

博士論文（要約）

乾式再処理使用済塩の
ゼオライトカラムによる処理に
関する研究

魚住 浩一

1. 背景

U-Pu-Zr 3 元合金からなる金属燃料の乾式再処理では、LiCl-KCl 共晶熔融塩を溶媒とする電解精製により U、Pu 等のアクチニド元素を回収する。この際、電解精製槽の浴塩中にはアルカリ金属、アルカリ土類、希土類などの核分裂生成物 (FP) が陽イオンとして蓄積する。また、I (ヨウ素) や Te 等の熔融塩中で陰イオンになる FP 元素も同様に浴塩中に蓄積すると考えられる。浴塩中のこれらの FP の蓄積は浴塩の融点変化、発熱、回収アクチニド製品中の不純物増加などをもたらすため、これらの FP を除去し地層処分に適した固化体に転換する必要がある。そこで、電解精製槽から排出される使用済塩を向流多段抽出により処理してアクチニド元素を選択的に回収した後に、この熔融塩をゼオライトと接触させて FP をゼオライトに吸着させるプロセスが考案されている^[1]。FP を吸着したゼオライトは新たなゼオライトおよびガラス原料と混合し、高温処理によりガラス結合ソーダライト固化体に転換する。

熔融塩中の FP を選択的に吸着する物質として A 型ゼオライトが提案されている^[2]。A 型ゼオライトへの陽イオン FP 元素 (アルカリ金属、アルカリ土類、希土類元素) の吸着挙動については既に幾つかの報告例がある^[3-6]。但し、これらの平衡吸着データを現行の想定プロセスフロー^[1]に適用させると、アルカリ土類 FP、希土類 FP は概ね想定通りに吸着されるものの、アルカリ金属 FP は想定量の 27% 程度しか吸着できないと試算され、アルカリ金属 FP は A 型ゼオライトによる FP 吸着の上で重要な FP 群である。また、熔融塩中の陰イオン FP も A 型ゼオライトの空隙に吸着されると期待されるものの、陰イオン FP 元素の吸着挙動は明らかにされていない。

更に、使用済塩とゼオライトを接触させる方法として、ゼオライトを充填したカラムに熔融塩を通して連続的に処理するカラム方式が挙げられる。本方法は高い除染性能が得られる、ゼオライトへの FP 吸着量を最大化できる、ゼオライトに付着する塩を除去できる可能性がある、などの利点を有する。しかし、高温で熔融している塩を流動させ、FP 吸着後にカラムを交換するなど、工学的な開発課題が大きい。

2. 本研究の目的

まず、熔融塩中の I のゼオライトへの平衡吸着挙動を調べ、陰イオン FP 元素の吸着に適したゼオライトを選択すると共に、本ゼオライトへの I、Br、Te の吸着特性を調べる。なお、本調査により A 型ゼオライトへの I と Br の吸着特性に興味深い現象が見られたことから、これを分子動力学 (MD) 計算により評価することを試みる。

次に、カラム方式による使用済塩処理の成立性を検討するため、交換可能なカラムを備えた工学規模装置を設置し、粒状のゼオライトが充填されたカラムを熔融塩が通過する際の流動特性を把握する。また、模擬 FP として Cs や I を含む模擬使用済塩をゼオライトカラムで処理し、これらの模擬 FP がゼオライトに吸着され、カラム方式の概念が成立することを確認する。

更に、カラム内での FP 元素の吸着挙動をモデル化し、これを上述のゼオライトカラム試験での結果に適用させて本モデルの妥当性を確認する。その上で、本モデルを用いて現在想定されている実プラント¹¹⁾でのアルカリ金属 FP、ハロゲン FP のマスフローを評価し、その妥当性や対処法を論ずる。

3. 研究結果

3.1 陰イオン FP の吸着挙動の解明

LiCl-KCl-KI として I を含む溶融塩に A 型、X 型、Y 型ゼオライトを浸漬させたところ、A 型ゼオライトを用いた場合でのみ有意に I 濃度が減少したことから、陰イオン FP の吸着に適したゼオライトとして A 型ゼオライトを選択した。次に、溶融塩中の I 濃度を変化させて、A 型ゼオライトによる I の吸着特性を調べた。この際、I の吸着性を平衡状態でのゼオライト中の $I/(I+Cl)$ モル分率を塩中の $I/(I+Cl)$ モル分率で除した値で定義される分離係数 (SF) により評価したところ、I の SF 値は 4.3~9.6 となり、I は Cl に比べて選択的に吸着された。更に、I と同じ-1 価でイオン径の小さい Br、および I とほぼ同じイオン径を有し-2 価で存在する Te の吸着性を調べたところ、Br は選択的吸着性をほとんど示さなかったのに対し、Te は SF 値が 10~270 となり、非常に高い吸着性を示した。

3.2 I と Br の吸着特性の違いの MD 計算による評価

MD 計算のプログラムとして MXDORTO¹⁷⁾を用い、まず A 型ゼオライトに吸蔵されるアルカリ金属元素 (Li, Na, K) およびハロゲン元素 (Cl, Br, I) の元素パラメータを、これらの元素からなるアルカリハロゲン化物の密度を文献値¹⁸⁾と比較することで、フィッティングにより最適化した。次に、A 型ゼオライト中にこれらのアルカリハロゲン化物が一定量存在する場合の生成エンタルピーを計算し、塩化物-臭化物の混合系と塩化物-ヨウ化物の混合系とでの生成エンタルピーの違いにより、3.1 にて述べた I と Br の吸着性の違いの説明を試みた。その結果、A 型ゼオライト中のハロゲン元素として Cl と I が混合した系の方が Cl と Br が混合した系に比べて生成エンタルピーが小さくなり、I が存在する系では塩中に比べてゼオライト中の I 濃度が増加することが定性的に説明できた。

3.3 カラム方式による使用済塩処理の成立性検討

3.3.1 カラムを通過する溶融塩の流動特性

内径 11.1mm あるいは 35.5mm のカラムに粒状 ($\phi 2.2\text{mm}$) の A 型ゼオライトを充填した状態で、Ar ガス圧により LiCl-KCl 溶融塩を流し、カラムを通過する塩の速度と駆動圧の関係を調べた。その結果、粒状ゼオライトを用いたことで、これまでの粉末ゼオライトを用いた試験に比べて流動性が大幅に向上し、塩の流動制御の点で有利であるこ

とを示した。また、駆動圧に一定の補正値を加えることで、水系での経験式に基づく計算値^[9-11]とも概ね一致した。

3.3.2 模擬使用済塩流動試験

内径 11.1mm のカラム 2 個に合計 36.5g の粒状 A 型ゼオライト (φ 2.2mm) を装荷し、約 2wt.% の Cs を CsCl として含有する LiCl-KCl 溶融塩を Ar ガス圧で流動させた。試験中は塩がほぼ一定速度で流動し、試験開始直後の Cs 濃度は供給塩中の値よりも有意に低く、Cs の一部が吸着された。試験後のカラム内ゼオライトの分析値から求めた Cs 吸着量は、カラム通過塩の組成変化から求めた吸着量と概ね一致した。更に、Cs、I の 2 種の模擬 FP を含む塩を流動させる試験も実施し、両元素とも一部がゼオライトに吸着されることを確認した。

3.4 速度論を考慮したゼオライトカラムにおける FP 吸着挙動評価手法の確立

攪拌下の溶融塩中に粒状の A 型ゼオライトを浸漬して Cs や I の吸着速度を求めた他、Cs についての同様の報告^[12]に基づき、水溶液系での吸着モデル^[13,14]を溶融塩系に用いてゼオライトへの吸着速度定数を求めた。これを工学規模試験装置にて模擬使用済塩を用いて実施したカラム試験に適用したところ、内径 11.1mm のカラム通過後の溶融塩中の Cs 濃度変化を概ね再現した。よって、今回用いたカラム内での吸着モデルおよび速度定数が妥当と判断された。

3.5 実機における使用済塩中のアルカリ金属 FP、ハロゲン FP の除去挙動

速度論を考慮したゼオライトカラムでの Cs、I の吸着挙動評価法を、従来想定されている実機でのプロセスフロー^[1]に適用させたところ、I は想定以上の量がゼオライトカラムにて除去されることが分かった。一方、Cs は想定量の 40.5% しか除去できず、現段階では本プロセスフローは成立しない。なお、想定量の Cs 除去のためには、使用するゼオライト量を想定量の 2.5 倍に増やし、かつ、カラムに流入する塩の量を 2.0 倍にすることで対応できるものの、発熱量増加などの影響が許容されるのであれば、電解精製槽浴塩中の Cs 濃度を現在の想定値の 2.6 倍に増やすことが塩廃棄物量の増加抑制等の観点から有効であることが分かった。

4. 結論

以上の結果、アルカリ FP 元素の A 型ゼオライトへの吸着量が少ないことへの対処が必要であるものの、陰イオン FP の吸着を含めて、乾式再処理使用済塩をゼオライトカラム方式で処理するための基礎的知見を得ることができた。

参考文献

- [1] 木下賢介、電力中央研究所 研究報告、L11009 (2012).
- [2] M. A. Lewis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2826 (1993).
- [3] T. Tsukada, *Nucl. Technol.*, **162**, 229 (2008).
- [4] D. Lexa, *Metall. Mater. Trans. B*, **32B**, 429 (2001).
- [5] D. Lexa, *Metall. Mater. Trans. B*, **34B**, 201 (2003).
- [6] M. T. Harrison, *Radiochim. Acta*, **96**, 295 (2008).
- [7] 河村雄行、JCPE Program #029 (1996).
- [8] K. Herausgeber, *Landolt-Börnstein*, Springer-Verlag (1974).
- [9] 富田幸雄、水力学、産業図書、138 (1975).
- [10] J. Sug Lee, *J. Chem. Eng. Japan*, **27**, 691 (1994).
- [11] 池口稔久、ポンプハンドブック、地人書館 (1981).
- [12] J. R. Allensworth, *Nucl. Technol.*, **181**, 337 (2013).
- [13] K. Inagaki, *Nucl. Sci. Technol.*, **51**, 906 (2014).
- [14] 稲垣健太、日本原子力学会 2012 年秋の大会、C23 (2012).