

**原子力システム研究開発事業 – 基礎研究開発分野 –  
若手対象型 事後評価総合所見公表用フォーマット**

研究開発課題名（研究機関名）

液化ガスを媒体とする使用済燃料からのアクチニド抽出法の開発（国立大学法人名古屋大学）

研究開発担当者

機関名：国立大学法人名古屋大学

総括代表者：澤田 佳代

研究期間及び予算額

平成17年度～平成19年度（3年計画） 69,999 千円

項目	要 約
1. 当初の目的・目標	<p>本事業は、液化ガスを媒体とすることにより、使用済燃料からアクチニドを抽出する新しい方法を開発することを事業目的とした。具体的には、ウラン及びランタニドの酸化物を模擬燃料として使用し、これらを液化二酸化窒素を媒体として硝酸塩へ転換する技術および液化二酸化炭素等の媒体中での硝酸塩からの金属抽出後の相互分離技術の開発を事業概要とした。本研究開発の具体的な研究項目を以下に示す。</p> <p>(1) 硝酸塩転換技術の開発</p> <p>① 硝酸塩転換の立証 液化二酸化窒素を用いて、ウラン酸化物を硝酸塩に転換できることを確認する。</p> <p>② 反応速度解析 液化二酸化窒素を用いて、ウラン酸化物を硝酸塩に転換する反応速度を測定し解析する。</p> <p>③ ウラン以外の元素の硝酸塩転換の検討 液化二酸化窒素を用いて、ランタニド酸化物を硝酸塩に転換できることを確認する。また、その際の反応速度の測定を行い、ウランの場合と比較する。</p> <p>(2) アクチニド抽出・分離技術の開発</p> <p>① 溶解度測定 ランタニドの硝酸塩と TBP の錯体を調整し、これと液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素との相平衡データを測定する。</p> <p>② 抽出の検討 ウランやランタニドの硝酸塩を TBP を含む液化二酸化炭素等中に抽出できることを確認する。</p> <p>③ 分離の検討 ウランやランタニドの硝酸塩を TBP を含む液化二酸化炭素等中で分離できることを確認する。</p> <p>(3) プロセスの検討 (1)及び(2)で得られた硝酸塩転換および抽出・分離に適する条件を適用し、ウラン及びランタニドの酸化物を模擬燃料として用い、一連の化学操作に関して、問題のないことを確認する。</p>

## 2. 研究成果

- ・当初予定の成果
- ・特筆すべき成果
- ・副次的な成果
- ・論文、特許等

### 【事業項目1】硝酸塩転換技術の開発

#### ①硝酸塩転換の立証

酸化ウランを用いて二酸化窒素と接触させる実験を行い、その反応生成物を XRD を用いて分析することにより、硝酸塩に転換できることを確認できた。具体的には、二酸化窒素を触媒に二酸化ウランを 250℃の空気雰囲気下で 1 時間酸化させて自然冷却した後、40℃で液化二酸化窒素と 1 時間接触することで硝酸塩に転換する 2 段階の反応で行うことが有効であることを明らかとした。

#### ② 反応速度解析

①の結果より、二酸化窒素を触媒に二酸化ウランを酸化させた後、液化二酸化窒素と接触することで硝酸塩に転換する 2 段階の反応で行うことが有効であることが明らかとなったため、まず、二酸化窒素を触媒とする二酸化ウランの三酸化ウランへの 250℃での酸化について、二酸化ウランの粒径および装荷量を変化させて検討を行った。反応後試料の目視観察および XRD 分析、U/O 比の分析結果より、粒径 1-2 mm の二酸化ウラン 1.2 g についても、10 分間で酸化が可能であることが明らかとなり、反応速度は  $7.4 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$  以下と求められた。一方、粒径が大きくなることで反応率は低下する傾向があった。1 mm 以上の粒径のペレット粉碎試料でペレット表面を含む破片が含まれている場合、反応しにくくなる傾向があった。粒径以外にも試料表面の滑らかさが反応率に影響するものと考えられた。

硝酸塩転換反応については、まず、100 mg の三酸化ウランを出発物質として用い、オートクレーブで液化二酸化窒素と接触させて得られた生成物を純水に溶解し、その溶解量から転換率を求めた。1 時間の反応時間に統一し、40、90、120℃と反応温度を変化させた場合、90℃で最も高い 100%の転換率が得られた。90℃について 10、30 分の転換率を求めたところ、反応時間に比例して転換率は向上し、このときの反応速度は、 $1.7 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}$  と求められた。一方、三酸化ウラン 200 mg を用いた際には 86%と減少した。90℃ではかなりの二酸化窒素が気化し、装荷量 200 mg の際には、試料全体が液体二酸化窒素に浸されていないことが考えられた。二酸化窒素の 90℃での蒸気圧は 1.38 MPa であることから、この圧力を目安に、二酸化窒素投入量を増やしたところ、装荷量 1.2 g についても 100%の硝酸塩転換率が得られた。このことより、硝酸塩転換には、二酸化窒素が反応場に液体として存在することが重要であることが明らかとなった。

#### ③ウラン以外の元素の硝酸塩転換の検討

液化二酸化窒素とランタニドの酸化物等（酸化ネオジム、酸化セリウム、酸化ストロンチウム、酸化ジルコニウム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、パラジウム）の混合粉末 100 mg をオートクレーブ中で 90℃で 1 時間接触させて得られた生成物の純水への溶解量から、それぞれの物質の硝酸塩転換の可能性を検討した。この結果、ネオジムとストロンチウム、パラジウムの一部が純水に溶解したが、他の元素は溶解しないことが明らかとなった。

一方、ランタニドの酸化物等を含む模擬ウラン燃料ペレット1.3 gを硝酸塩転換実験を行ったところ、ウラン、ストロンチウム、ジルコニウム、セリウム、ネオジムの転換率は約60%となり、モリブデン、ルテニウム、パラジウムはそれぞれ3、16、13%となった。上述の酸化物の試薬を用いた結果と比較すると、ペレットを出発物質とすることで、セリウム、ジルコニウムについてもウラン同様に転換できることが明らかとなった。また、あらかじめ粉砕した試料を用いて、硝酸塩転換時間を長くすることでウラン、ストロンチウム、ジルコニウム、セリウム、ネオジムについて100%の転換率が得られることを明らかとした。セリウムは4価であることから、プルトニウムの模擬物質として用いているが、この結果より、燃料中に含まれるプルトニウムについても硝酸塩転換が可能となると考えられる。

## 【事業項目2】アクチニド抽出・分離技術の開発

### ① 溶解度測定

20、40、60℃におけるネオジム、セリウムの硝酸塩と TBP の錯体および 20、40℃の硝酸ウラニル TBP 錯体の溶解度の測定を行い、溶解データを取得することができた。これらの3種の錯体を比較すると、20℃の場合に最も溶解圧力に差があり、40、60℃と温度が上昇するにつれ、溶解圧力が上昇し、溶解圧力の差が減少する傾向があった。しかしながら、20℃では二酸化炭素自体が5 MPa以下で二相になってしまい、操作が困難であることが予想される。また、4価のアクチニドの模擬物質であるセリウムの硝酸塩と硝酸ウラニルの両者の TBP 錯体の40℃における溶解圧力はほぼ同じであったことから、アクチニド抽出・分離の操作温度を40℃と決定した。

また、上記の溶解度は、気相側では溶媒である二酸化炭素の密度、液相側では圧力で整理できることが明らかとなった。

### ② 抽出の検討

40℃、25 MPa におけるネオジム、セリウムの硝酸塩、硝酸ウラニルの TBP 錯体の二酸化炭素への抽出を行った。二酸化炭素中の TBP モル分率を0.002となるように錯体をオートクレーブに入れた後、二酸化炭素を25 MPaまで圧入し、攪拌翼を300rpmで攪拌したところ、いずれの TBP 錯体も50分以内に二酸化炭素に抽出できることが明らかとなった。

40℃、25 MPa における二酸化炭素-TBP 混合流体によるネオジムの抽出データを取得した。ここでは市販の試薬である硝酸ネオジム6水和物を用いたため、ネオジムの二酸化炭素相への抽出に伴って生成する水相にネオジムが分配することにより、抽出率が100%に達しないことが明らかとなった。このことより、【事業項目1】「硝酸塩転換技術の開発」によって液化二酸化炭素を用いて硝酸塩転換した後に二酸化炭素-TBP 混合流体によって抽出を行うことで高い抽出率が得られることが示唆された。

### ③ 分離の検討

使用済燃料組成のように FP 元素に比べてウラン濃度が高い場合の分

離係数（除染係数(DF)）を推算するため、セリウムとネオジムの比が異なる TBP 硝酸塩錯体の減圧操作による分離を行った。液相、気相として得られた試料中のセリウムとネオジムの比は、溶解度データから予測される値とほぼ一致した。このことから、温度、圧力、組成を決めることで、溶解度から分離係数を推算でき、高い圧力ほど分離係数が大きくなることが明らかとなった。これらの結果を基に、ネオジムとウランの濃度比 0.22 の TBP 硝酸ウラニル錯体と TBP 硝酸ネオジム錯体の二酸化炭素混合流体を TBP モル分率 0.004、40℃で 25 MPa から 11MPa に減圧することで分離を行った結果、回収された気相、液相のネオジムとウランの濃度比は、それぞれ 0.15、0.27 を得ることができ、気相側から算出した分離係数は 1.2 となった。

### 【事業項目 3】 プロセスの検討

ランタニドの酸化物等を含む模擬ウラン燃料ペレット 1.3 g を用いて硝酸塩転換および抽出・分離の一連の化学操作を問題なく行うことができた。分離係数を求めたところ、硝酸塩転換率の低いモリブデン、ルテニウム、パラジウムは約 30、50、100 と高い値が得られ、ウランとほぼ同じ硝酸塩転換率であったストロンチウムについても約 40 と高い値が得られたが、ジルコニウム、ネオジムについては、8、1.3 程度と低い値となった。セリウムについてはウランと同じ挙動を示すことが確認できた。

### 【事業全体】 を通して

硝酸塩転換技術の開発については、二酸化ウランを出発物質として、三酸化ウランに酸化した後、二酸化窒素と接触させることで硝酸ウラニルを生成できることを明らかとした。出発試料の形状が前段階の酸化反応に大きく影響することが明らかとなった。後段の硝酸塩転換では、二酸化窒素を液体の状態で保つことで、三酸化ウラン 1.2 g についても 100%転換できることを確認した。また、ランタニドの酸化物等を含む模擬ウラン燃料ペレットを用いた場合、ウラン以外の元素、ストロンチウム、ジルコニウム、セリウム、ネオジムも硝酸塩転換されることが明らかとなった。セリウムは 4 価であることから、プルトニウムの模擬物質として用いているが、この結果より、燃料中に含まれるプルトニウムについても硝酸塩転換が可能となると考えられる。

アクチニド抽出・分離技術の開発では、TBP 硝酸ウラニル、TBP 硝酸ネオジム、TBP 硝酸セリウムの 20、40、60℃における二酸化炭素への溶解度データを得た。この溶解度データを基に TBP 硝酸ウラニル、TBP 硝酸ネオジム、TBP 硝酸セリウムの抽出・分離について検討を行った結果、抽出に関しては元素による抽出速度の影響はなく、一方、分離については溶解度データから予測される分離係数が得られることを明らかとした。

プロセスの検討では、模擬ウラン燃料ペレットを用いて硝酸塩転換および抽出・分離の一連の化学操作を行い、問題なく操作を行うことがで

きた。分離係数を求めたところ、モリブデン、ルテニウム、パラジウム、ストロンチウムについては高い値が得られ、一方、ジルコニウム、ネオジウムについては低い値となったが、いずれの元素についても溶解・抽出残渣もしくは液相の濃度が高くなることが確認できた。これらの結果より、気相を回収して得られるセリウムとウランの純度を向上できることを明らかとした。これらの本研究結果より、硝酸塩転換では出発試料である酸化ウランの粒径、抽出・分離では圧力制御が重要であることが明らかとなった。

本研究結果より、本提案法による使用済み燃料からのアクチニドの回収が可能であることが明らかとなり、従来の PUREX 法と比較して、水、ドデカン等の溶媒を用いないことから、放射性廃液の大幅削減ならびに設備簡略化が可能となると考えられる。また、超臨界二酸化炭素を抽出媒体に用いた SUPER-DIREX 法と比較しても、SUPER-DIREX 法の有する C-14 の工程内蓄積の問題や使用済み燃料や硝酸と TBP が長時間接触することによる有機劣化生成物による工程全体の安全性低下に関わる問題も解決が可能となると考えられる。

本研究の柱となる硝酸塩転換については、二酸化ウランを出発にして硝酸塩転換の立証、反応速度解析を行った後、これらの結果を基にウラン以外の元素の硝酸塩転換の検討を行う計画であった。しかしながら、模擬ペレットを用いた場合、その硝酸塩転換の挙動は、二酸化ウランおよび酸化物試薬の場合と異なっていたため、今後の検討課題として模擬ペレットを用いた硝酸塩転換の挙動のさらなる検討が挙げられる。

論文、特許等については、以下のとおりである。

#### 1. 論文発表

- K. Sawada, D. Hirabayashi, Y. Enokida, "Fundamental studies on extraction of actinides from spent fuels using liquefied gases -Conversion of copper into nitrate with NO<sub>2</sub> and extraction of Nd(III) nitrate by CO<sub>2</sub> with TBP," Progress in Nuclear Energy, 50, 483-486, 2008.

#### 2. 口頭発表、ポスター発表

- K. Sawada, D. Hirabayashi, Y. Enokida, "Solubility of neodymium nitrate complexed with tri-n-butyl phosphate in supercritical carbon dioxide," Proceedings of 17th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA2006), Praha, Czech Republic, 2, 478-479, 2006.
- K. Sawada, D. Hirabayashi, Y. Enokida, "Extraction of actinides from spent fuels using liquefied gases," Proceeding of The 2nd COE-INES International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems (INES-2), Yokohama, Japan, November 2006, 2B4#148, 2006.
- K. Sawada, D. Hirabayashi, Y. Enokida, "Extraction of uranium

	<p>from spent fuels using liquefied gases,” Proceeding of GLOBAL2007, Boise, U.S.A., September 2007, 1518-1522, 2007.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• K. Sawada, D. Hirabayashi, Y. Enokida, “Reprocessing of spent fuels using nitrogen dioxide and carbon dioxide,” Proceeding of International Symposium on EcoTopia Science 2007 (ISETS07), Nagoya, Japan, November 2007, 1047-1051, 2007.</li> <li>• Kayo Sawada, Daisuke Hirabayashi, Youichi Enokida, Extraction of uranium using nitrogen dioxide and carbon dioxide for spent fuel reprocessing, Proceeding of The 3rd International ATALANTE Conference (ATALANTE2008), Montpellier, France, May 2008, P3-20, 2008.</li> <li>• 澤田佳代、平林大介、榎田洋一、 “TBP-硝酸ネオジウム錯体の超臨界二酸化炭素への溶解度,” 日本原子力学会 2006 年秋の大会、札幌、平成 18 年 9 月、582、2006.</li> <li>• 澤田佳代、平林大介、榎田洋一、 “高圧二酸化炭素に TBP 硝酸錯体として溶解した Nd と Ce の分離,” 日本原子力学会 2007 年秋の大会、北九州、平成 19 年 9 月、875、2007.</li> </ul>
<p>3. 事後評価</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 目的・目標の設定の妥当性</li> <li>• 研究計画設定の妥当性</li> <li>• 研究費用の妥当性</li> <li>• 研究の進捗状況</li> <li>• 研究交流</li> <li>• 研究者の研究能力</li> </ul>	<p><b>【目的・目標の設定の妥当性】</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• ウラン及びランタニドの酸化物を模擬燃料として使用し、液化二酸化窒素を媒体として硝酸塩へ転換する技術および液化二酸化炭素等の媒体中での硝酸塩からの金属抽出後の相互分離技術の開発を目標としており、先進的な核種分離システムの開発として妥当である。</li> <li>• 超臨界流体系でこれまで問題とされてきた幾つかの点を踏まえて、速度論的な面では温度や表面積、反応物の性状・量との関係が、実分離については溶解度と圧力との関係が詳しく検討され、プロセス構築、改良に最低限必要な基礎データの収集に努めようとしている点で評価できる。</li> </ul> <p><b>【研究計画設定の妥当性、研究の進捗状況】</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 研究内容の発展性を見据え、3年間の業務を適格に配分した妥当な計画となっていたことが認められる。また、外部機関の協力を受けることなく、相当量の試験・研究を計画通りに遂行している点は、評価できる。</li> <li>• ウラン以外の元素についても計画通りに進行したと思われるが、その中で、特に、硝酸塩転換の検討については当初の予想と異なる興味深い結果が得られている。</li> <li>• 模擬ペレットの硝酸塩転換挙動が二酸化ウランや酸化物試薬を用い</li> </ul>

	<p>た際と異なっていた点は克服すべき課題であり、問題点を整理し、模擬ペレットや実際の燃料ペレットを用いた硝酸塩転換反応について、今後の検討を期待する。</p> <p><b>【研究交流、人材育成、研究者の研究能力、成果】</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>種々の TBP 錯体の二酸化炭素への溶解度が取得されたこと、液相側の溶解度を圧力で整理できることを明らかにしたことは、新規な成果として評価できる。 また、硝酸ウラニルに関する新たな X 線回折データの取得や、二酸化窒素の触媒効果等の予想以上の成果と認められる新しい知見も得られている。</li> <li>二酸化炭素<b>液化ガス</b>プロセスでもウラン酸化工程が重要であることを示し、また、TBPによるマイナーアクチニドの分離の可能性に着目したことも、今後この分野に於ける進展を示唆するものである。現存の溶媒抽出法に替わるプロセスの提案であり、将来の有望な選択肢として期待できる。</li> <li>最終的なフロー図を描くことで、今後の実験計画が一層明確に見えてくることが期待される。</li> <li>外部機関との連携無しに自らが研究を遂行している事、国際会議等での成果の報告がなされている等、アクチニド化学研究での人材育成という観点からも十分に効果が上がっていると認められる。</li> </ul>
4. その他	<ul style="list-style-type: none"> <li>細かなメカニズム（酸化・溶解）の点で基本的な物性を明確にした上で、解析に進まれることを期待する。実用化に向けて、模擬・実ペレットの初期物性を十分評価した上で試験を進めていくことが必要である。</li> </ul>
5. 総合評価	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>液化ガス</b>抽出技術プロセスの実現可能性を高めるためには、例えば、分離工程における錯体の溶解度向上など多くの課題が残っており、本研究はその一端を担う基礎的な研究として評価できる。また、硝酸塩転換については独創的な手法が取り入れられていると認められる。</li> <li>本研究の成果により使用済燃料からのアクチニドの回収が可能であることが分かってきた。今後の課題として、模擬ペレット、実燃料ペレットを用いた硝酸塩転換の挙動のさらなる検討、FP、アクチニドを使った実際の分離操作への適用性についての検討を進めていく</li> </ul>

	<p>ことが必要である。</p> <ul style="list-style-type: none"><li>・プロセスが高度に技術的なことから、また、従来技術と大きく異なることから、今後の発展に繋げていく上で、全体像を示す工学プロセスの研究及び評価が必要であろう。また、工学的なシステムとしての開発に向けて、開発指針の明確化が必要であろう。</li><li>・今後の課題を十分に検討・整理した上で、継続して研究開発に取り組んでもらいたい。</li></ul>
	<p>A) 想定以上の成果が得られ、今後に期待できる。</p> <p><input checked="" type="radio"/> B) 想定通りの成果が得られ、今後に期待できる。</p> <p>C) 想定通りの成果が一部得られなかった。</p> <p>D) 想定通りの成果が全く得られなかった。</p>