

超臨界流体を用いた全アクチノイド一括分離システムの開発

(受託者) 独立行政法人日本原子力研究開発機構

(研究代表者) 小山智造 次世代原子力システム研究開発部門

(再委託先) MH I 原子力エンジニアリング株式会社, 国立大学法人名古屋大学

(研究開発期間)平成17年度～22年度

1. 研究開発の背景とねらい

本事業は、再処理技術の経済性の向上と廃棄物の低減を実現するための新規プロセス開発を目的とする。これを達成するには工程の簡素化とプロセス物量の低減が重要である。本事業では、TBP を含む超臨界流体を用いて使用済燃料から直接、全アクチノイドを一括して使用済燃料から分離回収するプロセス技術を開発する。これが実現できれば従来の PUREX 法の主要工程（溶解・清澄・調整・抽出）とマイナーアクチノイド(MA)抽出工程を直接抽出という単一工程に簡素化できると同時に、高放射性廃液量の削減も可能となる。

2. 研究開発成果

2. 1 基礎物性データの取得

(1) プロセス構築

直接抽出工程、MA/Ln 洗浄工程、U/Pu/Np 逆抽出工程からなる全アクチノイド一括分離プロセスの概念をまとめた。(図1) 主要プロセス条件の検討においては、基本モデルのプロセスフローシートを基に洗浄、逆抽出のフローシート構築を行った。

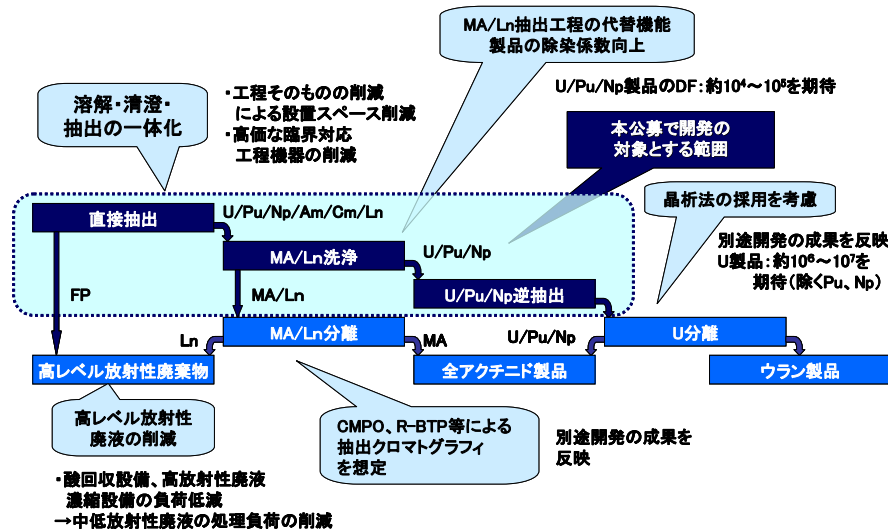


図1 全アクチノイド一括分離システムのブロック図

(2) 分配係数の測定

分配係数の測定はこのプロセスの特徴である高塩濃度、高酸濃度領域において U+Pu+Am 試験及びU+模擬 FP 試験を実施し、U, Pu, Am のアクチノイドに加えて Ce, Eu, Nd, Zr, Ru, Re (Tc の模擬), Mo の分配係数を測定した。これらの分配データは、フリーTBP 濃度と硝酸根濃度の関係を実験式の形で取りまとめた。

(3) 流動性把握試験

基礎試験用に送流量、有機相 1cm³/min、水相 1cm³/min 程度という非常に小さい流量で実現する装置として堰によって多段化した小型洗浄・逆抽出器を想定し、その流動性の把握試験を実施した。その結果を設計へ反映した。

2. 2 全アクチニド超臨界直接抽出実証

(1) 常圧条件下における未照射 MOX を用いた直接抽出試験

ドデカンを用いた常圧条件下の試験で U, Pu, Am がほぼ同時に抽出できる条件を確認した。このときの条件は温度：60℃、硝酸濃度：1.2M、初期溶媒中の水分濃度：0.34wt%であった。また、溶媒中の水分濃度が反応を制御する上で重要な因子であることも確認できた。

(2) 超臨界条件下における未照射MOXを用いた直接抽出試験

常圧条件での試験結果をもとに超臨界CO₂を希釈剤に用いて試験を行った。条件を調整し、希釈剤に超臨界CO₂を用いた場合でもU, Pu, Amがほぼ同時に抽出できる条件を確認した。回収率の経時変化を図2に示す。このときの条件は温度：60℃、超臨界流体中のTBP濃度：1.1mol/L、同硝酸濃度：0.9mol/L、同水分濃度：0.3wt%であった。

ただし、反応速度は遅く、燃料粉末の超臨界条件下での実効の表面積は幾何学的表面積の1/100以下と評価された。比較のために行った同じ装置による、ほぼ同一の試験条件でのドデカンを用いた試験の結果を図3に示すが、明らかに超臨界CO₂を希釈剤に用いた場合のほうが遅い結果となった。加えて、向流接触による洗浄・逆抽出に関する試験も実施し、通常の液-液抽出と同様の手法で挙動を推定できることを確認した。

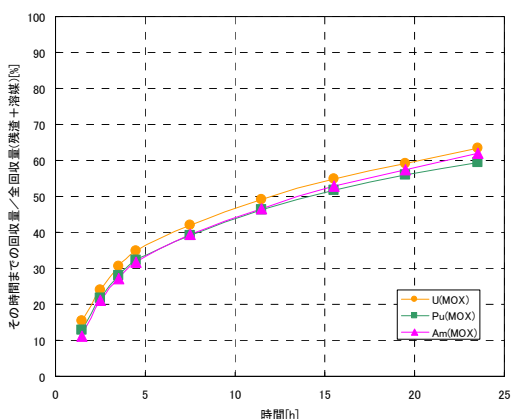


図2 超臨界条件の直接抽出試験結果
(希釈剤：超臨界CO₂)

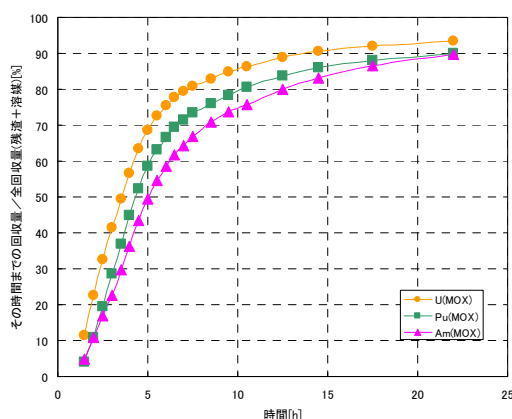


図3 常圧条件の直接抽出試験結果
(希釈剤：ドデカン)

(3) 超臨界条件下における使用済燃料を用いた直接抽出試験

使用済燃料を用いて超臨界流体を用いた直接抽出試験を実施した。回収率のグラフを実験値とともに図4及び5に示す。図4は未照射MOX試験で全アクチニドが同時に回収できたものと同様の試験条件のものである。この条件では未照射MOX試験と異なり、Am抽出はUに比べて遅れる他、特徴的な挙動としてPuのみが残渣に残留することが確認された。図5は酸濃度、水分濃度を高めた条件でPuの回収率は大幅に改善されたが、十分と言える値には至らなかった。図

4に示した試験の際の残渣のEPMA分析の結果を図6に示すが、Puは残留しているがUは残留していない。残渣の点分析の平均値 (wt%) は Pu:39, U:1, Ru:14, Mo:10, Pd:4, Ba:20, Zr:4, Te:3, Sr:1, Rh:1, Cs:4であった。この事象は本開発において初めて確認された事象である。

成分の構成比率や分布の状況から $Cs_2Pu(NO_3)_6$ としての残留や $ZrMo_2O_7(OH_2)(H_2O)_2$ へのPuの巻き込みの可能性は低く、酸濃度が高い条件で発生しないことは定性的には水酸化物重合体と同じだが、生成する酸濃度領域が異なった。また、化学量論的にPuの沈殿の化合物の相手となっていると考えられるFPの模擬物質を添加した未照射MOX燃料で同様の直接抽出試験を実施した場合にはPuのみ回収率が低下するような事象は起きず、残渣は通常の溶け残りMOXと添加した模擬FPであった。定性的には水酸化物重合体が近く、何らかのFPなどが触媒的に働いて生成している可能性も考えられるが、Puの残留の原因を特定するには至らなかった。

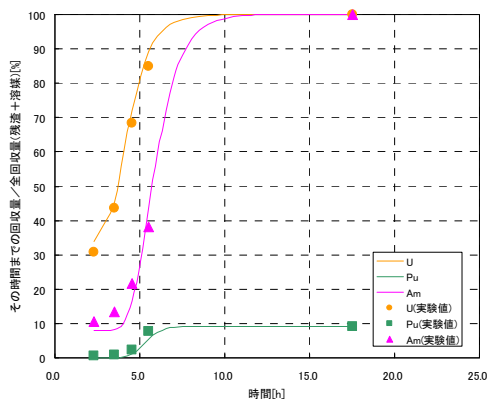


図4 低酸濃度，低水分濃度条件の直接抽出試験結果

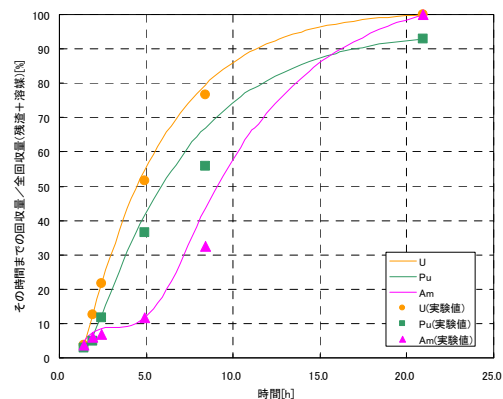
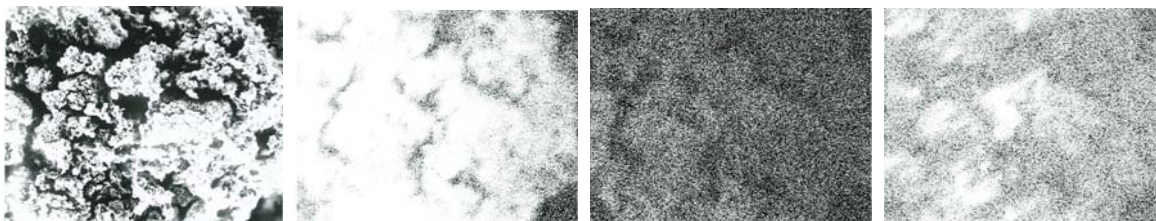


図5 高酸濃度，高水分濃度条件の直接抽出試験結果



二次電子画像

Pu

U

Cs

図6 残渣のEPMA分析結果

(4) 超臨界及び常圧条件下でのウラン溶解抽出速度確認試験

希釈剤の差による溶解速度の違いを調べるため UO_2 を用いて溶解試験を実施した。常圧試験と超臨界圧試験結果で比較すると、比較対象のいずれの試験条件及びペレット溶解率でも常圧試験の溶解速度の方が大きい結果であった。

2. 4 周辺技術の開発

(1) 多系列分光光度分析装置

多系列分光光度分析装置を製作し、作動確認 (多系列同時測定, 連続測定など), 試験装置に組み込んでの試験を実施した。この装置から得られた吸光度の経時変化の傾向は分析結果とよく一致しており、モニタリング装置として十分に機能した。

2. 5 全アクチニド超臨界直接抽出の工学的成立性検討

工学的成立性を評価するために抽出したプロセス及びその構成機器について、開発段階を基礎段階・工学段階の二段階に分け、各段階において想定される検討・開発項目における開発の現状・開発課題を明らかにした。主要な課題となったシール材の耐久性に関しては、耐久性試験を実施し、インコネル X-750 製セルフシーリングガスケットの適用性が高いことを確認した。

2. 6 全アクチニド超臨界直接抽出の工学的成立性検討

(1) システム設計

全アクチニド一括分離法を適用した再処理プラントの主要プロセスについて概念検討を行った。使用済燃料試験で Pu 溶解率が最大となったプロセス条件として、各工程における工程系統の検討、物質収支検討、機器検討を行い、必要となる機器サイズ、機器数を評価した。臨界安全形状管理とすることによる複数系列化の影響や晶析工程との取合のための蒸発濃縮の処理負荷が大きいため、工程の簡素化にはなつたものの主要工程の機器点数はほとんど変わらない結果となった。廃液の発生量については、高レベル放射性廃液発生量は先進湿式法の 25%まで削減できるなど当初の見込みどおりの成果が得られた。

(2) 総合評価

目標とした経済性向上と廃液量の削減については先進湿式法の主工程設備費の評価の結果を 1 とした場合のこのプロセスの当該設備費は 0.99 となった。これは、多系列化される部分が生じ、その効果は小さくなったこと、また、晶析工程と接続するための必要蒸発処理能力が大きくなったことが影響している。廃液処理設備費では先進湿式法の当該分を 1 とした場合の設備費は 0.67 となり、当初目標通りの大幅な削減が為されるものと評価した。

安全性については、想定される設計基準事象に対して実効性を期待できる対策が可能であるかを判断基準とした。抽出した事象のうち超臨界 CO₂ の流量低下又は停止に伴う TBP-硝酸錯体の温度上昇については超臨界流体を希釈剤に用いる場合には安全上の制限温度を超える前に約 20 分の余裕があり、緊急冷却などの処置をとることができることを確認した。なお、この面でドデカンを用いた場合には 5 分未満の余裕しかなく、安全性の面から超臨界 CO₂ を希釈剤として使用するべきとした。高圧部破損による CO₂ 漏洩時の負圧維持についても評価し、初期セル負圧を 40mmAq に維持しておけば、破断時にも負圧を保つことができ、これは大型セルを想定すれば十分に達成可能であることを確認した。

3. 今後の展望

本事業では、PUREX 法に代わる新たな再処理主プロセスの構築の可能性を有する「超臨界流体を用いた全アクチニド一括分離法」について、世界で初めて、実使用済燃料や未照射 MOX 燃料を用いた試験を行い、成立性を確認したものである。この結果、全てのアクチニドを使用済燃料から一括して直接抽出できることは示された。一方、U、Am が抽出されるにもかかわらず、条件によっては Pu が残渣に残留するという従来の知見にない挙動も発見された。現段階で再処理への本システムの適用性の判断は難しいが、本法における化学反応や装置要件などについての理解は格段に進歩した。今後、未解明のメカニズムなどについて基礎的な化学研究の重要性が示唆される。