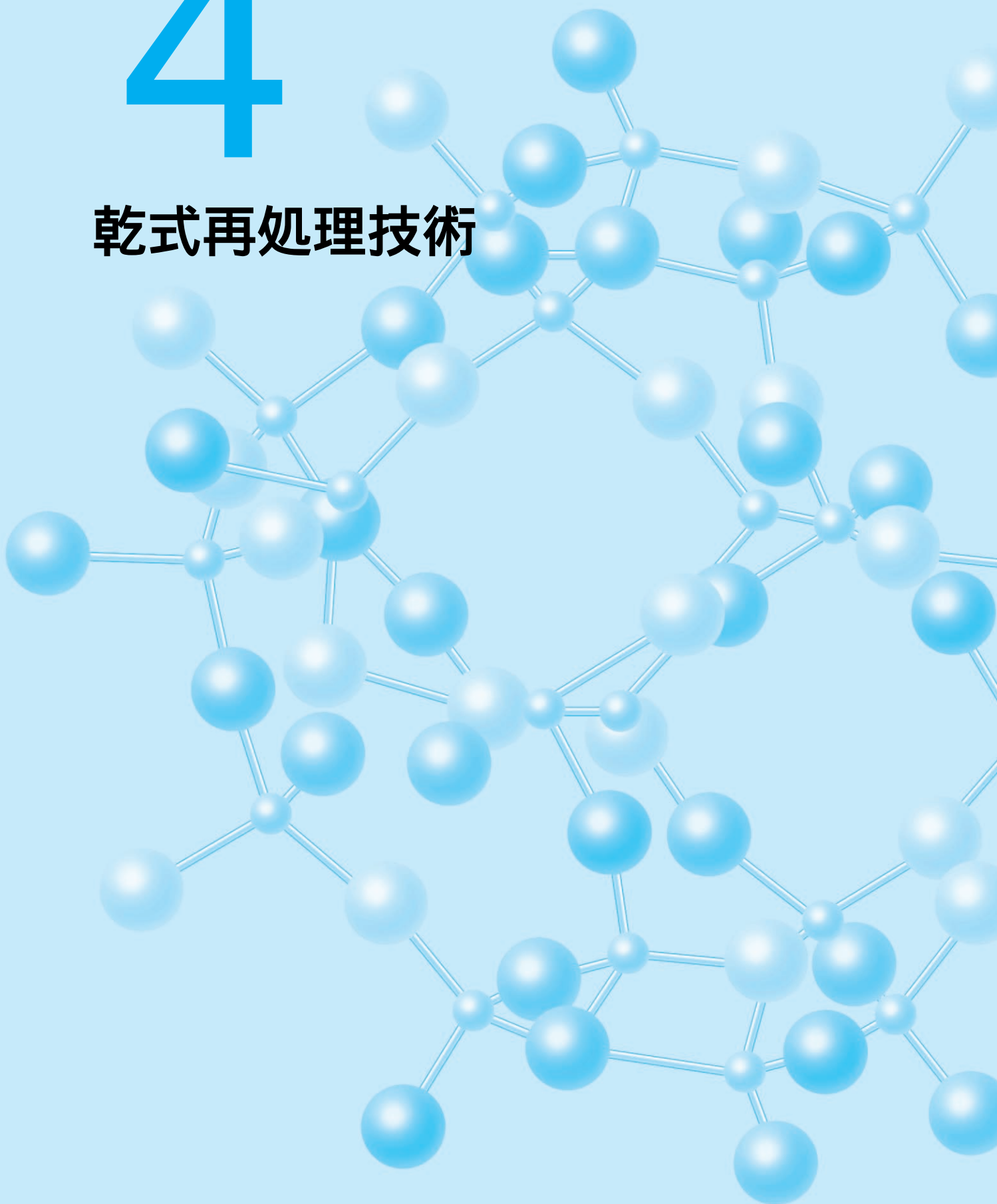


第 4 章

4

乾式再處理技術



第4章 乾式再処理技術 目次

原燃サイクル部 主任研究員 小山 正史
原燃サイクル部 主任研究員 飯塚 政利
粕江研究所 上席研究員 研究参事 常磐井守泰

| | | |
|-------|-----------------------------|----|
| 4 - 1 | 電解精製技術 | 28 |
| 4 - 2 | 陰極回収物処理技術 | 31 |
| 4 - 3 | 電解精製使用済み塩からの超ウラン元素の還元抽出工程技術 | 32 |
| 4 - 4 | 燃料製造技術 | 33 |
| 4 - 5 | プロセスフロー | 36 |



小山 正史（1988年入所）
乾式再処理の要素技術およびプロセス技術の開発に従事。特に電解精製と塩廃棄物の固化について重点的に研究し、基礎試験から計算コードや装置開発までを実施することにより新しい知見の獲得と技術の確立に努めた。1998年11月より2年間の予定でEU超ウラン元素研究所に派遣され、乾式リサイクルプロセス実証試験の立ち上げを進めている。



常磐井守泰（1975年入所）
応力腐食割れなど軽水炉水環境中の材料の劣化対策などの研究に9年間従事後、高レベルガラス固化体の浸出性評価に関する3国共同研究（日本、スイス、スウェーデン）におけるスイスとの共同試験に従事（ポールシェラー研究所滞在、1年間）、85年より金属燃料サイクルの研究の立ち上げに参画し、現在に到る。93年より3年間米国アルゴン国立研究所に滞在し、IFR計画に関する共同研究に従事した。現在も金属燃料サイクルの実用化に向け、研究開発に取り組んでいる。



飯塚 政利（1990年入所）
主に金属燃料を対象とした乾式再処理プロセスの要素技術、特に液体金属陰極の開発、熔融塩溶媒中の元素濃度オンライン測定、熔融塩中における拡散挙動の測定、燃料合金要素であるジルコニウムの電気化学挙動の測定など電解精製工程に関する技術開発に従事。

以下に「電解精製工程」「陰極回収物処理工程」「還元抽出工程」「射出成型工程」の主要プロセスについて、それぞれの原理と研究開発成果を説明し、続いてプロセス全体としての物質収支を評価した結果を示す。なお、図4-0-1に示した各工程のうち、廃棄物固化処理工程に関

しては高レベル廃液からの超ウラン元素の分離技術(第6章)と共通の技術であるため、まとめて第7章で説明する。なお、軽水炉などの使用済酸化燃料を乾式再処理するための還元技術については第5章で紹介する。

4 - 1 電解精製技術

電解精製工程は、使用済燃料中のアクチニド元素を核分裂生成物(FP)から分離して回収する、乾式再処理プロセスで最も中心となる工程である。電解精製は図4-1-1のように電気分解の原理に基づき陽極で使用済燃料を溶解して陰極にアクチニド元素を回収するもので、回収される元素の種類が陽極と陰極の間にかかる電圧や陰極の種類によって変化するという特性を利用し、以下のような手順により再処理を実施する。

オンとして溶解する。



金属燃料は電気を良く通すため、直流電源に直接接続してそれを陽極とすることにより、塩化リチウム - 塩化カリウム熔融塩中に塩化物イオンとして溶解することができる。この時、燃料中のアクチニド元素をほぼ完全に溶解することが、陰極での高い回収率を実現するために不可欠である。しかし、多くの核分裂生成物(FP)が混在する使用済燃料では、核分裂生成物とアクチニド元素との合金化などにより溶解性が低下する可能性があるため、使用済燃料からのアクチニドの溶解試験を行った。

4-1-1 使用済燃料の陽極溶解

金属製のバスケットに細かくせん断した使用済燃料を装荷し、熔融塩中に浸す。これを陽極として電流を流すと、次の反応により使用済燃料中の金属が熔融塩中にイ

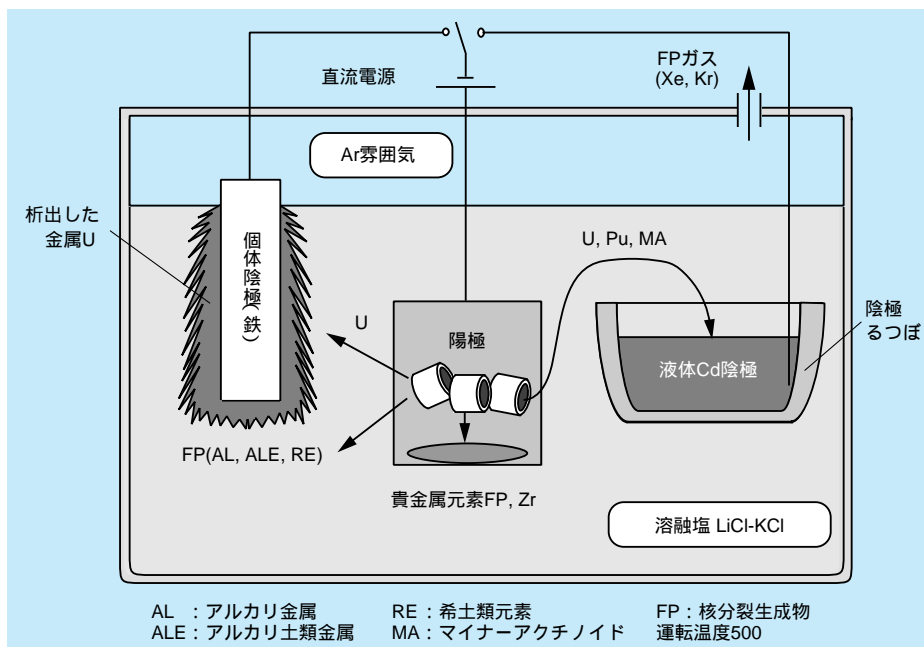


図4-1-1 乾式再処理の電解精製

高速増殖炉実験炉EBR-IIの使用済燃料ピンを被覆管ごと1cm程度の長さのせん断したものを陽極として溶解試験を行い、主な元素の溶け残り量を測定した。その結果、陽極溶解終了後の被覆管への溶け残り率はウランについて0.1%以下、プルトニウムについては0.01%以下であり、アクチニドのほぼ全量が陽極溶解により被覆管から分離されることが確認された。この試験ではごく少量の使用済燃料片を用いたが、実際には一度に数十kgの燃料片を処理するため、これらの燃料片と外部電源との間の電氣的接触を保つことのできる導電性の容器が必要である。そこでステンレス製の網状の容器を4つ十字型に組み合わせたものを用いた試験により、実用レベルの早い速度(24時間で約10kg)でウランを溶解することに成功した。



図4-1-2 個体陰極に析出したウラン(約10kg)
(ANL/電中研共同研究)

4-1-2 固体陰極へのウランの回収

陰極として鉄などの固体物質を使用し、電圧を制御することにより以下の反応が優先され、ウランが陰極上に析出する。



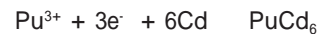
図4-1-2は固体陰極に回収されたウラン析出物の写真で、デンドライトと呼ばれる樹枝状の形態で、約10kgのウランが棒状の陰極から放射状に成長していることが分かる。この析出物は、被覆管付きのウラン-ジルコニウム(U-Zr)合金を陽極にし、固体陰極をゆっくり回転して伸びすぎた析出物を削り落としながら電解して得られたものであり、実用レベルに近い速度(24時間で約10kg)で回収したものである。また、精製性能についても高い純度でウランが回収できたことから、固体陰極によるウランの回収については原理的・技術的にほぼ問題ないものと考えている。

今後は、実用化に向けて、さらに速い速度で処理できる陰極構造の開発を進めていくことを予定している。

4-1-3 液体カドミウム陰極へのプルトニウム回収

陰極を固体陰極から液体カドミウム陰極に交換すると、

以下のような反応が起ってプルトニウムやマイナーアクチニドがウランとほぼ同じ電位で陰極に析出する。



小規模の電解槽で液体カドミウム陰極への析出試験を行なったところ、共存するウランの濃度が低い場合には、ほぼ100%の電流効率でプルトニウムがウランとともに回収できた。ところが、再処理条件に合わせて、ウランがプルトニウムと同程度以上共存する状態で試験を行うと、溶融塩と陰極カドミウムの界面にデンドライト状のウランが発生して電解が阻害されることが分かった。そこで、液体カドミウムを攪拌することにより、デンドライトの発生を抑制する効果について検討した。その結果、攪拌の強さとデンドライト状ウランが発生するまでに回収することができるウラン量との間には正の相関があり、陰極を攪拌することで、固体陰極と同程度の電流密度で液体カドミウム陰極中にウランを10wt%程度の濃度までデンドライトを発生させずに回収できることが分かった。

一方、核分裂生成物(FP)からの分離性能を調べるため、模擬FPとして希土類元素を加えて、ウランの液体カドミウム陰極への析出試験を行った。その結果、図4-1-3のように通電量の増加にともなってウランの析出量が増加しても、液体カドミウム陰極中の希土類元素濃度はあまり変化しないことがわかった。従って、ウランが多く析出するほど回収物中の不純物の割合(FP/U)を小さくできる。

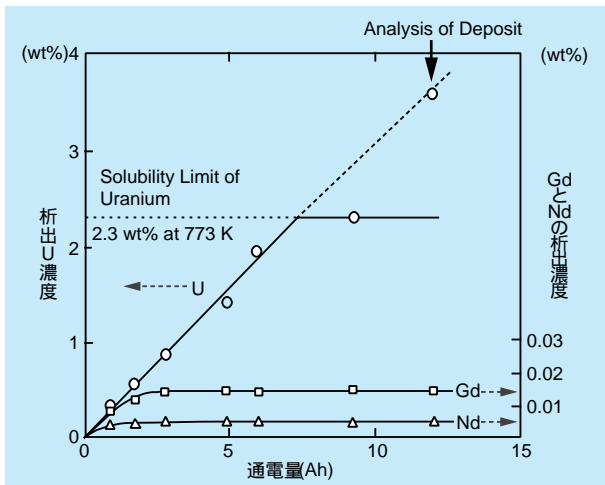


図4-1-3 液体Cd陰極への析出U,Gd,Nd濃度の経時変化

今後は、この攪拌方法を用いてプルトニウムとウラン、希土類が共存する系での析出挙動を調べて液体カドミウム陰極によるプルトニウム回収を確認するとともに、スケールアップした時においても有効な攪拌方法を確立する予定である。

4-1-4 熔融塩からの残留アクチノイド元素の抽出電解

電解を繰り返していくと次第に熔融塩中に核分裂生成物が蓄積するため、崩壊熱あるいは回収物中の不純物濃度が上昇し、電解槽の運転が困難になる。このため、定期的に熔融塩を更新し、核分裂生成物の蓄積した使用済熔融塩を処理する必要がある。抽出電解は、熔融塩の更新前に塩中に残留しているアクチノイド元素を回収するために行うもので、陽極にカドミウム・リチウム(Cd-Li)合金を使用し、陰極でアクチノイドイオンを還元して析出・回収する。ウランと希土類元素を含む熔融塩中で抽出電解試験を行ったところ、ウランが優先的に析出するが、熔融塩中のウラン濃度が減少するにつれて、陰極析出物の陰極表面への固着性が悪化することも明らかとなった。このため、今後は陰極から落ちた析出物を回収する機構を持った固体陰極を開発し、ウラン、超ウラン元素を用いた抽出電解試験を実施して、その実用性を確立する。

4-1-5 実用化技術の検討

電解精製挙動解析プログラムの開発

電解精製における各元素の挙動を予測することは、その実用性を評価するのみならず、必要な製品組成に応じた電解運転条件(例えば、固体陰極から液体カドミウム陰極への切り替えのタイミングなど)を設定する上でも大変重要である。そこで電解精製工程における元素の挙動を予測する全く新しい解析コード「TRAIL」を開発した。「TRAIL」は、熔融塩中のイオンの拡散と電極表面での酸化還元反応をそれぞれモデル化して結合したもので、これにより、各元素の初期量と通電電流を入力すれば濃度および電極電位の経時変化を計算することが可能となった。このプログラムはプルトニウム試験を含む多くの実験データと比較することにより、電解精製時の各元素の挙動が、かなり正確に推測できることが確認された。

スケールアップ技術の開発

図4-1-4はアルゴン国立研究所との共同研究により設計・製作されたもので、直径1 m、高さ3 mの実用規模の電解精製試験装置である。本装置の基本設計は実験室規模の装置をほぼそのままスケールアップしたものである。劣化ウランを用いた固体陰極への析出試験では、初期に析出物の脱落による電流効率の低下などがあったものの、運転条件の最適化等により実験室規模と同等の電流効率(60%~70%)で運転できることが分かり、スケールアップ可能であることが確認された。

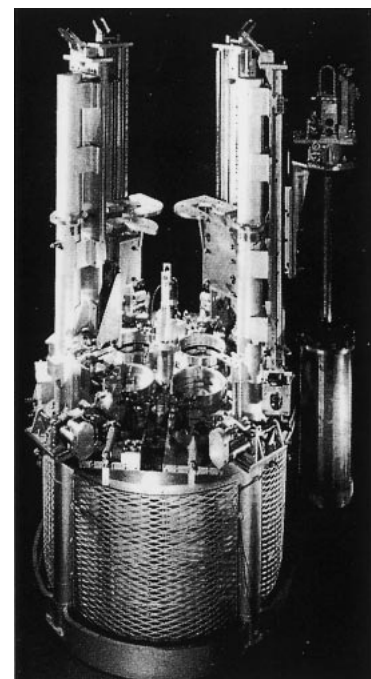


図4-1-4 実用規模の電解精製試験装置

4 - 2 陰極回収物処理技術

前述のように電解精製プロセスの回収物は、塩が付着したデンドライト状のウラン(固体陰極回収物)あるいはU-Pu-MA-Cdの合金(液体カドミウム陰極回収物)という形態を取っている。従って、これらの回収物から金属燃料を製造するためには、余分な塩とカドミウムを除去する必要がある。陰極回収物処理のプロセスは、図4-2-1に示すように、塩とカドミウムの蒸気圧が金属ウランや金属プルトニウムの蒸気圧に比べてかなり大きいことに着目し、電解精製の回収物をルツボに入れて加熱し、塩やカドミウムを蒸発させ、ルツボに残ったウランやプルトニウムを回収するというものである。その成立性を確認し装置を設計するためには、析出物からの塩やカドミウムの蒸発速度の温度依存性データと、高温で使用できるルツボ容器の開発が必要である。以下に、液体カドミウム陰極回収物からのカドミウムの蒸発分離と固体陰極回収物からの塩の蒸発分離のそれぞれについて検討した結果を示す。

4-2-1 液体カドミウム陰極回収物からのカドミウムの蒸発分離

カドミウム陰極析出物中には約10wt%程度のウランとプルトニウムが含まれる。これらの成分の影響によるカ

ドミウムの蒸気圧の低下を見積もるために、ウラン - カドミウム合金、およびプルトニウム - カドミウム合金を模擬するネオジウム - カドミウム合金について、600 ~ 900 °Cでのカドミウムの蒸発速度を測定した。ウラン - カドミウム合金ではカドミウムの蒸発速度の低下はほとんど見られなかったが、ネオジウム - カドミウム合金ではカドミウムの蒸発速度が1000分の1程度にまで低下した。カドミウムの蒸発分離では、蒸気圧が高いアメリカシウムの蒸発によるロスを考慮する必要がある。上記の結果より、カドミウムの蒸発速度が単体の場合より低下することが予想されるが、アメリカシウムも活量が低下することによって、蒸気圧が低下すると考えられるので、アメリカシウムの蒸発によるロスはそれ程大きくないと想定している。これについては、今後より詳細に検討する必要がある。一方、カドミウムが蒸発したあとに残るウラン - プルトニウム合金は融点が800 °C前後であり、1000 °Cで蒸留する場合には溶融したウラン - プルトニウム合金と反応しない容器材料が必要である。ANLではイットリア(Y_2O_3)をコーティングした黒鉛ルツボをU-Pu-Zr燃料合金を溶融製造する際のルツボとして用いており、この蒸発分離工程での容器材料の候補と考えられる。

4-2-2 固体陰極析出物からの塩の蒸発分離

固体陰極析出物からの塩の蒸発分離では、塩とウランは反応しないため、カドミウムの蒸発の場合のように蒸気圧の低下はほとんどないと考えられる。しかし、図4-2-1に示したように塩自身の蒸気圧はカドミウムほど大きくないので、1000 ~ 1300 °Cでの蒸留が必要となる。この場合、このような高温で塩化物とも金属ウランとも反応しない容器材料が必要となる。ANLとの共同研究で開発した実証規模の試験装置(図4-2-2)では、ウランのデンドライト状析出物を1300 °C程度で処理したところ、黒鉛ルツボのイットリアコーティング材の剥離が見られ、さらに安定した材料の開発が必要であることが分かった。この結果をふまえて検討した結果、ベリリアセラミックが繰り返しての使用に耐えうるということが分かったが、ベリリアは化学的毒性が高く近年あ

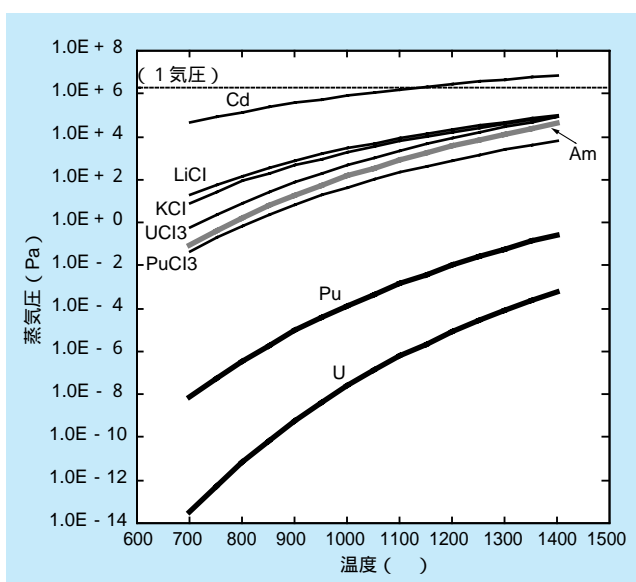


図4-2-1 陰極回収物処理工程に関わる各成分の蒸気圧 (燃料成分を太線で、蒸留される成分を細線で示している)

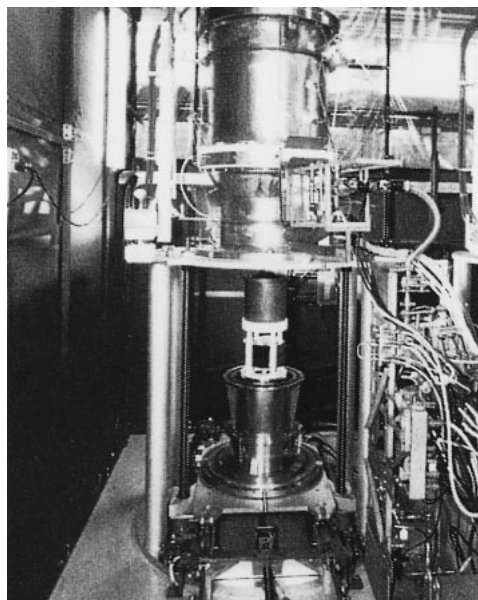


図4-2-2 実用規模の陰極回収物処理試験装置

まり用いられていないため、今後はさらに広い範囲の材料の検討が必要である。

4 - 3 電解精製使用済み塩からの超ウラン元素の還元抽出技術

廃棄物処理工程の前に、電解精製後の使用済み塩から残留するアクチノイド元素をさらに回収する必要がある。使用済み塩に還元剤を含んだ液体金属を接触させることにより、アクチノイド元素を金属に還元して液体金属中に移行させて回収するもので、使用する液体金属としてはカドミウム、還元剤としてはウランあるいはリチウムが候補である。

還元抽出法は図4-3-1に示す分配係数の差を利用した分離法である。この分配係数の差を利用して高い回収率と分離を両立させるためには、複数の抽出槽を組み合わせ、抽出を多段で行う必要がある。図4-3-2はその一案として、水溶液系で用いられる遠心抽出器をもとに、500 の高温融体に適用した装置の構造を模式的に示したものである。溶融塩と液体金属は、容器と内部ローターとの間の円筒状部分で混合され、十分に酸化還元反応が進んだ後にローター内部で遠心力により分離される。本装置を用いて行った模擬試験(アクチノイド元素をセリウムで模擬し還元剤としてリチウムを使用)の結果、ローターの回転速度を1000rpm程度に増加させることにより抽出効率が100%に近づくこと、すなわちほぼ平衡計算通りに還元反応が進むことが分かった。

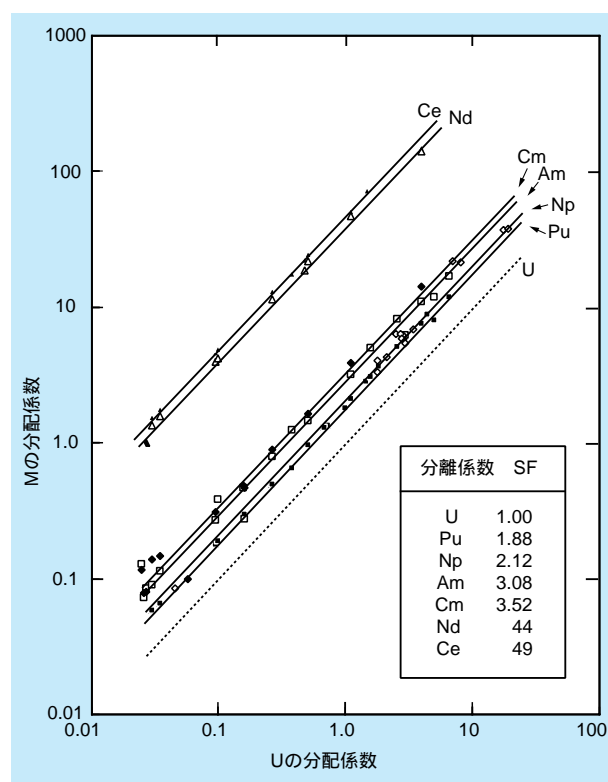


図4-3-1 ウランの分配係数に対するアクチノイド元素と希土類元素の分配係数

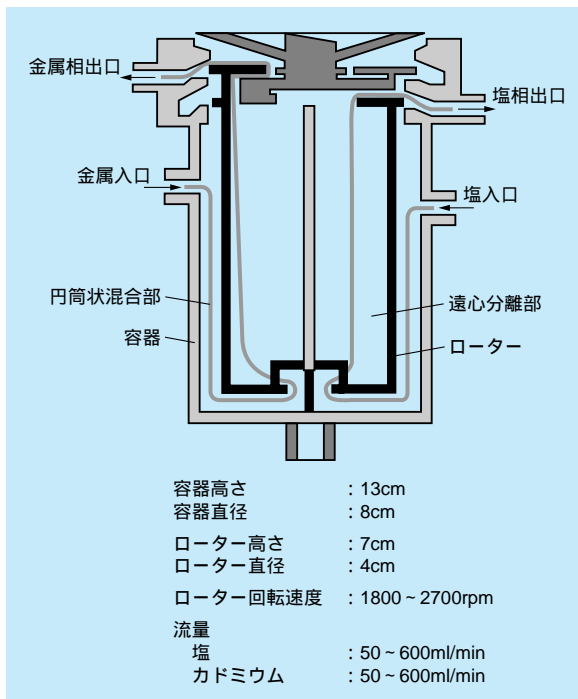


図4-3-2 乾式再処理の溶融塩/液体金属用遠心抽出装置の概念図

4 - 4 燃料製造技術

当所では、金属燃料の製造技術に関して、ANLでのこれまでの開発状況の調査を実施した。また、ANLが開発した射出成型法で金属燃料を製造すると仮定し、国内で模擬物質を用いた実験を実施するとともに、射出から凝固までをシミュレーションする解析コードの開発を行なった。これにより、物性値を入力することにより、ウラン - プルトニウム - ジルコニウム (U-Pu-Zr) 合金の射出特性を予測することが可能になった。

4-4-1 ANLにおける金属燃料製造技術の開発

金属燃料製造の技術開発プロジェクトは、ANLで1940年代にスタートした。その目的は高速実験炉EBR-1 (1951年運転開始)用の燃料の製造方法を決めることで、遠心鑄造技術が適用された。次いで、後継のEBR-2 (1962年運転開始)とFCF (Fuel Cycle Facility、1964 ~ 1968年まで運転)では、アルゴンセル中での遠隔運転性

に優れる射出成型法を適用した燃料製造技術が開発された。1962年のEBR-2の初装荷燃料から始まり、1994年に運転中止となるまでの約30年間に合計5台の射出成型装置が作られ、累計で約17万本のウラン合金燃料、約1000本のプルトニウム入り3元合金燃料が製造された。

図4-4-1に射出成型法の原理の模式図と実際の射出後のモールド群を写真で示す。この方法は、組成の均一性を確保するための高周波誘導加熱、真空のモールド中への加圧鑄造成型などからなり、融点が1100程度である金属燃料に通用可能な装置構成となっている。同図の写真から、溶湯に浸っていたモールド下部には燃料合金が付着していることがわかる。

IFR燃料は、ブランケット燃料にU-Zr合金、ドライバー燃料にU-Pu-Zr 3元系の合金を用い、被覆管にフェライト系ステンレス鋼のHT-9を用いるレファレンス燃料 (Mark-)、およびオーステナイト系ステンレス鋼のD-9 (改良316に相当)を用いるバックアップ燃料 (Mark-VA)

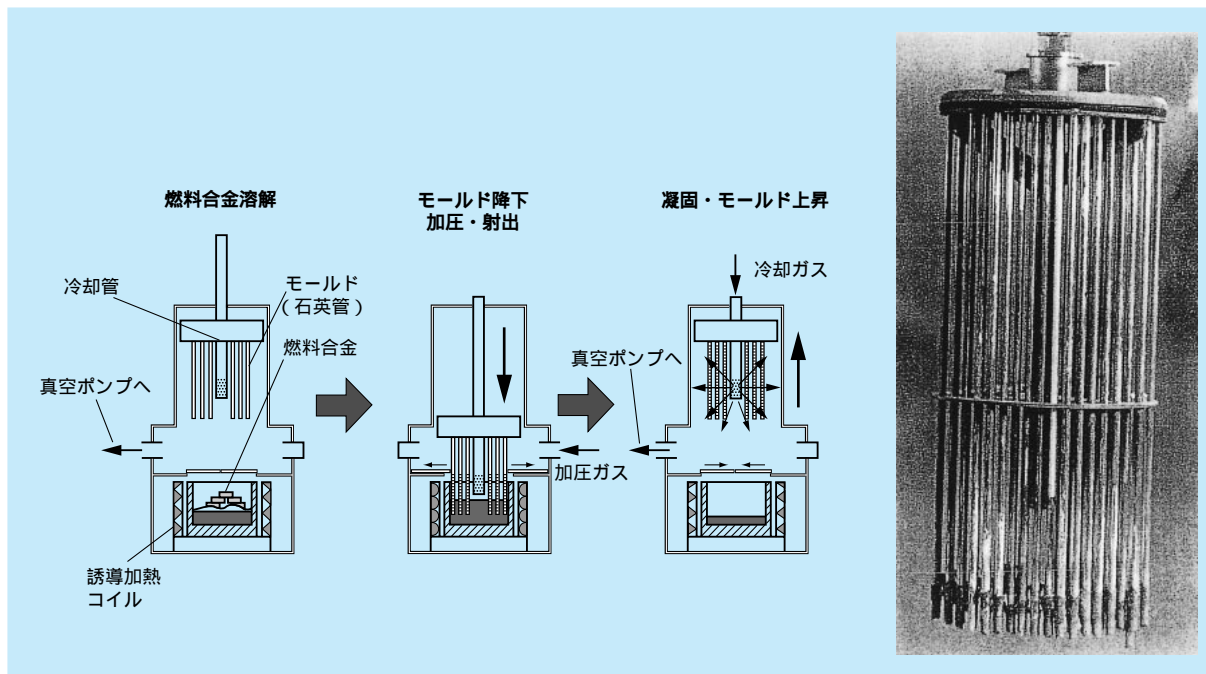


図4-4-1 射出成型法の原理(左)と射出後のモールドの写真(右)

がある。初期の照射試験用に作成したU-Pu-Zr 3元系燃料の分析結果と燃料仕様を表4-4-1に示す。燃料成分元素の組成は、燃料全体にわたって仕様を満足し、酸化物ペレット並みの均一性が得られている。

アメリシウム(Am)、ネプツニウム(Np)を含む変換処理用の試験燃料も本装置で製造された。この燃料製造試験において、約40%程度のアメリシウムがロスしたが、主要な原因は原料アメリシウムの純度とチャージ法に問題があったことがわかっている。さらに、EBR-2の燃料の長さは実用炉燃料の約1/3(約32cm)であり、長尺の燃料の照射データを取ることが必要とされた。現行の短尺燃料スラグを3本使用してFFTF(高速中性子束炉)の燃料の長さに調整して照射した結果では破損なく18%の燃焼度を達成し、長尺炉心に対しても射出成型技術で燃料を供給できることを実証した。

4-4-2 射出成型シミュレーションコードの開発

射出成型法は車のホイールなどの製造方法として産業化されており、その運転支援ツールとして、凝固現象をシミュレーションできる解析コードが用いられている。

表4-4-1 IFRリード燃料の化学分析結果の一例(上)とMK-V燃料組成(下)

| | | 単位 重量 % | | |
|-------------|---------|------------|-------------|-------------|
| 組成 | サンプルの場所 | U-10Zr | U-8Pu-10Zr | U-19Pu-10Zr |
| Uranium : | 上端 | 89.80 | 82.10 | 71.60 |
| | 中央 | 89.60 | 82.10 | 71.30 |
| | 下端 | 89.80 | 82.40 | 71.30 |
| | 全体 | 89.70 | 82.20 | 71.40 |
| Plutonium : | 上端 | 0.00 | 7.84 | 18.92 |
| | 中央 | 0.00 | 7.93 | 19.13 |
| | 下端 | 0.00 | 7.68 | 18.90 |
| | 全体 | 0.00 | 7.82 | 18.99 |
| Zirconium : | 上端 | 10.10 | 10.10 | 10.00 |
| | 中央 | 10.10 | 10.00 | 9.90 |
| | 下端 | 10.20 | 9.90 | 10.20 |
| | 全体 | 10.10 | 10.00 | 10.10 |
| 密度(g/cc) : | | 15.7636 | 15.7736 | 15.7469 |
| マスバランス : | | 99.99±0.49 | 100.01±0.43 | 100.44±0.38 |

U,Pu,Zr組成

| 元素 | 元素比 (wt%) |
|---------|---------------------------------------|
| U | 70.0±1.0/-1.5 (avg.); ±1.5 (上部、中央、下部) |
| Pu | 20.0±1.0 (avg.); ±1.5 (上部、中央、下部) |
| Zr | 10.0±1.0 (avg.); ±1.5 (上部、中央、下部) |
| U+Pu+Zr | 100.0±1.0/-1.5 (avg.) |

当研究所ではこれに着眼し、射出成型シミュレーションコードICASTを開発した。これは、ICAST-FLOWとICAST-HEATの2つのモジュールから構成される。ICAST-FLOWは、炉内加圧速度、円管内を流動する溶融燃料(溶湯)の壁面せん断応力、および慣性力から溶湯のモールド内上昇速度を求めるものである。また、ICAST-HEATは、軸対称r-z 2次元の有限要素法により、

燃料合金とモールドの伝熱凝固解析を行うものである。

ICASTの妥当性を確認するため、Fe - 3.7wt.%C合金を用いた射出成型模擬実験を行った。その結果の一例として、軸方向2点でのモールド表面温度の測定結果を図4-4-2に示す。図中の実線はICASTによる計算結果であるが、測定結果とほぼ一致しており、解析の妥当性が確認された。図には模擬燃料の中心温度の計算結果も示した。この実験ではモールド下端から30cmのところで凝固していたが、計算においてもB-B断面では溶湯が到達した時には、合金の温度はすでに凝固温度(1200℃)に達しており、この辺りでモールドへの充填が止まることが予想できる。図4-4-3に成型不良の例をイラストで示すが、この模擬実験の結果はこのうちのショートキャスティングであるといえる。

以上の例にならって、ある長さの燃料ピンを得るために必要な加圧速度を計算した結果を図4-4-4に示す。40cmの燃料ピンを得るためには、0.4Kgf/cm²/sec以上の加圧速度が必要であることがわかった。

4-4-3 成立性評価のまとめ

ウラン合金燃料は、製造総本数17万本以上の実績がある。また、本格的なプルトニウム入りのIFR燃料(U-Pu-Zr合金)の製造実績は約1000本程度(内800本を照射)で、実用燃料に必要な長尺燃料の照射健全性も確認された。

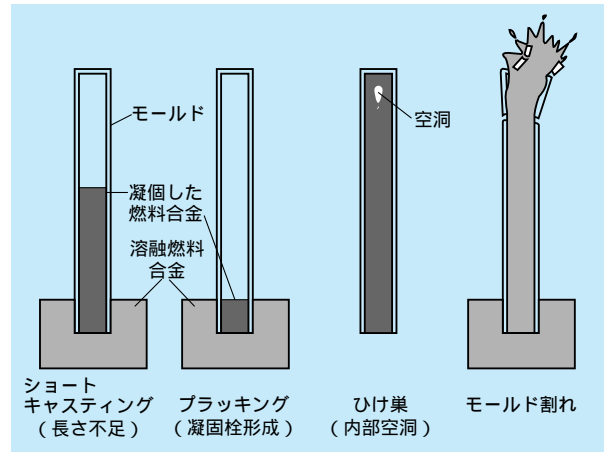


図4-4-3 射出成型法における成型不良の例

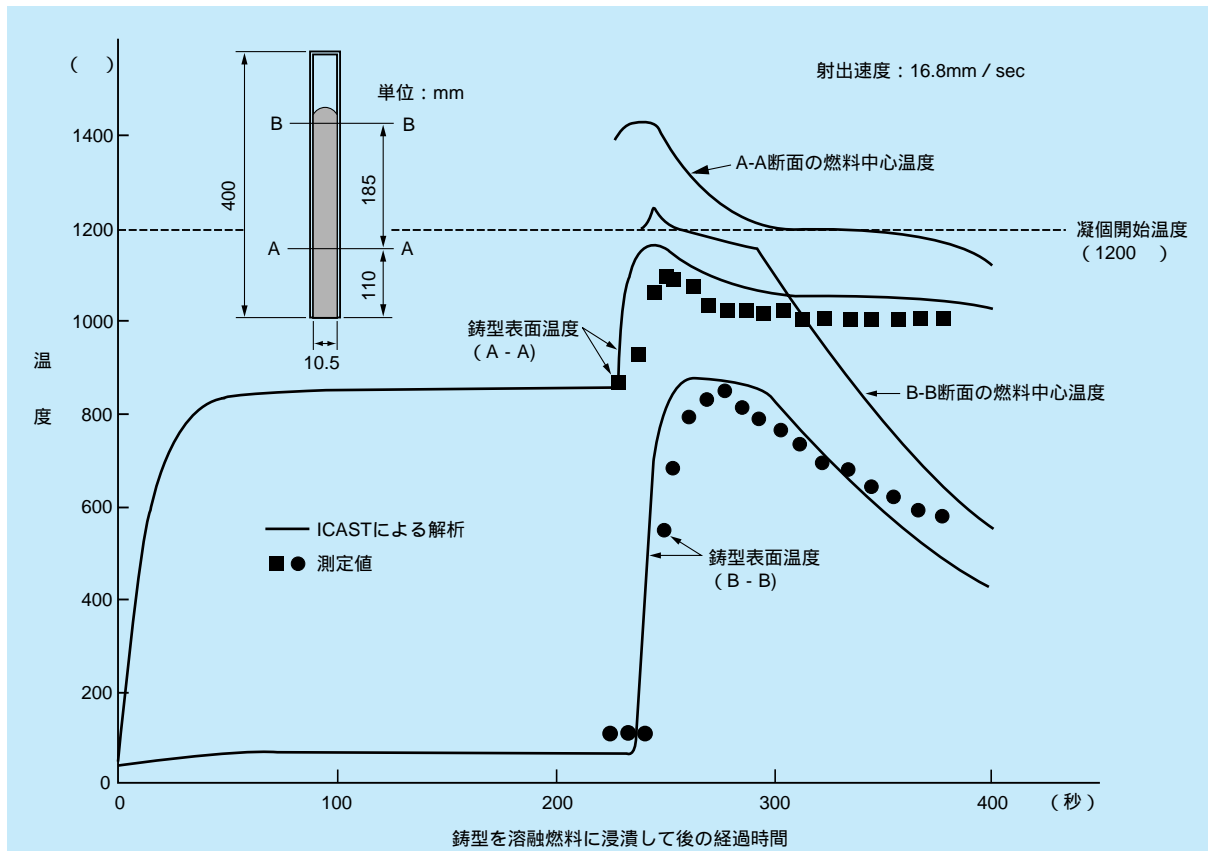


図4-4-2 模擬燃料合金(Fe-3.7C)射出成型実験におけるモールド表面温度の測定結果とICASTによる解析結果

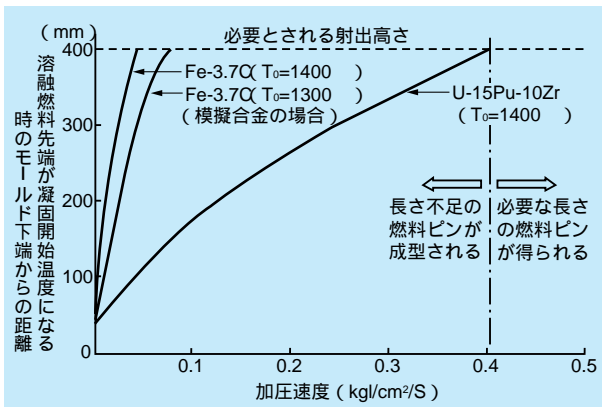


図4-4-4 ある長さの燃料ピンを得るために必要な加圧速度の解析結果 (ICAST)

U-Pu-Zr合金燃料の実績はウラン燃料ほどではないが、製造上、特に困難な問題はなかったため、ウラン合金燃料の実績と合わせ、実用性は十分あると見て良い。

実用施設に不可欠な保守・補修性については、完全遠隔運転が行われ機器の補修性と高い稼働率が実証され

たので、大きな問題はないものと判断される。機器はそれぞれ独立しており、配管等で結合していないことから、装置の増設や改良も容易である。システムがシンプルであり、しかも高級な材料が不要であることから、装置の製作コストは安く、必要な床面積も小さくなり、経済性に優れたものと考えられる。

一方、プロセス全体で回収できないプルトニウムのロスを1%以下に押さえることがリサイクル技術としての基本条件と考えると、現行のモールド廃棄物やドロスへのプルトニウムのロスは大きすぎる。

実用化に向けて残る課題としては、

坩堝の耐久性の向上

新モールド材料の開発

ドロスの低減

モールド廃棄物およびドロスからのPu回収技術の開発

システムの自動化

等があげられる。

4 - 5 プロセスフロー

乾式再処理プロセスフローは、

高い経済性の確保(プロセス数をできるだけ少なくすること)

廃棄物へ移行する超ウラン元素量および二次廃棄物の低減

優れた核拡散抵抗性の保持(即ちプルトニウムを単体では扱わない)

の3つを基本方針として、前記のような各要素技術の進捗に合わせて改良・検討を進めてきた。

乾式再処理プロセスの物質収支を図4-5-1に示す。同図の物質収支は年間10トン(重金属換算)の使用済燃料を

処理すると仮定し、各プロセスを実験結果に基づくモデルで計算した結果を稼働率200日/年として平均したものである⁽²¹⁾。この結果、超ウラン元素全体の回収率を99.9%とし、核分裂生成物のうちで最も分離が困難な希土類についても除染係数10以上の再処理を達成できるものと考えられる。なお、使用済燃料と比べて再処理後に得られる炉心燃料は増え(43.68kg/日 50.82kg/日)、一方ブランケット燃料は減っている計算となっているが、これは回収されたプルトニウム全量を炉心燃料とすると仮定しているためであり、プルトニウムの増殖を表しているものである。

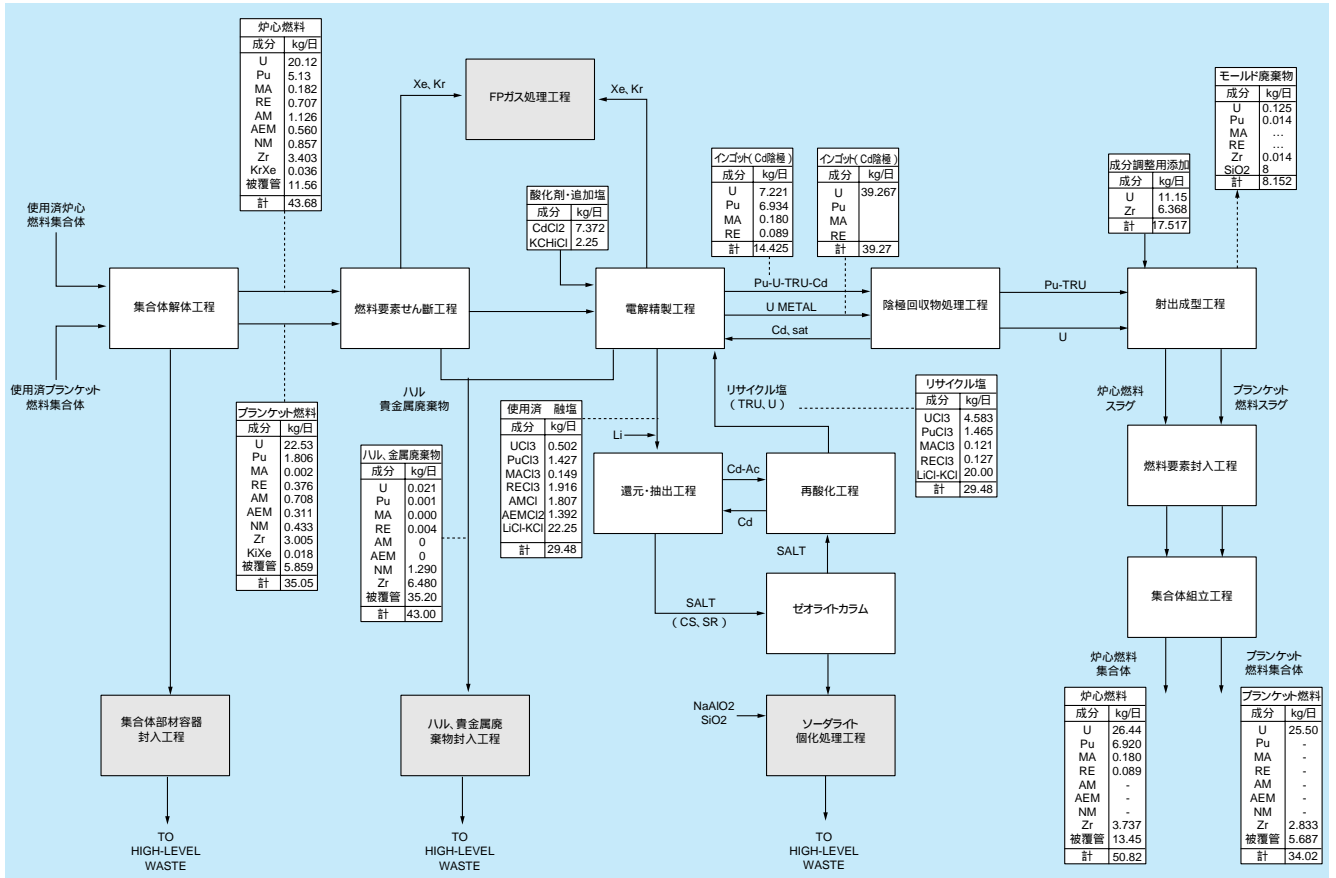


図4-5-1 乾式再処理プロセスのフローシートとマスバランス
(年間10トンHMの使用済金属燃料を処理するときの一日あたりの平均マスバランス)