

乾式群分離と廃棄物<sup>†</sup>倉田正輝<sup>††</sup>坂村義治<sup>††</sup>

(財)電力中央研究所では、高レベル廃液中に含まれる超ウラン元素の乾式分離と金属燃料高速炉を用いた消滅処理について、1987年度より本格的に研究開発を推進している。乾式分離では、まず硝酸溶液である高レベル廃液を加熱により脱水・脱硝して酸化物に転換し、さらに塩素ガスと反応させて塩化物に転換する。そして、溶融塩化物中において、液体金属への抽出および電解により、超ウラン元素を核分裂生成物から分離・回収する。また、乾式分離より発生する塩廃棄物については安定な形態に転換する手法を開発中である。

Central Research Institute of Electric Power Industry has proposed a concept to separate long-lived transuranium elements from high level wastes by pyrometallurgical processing and then to transmute them to short-lived nuclides in a metallic fuel fast reactor. The research and development on the concept have been in progress since 1987. In the pyrometallurgical process, the high level wastes are denitrated and solidified to oxides by heating, and converted to chlorides with chlorine gas. Transuranium elements are then separated from fission products and recovered from molten salt by reductive extraction and electrorefining. On the treatment of the waste salt generated from the pyrometallurgical process, the technique to convert it to the stable chemical form is being developed.

## 1. はじめに

わが国では、使用済み燃料からウラン、プルトニウムを回収し、その過程で発生する高レベル廃液をガラス固化した後、深地層処分する燃料サイクル計画が進んでいる。一方、原子力開発においても、環境への負荷低減を目指したりサイクル社会に柔軟に対応できる燃料サイクルが求められてきており、それに伴い、1988年10月に原子力委員会放射性廃棄物対策専門部会において〔群分離・消滅処理技術研究開発長期計画〕(通称オメガ計画)が取りまとめられた。この分野では国外でも、仏のSPIN計画、EUのSUPERFACT計画などが精力的に進められている。また、昨年改正されたわが国の原子力長期計画でも、アクチニドリサイクルや群分離・消滅処理の研究推進がうたわれている。

このような背景の中で、電中研は長半減期核種の群分離・消滅処理の重要性を先見性的に取り上げ、1987年4月に独自の構想を発表し、研究

を開始した。その構想では、①軽水炉の燃料サイクルから発生する高レベル廃液からマイナーアクチニド(MA: Np, Am, Cm)を乾式法で回収し、それをU-Pu-Zr合金を母材とした金属燃料に混合し高速炉で燃焼させる。②金属燃料高速炉の使用済み燃料は、乾式法で再処理し、含有される全アクチニドを回収した後、金属燃料炉にリサイクルする。これにより、軽水炉や高速炉から発生する長寿命放射性核種のMAを、燃料サイクル内に閉じ込め燃焼(消滅処理)させる[1-3]。図1に本構想を模式的に示す。水溶液や有機溶媒を用いない乾式法を採用することで、①取扱物量が低減され簡素なプロセスが期待される、②還元剤や金属溶媒はリサイクル可能であり、二次廃棄物が少ない、等の利点がある。

本報告ではとくに軽水炉再処理から発生する高レベル廃液の乾式群分離に注目し、2章で電中研の乾式群分離フローを紹介した後、3、4章で各工程ごとにこれまでに得られた成果を概説し、5章で乾式プロセスから発生する廃棄物の処理・処分法について検討した。1、3、4.1、6章を倉田が、その他を坂村が担当して執筆した。

<sup>†</sup>Pyrometallurgical Partitioning and Waste Treatment, by Masaki Kurata, Yoshiharu Sakamura

<sup>††</sup>(財)電力中央研究所 Central Research Institute of Electric Power Industry

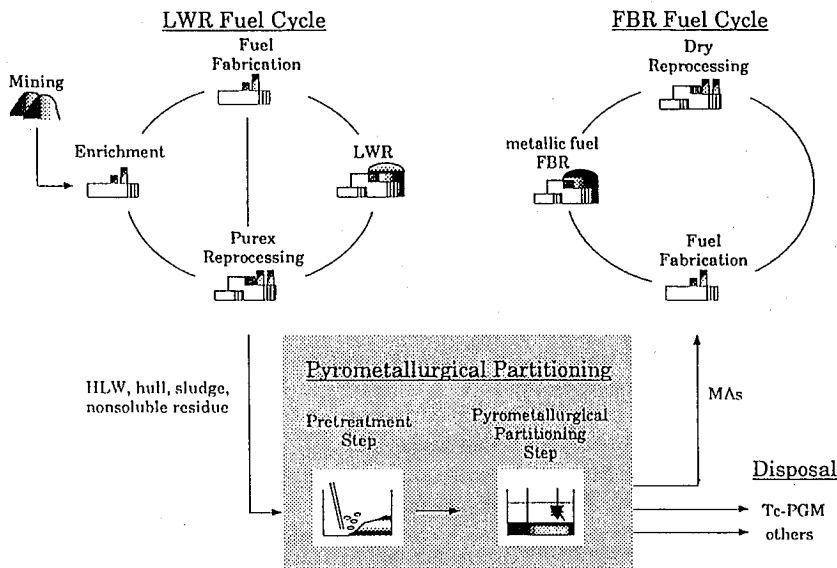


図1 電中研提案の乾式群分離・消滅処理概念

表1 ORIGIN-2により計算された、燃焼度48000 MWD/tU、4年冷却のPWR燃料をPUREX再処理したときに発生する高レベル廃液の組成

	Element	Weight (g/tU)	wt %	
Actinide	U	4694	7.44	
	Np	716	1.13	
	Pu	52	0.08	
	Am	584	0.93	
	Cm	100	0.16	
Fission product Rare earth	Y	618	0.98	
	La	1736	2.75	
	Ce	3393	5.38	
	Pr	1579	2.50	
	Nd	5770	9.15	
	Pm	46	0.07	
	Sm	1163	1.84	
	Eu	231	0.37	
	Gd	245	0.39	
	Alkali	Rb	474	0.75
Cs		3646	5.78	
Alkaline earth	Sr	1119	1.77	
	Ba	2370	3.76	
Noble metal	Zr	4976	7.89	
	Mo	4795	7.60	
	Tc	1050	1.67	
	Ru	3346	5.31	
	Rh	575	0.91	
	Pd	2376	3.77	
	Ag	118	0.19	
	Cd	203	0.32	
	Sn	137	0.22	
	Se	79	0.13	
	Te	716	1.14	
	Corrosion product	Fe	3500	5.55
	Contribution from solvent cleaning	Na	12650	20.06

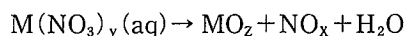
2. 乾式群分離フロー

群分離の対象とするPUREX再処理廃液の組成を表1に示した。これは、燃焼度48000 MWD/tUのPWR使用済み燃料を4年間冷却し、再処理過程でウランとプルトニウムを99.5%回収するとして計算された値である[1]。同表では、溶媒洗浄剤に由来するナトリウムと腐食生成物の鉄も考慮に入れている。廃液中には、希土類元素が超ウラン元素(TRU)の10倍量存在しており、かつ両者の化学的性質が類似しているため、乾式法でTRUを分離する場合には、希土類元素の効率的な分離が重要となる。そこで電中研では、TRU元素各々について99%以上回収し、そのときの希土類/TRUの除染係数を10以上とすることを当面の目標として研究開発を行っている。

図2に廃液からのTRUの乾式群分離フローを示す。フローは主に次の5工程よりなる。

[高レベル廃液の前処理技術]

(1)脱硝・固化工程：硝酸溶液である高レベル廃液を加熱し、酸化物に転換する。水蒸気、NO<sub>x</sub>ガスが発生する。



(2)塩化工程：酸化物を炭素粉と混合し、塩素

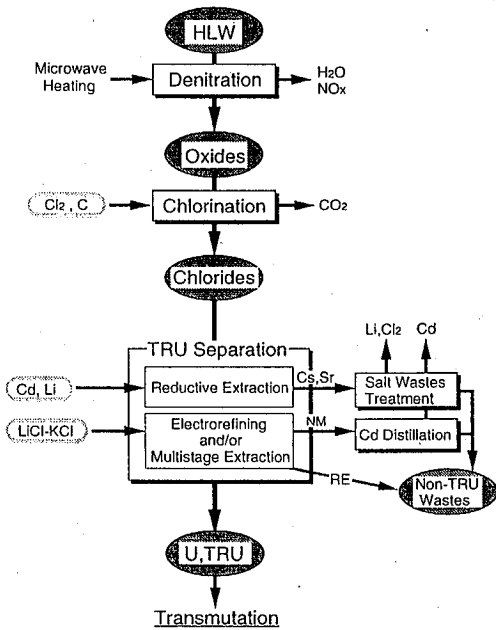
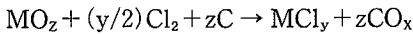


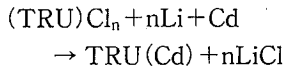
図2 高レベル廃液中のTRUの乾式分離フロー

ガスと反応させて塩化物に転換する。CO<sub>x</sub>ガスが発生する。

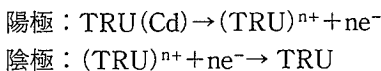


[溶融塩化物/液体金属系でのTRUの分離技術(図3)]

(3)還元抽出工程：溶融塩化物中のアクチニド塩化物をリチウム金属で還元し、液体カドミウム中に抽出する。このとき、白金族元素などの貴な金属と希土類元素の大部分と一緒にカドミウム中に抽出される。



(4)電解工程：カドミウム-アクチニド合金(白金族、希土類を含む)を陽極、固体電極を陰極としてLiCl-KCl共晶塩中で電解を行い、アクチニド金属を陰極に析出させる。このとき、白金族はカドミウム陽極中に残り、希土類元素は溶融塩中に残る。



(5)多段還元抽出工程：電解工程でTRUの回収率を上げると希土類元素との分離が難し

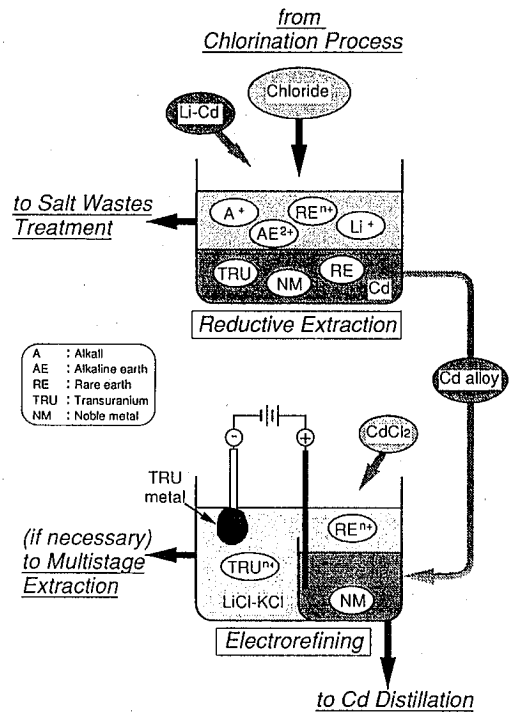
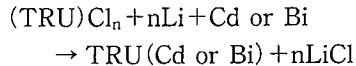


図3 溶融塩化物/液体金属系におけるTRUの分離法

くなるため、高回収率で純度のよいアクチニド金属を得るためには、電解工程後の溶融塩中から必要に応じて多段還元抽出工程によりアクチニド金属を回収することが有効である。ここでは、液体金属としてアクチニド/希土類の分離能の高いビスマスを用いることにより分離を効果的に行うことができる。



その他、TRU分離工程から発生する塩廃棄物の処理工程、カドミウム中から白金族元素を取り除くカドミウム蒸留工程、電解で得られるTRU析出物に付着した塩を取り除く工程等が必要となる。

次章以降に各々の工程の詳細と研究開発状況を記述する。

### 3. 前処理技術

高レベル廃液は硝酸溶液であるため、溶融塩

や液体金属を溶媒とする乾式分離法を適用できるように、前処理として硝酸根や水分を除去(脱硝・固化)し、塩化物に転換(塩化)する工程が必要となる。

以下に、脱硝・固化と塩化についてそれぞれまとめた。

### 3.1 脱硝・固化 [4]

脱硝・固化工程では、高レベル廃液を加熱し、水分を蒸発させ、さらに熱分解反応により硝酸塩を酸化物に転換する。試料内部に硝酸根が残存すると、次の塩化工程で脱酸素剤として用いられる活性炭との発熱反応により、試料の突沸や吹き上げが生ずる恐れがあるため、高い脱硝率が望まれる。図4に模擬高レベル廃液(Na、Rb、Cs、Ba、Zr、Ce、Te含有)の脱硝試験における脱硝温度、脱硝時間と脱硝率の関係を示す。加熱温度700°C、800°Cではそれぞれ約5時間、約1時間で99.9%以上が脱硝されるが、加熱温度600°Cでは脱硝率は約90%に到達した後はあまり向上しない。脱硝率90%試料の水溶出試験を行ったところ、溶出液中に硝酸根とアルカリ元素が検出された。また、同試料の水溶出試験前のXRD分析により、BaZrO<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>およびNaNO<sub>3</sub>が検出された。このことから、600°Cでは試料中のアルカリ元素の一部が脱硝されなかったと考えられる。なお、アルカリ元素以外の脱硝後の化学形はXRDにより同定さ

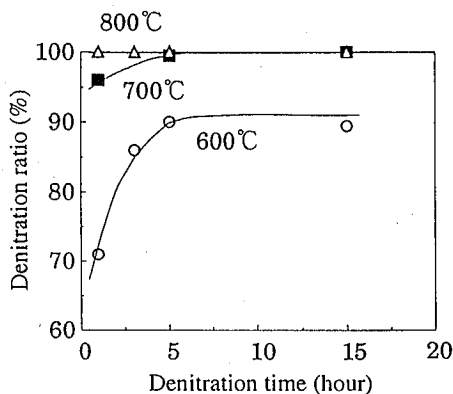


図4 模擬高レベル廃液の脱硝温度、脱硝時間、脱硝率の関係

れているが、アルカリ元素の脱硝後の化学形は同定できなかった。また、脱硝・固化される際に一部の元素が揮発した(アルカリ元素とテルル)が、とくにセシウムとルビジウムの揮発が著しく、その捕集法を検討する必要がある。

今後は、これまでに得られた基礎データや他工程との関係を考慮しつつ、脱硝温度、加熱方法等の条件を絞り込む予定である。

### 3.2 塩化 [1]

塩化工程では、酸化物を塩素と脱酸素剤と反応させて塩化物に転換する。塩化が不十分で酸素や水分が残留すると、次の高温冶金分離工程においてアクチニドや希土類元素等がオキシ塩化物あるいは酸化物を形成し、分離効率や物質収支に悪影響を及ぼすと予想される。そこで、塩化工程では酸素や水分の残留量を極力減らし、高い塩化率を達成する必要がある。これまでに図5に示す装置により、脱硝・固化から得られる酸化物組成を模擬した酸化物試薬を用いた塩化実験を行っている。

塩化実験では、酸化物試薬と炭剤を混合し約700°Cに昇温した後、塩素ガスを吹き込み反応させた。700°Cでは生成した塩化物は熔融し、図5の下部のつぼに回収される、また、揮発性塩化

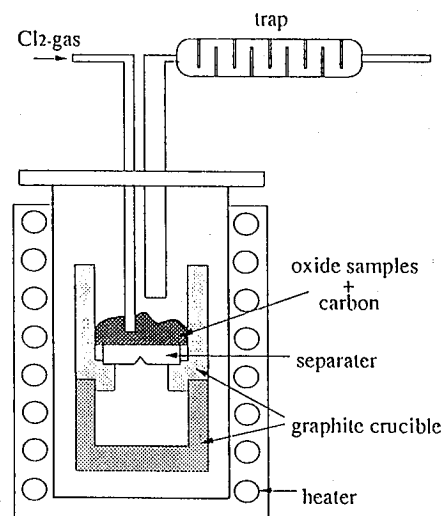


図5 塩化実験装置

物は上部のトラップに回収される。未反応物は上部のつばに残留する。本実験から、

- ①ナトリウム、バリウム、希土類元素は95%以上が溶融塩として下部のつばで回収される。
- ②ウラン、アルカリ元素、鉄の一部と、ジルコニウムの大部分は揮発性塩化物として上部トラップで回収される。
- ③モリブデン、ルテニウムは化学形が同定できなかったが、揮発性物質として上部トラップに回収される。
- ④セシウム、ストロンチウム、白金族は塩化率が悪く、相当量が反応部に残留する。
- ⑤希土類元素は約3%がオキシ塩化物として反応部に残留する。

という結果が得られた。

$\text{NpCl}_4$ の蒸気圧は $\text{UCl}_4$ と同程度であるため[6]、その挙動はウランと類似し、一部が揮発すると予想される。このため、揮発性塩化物を回収した後、溶融塩として回収された分と併せて次の還元・抽出工程に送る必要がある。実工程におけるトラップとして、400~600°C程度に保持された $\text{LiCl-KCl}$ 等の溶融塩浴を検討している。

上のように直接酸化物を塩化する方法では、反応初期に激しい反応が起こり、約100°Cの急激な温度上昇が観察された。このため、試料の吹き上がりや、未反応試料の残留などが起きやすいと予想される。そこで、塩化反応の進行をより緩慢にし、揮発を抑制するために、塩浴中で酸化物と塩素ガスを反応させる方法も併せて検討している。この塩化法では生成した塩化物は低融点の塩浴に溶解するため、反応温度を600°C以下の比較的低温に抑えることができる。また、塩化物の蒸気圧が下がるため、元素の揮発が抑制される。予備実験によると、アルカリ元素、アルカリ土類元素はほぼ100%が塩浴中に塩化物として回収され、揮発を抑制できることが確かめられた。塩化反応に伴う温度上昇は約10°Cであった。

#### 4. TRU 回収技術

前処理で塩化物に転換された元素群は、還元・抽出と電解精製により群分離される。本章ではこれまでに得られた実験データを基に乾式法によるTRUの回収について検討した。

##### 4.1 還元・抽出 [7-9]

###### 4.1.1 分配係数と分離係数

還元・抽出では、各元素の溶融塩-液体金属間の分配係数の差に基づいて元素分離が行われる。ここで、元素の分配係数を

$$D_M = \frac{X_M}{X_{MCl_n}} = \frac{\text{液体金属相の金属Mのモル分率}}{\text{塩相の } MCl_n \text{ のモル分率}} \quad (1)$$

$$D_{Li} = \frac{X_{Li}}{X_{LiCl}} = \frac{\text{液体金属相の金属Liのモル分率}}{\text{塩相の LiCl のモル分率}} \quad (2)$$

と定義すると、2つの元素MとM'の分離係数は

$$SF = \frac{D_M}{D_{M'}} = 10^{((n-n') \log(D_M) + c)} \quad (3)$$

と書ける。

###### 4.1.2 塩化物の生成ギブスエネルギー

元素の分配係数の差は、塩化物の生成ギブスエネルギーの差に大きく依存する。表2に各塩化物の部分モル生成ギブスエネルギーを示す。元素群は塩化物が安定となる順におよそ、セシウム、ルビジウム、アルカリ土類元素>II価の希土類元素(サマリウムとユーロピウム)>(リチウム)、ナトリウム>III価の希土類元素>アクチニド>ジルコニウム>(カドミウム)>鉄、ニッケル>(ビスマス)>貴金属となるため(ここで、リチウムは還元剤、カドミウムとビスマスは液体金属溶媒)、アクチニドを分離・回収するには、アクチニドより卑な元素群と貴な元素群を2段階で分離する必要がある。また、実験データは後述するが、アクチニドとIII価の希土類の分離係数はそれほど大きくないため、これら

表 2 塩化物の部分モル生成ギブスエネルギー (800 K)

element	$\overline{\Delta G_f^0}(\text{kJ/mol})$	element	$\overline{\Delta G_f^0}(\text{kJ/mol})$
Li	-343	U	-229
Na	-337	Np	-242
K	-360	Pu	-260
Rb	-359	Zr(III)	-179
Cs	-365	Cd	-133
Sr	-351	Fe	-120
Ba	-366	Ni	-92
Y	-270	Bi	-75
La	-292	Pd	-39
Ce	-286	Re(Tc)	-25
Pr	-287	Rh	-38
Nd	-282	Ru	-17
Sm(II)	-344	Se,Te	0
Sm(III)	-276		
Eu(II)	<-340		
Eu(III)	-243		
Gd	-270		

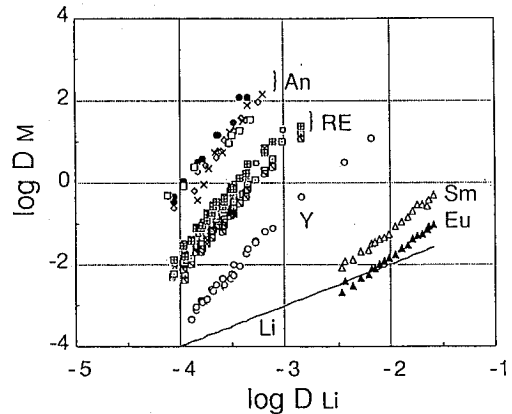


図 6 LiCl-KCl 共晶塩/液体カドミウム系におけるリチウムの分配係数に対するアクチニドと希土類元素の分配係数 (500°C)

の分離には、第 3 段階として多段還元抽出分離も検討している。

### 4.1.3 分配実験

還元・抽出におけるアクチニドと希土類元素の分離能を評価するために、LiCl-KCl/Cd 系と LiCl-KCl/Bi 系における分配係数を測定した。実験では、アクチニドや希土類元素の塩化物を LiCl-KCl 共晶塩中にあらかじめ融解し (濃度はそれぞれ 0.1~0.5 mol %)、液体金属中に所定量の Cd-Li あるいは Bi-Li の合金を還元剤として投入し、平衡到達後に、塩および金属の一部をサンプリングし、アクチニドや希土類元素の濃度を分析した。実験は、LiCl-KCl/Bi 系で希土類 8 元素と U、Np について、LiCl-KCl/Cd 系ではそれに加え Pu と Am について分配係数を測定した。

図 6 に LiCl-KCl/Cd 系の実験 (500°C) から得られた分配係数をリチウムの分配係数に対してまとめて示す。いずれの元素の分配係数も傾き一定の直線で近似され、その傾きはサマリウム、ユーロピウムとアメリカシウムで約 2、その他で約 3 となり、それぞれの元素の塩中の価数に対応する。一方、図 7 には LiCl-KCl/Bi 系 (500°C) における分配係数を同様に示す。LiCl-KCl/Bi 系においても分配係数は傾き一定の

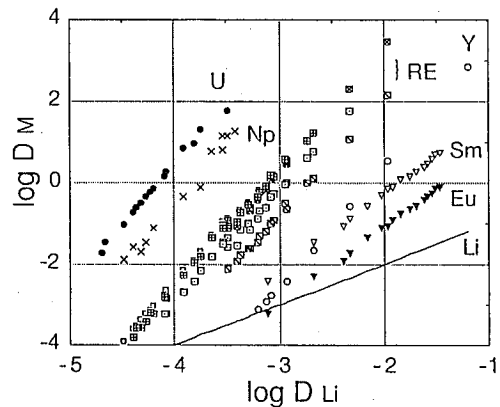


図 7 LiCl-KCl 共晶塩/液体ビスマス系におけるリチウムの分配係数に対するアクチニドと希土類元素の分配係数 (500°C)

直線として表される。分配係数の傾きが一定値を取ることから、分配実験中に塩中および金属中の溶質の活量係数は一定であったと考えられる。実験結果の詳細な検討については参考文献 [8] を参照されたい。

これらの分配係数の間隔から、(3)式を用いて元素間の分離係数を算出した結果を表 3 にセリウムを基準としてまとめて示す。II 価の元素の III 価の元素に対する分離係数は濃度に伴って変化するので、これらについてはセリウムの分配係数が 1 の条件における分離係数を示す。その結果、

表3 溶融塩/液体金属系におけるアクチニドと希土類元素のセリウムに対する分離係数

system	LiCl-KCl / Cd	LiCl-KCl / Bi
<b>actinide</b>		
U	49	850
Np	27	120
Pu	26	77*
Am**	17	-
Cm	-	-
<b>rare-earth</b>		
La	0.39	0.33
Ce	1	1
Pr	1.2	0.92
Nd	1.2	0.88
Sm**	0.000098	0.0042
Eu**	0.000022	0.00062
Gd	0.29	0.082
Dy	0.098	-
Y	0.011	0.0017

\* calculated from activity coefficient of Pu in Bi.

\*\* where log D(Ce) = 0.

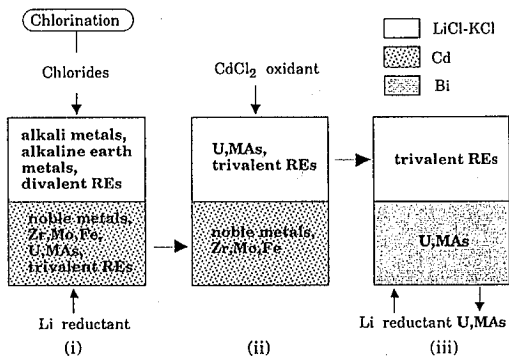


図8 還元・抽出工程の模式図

- (i) LiCl-KCl 塩中への Cs, Rb, Sr, Ba, Sm, Eu の回収
- (ii) 液体カドミウム中への Tc, Ru, Rh, Pd, Zr, Mo, Fe の回収
- (iii) LiCl-KCl/Bi 系を用いた多段抽出

①液体金属溶媒として Bi を用いると Cd に比べ、III 価の希土類とアクチニドの分離係数が 1~2 桁大きくなる。

②液体金属溶媒として Cd を用いると Bi に比べ、II 価の希土類とアクチニドの分離係数が 1~2 桁大きくなる。

ことが明らかとなった。また、同様の系で行ったアルカリ土類元素と希土類元素の分配試験から、アルカリ土類元素の分離係数もカドミウム溶媒を用いた方が大きかった [8]。

#### 4.1.4 還元・抽出フロー

塩化物生成ギブスエネルギーの順番と分配実験の結果から、還元・抽出では、①まずカドミウム溶媒を用いて卑な金属、貴な金属を粗分離した後、②ビスマス溶媒を用いた多段還元抽出などで III 価の希土類元素とアクチニドを十分に分離する、という概念が提案される。これを図 8 に模式的に示す。

#### 4.1.5 還元・抽出 (粗分離)

還元・抽出の第 1 段では、塩化で得られた塩化物に Cd-Li 合金を添加し、アクチニドに比べて卑な元素群 (アルカリ元素、アルカリ土類元素、II 価の希土類元素) を塩中に残留させつつ、

アクチニドや貴金属などをカドミウム中に回収する。この際、アクチニドとの分離係数があまり大きくない III 価の希土類元素の大部分もカドミウム中に抽出される。第 2 段でアクチニドを貴金属などと分離するには、所定量の CdCl<sub>2</sub> を含有する LiCl-KCl 共晶塩を添加し、アクチニドより貴な元素群 (貴金属やテクニウムなど) をカドミウム中に残留させつつ、アクチニドを塩中に抽出する。このとき、希土類元素はアクチニドと共に塩中に抽出される。これらの粗分離において、発生する廃棄物はアルカリ土類元素や II 価の希土類元素を含有する廃塩と、貴金属などを含有するカドミウムである。カドミウムはその高い蒸気圧を利用して貴金属などと揮発分離できる。廃塩の処理については 5 章で詳しく述べる。

#### 4.1.6 多段還元抽出 (アクチニドと希土類元素の分離)

分離係数を用いて、多段還元抽出におけるアクチニドと希土類元素の分離効率について解析的に評価できる。本報告では、1 段当たりのアクチニドと希土類元素の分離係数が大きい LiCl-KCl/Bi 系について計算した。多段抽出法としては、①アクチニドと希土類元素を含有す

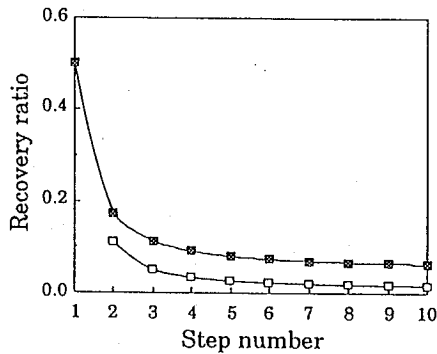


図9 LiCl-KCl/Bi系を用いてPuを99%以上Bi中に抽出する際に同伴する希土類元素の割合  
 —■— 多回抽出法  
 -□- 向流抽出法

る熔融塩に、Bi-Li合金を次々と添加しアクチニドを抽出する多回抽出法と、②湿式法のミキサセトラのように熔融塩相と液体ビスマス相を相互に移動する向流抽出法を対象とし、随伴する希土類元素の割合と抽出段数について検討した。計算条件として熔融塩と液体金属の溶媒のモル数を等しくとり、アクチニドを99%回収する際に同伴する希土類元素の割合を評価した。計算結果を図9に示す。段数を増やすにつれ、随伴する希土類元素量は漸減し、とくに最初の数段での分離効果が著しい。とくに向流抽出法では段数2段で大きく分離効率が向上するという結果が得られた。今後は、模擬物質を用いた多段還元・抽出試験から、理論分離効率と実効率の差、多回抽出法と向流抽出法の差等についてより詳細に検討していく予定である。

#### 4.2 熔融塩電解 [10]

熔融塩電解は、水溶液の電解では析出の困難な金属（アルカリ、アルカリ土類、希土類元素など）を得る場合にしばしば用いられるが、ここでは、熔融塩中の超ウラン元素を電解により還元し、希土類元素と分離して陰極で金属として回収する技術について述べる。熔融塩としては、融点が低く、広く用いられているLiCl-KCl共晶塩を選択した。

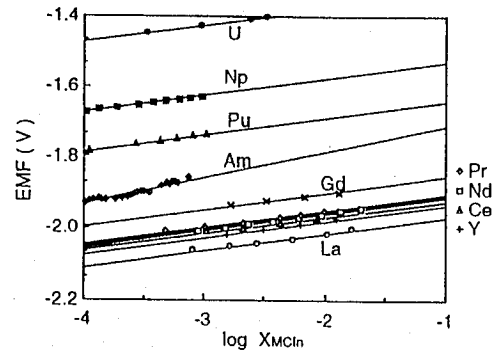


図10 450°CにおけるLiCl-KCl共晶塩中の金属塩化物濃度に対する起電力セル: M|MCl<sub>n</sub>, LiCl-KCl|AgCl(1 wt %), LiCl-KCl|Ag

##### 4.2.1 標準酸化還元電位

熔融塩電解における元素間の分離は、各元素の標準酸化還元電位より予想することができる。図10にLiCl-KCl共晶塩系でのアクチニドおよび希土類元素の標準酸化還元電位の測定結果を示した。測定では参照電極としてAg/AgCl電極を用いており、電位の卑な（マイナス側に絶対値が大きい）元素ほど塩化物として安定で金属に還元されにくい。アクチニドは希土類元素よりも還元されやすく、電解により選択的に陰極に析出することがわかる。たとえば、アクチニド、希土類元素が混在する系で電解を行うと、まず酸化還元電位の最も貴なウランが陰極で金属に還元されて析出する。そして、熔融塩中のウラン濃度が減少してくると、酸化還元電位が次に貴なネプツニウムの析出が始まる。同様にネプツニウムの電解が進むとプルトニウム、アメリシウムと析出し、やがて希土類元素の析出が始まる。アメリシウムの酸化還元電位は希土類元素に近いので、熔融塩中のアメリシウム濃度が小さくかつ希土類元素濃度が大きい条件下では分離が難しくなる。希土類元素以外の核分裂生成物は、電気化学的に貴な元素群（ロジウム、ルテニウム、モリブデン、テクネチウムなど）と卑な元素群（セシウム、ストロンチウム、バリウムなど）に分けられ、これらとアクチニドの標準酸化還元電位の差は大きいので、容易に分離できる。そのとき、貴な元素群



はイオンに酸化されないため溶融塩中に溶けず陽極に残留する。また、卑な元素群は陰極に析出せず溶融塩中に残留する。

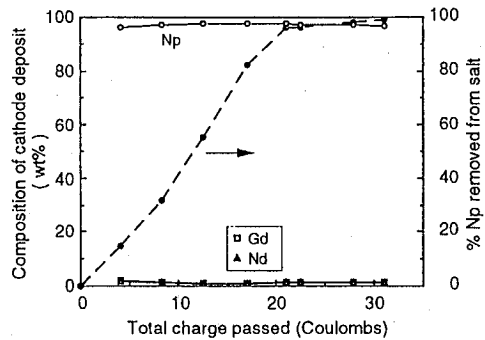
#### 4.2.2 陰極材の選択

電解により陰極ではアクチニド金属が析出するが、陰極材としては、ステンレス鋼、鉄などの固体陰極と、カドミウムなどの液体金属陰極が考えられる。液体金属陰極の利点としては、析出する金属が液体金属中に溶け込むため回収が容易であり、またカドミウムを用いれば蒸気圧が高いため揮発分離により容易にアクチニド金属を取り出せることがあげられる。しかし、カドミウム、ビスマス等の液体金属中の希土類元素の活量係数はアクチニドと比較して小さいため、液体金属陰極を用いると標準酸化還元電位から予想されるよりも希土類元素が析出しやすくなる。したがって、アクチニド/希土類元素の分離という視点から見ると、固体陰極の方が優れている。

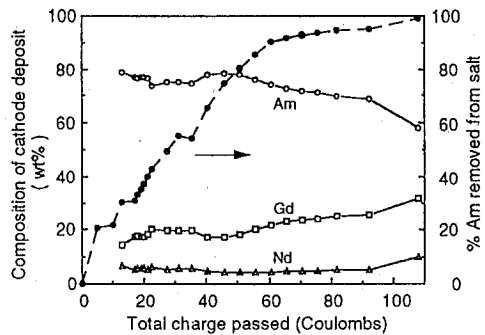
#### 4.2.3 アクチニド/希土類元素電解分離実験

電解におけるアクチニドの回収率と希土類元素からの分離の関係を測定するために、単純な系で電解実験を行った。実験では、アクチニドから1元素と希土類元素からガドリニウムとネオジウムを選択し(希土類元素の中でガドリニウムは標準酸化還元電位が最もアクチニドに近い、ネオジウムは高レベル廃液中に最も多く含まれるため)、それらの塩化物をLiCl-KCl共晶塩中に溶かして電解を行い、得られた陰極析出物の組成と溶融塩中に残留する各元素の濃度を測定した。実験は、アクチニドとしてウラン、ネプツニウム、プルトニウム、アメリカシウムの4元素について行った。

図11にネプツニウムとアメリカシウムの電解実験結果を示した。電解の進行に伴う陰極析出物組成および溶融塩中のアクチニド塩化物の除去率(電解前の溶融塩中のアクチニド量を100%とする)の変化を表している。電解は、アクチニドのみ析出させ、希土類元素を析出させないように陰極電位を制御して行った。Np/Gd、



Np/Nd, Gd separation test



Am/Nd, Gd separation test

図11 LiCl-KCl-TRUCl<sub>n</sub>-GdCl<sub>3</sub>-NdCl<sub>3</sub>系電解精製実験における、電解の進行に伴う、塩中からのTRUの除去率と陰極析出金属の組成の変化(450°C)

—: 陰極析出物の組成  
 ---: TRU塩化物の塩中からの除去率(%)

Nd系電解実験ではネプツニウムを99%以上除去することができた。ウラン、プルトニウムについても同様に希土類元素から容易に分離できることがわかった。一方、Am/Gd、Nd系電解実験ではアメリカシウムの酸化還元電位が希土類元素に近い、電解が進行して溶融塩中のアメリカシウム濃度が低下してくると希土類元素がいつしよに析出し、最終的には析出物中のアメリカシウム組成は60%を下回った。このとき希土類元素では、標準酸化還元電位の貴なガドリニウムがネオジウムよりも優先的に析出している。

#### 4.2.4 まとめ

以上をまとめると、

- (1)電解によりアクチニドを希土類元素から分離するためには、固体陰極の方が液体金属陰極よりも好ましい。
- (2)電解実験結果により、ウラン、ネプツニウム、プルトニウムは容易に希土類元素と分離できるが、アメリカシウムについては希土類元素の一部と一緒に回収されることがわかった。これは、標準酸化還元電位からの予想と一致する。
- (3)電解時、熔融塩中のアクチニド濃度が低くなると、陰極電位を希土類元素の析出しない電位に維持するために電流値を小さくすることが必要であり、かつ通常その領域では電流効率が低下する。したがって、電解で熔融塩中よりアクチニドを高回収率で分離しようとする処理時間が長くなることが予想される。

これらより、高回収率で純度の良いアクチニド金属を得るためには、電解と4.1で記した多段還元抽出を適切に組み合わせることが有効であると考えられる。

5. 乾式群分離から発生する塩廃棄物の処理・処分

乾式群分離法特有の廃棄物として高放射性的のセシウムやストロンチウムを含む塩化物が発生するが、塩化物は水に溶けやすいためそのままの形態では保管・処分が難しい。そこで、塩化物を深地層処分に適応する耐水性に優れた安定な廃棄物形態に転換するため、電中研では“(1)ガラス固化体への転換法[13]:塩化物を一旦金属に転換した後、空気と反応させて酸化し同時にガラス固化体を作る”と“(2)ソーダライト化[11]:塩化物をアルミン酸ナトリウム、石英と混合後、加圧加熱してソーダライトを製造する”について研究しており、また米国のアルゴンヌ国立研究所では、“(3)ゼオライトによる塩化物の安定化研究[12]”を推進している。以下に(1)、(2)について紹介する。

(1)ガラス固化体への転換

図12に、処理フローを示す。塩化物をガラス固化体に転換するとともに、その過程でリチウ

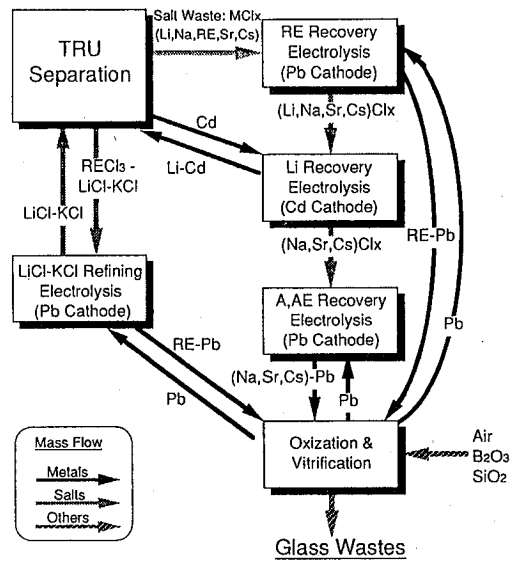


図12 廃塩処理フロー

ム金属、LiCl-KCl 共晶塩、塩素ガスをリサイクルすることを目的としている。

TRU 分離プロセスからは、処理の必要な次の2種類の塩化物が発生する。

(A)混合塩化物:還元抽出工程から発生する塩で、LiCl、NaCl を主成分とし、CsCl、RbCl、BaCl<sub>2</sub>、SrCl<sub>2</sub> と希土類元素の一部を含んでいる。

(B) RECl<sub>3</sub> を含む LiCl-KCl 共晶塩:電解および多段還元抽出工程から発生する LiCl-KCl 共晶塩を主体とし、希土類元素を含む塩

(A)混合塩化物は、まず塩中で最も金属に還元されやすい希土類元素を鉛陰極を用いた熔融塩電解で除去した後、リチウム金属をカドミウム陰極中に回収し、最後に再び鉛陰極でその他の全金属を回収する。そして、鉛中に含まれる活性金属を空気と反応させて酸化物に転換し、ガラス剤を加えてガラス固化体を製造する。なお、酸化処理により活性金属を除去した鉛は再び陰極として用いる。

また、(B) RECl<sub>3</sub> を含む LiCl-KCl 共晶塩は、鉛陰極を用いた電解により希土類元素を取り除い

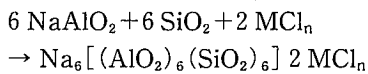
て精製する。

なお、熔融塩電解においてカーボン陽極で発生する塩素ガスは、排ガス中から深冷分離法により液化・回収し塩化工程にリサイクルする。

電中研では住友金属鉱山(株)と共同で、処理フロー各々の工程が成立することを実験的に確かめた。

## (2)ソーダライト化

ソーダライト ( $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6]2\text{MCl}_n$ ) は、塩化物を結晶格子の中に封じ込めている天然の鉱物として知られている。そこで、塩廃棄物に含まれる金属塩化物を材料として人工的にソーダライトを合成し水浸出試験を行ったところ、ガラス固化体に比較して耐水性に優れており、 $\gamma$ 線照射後においても水浸出率が変化しないことがわかった。ソーダライトの合成反応は



で表され、合成条件を図 13 に示した。

ガラス固化体への転換法は、塩廃棄物中からリチウム金属や塩素ガスをリサイクルでき、かつ最終的にガラス固化体という今までに多くの研究が積み重ねられている処分形態に転換でき

る利点を持つが、全体的に工程が煩雑である。一方、ソーダライト化は、工程が簡素でこれからの処分技術として期待できる。塩廃棄物処分においては、これらの研究を踏まえて、さまざまな塩化物組成およびそのときの処分条件に応じた処理法を選択していく予定である。

## 6. おわりに

2章で示した高レベル廃液の乾式群分離フローに基づき、高レベル廃液を塩化物に転換する前処理工程では、脱硝・固化および塩化において、酸化物や塩化物への転換が可能であるが、転換時に生ずる揮発成分の挙動の把握とその処理のためのプロセスの構築が重要であることを示した(3章)。一方、高温冶金群分離工程では、塩化物の生成ギブスエネルギーの差を用いて、アクチニドより貴な元素群(白金族やテクネシウムなど)、卑な元素群(アルカリ、アルカリ土類元素など)は容易に分離できるが、アクチニドと希土類元素の相互分離が重要な課題であり、多段還元抽出法や電解精製を効率よく組み合わせる必要があることを示した(4章)。また、発生する二次廃棄物量が少ないことが乾式法の長所の1つであるが、乾式分離における廃棄物の処理処分について検討した(5章)。今後は、さらに前処理および高温冶金分離における定量的な実験データ(とくにアクチニドについて)を蓄積することにより、実工程における物質収支を明らかにしていく予定である。

## 7. 参考文献

- [1] 井上正他：長半減期核種の乾式分離・消滅処理技術の開発、電力中央研究所総合報告 T 15 (1990)。
- [2] 倉田正輝他：長半減期核種の消滅処理技術の開発—超ウラン元素含有合金の製造とその特性の把握—、電力中央研究所研究報告 T 92005 (1992)。
- [3] 笹原昭博他：長半減期核種の金属燃料 FBR による消滅処理技術の開発—燃料に混入する希土類元素の影響と TRU リサイクルの解析—、電力中央研究所研究報告 T 88042 (1989)。

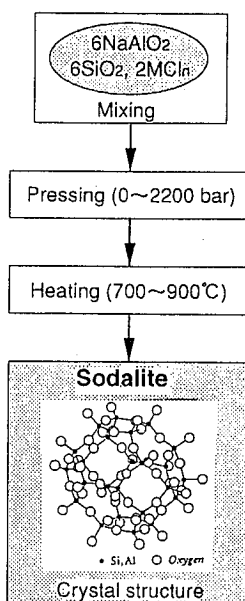


図 13 ソーダライトの合成手順

[4] 中村勤也 他：長半減期核種の乾式分離技術の開発—電気炉加熱法による模擬高レベル廃液の脱硝・固化挙動—、電力中央研究所研究報告 T 94056 (1995).

[5] Kiozumi, M. et al.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **20**, 529 (1983).

[6] Goode, J.H. ORNL-TN-828 (1964).

[7] Sakata, M. et al.: *J. Nucl. Mater.*, **185**, 56 (1991).

[8] Kurata, M. et al.: *J. Nucl. Mater.* (to be published).

[9] Kurata, M. et al.: *Proc. Int. Conf. on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems*, vol. 1, Sep. 11-14, 1995, Versailles, France p 1067, (1995).

[10] 坂村義治 他：長半減期核種の乾式分離技術の開発—高温冶金法による超ウラン元素の希土類元素からの分離基礎実験及び分離予測—、電力中央研究所研究報告 T 93068 (1994).

[11] T. Koyama et al.: *Proc. Int. Conf. on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems*, vol. 2, Sep. 11-14, 1995, Versailles, France, 1744 (1995).

[12] Lewis, M.A. et al.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2826 (1993).

[13] 井上正 他：長半減期核種の乾式分離技術の開発、電力中央研究所総合報告 T 39.