

原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ
若手原子力研究プログラム 事後評価総合所見

研究開発課題名：硫化反応を用いる核燃料再処理法の基礎研究	
研究代表者（研究機関名）：桐島陽（国立大学法人東北大学）	
再委託先研究責任者（研究機関名）：逢坂正彦（独立行政法人日本原子力研究開発機構）	
研究期間及び予算額：平成21年度～平成22年度（2年計画） 18百万円	
項目	要 約
1. 研究開発の概要	ウランの分離回収、廃棄物低減、省工程に優れる新しい乾式・湿式ハイブリッド再処理法として、選択硫化と生成硫化物の溶解分離に基づく方法を研究する。本再処理法では核分裂生成物のみを硫化し、核燃料物質であるウランおよびプルトニウムは酸化物として直接回収される。
2. 総合評価	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin-right: 10px;">A</div> <div> <p>・アクチノイドトレーサーや核分裂生成物トレーサーをUO₂にドーブした模擬使用済燃料及び軽水炉使用済み模擬燃料ペレットを作製し、硫化反応による生成物を熱力学的に考察するとともに溶解性に関するデータをもとに、半乾式再処理法としての概念的成立性を検証するなど、優れた成果を挙げている。</p> <p>S) 極めて優れた成果が挙げられている A) 優れた成果が挙げられている B) 一部を除き、相応の成果が挙げられている C) 部分的な成果に留まっている D) 成果がほとんど挙げられていない</p> </div> </div>
3. その他	・除染係数や廃棄物削減の観点よりの今後の進展に期待したい。

<p>1. 目的・目標</p>	<p>本業務では硫黄の化学特性に着目し、核分裂生成物の硫化反応を利用した新しい使用済核燃料の再処理法の基礎的研究を行う。ここから本再処理法の概念的成立性を確認することを目的とする。</p>
<p>2. 研究成果</p>	<p>【研究開発項目1 トレーサー試料を用いた硫化物再処理法の基礎研究】 [得られた成果]</p> <p>選択硫化と硫化物の酸溶解に基づく再処理法の概念的成立性を確認するために、アクチノイドトレーサーや核分裂生成物トレーサーをUO₂にドーピングした模擬使用済核燃料を作製した。次に、トレーサーが添加された、模擬使用済核燃料をボロキシデーションによりU₃O₈とし、この試料について二硫化炭素CS₂を硫化剤として用いて選択硫化処理をいくつかの条件で実施した。最後に、選択硫化処理後の試料をいくつかの条件で酸溶解処理し、溶解成分と残渣成分を分離した。それぞれの成分のα線及びβ線測定から、両成分に含まれる各元素の割合を求め、そこからUおよびPuの回収率とFP元素とMA元素の溶解率を計算した。この結果、UとPuからFPとMAを分離するという観点からは、硫化温度として350℃から450℃の間が最も適していることが分かった。この温度範囲では、U, Pu, Np, Am および Euの硫化挙動は大きく変化し、FP元素であるCs, Sr およびEuと回収対象であるUの溶解率(=R_M)の差は、硫化温度400℃で硫化処理し、50℃の0.1M HNO₃で酸溶解処理を行った際に最大となり、それぞれの溶解率はR_{Cs} = 97.1%, R_{Sr} = 90.3%, R_{Eu} = 76.0%, R_U = 16.5%となった。ここから計算される本処理を一度行った時のUの回収率は83.5%であった。Puについては回収率が40%程度という結果となったが、本実施項目の試験ではPuは²³⁶Puトレーサーをキャリアフリーで用いているため、化学的存在量がUに対して原子存在比1×10⁻¹⁰と極めて少なく、その挙動がマクロ量存在している他の元素の影響を受けている可能性が高い。このため、PuがUに対して1wt%程度存在する実際の使用済燃料を処理した際のPuの挙動とは異なる可能性が大きい。また、上記の処理条件でのFPやMA各元素のUからの分離係数はTable 1のようになった。本処理法では一般的な吸着分離法(=水相中の目的元素を固相に吸着させて分離する)と異なり、初めに固相中に存在する分離対象元素を水相中に溶出させて固相であるUから分離させる。このため、Table 1では分離係数(=SF)の定義を吸着分離法での定義の逆数、つまり、SF = K_d(U)/K_d(M)とした。ここで、K_d(M)は分離対象元素Mの吸着分配係数であり、単位は(ml/g)である。</p>

Table 1 トレーサー試料を用いた試験結果より算出した各元素のUからの分離係数 (硫化温度：400℃、硫化時間：1 h、酸溶解処理：0.1M HNO₃、50℃、1 h)

	U	Cs	Sr	Eu	Am	Np
溶解率(%)	16.5	97.1	90.3	76	71.2	37
分離係数 SF= $K_d(U)/K_d(M)$)	—	170	47	16	13	3

ここから、使用済燃料に対して、硫化処理と希酸溶解処理を組み合わせることで、UとFP元素間に大きな化学挙動の違いが生じ、分離が概念的には可能であることが確認された。使用済核燃料の模擬試料を用いて、硫化反応を利用した再処理の実験研究はこれまでなされておらず、本成果は新規性の高いものである。なお、Table 1に示したように、CsとSr以外の分離係数は20以下であるため、実際の工程ではさらに溶解率を上げる硫化条件および酸溶解条件を見出すか、本試験で行った条件での選択硫化－酸溶解処理を複数回繰り返す必要がある。

【研究開発項目2 実際の使用済み燃料に非常に近い組成を持つ試料を用いたプロセス試験】

[得られた成果]

硫化反応を用いる核燃料再処理法の実プロセスへの適用性を検討するために、実際の使用済み燃料に非常に近い組成を持つ軽水炉使用済み模擬燃料ペレットを製作し、本プロセス（ボロキシデーショ、硫化処理、溶解処理）を実施し、溶解処理時の溶解率により評価した。UやPuの溶解率と比較して、アルカリ金属（Sr、Ba）および希土類元素（Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd）の溶解率が大きく、実使用済み燃料に非常に近い組成を持つ試料を用いた本試験において、FP元素とUやPuとの間に、溶解率の差が生じることが明らかとなった。本試験の結果においても硫化温度350℃から450℃の間で各元素の硫化挙動に大きな変化が生じ、450℃で各元素の溶解率 R_d が大きく上昇した。Puの挙動については、試料重量に対して1 wt%程度のPuを添加した本試験の結果は、トレーサー試料を用いた実施項目(1)の試験結果と大きな違いを示した。硫化温度300、350℃ではPuの溶解率(= R_{pu})はそれぞれ2.4、2.8%となり、Uの溶解率(= R_U)を下回った。さらに、硫化温度400℃では $R_{pu} = 23.7\%$ であり、Uの溶解率とほぼ同じ値に抑制された。同条件で硫化、酸溶解処理した際のトレーサー試料試験では $R_{pu} = 76.0\%$ であったが、これはPuの存在比がUに対して 1×10^{-10} と極めて少なく、その挙動が他の元素の影響を強く受けてしまい、Pu本来の化学挙動を反映していないと考えられる。よってPuのプロセス中の挙動は、マクロ量のPuを用いた試験を行った、本項目の結果を参照して考察するべきと考えられる。この結果、400℃で硫化処理を行い、50℃、1Mの硝酸で酸溶解処理を

行った際の Pu の回収率は 76.3% (=溶解率 23.7%) となる。実際の使用済み燃料に非常に近い組成を持つ試料を用いたプロセス試験の結果から、再処理工程上、非常に重要な元素である Pu の挙動について、より詳細な知見が新たに得られた。

【研究開発項目 3 まとめ・評価】

[得られた成果]

各研究開発項目での成果をまとめて、使用済核燃料の処理プロセスフローを作成し、硫化反応を用いた新規プロセスの概念設計を行った。まず、使用済核燃料をボロキシデーション（空気雰囲気酸化処理、800～1000℃）により UO_2 から U_3O_8 へ酸化させ、堆積膨張とともに脱被覆、燃料の粉体化を行う。続いて、 CS_2 と～400℃において反応させ、アルカリ金属元素やアルカリ土類元素、希土類元素を硫化物とする。ここでは、燃料成分酸化物 (UO_2 、 PuO_2) の硫化は抑制され、酸化物のままとする。続いて、硫化処理後の燃料を、0.1 M 硝酸に入れ、50℃において数時間反応させたのち、希土類元素など硫化された成分を溶解する。その後、ろ過等により固液分離して、燃料酸化物 (UO_2) と溶液に分ける。ここで、使用済み燃料に含まれていた U は 84% (重量%、以下すべて同じ)、Pu は 76% が固相 (燃料酸化物) として回収される。この回収した燃料酸化物には、U に対して Pu が 1% 存在し、その他の Cs や Sr、Eu、Am、Np の含有量は U に対して 0.1% 以下である。また、燃料酸化物中には白金族元素が混在しており、これらは、銅 (融点 1083℃) のような熔融金属溶媒を利用した分離や、比重差を利用した分離などの物理的分離による方法が考えられる。以上の結果、本開発により提案された新規プロセスにより使用済 UO_2 燃料を 1 回処理した場合、84% の U 回収率で UO_2 および PuO_2 からなる燃料酸化物が回収・再利用される。さらに、この回収した燃料酸化物を、同様の硫化および酸溶解処理で 2 回および 3 回と繰り返すと、ウランの回収率は、それぞれ初期量の 70% および 58% となるものの、共存 Pu 量はほぼ変わらず、U の約 1% である。仮に 3 回の繰り返し処理を行った場合、処理後の燃料酸化物中の Cs、Sr、Eu、Am および Np の存在量は U に対して、それぞれ、0.00001、0.0001、0.001、0.001 および 0.01% であり、U および少量の Pu を含む UO_2 燃料酸化物が回収されることがわかる。一方、本プロセスの希硝酸溶液側に含まれる、ウランやプルトニウムを回収し、再利用する場合は、既存の PUREX 法等の湿式処理を行い、アルカリ金属、アルカリ土類および希土類元素を分離する必要があるが、大部分の核燃料物質は硫化処理で回収されているため、湿式プラントは補助的な処理容量の少ないもので対応可能になると期待される。

【論文、特許等】

[論文発表]

- 1) Akira KIRISHIMA, Toshiaki MITSUGASHIRA, Takashi OHNISHI, Nobuaki SATO, “Fundamental Study of the Sulfide Reprocessing Process for Oxide Fuel (I) Study on the Pu, MA and FP Tracer-Doped U_3O_8 “, *Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY*, Vol. **48**, No. **6**, p. 958–963 (2011)

[口頭発表]

- 1) 桐島陽, 大西貴士, 佐藤修彰、「硫化反応を用いる核燃料再処理法の基礎研究 (1) トレーサー試料の硫化」、2010 日本放射化学会年会・第54回放射化学討論会(2010/9/29)
- 2) 桐島陽, 佐藤修彰, 大西貴士、「硫化反応を用いた核燃料再処理法の基礎研究 ; (I) トレーサー試料の硫化試験」、日本原子力学会「2011年春の年会」(東日本大震災により学会中止。予稿のみ発表)
- 3) 大西貴士, 逢坂正彦, 三輪周平, 大林弘, 関野浩孝, 桐島陽, 佐藤修彰、「硫化反応を用いた核燃料再処理法の基礎研究 ; (II) 模擬使用済み燃料を用いたプロセス試験」、日本原子力学会「2011年春の年会」(東日本大震災により学会中止。予稿のみ発表)