再処理高レベル廃液の群分離

(日本原子力研究所) 中村 治 人

核燃料再処理工程から発生する高レベル廃液中に含まれる主な核種を、半減期や化学的性質に応じて分離し適切な方法で処分することにより、高レベル廃液の地層処分における環境安全性の向上が期待できる。特に、超ウラン元素のような長半減期核種は、地層の変動を考えると消滅処理等の特別な方法で処分することが望まれる。このような考えに基づく高レベル廃液の群分離について、その意義、分離法、群分離についての諸議論および各国の研究開発の現状について解説する。

I. ま え が き

使用済み核燃料再処理工程から発生する高レベル廃液(HLW)は、固化化したのち安定な地層中に処分することが考えられている。健全性の高い固化体の製造および処分に適した地層の選択が処分法を確立するための重要な課題となっている。

この処分法の一つの問題は、固化体を安全に隔離する必要がある長い期間にわたり地層の安定を保証しなければならないことである。そこで、地殻変動などにより固化体が生活環境に入ってくることがあっても、大きな影響を及ぼさないことが望ましい。このためには、超ウラン元素(TRU)のように半減期がきわめて長い核種はHLWから分離し、地層の安定性が保証できる期間内に減衰する核種のみとして処分すればよい。分離した核種は核分裂反応により短半減期核種に変換する消滅処理法やロケットによる宇宙投棄が考えられる。

HLWの固化法としては、ガラス固化法が最も実現性のある方法と考えられて実用規模の工学試験が行われている。一方、ガラス固化より優れていると考えられるいくつかの方法についても基礎研究が進められている。その一つとして、ガラス固化体から浸出しやすい放射性核種や固化体の健全性を損う核種を分離し、ガラス固化体より熱力学的に安定であり低浸性の固化体とすることが提案されている。

このようにHLWの処分をより安全に行うため、問題となる核種を半減期や化学的性質に応じたグループに分離することを群分離と呼ぶ。

II. 群分離対象核種

1. 超長半減期核種

放射性廃棄物の潜在的危険性を示す量として、次式により定義される危険指数(ϕ)が一般に使用される。

$$\phi = \sum A_i / M_i$$

ここで、 A_i : 廃棄物中の核種 i の放射能濃度
(Ci/cm³)

M_i : 核種 i の最大水中許容濃度
(Ci/cm³)

HLW ガラス固化体の ϕ の時間変化は第1図のようである。

LWR 燃料, 燃焼率 34,000 MWd/t 再処理廃液

第1図 HLWガラス固化体の危険指数と経過期間との関係

Partitioning of High Level Waste from Fuel Reprocessing, Haruto NAKAMURA.

(1979年 3月2日 受理)

ある⁽⁴⁾。

1,000年程度の期間は地層による廃棄物の隔離が保証できるとしても、 $10^3 \sim 10^6$ 年の間には地殻変動や資源開発のための掘削により、廃棄物が生活環境に影響を及ぼす状態となる恐れもある。このことを考えると、1,000年程度以上経過後のガラス固化体は、隔離しなくても被害を起さないよう配慮することが必要となる。そのためには超長半減期核種を除き、1,000年以上経過後の ϕ の値が充分低くなるようにすることが考えられる。第1図より、TRUがこの期間 ϕ の値を高めている主要核種であることがわかる。したがって、まずTRUが群分離の対象核種となる。

特別な管理をしないで廃棄できるガラス固化体の ϕ の最大許容値の決め方には種々の考え方があり、その主なものは、McKayらのまとめ⁽⁵⁾によると次のようである。

- (1) 天然の放射性鉱物の ϕ 以下であればこれまで以上の被害は起らない。
- (2) 浸出液の放射能濃度が最大水中許容濃度以下であればよい。

天然放射性鉱物のうち最も放射能濃度の高いものは瀝青ウラン鉱(U 含有率60%, $\phi=1 \times 10^3$)であるが、一般にはこの値の5%($\phi=5 \times 10^4$)が ϕ の許容値として採用されている。(2)の考え方に基づきホウケイ酸ガラス固化体の浸出速度から計算すると、ガラス固化体の ϕ は 3×10^6 以下とする必要がある。また、その他参考とすべき値として、米国における α 廃棄物として取り扱う基準値($10 \mu Ci/kg$ 以上)に基づいて計算した値($\phi=1.3 \times 10^6$)、TRUを完全に除去したガラス固化体の値($\phi=1.2 \times 10^6$)が挙げられる。

これらの考え方のうち最も広く採用されている値は、瀝青ウラン鉱の5%の値である。この値にまで ϕ を下げるために必要な各核種の分離回収率は、使用済みのPWR-Pu燃料の場合Pu 99.99%, U 99.9%, Am, Cm 99.9%, Np 95%である⁽⁶⁾。したがって、再処理工程におけるPu, Uの回収率を99.5%とすると、HLWからの回収率はPu 98%, U 80%であればよい。

2. 浸出速度の速い核種

HLWガラス固化体からの各核種ごとの浸出速度を実測した結果を第2図に示す⁽⁴⁾。 ^{90}Sr と ^{137}Cs が他の核種に比較して大きい速度で浸出する。放射能量としてもこの2核種が大部分を占めることを考えると、これら核種を分離して除けば、HLWガラス固化体からの放射性物質の浸出はきわめて少なくなり、ガラス固化体の安全性の大幅な向上が期待できる。

第2図 実廃液ガラス固化体からの各核種の浸出速度(BNWL-2252より)

3. 固化体の健全性を損う核種

固化体に及ぼす放射性核種の最も重要な影響は、熱による固化体の溶融や変質である。10年経過後のHLW中に含まれる主要元素の含有量、発熱量および比発熱量を第1表に示す。 ^{90}Sr と ^{137}Cs が全発熱量の90%以上を占めていることがわかる⁽⁵⁾。

第1表 群分離対象元素の含有量と発熱量

元 素	含有量 (kg) [†]	発 熱 量 (W) [†]	比発熱量 (W/kg)
Am, Cm	0.17	66	390
Pu, Np	0.82	3.6	4.4
Sr	0.87	420	480
Cs	2.3	540	240
全FP+TRU	26	1,030	29

[†] 燃焼率 33,000 MWd/t U の使用済み燃料 1 t の再処理より生ずる HLW について、ORNL-4451, Table 3.8~3.23 を利用して計算した値。

次は、放射性崩壊が結晶構造に及ぼす影響である。それには、①放射性崩壊に伴うはじき出し損傷、②崩壊に伴う元素変換、③ α 崩壊によるHeガスの発生などが挙げられる。HLWガラス固化体中のはじき出し

損傷に寄与するエネルギーを、そこに含まれる放射性核種の崩壊現象ごとに計算した結果によると⁽⁶⁾、 α 崩壊に伴う反跳原子による衝突エネルギーが全エネルギーの約90%である。 α 崩壊によって He ガスが発生することも考慮すると、放射性崩壊に起因する固化体の結晶構造の変化に影響を与える最も重要な核種は α 放射体(TRU)であるといえる。

Ⅲ. 分離核種の処分法

1. TRU の消滅処理

10⁶年以上も残存する TRU は、永久に人類と無縁の状態とすることが望ましい。その方法として宇宙処分と消滅処理が考えられているが⁽⁷⁾、より実現性のある方法として、TRU を中性子照射して核分裂反応により短寿命核種に変換する消滅処理が有望である。この反応には速中性子が必要であり、FBR を使うことが考えられている。黒井らはさらに能率的な方法として、HLW に含まれる TRU のみを核燃料とする消滅処理用専焼炉の可能性を検討した⁽⁸⁾。その結果3,000 MWth の LWR 10基に対して1,000 MWth の専焼炉1基があれば、LWR で発生する TRU すべてを消滅できるという結論を得ている。

2. ⁹⁰Sr と ¹³⁷Cs の固化

廃棄物処理を目的として、HLW 中に含まれる他の成分から ⁹⁰Sr と ¹³⁷Cs を実規模で分離した例では、Hanford 地区においてタンクからの廃液漏洩防止策として実施した例がある。ここでは発熱量の大きい ⁹⁰Sr と ¹³⁷Cs を除去し、貯蔵中の除熱を必要としない状態とした上でタンク内で HLW を泥状に固化した。分離した ⁹⁰Sr は SrF₂ とし、¹³⁷Cs は CsCl として固化し、密封して水中に貯蔵している⁽⁹⁾。これらの化合物は、将来より安定な固化処分法が開発されるまでの期間、管理を容易とするため減量化を目指したものである。しかし、再び開封して処理することは容易ではないので、⁹⁰Sr と ¹³⁷Cs は最初から地層処分が可能な浸出性の低い固化体とする必要がある。その化学形としては、鉱物として自然界に長く安定に存在しているアルミノケイ酸塩(Cs)、チタン酸塩(Sr)が考えられる。また ¹³⁷Cs については、ゼオライトに吸着させたまま焼成することにより浸出性の低い固化体が得られるという報告がある⁽¹⁰⁾。

Ⅳ. 化学分離法

1. TRU の分離

群分離対象核種となる TRU は化学的性質から、①

Pu, Np, U と②Am, Cm とに分けられる。このうち Np は、Purex 工程において原子価を調節することにより容易に U, Pu とともに抽出できるので、Purex 工程中で回収すべきであろう。HLW 中へ混入した Pu, U を回収するには、後に述べる抽出剤を使い Am, Cm の抽出に先立って抽出することができる。

Pu は再処理工程中に生ずる沈殿や不溶性残渣、廃溶媒、フィルタなど HLW 以外の廃棄物にも含まれており、その量は全 Pu 量の約1%になる⁽¹¹⁾。これらの Pu も回収しなければ片手落ちとなる。そのためには、Pu をイオン状態として溶液中に溶かし出す化学処理法の開発が必要である。

Am と Cm の HLW からの分離法は、希土類元素(RE)と化学的性質がきわめて類似していることから、RE とまとめて分離する共抽出工程と、RE との相互分離工程との2段階に分けて実施するのが一般的である。第2表に、主な抽出試薬とその試薬を中心に研究を進めている研究機関名を示す。

第2表 群分離に使用される主な抽出試薬

抽出試薬	プロセス名	研究機関	備考
DEHPA	TALSPEAK	ORNL	~0.1 NHNO ₃ から抽出
		Karlsruhe	//
DIDPA		原 研	~0.5 NHNO ₃ から抽出
DHoEPA		Argonne	0.5~2 NHNO ₃ から抽出
TBP		ORNL	塩析剤使用
DBBP	LACEX	BNPL	//
		動 燃	//
DBDECMP		INEL	HLW から直接抽出
DEHPA: di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (C ₈ H ₁₇ O) ₂ PO ₂ H			
DIDPA: di(isodecyl)phosphoric acid (C ₁₀ H ₂₁ O) ₂ PO ₂ H			
DHoePA: di(hexoxyethyl)phosphoric acid (C ₈ H ₁₉ OC ₂ H ₄ O) ₂ PO ₂ H			
TBP: tributylphosphate (C ₄ H ₉ O) ₃ PO			
DBBP: dibutylbutylphosphonate (C ₄ H ₉ O) ₂ (C ₄ H ₉)PO			
DBDECMP: dibutyldiethylcalbamylmethylene phosphonate (C ₄ H ₉) ₂ PCH ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂			
DTPA: diethylenetriaminepentaacetic acid (錯化剤)			

相互分離法としては DEHPA と錯化剤 DTPA を組み合わせ、Am, Cm が RE より錯化合物を作りやすいことを利用して Am, Cm を水相に残して RE を抽出する方法が、TALSPEAK法として米国において早くから開発されている⁽¹¹⁾。DEHPA 以外にも DIDPA, TBP, DBBP など低 pH 領域で使用できる抽出剤は、DTPA と組み合わせ相互分離に使用できる。Am, Cm を純度よく分離するには、陽イオン交換樹脂カラムを使う

のが有利である。

上記抽出剤はいずれも共抽出工程にも使用できるが、酸濃度を調節するとき生じる Zr や Mo などの沈殿への Pu の吸着損失を少なくするため、硝酸濃度をできるだけ下げないで HLW から直接抽出できる抽出剤の研究が盛んである。2 座配位子を持つ DBDECM P⁽¹²⁾ はその代表的な抽出剤である。

シュウ酸により RE と Am, Cm を沈殿する方法は、引き続いて行う RE と Am, Cm との相互分離において沈殿を生ずるなど支障を起しやすい Zr や Mo の大部分を溶液中に残すこと、Pu が RE, Am, Cm と同時に沈殿するなどの特徴を持っていることから、ORNL⁽¹³⁾ や Ispra 研究所⁽¹⁴⁾ でとりあげられている。また、Sandia 研究所⁽¹⁵⁾ で検討されている無機イオン交換体(チタン酸)による方法は脱着は困難であるが、無機イオン交換体を固化母体として TRU を吸着させた状態のまま焼成することができることに特徴がある。

2. ⁹⁰Sr および ¹³⁷Cs の分離

前述の Hanford 地区における分離では、⁹⁰Sr には DEHPA による抽出法が、¹³⁷Cs にはゼオライトによる吸着法が採用された。原研における分離システムにおいてもこの方法を採用することとしている。

フランスにおいては、線源の製造を目的として HLW から直接無機イオン交換体を使って分離する方法が開発され⁽¹⁶⁾、¹³⁷Cs の吸着にはリン酸ジルコニウム、⁹⁰Sr の吸着体にはアンチモン酸が使用された。

V. 群分離の考え方に対する諸議論

1. TRU の危険性に対する疑問

TRU は危険性の高い核種ではあるが、ガラス固化体からの浸出や地層中での移動を考慮すると必ずしもその危険性が高いと考えるべきではないとする意見がある。ガラス固化体から TRU が浸出する速度は第 2 図に示したように低い。また、天然の核分裂炉が存在したとされているアフリカの Oklo 地区での調査でも、TRU が移動しないで残っていることがわかっている。土壌に対する吸着係数を測定した結果は、例えば第 3 表のようであり⁽¹⁷⁾、土壌中での TRU の移動速度はきわめて小さい。仮りに処分地層に水が浸透したとしても、水の移動速度を 500 m/yr、隔離地層厚み 1 km として地層を透過するに要する期間を計算すると 2×10^4 yr を要する。したがって、実質的には TRU による被害はほとんど起らないとする意見がある。

この議論は、地層による隔離が長期間安定であることを前提とした議論であることを忘れてはならない。

第 3 表 各元素の土壌への吸着係数の差

元 素	K^{-1}	元 素	K^{-1}
H	1	I	1
Co	3×10^{-3}	Cs	1×10^{-3}
Sr	2×10^{-3}	Pm, Sm, Eu, Ho	4×10^{-4}
Zr	1×10^{-4}	U	7×10^{-5}
Tc	1	Np	1×10^{-2}
Pd	9×10^{-4}	Pu	1×10^{-4}
Sb	1×10^{-2}	Am	1×10^{-4}

K^{-1} : イオンの移動速度/水の移動速度
米国西部土壌についての実測に基づく推定値

しかし TRU の浸出速度が小さく、また地層中で移動し難いという性質は、地層の安定性が保証できれば TRU も安全な地層処分が可能であることを示している。

2. 岩石固化やセラミック固化法による 全量固化と群分離固化との比較

HLW ガラス固化体が熱力学的に不安定であることから、熱力学的により安定な固化法として岩石固化⁽¹⁸⁾ やセラミック固化法⁽¹⁹⁾ の開発が進められている。群分離した ⁹⁰Sr や ¹³⁷Cs の処分に対してもこれらの方法で固化し地層処分することとなる。群分離の方が化学処理工程が増し、それに伴う必要経費や安全性確保を考えると不利であるとの意見がある。しかし、群分離固化の方が次の点で有利である。

第 1 は、⁹⁰Sr や ¹³⁷Cs を分離すれば残りの廃棄物については除熱等の必要がなくなり、厳重な管理を必要とする固化体の大幅な減量が期待できる。

第 2 は、次のような理由により安定な固化体を合成しやすい。

- (1) 群分離により単純な組成となるため、合成鉱物の選択の自由度が増し、より安定な鉱物とすることができる。
- (2) 固化体の安定性を阻害したり、浸出性を増す原因となりやすい成分が除かれる。

VI. 各国における群分離技術 の開発の経緯と現状

これまでの再処理が U, Pu の効率的な回収のみを目指していたのに対し、ORNL の Rupp が 1972 年廃棄物の最終処分まで含めた“Complete reprocessing”の考え方を提唱した⁽²⁰⁾。この提案が群分離処理の考え方の基礎となっている。その後、この提案のうち TRU の分離と消滅処理 (Partitioning-Transmutation: P-T)

が特にとりあげられることとなった。

1977年に Ispra 研究所で第1回の P-T に関するシンポジウムが開催され各国の研究状況が報告されている。消滅処理に関しては、TRU の炉物理上のデータを集積することが当面の課題であり、分離技術に対しても基礎研究に最低5年、実用化にはさらに10年は必要であろうという結論であった⁽²¹⁾。また McKay のまとめによると、各国の研究開発計画の概要は次のようである⁽²⁾。

米国では ORNL が幹事機関となり、各研究所が種類の抽出剤による抽出法、HLW 以外の α 廃棄物からの Pu の回収、消滅処理のための炉物理上の検討など、それぞれの研究課題を分担して幅広い研究をしている。1980年頃までに基礎研究の成果を評価し、その後10年で技術開発を行い、さらに実証試験を経て2000年から実用化することを目指している。

ヨーロッパにおいては、Ispra 研究所においてシュウ酸沈殿法を中心に研究を進めている。

わが国においては、1973年日本原子力産業会議主催の「核分裂生成物等総合対策懇談会」⁽²²⁾で、TRU ばかりでなく ^{90}Sr や ^{137}Cs も分離対象核種に加えた群分離を重要な研究課題としてとりあげている。

原研においては、酸性リン酸エステル系の抽出剤による抽出法を主分離法とし、TRU のみでなく ^{90}Sr や ^{137}Cs の分離を含めた分離システムについて研究を進めている⁽²³⁾。なお、TRU と RE との相互分離にはイオン交換樹脂法を採用している。

動燃においては中性リン酸エステルである DBBP を抽出剤とする分離法について開発を進めている。

その他の研究機関においてもゼオライトによる ^{137}Cs の分離および固化などの研究が進められている⁽²⁴⁾。

VII. む す び

地層の不安定なわが国において HLW を処分するためには、処分固化体の安全性に充分考慮を払う必要がある。長期間残留する TRU は分離して消滅処理等の特別な方法で処分することが望まれる。地層処分する

固化体の健全性を確保するため、ガラス固化体より低浸出性の熱力学的に安定な固化体にする技術が進められているが、HLW の全成分を同一固化体とするより、群分離により危険な核種とその類似成分のみにした方が化学形の選択の自由度が増し、安定な固化体が得られることが期待される。

特に、長期間経過後の処分固化体の安全性確保を目的とした TRU の分離と消滅処理とは重要な開発課題であり、多くの国でとりあげているが、実規模での実証試験に至っている方法はなく、今後の研究開発に負う所が大きい。

— 参 考 文 献 —

- (1) HAUG, H.O.: KFK-2022, (1975).
- (2) MCKAY, H.A.C., et al.: EUR-5801, (1977).
- (3) BOND, W.D., LEUGE, R.E.: ORNL-5012, (1975).
- (4) MENDEL, J.E., et al.: BNWL-2252, (1977).
- (5) Staff of ORNL: ORNL-4451, (1970).
- (6) ROBERTS, F.P., et al.: BNWL-1944, (1976).
- (7) SCHNEIDER, K.J., et al.: BNWL-1900, (1974).
- (8) 黒井英雄, 他: JAERI-M-6710, (1976).
- (9) JACKSON, R.R.: Nucl. Technol., 32[1], 10~15 (1977).
- (10) 三村 均, 菅野卓治: 原子力誌, 20[4], 282 (1978).
- (11) WEAVER, B., KAPPELMANN, F.A.: ORNL-3559, (1964).
- (12) SCHULZ, W.W., McISAAC, L.D.: "Transplutonium Elements", p. 433~447 (1976), North-Holland Publ.
- (13) BLOMEKE, J.O., TEDDER, D.W.: ORNL-TM-5888, (1977).
- (14) BERTOZZI, G., et al.: "Transplutonium Elements", p. 449~457 (1976), North-Holland Publ.
- (15) RICHARD, L.S.: SAND-76-5396, (1976).
- (16) COUROUBLE, J.M., ROZAND, L.: Energ. Nucl., 10 [5], 297 (1968).
- (17) BURKHOLDER, H.C., et al.: Nucl. Technol., 31, 202 (1976).
- (18) RINGWOOD, A.E.: "Safe Disposal of High-level Nuclear Reactor Waste; A New Strategy", (1978), Australian Nat. Univ. Press.
- (19) McCarthy, G.J.: Nucl. Technol., 32, 92~105 (1977).
- (20) RUPP, A.F.: ORNL-4776, (1972).
- (21) GIRARDI, F.: EUR-5897, p. 433 (1978).
- (22) 日本原子力産業会議: "核分裂生成物等総合対策懇談会報告書", (1973).
- (23) 中村治人, 他: JAERI-M-6958, (1977).