

## 6-1 再処理の概要

### 1. はじめに

再処理とは、使用済み核燃料からウラン(U)とプルトニウム(Pu)を再使用するために分離回収する化学処理のことをいう。ここでいう使用済み核燃料とは、発電用原子炉において燃焼させたものであり、核分裂性物質である<sup>235</sup>Uが減少すると同時に核分裂生成物(FP)が蓄積し、中性子吸収や燃料の物理的損傷を引き起こすことから、ある一定期間燃焼させた後、原子炉から取り出されたものを指す。「使用済み」といっても、その組成はUが約95%を占めており、しかも核分裂性物質である<sup>235</sup>Uの比率は、天然ウランの同位体組成よりも高い。また、核分裂親物質である<sup>238</sup>Uの中性子捕獲反応に起因して、新たに生成するPuが含まれており、その中には核分裂性物質である<sup>239</sup>Puや<sup>241</sup>Puが存在する。従って、使用済み核燃料中のUとPuを回収し、再び発電用原子炉の燃料として利用することが再処理を行う目的である。再処理法の総論については文献1)-4)などを参照されたい。

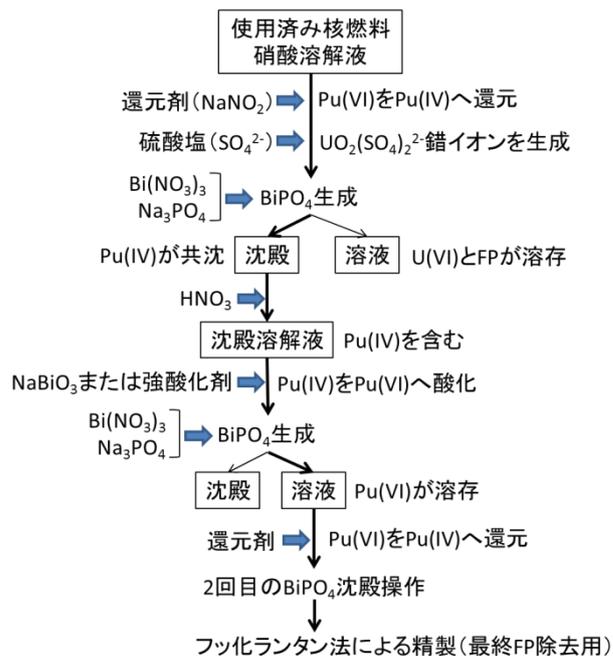
### 2. 再処理の歴史的背景

再処理の技術開発は、第二次世界大戦中の軍事開発が発端となっている。従って当時は、原子爆弾を製造するためのPuの回収が主たる目的であった。使用される原子炉についても、核分裂によりエネルギーを取り出すことよりもむしろ、Puの生産に有利となるものが選択された。先に述べたように、Puは<sup>238</sup>Uの中性子捕獲反応により生成するため、核分裂性物質の<sup>235</sup>Uを同位体濃縮せずに、天然の同位体組成の金属ウランが燃料として用いられた。従って、軽水炉で使用されている水(H<sub>2</sub>O)よりも中性子を吸収する割合が少ない黒鉛(炭素)が減速材として用いられ、ガス冷却タイプの原子炉によって中性子照射された。なお、ウラン燃料を原子炉内で中性子照射することによって核分裂性物質の<sup>239</sup>Puの量は増加するが、生成した<sup>239</sup>Puの中性子吸収による核分裂も起こるため、燃料中の<sup>239</sup>Pu量は一定の燃焼度を超えると減少していく。従って、<sup>239</sup>Puを効率的に回収するために、燃焼度の低い状態、すなわち中性子照射量の少ない状態で、原子炉から取り出され再処理が行われた。この点は、発電用の原子炉から発生する燃焼度の高い使用済み核燃料を扱う現在の再処理と大きく異なる。高燃焼度化によりFP含有量は増加し、白金族FPを主成分とする不溶解残渣やFP等による材料腐食の対策など、再処理産業としての成立性および性能向上に関する技術開発へと進展してきた。

### 3. リン酸ビスマス法(沈殿法)

中性子照射された金属ウランからPuを分離回収するた

めの手法として最初に選ばれたのは、リン酸ビスマス法と呼ばれる沈殿分離法である。これは、米国のマンハッタン計画の中で開発され、Pu回収のための最良の方法というよりはむしろ、原子爆弾製造のための時間的制約の中で、マイクロ量のPuの回収に成功した最初の方法として選ばれたものである。沈殿分離法そのものは、放射化学分野における分離手法として一般的であり、実験室規模の試験研究では相当数の検討がなされたが、その中でもリン酸ビスマス法は大規模プラントに採用された唯一の方法である。Seaborgらはリン酸ビスマス(BiPO<sub>4</sub>)にPu(IV)が共沈することを発見した。共沈とは、溶液から沈殿を生成させたときに、その状況では十分な溶解度があり沈殿しないはずのイオンが沈殿に伴われる現象である。使用済み核燃料中のPuの量はごくわずかであるため、燃料溶解液中のPu(IV)の濃度はリン酸プルトニウム(Pu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>)の溶解度よりも低く、Pu単独では沈殿するはずはない。しかし、実際にはBiPO<sub>4</sub>の沈殿にPu(IV)が同伴して共沈する。一方、大量に含まれるUが共沈しないように、硫酸イオンとの可溶性錯体を生成させてマスキングを行っている。これにより、使用済み核燃料からPuが分離される。リン酸ビスマス法の流れを第1図に示す。Pu(VI)はBiPO<sub>4</sub>と共沈しないことから、核燃料溶解液に還元剤を投入して溶存するPuをすべてPu(IV)とした後に、



第1図 リン酸ビスマス法の流れ

BiPO<sub>4</sub>の沈殿を生成させている。続いて、沈殿を濃硝酸に溶解し、酸化剤を用いてPu(IV)をPu(VI)にした後、再度BiPO<sub>4</sub>を沈殿させることで、同伴したFPを沈殿として除去する。溶液中に残存するPu(VI)を再び還元し、2回目のBiPO<sub>4</sub>沈殿操作が行われる。実際には、BiPO<sub>4</sub>沈殿による精製操作が2サイクル行われた後、BiPO<sub>4</sub>沈殿では除去しきれないFPを除染するため、フッ化ランタン (LaF<sub>3</sub>) による共沈に基づく精製工程が続く。ここでも同様に、Puの価数調整を伴う共沈操作が繰り返される。最終的には、Pu(IV)を含むLaF<sub>3</sub>沈殿を水酸化カリウム (KOH) 溶液に添加し、Pu(IV)を水酸化物 (Pu(OH)<sub>4</sub>) に転換した後、Pu(OH)<sub>4</sub>を硝酸に溶解し、過酸化水素を添加してPuの過酸化物を製品として回収している。工程が多くバッチ操作であるにもかかわらず、Puの回収率は95%であり、除染係数は10<sup>7</sup>を達成する。除染係数(DF: decontamination factor)とは、再処理によって最終的に得られたUあるいはPu(これを製品という)からどの程度不純物が取り除かれたかを表し、次式で定義される。

$$DF = \frac{\text{使用済み核燃料の放射能濃度}}{\text{再処理後の製品(UあるいはPu)の放射能濃度}}$$

核燃料物質であるUやPuにとって不純物はFPであり、FPが放射能の主な発生源であることから、放射能濃度とはすなわちFPの濃度と考えてよい。DFが高いほど、製品であるUやPu中のFPが除去されていることを意味する。

リン酸ピスマス法によるパイロットプラント規模の試験が1944年後半にOak Ridgeで行われ、1945年にはHanfordでフルスケールプラントが稼働した。リン酸ピスマス法は、以下のような点が理由となり、再処理法として現在は採用されていない。

- ・Uを回収しない
- ・連続処理に不向き
- ・使用する薬品が多く廃棄物発生量が多い

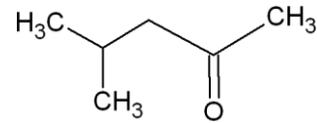
#### 4. 溶媒抽出法

マクロ量のPuが使用できるようになると、沈殿法以外の分離法についても試験研究が進められた。中でも、溶媒抽出法は連続処理が可能のため、各国で実用化を目指した種々の手法が開発された。その結果、米国ではREDOX (レドックス) 法、英国ではBUTEX (ブテックス) 法と呼ばれる溶媒抽出法による再処理プラントが稼働した。

##### 4.1 REDOX法

1945年以降 (戦後)、PuだけでなくUも回収できる再処理技術が開発されるようになり、ウラン鉱石からのU抽出及び精製に用いられる分離技術も検討対象として取り入れられた。REDOX法はウラン鉱石の精製で用いられるヘキソン (Hexon) を溶媒に用いた溶媒抽出法である。ヘキソン

とは、メチルイソブチルケトンとも呼ばれ (IUPAC命名法では4-メチル-2-ペンタノンという)、金属イオンの抽出溶媒として主に分析化学において用いられる。構造式を第2図に示す。



第2図 ヘキシンの構造式

硝酸 (HNO<sub>3</sub>) 水溶液中のU(VI)とPu(VI)はヘキソンに抽出される。抽出率は硝酸イオン (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 濃度に依存し、より濃度の高い条件で定量的に抽出される。しかし、ヘキソンはHNO<sub>3</sub>に対する耐久性が低く、高濃度HNO<sub>3</sub>と接触させると分解しやすい。従って、水溶液中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度を高め、抽出を促すための塩析剤として硝酸アルミニウム (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) を添加して抽出を行っている。REDOX法は、以下の①UとPuの共除染、②Puの分配、③Uの逆抽出の大きく3つの段階で構成される。

##### ①UとPuの共除染

燃料溶解液中のPu(IV)をPu(VI)に酸化するために、二クロム酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、重クロム酸ナトリウムともいう) を添加し、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を含むHNO<sub>3</sub>水溶液からU(VI)とPu(VI)をヘキソン相に抽出する。

##### ②Puの分配

ヘキソン相中のPu(VI)をPu(III)に還元し、Puを水相に逆抽出する。Pu(VI)の還元剤としてスルファミン酸鉄 (II) { Fe(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> } を添加する。この時、U(VI)が水相に移らないようにするため、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を還元剤と共に水相に添加する。

##### ③Uの逆抽出

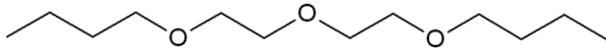
Puを逆抽出した後のヘキソン相にはU(VI)が含まれるため、これに低濃度HNO<sub>3</sub>水溶液を接触させてU(VI)を水相に逆抽出する。

REDOX法はOak Ridgeでパイロットプラント規模の試験が行われた後、1951年にHanfordに再処理工場が建設された。この方法は、ヘキシソンの引火点が18℃と低いうえに、揮発性も高いことから、安全性の面で問題を有する。また、塩析剤のAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を大量に使用するため、発生する廃棄物の量も多いことが欠点となり、再処理法として現在は使用されていない。

##### 4.2 BUTEX法

英国で最初に建設された再処理工場では、BUTEX法と呼ばれる溶媒抽出法が採用された。この方法は、1940年代終わり頃、カナダのChalk River研究所で英国人化学者らによって開発された。当時、英国、フランス、カナダの3か国間では、共同でPuの回収の研究開発が行われていた。BUTEX法では、有機溶媒にジブチルカルビトール (dibutyl

carbitol)が使用されている。ジブチルカルビトールは、ジエチレングリコールジブチルエーテル (diethylene glycol dibutyl ether) の別名であり、また Bis (2-butoxyethyl) ether と称される。構造式を第3図に示す。

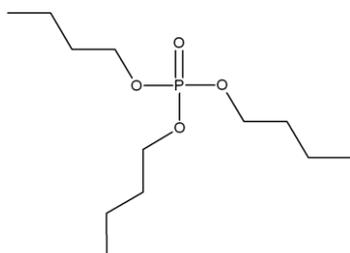


第3図 ジブチルカルビトールの構造式

$\text{HNO}_3$ 水溶液中のU(VI)とPu(IV)は、ジブチルカルビトールに抽出される。抽出に適した $\text{HNO}_3$ 濃度は $3 \text{ mol/dm}^3$ とされている。ヘキソンと比べてジブチルカルビトールは $\text{HNO}_3$ に対して安定であるため、塩析剤として $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を用いずに抽出を行うことができ、廃棄物の発生量を軽減することに成功した。また、ジブチルカルビトールの引火点は $118^\circ\text{C}$ と比較的高く、ヘキソンよりも蒸気圧が低いため、安全性に優れていると考えられた。UとPuの共除染後、Puの分配工程では、REDOX法と同様に還元剤としてスルファミン酸鉄(II)を用い、Pu(IV)をPu(III)に還元して逆抽出している。BUTEX法による再処理工場は、1952年に Windscale (後にSellafieldに改称) で稼働したが、1964年に安全性の問題で操業を停止した。なお、この後多くの再処理工場がPUREX (ピュレックス) 法を採用することとなるが、英国では第一抽出サイクルにBUTEX法を利用していた。しかし、1973年に不溶解残渣が原因となった溶媒の発火事故を起こし、BUTEX法による工場は完全に閉鎖されることとなった。

#### 4.3 PUREX法

PUREX法は、第二次世界大戦中から戦後にかけて軍事目的で開発されたという意味では、他の溶媒抽出法と同様であるが、商用目的の連続的なU、Puの回収を可能にした再処理法として現在も採用されている唯一の方法である。PUREX法では、リン酸トリブチル (TBP: tributyl phosphate) が抽出剤として使用されており、セリウム (Ce) の抽出に関するWarfの発見に基づくこととされている。TBPの構造式を第4図に示す。



第4図 リン酸トリブチル(TBP)の構造式

WarfはTBPについて、Ce(IV)を抽出するがCe(III)は抽出しないこと、Ce(IV)の酸化力に対する耐久性に優れて

いること、U(VI)やTh(IV)に対しても抽出能力を有するためCe(III)との分離が可能であることを報告している<sup>5)</sup>。実際には、ケロシンやドデカン( $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ )のような炭化水素をTBPの希釈剤として用いている。各工程はREDOX法やBUTEX法と同様で、U(VI)とPu(IV)の共除染、Pu(III)への還元による分配、U(VI)の逆抽出が行われ、UとPuの各精製工程へと続く。TBPは $\text{HNO}_3$ に対する耐久性に優れており、抽出に適した濃度の $\text{HNO}_3$ 水溶液を用いることができるため、抽出の際に塩析剤として $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を添加する必要がなく、また、TBPとドデカン等の希釈剤はヘキソンに比べて揮発性が低く安定であることが利点となっている。また、原子炉が発電を主目的として利用されるようになるにつれて原子炉のタイプも変わり、金属ウラン燃料から酸化物燃料が主流となる等、種々の新たな課題に対する技術的改良を遂げて現在に至っている。PUREX法の適用に関する詳細については次節以降を参照されたい。

#### 5. その他の分離法

研究開発の段階で、原理的もしくは技術的観点から当時の再処理の目的に叶わないことが明らかになり、研究開発が中断された方法もある。

カナダで開発された溶媒抽出法にトリグリ (Trigly) 法がある。溶媒に二塩化トリグリコール { (1, 2-Bis (2-chloroethoxy) ethane,  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ ) が使われ、塩析剤として硝酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) を含む $\text{HNO}_3$ 水溶液からPu(VI)を抽出する。ヘキソンとキレート抽出による精製が行われた後のPuの回収率は92%、DFは $10^7$ とされる。この方法ではUを回収しない。

イオン交換法による再処理法についても検討された。米国では、リン酸ビスマス法に代わる手法として、陽イオン交換樹脂 (Amberlite IR-1) を用いてPu(IV)を吸着し、UやFPを陰イオン性錯体として溶離させる方法が検討された。また、カナダではトリグリ法に代わる方法として、陰イオン交換樹脂 (Dowex-1) を用い、 $7.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ 水溶液中のPu(IV)を樹脂に吸着させ、硝酸ヒドロキシルアミンを用いて還元することによりPuを溶離する方法が検討された。いずれも、イオン交換法の性能が精製や濃縮に適していることから、再処理法としての適用は見送られた。

水溶液を用いない乾式法についても検討された。中でもフッ化物揮発法は、ウランの同位体濃縮法としての技術開発が既になされていたことから、再処理法としての適用性が検討された。この方法は、六フッ化ウラン ( $\text{UF}_6$ ) が揮発性であることを利用し、使用済み核燃料をフッ素ガス気流中で処理することで、 $\text{UF}_6$ を分離する方法である。ただし、Puがフッ化されにくいため、PUREX法を併用する方法が考案されたが、PUREX法単独で処理する方が経済的に有利であるとされた。また、溶媒抽出法とイオン交換法により分離された後のUの精製にフッ化技術を適

用する半乾式法（アクアフルオロ法）も検討され、米国 GE (General Electric) 社の MFRP 工場 (Midwest Fuel Reprocessing Plant) に適用されたが、U 精製工程のトラブル等で撤退を余儀なくされた。

主に金属燃料を対象にした高温冶金法 (pyrometallurgical process) として、揮発法、熔融塩抽出法、熔融金属抽出法、熔融塩電解法などが検討された。揮発法の原理は、1500~1800℃の高温で熔融ウランから Pu を蒸留する方法で、使用する材料や Pu 回収装置の設計等の問題から実現していない。熔融塩抽出法は、液体状態の金属燃料から塩化マグネシウム (MgCl<sub>2</sub>) などの熔融塩に Pu を抽出する方法で、U は金属中に残存する。熔融金属抽出法は、銀 (Ag) やマグネシウム (Mg) が熔融ウランと混ざらないことを利用して、Ag や Mg 中に Pu を抽出する方法であるが、Ag と Pu の分離が困難であること、Mg の蒸気圧が高いことが課題である。熔融塩電解法は、熔融塩に金属燃料を溶解し、電解還元により Pu や U を電極に析出させ回収する方法である。また、これらの手法と類似の観点で、酸化物燃料を対象とした高温化学法 (pyrochemical process) も検討された。

水溶液を使用しない乾式による再処理法は、放射線による溶媒の劣化が無視できるため、燃焼度の高い燃料（すなわち FP の含有量が多い燃料）や原子炉から取り出した後の冷却期間が短い場合に有利とされるが、FP の分離性能が低い方法が多く、いずれも実用化には至っていない。

## 6. 目的の変遷と技術的進展

再処理は軍事開発の推移とともに発展した技術であり、当初の目的は使用済み核燃料から Pu を純粋に単離することであった。核分裂性物質である <sup>239</sup>Pu を効率的に利用するため、使用済み核燃料の燃焼度は現在の軽水炉よりもはるかに低いものであった。戦後、原子炉が商用目的の発電炉として利用が進められたことで、原子炉のタイプも金属燃料を使用したガス冷却炉から、酸化物燃料を用いる軽水炉が主流となった。燃料の変更に伴い、被覆材もアルミニウムやマグネシウム合金に代わって、ジルカロイが使用されるようになった。これらの変化は、再処理法の技術開発に大きな影響を及ぼした。その一例として、燃料の燃焼度による影響があげられる。Pu の生産を目的とした原子炉から取り出される燃料の燃焼度はせいぜい数 100~数 1,000 MWd/t であったが、発電用軽水炉

の使用済み核燃料の燃焼度は 35,000~55,000 MWd/t と高い。その結果として FP や Pu の含有量も多くなり、溶解工程では不溶解残渣と呼ばれる未溶解の FP 成分が発生するようになった。従って、抽出工程の前に不溶解残渣を除去する必要性から、パルスフィルターや遠心清澄機の開発が行われた。1973年に BUTEX 法の再処理施設で発生した発火事故は、この不溶解残渣が抽出工程の溶媒供給器に蓄積したことにより、FP の崩壊熱による溶媒の発火が原因である。また、燃焼度の増加に伴う溶媒の放射線劣化が避けられないことから、短時間の接触で効率的に抽出できるようにパルスカラムや遠心抽出器が開発された。そして現在では、原子力の平和利用が進められる中で、核拡散抵抗性を有する再処理法の開発が必要となっている。その方策として、Pu を単離しない（できない）プロセスや低除染プロセスの選択が提案され、過去に低除染であることなどが理由で採用されなかった再処理法も、再び研究開発の対象として着目されている。

## 参考文献

- 1) 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4分冊)「燃料再処理と放射性廃棄物管理の化学工学」日刊工業新聞社(1983).
- 2) 高橋啓三「再処理技術の誕生から現在に至るまでの解析および考察」, 日本原子力学会誌と文論文誌, **5** (2), 152-165 (2006).
- 3) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 7B, Transurane, A1-II, Springer-Verlag (1974).
- 4) S. Lawroski, Survey of Separations Processes - Other than solvent recovery-, *Chem. Eng. Prog.*, **51**, 461 (1955).
- 5) J. C. Warf, Extraction of Cerium(IV) Nitrate by Butyl Phosphate, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3257 (1949)

東海大学 浅沼 徳子

(2013年4月15日)