1 解説 化学分離法によるウラン濃縮の工学的検討

(東京工業大学原子炉工学研究所) 高 島 洋 一

フランスのCEA, 日本の旭化成工業㈱などで, これまで10年に近い期間と多額の研究費を投じ, それぞれ独自に化学法によるウラン濃縮の工業化に挑んでいる。

本稿では, それらのプロセスおよび分離特性などを公表されている文献に基づき工学的検討を行なった。その結果, 工業化を目指すに足る十分な分離性能を有し, 動力も比較的低く抑えられることが認められた。ただし, 両者とも極めて精緻なプラント設計, 運転制御システムを必要とし, 定常到達時間, インベントリ, プラント建設費など総合した経済評価を客観的に行うにはまだ今後の推移を見守る必要があろう。

I. ま え が き

U-235濃縮については, 過去30年以上にわたっているいろいろな方法が実用化の可能性につき論議され, 今なお, その新しい方法の台頭が期待されている。

実際には, 巨大な生産規模を誇るガス拡散プラントが当初より世界に君臨し続け, 他の方法の開発研究も一方で活発であったにもかかわらず, ごく最近まで経済的に太刀打ちできない状況にあった。しかし, 電力消費がはるかに少なく, 大規模でなくても設備費の低減化が可能な遠心分離法が, ようやく1970年に入ってから実用化され始め, 英国, 西独, オランダによるUrenco 社がその先鞭をつけたことにより, にわかに新しい方法への途が開け始めたように思われる。

そうやってきた理由はいうまでもなく, 電力料金の相次ぐ高騰によるものであろう。最も, Urenco 社は石油ショック以前から発足しているが, 当時すでにヨーロッパの電力料金は米国のガス拡散工場などで使われている料金よりはるかに高く, 自立するには遠心分離法で対抗せざるを得ないと彼らが述べていたことを思い出す。参考のために, U濃縮のために必要とする動力およびその濃縮されたUから生み出される動力, さらには熱力学的に考えられる最小必要動力の関係を第1, 2表に示す⁽¹⁾。

第1表に, しばしばU濃縮に関して使われる, Separative work の数値と濃縮Uの生産量との関係および最小理論仕事などとの関係を示しておく。第2表にはSeparative work unit 当りの最小理論仕事, ガス拡散工場での消費電力, 遠心分離工場での消費電力, 原子力発電所で得られる電力について比較したものを示す。

濃縮濃度 $x_p=3\%$, 廃棄濃度 0.20% の場合, 生産電力に対し, ガス拡散工場での消費電力が4%前後とな

第1表 U濃縮に関する基本諸量

仮定値		
濃縮U生産	$x_p=3\%$,	$P=100 \text{ U t/yr}$
天然U量	$x_F=0.711\%$,	$F=548 \text{ U t/yr}$
減損U廃棄量	$x_w=0.20\%$,	$W=448 \text{ U t/yr}$
年間分離作業量 ΔU		
$\Delta U = PV(x_p) + WV(x_w) - FV(x_F) = 436 \text{ U t/yr}$		
ここで, $V(x) = (2x-1) \ln \frac{x}{1-x}$		
年間最小理論仕事 $W_{\min}$		
$W_{\min} = \frac{RT}{M} \{Ps(x_p) + Ws(x_w) - Fs(x_F)\}$		
$= 9.15 \text{ kWh/yr (20°C)}$		
ここで, $s(x) = x \ln x + (1-x) \ln (1-x)$		

第2表 U濃縮に要する動力および生産電力

$W_{\min}/\Delta U = 2.01 \times 10^{-3} \text{ kWh/kg SWU (20°C)}$	
$W_{G.D.}/\Delta U \approx 2,400$	" (4.3% of $W_{E.P.}$)
$W_{G.C.}/\Delta U \approx 200$	" (0.36% of $W_{E.P.}$)
$W_{E.P.}/\Delta U \approx 55,000$	"
(1×10 ⁴ MWe/3% E.U. t)	

G.D. (Gas Diffusion), G.C. (Gas Centrifuge)
E.P. (Electric Power Generation)

る。この値は燃料サイクルの工程, すなわち精錬燃料加工, 再処理, 廃棄物処理処分などで消費する電力および発電所内所要電力の総計のうち, きわめて大きな比率を占めるものであり, 濃縮U生産コストの内でも支配的なものとなりつつある。例えば, 1 kWh 当り ¥10 とすると, 電力だけでも ¥24,000/kg SWU (= \$110/kg SWU) という大きな値になる。

一方, 最小必要理論仕事は $2.1 \times 10^{-3} \text{ kWh/kg SWU}$

Technical Evaluation on Some Chemical Exchange Processes for Uranium Enrichment, Yoichi TAKASHIMA.

(1981年 10月31日 受理)

となっているが、それに比べると遠心分離法といえども、かなり大きな動力を消費していることになり、約 10^7 倍の値となっている。平衡関係を利用した分離法では可逆性をできるだけ生かすことにより、さらに消費動力を大幅に減らすことも可能となろう。

設備費も非常に大きな問題であり、生産単価を下げるためにはできるだけ規模を拡大化し、償却期間を長くとれるようにする必要がある、事実商業用ガス拡散プラントは10,000 t SWU/yr以上となっている。ただ現在では、運転費が支配的となってきているため、設備費の低減化も効果が薄くなってきていることは否めない。

遠心分離法の場合、設備費が支配的であるため、遠心分離機1台当りの分離能力を高める一方、分離機の量産化、部品数の低減化、高価な材料消費の削減、その歩留りの向上などで、最近に至り設備費は商業化に踏み切ることができるほど低下しつつある。米国エネルギー省(DOE)⁽²⁾では、将来遠心分離法で約30%の生産コストの低減化を期待している。遠心分離法の設備費はガス拡散プラントのように、規模を拡大して大幅に単価を下げることは難しいが、せいぜい3,000 t SWU/yrの規模で十分に量産効果を発揮できる特色があり、需要とのバランスを考えれば、むしろ望ましいといえる。

しかし、電力消費が遠心分離法に比べて同等あるいはそれ以下で、設備費がさらに安くなる他の方法が出現すれば、当然その新しい方法が商業プラントとして台頭することになる。DOEは周知のように、さらにその後に来る新法として、原子レーザー分離法、分子レーザー分離法およびプラズマ分離法⁽³⁾に期待をかけ、それぞれに巨額な予算を計上している。

さて、ここでは以上の新法についても、いろいろと評価を試みたいところであるが、誌面の都合で別の機会に譲る。むしろ最近、旭化成工業が開発中の陰イオン交換樹脂を用いたU(IV)、U(VI)のイオンの電子交換による同位体分離法、およびフランス原子力庁(CEA)が開発中の溶剤抽出法によるU(III)、U(IV)イオンのやはり電子交換による同位体分離法などの2つの典型的な化学法に着目したい。平衡分離係数はきわめて小さいとはいえ、可逆的プロセスの利用であり、やりようによっては動力を著しく低減化する可能性も含んでおり、化学プラントであるだけにスケールアップによる設備単価の低減化も大きい。

米国の行なっている新法といい、日本、フランスの行なっている化学法といい、いずれも100億円をゆうに超

える開発研究であり、当事者達は自分達の方法について、近い将来商業プラントとしてエントリーできると信じ、真剣に開発に従事しているだけに、それらの動向を注意深く見守る必要がある。

II. 化学分離法の工学的検討

1. 陰イオン交換樹脂によるU同位体分離

このプロセスは旭化成工業により精力的に開発されつつあり、歴史的経過、プロセスの内容など詳しくは公表されている文献⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾、特許⁽⁸⁾などを参照していただくとして、ここでは化学工学的に検討しなければならないことを念頭において、その概要を述べる。

第1図に示すように、同じ大きさ、形状の4つの塔を用い、陰イオン交換樹脂を全塔に充填する。あらかじめFe(III)などを含むHCl溶液を各塔に直列に流しFe(III)の吸着帯を作っておく。次にU(IV)を含んだHCl溶液を流下し、先端でU(IV)をFe(III)によってU(VI)に酸化する。その際酸化された UO_2^{2+} は、数個の配位子と結び錯体を形成し陰イオンとなり、陰イオン交換樹脂に吸着される。酸化剤であるFe(III)はFe(II)となり、脱着され流下する。暫時、U溶液を流入し、U(VI)イオンの吸着バンドの長さが約2塔分になったところでU溶液の供給を止め、次にTi(III)イオンを含むHCl溶液を送入し、Uバンドの後端で、U(VI)をU(IV)に還元しながら脱着させ、代わりにTi(IV)のイオンを吸着させる。

第1図 樹脂塔中のU吸着帯移動機構

このようにすると、U吸着帯は先端で溶液中のU(IV)がU(VI)となって吸着されるので、吸着帯が前進する一方、後端で樹脂中のU(VI)はU(IV)となり脱着する。したがって後端も同じ速度で前進すれば、結局一定の長さを保ちながら吸着帯を塔から塔へと移動することができる。U吸着帯を含まない塔では、Ti(IV)を

追い出し、再びFe(III)を吸着させてU吸着帯の移入に備える。用済みとなったFe(II)を含むHCl溶液は酸化剤再生塔に送られ、酸素吹込みによりFe(III)溶液となって再使用される。同様に、用済みのTi(IV)溶液も還元剤再生塔に送られ、水素吹込みによりTi(III)溶液となって再使用される。

このようにして、U吸着帯を塔から塔へと定常的に移動させることができるが、U吸着帯の移動に合わせて座標をとると、吸着されたU(VI)は上方に移動し、液相にあるU(IV)は下方に移動し、相互に向流しながら、前端(この場合下端)および後端(この場合上端)でUは全還流となっていることがわかる。

(1) 電子交換反応

向流している樹脂相や液相にあるU(VI), U(IV)の間の電子交換反応により、次式のような同位体の移動が生ずる。

U(IV)中の ^{235}U が占める割合を x 、U(VI)中の ^{235}U が占める割合を y とし、U(IV)の濃度を $C_4(\text{mol/l})$ 、U(VI)の濃度を $C_6(\text{mol/l})$ とし、右向き(の反応速度係数を k_1 、左向き(のそれを k_2 とすると、

$$-C_4 \frac{dx}{dt} = C_6 \frac{dy}{dt} = C_4 k_1 x - C_6 k_2 y \quad (1)$$

平衡では次式が成立する。

$$C_4 k_1 x_e = C_6 k_2 y_e$$

平衡分離係数を α とすると、 α は平衡定数 K_{eq} と等しくなり

$$\alpha = \frac{y_e}{1-y_e} \cdot \frac{1-x_e}{x_e} = K_{eq} \quad (2)$$

x, y が1に比べて著しく小さい時は

$$\alpha = 1 + 2\varepsilon \approx y_e/x_e \quad (2)'$$

ここに、 ε : 分離効果

となる。 α の値としては1.0012~1.0013、すなわち $\varepsilon = 0.006 \sim 0.0065$ が観測され、これが分離の駆動力となっている。この交換反応では6価であるウラニルイオン側に ^{235}U が濃縮される。なお、

$$k_1 + k_2 = k \quad (3)$$

とおけば

$$\frac{dx}{dt} = k(x_e - x), \quad \frac{dy}{dt} = k(y_e - y) \quad (4)$$

となる。 k の値が十分大となるためには、電子交換反応促進剤を溶液中に適宜加えてやる必要がある。例えば、 FeCl_2 、ビペラジンなどを適量加えることにより、無添加の場合に比べて数100倍も反応速度を促進することができる。ただし、添加物、塩酸濃度な

どの調整については、錯体形成の安定度を落さない配慮が必要で、特に $K_{\text{UO}_2^{2+}}$ の値が十分大きく保てるようにしなければならない。ここに

$$K_{\text{UO}_2^{2+}} = \frac{[\text{イオン交換体中のウラニル濃度 } \bar{C}_6]}{[\text{溶液中のウラニル濃度 } C_6]} \times \frac{[\text{溶液中のウラナス濃度 } C_4]}{[\text{イオン交換体中のウラナス濃度 } \bar{C}_4]}$$

であり、特許などに示されている例によると、無添加で $k = 7.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $K_{\text{UO}_2^{2+}} = 8$ であったのが、添加により $k = 0.032 \text{ s}^{-1}$ 、 $K_{\text{UO}_2^{2+}} = 10$ という値がある。これらの絶対値に関しては、その後の開発研究により一段と大きくなっていると思われる。

一方、樹脂自体の酸化、還元によるUの吸脱着速度もそれ以上に迅速である必要があり、交換容量も十分大きいものでなければならない。そのため、樹脂の粒子径をきわめて小さいものにするか、多孔性のものとするが必要となる。

なお、(4)式より、同位体の交換率を f とおくと、

$$-\ln(1-f) = kt \quad (5)$$

ここに、 $f = (x_t - x_0)/(x_e - x_0)$

となり、例えば $k = 2 \text{ s}^{-1}$ の場合、 $t_{1/2}$ で $f = 50\%$ になるとすると $t_{1/2} = 0.35 \text{ s}$ となり、この値はすでに現実のものになっているという¹⁰⁾。

^{235}U の液相から樹脂相の移動については以下に検討するが、ここでは、 $\bar{C}_4, C_6$ の存在は無視して解析する。もし、その影響を考えると、実効移動速度はほぼ解析値の $\{1 - (1/K_{\text{UO}_2^{2+}})^{1/2}\}$ 倍とみなせばよいであろう。

(2) 置換展開法による同位体分離

第2図に、U吸着帯の移動に合わせた座標で、樹脂相、液相の移動速度、流量などの諸関係を示す。

$$\bar{L} = A a \bar{u} \bar{C}, \quad L = A b u C = \frac{1}{2} A b u_r C_r, \quad \bar{L} = L \quad (\text{mol-U/s})$$

$$u = u_r, \quad C = \frac{1}{2} C_r, \quad a + b = 1, \quad \bar{C} = \beta C, \quad \bar{u} = b u = \beta a \bar{u}$$

第2図 U吸着帯の相対的移動と物質収支

まず、樹脂相は $\bar{u}$ (cm/s)で上昇するとする。すなわち、静止座標からみると、吸着帯界面は $\bar{u}$ で下降していることになる。液相は u (cm/s)で下降し、樹脂相との相対速度は $u + \bar{u}$ となる。塔の断面積を $A(\text{cm}^2)$ とし、樹脂相にあるUのモル流量を $\bar{L}$ 、液相のそれを L (mol/s)とおくと、

$$\begin{cases} \bar{L} = Aa\bar{C}\bar{u}, & \bar{C} = \bar{C}_4 + \bar{C}_6 \\ L = AbCu, & C = C_4 + C_6 \end{cases} \quad (6)$$

ただし、ここでは $\bar{C}_4, C_6$ は無視できるものとする。全還流の状態では

$$\bar{L} = L = L_r = Ab \frac{C_r}{2} u \quad (7)$$

ここに、 L_r は還元剤の当量流量で $2\text{Ti(III)} \rightarrow 2\text{Ti(IV)}$ に対し、 $\text{U(VI)} \rightarrow \text{U(IV)}$ となるので、

$$C_r = 2C, \quad \bar{C} = \beta C \quad (8)$$

ここに、 β : U の液相濃度に対する樹脂相濃度の比したがって、

$$\begin{cases} a\beta\bar{u} = b\mu = \bar{u} \\ a + b = 1 \end{cases} \quad (9)$$

となり、 b は充填塔の空隙率に相当する。

さて、単位長さ当り U の Hold-up を樹脂相で $\bar{H}$ 、液相で H とすると、向流による U 同位体の移動は次のような基礎式で表わすことができる。

$$(H + \bar{H}) \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\bar{L} \cdot L}{AC} \left(\frac{1}{K_1 a_0} + \frac{b\mathcal{D}_M}{\bar{u}^2} \right) \frac{\partial x}{\partial z} - L(\alpha - 1)x(1 - x) \right] \quad (10)$$

ここに、 z は塔の高さ方向の位置で、樹脂相先端を最下端と見なし $z=0$ とし、後端を $z=Z$ とする。したがって、 Z は U 吸着帯の長さである。 $K_1 a_0$ は液側基準の総括容量係数 (s^{-1}) であり、

$$\frac{1}{K_1 a_0} = \frac{1}{k_1 a_0} + \frac{1}{\beta \bar{k} a_0} + \frac{1}{k_r a_0} \quad (11)$$

ここで、 $k_1 a_0$: 液側境界膜拡散による容量係数

$\bar{k} a_0$: 樹脂相内拡散による容量係数

$k_r a_0$: 電子交換反応による容量係数

a_0 : 単位体積中の樹脂相表面積、すなわち比表面積 (cm^2/cm^3)

いま、樹脂を球状とし、直径 $dp(\text{cm})$ とすると、

$$a_0 = \frac{6a}{dp} = \frac{6(1-b)}{dp} \quad (12)$$

なお、(10)式中の $b\mathcal{D}_M/\bar{u}^2$ は流れ方向に対する混合拡散を示す項であり、 $Re = dp\bar{u}\rho/\mu < 20$ の領域であるので、混合ペクレ数 $Pe = dp\bar{u}/b\mathcal{D}_M \approx 0.5$ と見なすと、

$$b\mathcal{D}_M/\bar{u}^2 = 2dp/\bar{u} \quad (13)$$

ただし、 $\bar{u} = b(\bar{u} + u)$

(11)式の第1項は Wilson⁽¹¹⁾の式を用いて

$$\begin{aligned} k_1 &= 1.09 \left(\frac{\bar{u}}{b} \right) \left(\frac{dp\bar{u}\rho}{\mu} \right)^{-2/3} \left(\frac{\mu}{\rho\mathcal{D}_1} \right)^{-2/3} \\ &= 1.09 \left(\frac{\bar{u}^{1/3}}{b} \right) \left(\frac{dp}{\mathcal{D}_1} \right)^{-2/3} \end{aligned}$$

$$k_1 a_0 = 6.54 \left(\frac{1-b}{b} \right) \bar{u}^{1/3} \mathcal{D}_1^{2/3} dp^{-5/3} \quad (14)$$

ここに、 $\mathcal{D}_1$: 液相中のウラナス錯体の拡散係数
第2項の樹脂相内拡散については粒内拡散係数を $\bar{\mathcal{D}}$ とし、表面拡散が主とすれば

$$\bar{k} a_0 = 60\bar{\mathcal{D}}/dp^2 \quad (15)$$

第3項の反応については

$$k_r a_0 = \frac{ab\beta}{b+a\beta} k = \frac{b\bar{u}}{\bar{u}} k \quad (16)$$

以上の諸式から $K_1 a_0$ の値を求め、(10)式から分離特性を求めることができるが、(10)式を無次元化して工学的評価のしやすいものに変形する。

まず、

$$\bar{H} = Aa\bar{C}, \quad H = AbC \quad (17)$$

次に、

$$\frac{1}{u^*} = \frac{1}{\bar{u}} + \frac{1}{u} = \frac{a\beta + b}{\bar{u}} \quad (18)$$

$$h = \bar{u} \left(\frac{1}{K_1 a_0} + \frac{2dp}{\bar{u}} \right) \quad (19)$$

$$s = z/h \quad (20)$$

$$\tau = \frac{u^*}{h} t \quad (21)$$

とおく。 $\bar{u} = bu$ 、 $\bar{u} = b(\bar{u} + u)$ であるから、(19)式は

$$h = \frac{\bar{u}}{K_1 a_0} + \frac{2a\beta}{a\beta + b} dp \quad (19)'$$

$$\text{また、} \frac{h}{u^*} = \frac{a\beta + b}{K_1 a_0} + 2a\beta dp/\bar{u} \quad (21)'$$

となり、 $h(\text{cm})$ は1理論分離段に相当する高さ (HETS) を示す。また h/u^* は段滞留時間に相当する。(10)式は $x \ll 1$ とすれば、

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = -\frac{\partial}{\partial s} \left[\frac{\partial x}{\partial s} - 2\epsilon x \right] \quad (22)$$

となり、 s は段数として表わされる。したがって、全段数を S とすれば $S = Z/h$ となる。

最初、U 吸着帯全域にわたり ^{235}U の同位体濃度は一様に x_0 とする。置換展開法により $\bar{u}$ の速度で吸着帯が移動するものとし、第 s 段の位置で τ に相当する時間の経過後の x を $x_{s,\tau}$ で表わす⁽¹²⁾と、 $\tau > (S/\pi)^2$ ならば

$$\frac{x_{s,\tau}}{x_0} = \frac{2\pi\gamma}{e^{2\pi\gamma}-1} e^{2\pi\gamma s} + \sum_{i=1}^{\infty} \left\{ \frac{1 - (-1)^i e^{-\pi\gamma}}{\pi\gamma} \right\} \left\{ \frac{2^{i/7}}{1 + \left(\frac{i}{\gamma} \right)^2} \right\}^2$$

$$\begin{aligned} & \cdot \left(\cos i \frac{\epsilon S}{\gamma} + \frac{\gamma}{i} \sin i \frac{\epsilon S}{\gamma} \right) \\ & \cdot \exp \left[\epsilon S - \left\{ 1 + \left(\frac{i}{\gamma} \right)^2 \right\} X \right] \end{aligned} \quad (23)$$

ここに、 $\gamma = \epsilon S/\pi$ 、 $X = \epsilon^2 \tau$

また、 $\tau < (S/\pi)^2$ すなわち $X < \gamma^2$ の初期段階では

$$\left. \begin{aligned} \frac{x_{s,\tau}}{x_0} &= 1 + 2X + 2\left(\frac{X}{\pi}\right)^{1/2} \left\{ e^{-X} + (1+2X) \right. \\ &\quad \cdot \left(1 - \frac{X}{3} + \frac{X^2}{10} - \frac{X^3}{42} \right) \left. \right\} \\ \frac{x_{0,\tau}}{x_0} &= 1 + 2X - 2\left(\frac{X}{\pi}\right)^{1/2} \left\{ e^{-X} + (1+2X) \right. \\ &\quad \cdot \left(1 - \frac{X}{3} + \frac{X^2}{10} - \frac{X^3}{42} \right) \left. \right\} \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

さらに、 $x_{s,\tau}$ が所定の濃度に達し、末端より濃縮度 x_F 、流量 P (mol/s) で U を抜き、先端より減損濃度 x_W 、流量 W (mol/s) で U を抜き、一方で濃度 x_F の U を吸着帯中の同じ同位体濃度を示す位置に F (mol/s) で供給することが定常的にできたとすると、

$$F = P + W, \quad x_F F = x_F P + x_W W \quad (25)$$

となり、 $L \gg F$ として

$$\phi = P/2\varepsilon L, \quad \phi' = W/2\varepsilon L \quad (26)$$

とおくと、次式となる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{x_F}{x_F} &= \frac{\phi + 1}{\phi + \exp\{-2\varepsilon(S - s_F)(1 + \phi)\}} \\ \frac{x_F}{x_W} &= \frac{e^{2\varepsilon s_F(1 - \phi')} - \phi'}{1 - \phi'} \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

ここに、 s_F : 供給段の位置を下端からの段数で表わしたもの

以上で、置換展開法による同位体分離の定量的な特性を知るための諸式を大体整えたが、これらの式で用いる最も重要な因子を取り上げると、次のようなものであろう。

反応速度係数 k 、 U 吸着帯の移動速度 $\bar{u}$ 、分離効果 2ε ($=\alpha-1$)、総括容量係数 $K_1 a_0$ 、単位分離段高さ h 、段滞流時間 h/u^* 、吸着帯長さ Z あるいは全分離段数 S 。

(3) 分離特性の計算例⁽¹²⁾

まず、 k に関していえば、最近では反応促進剤の開発、樹脂の改良などの著しい進歩で、 $k=1\text{ s}^{-1}$ あるいはそれ以上といわれている。また $K_1 \text{UO}_2^{2+}$ は十分大きく、逆反応の影響は無視できるものとしよう。

樹脂は今ではさほど微粒子ではなく多孔性のものが開発されているようであるが、ほとんど表面の薄い層が作用する球状のものを考えることにし、その径 d_p を $20\text{ }\mu\text{m}$ とし評価してみる。充填率 $a=0.6$ 、空隙率 $b=0.4$ とし、 $\bar{C}=0.4\text{ U mol/l}$ 、 $C=0.15\text{ U mol/l}$ 、 $C_r=0.3\text{ Ti mol/l}$ とすると、 $\beta=8/3$ となるから $\bar{u}=(b/a\beta)u=1/4u$ 、したがって $u=4\bar{u}$ 、 $\hat{u}=(\bar{u}+u)b=2\bar{u}$ 、 $\bar{u}=1.6\bar{u}$ 、 $u^*=0.8\bar{u}$ 、 $\bar{u}=1\text{ m/h}$ とし、(14)式で $\mathcal{D}_t=8\times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$ ⁽⁹⁾ とおくと、

$$k_1 a_0 = 47\text{ s}^{-1}$$

次に(15)式より、 $\bar{\mathcal{D}}=1.2\times 10^{-7}\text{ cm}^2/\text{s}$ ⁽⁹⁾ とすると、

$$\bar{k} a_0 = 1.8\text{ s}^{-1}$$

(16)式から $k=2\text{ s}^{-1}$ とすると、

$$k_r a_0 = 0.64\text{ s}^{-1}$$

また、(13)式から $b\mathcal{D}_M/\hat{u}^2=0.072\text{ s}$ 、(11)式から $K_1 a_0=0.558\text{ s}^{-1}$ 、(19)式から $h=0.83\text{ mm}$ 、 $h/u^*=3.73\text{ s}$ を得る。

計算から推定できるように、 $K_1 a_0$ の値は反応律則となっており、流速にはほとんど関係ない。 h の値は流速を下げることで、もう少し小さくすることができるが、段滞流時間 h/u^* の値は流速の変化にはほとんど影響しない。

以上の計算例は現在、実験室規模の塔で得られていると思われる基礎データに基づいており、 h の値は 1 mm 以下と驚くほど小さい。なお、混合による逆拡散効果は多少過小に評価されているかも知れない。また、 $20\text{ }\mu\text{m}$ の粒子径というのも、均一な充填を行うことや液を流すための圧損失を考えると、小さすぎると思われる。したがって、実際には多孔性のかかなり大きい径の樹脂を用いていると思われるが、計算の上では上述のモデルが解析しやすいので、あえて小さい径を選んだ。また交換基は表面に集中しているとしているので、この点についても後で補正することが必要となろう。なお、仮定値と計算結果との関係を第3表に示す。

第3表 樹脂法での分離性能評価のための仮定値と計算値

仮定値	計算値
k 2 s^{-1}	β $8/3$
d_p $20\text{ }\mu\text{m}$	u 4 m/h
a 0.6	$\hat{u}$ 2 m/h
b 0.4	$\bar{u}$ 1.6 m/h
$\bar{C}$ 0.4 U mol/l	u^* 0.8 m/h
C 0.15 U mol/l	a_0 180 cm^{-1}
C_r 0.30 Ti mol/l	k_t 0.26 cm/s
$\bar{u}$ 1 m/h	$\bar{k}$ 0.01 cm/s
$\mathcal{D}_t$ $8\times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$	k_r $3.56\times 10^{-3}\text{ cm/s}$
$\bar{\mathcal{D}}$ $1.2\times 10^{-7}\text{ cm}^2/\text{s}$	K_1 $3.1\times 10^{-3}\text{ cm/s}$
	h 0.083 cm
	h/u^* 3.73 s
	$b\mathcal{D}_M/\hat{u}^2$ 0.072 s
	$1/K_1 a_0$ 1.79 s

次に、(23)、(24)式を用いて動特性を求めてみる。

²³⁵U が天然では 0.72% とみなし、製品の濃度を 3.0% 、

第3図 吸着帯中のU同位体分離動特性

$\alpha=1.0012$ とすると, $S=4,500$ 段あれば段数としては十分余裕があり, ほぼ最適値とみなせる。計算の結果を第3, 4図に示す。

なお, 両端がそれぞれ所定の濃度3%, 0.2%に達した時の濃度分布と, 連続的に供給, 抜出しを行なっている定常状態の濃度分布は, それぞれの端近傍できわめてよく一致していることがわかる。したがって, 所定濃度到達後, 直ちに Δs に相当する量を $\Delta \tau$ の時間間隔で少しずつ抜き出すことを繰り返す場合, それらの値が適切であれば, もう準定常的に生産が開始できると見てよい。

この関係は, (23)式を微分することで明らかにすることができる。すなわち

$$\frac{\Delta x_{s,\tau}}{x_0} = \left(\frac{x_{s,\tau}}{x_0} \right) 2 \epsilon \Delta s - \sum F_i \left\{ 1 + \left(\frac{i}{\gamma} \right)^2 \right\} \cdot \left(\frac{\epsilon \Delta s}{1 + \frac{i}{\gamma} \cot i \frac{\epsilon s}{\gamma}} + \epsilon^2 \Delta \tau \right) \quad (28)$$

ここに,

$$F_i = \frac{4}{\pi \gamma} \left\{ 1 - (-1)^i e^{-s \gamma} \right\} \left\{ \frac{i/\gamma}{1 + (i/\gamma)^2} \right\}^2 \cdot \left(\cos i \frac{\epsilon s}{\gamma} + \frac{\gamma}{i} \sin i \frac{\epsilon s}{\gamma} \right) \cdot \exp \left[\epsilon s - \left\{ 1 + \left(\frac{i}{\gamma} \right)^2 \right\} X \right] \quad (29)$$

$(\Delta x/\Delta s)_{s=0}$, $(\Delta x/\Delta s)_{s=S}$ を求めると, それぞれ $\epsilon x_{0,\tau}$, $2\epsilon x_{s,\tau}$ となるが, (27)式の定常解から得られ

第4図 吸着帯全還流時および定常抜出し時のU同位体分布

るものと一致し, 間欠抜出しを所定濃度に達したら直ちに開始できることが理論的にもうなずける。

なお, 十分小さい Δs に相当する量を抜き, 先端の x が元の値に回復する時間を $\Delta \tau$ とし, 上式から抜取り量 Δs と抜出し間隔 $\Delta \tau$ との関係を求めると,

$$\frac{\Delta s}{\Delta \tau} \approx \frac{\sum F_i \left\{ 1 + \left(\frac{i}{\gamma} \right)^2 \right\} \epsilon}{2 \left(\frac{x_{s,\tau}}{x} \right)} \quad (30)$$

となり, 実効生産量 P_{in} , W_{in} は次のようになる。

$$P_{in} = L \left(\frac{\Delta s}{\Delta \tau} \right)_{s=S}, \quad W_{in} = L \left(\frac{\Delta s}{\Delta \tau} \right)_{s=0}$$

完全に定常の場合を P_u , W_u とすると

$$P_u = 2\epsilon \phi L, \quad W_u = 2\epsilon \phi' L$$

であり, このような評価では $P_u > P_{in}$, $W_u > W_{in}$ となる。

例えば, 直径 $D=100$ cm の塔を操作し, U吸着帯の長さが $S \times h = (4,500)(0.083) = 373.5$ cm あり, 移動速度 $\bar{u}=1$ m/h, したがって循環流量 $\bar{L} = \bar{c} a \bar{u} \frac{\pi}{4} D^2 = (0.0004)(0.6)(100) \times (0.785)(100)^2 / (3,600) = 0.0523$ mol-U/s = 12.45 g-U/s とすると, 定常状態では $\phi = 0.251$, $\phi' = 1.10$ となるから, $P_u = (0.0012)(0.251) \times (12.45) = 3.75 \times 10^{-3}$ g-U/s, $W_u = 1.64 \times 10^{-2}$ g-U/s となる。一方, (30)式からは

$$P_{in} = 2.41 \times 10^{-3} \text{ g-U/s} = 76.0 \text{ kg-U/yr}$$

$$W_{in} = 1.05 \times 10^{-2} \text{ g-U/s} = 331 \text{ kg-U/yr}$$

となり、約0.64倍となる。この間欠拔出しから分離作業量を求めると、

$$\begin{aligned} \Delta U_{in} &= PX(2x_F - 1) \ln \frac{x_F}{x_F} \cdot \frac{1 - x_F}{1 - x_F} \\ &\quad + WX(2x_W - 1) \ln \frac{x_W}{x_F} \cdot \frac{1 - x_F}{1 - x_W} \\ &= -103.6 + 424.0 = 320 \text{ kg-U/yr} \end{aligned}$$

となる。一方、もし定常操作が可能ならば、 $\Delta U_{in} = 500 \text{ kg-U/yr}$ となる。実際の操作では間欠抜き取りでも、Feed も同じ時間間隔で行うことができるので、定常解に近い値を得ることができよう。

この例では、0.2% ^{235}U の拔出し開始は $\tau = 7 \times 10^3$ すなわち、 $t_0 = (h/u^*) \cdot (7 \times 10^3) = (3.73)(7)(10)^3 = 2.61 \times 10^6 \text{ s} = 30.2 \text{ d}$ 、3% ^{235}U の拔出しは $t_s = 77.7 \text{ d}$ となり、 ε の値の小さい割合には定常化に至る時間はきわめて短いといえよう。

また、もし0.1% ^{235}U を抜き出すとすれば、さらに吸着帯の分離作業量は向上し、 $\psi = 0.187$ 、 $\psi' = 0.687$ 、 $s_F = 2,870$ 、 $S - s_F = 1,630$ となり、 $\Delta U_{in} = 520 \text{ kg-U/yr}$ となる。すなわち、置換分離法の場合、カスケードを2段に組まないのであれば、減損Uの濃度を0.1%程度まで下げることによって生産量は約25%減るが、分離能力は4%向上するという特性を持っている。ただし、もし第5図(b)例のように第1段で濃縮Uの取出しを $x_S/x_0 = 2.0$ とし、したがって、 $\varepsilon^2 \tau = 0.1(12 \text{ 日})$ で上端拔出しを開始し、下端拔出しは $\varepsilon^2 \tau = 0.25(30 \text{ 日})$ で行うものとする、減損Uは所定の0.2%に保つことができる。次に抜き出した濃縮Uを原料とし、次段の吸着塔に送り3%濃縮Uを生産し、他方から天然Uと同じ濃度のものを取り出し1段目の供給段に戻す。

(a) 1段吸着法 (b) 2段吸着法
第5図 樹脂法によるU同位体分離特性例

このような2段カスケードで分離性能を評価してみると、単位吸着層容量当りの分離能力は若干向上する。しかし、図(a)の場合に比べてせいぜい5%程度の向上であり、あえて2段カスケードに組むだけのメリットはない。また上例は比較的最適に近い段数 S を採用しており、 $h, h/u^*$ の値が定まっている限り、これ以上の性能はあまり期待できない。なお、2段カスケードをもう少し有効に組むことは可能で、後述のフランスの例は参考になろう。

(4) 圧力損失および水素、酸素の消費

粘性を μ とおくと、吸着層中の圧損失 ΔP_a は次の式で評価できる。

$$\Delta P_a = 150 \frac{z \hat{u} \mu}{d p^3 g c} \cdot \frac{a^2}{b^3} \quad (31)$$

ここで、 $z = 374 \text{ cm}$ 、 $\hat{u} = 2 \text{ m/h}$ 、 $\mu = 0.007 \text{ g/s}$ 、 $dp = 0.002 \text{ cm}$ 、 $gc = 980 \text{ kg(cm/s)/kg}$ 、 $a = 0.6$ 、 $b = 0.4$ とおくと、

$$\Delta P_a = 31.5 \text{ kg/cm}^2$$

したがって、塔径 D 、塔高 z' とし3本分の塔中の溶液を $\hat{u} = 2 \text{ m/h}$ の空塔速度で圧送することを考え、そのポンプ効率を η とみなすと、その所要動力 $\mathcal{W}$ は

$$\mathcal{W} = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\pi}{4} D^2 \hat{u} \left(\frac{3z'}{z} \right) \Delta P_a \quad (32)$$

となる。 $\eta = 70\%$ 、 $D = 1 \text{ m}$ 、 $z' = 2 \text{ m}$ とおくと、

$$\mathcal{W} = 315 \text{ kg} \cdot \text{m/s} = 3.09 \text{ kW}$$

$\Delta U = 450 \text{ kg SWU/yr}$ が得られるものとして

$$\frac{\mathcal{W}}{\Delta U} = 60 \text{ kWh/kg-SWU}$$

この値は dp^{-2} 、 μ に比例する。もし dp を大にして多孔性にすれば、多少性能は落ちるが圧損失を大幅に低減できる。樹脂交換基当りの移動速度が変わらなければ h は大となり、体積は増大しても必要樹脂量に変化はなく、また h/u^* も変わらないので、細長い塔にすることが可能となろう。

むしろ問題となるのは、還元剤、酸化剤の復活に要する水素、酸素の消費量である。

必要な水素・酸素の消費をそれぞれ M_{H_2} (g H_2/s)、 M_{O_2} (g O_2/s) とすると、 $M_{H_2} \geq 2L$ 、 $M_{O_2} \geq 16L$ となり、 $L = 0.0523 \text{ mol-U/s}$ として、 $M_{H_2} = 0.105 \text{ g/s}$ 、 $M_{O_2} = 0.84 \text{ g/s}$ は少なくとも必要となる。一方、水電解により H_2 、 O_2 を生産するとなると、その所要エネルギーは 0.047 kWh/g H_2 (理論値) であり、動力に換算すると $\mathcal{W}_{H_2} = 17.8 \text{ kW}$ となる。 O_2 の消費については価格的にも無視できるので、 H_2 のみ考えることにして

$\mathcal{W}_{H_2}/4U$ を求めると、

$$\frac{\mathcal{W}_{H_2}}{4U} = 346 \text{ kWh/kg SWU}$$

となる。実際には電解法による高価な水素を必要とするわけではなく、動力換算としてはその約1/2と評価できるとすれば、約 180 kWh/kg SWU とみなしてよいであろう。圧損失と加算して

$$(\mathcal{W}_{H_2} + \mathcal{W})/4U \approx 240 \text{ kWh/kg SWU}$$

という値が得られるが、この値はほぼ遠心分離法での所要動力と同等である。

(5) 置換展開法についての総括

(1) $h=0.83 \text{ mm}$, $u^*=0.8 \text{ m/h}$ がこの方法で確保できるとすれば、上述の結果から明らかなように、吸着層単位体積当りの分離能力は $120 \sim 170 \text{ kg-SWU/m}^3$ となり、3%濃縮Uを抜き出すまでに約80日を要するに過ぎない。所要の吸着層の高さも約4mあれば十分となる。 $\varepsilon=0.0012$ の値から判断してもきわめて小さな値となっているのは h が異常に小さいためである。

(2) 吸着層の移動速度 $\bar{u}$ の増減は(19)'式から明らかなように、 h の増減に直接影響する。しかし、(21)'式の第2項が無視できるので、 h/u^* の値は変化しない。すなわち、 $\bar{u}$ を増しても定常化に至る時間は変わらない。 $\bar{u}$ を下げることによって h を下げることは一見、所要塔高が小さくなるので好ましく思われるが、生産量も下がるので実質的にはメリットはない。塔径が増えて大鼓型装置となるだけである。むしろ、動力が過大とならない範囲で $\bar{u}$ を大きくとり、塔容積は多少増えても細長いものとすべきであろう。

(3) 樹脂塔径が小さいほど良いことは、(12)~(15)の諸式などからも明かで、総括容量係数 K_{1a_0} の増大に大きく貢献し、電子交換反応を促進する効果と相まって、ここでは K_{1a_0} が 0.558 s^{-1} という大きな値となっている。最近では K_{1a_0} に関し、さらに大きな値も期待できるといわれている。

しかしながら、均一充填が困難となること、流速を上げるためには圧損失が大きすぎることを考えると、 $dp=20 \mu\text{m}$ は小さすぎるように思われる。多孔性でもっと大きい粒子を用い、しかも内部拡散が抵抗とならないように工夫する必要がある、実際にもそのような樹脂が開発されつつあるといわれている。

(4) 還元剤の復活に要する H_2 の消費は無視できない。幸いにこのプロセスでは電解還元が必要がないので、安価な水素を利用することが可能ならば、動力換算率を下げることができ、動力費は遠心分離法と同等

あるいはそれ以下となり得る。

(5) 製品抽出しは所定の濃縮度あるいは減損度に達した時に、その周辺の濃度が定常状態の場合の濃度分布とはほぼ同じとなっているので、その時点で間欠抽出を開始してよい。本解析による抽出し量と時間間隔との関係からは、定常抽出しに比べてかなり生産量が減ることになるが、抽出し量に見合う原料の供給を行う効果を考えれば濃度回復が促進されるので、実際には定常解に近い結果を期待することができよう。

(6) 間欠抽出しの1回の量を、例えば濃縮段2,000段に対し約50段分(約4cm)とすると、約10日の間隔を必要とし、減損段2,500段に対しては225段分(約18cm)の抽出しとなる。したがって、その厚みは塔径が数mとなると相対的にきわめて薄くなり、長期間安定に計算どおりの成果を持続することは決して容易ではないと思われる。これをいささかでも容易にするためには、 $\bar{u}$ の増大を図って細長い塔にすることが望ましい。

(7) 樹脂の寿命、薬剤の調整、不溶解成分、不純物などの混入防止など、本格的に工業化するには多くの配慮を要するところであり、化学装置としてはきわめて精緻なものが要求され、その点はガス拡散法、遠心分離法以上のように思われる。

(8) プラントのスケールアップによるメリットはかなり大きいと思われるが、圧損失が数10気圧となり、また強い酸を用いる必要があること、樹脂の単価が量産によってどの程度低減化できるかなども明らかでないので、第三者による建設費に関する経済評価は今のところきわめて難しい。

(9) Uの濃度 $\bar{C}$, C などは可能な限り高く保つ必要があるが、上例の値は特許などの例に比べるとかなり高くっている。

2. 液-液向流法によるU同位体分離

1977年5月Salzburg会議において、当時のフランスCEA長官A. Giraud⁽¹³⁾は化学的分離で工業的にU濃縮を実現できるプロセスを開発したと述べた。以来、化学法が注目され、見直される気運も高まっているが、何分にも情報不足でその内容を詳細に知ることはできない。ここでは、最近公表された特許⁽¹⁴⁾、報告された論文⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾などを基にその内容を類推してみる。

本法は旭化成の開発したプロセスと同様に、電子交換反応に基づくものと思われる。ただし、その反応は

であり、3価と4価の間の電子交換であり、平衡分離

係数 $\alpha=1+2\varepsilon=1.002\sim 1.003$ といわれる。いま, $2\varepsilon=0.0024$ と仮定すると, その値は4個, 6個の交換の場合の0.0012に対し, 2倍である。化学法でいままで発表されているものの内では最大であり, このプロセスの開発に大いに力を入れた理由となっている。

さて, 2相による向流循環方式で効率の良い分離を継続するには, 3個と4個のUを異なる相に存在させて相互の接触により電子交換反応を行わせる必要がある。この場合は, 例えば水溶液を7N HCl となるように調整し, 一方, 有機相はドデカン, TBP を1:1で調整し, 水相中に UCl_3 約0.7 M/l, 有機相中に UCl_4 を錯化された形で約0.7 M/l(最大に近い)存在させる。いうまでもなく, 水相は下降し有機相は上昇するが, その装置としてはパルス・コラムを採用しており, その大きさは直径で1 m 以上, 高さ20 m 以上が工業分離装置として適当とし, これを標準化して1種類で多数組み合わせることを考えている。

濃縮モジュールとしては標準装置を直列に組み, それを2段カスケードとし, 第6図に示すようなものとしている。2段カスケードを組むことにより, 分離に必要な容積は1段のみに比べ約25%減らすことができる。

$$L_1 = L_2 = \frac{W_1}{2\varepsilon\phi_1'} = \frac{P_2}{2\varepsilon\phi_2} = 5 \times 10^4 \text{ t/yr}, \varepsilon^2\tau^* = 0.70$$

A couple of 33 pulse columns in series, where each column is 20 m in height, 1.4 m in diameter and 3 t/yr in SWU.

第6図 CEA 化学法に関する想定分離特性

なお, 第6図中の()を付けた数字はすでに示した諸式から, 筆者が推定したものであり, 33個直列の装置を2段に組み合わせると, 装置1台が約3,000 kg SWU/yr となり, もしその直径を1.25 m, 高さを25 m とすると, 1 m²当りの分離能力約100 kg-SWU/yr となり, Coates が述べていることによく符合する。さらに循環流量がUに関して ϕ, ϕ' などの値から $L_1 = L_2 = 5.0 \times 10^4 \text{ t/yr}$ と推定できるので, 塔内のU濃度を0.7 mol/l

とすると, (17), (18)式から $u^* = 0.776 \text{ cm/s}$ が得られ, 一方, 1装置の分離段数は $1,800/33 \approx 54.5$ と評価できるので, h の値は $h = 25 \text{ m}/54.5 = 45.9 \text{ cm}$ となる。したがって $h/u^* \approx 59.2 \text{ s}$ となる。これらは分離装置として比較的实现性のある値のように思われる。なお, 第6図に示した $\varepsilon^2\tau^* = 0.70$ の値は所定濃度到達時間を(23)式から求めたもので, 約480日に相当し Coates の述べている値に近い。

さて, 性能についての検討は後にまた触れるとして, 循環流を与える方法について吟味してみる。そのためには有機相中にある U(IV) が上昇する際, 電子交換反応により, 水相より ^{235}U を取り込み富化されて塔頂部に出てくる。次に, これを一旦希薄水溶液で抽出し, 塩酸を加えて電解槽に送り, U(IV)をU(III)に還元する。これを約7N HClに調整して水相として還流させる。同様に, 塔底部では減損したU(III)の水溶液が流下してくるが, これをやはり電解槽に送り, U(III)をU(IV)に酸化する。次に U(IV)を有機剤で抽出し, 有機相として還流させる。酸化の場合は, トップの電解槽で発生した Cl_2 ガスを吹き込んでその目的は果せるという。

要するに, 前法と同様に循環向流を行わせるために酸化還元を行う。違う点は酸化還元電位であり, 特に $\text{U(IV)} + e \rightarrow \text{U(III)}$ に必要な標準還元電位は -0.63 V (25°C)であり, $\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ の場合は $+0.31 \text{ V}$ (25°C)である。これは非常に重要な意味を持っており, U(III)は水溶液中で非常に不安定で, H_2 を発生してU(IV)に変わりやすく, したがって, U(III)を作るためには電気分解に頼らざるをえない。一方, U(VI)とU(IV)の酸化還元の場合は, 水素, 酸素を用いて酸化剤, 還元剤を再生することができるので, 電気エネルギーを消費する必要がある。実際問題として, 酸化還元のため数Vの電圧を必要とし, 水素の発生に伴う電流効率の低下などを考えると, U1原子当り約5 eV を要するであろう。いま, 第6図の場合 $2L = 2 \times 5 \times 10^4 \text{ t/yr}$ の全循環流を要するので, SWU当りの消費電力は

$$\begin{aligned} \mathcal{W} &= \frac{(2 \times 5 \times 10^4)(6.02)(10)^{23}(1.602)(10)^{-21}}{(200)(0.238)(3,600)} \\ &= 563 \text{ kWh/kg SWU} \end{aligned}$$

となる。したがって, CEAがこの値を約600と述べていることは十分うなずける。また塩酸濃度を調整するため蒸発, 蒸留を行う必要があり, 約300 kWh/kg SWU の熱エネルギーを必要とすることも納得できる。なお, 以上の点からも気が付くように, U(III)はきわめ

て不安定であり、溶液中に金属不純物の存在は1 ppm以下でなければならない。したがって、金属材料ではなく特殊プラスチック材料から出来た装置が必要となる。

さて、パルスコラムによる分離特性について若干検討してみよう。パルスコラムは、この場合⁽²⁰⁾水溶液を分散相として滴下させ、有機溶液を連続相として上昇させているようである。向流流速は重力による液滴の相対下降速度に頼り、上下動のパルスを伴う時のFlooding速度を考慮し、かなり低く抑えられる。

標準的なコラムを設計するとして次のような条件を仮定する⁽²⁰⁾。水相(HCl 8 N, U=0.7 M, その他)の粘性 $\mu_D=0.027 \text{ g/cm}\cdot\text{s}$ (25°C), 密度 $\rho_D=1.43 \text{ g/cc}$, 液相(ドデカン 50%, TBP50%, U 0.7 M)の粘性 $\mu_c=0.038 \text{ g/cm}\cdot\text{s}$ (25°C), $\rho_c=1.054 \text{ g/cc}$ とし、表面張力 $\sigma=12 \text{ dyn/cm}$, 目皿の孔径 $d_0=0.2 \text{ cm}$, 開孔率 $m_0=0.25$, パルス振動数 $f=2 \text{ s}^{-1}$, 振幅 $a_f=2 \text{ cm}$, 目皿間隔 $L_0=10 \text{ cm}$ とする。

Flooding の液滴特性速度 V_K を次式⁽¹⁷⁾から推定してみる。

$$\frac{V_K \mu_c}{\sigma} = 0.6 \left(\frac{\rho_c \sigma^4}{\phi \mu_c^5 g c} \right)^{0.24} \left(\frac{d_0 \rho_c \sigma}{\mu_c^2} \right)^{0.90} \cdot \left(\frac{\mu_c^4 g}{\Delta \rho \sigma^3} \right)^{1.01} \left(\frac{\mu_0}{\mu_c} \right)^{0.30} \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_c} \right)^{1.80} \quad (33)$$

$$\text{ここに, } \phi = \pi^2 \left\{ \left(\frac{1}{m_0} \right)^2 - 1 \right\} (a_f f)^3 / 0.72 g c L_0$$

この式から $V_K=6.1 \text{ cm/s}$ を得る。なお、連続相の空塔速度 V_c と分散相の空塔速度 V_D との比は、両相のU濃度が等しいので1とおくことができる。Floodingの際の分散相のホールドアップ ϕ_{DF} ⁽¹⁸⁾は

$$\phi_{DF} = \frac{[(V_{DF}/V_{CF})^2 + 8(V_{DF}/V_{CF})]^{1/2} - 3(V_{DF}/V_{CF})}{4(1 - V_{DF}/V_{CF})} \quad (34)$$

で表わされ、 $V_{DF}/V_{CF}=1$ とおくと、 $\phi_{DF}=1/3$ となる。次に

$$\frac{V_{DF}}{\phi_{DF}} + \frac{V_{CF}}{1 - \phi_{DF}} = V_K (1 - \phi_{DF}) \quad (35)$$

より $\left(3 + \frac{3}{2}\right) V_{CF} = \frac{2}{3} V_K = 4.07 \text{ cm/s}$ となり、 $V_{CF}=V_{DF}=0.905 \text{ cm/s}$ となる。したがって、 $u^*=V_c=V_D=0.776 \text{ cm/s}$ の場合はFloodingを生じないで、ほぼ最適な条件となる。

さて、この場合、電子交換反応速度は十分速く、拡散律速とみられるので、次式⁽¹⁹⁾より h を求めてみよう。

$$\frac{h}{L_0} = 504 \left(\frac{f a_f d_0 \rho_D}{\mu_D} \right)^{-0.40} \left(\frac{V_D}{f a_f} \right)^{0.43}$$

$$\cdot \left(\frac{V_c}{V_D} \right)^{0.56} \left(\frac{d_0}{L_0} \right)^{0.62} \quad (36)$$

(36)式より $h=49.1 \text{ cm}$ となり、先に予測した値 45.9 cmに比べると僅かに過大となっている。したがってパルスコラムを使ってやや温度を上げて粘性を落せば、予測どおりの分離性能が得られても不思議ではないといえよう。

Ⅲ. む す び

以上、十分とはいえないが、かなり詳しく化学工学的に分離性能を検討した結果、ここで取り上げた2つの化学的分離法はいずれもきわめて注意深い設計と運転操作を必要とするが、当事者の述べているとおりの性能の発揮は可能と思われる。したがって、建設費、維持費などをさらに慎重に検討すれば、その将来性は一層明確にできるであろう。

〔記 号〕

A: 塔断面積	(cm ²)
a: 樹脂体積占有率	
a _f : 振 幅	(cm)
a _v : 樹脂比表面積	(cm ⁻¹)
b: 液相体積占有率	
C: 溶液U濃度	(mol/l)
C̄: 樹脂相U濃度	(mol/l)
C _r : 還元剤濃度	(mol/l)
D: 塔 径	(cm)
d ₀ : 目皿板孔径	(cm)
d _p : 樹脂粒径	(cm)
$\mathcal{D}$: 溶液中のU拡散係数	(cm ² /s)
$\overline{\mathcal{D}}$: 粒子内のU拡散係数	(cm ² /s)
$\mathcal{D}_M$: 溶液中の混合拡散係数	(cm ² /s)
F: 天然U供給量	(mol/s)
f: 反応率または振動数	(s ⁻¹)
h: 単位分離段高さ	(cm)
H: 単位高液中U量	(mol/cm)
H̄: 単位高樹脂中U量	(mol/cm)
K _i : 液基準総括移動係数	(cm/s)
k: 反応速度係数	(s ⁻¹)
k _i : 液側移動係数	(cm/s)
$\bar{k}$: 樹脂側移動係数	(cm/s)
k _r : 反応による移動係数	(cm/s)
L: 液側U流量	(mol/s)
$\bar{L}$: 樹脂側U流量	(mol/s)

L_0 : 目皿板間隔	(cm)
M_{H_2} : H_2 消費量	(mol/s)
M_{O_2} : O_2 消費量	(mol/s)
m_0 : 目皿板開孔率	
P : 濃縮U流量	(mol/s)
ΔP_a : 圧損失	(kg/cm ²)
P_{in} : 間欠拔出し量	(mol/s)
P_{st} : 定常拔出し量	(mol/s)
S : 全段数, s : 下端よりの段数	
$s(x)$: エントロピー関数, s_F : 供給段	
t : 時間	(s)
$t_{1/2}$: $f=50\%$ に達する時間	(s)
ΔU : 分離作業量	(kg SWU/yr)
u : 溶液流速	(cm/s)
$\bar{u}$: U吸着帯移動速度	(cm/s)
$\bar{u}$: 溶液空塔速度	(cm/s)
$\hat{u}=b(\bar{u}+u)$	(cm/s)
$u^*: \hat{u}/(a\beta+b)$	(cm/s)
V_C : 連続相空塔速度	(cm/s)
V_D : 分散相空塔速度	(cm/s)
V_{CF}, V_{DF} : それぞれの溢流速度	(cm/s)
V_K : 特性速度	(cm/s)
$V(x)$: 価値関数	
W : 減損U流量	(mol/s)
$\mathscr{W}$: 消費エネルギー	(kWh)
$X: \varepsilon^2 \tau$	
x : 液相 ^{235}U モル分率, y : 樹脂相 ^{235}U モル分率	
Z : U吸着帯全高	(cm)
z : 同上下端からの位置	(cm)
α : 分離係数, $\beta=\bar{C}/C$	
$\gamma=\varepsilon S/\pi$, $2\varepsilon=\alpha-1$	
σ : 表面張力	(dyn/cm)
$\phi=P/2\varepsilon L$, $\phi'=W/2\varepsilon L$	
ϕ_D : 分散相体積占有率, ρ : 密度	(g/cm ³)
$\tau=u^*t/h$, μ : 粘性	(g/cm ³ ·s)
(下付記号)	
4: 4 価の U, 6: 6 価の U, e : 平衡値	

—参考文献—

- (1) TAKASHIMA, Y.: Uranium enrichment, *Trans. 3rd Pacific Basin Conf., Acapulco*, 29~39 (1981).
- (2) DAVIS, R.M. (U.S.DOE): Commercial enrichment services-supply assurance, *Int. Conf. on Nucl. Fuel Cycle*, Amsterdam, Sep. (1980).
- (3) HABERMAN, N. (U.S.DOE): Advanced isotope separation program, 同上.
- (4) 世古真臣, 三宅哲也, 武田邦彦: 化学交換法によるウラン濃縮, *原子力誌*, 20(8), 547~552 (1978).
- (5) 世古真臣, 三宅哲也, 武田邦彦, 稲田孝次: 化学交換法によるウラン濃縮プロセス, *化学工学*, 44, 168~174 (1980).
- (6) SEKO, M., *et al.*: Uranium isotope enrichment by chemical method, *Nucl. Technol.*, 50, 178~186 (1980).
- (7) 永松一夫: ウラン同位体の化学的分離の諸問題, *原子力学会第44回同位体分離特別専門委員会資料*, (1977. 12.)
- (8) 旭化成: ウラン同位体を分離する方法, 他, 特許公報 昭51-22596; 昭52-21599; 昭52-32498; 昭52-147299.
- (9) 世古真臣, 他旭化成研究グループ: イオン交換樹脂における吸着の検討, 等6編, *原子力学会昭53年会要旨集*, (II), E41~E46, (1978).
- (10) COHEN, K.: "The Theory of Isotope Separation as Applied to the Large Scale Production of U-235", (1951), McGraw-Hill, New York.
- (11) WILSON, E.J., GEANKOPIS, C.J.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5, 9 (1966).
- (12) 藤根幸雄, 斎藤恵一朗, 成瀬雄二: 化学交換法によるウラン濃縮モジュールの分離特性, *原子力学会昭54分科会予稿集*, (I), F26, (1979).
- (13) GIRAUD, A., *et al.*: Salzburg Int. Conf., May (1977).
- (14) DELVALLE, P. (CEA): US Patent 4, 012, 480, Mar. (1977); Isotope Enrichment of Uranium with Respect to an Isotope, *日本特許公報*, 昭54-4038.
- (15) COATES, J.H., *et al.* (CEA): Uranium isotopic separation through chemical exchange, *ANS-Winter Meeting*, San Francisco, (1977).
- (16) COATES, J.H. (CEA): France's chemical enrichment process, 文献(2).
- (17) THORNTON, J.D., LOGSDAIL, D.H.: The effect of column diameter upon the performance and throughput of pulsed plate column, *Trans. Int. Chem. Eng.*, 35, 316, 331 (1957).
- (18) GAYLOR, R., *et al.*: *ibid.*, 31, 57 (1953).
- (19) SMOOT, L.D., BABB, A.L.: Mass transfer studies in a pulsed extraction column, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1, 93 (1962).
- (20) CHALABREYSSE, M.C.: Kinetics measurements in liquid-liquid exchange applied to isotopic separation, *Sep. Sci. Technol.*, 15(3), 557 (1980).