(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4451966号
(P4451966)
(45)発行日　平成22年4月14日(2010.4.14)　(24)登録日　平成22年2月5日(2010.2.5)

(51)Int.Cl.　　F I
G21C 19/46 (2006.01)　　G21C 19/46 N
B01J 3/00 (2006.01)　　B01J 3/00 ZABA

請求項の数 1　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願2000-184780(P2000-184780)
(22)出願日　平成12年6月20日(2000.6.20)
(65)公開番号　特開2002-6079(P2002-6079A)
(43)公開日　平成14年1月9日(2002.1.9)
審査請求日　平成19年5月21日(2007.5.21)

(73)特許権者　000006208
三菱重工業株式会社
東京都港区港南二丁目１６番５号
(74)代理人　100089118
弁理士　酒井　宏明
(74)代理人　100089163
弁理士　田中　重光
(74)代理人　100069246
弁理士　石川　新
(72)発明者　島田　隆
兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目１番１号　三菱重工業株式会社　神戸造船所内
(72)発明者　石田　安弘
兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目１番１号　三菱重工業株式会社　神戸造船所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】使用済核燃料再処理用有機溶媒の洗浄方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
使用済核燃料再処理工程の抽出に使用された劣化溶媒含有使用済有機溶媒に超臨界流体を接触させて該使用済有機溶媒を該超臨界流体に溶解させ、該使用済有機溶媒を溶解した該超臨界流体と洗浄水溶液とを向流接触させて劣化溶媒を洗浄水溶液に溶解させかつ有機溶媒を超臨界二酸化炭素に溶解された儘とし、劣化溶媒を含む前記水溶液を廃液として分離し、しかる後前記有機溶媒を溶解した前記超臨界流体に減圧分離操作を施して超臨界流体と有機溶媒とに分離する使用済核燃料再処理用有機溶媒の洗浄方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、有機溶媒の洗浄再生方法に関し、特に使用済核燃料の再処理に使用される有機溶媒の洗浄方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
軽水冷却型原子炉は現在広く使用されているが、その使用済燃料の再処理は、一般にピューレックス法で行われ、硝酸水溶液を用いて使用済燃料の細片を溶かす。硝酸水溶液に溶かされたウランやプルトニウムなどの有用物は、有機溶媒を用いて抽出され、再使用のため回収される。有機溶媒としては、例えばリン酸トリブチル（ＴＢＰ）を溶かした炭化水素混合物が使用される。このような有機溶媒は一般に再生して循環使用されるが、前述の

ウランの抽出時等において、加水分解、放射線分解が生じ、これによる分解生成物を含んでいる。このような分解生成物は再処理工程において、ウラン、プルトニウムの回収率の低下、除染係数の低下、クラッド、エマルジョンの生成など、悪影響を及ぼすので例えば図５に示すように処理され、再生された有機溶媒が再使用される。即ち、図において、使用済燃料の再処理工程１から排出された使用済有機溶媒３に洗浄水溶液５ａ、５ｂを接触させ、分解生成物（以下劣化溶媒という。）を洗浄水溶液５ａ、５ｂに溶解させて廃液９ａ、９ｂとして分離する。再生有機溶媒１１は、使用済燃料の再処理工程１へ戻されて使用される。洗浄水溶液５ａ、５ｂとしては、炭酸ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ洗浄液ゃ、シュウ酸ヒドラジン水溶液、炭酸ヒドラジン水溶液などのソルトフリー試薬などが使用される。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

以上のように、使用済核燃料再処理工程において、有機溶媒中に生成される劣化溶媒は、種々あるためこれを洗浄水溶液を用いて除去しようとすると、そのための抽出操作が４回も必要となる。このため、処理操作が煩雑になると共に抽出器も４個必要となって装置も大型になるから、有機溶媒の洗浄処理コストも大きなものであった。

従って、本発明の課題は、処理操作も簡単で、シンプルな設備でも実施できる使用済核燃料再処理用有機溶媒の洗浄方法を提供することである。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

前述の課題を解決するため、本発明の使用済核燃料再処理用有機溶媒の洗浄方法によれば、使用済核燃料再処理工程の抽出に使用された劣化溶媒含有使用済有機溶媒から劣化溶媒を分離するため、有機溶媒を選択溶解する二酸化炭素などの超臨界流体を使用する。即ち、本発明の一態様において、劣化溶媒含有使用済有機溶媒に超臨界流体を接触させて該使用済有機溶媒を該超臨界流体に溶解させ、該使用済有機溶媒を溶解した該超臨界流体と洗浄水溶液とを向流接触させて劣化溶媒を洗浄水溶液に溶解させかつ有機溶媒を超臨界二酸化炭素に溶解された儘とし、劣化溶媒を含む前記水溶液を廃液として分離し、しかる後前記有機溶媒を溶解した前記超臨界流体に減圧分離操作を施して超臨界流体と有機溶媒とに分離する。分離された有機溶媒は再生されたもので、使用済核燃料再処理工程の抽出に再使用できる。

【０００５】

【発明の実施の形態】

以下、添付の図面を参照して本発明の実施形態を説明する。尚、従来の技術に関する図面を含め、全図にわたり同一部分（物質、工程など）には、同一の符号を付している。

図１を参照するに、使用済燃料の再処理工程１から出た使用済有機溶媒３に、洗浄水溶液２１を加えて混合２３する。この混合により、使用済有機溶媒３中の劣化溶媒は洗浄水溶液に溶け、有機溶媒と劣化溶媒を溶解した水溶液との混合液２５が得られる。次に、混合液２５に超臨界状態（圧力１２～２０ＭＰａ、温度４０～６０℃）のCO_2（以下超臨界二酸化炭素という。）２７を作用させ、有機溶媒を超臨界二酸化炭素に溶解２９させる。この有機溶媒の溶解２９により、劣化溶媒を溶解した水溶液は廃液３１として分離される。有機溶媒を溶解した超臨界二酸化炭素３３は次いで減圧分離操作３５により１０ＭＰａ以下の圧力に減圧され、有機溶媒は析出し、二酸化炭素３７と再生有機溶媒１１とに分離される。再生有機溶媒１１は、図示されるように使用済燃料の再処理工程１に戻されて再使用され、又図示されていないが二酸化炭素３７は再圧縮され、超臨界流体状態の超臨界二酸化炭素２７に戻される。尚、前記実施形態においては、超臨界流体として二酸化炭素を用いたが、これに限定されるものではなく他の超臨界流体を用いても良い。

【０００６】

図２には、前述の工程を持つ有機溶媒洗浄再生方法を実施する設備の系統図が示されている。反応槽４１は、使用済有機溶媒３と洗浄水溶液２１を受け入れ、これらを混合すると共に超臨界二酸化炭素２７を受け入れる。反応槽４１は又、液体状態の廃液３１をしかる

べき設備に排出すると共に有機溶媒を溶解した超臨界二酸化炭素３３を減圧弁４７を介してブレークベッセル４３へ送る。そして、低圧のブレークベッセル４３内において、再生有機溶媒１１と気体又は液体の二酸化炭素３７とに分離される。二酸化炭素３７は貯槽４５に戻され、再使用される。

【０００７】

次に、本発明の別の実施形態を図３を参照して説明する。図３を参照するに、使用済燃料の再処理工程１から前記実施形態と同様に出た使用済有機溶媒３に、超臨界状態（圧力１２～２０ＭＰａ、温度４０～６０℃）の超臨界二酸化炭素２７を作用させ、使用済有機溶媒３を超臨界二酸化炭素に溶解５１させる。使用済有機溶媒３を溶解した超臨界二酸化炭素５３に更に洗浄水溶液２１を混合５５する。この混合５５により、使用済有機溶媒３中の劣化溶媒は洗浄水溶液２１に溶け、劣化溶媒を溶解した水溶液からなる廃液５７が分離される。このようにして得られた、有機溶媒を溶解した超臨界二酸化炭素３３は、次いで減圧分離操作３５により１０ＭＰａ以下の圧力に減圧され、有機溶媒は析出し、二酸化炭素３７と再生有機溶媒１１とに分離される。再生有機溶媒１１と二酸化炭素３７は、その後、前述の実施形態と同様に処理される。尚、本実施形態においても、二酸化炭素以外の超臨界流体が使用できる。

【０００８】

図４には、前述の第２の実施形態として説明された有機溶媒洗浄再生方法を実施する設備の系統図が示されている。反応槽６１は使用済有機溶媒（劣化溶媒含有）３を受け入れ、これに超臨界二酸化炭素２７を作用させて溶解する。使用済有機溶媒３を溶解した超臨界二酸化炭素５３は更に反応槽６３に送られ、ここで超臨界二酸化炭素５３と洗浄水溶液２１とが向流接触される。この向流接触により、劣化溶媒は洗浄水溶液２１に溶解し、有機溶媒は超臨界二酸化炭素に溶解された儘となる。劣化溶媒含有洗浄水溶液２１は、廃液５７として分離して取り出され、又有機溶媒を溶解した超臨界二酸化炭素３３は減圧弁４７を介してブレークベッセル４３へ送られる。その後の処理は図２の場合と同様である。

【０００９】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、リン酸トリブチル、ｎ－ドデカンなどの有機溶媒は溶解するが水溶液は溶解しないという選択溶解性を有する超臨界流体を使用するので、劣化溶媒の分離洗浄が単純になると共に超臨界流体は再使用が可能であるので、廃液処理量が減少し、コストが低減できる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の実施形態を示す工程図である。

【図２】前記実施形態に係る方法を実施するための設備の系統図である。

【図３】本発明の別の実施形態を示す工程図である。

【図４】前記別の実施形態に係る方法を実施するための設備の系統図である。

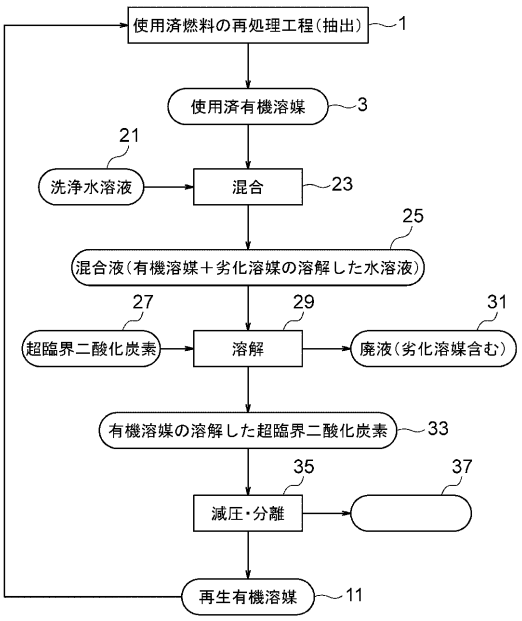
【図５】従来の方法を示す工程図である。

【符号の説明】

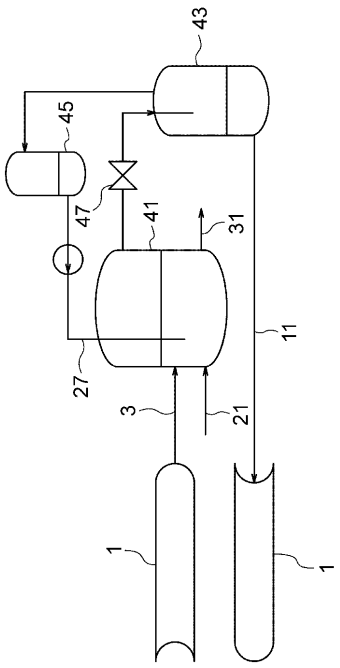
１　使用済燃料の再処理工程
３　使用済有機溶媒
１１　再生有機溶媒
２１　洗浄水溶液
２３　混合
２５　混合液
２７　超臨界二酸化炭素
３１　廃液
３３　有機溶媒を溶解した超臨界二酸化炭素
３５　減圧・分離操作
３７　二酸化炭素
４１　反応槽

４３　ブレークベッセル
４５　貯槽
４７　減圧弁

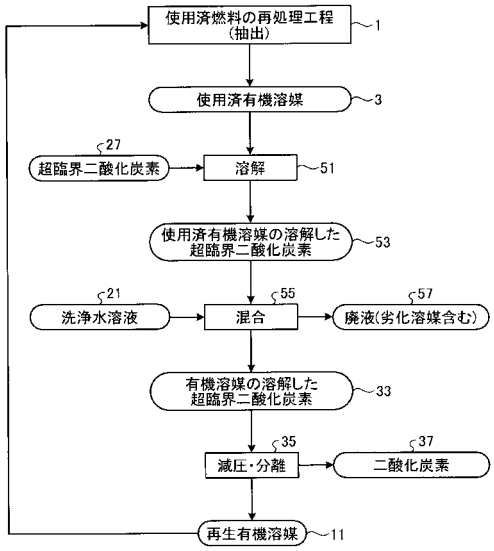
【図１】



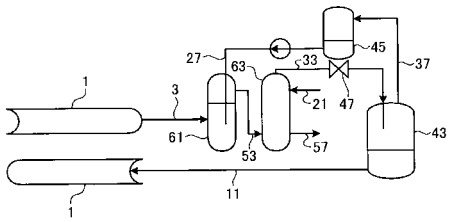
【図２】



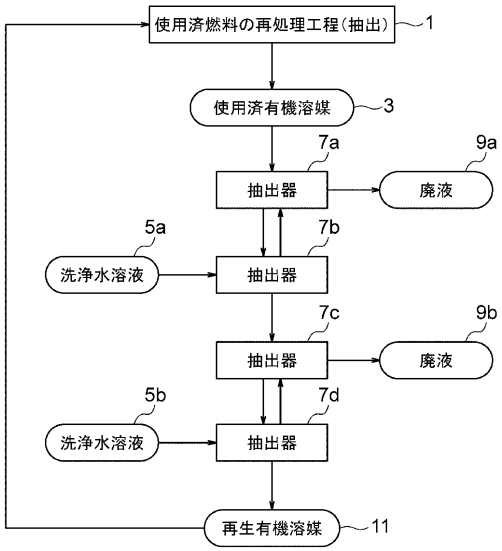
【図３】


使用済燃料の再処理工程（抽出）
1
使用済有機溶媒
3
27
超臨界二酸化炭素
溶解
51
使用済有機溶媒の溶解した超臨界二酸化炭素
53
21
洗浄水溶液
55
混合
57
廃液（劣化溶媒含む）
有機溶媒の溶解した超臨界二酸化炭素
33
35
減圧・分離
37
二酸化炭素
再生有機溶媒
11

【図４】


1
3
27
63
33
45
37
21
47
61
53
57
43
11
1

【図５】


使用済燃料の再処理工程（抽出）
1
使用済有機溶媒
3
7a
9a
抽出器
廃液
5a
7b
洗浄水溶液
抽出器
7c
9b
抽出器
廃液
5b
7d
洗浄水溶液
抽出器
再生有機溶媒
11

フロントページの続き

(72)発明者　小雲　信哉
兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目１番１号　三菱重工業株式会社　神戸造船所内
(72)発明者　石原　伸夫
兵庫県高砂市荒井町新浜２丁目１番１号　三菱重工業株式会社　高砂研究所内

審査官　村川　雄一

(56)参考文献　特開平０８－１１７５０２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５１－０６５２９７（ＪＰ，Ａ）
実公昭４０－００７７２０（ＪＰ，Ｙ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G21C 19/00 - 19/50
G21C 23/00
B01J 3/00
G21F 9/00 - 9/36