

硫化反応を用いる核燃料再処理法の基礎研究

(受託者) 国立大学法人東北大学

(研究代表者) 桐島 陽 多元物質科学研究所

(再委託先) 独立行政法人日本原子力研究開発機構

(研究開発期間) 平成21年度～22年度

1. 研究開発の背景とねらい

化石資源の枯渇や地球温暖化により、原子力への依存性が高まりつつある現在、より効率的に資源を利用するために、新たな使用済核燃料の再処理法の開発が求められている。本事業ではUおよびPuの分離回収、廃棄物低減および省工程化に優れた新しい乾式湿式ハイブリッド再処理法として、核分裂生成物の選択硫化と生成した硫化物の酸溶解に基づく方法を提案し、その基礎的研究を行う。本法では、まず使用済み核燃料を粉体化・酸化処理(ボロキシデーション)により U_3O_8 とする。次にこの酸化物試料について、核分裂生成物(FP)中の特に中性子経済に影響をおよぼす希土類を主に分離すべき対象として、硫化剤として二硫化炭素(CS_2)を用いて選択的に硫化する。この状態で、希硝酸溶液を用いて洗浄することにより、FPおよびマイナーアクチノイド(MA)を溶出分離する。これにより、核燃料物質を UO_2 および PuO_2 として回収することを目標とする。

2. 研究開発成果

(1) トレーサー試料を用いた硫化物再処理法の基礎研究

本項目では、ボロキシデーション後の使用済燃料を模擬した試料として、Pu, Np, Am, Eu, CsおよびSrのRIトレーサーを添加した U_3O_8 試料を作製し、この試料をいくつかの条件で硫化および酸溶解処理を行い、各元素の挙動を検討した。具体的には、硫化処理後の試料をいくつかの溶解条件で溶解させ、この溶解液に含まれる各元素濃度について、放射線測定により求めた。ここから、硫化処理済み試料中の各元素の希酸への溶解率 R_M を計算し、本プロセスによるUおよびPuの回収率や、アクチノイドおよびFPの挙動についての知見を得た。硫化時間を1hとし、溶解条件を1M HNO_3 , 50 °C, 1hと固定し、硫化温度のみ250–550 °Cの間で変化させ試験を行った結果をFig. 1に示す。硫化温度350 °Cまではウランの溶解率

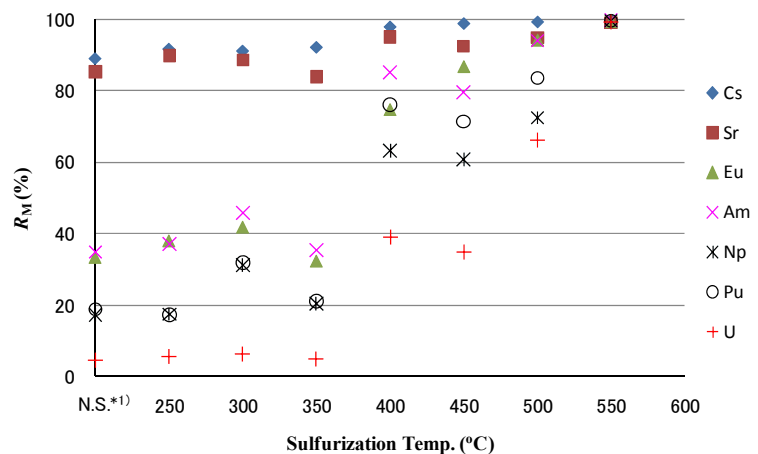


Fig. 1 各元素の溶解率の硫化温度依存性

*1): 未硫化試料

R_U はあまり大きく変化していないため、この温度範囲ではUは CS_2 により硫化されておらず、酸化物の状態であると考えられる。一方、硫化温度400から550 °Cでは R_U は硫化温度に依存して増加し、550 °Cでは99%以上のUが溶解した。UOS や US_2 は希酸溶液に対して極めて高い溶解度を持ち、Uマトリックス中のオキシ硫化物や硫化物の割合は硫化温度に依存して増加する為、結果として溶解率 R_U は硫化温度に依存して増加したと見られる。NpとPuの溶解率 R_{Np} と R_{Pu} は硫化温度350 °Cまでは約20 から30 % であり、両元素間の値は極めて良く一致している。ここから、試験に用いた

トレーサー添加 U_3O_8 試料中での ^{236}Pu の ^{237}Np に対する原子存在比は約 $1/10^7$ であり、 Np に比べて極めて低く、マクロ量の Np に Pu トレーサーの挙動が支配された可能性が考えられる。 Am と Eu の溶解率 R_{Am} および R_{Eu} は硫化温度400から450 °Cで良く一致している。 Cs と Sr の溶解率 R_{Cs} および R_{Sr} はいずれの硫化温度においても高い値を示し、それぞれ、91%および 84% 以上であった。試験結果から、硫化温度400 °Cで硫化処理し、50 °C の0.1 M HNO_3 で酸溶解処理を行った際に分離効果は最大となることが分かった。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。この処理条件での 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。

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°C、硫化時間：1 h、酸溶解処理：0.1M HNO_3 、50°C、1 h)

	U	Cs	Sr	Eu	Am	Np
分離係数 (SF)	—	170	47	16	13	3

(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

本項目では前項のトレーサー試料を用いた検討で得られた知見を基に、軽水炉使用済みの燃焼度 45 GWd/t、取り出し後 4 年間の冷却を想定した模擬使用済燃料作製し、前項と同様の選択硫化試験および選択溶解試験を行った。この結果、 U や Pu の溶解率と比較して、アルカリ土類金属および希土類元素の溶解率が大きく、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も、 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。また、1 M 硝酸により溶解しなかった U および Pu は固相として回収できるため、本試験における U および Pu の回収率は、72.6 ~ 97.6 %となる。一方、トレーサー試験と比較して、全元素において、溶解率が低い値となった。本試験で用いた模擬使用済み燃料ペレットには、トレーサー試験とは異なり、 Pu が、1.3 %ほど含まれており、 UO_2 の結晶構造が全体的に安定化され、溶解反応が生じにくくなったことに起因すると予想される。

3. 今後の展望

本事業で実施した、トレーサー試料試験および実使用済燃料に非常に近い組成を持つ試料を用いた試験の結果から、選択硫化と硫化物の酸溶解に基づく再処理法の概念を以下のように提案する。まず、使用済核燃料をボロキシデーションし、粉体する。次に CS_2 と350°C程度の温度で反応させ、アルカリ金属やアルカリ土類元素および希土類元素を硫化物とする。燃料成分酸化物は硫化が抑制され、酸化物のままとする。続いて、硫化処理後の燃料を、希硝酸に入れて数時間反応させ、希土類元素など硫化された成分を溶解する。その後、固液分離し燃料酸化物と溶液に分ける。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°C)のような熔融金属溶媒中へ分離することが考えられる。以上の結果、 UO_2 および PuO_2 からなる燃料酸化物が回収される。また、溶液側にはアルカリ金属、アルカリ土類および希土類元素が回収される。本工程では使用済燃料を粉体の状態で一貫して処理する。このため、例えば400kgの使用済燃料を本法で処理する場合は約40L程度の体積であるが、湿式プロセスで燃料を溶解して200g/Lの溶液を調整した場合、その体積は2,000Lとなり大きなものとなる。このため、本プロセスでは機器や設備を大幅に小型化することが期待できる。今後は本プロセスのより現実的な成り立ちを追求していく。