

6-8 溶融塩再処理

1. はじめに

溶融塩は、NaClのようにイオン結合している物質が高温で融解し、陽イオンと陰イオンとに解離して存在しているものであり、一般に高い導電性と広い電位窓を有する。このため、水溶液中では水の電気分解が優先するために金属に還元することが困難なアルカリ金属、アルカリ土類金属、Alなどを、溶融塩中で電解することによって金属として回収することができる。同様に、UやPuなどのアクチニド元素も水溶液中では金属にまで還元できないが、溶融塩中ではそれが可能である。このように、溶融塩を溶媒として用いる再処理法は金属の精錬技術を原子燃料に応用したものであり、溶媒として水を用いないことから、硝酸や有機溶媒を用いる湿式再処理と対比して乾式再処理とも呼ばれる。

一般に、乾式再処理は湿式再処理と比べて以下のような利点を有する。

- ・ 中性子減速効果を有する水素が系内に存在しないため、臨界制限が緩くなる。
- ・ 溶融塩は放射線により劣化しにくいいため、水の放射線分解や溶媒劣化により湿式法では処理が困難な冷却期間の短い燃料や高燃焼度燃料にも適用できる。
- ・ 工程が単純であることから、小規模でも高い経済性が期待される。

一方で、湿式再処理と比べると一般に除染係数が低く、回収製品中の不純物が多い。ただし、核分裂生成物 (FP) による高速中性子の吸収は熱中性子に比べて小さいことから、リサイクル燃料を高速炉で用いる場合にはこの低除染性は問題となりにくい。さらに、回収製品中のFPによる放射能が高いことは、核拡散抵抗性が高いという利点に繋がる。

本稿では溶融塩を溶媒として用いる再処理法と、乾式再処理の一つであるフッ化物揮発法について概説する。

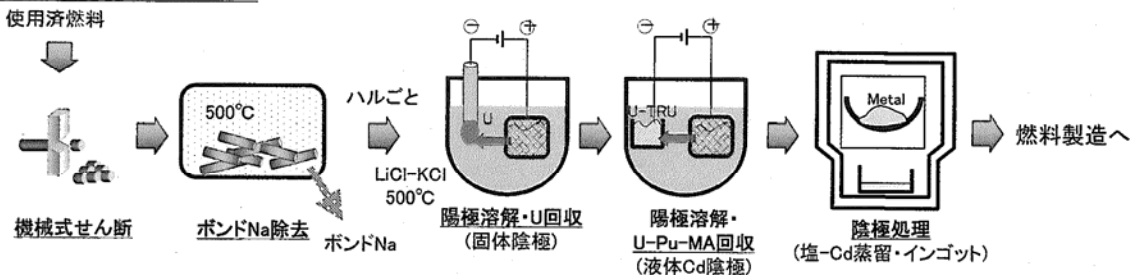
2. 金属燃料乾式再処理¹⁻³⁾

本プロセスはU-Zrの2元合金やU-Pu-Zrの3元合金からなる金属燃料の再処理のため、米国アルゴンヌ国立研究所で考案・開発されたものであり、モル比で6:4のLiClとKClの混合塩 (LiCl-KCl共晶塩、融点: 352°C) を溶媒として用いる電解精製を中心とする再処理方法である。各工程の概要を以下に記す (第1図参照)。

2.1 電解精製

金属燃料は燃料-被覆管間の熱伝達を確保するため、被覆管内にボンドNaと呼ばれる金属Naが充填されている。そこで、せん断した使用済燃料を減圧下で昇温することによって、被覆管内に充填されているボンドNaを可能な限り揮発・除去した上で、電解精製により使用済燃料を処理する。ここでは、ボンドNa除去後の使用済金属燃料を被覆管ごとステンレス鋼などの金属製のバスケットに装荷し、これをAr雰囲気中で500°Cに保持した電解槽浴塩 (UCl₃を含むLiCl-KCl共晶溶融塩) に浸漬し、バスケットに装荷した金属燃料を被覆管と共に陽極として電解を行う。これにより燃料中のアクチニド元素が酸化され、U³⁺などのイオンとし溶融塩中に溶解する。この際、アクチニド元素よりも卑な金属元素であるアルカリ金属元素 (Cs, Rb)、アルカリ土類金属元素 (Sr, Ba)、希土類元素 (Y, La, Ndなど) などのFP元素も酸化され、溶融塩中に溶解する。一方、貴金属元素 (Ru, Rh, Pdなど)、遷移金属元素 (Tc, Moなど) などのアクチニド元素よりも貴なFP元素は、電解時の陽極電位を制御することによって金属状態のまま陽極に残すことができる。なお、金属燃料の構成成分であるZrも陽極電位の制御により陽極に残すことを目指すが、未溶解で陽極に残るU量の増加とのトレードオフになるため、一部のZrは溶出させ、後述の固体陰極でUと共に回収することになる。

金属燃料再処理プロセス



第1図 金属燃料乾式再処理プロセス¹⁾

また、陽極に残るアクチニド元素を完全に溶解させるため、CdCl₂などの酸化剤を用いて化学的に溶解させる方法も検討されている。

アクチニド元素を回収する陰極としては、鉄などの固体陰極と、電氣的に絶縁された容器に保持した熔融状態のCdである液体Cd陰極とを使い分ける。固体陰極では(1)式に示すようなアクチニドの金属への還元が進み、生成した金属が固体陰極上に析出し、回収される。



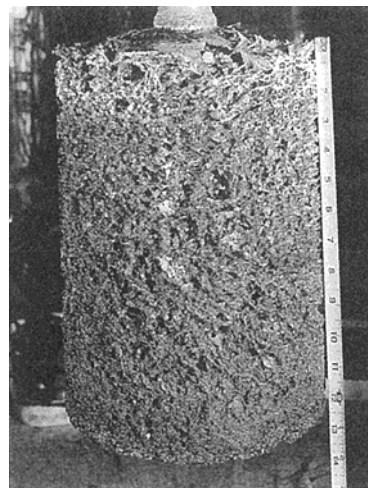
固体陰極での各元素の析出挙動は、原理的には、LiCl-KCl塩中での標準酸化還元電位に従う(第1表参照)。例えば、熔融塩中にU³⁺とPu³⁺が共存する場合には、標準酸化還元電位の高い(即ち、還元されやすい)Uが優先的に析出する。第2図は固体陰極に回収されたU析出物の例であり、デンドライトと呼ばれる樹枝状の形態になることが知られている。

第1表 LiCl-KCl共晶熔融塩中での標準酸化還元電位⁴⁾

反応種	塩素電極電位基準の標準酸化還元電位 (V vs. Cl ₂ /Cl ⁻)		
	400℃	450℃	500℃
U ³⁺ /U	-2.535	-2.506	-2.476
Np ³⁺ /Np	-2.733	-2.707	-2.676
Pu ³⁺ /Pu	-2.852	-2.816	-2.783
Am ²⁺ /Am	—	-2.865	—
La ³⁺ /La	-3.175	-3.141	-3.107
Ce ³⁺ /Ce	-3.128	-3.094	-3.060
Pr ³⁺ /Pr	-3.113	-3.078	-3.043
Nd ³⁺ /Nd	-3.116	-3.085	-3.054
Gd ³⁺ /Gd	-3.059	-3.027	-2.996
Y ³⁺ /Y	-3.136	-3.106	-3.076

使用済金属燃料の大半はUが占めるため、固体陰極でのUの回収速度を上げることが全体の処理速度向上につながる。ただし、デンドライト状に析出したUがそのまま成長すると、電解精製槽内の他の部材に接触して電氣的な短絡をもたらすほか、析出物が陰極から脱落する可能性も高くなる。そこで、析出物を定期的に掻き落とし、下方に配置したバスケットで回収する方法などが考案されている。

一方、液体Cd陰極ではアクチニド元素が液体Cdに溶解した金属として回収されるため、Cd中での活量に応じて標準酸化還元電位が変化する。特に、PuやMA(マイナーアクチニド: Np, Am, Cmの総称)の液体Cd中での活量係数は小さく、PuやMAがUとほぼ同じ電位で陰極に回収



第2図 固体陰極に析出したU³⁺

される。このため、熔融塩中にU、Puが共存する場合には、液体Cd陰極で電解することによりUとPuを同時に回収することができる。ここで、電解に際しての元素:MのUに対する分離係数を(2)式で定義する。

$$SF_{M/U} = (\text{塩相中のM/U比}) / (\text{Cd中のM/U比}) \quad (2)$$

この分離係数は、価数が等しい元素同士では元素ごとにほぼ一定の値となることが知られており、アクチニド元素および3価の希土類元素の実測値の例を第2表⁵⁾に示す。なお、本表は各元素のUに対する分離係数を示しているが、これらの値を元素NのUに対する分離係数値で除することで、元素Mの元素Nに対する分離係数を求めることができる。このように、TRUのUに対する分離係数は4程度あるいはそれ以下であり、Puと共にUやMAが溶解している熔融塩からPuのみを選択的に回収することは困難である。このことは前述したとおり、この処理法が高い核拡散抵抗性を有することを示唆する。一方、MAと希土類元素は分離係数が10程度以上離れており、湿式法では容易でないMAと希土類FPの分離が可能である。

第2表 熔融LiCl-KCl塩/液体Cd系における、アクチニド元素および希土類FPの分離係数⁵⁾

元素	Uに対する分離係数
Np	2.12
Pu	1.88
Am	3.08
Cm	3.52
La	130
Ce	49
Pr	43.1
Nd	44.0
Gd	150
Dy	150
Y	6000

2.2 陰極回収物の処理

2.1の電解により陰極で回収した析出物には、固体陰極析出の場合には電解精製槽の浴塩が、液体Cd陰極析出の場合にはCdが付着している。付着したLiCl、KClあるいは金属Cdがアクチノイド元素に比べて高い蒸気圧を有することを利用して、減圧下での高温蒸留によりこれらの付着物を除去する。また、同時にデンドライト状あるいはCd中に溶解しているU、Puなどの析出物を溶融し、インゴットとして回収する。

2.3 金属廃棄物の処理

電解精製の陽極には、ハル（被覆管等）、使用済燃料中の未溶解物である貴金属元素類、Zrなどが残る。これらは基本的に金属状態であることから、これをステンレス鋼などと共に加熱・溶融することで、金属廃棄物固化体とする案が検討されている。なお、米国FCF（2.5で詳述する）では、照射済燃料処理後のハルの溶融・固化も既に行われている。

2.4 使用済塩の処理

電解精製槽の浴塩中には、電解の継続に伴いアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類等の化学的に活性なFPが蓄積する。これらのFPは高放射能、高発熱であると共に、その増加は陰極析出物中の不純物の増加をもたらすことから、浴塩中のFP量は一定値以下に保つ必要がある。ただし、本浴塩中にはUやPuなどもイオンとして存在しており、そのまま安定化して廃棄できるとは限らない。このため、国や研究機関によって異なる使用済塩処理プロセスを提案している。

2.5で述べるように、現在FCFでEBR-II等の使用済金属燃料を安定化処理している米国アイダホ国立研究所(INL)では、使用済塩中のFP濃度が上限に達したところで、アクチノイド元素を含む浴塩を全量安定化処理するプロセスを採用している。本プロセスでは、使用済塩をA型ゼオライトやガラス原料と混合した後に若干の荷重の下で加熱し、ガラス結合ソーダライト固化体に転換する。ただしFCFでは、電解槽浴塩中のFP濃度が運転に支障を及ぼすほど高くないことと、Yucca Mountainを最終処分場とする計画が中止され、新たなサイトが決まらなると固化体の要求性能が確定しないことから、現在は塩廃棄物固化体の製造に関する研究開発は中断している。

わが国では、浴塩中のアクチノイド元素を廃棄することが困難であることと、塩の全量廃棄は塩廃棄物量の増大を招くことから、「液体Cdへの還元抽出によるアクチノイド元素の回収」および「A型ゼオライトとの接触によるFPの吸着除去」によって除染された塩を、還元抽出によりCd中に回収されたアクチノイド元素と共に電解精製槽にリサイクルするプロセスを検討している。なお、FPを吸着したA型ゼオライトは、米国と同様の方法でガラス

結合ソーダライトに転換する。この他、使用済塩に H_3PO_4 を加えてFPを塩に不溶性リン酸塩に転換し、鉄リン酸ガラスとして固化するプロセスも提案されている。

韓国KAERIでは、電解後の浴塩中に存在するアクチノイド元素を液体Cd陰極への電解により回収した後に、浴塩中に O_2 ガスを吹き込むことで、希土類FPを酸化物や酸塩化物に転換する方法が検討されている⁶⁾。これらの酸化物、酸塩化物は塩中に沈殿するため、これらを分離・回収し、ZIT ($Zn_2TiO_4-CaHPO_4-SiO_2-B_2O_3$) をマトリックスとする固化体に転換する。なお、韓国では後述する電解還元後の酸化物燃料の処理を想定しているため、FPのうちのアルカリ金属、アルカリ土類金属元素は電解還元時にLiCl浴に溶出し、LiCl-KCl塩を用いる電解精製槽への混入は想定していない模様である。

2.5 金属燃料乾式再処理の国外での開発状況

米国では、アイダホ州のNa冷却高速実験炉EBR-IIで金属燃料を照射し、隣接するAr雰囲気炉ホットセルFCF (Fuel Cycle Facility) にて再処理およびリサイクル燃料の製造を行い、再びEBR-IIにて照射するIFR (Integral Fast Reactor) 計画が進められていたが、政策変更により1995年に本計画は中止され、EBR-IIは解体された。ただし、これまでの運転で生じたU-Zr2元合燃料を中心とする照射済金属燃料を安定化することを目的として、上述のFCF (名称はFuel Conditioning Facilityに変更) にて使用済燃料を乾式法により処理し、安定な廃棄物に転換するための処理が行われている。なお、固体陰極によるUの回収は行われているものの、Puを利用する計画がないことから、液体Cd陰極によるTRUの回収は行われていない。2013年の段階で既に4.7t-HMの燃料が処理されたが、処理すべき燃料は25.75t-HMあるため、この処理は当面続くと思われる。

韓国では、その国状より湿式法に比べて核不拡散抵抗性の高い再処理法でないと燃料サイクル技術開発への米国の認可が得られないとの認識に基づき、酸化物燃料を電解還元処理した後に、溶融LiCl-KCl塩浴中での電解精製を行う乾式再処理に基づく高速炉燃料サイクルの構築を目指している⁶⁾。現在、Puや使用済燃料を用いた再処理試験は行われていないものの、Uや模擬物質による工学的な実証試験を行う施設であるPRIDE (Pyroprocess integrated inactive demonstration facility、寸法：40m-L×4.8m-W×6.4m-H)の完成に向けて注力している他、Pu等を用いた試験を米国で実施している模様である。また、IAEAと協力して、乾式再処理に適した計量管理概念の構築に取り組んでいる。

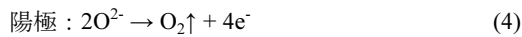
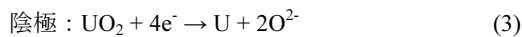
2.6 金属燃料乾式再処理の課題

本再処理法の課題として、以下のような事項が挙げられる。

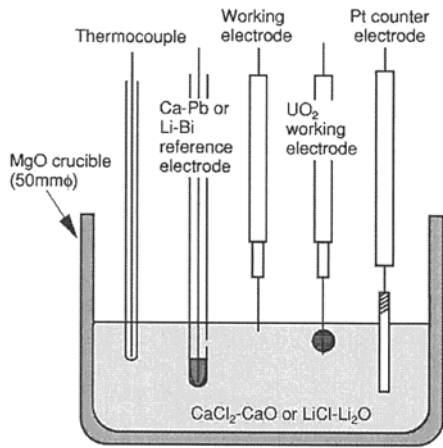
- ・ 溶融塩や液体金属を移送する技術の確立が必要。
- ・ 1000℃超で行われる陰極処理工程など、厳しい条件で使用可能な材料の開発が必要。
- ・ 湿式法に比べて溶媒や製品中での溶質の均一性が悪く、湿式法で採用されている計量管理法をそのまま適用することが困難であることから、乾式再処理に適した計量管理概念の構築が必要。

3. 電解還元による酸化燃料の処理

現行の酸化燃料を予め金属に還元することで、上記のLiCl-KCl塩を溶媒とする電解精製工程にて処理することができる。このため、LiCl-KCl塩と親和性の良いLiCl(融点：613℃)浴中で酸化燃料を陰極、グラファイトやPtを陰極として電解を行うことで、陰極のアクチニド酸化物を金属に還元する電解還元プロセスが提案されている。本プロセスの模式図を第3図に示す。また、陽極にPt等の材料を用いた場合の、本プロセスにおける電極反応を以下の式で表す。



なお、溶融塩中で陰極から陽極にO²⁻が移動するため、通常、LiCl塩には1wt.%程度のLi₂Oを添加する。このLiCl+Li₂O浴を用いた電解還元では、還元の際にアルカリ金属、アルカリ土類金属のFPが浴塩中に溶出し、大部分が除去される。一方、希土類FPの多くは酸化物等の形態で還元物中に残る。



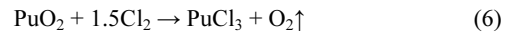
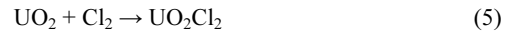
第3図 電解還元の模式図⁷⁾

LiCl+Li₂O浴中での電解還元については、既に照射済燃料を用いた試験が行われている。また、希土類FPも金属に還元できる可能性を有するCaCl₂+CaO浴中での電解還元に関しても報告例がある⁷⁾。

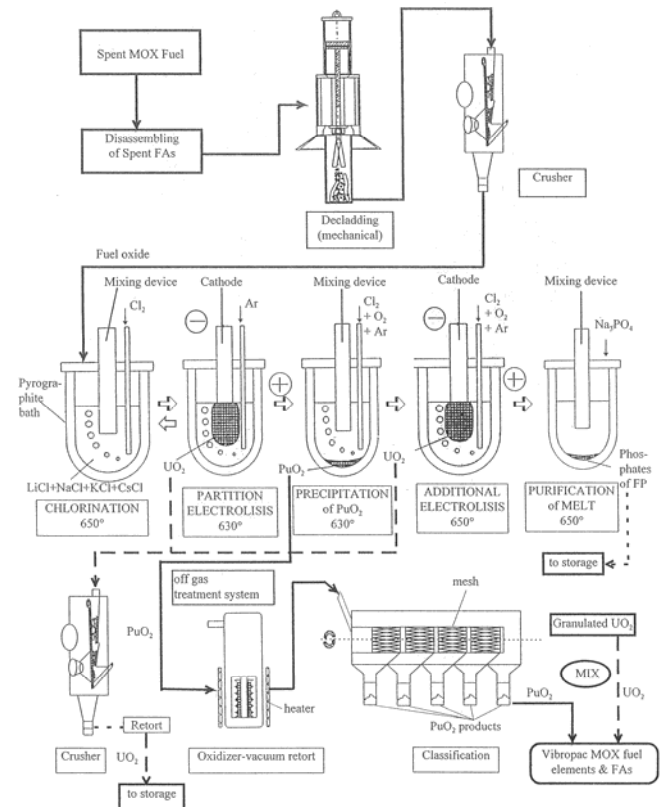
4. 酸化燃料の処理^{1,2,8)}

ロシアのRIAR (Research Institute of Atomic Reactors) では、Na冷却高速炉BOR-60などで照射された酸化燃料

を再処理し、顆粒状の酸化物が充填されたリサイクル燃料を製造するプロセスの開発が行われていた(第4図参照)。本プロセスはパイログラファイト製のるつぼに保持した溶融LiCl-NaCl-KCl-CsCl塩を用いて、630℃あるいは650℃で行われる。粉碎化した酸化燃料を本浴塩に投入し、Cl₂ガスを吹き込むことで、(5)、(6)式などの反応によりU、Puを浴塩に溶解させる。



次に、本浴塩中にパイログラファイト製の陰極を浸漬し、Arガスなどの吹き込みによる還元的な雰囲気にてパイログラファイトるつぼ自体を陽極とする電解を行い、貴金属FPや遷移金属FPをUO₂と共に回収する。なお、ここで得られたUO₂には貴金属FP類が混入しているため、リサイクル燃料には用いず保管する。次に、系内にCl₂+O₂+ArなどのO₂を含むガスを吹き込むことで、PuO₂を沈殿させる。さらに、Cl₂+O₂+Arガスを吹き込みつつ上記と同様な電解を行い、残ったUO₂を陰極に析出させる。



第4図 酸化燃料再処理プロセス図⁸⁾

その後、系内にNa₃PO₄を投入し、浴塩に溶解しているFPをリン酸塩として沈殿させ、塩を浄化する。沈殿として回収したPuO₂および2回目の電解で回収したUO₂は、分級後、振動充填によるリサイクル燃料の製造に用いられる。また、FPのリン酸塩などは保管しておく。

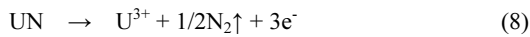
5. 窒化物燃料の処理^{1,2)}

窒素同位体の大部分を占める¹⁴Nは、原子炉中で(7)式の核反応により長寿命放射性核種である¹⁴Cを生成するため、窒化物燃料の窒素には¹⁵Nを高濃度に濃縮したものを使用する。



よって、窒化物燃料の再処理に際しては¹⁵Nのリサイクルが不可欠である。しかし、湿式法で窒化物燃料を再処理すると燃料中の¹⁵Nが大気や酸溶媒中の¹⁴Nと同位体交換を起こすため、窒化物を予め酸化物に転換し、¹⁵Nを回収する等の措置が必要になる。また、十分に焼結されていないUN粉末は空气中で発火するため、Ar雰囲気中で取り扱う必要がある。

一方で、UNなどの窒化物はLiCl-KCl共晶熔融塩中で陽極として電解することで、(8)式の反応などにより熔融塩中にイオンとして溶出する。

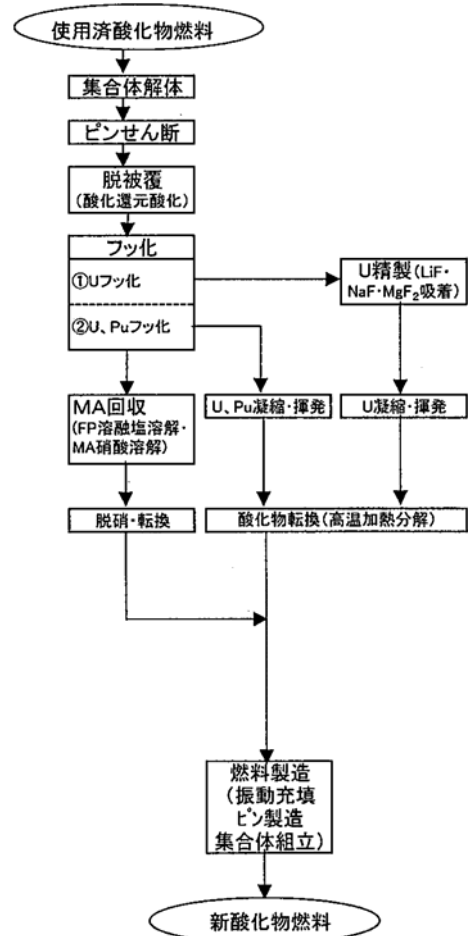


ただし、加速器駆動システム(ADS)による核変換用の窒化物燃料の処理では、不活性母材により上記の陽極溶解の速度が低下するため、CdCl₂などを用いて化学的に溶解させる手法も検討されている。このように一旦LiCl-KCl熔融塩中のイオンとなれば、金属燃料の電解精製と同様の手法で、アクチニド元素を金属として回収することが出来る(第5図参照)。なお、¹⁵Nからなる窒素ガスは塩浴に溶解せず気相に放出されるため、これを回収し、後に窒化に再利用することができる。

金属として回収したアクチニド元素は、¹⁵NからなるN₂ガスと反応させることで窒化物に転換する。なお、液体Cd陰極に回収したアクチニド元素は、N₂ガス気流中で昇温することで、Cdを蒸発除去させつつ、残留するアクチニド元素を窒化物に転換することができる。

6. フッ化物揮発法^{1,2)}

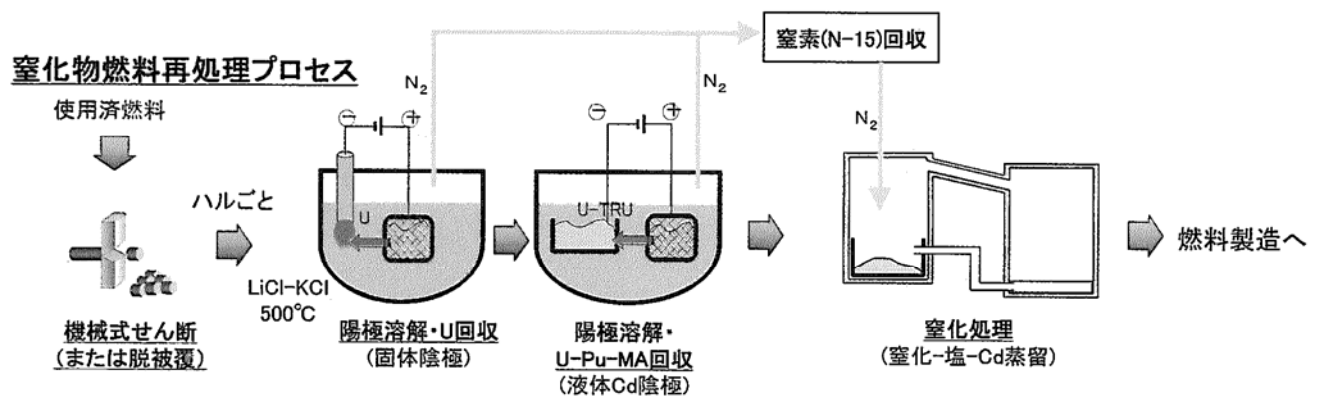
酸化物燃料処理に本方法を適用した一例を以下に示す(第6図参照)。



第6図 フッ化物揮発法のプロセスフロー¹⁾

燃料ピンから回収した酸化物をフッ化塔に投入し、350℃にて20%F₂ガスを導入することでUの一部を揮発性の高いUF₆に転換する。これをLiF、NaF、MgF₂を充填した吸着塔に導くことで、付随する不純物(TrU、Mo、Ruなどのフッ化物)を除去し、精製されたUF₆を得る。

次に、400~500℃にて90%F₂ガスをフッ化塔に導入することで、U、PuをUF₆、PuF₆に転換し、コールドトラップでこれらを凝集させる。最後に、回収したUF₆および



第5図 窒化物燃料再処理プロセス¹⁾

PuF₆を、650℃以上で水素および水蒸気と反応させる高温加水分解反応により、UO₂あるいはMOXの顆粒に転換する。なお、MAは大部分のFPと共にフッ化塔内のアルミナ流動層に付着し残留する。そこで、MAの回収が必要な場合には、この廃アルミナをLiF-NaF溶融塩に浸漬し、FPを溶融塩中に溶出させる。この際、MAはアルミナ表面に残るので、このアルミナを回収し、硝酸によりMAを溶解・回収する。

7. まとめ

溶融塩を溶媒として用いる再処理法は、多様な化学形態や燃焼度の燃料を処理できると共に、MAと希土類FPの分離が可能であり、高い核拡散抵抗性を有することから、次世代の燃料サイクル技術として期待されており、米国では照射済金属燃料の溶融塩電解による処理も行われている。本技術の実用化に当たっては、高温融体の移送技術の確立、材料開発、計量管理手法の構築などが必要である。

参考文献

- 1) 田中ら、「再処理システム技術検討書 ―実用化戦略調査研究（フェーズI）成果報告書―」、核燃料サイクル開発機構 JNC TY9400 2001-014（2001）。
- 2) 「高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究 フェーズII技術検討書 ―（2）燃料サイクルシステム―」、日本原子力研究開発機構 JAEA-Research 2006-043（2006）。

- 3) 小山ら、電中研レビュー No. 37、「乾式リサイクル技術・金属燃料FBRの実現に向けて、第4章 乾式再処理技術」、電力中央研究所（2000）。
- 4) 井上ら、「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）。
- 5) 小山ら、「高温冶金法物性値集」、電力中央研究所 調査報告 T93033（1994）。
- 6) H. Lee, et al., “Current status of pyroprocessing development at KAERI”, *Sci. Technol. of Nucl. Installations*, **2013**, 343492（2013）。
- 7) Y. Sakamura, et al., “Electrochemical reduction of UO₂ in molten CaCl₂ or LiCl”, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, D31（2006）。
- 8) A.V. Bychkov, et al., “Pyroelectrochemical reprocessing of irradiated FBR MOX fuel, III. Experiments on high burn-up fuel of the BOR-60 reactor”, *Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems (GLOBAL '97)*, Yokohama, Japan, Oct. 5–10, 1997, 646（1997）。

**電力中央研究所 魚住浩一
(2015年1月22日)**