

課題目標・目的及び研究成果

<p>研究開発課題名（研究機関名）： <div style="text-align: center;">晶析工程における結晶精製技術に関する研究開発</div> <div style="text-align: right;">（独立行政法人日本原子力研究開発機構）</div> </p> <p>研究開発の実施者：)</p> <p>機関名：(独)日本原子力研究開発機構〔研究代表〕 代表者氏名：鷺谷 忠博 機関名：三菱マテリアル株式会社 代表者氏名：近沢 孝弘 機関名：早稲田大学 代表者氏名：平沢 泉</p> <p>研究期間及び予算額：平成18年度～平成20年度（3年計画） 180,130千円</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">平成18年度</td> <td style="width: 40%;">42,155千円</td> <td style="width: 30%;"></td> </tr> <tr> <td>平成19年度</td> <td>92,398千円</td> <td></td> </tr> <tr> <td>平成20年度</td> <td>45,577千円</td> <td></td> </tr> </table>		平成18年度	42,155千円		平成19年度	92,398千円		平成20年度	45,577千円	
平成18年度	42,155千円									
平成19年度	92,398千円									
平成20年度	45,577千円									
項目	内容									
1. 目的・目標	<p>FBR サイクル実用化研究では、実現性の高い高速炉燃料再処理技術として晶析法と簡素化溶媒抽出法を組み合わせた先進湿式法再処理を主概念としている。この先進湿式法再処理の有効性を最大限に活かした核燃料サイクルを構築するためには、再処理の MOX 製品のみならず多量に回収されるウラン製品の保管や、その燃料製造にあたっての放射線による負荷を低減する必要がある。現在開発されている晶析技術は、工程簡略化によるプラント経済性向上、核不拡散性向上等の利点があるものの、有意量の母液や核分裂生成物（以下、FP という。）等の不純物が硝酸ウラニル結晶に取り込まれるため、除染係数（以下、DF という。）が比較的低いという欠点があった（数十程度）。本研究開発では、結晶へ同伴する不純物の形態や同伴メカニズムを解明し、これらの知見をもとに結晶を精製する技術を開発することで、課題解決を図る。</p> <p>本研究開発は、晶析工程で得られる硝酸ウラニル結晶に対して、発汗及び融解分離技術を利用した結晶精製技術により、高 DF (目標 DF 値 700 以上) の結晶を得るシステムを目指す。この技術は、一般産業界において工業規模で実用化されているものの、FP 等不純物の存在量の多い再処理環境に適用するためには、結晶への不純物の同伴形態の評価、結晶精製方法の検討、及び晶析工程への反映等が必要である。これに対して本研究開発では、(1) 不純物の同伴挙動及び精製メカニズムを解明する。(2) 結晶精製方法のプロセス成立性を検証する。(3) 模擬溶解液を用いたベンチスケールの結晶精製試験により工学的検討を行う、(4) 実規模装置の概念設計、晶析工程設計への影響評価を行う、との観点から研究開発を実施する。本研究開発は、平成18年度から平成20年度の3ヶ年計画で実施し、H18年度は主に試験準備、U を用いた試験及び結晶精製装置の構造概念の検討を実施し、H19年度は、U、Pu を用いた試験及び結晶精製試験装置の基本特性評価を実施し、H20年度は照射済燃料を用いた試験及び結晶精製装置を用いたベンチスケール試験を実施し、最終年度後半にまとめを実施する。</p> <p style="text-align: center;">【研究開発項目1：不純物同伴挙動の検討】</p>									

	<p>①不純物同伴挙動データの取得 (H18-19 年度) 模擬 FP を含む U 溶液及び U-Pu 溶液の晶析操作により得られる硝酸ウラニル結晶を対象に、Pu 及び各模擬 FP 元素の DF 等を測定する。さらに、析出不純物を対象とした構造解析や熱分析を行い、融解分離による結晶精製効果を検討するための基礎データを取得する。</p> <p>②不純物同伴・精製メカニズムの検討 (H18-20 年度) 結晶への不純物の同伴形態の検討に必要な基礎データとして、模擬物質の溶解度をコールド試験において測定し、溶解度に及ぼす温度、硝酸濃度の影響を明らかにする。また、①の結果と併せて各元素の同伴形態を明らかにし、不純物精製挙動・精製メカニズムの評価を実施する。</p> <p>【研究開発項目 2：結晶精製方法の検討】</p> <p>①精製基礎試験 (H18-20 年度) 同定された不純物の化学形態を対象に、硝酸並びに硝酸ウラニル溶液中の溶解度を測定する。また、模擬 FP を含む U 溶液及び U-Pu 溶液の晶析操作で得られた硝酸ウラニル結晶(融点:約 60℃、母液や不純物を含む)を用いて、発汗や融解分離による精製効果や精製条件を明らかにする (H18, 19 年度)。また、照射済燃料の溶解液から得られた硝酸ウラニル結晶の発汗、融解試験により結晶精製方法のプロセス成立性を検証する (H20 年度)。</p> <p>②装置概念の検討 (H18-20 年度) 臨界安全性、閉じ込め性、遠隔保守性等を考慮した結晶精製装置の構造概念について検討する。(H18 年度)①の試験結果をもとに、模擬溶解液(模擬 FP を含むウラン溶液)を用いたベンチスケールの結晶精製試験を実施し、精製装置開発上の課題の整理と装置構造の概念設計を実施する (H19, 20 年度)。</p> <p>【研究開発項目 3：晶析工程設計への影響の検討】 (H20 年度) 不純物同伴挙動及び結晶精製方法の検討で得られた結果に基づき、主要 FP について期待される DF を見積り、それを燃料製造工程に供給した時の遮へい設備への影響を定量的に評価する。また、コストの観点から再処理設備費用に与える影響を検討する。</p>
<p>2. 研究成果</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 成果 ・ 副次的な成果 ・ 論文、特許等 	<p>【研究開発項目 1】不純物同伴挙動の検討 [当初想定して得られた成果]</p> <p>(1) U による同伴挙動試験</p> <p>① 硝酸溶液中において溶解度が低いアルカリ土類金属 (Sr, Ba) 及びアルカリ金属 (Rb, Cs) を含む UNH 溶液により晶析試験を行い、回収される UNH 結晶への同伴挙動を確認した。また、晶析条件により析出が懸念される Pu (IV) と Cs の複塩について、Pu の模擬元素として U (IV) を用いた晶析試験を行い、析出の有無を確認した。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ Ba は Ba(NO₃)₂ として固体析出し、U と複塩を生成せず、かつ UNH 結晶内部へ取り込まれる可能性が低いことが分かった。 ・ Sr は、固体析出せず、洗浄することで 100 程度の DF が得られた。 ・ Rb, Cs は U (IV) が共存しなければ析出せず、洗浄操作により

	<p>100 程度の DF が得られた。</p> <p>② Ba, Sr 及び Cs を対象に、ウラン共存系における元素毎の溶解度データを取得すると共に、これら溶解度に与える UNH 共存の影響を明らかにした。</p> <ul style="list-style-type: none"> • U の共存濃度の増加に伴い、溶解度が大きく低下することを見出し、その影響範囲を定量的に把握した。 • 熱分析により、UNH 結晶の融点が 60°C に対して、不純物の融点はいずれも 100°C 以上であることから、融解特性の観点から結晶精製が可能であるとの見通しを得た。 <p>(2) Pu による同伴挙動試験</p> <p>① Pu-Cs 複塩の生成に対する硝酸濃度依存性を確認した。</p> <ul style="list-style-type: none"> • 硝酸濃度の増加に伴い、Pu-Cs 複塩の析出量が増加することを確認した。 <p>② 同伴元素の DF に対する硝酸濃度および Pu 濃度の依存性を確認した。</p> <ul style="list-style-type: none"> • 硝酸濃度及び Pu 濃度に対して Pu-Cs 複塩が析出しやすい条件（高酸濃度、高 Pu 濃度）を確認し、複塩の析出メカニズムの究明及び生成の抑制に向けた知見が得られた。 • Cs は、原料液中の硝酸濃度及び Pu 濃度が低いほど DF が高い傾向を示したが、いずれの条件でも 8N 硝酸による洗浄後の DF は 2 以下であり、Pu-Cs 複塩が析出する場合、通常の洗浄のみでは分離が困難と予想された。 • 一方、Pu-Cs 複塩は低硝酸濃度で析出し難いことから、低硝酸による Pu-Cs 複塩溶解の可能性が示唆された。 • Pu は、原料液(母液)中の Pu 濃度が高いほど、DF が高い傾向を示した。Cs 量に比べ Pu 量が過剰になると $Cs_2Pu(NO_3)_6$ として析出しない Pu が、洗浄により除染されると考えられる。 • Ba は洗浄後も DF がほとんど変化せず、DF は最大 3 程度と低いことから、固体として存在している可能性が高いことが分かった。 • Eu は洗浄後に 100 程度の DF が得られた。 <p>(3) 不純物同伴・精製メカニズムの検討</p> <p>① 模擬 FP 元素を用いた晶析試験を行い、結晶への FP 元素の同伴形態、同伴メカニズムについて確認した。</p> <ul style="list-style-type: none"> • U 代替物質 ($Sr(NO_3)_2$)、模擬 FP ($Ba(NO_3)_2$) の溶解度データを取得し、溶解度に及ぼす温度、硝酸濃度の影響を明らかにした。 • 本品析試験の結果、$Ba(NO_3)_2$ が先に晶析した後に、$Sr(NO_3)_2$ が共晶析すること、また、$Sr(NO_3)_2$ を選択的に析出させる操作温度領域（不純物の混入を減少させる）を明らかにした。また、この結果は、溶解度曲線より考察した解析結果と良好な一致を見た。 • $Ba(NO_3)_2$ が溶解度未満においても $Sr(NO_3)_2$ の析出に伴い晶析することを明らかにした。 <p>② 模擬液体不純物の選定にあたって、①において $Ba(NO_3)_2$ を主成分に $Sr(NO_3)_2$ を溶解度未満に設定した液の冷却晶析によって、Sr が液体不純物として Ba 結晶に取り込まれることが確認されたことから、U 模擬物質 ($Ba(NO_3)_2$)、模擬液体不純物 ($Sr(NO_3)_2$) を用いた晶析試験を行い、液体不純物の影響を評価した。</p> <ul style="list-style-type: none"> • 結晶中への液体不純物の同伴メカニズムは、母液の表面付着と
--	---

	<p>結晶成長に伴う母液の取り込みによる 2 パターンが存在することを確認した。</p> <ul style="list-style-type: none"> 液体不純物に対する DF は、不純物濃度に影響を受けず (DF=20)、洗浄操作及び冷却速度の制御によって向上することが分かった。 <p>③ U 模擬物質として、硝酸塩で結晶水を有し融点が U 結晶に近い硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)、液体不純物 ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)、固体不純物 ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) を用いた融解試験を行い、不純物の精製効果を評価した。</p> <ul style="list-style-type: none"> 液体不純物に対しては DF=1.8 程度の精製効果を確認した。 固体不純物の DF はメッシュサイズに依存することが分かった。また、$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ の融液によって固体不純物が流動することが明らかとなった。 <p>[当初予定していなかったが副次的に (あるいは発展的に) 得られた成果]</p> <ul style="list-style-type: none"> 不純物の溶解度に対して共存する U 濃度や硝酸濃度が顕著に影響することを見出し、その影響を定量的に把握することで溶解液のような複合溶液系における析出メカニズムの理論的な究明に向けて貴重なデータを取得した。 これまで十分に把握されていなかった Pu-Cs 複塩の析出挙動について、生成条件、構造、粒径等の定量的データが蓄積でき、析出メカニズムの解明と UNH 結晶の精製度を向上するための操作条件の検討を進めることが出来た。 <p>【研究開発項目 2】結晶精製方法の検討 [当初想定していて得られた成果]</p> <p>(1) 精製基礎試験</p> <p>UNH 結晶における発汗操作や融解分離の適用性について評価した。</p> <p>① U による精製試験</p> <ul style="list-style-type: none"> 発汗精製基礎試験にて、発汗時間により DF が向上することを確認した。 融解精製基礎試験にて、Ba については十分な除染効果 (DF=115) を確認した。 <p>② Pu による精製試験</p> <ul style="list-style-type: none"> 発汗試験では加熱時間が長く、温度が高いほど精製効果が高いことを確認した。尚、発汗精製効果が確認できたのは Eu (DF=2.4) のみであり、Cs, Ba では効果は見られなかった。これは液体状、固体状の存在状態の差によるものと考えられる。 フィルタメッシュサイズをパラメータ ($0.45\mu\text{m}$ 及び $5.0\mu\text{m}$) とした融解精製試験の結果から、Cs, Pu は $5.0\mu\text{m}$ のフィルタでは DF=1 であるものの、$0.45\mu\text{m}$ での DF は 2.5 に向上した。このことから、Pu-Cs 複塩の粒子径は $5.0\mu\text{m}$ 以下である可能性が高いことが分かった。また、Ba はいずれのメッシュサイズでも DF=10 程度であることを確認した。 <p>③ 照射済燃料による精製試験</p> <ul style="list-style-type: none"> 発汗精製試験では、固体状で同伴していると考えられる Cs, Ba 及び Pu の DF は温度によらずほぼ 1 であった。一方、液体状で同伴していると考えられる Zr, Ru, Ce 及び Eu については、温度が高いほど DF が向上することを確認した。(Ru, Ce:DF=1.7, Zr:
--	---

≒2.1、Eu≒2.4)

- 融解分離試験では、Zr, Ru, Ce 及び Eu については、いずれの条件でも DF≒1 であり、精製効果は認められず、液体状で同伴していることを裏付けた。一方、Pu, Cs はフィルタサイズ 0.45 μm において精製効果 (DF=2) を確認した。Ba については、Pu 試験同様 DF=10 を確認し、融解操作による精製効果を確認した。

(2) 結晶精製装置の概念検討

① 装置構造の検討

精製基礎試験の結果及び一般産業における結晶精製装置の調査結果をもとに、臨界安全性等の再処理適用性を考慮した結晶精製試験装置の概念構造を検討するとともに、ベンチスケール機の仕様検討を行った。

- UNH 結晶を対象とした精製プロセスへの適合性に関して、臨界安全性などの点から洗浄と発汗の2つの精製機構を併せ持つクレハ連続結晶精製装置 (KCP) 方式が優れることを示した。
- この KCP 方式による精製装置について、ベンチスケール機の装置概念として装置サイズ、回転軸、計装類などの仕様を明確化した。

② ベンチスケール試験

①の結果を反映したベンチスケール規模の結晶精製装置を製作し、模擬 FP として Sr 及び Eu を添加した UNH 結晶を用いた精製試験を行い、結晶滞留時間及び融解メルタ温度が DF に与える影響を評価した。

- 精製塔内の滞留時間を1時間、メルタ温度 80°C に設定することで、50 程度の DF が得られ、晶析操作 (DF 25 程度) を含めた DF が 1,200 程度に達することがわかった。
- 結晶滞留時間を長くすることによって、DF 値は更に向上することを確認した。
- 本結晶精製装置は、供給する結晶スラリーに対して、一定の脱水効果を持つことを確認した。
- 模擬固体不純物として SUS 粉末 (10 μm) を添加した精製試験では、100 程度の DF が得られることを確認した。これにより、KCP 型結晶精製装置の性能として、UNH 結晶に同伴する液体不純物のみならず、固体不純物に対しても精製効果が期待できる可能性を見出した。
- KCP 型結晶精製装置は、UNH 結晶の精製装置として適用性が高く、液体不純物について当初目標とした DF (700 程度) を満足する精製ウラン製品が得られる可能性が高いことを確認した。

③ 工学装置の概念設計

結晶精製工程の実機装置構成の概念検討をした。概念検討にあたっては、運転性、遠隔保守性、臨界安全性などを考慮した。

- ベンチスケール試験結果をもとに、実プロセスで想定される KCP 型結晶精製装置の概略仕様及び構造、これを含めた晶析工程全体の主要機器フローを明確化した。
- 結晶精製装置は臨界安全寸法を考慮し、有効容積約 80L、縦 150mm×横 240mm×高さ 2,400mm 程度の寸法とすることで、想定する実プラント (200tHM/y 相当) を1系列で処理可能との見通しを得た。また、駆動部等の耐久性向上や機器の分割構造の検討など、遠隔保守性に係わる開発課題を整理した。

[当初予定していなかったが副次的に（あるいは発展的に）得られた成果]

(2) 装置概念の検討

① ベンチスケール試験

- ・ 固体不純物についても発汗操作のみで、DF=100 程度の精製効果が期待できる可能性があり、当初、発汗操作に加えて融解分離が必要と考えられていた結晶精製プロセスに対して、発汗操作のみで対応できる可能性を見出した。

② 工学装置の概念設計

- ・ 結晶精製装置を付加することで、精製ウラン製品の DF が向上できるほかに、晶析装置からの母液を含む結晶スラリをろ別・洗浄するための結晶分離機が不要になる可能性があるなど、結晶精製装置導入プロセスの成立性が高いことを確認した。

【研究開発項目 3】 晶析工程設計への影響評価

[当初想定していて得られた成果]

① 主要 FP について期待される DF を評価し、従来の晶析工程に結晶精製システムを付加した場合のプロセス物量やコストの比較評価を行った。

- ・ 結晶精製装置を付加する場合、結晶分離装置を削除しても本研究の目標DF700を達成できる可能性が見出されたことから、晶析装置と結晶精製装置からなるプロセスフローに基づき物質収支を計算した。
- ・ 結晶精製装置1基の設備コストは、結晶分離機1基と同等の評価となり、晶析工程の設備コストを増加させることなく、従来より高いDFのUNH結晶が得られるシステム構成が構築できる見通しを得た。

② 燃料製造工程について、想定される線源を設定し、遮へい設備に求められる仕様を概略的に評価し、燃料製造設備のコスト低減効果を評価した。

- ・ UNH結晶を用いて製造するブランケット燃料製造設備をグローブボックス内に設置する場合、遮へい設備として、重遮へいグローブボックスの他に機器遮へいが必要となることを確認した。
- ・ ブランケット燃料製造設備のセル内設置ケースとその一部のグローブボックス内設置ケースについて、主に建設コストからの比較評価を行った結果、両ケースのコストはほぼ同等となることを確認した。
- ・ 燃料製造時の操作上の負荷（保守性、操作性）については、グローブボックス内設置はセル内設置に比べて少ないと想定されることから、総合的に評価するとグローブボックス内設置の方が利点を有すると考えられる。

【事業全体】を通して

[当初想定していて得られた成果]

本研究では、従来よりも高い DF の UNH 結晶を得る晶析プロセスを確立するため、結晶精製技術の開発を進めた。開発にあたって、UNH 結晶へ同伴する不純物の形態を同定し、その同伴メカニズムを解明した。それらの知見をもとに、結晶に取り込まれた母液や FP 元素等を

除去するため、UNH 結晶の精製に発汗と融解分離技術を応用するための試験検討、結晶精製装置の概念検討及び結晶精製装置を用いた試験によりその適用性を評価した。

本研究では、基礎データとして物性データ（溶解度、結晶構造等）を取得し、UNH 結晶へ同伴する FP 等の化学形態を同定することで、結晶精製の方法（発汗及び融解分離）と条件を把握した。また、ベンチスケール結晶精製装置を用いた試験により、精製塔内の滞留時間を 1 時間、メルタ温度 80℃に設定することで、50 程度の DF が得られ、晶析操作（DF 25 程度）を含めた DF が 1,200 程度に達することを確認した。

選定した KCP 型結晶精製装置に関しては、液体不純物だけでなく固体不純物についても精製効果が期待できることが分かったが、これは SUS 粉を用いた 1 条件による結果であるため、さらに固体不純物の精製効果を検証する必要がある。

ベンチスケール試験の結果を反映して結晶精製装置の構造概念を検討した結果、工学的に成立する見通しが示されたので、今後、機器性能を評価するための工学試験が必要である。また、結晶精製技術の導入による晶析工程设计への影響を評価した結果から、晶析工程の高 DF 化を図る上で本技術を適用する価値が高いと判断した。

[当初予定していなかったが副次的に（あるいは発展的に）得られた成果]

不純物同伴挙動の検討において、不純物の溶解度に対して共存する U 濃度や硝酸濃度が顕著に影響することを見出し、その影響を定量的に把握することで溶解液における析出メカニズムの理論的な究明に向けて貴重なデータを取得した。また、これまで十分な現象が把握されていなかった Pu-Cs 複塩の析出挙動について、生成条件、構造、粒径等の定量的データが蓄積でき、析出メカニズムの解明と UNH 結晶の精製度を向上するための操作条件の検討を進めることが出来た。

また、結晶精製方法の検討において、液体不純物の分離を目的とした KCP 型結晶精製装置では、固体として同伴する不純物の精製は困難であると考えていたが、模擬固体不純物として SUS 粉を添加した精製試験で約 100 の DF が得られ、発汗操作時において UNH 結晶の発汗液または融解液により固体不純物の精製効果が期待できることが分かった。これにより、当初、発汗操作に加えて融解分離操作が必要と考えられていた結晶精製技術に対して、発汗操作のみで、固体不純物が同時に分離できる可能性が見出された。さらに KCP 型結晶精製装置の導入により、晶析装置からの母液を含む結晶スラリをろ別・洗浄するための結晶分離機が不要とできる可能性が見出された。

【論文、特許等】

≪特許≫

①特願 2007-225517 核燃料物質の結晶精製方法

≪口頭発表≫

① 日本原子力学会 2007 年秋の大会 「晶析工程における結晶精製技術に関する研究開発」(1)～(5)

② 日本原子力学会 2008 年秋の大会 「晶析工程における結晶精製技術に関する研究開発」(6)～(10)

③ 日本原子力学会 2009 年秋の大会 「晶析工程における結晶精製

	<p>技術に関する研究開発」(11)～(14)</p> <p>④ 国際会議 Global2009 「Research and Development of Crystal Purification for product of Uranium Crystallization Process」</p>
<p>3. 事後評価</p> <ul style="list-style-type: none"> ・実施計画の進捗 ・革新的なブレイクスルー ・成果及び発展性 	<p>【実施計画の進捗】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・実施予定の項目は概ね計画通りに実施したと認められる。 ・低いDFの硝酸ウラニル結晶にメスをあて、これを精製する技術開発に取り組んだ事は評価される。結晶へ同伴する不純物の形態を同定しそのメカニズムの解明に取り組み、精製技術に結びつけたプログラム展開は、今後の多様化するサイクル事業開発に極めて有意義と判断する。 ・従来定量的なデータが不足気味で、精製メカニズムが良く分かっていなかった晶析法について、発汗や融解分離による精製効果や精製条件を明らかにするため、模擬物質を含む溶液の晶析操作で得られた硝酸ウラニル結晶への不純物の溶解度、構造解析や熱分析等を実施して除染のメカニズムをほぼ明らかにし、基礎データを整え、除染の実効的な到達レベルを実験的に示したことは極めて重要なステップを着実に進めたと評価できる。 <p>【革新的なブレイクスルー】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ウランの回収率向上に向けて、その対応策の検討もなされていることから、今後、改善されることを期待する。 ・液体不純物に対する除染については、不純物濃度に影響を受けず、発汗洗浄操作及び冷却速度の制御することだけでDFが向上することが期待できることとなった。 ・経済性の向上については、システム全体の中で晶析プロセスを採用することによるトレードオフなども考慮して経済性を評価する必要があることから、さらなる検討が必要である。 <p>【成果及び発展性】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・精製基礎試験の結果及び一般産業における結晶精製装置の調査結果を元に、洗浄と発汗の2つの精製機構を併せ持つクレハ連続結晶精製装置(KCP)方式について、不純物同伴等の基本的なメカニズムを掌握して基本情報を強化したことで、課題解決として極めて優れている方式であると判断できるまでに技術の基盤を明確にしたことは評価できる。 ・クレハ連続結晶精製装置内の現象をモデル化することに取り組み、計算にて性能を予測できるようにしておくことが必要である。
<p>4. その他</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・不純物同伴挙動に係る基礎データの取得に関して、次のステップでの研究となっている事項は、今後の研究で着実にデータを取得してもらいたい。