

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06521

研究課題名(和文) 金属溶媒を用いた高放射性ジルコニウム廃棄物の減容化処理法の開発

研究課題名(英文) Development of the treatment to volume-reduce of the high radioactive zirconium waste using the metal solvent

研究代表者

山口 勉功 (YAMAGUCHI, Katsunori)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：70220259

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：原子力発電所におけるジルコニウム合金の廃棄物処理のために基本的な研究を試みた。はじめに実験的に決定された熱含量、液相線、活量に基づいて、Cu-Zr二元系の熱力学最適化を行った。作成した熱力学データベースを用いて、ジルコニウム廃棄物を処理するための最適のプロセスを検討した。最後に実験により、(a)1200℃で銅の質量の3.5倍のジルコニアを溶解できた。(b)溶融Cu-Zr合金を塩化処理することにより、優先的にジルコニウムを除去することが可能であった。(c)融銅から放射性元素の酸化除去を試みた。

研究成果の概要(英文)：A fundamental study was undertaken for the treatment of refractory zirconium base alloy wastes in nuclear power plants. Firstly, based on the experimentally determined activities, heat contents, and liquidus and solidus temperatures, thermodynamic optimization was made for the Cu-Zr binary system to evaluate the thermodynamic properties and phase diagram of this system. Secondly, by using the evaluated data, heat and mass balances were calculated to look for the optimum conditions in the following three processes to treat the zirconium base alloy wastes: (a) melting of the cladding hulls by alloying with the minimum quantity of molten copper, (b) recovery of zirconium from the wastes by selective chlorination of the molten Cu-Zr base alloy, and (c) elimination of radioactive elements in the zircalloy by selective oxidation of the molten Cu alloy.

研究分野：金属生産工学

キーワード：ジルカロイ 状態図 塩化揮発 酸化精製

1. 研究開始当初の背景

現在、原子力発電所で使用した使用済み燃料は再処理工場に運ばれ、ここで、ジルコニウムで構成される燃料被覆管を切断し、硝酸により溶解処理される。硝酸溶液中に溶解されたウラン・プルトニウムは分離精製され、再利用される。一方、切断された燃料被覆管は、未処理のまま水槽中に貯蔵される。燃料被覆管の水槽内保管は暫定的であると共に、保管に膨大な貯蔵スペースが必要となる。また、水槽内の水質保持のための装置が必要である。このため、切断された燃料被覆管の減容・固化処理の開発が求められている。

表1 燃料被覆管（ジルカロイ）の組成

Zircalloy	含有量 (mass%)				
	Sn	Fe	Ni	Cr	Zr
type-2	1.20-1.70	0.07-0.20	0.03-0.08	0.05-0.15	Bal.
type-4	1.20-1.70	0.18-0.24	—	0.07-0.13	Bal.

表1に燃料被覆管の組成を示す。ジルコニウムの融点は1852と高く、熱中性子吸収断面積が小さい金属である。表中、錫、鉄、ニッケル、クロムなどの元素は、耐食性と機械的性質の向上と862の変態温度を上昇させる目的で添加されている。

ジルコニウムは中性子吸収断面積が非常に小さいため、燃料被覆管などの高放射性廃棄物中に含まれるジルコニウムは放射能を帯びない。しかしながら、直接核燃料と接触しているジルカロイに含まれる錫、鉄、ニッケル、クロムなどの添加元素は放射能を帯び、半減期が長いものでは数年から数万年の放射性核種となる。このため現行では、燃料被覆管の処分は高レベル廃棄物と同様に処分場選定が困難な地層処分が必要になる。

ジルコニウム廃棄物中の90mass%以上を占めるジルコニウムから放射性核種を分離することができれば、大幅に廃棄物を減容化することが可能となり、高レベル廃棄物の処分場のコンパクト化が図れるので立地選定が進みやすくなり、処分場の延命化にも繋がる。また放射性核種を分離することで、加速器などを用いた核変換技術により放射性廃棄物の半減期を低減化が適用しやすくなる。さらに、分離したジルコニウムを資源として再利用できる可能性もある。

燃料被覆管の減容化の方法として、ジルコニウム廃棄物の溶融処理があるが、ジルコニウムの融点は1852と高融点なため、直接溶融による減容化は施設維持、エネルギーの面でも高コストであり、実用化に至っていない。

2. 研究の目的

本研究では、高融点のジルカロイを銅などの金属溶媒を用い、1200程度と比較的中低温度で溶融する。ジルカロイの90mass%以上を占めている放射能を帯びないジルコ

ニウムと、ジルカロイに僅か数%程度含まれる放射能を帯びた錫、鉄、ニッケル、クロムなどの放射性核種を分離する。放射性核種のみを酸化物として濃縮、固化する。これらの研究により、高放射性ジルコニウム廃棄物の減容化プロセスの構築を目指す。

本提案プロセスの概略を図1に示す。溶融銅に放射性物質で汚染されたジルコニウム廃棄物を添加し、溶融Cu-Zr系合金を作製する。溶融Cu-Zrに塩素ガスを接触させ、ジルコニウムを塩化物として優先的に揮発分離する。弱酸化性の雰囲気において、溶融銅中に僅かに残存したジルコニウムを優先的にジルコニア基スラグとして分離、回収。

溶融銅中に濃縮された放射性核種の元素を強酸化雰囲気ですラグとして分離、除去する。また、ジルコニウム廃棄物処理後の溶融銅は、このプロセス内で循環して使用するものである。

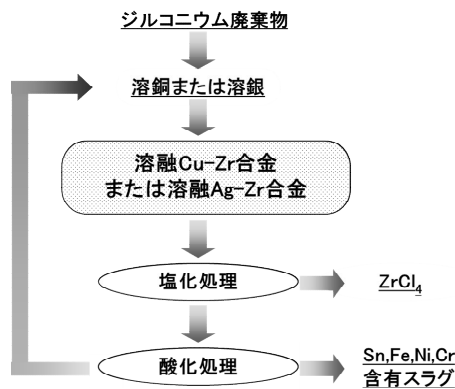


図1 溶融金属を用いたジルカロイ減容化プロセス

3. 研究の方法

提案プロセスにおいて、溶融Cu-Zr系合金溶製における組成、温度条件を決めるうえでは、Cu-Zr二元系状態図が有効であり、塩化、酸化処理反応の傾向を考察するうえでは、液体基準のジルコニウムの活量などのCu-Zrの熱力学諸量を用いた平衡論的解析が有効であり、平衡実験による検証が重要である。

そこで本研究では、放射性ジルカロイ廃棄物から放射性核種を分離・除去し、廃棄物の減容化プロセスを構築する基礎として、投下型熱量計、高温示差型熱量計を用いてCu-Zr二元系合金の状態図とエンタルピーを決定する。得られた状態図とエンタルピーのデータを、Redlich-Kister多項表示式で整理し、Cu-Zr二元系合金の状態図と熱力学諸量をモデルのパラメータで近似する。モデルのパラメータから溶融Cu-Zr二元系合金のジルコニアの活量を算出し、溶銅や溶銀を用いたジルカロイ廃棄物の減容化処理を熱力学的に検討する。検討結果に基づき、溶融金属を用いたジルカロイの溶解、ジルコニウムの塩化揮発分離、放射性核種の酸化除去を、試薬を用いた実験により検証する、ことなど

を試みた。

4. 研究成果

(1) 溶融銅を用いたジルコニウム廃棄物溶融処理条件を熱力学的に検討するうえで、Cu-Zr 系状態図や熱力学諸量は重要な基礎データとなる。そこで、投下型熱量計および高温示差型熱量計を用いて決定された Cu-Zr 系合金の液相線、熱含量、比熱、融点、融解熱および高温示差型熱量計を用いて決定された Cu-Zr 二元系合金の混合熱、さらに DTA による熱分析と急冷試料の組織を光学顕微鏡と EPMA による観察により決定された液相線のデータに基づき、Cu-Zr 二元系合金の熱力学諸量と状態図データを Redlich-Kister 多項表示式の適用により Cu-Zr 系合金のモデルのパラメータの決定を行なった。得られたパラメータより Cu-Zr 系状態図と熱力学諸量を算出し、その結果を図 2 および図 3 に示す。

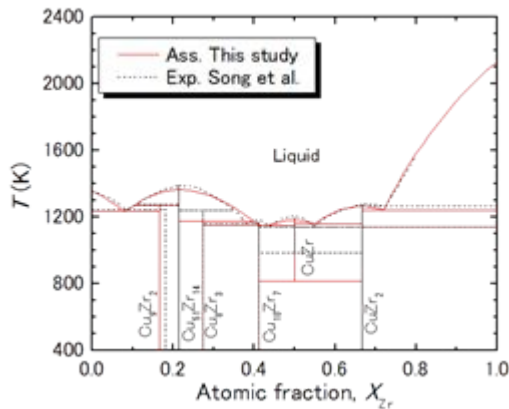


図 2 Cu-Zr 系状態図の計算値と実験値との比較

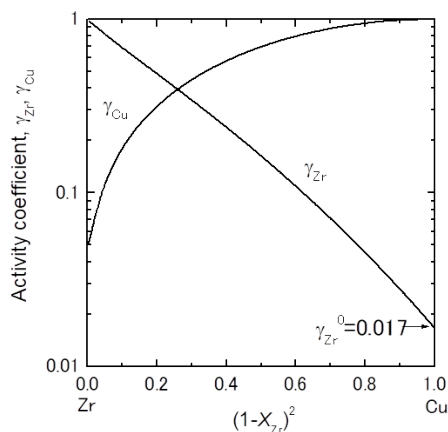


図 3 1200 における Cu-Zr 系の活量係数

(2) 溶融 Cu-Zr 系合金を塩化処理することにより、ジルコニウムを優先的に塩化物として揮発分離することが可能であるか検討を行なった。1473K の $ZrCl_4$ の分圧と Cu-Zr 系合

金中の組成との関係を、 $CuCl$ の分圧と共に図 4 に示す。図中、実線は、塩素分圧、 $p_{Cl_2}=10^{-6}$ 、 10^{-10} 、 10^{-14} atm における $ZrCl_4$ の分圧を、破線は塩素分圧、 $p_{Cl_2}=10^{-6}$ 、 10^{-10} 、 10^{-14} atm における $CuCl$ の分圧を示す。図に示されるように、 $p_{Cl_2}=10^{-10}$ 程度の極めて小さな塩素分圧でも、 p_{ZrCl_4} は大きな分圧を示す。また、 $CuCl$ の分圧は、図中左側の銅濃度の高い組成範囲においても、 $ZrCl_4$ の分圧に比べ小さな値を示し、選択的にジルコニウムが揮発することがわかる。一般的に大気圧 1atm 下において揮発分離可能な分圧条件は図中、点線に示されるように、0.1atm 以上であり $p_{Cl_2}=10^{-10}$ の条件で、塩化処理を行なった場合、 $CuCl$ ガスを生成することなく、ジルコニウムのモル分率、 $X_{Zr}=10^{-4}$ 程度までジルコニウムを揮発分離することができる。また、僅かに塩素分圧を大きくした、 $p_{Cl_2}=10^{-6}$ atm の条件では、爆発的な分圧で $ZrCl_4$ が生成し、モル分率、 $X_{Zr}=10^{-12}$ 程度まで揮発分離され、合金中のほとんどのジルコニウムを回収することが可能である。よって、僅かな塩素ガス分圧で溶融 Cu-Zr 合金からジルコニウムをジルコニウム塩化物として選択的に揮発分離することができ、塩化処理はジルコニウム廃棄物の減容化プロセスとして有効であることが分かった。

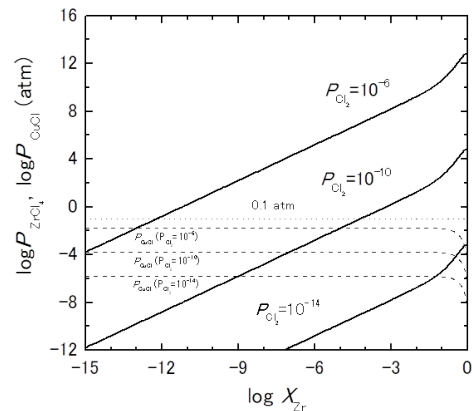


図 4 1200 における各塩素分圧での p_{Cl_4} p_{ZrCl_4} と組成の関係

(3) 図 2 に示した Cu-Zr 系計算状態図に基づき、高融点のジルコニウムを溶融銅で溶解することが可能か調べた。22mass%Cu-78mass%Zr 合金になるように試薬の純度 99.6mass%Zr と純度 99.99mass%Cu を秤量、配合し、MgO るつぽで、1200 で 1 時間、アルゴン雰囲気中で溶解した。溶解後の試料を鉛直方向に切断した試料断面の写真を図 5 に示す。試料断面には固相は見られない。試料断面を光学顕微鏡で観察した結果からも固相のジルコニウムは見られなかった。このことから、高融点を持つジルコニウムに 20mass%程度の銅を添加することで、1200 の比較的中温度の領域で均一融体にできることが分かった。

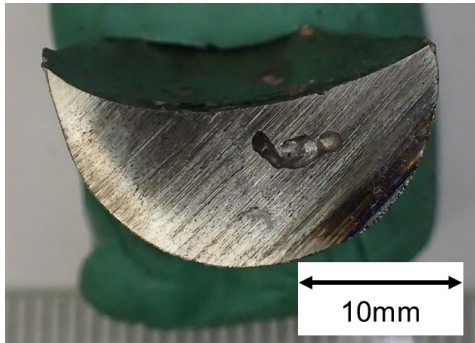
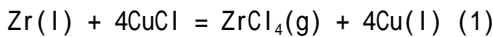


図5 1200 で溶融した Cu-Zr 系合金の試料断面 (22mass%Cu-78mass%Zr 系合金)

(4) 次いで作成した 22mass%Cu-78mass%Zr 系合金からジルコニウムを優先的に塩化し、反応式(1)により $ZnCl_4$ ガスとして除去することが可能か、22mass%Cu-78mass%Zr 系合金に CuCl 試薬を添加し、アルゴン雰囲気、1200 で加熱、溶融した。



CuCl の添加量は、理論塩化量の 1.5 および 2 倍とし、保持時間を 1 ないしは 0.5 時間とした。実験後の試料のジルコニア濃度を ICP-OES により化学分析で決定した。その結果を表 2 に示す。

Run	CuCl 量	時間 (h)	mass% Zr
1	1.5 倍	1.0	0.27
2	2.0 倍	0.5	0.0042

表 2 に示されるように、理論塩化量の 2 倍の CuCl を添加した場合、0.5 時間の保持時間で銅中のジルコニア濃度は 0.0042mass%程度であり、塩化処理により溶銅中のジルコニアを除去できることを確認することができた。

(5) 高融点のジルコニウム合金を熔融銅-ジルコニウム合金として 1200 で溶解した後、ジルコニウムを塩化揮発させることで、溶銅からジルコニウムを除去することが可能であった。この溶銅中には鉄、ニッケル、クロムなどの放射性核種が存在するため、放射性核種を溶銅から除去し、放射性核種を濃縮することによる減容化と、溶銅の再利用を目指し、溶銅から放射性核種を酸化除去することが可能か実験で調べた。実験は、Fe-Ni-Cu 合金を 1300 において酸素分圧 $\log p_{O_2}$ を -9 から -5 程度まで変化させ、優先的に合金から鉄とニッケルを酸化して、ニッケルを含有する FeOx-SiO2 系ないしは FeO-CaO 系スラグとして除去することを試みた。

FeO-CaO 系スラグを用いた場合、溶銅中の鉄の濃度は酸素分圧の増加に伴い減少した。 $\log p_{O_2} = -5$ とした場合、溶銅中の鉄濃度は 0.014mass%程度となる。図 6 に示すように

スラグ中の鉄濃度を溶銅中の鉄濃度で割った値は 3500 程度を示した。このことから鉄はスラグへ除去することが可能である。スラグ中のニッケル濃度は酸素分圧の増加に伴い大きくなる。図 7 に示されるように、スラグ中のニッケル濃度を溶銅中のニッケル濃度で割った値は 0.068~2.2 の値を示した。銅合金中のニッケルを除去するためにはより高い酸素分圧が必要になる。

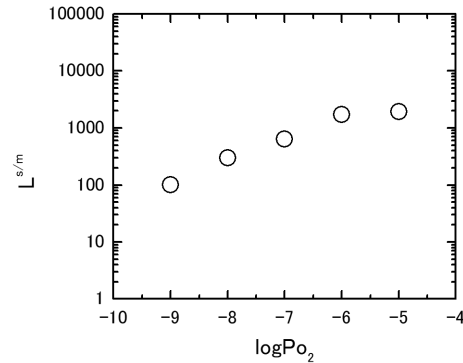


図6 FeOx-CaO 系スラグと溶銅間の鉄の分配比

FeO-SiO₂ 系スラグを用いた場合、FeO-CaO 系と同様に溶銅中の鉄の濃度は酸素分圧の増加に伴い減少した。 $\log p_{O_2} = -5$ とした場合、溶銅中の鉄濃度は 0.015mass%程度となり、スラグ中の鉄濃度を溶銅中の鉄濃度で割った値は 3600 程度の値を示した。このことから鉄はスラグへ除去することが可能である。スラグ中のニッケル濃度を溶銅中のニッケル濃度で割った値は 0.06~1.2 の値を示し、銅合金中のニッケルを除去するためにはより高い酸素分圧が必要になることが分かった。

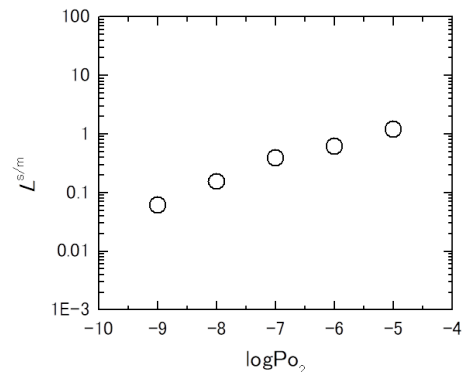


図7 FeOx-CaO 系スラグと溶銅間のニッケルの分配比

5. 主な発表論文等

[学会発表](計 2 件)

山口勉功、銅製錬における微量元素の分配挙動と炉内諸現象に関する平衡論的解析、資源・素材学会平成 29 年春期大会、

2017

山口勉功、板垣乙未生、熱力学的評価に基づいた溶銅を用いたジルカロイの減容化処理、資源・素材 2015、2015

6．研究組織

(1)研究代表者

山口 勉功 (YAMAGUCHI, Katsunori)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：7 0 2 2 0 2 5 9