

金属核燃料の乾式再処理†

竹中俊英* 南條道夫*

Pyroprocessing of Metal Nuclear Fuel.

By Toshihide TAKENAKA and Michio NANJO.

1. 緒 言

本資料では高速増殖炉燃料の再処理に適用が期待される乾式再処理法について解説し、更に金属燃料の再処理、特に金属燃料を用いる高速増殖炉と再処理施設を一体化した Integral Fast Reactor (以下では IFR と略す) と呼ばれる原子炉の再処理施設を紹介する。

現在原子力エネルギーの有効利用をはかるため、高速増殖炉 (Fast Breeder Reactor: 以下 FBR と略す) の開発が進められており、既にフランスでは電気出力 1,200 MW の実証炉「スーパーフェニックス」が臨界に達し、昨秋より運転中である。日本においても熱出力 75 MW の実験炉「常陽」が昭和52年以来稼働中であり、更に電気出力 280 MW の原型炉「もんじゅ」が建設中である¹⁾。

FBR 開発の初期には高い増殖性が期待できる金属燃料の研究が盛んに行われたが、スウェリングや照射成長**が大きく低い燃焼度 (~1 at%) しか取れなかったこと、金属燃料と被覆材との共存性にも問題があったことから²⁾、軽水炉で実績のある酸化物燃料の利用に重点がおかれるようになった。現在発電を目的とする FBR は混合酸化物 (PuO₂+UO₂) 燃料、Na 冷却炉が主であり、上記3つの原子炉もこの形式である。

しかし金属燃料もその後の研究の結果、合金成分の検討、Na ボンド***、スミア率****の低減などにより 10 at% 程度の燃焼度が得られることが確かめられ³⁾、金属燃料炉の持つ種々の利点がクローズアップされ、再び関心が持たれるようになった⁴⁾。

このような観点から現在研究が進められている IFR は金属燃料 (U-Pu-Zr 合金) を用いる高速増殖炉に高温冶金法と呼ばれる乾式再処理法による再処理施設を付設し、金属燃料の持つ利点と乾式再処理法の持つ利点を活かすことを目的としたものであり⁵⁾、優れた核燃料サイクルシステムと言えよう。

†昭和62年6月10受理

*東北大学選鉱製錬研究所

**スウェリングは放射線の照射による体積膨張を伴う材料の変形を表し、照射成長は外力を加えないで起こる形状変化で体積変化を伴わない。

***Na ボンドとは燃料と被覆管の間のギャップに Na を充填することである。これにより燃料と被覆管の間の熱伝導を良くして燃料中で発生した熱を速やかに冷却材に伝えることができる。

****スミア率とは燃料の充填率を表す数である。原子炉内の核分裂物質密度を上げるためにはスミア率が高い方が有利であるが、金属燃料の場合にはスウェリングによる体積膨張を見越して、これを余り大きくしない方が有利であると言われる。スミア率を下げると燃料と被覆材の間のギャップが大きくなるため、Na ボンド等で熱伝導を良くする必要がある。

1) 原子力委員会編：原子力白書 昭和61年版，(1987)，大蔵省印刷局。

2) 石森富太郎編：原子炉工学講座Ⅳ 燃・材料，第9編，(1979)，培風館。

3) Walters, L.C.: Nucl. Technol., 65 (1984), 179.

4) 吉田和生，池本一郎，安成 弘：原子力工業，32(7) (1986)，56。

5) 常盤井守泰，田中洋司，山本浩太郎，黒木敏高，横尾 健，西村友宏：原子力工業，33(5) (1987)，43。

使用核燃料の再処理は、含まれる U, Pu を回収して核燃料物質の節約を図り、また廃棄物量を低減することを目的としている。たとえば現在日本で最も多く用いられている軽水炉について考えると、電気出力 100 万 KW, 燃焼度 33,000 MWd/t であれば、天然 U を年間約 200 t (金属に換算した重量、以下同様) 必要とし、そのうち同位体分離で ^{235}U を濃縮した約 30 t が原子炉中に装架され、残りは劣化 U (天然の ^{235}U の同位体比約 0.7% より ^{235}U の減少した U) として廃棄される。更に使用済燃料の再処理を行わない場合、年間約 30 t の燃料が原子炉から取り出され、放射性廃棄物として貯蔵廃棄される。一方再処理を行った場合にはこの使用済燃料から U と Pu が回収、再利用され、放射性廃棄物量は約 1 t 強にまで低減されるとともに、リサイクルされる U, Pu 量に相当する天然 U が節約され、劣化 U の量も減少する⁶⁾。

増殖炉の利用を考える場合、使用済燃料の再処理は不可欠である。増殖炉を用いて核燃料サイクルが定常状態に達した場合、サイクル中に外部から加える U の量は電気出力 100 万 KW に付き、年間約 1.5 t でしかも劣化 U でよい。もちろんこの場合、U 濃縮の必要はなく、劣化 U も廃棄物として生じない。従って全体としての廃棄物も再処理工程で分離された放射性廃棄物だけとなる⁶⁾。

このように再処理は省資源と廃棄物量の低減の両面で大きな意義を持っている。しかし使用済核燃料が高い放射能を持ち取り扱いが困難であることなど技術的な問題や、施設の建設費がかな

Table 1 Reprocessing facilities of nuclear fuel in the world.

Name	Location	Capacity (t/d)	Burn up (MWd/t)	Clad removal	Extraction (FP removal)
Savannah River	South Carolina U. S. A.	9, metal	1,000	chemical	30% TBP centrifugal & mixer settler
UP-1	Marcoule, Fr.	~2, magnox natural U	—	mechanical	30% TBP mixer settler & pulse column
UP-2	La Hague, Fr.	~2, magnox natural U	3,000	mechanical or chemical	30% TBP mixer settler
		1, oxide 3.5% enriched	39,000	chop & leach	30% TBP centrifugal & mixer settler
B-205	Windscale U. K.	5, magnox ~1% enriched	4,000	mechanical	20% TBP mixer settler
THORP*		4, oxide	37,000	chop & leach	30% TBP pulse column
WAK	Karlsruhe F. R. G.	0.17, oxide ~3% enriched	39,000	chop & leach	30% TBP mixer settler
WA-350*	Hessen F. R. G.	2, oxide 3.5% enriched	40,000	chop & leach	30% TBP pulse column & mixer settler
Tokai	Ibaraki Japan	0.7, oxide or magnox 4% enriched	28,000	mechanical & chop & leach	30% TBP mixer settler

*under construction.

6) Benedict, M.; Pigford, T. H.; Levi, H. W.; 清瀬量平訳: 原子力化学工学 第1分冊 核燃料サイクルの化学工学, 第3章, (1983), 日刊工業新聞社.

り高いことなど経済的の問題のために再処理は普及しているとは言い難く、世界で操業または建設中の代表的な再処理施設は Table 1 に示すとおりである^{1),7)}。

核燃料の再処理は U, Pu を主とする合金または酸化物など中に数%含まれる不純物を除去し、U と Pu を分離する工程である。もちろん高い放射能を持つという特殊性はあるものの、酸化物燃料の再処理は鉱石を精錬し高純度化する工程と、金属燃料の再処理は粗金属から高純度金属を得る工程とみなすことができ、本研究所の研究目的とよく合致している。特に後述の乾式法を用いる再処理は、著者らが研究を続けてきたハロゲン化製錬と関連が深く、長年培ってきた技術を用いてこれを一層発展させることも可能であると考えられる。

2. FBR 使用済み燃料再処理の特徴

核燃料の再処理は次のような観点から行われる。

- 1) 核燃料物質の回収・分離
- 2) 核分裂生成物 (fission products : 以下 FP), 超ウラン元素 (transuranium elements : 以下 TRU) の除去
 - a) 中性子吸収物質 (中性子毒) の除去
 - b) 精製された U, Pu 中の放射能の低減
- 3) 放射線損傷や物理的損傷を受けた燃料体の修復

更に再処理後の廃棄物量をできる限り少なくすることにも留意する必要がある。

現在行われている再処理はほとんど燐酸トリブチル (TBP) による溶媒抽出を主体とした方法で行われており、代表的なものに Purex 法がある。Fig. 1 にフローシートを示す⁸⁾。これらの方法では濃硝酸 (~60°C) による材料の腐食、溶媒の放射線損傷などのほか、装置がかなり複雑で

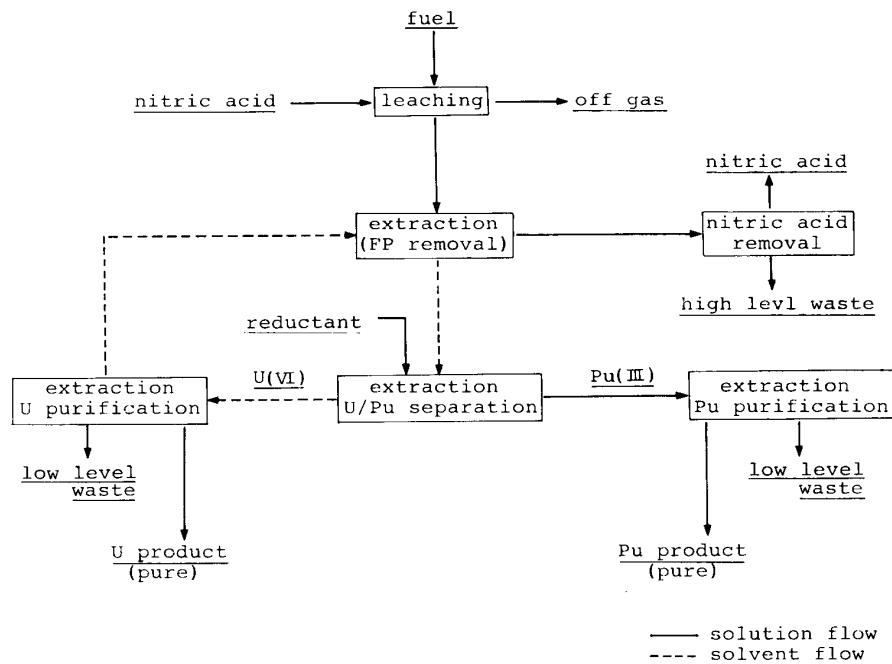


Fig. 1 Flowsheet of Purex process⁸⁾.

7) Benedict, M.; Pigford, T. H.; Levi, H. W.; 清瀬量平訳：原子炉化学工学第IV分冊 燃料再処理と放射性廃棄物管理の化学工学, 第10章, (1983), 日刊工業新聞社。
 8) 三島良績編著：核燃料工学, 第III編, (1962), 東京同文書店。

施設も大型になるという問題を持つが、U や Pu の回収率、除染係数*、精製された U、Pu 純度はいずれも非常に良く、溶媒や硝酸の回収、再利用をはかることにより廃棄物の量も多くない。Table 1 に示す稼働中又は建設中の再処理施設の現状からもこの方法の優秀性・信頼性が理解できよう。

高速増殖炉からの混合酸化物燃料についても実績のある Purex 法を改良することにより再処理を行うことが考えられている⁹⁾。しかし高速増殖炉の使用済燃料は軽水炉のそれに比べて、高燃焼度であること、高 Pu 濃度であること、また燃料の滞留量を少なくするために冷却期間を短くすることが望まれることから、再処理に当たって次のような点が問題となる。

1) 高濃度 PuO₂ のため硝酸中への難溶解性、2) 崩壊熱の除去、3) 溶媒の放射線損傷、4) 高 Pu 濃度による臨界の危険性、そのほかトリチウム等の挙動にも考慮が必要である。また湿式法では硝酸溶液中に燃料を溶解するため、高速炉の冷却材として一般に用いられる Na との反応が問題となり、これを防ぐため予め Na を酸化するような工程を加える必要がある。更に U、Pu 高次同位体やそれに付随する TRU による放射能が大きくなるため同位体分離を行わない限り、たとえ FP を除去しても精製した U、Pu を遠隔操作することが必要になる。

一方 FP による高速中性子の吸収効果は小さいことから、再処理工程で FP の除去に対する要求は熱中性子炉の場合ほど厳しくない。従って遠隔操作を前提とした場合、高速炉燃料の再処理は FP の除去、U と Pu の分離などの面でかなりの単純化が可能であり、各種の方法が研究されている。

3. 乾式再処理の特徴とその原理

現在最も一般的な Purex 法等の溶媒抽出法以外の再処理法には次のようなものがある。

- 1) BiPO₄ を用いた沈澱法やイオン交換法などの湿式法
- 2) 乾式法と総称される水溶液を用いない方法
- 3) 湿式法と乾式法を組み合わせた半乾式法

このうち乾式法は他の方法に比べ次のような利点を有し、特に高速炉燃料の再処理に適すると考えられる。

- 1) 水または溶媒の放射線損傷が少なく、燃料の冷却期間を短くできる。
- 2) 一般に工程が簡単で少なく、装置もコンパクトである。また高温のため反応速度が大きく、操作時間も短い。このため施設は小さくすむ。
- 3) 廃棄物は固体の形で得られ、一般に量も少ない。
- 4) 中性子減速能の大きい水素が存在しないため、臨界の危険が小さく、バッチ処理の場合の処理量を大きくできる。

一方この方法の持つ問題点は次のようなものである。

- 1) 一般に FP の除染が充分でない。
- 2) 高温の操作であるため取り扱い、保守が困難である。
- 3) 腐食性や反応性物質を用いる場合には材料等に考慮が必要となる。

しかしこれらの欠点も近年の遠隔操作技術の進歩¹⁰⁾や新材料の開発により¹¹⁾、解決し得るものと

*除染率とは不純物除去の目安になる値で、処理前の不純物の含有量と処理後の含有量の比で表される。値が大きいほど不純物が良く除去されたことになる。

9) 笹尾信之, 岸本洋一郎, 岡野 義, 河田東海夫, 林正太郎, 秋山孝夫: 原子力工業, 33(6) (1987), 7.

10) 尾崎展彦編: 日本原子力学会誌, 25 (1983), 857.

11) 大野英雄, 勝田博司, 岩本多實: 日本原子力学会誌, 26 (1984), 369.

考えられる。

乾式法は取り扱う燃料の種類により、高温冶金法（金属燃料）、高温化学法（酸化物・炭化物燃料）、フッ化物揮発法に分類されることもあるが、以下では基礎となる分離原理により分類する。実際の再処理ではこれらのうちいくつかを組み合わせたものであり、提案されたいくつかの再処理法について次節で紹介する。

3. 1 揮発性の違いによる方法

3. 1. 1 物理的蒸発法：化学的な反応を用いずに燃料を加熱し、希ガス等の揮発性物質を除去する方法で、液体状態にまで燃料を加熱し、その中に He 等をバブリングしたり、真空状態で蒸留することも考えられている。代表的な揮発性元素の沸点を Table 2 に示す^{12),13)}。金属燃料の場合、Xe や Kr 等の希ガスやハロゲン、特に I、金属として蒸気圧の比較的高い Cs, Sr, Ba

Table 2 Boiling point of elements, fluorides and chlorides.

Elements	b. p. (K)	Fluorides	b. p. (K)	Chlorides	b. p. (K)
U	4408	UF ₆	324	UCl ₆	550
		UF ₄	1730	UCl ₄	1062
Pu	3693	PuF ₆	355	PuCl ₃	2063
		PuF ₄	2313		
Th	5248	ThF ₄	2055	ThCl ₄	1194
Na	1155			BeCl ₂	805
Rb	961	MoF ₆	307	MoCl ₆	268
Cs	973	FeF ₃	1203	FeCl ₃	588
Mg	1363	ZrF ₄	1181	ZrCl ₄	608
Ca	1757	RuF ₅	545		
Sr	1654	VF ₅	321	VCl ₅	433
Ba	1973	NbF ₅	506	NbCl ₅	520
Cd	1038	TaF ₅	502	TaCl ₅	507
Zn	1180	TeF ₆	234	TeCl ₄	689
Te	1261	IF ₅	284	ICl ₃	337
I	456				
Kr	120				
Xe	165				

等の除去が可能である。また後述する Mg, Zn, Cd と U, Pu を合金化させて精製する方法では、最終的にこの Mg 等を蒸発させ、U, Pu を分離する。この方法は非常に単純であるが、大部分の FP は除去されず、除染はあまり期待できない。

3. 1. 2 酸化揮発法：酸化物燃料や炭化物燃料を空気や酸素気流中で加熱・酸化し、FP の一部を除去する方法である。酸化物燃料に対する Airox 法¹⁴⁾、炭化物燃料に対する Carbox 法¹⁵⁾がある。これらの方法では Xe, Kr などの希ガスの他、I, Mo, Te, Ru, Cs 等が除去されるが、大部分の FP は除去できない。

12) Kubaschewski, O.; Alcock, C.B.: *Metallurgical Thermochemistry, 5th ed.*, (1979), Pergamon.

13) Barin, I.; Knacke, O.: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, (1973), Springer Verlag.

14) 菅野昌義：日本原子力学会誌，2 (1960)，37.

15) 乾式再処理研究専門委員会：日本原子力学会誌，9 (1967)，530.

3. 1. 3 フッ化物揮発法: U 及び Pu の六フッ化物の揮発性を利用して FP と分離する方法で除染率が非常に良く, 多くの研究が行われた. 主要な揮発性フッ化物の沸点を Table 2 に示す^{12), 13)}.

金属又は酸化物燃料 (予め H₂ で UO₂ まで還元する場合もある) を HF で UF₄ までフッ化し, F₂ や BrF₃ 等のハロゲン間化合物で UF₆ とし揮発させる. 反応は流動層¹⁶⁾や熔融塩¹⁷⁾又は HF-NO₂ 浴中で¹⁸⁾で行われる. また熔融塩増殖炉の燃料塩 (LiF-BeF₂-ThF₄-UF₃) からの U の回収にも同様な方法の利用が考えられた¹⁹⁾.

フッ化物の揮発過程で多くの FP が除去されるが, Nb, Ru, Mo, Sb, I, Te などは UF₆ や PuF₆ に随伴するため, 分溜法, NaF や MgF₂ 等を用いた吸着法によりこれらを除去する²⁰⁾. Pu については PuF₆ が UF₆ に較べて不安定であり, また Na, Rb, Cs などと安定な複塩を形成するため²¹⁾, その回収に当たっては特別な考慮が必要である.

フッ化物揮発法は FP の除去も良く, 操作も単純で経済性も良好である¹⁵⁾. また製品の形が UF₆ であるため, 分離された U を再濃縮する場合にはフッ化工程を必要としない等の利点を有する. しかし前述のように Pu の回収, 高温での F₂ ガスの取り扱い技術などが問題点として挙げられる.

3. 1. 4 塩化物揮発法: 燃料を Cl₂, HCl, CCl₄ 等で塩化し, 揮発性の差異や選択的な吸脱着により U, Pu の分離・精製を行う方法であり²²⁾, 湿式法やフッ化物揮発法の前処理としても有効である. Table 2 に代表的な揮発性塩化物の沸点を示す^{12), 13)}. しかし UCl₆ の沸点がフッ化物の場合それより高いこと, Pu の分離が困難であること, FP の除去が困難であることなどの問題がある.

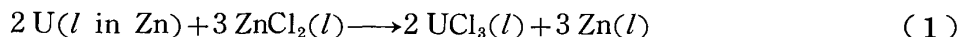
3. 2 選択的な酸化・還元による方法

対象となる燃料に酸化剤や還元剤, 又はこれらを含んだ物質を接触させ U や Pu と FP を二つ以上の相に分配して精製する方法である. 二液相を用いた場合, 一種の抽出操作とみなせる. 熔融塩から金属, 金属から熔融塩, 金属からスラグ, スラグから金属への抽出などの組合せが考えられる.

3. 2. 1 金属から熔融塩への抽出: 金属燃料を酸化剤を含む熔融塩と接触させて特定成分を熔融塩中に移動させる. 燃料は固体のまま用いる場合も考えられるが, 融点以上の高温で操作する場合や Mg, Zn, Cd, Ag 等の金属中に溶解し, 液体合金として用いる場合も多い. Table 3 に代表的な塩化物の生成自由エネルギーを示す^{12), 13)}.

酸化剤としては ZnCl₂, MgCl₂, UF₄ 等が挙げられる. アルカリ土類金属等の卑な元素はすみやかに塩中に移し, 貴な元素は金属中に残る.

たとえば使用済金属燃料を融解した Zn 中に溶解し, この合金を LiCl-KCl-ZnCl₂ と接触させると, 合金中の U は次式のように ZnCl₂ により酸化され熔融塩中に移動する.



- 16) Barghusen, J. J.; et al: *Progress in Nuclear Energy, series III, Process Chem.*, Vol. 4, chap. 5, (1970), Pergamon.
- 17) Ork Ridge National Laboratory, Chemical Technology Division: ORNL-3627, (1964).
- 18) Brookhaven National Laboratory: BNL-516, (1958).
- 19) Lindauer, R. B.: ORNL-TM-2578, (1958).
- 20) 青地哲男, 瀬川 猛, 辻村重男: 日本原子力学会誌, 10 (1968), 66.
- 21) Penneman, R. A.; et al: J. Am. Chem. Soc., 87 (1965), 5803.
- 22) Steunenbergh, R. K.; Vogel, R. C.: *Reactor Hand Book, 2nd ed.*, Vol. 2, Chap. 6, (1961), Interscience.

Table 3 Free energies of formation of oxides and chlorides.

Oxides	$-\Delta G_f$ (1500K)		Chlorides	$-\Delta G_f$ (1000K)	
	kcal/mol	(kcal/g-eq. O)		kcal/mol	(kcal/g-eq. Cl)
UO ₂	197.6	(98.8)	UCl ₃	161.9	(54.0)
PuO ₂	186.1	(93.1)	PuCl ₃	176.1	(58.7)
ThO ₂	229.5	(114.8)	ThCl ₃	176.3	(58.8)
			LiCl	78.8	
			NaCl	75.4	
			RbCl	79.0	
			CsCl	82.8	
BeO	109.3		BeCl ₂	90.5	(45.2)
MgO	103.2		MgCl ₂	115.8	(57.9)
CaO	115.1		CaCl ₂	155.9	(78.0)
BaO	99.1		SrCl ₂	162.4	(81.2)
			BaCl ₂	167.4	(83.7)
Y ₂ O ₃	352.8	(117.6)	YCl ₃	177.3	(59.1)
			LaCl ₃	200.0	(66.7)
CeO ₂	186.8	(93.4)	CeCl ₃	199.0	(66.3)
Sm ₂ O ₃	329.0	(109.6)	SmCl ₃	186.0	(62.0)
Gd ₂ O ₃	331.9	(110.6)	GdCl ₃	182.8	(60.9)
MoO ₂	77.8	(38.9)			
ZnO	41.2		ZnCl ₂	66.6	(33.3)
ZrO ₂	191.9	(95.9)	ZrCl ₂	68.4	(34.2)
			CdCl ₂	58.3	(29.2)
			FeCl ₂	53.5	(26.8)

Pu 及びアルカリ土類金属，希土類元素等の比較的卑な FP も ZnCl₂ により酸化され溶融塩中に移動し，合金中に残る Zr など比較的貴な元素と分離される。

一方，酸化剤として MgCl₂ 等を用いれば U を合金中に残し，より卑な希土類等を溶融塩中に移動，U から分離することも可能である。

この方法は液体金属増殖炉 (Bi-U 合金燃料) の再処理に関して研究され²³⁾，高速増殖炉からの混合酸化物燃料の処理を目的とした塩輸送法と呼ばれる方法²⁴⁾，溶融塩増殖炉 (MSBR)²⁵⁾ や IFR 再処理プロセスの一部²⁶⁾にも利用が考えられている。

3. 2. 2 溶融塩から金属への抽出：対象となる燃料をそのまま，あるいは処理して溶融塩中に溶解し，還元剤を含む融解金属と接触させて特定の成分を金属中に抽出する方法である。融解金属としては Zn, Mg, Cd, 還元剤として Li, Mg, Zn 等が用いられる。

貴な元素は選択的に還元され，卑な元素は溶融塩中に残る。この方法と前述の金属から溶融塩への抽出を組み合わせれば有効に U, Pu と FP の分離が可能である。

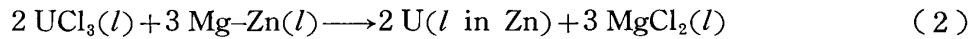
例えば，U 及び比較的卑な FP イオンを含む溶融塩化物を Mg-Zn 合金と接触させると，Mg 濃度の制御により U のみが Mg により還元され FP と分離される。

23) Dwyer, O. E.; Teitel, R. J.; Wiswall, R. H., Jr.: Proceeding of Intern. Conf. on the Peaceful Use of Atomic Energy, 9 (1956), 604.

24) Chiotti, R.; Klepfer, J. S.: Ind. Eng. Chem. Process Desi. and Devel., 4 (1965), 232.

25) Rosenthal, M. W.; et al: Atomic Energy Rev., 9 (1971), 601.

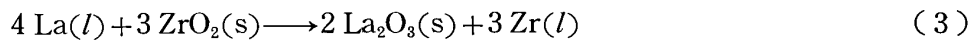
26) Burris, L.: Chem. Eng. Prog., 82 (1986), 35.



このような方法は液体燃料増殖炉の再処理プロセスの一部²³⁾, 塩輸送法²⁴⁾, MSBR 燃料の再処理²⁵⁾としても研究された。また再処理に熔融塩を用いたときの塩廃棄物もこの方法により減容できる。

3. 2. 3 金属とスラグ間の抽出: この方法は金属燃料を用いた高速増殖炉の燃料再処理のために研究された方法である²⁷⁾。

融解させた燃料を ZrO_2 , MgO 等と接触させると, 卑な FP が酸化され酸化物として金属から分離される。Table 3 に主要な酸化物の生成自由エネルギーを示す^{12), 13)}。 ZrO_2 を用いた場合, この方法により Ce, La, Cs, Sr 等が除去された。



一方この操作により生じる酸化物は一部 U, Pu を含むため, Mg-Zn 合金を接触させてこれらを還元回収した。

この方法では貴な FP の除去は不可能であり, 酸化剤として働く Zr なども必然的に混入することになり, 除染については期待できない。

3. 3 電解精製法

熔融塩を用いて電解を行い, 陽極からの溶出, 陰極への析出を電位により制御し, U や Pu と FP を分離・精製する方法である。溶媒塩としてはフッ化物又は塩化物が通常用いられる。一例

Table 4 Electromotive force series in LiCl-KCl eutectic melt*.

Couple	$E_m^0(\text{Ag})$	Couple	$E_m^0(\text{Ag})$	Couple	$E_m^0(\text{Ag})$
Li ⁺ /Li	-2.593	Sm ³⁺ /Sm ²⁺	-1.002	Bi ³⁺ /Bi	0.087
Na ⁺ /Na	-2.50	Pu ³⁺ /Pu	-0.976	Mo ³⁺ /Mo	0.119
H ₂ , Fe/H ⁻	-2.25	Am ³⁺ /Am	-0.866	Re ⁴⁺ /Re	0.394
Ce ³⁺ /Ce	-2.183	Zn ²⁺ /Zn	-0.839	UO ₂ ²⁺ /UO ₂	0.442
La ³⁺ /La	-2.126	V ²⁺ /V	-0.806	I ₂ , C/I ⁻	0.473
Y ³⁺ /Y	-2.109	Cm ³⁺ /Cm	-0.748	Pd ²⁺ /Pd	0.513
Nd ³⁺ /Nd	-2.097	Pu ⁴⁺ /Pu	-0.634	Rh ³⁺ /Rh	0.526
Gd ³⁺ /Gd	-2.066	Cd ²⁺ /Cd	-0.589	Ru ³⁺ /Ru	0.615
Mg ²⁺ /Mg	-1.853	V ³⁺ /V	-0.550	Te ²⁺ /Te	0.63
Th ⁴⁺ /Th	-1.531	Np ⁴⁺ /Np ³⁺	-0.459	NpO ₂ ²⁺ /NpO ₂	0.723
U ³⁺ /U	-1.496	Fe ²⁺ /Fe	-0.445	Pt ²⁺ /Pt	0.727
Be ²⁺ /Be	-1.312	Nb ^{3+(?)} /Nb	-0.43	Pt ⁴⁺ /Pt ²⁺	0.763
Np ³⁺ /Np	-1.311	U ⁴⁺ /U ³⁺	-0.433	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0.797
U ⁴⁺ /U	-1.230	Ta ⁴⁺ /Ta	-0.238	NpO ₂ ⁺ /NpO	0.815
Zr ⁴⁺ /Zr ²⁺	-1.153	Ni ²⁺ /Ni	-0.068	Au ⁺ /Au	0.948
Hf ⁴⁺ /Hf	-1.108	V ³⁺ /V ²⁺	-0.037	Pu ⁴⁺ /Pu ³⁺	1.025
Np ⁴⁺ /Np	-1.098	Fe ³⁺ /Fe	-0.031	Cl ₂ , C/Cl ⁻	1.033
Zr ⁴⁺ /Zr	-1.088	Ag ⁺ /Ag	0.000		
Zr ²⁺ /Zr	-1.02	HCl/H ₂ , Pt	0.017		

*temp.: 723 K, standard state: 1 mol/kg, reference electrode: Ag⁺/Ag

27) Hessen, J.C.; Feldman, M.J.; Burris, L.: ANL-6605 (1963).

として Table 4 に共融組成の LiCl-KCl 熔融塩中での各元素の標準酸化・還元電位を示す²⁸⁾。

金属燃料の場合は燃料自体を陽極として熔融塩中に浸漬するか、低融点金属中(この場合は U, Pu より貴な金属に限られる)に溶解し、液体の合金として用いる。陰極には Fe や炭素棒などが用いられるが、低融点金属を用いて合金として析出させることも可能である。陽極と陰極の電位、熔融塩や陽極金属の組成を適切に選べば、陰極には純粋な U や Pu のみが析出し、貴な元素は陽極泥または合金中に残り、卑な金属は熔融塩中に残る。

一方、酸化物燃料ではこれを熔融塩中に溶解し、陰極に金属または酸化物の形で析出させる。

電解により再処理を行った例としては、Salt Cycle 法と呼ばれる方法²⁹⁾で酸化物燃料の再処理に電解精製を用いた研究、金属燃料の再処理についても向坊らの研究³⁰⁾がある。また電解精製により高純度 Pu を得た例³¹⁾もあり、後述の IFR の燃料も電解精製により再処理が行われる。

しかし、陽極泥、陽極合金中および熔融塩中にも FP が残るため、これらから FP を除去し、精製・再利用するための方法も併せて確立する必要がある。更に析出した U と Pu は普通熔融塩を伴うため脱塩洗浄が必要である。

3. 4 溶解度差による方法

3. 4. 1 分別晶析法: Zn や Hg 中への U, Pu の溶解度が温度により著しく変化することを利用した方法である。Fig. 2 に Zn 中への各元素の溶解度の温度依存性を示す³²⁾。

Zn を用いたものを Pyrozinc 法³³⁾, Hg を用いたものを Hermex 法³⁴⁾と呼ぶ。また液体金属燃料高速増殖炉の燃料に U-Pb-Bi-Sn 合金を用い、U を USn_3 として析出させ FP と分離する方法³⁵⁾も研究された。

3. 4. 2 選択溶解法: U や Pu の融点以上の温度でこれらをあまり溶かさない融解金属を用いて、U や Pu と金属の二液相を作り精製・分離を行う³⁶⁾。融解金属としては Mg, Ag, Ca などが考えられた。

たとえば 1000°C で Mg はほとんど U を

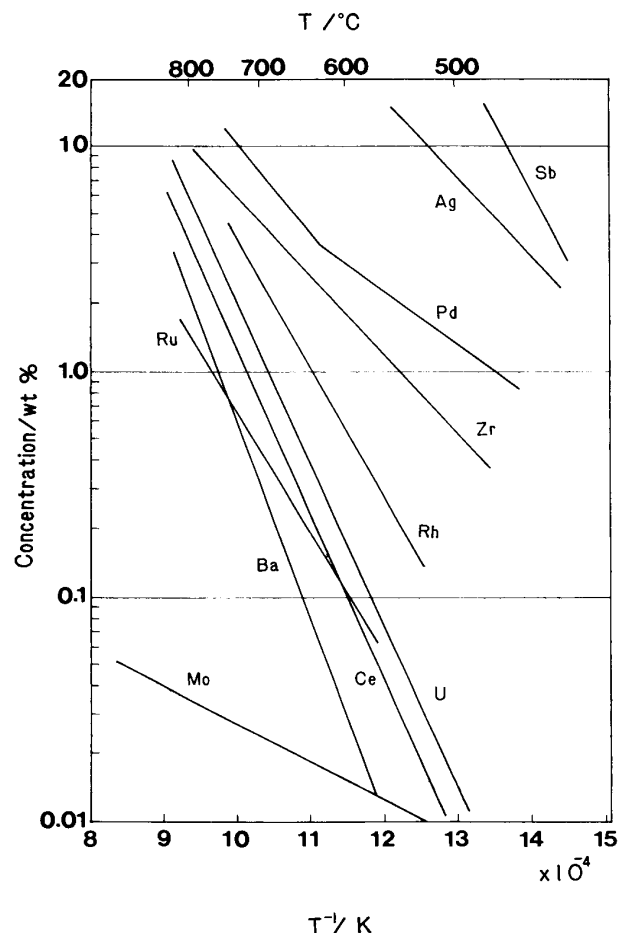


Fig. 2 Temperature dependence of individual solubilities of various metals in zinc melt.

- 28) Bard, A. J.; ed.: *Encyclopedia of Electrochemistry of Elements*, Vol. X, Fused Salts System, (1976), Marcel Dekker.
- 29) Harmon, K. M.; Jansen, G., Jr.: *Progress in Nuclear Energy, series III, Process Chem.*, Vol. 4, chap. 6, (1970), Pergamon.
- 30) 向坊 隆, 菅野昌義, 小久保三也: 日本原子力学会誌, 7 (1965), 410.
- 31) Mullins, L. J.; Morgan, A. N.: LA-8943, (1981).
- 32) Feder, H. M.; Dillon, I. G.: *Reactor Hand Book, 2nd ed.*, Vol. 2, Chap. 7, (1961), Interscience.
- 33) Schrait, J. H.; Levenson, M.: *Proceeding of 2nd Intern. Conf. on the Peaceful Use of Atomic Energy*, 17 (1958), 361.
- 34) Feder, H. M.; Teitel, R. J.: *ibid.*, 17 (1958), 383.
- 35) Teitel, R. J.: *Nucleonics*, 14(4) (1956), 72.
- 36) Pierce, R. D.; Burris, L.: TID-8540, (1964).

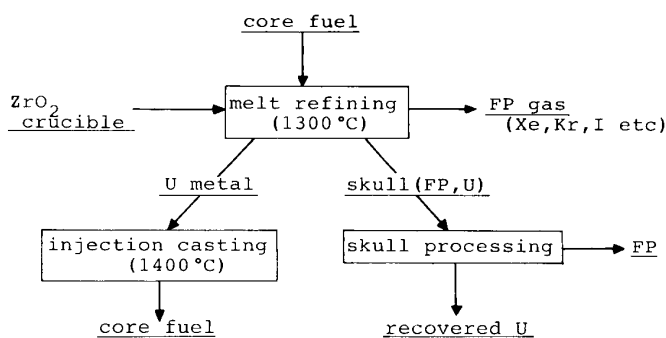
溶解しないが, Pu はよく溶解する. 従ってこの方法で簡単に U と Pu の分離が行える.

しかし Mg の蒸気圧は U の融点付近ではかなり大きい (~ 760 mmHg at 1107°C). また Ag は処理後の Pu との分離に問題がある.

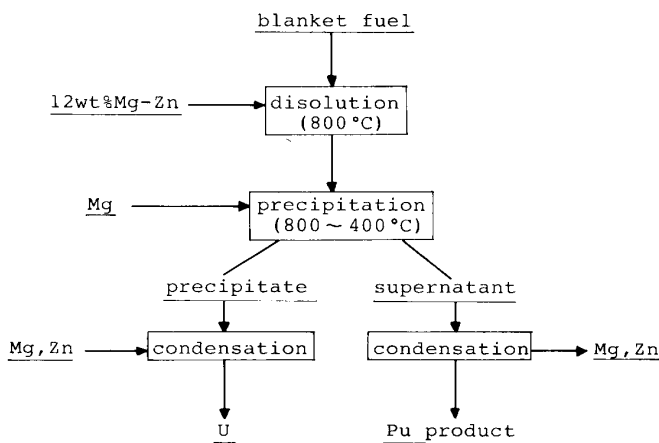
3. 4. 3 沈殿法: 熔融塩中に酸化物や酸素を添加し, 成分の一部を酸化物として沈殿させ除去する. MSBR 燃料塩中の Pa を除去するため燃料塩中に BeO 等を加え, または HF-H₂O-Ar 混合ガスを吹き込むことにより Pa 酸化物を沈殿させる研究³⁷⁾が行われた.

3. 5 その他の方法

上記の他, 帯域融解法³⁸⁾や気相分解法による精製が試みられた. Th-U 合金の再処理を帯域融解法で行い, ある程度の除染が報告されている³⁹⁾. 気相分解法はヨウ化物を用いて行われ, かなりの除染が行われた⁴⁰⁾.



a) core fuel reprocessing



b) blanket fuel reprocessing

Fig. 3 Flowsheet of melt refining process.

4. 乾式法による使用済燃料の再処理

実際の再処理は燃料の種類, 用途に合わせて, 前節で述べた方法を単独または組合せたものであり, 更に使用済燃料集合体の解体工程, 廃棄物の減容や溶媒の回収工程, 再生燃料の加工・成型工程をもプロセスの一部として捉える必要がある.

本節では現在までに提案された乾式再処理法のうち, 金属燃料の再処理法について解説を行う.

4. 1 融解精製法^{27), 41)}

米国アルゴンヌ国立研究所 (ANL) で EBR-II (高速増殖炉) からの金属燃料の再処理のため開発された方法で, プロセスの簡略化・合理化に特徴がある. フローシートを Fig. 3 に示す.

炉心燃料* の処理は, 脱被覆工程→融解精製工程→射出成型工程と融解精製残渣処理工程からなり, ブランケット燃料**の処理は脱被覆工程→U・Pu

*増殖炉中心部を構成する燃料で核分裂性物質を多く含み, 主として核分裂を起こす.

**増殖炉の中心を包むように置かれる燃料で核分裂性物質はあまり含まず, 主として中心から逃れてくる中性子を吸収して ²³⁹Pu などの生成を行う.

37) 菅野昌義: 日本原子力学会誌, 2 (1960), 767.

38) Antill, J. E.: Nuclear Power, 2 (1956), 155.

39) Burch, R. D.; Young, C. T.: NAA-SR-1735, (1957).

40) Robb, W. L.: KAPL-1788, (1957).

41) Burris, L.; et al: Proceeding of 2nd Intern. Conf. on the Peaceful Use of Nuclear Energy, 7 (1958), 401.

分離工程からなる。いずれの場合も脱被覆は機械的方法による。

4. 1. 1 炉心燃料の再処理：融解精製は ZrO_2 ルツボ中で炉心燃料を高純度 Ar 雰囲気下、 $1300\sim 1400^\circ C$ で1~3h 融解することにより行われる。この過程で Xe, Kr など希ガスや I, 更に Cs, Cd, Rb など揮発性 FP が蒸発、除去される (3.1.1 参照)。同時に融解した燃料中に含まれる反応性の大きい元素, Sr, Ba, Y, 希土類元素, Te などはルツボ材料の ZrO_2 と反応して酸化物となり、ルツボ表面に付着、金属から除去される (3.2.3 参照)。この方法で上記の FP を除去できるが、Zr, Nb, Mo など貴な元素は除去されず、全体として数%の不純物を含む合金となる。しかしその後の研究でこれら不純物は照射下の燃料のスウェリングを抑制する働きを持つことが判り³⁾、合金の要素の一つとして総称してフィッシュム (Fs) と呼ばれるようになった。

ZrO_2 ルツボと燃料の反応により得られる酸化物には、Uの一部が酸化物として含まれるため、これを回収する必要がある。また以上の方法では燃料サイクルの回数に従って Zr 等が蓄積されることになる。このため生じた酸化物と燃料のうち5%程度を一括処理してUの回収とFPの除去を行う。処理は後で述べる Pyrozinc 法と呼ばれる方法でおこなわれた³³⁾。

4. 1. 2 ブランケット燃料の再処理：ブランケット燃料再処理の目的は Pu の回収である。まず燃料は 12 wt% Mg-Zn 合金に溶解され、その後これに Mg を加え濃度を 50 wt% とするとウラン溶解度が減少してUが晶析する (3.4.2参照)。晶析物を分離して蒸留することによりUが、合金を蒸留することにより Pu が得られる。

この方法は揮発法、部分酸化法、分別晶析法、選択溶解法を組み合わせた方法であり、プロセス全体としてみた場合Uの99%以上が回収され、必要な FP の除去が行われる。またブランケット燃料から Pu の95%が回収され、Pu 製品の Pu 比は $Pu/(Pu+U)\sim 0.65$ である。しかしこの方法では FP の除去があまり行われなため遠隔操作による再処理及び成形が必要である。金属燃料の場合射出成型法により遠隔操作で成形が可能で、ANL では既にこの方法で数万本の処理を行っている³⁾。

4. 2 Pyrozinc 法³³⁾

前項で述べた融解精製法のプロセスの一部として考案された分別晶析法を中心とした再処理法であり、処理の対象は酸化物と金属の混合物である。Fig. 4 にフローシートを示す。

まず O_2 により金属の酸化を行い、生じた酸化物に塩化物フラックスを混合し、融解した Zn と接触させる。この過程で貴な FP は Zn 中に移るが、U や卑な FP は塩中に残る (3.2.2 参照)。Zn を分離した後、塩を 5 wt% Mg-Zn 合金に接触させUを合金相に抽出する (3.2.1参照)。次にこの合金を冷却すると U は U_2Zn_{17} として晶析す

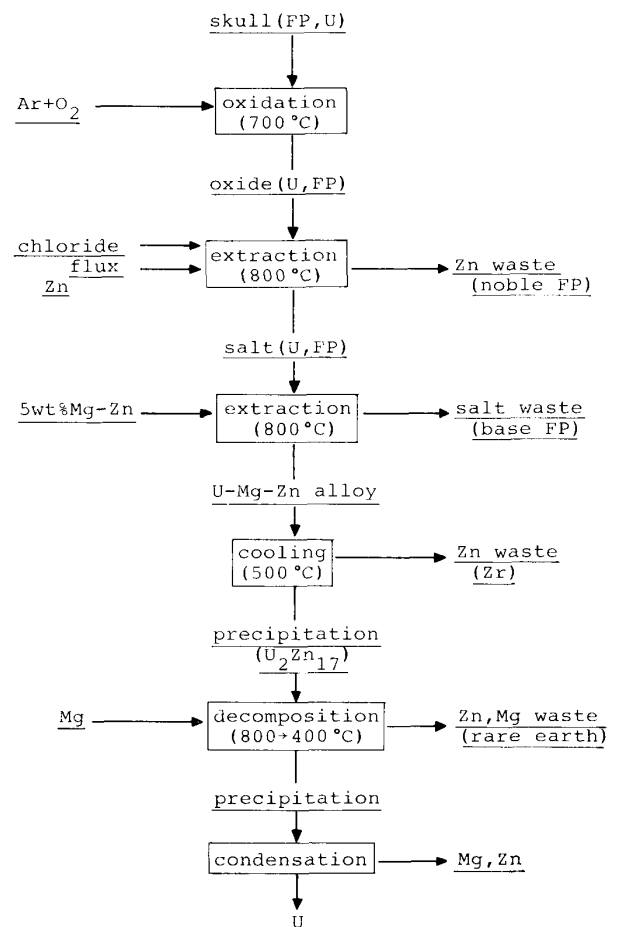


Fig. 4 Flowsheet of pyrozinc process for skull processing of melt refining.

る (3.4.1参照). この晶析物を分離して Mg を加えると金属間化合物が分解され Zn が除去されるとともに, 付随した FP も除去され, U が晶析する (3.4.2参照). 晶析物から Zn と Mg を蒸留除去して U を得る.

この方法は融解精製法中では全体のプロセスの一部として機能していた. しかしこの方法単独でも再処理は可能であり, Pu の回収工程を加えれば混合酸化物燃料の再処理にも利用できる. また金属燃料の再処理への応用も可能である.

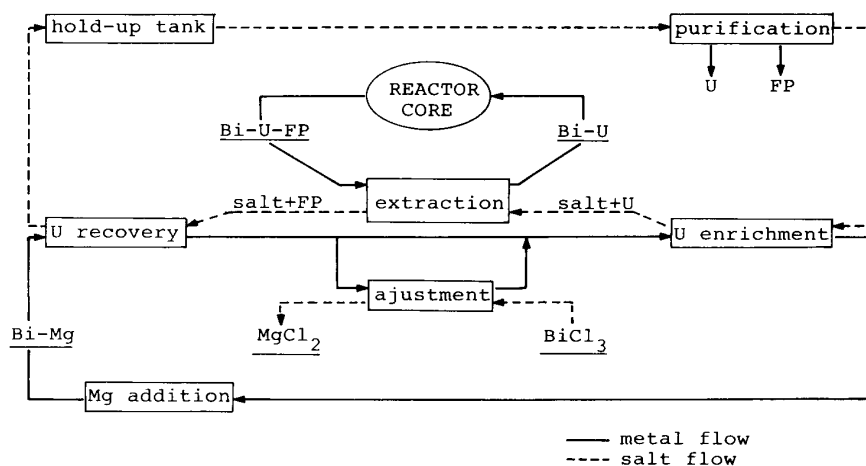
4.3 液体金属燃料の再処理²³⁾

Th 燃料サイクルに関連して検討された液体金属燃料炉の炉心燃料 (Bi-U) 及びブランケット燃料 (Th_3Bi_5 を Bi 中に分散した燃料) の再処理を目的に研究された方法である. 液体金属燃料の利点を活かした連続再処理に特徴がある.

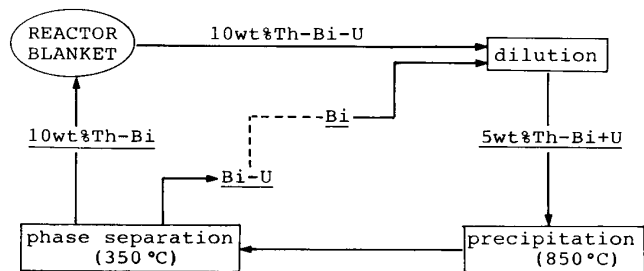
提案された方法のうちの一例を Fig. 5 に示す. この方法は揮発性の FP と比較的卑な FP の除去を対象とし, 貴な FP は中性子毒や絶対量の観点から連続除去の必要がないものとし, 対象としていない. この方法では循環する融解金属と熔融塩を向流接触させて FP の除去と U の回収または添加を連続的に行う.

まず炉心燃料は KCl-LiCl-MgCl_2 熔融塩と接触し, 卑な FP を熔融塩中に移動, 除去する (3.2.1参照). この FP を含む塩を Bi-Mg 合金と接触させて U を合金中に回収し, この合金を炉心燃料と接触する前の塩に接触させ, 塩中の U を富化する (3.2.1参照).

ブランケット燃料の処理は U の回収を目的とする. まずブランケット燃料を Bi で希釈, 昇温して U を溶解させた後, 350°C まで冷却して Th_3Bi_5 として晶析沈殿させる (3.4.1参照). 二相



a) core fuel reprocessing



b) blanket fuel reprocessing

Fig. 5 Flowsheet of reprocessing for liquid metal fuel reactor.

分離した上層の一部を分離してUを回収すると共に、昇温して Th を再分散させる。

この方法は融解金属と熔融塩を用いた部分酸化法と分別晶析法による再処理法である。

4. 4 IFR の燃料再処理^{26), 42)}

U-Pu-Zr 合金を燃料とする高速増殖炉と高温冶金法による再処理施設を一体化した施設が ANL により提案されている。用いる合金燃料は EBR-II で用い、前述の融解精製法により再処理された U-Fs 合金を発展させたものである。従って再処理の目的も融解精製と同様で、主としてUと Pu の回収に留意されている。

現在考えられている方法のフローシートを Fig.6 に示す。炉心燃料の処理は、剪断→電解精製→金属・塩分離→射出成型の各工程からなり、ブランケット燃料の処理は、剪断→電解精製→金属・塩分離→ハライドスラッキング→射出成型の各工程からなる。このうちハライドスラッキング工程で得られる塩は PuCl₃ が富化されているので、炉心燃料の電解精製工程の塩に加える。

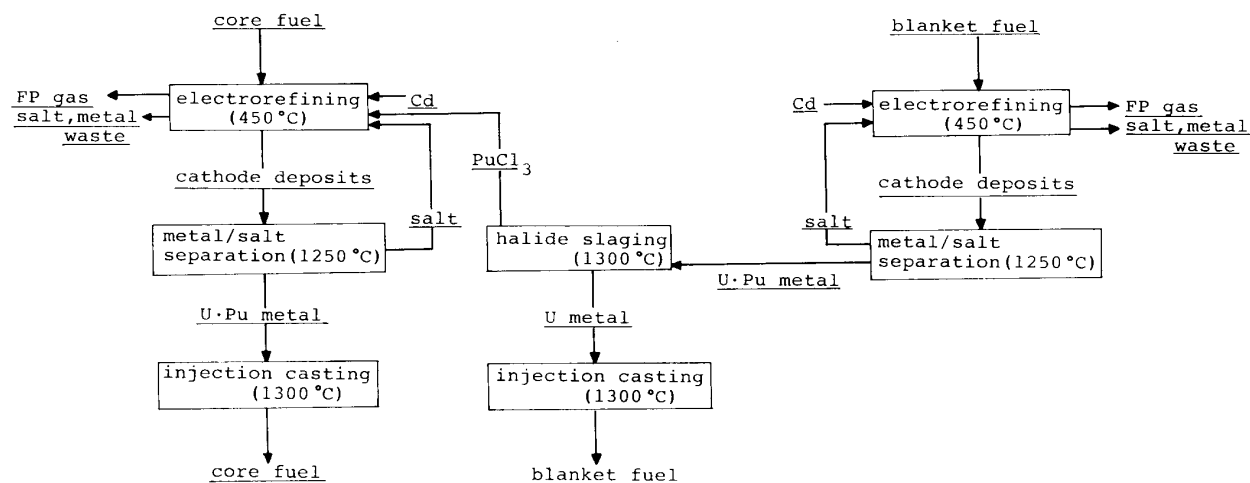


Fig.6 Flowsheet of reprocessing for IFR fuel.

またこの炉の燃料は燃焼度が大きい
ため、スウェリングを起こした燃料と被覆材が相互作用により固着していることが設計上の前提となっている。従って被覆材を機械的に除去することは考えられていない。

4. 4. 1 電解精製：剪断された燃料は Fig. 7 に示される電解槽を用い⁴²⁾、共融組成の BaCl₂-CaCl₂-LiCl または BaBr₂-CaCl₂-LiCl-NaCl 熔融塩中で、燃料を溶解した Cd 合金を陽極に、Fe を陰極にして行われる。また熔融塩中には少量の UCl₃ が加えられ、更に炉心燃料用電解槽にはハライドスラッキング工程で得られた PuCl₃ の富化された塩が加えられ

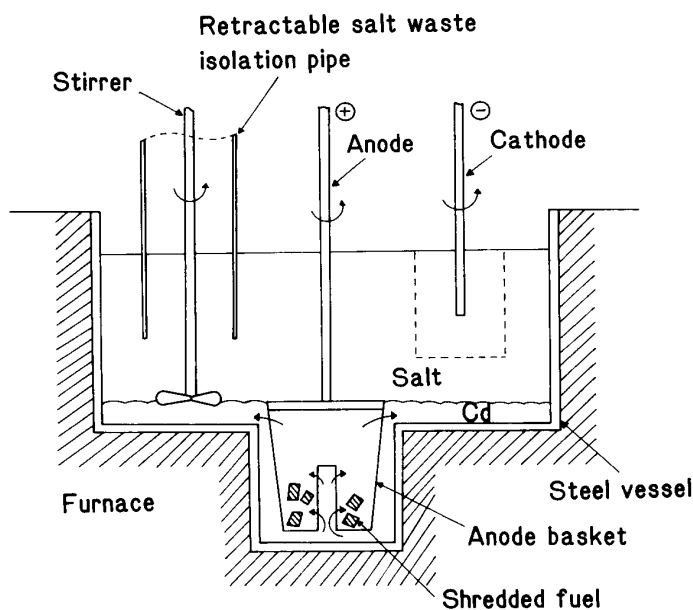


Fig.7 Electrorefining cell for reprocessing of IFR fuel.

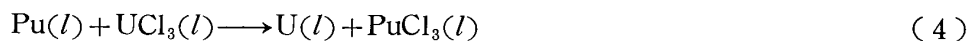
42) Walters, L.C.; Burris, L.: Trans. Am. Nucl. Soc., 50 (1985), 204.

る。操作温度は 450~500°C である。

この方法により次のような精製が行われる。まず切断された燃料を Cd 中に溶かす際に被覆材のステンレス鋼と Cd に溶けにくい FP が分離され、Xe, Kr など希ガスも揮発する (3.1.1 参照)。更に電解の際の条件により陰極に U, Pu だけを析出させることができる (3.3 参照)。但し Zr は電解によっても分離し難いと言われているが、燃料自体がスウェリングを抑制するため 10 wt% 程度の Zr を含む合金であるので問題は少ない。

このようにして得られた U, Pu 電析物を 1250°C で融解して塩を分離し、炉心燃料の処理工程ではこれを射出成型工程におくり、成形して炉心燃料とする。一方ブランケット燃料の処理ではこれを次に述べるハライドスラッシング工程におくる。

4. 4. 2 ハライドスラッシング：ブランケット燃料の再処理では U と Pu の分離が肝要であり、電解により得られた U・Pu 電析物から塩を分離した後、ハライドスラッシングにより分離を行う。ハライドスラッシングは 1250~1300°C で融解した U・Pu 合金を CaCl₂-BaCl₂-UCl₃ 溶解塩を接触させることにより行う。この過程で次式により Pu は UCl₃ により酸化され PuCl₃ となり塩側に移る。



Pu の富化された塩は炉心燃料の電解精製工程に用いられ、一方残った U は塩分離後、射出成型により成形しブランケット燃料とする。

4. 4. 3 廃棄物処理：電解精製で用いた Cd 陰極中には貴な FP が、熔融塩中には卑な FP が残る。このうち Cd は蒸留法により、熔融塩は Cd-Li 合金との抽出により、いずれも除染・減容が可能であり、これらの処理の後廃棄または再循環される。

以上述べた方法により、U, Pu の回収率は各々 98%, 95% 以上と報告されており、また実際の FP を模擬して調製した合金を使った実験でこれらの元素が十分に除去されることが報告されている⁴³⁾。

しかし今後の研究の過程で改良の行われる余地もある。例えばハライドスラッシングは 1300°C 前後の温度で行われるが、このような高温での操作では材料の損耗が大きい。BeO ルツボは使用可能と報告されているが、ハライドスラッシング工程を省き、電解精製の段階で電析条件を変化させ Pu-U 合金と U を別個に電析させるという提案⁴⁴⁾や、電解精製に Cd 以外の金属の使用も考慮されている。

この方法は金属燃料の高速増殖炉の持つ特性とも良く適合し、全体として非常に単純で、廃棄物量も少なく、施設もかなり小さくできる。また原子炉と再処理施設を一体化することにより、輸送コストや核燃料サイクルにおける燃料のインヴェントリーを低減できる。このため再処理に要する費用も現存の方法をかなり下回ることが試算されている⁴⁵⁾。しかし一方では上述のとおり、この方法は必ずしも確立された方法ではなく、今後より一層の研究が行われ、改良が進むものと思われる。

43) Johnson, T.R. : Résumé for CRIEPI/EPRI Workshop, *IFR Fuel Reprocessing and Waste Treatment*, Argonne, (1986).

44) 伊藤靖彦 : 第6回 MFC サブワーキンググループ会議資料, 東京, 1987.

45) Lineberry, M. J. ; Phipps, R. D. : Résumé for CRIEPI/EPRI IFR Special Meeting, *Design Description and Cost Estimates*, Argonne, (1986).

5. 結 言

現在エネルギー有効利用法の進展と比較的安定した原油価格のため、エネルギー供給は逼迫してはいない。しかし今後再び石油価格の上昇とそれに伴うエネルギー供給の逼迫は十分に予想されることである。このため原子力エネルギーの開発、特に増殖炉技術の開発が必要とされるであろう。本報ではこのような観点から使用済核燃料の乾式再処理法、特に金属燃料に対する方法について解説を加えてきた。

乾式再処理は湿式法にないいくつかの利点を有し、湿式法を補い、特に高速増殖炉燃料の再処理にあたっては湿式法に変わる方法として今後も研究が進められていくものと考えられる。しかし原子力の利用を考える場合には原子力の持つ特殊性ゆえ、絶対に安全であることが確認されねばならない。このため新技術の導入は予め十分な検討を要し、実証実験の裏付けが不可欠である。乾式再処理技術にもその実用化までには数々の解決すべき問題が残されている。既に言及したように、これらの問題の解決に当たっては、本研究所の持つハロゲン化製錬、精製の経験や技術の応用が必要であり、本研究所の果たし得る役割は大きいと考えられる。

最後に本資料のため多くの貴重な文献を示して頂いた常盤井守泰博士を始めとする電力中央研究所の皆様、並びに本資料作成に当り図面整理に御協力下さった東北大学選鉱製錬研究所 伊藤良雅技官に深謝の意を表します。