

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 6 部門第 1 区分

【発行日】平成25年5月16日(2013.5.16)

【公表番号】特表2009-537838(P2009-537838A)

【公表日】平成21年10月29日(2009.10.29)

【年通号数】公開・登録公報2009-043

【出願番号】特願2009-511522(P2009-511522)

【国際特許分類】

G 2 1 C 19/46 (2006.01)

【F I】

G 2 1 C 19/46 K

【誤訳訂正書】

【提出日】平成25年3月8日(2013.3.8)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

使用済み核燃料を再処理しウラン・プルトニウム混合酸化物を調製する方法であって、

a) 核分裂生成物、使用済み核燃料を硝酸に溶解させて得られる硝酸水溶液中に存在するアメリシウム及びキュリウムからウランとプルトニウムを分離する工程であって、少なくとも一種の抽出剤を有機希釈剤中に含む非混和性溶剤相に該溶液を接触させることによって上記水溶液から、酸化状態 ⅤⅠ のウランと、酸化状態 ⅠⅤ のプルトニウムを共抽出する少なくとも一の操作を含む工程と；

b) 工程 a) において共抽出したウランとプルトニウムを二の水相、つまりプルトニウムとウランを含む第一水相とウランを含むがプルトニウムを含まない第二水相に分配する工程と；

c) 工程 b) の後に得られた第一水相中に存在するプルトニウムとウランを、該相にまた見出される傾向がある核分裂生成物から精製する工程と；

d) 工程 c) の後に得られた水相中に存在するプルトニウムとウランをウラン・プルトニウム混合酸化物に共転換させる工程を少なくとも含む方法。

【請求項 2】

工程 a) が、ウラン・プルトニウム共抽出操作後に得られた溶剤相を、該相を硝酸水相に接触させることにより洗浄する少なくとも一の洗浄操作をまた含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

* 工程 b) が、

b₁) 工程 a) の後に得られた溶剤相から、酸化状態 ⅠⅠⅠ のプルトニウムと、酸化状態 ⅤⅠ のウランのフラクションとを、ウランを還元しないでプルトニウム(ⅠⅤ)をプルトニウム(ⅠⅠⅠ)に還元可能な還元剤を含む硝酸水相に該相を接触させることによって逆抽出する工程と；

b₂) 操作 b₁) の間に上記溶剤相から逆抽出されなかったウランを、硝酸水相に該相を接触させることによって逆抽出する工程を少なくとも含む一方；

* 工程 c) が、

c₁) 工程 b₁) の後に得られた水相から、酸化状態 I V のプルトニウムと、酸化状態 V I のウランとを、有機希釈剤中に少なくとも一種の抽出剤を含む水非混和性溶剤に該相を接触させることによって共抽出する操作と；

c₂) 操作 c₁) の後に得られた溶剤相を、該相を硝酸水相に接触させることにより洗浄する洗浄操作と；

c₃) 操作 c₂) の後に得られた溶剤相から、酸化状態 I I I のプルトニウムと、酸化状態 V I のウランのフラクションとを、ウラン (V I) を還元しないでプルトニウム (I V) をプルトニウム (I I I) に還元可能な還元剤を含む硝酸水相に該相を接触させることによって逆抽出する操作

を少なくとも含む、請求項 1 又は請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

工程 b) と工程 c) の間に、工程 b₁) の後に得られた水相中に存在するプルトニウム (I I I) をプルトニウム (I V) に酸化する操作を更に含む請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

工程 b₁) の後に得られた水相中にネプツニウムが存在しているので、該ネプツニウムが工程 b) の間か工程 c) の間の何れかで除去される請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

ネプツニウムを除去するために、工程 b) が操作 b₁) の後に得られた水相から、酸化状態 I V のネプツニウムを、有機希釈剤中に少なくとも一種の抽出剤を含む水非混和性溶剤に該相を接触させることによって再抽出する操作 b₃) をまた含む請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

操作 b₃) が、該操作を受ける硝酸水相へのウランの添加を更に含む請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

操作 c₃) が、該操作を受ける硝酸水相へのウランの添加を更に含む請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

添加されるウランがウラン (V I) 又はウラン (I V) である請求項 7 又は請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

ネプツニウムを除去するために、操作 c₂) の間に使用される硝酸水相が、プルトニウム (I V) 又はウラン (V I) を還元しないでネプツニウム (V I) をネプツニウム (V) に還元可能な還元剤を含む請求項 5 に記載の方法。

【請求項 11】

工程 b₁) の後に得られた第一水相中にネプツニウムが存在しているので、該ネプツニウムを残して、工程 d) まで該相に存在しているプルトニウムに追従させる請求項 3 に記載の方法。

【請求項 12】

工程 d) が、

- 酸素、炭素、窒素及び水素原子から選択される原子のみからなる一価陽イオンによる酸化状態 I I I のプルトニウム及び酸化状態 I V のウランの安定化と；
- このようにして安定化されたプルトニウム及びウランの、シュウ酸又はその塩又はその誘導体の一つによる共沈と；
- このようにして得られた共沈物の焼成

を含む請求項 5 に記載の方法。

【請求項 13】

工程 d) が、

- 酸素、炭素、窒素及び水素原子から選択される原子のみからなる一価陽イオンによる酸化状態 I I I のプルトニウム、酸化状態 I V のウラン、及び酸化状態 I V のネプツニ

ウムの安定化と；

- このようにして安定化されたプルトニウム、ウラン及びネプツニウムの、シュウ酸又はその塩又はその誘導体の一つによる共沈と；

- このようにして得られた共沈物の焼成

を含む請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

工程 c) と工程 d) の間に、操作 c₃) の後に得られた水相を貯留する工程を更に含む請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 5】

工程 c) と工程 d) の間に、操作 c₃) の後に得られた水相を貯留する工程を更に含む請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 6】

* 工程 c) と貯留工程との間に、操作 c₃) の後に得られた水相中に存在するプルトニウム (I I I) をプルトニウム (I V) に酸化させる操作と、これに続く該水相の濃縮操作と；

* 貯留工程と工程 d) との間に、貯留された濃縮水相中に存在するプルトニウム (I V) 及びウラン (V I) を、プルトニウム (I I I) 及びウラン (I V)まで還元する操作と

を更に含む請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 7】

* 工程 c) と貯留工程との間に、操作 c₃) の後に得られた水相中に存在するプルトニウム (I I I) をプルトニウム (I V) に酸化させる操作と、これに続く該水相の濃縮操作と；

* 貯留工程と工程 d) との間に、貯留された濃縮水相中に存在するプルトニウム (I V) 、ウラン (V I) 及びネプツニウム (V I) をプルトニウム (I I I) 、ウラン (I V) 及びネプツニウム (I V) まで還元する操作と

を更に含む請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 8】

* 工程 c) と貯留工程との間に、操作 c₃) の後に得られた水相中に存在するプルトニウム (I I I) をプルトニウム (I V) に酸化させる操作と、これに続く該水相の濃縮操作と；

* 貯留工程と工程 d) との間に、貯留された濃縮水相中に存在するプルトニウム (I V) をプルトニウム (I I I) まで還元する操作と、これに続くウラン (V I) を、有機希釈剤中に少なくとも一種の抽出剤を含む水非混和性溶剤に該水相を接触させることによって抽出する操作と

を更に含む請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 9】

* 工程 c) と貯留工程との間に、操作 c₃) の後に得られた水相中に存在するプルトニウム (I I I) をプルトニウム (I V) に酸化させる操作と、これに続く該水相の濃縮操作と；

* 貯留工程と工程 d) との間に、貯留された濃縮水相中に存在するプルトニウム (I V) 及びネプツニウム (V I) をプルトニウム (I I I) 及びネプツニウム (I V) まで還元する操作と、これに続くウラン (V I) を、有機希釈剤中に少なくとも一種の抽出剤を含む水非混和性溶剤に該水相を接触させることによって抽出する操作と

を更に含む請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 2 0】

工程 d) の後に得られたウラン・プルトニウム混合酸化物がネプツニウムを含まない請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 2 1】

ウラン・プルトニウム混合酸化物が約 5 0 / 5 0 の U / P u 質量比を有している請求項

2 0 に記載の方法。

【請求項 2 2】

工程 d) の後に得られたウラン・プルトニウム混合酸化物がネプツニウムを含む請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 2 3】

ウラン・プルトニウム混合酸化物が約 4 9 / 4 9 / 2 の U / P u / N p 質量比を有している請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 4】

抽出剤がリン酸トリアルキルである請求項 1、3、6 及び 1 5 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 2 5】

有機希釈剤がドデカンである請求項 1、3、6 及び 1 5 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 2 6】

溶剤相が、ドデカン中にリン酸トリ - n - ブチルを約 3 0 / 7 0 の容積比で含む請求項 1、3、6 及び 1 5 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 2 7】

ウランを還元しないでプルトニウム (I V) をプルトニウム (I I I) に還元可能な還元剤が、硝酸ウラン又は硝酸ヒドロキシアンモニウムである請求項 3 に記載の方法。

【請求項 2 8】

還元剤が亜硝酸スカベンジャーと併用される請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 2 9】

亜硝酸スカベンジャーがヒドラジンである請求項 2 8 に記載の方法。

【請求項 3 0】

プルトニウム (I V) 又はウラン (V I) の何れも還元しないでネプツニウム (V I) をネプツニウム (V) に還元可能な還元剤が、ブチルアルデヒドファミリーの化合物又はヒドラジンである請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 3 1】

工程 a) が、

- ・ ウランとプルトニウムの共抽出後に得られた溶剤相について、約 1 から 3 モル / L の HNO_3 を含む硝酸水相に該溶剤相を接触させることによって実施される第一洗浄操作と；

- ・ 溶剤相について、約 3 から 5 モル / L の HNO_3 を含む硝酸水相に該溶剤相を接触させることによって実施される第二洗浄操作と；

- ・ 第二洗浄操作後に得られた水相からウランとプルトニウムを、ドデカン中に約 3 0 % (v / v) のリン酸トリ - n - ブチルを含む溶剤相に該相を接触させることによって共抽出する補助操作

を含む請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 3 2】

* 溶剤相が、ドデカン中にリン酸トリ - n - ブチルを約 3 0 / 7 0 の容積比で含み、

* 操作 b₁) 及び c₃) の間に使用される硝酸水相は約 0 . 0 5 から 2 モル / L の HNO_3 を含み、

* 操作 b₂) の間に使用される硝酸水相は約 0 から 0 . 0 5 モル / L の HNO_3 を含む一方；

* 操作 c₂) の間に使用される硝酸水相は約 1 から 3 モル / L の HNO_3 を含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 3 3】

工程 b) の後に得られる第二水相中に存在するウランを精製する操作を更に含む請求項 1 から 3 2 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 3 4】

使用済み核燃料が酸化ウラン燃料又はウラン・プルトニウム混合酸化物燃料である請求

項 1 から 3 3 の何れか一項に記載の方法。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】使用済み核燃料を再処理しウラン・プルトニウム混合酸化物を調製する方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、軍事目的にプルトニウムが悪用される危険性を最小にするように、処理のいつの時点においてもウランを伴わないプルトニウムを残すことなく、ウランとプルトニウムを燃料中に含まれる他の化学元素から非常に効果的に除去することを可能にする、酸化ウラン又はウラン・プルトニウム混合酸化物に基づく使用済み核燃料を再処理するための新規な方法に関する。

【0002】

本発明の方法により、MOX (Mixed OXide Fuel) 核燃料製造プロセス、例えば MIMAS (Micronized MASTER Blend) プロセスに直接使用できるウラン・プルトニウム混合酸化物粉末を該汚染除去の終了時に得ることができる。

【背景技術】

【0003】

現在、使用済み核燃料の全ての再処理プラントは、これら燃料中に存在しているウランとプルトニウムを回収するために PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction) プロセスを使用している。

【0004】

これは、液液抽出技術（つまり相互に非混和性の水相と溶剤相を混合した後、沈降によってこれら二相を分離する）を使用する数回の精製サイクルを実施することによって得られ、該液液抽出技術は、これらのサイクル及びそれらが含む様々な操作が連続して実施されるように直列に連結されている混合槽 / 沈殿槽式、脈動塔又は遠心抽出機の多段階設備（ユニット）において実施される。

【0005】

フランスの La Hague の Aрева NC サイトの UP3 及び UP2 - 800、又は日本の六ヶ所プラントのような現代的な再処理プラントに置いて実施されている PUREX プロセスは、概略的には、3つの精製サイクルを含む：その目的が核分裂生成物から、また2種の少量のアクチニド、つまりアメリシウムとキュリウムからウランとプルトニウムの双方を本質的に除去し、またこれらの2種の元素を2つの別個の流れに分配することである第一サイクルと；その目的がその分配後にプルトニウムとウランを精製することである「第二プルトニウムサイクル」及び「第二ウランサイクル」と呼ばれる2つの補助サイクルである。

【0006】

第一サイクルは、第一のものは酸化状態 VI にあり第二のものは酸化状態 IV にあるウランとプルトニウムの双方を、それらが見出される水相から抽出することからなる操作で開始される。

該水相は、使用済み燃料を硝酸に溶解させ、このようにして得られた混合物を浄化することによって得られる。該相は一般的に「溶解液」と呼ばれる。

【0007】

ウランとプルトニウムの共抽出は、この場合はドデカンである有機希釈剤中に 30% (v/v) の濃度で使用されるこの場合はリン酸トリ - n - ブチル（つまり TBP）であるウラン (VI) とプルトニウム (IV) に対して高親和性を有する抽出剤を含む水非混和

性溶剤相によって実施される。このようにしてウランとプルトニウムは溶剤相中に入る一方、殆どの核分裂生成物、アメリシウム及びキュリウムは水相に残る。

【 0 0 0 8 】

これに、ウランとプルトニウムが抽出された上記溶剤相から核分裂生成物を除去すべく、溶剤相を異なった酸性度の一又は複数の硝酸水相によって洗浄する一又は複数の洗浄(スクラバー)操作が続く。

これら共抽出及び洗浄操作から得られた水相又は相群(又はラフィネート)は、核分裂生成物を含んでいるが、サイクルから除去される一方、それ自身ウラン(VI)とプルトニウム(IV)を含んでいる溶剤相は、これら2種の元素の分配が実施されるゾーンに向けられる。

【 0 0 0 9 】

この分配は、

- ・ TBPによって高度に抽出可能なプルトニウム(IV)を、それ自体ほんの僅かだけ抽出可能なプルトニウム(III)まで還元し、ウランを還元することなくそのようにすることができる還元剤と、また硝酸水相中に形成される傾向がある亜硝酸を破壊することによって硝酸ウランとプルトニウム(III)の双方を安定化させることが役割である亜硝酸スカベンジャーを含む低酸性度の硝酸水相によって溶剤相からプルトニウムを逆抽出する目的のための操作；この場合、還元剤は硝酸ウランであり、亜硝酸スカベンジャーはヒドラジンとも呼ばれる硝酸ヒドラジニウムである。

- ・ 目的が、また低酸性度で硝酸ウランとヒドラジンを含む硝酸水相によって溶剤相からのプルトニウムの逆抽出を完全にすることである操作；及び

- ・ 目的が、非常に希薄な硝酸水溶液によって上記溶剤相からウラン(VI)を逆抽出することである操作を含む。

【 0 0 1 0 】

溶剤相からのプルトニウムの逆抽出はウランの部分的逆抽出によって達成されるので、分配は更にその目的がウランとプルトニウムを共抽出するために使用されるものと同じ組成の溶剤相によってプルトニウムを逆抽出する操作から得られる硝酸水相からウランを除去することである工程を含む。

【 0 0 1 1 】

よって、第一サイクル後に得られるものは、

- * 溶解液中に最初には存在している99%を超えるプルトニウムを含みもはやウランを含んでいない第一水流；及び

- * 溶解液中に最初には存在している99%を超えるウランを含みもはやプルトニウムを含んでいない第二水流である。

【 0 0 1 2 】

第一サイクルから得られる第一水流に、ついで、その目的が該流れ中に微量でなお存在する傾向がある核分裂生成物からのプルトニウムの汚染除去を完全にすることにある「第二プルトニウムサイクル」が施される。その後、99.9%を超える純度レベルでプルトニウムを含むこの流れを、MOX核燃料ペレット製造に続いて使用するためにプルトニウムが酸化物(PuO_2)に転換された後、この形態で貯留されるゾーンに向けられる。

【 0 0 1 3 】

並行して、第一サイクルから得られる第二水流に、その目的が核分裂生成物からのウランの汚染除去を完全にすることであるが、特にネプツニウムからそれを分離することにある「第二ウランサイクル」が施される。

これは、第一サイクルにおいては、溶解液中に存在するネプツニウムの殆どがウランとプルトニウムと同時に主にネプツニウム(VI)の形態で抽出されるためである。第一サイクルにおいてプルトニウムの逆抽出物を還元している間、ネプツニウム(VI)は硝酸ウランによってネプツニウム(IV)に還元され、酸化状態VIより少ないが、その状態で、TBPによって抽出できる。

【 0 0 1 4 】

従って、ネプツニウムは、第一サイクルの全操作中においてウランに殆ど定量的に従い、よって分配から得られたウラン含有水流に、酸化ウランに転換される前にそれからネプツニウムを取り除くのに適した補充サイクルを施す必要がある。

「第二プルトニウムサイクル」から得られるプルトニウムと同様に、「第二ウランサイクル」後にウランは 99.9% を超える純度レベルを有している。それはまた酸化物に転換されこの形態で貯留される。

【 0 0 1 5 】

更に、米国特許第 4 2 7 8 5 5 9 号には、このリサイクルの全段階においてプルトニウムが軍事目的に転用される危険性を制限する目的で使用済み核燃料をリサイクルするための方法が提案されている。

この方法は、溶解液中に最初は存在している 0.1 ~ 10% の核分裂生成物を該元素とは別に含む溶剤相中のウランとプルトニウムを共抽出段階後に得、ついでウランで希釈され上記溶剤相中に存在している放射性核分裂生成物の殆どを含むプルトニウム製造流を分配工程中に得るように設計されている。ついで、このプルトニウム製造流は、未使用核燃料を製造するために続いて使用されるプルトニウム・ウラン・核分裂生成物混合酸化物を得るために処理される。

【 0 0 1 6 】

未使用核燃料中における無視できない量の放射性核分裂生成物の存在は、高速中性子炉におけるこれら燃料の使用には障害ではないが、現在の軽水炉での使用に関してはそうではない。これは、そのような使用のためには、実質的に増加した量の核分裂性材料を有する新しいタイプの燃料を開発し、その燃料の承認を得るために時間と費用がかかる研究を実施することが必要となるためである。

【 0 0 1 7 】

更に、米国特許第 4 2 7 8 5 5 9 号に記載された方法において提供されるように、使用済み燃料再処理及び未使用燃料生産ラインの全段階に放射性核分裂生成物が存在することは、放射性流を処理するために適した放射線防護システムを設けた設備を有することを意味し、これはこのラインに関与するプラントの各々に対してしかりである。工業的規模でこの方法を実施するには、現存する核燃料再処理及び生産設備が備えている放射線防護を実質的に強化するか、又は高度に放射性の処理ラインを操業するために特に設計された新しい設備をつくることが必要になり、双方とも非常に多額のコストオーバーになるであろう。

【 0 0 1 8 】

使用済み核燃料を再処理するための新しいプラントを開発する観点から、本発明者等は、これまで記載した P U R E X プロセスと同様に、使用済み核燃料中に存在する他の化学元素から、また特に核分裂生成物から、ウランとプルトニウムを効果的に除去することを可能にするが、P U R E X プロセスとは異なり、固形状態であろうと液体状態であろうとプルトニウム自体を決して残さないプロセスを提供するという目的を設定した。

【 0 0 1 9 】

本発明者等は、燃料の目的の如何を問わず、つまり高速中性子炉か軽水炉かを問わず、M O X 核燃料の製造に直接使用することができるウラン・プルトニウム混合酸化物を得ることができなければならないという目的をまた設定した。

本発明者等は、該プロセスは、短期間又は中程度の期間で工業的に利用できるように、手順と設備の双方の点で P U R E X プロセスにおいて獲得された知識とノウハウが少なくとも部分的に使用できなければならないという目的を更に設定した。

【 発明の概要 】

【 0 0 2 0 】

これらの目的と他の目的は、使用済み核燃料を再処理しウラン・プルトニウム混合酸化物を調製する方法であって、

a) 核分裂生成物、使用済み核燃料を硝酸に溶解させて得られる硝酸水溶液中に存在す

るアメリカシウム及びキュリウムからウランとプルトニウムを分離する工程であって、少なくとも一種の抽出剤を含む非混和性溶剤(溶媒)相に該溶液を接触させることによって上記水溶液から、酸化状態 ⅤⅠ のウランと、酸化状態 ⅠⅤ のプルトニウムを共抽出する少なくとも一の操作を含む工程と；

b) 工程 a) において共抽出したウランとプルトニウムを二の水相、つまりプルトニウムとウランを含む第一水相とウランを含むがプルトニウムを含まない第二水相に分配する工程と；

c) 工程 b) の後に得られた第一水相中に存在するプルトニウムとウランを、該相にまた見出される可能性がある核分裂生成物から精製する工程と；

d) 工程 c) の後に得られた水相中に存在するプルトニウムとウランをウラン・プルトニウム混合酸化物に共転換させる工程を少なくとも含む方法によって達成される。

【 0 0 2 1 】

よって、ウランとプルトニウムが溶解液から共抽出されると、該 2 つの元素を互いに完全に分離することをもたらし、続いてそれらを互いに独立に処理する上述の P U R E X プロセスとは異なり、本発明の方法(プロセス)自体は、プルトニウムをウランから部分的にのみ分離し、ウラン・プルトニウム混合酸化物が得られるまで、この分離の全連続段階を通してそれをウランの存在下で維持することを提案する。

【 0 0 2 2 】

好ましくは、本発明の方法の工程 a) は、共抽出操作に加えて、ウラン(ⅤⅠ)とプルトニウム(ⅠⅤ)と共に抽出された核分裂生成物をこの相から除去するために、該共抽出後に得られた溶剤相について実施される少なくとも一の洗浄操作を含み、該洗浄操作は該溶剤相を硝酸水相に接触させることにより実施される。

【 0 0 2 3 】

また好ましくは、本発明の方法の工程 b) は、

b₁) 工程 a) の後に得られた溶剤相中に存在している、酸化状態 ⅠⅠⅠ のプルトニウムと、酸化状態 ⅤⅠ のウランのフラクションとを、ウランを還元しないでプルトニウム(ⅠⅤ)をプルトニウム(ⅠⅠⅠ)に還元可能な還元剤、例えば硝酸ウラン(硝酸ウラン(ⅠⅤ))又は硝酸ヒドロキシルアンモニウムを含む硝酸水相に該相を接触させることによって逆抽出する工程と；

b₂) 操作 b₁) の間に上記溶剤相から逆抽出されなかったウランを、硝酸水相に該相を接触させることによって逆抽出する工程を少なくとも含む。

その一つがプルトニウムとウランを含む一方、他方がウランを含むがプルトニウムを含まない二つの水相がこのようにして得られる。

【 0 0 2 4 】

本発明の方法の工程 c) は、ついで好ましくは、

c₁) 工程 b₁) の後に得られた水相から、酸化状態 ⅠⅤ のプルトニウムと、酸化状態 ⅤⅠ のウランとを、有機希釈剤中に少なくとも一種の抽出剤を含む水非混和性溶剤に該相を接触させることによって共抽出する操作と；

c₂) 操作 c₁) の後に得られた溶剤相を、操作 c₁) の間にプルトニウム(ⅠⅤ)とウラン(ⅤⅠ)と共に抽出された該相から核分裂生成物を除去するために洗浄される洗浄操作であって、該相を硝酸水相に接触させることにより実施される洗浄操作と；

c₃) 操作 c₂) の後に得られた溶剤相から、酸化状態 ⅠⅠⅠ のプルトニウムと、酸化状態 ⅤⅠ のウランのフラクションとを、ウラン(ⅤⅠ)を還元しないでプルトニウム(ⅠⅤ)をプルトニウム(ⅠⅠⅠ)に還元可能な還元剤、例えば硝酸ウラン又は硝酸ヒドロキシルアンモニウムを含む硝酸水相に該相を接触させることによって逆抽出する操作を少なくとも含む。

【 0 0 2 5 】

工程 b) と工程 c) が丁度記載したようにして実施される場合、本発明の方法は、こ

これらの工程の間に、操作 b_1) の後に得られた水相中に存在するプルトリウム (III) をプルトリウム (V) に再酸化するための酸化操作を更に含むことは言うまでもない。この酸化工程はまた特に操作 b_1) 中に使用される還元剤が硝酸ウランであるならば該相中にまた存在する傾向があるウラン (V) をウラン (VI) に再酸化することができる。

【0026】

更に、工程 b) が丁度記載したようにして実施される場合、操作 b_1) の後に得られた水相は不可避免的にネプツニウムを含んでいる。

従って、所望される場合は後者を除去して、工程 d) において、ネプツニウムを含まないウラン・プルトリウム混合酸化物を得ることが必要である。

【0027】

このネプツニウムの除去は、第一に、操作 b_1) の後に得られた水相から、酸化状態 IV のネプツニウムを、有機希釈剤中に少なくとも一種の抽出剤を含む水非混和性溶剤に該相を接触させることによって再抽出する操作 b_3) を工程 b) に加えることによって実施することができる。

【0028】

ウラン (V) とネプツニウム (IV) は相対的に類似した形で挙動するので、操作 b_1) の後に得られた水相中に存在するウラン (VI) のフラクションをネプツニウムで逆抽出する。従って、本発明は、これらの相にウランを再添加することが必要と思われる場合には、操作 b_3) が施された硝酸水相か、又は操作 c_3) が施された硝酸水相の何れかが、又は両方にウランを加える可能性を提供する。

全ての場合、加えられるウランはウラン (VI) か又はウラン (IV) でありうる。

【0029】

ネプツニウムの除去はまた操作 c_2) の間に、該操作の間に使用される水相に、ネプツニウム (VI) をネプツニウム (V) に選択的に還元できる、つまりプルトリウム又はウランを還元しない還元剤を加え、そのようにして、溶剤相にプルトリウムとウランを残しながらネプツニウムが水相中に入ることを許容する。

【0030】

上記の変形例として、操作 b_1) の後に得られる水相中に存在しているネプツニウムを除去せずに、ウラン・プルトリウム・ネプツニウム混合酸化物を得るように、工程 d) まで該相に存在しているプルトリウムに追従させることがまたできる。

従って、操作 b_1) の後に得られる水相中に存在しているネプツニウムが除去されるか否かに応じて、この除去が実施される方法に応じて、操作 c_3) 中に使用される還元剤のタイプに応じて、また該操作中にウラン (IV) が加えられるか否かに応じて、工程 c) の後に、プルトリウム (III)、ウラン (VI) を含み、場合によってはウラン (IV) 及び / 又はネプツニウム (IV) 又は (V) をまた含む水相が得られる。

【0031】

しかしながら、全ての場合、工程 c) の後に得られる水相は、好ましくは、軽水炉のための MOX 核燃料の製造に関する 2000 年 6 月の $NFIS O 13463$ 規格を満たすようにプルトリウム 1 グラム当たり $1 \mu Ci$ を超える核分裂生成物は含まない。更に、この水相は有利には約 20 / 80 から 50 / 50 の範囲の U/Pu 質量比を有している。よって、工程 c) の機能は 2 つある：すなわち、一方では、核分裂生成物について工程 b) の後に得られる第一水相中に存在しているプルトリウムとウランを精製し、他方ではウラン / プルトリウム質量比を調整することを可能にすることである。

【0032】

工程 d) 自体は、好ましくは仏国特許出願第 2870841 号に記載されているようにして、つまり、

* 酸素、炭素、窒素及び水素原子から選択される原子のみからなる一価陽イオン、例えばヒドラジニウム陽イオンにより、酸化状態 III のプルトリウム、酸化状態 IV のウラン、及び適切な場合には酸化状態 IV のネプツニウムを安定化させることにより；

* このようにして安定化されたプルトニウム、ウラン及び適切な場合にはネプツニウムを、シュウ酸又はその塩又はその誘導体の一つにより共沈させることにより；

* 得られた共沈物を、好ましくは不活性な又は非常に僅かに酸化性のガス、例えば主としてアルゴンを含むガス中において、炭素を除去し U_3O_8 の形成を防ぐために、焼成することにより、実施される。

【0033】

本発明によれば、該方法は有利には貯留工程をまた含み、該工程は、工程d)が実施される前に操作c₃)の後に得られた水相か、又は工程d)の後に得られたウラン・プルトニウム混合酸化物を貯留することからなる。

該貯留工程は、本発明の方法によって使用済み核燃料を再処理する数ヶ月、例えば約4から6ヶ月に対応するが、一方では、使用済み核燃料の再処理を行うための工場を、該再処理後に得られるウラン・プルトニウム混合酸化物から未使用核燃料を製造するための工場から切り離し、他方では、未使用核燃料の製造工場が必要とするものにプルトニウムの等方性を調節することを可能にする。

【0034】

プルトニウム、ウラン及びネプツニウムは還元状態よりも酸化状態において溶液中でより安定であるが、その混合酸化物への共転換はそれらが還元状態にあることを必要とするという事実によって、本発明の方法は、貯留されている工程c₃)の後に得られた水相の場合に、この相に、

* 工程c)と貯留工程との間に、プルトニウム(III)と、適当な場合にはウラン(IV)及び/又はネプツニウム(IV)又は(V)をプルトニウム(IV)、ウラン(VI)及びネプツニウム(VI)にそれぞれ再酸化させる操作と、ついで貯留される材料の体積を減少させるための濃縮操作と；

* 貯留工程と工程d)との間に、

* プルトニウム(IV)、ウラン(VI)、及び適当な場合にはネプツニウム(VI)をプルトニウム(III)、ウラン(IV)及びネプツニウム(IV)までそれぞれ還元するために例えば電解タイプの還元操作と；又は

* プルトニウム(IV)と、適当な場合にはネプツニウム(VI)をプルトニウム(III)及びネプツニウム(IV)までそれぞれ還元する、例えばU(IV)又はNH₄による還元操作であって、この場合は、該還元操作に、ウラン(VI)を、有機希釈剤中に少なくとも一種の抽出剤を含む水非混和性溶剤に該水相を接触させることによって抽出する操作を補填した操作を施す。

【0035】

全ての場合、本発明の方法によって、操作b₁)の後に水相中にネプツニウムが除去されたか否かに応じて、ネプツニウムを含まないか、又は反対にネプツニウムをまた含むウラン・プルトニウム混合酸化物を得ることが可能になる。

何れの場合でも、粉末の形態であるこの混合酸化物はついで混合核燃料のペレットの製造に直接使用することができる。

この製造に対しては、この混合酸化物は、好ましくは、ネプツニウムを含んでいない場合には、約50/50のU/Pu質量比を有しており、ネプツニウムを含む場合は約49/49/2のU/Pu/Np質量比を有している。

【0036】

従って、本発明の方法の様々な操作の間に使用されるパラメータ、例えば水相に対する溶剤相の体積比、これらの相間での接触操作の数と期間、水相の酸性度等々、及び操作b₁)及びc₃)中に加えられうるU(VI)又は(IV)の量もまた適宜調節される。

当業者が上記説明を読めば理解するように、工程a)及びc)において、また工程d)の前のウラン(VI)抽出操作中に使用される溶剤相の抽出剤は、好ましくは、酸化状態I、II、III及びVの金属種よりもより強く酸化状態IV及びVIの金属種を錯体化して、ウラン(IV)、ウラン(VI)、プルトニウム(IV)、ネプツニウム(IV)及びネプツニウム(VI)をプルトニウム(III)及びネプツニウム(V)よりもかな

りより抽出できる抽出剤から選択される。

【 0 0 3 7 】

この抽出剤は特にリン酸トリアルキル、例えばリン酸トリ - n - ブチル (つまり T B P)、リン酸トリイソブチル (T i B P) 又はリン酸トリイソアミルでありうる。

この抽出剤のための有機希釈剤はそれ自体液液抽出に提案されている様々な炭化水素、例えばトルエン、キシレン、t - ブチルベンゼン、トリイソプロピルベンゼン、ケロシン及び直鎖状又は分枝状ドデカン、例えば n - ドデカン又は水素化テトラプロピレン (H P T) から選択されうる。

しかしながら、P U R E X プロセスにおけるように、ドデカン中のリン酸トリ - n - ブチルを使用し、約 3 0 / 7 0 の容積比でそうすることが好ましい。

【 0 0 3 8 】

上述のように、操作 b_1) 及び c_3) の間において使用される、プルトニウム (I V) をプルトニウム (I I I) に還元可能な還元剤は、特に硝酸ウラン又は硝酸ヒドロキシアノンモニウムでありうる。好ましくは、何れも亜硝酸スカベンジャー、好ましくはヒドラジンと併用される。

ネプツニウムを除去するために操作 c_2) の間において使用される、ウラン又はプルトニウムの何れも還元しないでネプツニウム (V I) をネプツニウム (V) に還元可能な還元剤に関しては、これは特にブチルアルデヒドファミリーの化合物又はヒドラジンでありうる。

【 0 0 3 9 】

本発明の特に好ましい一実施形態では、ウランとプルトニウムが、ドデカン中に約 3 0 % (v / v) のリン酸トリ - n - ブチルを含む溶剤相によって工程 a) において共抽出される場合、該工程は、

- ・ ウランとプルトニウムの共抽出後に得られた溶剤相について、該共抽出の間に抽出された殆どの核分裂生成物、特にルテニウムとジルコニウムを除去するために、約 1 から 3 モル / L の HNO_3 を含む 硝酸水相 に該溶剤相を接触させることによって、実施される第一洗浄操作と；

- ・ 溶剤相について、共抽出操作の間に抽出されたテクネチウムをこの相から除去するために、約 3 から 5 モル / L の HNO_3 を含む 硝酸水相 に該溶剤相を接触させることによって実施される第二洗浄操作と；

- ・ 第二洗浄操作後に得られた 水相 からウランとプルトニウムを、ドデカン中に約 3 0 % (v / v) のリン酸トリ - n - ブチルを含む溶剤相に該相を接触させることによって共抽出する補助操作を含む。

【 0 0 4 0 】

更に、この特定の好ましい実施形態では、

- * 操作 b_1) 及び c_3) の間に使用される 硝酸水相 は約 0 . 0 5 から 2 モル / L の HNO_3 を含む；

- * 操作 b_2) の間に使用される 硝酸水相 は約 0 から 0 . 0 5 モル / L の HNO_3 を含む一方；

- * 操作 c_2) の間に使用される 硝酸水相 は約 1 から 3 モル / L の HNO_3 を含む。

必要ならば、本発明の方法は、核分裂生成物からのその汚染除去を完全にするために、及び / 又は操作 b_2) の間に 水相 中でそれに追従する傾向があるネプツニウムからそれを分離するために、工程 b) の後に得られる第二 水相 中に存在するウランを精製する操作をまた含む。これらの操作は任意の一般的な P U R E X プロセスにおけるようにして実施されうる (例えば論文「Genie Nucleaire」 - 「Techniques de l'Ingenieur」の論文 B N 3 6 5 0 (0 7 - 2 0 0 0) を参照)。

【 0 0 4 1 】

本発明に係る方法は多くの効果を奏する。汚染除去の点で P U R E X プロセスと同様に効果的である一方、後者とは異なり、ウランを伴わないでプルトニウムを残すことは決してなく、よってプルトニウムが軍事目的に転用される危険性を最小にする。また、第二又

は第三世代の高速中性子炉又は軽水炉のためのMOX核燃料の製造に直接使用することができるウラン・プルトニウム混合酸化物粉末を得ることを可能にする。

更に、これは使用済み酸化ウラン核燃料の再処理と使用済みウラン・プルトニウム混合酸化物核燃料の再処理に等価に適用できる。

【0042】

本発明の方法の他の利点と特徴は、本方法の工業的規模での実施のためのプロセス例に言及する以下に続く明細書の残りを読むと明らかになるであろう。

もちろん、これらの例は単に本発明を例証するために与えられており、決してその限定をするものではない。

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】本発明の方法の第一実施形態のブロック図を示す。

【図2】図1に示した実施形態の第一変形例のブロック図を示す。

【図3】図1に示した実施形態の第二変形例のブロック図を示す。

【図4】図1に示した実施形態の第一変形例のブロック図を示す。

【図5】本発明に係る方法の第二実施形態のブロック図を示す。

【0044】

図1～5に示す実施形態では、全ての抽出、逆抽出及び再抽出操作は、混合槽／沈殿槽、脈動塔又は遠心抽出機の多段階設備において実施される。これらの設備に出入りする溶剤相の流れの方向は連続に二本線の矢によって記号で示す一方、上記設備に出入りする水相の流れの方向は連続の一本線の矢によって記号で示す。

【発明を実施するための形態】

【0045】

実施形態の説明は、最初に図1に言及するが、該図は、常套的に、つまり燃料を硝酸に溶解させて得られた混合物を浄化することによって調製された使用済みUO₂核燃料の溶解液から、ネプツニウムを含まず、MOX核燃料の製造に直接使用することができるウラン・プルトニウム混合酸化物粉末を得るように設計された本発明の方法の第一実施形態のブロック図を示す。

【0046】

そのような溶解液は典型的には2～3g/Lのプルトニウム当たり200～300g/Lのウランを含み、つまり約100/1のU/Pu比であり、プルトニウム1グラム当たり約50～70Ciの核分裂生成物含量を有している。

これまでに述べたように、本発明の方法は、核分裂生成物、アメリシウム及びキュリウムからウランとプルトニウムを分離するように設計された工程を先ず含む。

【0047】

図1から分かるように、この分離工程は、

* 最初のもは酸化状態VIにあり第二のもは酸化状態IVにあるウランとプルトニウムの双方を溶解液から、該液を、例えばドデカンのような有機希釈剤に約30% (v/v) のリン酸トリ-n-ブチル(TBP)を含む溶剤相に接触させることによって抽出することからなる「U/Pu共抽出」と標識された操作；

* 溶剤相から、「U/Pu共抽出」の間に抽出された核分裂生成物、特にルテニウムとジルコニウムを溶剤相から、例えば1～3モルの硝酸溶液のような中程度の酸性度の硝酸水相に該共抽出から得られた溶剤相を接触させることによって除去することからなる「FP洗浄」と標識された操作；

* 溶剤相から、「U/Pu共抽出」の間に抽出されたテクネチウムを該溶剤相から、例えば3M～5Mの硝酸溶液のような、「FP洗浄」に使用される硝酸水相のものよりも高い中程度の酸性度の硝酸水相に「FP洗浄」から得られた溶剤相を接触させることによって除去することからなる「Tc洗浄」と標識された操作；

* 「Tc洗浄」の間、水相中のテクネチウムに従ったU(VI)及びPu(IV)を、またドデカン中の約30% (v/v) のTBPからなる溶剤相に該水相を接触させるこ

とによって回収することからなる「U / P u 補助共抽出」と標識された操作を含む。

【 0 0 4 8 】

次の4種の相がこのようにして得られる：

- ・ 「U / P u 共抽出」及び「U / P u 補助共抽出」から得られる2種の水相（又はラフィネート）で、これには、核分裂生成物と、上記水相の第一の場合にはアメリシウム及びキュリウムが含まれ、これらはプロセスから除去される；
- ・ 「U / P u 共抽出」が起こる設備に送られる「U / P u 補助共抽出」から得られる溶剤相で、この設備を流れる溶剤相に加えられるもの；及び
- ・ 「T c 洗浄」から得られる溶剤相で、U（V I）、P u（I V）を含むがまたネプツニウム（V I）も含み（溶解液中に存在しているネプツニウムの殆どはT B Pによって抽出されるため）、ウラン/プルトニウム分配工程が起こるゾーンに送られるものであり、プルトニウムとウランを含む第一のものとウランを含むがプルトニウムは含まない第二相の2種の水相が形成される。

【 0 0 4 9 】

この分配工程は、

- ・ 「T c 洗浄」から得られる溶剤相から、この相中に存在しているプルトニウム（I V）とウラン（V I）のフラクションを、P u（I V）をP u（I I I）に、ネプツニウム（V I）をネプツニウム（I V）にそれぞれ還元し、ウランを還元しないでそのようにする還元剤と水相に形成され、よって還元剤及びP u（I I I）を安定にする傾向のある亜硝酸を破壊するのに適した亜硝酸スカベンジャーをまた含む例えば0．05～2 Mの硝酸溶液のような低酸性度の水相と該溶剤相を接触させることによって逆抽出することからなる「P u / U 逆抽出」と標識された操作。この還元剤は例えば硝酸ウラン（又はU（I V））であり、亜硝酸スカベンジャーは例えばヒドラジン（つまりNH）である；
- ・ プルトニウムの逆抽出を、「P u / U 逆抽出」から得られる溶剤相を、「P u / U 逆抽出」に使用したものと同一還元剤と同一亜硝酸スカベンジャーを含む低酸性度の硝酸水相、例えば0．05～2 Mの硝酸溶液に接触させることによって完了させることからなる「P u バレッジ（barrage）」と標識された操作；
- ・ 例えば0～0．05 Mの硝酸溶液のような非常に希薄な硝酸水相にこの溶剤相を接触させることによって、「P u バレッジ」から得られる溶剤相からウラン（V I）を逆抽出することからなる「U 逆抽出」と標識された操作を含む。

【 0 0 5 0 】

ネプツニウム（I V）はネプツニウム（V I）ほどはT B Pによって抽出できないので、「P u / U 逆抽出」の間に部分的に逆抽出される。この操作から得られる水相は従ってプルトニウムとウランに加えてネプツニウムを含む。

分配工程は従って「P u / U 逆抽出」から得られる水相中に存在しているネプツニウム（I V）を、この水相からそれが含むネプツニウムフラクションを除去するためにドデカン中の約30%（v / v）T B Pからなる溶剤相に接触させることによって逆抽出することからなる「N p 洗浄」と標識された操作をまた含む。

【 0 0 5 1 】

更に、ウラン（V I）とネプツニウム（I V）は比較的類似した形で挙動するので、「U / P u 逆抽出」から得られる水相中に存在しているウラン（V I）のフラクションはネプツニウムで再抽出され、該フラクションは「N p 洗浄」を実施するために使用されたパラメータに依存して比較的大きくなりうる。

よって、図1から分かるように、本発明によれば、「N p 洗浄」が施された水相に、該操作がなされている設備を該相が離れる丁度前に、これが必要と考えられるならば該水相にウランを再添加するために、ウランを加えることができる。このウランは、区別なくウラン（V I）又はウラン（I V）でありうるが、硝酸水溶液の形態で添加することができ、それがウラン（I V）であれば、後者はヒドラジン型の亜硝酸スカベンジャーによって安定化されることが理解される。

【 0 0 5 2 】

ついで、「N p 洗浄」から得られる水相に、それが含むプルトニウムとウランを精製する工程を実施する前に、P u (I I I) を酸化状態 I V に戻し、適当な場合には U (I V) を酸化状態 V I に戻すための酸化操作を施す。

この酸化操作は、特に常套的な形で、つまり上記水相を、高酸性度の硝酸水相、例えば 1 2 M の硝酸溶液で場合によっては希釈した後、それが含む亜硝酸スカベンジャーを破壊するように窒素酸化物 NO_x の流れで流れさせ、亜硝酸を再形成し P u (I I I) を P u (I V) に再酸化させ、ついで過剰の亜硝酸が、 NO 及び NO_2 へ分解され、このようにして形成された窒素酸化物が放出されて、除去される。

【 0 0 5 3 】

分配工程の後に続き、つまり好ましくはプルトニウム 1 グラム当たりせいぜい $1 \mu\text{Ci}$ の核分裂生成物含量を有するプルトニウム・ウラン水流を実際に得るように、核分裂生成物からのこれら 2 元素の汚染除去を完了する目的のためであるプルトニウムとウランを精製する工程は、

* 酸化操作から得られる水相から、これまでに記載したようにドデカン中の約 3 0 % (v / v) T B P からなる溶剤相にこの相を接触させることによって、プルトニウム (I V) とウラン (V I) を併せて抽出することからなる「P u / U 共抽出」と標識された操作；

* 「P u / U 共抽出」から得られる溶剤相から、該共抽出の間に抽出された核分裂生成物を、例えば 1 ~ 3 M の硝酸溶液のような中程度の酸性度の硝酸水相に該溶剤相を接触させることによって除去することからなる「F P 洗浄」と標識された操作；

* 「F p 洗浄」から得られる溶剤相から、この相中に存在しているプルトニウム (I V) とウラン (V I) のフラクションを、ウランに触れないで P u (I V) を P u (I I I) に還元することができる還元剤、例えばヒドロキシルアンモニウム (つまり H A N) を含み、ヒドラジン型の亜硝酸スカベンジャーによって安定化された、低酸性度の硝酸水相に後者を接触させることによって逆抽出することからなる「U / P u 逆抽出」と標識された操作を含む。

【 0 0 5 4 】

図 1 から分かるように、ここでもまた、「U / P u 逆抽出」が施された水相に、該操作がなされている設備を該相が離れる丁度前に、これが必要と考えられるならば該水相にウランを再添加するために、ウランを加えることができる。前のように、このようにして添加されるウランはウラン (V I) 又はウラン (I V) であり得、それがウラン (I V) であれば、亜硝酸スカベンジャーをまた含む硝酸水溶液としてである。

「P u / U 共抽出」から得られるラフィネートはプロセスから除去される。

「P u / U 逆抽出」から得られる溶剤相は、ウランを含むがプルトニウムはもはや含まないが、「N p 洗浄」から得られる溶剤相と合わせられる。

【 0 0 5 5 】

「P u / U 逆抽出」から得られる水相は、精製されたプルトニウム (I I I) 及びウラン (I V) 又は (V I) を含むが、それ自体、好ましくは「N p 洗浄」後の酸化操作と同じ形で実施される P u (I I I) の P u (I V) への再酸化のための酸化操作後に、そのプルトニウム含量とそのウラン含量を増大させるために濃縮工程が施される設備に送られる。

このようにして濃縮された水相はついで例えば配管系を備えたタンクに有利には再処理プロセスの数ヶ月の実施に対応する例えば 4 ~ 6 ヶ月の期間、貯留され、M O X 核燃料を製造する工場は使用済み燃料を再処理する工場とは独立に操業することができる。この貯留はまた M O X 核燃料の製造工場が必要とするものにプルトニウムの等方性を調節することを可能にする。

【 0 0 5 6 】

貯留後、本発明の方法は更に

- ・ 亜硝酸スカベンジャーによって安定化された U (I V) を含む 硝酸水溶液 の添加により濃縮水相中に存在するプルトニウム (I V) を P u (I I I) に還元する操作
- ・ 濃縮水相から、それが含むウラン (V I) を、再びドデカン中の約 3 0 % (v / v) T B P からなる溶剤相にこの水相を接触させることによって除去することからなる「U 洗浄」と標識された操作を含む。

「U 洗浄」から得られる溶剤相は、精製工程の「P u / U 逆抽出」から得られる溶剤相と、またそれと共に、「N p 洗浄」から得られる溶剤相と組み合わせる。

【 0 0 5 7 】

「U 洗浄」から得られる水相は、それ自体、調製が望まれるウラン・プルトニウム混合酸化物が有していなければならないものと一致した U (P u) 質量比への該相において適したその U (I V) 含量の可能な調整後に、そのプルトニウムとウランを混合酸化物に共転換させる工程が実施される設備に向けられる。

これまでに述べたように、この共転換工程は、好ましくは、仏国特許出願公開第 2 8 7 0 8 4 1 号に記載された方法に従って、つまり酸素、炭素、窒素及び水素原子から選択される原子のみからなる一価陽イオン、例えばヒドラジニウム陽イオン、又はそのような陽イオンを形成可能な塩のような化合物により前もって安定化されたウラン (I V) 及びプルトニウム (I I I) の、シュウ酸又はその塩の一つ又はその誘導体の一つによる共沈と、それに続く得られた共沈物の、好ましくは不活性な又は非常に僅かに酸化性のガス、例えば主にアルゴンを含むガス中での焼成によって、実施される。

【 0 0 5 8 】

このようにして得られたウラン・プルトニウム混合酸化物粉末はついで M O X 核燃料ペレットを、例えば M I M A S プロセスによって製造するために使用することができ、その場合、該粉末は篩にかけられ、酸化ウランと場合によってはシャモットの形態のペレットの製造からのスクラップと混合され、ついで得られた混合物にペレット化操作と続いて焼結操作がなされる。

上に示したように、M O X 核燃料の製造には、およそ 5 0 / 5 0 の U / P u 質量比を有する混合酸化物粉末を使用することが好ましい。

【 0 0 5 9 】

従って、「N p 洗浄」がなされる設備中に導入されるウランの量は、好ましくは、該操作から得られる水相が約 2 0 / 8 0 から 5 0 / 5 0 の U / P u 質量比を有するような量であり、この「N p 洗浄」の下流に位置する「P u / U 逆抽出」を実施するために使用されるパラメータは、好ましくは、約 2 0 / 8 0 から 5 0 / 5 0、理想的には約 2 0 / 8 0 から 3 0 / 7 0 の U / P u 質量比を有する水相を得るように調整される。タンク中に貯留される材料の体積を最小にするためにそのような比を得ることが望ましい。

とにかく、「U 洗浄」から得られる水相の U (I V) 含量を調節することによって、それが必要ならば、共転換操作を施した水相に 5 0 / 5 0 に等しいか又はそれにほぼ等しい U / P u 比を付与することが可能になる。

【 0 0 6 0 】

図 1 に示された本発明の方法の実施形態において、これは、また、「U 逆抽出」から得られる水相中に存在しているウランを精製する操作を含んでおり、該操作は核分裂生成物からのその汚染除去を完全にし、最も詳細には分配工程の「P u / U 逆抽出」及び「U 逆抽出」の間にそれに従ったネプツニウムフラクションからそれを分離するためのものである。これらの精製操作は任意の一般的な P U R E X プロセスにおけるように実施することができ、従って図の簡単化のために図 1 には示していないし、次の図にも示されていない。

本発明の方法は、補助操作、ガラス化設備に送られるものである水相を特に純粋な希釈剤で洗浄する操作及び使用済み溶剤相を洗浄し再生する操作を含みうる。ここでもまた、従来からよく知られているこれらの操作は、図 1 ~ 5 にはこれらの図面の簡単化のために示していない。

【 0 0 6 1 】

図 1 に示した実施形態の第一変形例のブロック図を、図 2 を参照してここに記載するが、そこでは、

- ・ 分配工程は「Np 洗浄」を含んでいない；及び
- ・ この工程の「Pu/U 逆抽出」から得られる水相中に存在するネプツニウムは精製工程中に除去される。

このために、上述の実施形態のものと同様な「Pu/U 共抽出」操作後に、精製工程の「FP 洗浄」が、この共抽出から得られる溶剤相を、TBP によって抽出可能なネプツニウム(VI)を、TBP によって抽出できないネプツニウム(V)に還元し、プルトニウム又はウランを何れも還元しないでそうできる還元剤が添加された中程度の酸性度の水相、例えば 1 ~ 3 M の硝酸水溶液に接触させることによって実施される。この還元剤は例えばブチルアルデヒド(ButAl)である。

【 0 0 6 2 】

ネプツニウムはこのようにして水相中に入る一方、プルトニウムとウランは溶剤相に残る。

「Pu/U 逆抽出」がついで上述の実施の形態であるが、水相に約 20 / 80 から 50 / 50、理想的には約 20 / 80 から 30 / 70 の U / Pu 質量比を得るように該操作のパラメータを適切に調節し、「FP 洗浄」から得られる溶剤相の U / Pu 質量比が「Np 洗浄」がないため殆ど逆になる可能性があることを念頭において、実施される。

【 0 0 6 3 】

図 3 は図 1 に示された実施形態の第二変形例のブロック図を示す。

この第二変形例は、分配工程の「Pu/U 逆抽出」及び「Pu バレッジ」操作中に使用される水相中に存在している還元剤が、プルトニウム(IV)をプルトニウム(III)に、ネプツニウム(VI)をネプツニウム(V)にそれぞれ還元させることができる薬剤である点が、丁度記載した変形例とは異なり、これは例えば硝酸ヒドロキシルアンモニウムの場合である。

ネプツニウム(V)はTBPによっては抽出できないので、それはよって「Pu/U 逆抽出」及び「Pu バレッジ」の間に完全に逆抽出され、分配工程後に得られるものは2つの水相であり、「Pu/U 逆抽出」から得られるその一つはプルトニウム、ウラン、及びネプツニウムを含み、「U 逆抽出」から得られる他のものはウランを含むがプルトニウムもネプツニウムも含んでいない。

【 0 0 6 4 】

分配工程の「U / Pu 逆抽出」から得られる水相中に存在するネプツニウムの除去はついで精製工程の「FP 洗浄」中に第一変形例と正確に同じようにして実施される。

この変形例では、約 10 年以上の間冷却されていた使用済み核燃料を再処理する場合には、ウランを精製することを意図した操作を省くことが可能になる。

【 0 0 6 5 】

図 4 は、図 1 の実施形態の更に他の変形例を概略的に示し、これは、精製工程の「Pu / U 逆抽出」から得られる水相が、プルトニウムとウランを混合酸化物に共転換させる工程が実施される設備に直接送られる点で該実施形態とは異なる。

この変形例では、精製工程の「Pu / U 逆抽出」操作は、この操作から得られる水相に、製造が望まれるウラン・プルトニウム混合酸化物が有さなければならないものと一致した U / Pu 質量比を与えるように必ず適切な量のウラン(V)の添加を含む。

更に、MOX 核燃料の製造のための工場と使用済み核燃料の再処理のための工場の分離が、共転換工程後に得られたウラン・プルトニウム混合酸化物粉末を貯留することによって担保される。

【 0 0 6 6 】

図 5 は、前のものと異なり、使用済み UO₂ 核燃料の溶解液から、ネプツニウムをまた含んでいるウラン・プルトニウム混合酸化物を得るように設計された本発明の方法の第二の実施形態を概略的に示す。

この実施形態では、精製工程の「F P 洗浄」の間にネプツニウムの除去を含まない点を除いて図 3 に示した実施形態と同様にしてプロセスがなされる。

従って、ネプツニウムは、ウラン・プルトニウム・ネプツニウム混合酸化物が得られるまでプロセスの続く全工程を通して「P u / U 逆抽出」中に逆抽出されたプルトニウムに伴う。

【 0 0 6 7 】

例示のために、図 1 に示した本発明の第一実施形態に対して、コミッサリア・タ・レネルジー・アトミックの P A R E X コードを使用してシミュレーションを実施した。

このシミュレーションのデータは次の通りであった：

溶解液：

[U] = 2 5 0 g / L ;

[P u] = 2 . 5 5 g / L

4 . 5 M H N O ₃

プロセス中の供給流量 = 6 3 7 L / h

溶剤相：

T P H 中の 3 0 % (v / v) T B P

【 0 0 6 8 】

核分裂生成物、アメリシウム及びキュリウムからウランとプルトニウムを分離する工程：

* 「 U / P u 共抽出」設備に入る溶剤相：

流量 = 1 2 7 2 L / h

* 「 F P 洗浄」設備に入る水相：

2 M H N O ₃、流量 = 2 7 3 L / h

* 「 T c 洗浄」設備に入る水相：

1 . 5 M H N O ₃、流量 = 3 8 L / h ; ついで 1 2 M H N O ₃、流量 = 2 0 0 L

/ h

* 「 U / P u 補助共抽出」設備に入る溶剤相：

流量 = 5 4 5 L / h ;

【 0 0 6 9 】

ウランとプルトニウムを 2 つの水相に分離する分配工程

* 「 P u バレッジ」設備に入る水相：

0 . 2 M H N O ₃ + 0 . 1 5 M ヒドラジン、流量 = 2 3 6 L / h ;

ついで 0 . 2 M H N O ₃ + 1 5 0 g / L U (I V)、流量 = 9 . 4 L / h

* 「 P u / U 逆抽出」設備への U (I V) の添加：

1 5 0 g / L、流量 = 2 1 . 7 L / h

* 「 N p 洗浄」設備に入る溶剤相：

流量 = 2 1 5 L / h

* 「 N p 洗浄」設備を出る水相：

[P u] = 6 g / L

[U] = 1 . 8 3 g / L ;

流量 = 2 7 2 . 5 L / h ;

【 0 0 7 0 】

酸化操作：

* 「 N p 洗浄」から得られる水相を希釈するために使用される水相：

1 2 M H N O ₃、

流量 = 1 1 0 L / h ;

* 酸化操作から得られる水相：

[P u] = 4 . 2 g / L

[U] = 1 . 3 g / L ;

流量 = 3 8 5 . 4 L / h ;

【 0 0 7 1 】

プルトニウム / ウラン精製工程 :

* 「Pu / U共抽出」設備に入る溶剤相 :

流量 = 95 L / h

* 「FP洗浄」設備に入る水相 :

1.5 M HNO_3 、流量 = 24 L / h ; ついで 12 M HNO_3 、流量 = 6 L / h

* 「Pu / U逆抽出」設備に入る水相 :

0.2 M HNO_3 + 0.2 M ヒドラジン + 0.4 M 硝酸ヒドロキシルアンモニウム、流量 = 47 L / h

* 「Pu / U逆抽出」設備へのU (IV) の添加 :

150 g / L、流量 = 11 L / h

* 「Pu / U逆抽出」設備を出る水相 :

[Pu] = 27.5 g / L

[U] = 6.7 g / L ;

流量 = 59.1 L / h ;

【0072】

濃縮工程 :

濃縮操作から得られる水相 :

[Pu] = 200 g / L

[U] = 50 g / L ;

【0073】

還元操作 :

* 還元設備へのU (IV) の添加 :

200 g / L、流量 = 8.1 L / h

* 還元操作から得られる水相 :

[Pu] = 100 g / L

[U] = 125 g / L ; 及び

【0074】

調整操作

水相調整 : HNO_3 + 200 g / L U (IV)

このようにして得られるものは、酸化状態 III の 50 g / L の Pu と、酸化状態 IV の 50 g / L の U を含む水相であり、これは 99% を超える純度レベルを持ち、ウラン・プルトニウム混合酸化物に共転換されるのに適している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0075】

【特許文献1】米国特許第 4278559 号

【特許文献2】仏国出願公開第 2870841 号

【非特許文献】

【0076】

【非特許文献1】BN 3650 (07 - 2000) : 論文「Genie Nucleaire」 - 「Techniques de l'Ingenieur」。