

特集

核燃料サイクル技術の開発動向と将来

化学法ウラン濃縮技術と濃縮工場

Chemical Uranium Enrichment Technology and Enrichment Plant

武田 邦彦*

Kunihiko Takeda

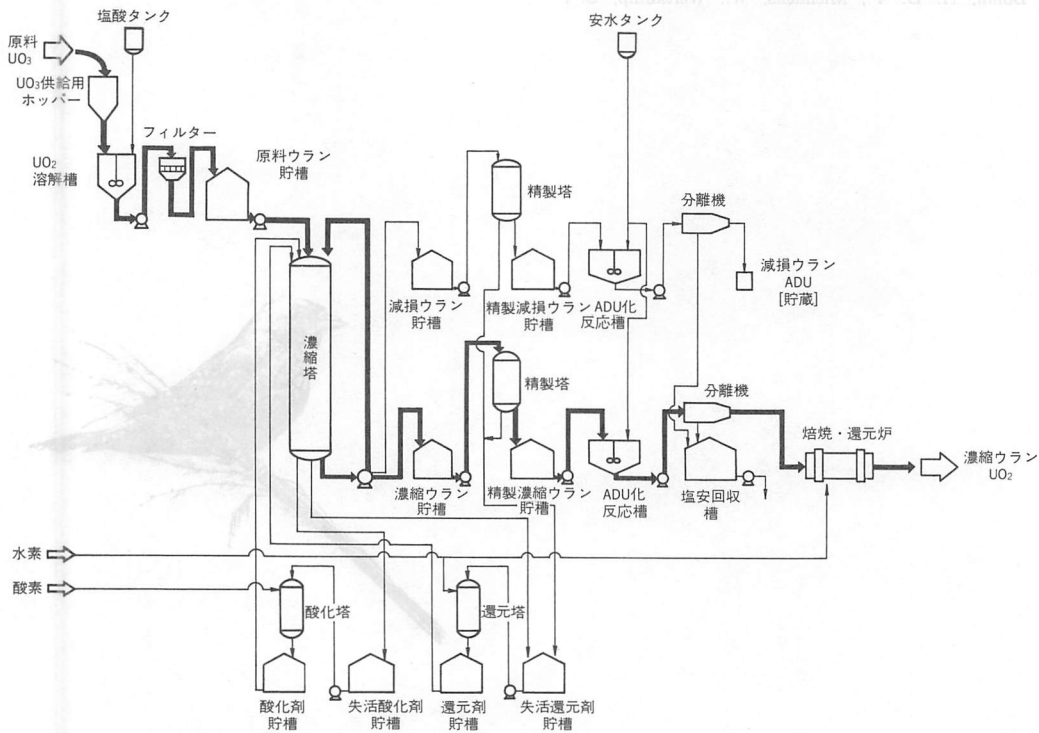
1. はじめに

化学法によるウラン濃縮の研究は1940年代後半から始まった。日本に於ける研究が世界の各国に較べ特に活発であった。この“化学法”はそれまで研究されていた拡散法や遠心法と、全く異なる原理と方法を用いており、さらに高濃度の濃縮ウランを作り得ないことなど、多くの特徴を持っていた。1972年にアメリカ原子力委員会がウラン濃縮技術の開発見通しについて総合的の評価を行なった¹⁾。その中で化学法は4 価ウランと6 価ウランの同位体交換を応用する当時の実験デー

タ^{2),3)}によれば、天然から産出される0.72%のウランから原子炉で燃料として使われる3%の濃縮ウランを取るのに数世紀を要すると報告された。この報告が、すっかり化学法の開発の意欲を殺いだ。しかし、ネックになっていたのは、同位体交換速度のような改良の余地があるものであったことが幸いし、その後の研究に依って、工業的に可能なレベルに達してきた⁴⁾。

2. 化学法ウラン濃縮のプロセスの概要

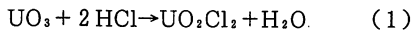
化学法のプロセスフローシートを図-1に示した。原料のUO₃に塩酸を加えて常温で溶解し、塩化ウ



* 旭化成工業(株)前ウラン濃縮研究所 所長
〒880 宮崎県日向市竹島町1-1

図-1 化学法ウラン濃縮フローシート

ラニル溶液とする。



この後、原料のUO₃中に含まれる若干の不溶解物をフィルターで除去した後、原料ウランとして貯槽する。溶解工程で調査された原料ウランは、原料ウラン貯槽から濃縮塔へ供給され、酸化剤、還元剤と電子の授受を行いながら濃縮を行う。ウラン吸着帯は還元剤の供給によって濃縮塔内を移動するが、ウラン吸着帯の移動速度は約400m³・day⁻¹で、塔内の溶液の流量は約800m³・hr⁻¹である。ウラン吸着帯の上下で二つの反応界面を持ち、上方界面では還元剤による6価ウランの還元反応、下方界面では酸化剤による4価ウランの酸化反応が進行する。

ウラン濃縮は濃縮塔内にて、ウラン吸着帯の移動と共にUO₂²⁺とU⁴⁺の同位体交換反応によって行われる。同位体交換反応は、

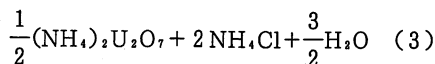
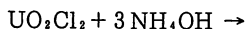


である。この同位体交換速度の支配因子は、濃縮塔内に充填された吸着体の吸脱着反応と電子交換反応である。また、反応速度を向上するために、プロセス液中(ウラン液、酸化剤液、還元剤液)に、電子交換触媒を添加すると共に、濃縮塔をスチームによって170℃へ昇温し、反応温度を高める。

化学法ウラン濃縮は、分離ユニットの濃縮係数がおよそ0.001と小さいので軽水炉の燃料として使用され

る3~5%程度まで濃縮を行うにあたっては、多段のユニットを積み重ねる必要がある。製品を得るまでは約500万回の反応が必要となるため、ウランを循環ポンプによって濃縮塔を繰り返し循環させ、超多段の分離を行う。同位体比が、目的の組成になれば濃縮塔下部より、濃縮ウラン及び減損ウランを各ウラン貯槽へ抜き出す。そしてこの抜き出し量に相当する原料ウランを供給する。濃縮塔内でウランの電子授受を行い失活した酸化剤、還元剤は塔内でアドックス反応により約60%程度が賦活される。濃縮塔の下へ流れ出た一部未賦活の酸化剤液と還元剤液は、完全賦活するため酸素及び水素を用いて各反応塔で賦活され、再び濃縮塔へ供給される。酸素は空気の深冷分離法より、水素はブタン分解法により製造し、供給される。

同位体分離された各製品ウランは、酸化剤、還元剤液及び金属イオン配位子を含むので、軽水炉で使用するUO₂にするための精製・固化操作を行う。製品ウラン溶液をイオン交換体の充填した精製塔へ送り、ウラン液と酸化剤及び還元剤液に分離する。さらに、分離したウラン液にNH₄OHを加えて、重ウラン酸アンモニウム (ADU) に変える。



ADUが生成した母液中には塩安が含まれるので、

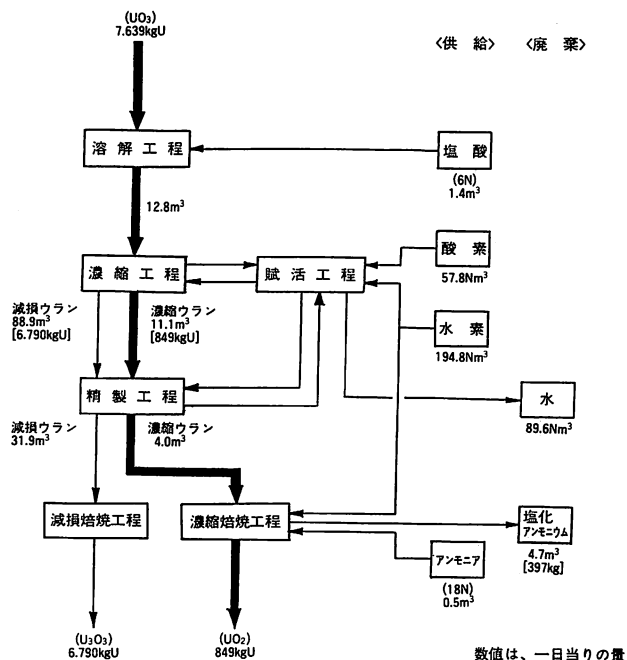
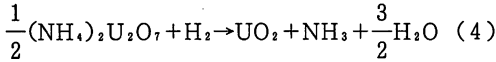


図-2 化学法ウラン濃縮のマスバランス

これを分離機によって固液分離する。回収された塩安は、希釈して廃水として処分する。分離された製品ADUのうち、減損ウランについてはこの形態で、貯蔵する。濃縮ウランは電気炉で、水素を用いて焙焼・還元を行ない、出荷の形態となる UO_2 粉末に変える。



化学法ウラン濃縮においては、現在工業化されている UF_6 を用いるガス拡散法、遠心分離法の濃縮法と異なり、転換工場に対応するものは、溶解工程であり、再転換工場に対応するものが精製工程であるが、両工程ともに簡単なものなので濃縮工場に附属する。

年産1,500トンSWUの濃縮工場のマスバランスを図-2に示す。

濃縮工程では中心に濃縮塔があり、隣接してウラン吸着帯を循環するためのRCポンプを設置する。失活した酸化剤・還元剤は賦活工程に送られ、酸素・水素で賦活される。また4%の濃縮ウラン、0.3%の減損ウランは原料・製品工程へ回収され、それに相当する量の原料ウランが塔内に供給される。濃縮塔は塔径約6.5m、設計圧力は $63kg \cdot cm^{-2}$ である。1,500tSWU/年規模の場合、モジュール数は7、吸着体量は約 $5,100m^3$ である。

初装荷及び年1回の定検時に吸着体を抜き取るための2つの貯槽を設置している。また、原料製品工程には原料ウラン貯槽、濃縮ウラン貯槽及び減損ウラン貯槽等を設置する。定検時にウラン吸着帯を分割して収容する貯槽をもち、運転再開時に濃縮塔へウランを再供給する。以上、化学法ウラン濃縮工場の概念を示したが、次に濃縮塔内部の構成及び分離ユニットについて述べる。

3. 分離ユニット及び分離効率

3.1 分離ユニットと濃縮塔

吸着体を用いた化学法ウラン濃縮における分離ユニットを、図-3に示す⁵⁾。

6価ウランと4価ウランの混合した溶液中に、ドナーから電子を与えると、電子需要性の差から6価ウランのうち ^{238}U が多少優先して4価ウランになる。また4価ウランの中からアクセプターにより電子を抜き取ると、 ^{235}U がより多く6価ウランとなる。このように4価ウランと6価ウランの同位体平衡においては、6価

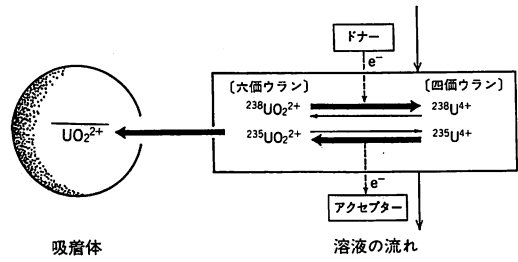
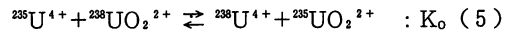


図-3 化学法ウラン濃縮の分離ユニット

ウランのほうにわずかに ^{238}U が偏り、4価ウランのほうにわずかに ^{235}U が偏る。つぎに6価ウランのみを吸着体に吸着させると、吸着体内に ^{235}U が多い6価ウランが、溶液中に ^{238}U が多い4価ウランがそれぞれ存在する。

ウラン同位体反応の平衡関係は、式(5)に示した4価ウランの ^{235}U と6価ウランの ^{238}U の交換反応であり、この平衡定数は、式(6)で示される。



$$K_0 = \frac{[^{238}U^{4+}][^{235}UO_2^{2+}]}{[^{235}U^{4+}][^{238}UO_2^{2+}]} \quad (6)$$

第二次大戦当時からアメリカで平衡定数が測定され、その後オーストラリアや日本でも測定されたが、 K_0 は1.0013程度である。

従ってこの反応を利用して化学的に分離しようとすると、吸着体を充填した分離塔を用いて何段にも分離を繰り返す必要がある。図-4に示したように原料の ^{235}U の組成が0.72%のウランを使用した場合に、軽水炉で使用される濃縮ウランを取るためには塔内に約6000段の仮想的な分離ユニットを含む分離塔が必要である。ウラン吸着帯の前後に電子ドナー帯域(還元剤)

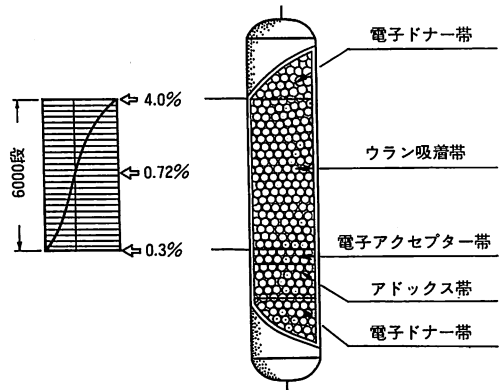


図-4 化学法ウラン濃縮の分離塔と吸着帯

および電子アクセプター帯域（酸化剤）を有する。

電子アクセプター帯域の下のアドックス帯は、反応の終了した酸化剤と還元剤が逆反応する領域であり、そこで使用した酸化剤、還元剤の約3分の2が逆反応する⁹⁾。アドックス帯の下は、電子ドナー帯があり、濃縮塔の下から配管で、上部へ接続される。

3.2 分離ユニットの効率の向上

濃縮塔内は、分離ユニットが数1000段から10,000段程度で構成される。分離の進む過渡状態を表す支配方程式は、分離ユニットの濃縮係数として次式で示す ϵ_q を用いることにより解析解を得ることができる。

$$1 + \epsilon_q \equiv \frac{q_2/q_1}{c_2/c_1} \quad (7)$$

ここで q は溶液側と吸着体内の加重平均組成、 c は溶液側の組成を示し、添字は各同位体を表す。注目成分 c_2 (この場合は ^{235}U) の濃度変化は分離吸着帯が置換型である境界条件のもとで次式で与えられる⁷⁾。

$$\frac{C_2}{C_{20}} = \frac{2 \epsilon_q (L/H_q)}{1 - \exp(-2 \epsilon_q (L/H_q))} \exp(-2 \epsilon_q i) - \frac{4 \epsilon_q}{(L/H_q)} \times \exp(-\epsilon_q i) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n \{1 - (-1)^n \exp((L/H_q))\}}{(\epsilon_q^2 + n^2)^2} \times \{n \cos(ni) - \epsilon_q \sin(ni)\} \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_q^2 + n^2}{2(1 + \epsilon_q)} j\right) \quad (8)$$

ここで、 C_{20} は注目成分の初期濃度、 H_q は分離ユニットの一段高さ、 L は吸着帯長、 i は吸着帯内平衡段の位置、 j は吸着帯の移動した段数、 $n = m \pi H_q / L$ である。式 (8) は分離を支配する要因として、 ϵ_q と H_q が重要であることを示しており、1つの分離ユニットの効率が高く、素早く ^{235}U を分離するためには、第一に H_q が小さくなくてはならない。その為には、

まずイオン交換反応の反応速度定数 (k_a) と、電子交換反応の反応速度定数 (k_e) が十分に大きいことが必要であり、それによって、イオン交換に起因する一段高さ (H_a) と、電子交換に起因する一段高さ (H_e) を小さくすることができる。それ以外に、液の乱れによる混合の一段高さ (H_m) が充分小さいことが望ましい。つまりマイクロ一段高さ (H_q) は

$$H_q = H_a + H_e + H_m \quad (9)$$

で示される。さらに、ウランイオンの分配項を ξ_i 、ウラン吸着帯の移動速度を \bar{V} とすると、

$$H_i = \xi_i \frac{1}{k_i} \bar{V} \quad (10)$$

と書けるので、結局、反応速度定数が改良が出来る重要な因子であることが判る。

また、工業プラントにおいては、濃縮塔の内外、装置で起こる“マクロ”な混合 (I) による効率低下も加味する必要があるので、総括一段高さ (J) は、

$$J = H_q + I \quad (11)$$

で決まる。マクロ混合の値はパルス応答法による分散量を観測することにより求めることができる。分散量は応答波形の2次モーメントであり、観測された応答波形を時間 t を変数として $hp(t)$ とすると次式で与えられる。

$$M_2 = \int_0^{\infty} (t - M_1)^2 hp(t) dt / M_0 \quad (12)$$

ここで M_1 は平均滞留時間、 M_0 はパルスの面積である。分散量 M_2 から充填層内長さ (L) を基準とする分散量 (M) およびマクロ混合 (I) を求めるには次式を用いる。

$$M = M_2 \left(\frac{L}{M_1}\right)^2 \quad (13)$$

$$I = \frac{M}{L} \quad (14)$$

研究を開始した時点と現在、さらに将来、理論的に

表1 一段高さの進歩

| 項目 | USAEC報告 (1972) | 旭化成 (1991) | 将来 (一) |
|--|----------------|------------|--------|
| 拡散速度 ($\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) | 不詳 | 255 | 590 |
| 電子交換速度 ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) | 不詳 | 350 | 1,200 |
| (マイクロ一段高さ) | | | |
| H_a (μm) | 5,000,000 | 1,528 | 661 |
| H_e (μm) | 33,000,000 | 65 | 19 |
| H_m (μm) | 8,000 | 110 | 86 |
| (マクロ一段高さ) I (μm) | 10,000 | 490 | 80 |
| (総括一段高さ) J (μm) | 約38,000,000 | 2,193 | 846 |

注) USAEC 報告: ORO-694但し、 $\bar{V} = 385\text{m} \cdot \text{day}^{-1}$ の換算値

到達し得るJ, I, 及びHについて, 表1に示す。

表1のような大幅な改良ができた理由は, 電子授受反応速度については加速触媒を研究し, 室温において $k=10^{-7} \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ の桁であったものを温度効果を併せて $10^2 \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ の桁にまで改良したこと, イオン交換速度については吸着体の空孔径, 空孔量や固定孔と流動孔の分配等の微細構造の改良によって1972年当時のものに比べて3桁近くの改良が進んだことによる。この結果, この2つの反応に要する分離時間が約1時間であったものが0.3秒を切るレベルに達した。ミクロな液相乱れ (H_m) や, 濃縮塔外の混合 (I) も装置の改良で, 直径3mの塔でも0.2~0.3mm程度である。

この改良の過程で特筆すべきものは, 高温 (150°C以上) で吸着体と金属イオン錯体を用いたプロセスが安定して運転できること, 直径3mまでの濃縮塔で, ディストリビューターを含めた液の乱れの幅が200 μm 程度と極めて小さく出来ることであろう。これらの技術的内容については, ここでは詳述出来ないのて文献を参照されたい⁶⁻⁹⁾。

4. 濃縮コストと支配要因

化学法は, 1972年に開始され, 1986年より, 直径1m, 高さ3mの濃縮塔からなる, セミコマーシャルプラントを運転してきた。その成果をもとに, 現状の性能を算出した結果を表2に示す。ケースAは現在用いている吸着体をベースにしたもので, ウラン保持濃度は $283 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 総括一段高さは2425 μm である。

これに対して, 吸着体と溶液条件の改良により, 主としてウラン保持濃度の上昇が期待される。

マクロー一段高さは, 現在の490 μm から将来は大きく改良されると思われる。化学法のマクロ混合については, 最近研究が進んだため, 研究の成果を活かした装置によっては濃縮運転が実施されていないからである。

表2に示した実験結果と, 工場規模などの設定 (10,000t SWU/年, 原料ウランが0.711wt%, 製品濃縮度4.0wt%, 減損濃度0.3wt%, 運転日数は335日) に基づいて濃縮コストの算出を行った。

日本では, 1,500t SWU/年規模の工場が, 標準的な大きさの工場であるが, 欧米では10,000t SWU/年規模が基準となっている。従って, 技術の内容を国際的に比較する際には, 10,000トン規模に合わせて比較しなければならない。ウラン濃縮工業は, 化学法のみならず, おしなべて装置工業であり, 固定費の比率が高い。標準的なケースBの場合, SWU当りの比例費が全濃縮コストに対して29%, 設備費に依存する固定費は71%である。

濃縮コストは, \$40~\$50/SWU程度の範囲にあり, 現在の濃縮ウランの国際価格約\$120/SWUに比較して, 低コストが期待される。化学法は, 現在のガス拡散法に対して非常に濃いウランを取り扱う。仮に化学法の濃縮塔内のウランを塔内で気体にする, 実に1万気圧になる。つまり, ガス拡散法が1気圧 (6.0×10^{23} 個/22.4dm³) に対して化学法は 6.0×10^{27} 個/22.4dm³のウラン密度になっている。化学法の濃縮コストが比較的低下する理由は本質的には, 高濃度

表2 化学法ウラン濃縮研究実績

| 項目 | 単位 | ケースA | ケースB | 改良条件 |
|----------------|--|------|------|------|
| 吸着体 | | 現状 | 改良型 | 新型 |
| 展開温度 | [°C] | 170 | 170 | 170 |
| 展開速度 | [m · day ⁻¹] | 385 | 385 | 385 |
| 拡散速度 | [$\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] | 227 | 255 | 255 |
| 電子交換速度 | [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}$] | 223 | 350 | 350 |
| 濃縮係数 | [$\times 10^{-3}$] | 0.80 | 0.80 | 0.80 |
| ウラン保持濃度 | [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$] | 283 | 450 | 650 |
| H _a | [μm] | 1717 | 1528 | 1528 |
| H _e | [μm] | 108 | 65 | 65 |
| H _m | [μm] | 110 | 110 | 86 |
| I | [μm] | 490 | 490 | 80 |
| J | [μm] | 2425 | 2193 | 1759 |
| 濃縮効率 (SSP) | [SWU · yr ⁻¹ · m ⁻³] | 634 | 1113 | 2004 |

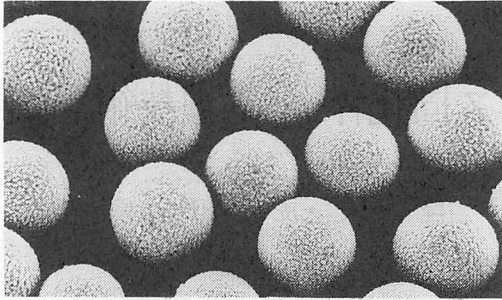


図-5 化学法ウラン濃縮用吸着体

ウランに囚われるものでできよう。1,500t SWU/年規模の場合、ケースAでは\$70/SWU、ケースBでは\$55/SWU程度になるので、結局、化学法の工場のコストは、\$20~\$70/SWUの幅の中にあると考えられる。

5. おわりに

化学法は、単純な分離ユニットから構成されている。濃縮塔も複雑な構造をしている訳でない。吸着体は図-5に示したように、単に球状のものである。しかし研究当初、総括一段高さが1m程度もあり、ウラン吸着帯が形成できず、原理は優れていてもプロセスとして

は、全く現実性のない方法であった。

研究の進歩によって、総括一段高さが1~2mmになり、ウラン吸着帯も安定して形成できるようになった。しかしこのプロセスを本格的な工業プロセスとして成立させるためには、分離エネルギーの低減や、材料、吸着体の耐性など、多くの技術的課題、要素技術の確立が必要であった。今後、この技術が世界のエネルギーの技術の発展に貢献し得る事、開発された要素技術がひろく応用されることを祈っている。

文 献

- 1) USAEC Adhoc Committee; Report of Uranium Isotope Separation Review, ORO-694. (1972)
- 2) J.Shimokawa; Isotopenpraxis, Vol.6, (1970)121
- 3) J.Shimokawa; G.Nishio, Study of Uranium Isotope Separation by Chemical Method, Japan Atomic Energy Research Institute, June 1970(JAERI-3961)
- 4) 武田邦彦; 原子力工業 Vol.34, No4, (1988)63
- 5) 武田邦彦; 分離のしくみ, (1988) 共立出版
- 6) 武田邦彦, 市原格, 川上文明, 河野恵治; 化学工学論文集, Vol.15, No3, (1989)574
- 7) 武田邦彦, 市原格, 渡辺利典, 小花和平一郎; 化学工学論文集, Vol.15, No3, (1989)559
- 8) K.Takeda, Y.Nishigaki and H.Onitsuka; Nucl. Technol. Vol.89, (1990)381
- 9) 世古真臣, 武田邦彦, 鬼塚初喜, 三宅哲也; 原子力学界欧文誌, Vol.27, No 11, (1990)983

