

JNC TJ 9400 2000-002

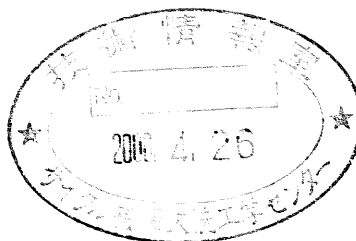
分置

イオン交換法による FBR 燃料再処理の研究

(平成 11 年度)

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

2000 年 2 月



財団法人 産業創造研究所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2000

JNC TJ 9400 2000-002

イオン交換法による FBR 燃料再処理の研究

(平成 11 年度)

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

2000 年 2 月

財団法人 産業創造研究所

イオン交換法による FBR 燃料再処理の研究

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

韋 悦周*、新井 剛*、熊谷幹郎*

要 旨

本研究は、革新的技術アイデアにより経済性の高い高速炉燃料 (MOX燃料) 再処理プロセスを構築することを目標に、溶媒抽出法以外の湿式分離法として、イオン交換法による再処理プロセスの成立可能性を検討することを目的としている。

そのため、これまでの基礎研究で得られている知見を基に、FBR 燃料サイクルの特徴を踏まえたイオン交換法を中心とする再処理プロセスを策定した。本プロセスは、高速アニオン交換体を用いるイオン交換分離主工程および高選択性含浸吸着剤を用いる抽出クロマト法によるマイナーアクチニド分離工程より構成されている。

策定したプロセスについて、処理規模 200 tHM/y の再処理プラントにおける分離工程のケミカルフローシート、物質収支図、主要機器のリストおよび各設備の配置概念図を作成することにより、主要工程における主要物質 (含主要試薬、廃棄物) の物流/物量、主要機器の概念/大きさおよび数量等を明らかにした。また、経済性、資源の有効利用性、環境負荷低減性および核拡散抵抗性の観点から本プロセスと簡素化ピュレックスプロセスとの概略比較を行い、それぞれの得失を評価した。さらに、実用化プロセスとしての成立性を高めるための技術的課題を抽出した。

本報告書は、財団法人産業創造研究所が核燃料サイクル開発機構の委託により実施した研究成果に関するものである。

開発機構担当課および担当者：大洗工学センター システム技術開発部

再処理システムグループ

* (財) 産業創造研究所 柏研究所 原子力化学工学センター

A Study on the Reprocessing of Spent FBR-Fuel by Ion Exchange

Yuezhou Wei*, Tsuyoshi Arai* and Mikio Kumagai *

ABSTRACT

In order to develop an economically efficient wet separation process other than solvent extraction for reprocessing spent FBR-fuel (MOX fuel), we have investigated the possibility of an advanced ion exchange process.

Based on the fundamental research results, we proposed an advanced ion exchange process considering the characteristics of FBR-fuel cycle. The separation system consists of a main separation process using a novel anion exchanger which has a rapid kinetics and two extraction chromatography processes for minor actinides isolation using novel impregnation adsorbents with high selectivity.

The chemical flow sheet, mass balance chart, list of main equipment and installation layout of each equipment were estimated and designed for the process in a reprocessing plant with the capacity of 200 tHM/y FBR-fuel. The process was preliminarily evaluated from the aspects of economy performance, recovery of potentially useable resources, minimization of environmental risk and proliferation-resistance by comparing with the advanced PUREX process. Furthermore, the subjects which are important for the practical application of the process are also listed.

This work was performed by Institute of Research and Innovation (IRI) under the contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC).

JNC Liaison: Reprocessing System Engineering Group, System Engineering Technology
Division, O-arai Engineering Center.

*Nuclear Chemistry and Chemical Engineering Center, Kashiwa Laboratory

目次

1. 緒言	1
1. 1 研究目的	1
1. 2 研究内容	1
2. イオン交換法を用いた湿式再処理のプロセスフローの策定	3
2. 1 これまでの研究成果の概要	3
(1) 研究開発の経緯	3
(2) 高速アニオン交換体の特徴およびイオン交換再処理法の原理	4
(3) ウランとプルトニウム等の分離試験結果	6
(4) マイナーアクチニドの分離試験結果	12
(5) 新湿式再処理プロセスの概要	14
2. 2 FBR燃料再処理プロセスの概要	17
3. 物質収支評価及び主要機器検討	40
3. 1 イオン交換再処理工程の物質収支	40
(1) イオン交換法再処理プロセス	40
(2) プロセスの物質収支	40
(3) イオン交換塔の分離操作	41
(4) マイナーアクチニドの分離操作	42
(5) 分離液の発生量	42
3. 2 プロセス機器の概念検討	43
(1) イオン交換プロセスの構成とフロー	43
(2) 廃液の発生量	43
(3) 構成機器と溶液槽	44
(4) イオン交換塔の構造	44
(5) 操作法について	45

4. イオン交換法を用いた湿式再処理プロセス概念の検討	59
4. 1 再処理プロセスのフローと物質収支	59
4. 2 再処理施設の概念検討	60
5. 他の再処理法との比較評価	68
6. 結言および今後の課題	75
6. 1 これまでの基礎的研究成果のまとめ	75
6. 2 FBR燃料再処理プロセス構築・評価のまとめ	75
6. 3 今後の検討課題	76
参考文献	78

表 目 次

表2-1	本研究で使用する新型アニオン交換体AR-01の構造と性質	20
表2-2	本研究で使用する新型アニオン交換体と汎用型アニオン交換体 との性能比較.....	21
表2-3	平衡取出FBR-MOX燃料（1バッチ当たり）の重量組成	37
表3-1	イオン交換塔の主工程設計仕様	48
表3-2	MA分離カラムの設計仕様.....	51
表3-3	イオン交換塔の流入液と流出液の収支	53
表3-4	硝酸回収装置と廃液濃縮装置での廃液処理量	56
表3-5	イオン交換塔の構成機器（貯槽）の仕様	57
表5-1	イオン交換法と簡素化ピュレックス法での投入試薬量比較	72
表5-2	イオン交換法と簡素化ピュレックス法における廃棄物処理量 の概略比較.....	73
表5-3	FBR燃料再処理におけるイオン交換法と簡素化ピュレックス法 の概略比較.....	74

図 目 次

図2-1	アニオン交換による使用済燃料再処理原理の模式図	22
図2-2	分離試験用カラム装置の概略図	23
図2-3	Pu-Amを含む試料溶液のカラム分離試験結果.....	24
図2-4	模擬MOX燃料溶解液のカラム分離試験結果.....	25
図2-5	模擬LWR燃料溶解液のカラム分離試験結果.....	26
図2-6	フロー型セル連続電解装置の概略図	27
図2-7	フロー型電解装置によるU(VI)の電解還元挙動	28
図2-8	AR-01によるU(VI)及びU(IV)吸着の硝酸濃度依存性.....	29
図2-9	U(VI)と代表的なFPを含む6M硝酸溶液のカラム分離試験結果.....	30

図2-10	電解還元後のUと代表的なFPを含む6M硝酸溶液のカラム 分離試験結果	31
図2-11	CMPO吸着剤カラムによる代表的なFPを含む模擬高レベル廃液の 分離試験結果	32
図2-12	Cyanex-301吸着剤による ²⁴¹ Am、 ¹⁵³ Gd、 ¹⁵² Eu、 ¹³⁹ Ce吸着の 硝酸濃度依存性	33
図2-13	Cyanex-301吸着剤カラムによるAm-Lnを含む試料溶液の分離試験結果..	34
図2-14	新湿式再処理プロセスのスキーム1	35
図2-15	新湿式再処理プロセスのスキーム2	36
図2-16	イオン交換法によるFBR燃料再処理プロセスのスキーム	38
図2-17	イオン交換法によるFBR燃料再処理のカラム操作模式図	39
図3-1	ピュレックス法再処理プロセス	46
図3-2	イオン交換法再処理プロセス	47
図3-3	イオン交換再処理法主工程のクロマト分離操作	49
図3-4	イオン交換法再処理の主工程の処理物質質量液量収支	50
図3-5	マイナーアクチニド(MA) 分離操作	52
図3-6	イオン交換再処理プロセスの機器構成とフロー	54
図3-7	マイナーアクチニド分離工程のプロセスフロー	55
図3-8	イオン交換塔の構造	58
図4-1	イオン交換再処理プロセスの物質収支	61
図4-2	溶解・清澄工程プロセスフロー	62
図4-3	濃縮・脱硝工程プロセスフロー	63
図4-4	液体・気体廃棄物処理工程プロセスフロー	64
図4-5	硝酸回収系プロセスフロー	65
図4-6	イオン交換再処理プロセスのレイアウト	66
図4-7	イオン交換再処理プロセスのレイアウト (流通系統)	67
図5-1	簡素化ピュレックスプロセスの物質収支	71

1. 緒言

1. 1 研究目的

FBR サイクル実用化戦略調査研究では、安全性を前提とし、経済性向上、資源の有効利用、環境負荷低減および核拡散抵抗性向上のそれぞれを満足し、且つ原子炉システムと調和の取れた FBR サイクルシステムの開発を目標としている。この目標の達成のためには、従来からの知見にとらわれることなく、新規の情報を積極的に活用した大胆なブレークスルーを図る必要がある。

現在、燃料再処理に関して、より経済性の高いプロセスの構築を目指し、PUREX 法の改良や乾式再処理プロセスの検討等を実施している。しかし、湿式法については、溶媒抽出法の範囲内での改良に留まっており、湿式法の合理的なプロセスの可能性について十分に検討しているとは考えられない。

本研究では、上述の目標達成のため、より幅広い技術の選択肢を提供することを目指し、高速炉燃料 (MOX 燃料) 再処理プロセスにおいて、溶媒抽出法以外の湿式分離法も考慮した新しいプロセスの可能性の検討を実施することを目的とする。具体的には、イオン交換法による FBR 燃料再処理に関する研究を行う。

1. 2 研究内容

本研究では、これまでの基礎研究で得られている知見を基に、イオン交換法を中心とする新湿式再処理法について、FBR 燃料再処理への適用の可能性を検討・評価する。具体的には、以下の内容を実施する。

(1) イオン交換法を用いた湿式再処理法のプロセスフローの策定

財団法人産業創造研究所が進めている「(科学技術庁委託事業)新湿式再処理システム技術開発」において、これまでに得られている基礎研究の知見を基に、FBR 燃料再処理にあたって、その技術的成立性の観点から合理的と考えられるプロセスのフローシートを策定する。

(2) 物質収支評価および主要機器検討

策定したプロセスフローを基に、処理能力 200tHM/y の再処理プラントでの主要工

程における物質収支評価（含廃棄物発生量評価等）および必要となる主要機器の概念検討を実施する。

(3) イオン交換法を用いた湿式再処理プロセス概念の検討

イオン交換法を用いた湿式再処理プラントの設備規模がわかるように、概念図を検討・作成する（主要物質の物流／物量（含主要試薬／廃棄物）、主要機器の概念／大きさおよび数量等）。

(4) 他の再処理法との比較評価

上記(2)の評価・検討結果を基に、他の再処理法と比較し、それぞれのプロセスの得失評価を実施する。

本研究は株式会社日立製作所の御協力のもとで行われた。

2. イオン交換法を用いた湿式再処理のプロセスフローの策定

2. 1 これまでの研究成果の概要

(1) 研究開発の経緯

原子力の利用を将来にわたり維持・発展させていくためには、十分な経済性と効率性を有する先進的な燃料サイクル体系を確立する必要がある。特に燃料サイクルの要である再処理を着実に実現するためには、安全性を十分確保する上で、現行の PUREX 法に比べ、経済性の向上、資源の有効利用、廃棄物発生量の低減化、さらに FBR 燃料の再処理にも適用可能な革新的な再処理技術の開発が望まれている。

イオン交換法は、溶液中におけるイオンの有力な分離方法の一つであり、昔から分析化学、放射化学、純水製造および廃水処理、冶金工業等の分野で広く利用されている。例えば金属工業において現在でも希土類元素や貴金属などのレアメタルの分離精製プロセスとして工業的規模で利用されている¹⁾。一方、核燃料サイクル分野においては、1950年代後半から1960年代にかけて米国 Oka Ridge 国立研究所を中心に、イオン交換法による再処理に関する基礎的研究が精力的に行われていた²⁾。また、1966年から1972年にわたって米国の West Valley 再処理工場においてアニオン交換法によるプルトニウム精製プロセスが実用化されていた⁴⁾。一方、放射性廃液処理等の分野においては、イオン交換法によるプルトニウムやネプツニウムなどの分離濃縮プロセスが精力的に検討されている⁵⁾⁷⁾。しかしながら、これまでの使用済核燃料再処理においては、イオン交換法はいわば“主役”ではなく、“脇役”として溶媒抽出プロセスの後工程でプルトニウム等の精製・濃縮に適用されており、商業用使用済核燃料の再処理への本格的な適用には至らなかった。その主な理由として、1) 従来広く利用されてきたポリスチレン系ゲル型イオン交換樹脂の交換速度が低く、また安定性（耐熱性、耐薬品性、耐放射線性）が不十分であること 2) 溶離・分離プロセスの効率が低く、十分な除染係数が得られなかったこと。さらに、3) その後 PUREX 溶媒抽出法は急速な発展が成し遂げられたこと等が考えられる。

近年、多孔性の無機担体微粒子に芳香族官能基を持つマクロポア型アニオン交換樹脂を保持させた高性能イオン交換体が開発され、吸脱着速度、安定性ならびにカ

ラムへの充填特性等が大幅に改善されている。このような新型イオン交換体の利用を念頭に、財団法人産業創造研究所は東京電力株式会社の委託を受け、また旭化成工業株式会社の御協力のもとで、平成2年9月から平成3年3月に「再処理工程へのイオン交換法適用可能性調査」を行った。その後、平成3年10月から平成4年9月に「再処理工程へのイオン交換法適用可能性研究 (PhaseI)」を実施した。さらに、東京電力株式会社および関西電力株式会社の共同委託を受け、株式会社日立製作所およびAEAテクノロジーの技術協力を頂いて、平成5年9月から平成7年9月にかけて「再処理工程へのイオン交換法適用可能性研究 (PhaseII)」を行ってきた。

平成7年12月から、財団法人産業創造研究所は科学技術庁原子力局核燃料課の委託を受けて、「(科学技術庁委託事業) 新湿式再処理システム技術開発」を進めている。本事業の目的は、ウラン、プルトニウム、マイナーアクチニド (Am、Cm、Np 等) を同時に回収することが可能で、かつ分離工程の大幅な簡素化、廃棄物の低減化、経済性の向上が期待できる、イオン交換等を用いた新しい湿式再処理技術の開発を行うことである。本研究は、高速イオン交換体および新型キレート吸着剤を用いた新分離法の開発、高性能交換体・吸着剤の開発、及び燃料溶解液中における核種の価数調整や妨害核種除去を図るための前処理技術開発から構成される。これまでは主として新分離スキームの確立を目的とした基礎試験を実施してきた。なお、本研究のこれまでの主な協力機関は株式会社日立製作所およびベルギー王立 SCK・CEN 研究センターである。本節以下 (2) ~ (5) の内容は、主に「(科学技術庁委託事業) 新湿式再処理システム技術開発」において平成10年度までに得られた基礎的な研究開発の成果を要約したものである。

(2) 高速アニオン交換体の特徴およびイオン交換再処理法の原理

本研究で使用している新型アニオン交換体 AR-01 の構造および性質を表 2-1 に示す。AR-01 交換体と汎用型交換体の性能についての定性的な比較を表 2-2 に示す。なお、AR-01 交換体の調製法や詳細な構造は既報⁸⁾⁻¹⁰⁾に記述してある。これは、粒径約 50 μ m の多孔性球状シリカ担体にマクロポア型 (MR) アニオン交換樹脂を保持した複合型交換体である。交換体の官能基として、化学的に安定な構造を有する N-

メチルベンゾイミダゾール基および N,N'-ジメチルベンゾイミダゾリウム基を持っている。また、一般的にイオンの交換体への吸脱着速度は粒子内拡散に律されるため、AR-01 交換体の粒子径は通常の市販粒状樹脂の約 1/10 程度であるため、吸脱着速度が大幅に改善されている。たとえば、60℃の硝酸溶液から Pu(IV)を吸着する場合、従来のゲル型の Amberlite IRA-400 および Dowex1x4 交換体では数百 min 経過してもまだ吸着平衡が到達されていないのに対し¹¹⁾¹²⁾、AR-01 交換体では 5min 以内で吸着平衡に到達した¹³⁾。これは AR-01 交換体を高速アニオン交換体と呼ぶ所以である。また、通常のアルキルアミン基アニオン交換体の耐熱温度は 60~80℃程度であるのに対し¹⁴⁾¹⁵⁾、AR-01 交換体 (Cl 型) では 170℃において 200 日の間で劣化がなかったことが認められている¹⁶⁾。さらに、AR-01 交換体は無機質のシリカ粒子の孔内に分散・保持されているため、水溶液における膨潤収縮が極めて少ない。このため、カラムに充填した交換体床における通液圧力損失が非常に小さく、従来のオールポリマー骨格の交換体の約 1/6 程度である¹⁶⁾。

使用済燃料の硝酸溶解液中では、分離回収の主要対象元素である U と Pu は硝酸イオンと結合して陰イオン硝酸錯体を形成するためアニオン交換体に顕著な吸着性を示している。これに対し、Cs などのアルカリ金属、Sr や Ba などのアルカリ土類金属、La、Nd、Eu、Y などの希土類金属等の多くの核分裂生成物元素 (FP) のイオンが硝酸イオンとの錯形成能力が弱く、硝酸溶液中では主として陽イオンの形で存在するため、アニオン交換体に吸着されない。一方、Zr、Ru、Pd、Tc 等の第二遷移金属およびマイナーアクチニド元素の一つである Np は、硝酸溶液において複雑な化学挙動を示し、種々の形態でアニオン交換体に吸着されると報告されている¹⁷⁾⁻²⁰⁾。硝酸溶解液における使用済燃料のイオン交換プロセスにおいて、これらの FP や TRU 元素が U および Pu の分離工程を妨害する可能性が懸念されている。そこで、本研究ではまず硝酸溶液において AR-01 アニオン交換体を用いて使用済燃料中に含まれる種々の代表的な元素イオンの吸着挙動や溶離特性を測定した²¹⁾⁻²⁴⁾。これらの結果に基づいて、図 2-1 に示すアニオン交換による使用済燃料再処理原理の模式図を作成した。イオン交換原理に基づくクロマト分離プロセスは、溶媒抽出法等に比べ一般的に次のような利点がある。

1) 平衡分離段一段あたりの高さが小さく、コンパクトな多段分離装置の実現が可能である。

2) 吸着・溶離の過程で吸脱着性が異なる多種類の物質成分（主にイオンや錯イオン）の系統的分離が可能である。

3) 交換体が固相であるため、流体相が水溶液のみである。従って、相分離が極めて容易である。

4) 有機溶媒を使用しないため、有機廃棄物の発生量が少ない。

したがって、使用済燃料の再処理法としてイオン交換再処理法は原理的に現行のピュレックス法に比べ、プロセスの簡素化、装置の小型化、廃棄物量の低減が期待でき、経済性の向上が図れると考えられる。特に、本研究で使用されている高性能イオン交換においては、このような効果が十分に発揮できると期待される。

(3) ウランとプルトニウム等の分離試験結果

(a) 模擬燃料溶解液の分離試験

燃料溶液中における U、Pu 等の分離挙動を調べるために、種々の模擬燃料の硝酸溶解液を調製し、AR-01 交換体充填カラムによる分離試験を行った。ここでは、代表的な分離試験結果を紹介する。

図 2-2 に分離試験に用いたカラム装置の概要を示す。カラム試験装置は ϕ 10-20mm（内径） \times h200-1000mm（高さ）のピュレックスガラス製カラム、温水循環ジャケット、送液ポンプ、圧力リミッター、恒温水槽等により構成される。換体を充填したカラムをジャケットにより 60℃の温水を循環させて保温する。試料溶液供給に先だって、交換体床の約 5 倍容量の 6.0M HNO₃ 溶液を線流速度 3.8m/h（以下同）で通液し、交換基を NO₃⁻型にする。続いて、模擬燃料溶液、6.0M HNO₃ 洗浄液、および希硝酸（U、Np 溶離剤）、ギ酸溶液（Pu 溶離剤）、チオ尿素溶液（Pd,Ru 溶離剤）、6-9M HNO₃ 溶液（Tc 溶離剤および交換体再生液）を順次カラムに供給する。カラムからの流出液をオートフラクションコレクタで捕集し、各フラクション溶液中の元素（または核種）濃度を化学分析および放射化学分析法により定量分析する。

使用済燃料の硝酸溶解液中では、Pu は主として Pu(IV)の原子価で存在し、

$\text{Pu}(\text{NO}_3)_5^-$ 、 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ などの安定な陰イオン錯体を形成する。硝酸溶液における $\text{Pu}(\text{IV})$ の陰イオン交換体への吸着性が非常に強く、 NO_3^- 濃度約 1~14mol/l の範囲では約数十~数千以上の極めて高い吸着分配係数を有する⁵⁾¹²⁾。一方、イオン交換体に吸着した $\text{Pu}(\text{IV})$ の溶離は非常に困難であり、従来より「希硝酸溶離」および「還元溶離」の二通りの方法が報告されてきた⁵⁾⁶⁾¹⁰⁾²⁰⁾²⁵⁾。希硝酸溶離法では、約 0.35~0.6mol/l の希硝酸溶液をイオン交換カラムに持続的に供給しイオン交換体層に吸着した $\text{Pu}(\text{IV})$ 近傍の溶液相の NO_3^- 濃度を低減させることにより、 $\text{Pu}(\text{IV})$ の陰イオン硝酸錯体が解離して溶離する。還元溶離法では、三価のプルトニウム ($\text{Pu}(\text{III})$) と NO_3^- との錯形成能力が非常に弱いこと陰イオン硝酸錯体を生成しないことを利用し、還元剤を含む溶液をカラムに供給し $\text{Pu}(\text{IV})$ を非吸着性の $\text{Pu}(\text{III})$ に還元して溶離させる。

希硝酸溶離法では、 $\text{Pu}(\text{IV})$ の溶離速度が非常に遅いため、多量の希硝酸溶液が必要であり、通常カラム内に充填したイオン交換体層の体積の約 5~数十倍量が必要である⁵⁾²⁵⁾。一方、還元溶離法では、還元剤としてまず酸化性が強い硝酸イオン溶液中で安定に存在する性質が要求されるため、還元力が強い還元剤は使用できずその種類が限られている。これまでに $\text{U}(\text{IV})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})$ などの金属イオン還元剤やヒドロキシルアミン (NH_2OH)、ヒドラジン (N_2H_4) などの窒化水素化合物が提案されている⁵⁾⁶⁾。これらの還元剤の還元力がそれほど強くないため、イオン交換体に吸着した $\text{Pu}(\text{IV})$ の還元溶離速度の顕著な改善は望めない。また、金属イオン還元剤の場合、加えた $\text{U}(\text{IV})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})$ などの金属イオンは $\text{Pu}(\text{IV})$ とともに溶出し、 $\text{Pu}(\text{III})$ の溶離液に混入してしまう問題点もある。

以上の経過を踏まえ、本研究ではより効果的な Pu の溶離法の開発を目指し、ギ酸 (HCOOH) 等による $\text{Pu}(\text{IV})$ の溶離挙動を検討した。図 2-3 に $\text{Pu} 2.74\text{g/l}$ (11.3mM) と $^{241}\text{Am}(\text{III}) 1.42 \times 10^8 \text{Bq/l}$ を含む 6M HNO_3 試料溶液を用い、1.0M HCOOH 溶液を溶離剤として行った Pu の吸着-溶離試験結果を示す。同図より、 $\text{Am}(\text{III})$ は交換体にほとんど吸着せず、吸着液およびそれに続く洗浄液とともにその全量が流出した。一方、 $\text{Pu}(\text{IV})$ は全量交換体に強く吸着したが、 HCOOH 溶液の供給によって極めて迅速に溶離され、10ml の単一フラクションの溶出液 (0.53BV) には吸着した $\text{Pu}(\text{IV})$ の 97.7% が溶離され、濃縮回収されていることが認められた。また、同図より Pu と Am は極

めて良好に分離されたことが分かる。HCOOHとPu(IV)との錯形成に関する文献報告²⁶⁾によれば、 $\text{Pu}(\text{HCOO})^{3+}$ や $\text{Pu}(\text{HCOO})_2^{2+}$ といった低配位錯イオンの安定度定数が硝酸錯イオンのそれよりも遥かに大きく、したがって極めて安定である。一方、硝酸錯イオンと違ってそれ以上の高配位のギ酸錯イオンの形成が認められず、即ちアニオン交換体に吸着するアニオンのPu(IV)ギ酸錯イオンが形成されないと考えられる。従って、ギ酸溶液の供給によって交換体に吸着したPu(IV)ニトラト錯体が迅速に解離され上記カチオンのPu(IV)ギ酸錯イオンとして溶離されるものと推察される。また、HCOOHは比較的強い酸であり、 H^+ イオンの存在によりPu(IV)の加水分解やポリマー化が防げる効果もある。一方、HCOOは NO_3^- イオンに比べ交換体への吸着性が弱く²⁷⁾、供給したHCOOHは全量交換体から溶出したことが実験的にも確認された²⁷⁾。従って、ギ酸溶液は本研究で見出したPu(IV)の優れた溶離剤であると言える。

図2-4にU、Puおよび代表的なTRU、FP元素を含む模擬MOX燃料溶解液のカラム分離試験結果を示す。なお、溶液中のPu/U重量比は約1/16である。同図より、非吸着性元素であるCs(I)、Sr(II)は最終に流出し、これより若干遅れてCe(III)、Nd(III)、Am(III)といった吸着性が極めて弱いランタニドとマイナーアクチニドが流出する。弱い吸着性のZr(IV)はAR-01交換体に吸着性を示し、上記非吸着性FP元素より遅れて溶出し、その殆どは6.0M HNO_3 洗浄液とともに溶出した。U(VI)は全量吸着し、その後1.0M HNO_3 溶離剤によってシャープなピークを示して溶離され、上記非、弱吸着性FP元素とほぼ完全に分離された。本実験のU(VI)濃度は想定される使用済軽水炉燃料溶解液中のU(VI)濃度(約1M)の約1/5程度である。なお、供給したU(VI)量は破過量の約38%程度であり、即ちAR-01交換体の吸着容量に対し約2.5倍の余裕がある。したがってU(VI)と上記非、弱吸着性FP元素が良好に分離できる。これは以前のU(VI)-FPの分離実験結果と合致している²³⁾²⁸⁾。

Npは2つのピークを示して溶離され、AR-01交換体によるNp(V)の吸着性はU(VI)とほぼ同程度であるが、Np(VI)の吸着性はこれより幾分高い²⁸⁾。したがって、最初の溶離ピークはNp(V)であり、次の溶離ピークはNp(VI)であると推定される。Puの溶離曲線にも2つのピークを示し、最初のピークはPu全量の約9%を占めU(VI)やNp(V)とと

もに溶出した。試料溶液には格別にPuの価数調整を施さなかったため、これはPu(IV)以外の価数形態のPu (Pu(III)やPu(VI)) であると推定される。Pu全量の約90%は1.0MのHCOOH溶液によって迅速に溶離され、これはPu(IV)の溶離ピークである。なお、Pu(IV)の約94%が約60mlの溶離液中に回収された。これは交換体の0.21BVで試料溶液量の1.2倍にあたる。なお、この試験におけるHCOOH自身の溶出挙動をイオンクロマトグラフィーにより測定した結果、そのほぼ全量が溶出したことが認められた。

Ruは殆ど全量交換体に吸着されたが、複雑な溶出挙動を示し、殆ど各溶離フラクションに混入した。このような複雑なRuの溶離挙動はこれまでの実験でも見られた²²⁾²³⁾。もともと硝酸溶液中におけるRuの化学性質は極めて複雑であり、多種の価数や錯イオン形態を呈し、さらに加水分解の可能性もある。一方、Ruの溶離挙動はU(IV)供給量とも関係し、これについて後述する。Pd(II)は交換体に全量吸着され、また錯化剤チオ尿素により有効に溶離され、UやPuに混入せず少量のRuとともに分離回収された。Tc(VII)は全量吸着された。一方、Tc(VII)は最後に9.0MHNO₃溶液により溶離されると予測されたが、本実験ではTcの溶離が認められなかった。これまで類似な条件で行った分離試験では、Tc(VII)およびその模擬元素として用いたRe(VII)は6-9.0MHNO₃により有効に溶離されることが認められている²⁰⁾²⁷⁾。今回は9MHNO₃供給前に水の供給による加水分解の可能性も考えられ、今後さらに究明する必要がある。

図2-5に500mMのU(VI)および代表的なFP元素を含む模擬LWR燃料溶解液を用いたカラム試験の結果を示す。本図より、Cs(I)、Sr(II)、Y(III)、Nd(III)、Mo(VI)およびRh(III)の各元素はほとんど吸着されず、これら元素のほぼ全量が吸着工程およびこれに続く6M硝酸を用いた洗浄工程の流出液中に流出した。U(VI)はほとんど全量交換体に吸着し、その溶離曲線は2つのピークを示している。6MHNO₃溶液中のU(VI)の分配比が15でそれほど大きくないため、吸着したU(VI)の一部はまず6MのHNO₃洗浄液によって溶離されると推定される。残りのU(VI)は1MHNO₃溶液により第2のピークとして溶離されるものと考えられる。一部のZr(IV)および大部分のRu(III)は交換体に吸着し、6MHNO₃溶液により上記非吸着性FPより遅れて溶出され、U(VI)フラクションに混入している。一方、Pd(II)は交換体に強く吸着され、最後にチオ尿素によって有

効に溶離され、他の元素と良好に分離された。

本実験のように、U(VI)濃度が高い場合、交換体へのRu吸着は比較的弱く、その溶離も比較的容易で、U(VI)以降の他の元素の溶離フラクションに混入せず、PuやPd、Tcの分離には影響しないことが認められた。しかし、図2-4のように試料溶液中のU(VI)濃度が0.1~0.2Mで比較的低い場合、Ruは交換体に全量吸着され、複雑な挙動を示している。これはRuとU(VI)との競争吸着に起因するものと推察される。6.0MHNO₃溶液におけるRu(III)分配比は10~20程度で、U(VI)のそれとほぼ同等である。吸着機構は両者ともアニオンのニトラト錯体として吸着すると考えられ²³⁾、したがって交換体の吸着サイトを競り合うものと推察される。その結果として、U(VI)濃度が高くて交換体の吸着容量に余裕が殆どない場合、Ru(III)の吸着が阻害され、溶離も速くなる。この場合、RuはU(VI)の溶離フラクションに混入するが、後続のPu等の分離には影響しない。LWR再処理溶液中ではU(VI)濃度が約1.0M程度の高いものと想定され、Ruの挙動はこのケースになると予想される。ただし、前述したように実燃料溶解液中のRuはさらに多種多様な価数や錯イオン形態を呈するため、今後さらに実燃料溶解液を用いた確証試験等で確認する必要がある。

(b) U等の電解還元およびU(IV)の分離試験

前項で述べたように、U(VI)とFP元素、特にRu(III)やZr(IV)といった吸着性FPとの分離は比較的困難である。これは硝酸溶液におけるU(VI)の吸着性が比較的弱く(最大分配比は15程度)、交換体の吸着容量に対し飽和度に近いU(VI)量を供給すると、U(VI)の吸着バンドが交換体床の下端まで広がり、次の液の供給により容易に溶出するためである。従って、LWR燃料のように、多量なU含有量および高除染が要求される場合、UとFPの分離度を高める必要がある。その手法の一つとして、本研究では、分離主工程より溶離されたU(VI)-吸着性FP-Np溶液を電解還元工程にてU(VI)をU(IV)に価数調整した後、次のイオン交換カラムにてUとこれらの元素の高度分離を行うことを検討している。

本研究では、カラム作用電極を備えたフロー型電解セルにより電解還元試験を行った。図2-6に電解試験装置の概要を示す。装置は電解セル、ポテンシオ/ガルバ

ノスタット（電位・電流制御装置）、クーロンメーター（電気量測定装置）及びデータ処理機より構成されている。カラム型陰極は大比表面積（3000cm²）のカーボン繊維とバイコールガラスで構成されている。陽極には白金線を、参照電極には飽和 Ag/AgCl 電極を用いた。陰極カラムに試料溶液を定量ポンプにより通液して定電位電解を行った。金属濃度および価数分析は ICP、UV スペクトルメータ、Redox 滴定により行った。

図 2-7 にフロー型電解セルによる U(VI)の電解還元挙動を示す。同図より、Once-through で供給した試料溶液中の U(VI)はすべて U(IV)に還元され、積算電流効率も 70%以上と極めて高く、効率よく電解還元されることが認められた。なお、本装置を用いることで連続的な電解還元が可能であり、且つ装置の小型化が期待できる。今後、高濃度 U(VI)の電解還元やスケールアップした確証試験を進める必要がある。FP 元素混入下での U(VI)の電解還元挙動等についての検討が急務である。

図 2-8 に AR-01 による U(VI)及び電解還元で得られた U(IV)の吸着の硝酸濃度依存性を示す。同図より何れの硝酸濃度においても U(VI)より U(IV)の吸着分配比が遥かに高く、6M 硝酸溶液においては U(IV)の分配比が U(VI)の約 100 倍程度であるのが認められた。このような強い吸着性を示す U(IV)は、硝酸溶液中において NO₃⁻との錯形成能力が強く、U(NO₃)₅⁻や U(NO₃)₆²⁻といった高配位の安定な陰イオンニトラト錯体を形成するためと考えられる。

図 2-9 に U(VI)と代表的な FP を含む 6M 硝酸溶液のカラム分離試験結果を示す。これまでと同様にと非吸着性の Sr(II) および極めて弱い吸着性の Fe(III)がカラムへの通液と同時に流出した。また吸着性 FP 元素である Ru(III)と Zr(IV)は U(VI)の溶離フラクションに混入し、良好な分離が得られなかった。

そこで、U(VI)とこれらの FP を含む 6M 硝酸溶液の電解還元を行った後、同様なカラム分離試験を行った。その結果を図 2-10 に示す。なお、この場合の電解試験は H 型隔膜セルによりバッチ式で行った²⁷⁾。U(VI)の電解還元率は約 90%であった。図 2-10 より Sr(II)及び Fe (Fe(II)に還元された) は未電解還元溶液とほぼ同様に先に流出した。弱吸着性の Zr(IV)も図 2-9 の場合と同様な溶出挙動を示した。一方、電解後の Ru は非吸着性の Sr(II)や Fe(II)と同時に溶出された。これは電解還元を行うことで

Ru(III)が Ru(II)に還元され、Ru(II)が AR-01 に吸着されないためと推察される。Zr(IV)の溶出後に続いて溶出した U は電解還元されなかった部分の U(VI)と考えられる。その後 U(IV)は 1M および 0.1M の硝酸溶液に溶離され、上記 FP 元素と良好に分離された。

(4) マイナーアクチニドの分離試験結果

イオン交換法を中心とする新湿式再処理プロセスにおいて、U や Pu 等の核燃料物質の分離回収と同時に、Am、Cm、Np などのマイナアクチニド (MA) の分離回収、リサイクルを行うことも重要な課題の一つである。これらのマイナアクチニドは、現行の PUREX 再処理プロセスにおいて全く回収されておらず、種々の FP とともに高レベル廃液 (HLW) として発生される。これは最終的にはガラス固化体として地層処分する計画が進められている。しかし、これらの MA 元素には半減期が数万年ないし数十年以上の核種が含まれ、その長期にわたる放射線毒性による環境への影響が懸念されており、また処理処分上に多大な経済的および技術的困難を来している。近年、その解決策の一つとして、これらの MA を加速器または専焼炉により消滅処理することや原子炉でリサイクルを行うことが提案され、精力的な研究開発が進められている²⁹⁾⁻³¹⁾。何れにしても、まずこれらの MA 元素を使用済み燃料あるいは高レベル廃液から高度に分離回収することが前提となっている。

硝酸溶液中において三価のアクチニドおよびランタニドは、NO₃⁻イオンとの錯形成能力が弱く、主として陽イオンの状態で存在する。このため、アニオン交換体 AR-01 を用いた分離工程において Am(III)は殆ど吸着されず、Cs、Sr やランタニドなどの非、弱吸着性元素に混入することが認められた²⁰⁾。従来、カチオン交換クロマトによる分離に関する研究も数多く行われてきたが³²⁾⁻³³⁾、三価陽イオン同士の分離係数が非常に小さいため、効率の高い実用的な分離プロセスの開発が困難であった。現在溶媒抽出法による分離研究が中心であり、種々の高選択性を持つ新規抽出剤の研究や分離プロセスの開発が精力的に進められている³⁴⁾⁻⁴¹⁾。

本研究では、CMPO や Cyanex-301 等を含浸担持した固体吸着剤を用いる分離プロセスによる Am、Cm の高度分離法の開発を目指している。そこで、多孔性シリカ粒

子 (AR-01 交換体と同様なシリカ粒子) の孔内にシツレン・ジビニルポリマーを合成してポリマー/シリカ複合担体 ($\text{SiO}_2\text{-P}$) を開発した。 $\text{SiO}_2\text{-P}$ に担持した吸着剤は従来広く汎用されてきた XAD-7 等のオールポリマー担体に担持した吸着剤に比べ、金属イオンに対する吸脱着速度やカラム充填特性 (圧損、膨潤収縮) が大幅に改善されることが確認された。これらの吸着剤の調製法や特性は別報に詳述してある^{42)・44)}。ここでは代表的な分離試験結果を紹介する。

図 2-11 に、Cs(I)、Sr(II)、Ru(III)および Nd(III)、Gd(III)、Y(III)などの代表的な FP 元素各約 5mM を含む 3.0M HNO_3 溶液を用い、50℃にて CMPO 吸着剤カラムによる分離試験の結果を示す。同図より、Cs(I)、Sr(II)は CMPO 交換体に全く吸着されず、そのほぼ全量が吸着工程およびこれに続 3.0M HNO_3 溶液を用いた洗浄工程で流出した。Ru(III)の大部分も吸着されずに Cs(I)、Sr(II)とほぼ同様な挙動を示したが、その約 12.0%が交換体内に残存し溶離されなかったことが認められた。Ru(III)は CMPO 交換体に弱い吸着性を示し⁴⁵⁾、純水の供給により pH 値が 2~3 に上がり、このような pH 範囲では Ru が加水分解し沈殿として吸着剤内に残留することが推定される。一方、Nd(III)、Gd(III)、Y(III)は CMPO 吸着剤に全量吸着され、また純水の供給により Y(III)、Gd(II)、Nd(III)の順序で溶離され、上記 Cs(I)や Sr(II)と良好に分離された。各 Ln(III)同士にある程度 of 分離効果が得られているが、溶出ピークが極めて接近している。なお、CMPO による Am(III)と Ln(III)の抽出・吸着特性が非常に類似しているため³⁴⁾⁴⁶⁾、CMPO 吸着剤による Am(III)と Ln(III)の分離も極めて困難であると考えられる。

次に市販 Cyanex-301 抽出剤 (R_2PSSH 純度 77.2%) を純度 99.5%に精製した後、 $\text{SiO}_2\text{-P}$ 担体に含浸担持した Cyanex-301 を用いて行った吸着および分離試験の例を紹介する。トレーサー量の ^{241}Am 、 ^{153}Gd 、 ^{152}Eu 、 ^{139}Ce および 1mMEu(III)、1MNaNO₃ を含む硝酸酸性溶液における吸着分配比と pH との関係を図 2-12 に示す。Am(III)は約 pH3 より定量的な吸着を示し、pH の上昇とともに吸着性が著しく増大し、pH4.2 において分配比が約 3000 程度に達している。これに対し、Ce(III)、Eu(III)、Gd(III)の各ランタニドの吸着性が極めて弱く、溶液 pH の上昇によって吸着性が緩やかな増加を呈するが、pH4.2 において最大分配比 (Ce(III)) が約 5 程度に止まっていることが

認められた。pH4 前後における Am(III)/Lns(III)の分離係数は約 1000 程度であり、即ち Cyanex-301 吸着剤は Am(III)に対して極めて高い吸着選択性を有することが認められ、Cyanex-301 を用いた溶媒抽出の研究報告と良く一致している⁴⁷⁾⁻⁵⁰⁾。

図 2-13 にトレーサー量の ^{241}Am 、 ^{153}Gd 、 ^{152}Eu 、 ^{139}Ce および 10mMEu(III) 、 1MNaNO_3 を含む pH3.99 の模擬溶液の分離試験結果を示す。同図より、試料溶液中の Am(III)は Cyanex-301 交換体に全量吸着し、また 0.1MHNO_3 溶液の供給によって迅速に溶離された。これに対し、Lns(III)はほとんど吸着されず、試料溶液およびこれに続く洗浄液とともに流出し、Am(III)とはほぼ良好に分離されることが認められた。

なお、Cyanex-301 による ^{244}Cm の抽出挙動は、Modolo らによって測定され、 ^{241}Am と同様な高い抽出性が確認された⁴⁹⁾。したがって、精製した Cyanex-301 吸着剤により Am と Cm をランタニドから分離することが十分可能である。一方、Cyanex-301 は化学的に不安定であり、さらに耐放射線性の問題点もある⁴⁹⁾⁵¹⁾⁵²⁾。今後、安定性向上を目指してさらに研究を進める必要がある。

(5) 新湿式再処理プロセスの概要

これまでに得られた研究成果を基に、イオン交換法を中心とする 2 つの新湿式再処理プロセスを提案した。何れのプロセスもイオン交換分離、電解還元および抽出クロマト分離の“水溶液系”単位操作より構成されている。以下にこれらのプロセスの概要および特徴を述べる。

(a) スキーム 1

図 2-14 に新湿式再処理プロセスのスキーム 1 を示す。分離主工程では AR-01 アニオン交換カラム（第 1 カラム、大）に使用済燃料溶解液を供給し、続いて 6M 硝酸溶液を洗浄液として供給する。これらの操作により、まず Cs(I)、Sr(II)、Mo(V)、Rh(III)および 3 価ランタニドやアクチニドなどの非吸着性または極めて弱い吸着性元素がカラムから流出し分離される。続いて、吸着した U(VI)を約 1M 硝酸溶液を用いて溶離する。この場合、弱い吸着性の Zr(IV)の一部および U(VI)とはほぼ同程度の吸着性を有する Np(V)、Np(VI) および Ru(III)の大部分は U(VI)溶離液に混入する。こ

れは、後述の U 精製工程で分離精製を行う。U(VI)を溶離した後、1M 程度のギ酸を供給して Pu(IV)を選択的に溶離させ回収する。次に、錯化剤チオ尿素溶液を供給して Pd(II)のみを溶離させて分離する。最後に 6M~9M 程度の濃い硝酸溶液を通液して Tc(VII)を溶出させると同時に交換体を再生する。

第1カラム（分離主工程）からの U(VI)、Np(V,VI)、Zr(IV)、Ru(III)等の溶離液を電解液として電解工程に導入する。電解工程は、イオン交換体への U の吸着性向上を図るために U(VI)を U(IV)に電解還元することが目的である。ここでは、殆どの U(VI)を U(IV)に還元させ、なお Np(V,VI)は U(VI)よりも高い還元電位を有するためその全量が Np(IV)に還元されると考えられる。また、Ru(III)も比吸着性の Ru(II)に還元される。

電解還元後の溶液を第2の AR-01 交換体カラム（U 精製工程、中カラム）に供給し、続いて 3~6MHNO₃ 溶液を用いて洗浄する。この場合、U(IV)と Np(IV)は分配比が数 100 以上で強い吸着性を持っているため交換体に完全に吸着される。非吸着性の Ru(II)や弱吸着性の Zr(IV)が溶離して U(IV)と分離される。次に U(IV)と Np(IV)を分離するために、両者の吸着性の差を利用して希硝酸溶液による溶出分離を行う。U(IV)に比べ Np(IV)の分配比がさらに約 1 桁高いため²⁸⁾、まず 0.1~0.5MHNO₃ を供給して U(IV)を先に溶離させ、最後に残った Np(IV)を 0.01M 程度の HNO₃ により溶離させる。

分離主工程で発生する高レベル廃液からマイナーアクチニドを分離するために、CMPOおよびCyanex-301吸着剤カラムを用いる。まず高レベル廃液をCMPO吸着カラムに供給し、続いて3~6MHNO₃ 溶液を洗浄液として供給する。この場合、Cs(I)、Sr(II)、Mo(VI)、Ru(III)、Rh(III)等のFPが殆ど吸着されず、先に流出する。一方、Am(III)、Cm(III)およびLn(III)はCMPO吸着剤に吸着され、上記非吸着性FPと分離される。続いて、水または希硝酸溶液を溶離剤として供給して、Am(III)、Cm(III)およびLns(III)を溶離する。なお、この溶離液中の酸濃度が低くなり、pH1~2程度になるが、pH3~4程度に調整してからCyanex-301吸着カラムに供給する。この場合、ランタニドはCyanex-301交換体への吸着性が極めて弱く、吸着工程およびこれに続くpH3~4の弱酸性水溶液を用いた洗浄工程で流出する。一方、Am(III)とCm(III)は

Cyanex-301交換体に強く吸着され、約0.1M硝酸溶液を用いて溶離を行うとAm(III)とCm(III)は溶出する。

(b) スキーム2

図2-15に新湿式再処理プロセスのスキーム2を示す。これはスキーム1とほぼ同様な工程構成であるが、最初のイオン交換と電解還元との順序が変わっている。本プロセスでは、まず電解還元による使用済燃料溶解液の価数調整を行う。使用済み燃料溶解液をそのまま電解槽に供給し、そこで大部分のU(IV)をU(IV)に（電解工程でこのU量を容易に制御できる）、Pu(IV)をPu(III)に還元する。この場合、Np(V,VI)がNp(IV)に、Ru(III)がRu(II)に、一部のTc(VII)がTc(IV)に還元されることが予想される。さらに、Pd(II)、Rh(III)は金属状態に還元されて析出することが想定される。

電解還元後の溶液を分離主工程（第1 AR-01 カラム、中）に供給し、続いて3-6M硝酸溶液を洗浄液として供給する。これらの操作により、まずCs(I)、Sr(II)、Mo(V)、Rh(III)、Ru(II)および3価ランタニドやアクチニドなどの非吸着性または極めて弱い吸着性の元素がカラムから流出し分離される。この場合、非吸着性Pu(III)も上記FP元素とともに流出する²⁸⁾。また、電解還元されなかったU(VI)も吸着性が比較的に弱いので、3-6M硝酸の量を調整してこれらの非吸着性元素とともに溶離させることが可能である。一方、吸着性が強いU(IV)とNp(IV)は交換体に全量吸着し、0.1~0.5Mの希硝酸溶液を供給してU(IV)を先に溶離させ、続いて0.01M硝酸溶液を供給してNp(IV)を溶離させて分離回収する。最後に6M~9M程度の濃い硝酸溶液を通液してTc(IV)やTc(VII)を溶出させると同時にAR-01交換体を再生する。

次に、Puを分離するためにPu(III)をPu(IV)に酸化する必要がある。硝酸溶液中ではPu(IV)は最も安定な酸化状態なので、NaNO₂やNO_xを用いて容易に行える。酸化後の溶液を第2のAR-01交換体カラム（中カラム）に供給し、U(VI)とPu(IV)を交換体に吸着させ、非吸着性FP元素と分離させる。引き続き1~3Mの硝酸溶液を通液して洗浄を行い、非吸着性FP元素を完全に洗浄除去する。最後に1-2Mのギ酸溶液を供給してU(VI)-Pu(IV)を一緒に溶離させて回収する。このプロセスでは、各工程でPuの単離が行われず、従って核拡散抵抗性を有する。

2. 2 FBR 燃料再処理プロセスの概要

今回の委託研究の対象燃料は、FBR の使用済プルトニウム・ウラン混合酸化物 (MOX) 燃料であり、処理規模は 200 t HM/y である (処理対象使用済燃料の照射前の Heavy-Metals 重量換算)。なお、本研究では炉心燃料とブランケット燃料を一緒に硝酸で溶解し、即ち混合処理の方法を採用する。表 2-3 に平衡取出燃料の重量組成を示す。これは、「(核燃料サイクル開発機構) 湿式プラントの設計研究に係わる設計条件」の表 4、7、8、15 より算出したものである。本研究におけるプロセス構築・設計にあたって、使用済燃料成分が硝酸により全量溶解され、イオン交換プロセスに供給されるものと仮定する。

これまでの基礎研究では、主として LWR 燃料の再処理を中心に研究開発を進めてきた。従って、提案した 2 つの再処理スキームを FBR 燃料の再処理にそのまま適用しようとする場合、次のような問題点がある。

1) 高除染係数を目標としたため、電解還元による価数調整工程およびイオン交換による精製工程が必要である。相対的に工程の複雑化に伴い、経済性の低下および廃棄物量増加等を招く。

2) スキーム 1 では、純粋なプルトニウムが分離されるため、核不拡散性の確保が相対的に困難である。

従って、本研究では FBR 燃料サイクルの特徴を踏まえて、新たに FBR 燃料再処理プロセスフローを提案し、そのスキームを図 2-16 に示す。本プロセスにおける分離工程はアニオン交換による分離主工程 (U,Pu 等分離)、抽出クロマトグラフィーによるマイナーアクチニド分離工程 (MA 分離) およびカチオン交換によるセシウムとストロンチウム分離工程 (Cs,Sr 分離) といった“水溶液系”の単位操作より構成されている。また、燃料溶解工程の簡素化および燃料集合体の処理処分の合理化を図るために、一本一本の燃料ピンを抜き出さずに燃料棒両端を切断した後 (孔開け)、集合体を保持した状態で燃料ペレットを溶解する方法⁵³⁾を提案している。今年度は、図 2-16 の点線で囲まれている U,Pu 等分離工程および MA 分離工程についてのプロセス構築、概略評価を実施した。

図 2-17 にイオン交換分離工程 (U,Pu 等分離) および抽出クロマト分離工程 (MA

分離)におけるカラム操作の模式図を示す。本プロセスは1つのAR-01交換体カラムおよび1つのCMPO吸着剤カラム、1つのCyanex-301吸着剤カラムより構成される。

FBR使用済MOX燃料の硝酸溶解液(6M硝酸)をAR-01カラムに供給し、続いて6M硝酸溶液を供給して交換体床の隙間やカラム壁面の洗浄を行う。これらの操作により、まずCs(I)、Sr(II)、Mo(V)、Zr(IV)、Rh(III)および3価ランタニドやアクチニドなどの非吸着性または弱吸着性の元素がカラムから流出し分離される。

次に、1M硝酸溶液をカラムに供給して吸着したU(VI)の約 $2/3$ 量を選択的に溶離する。このU(VI)溶出量は1M硝酸溶液の量をもってコントロールする。なお、ここで約 $2/3$ U分量を単離する理由は、本プロセスで回収するPu-U製品のPu/U比率を制御するためである。炉心燃料のPu富化度(内側/外側)は17.0/26.5wt%となっており(サイクル機構制定の湿式プラントの設計研究に係わる設計条件、表3参照)、本研究では回収するPu-U製品のPu富化度を外側炉心燃料の26.5wt%を目標としている。なお、内側炉心燃料を作るには、これに別途Uを加えてPu富化度17.0wt%に調整できると考える。

続いて、約2.5Mのギ酸溶液をカラムに供給して残りのU(VI)およびPu(IV)と一緒に溶離させて回収する。この場合、吸着されたNp(V,VI)および一部のRu(III)はU-Pu溶離液に混入すると考えられる。

次に、錯化剤チオ尿素溶液を供給してPd(II)および残りのRu(III)を溶離させて分離する。最後に6M程度の硝酸溶液を通液してTc(VII)を溶出させると同時に交換体を再生する。

分離主工程で発生する高レベル廃液からマイナーアクチニドを分離するために、CMPOおよびCyanex-301吸着剤カラムを用いる。なお、これらの分離操作は上記2.1(5)に記述しているので、ここで省略する。

なお、本プロセスは、「(核燃料サイクル開発機構)再処理施設の概念検討における設計要求」で提示している核種“リサイクルシナリオ案と期待する効果”からみると、ステップ2(U/TRUリサイクル)に到達していることがわかる。また、図2-16に示したように、今後吸着剤カラムによるCs,Srの吸着分離工程および溶解槽

からのオフガス処理工程におけるヨウ素捕集除去の検討も視野に入れている。これによって、ステップ3（U/TRU+I, Tc,Cs リサイクル、Sr 減衰待ち保管）に到達することが期待できる。

表2-1 本研究で使用する新型アニオン交換体AR-01の構造と性質

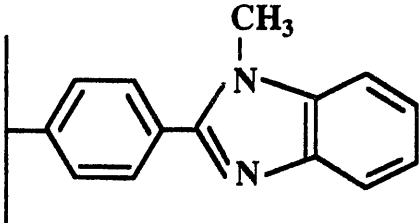
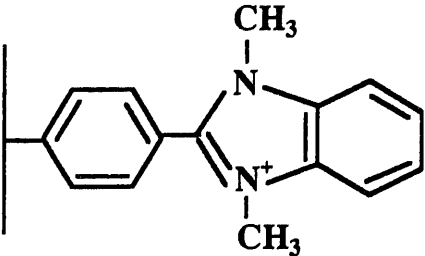
	4-(1-Methylbenzimidazole-2-yl)phenyl	4-(1,3-Dimethylbenzimidazolium-2-yl)phenyl
Functional group		
Carrier bead		Porous SiO ₂
Bead diameter (μm)		40-60
Mean pore size of beads (nm)		600
Pore fraction in beads (-)		0.69
Matrix structure of resin		Macroreticular polystyrene
Resin content (wt%)		24.4
Total capacity (meq/g-resin)		3.4
Quaternary capacity (meq/g-resin)		2.0

表2-2 本研究で使用する新型アニオン交換体と汎用型
アニオン交換体との性能比較

性能 \ 交換体	新型交換体 (AR-01)	汎用型交換体 (Amberlite, Dowex, etc.)
吸着容量	3.4 meq/g	3.0-4.0 meq/g
吸着速度 (平衡時間)	< 5 min	> 100 min
耐熱温度	170 °C	60-80 °C
耐薬品性	○	△
耐放射線性	○?	△
圧力損失	1/6	1
機械強度	○	△

<Anion exchanger>

<Nitric acid solution>

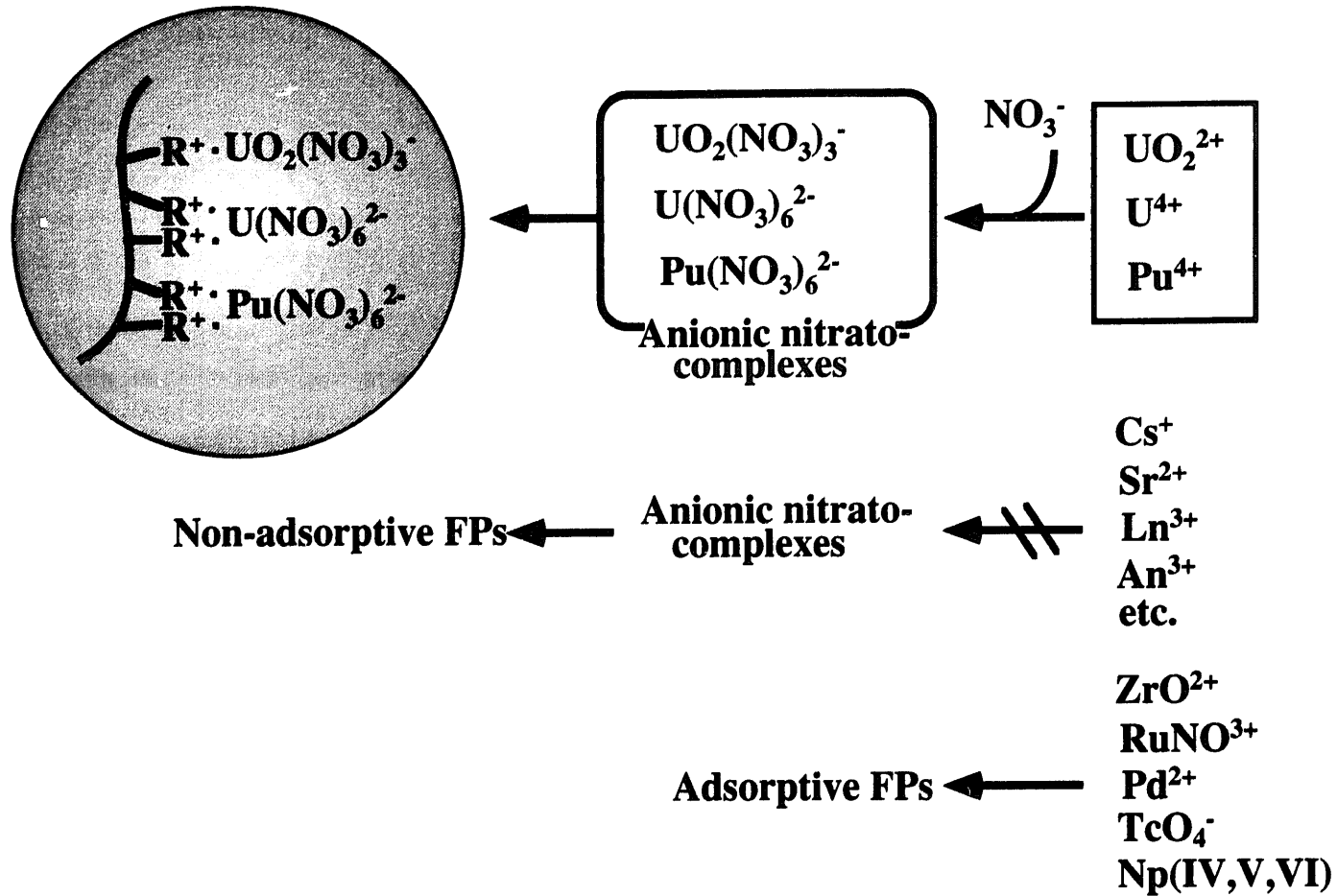


図2-1 アニオン交換による使用済燃料再処理原理の模式図

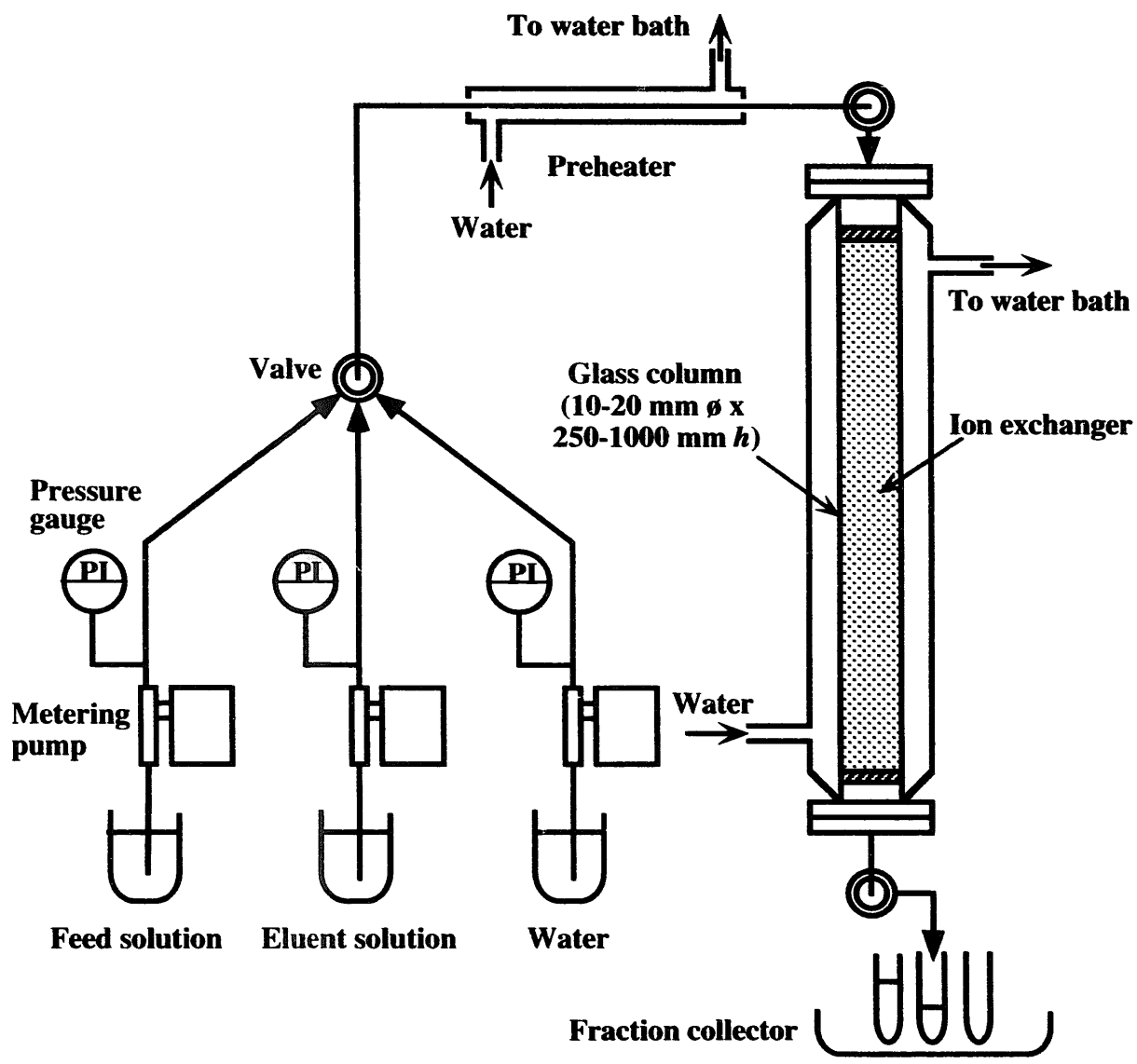


図2-2 分離試験用カラム装置の概略図

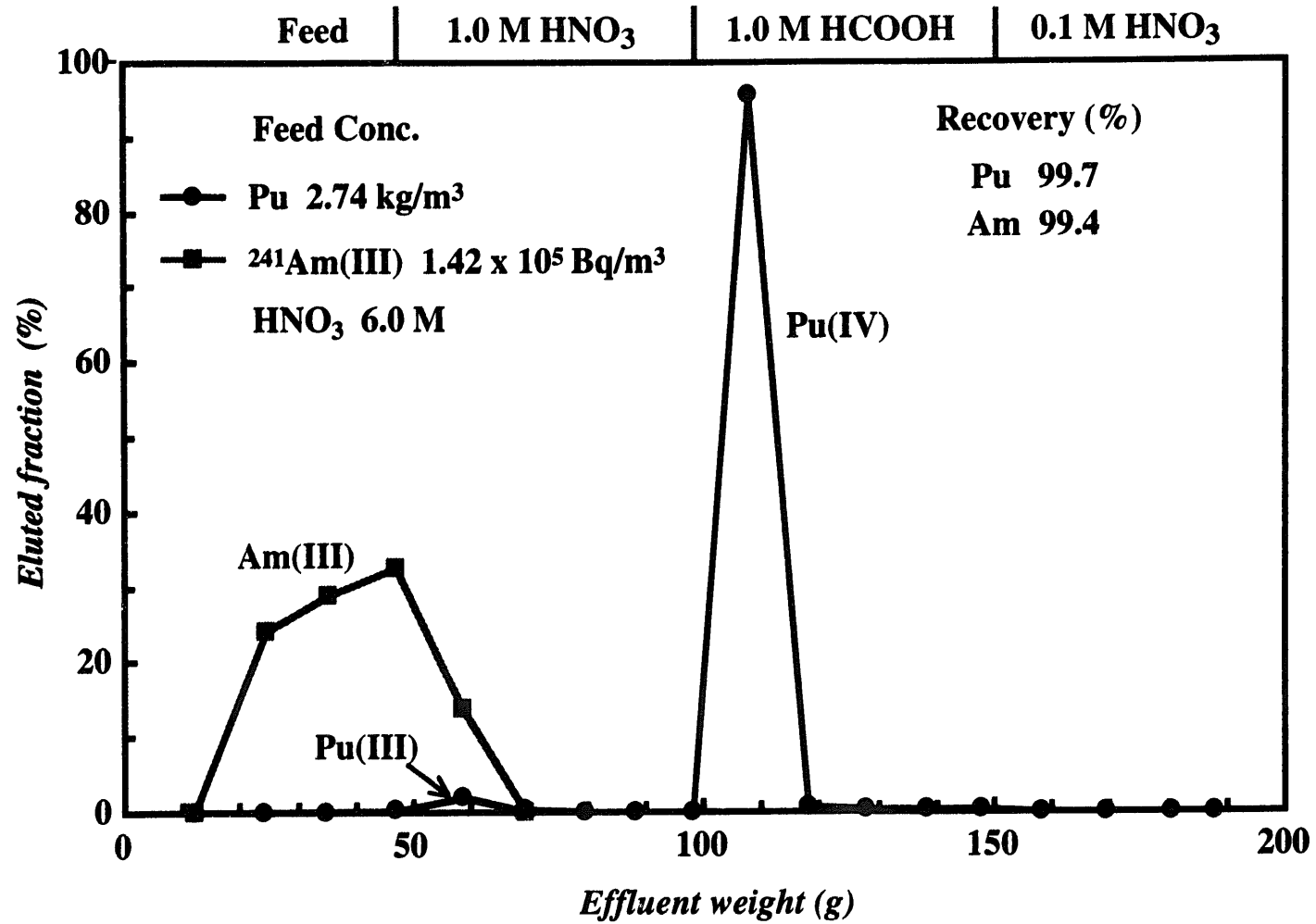


図2-3 Pu-Amを含む試料溶液のカラム分離試験結果
(Column 10 mm ϕ x 250 mm h, BV 18.7cm³, Flow rate 3.8 m/h, Temp. 333K)

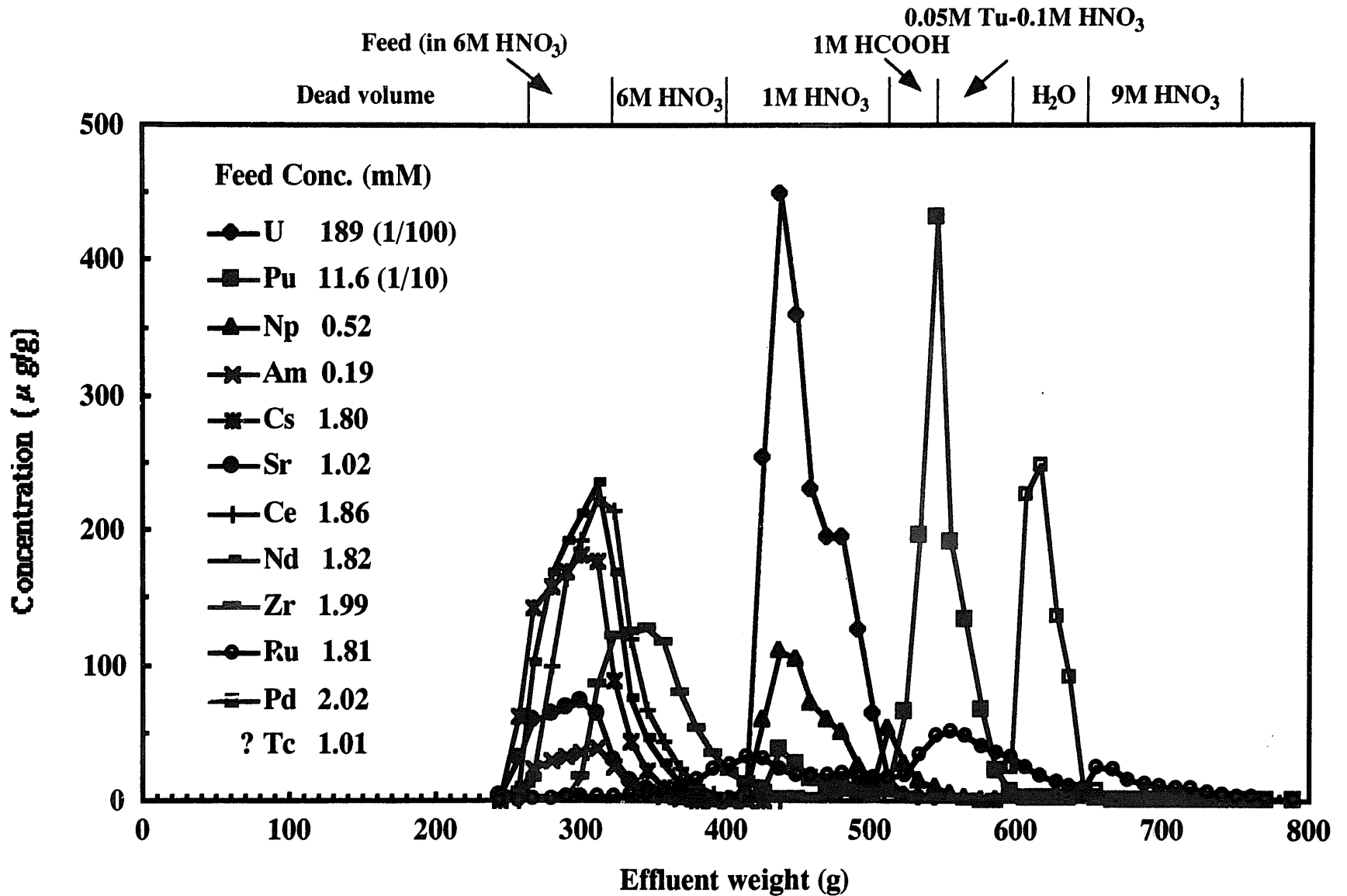


図2-4 模擬MOX燃料溶解液のカラム分離試験結果
 (Column 20 mm ϕ x 1000 mm h, BV 270cm³, Flow rate 3.8 m/h, Temp. 333K)

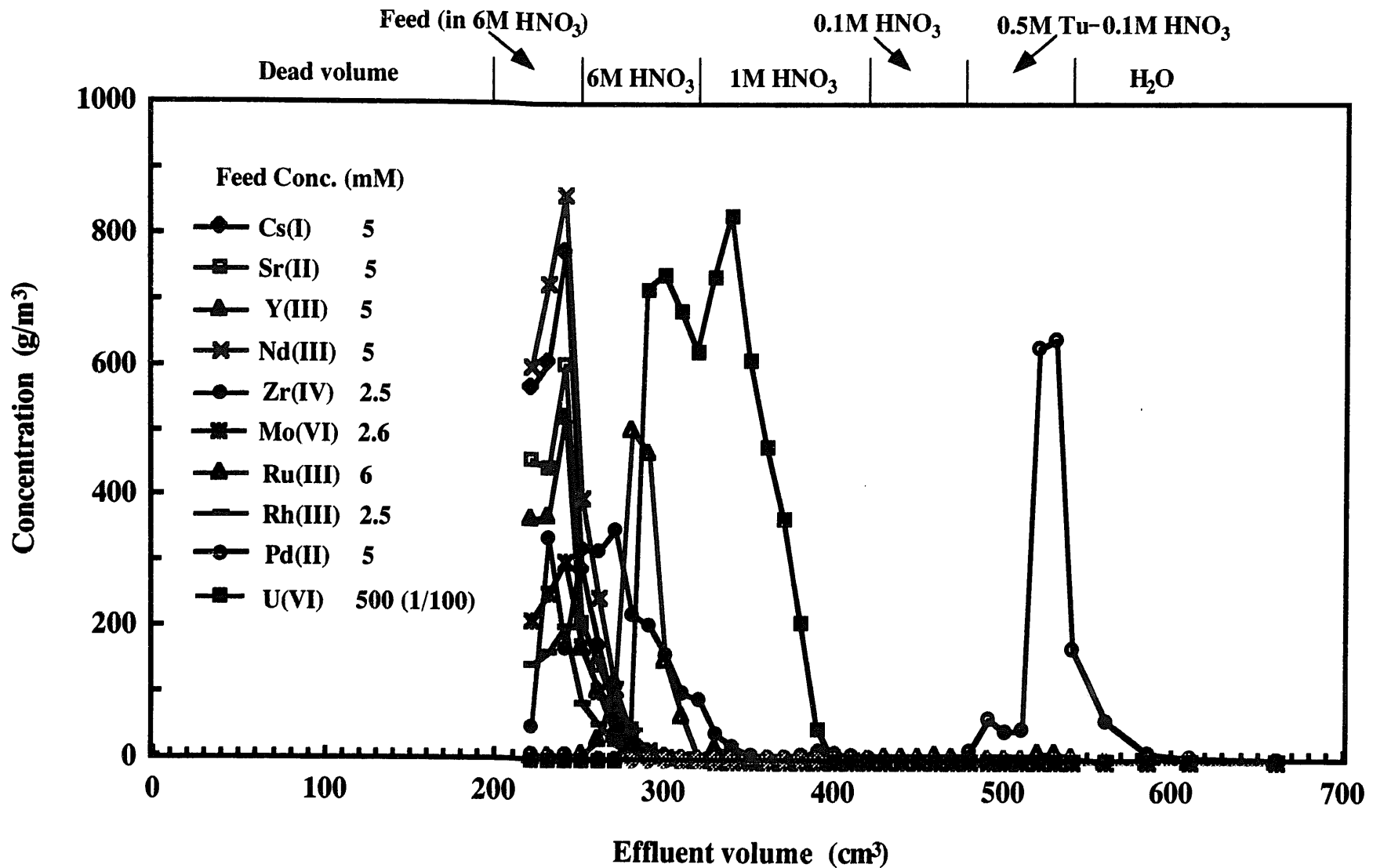


図2-5 模擬LWR燃料溶解液のカラム分離試験結果
(Column 20 mm ϕ x 1000 mm h, BV 270cm³, Flow rate 3.8 m/h, Temp. 333K)

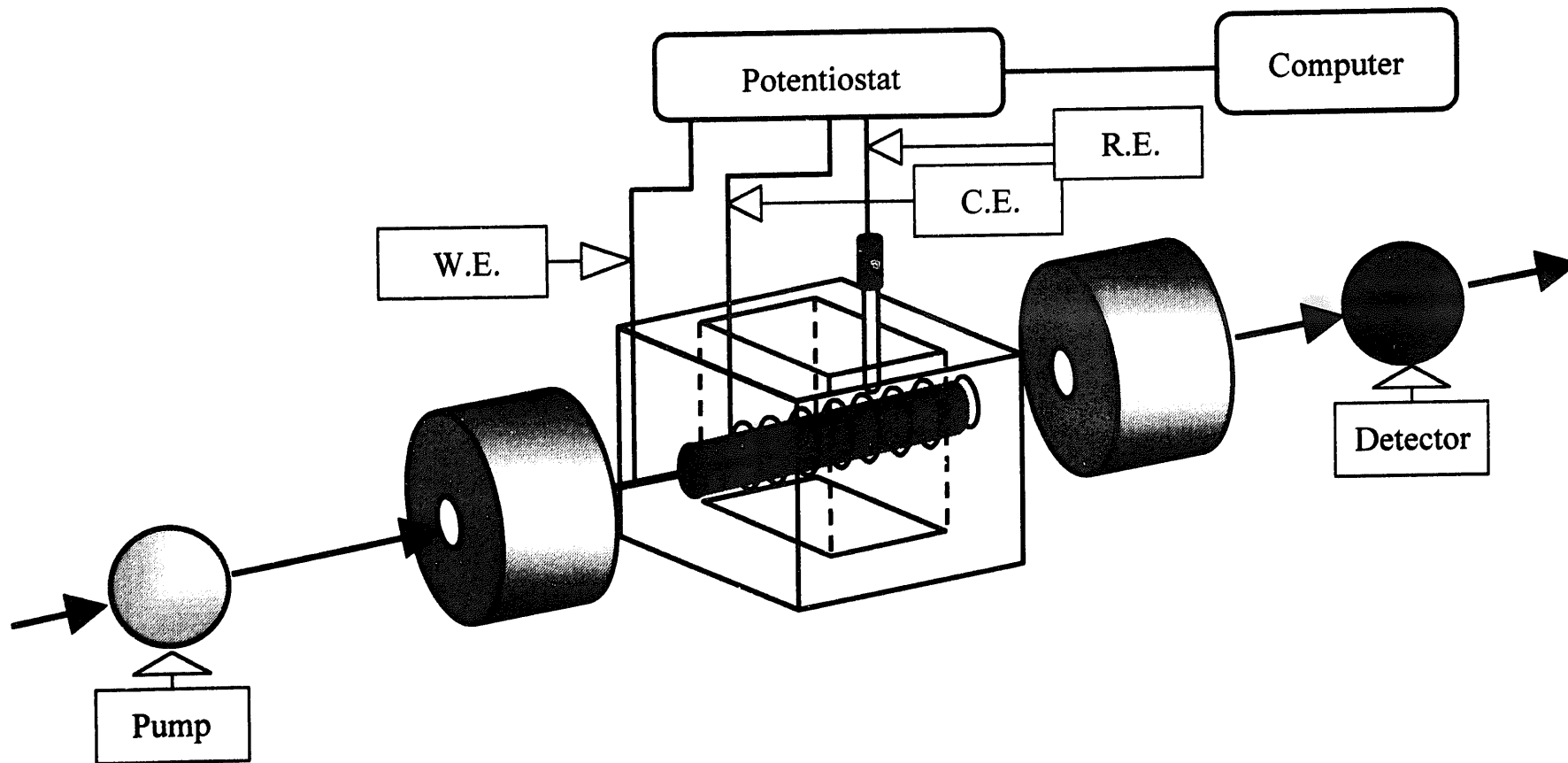


図2-6 フロー型セル連続電解装置の概略図

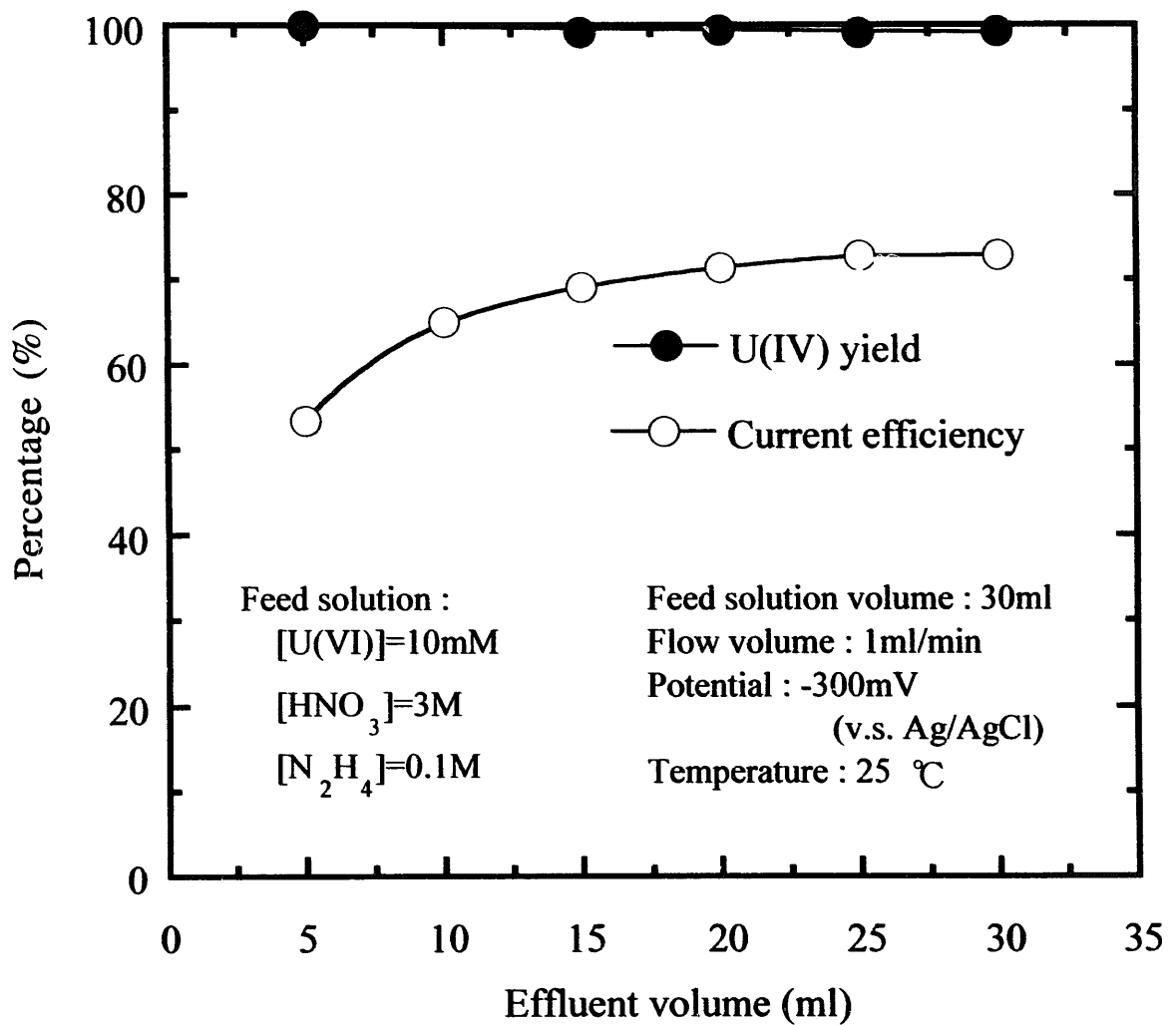


図2-7 フロー型電解装置によるU(VI)の電解還元挙動

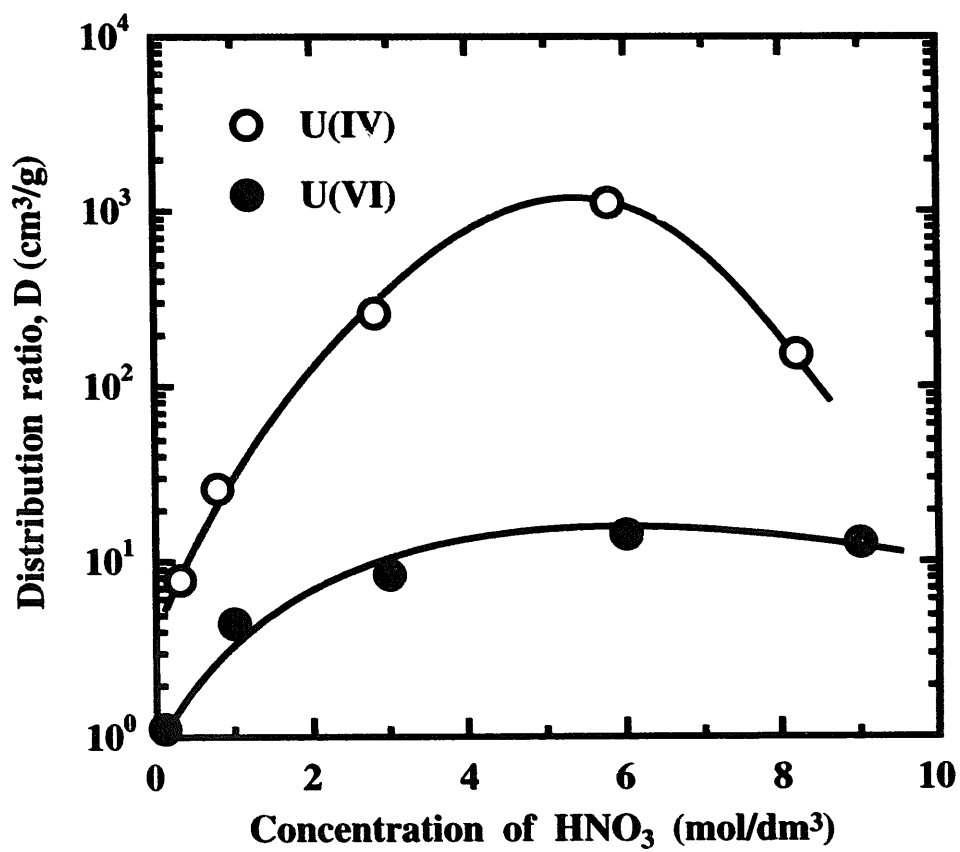
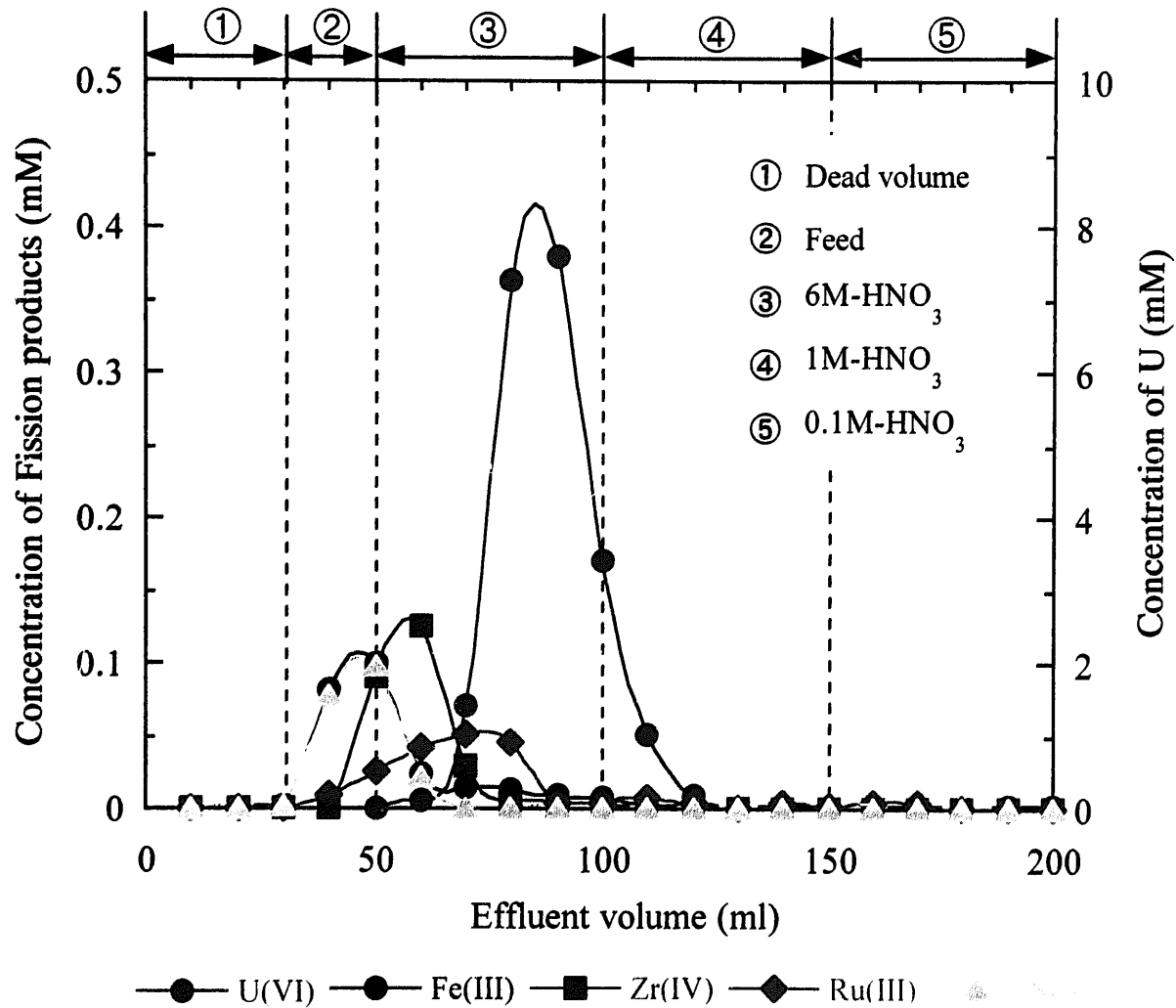


図2-8 AR-01によるU(VI)及びU(IV)吸着の硝酸濃度依存性 (333K, 2h)



* Condition of ion-exchange
 Feed conc. of Metal :
 [U(VI)]=10mM
 [Fe(III),Zr(IV),Ru(III),Sr(II)]=0.1mM
 Conc. of HNO₃ : 6M
 Conc. of N₂H₄ : 0.1M
 Resin : AR-01
 Reaction temp. : 60 °C

図2-9 U(VI)と代表的なFPを含む6M硝酸溶液のカラム分離試験結果

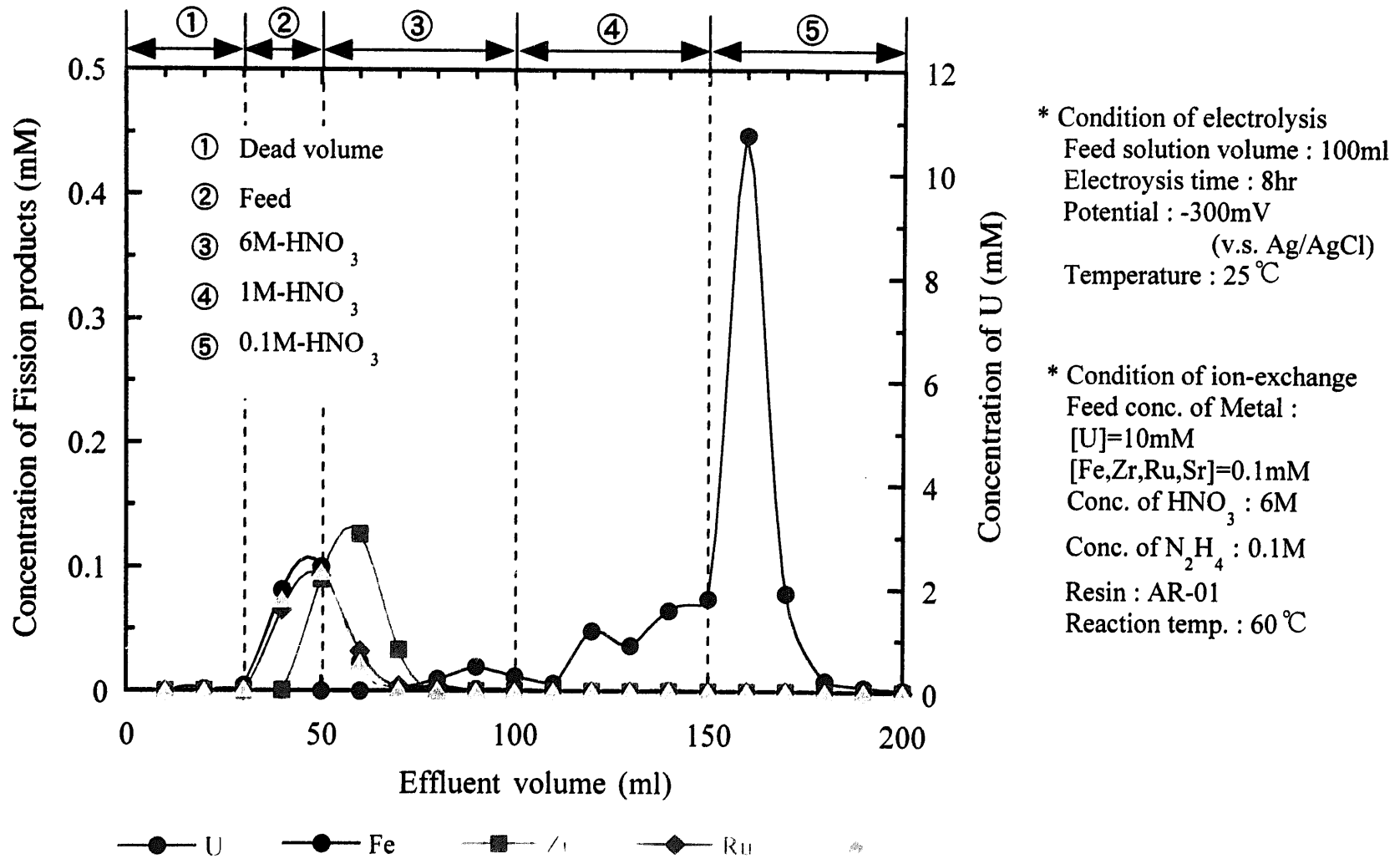


図2-10 電解還元後のUと代表的なFPを含む6M硝酸溶液のカラム分離試験結果

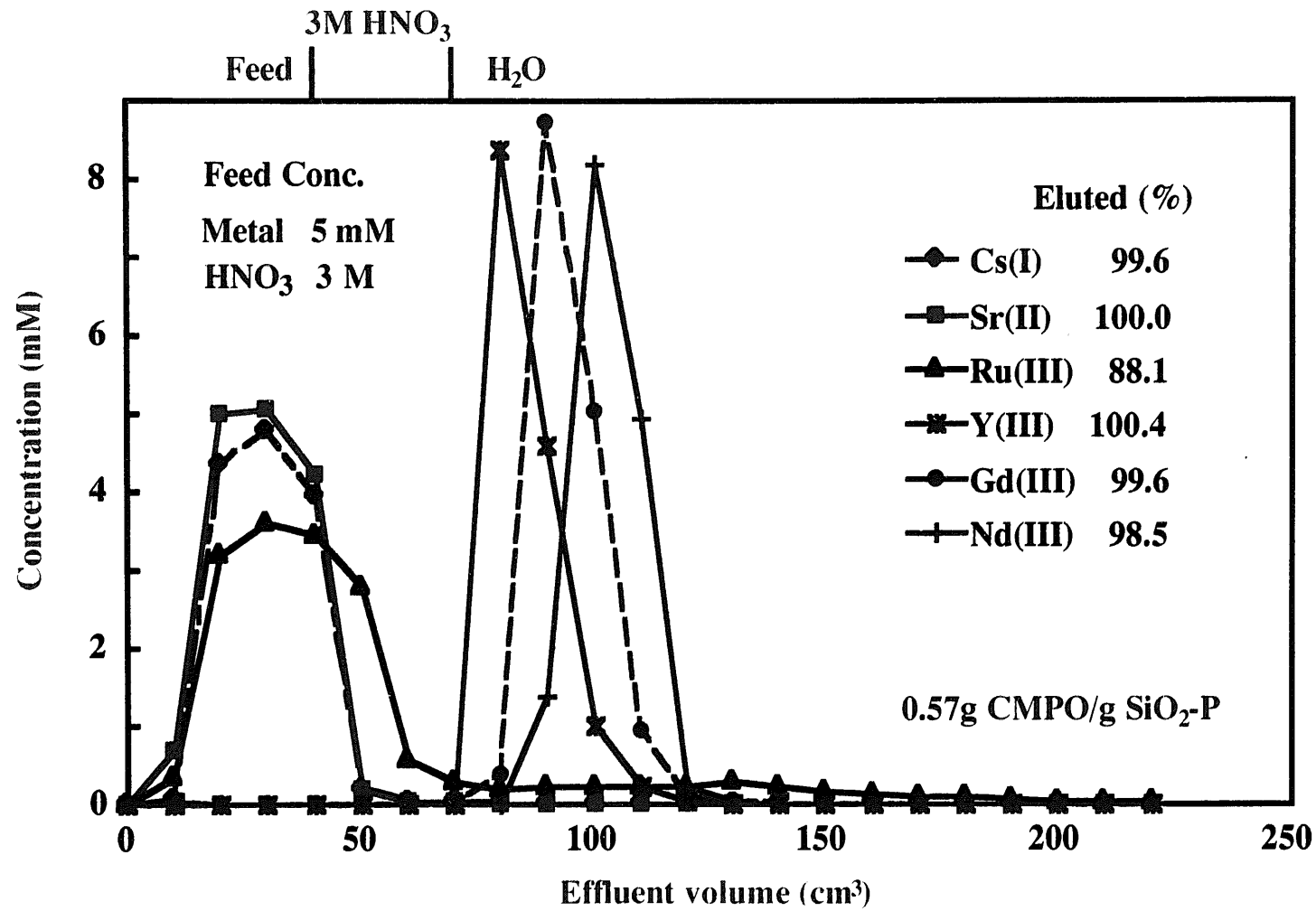


図2-11 CMPO吸着剤カラムによる代表的なFPを含む模擬高レベル廃液の分離試験結果(Column ϕ 10 mm, he 150 mm, flow rate 0.76 m/h, Temp. 323K)

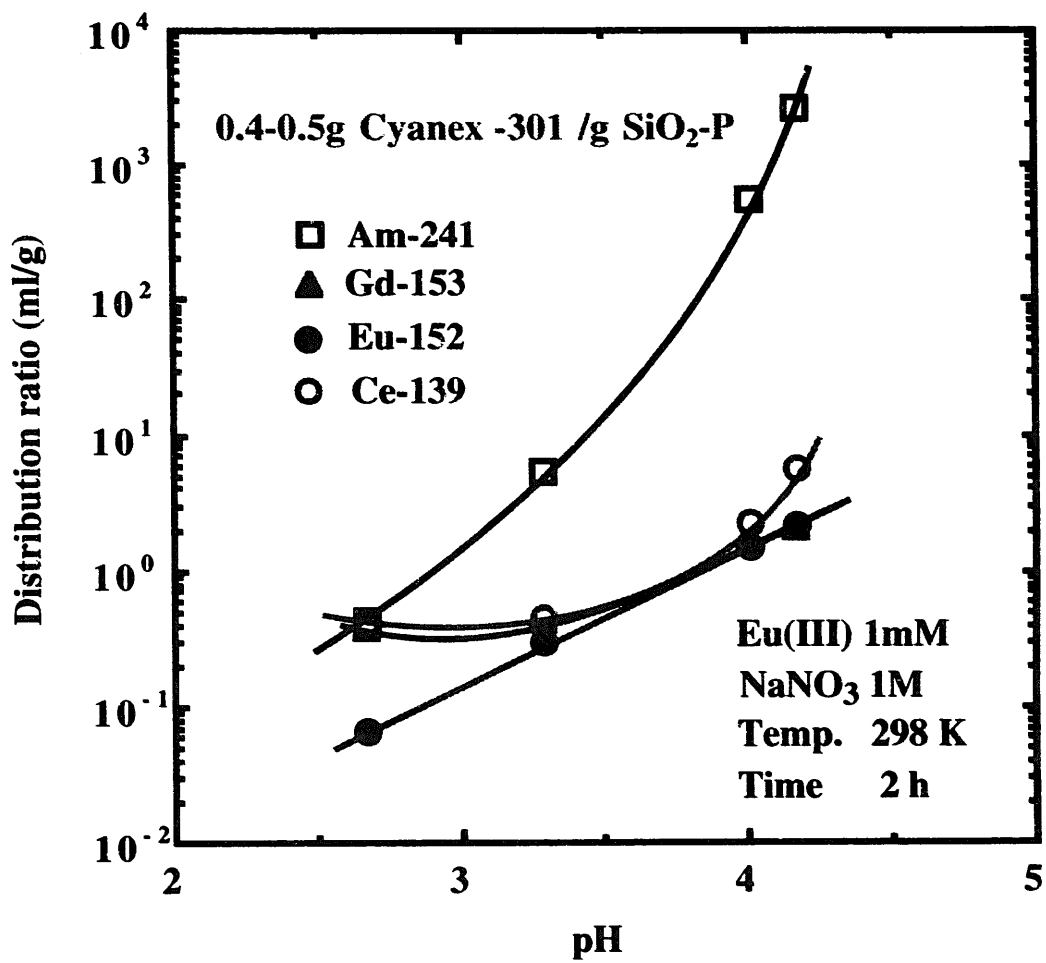


図2-12 Cyanex-301吸着剤による²⁴¹Am、¹⁵³Gd、¹⁵²Eu、¹³⁹Ce吸着の硝酸濃度依存性

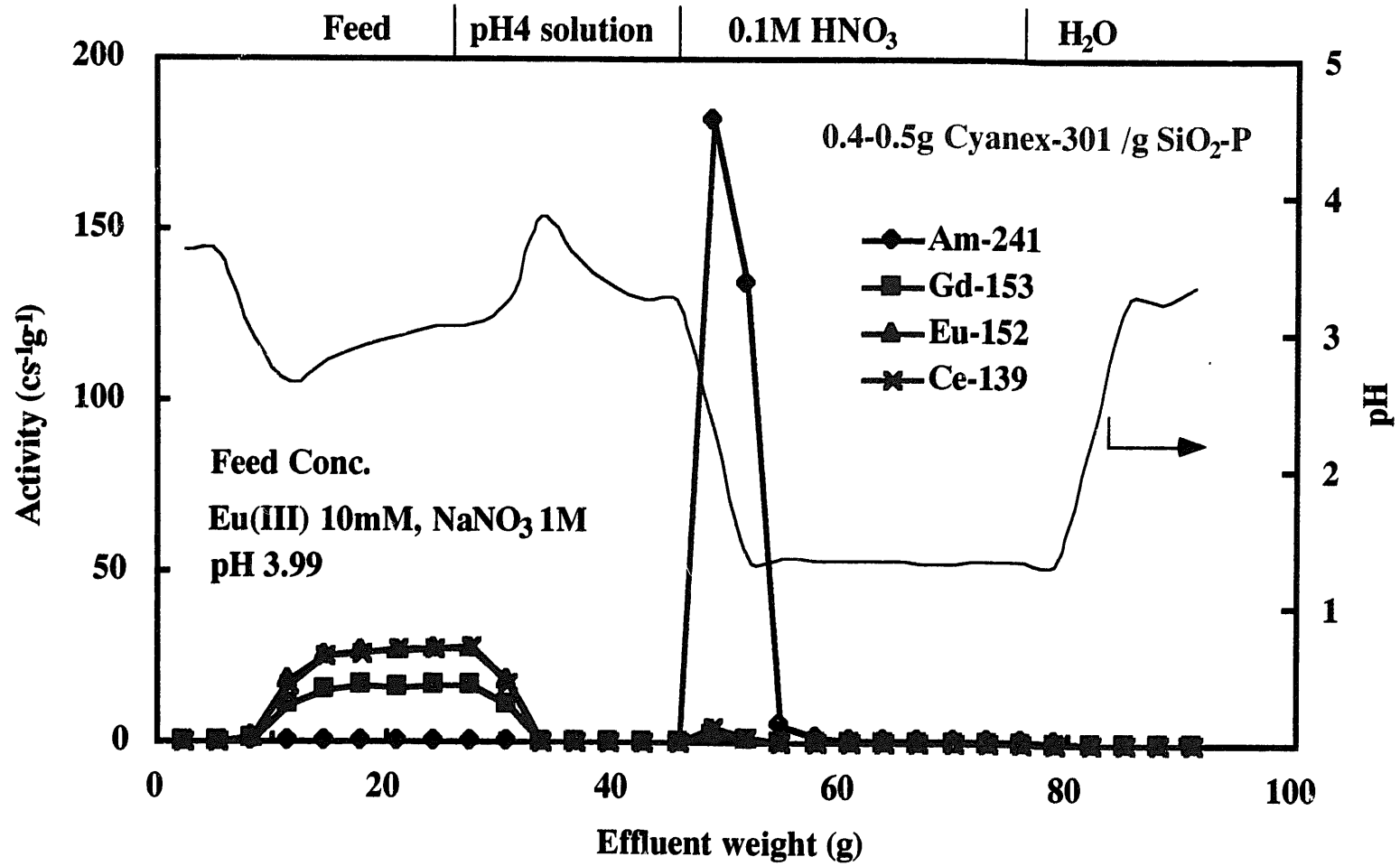


図2-13 Cyanex-301吸着剤カラムによるAm-Lnを含む試料溶液の分離試験結果
(Column ϕ 10 mm, he 150 mm, flow rate 0.76 m/h, Temp. 298K)

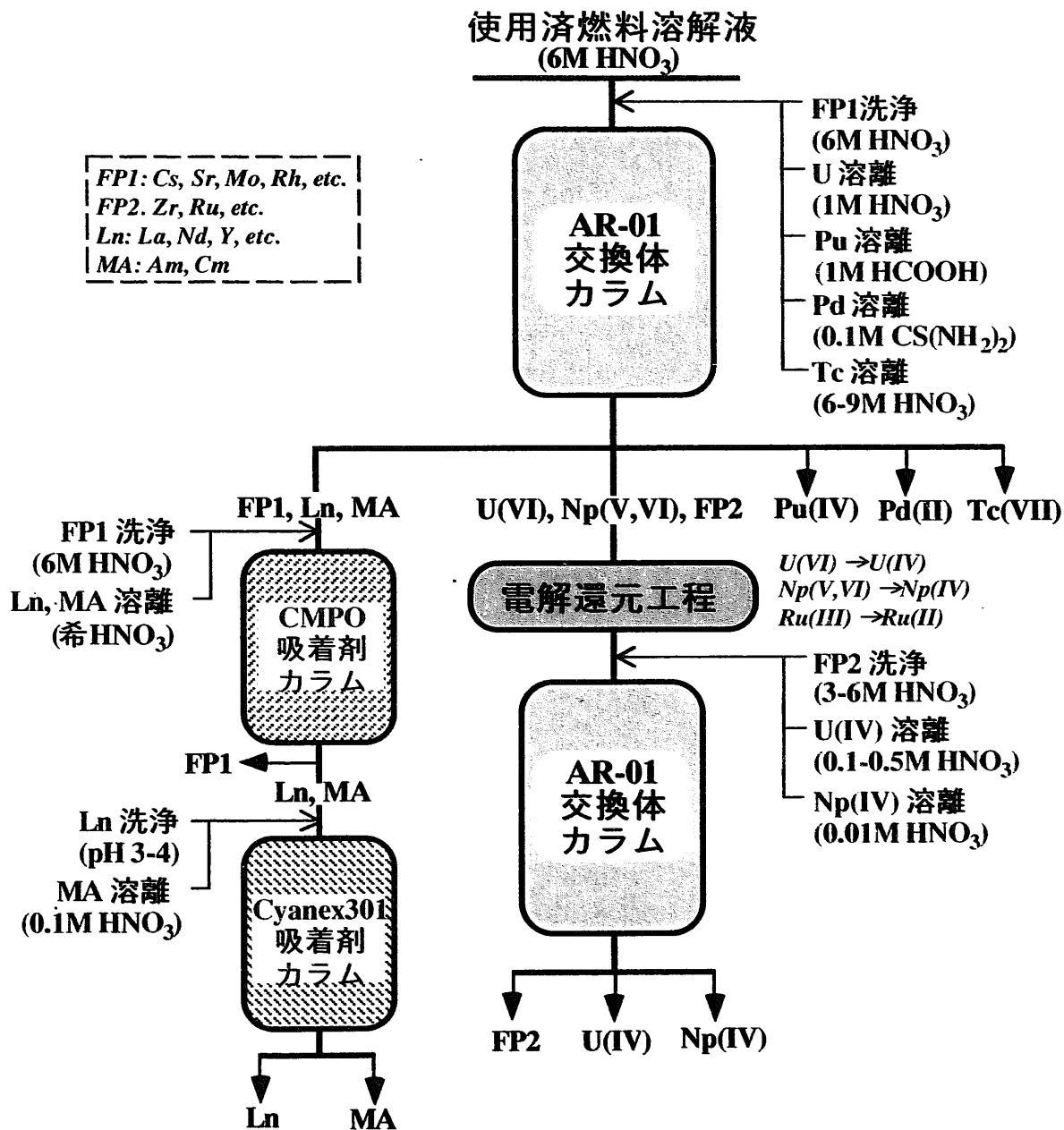


図2-14 新湿式再処理プロセスのスキーム1

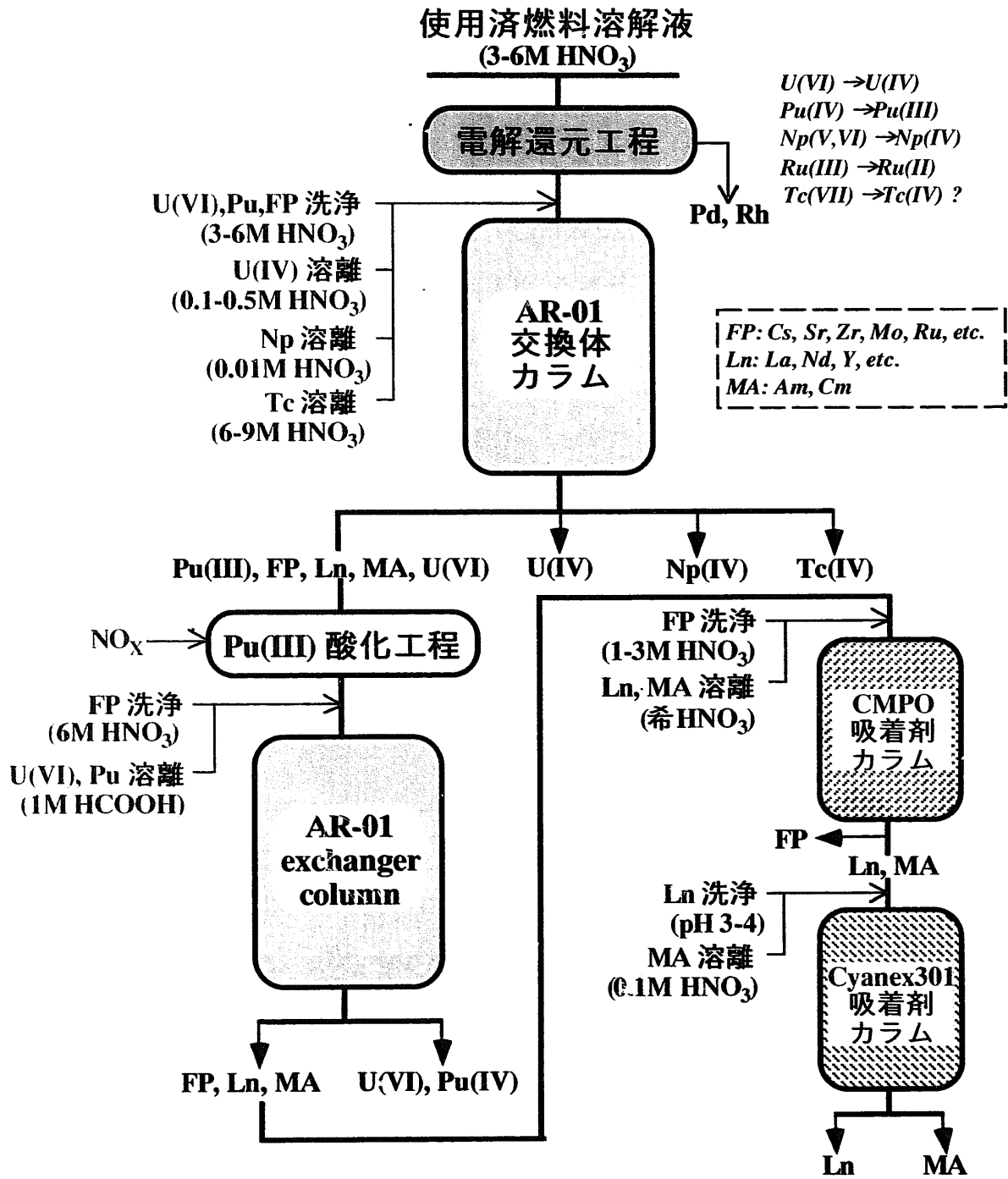


図2-15 新湿式再処理プロセスのスキーム2

表2-3 平衡取出FBR-MOX燃料（1バッチ当たり）の重量組成
 （炉心燃焼度15万MWd/t、全体平均燃焼度7万MWd/t、冷却期間4年）

核種	重量(kg)	Wt%	重量(ton)/200tHM/y
U-234	2.9		
U-235	45		
U-236	9.7		
U-238	26652.9		
小計	26710.5	83.0369633	165.991878
Np-237	13	0.04041409	0.08078824
Pu-238	33.4		
Pu-239	1929.8		
Pu-240	893.8		
Pu-241	108.9		
Pu-242	104.7		
小計	3070.6	9.54580782	19.0821834
Am-241	63.9		
Am-242m	3.8		
Am-243	28.1		
Cm-242	0		
Cm-243	0.3		
Cm-244	25.4		
Cm-245	4.5		
Cm-246	0.3		
小計	126.3	0.39263842	0.78488887
FP	2246.6	6.98417633	13.9614516 RE=3.836 Pd=1.023 Ru=1.166
合計	32167	100	199.90119 Tc=0.307

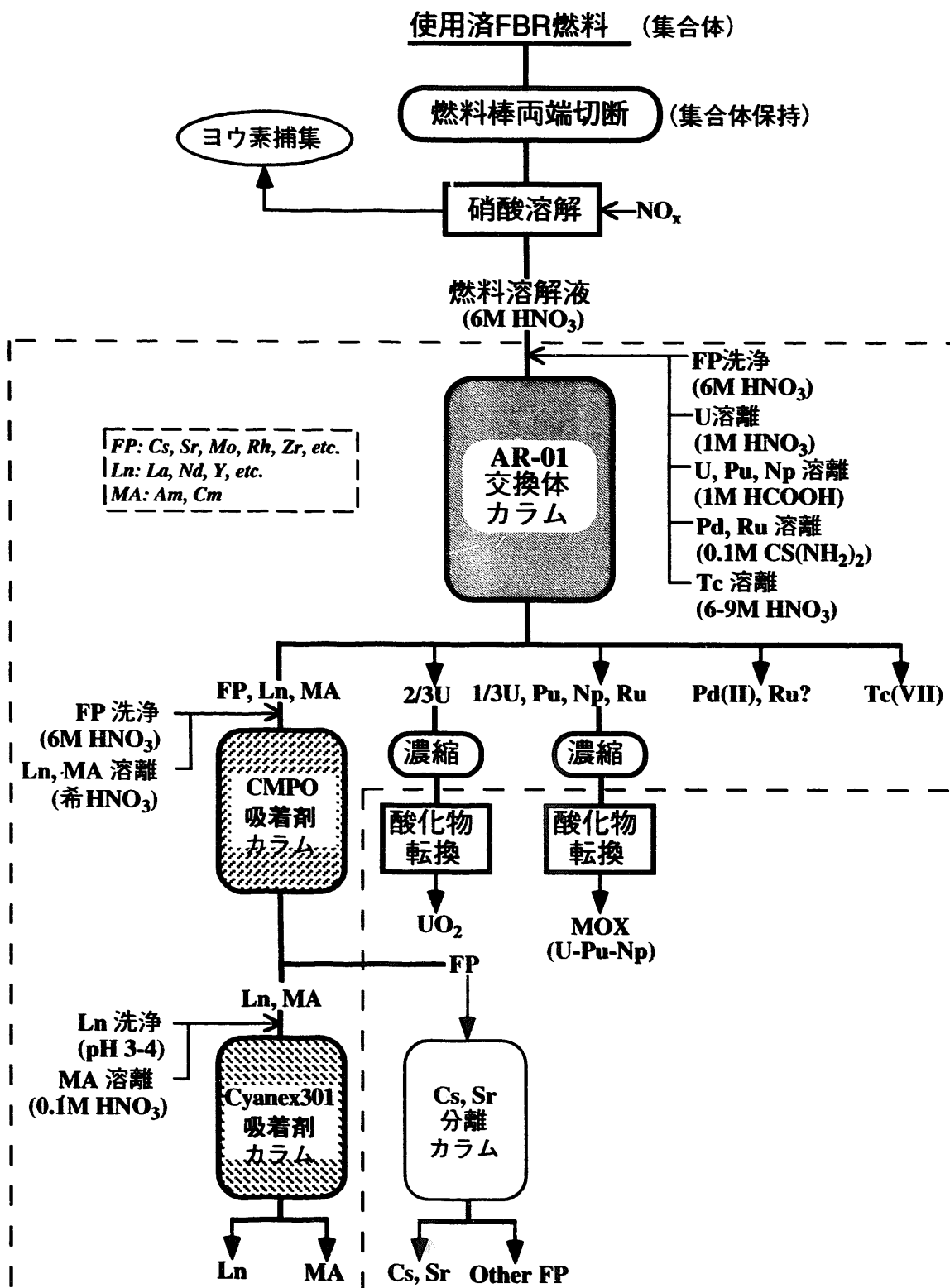


図2-16 イオン交換法によるFBR燃料再処理プロセスのスキーム

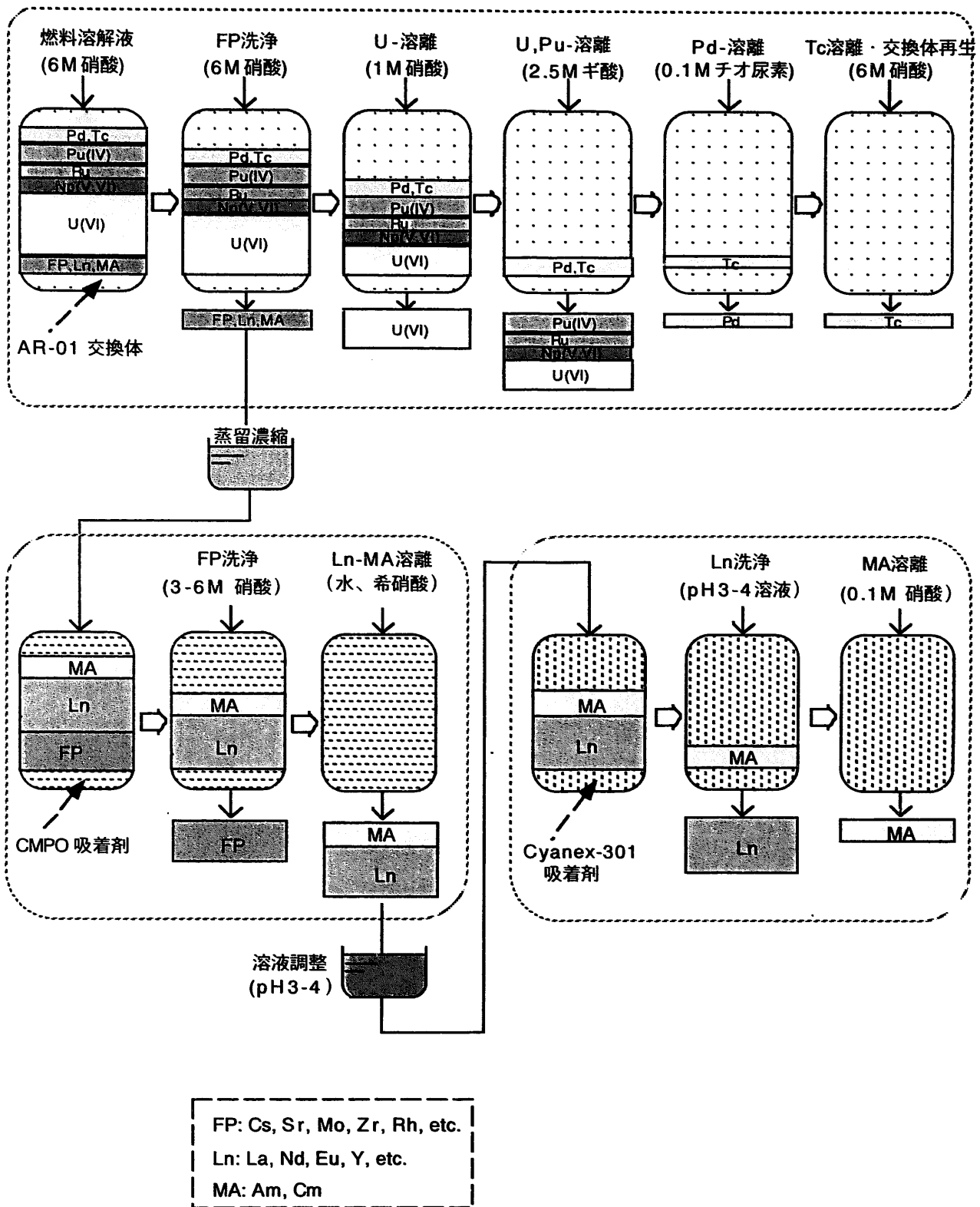


図2-17 イオン交換法によるFBR燃料再処理のカラム操作模式図

3. 物質収支評価及び主要機器検討

3. 1 イオン交換法再処理工程の物質収支

(1) イオン交換法再処理プロセス

前章までの検討より、イオン交換再処理プロセスには 1 基のイオン交換塔とマイナーアクチニド(MA、本研究では Am と Cm を指す)の分離工程で構成した。

イオン交換法再処理工程では、現行ピュレックス法の共除染、分配、精製の 3 つの工程をイオン交換操作で置き換えることにより行うものである。したがって、図 3-1 の現行再処理の主工程の前後工程であるせん断、溶解、清澄工程は現状のまま、ウラン及びプルトニウムの脱硝工程以降、廃液処理系の処理能力の若干の変更を伴うが、基本的プロセスは同じである。さらにイオン交換法ではリン酸トリブチル(TBP)のような有機溶媒を使用しないため溶媒を再生するアルカリ廃液処理並びに溶媒再生工程が不要となる。但しイオン交換法は分離カラムによるクロマト分離操作であるため、溶離液の硝酸液他の溶離液を使用することから酸溶液の取扱量が増加し、廃液処理系の処理量低減が必要になる。

図 3-2 に現行再処理工程をイオン交換法に置き換えた場合のプロセスを示す。現行再処理の共除染、分配、精製工程で行う溶媒抽出をイオン交換体を充填した 1 基のイオン交換塔で分離・分配、精製工程に置き換えるため、現行再処理工程で採用されているピュレックス法に比べ、プロセスの大幅な簡素化が図れる。なお 2~3 年に 1 度イオン交換体を新しいイオン交換体に交換するために使用済みのイオン交換体の装荷と排出する設備が付加される。しかし、イオン交換体は 1 サイクル毎に洗浄操作が繰り返されるために廃イオン交換体には燃料溶解液中の FP は残留していないと考えられるので、確認後低レベル廃棄物として焼却処分が可能である。

以上より、イオン交換再処理プロセスは、プロセスの簡素化、装置の小型化、最終廃棄物発生量の低減等が期待できると考える。

(2) プロセスの物質収支

イオン交換再処理法のプロセスを構築するため、本プロセスのイオン交換塔のク

ロマト分離操作と物質収支につき設計仕様と分離試験結果から検討した。なおマイナーアクチニドの吸着剤カラムの分離操作と物質収支についても検討を加えた。

再処理施設の規模と運転条件の設定には、処理量は FBR 使用済み燃料 200tHM/年、稼働時間は 1 日で 24 時間運転にて年間 200 日稼働するものと設定した。なお最終製品は U 酸化物と U+Pu 混合酸化物とした。

(3) イオン交換塔の分離操作

分離・分配・精製工程のイオン交換塔の設計仕様を表 3-1 に示す。イオン交換塔の処理量とイオン交換塔の大きさについては、イオン交換塔の 1 サイクルを 15min で操作をすとして、イオン交換体の U 吸着量を 10kg/l (U(VI)吸着飽和度の約 45%) に設定すると、この U を吸着するのに必要なイオン交換体量は 0.9m³ となる。また各種の液の流速を空塔速度(L.V)で 10cm/min として、塔径が 80cm 及び充填高さが 180cm で塔の上部と下部での間隙を考慮して高さ 200cm を決定した。なおイオン交換塔の充填高さは L.V に依存する圧力損失も考慮した。この流通条件では 4-5Kg/cm² の圧力損失が予想される。さらに 1 回のサイクルでの溶離液及び洗浄液の量は前述のクロマト分離特性を考慮して算出した。

イオン交換塔での溶解液の分離操作を行う前段階で溶解液の HNO₃ 濃度を 3M から 6M に調整する必要がある。1 サイクル当たり 3M の溶解液 135 l に 11.5M の HNO₃ を 80 l 添加して、6M の HNO₃ の溶解液 215 l を作成する。

イオン交換塔での各種溶離液によるクロマト分離特性の液量収支を図 3-3 に、含有成分の収支を図 3-4 に示す。図 3-3 から、1 サイクルでは、溶解液を流入した後に、FP 洗浄液、U 溶離液、U+Pu 溶離液、Pd 溶離液、チオ尿素洗浄液、Tc 溶離液(再生液)の順番に流入する。塔からの流出液は、6MHNO₃ 液、FP 含有 HNO₃ 液、U 含有 HNO₃ 液、U+Pu+Np+Ru 含有ギ酸液(以後 U+Pu 含有液として記す)、Pd+Tc 含有 HNO₃ 液が順次流出してこれを回収する。ここで U 含有液と U+Pu 含有液での U の分配には U 溶離液量の調整から含有量を決めることになり、今回の試算では MOX 燃料の組成を考慮して U 含有液と U+Pu 含有液の U 比率を 2:1 に設定した。図 3-4 には分離液の各成分の濃度を示しており、FP 含有液は FP; 2.65 Kg/h、

U 含有液は U;23Kg/h、U+Pu 含有液では、U ; 11.6Kg/h、 Pu ; 4.0Kg/h、 Np ; 20g/h、 Ru ; 0.25Kg/h、 Pd+Tc 含有液では合計 0.27Kg/h 回収する。

なお U 含有液と U+Pu 含有液での DF については、U 含有液で 10^3 程度、U+Pu 含有液で $10\text{-}10^2$ 程度と予想される。

(4) マイナーアクチニド(MA)の分離操作

マイナーアクチニド(MA)の分離操作と物質収支については、表 3-2 の設計仕様と図 3-5 の吸着カラム特性から検討した。吸着カラムには CMPO 吸着剤カラムによる FP 成分の分離とその後に Cyanex-301 吸着剤カラムによるランタニド(Lns)と MA の分離を行う。まずカラムでの分離液中（主工程の FP 洗浄液(220l/h)）の MA 含有量が小さいために濃縮操作と希釈操作で 6MHNO_3 , 60 l/h 程度に調整する。カラムの構成には、CMPO 吸着剤カラムが Lns+MA を 50g/l 吸着でき、Cyanex-301 吸着剤カラムが MA を 50g/l 吸着できる仕様で設定した。したがって、CMPO 吸着剤カラムと Cyanex-301 吸着剤カラムはともに吸着量に余裕を持った直径 30cm で高さ 10cm の小さなカラムでよいことになる。

この2つの分離カラムにおいて、CMPO 吸着剤カラムでは FP 成分を流出させ、吸着している Lns と MA を pH3 程度の酸性水で流出させる。その後 Cyanex-301 吸着剤カラムで Lns を流出させて、吸着している MA を 0.1-1M の HNO_3 溶離液で流出させる。ここで用いる溶離液並びに洗浄液は 5 l 程度の少ない液量でよい。

(5) 分離液の発生量

前述のイオン交換塔の物質収支から各工程で発生する分離液を整理して表 3-3 に示した。イオン交換塔で使用する HNO_3 液は 24 サイクル繰り返し使用するとして 6M の HNO_3 液が 12m^3 /日廃液として発生する。FP を含む高レベル廃液は 30 m^3 /日が発生する。一方、U 含有液は 11m^3 /日、U+Pu 含有液は 9.6 m^3 /日が回収される。6M の HNO_3 廃液は酸回収精留装置で 11.5M 程度の HNO_3 液を回収して再使用する。高レベル廃液は蒸発濃縮して廃液量を減少させるとともに HNO_3 液を回収して酸回収精留装置で濃縮する。低レベル廃液については本プロセスからはほとんど発生しな

い。

なお MA 分離工程からの廃液発生量は主工程の 1/5 程度であり試算から除外した。

3. 2 プロセス機器の概念検討

(1) イオン交換プロセスの構成とフロー

前節の検討に基づき、イオン交換再処理プロセスの概念設計検討を行った。

図 3-6 にイオン交換再処理プロセスの構成とフローを示す。図 3-7 にマイナーアクチニド (MA) の分離工程の構成とフローを示す。

イオン交換再処理プロセスの構成は、主工程と MA 分離工程で構成している。主工程ではイオン交換塔と溶離液及び洗浄液の供給液槽と各分離液の受槽で構成している。なおイオン交換塔にはイオン交換体の入れ換え用のイオン交換体供給槽と受槽を設けている。

図 3-7 に示す使用済み燃料の溶解液の処理系統については、初めに溶解液 (3M) の HNO_3 濃度調整槽で 6M に調整した後、イオン交換塔で溶解成分の吸着と溶離のサイクル操作から U 含有液、U+Pu 含有液、FP 高レベル廃液と再使用する 6M の HNO_3 液に分離する。U 含有液と U+Pu 含有液はそのまま次の濃縮工程へ送液される。FP 廃液は MA 分離工程でさらに MA と Lns と FP に分離する。なお U 含有液は 5%U で $0.46\text{m}^3/\text{h}$ 送液され、U+Pu 含有液は 2.9%U 及び 1%Pu 液が $0.4\text{m}^3/\text{h}$ 送られる。

一方、図 3-7 に示す MA 分離工程では、先の主工程のイオン交換塔からの FP 含有液が濃縮工程を経て分離工程で MA と Lns を分離する。濃縮工程では、蒸発濃縮缶で約 7 倍に濃縮してその後水希釈から 6M の HNO_3 液を得る。分離工程では、CMPO 吸着剤カラムで FP が $1.96\text{Kg}/\text{h}$ 流出し、Cyanex-301 吸着剤カラムから MA (Am+Cm) が $160\text{g}/\text{h}$ 及び Lns が $0.53\text{Kg}/\text{h}$ 流出する。

(2) 廃液の発生量

本プロセスから発生する高レベル廃液、低レベル廃液及び廃 HNO_3 液量について再処理施設の他の工程からの発生量も含めて検討した。結果を表 3-4 に示す。廃 HNO_3 液は、イオン交換操作の溶離液と洗浄液を主体にしており、酸回収装置で精留して

11.5MのHNO₃液を90%以上回収する。高レベル廃液は、チオ尿素を含むHNO₃液を高レベル廃液蒸発濃縮装置で1/50程度に減容するとともに、95%以上のHNO₃液を先の酸回収装置で11.5MのHNO₃液に濃縮する。一方、低レベル廃液は他系統からの廃液と併せて低レベル廃液蒸発濃縮装置で減容する。総合すると高レベル廃液蒸発濃縮装置の処理量は30m³/日であり、酸回収装置では69m³/日処理することになる。また低レベル廃液蒸発濃縮装置の処理量は55m³/日程度である。なお、チオ尿素を含むHNO₃液の濃縮ではチオ尿素が濃縮液に残留するが後段のガラス固化で分解できるものとする。

(3) 構成機器と溶液槽

本プロセスを構成する機器と溶液槽の数と仕様について表3-5に示した。機器としてはイオン交換塔が予備塔を含めて2基である。溶液槽では、主工程で溶解液の受入・調整のために9槽、イオン交換塔の溶離液及び洗浄液に9槽、分離液の受槽に6槽及びイオン交換体の供給・受入に2槽が設置される。溶液槽の容量については、分離操作に必要な溶離・洗浄液槽が1サイクルでの使用量の4倍以上を保有できる大きさに設定した。また高レベル廃液貯槽は計量管理が必要になるため滞留時間を1日以上に設定した。なお各機器と槽への供給並びに受入に必要なポンプ類は試算から外した。

(4) イオン交換塔の構造

主要機器であるイオン交換塔の構造について図3-8に示した。イオン交換塔は、通常のイオン交換樹脂を充填した脱塩器と基本的に同じ構造を考えている。ここでは本装置特有の課題と対応を下記に示す。

- ① 充填材のイオン交換体の粒子径が数十μmと小さいので、塔底部と上部での交換体の保持に多孔性の焼結板等を設置する工夫を要する。
- ② 溶解液及び溶離液等の流通液を切り替える操作において、充填部以外の間隙部を小さくして液の混合を防止する工夫を要する。現状では塔の上下で各10cmの間隙部を設定している。

- ③塔の上下に設置する自動切り替え弁についても開き空間の小さい弁構造が必要となる。
- ④塔内にガスが発生した場合を想定してベント機構も考える必要がある。
- ⑤イオン交換体が目詰まりして圧力損失が増大した時の洗浄方法を考える必要がある。
- ⑥臨界安全性に対する構造上の検討も必要である。

(5) 操作法について

本プロセスの操作法と制御法について簡単に述べる。操作法では、イオン交換塔で異なる溶離液を切り換える操作を自動的にかつ正確に実施する必要がある。特にU含有液とU+Puの混合液でのUの分配率については、各溶離液と分離液の量を調節して回収する必要がある。また分離液の中で再利用するHNO₃液は再利用できるサイクル数を溶離液中の不純物濃度から決定することになる。なお、これらの液量制御には、HNO₃を扱う点からポンプを使用しないで空気圧送方式と電磁弁の組み合わせで調整するのがよいと考える。

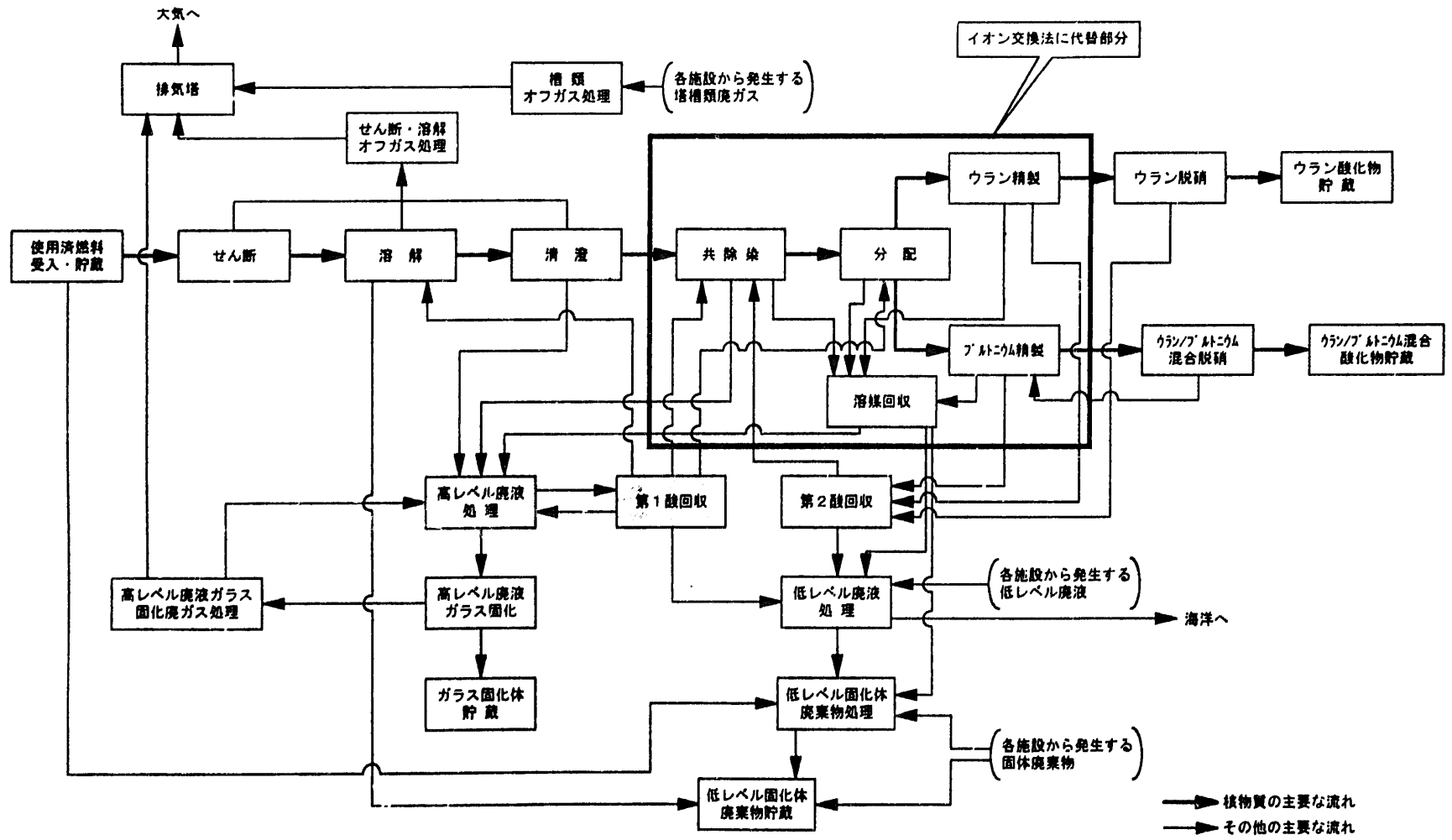


図3-1 ピュレックス法再処理プロセス

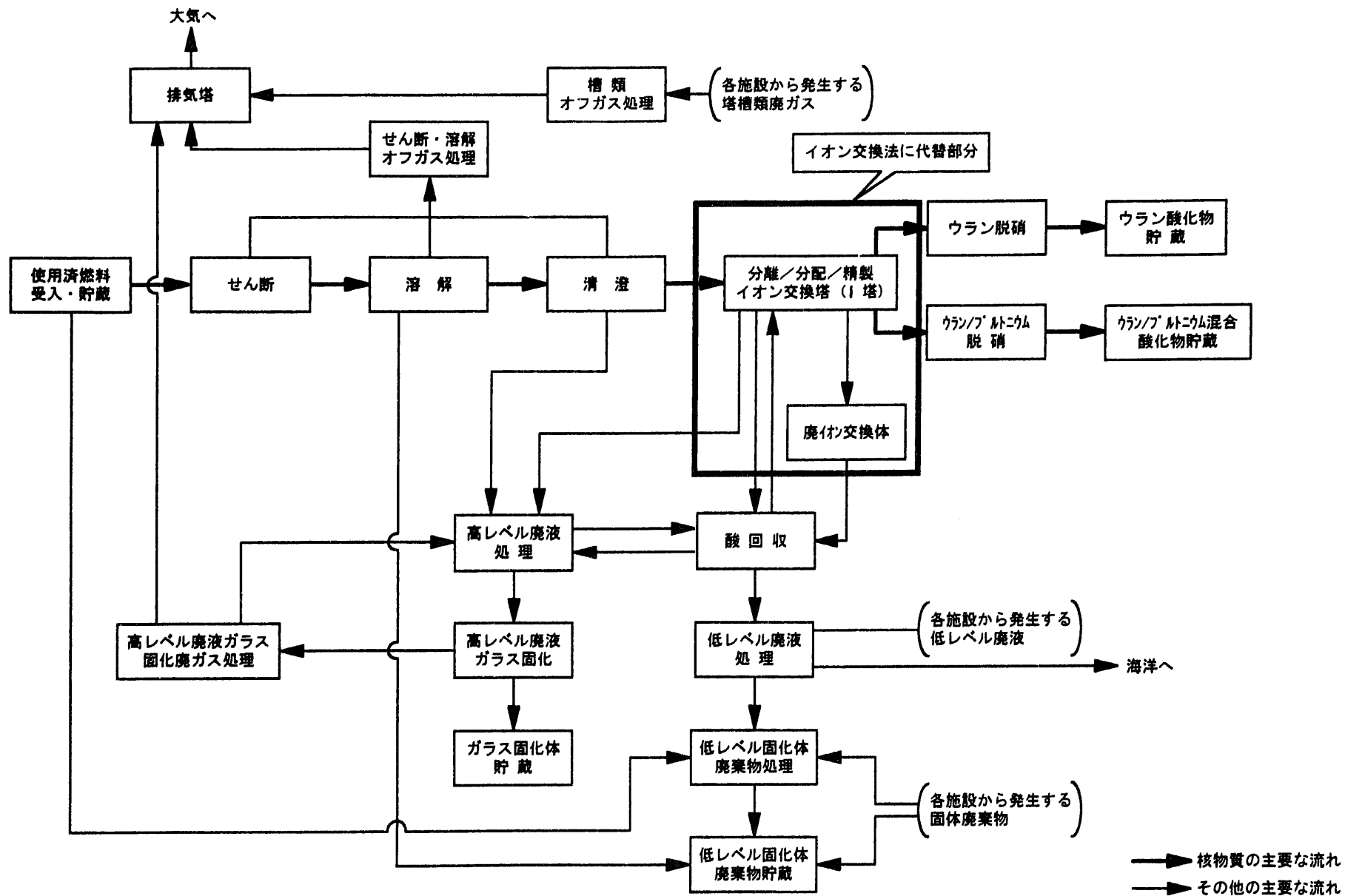


図3-2 イオン交換法再処理プロセス

表3-1 イオン交換塔の主工程設計仕様

1 設定条件

・溶解液	: 135 l/h	HNO3 :3M	
・溶解液の調整	3M液を11.5M・HNO3液で6M液に濃度アップ		
・調整液	215 l/h	HNO3 :6M	
HNO3	6 M		
U	161 g/l	U :34.6Kg/h	UO2(NO3)2
Pu	19 g/l	Pu : 4.0Kg/h	Pu(NO3)4
Np	0.1 g/l	Np :0.02Kg/h	
Am+Cm	0.7 g/l	Am+Cm:0.16kg/h	Am:Cm=3:1
FP	12.3 g/l	FP : 2.65Kg/h	
Ru	1.2g/l	Ru:0.25Kg/h	

2 運転仕様

- ・運転サイクル 15min/サイクル(c)
- ・処理量 55 l /サイクル(c)

・調整液	HNO3	6 M	
	U	161 g/l	U : 9 Kg/c
	Pu	19 g/l	Pu : 1 Kg/c
	Np	0.1 g/l	Np : 5 g/c
	Am+Cm	0.7 g/l	Am+Cm: 40 g/c
	FP	12.3 g/l	FP : 0.66 Kg/c
	Ru	1.2g/l	Ru :6.3g /c

3 塔設計仕様

- ・イオン交換体量 0.9 m³
- ・液保持量 0.45 m³

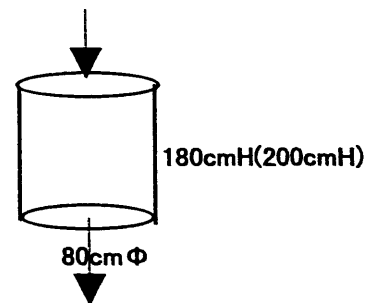
U(VI)吸着量 : 10 g/l → 交換体量 : 1.2 m³
 充填層空隙率 : 50 % → 空隙部 : 0.45m³

- ・塔構造 充填塔形式
- ・塔寸法 80cm φ X 200cmH A:0.50m²
- ・充填層 80cm φ X 180cmH 充填物:イオン交換体AR-01
- ・空隙部 上: 10cm、下: 10cm

- ・液流速 10cm/min
- ・圧力損失 4-6 Kg/cm²

- ・処理時間 (1)溶解液 1.1min (55l)
- (1 cycle) (2)洗浄液 0.8min (40l)
- (3)溶離液 1.5min (75l)
- (4)溶離液 2.0min (100l)
- (5)溶離液 0.8min (40l)
- (6)洗浄液 0.8min (40l)
- (7)再生液 2.6min (650l)
- 切替え時間 5.4min

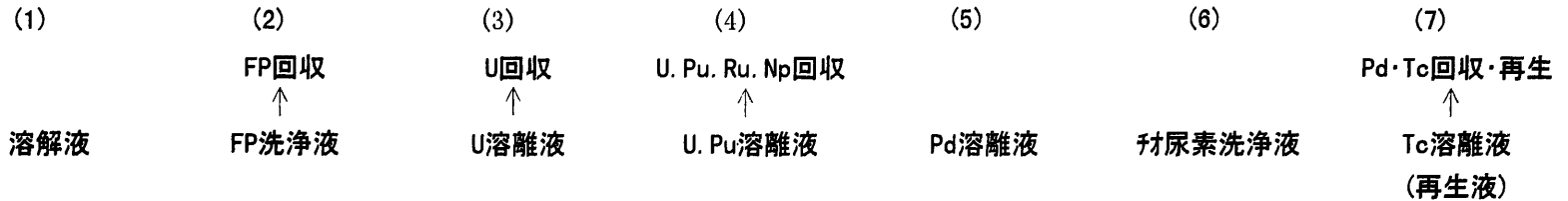
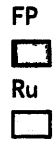
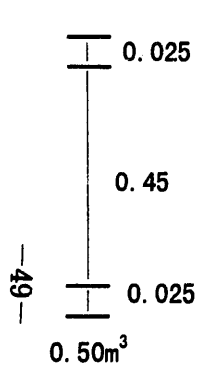
合計 15min



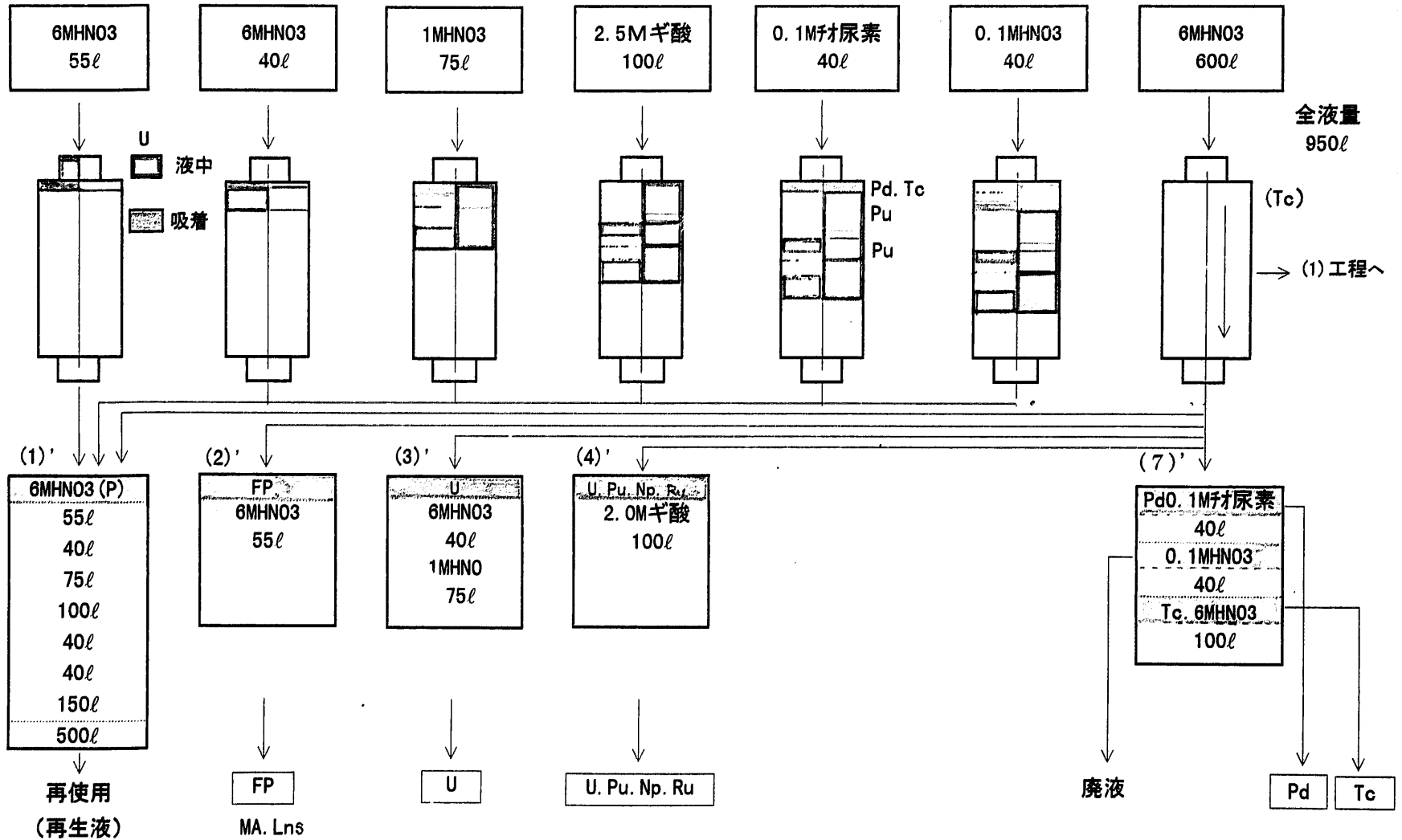
イオン交換塔 (1)

- ・充填量 : 0.9m³
- ・空隙率 : 50%
- ・液保持量 : 0.45m³
- ・空間部 : 0.05m³

U(VI)吸着量 : 10 g U/l



全液量
950ℓ



サイクル時間 : 15min

図3-3 イオン交換再処理法主工程のクロマト分離操作

分離分配工程 (15分/サイクル)

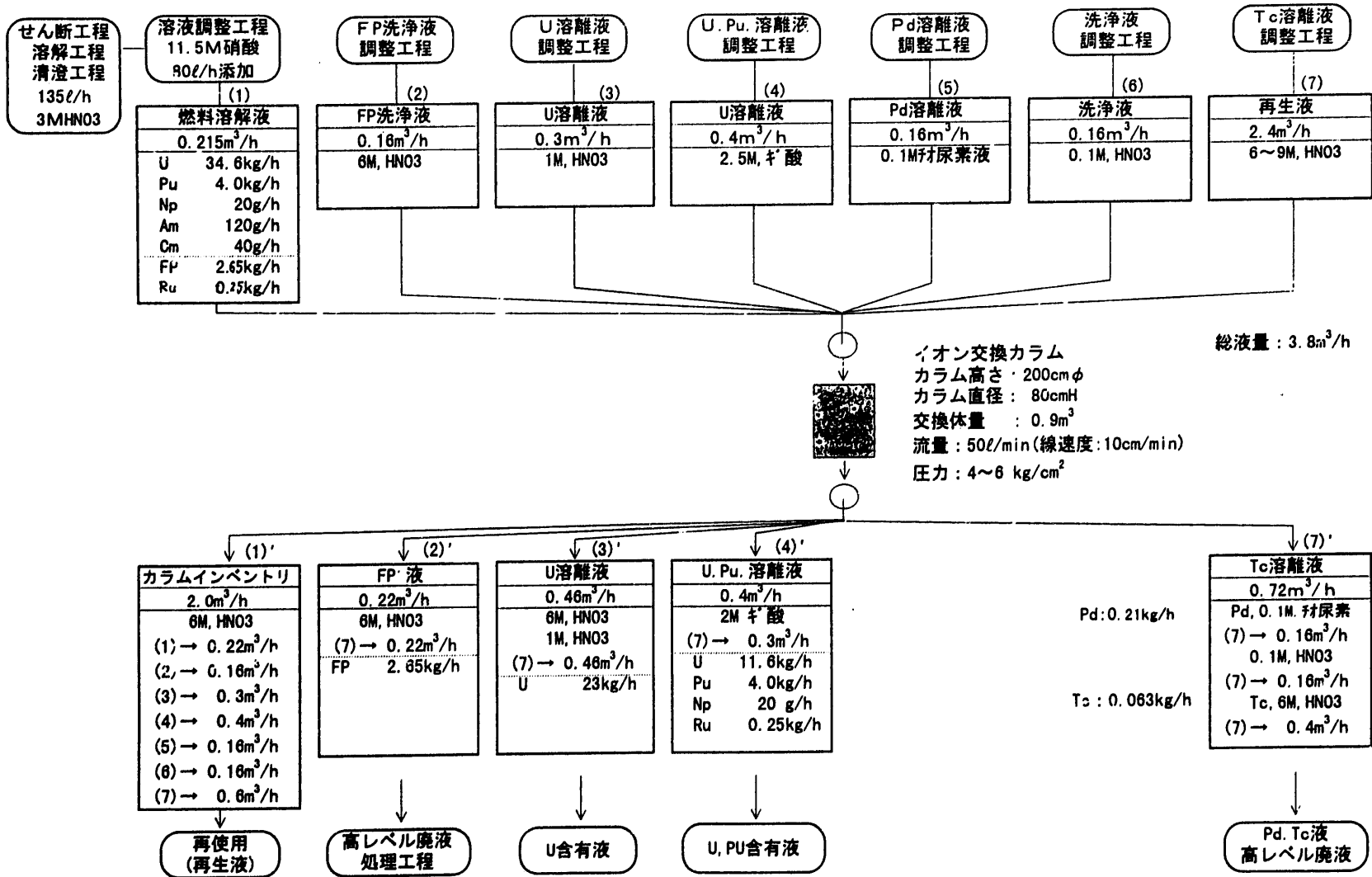


図3-4 イオン交換法再処理の主工程の処理物質質量液量収支

表3-2 MA分離カラムの設計仕様

1 設定条件 ・主工程からのFP洗浄液(220l/h)を濃縮処理(7倍濃縮,HNO₃;10M,28 l/h)→2倍希釈

・濃縮液 60l /h HNO₃; 6M
15l /1サイクル(15min) *FP液にPd, Tc溶離液含まず。

・組成

(1) 3価MA (Am,Cm) (2) 3価ランタノイド Lns (La,Nd, Eu)
Am 120g/h 30g/1サイクル Lns 0.53Kg/h 0.14Kg/1サイクル
Cm 40g/h 10g/1サイクル * LnsはFPの1/5とする
(3) FP 2.65Kg/h 0.5Kg/1サイクル(Lnsを含む)

・吸着剤

(1)CMPO吸着剤 Lns + MA吸着量 50mg/ml (50 g/ l)

(2)Cynex吸着剤 MA吸着量 50mg/ml (50 g/ l)

3塔設計仕様

(1) FP分離カラム(CMPO吸着剤)

・吸着剤量 (3.8l) 7 l

MA:40g, Lns:150gを吸着(必要量の約2倍)

・カラム寸法 30cm x10cm

A : 707cm²

・空隙部 3.5l

空隙率: 50 %

・液流速 5cm/min

・処理時間 (1)濃縮液 4.2min (15 l)

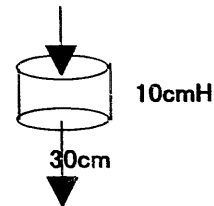
(1 cycle) (2)洗浄液 1.4min (5 l)

(間欠操作) (3)溶離液 1.4min (5 l)

(4)再生液 1.4min (5 l)

切替え時間 6.6min

合計 15min



(2)MA,Lns分離カラム(Cyanex吸着剤)

・吸着剤量 (0.8l) 7 l

MA:40gを吸着(必要量の約9倍)

・カラム寸法 30cm x10cm

A : 707cm²

・空隙部 3.5l

空隙率: 50 %

・液流速 2.5cm/min

・処理時間 (1)溶離液 2.8min (5 l)

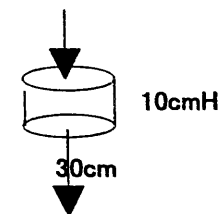
(1 cycle) (2)洗浄液 2.8min (5 l)

(間欠操作) (3)溶離液 1.7min (3 l)

(4)再生液 2.8min (5 l)

切替え時間 4.9min

合計 15min



(3)pH調整槽

・FP分離カラム溶離液を純水で希釈してpH3—4液を調整。

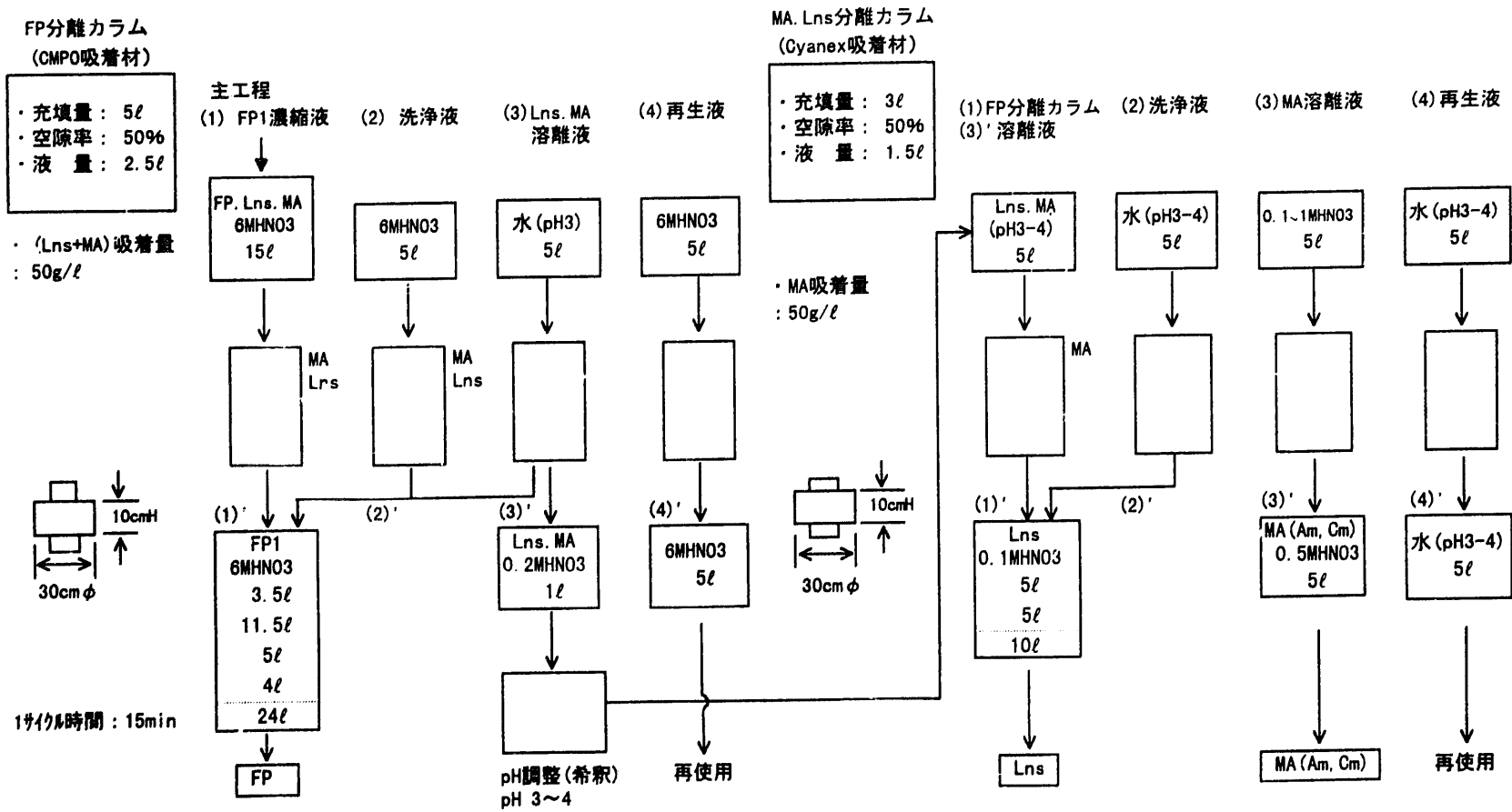


図3-5 マイナーアクチニド(MA) 分離操作

表3-3 イオン交換塔の流入液と流出液の収支

流入液(1サイクル当り)	流出液	HNO ₃ 液		高レベル廃液 (1)	U 溶液 (1)	U,Pu,Np,Ru溶液 (1)	Pd,Tc溶液 (1)
		6M	1-0.5M				
		(1)	(1)				
(1)溶解液 6MHNO ₃ , 55l	(1),(2),(3),(4) (5),(6),(7)	500					
(2)FP洗浄液 6MHNO ₃ , 40l	(7)			55,FP(6MHNO ₃)			
(3)U溶解液 1MHNO ₃ , 75l	(7)				40,(6MHNO ₃) 75,(1MHNO ₃)		
(4)U,Pu溶解液 1Mキ`酸, 100l						100(2Mキ`酸)	
(5)Pd溶解液 0.1Mチオ尿素, 40l							
(6)チオ尿素洗浄液 0.1MHNO ₃ , 40l							40,Pd(0.1M尿素)
(7)Tc溶解液 6MHNO ₃ , 600l	(7)						40(0.1MHN3) 100,Tc(6MHNO ₃)
合計 (1/サイクル)		500	0	55	115	100	180
発生量(92サイクル) (m ³ /日)		48	0	5.3	11	9.6	18.2
再利用サイクル数		24	0	0	0	0	0
発生量 (m ³ /日)		12	0	5.3	11	9.6	18.2
HNO ₃ 発生量 (Kmol/日)		72	0	32	-	-	83
		酸回収へ		高レベル廃液処理へ	濃縮、脱硝へ	濃縮、脱キ`酸へ	高レベル廃液処理へ

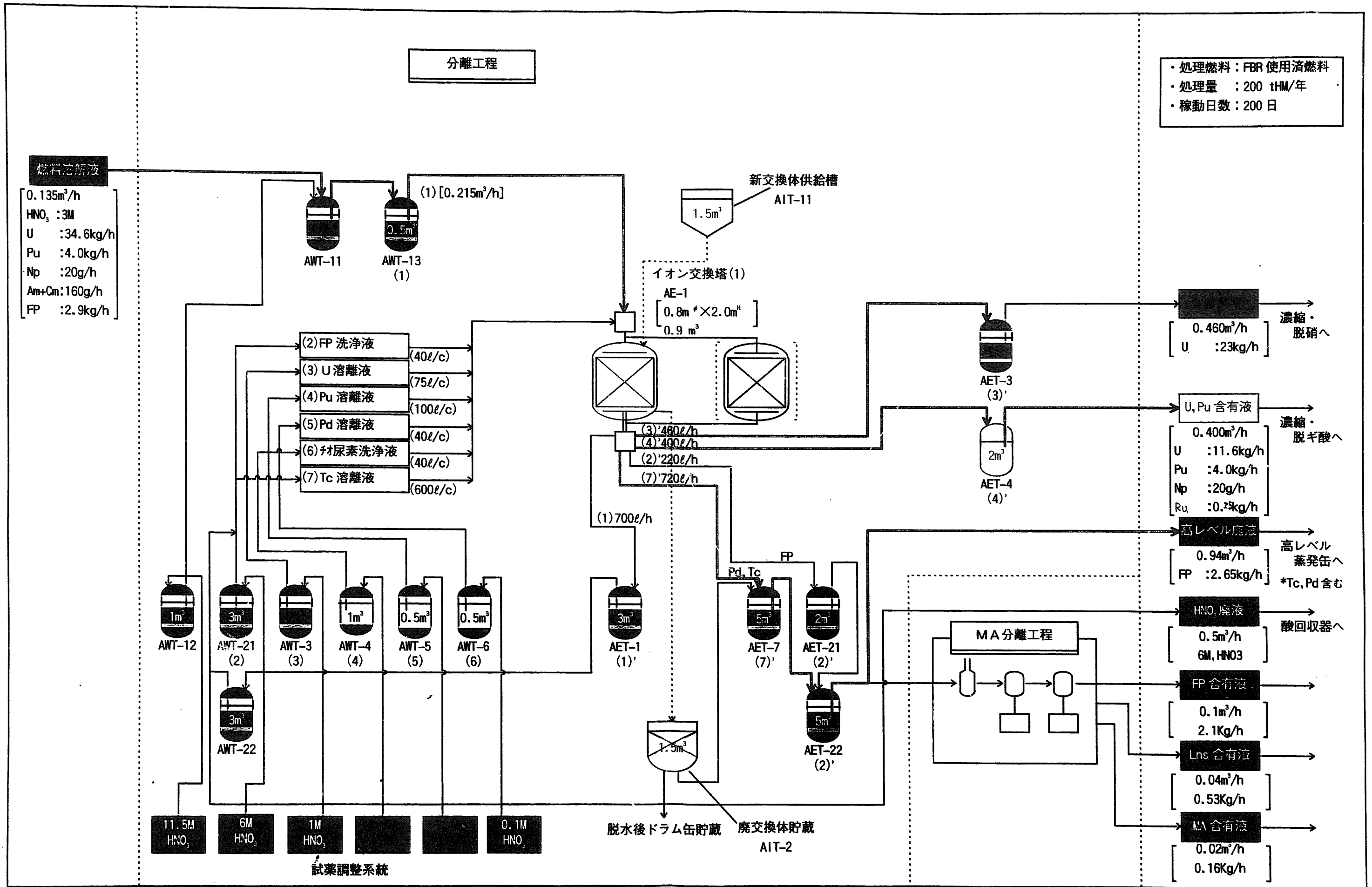


図3-6 イオン交換再処理プロセスの機器構成とフロー

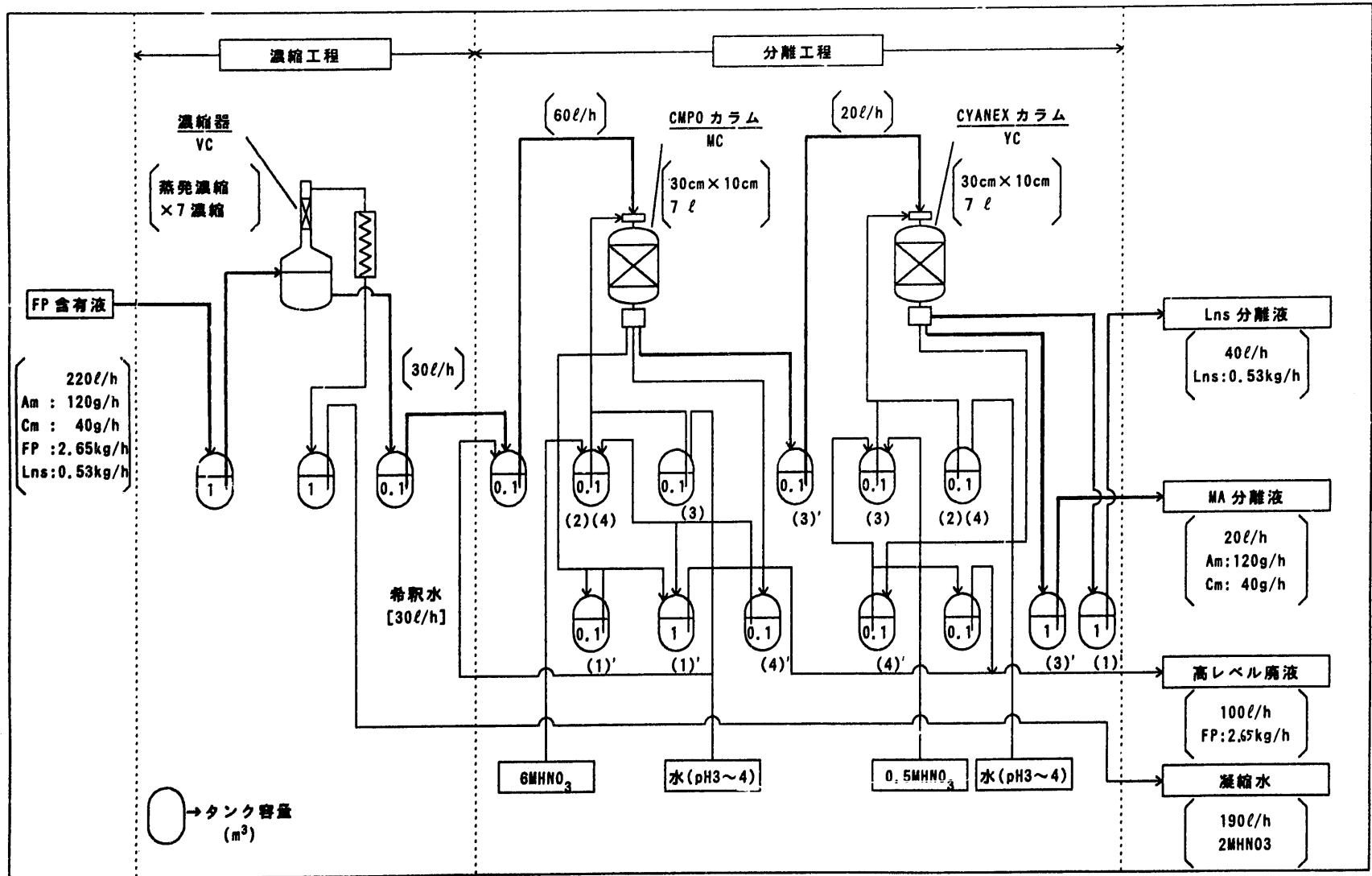


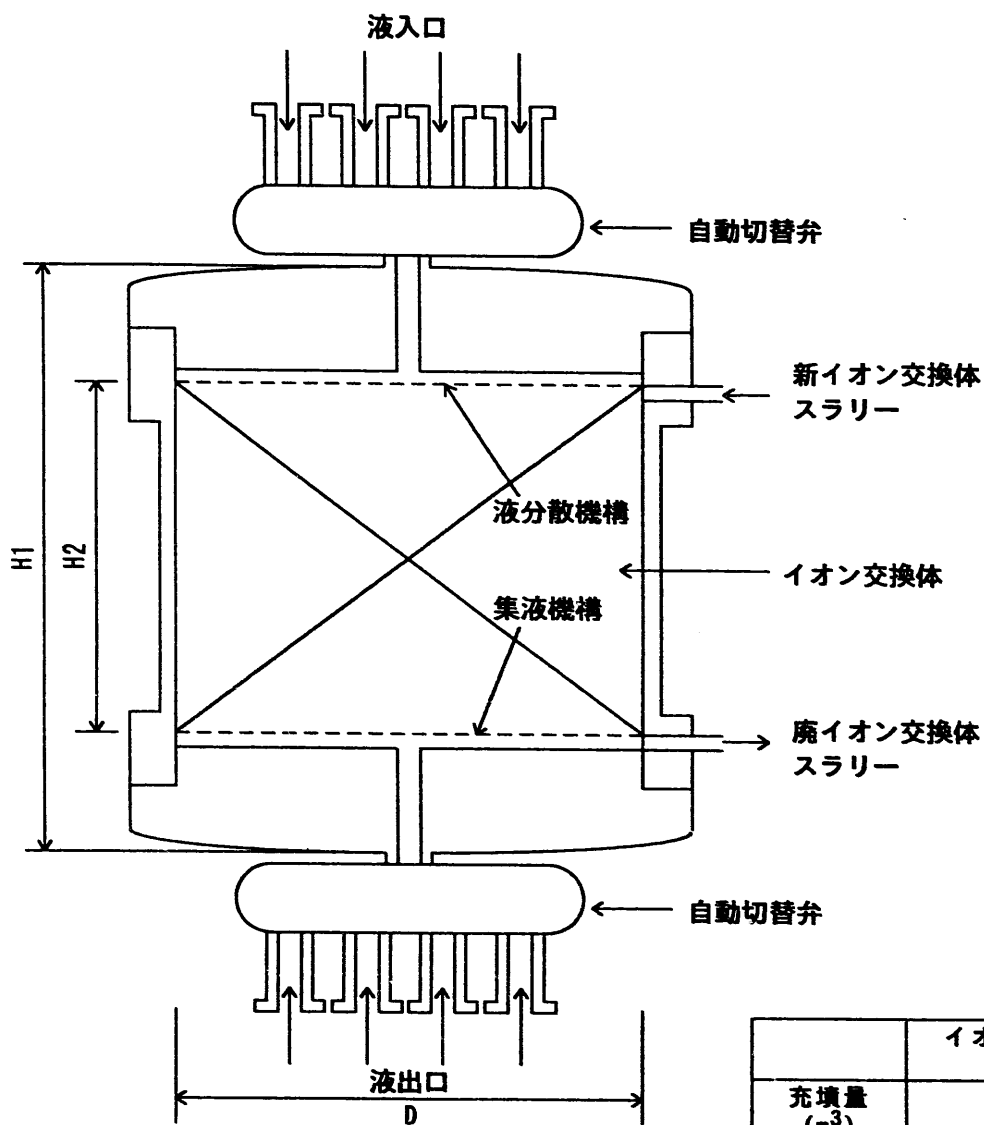
図3-7 マイナーアクチニド分離工程のプロセスフロー

表3-4 硝酸回収装置と廃液濃縮装置での廃液処理量

1) 硝酸回収装置					
・HNO ₃ 廃液を精製処理して11.5MHNO ₃ を回収→再使用					
		残留液→高レベル廃液濃縮装置へ		凝縮水→低レベル廃液濃縮装置へ	
		処理量		酸回収液	
		(m ³ /d)	(Kmol/d)	(Kmol/d)	
				残留液	
				(Kmol/d)	
①	イオン交換HNO ₃ 廃液 (6M, HNO ₃ , 24サイクル使用)	12	72	62	10
②	高レベル濃縮装置凝縮液 (3M, HNO ₃)	47	141	125	16
③	濃縮工程HNO ₃ 廃液 (3M, HNO ₃)	9.6	19	16	3
	合計	68.6 (2.9m ³ /h)	232	203	29
2) 高レベル廃液濃縮装置					
・高レベル廃液を処理して濃縮液と凝縮液に分離					
		濃縮液→ガラス固化		凝縮液→酸回収装置へ	
		処理量		濃縮液	
		(m ³ /d)	(Kmol/d)	(10 ³ mol/d)	
				凝縮液	
				(10 ³ mol/d)	
①	イオン交換FP含有液 (HNO ₃ , チオ尿素)	23.5	115	10	105
②	酸回収装置残留液 (8MHNO ₃)	3.7	29	3	25
③	他系統HNO ₃ 廃液 (5MHNO ₃)	2.5	13	1	12
	合計	30.7 (1.3m ³ /h)	157	14	143
3) 低レベル廃液濃縮装置					
・低レベル廃液を処理して濃縮液と凝縮液に分離					
		濃縮液→セメント固化		凝縮液→放流	
		処理量			
		(m ³ /d)	(Kmol/d)		
①	酸回収装置の凝縮水	40	1		
②	他系統HNO ₃ (NaNO ₃) 廃液(0.2M)	15	3		
	合計	55 (2.3m ³ /h)	4		

表3-5 イオン交換塔の構成機器（貯槽）の仕様

Tag No.	名称	員数	仕様
	(主工程)		
AE-1	イオン交換塔 (予備塔1含む)	2	0.8mφ × 2.0mH 充填量 : 0.9m ³
AWT-11	溶解液混合槽	1	0.5m ³
AWT-13	溶解液供給槽	1	0.5m ³
AWT-12	高濃度HN03槽	1	1 m ³
AWT-21	FP洗浄液槽 1	1	3 m ³
AWT-22	FP洗浄液槽 2	1	3 m ³
AWT-3	U溶離液槽 1	1	2 m ³
AWT-4	U. Pu溶離液槽	1	1 m ³
AWT-5	Pd溶離液槽 2	1	0.5m ³
AWT-6	チオ尿素洗浄槽	1	0.5m ³
AET-1	溶解液貯槽	1	3 m ³
AET-21	FP洗浄液貯槽 1	1	2 m ³
AET-22	FP洗浄液貯槽 2	1	5 m ³
AET-7	再生液貯槽 1	1	5 m ³
BWT-1	U溶離液槽	1	2 m ³
BWT-1	U. Pu溶離液貯槽	1	2 m ³
ATT-1	新樹脂供給槽	1	1.5m ³
ATT-2	廃樹脂受槽	1	1.5m ³
	(MA分離工程)		
MC	CMPOカラム	1	30cmφ × 10cmH 充填量 : 7l
YC	CYANEXカラム	1	30cmφ × 10cmH 充填量 : 7l
VC	蒸発濃縮器	1	常圧濃縮方式 処理量 ~ 0.3m ³ /h
	濃縮器用液槽	3	1m ³ × 2, 0.1m ³ × 1
	CMPOカラム用液槽	6	0.1m ³ × 6
	CYANEXカラム用液槽	7	1m ³ × 2, 0.1m ³ × 5
	(廃液処理・回収工程)		
HW	高レベル廃液濃縮器	1	減圧蒸発方式 処理量 ~ 1.5m ³ /h
AR	酸回収器	2	減圧蒸発精留方式 処理量 ~ 2.0m ³ /h



	イオン交換塔 (1)
充填量 (m^3)	0.9
直径 D (m)	0.8
充填高さ H1 (m)	1.8
塔高さ H2 (m)	2.0

図3-8 イオン交換塔の構造

4. イオン交換法を用いた湿式再処理プロセス概念の検討

4. 1 再処理プロセスのフローと物質収支

イオン交換法を用いた湿式再処理プロセスは現行のピュレックス再処理法の共除染、分配、精製の 3 つの工程を分離・分配の工程に置き換えている。イオン交換法を用いた湿式再処理プロセスのフローと物質収支を図 4-1 に示す。また再処理プロセスの中の各単位操作を溶解・清澄工程、濃縮・脱硝工程、廃液・排ガス処理工程、酸回収系について図 4-2 から図 4-5 に示しておく。

処理フローは大きく再処理工程と廃液・排ガス処理工程の 2 つに分けられる。再処理工程では使用済み燃料はせん断工程から硝酸による溶解・清澄工程を経て燃料溶解液となり、次のイオン交換塔での分離・分配工程から U 含有 HNO_3 液、U+Pu 含有ギ酸液、FP 含有 HNO_3 液及び再利用 HNO_3 液の 4 つの分離液に分けられる。U 含有 HNO_3 液は濃縮から脱硝工程を経て U 酸化物が回収される。U+Pu 含有ギ酸液は U 含有液と同じく濃縮から脱ギ酸工程を経て U と Pu の混合酸化物として回収される。一方、廃液処理工程において、FP 含有 HNO_3 液は高レベル廃液蒸発缶で濃縮して、濃縮液と HNO_3 凝縮水に分ける。濃縮液はガラス固化から固化体の貯蔵施設へ送られる。 HNO_3 凝縮水は酸回収装置で 11.5M 程度の HNO_3 を回収する。再利用 HNO_3 液については、純度が低下した時点で酸回収装置で HNO_3 を回収する。ギ酸の回収については、U+Pu 含有液の濃縮工程で 1.5M 程度のギ酸が回収され、さらにギ酸回収装置で 2.5M 程度のギ酸が回収される。なお低レベル廃液はイオン交換分離操作からの発生はなく、酸回収装置の凝縮水と再処理施設以外の他施設からの廃液が該当するものと考えられる。なお排ガス処理については、イオン交換分離操作からの排ガスの発生はなく、せん断、溶解、脱硝、ガラス固化設備等から発生する。

本プロセスの全体工程での物質収支については、使用済み燃料中の各成分が燃料溶解液となり、次のイオン交換塔での分離・分配工程から 4 つの分離液となる。U 含有液、U+Pu 含有液及び FP 含有液がそれぞれ全量回収される。 HNO_3 廃液については、高レベル廃液蒸発缶と酸回収装置で 95%以上の HNO_3 が回収される。ギ酸については、濃縮装置とギ酸回収装置で投入ギ酸の 70%前後回収する。

本プロセスで使用する薬剤については、 HNO_3 液が燃料溶解に 19.4 kmol/d、イオン交換操作での HNO_3 濃度調整に 22.1 kmol/d、イオン交換操作の溶離液に 157 kmol/d を必要とする。しかし HNO_3 は酸回収装置で 95%程度回収できるので新規に投入する HNO_3 は約 5 kmol である。

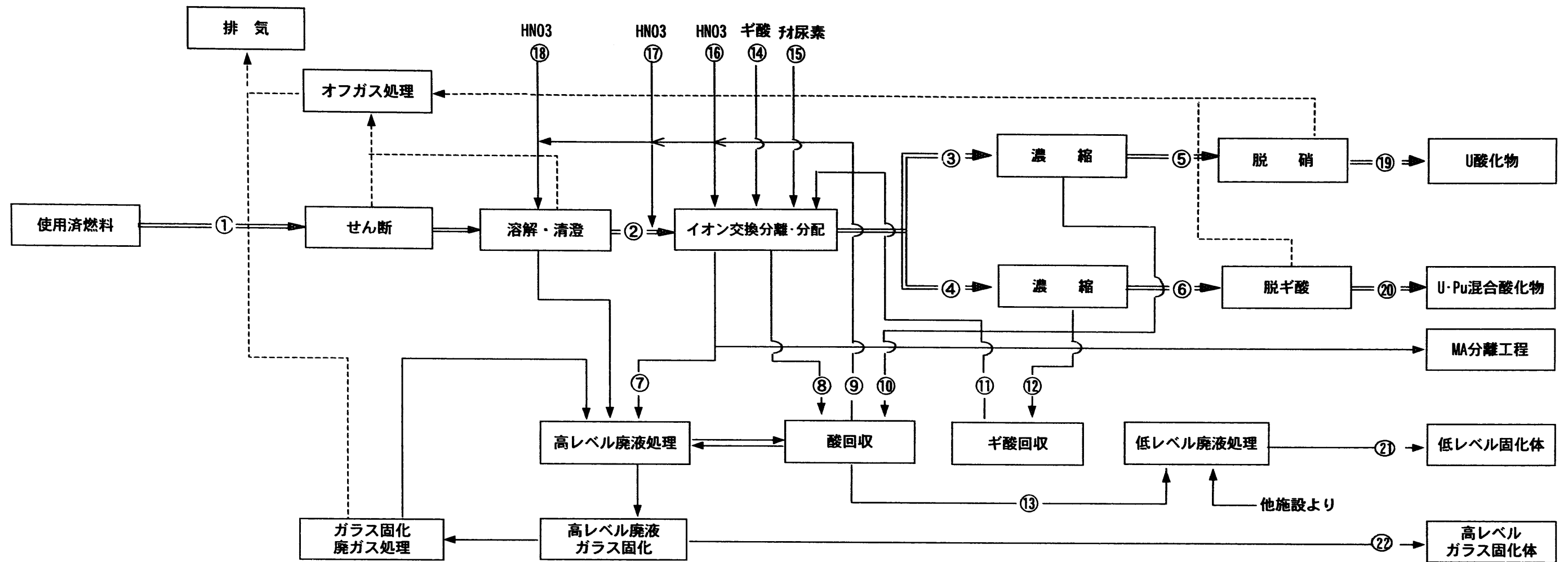
ギ酸液についても、70%程度回収できるので新規に投入するギ酸量は 6 kmol/d である。

チオ尿素については、回収しないのでチオ尿素の必要量は 0.4 kmol/d である。

4. 2 再処理施設の概念検討

前述のイオン交換再処理プロセスを再処理施設に設置する際の機器並びに各槽の配置の概略を図 4-6 に示す。また各機器と槽間の液の流れの系統を図 4-7 に示した。

施設の面積はホットセルを含めて 24mx64m の 1540m² を設定した。機器及び槽の配置については、機器並びに槽が溶解液の処理の流れ方向に配置している。すなわち、調整液槽、溶離液槽、イオン交換塔、一時貯槽、MA 分離カラム、溶離液槽、廃液処理装置（高レベル廃液濃縮装置、酸回収装置）、一時貯槽の順序で配置している。また各機器及び槽はクレーン操作による保守時の作業性を考慮して一段で配置しており、高さは 5m 以内にある。



	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬	⑭	⑮	⑯	⑰	⑱	⑲	⑳	㉑	㉒	
流量 (m ³ /d)	—	3.24	11.10	9.60	1.44	0.96	23.50	12.00	16.90	9.60	5.30	9.30	40.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
HNO ₃ (M)	—	3.00	2.70	2.00	7.00	0	5.00	6.00	11.50	2.00	—	0	—	0	0	—	11.50	—	—	—	—	—	
HNO ₃ 量 (kmol/d)	—	9.72	29.70	19.20	10.10	0	115.00	72.00	194.00	19.20	—	0	—	0	0	157.00	22.10	19.40	—	—	—	—	
U (kg/d)	830.00	830.00	552.00	278.00	552.00	278.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	552.00	278.00	0	0	
Pu (kg/d)	96.00	96.00	0	96.00	0	96.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	96.00	0	0
NP (kg/d)	0.48	0.46	0	0.46	0	0.46	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.46	0	0
MA (kg/d)	3.84	3.84	0	0	0	3.84	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FP (kg/d)	63.50	63.50	0	0	0	0	63.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	63.50
Ru (kg/d)	6.00	6.00	0	6.00	0	6.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6.00	0
有機酸 (M)	0	0	0	2.00	0	6.00	0	0	0	0	2.50	1.50	0	2.50	0.10	6.00	0	0	0	0	0	0	0
有機酸量 (kmol/d)	0	0	0	19.20	0	5.76	0	0	0	0	13.20	14.00	0	6.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0
材尿素 (kmol/d)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.38	0	0	0	0	0	0	0	0

図4-1 イオン交換再処理プロセスの物質収支

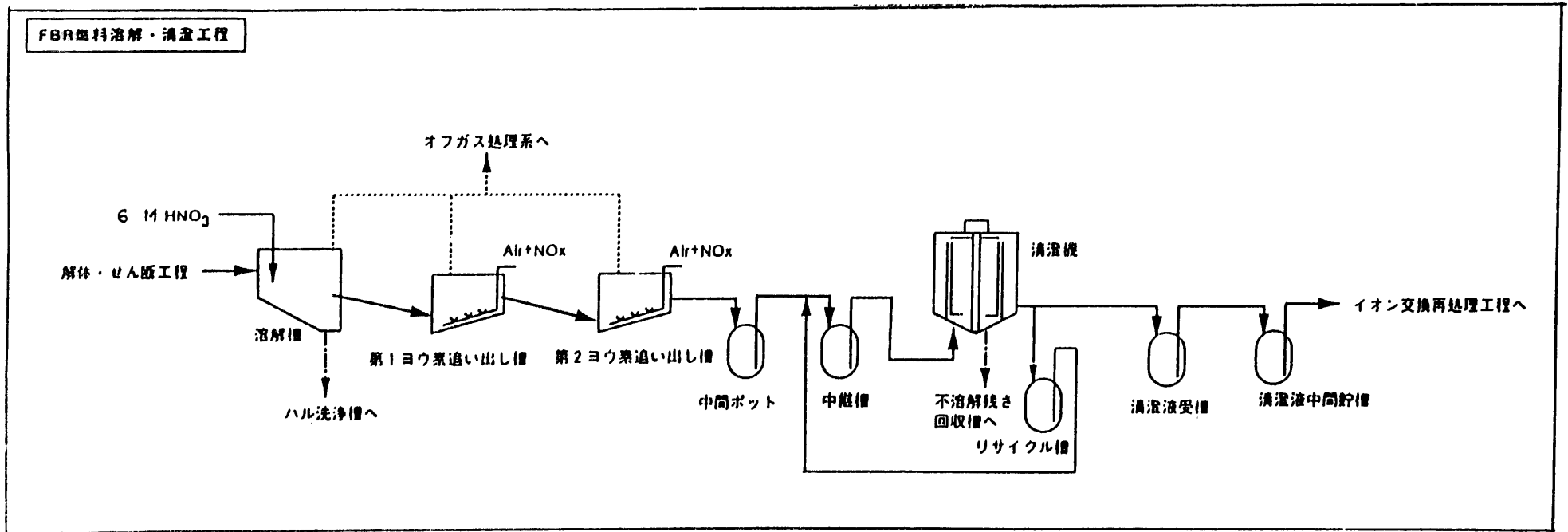


図4-2 溶解・清澄工程プロセスフロー

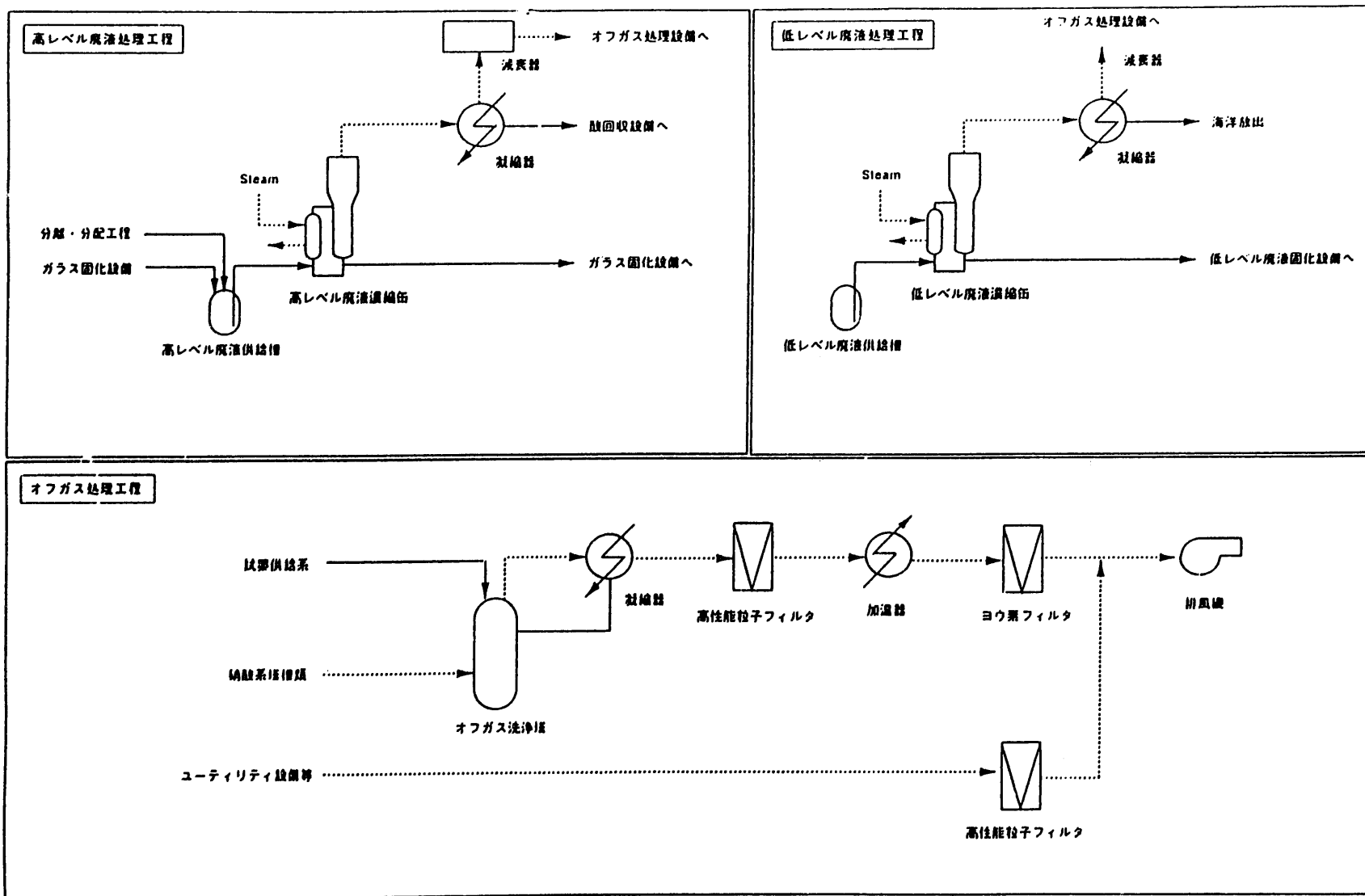


図4-4 液体・気体廃棄物処理工程プロセスフロー

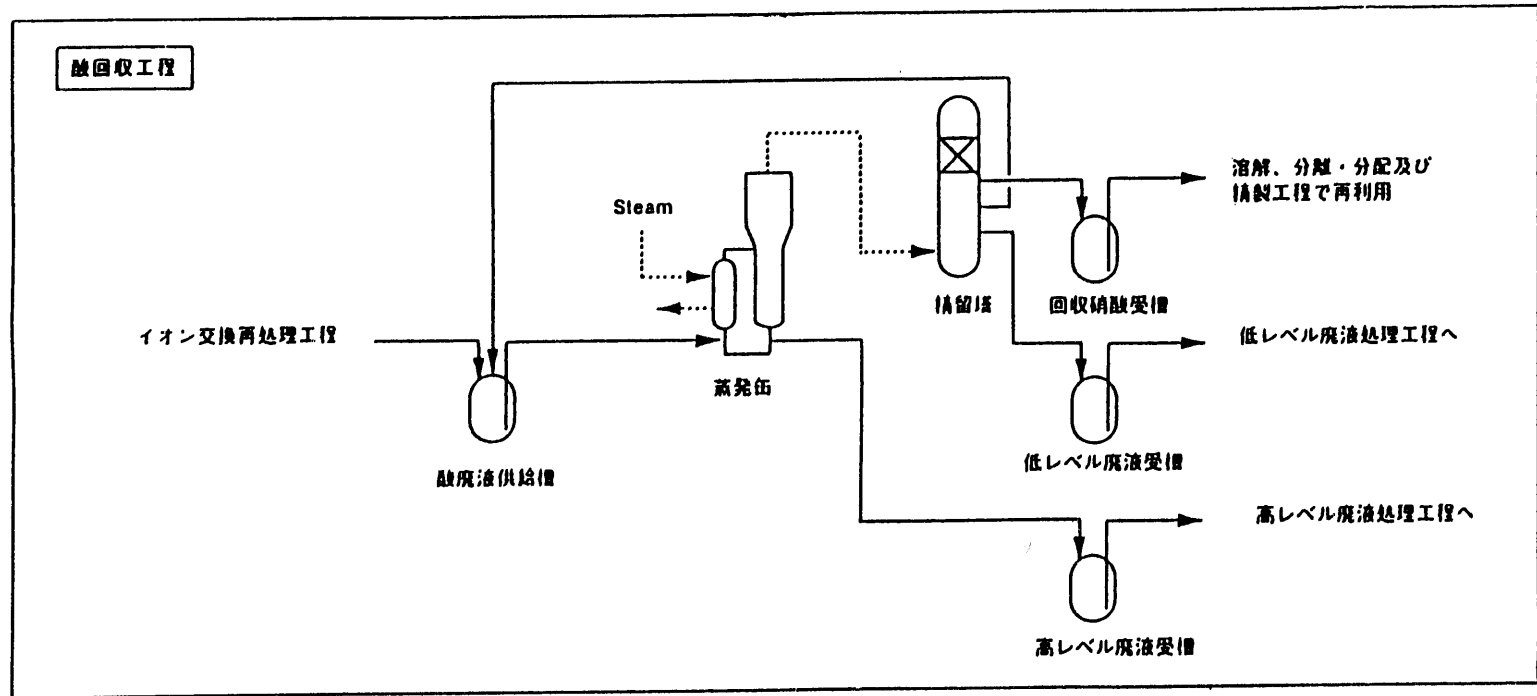


図4-5 硝酸回収系プロセスフロー

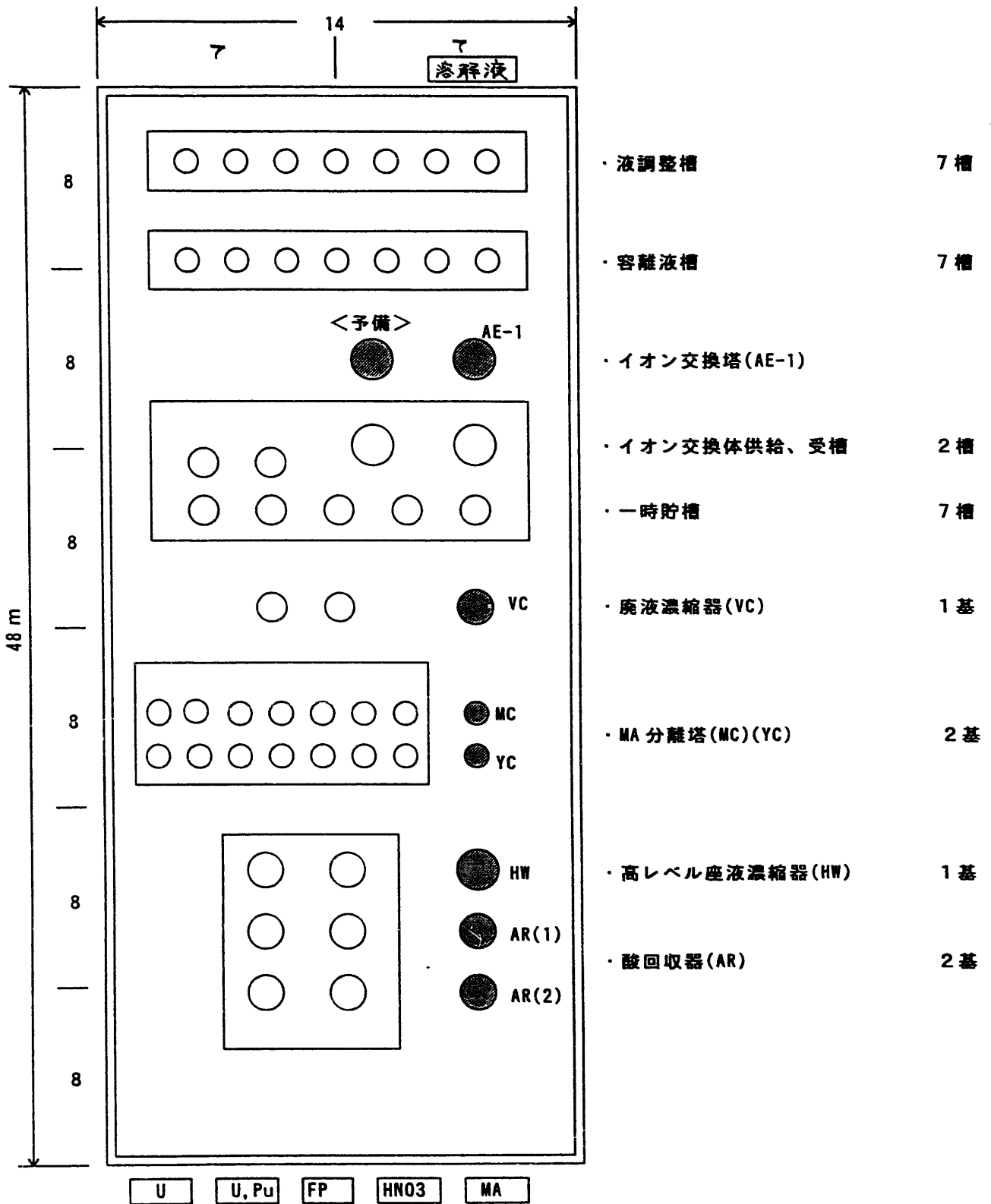


図4-6 イオン交換再処理プロセスのレイアウト

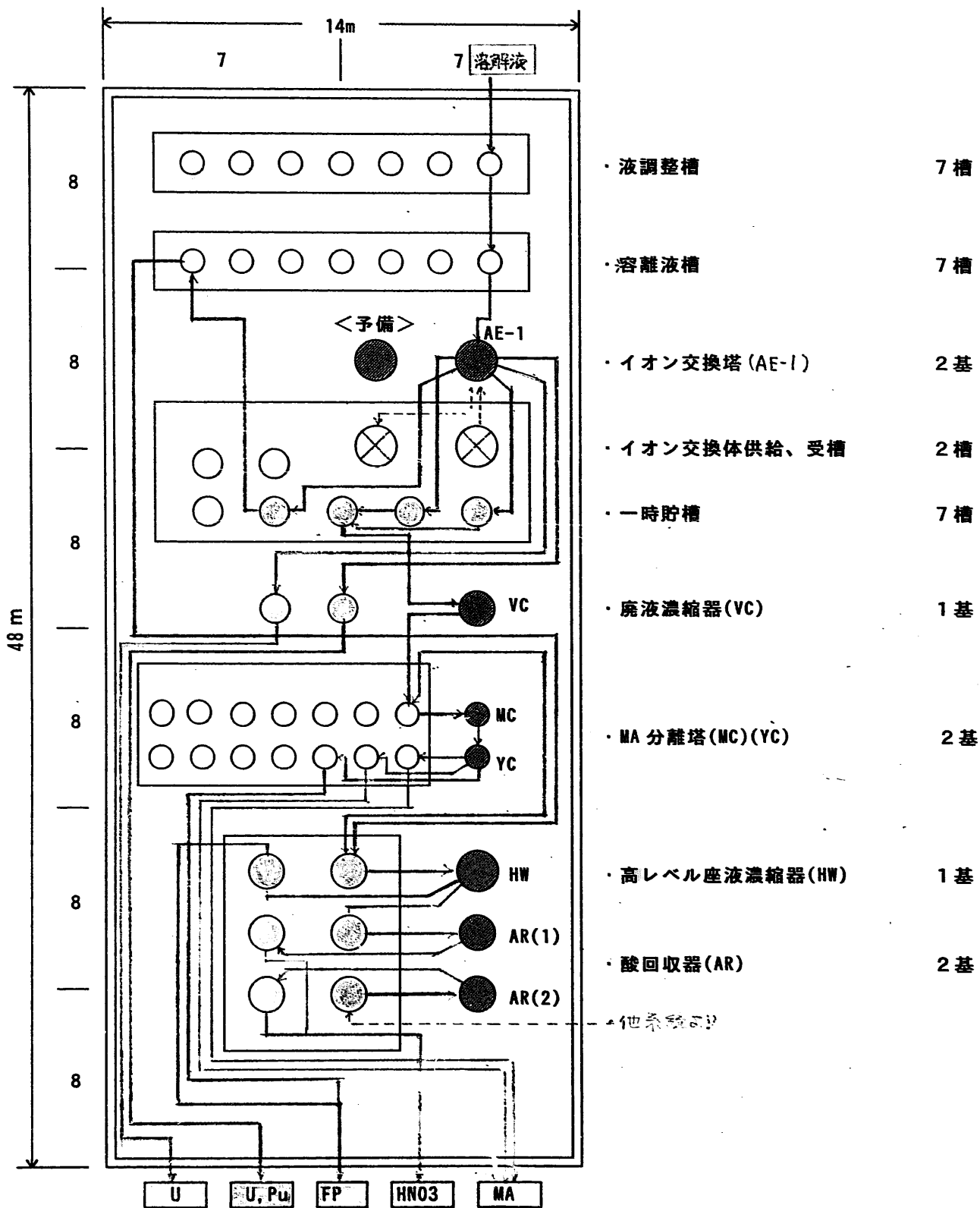


図4-7 イオン交換再処理プロセスのレイアウト (流通系統)

5. 他の再処理法との比較評価

以上の検討結果より、今回はイオン交換再処理プロセスと核燃料サイクル開発機構が開発されている先進的なピュレックス再処理プロセス（簡素化 PUREX 法）との概略比較を行った。図 5-1 に簡素化ピュレックスプロセスのフローと物質収支を示す。これは核燃料サイクル開発機構から提供していただいた資料を基に、図 4-1 のイオン交換法プロセスのフローと同様な形式にまとめたものである。プラント処理量は FBR 使用済燃料 200 tHM/y、稼動時間は年間 200 日で 1 日 24 時間運転と設定した。今回は主として 2 つのプロセスにおける系統内流通液と廃液発生量について比較した（MA 分離工程を除く）。

イオン交換プロセスは簡素化ピュレックスプロセスの共除染、Pu 逆抽出、U 逆抽出の 3 つの工程を 1 つの分離・分配の工程に置き換えている。簡素化ピュレックス法では、抽出分離系のほかに、溶媒再生系及び溶媒処理系が必要であり、したがってイオン交換法では機器数の削減、機器規模の小型化、設置面積の減少が可能であると考えられる。

また、簡素化ピュレックスプロセスで使用される試薬類は、硝酸、リン酸トリブチル（TBP）、ドデカン、炭酸ヒドラジン、ヒドロキシルアミン（HAN）、ヒドラジン（HDZ）で種類が多く、しかも後処理が困難な有機溶媒を多量に使用している。これに対し、イオン交換プロセスでの試薬類は硝酸、ギ酸、チオ尿素の 3 種類であり、回収や処理が比較的容易な水溶性試薬のみを使用する。なお、イオン交換プロセスでは使用済の廃イオン交換体は発生するが、これは低レベル廃棄物として焼却処分が可能であると考えられる。

イオン交換法と簡素化ピュレックス法での試薬使用量の概略比較結果を表 5-1 に示す。表中に使用試薬量では再処理操作での必要量および新規投入量を示している。2 つの方法で共通する硝酸は、必要量ではイオン交換法が簡素化ピュレックス法に対して 5~6 倍程度になるが、イオン交換体の洗浄・再生に使う硝酸溶液が繰り返して使用できるため、新規投入量ではイオン交換法の方が若干多く 5 kmol/d 程度である。イオン交換法ではギ酸の投入量が 6 kmol/d 程度となり、チオ尿素は 0.4 kmol/d 程度

である。一方、簡素化ピュレックス法では、TBP が放射線による劣化（劣化率 30% と仮定）を考慮すると投入量が 4.2 kmol/d 程度となり、この他にヒドロキシルアミン（HAN）、ヒドラジン（HDZ）は回収できないので投入量がそれぞれ 1.2 kmol/d、0.4 kmol/d 程度になると予想される。さらに、TBP 希釈剤としてのドデカンの投入も必要である。

表 5-2 に 2 つの方法における廃液と廃棄物処理量についての概略比較結果を示す。イオン交換法では、分離プロセスにおいて主に硝酸溶液を溶離剤や交換体の洗浄・再生液として使用されるため、高レベル廃液の発生量（硝酸回収工程への処理量）は簡素化ピュレックス法に比べて 3 倍程度になる。一方、ピュレックス法では、劣化溶媒の洗浄・再生工程が必要であり、これに由来する劣化 TBP 等を含む有機廃液は約 10 kmol/d (4 m³/d) 程度発生すると予想される。これに対しイオン交換法では有機溶媒を使用しないため、このような有機廃液は殆ど発生しない。この他の廃液については、イオン交換法では硝酸廃液が 6 kmol/d (4 m³/d) 程度発生するが、これは別途硝酸回収工程で回収されることになる。イオン交換体が 2 年間で交換するとして、その間の廃イオン交換体発生量が 0.9m³ になる。

以上の比較により、イオン交換再処理法はプラント内での高レベル廃液処理量だけが多くなるが、他の硝酸回収系及び溶媒再生系の処理量が少なく、全体では簡素化ピュレックス法より少なく成る可能性が高い。ただし、これにはイオン交換体の洗浄・再生液の繰り返し使用を前提にしている。

本研究における検討結果を総合すると、FBR 燃料再処理におけるイオン交換法と簡素化ピュレックス法についての概略比較結果は表 5-3 のようになる。

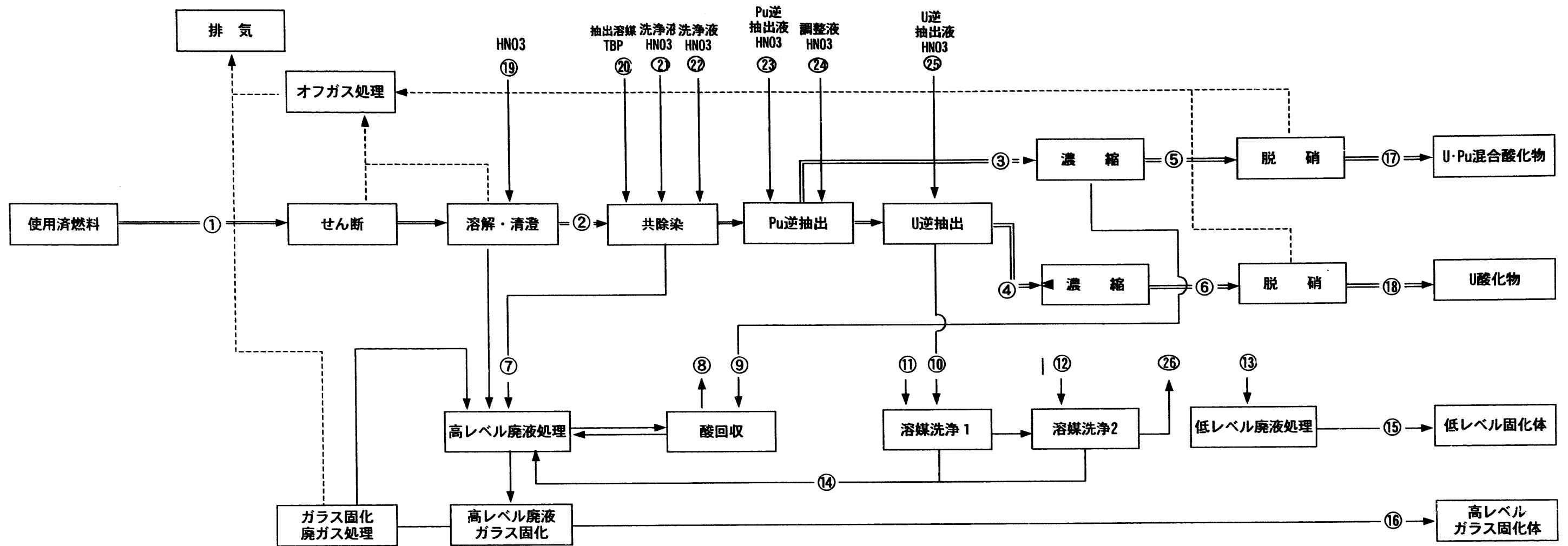
経済性：簡素化ピュレックス法では、抽出分離系のほかに溶媒再生系及び溶媒処理系が必要であり、また MA 分離を図るためには TRUEX プロセスを付加する必要がある。これに比べてイオン交換プロセスは工程が簡単で、使用機器数が少なく、しかも大型な抽出装置を使用しないため建屋面積の縮小が可能である。従って、建設コストの削減が期待できると考えられる。なお、詳細な比較は今後の課題である。

資源の有効利用性：簡素化ピュレックス法では、U と Pu しか回収されていない。これに対し、イオン交換法では U、Pu の他に、Tc と Pd といった将来経済的に利用

できる可能性がある希少金属も分離回収される。また、イオン交換法では、クロマト分離操作において U 溶離剤（1M 硝酸）の量を制御することにより、U 製品と Pu-U 製品中の U 分量を容易に調整することができ、したがって FBR 燃料製造用の MOX の組成を容易に制御できる。

環境負荷低減性：イオン交換法では簡素化ピュレックス法に比べ最終高レベル廃棄物発生量はほぼ同程度であり、また、Am、Cm、Np といった長寿命の TRU 核種が比較的容易に回収できるため、これらの核種による環境への長期的な放射性影響が抑制される。従って、MA 分離を含めた簡素化ピュレックス法と同程度の環境負荷低減性を有すると考えられる。

核不拡散性：イオン交換プロセスでは各工程において純粋な Pu が単独に存在することがなく、またプロセスフローも相対的に簡略化されている。したがって、簡素化ピュレックスプロセス以上あるいは同程度の核物質管理および保障措置の対応性があると考えられる。



	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬	⑭	⑮	⑯	⑰	⑱	⑳	㉑	㉒	㉓	㉔	㉕	㉖	
流量 (m ³ /d)	—	3.2	0.5	1.0	—	—	7.2	—	—	12.5	—	0.5	15.0	1.1	3.0	—	—	—	—	12.5	2.8	0.9	6.0	0.5	13.9	—
HNO ₃ (M)	—	3.0	—	—	—	—	2.9	—	—	0	—	0.1	—	1.0	—	—	—	—	—	0	1.0	9.0	0.2	9.0	0.02	0
HNO ₃ 量 (kmol/d)	—	9.7	—	—	—	—	21.0	20.0	2.0	0	—	0.05	—	1.1	—	—	—	—	19.4	0	2.8	8.1	1.2	4.1	0.3	0
U (kg/d)	830.0	830.0	151.0	679.0	151.0	679.0	0	0	0	0	—	0	—	0	0	0	151.0	679.0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pu (kg/d)	96.0	96.0	96.0	0	96.0	0	0	0	0	0	—	0	—	0	0	0	96.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NP (kg/d)	0.5	0.5	0	0	0	0	0.5	0	0	0	—	0	—	0	0	0.5	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0
MA (kg/d)	3.8	3.8	0	0	0	0	3.8	0	0	0	—	0	—	0	0	3.8	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0
FP (kg/d)	63.5	63.5	0	0	0	0	63.5	0	0	0	—	0	—	—	—	63.5	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0
TBP (kmol/d)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11.2	—	0	—	—	—	0	0	0	0	14.1	0	0	0	0	0	11.3
炭酸トリアジン (kmol/d)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	0.2	0	—	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HAN (kmol/d)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	—	0	—	—	—	0	0	0	0	0	0	0	39.3	0	0	0
HDZ (kmol/d)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	—	0	—	—	—	0	0	0	0	0	0	0	12.7	0	0	0

図5-1 簡素化ピュレックスプロセスの物質収支

表5-1 イオン交換法と簡素化ピュレックス法での投入試薬量比較

プロセス 試薬	イオン交換法		簡素化ピュレックス法	
	投入量(kmol/d)	必要量(kmol/d)	投入量(kmol/d)	必要量(kmol/d)
硝酸 (HNO ₃)	5	205	2	36
ギ酸 (HCOOH)	6	20	—	—
チオ尿素 (SC(NH ₂) ₂)	0.4	0.4	—	—
リン酸トリブチル (C ₄ H ₉ O) ₃ PO ₄)	—	—	4.2	14.1
炭酸ヒドラジン (N ₂ H ₅) ₂ CO ₃)	—	—	0.2	0.2
ヒドロキシルアミン (NH ₂ OH)	—	—	1.2	1.2
ヒドラジン (N ₂ H ₄)	—	—	0.4	0.4

表5-2 イオン交換法と簡素化ピュレックス法における
廃棄物処理量の概略比較

種 類	プロセス	イオン交換法	簡素化ピュレックス法
		処理量 (kmol/d)	処理量 (kmol/d)
高レベル廃液 (硝酸回収工程へ)		145 (23.5 m ³ /d)	24 (8.3 m ³ /d)
ギ酸廃液 (ギ酸回収工程へ)		14 (9.3 m ³ /d)	—
リン酸トリブチル廃液 (ドデカンを含む)		—	10 (4 m ³ /d)
廃イオン交換体 (寿命2年)		0.9 m ³ (2年間の発生量)	—

表5-3 FBR 燃料再処理におけるイオン交換法と
簡素化ピュレックス法の概略比較

項目 \ プロセス	イオン交換	簡素化 ピュレックス
経済性	○	△
資源の有効利用性	○	△
環境負荷低減性	○	○
核不拡散性	○	○

6. 結言および今後の課題

6. 1 これまでの基礎的研究成果のまとめ

(1) 従来のイオン交換体に比べ、吸脱着速度、耐熱性、耐硝酸性が極めて優れた高性能アニオン交換体を開発した。また、吸着選択性および吸脱着速度が高い MA 分離用キレート吸着剤を開発した。

(2) 高効率フロー型電解装置により U(VI)を U(IV)に迅速に還元することができ、これによって U 吸着性が約 100 倍増大し、FP 元素との分離性能が大幅に改善された。

(3) イオン交換体への Pu(IV)吸着容量が大きく、また吸着した Pu(IV)をギ酸溶液により迅速に溶離することができる。従来の溶離法（希硝酸溶離、還元溶離）に比べ溶離液量が 1/5 程度に低減された。従って、Pu 富化度が高い FBR 燃料の再処理にも適用できる可能性が高い。

(4) 電解還元による価数調整およびアニオン交換カラムの組み合わせにより、U、Pu、Np、Tc、Pd、Rh 等をそれぞれ単離することができる。また CMPO、Cyanex-301 等の含浸吸着剤カラムにより Am、Cm の分離も十分可能である。

(5) これらの研究成果を基に、イオン交換—電解還元—抽出クロマトの要素技術から構成される 2 つの新湿式再処理プロセスを提案した。概略評価によれば、本プロセスに必要な装置設備数は現行 PUREX 法の約 1/2 以下であり、しかも大型な抽出装置を使用しないため建屋面積の大幅な縮小が可能である。従って、建設コストの大幅な削減が期待できる

(6) 高レベル廃棄物発生量は現行 PUREX プロセスと同程度であると見積もられるが、有機溶媒を使用しないため廃溶媒処理工程が不要であり、従って低レベル廃棄物発生量は現行 PUREX 法の約 1/10 以下になる可能性がある。

6. 2 FBR 燃料再処理プロセス構築・評価のまとめ

(1) FBR 燃料サイクルの特徴を踏まえて、イオン交換法による新しい再処理プロセスフローを策定した。本プロセスは主として高速アニオン交換体による分離主工程 (U,Pu 等分離)、および高選択性吸着剤によるマイナーアクチニド (Am,Cm) 分

離工程の単位操作より構成されている。

(2) FBR の使用済 MOX 燃料を対象に、処理規模 200 tHM/y、稼動時間 200 d/y (24 h/d)、炉心/ブランケット燃料の混合処理方式を採用したプラントにおいて、主要工程の物質収支評価および機器設備検討を行うとともに、簡素化ピュレックスとの概略比較を行った。

(3) 本プロセスの分離工程において、主工程には塔径 80cm、高さ 200cm の AR-01 アニオン交換塔 1 基、MA 分離工程には直径 30cm、高さ 10cm の CMPO 吸着剤および Cyanex-301 吸着剤カラムをそれぞれ 1 基使用する。この他に試薬調整槽や溶離液受槽など約 30 余の小さな槽を用いる。簡素化ピュレックスに比べて機器数の削減、機器規模の小型化、設置面積の減少が可能であると考ええる。

(4) 本プロセスで使用する試薬類は硝酸、ギ酸、チオ尿素で、回収または処理が比較的容易な水溶性試薬である。簡素化ピュレックスプロセスは硝酸、TBP、ドデカン、炭酸ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、ヒドラジンを使用し、特に後処理が困難な有機溶媒を多量に使用する。イオン交換法では、溶離剤や洗浄・再生液として多量の硝酸溶液を使用するため、高レベル廃液の処理量が簡素化ピュレックス法の約 3 倍程度になると予想される。一方、有機溶媒を使用しないため、ピュレックス法のような溶媒洗浄・再生工程に由来する有機廃液は殆ど発生しない。

(5) 本プロセスは、工程が簡単で機器数が少なく、また機器の小型化、設置面積の減少により建設コストの削減が図れるため、経済性の向上が期待できる。また、クロマト分離操作により U 製品と Pu-U 製品の組成を容易に制御でき、Tc、Pd といった希少金属も分離回収されるため、資源の有効利用性が高い。さらに、Am、Cm、Np といった長寿命の TRU 核種が比較的容易に回収でき、これらの核種による環境へ影響が抑制されるため、環境負荷低減性が図れる。なお、各工程において純粋な Pu が単独に存在せず、従って核拡散抵抗性を有する。

6. 3 今後の検討課題

これまでの検討結果を踏まえて、今後の実用化プロセスとしての成立性を高めるために、さらに検討を要する課題について述べる。

- (1) イオン交換体の耐放射線性をさらに改善し、分離性能の確保および耐用期間の向上を図る。また、イオン交換体の大粒径化を検討し、目詰まりによる圧損増加等を抑制する。
- (2) カラム操作における供給液、溶離液の制御技術を検討し、製品品質を確保するとともに、遠隔操作性の向上を図る。
- (3) 分離性能を確保する上で、使用する溶離液量や洗浄液量の最適化検討を行い、操作液量および発生廃液量の更なる低減化を図る。
- (4) プロセスの臨界安全性検討および臨界安全を考慮した機器・設備の設計を行う。
- (5) プラントの建設費や運転維持費、廃止措置費を評価し、現行の再処理プロセスや開発中の先進的再処理法との比較評価を行う。
- (6) 模擬燃料溶液を用いる工学試験、実燃料溶液を用いる確証試験を実施し、プロセスの成立性を評価する必要がある。

<参考文献>

- 1) 金属時評編集部, 『新金属データブック』, ホーマットアド出版部, (1998).
- 2) K.A. Kraus and F. Nelson, "Anion Exchange Studies of the Fission Products", *Proc. Intern. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy*, 7, 113 (1956), Geneva.
- 3) K.A. Kraus and F. Nelson, *ASTM Spec. Tech. Pub.*, No.195, (1956).
- 4) M.Benedict, Pigford, T.H., Levi, H.W.: "*Nuclear Chemical Engineering*", McGraw-Hill, New York, 469 (1981).
- 5) Navratil, J.D.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, 26, 735 (1989).
- 6) Cleveland, J.M.: "*The Chemistry of Plutonium*", Am. Nucl. Soc., La Grange Park, p.148, p.150, (1979).
- 7) Miles, F.M.: *Nuclear Safety*, 26, 394 (1968).
- 8) 財団法人産業創造研究所, 『再処理工程へのイオン交換法適用可能性研究 (Phase I)』, (東京電力委託研究 最終報告書), 平成4年9月
- 9) 新井 剛, 武田邦彦, 韋 悦周, 熊谷幹郎, 高島洋一, 日本イオン交換学会誌, 6, No.3, 91(1995)
- 10) 韋 悦周, 中澤竜一, 熊谷幹郎, 池田泰久, 高島洋一, 武田邦彦, 日本化学会誌, 1997, No.4, 235 (1997)
- 11) 同6), p152.
- 12) Katz, J.J., Seaborg, G.T., Morss, L.R. : "*The Chemistry of the Actinide elements*", 2nd ed., Vol. 1, Chapman and Hall, London, 556 (1986).
- 13) 財団法人産業創造研究所, 『再処理工程へのイオン交換法適用可能性研究 (PhaseII)』, (東京電力・関西電力委託研究 経過報告書), p.78, 平成6年3月
- 14) 妹尾 学, 阿部光雄, 鈴木 喬 (編), 『イオン交換』, 257(1991), 講談社
- 15) 阿部光雄, 日本イオン交換学会誌, 10, No.3, 87(1999)
- 16) 旭化成工業株式会社, 『化学法ウラン濃縮レビュー (別冊I)』, p.13, p. 69, 平成3年8月
- 17) Ichikawa, F., Urano, S., Imai, H.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 952 (1961).

- 18) Faris, J.P., Buchanan, R.F.: *Anal. Chem.*, **36**, 1157 (1964).
- 19) J. Garraway and P. D. Wilson, *J. Less. Common Metals*, **97**(1984) 191.
- 20) Y.-Z. Wei, M. Yamaguchi, M. Kumagai, Y. Takashima, T. Hoshikawa and F. Kawamura, *J. Alloys and Compounds*, **271-273**, 693 (1998).
- 21) 財団法人産業創造研究所, 『再処理工程へのイオン交換法適用可能性研究 (Phase II)』, (東京電力・関西電力委託研究経過報告書), p.78, 平成6年3月
- 22) Y.-Z. Wei, M. Kumagai, Y. Takashima, K. Takeda, M. Asou, T. Namba, K. Suzuki, A. Maekawa and S. Ohe, "Ion Exchange Developments and Applications", p. 174, J. A. GREIG, Ed., SCI, London (1996).
- 23) Y.-Z. Wei, M. Kumagai, Y. Takashima, M. Asou, T. Namba, K. Suzuki, A. Maekawa and S. Ohe, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **35**, 357 (1998).
- 24) Y.-Z. Wei, M. Kumagai, Y. Takashima, A. Bruggeman and M. Gyseman, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **36**, 304 (1999).
- 25) F. Marsh, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **7**, 889 (1989).
- 26) A B A H A H B E B, H H K P O T, *Radiokhimiya*, **26**(5), 635-638 (1984)
- 27) 財団法人産業創造研究所, 「平成10年度新湿式再処理システム技術開発等」, (科学技術庁委託事業 成果報告書), p.118, p.109, 平成10年3月
- 28) 財団法人産業創造研究所, 『再処理工程へのイオン交換法適用可能性研究 (Phase II)』, (東京電力・関西電力委託研究 最終報告書), 平成7年9月
- 29) (株)日本原子力情報センター, 『アクチニドリサイクル技術の将来展望』, (特別講演会資料), 平成6年12月
- 30) 日本原子力学会「消滅処理」研究専門委員会, 『消滅処理研究の現状』, 1994年8月
- 31) OECD Report, NEA/PTS/DOC(98)6, Status and Assessment Report on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Nov. 1998
- 32) N. E. Topp (塩川二郎、足立吟也 訳), "希土類元素の化学", 化学同人 (1980), p.33
- 33) S. Usuda and N. Kohno, *Sep. Sci. Technol.*, **23**, 1119 (1988)

- 34) E. P. Horwitz et al., *Solvent Extraction 1990*, p. 357, T. SEKINE, Ed., Elsevier Sci. Pub. (1990).
- 35) K.L. Nash and G.R. Choppin ed., *Separation of f Elements*, Plenum Press, New York (1995)
- 36) Y. Zhu, J. Chen and R. Jiao, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 14, 61 (1996).
- 37) H. Mineo, T. Matsumura, I. Takeshita, I. Nishizawa, S. Sugikawa and T. Tsujino, *Nuclear Technology*, 117, 329 (1997)
- 38) Y. Koma, M. Watanabe, S. Nemoto and Y. Tanaka, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 35, 130 (1998).
- 39) M. Ozawa, Y. Koma, K. Nomura, Y. Tanaka, *J. Alloys and Compounds*, 271-273, 693 (1998).
- 40) Z. Kolarik, 原子力バックエンド研究, Vol.5, No.1, 21 (1998)
- 41) G. Modolo and R. Odoj, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 17, 33 (1999).
- 42) 財団法人産業創造研究所, 「平成9年度新湿式再処理システム技術開発等」, (科学技術庁委託事業 成果報告書), 平成10年3月
- 43) Y.-Z. Wei et al.: *Proc. of RECOD'98*, Nice Acropolis, 701(1998)
- 44) Y.-Z. Wei et al.: *Nuclear Technology*, submitted for publication
- 45) 財団法人産業創造研究所, 「平成8年度新湿式再処理システム技術開発等」, (科学技術庁委託事業 成果報告書), 平成9年3月
- 46) E. P. Horwitz et al., *Anal. Chim. Acta* 281, 361 (1993).
- 47) Y. Zhu, *Radiochimica Acta* 68, 95 (1995)
- 48) Y. Zhu, J. Chen and G.R. Choppin, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 14, 543 (1996)
- 49) G. Modolo and R. Odoj, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 228, 83 (1998)
- 50) 小沢正基, C. Hill, C. Madic, 日本原子力学会, 1998年春の年会要旨集 K54
- 51) J. Chen, R. Jiao and Y. Zhu, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 14, 555 (1996)
- 52) 小沢正基, C. Hill, C. Madic, 日本原子力学会, 1998年秋の大会要旨集 J 65
- 53) 高島洋一, 「エゼクターから原子力への道程 (高島洋一教授記念集)」, p.19 (昭和57年9月)