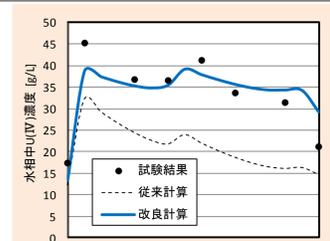


図5 U(IV)ミキサセトラ試験の評価

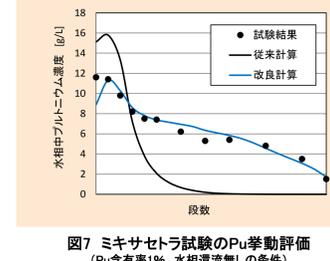
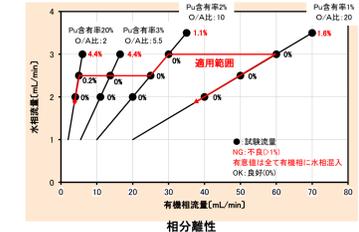


図7 ミキサセトラ試験のPu挙動評価 (Pu含有率1%、水相還流無しの場合)

6. 遠心抽出器のコールド試験

分配段における幅広いO/A比(約2~20)に対応するため、還流型遠心抽出器を用いたコールド試験を実施し、相分離特性を確認した。

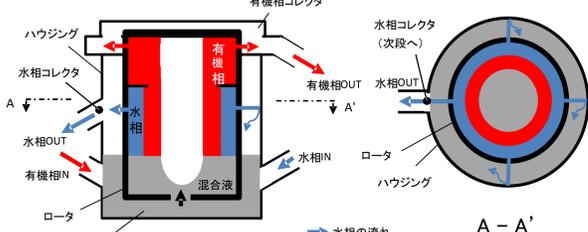
相分離特性



模擬液 有機相: 80%TBP-ドデカン 水相: 15%硝酸ソーダ
各O/A比において水相流量が2.5~3.0mL/min以下で、良好な相分離性を保つことを確認した。



コールド試験中の混合物の様子



還流型遠心抽出器の概要図

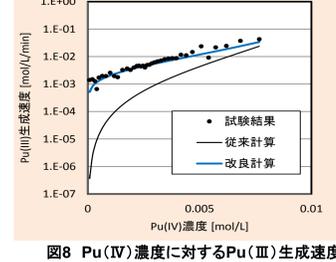


図8 Pu(IV)濃度に対するPu(III)生成速度

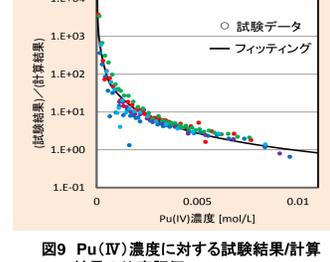


図9 Pu(IV)濃度に対する試験結果/計算結果の比率評価 (試験結果) = $0.000852 \cdot [Pu(IV)]^{1.5246}$ (計算結果)