

原子燃料再処理プロセス技術の開発

Research and Development of Nuclear Fuel Reprocessing Technology

現在、フランス、英国、西ドイツ及び日本で、大型の再処理プラントの建設及び計画がなされている。大型プラントを建設するには、幾つかの主要なプロセス技術を開発しておく必要がある。本稿では、この主要なプロセス技術のなかで、「乾式ヨウ素、NOx除去技術」及び「減圧蒸発技術」の概要について記す。本稿に記す「乾式ヨウ素、NOx除去技術」は廃液を副生せず、ヨウ素とNOxを効率よく除去し、ヨウ素除去廃棄物について良好な貯蔵特性をもっている。また、「減圧蒸発技術」は蒸発缶などの装置の腐食を著しく低減し、再処理技術として優れた特性をもっている。また、両技術ともにシステムとしてのプロセス特性も安定しており、大型再処理プラントにも適用可能な技術である。

加藤 恭義* *Yasuyoshi Katô*
 小澤 義弘** *Yoshihiro Ozawa*
 橋本 貴久裕*** *Kikuhiko Hashimoto*
 広瀬 保男* *Yasuo Hirose*

1 緒 言

我が国の最初の再処理施設である動力炉・核燃料開発事業団東海再処理工場(以下、東海再処理工場という。)は1977年9月にホット試運転が開始されて以来、これまでに237t¹⁾のウランを処理してきた。一方、再処理の必要な使用済み燃料は1985年には680t、1990年には800t、2000年には1,590tに達すると予測されている²⁾。東海再処理工場の処理能力は210tU/年であり、現在でも我が国で発生する使用済み燃料をすべて処理できない状況である。大部分はフランス及び英国の海外の再処理工場に委託することとし、搬出されている。

世界的に見ても、原子力発電容量の急激な増大に伴う再処理需要の伸びは著しく、ヨーロッパのフランス、英国、西ドイツなどでは新規の大型再処理工場を建設中、又は計画中である。

フランスでは、800tU/年の処理能力をもつUP-3プラントをラ・アーグに建設中であり、1988年に運開が予定されている。英国では、セラフィールドに処理能力が1,200tU/年のTHORPプラントの建設を進め、1990年に運開を目指している。西ドイツは350tU/年のWA-350プラントを1992年に運開させる計画を進めている。

一方、我が国では、日本原燃サービス株式会社が青森県下北半島に800tU/年の第二^{*1)}再処理工場を1995年に運開を計画している。

使用済み燃料の再処理技術としては、種々の方法について開発努力が払われてきた。しかし、現在では「せん断浸出法」により溶解した使用済み燃料を「Purex法」で処理する方法が主流となっている。Purex法は塩析剤として硝酸を、抽出溶媒としてTBP(Tributyl Phosphate:トリブチルリン酸)を用い、以下に述べるような利点をもっている。

- (1) 除染係数が高い。
- (2) 塩析材として用いる硝酸は、蒸留回収し再利用が可能であるため廃液の量を少なくできる。
- (3) TBPは燃えにくく、毒性が少ない。

表1 新規大型再処理プラントの採用技術 現在、ヨーロッパで建設及び計画されている大型再処理プラントに採用されているプロセス技術を比較したものである。この3プラントで共通に使用されている「せん断・浸出」溶解、「Purex法」抽出及び「遠心方式」清澄は現状でほぼ定着したプロセス技術と判断される。

プラント名		UP-3* (フランス)	THORP** (英国)	WA-350*** (西ドイツ)
前処理工程	溶解方式	せん断・浸出	同左	同左
	溶解槽型式	連続式	回分式	回分式
	清澄	遠心方式	同左	同左
溶媒抽出工程	方式	Purex法	同左	同左
	プロセス構成	サイクル数 3		
		共除染 第1サイクル		
		U, Pu 精製 第2, 3サイクル		
	抽出器型式	U 精製 ミキサセトラ		
	その他 パルスカラム			
酸回収工程	蒸留方式	常圧式	減圧式	同左
	蒸発缶材料	Zr	ステンレス鋼	同左
転換工程	U 酸化物	ADU****沈殿法	流動床式直接脱硝法	ADU沈殿法
	Pu 酸化物	シュウ酸沈殿法	同左	湿式共沈法
高レベル廃液ガラス固化		仮焼後、金属製高周波加熱炉	同左	廃液直接供給セラミック通電加熱炉
保守方式		遠隔・直接併用	同左	完全遠隔方式

注:略語説明ほか * 1988年運開予定 800tU/年処理
 ** 1990年運開予定 1,200tU/年処理
 *** 1992年運開予定 350tU/年処理
 **** ADU:(Ammonium Di-Uranate)=(NH₄)₂U₂O₇)

- (4) TBPは硝酸に対して安定である。
- (5) 運転費が安い。

現在、フランス、英国及び西ドイツで建設中又は計画中の新規大型再処理工場には、すべてPurex法が採用されている。これらのプラントでの主要な工程のプロセス技術を表1に示す。

*1) 東海再処理工場から数えて第二番目の再処理工場の意味である。

* 日立製作所日立工場 工学博士 ** 日立製作所エネルギー研究所 工学博士 *** 日立製作所日立工場

表2 再処理事業分野における日立製作所の主要な実績 日本を代表的な再処理施設に関して、日立製作所が実施してきた技術開発、補修作業、設計研究、委託研究の代表例を示す。

項目	動力炉・核燃料開発事業団		日本原燃サービス株式会社	日本原子力研究所
	東海再処理工場	高速炉燃料リサイクル試験施設	第二再処理工場	臨界安全性実験施設
プラント名	東海再処理工場	高速炉燃料リサイクル試験施設	第二再処理工場	臨界安全性実験施設
段階	運転中	設計研究	計画	詳細設計
処理燃料	軽水炉燃料	高速炉燃料	軽水炉燃料	一般燃料
処理容量(tU/年)	210	10	800	—
日立製作所の実績	(1) 溶解槽検査・補修装置の開発 (2) 溶解槽の補修 (3) 自動搬送設備の開発 (4) 前処理工程増設に関する設計研究	(1) 新型溶解槽*の設計研究 (2) インライン微量U・Pu分析装置の開発 (3) 中低レベル廃液の減容固化技術の開発	(1) 使用済み燃料受入設備の設計 (2) オフガス中NOx, ヨウ素除去R&D(Research and Development) (3) 酸回収蒸発装置の確証試験	詳細設計(II)

注：その他 混合酸化物燃料自動分析システム設計(核物質管理センター)
* 連続式溶解槽

我が国で、大型の再処理工場を建設する場合に必要なと予想される技術開発項目は、下記のように整理することができる。

- (1) 高耐食性材料及び加工技術
- (2) 大容量化技術(せん断機, 連続溶解槽, 減圧蒸発装置など)
- (3) 排ガス, 廃液処理技術
- (4) 遠隔保守・補修技術

これらの項目を含めた日立製作所の再処理事業分野での主要な実績を表2に示す。この中で、次の二つの技術分野に焦点を絞り、再処理プロセス技術開発の概要を紹介する。

- (1) 乾式法による排ガス中のヨウ素, NOx除去技術^{3)~12)}
- (2) 減圧蒸圧技術^{13)~16)}

2 乾式法によるヨウ素, NOx除去技術

再処理で処理が問題となる主な排ガスは、燃料のせん断と溶解の工程で放出される放射性ヨウ素(¹²⁹I)とNOxガスである。この排ガスの処理は以下のプロセスに分けられる^{*2)}。

- (1) 大部分のNOxガスを水に吸収させ、硝酸として回収する^{*3)}。
- (2) 放射性ヨウ素を除去する。
- (3) 残存する少量のNOxガスを除去する。
- (4) NOxと放射性物質を除いた排ガスを大気中に放出する。

本稿では、上記(2)と(3)に示す排ガス中のヨウ素とNOxの除去に関する乾式法について紹介する。

2.1 乾式排ガス処理方式の特長

ヨウ素とNOxの除去に関しては、次に述べるように湿式法と乾式法がある。

(1) ヨウ素除去

湿式法として、濃硝酸による吸収法(Iodox法)、硝酸水銀による吸収法(Mercurex法)、アルカリ水溶液による吸収法(アルカリ洗浄法)などがある。一方、乾式法としては銀添着吸着材による吸着法などがある。

(2) NOx除去

湿式法としてアルカリ洗浄法があり、乾式法としては触媒

を用いた還元除去法と吸着材による吸着法がある。

湿式法と乾式法を比較すると、乾式法は廃液の副生を伴わないため、廃棄物の発生量を少なくできる特長がある。また、ヨウ素除去に関しては、乾式法のほうがはるかに高い除染係数を達成でき、廃棄物の貯蔵安定性が高い利点もある。

2.2 ヨウ素, NOxの除去に関する基礎実験

2.2.1 ヨウ素吸着実験

現状での実用可能な乾式ヨウ素除去法は、銀を担体に添着し、ヨウ素を銀と反応させて除去するものである。ヨウ素吸着材は銀の担体への添着方法により、次の2種類に分類することができる。

(1) 硝酸銀を担体の表面に添着

硝酸銀をアルミナ(Al₂O₃)に添着したもの(Ag-A)とシリカゲル(SiO₂)に添着したもの(Ag-S)の2種類が代表的である。

(2) 銀を担体中の金属イオンと置換

ゼオライト中の金属イオンを、銀イオンと交換したものである。ゼオライトとして、ホージャサイトを用了したもの(Ag-X)とモルデナイトを用了したもの(Ag-Z)の2種類が代表的である。

上記の代表的な4種類の吸着材について、吸着特性などを試験した結果を表3及び以下にまとめて示す。

(1) ヨウ素の吸着特性

Ag-A(及びAg-S)は、無機ヨウ素(I₂)及び有機ヨウ素(CH₃I)を化学的に安定な形で吸着し、不純物(NOx, H₂O)の存在の影響は小さい。

(2) 廃棄物の発生量

Ag-Aは吸着材の単位容積当たりの銀の添着量が大きく、また、銀の利用率も高い。その結果、単位重量のヨウ素を吸着させるために必要な吸着材の体積は、Ag-AではAg-Sを使用した場合の約 $\frac{1}{5}$ 、Ag-X及びAg-Zを使用した場合の約 $\frac{1}{2.5}$ となり、ヨウ素を吸着させた吸着材の廃棄物の体積を著しく減容させることができる。

(3) 吸着材の再生特性

Ag-A(及びAg-S)は少なくとも7回再生繰り返し使用しても吸着性能は低下しない。

(4) 吸着ヨウ素の貯蔵安定性

吸着材に吸着させたヨウ素の雰囲気安定性を図1に示す。Ag-A(及びAg-S)は500℃の温度条件まではヨウ素の放出は生じない。一方、Ag-Xでは常温付近からヨウ素の物理吸着分の放出が起り、150℃では全吸着ヨウ素の約35%が放出される。このように、Ag-A(及びAg-S)は貯蔵安定性にも優れた

※2) ¹²⁹IとNOxのほかに揮発性FP(核分裂生成物)である¹⁰⁶Ruも除去される。

※3) 回収された硝酸は、溶解工程に再使用される。

表3 排ガス中のヨウ素除去における銀添着吸着材の特性比較

現在、市販されている銀添着ヨウ素吸着材の特性を、吸着特性、廃棄物発生量、再生特性及び吸着ヨウ素の貯蔵安定性の面から比較、試験した結果をまとめたものである。

項目	Ag-A	Ag-S	Ag-X	Ag-Z	備考
担体	アルミナ	シリカゲル	ゼオライト*	ゼオライト**	—
銀添着形態	AgNO ₃	同左	Ag ⁺	Ag	—
銀添着量 (w/o)	24	12	38	20	—
発売元	日本	西ドイツ	米国	米国	—
吸着特性	無機ヨウ素 (I ₂)	1.0	0.48	0.65	飽和吸着量
	有機ヨウ素 (CH ₃ I)	1.0	0.42	0.88	
発生廃棄物体積	1.0	5.5	2.5	2.4	単位重量I ₂ 吸着時の値
再生特性	吸着性能が低下せず。 (7回まで再生繰り返し使用)	1回再生で		—	
		吸着量が16%低下	吸着量が7%低下		
吸着ヨウ素の貯蔵安定性	500℃以下ではI ₂ 放出せず。	常温以上でI ₂ 放出 (物理吸着分が脱着)		熱的安定性	

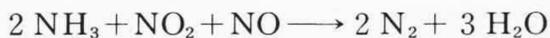
注：* ホージャサイト
** モルデナイト

ヨウ素吸着材である。

以上の結果から判断して、銀アルミナ(Ag-A)は現在実用化されている4種類のヨウ素吸着材の中で、乾式排ガス中のヨウ素除去のプロセスに適した吸着材であると言える。Ag-Aの写真を図2に示す。

2.2.2 NOx除去試験

NOxの乾式除去法として、触媒を用いた還元除去法と吸着材による吸着法があるが、ここでは次に示す化学反応に基づくアンモニア注入分解還元法について紹介する。



このNOx除去法の基礎実験について、以下に示す結果を得た。

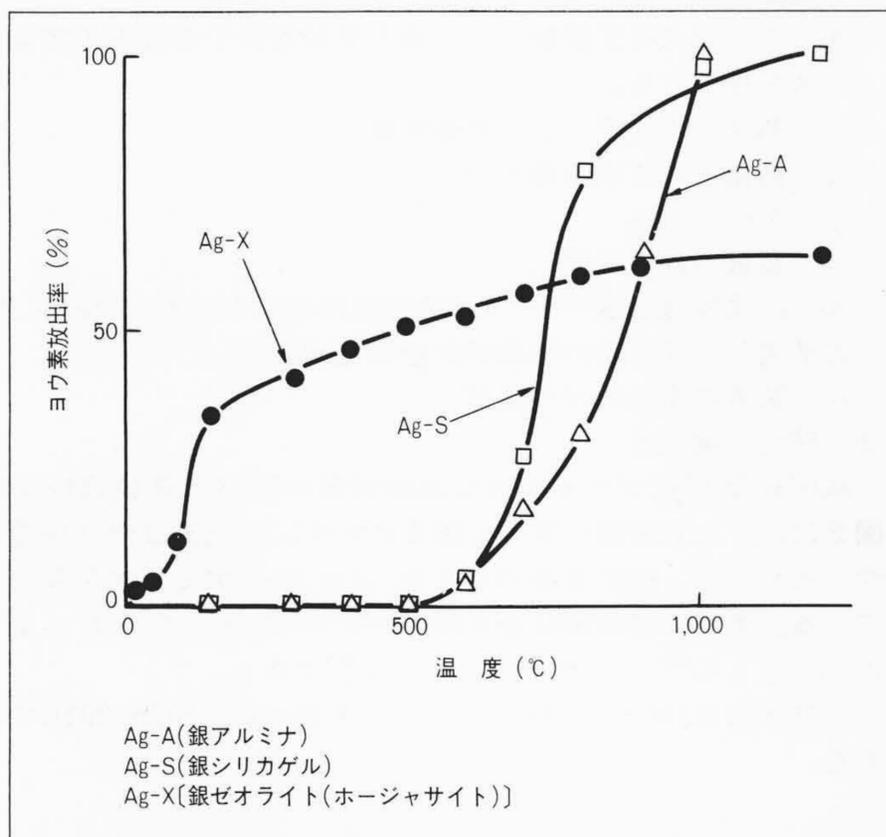


図1 吸着材に吸着されたヨウ素の雰囲気安定性 Ag-Xは物理吸着した分のヨウ素の放出が室温以上で起こり、150℃では全吸着ヨウ素の約35%が放出される。一方、Ag-A及びAg-Sはヨウ素を化学的に安定な形態で吸着しているため、500℃まではヨウ素の放出が生じない。

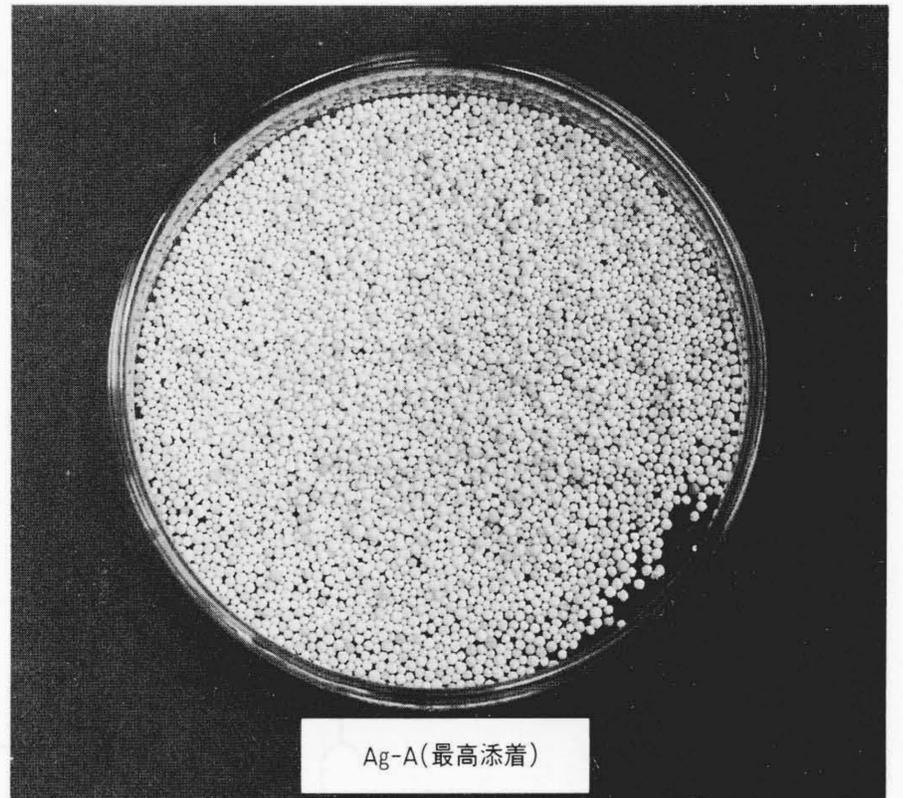


図2 銀アルミナ-ヨウ素吸着材 10~20メッシュの粒径のアルミナに24w/oの銀がAgNO₃の化学形態で添着されている。ヨウ素はAgIとAgIO₃の化学形態で吸着される。

- (1) 還元触媒………水素化モルデナイト*⁴⁾が適している。
- (2) アンモニア注入量………NOxとアンモニアの比($\frac{\text{NH}_3}{\text{NO}_x}$)を2にすれば、ほぼ100%除去できる。

2.3 ヨウ素とNOxの組合せ除去試験

ヨウ素とNOxの最適な除去条件を求めるため、乾式除去特性試験を行なった。概要を以下に述べる。

2.3.1 組合せ除去試験方法

ヨウ素とNOxの組合せ除去試験装置の概略系統構成を図3に、写真を図4に示す。

2.3.2 ヨウ素とNOxの組合せ除去試験結果

ヨウ素とNOxの組合せ除去試験装置により、以下の除去性能を得た。

- (1) ヨウ素除去性能………ヨウ素の除染係数*⁵⁾は10³以上となった。
- (2) NOxの除去性能………NOx除去率は99%以上となった。

以上の結果、再処理での燃料せん断及び溶解工程で放出される排ガス中の放射性ヨウ素(¹²⁹I)とNOxガス*⁶⁾を乾式法により除去するシステムを確立し、大型再処理工場にも採用可能な技術であることを確認した。

3 減圧蒸発技術の開発

現在、使用済み燃料から核分裂性物質を取り除く工程には除染係数の高い湿式法が定着し、その中でもPurex法が主流である。湿式法では廃液を副生するので、廃液の減容技術の開発が重要となる。特に、Purex法は塩析剤として使用する硝酸を回収し、再使用できることを一つの長所としている。

*4) H₈Al₈Si₄₀O₉₆ · 24H₂Oの化学式で示される。

*5) 除染係数 = $\frac{\text{供給排ガス中のヨウ素濃度}}{\text{排出排ガス中のヨウ素濃度}}$

*6) 大部分のNOxを水に吸収させて、硝酸として回収した後に残存するNOxである。

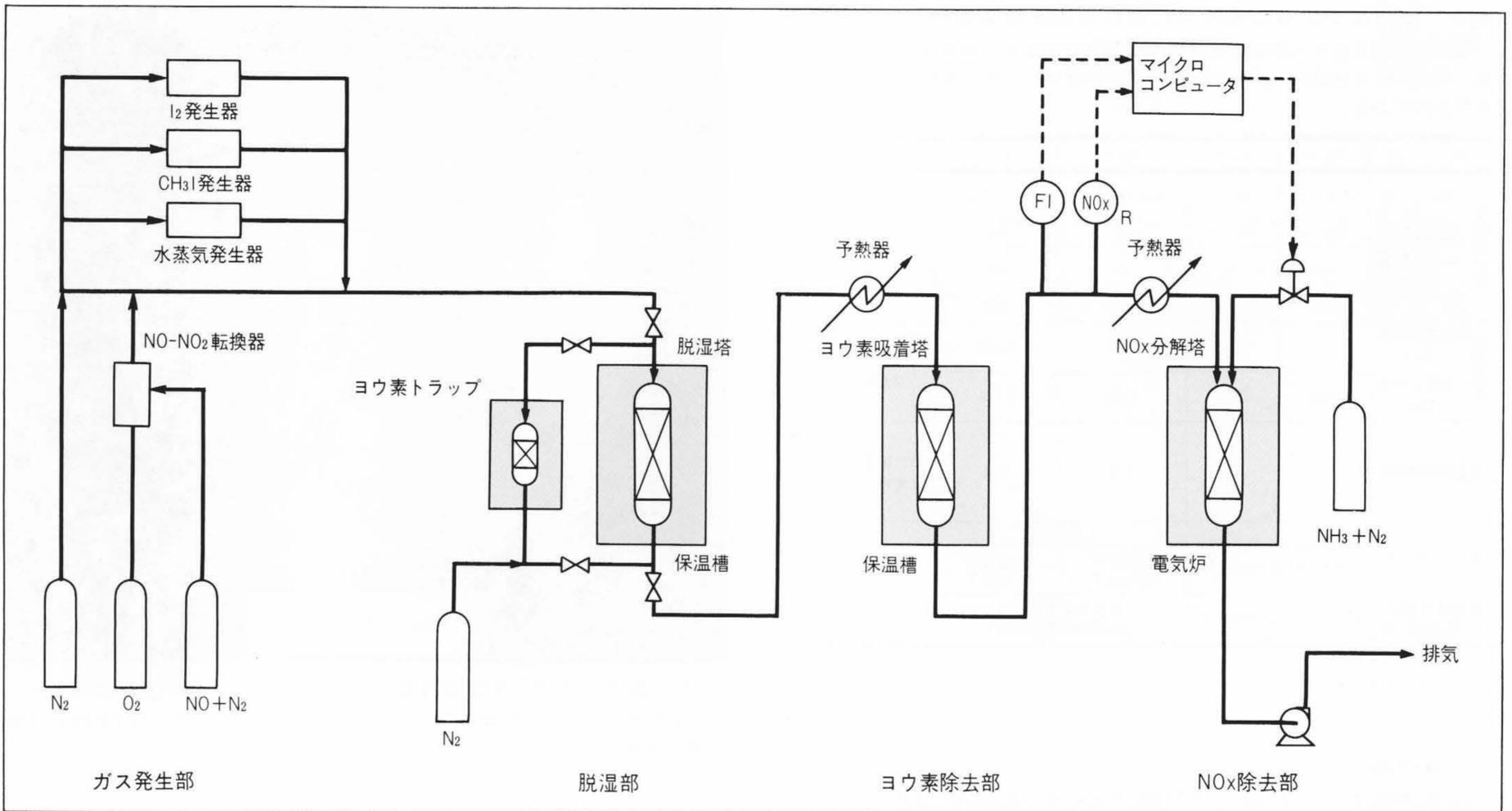


図3 ヨウ素・NOx除去試験装置の概略系統図 ヨウ素とNOxを組み合わせて除去する試験装置の概略の系統図を示す。本装置は800tU/年クラスの大型再処理工場の約10%の処理容量を模擬して製作されている。装置の外観を図4に示す。

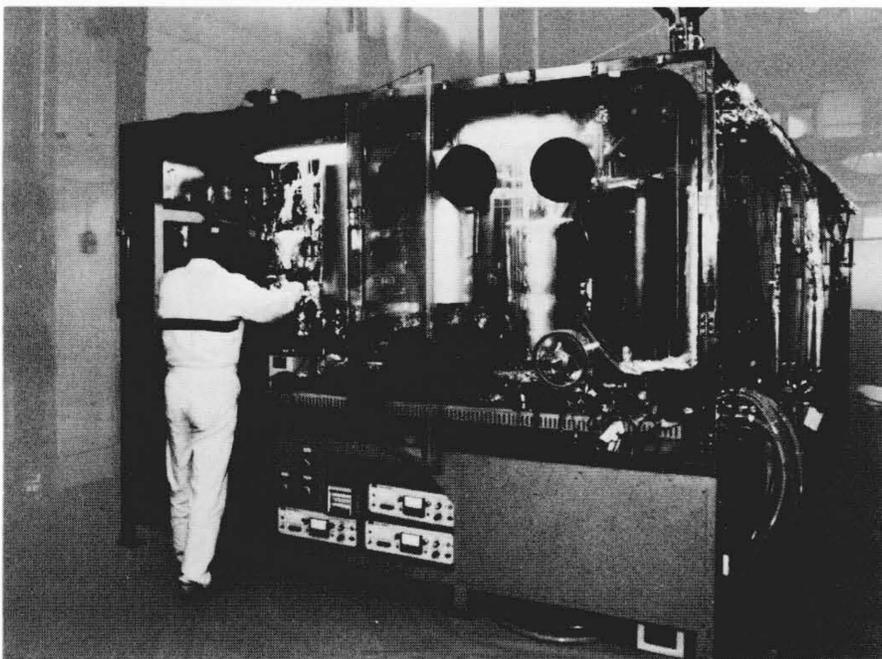


図4 ヨウ素・NOx除去試験装置 本装置は日本原燃サービス株式会社の委託により、日立製作所が排ガス中のヨウ素とNOxの組み合わせ除去試験を行なう目的で、昭和59年度に製作したものである。

この廃液の減容と硝酸の回収には蒸発(蒸留)法が一般に採用される。日立製作所では、このプロセスに対して減圧蒸発技術を1981年から開発してきた^{※7)}。硝酸回収での減圧蒸発法の特長と開発した技術の概要を以下に示す。

3.1 減圧蒸発方式の特長

蒸留により硝酸を回収するプロセスは、常圧と減圧下で行なう2方式に分けられる。表4に示すように、常圧下では硝酸の沸点が約120℃になり、腐食条件が厳しく、蒸発缶には高クロム・ニッケル鋼などの高耐食性材料が採用されている。また、更に高耐食性を期待できるZr及びTi合金の適用性についての検討もなされている。

一方、150Torr程度の減圧下では硝酸の沸点は80℃以下となり、蒸発缶の材料としてよりコストの安いステンレス鋼の使用が可能となる。

3.2 減圧蒸発技術の開発

減圧蒸発方式による硝酸回収装置の確証試験の概要を以下に記す。

3.2.1 確証試験の目的と装置の概要

(1) 目的

本確証試験の目的は以下に述べるとおりである。

- (a) プロセス特性試験……減圧蒸発方式での以下のプロセスを把握する。
 - (i) 蒸発缶のフラッシュ蒸留性能
 - (ii) 精留塔の連続蒸留性能
 - (iii) 系の安定性
 - (iv) 装置の性能限界
- (b) 除染係数試験……Li(非揮発性核種を模擬)を使用した蒸発缶、精留塔の除染係数を測定する。
- (c) 装置の腐食状況の確認

(2) 確証試験装置

減圧硝酸回収プロセス確証試験装置の概略の系統構成を図5に、また同装置の写真を図6に示す。蒸発缶は直立長管サーモサイホン型で2段のワイヤメッシュデミスタをもっている。また、精留塔は全8段のバブルキャップトレイ型の棚段をもち^{※8)}、リボイラはケトル型である。

運転圧力は100~140Torrであり、主要材質はSUS-304Lである。

※7) 日本原燃サービス株式会社が、通商産業省から受託した「第2再処理工場技術確証調査」の一部として日立製作所が日揮株式会社とともに実施してきた。

表4 酸回収における蒸留方式と蒸発缶材料 減圧及び常圧蒸留方式による硝酸回収工程での腐食条件, 採用プラント例及び蒸発缶の候補材料を示す。

蒸留方式	圧力 (Torr)	腐食条件		採用プラントの例	蒸発缶候補材*
		酸濃度(N)	温度(℃)		
減圧	100~300	11~12	<80℃	THORP (英) WA-350 (西ドイツ)	SUS310系 SUS304L URANUS系
常圧	760	10~11	~120	東海再処理工場(日本) UP-3(フランス)	SUS310系 Zr Ti-5Ta

* 各種ステンレス鋼の化学成分

種類	主要成分 (wt%)							その他
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	
SUS 304L	≤0.03	≤1	≤2	≤0.04	≤0.03	18	10	—
SUS 310S	≤0.08	≤1.5	≤2	≤0.04	≤0.03	25	20	—
URANUS 65	≤0.015	≤0.2	0.6	≤0.02	≤0.005	25	20	0.25 Nb
SUS 310Nb	≤0.02	≤0.3	—	≤0.02	≤0.02	25	20	0.25 Nb
URANUS S1N	≤0.01	4	—	≤0.02	≤0.005	17.5	14.5	—

3.2.2 確証試験結果

減圧硝酸プロセスの確証試験の結果を要約すると、以下のとおりとなる。

(1) プロセス特性試験

減圧蒸留方式での蒸留特性及び系の安定性を確認し、自動制御運転の見通しが得られた。

(2) 各種運転条件下での除染係数を測定し、蒸発缶で 10^5 以上、精留塔と合わせたシステム全体で約 10^7 の除染係数^{*9)}が得られた。

(3) 減圧(降温)により常圧時(0.1mm/年以上)¹⁷⁾と比較して、腐食速度は以下に示すように低減することができた。

(a) 蒸発缶, 精留塔伝熱部……………0.02~0.05mm/年

(b) 非伝熱部(テストピース)……………0.005~0.014mm/年

4 結 言

日立製作所で、再処理での「乾式排ガス中ヨウ素, NOx除去」及び「減圧蒸発」に関するプロセス技術を開発し、以下の特性試験結果を得た。

(1) 「乾式ヨウ素, NOx除去法」はヨウ素とNOxを効率良く除去し、ヨウ素を吸着した廃棄物は良好な貯蔵特性をもつ。

(2) 「減圧蒸発技術」は蒸発缶などの腐食を低減し、安定した運転特性を示す。

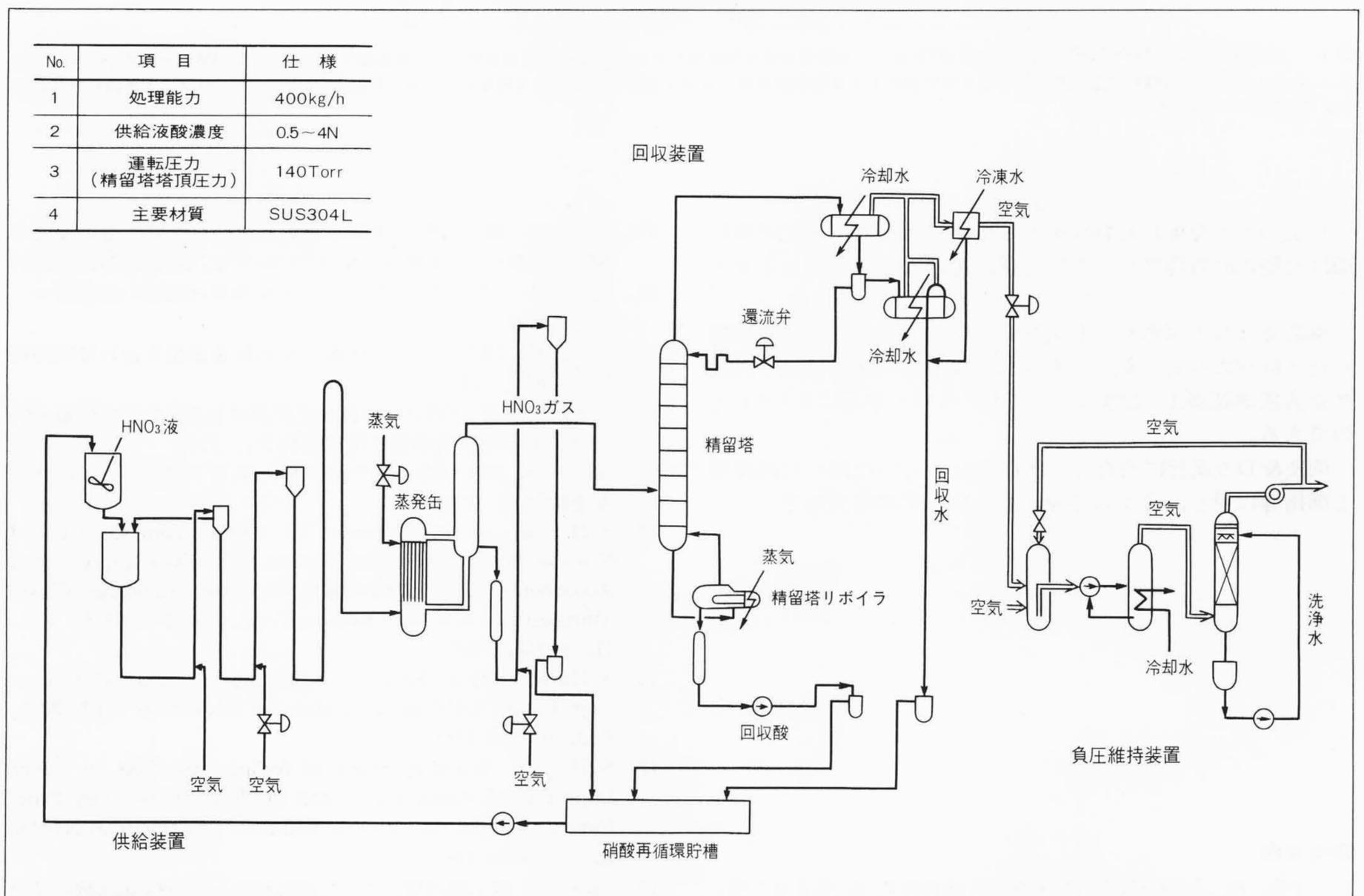


図5 減圧酸回収プロセス確証試験設備の概略系統図 本図はPurex法で使用される硝酸を、減圧蒸留及び精留により精製・濃縮して再利用する技術の確証試験設備の概略系統図を示す。設備の外観は図6に示す。

※8) 希釈部6段, 濃縮部2段。

※9) 除染係数 = $\frac{\text{蒸発缶残液中のLi濃度}}{\text{回収水中のLi濃度}}$

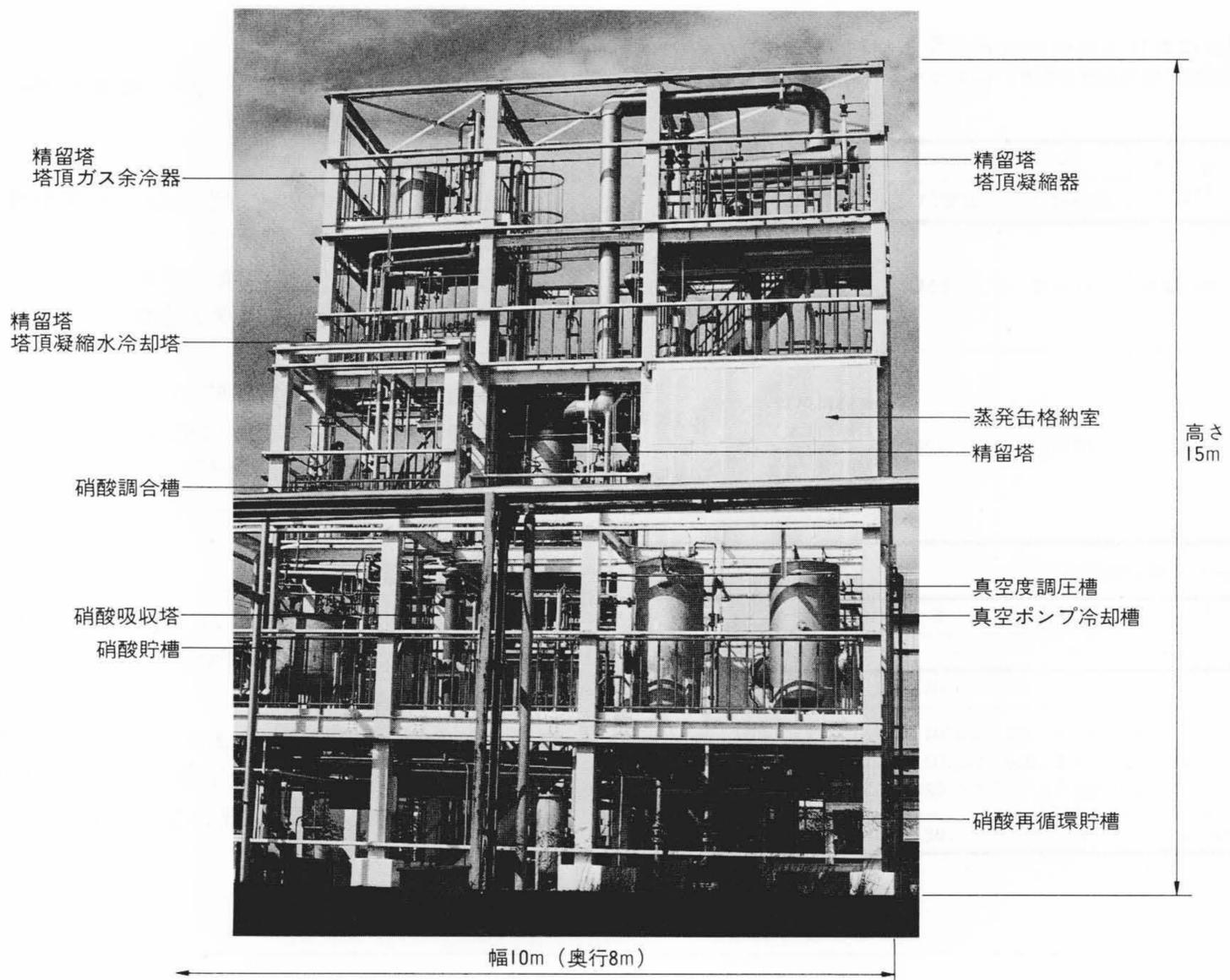


図6 減圧酸回収プロセス確認試験設備全体図 本設備は日本原燃サービス株式会社の委託を受けて、日立製作所が昭和電工株式会社東長原工場(福島県)に製作・据付し、日揮株式会社及び昭和電工株式会社ともに昭和57年度から減圧蒸発の確認試験を行なっている。本設備は800tU/年クラスの大型再処理工場の約1/4の処理能力に相当する。

以上のような優れた特性をもっているために、上記の両技術は大型の両処理プラントにも採用可能な技術であると言える。

本論文は日本原燃サービス株式会社などの委託により実施した「排ガス中ヨウ素、NOx除去に関する研究」及び「減圧蒸発装置確認調査」に関するR & Dの成果を中心にまとめたものである。

両R & Dの遂行に当たって関係各位からいただいた御配慮と御指導に対し、心から感謝の意を表わす次第である。

参考文献

- 1) 小泉, 外: 転機を迎えた熱中性子炉燃料再処理, 原子力工業, 31, No.12, p.37(1985)
- 2) 酒井: '85年度版原子力発電便覧, p.223, 電力新報社(1984)
- 3) 服部, 外: 排ガス中ヨウ素・NOx除去に関する研究(I)一銀添着吸着材によるオフガス中ヨウ素の除去一, 日本原子力学会「昭59年会」要旨集, G5(1984)
- 4) 同上, 外: 同上(II)一銀添着吸着材のH₂再生時のヨウ素吸着特性一, 同上, G6

- 5) 同上, 外: 同上(III)一金属添着吸着材のヨウ素吸着に及ぼすNOxの影響一, 日本原子力学会「昭60年会」要旨集, H13(1985)
- 6) 同上, 外: 同上(IV)一NOxのNH₃接触還元触媒の耐熱性一, 同上, H14
- 7) 同上, 外: 同上(V)一ヨウ素・NOx除去部組み合わせ時の特性一, 同上, H15
- 8) 同上, 外: 同上(VI)一Na炎光光度法によるヨウ素の微量分析法一, 日本原子力学会「昭60分科会」, J16
- 9) 同上, 外: 同上(VII)一ヨウ素・NOx共存下における脱湿材の性能検討一, 同上, J17
- 10) S.Hattori, et al.: Removal of Iodine from Off-Gas of Nuclear Fuel Reprocessing Plants with Silver Impregnated Adsorbents, Proc. 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conf., CONF-840806, Vol. II, p.1343(1985)
- 11) S.Hattori: NOx Removal from Nuclear Fuel Reprocessing Plants Off-Gas by Catalytic Reduction with NH₃, ibid, p.1258(1985)
- 12) S.Hattori: Stability Study of Iodine Adsorbed on Silver Impregnated Adsorbents Used for Interim Storage, Proc. European Conf. on Gaseous Effluent Treatment in Nuclear Installations(1985)
- 13) 山田, 外: 減圧酸回収プロセス確認試験(I)一確認試験の概要一, 日本原子力学会「昭60分科会」要旨集, J27(1985)
- 14) 中井, 外: 同上(II)一プロセス特性試験一, 同上, J28
- 15) 同上, 外: 同上(III)一除染係数試験一, 同上, J29
- 16) 同上, 外: 同上(IV)一設備腐食状況調査一, 同上, J30
- 17) T.Furuya, et al.: Corrosion Resistance of Zirconium and Titanium Alloy in HNO₃ Solutions, Proc. of Fuel Reprocessing and Waste Management, Vol. 1, p.249(1984)