

使用済燃料の再処理—軽水炉燃料の再処理—

Spent Fuel Reprocessing — LWR Fuel Reprocessing —

松 岡 伸 吾*

Shingo Matsuoka

1. はじめに

発電炉から発生する使用済燃料は、再処理して核燃料物質を回収再利用するリサイクル路線と廃棄物としてそのまま処分する使い捨て路線(once-through)がある。多くの原子力開発国はリサイクル路線を基本としているが、米、スウェーデン及びスペインは使い捨て路線を採ろうとしている。

さて、軽水炉燃料再処理という点で、1990年代は大きな進展をみる10年になろうとしている。フランスでは1990年に800t/yの処理能力*を有するUP3プラントが運開した。更に、1993年には既存のUP2-400の処理能力が800t/yに倍増されてUP2-800プラントとして運開する予定である。イギリスでは1200t/yのTHORPプラントが1992年に、我が国では現在稼働中の210t/yの東海再処理工場に加えて800t/yの六ヶ所工場が1999年に運開の予定である。他方、ドイツでは建設中のバックスドルフ再処理工場の建設を1989年に中止した。これは、1992年の欧州共同体の市場統合を背景として、経済的観点から仏、英に全面的に再処理を委ねることとしたものであり、同国のリサイクル路線を変更したのではない。ソ連では既存の400t/yプラントに加えて1000t/yプラントを建設中であったが、原子力事情及び経済情勢の悪化により中断している。

軽水炉燃料より回収したプルトニウムは混合酸化物(Mixed Oxide, MOX; $UO_2 - PuO_2$)燃料として、高速増殖炉の初装荷燃料に使用することが考えられていたが、本格的な高速増殖炉時代到来の遅延に伴い、軽水炉にリサイクル使用する計画が世界的に進められて

いる。我が国においても、新型転換炉及び高速増殖炉に利用するほか、軽水炉でのMOX利用実証計画が進められており、引き続き本格利用へ移行する予定である。化石燃料に代わる長期安定エネルギーの供給源として、又地球環境問題への対応という点で信頼できるのは、プルトニウム利用体系をベースとする原子燃料サイクルシステムである。この大プロジェクトの確立をはかるために長期的視野に立った判断がされている。

ここでは、最近の再処理工場をモデルにした再処理プロセスの化学について解説する。

2. 再処理工場の原料と製品

再処理工場は使用済燃料を原料とし、この原料に化学的性質の違いを利用した元素の分離操作を行って、高純度・高回収率でウラン及びプルトニウムを製品として得ようとする化学工場である。この工場に必要な分離・精製の程度は原料の組成と製品仕様から与えられる。ここでは、最も重要な製品仕様である放射性不純物濃度に着目して話をすすめる。再処理工場は元素を分離・精製する工場ではあるが、放射能は同位体の性質由来するので同位体の存在が重要となる。

(1) 使用済燃料組成

使用済燃料中の核種組成は主として原子炉での燃焼度及び原子炉取り出し後の冷却期間により変化する。このような核種組成(及び放射能)は米国オークリッジ国立研究所で開発された計算コードORIGEN 2¹⁾を用いて計算できる。

(2) 製品仕様と除染係数

製品ウラン及びプルトニウムの仕様は、その後燃料として再利用される迄に必要な転換、再濃縮、加工等の後工程に負担をかけないように定められる。天然ウランの α 及び γ 比放射能は小さいので、濃縮工場、燃料加工工場等における放射能の閉じ込め及び放射線遮蔽という点での取扱いは容易である。幸い、回収ウラン中のウラン同位体による α 比放射能は天然ウランの

* 電気出力100万kWの軽水炉からは年間20~30tの使用済燃料(燃焼度に依存する)が発生する。

* 日本原燃サービス㈱設計部副部長
〒100 東京都千代田区千代田2-2-2

表1 ウラン製品に対する必要除染係数

放射性不純物	除染係数(DF)
<u>α線放出不純物</u>	
プルトニウム	8×10^5
アメリカシウム	$(400)^{*1}$
ネプツニウム	$(>100)^{*2}$
<u>γ線放出不純物</u>	
ルテニウム-ロジウム	2×10^5
その他	6×10^6

- * 1 精製後の時間経過によりプルトニウム-241からも生成する
- * 2 文献7)に基づくネプツニウムに対する必要除染係数

表2 プルトニウム製品に対する必要除染係数

放射性不純物	除染係数(DF)
ウラン	2×10^4
アメリカシウム	$(20)^{*1}$
ネプツニウム	$(20)^{*2}$
γ 線放出核分裂生成物	5×10^5

- * 1 精製後の時間経過によりプルトニウム-241からも生成する
- * 2 不純物として許容されるその他の金属の半分をネプツニウムと仮定

3倍程度であり、 γ 比放射能は同程度と小さい。これらの利点を損なわないように回収ウラン製品中の α 線及び γ 線放出不純物の許容濃度は厳しく制限されている。

プルトニウムはいずれにしる厳しい放射能の閉じ込めが必要であるから、 α 線放出不純物には割合寛容である。しかし、プルトニウム同位体は γ 線を殆ど放出しないので、放射線遮蔽という点での取扱いは容易である。この利点を損なわないように、 γ 線放出不純物の許容濃度は厳しく制限されている。

原料から製品を得る迄に必要な分離・精製の程度は下式の除染係数により表される。

$$DF = (\text{使用済燃料中のウラン又はプルトニウム 1g 当たりの当該核種の放射能濃度}) / (\text{製品ウラン又はプルトニウム 1g 当たりの当該核種の許容放射能濃度})$$

ウラン及びプルトニウム製品中の放射性不純物に対する必要除染係数の一例をそれぞれ表1及び表2に示す。使用済燃料は初期濃縮度 4.0%、比出力 38 Mw/t、燃焼度 40,000 Mwd/t 及び冷却期間 4年とし、製品仕様としてはTHORPの三酸化ウラン仕様⁷⁾及び米国 Barnwell 再処理工場(原子力政策の変更により1983年運開することなく閉鎖)の硝酸プルトニウム溶液仕

様³⁾を参考とした。

製品中の γ 線放出不純物濃度はこのように厳しく制限されているが、再処理後の時間経過とともに、ウラン及びプルトニウム同位体の壊変生成物から γ 線が出るようになることに注意しなければならない。即ち、ウラン-232(半減期72年)及びプルトニウム-241(半減期14年)のそれぞれの娘核種であるタリウム-208及びアメリカシウム-241から γ 線が出る。最近の使用済燃料の高燃焼度化に伴いこれらの同位体の割合は増える傾向にある。これと同時にプルトニウム-238、-240の割合も増加するが、この場合は(α, n)反応及び自発核分裂により中性子線量が増えることになる。一方、このような状況に対応できるよう加工工場等で対策が講じられる。例えば、現状のMOX加工工場でのアメリカシウム-241 制限濃度は 10,000 ppm (1%)であるが、建設中の工場では運転の自動化等を取り入ることにより 30,000 ppm (3%)とし、裕度を増加させている⁴⁾。

3. 再処理プロセスの化学

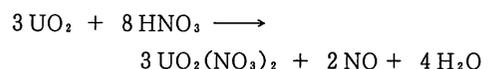
使用済燃料の硝酸溶解液からウラン及びプルトニウムを30% TBP (tri-n-butylphosphate)/希釈剤(n-ドデカン等)を用いて溶媒抽出し、残りの放射性物質を廃液とする方法はピューレックス (PUREX: Plutonium and Uranium Recovery by EXtraction) 法と呼ばれる。この方法は35年の長期にわたり世界各国の工場で安全に用いられ、更に改良されて、現在ではすべての再処理工場で採用されている。発電用燃料再処理の実績も豊富である。ガス冷却炉から発生した金属燃料については英、仏において約 40,000t⁵⁾が、軽水炉の酸化物燃料については仏、日等において4,000t以上が再処理されており、確立された商用技術となっている。

図-1に最近の再処理工場をモデルにした簡略総合工程図を示す。この工程図に従い、ピューレックス法を中心とした再処理プロセスの化学を説明する。

3.1 セン断及び溶解

軽水炉取出し後4年以上冷却した燃料集合体をせん断機により燃料片にせん断して溶解槽に投入する。

燃料片中の二酸化ウランペレットは溶解槽内で硝酸により溶解される。燃料被覆材のジルカロイは溶解せず廃棄物となる。溶解反応は以下のように進む⁶⁾。



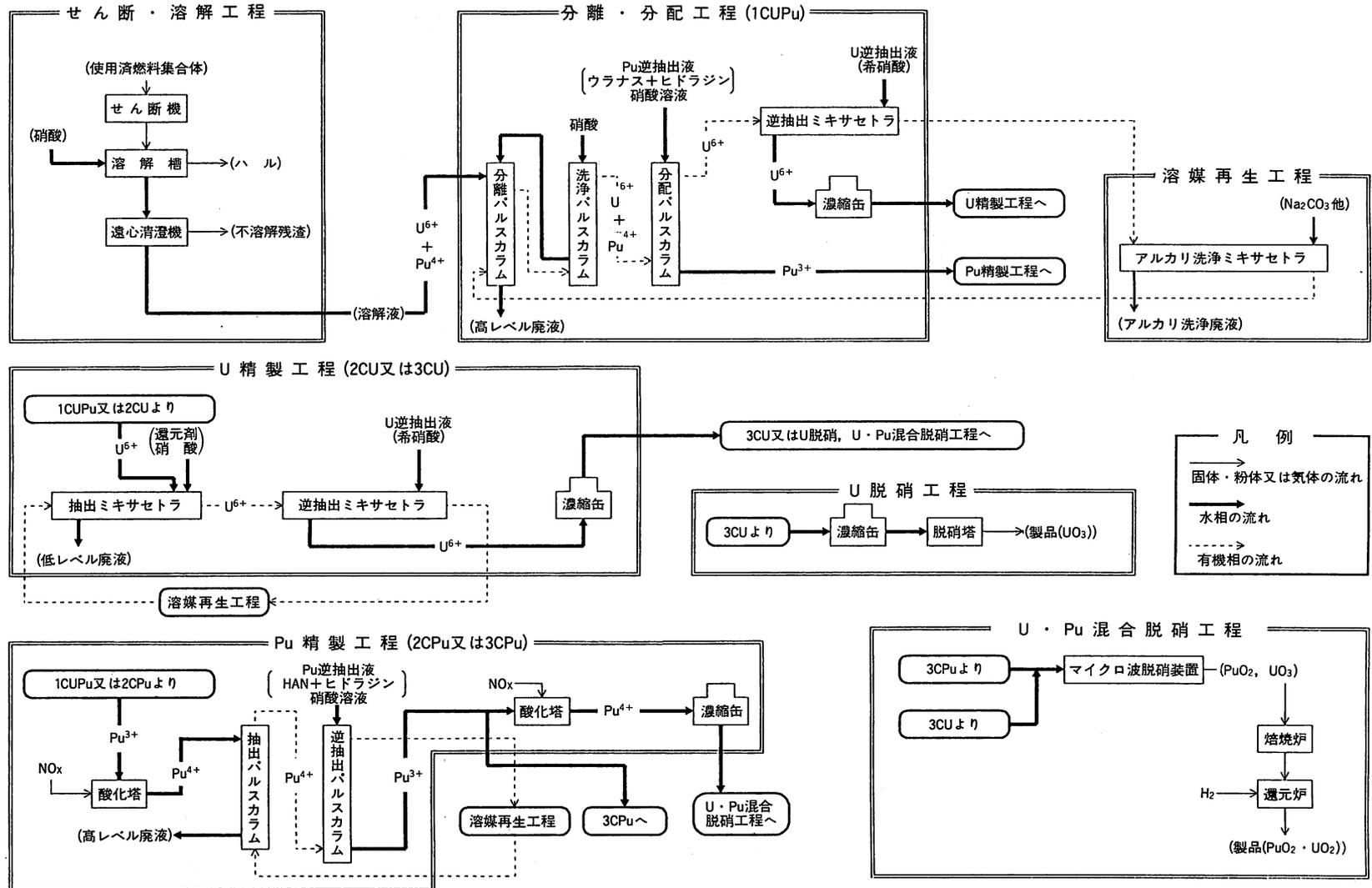


図-1 再処理工場簡略総合工程図

下に説明する揮発性・ガス状元素及び不溶解残渣を除く核反応生成物は二酸化ウラン同様硝酸中に溶解し、溶解液として次の分離工程に送られる。なお、高燃焼化に伴い燃料が溶解し難くなるということはない。

揮発性・ガス状元素

核分裂生成物のうちハロゲン（放射性核種としてよう素-129）はほぼ全量が分子として、希ガス（放射性核種としてクリプトン-85）及び燃料中の不純物である窒素の（n, p）反応により生成する炭素-14は炭酸ガスとして全量が溶解オフガス中に移行する。よう素-129は銀系吸着材により回収安定化して固体廃棄物とするが、クリプトン-85及び炭素-14は排気筒より大気中に放出する。

不溶解残渣

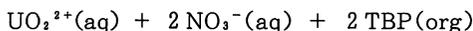
核分裂生成物のうちルテニウム、ロジウム、パラジウム（以上白金族元素）、モリブデン、及びテクネチウムの一部は燃料中に合金として析出し、硝酸に溶解し難いので溶解液中に微粒子として残ることから、不溶解残渣と呼ばれる。不溶解残渣量は燃料の燃焼度にはほぼ比例して増加し、40,000MWd/tの場合全燃料の約0.4wt%、全核分裂生成物の約10wt%となる⁶⁾。不溶解残渣としては、このほか燃料せん断時に発生するジルカロイ被覆材微粉が含まれる。不溶解残渣は、配管の詰まりの原因となったり或いは分離・精製工程において水相と有機相の界面間に蓄積して第三相と呼ばれる相を生じさせたりするおそれがあることから、高速回転する遠心機により取り除かれる。これを遠心清澄と呼んでいる。不溶解残渣は他の高レベル濃縮廃液とともにガラス固化体とする。

3.2 分離、分配

最初に、分離・精製工程に共通する溶媒抽出の原理と抽出装置について述べ、次いで工程説明に入る。

(1) 溶媒抽出の原理

硝酸水溶液(水相; aq)と30%TBP/n-ドデカン(有機相; org)を接触させると、水溶液中の4価及び6価アクチノイド*の硝酸塩、硝酸錯塩はTBPと結合して錯体を作るので、有機相との間に親和性が形成されて、有機相に移行する。しかし、この錯体の結合力は小さく平衡反応となる。6価ウランの場合を例に示すと、



*再処理工程ではウラン、ネプツニウム、プルトニウム、アメリカシウム及びキュリウムが現れる。3~6価イオンは各々A³⁺, A⁴⁺; AO₂⁺, AO₂²⁺となる。

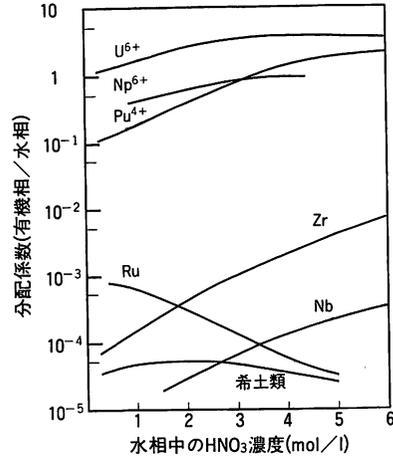


図-2 分配係数に及ぼす硝酸濃度の影響⁷⁾ (ウランで80%飽和した30%TBP, 25°C)



一方、3価及び5価のアクチノイド並びにテクネチウムを除く核分裂生成物は殆ど錯体を作らないので水相に残る。

有機相及び水相中の目的成分の平衡モル濃度比をその成分の分配係数といい、6価ウランの場合は(1)式より下式のように表せる。

$$D(UO_2^{2+}) = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP(org)]}{[UO_2^{2+}(aq)]}$$

分配係数を平衡反応式から活動度を用いて熱力学的に求めることは困難であり、実験値から求められる。図-2に各種成分に対する分配係数を硝酸濃度の関数として示す。6価ウランは他の成分よりもTBPとの結合力が強いので、溶液中のウラン濃度が高くなるとウランは優先的にTBPと結合するようになり、他の成分は追い出されてそれらの分配係数は小さくなる。図-2はTBPの80%がウランと錯体を形成している時の値を示している。分配係数は、このようにTBPのウラン飽和度の他、温度等にも依存し必ずしも単純ではないが、図-2は溶媒抽出の原理を定性的に理解するのに大いに役立つ。

ウランは有機相に抽出され易い4価および6価が分離・精製工程中に現れるが、硝酸濃度を極めて低くすることにより、有機相から水相に移行させることができる*。一方、プルトニウムは3価及び4価が現れる。プルトニウムは硝酸濃度を低くするとPu(OH)_m(NO₃)_{4-m}を作り、更に-OH基同士が非可

*ウラン又はプルトニウムを水相から有機相に移すことを抽出、有機相から水相に移すことを逆抽出という。

逆的に脱水結合して溶媒に抽出されない 2 量体, 3 量体へと成長するおそれがあるので, そのような操作は行われず, 酸化・還元剤を用いてイオンの価数 ($\text{Pu}^{3+} \leftrightarrow \text{Pu}^{4+}$) を変えて有機相に抽出させたり, 水相に残したりする. 酸化剤としては NO_x ガス, 還元剤としては硝酸ウラナス ($\text{U}(\text{NO}_3)_4$), 硝酸ヒドロキシルアミン (NH_2OHNO_2 : HAN と呼ばれる) 或いは硝酸ヒドラジン ($\text{N}_2\text{H}_4\text{NO}_2$) が用いられる. 還元力はこの順に小さくなる. ウラナスは製品ウラン中に回収されるし, ヒドラジン及び HAN は NO_x ガスを吹き込むと分解するので二次廃棄物を発生させないという利点があり選択されている.

このように, 硝酸濃度, ウラン飽和度及び後述する有機相/水相の流量比を調節したり, 還元力の異なる 3 種類の還元剤を状況に応じて使い分けて抽出及び逆抽出操作を行い, 分離・精製が進められる.

(2) 抽出装置

反応(1) からわかるように抽出は水相と有機相の界面で進行する. このため, 各相間の攪拌が良く, 界面積が大きくとれ, 更に抽出効率を上げることができる向流式の多段接触装置であるミキサセトラ又はパルスカラムが使われる. ミキサセトラは再処理以外の分野において豊富な経験を有し, 安定性・信頼性が高いことから再処理工場でも多く使われてきた. しかし, 再処理量の増大と燃焼度の向上に伴い, 臨界管理の容易さ, 溶媒の放射線損傷の低減, 保守の容易さ等が求められてパルスカラムが使われるようになっていく. 但し, そのような必要のないウラン精製系ではミキサセトラが使われる.

(3) 分離

硝酸濃度約 3 規定, ウラン濃度約 250g/l の使用済燃料溶解液中にウランは 6 価, プルトニウムは 4 価, ネプツニウムは 5 及び 6 価, アメリシウムとキュリウムは 3 価として存在する. このため, 分離カラム内で有機溶媒と向流接触させると, ウラン及びプルトニウムは全量が, ネプツニウムは大半が有機相に移行する^{2,8)}. 一方, アメリシウム及びキュリウムは全量が水相に残る. テクネチウムは 7 価イオンとして負の錯イオン (TcO_4^-) となり, 分離カラム内では $\text{Zr}(\text{TcO}_4)(\text{NO}_3)_3$ を形成して, またカラム上端において Zr^{4+} が硝酸により洗浄されて無くなると $\text{UO}_2(\text{TcO}_4)(\text{NO}_3)_3$ を形成して溶媒に共抽出されるという特殊な性質を示し, 大半が有機相に移行する⁹⁾. ジルコニウム, ルテニウム及びトリチウムは分配係数に従い微量が有機相

に移行する. その他の核分裂生成物は全量が水相に残る.

分離カラム上部の条件は図-2中の硝酸 3 規定の条件にほぼ等しい. 図からわかるように, プルトニウム 4 価の分配係数は 1 より小さくなるが, 分離カラムでは全量が有機相に抽出される. これは有機相/水相の流量比が 1 より大きいからである. 一方, 分離カラム下部においては TBP のウラン飽和度が 0 に近づくので, プルトニウム 4 価の分配係数は 10 近くに増加する. このおかげでプルトニウムが水相側に漏れいすことはない. このように, 実際の抽出においては硝酸濃度, ウラン飽和度及び流量比が重要なパラメータとなる.

分離カラム上部より出る有機相中に不純物として含まれる上記核分裂生成物を除去あるいは低減するために有機相は引き続き洗浄カラムに入り硝酸により洗浄される. テクネチウムは分配工程で使用されるヒドラジンを分解する触媒作用があるので, 特に低減する工夫が最近の仏, 日¹⁰⁾の工場でされている. 分離カラム下部より出る水相は抽出廃液と呼ばれる高放射性廃液であり, 蒸発濃縮後ガラス固化体とする.

(4) 分配

分離工程より出るウラン及びプルトニウム並びに不純物としてのネプツニウム及び微量の核分裂生成物を抽出した有機相は分配カラムに入る. 分配カラムで有機相は還元剤である硝酸ウラナス及び安定剤である硝酸ヒドラジンを含む硝酸溶液と向流接触し, 下記反応,
$$2\text{Pu}^{4+} + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Pu}^{3+} + \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+$$
により Pu^{4+} は Pu^{3+} に還元されて水相に逆抽出される. U^{4+} 及び Pu^{3+} は亜硝酸 HNO_2 により UO_2^{2+} 及び Pu^{4+} に再酸化されるので, 亜硝酸を分解するためヒドラジンが添加される. 6 価ウランは影響されずにそのまま有機相中に留まる. 未反応の U^{4+} は有機相に抽出されるので, 水相に逆抽出されるプルトニウムの不純物とはならない. このようにして, ウラン及びプルトニウムが相互に分離される. ネプツニウムはウラナスにより 6 価から 4 価に還元されるものの, 4 価も溶媒に抽出されるのでウラン側に留まり, ウラン精製サイクルでの除去が必要となる.

分配カラムを出た有機相中のウランは, ミキサセトラ内で希硝酸により逆抽出されて水相に移行する. このようにして, 溶解液中のウラン及びプルトニウムは有機相を経てまた各々水相に戻ったことになる. これをサイクル (ここでは第 1 サイクル) と呼ぶ. ウラン濃度はサイクルを経て低くなり溶液量が増大するので,

蒸発濃縮により減容して次の精製サイクルに送る。この間ウラナスは6価に、4価のネプツニウムは5価及び6価に酸化される。プルトニウム濃度はサイクルを経て逆に高くなるうえ、溶液量も少ないので濃縮はされない。

3.3 精製

第1サイクルから出る硝酸ウラニル溶液及び硝酸プルトニウム溶液は、各々の精製サイクルに入る。精製サイクルは製品仕様を満足するために必要であるばかりでなく、十分な運転上の裕度を与えるという点でも必要である。各2サイクルで構成される事が多い。

(1) ウラン精製

ウラン溶液の精製は硝酸濃度調整後ミキサセトラを用いた有機相への抽出、希硝酸への逆抽出操作により行われる。抽出操作により、不純物の核分裂生成物は分配係数が低いため更に除染される。抽出器には還元剤としてHAN又はヒドラジンが供給されるので、不純物のネプツニウムは5価に還元されて水相に移行し、ウランから除染される。HANを用いる場合は、不純物のプルトニウムも3価に還元されるので同時に除染される。ヒドラジンを用いる場合は、プルトニウムを還元する力が殆どないので、還元力の強いウラナスを同時に或いは場所を変えて添加することにより除染する。

(2) プルトニウム精製

分配工程より出る水相中のプルトニウムは3価である。この溶液にNO_xガスを吹き込むと、過剰の亜硝酸存在下で酸化反応が進行し、プルトニウムは4価に戻る。このプルトニウム溶液に対し、有機相への抽出及び引き続き還元剤HAN及びヒドラジンを用いた水相への逆抽出がパルスカラムを用いて行われる。抽出操作により、核分裂生成物は更に除染される。

還元力はウラナスの方がHANより大きい。このサイクルでは再酸化に対する安定性、必要量及び、その後の処理の容易さを総合的に考慮してHANが使用される。

3.4 酸、溶媒回収

再処理工場の中心は硝酸溶液と有機溶媒を用いた抽出、逆抽出操作の繰り返しであるが、硝酸と溶媒は放射性廃液発生の低減をはかるため循環利用される。

(1) 酸回収

分離・精製サイクルの中間製品として硝酸ウラニル、硝酸プルトニウム溶液及び各種の硝酸廃液が発生する。これらの溶液及び廃液は蒸発濃縮後のおの脱硝工程

及びガラス固化工程に送る。蒸発濃縮時に発生する凝縮硝酸及び脱硝、ガラス固化時に発生するNO_xガスを洗浄して得られる硝酸は、精留して濃硝酸とし再利用する。

(2) 溶媒回収

溶媒を使用すると、放射線分解及び化学的な加水分解反応により抽出に悪影響を与えるDBP(di-n-butyl-phosphate)等の劣化物が生成する。このため、使用後の溶媒はミキサセトラを用いて炭酸ナトリウム及び水酸化ナトリウム溶液で洗浄してDBP等を除去する。これを溶媒再生と呼ぶ。しかし、長期のうちには劣化が進行するので、循環利用している溶媒の一部を抜き出して、溶媒再生工程では除去できない低沸点及び高沸点の劣化生成物を蒸発缶及び精留塔を用いて除去して再利用するとともに一部は新溶媒と交換する。

3.5 脱硝

(1) ウラン脱硝

ウラン精製サイクルより出る硝酸ウラニル溶液は濃縮缶にて蒸発濃縮した後、流動層方式の脱硝塔に供給し、熱分解して三酸化ウラン粉末製品とする。

(2) ウラン・プルトニウム混合脱硝

精製サイクルより出る硝酸プルトニウム溶液は、ウランとプルトニウム量が等しくなるように硝酸ウラニル溶液と混合した後、マイクロ波加熱により混合脱硝粉体(UO₃・PuO₂)とする。混合脱硝粉体は更に焙焼炉で加熱処理(UO₃→U₃O₈)した後、還元炉において加熱下で水素ガスにより還元(U₃O₈→UO₂)して、MOX粉末製品とする。

4. おわりに

再処理工場はどのように非密封の放射性物質を大量に取り扱うことから、安全確保は関係者の最重要事項であるとともに社会的関心事にもなっているので、その要点を説明しておわりとしたい。

運転に伴い大気及び海洋に放出される排気、排水中の放射能は環境影響という点で特に注目される。これらによる一般公衆の線量当量は法令に定める許容値以下であることは勿論のこととして、更に「経済的及び社会的な要因を考慮に入れながら、合理的に達成できるかぎり低くする(ALARA)」という考え方のもとに低減対策が講じられる。六ヶ所再処理工場を例にあげると、低減対策の結果環境に放出するすべての放射性物質(クリプトン-85, 炭素-14, トリチウムを含む)による周辺公衆のうける実効線量当量は最大

0.022 mSV である。これは、関東と関西の自然放射線による実効線量当量の差約0.2 mSv (関西の土壤の方がカリウム-40, ウラン系列等の天然放射性核種を多く含んでいるので自然放射線量が高い) の1/10程度であり、周辺公衆に健康上の影響を与えることは考えられない。

一方、事故防止という点では多重防護 (①異常の発生防止, ②異常が発生したとしても事故への拡大防止, ③万一の事故に対する影響の緩和) の考え方が設計の基本方針に採用される。再処理工場は比較的穏やかな温度、圧力条件下で化学反応をおこさせて運転されるので、異常が急激に拡大する可能性は本質的に小さい。更に多重防護の採用により極めて高い安全性が確保されることになる。

このような平常運転時及び異常時の安全対策は40年を超える再処理の経験と数多くの研究開発の成果の上に築き上げられたものである。更に、個々の工場における安全性の客観的妥当性は設計、建設、運転等の各

段階において専門家を含めた規制官庁の厳しい審査、検査により確認されることになる。動力炉・核燃料開発事業団東海再処理工場の10年を超える安全運転実績は我が国の再処理工場が高い安全性を確保していることを示す実例となっている。

参 考 文 献

- 1) Croff, A.G.; Nucl. Technol. Vol.62 (1983), 335 ~352.
- 2) Denniss, I.S., Phillips, G.; ISEC '90 (1990).
- 3) Barnwell Nuclear Fuel Plant, Docket 50-332(1968).
- 4) Bairiot, H., et al.; RECOD '91 (1991), 195 ~200.
- 5) Sakurai, T., et al.; Nucl. Technol. Vol.83 (1988), 24~30.
- 6) Adachi, T, et al.; J. Nucl. Mater. Vol.174 (1990), 60~71.
- 7) Stoller, S.M., Richards, R. B.; Reactor Handbook, vol, 2, 2nd ed. (1961) Interscience Publishers, Inc.
- 8) Kolarik, Z., Schuler, R.; I. Chem. E. Symposium Series No.88 (1984), 83 ~90.
- 9) Garraway, J.; I. Chem. E. Symposium Series No.88 (1984), 47~56.
- 10) Bernard, et al.; RECOD '91 (1991), 83~88.

