

乾式再処理と廃棄物[†]倉田正輝^{††} 西村友宏^{†††} 常磐井守泰^{††} 井上正^{††}

乾式再処理法は、プロセスが簡素で臨界裕度が大きく設備がコンパクトになることから、湿式再処理法に比べて経済的に優位となる可能性が高いと言われている。一方、乾式再処理法では塩化物やリン酸化合物等の固有の廃棄物が発生するが、これらの処理に関する研究開発は主工程に比較して遅れているのが現状である。本稿では、代表的な乾式再処理法についてそのフローをとりまとめ、乾式再処理法から発生する廃棄物の性状や処分技術開発の現状についてまとめる。

Keywords: 乾式再処理, 廃棄物, 熔融塩電解法, フッ化物揮発法, ゼオライト固化

Reprocessing using pyrometallurgical processes is generally considered to have economical benefits comparing with conventional aqueous processes because of the combination of simpler process and equipments, less criticality, and more compact facilities. On the other hand, the pyrometallurgical processes must generate peculiar wastes and R&D on those wastes is slightly inferior, as compared with the main processes. In this paper, process flows of major pyrometallurgical processes are firstly summarized and, then, the present R&D condition on the wastes are shown.

Keywords: pyrometallurgical process, radioactive waste, electro-refining, fluidization, zeolite

1 はじめに

乾式再処理法(以下、乾式法)は、PUREX 法等の湿式再処理法に比べ、プロセスが簡素で臨界裕度が大きく設備がコンパクトになることから、経済的に優位となる可能性が高いと言われている。乾式法に基づいて、米国ではアルゴンヌ国立研究所(ANL)で金属燃料を対象とした燃料サイクル(IFR計画)等が開発され(1995年に中止)、ロシアではロシア原子炉科学研究所(RIAR)で振動充填酸化燃料を対象とした燃料サイクル等が開発中である。国内においても乾式法の技術開発が進められている。本稿では前半で代表的な乾式法の概要を述べる。一方、乾式法では塩化物やリン酸化合物等の固有の廃棄物が発生するが、これらの処理に関する研究開発は主工程に比較して遅れているのが現状である。後半では、乾式法から発生する廃棄物の性状、物量、処分技術開発の現状についてまとめる。

2 乾式法プロセスの概要

2.1 金属燃料の再処理

Fig.1 に、ANL で開発されたプロセス等を参考に、電力中央研究所が提案している金属燃料乾式再処理プロセスのフローシートを示す[1-4]。以下に、簡単にプロセスを紹介する。

- (1) 使用済み U-Pu-Zr 合金燃料を解体・剪断する。希ガス FP や金属燃料に特有のボンド Na 材の大部分はここで蒸溜し除去される。揮発性 FP の一部も除去される。

[†] Pyro-processes and the Wastes, by Masaki Kurata (kurata@criepi.denken.or.jp), Tomohiro Nishimura, Moriyasu Tokiwai and Tadashi Inoue.

^{††} (財)電力中央研究所 Central Research Institute of Electric Power Industry 〒201-8511 狛江市岩戸北 2-11-1

^{†††} 核燃料サイクル開発機構 Japan Nuclear Cycle Development Institute 〒311-1393 茨城県東茨城郡大洗町成田町 4002

- (2) LiCl-KCl 共晶熔融塩を溶媒としたバッチ式の電解精製工程で、金属燃料の溶解と、U の固体陰極上への回収、あるいは Pu と U の液体 Cd 陰極中への回収を行う。操業温度は約 500 °C である。MA も液体 Cd 陰極中に Pu と同時に回収される。電解槽の模式図を Fig.2 に、電解精製工程のシーケンスを Fig.3 にそれぞれ示す。まず、塩中に U や Pu を溶解させつつ、U を固体陰極に回収する。これにともなって塩中の U 濃度が減少し、Pu 濃度が増加する。次に陰極を液体 Cd に切り替え、Pu と U の同時電解を行う。以後、陽極を次々に交換しながら固体陰極と液体 Cd 陰極による電解を繰り返す。約 20 バッチ(1 バッチは 1 燃料集合体を想定)処理すると、塩中のアルカリ元素 FP やアルカリ土類元素 FP の濃度が上昇し、除染係数が十分にとれなくなるため、浴塩を多段抽出に基づく TRU 抽出工程に供出する。一方で、塩中に溶解しない被覆管ハルと Zr より貴な金属 FP は、電解終了後に回収し、被覆管やエンドピース等と共に溶解炉で溶解して金属廃棄物とする。基礎試験から 99.9 %以上の Pu と U は塩中に溶解し、ハルから分離されることが示されているが、ハルに付着する Pu や U の回収に関する基礎検討も行われている。
- (3) 陰極に回収された Pu や U は陰極処理プロセスに送られ、付着する Cd や塩を蒸留分離した後に、Pu-U 合金のインゴット製品として燃料製造工程に供出される。蒸留された塩や Cd は電解精製工程にリサイクルされる。
- (4) 電解精製を繰り返し実施した浴塩中には、アルカリ、アルカリ土類、希土類等の卑金属 FP が蓄積され、除染係数の低下や崩壊熱による浴塩の温度制御不良等の原因となる。そこで、約 20 バッチ毎に浴塩を TRU 抽出プロセスに送り、Fig.4 に示す多段抽出法により残留する U, Pu, MA を選択的に回収した後に、浴塩を廃棄物処理プロセスに送る。回収した U, Pu,

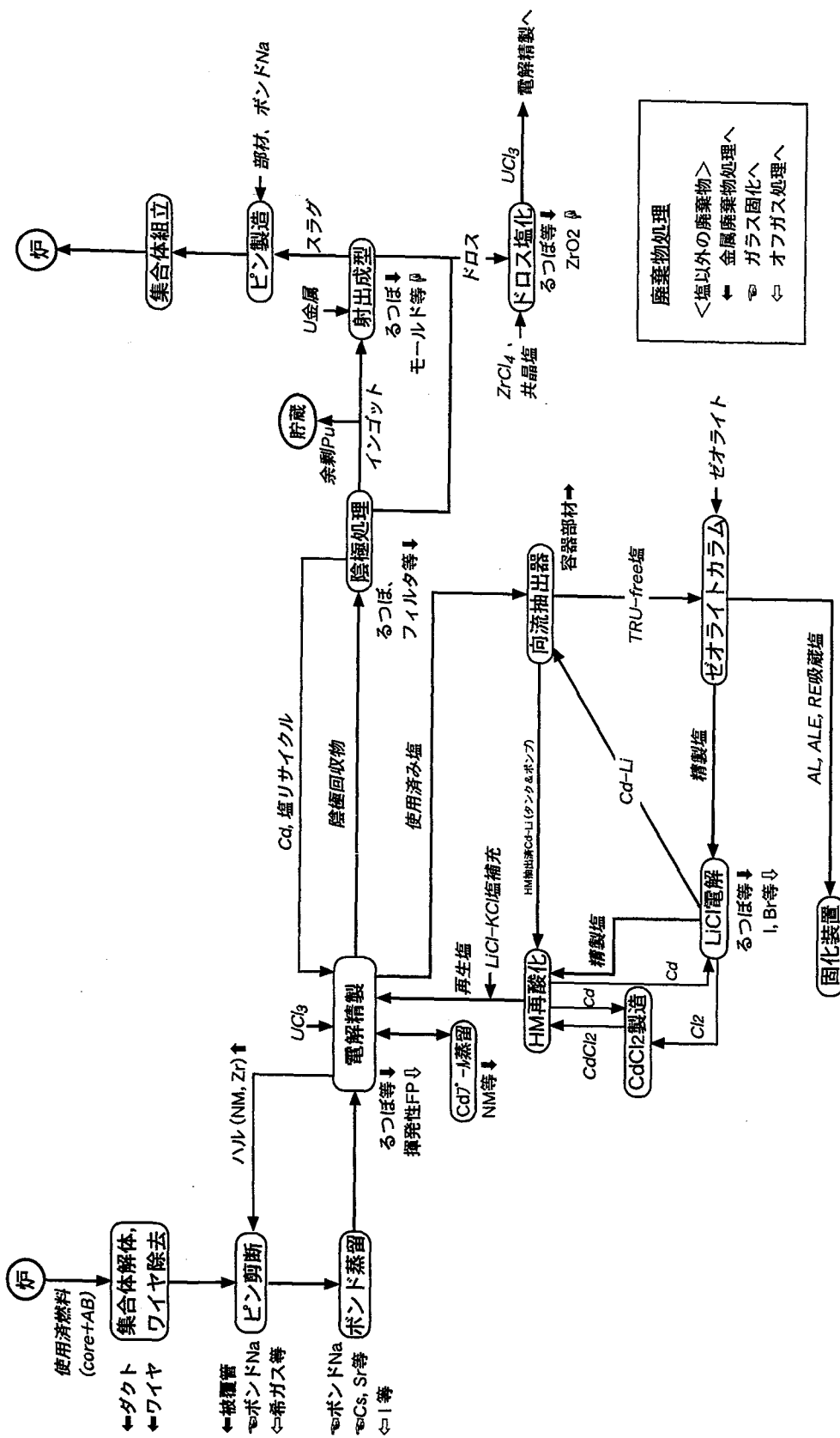


Fig.1 Process flow of reprocessing system for metallic fuel proposed by CRIEPI

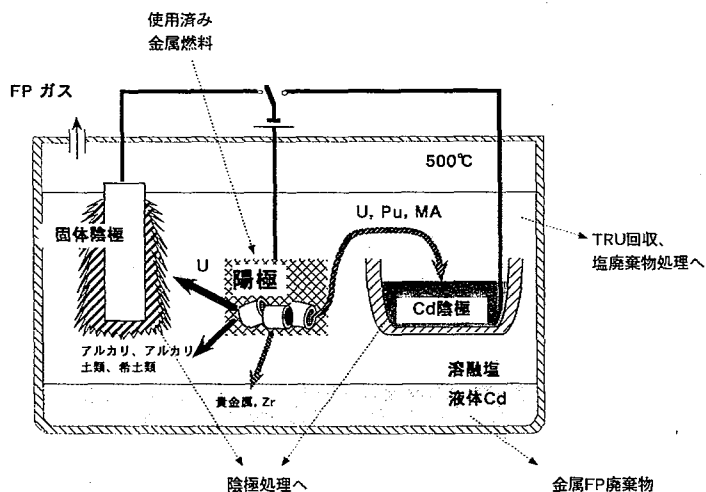


Fig.2 Schematic image of electro-refining process

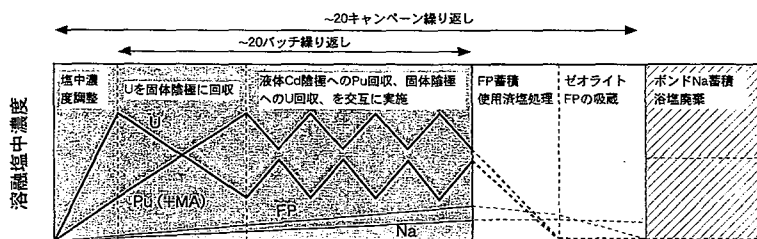


Fig.3 Electro-refining sequence And variation in molten salt composition

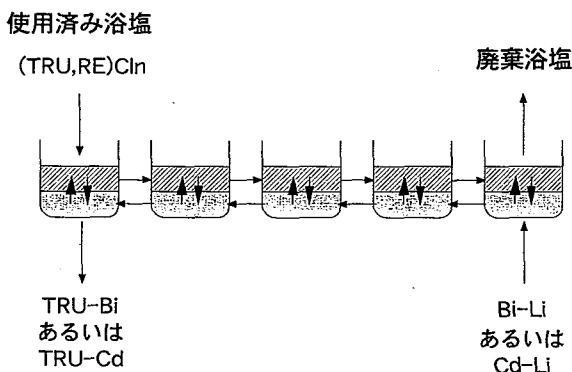


Fig.4 Schematic image of multi-step extraction process

MA は電解精製工程にリサイクルする。

- (5) Pu 等を回収した後の浴塩はゼオライトカラムを通過させることで、その中の FP 成分を回収する。FP を含むゼオライトカラムは、塩吸蔵ゼオライトとして廃棄物となる。また、蒸溜しきれないボンド Na も次第に浴塩中に蓄積されるが、Na はゼオライトカラムに吸着されにくいため、浴塩の融解温度が次第

に上昇することになる。そこで、浴塩中の Na 濃度が 10%を超えた場合には、浴塩をリサイクルせず塩廃棄物として廃棄する。

- (6) 回収された Pu と U のインゴットは、ドライバー燃料及びブランケット燃料用にそれぞれ U や Zr を添加して成分調整し、加熱溶解して石英モールドに射出成型し、棒状の燃料スラグとする。ANL の試験では、使用済みの石英モールドへの付着や、モールドやるつぼ材料と燃料の反応により数 %の Pu や U がロスとなる結果が得られている。そこで、射出成型工程で発生するドロスを塩化物に再転換し、電解槽にリサイクルする技術に関しても基礎検討が行われている。

次に、各工程の開発状況について簡単にまとめる。解体・剪断、電解精製、及び、陰極処理に関しては、Pu の回収とボンド Na 材の蒸溜を除いて ANL において EBR-II の使用済み燃料を用いた工学試験が実施されている。Pu 回収に関しては、米国の政治的な事情により、ANL で 100 g 規模の基礎試験による性能確認が終了した段階で研究が停止している。国内では電力中央研究所と日本原子力研究所の共同研究等により、小規模の Pu 試験が進められている。電力中央研究所と核燃料サイクル機構との共同研究も開始されている。ボンド Na 材の蒸溜はまだ基礎検討の段階である。

浴塩処理に関しては、塩廃棄物のゼオライト固化処理は ANL で工学試験段階にあるが、乾式の多段抽出法を用いた Pu,MA の回収やゼオライトカラムによる FP の回収については基礎試験段階で研究が停止している。また、多段抽出に関しては電力中央研究所と EU 超ウラン元素研の共同研究で TRU を用いた小規模試験が計画されている。

燃料合金の射出成型に関しては、ANL において過去に U-Zr 合金で数万本、U-Pu-Zr of electro-refining process.合金で約千本の EBR-II 新燃料を成型した実績がある。

2.2 酸化物燃料の還元処理

将来、金属燃料高速炉とその乾式再処理のシステムが展開されることを想定した場合、軽水炉時代から高速炉時代への転換期においては、金属燃料の乾式再処理プロセスで、使用済みの酸化物燃料や PUREX プロセスで生成される MOX 製品をを処理する必要がある。特に、湿式法では処理が難しくなることが懸念される軽水炉 MOX の使用済み燃料や高々燃焼度燃料等の処理には乾式法が適していると考えられる。これらの酸化物燃料を受け入れる技術として、酸化物の還元技術が提案されている[5-7]。本節では、有望な技術の一つである Li 還元法について紹介する。

Fig.5 に本プロセスの概念図を示す。

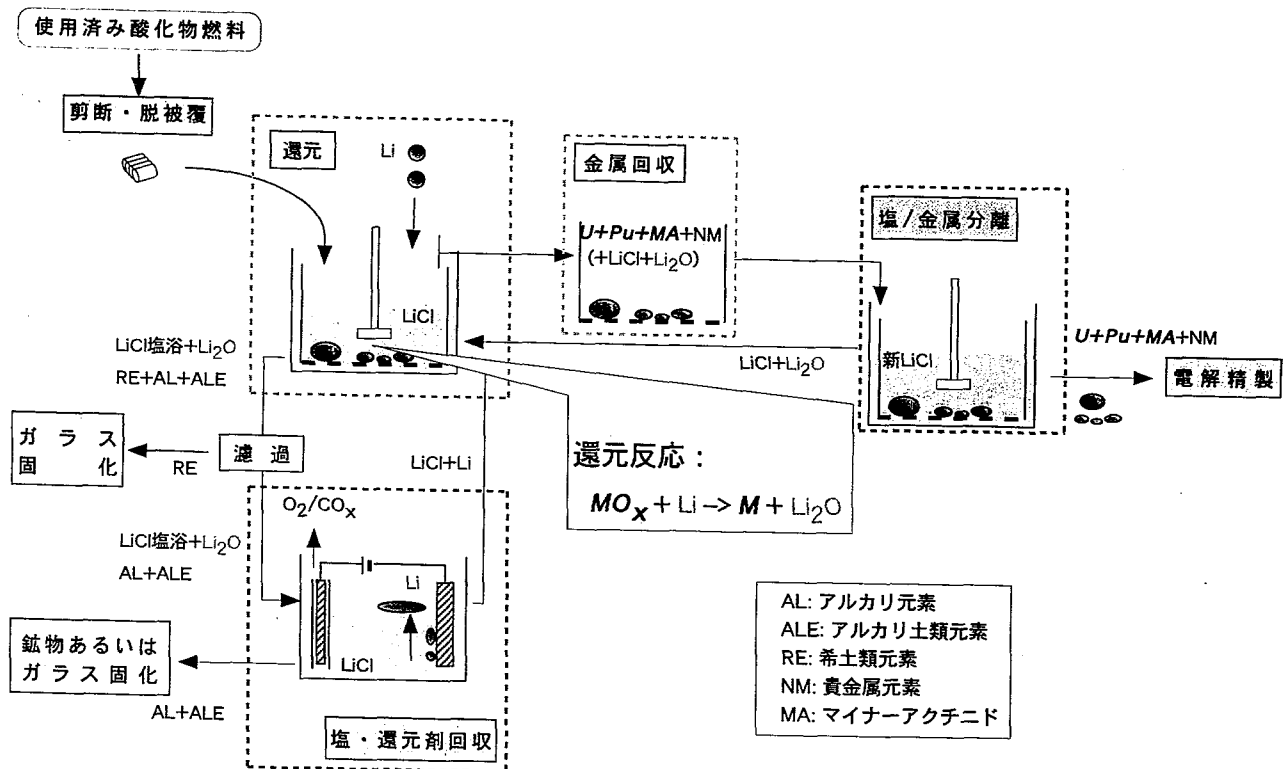
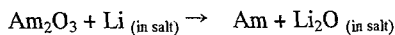


Fig.5 Process flow of Li-reduction

- (1) 解体・剪断した使用済みの酸化燃料を被覆管ごと溶融 LiCl 浴塩中に配置したバスケット中に装荷する。希ガス FP は解体・剪断工程で除去される。
- (2) LiCl 浴塩に溶解度を持つ金属 Li を添加し、これを還元剤とする酸化還元反応により、U や Pu を金属に還元して機械的に回収する。本工程の作業温度は約 650℃ と考えられている。被覆管ハルや貴金属 FP は還元された U や Pu とともにバスケット中に残留するが、アルカリ元素やアルカリ土類元素の FP は塩化物に転換され、また、I や Te 等は陰イオンとして塩中に溶解することから、これらを粗分離することができる。また、Pu や Am の酸化物は、Li 金属との固体どうしの反応では熱力学的に還元されないが、本プロセスでは、副産物の Li₂O が LiCl 浴塩に溶解し活量が低化することで、次式の反応が右に進み還元されることが証明されている。



- (3) 副産物として発生する Li₂O は、LiCl 浴塩中に溶解するが、これは電解法により金属に再転換してリサイクルする。浴塩中にはアルカリ元素等の FP が蓄積するため、塩の一部を廃棄し、新たな LiCl を添加するプロセスが検討されている。
- (4) 回収された U や Pu 金属は Fig.2 に示した金属燃料の乾式再処理における電解精製工程に陽極として供出される。Li 還元で回収された U や Pu には若干量の希土類 FP が付着するが、これは電解精製工程

で浴塩中の UCl₃ と反応し塩化物に転換すると考えられる。U の一部はこの反応により UO₂ として沈殿するため、これを Li 還元工程にリサイクルすることが課題である。

本プロセスは基礎試験段階にあるが、電力中央研究所で実施した Pu, Am, MOX 等の試験から、実験室規模で成立することが確認されている。

2.3 振動充填酸化燃料の乾式再処理

RIAR では、振動充填酸化燃料の乾式再処理プロセスの開発が行われている[8]。このプロセスを使用済み酸化燃料ペレット燃料に応用した研究開発も国内外で進められている。確立したフローシートはまだ得られていないが、検討されているプロセスの一例を Fig.6 に示す。また、Fig.7 には主工程の概念図を併せて示す。

- (1) 使用済み酸化燃料ペレット燃料を解体・剪断した後、次の塩素化溶解工程に適した形態（粉状）に調整するために、酸化雰囲気中で加熱して粉体化し被覆管と分離する。希ガスやハロゲンの FP は気体廃棄物として、被覆管ハルは固体廃棄物として分離される。また、ハルに付着する燃料成分は溶融塩により洗浄して回収することも検討されている。
- (2) 回収した粉末状の酸化物を NaCl-KCl-CsCl を主成分とする溶融塩中に投入し、約 650~700℃ の温度で塩素ガスを導入し、塩素化溶解を行う。この際、遷移金属 FP の一部が揮発性塩化物として分離される

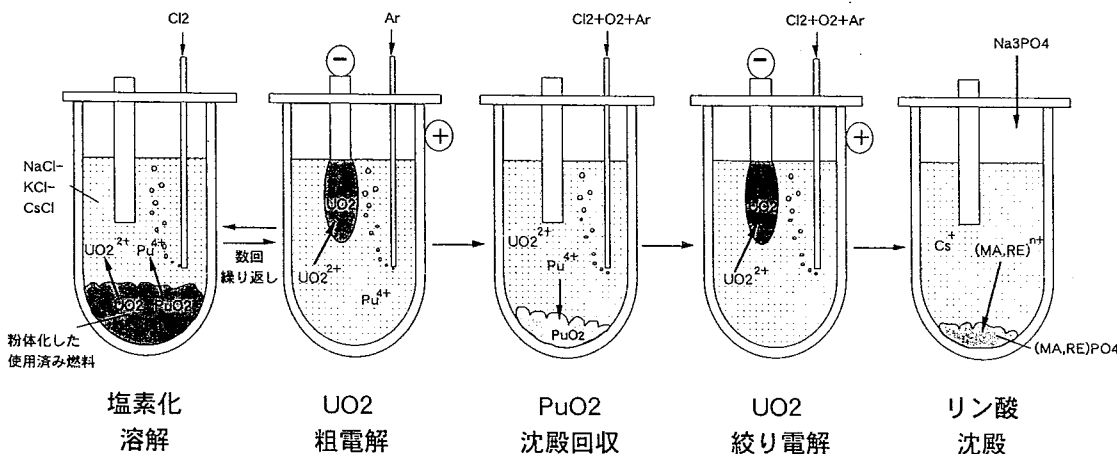


Fig.7 Process image of pyro-reprocess for viblopac-fuel

- ため、これを回収するプロセスの開発が課題である。
- (3) 次に、 PuO_2 の回収に障害となる U の塩中濃度を抑制するために、パイログラファイト電極を用いた UO_2 の電解を行う。RIAR のプロセスでは白金族 FP が UO_2 と同伴するため、ここで回収した U を燃料として利用するためには UO_2 から白金族を分離するプロセスの開発が必要となる。
 - (4) 次に浴塩に塩素と酸素の混合ガスを導入して PuO_2 を沈殿させ、これを機械的に浴塩からこし取って回収する。アルカリ金属、アルカリ土類元素、希土類元素等の FP と MA、及び、 UO_2 の一部が浴塩中に残留する。
 - (5) 浴塩に残留する UO_2 を電解で回収する。これには MA や希土類 FP 等がかなり同伴するため、当面は燃料にリサイクルせず、貯蔵することになると考えられる。
 - (6) リン酸 Na を添加して、アルカリ金属 FP 以外をリン酸沈殿としてこして回収する。浴塩は塩素化溶解にリサイクルするが、アルカリ金属が蓄積するため、数十回のリサイクルの後に全量が塩廃棄物となると想定されている。
 - (7) 回収された PuO_2 は付着する塩化物を蒸留分離した後、軽水炉燃料のリサイクル施設から供出された UO_2 粉末や酸素ポテンシャルを調整する U 金属粉末と混合して成分調整しつつ、被覆管に振動充填する。

本プロセスの開発状況について簡単に示す。RIAR では使用済み MOX 燃料を用いた 1 kg スケールの主工程の連続試験が実施され、マスバランスデータが取得されているが、ペレットの粉体化処理、揮発性塩化物の回収、白金族の分離、等のプロセスはいずれも国内外で基礎試験が実施されている段階である。また、本プロセスでは U と白金族の除染が悪く U を再利用しにくい点、MA の

回収が原理的に難しい点、高温で塩素ガスに耐食性のある材料の開発が必要である点等が大きな課題として指摘されている。塩素使用量を減らすため、 UO_2 を電解で溶解する方法も提案されているが、基礎検討に留まっている。一方、新燃料を用いた振動充填燃料の成型・加工は工学規模の十分な実績がある。

2.4 フッ化物揮発法による乾式再処理

フッ化物揮発法を用いた酸化物使用済み燃料の再処理に関しては、60 年代～70 年代にかけて日米欧露で精力的に研究が行われた[9-11]。その後、ロシアを除いて研究が停止したが、近年、本法の有する高いポテンシャル、特に、軽水炉時代から高速炉時代への過渡期のシナリオに様々なオプションを提示できるポテンシャル等から、再び注目されつつある。Fig.8 にプロセスフローを簡単に示す[12]。

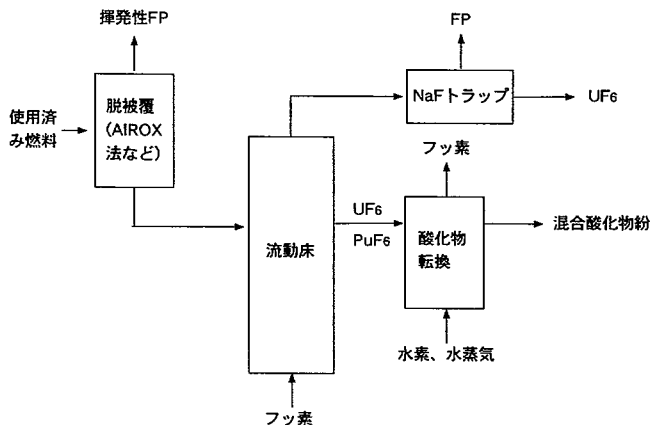


Fig.8 Process image of fluoride process

- (1) 使用済み燃料を剪断・脱被覆し、AIROX 法などにより燃料を粉体化する。この際、揮発性の FP は除去される。
- (2) 流動床法により、酸化物燃料粉末とフッ素ガス等を反応させ、 UF_6 を揮発させ粗分離する。
- (3) ついで、フッ素ガス濃度や反応温度を上げ、 UF_6 を PuF_6 を混合物として揮発させ回収する。
- (4) UF_6 には揮発性の FP が混入するため、これを NaF などのトラップで吸着除去する。これにより、極めて高除染の U が回収できる。
- (5) 一方、 UF_6 と PuF_6 の混合物は、混合したまま酸化物転換工程に移送される。酸化物転換では、成長核として酸化物粉末を送荷した転換塔に UF_6 と PuF_6 の混合ガスを導入し、水蒸気と水素と反応させて、酸化物を成長させる。酸化物粉末は分級した後、振動充填燃料として供出する。

本プロセスについては、70 年代までに ANL 等で工学規模試験まで実施されている。U の回収には所定の成果を収めているが、Pu に関しては、一部が不揮発性のフッ化物を形成し廃棄物に移行するという問題点が指摘されている。しかしながら、他の乾式法では主工程に熔融塩電解を用いているのに対し、本法は化学反応に基づいているため、反応が単純でプロセスが簡単になる可能性がある。また、ロシアでは流動床の替りにフレーム炉を用いたフッ化プロセスを提案している。

3 乾式法プロセスから発生する廃棄物とその処理

乾式法においても、高レベル廃棄物、TRU 廃棄物、雑固体廃棄物、低レベル廃棄物等が発生する。一般に、乾式法は湿式法より廃棄物量が少ないと言われている。しかし、塩化物、リン酸化合物、フッ化物等の乾式法固有の廃棄物は、ガラス固化体への溶解度が小さいため [13,14]、現状では、高レベル廃棄物の物量に関しては湿式法とほぼ同量か、むしろ若干大きくなると想定されている。そこで、乾式法から発生する高レベル廃棄物の物量を減らすために、ホウケイ酸ガラス固化体以外の処分法の検討も進められている [15,16]。

一方、廃棄物に関して乾式法が湿式法より有利になる可能性が高いのが、プラントがコンパクトになることに伴ったプロセス管理用の分析試料、TRU 廃棄物詰め替え等から発生する廃棄物、設備機器の廃品等の雑固体廃棄物や二次廃棄物の物量である。予備的な評価では物量が約 1/2 になると推定されているが、実用規模のプラントに基づいて正確に定量化するには至っておらず、今後の大きな課題となっている。さらに、乾式法はコンパクトではあるが、主工程では高温の熔融塩や液体金属を溶媒とするため、容器材料の寿命が課題となっている。

3.1 金属燃料の乾式再処理から発生する廃棄物とその処理 [17,18]

本プロセスからは、(1) 塩吸蔵ゼオライト、(2) 金属廃棄物、(3) モールド廃棄物、(4) ボンド Na 廃棄物、(5) 廃棄浴塩、(6) 気体廃棄物の 6 種類の廃棄物が発生する。この中で、いわゆる高レベル廃棄物に該当するのは、Sr 等を含む塩吸蔵ゼオライトと Cs 等を含むボンド Na 廃棄物である。貴金属 FP が主体の金属廃棄物は数十年の冷却期間を置くことで放射能強度がハル・エンドピース並に減衰されることから、一時貯蔵後に TRU 廃棄物として処分することが考えられている。モールド廃棄物も TRU 廃棄物に区分できると考えられる。

(1) 塩吸蔵ゼオライトの処理

ゼオライトはホウケイ酸ガラスとほぼ同様の成分を持つが、塩化物はホウケイ酸ガラスへの溶解度が小さく (約 1.2 wt%)、ガラス品質を低下させると言われている。従って、塩吸蔵ゼオライトを直接ガラス固化することは不可能ではないが、廃棄物量が增大するため得策ではない。そこで、塩素を除去する前処理を実施してからガラス固化する方法や、ガラス結合ゼオライトやソーダライト等、ガラス固化以外の方法で固化体とする方法が開発中である。これについては後の章で簡単に紹介する。

(2) 金属廃棄物の処理

金属廃棄物中に存在する Ru-106 の崩壊に伴い放射能や発熱量が減少するため、数十年の貯蔵を経た後に TRU 廃棄物としてセメント固化することが検討されている。また、ANL では金属廃棄物のまま TRU 廃棄物として直接処分することが提案されている。

(3) モールド廃棄物の処理

放射能レベルはハル・エンドピース並と考えられるため、TRU 廃棄物としてセメント固化する方法が検討されている。また、モールド材料は石英であり、その発生量も小さいことから、ガラス固化体の成分として用いる考え方もある。

(4) ボンド Na 廃棄物の処理

主成分は Na であるが、Cs を含有するため、高レベル廃棄物としてガラス固化することが想定されている。ボンド Na の物量が大きいから、これを分離し燃料にリサイクルするプロセスについても基礎検討が行われている。

(5) 廃棄浴塩の処理

廃棄浴塩の放射能は十分に低いため、セメント固化処理が適用できると考えられている。

(6) 気体廃棄物の処理

気体廃棄物に関してはその捕集法や処理法ともに基礎検討の段階である。

3.2 酸化物燃料の還元処理から発生する廃棄物とその処理

酸化物燃料の還元処理プロセスを用いて、酸化物使用済み燃料を金属燃料の乾式再処理プロセスに適用する場合にも、金属燃料の乾式再処理とほぼ同様の廃棄物が発生する。Li還元浴と電解精製浴の2箇所から廃塩化物が発生するため、廃塩化物の物量が增大すると考えられる。

3.3 振動充填酸化物燃料の乾式再処理から発生する廃棄物

本プロセスはまだフローが確立しているとは言えないが、(1)リン酸塩廃棄物、(2)ハル等の金属廃棄物、(3)塩素化溶解で発生する揮発性の塩化物を含む気体廃棄物、(4)廃棄浴塩、(5)貴金属廃棄物、(6)剪断・脱被覆工程から発生する気体廃棄物、等が発生すると考えられる。熱脱被覆を用いてアルカリ元素FP等を(6)として排出することができれば、気体廃棄物処理の負担は増大するが、廃棄浴塩の物量を著しく低下できる可能性がある。また、本プロセスでは現在のところ UO_2 を単体で回収することができないため、プロセスから発生する2種類の UO_2 を含むプロダクト(白金族の混入する UO_2 とMAや希土類元素の混入する UO_2)を一時貯蔵することとしている。これらより高レベル廃棄物に該当するのは、(1)と(3)となる。

(1) リン酸塩廃棄物の処理

ホウケイ酸ガラスへのリン酸イオンの含有量の制限値は約3 wt%であるので、金属燃料の乾式再処理から発生する塩吸蔵ゼオライトと同様に、リン酸塩廃棄物を直接ガラス固化する処理法は不可能ではないが、経済的ではない。従って、リン酸塩化合物を酸化物等に転換する前処理プロセスの開発、あるいは、リン酸ガラス固化体の開発が必要である。

(2) 金属廃棄物の処理

金属廃棄物を溶融塩で洗浄することを想定すると、本プロセスから発生する金属廃棄物の放射エネルギーや発熱量はハル・エンドピース並と考えられることから、セメント固化できると考えられている。

(3) 揮発性塩化物の処理

揮発性塩化物は冷却して捕集できると考えられるが、ホウケイ酸ガラス中に固化処理する方法は塩素イオンの溶解度制限のため、経済的でない。また、放射能強度が高いため、セメント固化も適用できないと考えられる。塩素イオンを分離するプロセスの開発が必要である。一方、乾式法を応用した高レベル廃棄物からのTRUの分離プロセスでは、溶融塩を用いた揮発性塩化物の回収と浴塩へのリサイクルが提案されており、本プロセスに適用できる可能性がある。

(4) 廃棄浴塩の処理

現在、様々な処理法について基礎検討の段階であるが、熱脱被覆を用いてアルカリ金属FPを十分に除去することができればセメント固化等に対応できる可能性がある。

(5) 貴金属廃棄物の処理

基礎検討の段階である。

(6) 気体廃棄物の処理

熱脱被覆を用いる場合には、IやTe等に加えて大量のアルカリ元素FPが揮発するため、これらの捕集法を開発する必要がある。仮に捕集することができれば、ガラス固化処理できると考えられる。

3.4 フッ化物揮発法による再処理から発生する廃棄物[12]

本法では、以下のような廃棄物が発生すると考えられている。(1)流動床のアルミナ媒体、(2)NaF等のFP吸着剤、(3)ヨウ素吸着剤、(4)HF吸着剤、(5)気体廃棄物、(6)ハル廃棄物。このうち、Puが残留するアルミナ媒体とFP吸着剤が高レベル廃棄物に該当すると考えられる。これらは一法としてフィルターガラスとして固化処理することが検討されている。また、酸化物への再転換で発生するHFを $CaCO_3$ などで吸着処理する場合には大量の CaF_2 廃棄物が発生するため、HFをリサイクルする方法も検討されている。

4 代替処理技術[19-26]

乾式法固有の廃棄物として、高放射性のCsやSrを含む塩化物が発生するが、塩化物は水に溶け易いためそのままの形態では保管や処分が難しい。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技術の基礎検討が進められている。リン酸化合物の廃棄物や、金属廃棄物についても検討が行われている。本章ではこれらを簡単に紹介する。

4.1 ガラス結合ゼオライト固化

ANLでは、塩廃棄物を吸蔵したゼオライトを低融点のガラスで固める『ガラス結合ゼオライト』の開発を行っている。ゼオライトはアルミノケイ酸塩鉱物の総称であり、天然物や人工物がある。一般的な用途としてモレキュラーシーブや陽イオン交換体、石油の精製等がある。Fig.9にANLが提案しているガラス結合ゼオライトの製造手順を示す。塩吸蔵ゼオライト表面には吸蔵されていない塩化物が物理吸着しているため、これに無水ゼオライトを添加し、450℃に加熱したブレンダーでゼオライト中に閉じこめる。ゼオライトにガラスを結合剤として添加し、HIP(720℃, 28 MPa)により固化体とする。ゼオライトとしては予備試験よりCsやSrの吸着能力に優れた人工ゼオライトのゼオライトAを選定している。また、

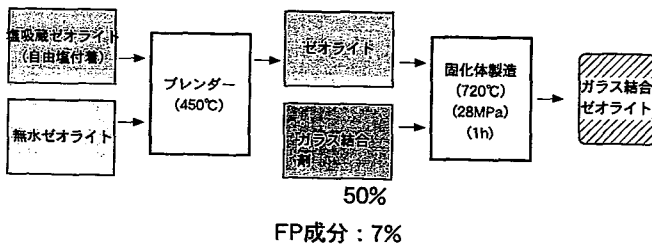


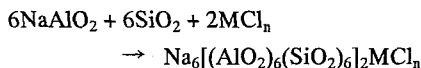
Fig.9 Process flow of preparation for glass-bounded zeolite

ゼオライトは約 700 °C 以上で結晶構造が変化するため、ガラス結合剤としては SiO₂ 濃度が高く、低融点のホウケイ酸ガラスを選定している。

ゼオライト固化体の特性に関する様々の基礎試験が実施されている。塩吸蔵特性に関しては、ゼオライト中に模擬 FP 元素と U が約 35 wt%，塩素が約 13 wt% 吸蔵される結果が得られている（ガラス結合剤を添加した場合には FP と U の重量は約 12 wt% と推定される）。また水への耐浸出性では単位表面積辺りのアルカリ元素等の浸出速度はガラス固化体より約 1 桁低いことが解明されている (Table 1)。

4.2 ソーダライト固化

ソーダライト (Na₆[(AlO₂)₆(SiO₂)₆]₂MCl_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。電中研において、ソーダライト固化に関する基礎試験を実施している。ソーダライトの合成反応は



であり、粉碎・混合した試薬を圧縮・加熱して試験体を調整した。これを用いた水浸出試験を実施し、ガラス固化体に比較して耐水性に優れており、γ 線照射後においても水浸出率が変化しないことを解明した。ただし、純粋なソーダライトを調整するには至っておらず、製造法の開発が課題となっている。

4.3 ホウケイ酸ガラス固化

電中研では、塩廃棄物をこれまでに多くの研究が積み重ねられてきているガラス固化体に転換するプロセスの開発を実施している。また、その過程でリチウム金属、LiCl-KCl 共晶塩、塩素ガスをリサイクルすることも目的としている。Fig.10 にプロセスフローを示す。まず、塩廃棄物に残留する希土類塩化物を液体鉛電極を用いて還元・回収する。ついで、非放射性であり還元剤としてリサイクルできる Li 金属を Li と親和性の高い液体 Cd 陰極を用いてできるだけ回収して廃棄物を減容する。最後に再び液体鉛陰極でアルカリ金属やアルカリ土類の FP

Table 1 Leaching rate of alkali-element

	ソーダライト 試験体	塩吸蔵 ゼオライト	SRL-202G*
Li	0.0016	0.12	0.29
K	0.0060	0.031	0.22
N	0.0019	0.018	0.28
a	0.0013	0.0066	NM
Cs	0.0000021	0.00001	NM
Sr	0.0000059	0.00001	NM
Ba	0.00073	0.0048	0.14
Al	0.00084	0.0041	0.23
Si	0.0021	NM	NM
Cl	0.0029	NM	NM
I			

* ホウケイ酸ガラス固化体

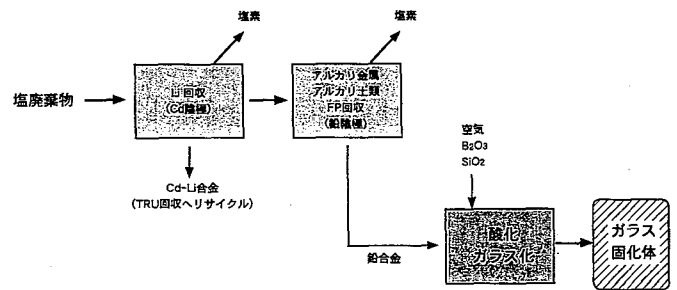


Fig.10 Process flow of vitrification for salt-waste

を回収する。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、電解精製で酸化剤として用いる塩化カドミウムや塩化鉄の製造にリサイクルする。回収された FP と鉛の合金に B₂O₃ と SiO₂ を添加し、約 800 °C で溶融後に空気を導入することで FP の酸化物をスラグ状の B₂O₃-SiO₂ 中に回収する。残った液体鉛は電極剤としてリサイクルする。これまでに、基礎試験レベルで各プロセスが成立することが確認されている。

産業創造研究所では、アルカリ金属等の塩化物をホウ酸と直接反応させて酸化物に転換し、さらにケイ酸を添加してホウケイ酸ガラス化する方法を検討している。基礎試験においてスラグ状の製品が得られているが、反応温度が約 1000 °C と高いため、CsCl 等が一部揮発する結果が得られている。

4.4 リン酸化合物沈殿及びリン酸ガラス固化

RIAR では、浴塩に残留するアルカリ土類金属、希土類金属、さらに、MA の塩化物をリン酸 Na を添加してリン酸化合物として沈殿し、付着塩蒸留後に廃棄物とすることを提案している。リン酸化合物に関しては、基礎的な熱力学データも少ない上、粉末状のリン酸化合物が高レベル廃棄物として適切かどうかの検討が必要である。また、リン酸化合物に酸化鉛や酸化鉄を添加して、鉛-

鉄-リン酸ガラスとして固化する考え方も提案されている。RIARのプロセスではアルカリ金属FPがほぼ全量塩に残留するため、熱脱被覆との組み合わせにより、前処理でこれを除去する工夫が必要とされている。

4.5 金属廃棄物の金属固化

ANLでは、電解後に残留する貴金属廃棄物を被覆管のハルやエンドピースとともに溶解処理し、金属固化体として廃棄することを検討している。標準的な廃棄体組成としてステンレス鋼に金属燃料成分のZrを約15 wt%と貴金属FPを約4 wt%添加することを考えている。廃棄体中の金属の相構造や水に対する腐食性などについて基礎試験が実施され、付着する微量のPuはFeとZrの化合物中に溶解すること、この化合物は貴金属添加の影響を受けないこと等が明らかとなっている。

4.6 フィラーガラス固化

アルミナ媒体をフィラーとし、ホウケイ酸塩をマトリクスとして、随伴するフッ化物をホウ酸で酸化物に転換し、固化体とする方法である。

5 まとめ

乾式法は、溶媒や還元剤などをリサイクルできる上、プロセスがコンパクトであることから、湿式法に比べて建設コストやランニングコストを抑制できる可能性を有しており、これまでの研究開発により、主工程に関しては概ね工学技術の段階に到達している。一方、乾式法では固有の廃棄物が発生するが、その処理技術は基礎検討の段階にあり、今後の研究開発が必要である。

参考文献

- [1] 日本原子力学会編：金属燃料サイクル技術—その現状と将来の見通し—。(1995).
- [2] Ackerman, J.P., McPheeters, C.C.: Advanced waste forms from spent nuclear fuel, Proc. of Int. Conf. on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems, GLOBAL '95, vol.1, Versailles, France, Sep. 11-14, 1995, pp. 749-757.
- [3] 小山正史, 飯塚政利：乾式再処理プロセスの性能評価—評価モデルとマスバランスの検討—。電力中央研究所研究報告 T92078 (1993).
- [4] 井上正, 横尾健, 塚田毅, 尾形孝成, 倉田正輝, 坂村義治, 土方孝敏, 飯塚政利, 木下賢介, 太田宏：金属燃料高速炉の乾式再処理プラントの設計評価。電力中央研究所研究報告 (印刷中)。
- [5] Johnson, G.K.: Development of lithium reduction process, ANL-IFR-254 (1995).
- [6] 加藤徹也, 油田良一, 倉田正輝, 森山裕丈：酸化物燃料の還元技術の開発—リチウム還元工程における希土類元素の挙動—。電力中央研究所研究報告, T99009 (2000).
- [7] 宇佐見剛, 加藤徹也, 油田良一, 倉田正輝, 井上正, Sims H., Jenkins J.A.: 酸化物燃料の還元技術の開発—リチウム還元工程におけるアクチニドの挙動—。電力中央研究所研究報告 (印刷中)。
- [8] Bychkov, A.V., Skiba, O.V., Porodnov, P.T., Kormilitzein, M.V., Babikov, L.G., Smolensky, V.V.: Development of the pyroelectrochemical process for demonstration fuel cycle of an actinide burner reactor. Proc. of Int. Conf. on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems, GLOBAL '95, vol.1, Versailles, France, Sep. 11-14, 1995, pp. 516-523.
- [9] 日本原子力研究所 日本原子力研究所再処理研究室：乾式再処理における F2 二段フッ素化法の開発。JAERI-M6393 (1976).
- [10] Vogel, R.C., Levenson, M., Proud, E.R.: Fluidization and volatility processes, ANL-7575 (1968).
- [11] Knudsen, I.E., Levitz N.M., and Jonke A.A.: Engineering development of fluid-bed fluoride volatility processes, ANL-6902 (1964).
- [12] 深澤哲生：改良フッ化物揮発法, アクチニド元素の化学と工学専門研究会, 京都大学原子炉実験所, 平成12年1/17-18 (口頭発表)。
- [13] Jantzen, C.M.: U.S. DOE Rep. no. DPST-86-389 (1986).
- [14] 吉岡正弘, 稲田栄一：ガラス固化技術開発施設ワールド試運転結果, 動燃技報, No.91, 1994, pp.111-122.
- [15] Strachen, D.M., Schulz, W.W.: Characterization of pollucite as a material for long-term storage of cesium-137. American Ceramic Society Bulletin, 58 (9) 865-868 and 871 (1979).
- [16] 西村友宏：乾式再処理における放射性セシウム塩廃棄物固化体の開発。電力中央研究所研究調査資料 T95905 (1996).
- [17] McDeavitt, S.M., Abraham, D.P., Park, J.Y., Keiser, Jr. D.D.: Stainless steel - zirconium waste forms from the treatment of spent nuclear fuel, JOM 49, 29-32 (1997).
- [18] Koyama, T., Seto, C., Yoshida, T., Kawamura, F., Tanaka H., Immobilization of halide salt waste from pyrochemical reprocessing by forming natural occurring mineral, Proc. of Int. Conf. on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems, GLOBAL '95, vol.2, Versailles, France, Sep. 11-14, 1995, pp. 1744-1751.
- [19] Battles, J.E., Ackermann, J.P., Carles, E.L., Gay, E.C., Johnson, T.R., Lewis, M.A., Mcpeeters, C.C., Miller, W.E., Tomczuk, Z., Arntzen, J.D., Fisher, J.K.: IFR pyrochemical processes semiannual report April - September 1990, ANL-IFR-146 (1991).
- [20] Laidler, J.J., Myles, K.M., Green, D.W., Mcpeeters, C.C.: Chemical Technology Division Annual Report

- 1994, ANL-IFR-256 (1995).
- [21] Lewis, M.A., Fischer, D.F., Smith, L.J.: Salt-occluded zeolites as an immobilization matrix for chloride waste form, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2826-2832 (1993).
- [22] Richardson, Jr. J.W.: Abstracts of 1996 fall mtg. of materials research society. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX*, Boston, MA, USA, Dec. 2-6, p.757 (1996).
- [23] 吉田拓真, 瀬戸千秋, 小山正史, 田中博: 乾式再処理における塩廃棄物固化体の開発—ソーダライトの乾式直接合成法の検討—. 電力中央研究所研究報告 T93032 (1995).
- [24] 瀬戸千秋, 小山正史, 田中博: 乾式再処理における塩廃棄物固化体の開発—塩廃棄物固化体へのソーダライトの適用性の評価—. 電力中央研究所研究報告, T95081 (1996).
- [25] Ikeda Y., Takashima, Y., Kobayashi, H., Igarashi, H.: Conversion reaction of metal chlorides into oxides with boric acid. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **32**, 1138-1145 (1995).
- [26] 井上正, 倉田正輝, 坂村義治, 土方孝敏, 木下賢介, 中村勤也, 小林邦明, 小長谷秀明, 東達広: 超ウラン元素の乾式分離要素技術の開発と効率的分離プロセスの構築. 電力中央研究所総合報告, T39 (1995).