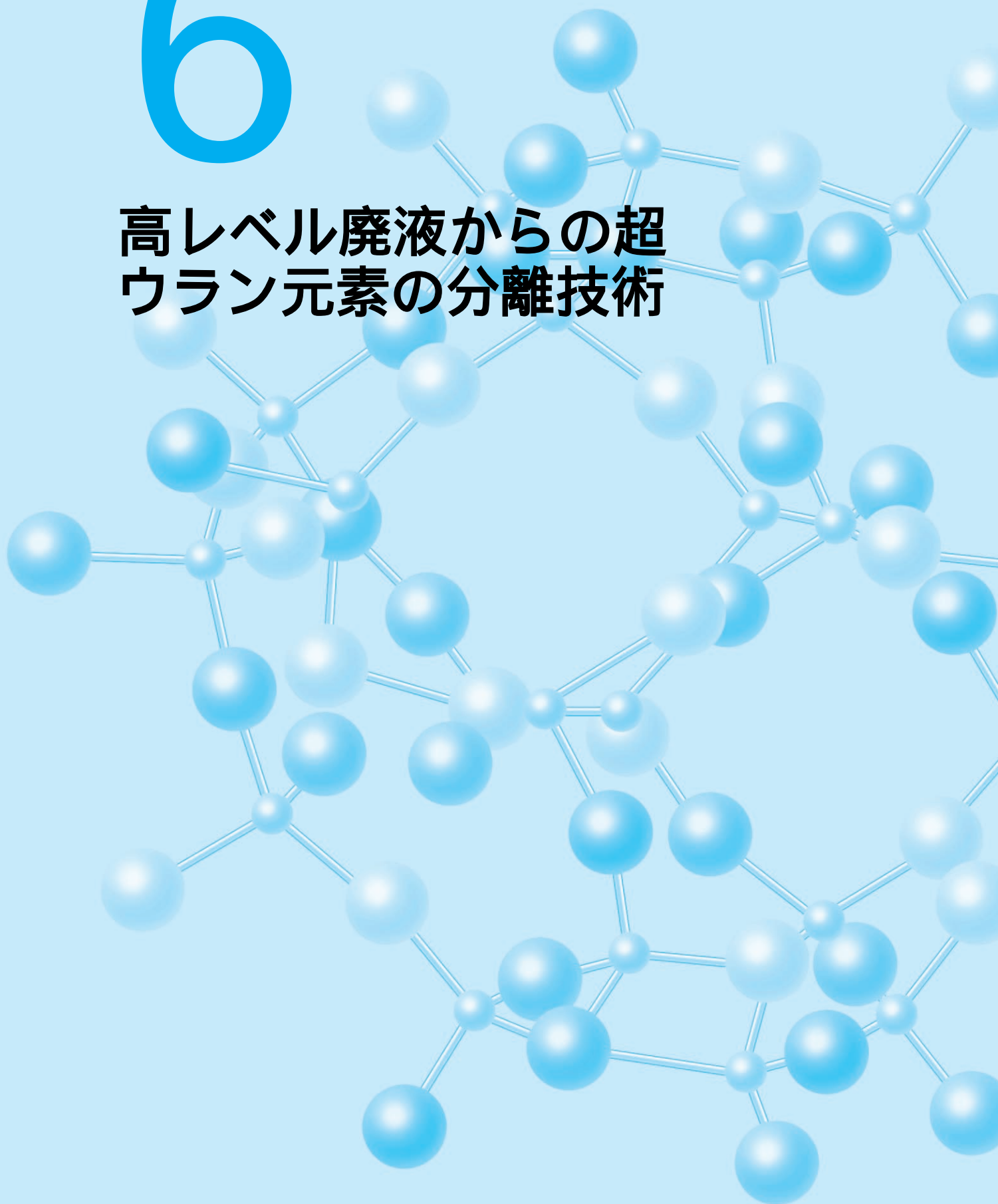


第 章

6

高レベル廃液からの超
ウラン元素の分離技術



第6章 高レベル廃液からの超ウラン元素の分離技術 目次

原燃サイクル部 主任研究員 木下 賢介
原燃サイクル部 主任研究員 倉田 正輝

6 - 1 乾式分離の前処理技術	50
6 - 2 超ウラン元素の高温冶金分離技術	53
6 - 3 TRU分離プロセスの物質フロー	57



木下 賢介 (1991年入所)

乾式再処理、乾式分離プロセスに関して、還元抽出法を用いた超ウラン元素の希土類からの分離・回収技術の開発に従事。このために平成7～8年に米国ミズーリ大学へ派遣。乾式プロセスのマスフロー、溶媒量の評価など経済性評価のための基礎検討も行っている。



倉田 正輝 (1988年入所)

長寿命放射能消滅特別研究室に配属後、還元抽出プロセスの基礎評価、MA含有金属燃料の特性評価を担当した。H2～4にかけてEU超ウラン元素研究所に派遣され、MA含有金属燃料の特性試験に参加した。現在は、金属燃料の挙動評価を継続する一方、乾式再処理の前処理プロセス(酸化物の還元・塩素化技術)を主担当している。

第6章 高レベル廃液からの超ウラン元素の分離技術

軽水炉の使用済み燃料を再処理することによって発生する高レベル廃液中には超ウラン元素(TRU)が存在し、この中には著しく長い半減期を持つ核種が含まれている。分離変換技術は、超ウラン元素を高レベル廃液から分離・回収し、高速増殖炉の燃料サイクル中に閉じ込めることを目指した技術である。高レベル廃棄物中には超ウラン元素以外にも、長半減期の核分裂生成物が存在する(表6-0-1)が、当研究所では、潜在毒性の大きさから

表6-0-1 使用済燃料1トンの再処理で発生する高レベル廃液の元素組成

(ORIGEN-IIによる計算値、PWR 48GWD/t-U、4年冷却、再処理でU、Puの99.5%回収)

アクチノイド

	質量数	重量(g)	モル数(mol)	合計
U	234	1.37E - 01	2.92E - 04	19.73
	235	4.24E + 01	9.03E - 02	
	236	4.70E + 01	9.95E - 02	
	238	9.30E + 03	1.95E + 01	
Np	237	7.16E + 02	3.02E + 00	
Pu	238	3.27E + 00	6.87E - 03	0.22
	239	5.10E + 01	1.07E - 01	
	240	2.75E + 01	5.74E - 02	
	241	1.35E + 01	2.79E - 02	
	242	8.97E + 00	1.85E - 02	
Am	241	3.37E + 02	1.40E + 00	2.41
	243	2.46E + 02	1.01E + 00	
Cm	243	9.15E - 01	3.77E - 03	0.41
	244	9.32E + 01	3.82E - 01	
	245	4.89E + 00	2.00E - 02	
	246	9.70E - 01	3.94E - 03	

核分裂生成物

	重量(g)	モル数		重量(g)	モル数
Rb	473.7	5.48	Zr	4976	53.34
Cs	3646	27.01	Mo	4795	49.13
Sr	1119	12.56	Tc	1050	10.61
Ba	2370	17.25	Ru	3346	32.78
Y	617.7	6.94	Rh	575.3	5.59
La	1736	12.49	Pd	2376	22.45
Ce	3393	24.08	Ag	117.5	1.08
Pr	1579	11.2	Cd	202.9	1.82
Nd	5770	39.81	Sn	137	1.13
Pm	46.27	0.32	Se	78.88	0.98
Sm	1163	7.78	Te	715.8	5.53
Eu	231	1.51			
Gd	244.5	1.57			
Fe	3500	62.67	(腐食生成物)		
Na	12650	550.24	(溶媒洗浄剤)		

まず超ウラン元素を分離の対象と考え研究を進めている。

超ウラン元素を高レベル廃液から分離・回収するために、乾式再処理技術と同様に溶融塩と液体金属を用いる高温冶金法を用いた分離プロセスを構築し、この実証を目的として研究開発を進めている。本プロセスでは、高レベル廃液に含まれるそれぞれの超ウラン元素について99%以上の回収を目標としている。高レベル廃液中には表6-0-1に示すように重量で超ウラン元素の約10倍の希土類元素(RE)が含まれているが、超ウラン元素と希土類元素は化学的性質が似ているために分離が困難である。一方、回収した超ウラン元素を含有する金属燃料の健全性の観点からは、できるだけ希土類元素を除去することが望ましい。そこで本プロセスでは、回収物に混入する希土類元素を超ウラン元素と同量以下にすることを目標としている。

当研究所の乾式分離プロセスを図6-0-1に示す。まず、高レベル廃液を高温冶金プロセスに導入するために、

高レベル廃液を酸化物に転換する脱硝・固化工程
得られた酸化物を塩化物に転換する塩素化工程
の2つの工程があり、これらを合わせて前処理工程と呼ぶ。前処理工程で塩化物に転換された元素群は、

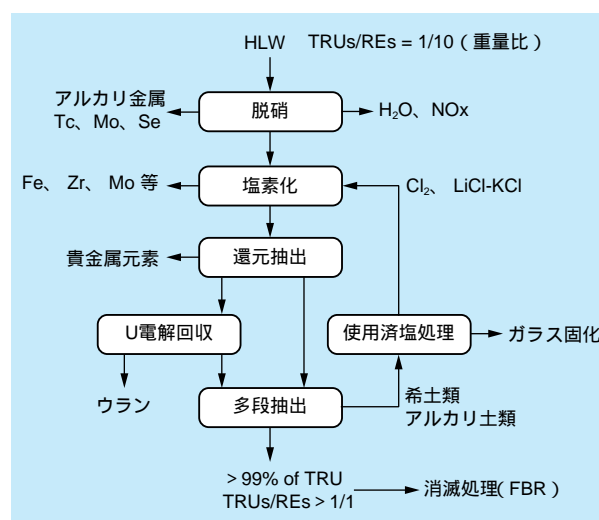


図6-0-1 乾式分離プロセス

ウランより貴(金属としてより安定)な金属群を、リチウムを還元剤として塩化物相から液体カドミウム(Cd)相中へ抽出して分離する還元抽出工程

ウラン、超ウラン元素を、リチウムを還元剤として多段抽出によって塩化物相から液体ビスマス(Bi)相中へ回収し、希土類元素等から分離する多段抽出工程以上2つの分離工程で処理される。さらに、分離工程から発生する使用済みの塩化物は、

希土類元素やアルカリ土類金属を電解によって液体鉛(Pb)中に回収・除去した後、還元抽出工程と多段抽出工程で用いる還元剤を電解で溶媒金属(カドミウ

ム及びビスマス)中に回収する使用済み塩処理工程で処理され、ここで発生する塩素ガスおよび精製された塩化物は、前処理工程にリサイクルされる。これにより、二次廃棄物の発生量が少ない処理プロセスを構築することが可能となる。

この章では乾式分離プロセスについて、その原理やこれまで得られた成果を紹介する。6-1では脱硝・固化工程と塩素化工程を合わせた前処理技術について、6-2では分離技術について述べる。さらに、これまでの研究成果をもとに、本プロセス全体の物質フローを評価した結果を6-3に示す。

6 - 1 乾式分離の前処理技術

乾式分離プロセスの前処理技術について、その成立性を明らかにするために、当研究所で模擬物質を用いた試験を実施した。以下に脱硝・固化と塩素化の工程について、それぞれの原理と試験から得られた成果を示す。

6-1-1 脱硝・固化工程

高レベル廃液は、核分裂生成物などが硝酸に溶解したものである。これを乾式法で処理するためには、まず脱硝・固化して酸化物に転換する必要がある。当研究所では、二次廃棄物の発生量が少なく、乾式分離法に適した無水の酸化物が得られる利点に着目し、直接加熱して脱硝・固化する方法を採用した。

模擬高レベル廃液の加熱試験では、約100 で水分や過剰の窒素酸化物(NO_x)が揮発し、金属元素は硝酸塩を形成した。さらに温度上昇に伴って硝酸塩が分解し、約700 以上で完全に脱硝した。しかし、アルカリ元素は脱硝されると化学的に不安定な酸化物を形成するため、約600 以上の温度域では脱硝反応の進行に伴い、アルカリ元素が多量に揮発したり容器と反応したりする現象が見られた。表6-1-1に主要な元素の硝酸塩の熱分析から求めた脱硝温度と脱硝後に形成される酸化物の化学形態をまとめて示す。アルカリ元素の硝酸塩は約300 で溶融し、約300~600 の温度域で安定な硝酸溶融塩を

表6-1-1 高レベル廃液に含有される主要な元素の硝酸塩の脱硝温度

硝酸塩	硝酸塩から酸化物に転換される温度()	酸化物の化学形	参考文献
NaNO ₃	- #	Na ₂ O	[8]
CsNO ₃	- #	Cs ₂ O	[8]
Sr(NO ₃) ₂	> 400	SrO	[8]
Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	> 280	CeO ₂	[8]
Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	> 470	Nd ₂ O ₃	[8]
Zr(NO ₃) ₄ ·2H ₂ O	> 250	ZrO ₂	[8]
Ru(NO ₃) ₂	> 280	RuO ₂	[8]
Rh(NO ₃) ₂	> 500	Rh ₂ O ₃	[8]
Pd(NO ₃) ₂	180 - 825	PdO	[8]
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	> 160	Fe ₂ O ₃	[8]
UO ₂ (NO ₃) ₂	> 300	UO ₂	[9]
NpO ₂ (NO ₃)	> 300*	NpO ₂	[9]
Pu(NO ₃) ₄	> 300	PuO ₂	[9]
Am(NO ₃) ₃	> 356	AmO ₂	[10]
Cm(NO ₃) ₃	> 450	CmO ₂	[10]

* 推定値

アルカリ硝酸塩は脱硝されず、硝酸塩として揮発する。

形成する。一方、他の元素の硝酸塩はアルカリ元素の硝酸塩より不安定で、いずれも500 以下で脱硝し酸化物に転換する。

図6-1-1にこれらの性質を利用した脱硝・固化プロセスのフローを示す。約100 で脱水し、さらに約500 で加熱することで、アルカリ元素以外の元素を完全に脱硝・固化する。次に、得られた脱硝物を室温に冷却した後、水洗浄処理する。この際、アルカリ元素の硝酸塩は水溶性であり、他の元素の酸化物は水に不溶であることを利用して、アルカリ元素を洗浄水中に溶解

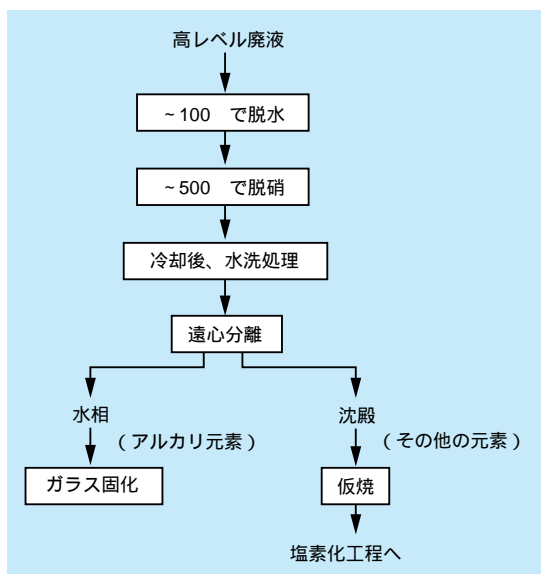


図6-1-1 乾式分離法における脱硝・固化プロセスフロー

させ、水溶液と沈殿を遠心分離法で分離する。沈殿は約500 で仮焼して無水物にする。

このプロセスでは、脱硝反応においてアルカリ元素の硝酸溶融塩が残留する。これは熱媒体や金属の焼き入れ溶剤として工業的に広く用いられ、ステンレス鋼との両立性に優れていることから、本脱硝プロセスではステンレス鋼容器を用いることができる。

模擬高レベル廃液を図6-1-1の脱硝・固化プロセスに従って処理を行い、本プロセスにおける各元素の分離能を評価した結果を示す。試験では、高レベル廃液中に含

まれる元素のうちアクチニド以外の主要な26元素を用いて、模擬高レベル廃液100ccを調製した。この溶液は、ピューレックス工程から排出される濃縮後の高レベル廃液を模擬して元素濃度を調整したものである。図6-1-1に従って、この模擬高レベル廃液を100 で1時間脱水した後に、500 で1時間脱硝した。さらに脱硝物を水洗浄した後に、沈澱を500 で1時間仮焼した。図6-1-2に試験後の水溶液、酸化物、及び揮発物への各元素の分配割合を示す。ルテニウム以外では試験前後の物質収支は極めて良好であった。各元素の揮発率はいずれも0.2%以下に抑制され、本脱硝プロセスではほとんど揮発物が発生しないことが確認された。水相中には99%以上のアルカリ元素に加え、アルカリ元素と水溶性の複合酸化物を形成するモリブデン、セレン、クロムの相当量が回収された。また、本試験でテクネチウムの模擬物質として用いたレニウムの90%以上が同様に水相に回収された。

一方、酸化物中には、アルカリ土類元素、希土類元素、白金族元素、ジルコニウム、鉄、ニッケル、テルルのほぼ全量が回収された。これらの元素の水相中の存在量はいずれもICP発光分析*1の検出限界以下と極めて小さかった。アクチニドの硝酸塩や酸化物は、希土類元素と性質が類似していることから、アクチニドも

*1 ICP発光分析：高周波の放電プラズマ中に不活性気体とともに溶液状の試料を導入して行う発光分析法。高感度で多元素同時測定が可能である。

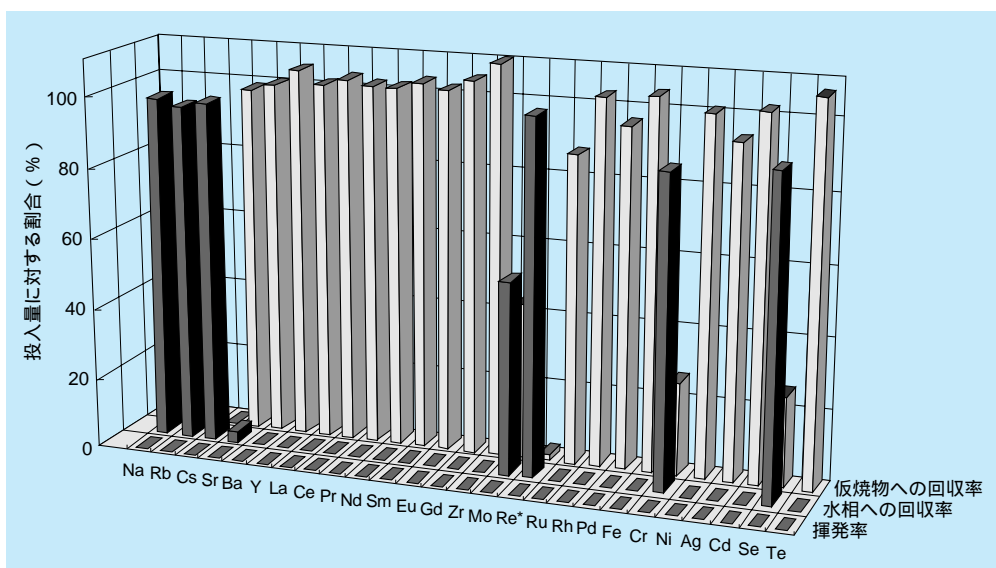


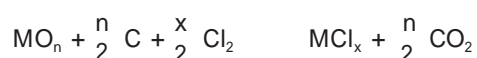
図6-1-2 模擬高レベル廃液の脱硝試験後の各元素の揮発率、水相への回収率、仮焼物への回収率

酸化物として効率的に回収されることが考えられる。

今後は、超ウラン元素やアルカリ洗浄廃液などを本脱硝・固化プロセスで処理し、本プロセスが実高レベル廃液にも適用できることを明らかにする。

6-1-2 塩素化工程

脱硝・固化工程からの脱硝物は酸化物の形態で供出される。水分の混入をさけるために、脱硝物の塩化物への転換法として塩素ガスを直接反応させる塩素化法を採用した。この塩素化法の原理を化学反応式で示すと、



となる。反応が進行するためには、上記の式の反応の自由エネルギー変化が負になる必要がある。表6-1-2に、高レベル廃液中に存在する主要な元素について上式の反応の自由エネルギー変化をまとめる。いずれの元素についても反応の自由エネルギーは負の値をとり、塩素化反応が進行すると予想される。

当研究所のプロセスでは、塩素化反応を効率的に行うために、熔融塩中に酸化物を投入し塩素ガスを吹き込む塩浴塩素化法を採用している。塩浴塩素化法では、反応に塩浴が介在することで未反応の酸化物の残留やオキシ塩化物などの中間生成物の形成を抑制することができる。また、一部の揮発性塩化物の揮発が抑制されることが期待できる。

これまでに模擬物質を用いた試験により、塩浴塩素化

表6-1-2 高レベル廃液に含有される主要な元素の酸化物を塩化物に転換する反応のギブスエネルギー変化（900K、式に基づく）

酸化物の形態	ギブスエネルギー変化 (KJ/eq.mol. - Cl ₂)
Na ₂ O	- 231.3
Cs ₂ O	- 376.3
SrO	- 383.8
Ce ₂ O ₃	- 240.9
Nd ₂ O ₃	- 229.6
ZrO ₂	- 117.9
*RuO ₂	- 242.4
Rh ₂ O ₃	- 219.8
PdO	- 239.7
FeO	- 213.6
U	- 114.4
Np	- 124.5
Pu	- 180.3

* Ruは金属に還元される。

法で、ほぼ100%の塩素化率が達成できること、反応条件として700、4時間以上が必要であることが明らかになった。図6-1-3に代表的な結果として、模擬高レベル廃液の脱硝物を塩浴塩素化法で塩素化した試験の物質収支を示す。試験では、100ccの模擬高レベル廃液を脱硝・固化した後に得られた約8gの脱硝物を50gの塩化リチウム・塩化カリウム塩浴中に添加し、温度を700に保って、100cc/分の塩素ガス気流を塩浴中に導入することで塩素化を行った。反応時間は8時間とした。また、反応容器としてパイログラファイトを使用した。前節で示したように、脱硝・固化工程においてアルカリ元素とレニウムはほとんど水相中に分離されるため、塩素化試験後の塩浴中あるいは揮発物中にアルカリ元素とレニウムはほとんど検出されない。その他の元素は、塩化物に転換され、塩浴中あるいは揮発物中に回収された。また、オキシ塩化物などの未反応物はほとんど残留しなかった。塩浴塩素化により、アルカリ土類元素、希土類元素、白金族、ニッケルはほとんどが塩浴中に回収されるが、セレン、モリブデン、ジルコニウム、鉄、テルル、クロムなどは多量に揮発した。従って塩浴塩素化法を用いてもこれらの元素の揮発は抑制されないことがわかった。

ウランについては、上に示した模擬高レベル廃液の脱硝物の塩素化試験と同じ条件で、別途単元素の試験を実施した。これまでに、塩素化率88%、揮発率1%の結果を得ている。この試験では、一部のウラン(11%)がオキシ塩化物として残留したことから、現在、その塩素化率を向上させる反応条件を検討中である。

塩素化工程では、上に示したように一部の塩化物が揮発し、ウランなどのアクチノイドがこれに微量に含有される可能性があるため、揮発性塩化物を捕集する方法について検討している。回収した揮発性塩化物を乾式分離の主工程に直接戻すことができる利点から、塩化リチウム・塩化カリウム熔融塩の塩浴をトラップとして用いる方法を考案した。これまでに基礎データとして、塩化リチウム・塩化カリウム共晶塩からのジルコニウム、モリブデン、鉄、ウランの塩化物の揮発速度を測定している。

これらの知見を基に構築した塩素化工程の概念図を図6-1-4にしめす。塩浴塩素化法の連続操業ユニットがロックウェル社(当該部門は現在はボーイング社に移籍：アメリカ)によって開発されており、当研究所の塩素化

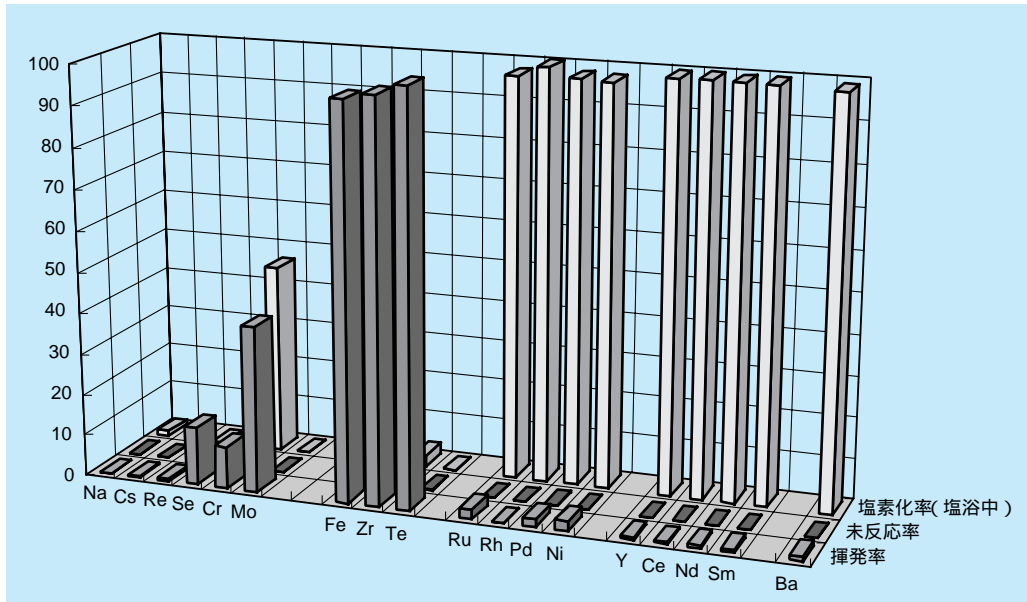


図6-1-3 模擬高レベル廃液の脱硝物を用いた塩浴塩素化試験後の各元素の揮発率、塩素化率（塩浴中に回収）、未反応率

工程でも同様の装置を用いることができると考えられる。本装置では、塩浴の下部から塩素ガスとアルゴンガスをそれぞれ塩浴中に吹き込む。アルゴンガスは酸化物粉末のキャリアガスとして用いられる。塩素化反応により、酸化物は塩化物に転換されて塩浴中に溶解するため、これを装置の上部より回収する。発生した揮発性塩化物は塩浴トラップで回収する。塩素化炉に適宜塩化リチウム・塩化カリウム塩を投入することにより、本装置を用いて連続操作が可能となる。

今後は、実際に超ウラン元素や実高レベルを用いた塩浴塩素化試験を実施するとともに、塩素化プロセス装置を設計し、乾式分離に適した塩素化技術を確立する。

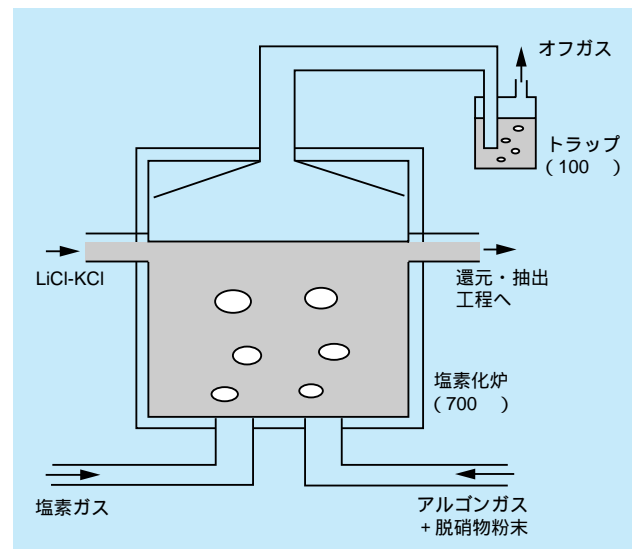


図6-1-4 塩素化工程の概念図

6 - 2 超ウラン元素の高温冶金分離技術

図6-0-1に示した分離プロセスのうち、高温冶金技術を応用した各工程が成立することを明らかにするために、当研究所内の試験設備を用いてコールド実験を行うとともに、京都大学原子炉実験所でウランを用いた試験、ミ

ズ・リ大学研究用原子炉施設(米国)で超ウラン元素を用いた試験を実施してきた。以下にそれぞれの工程の原理と目標、およびこれまでの試験から得られた成果を示す。

6-2-1 還元抽出工程

還元抽出工程では、ウラン、超ウラン元素、およびFPの塩化物を含む塩化リチウム - 塩化カリウム/カドミウム系で、リチウムを還元剤として添加することにより、塩相中の塩化物 MCl_n を以下の反応によって、金属 M に還元しカドミウム相中に抽出する。



高レベル廃液中に含まれる元素のうち、塩素化工程で塩化物に転換された元素は、塩化リチウム - 塩化カリウムを主成分とする熔融塩中に溶解している。この中にはウラン、超ウラン元素のほかに、核分裂生成物である希土類元素(RE)、白金族元素、ジルコニウム(Zr)などの遷移金属や、腐食生成物である鉄(Fe)が多量に含まれている。白金族や鉄、ジルコニウムは、ウランや超ウラン元素に比べて塩化物の生成自由エネルギー - の絶対値が小さい。これは相対的に金属に還元されやすく、液体金属相中に抽出されやすいことを示している。還元抽出工程では、このような化学的性質の違いを利用して、ウランより貴(金属としてより安定)な金属群を選択的に金属に還元しカドミウム相中に抽出することによって、塩相中に残留するウランや超ウラン元素から分離する。これまでの試験から、この工程で分離の対象となる元素のうち、最もウランと分離しにくいジルコニウムについても1段の還元抽出でウランとの間で十分な分離が可能であることがわかっている。しかしながら、ジルコニウム、鉄などはカドミウムに対して溶解度をほとんど持たないことから、物質収支の良好な試験結果は得られていない。このため今後さらに検討が必要である。なお、塩素化工程で揮発する塩化物をそのまま除去(廃棄)することが可能である場合には、本工程で分離の対象となるのは、ほぼ貴金属元素に限られるため分離が非常に容易になるとともに、溶媒カドミウムの量、還元剤リチウムの量の低減を図ることができる。本工程でカドミウム合金となった白金族元素などは、カドミウムの蒸留によって分離回収され金属廃棄物となる。一方、蒸留したカドミウムは還元抽出工程の抽出溶媒として再利用される。

6-2-2 多段抽出工程

還元抽出工程で塩中に残留したウラン、超ウラン元素、希土類元素やアルカリ土類は多段抽出工程に送られる。ここでは、前工程と同様の還元抽出を多段階で実施することにより、ウラン、超ウラン元素を金属相へ抽出しその他の元素から分離し回収する。

本工程は、4-3に示した乾式再処理の超ウラン元素回収プロセスと同様の工程である。アルゴン国立研究所(ANL)で研究開発がなされてきた乾式再処理における超ウラン元素の回収プロセスではカドミウムを溶媒、リチウムあるいはウランを還元剤として多段抽出を行う方法が考えられている。一方、当研究所では溶媒金属としてさらに高い分離性能を持つビスマス(Bi)を選び、分離試験を行ってきた。この試験は実際に超ウラン元素を用いることが必要であるため、当研究所内では実施することができず、ミズ - リ大学との共同研究として同大研究用原子炉施設で実施した。

表6-2-1に塩化リチウム - 塩化カリウム/カドミウム系と塩化リチウム - 塩化カリウム/ビスマス系での各元素の分離係数を示す。ここではネオジム(Nd)を基準とした。ネオジムは希土類のうちで高レベル廃液中に最も多量に含まれる元素である。ここで、ある金属 M の分離係数 $SF(M)$ は、モル分率 X を用いて、

$$SF(M) = \{ X(M \text{ in salt}) / X(M \text{ in metal}) \} / \{ X(Nd \text{ in salt}) / X(Nd \text{ in metal}) \}$$

で定義され、この数字が小さいほどネオジムに比べて

表6-2-1 Ndに対するU、TRU、希土類元素の分離係数

	LiCl-KCl/Bi 773K	LiCl-KCl/Cd 723K
U	0.00065	0.016
Np	0.0051	0.045
Pu	0.0076	0.056
Am	0.015	0.067*
Pr	0.99	0.93
Ce	0.89	1.1
Nd	1.0	1.0
La	2.7	2.9
Gd	11	4.0
Y	630	120

(* : $\log D(Nd) = 0$ の場合)

金属相中に抽出されやすいことを示している。この表6-2-1から、カドミウムを溶媒として用いる場合に比べて、ビスマスを用いたほうが超ウラン元素の分離係数が小さく、すなわち超ウラン元素と希土類元素の分離が容易であることが分かる。

しかし、ビスマスを溶媒として用いても、1段の還元抽出では超ウラン元素の99%以上を回収し、かつ付随する希土類元素量を超ウラン元素と同量以下にするという分離目標を達成することは不可能であり、還元抽出を多段階で実施することが必要である。抽出を多段階で実施する方法として、図6-2-1に多回抽出法と向流多段抽出法の2通りを示す。多回抽出に比べて向流多段抽出法の方が高い分離効率を期待できるが、装置の開発が難しく、また実験での超ウラン元素の取扱量が限られていることから、この方法で試験を実施することは容易ではない。そこで分離試験は多回抽出法で実施し、向流多段抽出法については計算による予測を行った。

多回抽出法による実験では、塩化リチウム - 塩化カリウム/ビスマス系で500 において、1段目として4回の抽出を行った後、回収物をビスマスから新しい塩化リチウム - 塩化カリウムに抽出し、さらに2段目として6回の抽出を行った。塩相中の超ウラン元素と希土類元素の初期組成は、高レベル廃液中の初期組成とほぼ等しいものであった。各段で超ウラン元素の各々99.5%以上を回収することを目標とし、還元剤の添加量は、各元素の分配係数が各回でおおむね等しくなるように調整した。表6-2-2にこの試験での超ウラン元素と希土類元素の回収率、および回収物中の超ウラン元素と希土類元素の重量比を示す。ネプツニウム、プルトニウム、アメリカシウ

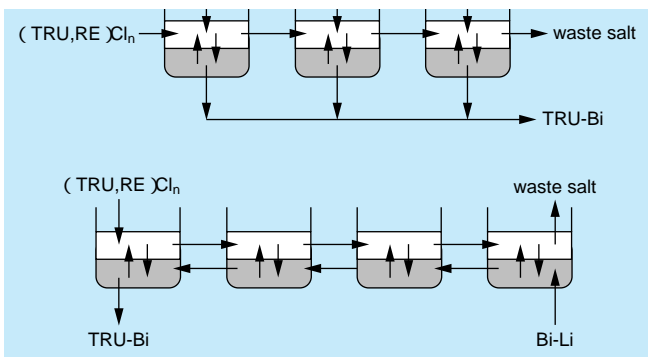


図6-2-1 (a)多回抽出法と(b)向流多段抽出法の概念図

表6-2-2 LiCl-KCl/Bi系500 における多回抽出実験でのTRUの回収率と回収物中のTRUとREの重量比

		目標値	実験結果
回収率	Np	99%	99.8%
	Pu	99%	99.7%
	Am	99%	99.4%
TRUとREの重量比(TRU/RE)		1/1 (HLLW中1/9.5)	2.01/1 (実験前1/9.9)

(注) 4回の多回抽出後に、Bi中の回収物を新しい塩中に抽出し、更に6回の多回抽出により回収した試験結果

ムの回収率はいずれも99%を超え、回収目標を達成した。また、回収物中の超ウラン元素と希土類元素の重量比は2.01であり、分離目標の1以上を達成した。この試験結果により、多回抽出法で当研究所の超ウラン元素元素の分離・回収目標が達成可能であることを実証した。

向流多段抽出については、平衡状態での抽出操作を仮定すると、分離係数を基にした計算で予測が可能である。ここではアメリカシウムを99%回収する際の他の元素の回収率を、分離係数の関係から計算した。図6-2-2には、2～5回の多回抽出および2～5段の向流多段抽出を用いた場合の回収物中における超ウラン元素と希土類元素の重量比の計算結果を示す。多段抽出の塩相の初期組成は、高レベル廃液中の超ウラン元素と希土類元素の組成に等しいとした。

この計算結果から、多回抽出では4回以上で各超ウラン元素の99%以上を回収し、希土類元素の混入量を同量以下にするという目標を達成できるが、目標に対する裕度が低いことが分かる。一方、向流多段抽出では、多回抽出を大きく越える分離能力が期待でき、実

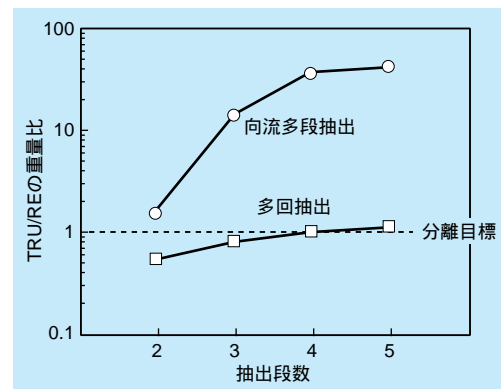


図6-2-2 LiCl-KCl/Bi系で向流多段抽出、多回抽出によってAmを99%回収した場合の回収物中のTRUとREの重量比(計算値)

際分離プロセスでは向流多段抽出を採用することが望ましい。高温の溶融塩・液体金属2相系での遠隔操作・連続運転が可能な向流抽出装置の開発が今後の課題である。また多段抽出で得られた超ウラン元素とピスマスの合金から超ウラン元素を取り出す方法として、

- ・超ウラン元素を固体陰極へ電解回収する
- ・超ウラン元素を(電解もしくは還元抽出で)ピスマスからカドミウムへ移送した後、カドミウムを蒸留するなどの方法が考えられ、これらについては今後検討を行う。

乾式分離プロセスの一つのオプションとして、多段抽出を実施する前にウランの電解回収を行うことを検討している。乾式再処理と異なり、乾式分離で対象とする高レベル廃液中のウラン量は少ないが、それでも超ウラン元素の合計量の3倍以上含まれている。従って電解法でウランを回収した後多段抽出を実施すれば、多段抽出での金属溶媒や還元剤の取り扱い量を低減することが可能となる。乾式分離プロセスで想定している電解工程は450 ~ 500 で操業され、乾式再処理の主工程であるウランの電解工程と原理的には全く同じものである。図6-2-3に当研究所で測定した塩化リチウム - 塩化カリウム系での超ウラン元素、希土類元素各元素の塩中濃度と酸化還元電位の関係を示す。酸化還元電位が貴である(零に近い)ほど金属に還元されやすく、卑である(マイナスの値が大きい)ほど塩化物として安定であることを示している。ウランは超ウラン元素、希土類元素と比べて酸化還元電位が大きく離れているので、陰極電位を適切に制御することによりウランを高い純度で固体陰極に析出回収することができる。この電解工程を採用するか

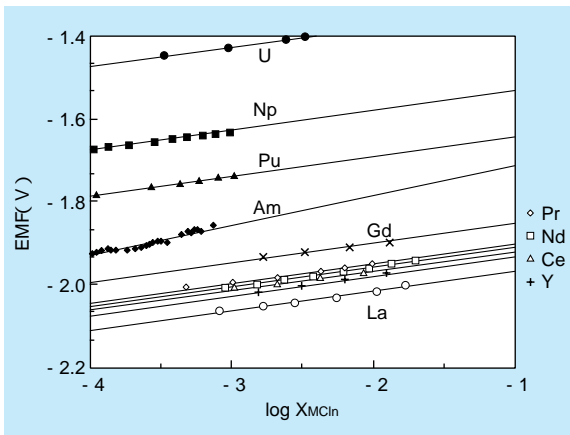


図6-2-3 450 におけるLiCl-KCl溶融塩中のMCl_n濃度と起電力(EMF)の関係

どうかは、電解の操業時間、抽出装置の規模縮小の効果、機器台数の増加の影響などを総合して、経済性の観点から判断する必要がある。

6-2-3 使用済み塩処理工程

多段抽出工程から発生する使用済みの塩化物をそのまま廃棄すると、多量の二次廃棄物が発生することになる。さらに、サイクルごとに新たな塩化リチウム - 塩化カリウム共晶塩や還元剤のリチウム金属を外部から添加しなければならず、経済性の観点からも問題である。そこで、この乾式分離プロセスでは、図6-2-4に示すような使用済み塩処理工程により、使用済み塩化物中のアルカリ土類および希土類元素を除去して塩化物を再利用するとともに、還元剤と塩素ガスもリサイクルする。

この工程は、液体鉛を陰極としてFPを電解回収する工程と、還元抽出工程のカドミウムおよび多段抽出工程のピスマスを陰極として還元剤となるリチウムをそれらの金属相中に電解回収する工程、以上の3つの工程からなる。これまでにアルカリ土類や希土類を高濃度に鉛中に電解回収できること、回収されたアルカリ土類や希土類元素を酸化物のスラグとして鉛から分離できることを確認している。また、いずれの工程においても陽極からは塩素ガスが発生するが、これらは前処理の塩素化工程において再利用される。

今後は、次節で示す物質フロ - の精度向上のために、想定される操業条件での電解試験を実施し、アルカリ土類、希土類元素の鉛中への回収率(廃棄率)や、溶媒塩中のリチウムやカリウムが廃棄物に随伴する割合を明らかにする。

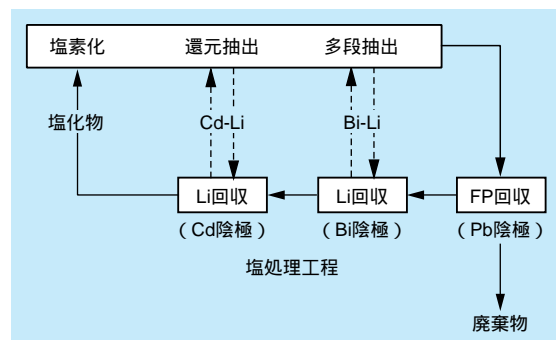


図6-2-4 塩処理工程(塩化物と還元剤のリサイクル)

6-3 乾式分離プロセスの物質フロー

乾式分離施設は、年間で200日間の操業により800トンの軽水炉使用済燃料を処理する湿式再処理工場とともに稼働することを想定している。ここでは使用済燃料1トンから発生する高レベル廃液(約500リットル)を1バッチとして、1日に4バッチの処理を行う。この条件を満たすために、前2項で示したこれまでの試験の成果をもとに計算した乾式分離プロセスの物質フローを図6-3-1に、それぞれの工程ごとに分離される各元素の割合を表6-3-1に示す。このプロセスは溶媒として使用される共晶塩、ピスマス、カドミウム、鉛が理想的には全量再利用できることが大きな特徴であり、アルカリ土類などのFPを鉛中に電解回収する際にリチウムの一部が廃棄される以外は、溶媒成分から発生する二次廃棄物は極めて少量に抑えることができる。なお、リチウムはガラス固化の際に母剤として添加される成分であることから、有効に利用していると考えられる。また各

工程から発生する塩素ガスも塩素化工程において利用できる。

ここで示した物質フローで、これまでの試験結果をもとに、各元素の塩中濃度や金属中の濃度を設定した。以下にそれらについて説明する。

表6-3-1 各々の工程で分離・回収される各元素の割合

	脱硝分離 (水溶物)	脱硝揮発 (酸化物)	還元抽出 分離 (Cd合金)	多段抽出 回収 (Bi合金)	塩処理 分離 (Pb合金)
Mo	50		50		
Se	85		15		
Re(Tc)	98		2		
Ru		25	75		
Rh, Pd, Ag			100		
Fe, Zr, Te 等			90	10	
U			<1	>99	
TRU				>99	<1
RE				<10	>90
Sr	3				97
Ba	0				100
アルカリ金属	99				1

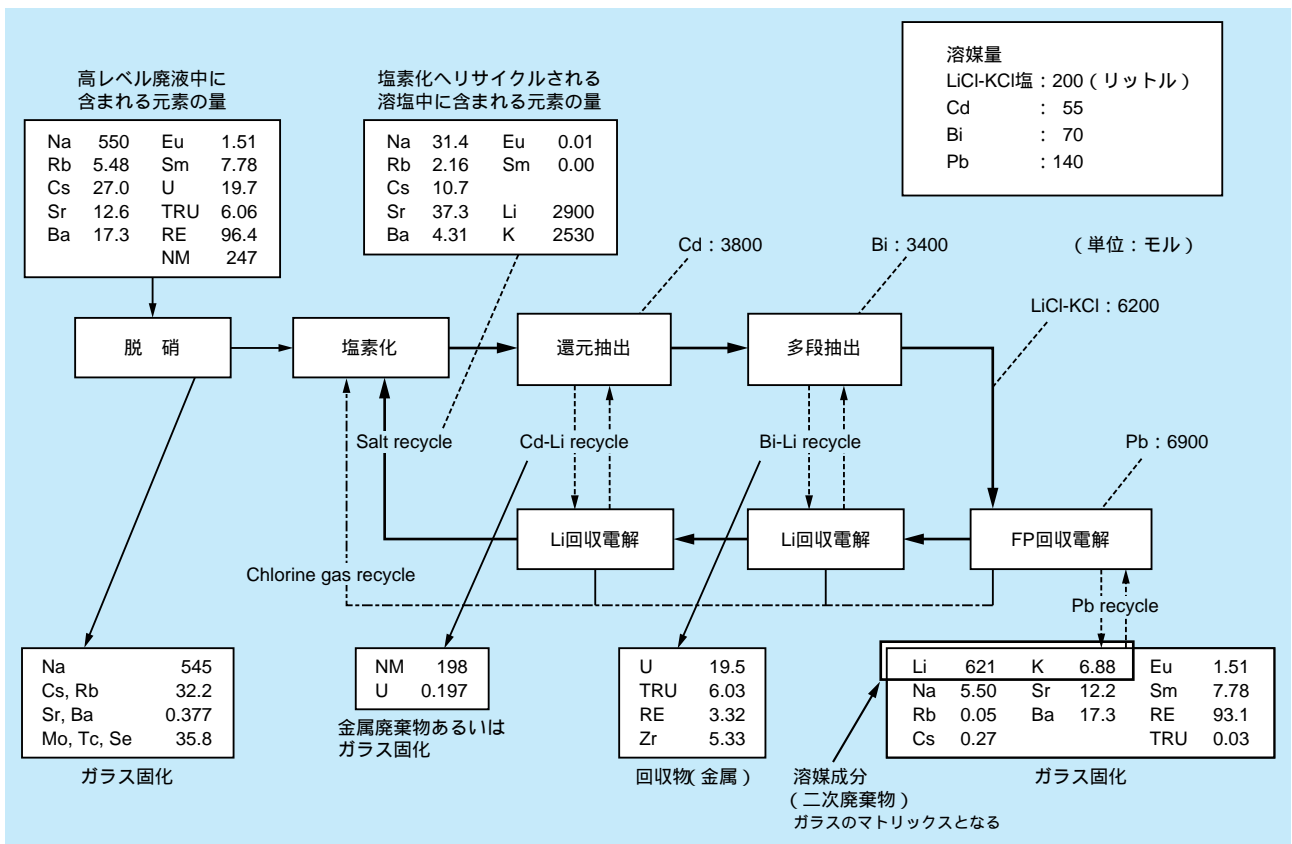


図6-3-1 乾式分離プロセスのマスフロー

脱硝工程では、アルカリ金属の99%が硝酸塩として、またテクネチウム(Tc)の98%、セレン(Se)の85%、モリブデン(Mo)の50%が複合酸化物として水相へ移行し、他の元素と分離される。ルテニウム(Ru)は25%が揮発し廃棄されるものとする。これらは酸化物に転換した後、ガラス固化する。他の元素は次の塩素化工程に送られる。

塩素化工程では、表6-3-1に示す割合で塩化物が揮発し、これらは溶融塩を用いたトラップで捕集される。ウラン、ネプツニウムの揮発が非常に少ない場合には、この塩はそのまま廃棄することが可能であるが、現状では塩素化の際のネプツニウムの揮発挙動が不明であるため、この塩は全量還元抽出工程に送るものとした。塩素化工程での超ウラン元素の揮発量に関しては、今後試験で明らかにする。

還元抽出工程で貴な(金属としてより安定な)金属群を取り込んだカドミウムは、蒸留によって貴な金属群の廃棄物と分離された後、再利用される。ここでは抽出される貴金属FPのカドミウム中の合計濃度の上限を5mol%と設定して、カドミウム量を約55リットルとした。貴な金属群のうち、ジルコニウムは90%、その他は全量カドミウム中に抽出されるものと仮定する。このとき、ウランは99%、超ウラン元素、希土類元素、アルカリ土類は全量が塩化物のまま次の工程に移るものとした。カドミウムの蒸留については今後の検討課題であるが、ここではカドミウムは貴金属FPと完全に分離され100%再利用できるものとする。

溶媒として用いられる塩化リチウム-塩化カリウム共晶塩量を見積もる際の制限として、多段抽出工程で塩化物中のウラン、超ウラン元素、希土類元素の塩中合計濃度が2mol%を越えないこととし、塩化物量を約200リットルとした。このときウラン、超ウラン元素、希土類元素の中で最も濃度が高いネオジム(Nd)がおよそ0.7mol%になる。塩中濃度が1mol%以下であれば、希薄な領域で測定した分配挙動にその元素が従うものとして取り扱えると考えられる。

多段抽出工程で溶媒となるピスマス量は、抽出された全金属のピスマス中の合計濃度が1mol%を越えないことを条件として、710kg、約70リットルとした。これまでの検討結果から、抽出されたウラン、超ウラ

ン元素、希土類元素の合計濃度が1mol%以下であればピスマス中での金属間化合物の形成を抑制することができると考えられる。抽出後の超ウラン元素などはピスマスから完全に分離可能で、ピスマスは100%リサイクルできるものとする。

鉛の必要量は、アルカリ土類、希土類元素を鉛中に10mol%程度まで抽出できるとして1400kg、約140リットルとした。これまでの試験から鉛中に10mol%程度までは十分に電解可能であると考えられる。

使用済み塩処理工程の電解では、塩相からアルカリ土類金属を完全に除去することはできない。アルカリ土類などの鉛への抽出量を増やすと、溶媒成分であるリチウムの抽出量(廃棄量)も増加し多量の二次廃棄物を発生する可能性がある。高レベル廃液を直接ガラス固化する場合には、FPがガラス固化体の10wt.%を占めるのに対して、3wt.%の酸化リチウムが添加されている。従って、使用済み塩処理工程から排出されるリチウムが酸化物換算でFPの30wt.%を超えないことを電解の条件として、浴塩中のリチウムの17%を電解によって系外に排出することとした。その時の各元素の分配係数の関係から、共晶塩と共に浴塩中に存在するアルカリ金属、アルカリ土類、希土類元素の量を評価した。

ここで示した物質フローでは軽水炉燃料1トン分の高レベル廃液について、約200リットルの塩化物が溶媒として必要であることが分かった。湿式の分離プロセスでは使用済み燃料1トンあたりの溶媒量は3000~4000リットルとされている。湿式分離プロセスは基本的に連続処理であり、乾式分離プロセスはいまのところバッチ処理を前提としているので、この値を直接比較することはできないが、いくつかの工程について連続化を図ることができれば乾式分離プロセスは少ない溶媒量で操業できる可能性が高く、コンパクトなプロセスを構築できるものと思われる。

今後はここで挙げた数字をもとにして、プロセスの概念設計と経済性評価を実施する。さらに実際の廃液を用いた前処理工程の実証試験、超ウラン元素による向流多段抽出工程の実証試験を実施するとともに、材料開発や工学的な機器開発を実施する予定である。