

課題目標・目的及び研究成果

<p>研究開発課題名（研究機関名）： <div style="text-align: center;">将来再処理プロセスでの窒素酸化物クローズドシステム開発</div> <div style="text-align: right;">（日本原燃株式会社）</div> </p> <p>研究開発の実施者 機関名：日本原燃株式会社 代表者氏名：高奥芳伸 機関名：国立大学法人埼玉大学 代表者氏名：本間俊司 機関名：日本原子力研究開発機構 代表者氏名：大谷吉邦 機関名：日揮株式会社 代表者氏名：藤田昭 機関名：株式会社東芝 代表者氏名：吉野晃</p> <p>研究期間及び予算額：平成18年度～平成20年度（3年計画） 382,962千円 平成18年度 186,157千円 平成19年度 110,193千円 平成20年度 86,612千円</p>	
項目	内 容
1. 目的・目標	<p>高速増殖炉等の次世代原子炉の使用済燃料を対象とした湿式再処理法において発生する硝酸塩廃液等に含まれる硝酸根を還元分解することで、埋設処分の際に問題となる硝酸ナトリウム廃棄物の発生をゼロとする汎用性のある窒素酸化物クローズドシステム（以下「本システム」）を開発する。また、先進湿式法（NEXT 法）等の将来湿式再処理プロセス（以下「将来プロセス」）への適合性を検証することで本システムの有効性を検証する。</p> <p>本システムは、硝酸ナトリウム廃液の還元分解を行い、生成するナトリウム塩を再処理プロセスでリサイクル使用（ナトリウム塩の化学形態により必要に応じ化合物転換）し、ガラス固化への一部抜出や除染によりリサイクルにともなう放射能蓄積を低減するものである。埋設処分となる放射性廃棄物発生量抑制（環境負荷低減）およびリサイクルによる資源有効利用の効果が期待できる。</p> <p>【全体計画】 <将来プロセスへの本システムの適用性検討> (1) 本システムの適用性検討 本システムが将来プロセスに適合することを検証するため、対象となる将来プロセスに関する情報を調査・検討し（将来プロセスの調査）、本システムを含むプロセスフローを作成して物質収支に係る解析（数値計算）を行い（プロセスフローの解析）、その将来プロセスに対する適用性を検討する（将来プロセスへの適用性検討）。 (2) ナトリウム塩リサイクルに係る試験 主要な分解生成物と予想される炭酸水素ナトリウムNaHCO₃の炭酸ナトリウムNa₂CO₃への転換（ナトリウム塩の化合物転換確認）、リサイクルの一例としての溶媒洗浄でのナトリウム塩使用（ナトリウム塩による溶媒洗浄）及び除染（ナトリウム塩の除染）に係る基礎試験を行い、本システム構築の検討に必要な基礎データとする。</p>

	<p>〈硝酸根分解処理技術の開発〉</p> <p>本システムの主要技術となる還元分解の有力な方式として触媒法(触媒法の性能評価)及び高温高压法(高温高压法の性能評価)の2方式に関し、以下の試験・検討を実施する。なお、高温高压法については、使用環境が厳しいことが懸念されるため、反応容器材料に係る腐食評価試験(高温高压法材料腐食評価試験)もあわせて実施する。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・基礎性能試験 : ビーカ規模の基礎性能試験装置により還元分解反応条件を把握する。 ・連続処理性能試験 : 工学規模の連続処理性能試験装置による基礎性能試験結果の検証、運転・制御性のデータ収集等を行う。 ・核種挙動評価試験 : ビーカ規模の試験により想定される主要核種の挙動データを取得する。 ・硝酸根分解処理装置のシステム評価: 上記成果を総括して実規模相当の分解プロセス概念を検討する。
<p>2. 研究成果</p> <ul style="list-style-type: none"> ・成果 ・副次的な成果 ・論文、特許等 	<p>【研究開発項目1】 将来プロセスへの本システムの適用性検討</p> <p>(1) 本システムの適用性検討</p> <p>① 将来プロセスの調査</p> <p>国内外の研究開発情報等を収集・整理し、将来プロセスに係るプロセスフローを作成するための基礎データとしてとりまとめた。その結果、国内のプロセスとしては「高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究」の先進湿式法(NEXT法)を、国外のプロセスとしては米国のAFCI-GNEPプロジェクトのUREX+法におけるUREX+1aを本システムの将来プロセスへの適用性検討の対象プロセスとして選定した。</p> <p>② プロセスフローの解析</p> <p>将来プロセスの調査により将来プロセスへの適用性検討に必要なプロセスフロー作成及びプロセスフロー解析(市販のプロセスフローシート解析システム(Pro/II)による)を実施した。これらは将来プロセスのみ、将来プロセスへ本システムを適用したシステム(以下「統合システム」)と段階的に行った。統合システムについては、分解率、ガラス固化への抽出量等に着目した検討を行った。</p> <p>③ 将来プロセスへの適用性検討</p> <p>本システムの将来プロセスに対する適用性を検討した。検討にあたっては、ナトリウム塩リサイクルに係る試験及び硝酸根分解処理技術の開発に係る成果も用いた。</p> <p>作成された統合システムのプロセスフローについては適用箇所として抽出工程の使用済溶媒洗浄廃液(炭酸ナトリウムを溶媒洗浄剤としてリサイクル)を基本とし、上記プロセスフロー解析の検討により、硝酸根含有廃棄物ゼロとすること、硝酸根分解処理後の廃液を効率的にリサイクルすること、及びガラス固化への抽出量は固化体に係る制約条件を満たすものとして構築することが可能であり、本システムの将来プロセスに対する適合性を検証した。</p> <p>(2) ナトリウム塩リサイクルに係る試験</p> <p>① ナトリウム塩の化合物転換確認</p> <p>硝酸根を分解する際、分解生成物として発生すると考えられる炭酸水素ナトリウムを、再処理プロセスで使用可能な炭酸ナトリウム</p>

へ転換する反応条件を基礎試験により確認した。加熱処理により炭酸水素ナトリウムの90%程度が炭酸ナトリウムに転換されることを確認した。

なお、硝酸根分解処理技術の開発にて実施した連続処理性能確認試験により炭酸水素ナトリウムの発生しない条件を確認し、転換は不要であることが明らかとなった。

②ナトリウム塩による溶媒洗浄

硝酸根分解後生成されるナトリウム塩の溶媒洗浄剤としての洗浄効果を確認するため、炭酸水素ナトリウム及び安定同位体による模擬FP 混入の影響に関する試験を実施した。その結果、炭酸水素ナトリウムの混入に関わらず洗浄性能が炭酸ナトリウム単体の場合と同等であることを確認した。また、模擬FP (I, Sr, Cs, Ce, Ru) 含有の炭酸ナトリウムで溶媒洗浄試験を行い、溶媒側への移行率を確認し、溶媒への移行率はSr, I が5~10%、Cs, Ce, Ru が2%未満程度であることを確認した。

③ナトリウム塩の除染

硝酸根分解生成物であるナトリウム塩のリサイクルを想定した場合の放射能蓄積を低減するひとつの方法として、安定同位体による模擬FP (I, Sr, Cs, Ce, Ru) を用いた除染に関する試験を実施した。その結果、I, Ce, Ru は、凝集沈殿法にて除染効果 (DF100 程度) を確認した。また、Sr, Cs は、イオン交換法が有効な分離方法であることを確認した。

【研究開発項目 2】硝酸根分解処理技術の開発

本システムの主要技術となる還元分解の有力な方式として触媒法及び高温高圧法の2 方式に関し、以下の試験・検討を実施した。なお、処理対象溶液の標準条件は硝酸ナトリウム濃度25wt% (約3.5M) とした。

(1)触媒法の性能評価

①触媒法基礎性能試験

触媒法基礎性能試験装置及び触媒法核種挙動評価試験装置(ビーカー試験規模)を製作し、温度、還元剤、触媒等をパラメータとして、分解率、発生ガス量等を確認するとともに、FP 等不純物の影響も調べた。その結果、下記条件にて硝酸イオンを約100%分解し、炭酸ナトリウム溶液が生成できることを確認した。

- ・温度 80℃、還元剤 ヒドラジン及びギ酸、触媒 活性炭担持Pd-Cu 系触媒

なお、硝酸イオンの分解生成物は主に窒素であるが、亜酸化窒素とアンモニアが副生成物として発生した。また、TBP/DBP や安定同位体による模擬FP 添加が分解反応に影響を与えるため、反応当量以上の還元剤を添加する必要があることがわかった。

②触媒法連続処理性能試験

連続処理性能試験装置(工学試験規模)を製作し通水による作動確認後、基礎性能試験にて設定した反応条件等を用い分解処理プロセスの成立性確認する連続処理性能試験を実施した。試験では分解率の他物質収支、制御性などのデータを取得し以下の知見が得られた。

- ・攪拌条件等 : 攪拌回転数50~100rpm であれば分解率への影響は見られなかった。また、還元剤の供給方式(供給配管本数、位置)について、分解率への影響は確認されなかった。

- ・制御性：スタートアップ、シャットダウン時の良好な運転制御性(圧力、温度等)を確認した。
- ・スケールアップ：基礎性能試験装置(200ml 処理)と同等のほぼ100%の分解性能(連続処理性能試験装置は約24L 処理)を得ることができ、100 倍程度のスケールアップを達成した。
- ・物質収支：硝酸イオンの分解生成物は、窒素、亜酸化窒素、アンモニアであり、基礎性能試験での結果とほぼ同様の結果が得られた。
- ・ろ過装置：ポンプにて循環しながら触媒と反応液を分離するシステムは、機器内部での触媒の損傷の可能性があり、本システムの採用はできないため、静置による沈降分離の方法が望ましいことが分かった。
- ・アンモニアストリッピング：分解後の溶液のpH が12 以上であり、必要な供給空気流量が確保できれば、速やかにアンモニアを除去できると考える。また、ストリッピングに際して、触媒の有無が除去率に影響を与えることも分かった。

③触媒法核種挙動評価試験

放射性同位体による模擬FPとしてI、Sr、Cs、Ce、Ruを用い、触媒法を用いた硝酸根分解処理におけるプロセス上の放射性核種の移行挙動を把握するため、触媒法核種挙動評価試験装置(ビーカ試験規模)を用いて核種挙動評価試験を実施した。成果は以下のとおりである。

- ・いずれの核種も反応槽内の液相、固相・触媒内に存在し、気相(分解ガス中)への移行はないと考えられる。
- ・分解生成物である炭酸ナトリウム溶液には、処理廃液に含まれる放射性核種の中で主にCs が残存し、リサイクルする炭酸ナトリウムに同伴することが予想される。
- ・Ru については実廃液中で複雑な化学形態を取ることが知られており、今回の試験では実廃液を想定した評価を行うには必ずしも十分ではない可能性がある。
- ・触媒法については将来プロセスへの適合性はあると考えられるが、触媒の繰り返し使用による放射能の蓄積について検討する必要があると考えられる。

④触媒法硝酸根分解処理装置のシステム評価

基礎性能試験、連続処理性能試験及び核種挙動評価試験の成果により、触媒法による硝酸根還元分解処理プロセスとしての硝酸根分解処理装置の概念を検討し、処理量や廃棄物発生量を評価することで本システムの実用化の見通しを得ることができた。

(2)高温高压法の性能評価

①高温高压法基礎性能試験

高温高压法基礎性能試験装置(ビーカ試験規模)を製作し、温度、圧力、還元剤等をパラメータとして、分解率、発生ガス量等を確認するとともに、FP 等不純物の影響も調べた。その結果、硝酸ナトリウム溶液の硝酸根分解率99%、硝酸溶液中の硝酸根の分解率100%を達成する条件等を確認した。得られた成果を以下に示す。

○硝酸ナトリウム溶液の分解試験

- ・適用濃度範囲：還元剤ギ酸、反応温度400℃、圧力30MPa の条件で、処理対象液の硝酸ナトリウム濃度を0.2~3.5mol/L の範囲で試験した結果、硝酸ナトリウム濃度の増加とともに分解率及

	<p>び還元剤分解率が高くなる傾向を示した。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・分解率：還元剤ギ酸、反応温度400℃、圧力30MPa の条件で硝酸ナトリウム(濃度3.5mol/L)を処理し、反応時間0.2～2h の範囲では、反応時間の増加とともに分解率が上昇する傾向を示し、1h で約99%、2h で約99.9%となることを確認した。 ・発生ガス量：還元剤ギ酸、反応温度400℃、圧力30MPa の条件で硝酸ナトリウム(濃度3.5mol/L)を1h で処理すると、硝酸イオンはほぼ全量が窒素ガスに分解した。 ・不純物の影響：不純物として安定同位体による模擬FP のCe、Cs、Sr、I、Ru 各100ppm を硝酸ナトリウム溶液中に添加した場合、添加しない場合に比べて分解率及び還元剤分解率が僅かではあるが向上した。また、溶媒からの不純物TBP、DBP 各100ppm を硝酸ナトリウム中に添加した場合、添加しない場合と比べて同等の分解率であったが、還元剤分解率は僅かに向上した。 <p>○硝酸溶液の分解試験</p> <ul style="list-style-type: none"> ・適用濃度範囲：処理対象液の硝酸濃度を0.35～10mol/L の範囲で試験した結果、硝酸濃度の増加に依存せず、分解率は一定であることを確認した。 ・分解率：還元剤ギ酸、反応温度400℃、圧力30MPa の条件で硝酸(濃度2.6mol/L)を0.17h で処理し、分解率約100%を得た。 ・発生ガス量：還元剤ギ酸、反応温度400℃、圧力30MPa の条件で硝酸(濃度2.6mol/L)を0.17 hで処理すると、硝酸イオンの分解により窒素ガスのほか一部N₂Oが発生した(硝酸イオンの分解から生成すると想定される窒素ガス量の20%程度相当分)ものと考えられる。 ・不純物の影響：不純物として安定同位体による模擬FP のCe、Cs、Sr、I、Ru 各100ppm を硝酸溶液中に添加した場合もしない場合も同等の分解率及び還元剤分解率であることを確認した。また、TBP、DBP(硝酸溶液中に100ppm)の添加についても同様の傾向であった。 <p>②高温高圧法材料腐食評価試験</p> <p>高温高圧法は使用環境が厳しいことが懸念されるため、反応容器材料に関し以下のような条件でテストピースによる腐食評価試験を実施した。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・試験溶液：硝酸ナトリウム+還元剤(ギ酸)混合溶液(温度 約100～400℃) ・候補試験材料：ステンレス鋼(SUS316L)、ニッケル基合金(C-276)、チタン(チタン第2種) ・試験時間：約100h の短時間試験実施後、温度条件を絞って約1,000h の長時間試験を実施 <p>その結果、ステンレス鋼が最も腐食量が小さく、腐食速度としては0.1mm/年以下と評価された。ニッケル基合金は上流側、チタンは下流側ほど腐食量が大きい結果が得られ、チタンの組織中には針状の水素化物が析出し、時間とともに成長する結果が確認された。以上から耐食性の点でステンレス鋼が候補材料として適用性の可能性が高いことがわかった。</p> <p>③高温高圧法連続処理性能試験</p> <p>連続処理性能試験装置(工学試験規模)を製作し、通水による作動確認後、基礎性能試験にて設定した反応条件を用い、分解処理プロ</p>
--	---

セスの成立性を確認する連続処理性能試験を実施した。試験では、分解率の他、物質収支、制御性、沈殿物生成の有無などのデータを取得し、以下の知見が得られた。

- ・温度、反応時間、圧力、硝酸塩濃度、還元剤供給量をパラメータに試験を実施し、硝酸塩濃度3.5mol/L、温度380℃以上の超臨界状態では、ほぼ100%の硝酸根分解率を確認した。
- ・硝酸ナトリウムと還元剤のギ酸を混合した水溶液を反応容器に4h 供給して分解試験を実施した結果、温度ならびに圧力は所定の状態を維持(異常な発熱や反応容器の閉塞はなし)することができ、制御性に問題ないことを確認した。なお、生成した炭酸塩はその溶解度に応じて一部反応容器内に残存するものと推察されたが、制御性に影響を及ぼす事象は確認されなかった。

④高温高压法核種挙動評価試験

放射性同位体による模擬FP (I, Sr, Cs, Ce, Ru) 等を用い、高温高压法を用いた硝酸根分解処理におけるプロセス上の放射性核種の移行挙動を把握するため、高温高压法核種挙動評価試験装置(ビーカ試験規模)を用いて核種挙動評価試験を実施した。成果は以下のとおりである。

- ・全ての核種について、気相への移行がないことを確認した。
- ・I, Cs は液相中に残存することを確認した。
- ・Sr, Ceは大部分が固相*へ移行することを確認した。
- ・Ruは、一部が固相*へ移行した。大部分は反応容器壁面に付着したと考えられる。
- ・ストロンチウムを除く4核種について、不純物(TBP/DBP)の影響を評価し、不純物有無による核種の挙動に変化がないことを確認した。
- ・高温高压法については将来プロセスへの適合性はあると考えられるが、反応槽内に残存する放射性核種を含む固相*への対策について検討する必要があると考えられる。

* 沈殿物(残渣)

⑤高温高压法硝酸根分解処理装置のシステム評価

基礎性能試験、連続処理性能試験及び核種挙動評価試験等の成果により、高温高压法による硝酸根還元分解処理プロセスとしての硝酸根分解処理装置の概念を検討し、処理量や廃棄物発生量等を評価することで本システムの実用化の見通しを得ることができた。

【論文、特許等】

【国際会議】(計7件)

- ・Y. Takaoku, "Development of Nitrogen Oxide Closed System," Global Nuclear Fuel Reprocessing and Recycling(GNR2 2007), Seattle, U. S. A., Jun. 11-14, 2007 (2007).
- ・Y. Takaoku et al., "Development of Nitrogen Oxide Closed System in the Future Reprocessing Process," Proc. GLOBAL 2007, Boise, U. S. A., Sept. 9-13, 2007, p.553 (2007).
- ・Y. Takaoku et al., "Development of Nitrogen Oxide Closed System in the Future Reprocessing Process (1) Plan of Study and Progress Report," Trans. 2007 ANS/ENS International Meeting, Washington, D. C., U. S. A., Nov. 11-15, 2007, p.101 (2007).

	<ul style="list-style-type: none"> • Y. Suzuki et al., “Development of Nitrogen Oxide Closed System in the Future Reprocessing Process (2) A Study on a Catalytic Nitrate Reduction Process for Reprocessing,” Trans. 2007 ANS/ENS International Meeting, Washington, D. C., U. S. A., Nov. 11-15, 2007, p.102 (2007). • Y. Takaoku et al., “Development of Nitrogen Oxide Closed System in the Future Reprocessing Process (1) Applicability to Advanced Aqueous Reprocessing Process,” Proc. 16th Pacific Basin Nuclear Conference, Aomori-shi, Japan, Oct. 13-18, 2008, Paper IDP16P1114 (2008). • Y. Takaoku et al., “Development of Nitrogen Oxide Closed System in the Future Reprocessing Process (2) Decomposition of Sodium Nitrate under High Temperature and Pressure Water Process,” Proc. 16th Pacific Basin Nuclear Conference, Aomori-shi, Japan, Oct. 13-18, 2008, Paper IDP16P1144 (2008). • Y. Takaoku et al., “Development of Nitrogen Oxide Closed System in the Future Reprocessing Process,” Proc. 4th RRTD International Workshop of the Atomic Energy Society of Japan, Kobe-shi, Japan, Oct. 19-22, 2008, 5-4 (2008). <p>【国内学会】(予定含め計7件)</p> <ul style="list-style-type: none"> • 高奥他, “将来再処理プロセスでの窒素酸化物クローズドシステム開発 (1) 全体計画と経過報告,” Proc. 日本原子力学会「2007 年秋の大会」, 北九州市, 9月27~29日, 2007, p. 857 (2007). • 鈴木他, “将来再処理プロセスでの窒素酸化物クローズドシステム開発 (2) 触媒法による硝酸根分解技術の基礎性能試験,” Proc. 日本原子力学会「2007 年秋の大会」, 北九州市, 9月27~29日, 2007, p. 858 (2007). • 大村他, “将来再処理プロセスでの窒素酸化物クローズドシステム開発 (3) 高温高圧法による硝酸根分解技術の基礎性能試験,” Proc. 日本原子力学会「2007 年秋の大会」, 北九州市, 9月27~29日, 2007, p. 859 (2007). • 高奥他, “将来再処理プロセスでの窒素酸化物クローズドシステム開発 (4) 将来湿式再処理プロセスへの適用性検討 (経過),” Proc. 日本原子力学会「2008 年秋の大会」, 高知県香美市, 9月4~6日, 2008, p. 920 (2008). • 大村他, “将来再処理プロセスでの窒素酸化物クローズドシステム開発 (5) 高温高圧法による硝酸根分解技術の連続処理性能試験,” Proc. 日本原子力学会「2008 年秋の大会」, 高知県香美市, 9月4~6日, 2008, p. 921 (2008). • [予定]高奥他, “将来再処理プロセスでの窒素酸化物クローズドシステム開発 (6) 将来湿式再処理プロセスへの適用性検討,” Proc. 日本原子力学会「2009 年秋の大会」, 宮城県仙台市, 9月16~18日, 2009, (2009). • [予定]大村他, “将来再処理プロセスでの窒素酸化物クローズドシステム開発 (7) 高温高圧法による硝酸根分解技術,” Proc. 日本原子力学会「2009 年秋の大会」, 宮城県仙台市, 9月16~18日, 2009 (2009).
--	--

<p>3. 事後評価</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 実施計画の進捗 ・ 革新的なブレイクスルー ・ 成果及び発展性 	<p>【実施計画の進捗】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 計画通りに遂行できたと評価できる。 <p>【革新的なブレイクスルー】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 本事業は、環境負荷低減という趣旨に合致し、再処理にあつて硝酸のような副資材をリサイクルしようという発想であり、資源有効利用、経済性向上にも繋がる。 ・ 再処理事業者が自らオーガナイズし研究を進めたことは、良い取り組みであったと評価する。 <p>【成果及び発展性】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 廃棄物低減化に向けて価値ある研究成果を上げたと評価する。 ・ 本研究開発は将来再処理プロセスのみならず現行の再処理プロセスシステムにも適用可能性を持っており、実用プロセスへ向けての工学的検討へと発展することを期待する。
<p>4. その他</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ 分解速度式の確立は、二つの分解方法の技術の実用性を検討する上でも欠くことができないので、是非検討してもらいたい。