原子炉の使用済み核燃料の乾式再処理技術

— 溶融塩電解精製法を用いた核分裂生成物の分離 —

藤 田 玲 子*

Pyrochemical Reprocessing for Spent Nuclear Fuel and
Dry Separation Process for Radioactive Waste

— Separation of Fission Products with Electrorefining in Molten Salt —

Reiko FUJITA*

Key Words : Fuel Reprocessing, Pyrochemical Process, Molten Salt, Transuranium Elements, Fission Products

原子力発電所から発生する使用済み核燃料の乾式再処理技術が最近、注目されている。溶融塩を用いた電解精製法により核分裂生成物を分離する乾式再処理および乾式分離プロセスについて原理および開発の概要について解説する。

1. はじめに

原子力発電所から発生する使用済み燃料中の核燃料物質（ウラン、プルトニウム）を分離回収し、新しい燃料に作り替える再処理技術は、資源の少ない我が国では重要である。使用済み核燃料を再処理する方法は、大きく分けて湿式法と乾式法に分けられる。湿式法は、水溶液を用いて処理する方法で、現在、青森県の六ヶ所村に建設中の再処理工場は硝酸と有機溶媒を用いる Purex 法が採用されている。一方、水溶液を全く用いない、すなわち、溶融塩と熔融金属を高温で扱う高温冶金法を用いた方法は乾式法と呼ばれ、我が国では最近、研究開発が盛んになってきた。溶融塩を用いた乾式法の特徴は、

- (1) 工程が単純である。
- (2) 半減期の長い超ウラン元素（TRU、すなわち U が核分裂して生成する Pu, Np, Am, Cm）を一括で回収することができ、TRU 廃棄物が低減できる。

特に (1) による経済性の向上が期待されている。筆者らは、第二再処理工場へ技術を導入することを目的として乾式法を用いた使用済み燃料の乾式再処理技術の開発を進めている。特に、溶融塩を用いた電解精製法により核分裂生成物の分離を行っている。そこで、本稿では、使用済み核燃料の核分裂生成物（FP）を分離する溶融塩電解精製技術を中心について述べる。使用済み核燃料に

は、燃料として装荷したウラン（U）の他に U が核分裂してできた超ウラン元素（TRU）および種々の核分裂生成物（FP）が含まれている。溶融塩を用いた高温冶金法による FP の分離方法には、使用済み核燃料から FP を分離して U および TRU を回収するプロセス（乾式再処理法）と、Purex 法の再処理工場から発生する高レベル廃液と呼ばれる廃棄物から FP を分離して半減期の長い TRU を回収するプロセス（乾式分離法）に大別される。

そこで、乾式再処理および乾式分離プロセスについて原理および開発の概要について解説する。

2. 溶融塩電解法を用いた乾式再処理技術

高温冶金法による乾式再処理技術としては、米国の Argonne National Laboratory (ANL) で基礎的技術が開発され、電力中央研究所と当社が共同で開発してきた金属燃料の電解精製技術^{1), 2)}とロシアの States Scientific Centre of Russian Federation Research Institute of Atomic Reactors (RIAR) で研究開発中であり、電力会社の委託により当社が実施中の酸化物電解法^{3), 4)}とがある。また、最近、日本原子力研究所が基礎研究を開始した窒化物燃料の再処理においても乾式法が採用されている^{5), 6)}。

2.1 金属燃料の乾式再処理プロセス^{1), 2)}

前述したように、米国 ANL が提案したプロセスであるが、現在、日本でも研究開発が進められている。このプロセスの原理を図 1 に示す。低炭素鋼製のるつぼの中に溶融塩と液体 Cd を入れ、温度を 500℃ にする（この温度においては、溶融塩、Cd とともに熔融し、液体であ

* ㈱東芝 原子力技術研究所（〒210-0862 神奈川県川崎市川崎区浮島町4-1）

Nuclear Engineering Lab. Toshiba Corp. (4-1, Ukishima-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210-0862)

図1 金属燃料の電解精製法の原理

る)。使用済み燃料はせん断後、ステンレス製のバスケットに入れ溶融塩に浸せきする。溶融塩には低炭素鋼製の固体陰極あるいはセラミック製のるつぼ中にCdを入れた液体Cd陰極を設置する。まず、使用済み燃料の入ったバスケットを陽極とし、固体陰極を用いて電解を行う。使用済み燃料中の核種のうち、塩化物生成自由エネルギーの大きいUやTRUは溶融塩中に溶け出す。陰極には酸化還元電位の貴なUが選択的に析出する。次に、陰極を液体Cd陰極に交換し電解を行う。液体Cd陰極にはTRUがUと同時に析出する。これは、TRUがCdと金属間化合物を作り、析出電位がUとほぼ同等になるためである。

図2に米国ANLのIntegral Fast Reactor(IFR)プログラムで開発したFuel Cycle Facility(FCF)の金属燃料乾式再処理施設の概念図⁷⁾を示す。陰極に回収されたUおよびTRUは蒸留装置で付着した溶融塩やCdを蒸留して除去した後、射出成型装置でスラグ燃料として成型加工される。

国内においても金属燃料の溶融塩電解技術はウランを用いた工学規模試験を終了しており、要素技術の開発がほぼ終了している。今後、プルトニウムおよび実燃料を用いた確認試験を実施する予定である。現在、動力炉・核燃料開発事業団のChemical Processing Facility(CPF)に設置する小規模の試験装置の詳細設計を行っている。

2.2 酸化物燃料の乾式再処理技術^{3), 4)}

ロシアで高速増殖炉の振動充填燃料を製造する前処理プロセスとして開発されたもので、陰極に析出する酸化物が顆粒状であることが特徴である。このプロセスの原

理を図3に示す。使用済み酸化物燃料をパイログラファイト製るつぼ入れた溶融塩に入れ、塩素ガスを吹き込みながら UO_2 をウラニルイオン(UO_2^{2+})にして溶融塩中に溶解する。次に、同じくパイログラファイト製の円筒型の陰極を挿入し、るつぼを陽極にして電解する。溶融塩中に溶解している UO_2^{2+} は陰極で還元されて UO_2 の形態で析出する。次に、陰極を取り出し、塩素ガスと酸素ガスの混合ガスを吹き込みながら PuO_2 が沈殿するので回収する。さらに、混合ガスを吹き込みながら電解を行い、残留する UO_2 を陰極に析出して回収する。回収した UO_2 は粉碎して貯蔵する。沈殿で回収された PuO_2 は分級した後、 UO_2 と混合して振動充填装置で燃料として成型加工する。このプロセスの特徴は、酸化物燃料を直接電解することにより、陰極に酸化物の形態で析出させることができることである。

ロシアでは、このプロセスを用いた振動充填燃料を成型加工するパイロットプラントが既に稼働しており、燃料成型加工技術としてはほぼ確立している⁸⁾。一方、再処理技術としては、燃焼度26%まで燃焼させた高速増殖炉の使用済み燃料を用いて溶融塩電解試験を実施しており、再処理プロセスへの適用研究を行っている⁴⁾。

国内においても、前述したように、電力会社の委託により当社が基礎試験³⁾を進めており、現在、ウランを用いる工学規模試験研究に着手したところである。

2.3 窒化物燃料の再処理技術^{5), 6)}

原研が独自に開発しているもので、金属燃料と同様の溶融塩電解精製プロセスを採用している⁵⁾。このプロセスの原理を図4⁶⁾に示す。使用済みの窒化物燃料は金属燃料と同様に、使用済み燃料をバスケットの中に

入れて陽極とし、低炭素鋼製の固体陰極とセラミック製のるつばに入れた液体Cd 陰極を用いて各々UおよびTRUを回収する。窒化物燃料（UN）は陽極溶解によ

り U^{3+} となり、溶融塩中に溶解する。
 $UN \rightarrow U^{3+} + N \cdots \cdots (1)$
(1)式に示すようにその際に窒素ガスを発生するが、

図2 金属燃料乾式再処理施設の概念図（FCF）

図3 酸化物燃料乾式再処理プロセス（BOR-60燃料再処理試験フロー）⁴⁾

図4 窒化物燃料の乾式再処理の候補プロセス⁹⁾

深冷蒸留法などにより¹⁵Nを回収する。また、液体Cd陰極中に析出したTRUは直接、窒素ガスを吹き込むことにより窒化物に転換し、窒化物燃料を製造することができる。また、代替のプロセスとして、陽極溶解で発生した窒素ガスと金属Liを反応させて合成したLi₃Nを溶融塩と接触させて溶融塩中に溶解しているアクチニドイオンを直接、窒化物にする“LINEX”プロセスの開発も実施している。いずれのプロセスも基礎研究の段階であるが、独創的な研究として今後の進展が期待される。

3. 高レベル廃液の乾式分離技術

高レベル廃液の乾式分離技術としては、電力中央研究所が米国Boeing North American社等と共同で開発してきた乾式分離プロセス^{9)~11)}と、当社が独自に開発中の湿式法を組み合わせたアクア・パイロ群分離法^{12)~15)}とがある。さらに、TRUだけでなくFPの分離・回収法としては、東工大が手がけている電気泳動法¹⁶⁾や液体金属電極を用いた回収法¹⁷⁾がある。その他、放射化した金属廃棄物の処理法やレーザー法ウラン濃縮用に酸化ウランから金属ウランを回収する方法¹⁸⁾にも溶融塩を用いた電解法が用いられているが、本稿では紙面に限られているので後者については言及しない。

3.1 乾式分離技術^{9)~11)}

電中研が米国Boeing North American社、Missouri-Columbia および川崎重工(株)と共同で精力的に開発してきた技術であり、TRUを用いたプロセスの成立性について既に確認されている。プロセスフローを図5に示す。湿式のPurex法の再処理工場から発生する高レベル廃液中には、微量のUおよびTRUの他に、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、白金族元素、貴金属元素、希土類元素などのFPが含まれている。まず、この硝酸溶液をマイクロ波で加熱して脱硝して酸化物にした後、炭素の触媒下で塩素ガスを用いて塩化物に転換する。塩化物に転換されたFP、UおよびTRUは溶融したCdもしくはCd-Li合金と接触させてCd相に白金族元素を回収する。さらに、CdもしくはCd-Li合金と

図5 乾式分離フローの概要図¹¹⁾

接触させてCd相にTRUおよび希土類元素を回収する。その際、アルカリ土類金属元素は溶融塩相に残留するので除去される。Cd相を陽極として電解して固体陰極にUを回収する¹⁰⁾。Uを回収した後の溶融塩にBi-Li合金を接触させてTRUをBi相に回収し、希土類元素と分離する¹¹⁾。このプロセスは既にTRUを用いた基礎試験を終了しており、回収率99%以上であることを確認している。今後、実廃液を用いた試験および実用化のための装置開発を実施する予定である。

3.2 アクア・パイロ群分離法^{12)~15)}

当社が独自に開発しているもので、湿式法と乾式法を組合せたプロセスである。このプロセスの特徴はTRUの回収率が高く、プロセスが簡素である。プロセスフローを図6に示す。第一ステップとして、湿式のシュウ酸塩沈殿法を採用し、高レベル廃液を前処理せずにそのまま用いて処理することができる。シュウ酸塩沈殿法により、アルカリ金属元素および白金族元素をろ液に分離し、アルカリ土類金属元素、希土類元素およびTRUを沈殿として回収する¹²⁾。次に、この沈殿に塩酸を加えて100℃以下で塩化物にし、シュウ酸を過酸化水素で分解した後、Arガス雰囲気下で加熱して水分を除去して塩化物を精製する¹³⁾。合成したアルカリ土類金属元素、希土類元素およびTRUの塩化物をLiCl-KClの共晶塩に溶解した後、陽極にカーボン、低炭素鋼製の陰極を用いて電解し、陰極にTRUを回収する。この最終ステップである電解工程に、乾式法の電解精製プロセスを採用している。電解精製工程では、模擬TRUを用いて電位差の最も小さい希土類元素とTRUの分離係数^{*1}が約70と算出されており、希土類元素とTRUを分離できる見通しを得ている¹⁴⁾。

このプロセスは、各工程の基礎試験が終了した段階であり¹⁵⁾、今後、TRUを用いた試験および実用化のため

*1 : 分離係数 = (陰極析出物中のTRU / 希土類元素の割合) / (溶融塩中のTRU / 希土類元素の割合)

図6 アクア・パイロ群分離プロセスフロー

図7 向流電気泳動の原理図¹⁶⁾

の装置開発を実施する必要がある。

3.3 その他の分離法^{16), 17)}

溶融塩電解法以外にも、FPを分離回収するプロセスとして電気泳動法の研究が行われている。電気泳動法は溶融塩中のイオンの移動度の差を利用して元素を分離するもので、原理を図7¹⁶⁾に示す。このプロセスは化学的性質の類似した元素を分離することが可能である。現在、溶融塩中に残留したFPのうち、半減期の比較の長い、CsおよびSrなどを分離回収するプロセスの研究が行われている。このプロセスはまだ、原理を確認した段階であり、今後の発展が期待される。

一方、液体金属陰極を用いる方法は、2価のFPを回収する目的で検討されており、研究に着手したところである¹⁷⁾。

4. おわりに

溶融塩を用いた乾式再処理の研究は1960年代に開始され、一時中断されたり、細々と続けられてきたものであるが、ここ数年使用済み燃料の再処理コストの高騰が懸念されると、経済性が重要視されるとともに見直されるようになってきた。また、燃料形態も酸化物、金属、窒化物いずれの形態にも適用できることが明らかになってきた。しかしながら、湿式法に比べると研究開発の実

績は少ない。今後、実用化を目指した精力的な研究開発が望まれる。なお、本稿の作成にあたり電力中央研究所原燃サイクル部井上正部長、日本原子力研究所燃料研究部融体・燃料プロセス研究室小川徹室長にご協力いただきました。この紙面を借りて厚く御礼申し上げます。

(1997-12-15 受理)

文 献

- 1) T. Koyama, R. Fujita, M. Iizuka, and Y. Sumida; *Nucl. Technol.*, **110**, 357 (1995)
- 2) T. Koyama, M. Iizuka, Y. Shoji, R. Fujita, H. Tanaka, T. Kobayashi, and M. Tokiwai; *J. Nucl. Sci. Technol.*, **34**, 384 (1997)
- 3) K. Mizuguchi, Y. Shoji, T. Kobayashi, M. Asou, and S. Tamura; *Proc. of Int. Conf. Future Nuclear Systems, Global'97, Yokohama, Japan, Oct. 5-10*, **2**, 1123 (1997)
- 4) A. V. Bychkov, S. K. Vavilov, O. V. Skiba, P. T. Porodnov, A. K. Pravdin, G. P. Popkov, K. Suzuki, Y. Shoji, and T. Kobayashi; *Proc. of Int. Conf. Future Nuclear Systems, Global'97, Yokohama, Japan, Oct. 5-10*, **2**, 912 (1997)
- 5) F. Kobayashi, T. Ogawa, M. Akabori, and Y. Kato; *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 2279 (1995)
- 6) T. Ogawa, M. Akabori, Y. Suzuki, F. Kobayashi, T. Osugi, and T. Mukaiyama; *Proc. of Int. Conf. Future Nuclear Systems, Global'97, Yokohama, Japan, Oct. 5-10*, **2**, 812 (1997)
- 7) M. J. Linebery, R. D. Phipps, and H. F. McFarlane; *Proc. of Int. Conf. Future Nuclear Systems, Global'93, Seattle, WA, Sept. 12-17*, **2**, 1066 (1993)
- 8) V. B. Ivanov, O. V. Skiba, A. A. Mayershin, A. V. Bychkov, L. S. Demidova, and P. T. Porodnov; *Proc. of Int. Conf. Future Nuclear Systems, Global'97, Yokohama, Japan, Oct. 5-10*, **2**, 906 (1997)
- 9) T. Ioue, M. Sakata, H. Miyashiro, T. Matsumara, A. Sasahara, and N. Yoshiki; *Nucl. Technol.*, **69**, 206 (1991)
- 10) S. P. Fusselman, R. L. Gay, D. L. Grimmett, J. J. Roy, C. L. Krueger, C. R. Nabelek, T. S. Storvick, T. Inoue, K. Kinoshita, and N. Takahashi; *Proc. of Int. Conf. Future Nuclear Systems, Global'97, Yokohama, Japan, Oct. 5-10*, **2**, 816 (1997)
- 11) K. Kinoshita, T. Inoue, S. P. Fusselman, R. L. Gay, D. L. Grimmett, C. L. Krueger, T. S. Storvick, and N. Takahashi; *Proc. of Int. Conf. Future Nuclear Systems, Global'97, Yokohama, Japan, Oct. 5-10*, **2**, 820 (1997)
- 12) Y. Akai, and R. Fujita; *J. Nucl. Sci. Technol.*, **32**, 1064 (1995)
- 13) Y. Akai, and R. Fujita; *J. Nucl. Sci. Technol.*, **33**, 807 (1996)
- 14) Y. Akai, and R. Fujita; *Proc. of Int. Conf. Future Nuclear Systems, Global'97, Yokohama, Japan, Oct. 5-10*, **2**, 1418 (1997)
- 15) R. Fujita, and Y. Akai; *J. Alloys and Compounds*, 投稿中
- 16) H. Matsuura, R. Takagi, I. Okada, and R. Fujita; *J. Nucl. Sci. Technol.*, **34**, 304 (1997)
- 17) M. Matsumiya, R. Takagi, and R. Fujita; *J. Nucl. Sci. Technol.*, **34**, 310 (1997)
- 18) H. Ikeda, H. Kubota, K. Nakamura, K. Ota, Y. Takasawa, T. Onoue, S. Yamagami, and K. Endo; *Proceedings of the Ninth International Symposium on Molten Salts, The Electrochemical Society, Pennington, NJ*, 673 (1994)