

ウラン選択性沈殿剤を用いたトリウム燃料簡易再処理技術基盤研究

(受託者) 国立大学法人東京工業大学

(研究代表者) 鷹尾康一郎 科学技術創成研究院先導原子力研究所

(研究期間) 平成 27 年度～29 年度

1. 研究の背景とねらい

使用済み核燃料の再処理および核燃料サイクルの実現は、今後ますます増加する世界のエネルギー需要を満たす上で非常に重要である。これまでの我が国の再処理研究は、主としてウラン燃料を前提とした核燃料サイクルに限定的であるが、革新炉開発等に見られるように次世代の再処理研究では柔軟なアイデアに基づく多様性があるべきである。特に発展途上国等における世界的な原子力利用気運の高まりに伴い、ウラン資源の獲得競争が今後ますます激化することが懸念されている。また、ウランの可採年数は残すところ 100 年程度とも言われていることから、ウラン資源の枯渇よりも十分前に予め有望なバックアップ策を検討しておく必要がある。

トリウムはウランと比較して豊富な資源量を誇り、天然存在比 100% を占める ^{232}Th は核分裂性でないものの、新燃料となり得る核分裂性 ^{233}U の親物質として有用であり、核拡散抵抗性の点からもトリウム利用は現実的な核燃料サイクルの一つとして位置づけられている[1]。一方、使用済みトリウム燃料の再処理技術については現行のウラン燃料再処理でも用いられるリン酸トリブチルを用いた溶媒抽出法が 1950-60 年代に提案されているが[2]、回収効率の点で未だ課題を残すなど約 60 年が経過した現在でも依然として開発段階の域を出ない。この現状を打開するためには、トリウム燃料再処理技術をその原理から抜本的に見直す必要がある。

過去に我々は、窒素上にアルキル基を有する 2-ピロリドン誘導体 (*N*-alkyl-2-pyrrolidone, NRP, 図 1) が硝酸水溶液から $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NRP})_2$ を沈殿させることを見出した。その後さらに検討を進め、この沈殿現象は 6 価のアクチノイドに選択的であり、同じ U, Pu でも 4 価の状態や他の核分裂生成物 (FP) 元素は基本的に沈殿しないことを明らかにした。この選択的沈殿現象は、アクチノイドが 6 価という酸化状態で $[\text{O}=\text{M}=\text{O}]^{2+}$ というアクチニルイオン構造 (MO_2^{2+} , $\text{M} = \text{U}, \text{Pu}$) を持ち、図 2 のように 2 個の硝酸イオンおよび 2 個の NRP と安定かつ不溶性の硝酸アクチニル錯体 $\text{MO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{NRP})_2$ ($\text{M} = \text{U}, \text{Pu}$) を形成することに専ら由来している。以上の原理に基づいて、我々は特に高速増殖炉 (FBR) の使用済みウラン酸化物燃料に対する再処理法の開発を行ってきた(図 3, 主として「原子力システム研究開発事業『高選択・制御性沈殿剤による高度化沈殿法再処理システムの開発』, 平成 17-21 年度」として実施)[3]。

図 3 に示した沈殿法に基づくウラン燃料簡易再処理技術における主たる目的の一つは、 Pu^{4+} やその他 FP 元素等を溶液中に保持したまま UO_2^{2+} のみを選択的に沈殿分離する点である。トリウムは水溶液中では通常 4 価の酸化

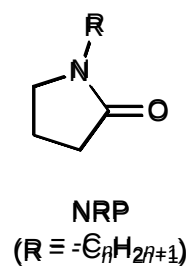


図 1. 2-ピロリドン誘導体 (NRP) の構造式。

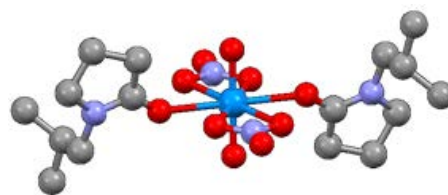


図 2. 硝酸ウラニル沈殿の例.
(水色: U, 黒: C, 赤: O, 紫: N).

状態でのみ安定であり、 U^{4+} や Pu^{4+} と同様に Th^{4+} として存在する。同じ酸化状態のアクチノイド元素の化学的性質は一般に類似していることから、この沈殿法再処理技術をトリウム燃料再処理法へ応用することが原理的に可能であることは想像に難くない。

我々が過去に提案および開発した使用済み FBR 燃料に対する沈殿法再処理技術の完成度は既に高い水準にあるが、本提案で対象としているトリウム燃料再処理の諸条件はウラン燃料のそれとは主に以下の点で大きく異なるため、トリウム燃料に特化した基盤技術開発を行う必要がある。

- i. **U, Th 濃度**：トリウム燃料の燃焼度に大きく依存するが、燃料溶解液中に含まれる Th^{4+} 濃度は 1-1.5 M 程度であるのに対し、 UO_2^{2+} 濃度は 10^{-2} - 10^{-1} M 程度である。
- ii. **燃料溶解液成分**：トリウム酸化物燃料の溶解を促進するため、濃硝酸に加えて F^- の添加が必須。また、燃料溶解槽腐食防止のため Al^{3+} も添加される。

i. についての沈殿法再処理に対する要求は、 Th^{4+} を溶液中に留めかつ UO_2^{2+} のみを選択的に沈殿させることはもちろんのこと、低い初期 UO_2^{2+} 濃度でも高い沈殿効率を達成するために硝酸ウラニル沈殿の溶解度が出来る限り低いことである。また ii. について、特に F^- は UO_2^{2+} と錯体を作る傾向が強いため、 UO_2^{2+} の沈殿挙動に影響を及ぼす可能性がある。従って、トリウム燃料溶解液を想定した条件での硝酸ウラニル沈殿の溶解特性および沈殿挙動を定量的に解明する必要がある。本研究では、ウラン選択性沈殿剤を用いたトリウム燃料簡易再処理基盤技術の開発を目的として、(1) ウラン沈殿の構造特性・溶解基礎物性の解明および(2) U, Th 沈殿挙動の解明の 2 項目について検討を進めている。

2. これまでの研究成果

(1) ウラン沈殿の構造特性・溶解基礎物性の解明

UO_2^{2+} に対する選択性を保ちつつ沈殿効率を向上させるためには、沈殿剤の分子設計が重要となる。過去の技術開発で行った沈殿剤の疎水性制御では限界があるため、錯体化学および結晶工学の観点から新たな分子設計概念を取り入れる必要がある。本研究では、架橋部位を挟んで 2 個の 2-ピロリドン環を有する架橋 NRP

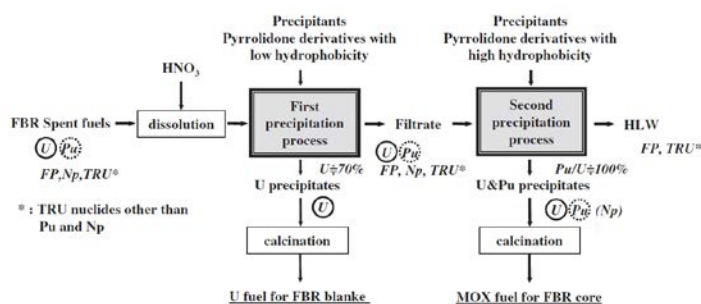


図 3. 高選択・制御性沈殿剤による高度化沈殿法再処理システム[3].

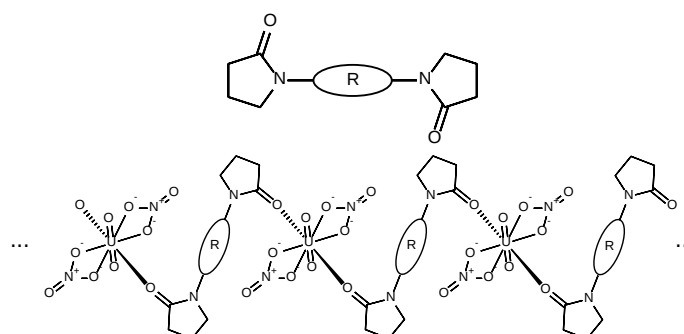


図 4. 本研究で提案する架橋 NRP 沈殿剤の一般構造式 (上)および硝酸ウラニル沈殿中での形成が期待される不溶性 1 次元鎖配位高分子(下).

沈殿剤(図 4 上)を開発し、不溶性 1 次元鎖配位高分子(図 4 下)の形成によって UO_2^{2+} 沈殿効率および選択性の両立を目指す。

様々な架橋部位を有する架橋 NRP について、ショッテン-バウマン反応および分子内環化の 2 段階の反応を経て合成を行った。その結果、各架橋 NRP を 50-70% 程度の総収率で比較的効率良く得ることに成功した。ま

た、これら架橋 NRP を含む硝酸ウラニル沈殿の結晶化を試みたところ、1,4-フェニレン基架橋 NRP 以外については良好な単結晶が得られた。これらについて単結晶 X 線回折による結晶構造解析を実施した結果、プロピレン基, 2,2-ジメチルプロピレン基, *trans*-シクロヘキシル基架橋 NRP を有する硝酸ウラニル沈殿では図 4 で期待した通りトランス型の赤道面を持つ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 部位が各架橋 NRP で連結されることによって 1 次元鎖配位高分子が形成されることが明らかとなった(例: 図 5)。一方、エチレン基架橋 NRP の硝酸ウラニル沈殿でも類似の錯体分子鎖の形成が確認されたものの、 UO_2^{2+} の赤道面がシス型の配位構造を取るという点で他とは異なる。また、2-メチルプロピレン基架橋 NRP の硝酸ウラニル沈殿では、当該 NRP が確かに $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 部位を架橋しているものの、1 次元鎖の代わりに二核錯体の形成が見られた。これらの結果は、架橋 NRP 自体の分子構造が硝酸ウラニル沈殿の構造や架橋様式に大きな影響を及ぼすことを示す。更に、1,4-フェニレン基架橋 NRP については、水や有機溶媒に対する沈殿剤の溶解度が非常に低く、硝酸ウラニル沈殿の結晶生成には至らなかった。この点は、架橋 NRP 自体の溶解性も沈殿剤選定における重要なパラメータであることを意味しており、今後の沈殿剤分子設計指針として重視すべきである。

本研究において沈殿剤の評価を行う上で硝酸ウラニル沈殿の溶解度は最も重要な知見である。一方、物質の溶解度は接触する溶液の組成や条件に大きく依存し得ることから、普遍的なパラメータを用いて硝酸ウラニル沈殿の溶解基礎物性を定量的に理解することが望ましい。ただし、溶液組成によっては UO_2^{2+} が硝酸イオン(NO_3^-)もしくは沈殿剤分子とそれぞれ可溶性錯体を形成し得ることから、通常の沈殿平衡の議論で用いられる溶解度積の概念を直接適用することは困難である。本研究では溶解度データに対する評価の合理化を図るため、溶液中に含まれる全ウラン濃度($C_{\text{U}}^{\text{sat}}$)、全硝酸イオン濃度(C_{NO_3})および全沈殿剤濃度(C_{NRP})の積として式 1 のように表わされる「見かけの溶解度積(K_{eff})」を採用することとした。

$$K_{\text{eff}} = C_{\text{U}}^{\text{sat}} C_{\text{NO}_3}^2 C_{\text{NRP}} \quad (1)$$

各硝酸ウラニル沈殿について、 $C_{\text{U}}^{\text{sat}}$ の C_{NO_3} および C_{NRP} に対する依存性を現在検討中である。

(2) U, Th 沈殿挙動の解明

ここでは、各架橋 NRP についてトリウム燃料再処理を前提とした条件下での UO_2^{2+} 沈殿効率および U/Th 分離特性を定量的に評価する。まずは使用済みトリウム燃料溶解液組成の文献調査およびそれに基づく再処理前提条件の精査を行った。一般に、硝酸: 13-15 M, F^- : 0.05 M, Al^{3+} : 0.1 M

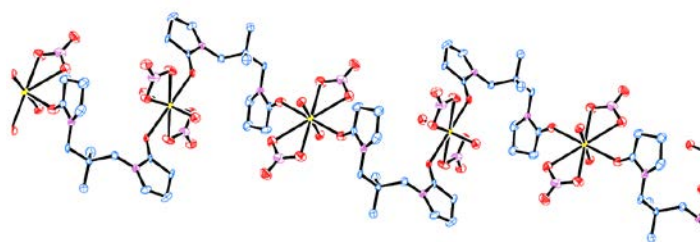


図 5. 2,2-ジメチルプロピレン基架橋 NRP を有する硝酸ウラニル沈殿の分子構造。(黄: ウラン, 青: 炭素, 赤: 酸素, ピンク: 窒素)

という組成が使用済みトリウム燃料の溶解のための初期溶液として採用されることが判明した。また、燃料溶解直後の溶液組成としては、 Th^{4+} : 1-1.5 M, UO_2^{2+} : 0.1 M, 硝酸: 9 M, F^- : 0.05 M, Al^{3+} : 0.1 M 程度となる。続いて、燃料溶解液の組成を後段の U/Th 分離に適するものに調整する必要があるが、過去の FBR 再処理技術開発で採用した硝酸 3 M を代表値とすると、この場合の溶液組成は Th^{4+} : 1.5-2 M, UO_2^{2+} : 0.15 M, 硝酸: 3 M, F^- : 0.07 M, Al^{3+} : 0.15 M となる。ここで懸念されるのは UO_2^{2+} を含む各金属イオンと F^- の錯形成挙動および架橋 NRP 添加による硝酸ウラニル沈殿生成への影響の有無である。NIST データベース[4]に報告されている安定度定数に基づいて、想定される燃料溶解液中で生成する各化学種のモル分率を平衡計算により求めた。その結果、 F^- は Al^{3+} もしくは Th^{4+} と専ら錯体を形成しており、 UO_2^{2+} と F^- の錯形成は支配的でないことが明らかとなった。これは、本研究で提案する架橋 NRP 沈殿剤による選択的 UO_2^{2+} 分離・回収において F^- の影響が少なくとも顕著ではないことを示唆するものである。現在、【硝酸のみ】、【硝酸 + F^- 】、【硝酸 + F^- + Al^{3+} 】の各系において UO_2^{2+} および Th^{4+} に対する沈殿試験を順次進めている。

3. 今後の展望

本研究では、ウラン選択性沈殿剤を用いたトリウム燃料簡易再処理基盤技術の開発を目的として、(1) ウラン沈殿の構造特性および溶解基礎物性の解明および(2) U, Th 沈殿挙動の解明について検討を進めている。これまでのところ、(1)において架橋 NRP 合成法を確立し、幾つかの沈殿剤については硝酸ウラニル沈殿の結晶化および構造解析に成功した。研究を進める中で、1 次元鎖配位高分子が期待通り形成されるか否かは架橋部位の構造に大きく依存することが判明し、また場合によっては沈殿剤自体の溶解性の低さから硝酸ウラニル沈殿の結晶化にまで至らないケースも見られた。これらの点は沈殿剤分子設計指針を見定める上で重視すべき点であり、見かけの溶解度積を用いた溶解基礎物性の定量的理解と併せて架橋 NRP 沈殿剤の性能の更なる高度化に繋がる。また、(2)においては本研究で対象とする使用済みトリウム燃料溶解液の代表的な組成を見積り、安定度定数に基づいた UO_2^{2+} , Th^{4+} , Al^{3+} の存在状態の予想から共存する F^- が実質的に UO_2^{2+} の沈殿挙動に影響を及ぼす可能性が低いことを明らかにした。この知見はウラン選択性沈殿剤を用いたトリウム燃料簡易再処理法においては好ましいものであり、U/Th 分離に明るい見通しを与える。

4. 参考文献

- [1] “Introduction of Thorium in the Nuclear Fuel Cycle”, OECD-NEA No. 7224 (2015).
- [2] R. H. Rainey, J. G. Moore, “Laboratory Development of the Acid Thorex Process for Recovery of Consolidated Edison Thorium Reactor Fuel”, ORNL-3155 (1962).
- [3] Y. Morita, K. Takao, S.-Y. Kim, Y. Kawata, M. Harada, M. Nogami, K. Nishimura, Y. Ikeda, *J. Nucl. Sci. Technol.* **2009**, *46*, 1129-1136.
- [4] A. E. Martell, R. M. Smith, R. J. Motekaitis, “Database 46: NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes”, Ver. 8, Texas A&M University, College Station, TX (2004).