

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²³²Thは核分裂性でないものの、新燃料となり得る核分裂性²³³U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 $UO_2(NO_3)_2(NRP)_2$ 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 $[O=M=O]^{2+}$ というアクチニルイオン構造(MO_2^{2+} , M = U, 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 $MO_2(NO_3)_2(NRP)_2$ (M = U, 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[3]。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。

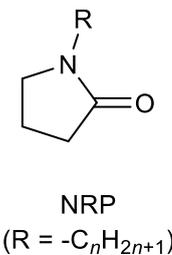


図1. 2-ピロリドン誘導体(NRP)の構造式.

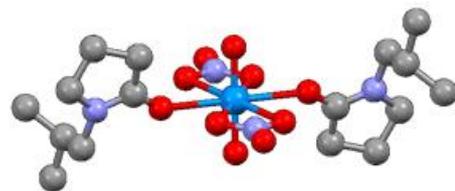


図2. 硝酸ウラニル沈殿の例.
(水色: U, 黒: C, 赤: O, 紫: N).

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 沈殿剤(図 3 上)を開発し、不溶性 1 次元鎖配位高分子(図 3 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。

これまでに図 4 に示す様々な架橋部位を有する架橋 NRP を含む硝酸ウラニル沈殿を合成し、単結晶 X 線回折による結晶構造解析を実施した。その結果、多くの硝酸ウラニル沈殿においてトラ

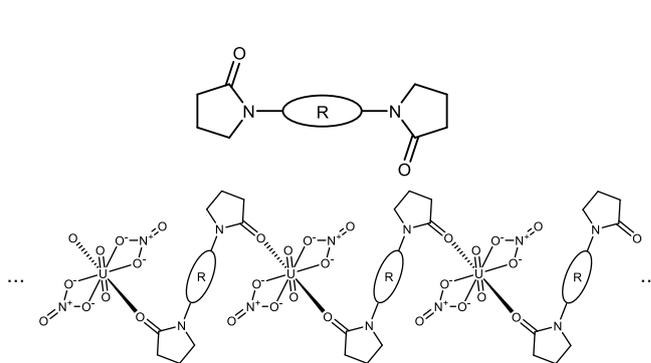


図 3. 本研究で提案する架橋 NRP 沈殿剤の一般構造式(上)および硝酸ウラニル沈殿中での形成が期待される不溶性 1 次元鎖配位高分子(下).

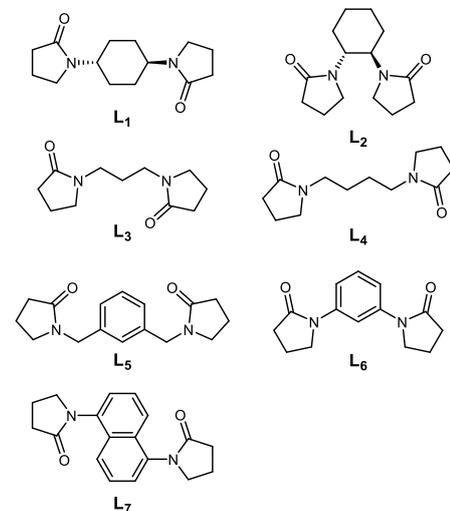


図 4. 検討した架橋 NRP の分子構造.

ンス型の赤道面を持つ $UO_2(NO_3)_2$ 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期待通り形成されることが明らかとなった (例：図 5)。一方、 L_6 , L_7 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分子設計指針として重視すべきであることを意味する。

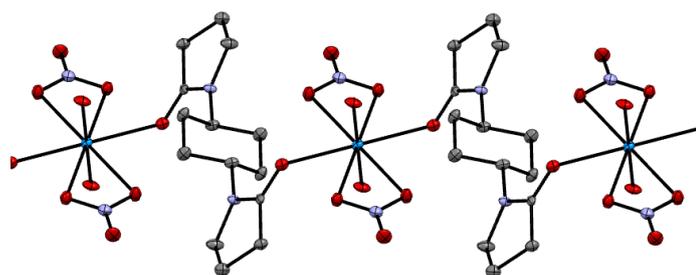


図 5. L_1 (架橋部位：1,4-*trans*-シクロヘキシル) を有する硝酸ウラニル沈殿の分子構造 (青：ウラン，赤：酸素，薄青：窒素，黒：炭素)。

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。各架橋 NRP を含む硝酸ウラニル沈殿の溶解度を表 1 に示す。以前にウラン選択性沈殿剤として提案されてきた架橋部位を含まない従来型 NRP の硝酸ウラニル沈殿 ($10^1 \sim 10^2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} = \text{mM}$) [4] と比較して架橋 NRP の利用により硝酸ウラニル沈殿の溶解度が明らかに低減することを確認した。これは架橋 NRP により硝酸ウラニルが連結されて高分子様の構造を形成することに起因する。ただし、例外として L_3 の系では高い溶解度 (102 mM) が得られた。これは、 L_3 を含む硝酸ウラニル沈殿の結晶構造の対称性が低いことに起因する。また、式 (1) に従って各架橋 NRP を含む硝酸ウラニル沈殿について見かけの溶解度積 (K_{eff}) を求めた (C_U^{sat} : 溶液中に含まれる全ウラン濃度, C_{NO_3} : 全硝酸イオン濃度, C_{NRP} : 全沈殿剤濃度)。これにより異なる硝酸濃度条件においても硝酸ウラニル沈殿の溶解度を見積もることが可能である。

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

表 1. 架橋 NRP を含む硝酸ウラニル沈殿の 3 M 硝酸水溶液中における溶解度および見かけの溶解度積

	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5
溶解度/ mM	2.49	14.8	102	9.97	18.9
見かけの溶解度積	-4.25	-2.70	-0.97	-3.04	-2.48

(2) U, Th 沈殿挙動の解明

ここでは、各架橋 NRP について使用済み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。表 1 に示す溶解度データに基づき、候補沈殿剤として L_1 , L_2 , L_4 を選定し、これらを用いて硝酸水溶液系における UO_2^{2+} 沈殿試験を実施した。その結果、各架橋 NRP の添加に伴って予想通り UO_2^{2+} が硝酸ウラニル沈殿として析出することを確認し

た。3 M 硝酸水溶液系における UO_2^{2+} 沈殿率は、 L_1 の系で 95.2%、 L_2 の系で 92.9%、 L_4 の系で 96.0% であり、いずれも 90% 以上の高い沈殿率を達成した。一方、沈殿剤として L_3 、 L_5 を用いた場合には UO_2^{2+} 沈殿率はそれぞれ 63.8%、71.3% に留まるという結果が得られた。各硝酸ウラニル沈殿の構造特性の比較より、 UO_2^{2+} 沈殿挙動は架橋 NRP および硝酸ウラニル沈殿それぞれの分子構造の対称性と剛直性に大きく依存することが判明した。これは沈殿剤分子設計の指針として有益な情報である。また、0.07 M F⁻ もしくは 0.07 M F⁻ と 0.15 M Al³⁺ を添加した 3 M 硝酸水溶液系における UO_2^{2+} 沈殿試験を L_1 、 L_2 、 L_4 について実施した。その結果、無添加系とほぼ同等の沈殿率が得られた。この試験は使用済みトリウム燃料溶解条件を想定したものであり、夾雑物である F⁻ および Al³⁺ 存在下でも UO_2^{2+} 沈殿効率がほとんど影響されないことを実証した。

次に、 L_1 、 L_2 、 L_4 を用いて硝酸水溶液系における Th⁴⁺ 沈殿試験を行った。その結果、 L_1 および L_2 の系で Th⁴⁺ の沈殿生成が見られた。Th⁴⁺ 沈殿率は L_1 の系で 49.7%、 L_2 の系で 40.0% であった。但し、生成した Th⁴⁺ 沈殿は結晶性の化合物であるため良好なろ過性を示すため、実際の使用済みトリウム燃料再処理プロセスの要求に応じて Th⁴⁺ 沈殿回収というオプションも選択可能である。一方、 L_4 の系においては Th⁴⁺ 沈殿生成は見られなかった。以上の結果より、沈殿剤の分子設計を適切に施すことにより架橋 NRP がウラン選択性沈殿剤として機能し得ることを見出した。

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 を含む硝酸ウラニル沈殿の合成および構造解析に成功した。また、硝酸水溶液中における各架橋 NRP を含む硝酸ウラニル沈殿の溶解度および見かけの溶解度積を求めた。複数の系にて 10^{-3} – 10^{-2} M オーダーの低いウラン溶解度を達成しており、再処理工程における効率的なウラン沈殿生成が期待される。また、分子および結晶構造と溶解度は強く相関していることが判明し、沈殿剤分子設計指針を得ることに成功した。また、(2)においては使用済みトリウム燃料溶解液を想定した溶液系における UO_2^{2+} 、Th⁴⁺ の沈殿試験を実施し、架橋 NRP の適切な分子設計により 90% 以上の高い UO_2^{2+} 沈殿率を達成出来ること、F⁻ や Al³⁺ といった夾雑イオンが実質的に UO_2^{2+} の沈殿挙動に影響を与えないこと、Th⁴⁺ 沈殿生成の有無を制御可能であることを見出した。今後、より高い UO_2^{2+} 沈殿効率および選択性の達成や UO_2^{2+} /Th⁴⁺ の分別回収や共回収も視野に入れながら架橋 NRP の分子設計を更に高度化することにより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の確立を目指す。

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] K. Takao, K. Noda, M. Nogami, Y. Sugiyama, M. Harada, Y. Morita, K. Nishimura, Y. Ikeda, *J. Nucl. Sci. Technol.* **2009**, *46*, 995–999.