

	なかはら まさうみ
氏 名	中原 将海
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成24年3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 量子エネルギー工学専攻
学 位 論 文 題 目	硝酸ウラニル六水和物結晶の分離におけるアクチノイド元素及び核分裂生成物の挙動
指 導 教 員	東北大学教授 三村 均
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 三村 均 東北大学教授 若林 利男 東北大学教授 関根 勉 東北大学准教授 新堀 雄一 東北大学准教授 佐藤 修彰

論 文 内 容 要 旨

高速増殖炉(FBR)燃料を対象とした先進湿式再処理法は, “New Extraction System for Transuranium Recovery (NEXT)”と名付けられている。このプロセスは, 短尺せん断, 高効率溶解, U粗分離のための晶析法, U, Pu及びNp共回収を目的とする簡素化溶媒抽出法, ラフィネートからAm及びCmを回収する抽出クロマトグラフィ法から構成されている。晶析法では照射済高速中性子炉燃料溶解液を冷却し, Uのみを硝酸ウラニル六水和物(UNH)結晶として回収する。新たな試薬を添加することなく, 温度制御のみで燃料溶解液中の大部分のUを分離することができる。これにより分配工程が不要となるため, 溶媒抽出工程の処理量が低減されるとともに, 廃液量を低減できる利点がある。燃料溶解液には多くのアクチノイド元素及び核分裂生成物(FP)が含まれており, 実用化のためにはこれらの元素のUNH結晶への移行挙動を調べるのが不可欠である。過去の研究では, 冷却期間の非常に長い照射済高速中性子炉燃料の溶解液を使用した晶析実験が行われ, CsとEuの除染係数(DF)が調べられているのみである。Euは, ある程度除染されているが, Csはほとんど分離できず, その原因は特定されていない。そのため, 本研究では冷却晶析法におけるアクチノイド元素及びFPの挙動を明らかにすることを目的とした。一方, 晶析法から得られるUNH結晶は軽水炉燃料再処理の製品ほど高いDFは求められていないが, DFが低すぎるとマルチサイクルを行う際にFPの蓄積の影響が顕著に表れる。この解決策の一つとして, UNHに対する結晶精製法を提案し, その適用性についても評価を行った。

再処理工程において発生する不溶解残渣がUNH結晶に核として取り込まれることが懸念されており, 晶析工程の原料液に不溶解残渣が混入した場合の影響について調べた。模擬の不溶解残渣として1-150 μm ステンレス鋼(SUS304L), RuO_2 及びPdOをそれぞれ硝酸ウラニル溶液に添加した後に冷却晶析法によりUNH結晶を析出させた。固液分離した結晶は, $5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ により洗浄された。結晶洗浄後, 光学顕微鏡観察においてUNH結晶生成時に不溶解残渣が優先的に結晶に取り込まれないことを確認した。これらのDFは結晶洗浄後においても全ての実験条件で10未満であった。これはUNH結晶の凝集した隙間に母液と共に不溶解残渣が入り込んでいる

ためであり、これがろ過、洗浄操作により完全に分離できない要因の一つと考えられる。不溶解残渣の DF は物質の種類に依存せず、不溶解残渣の粒径が大きいほど、混入量が多いほど悪化する傾向を示した。不溶解残渣は結晶洗浄では取り除くことができないため、晶析工程の原料液に混入しないように留意することが重要であり、清澄工程により予め取り除く必要がある。

UNH 結晶の生成過程においてアクチノイド元素及び FP の除染挙動を評価するため、硝酸ウラニル溶液及び照射済高速中性子炉燃料溶解液を用いた晶析実験を行った。UNH 結晶生成時において Am, Cm, Rb, Sr, Zr, Nb, Ru, Sb 及び希土類元素は母液に溶存し、結晶洗浄により一定の除染効果が得られた。一方、洗浄後における Ba の DF は、硝酸ウラニル溶液及び照射済高速中性子炉燃料溶解液を用いた実験においてそれぞれ 3.7 及び 3.1 であり、あまり除染できなかった。これは $Ba(NO_3)_2$ として析出しているため、結晶洗浄後においても UNH 結晶から除去できないと思われる。Np は、 HNO_3 溶液中において Np(V)の一部が Np(VI)に酸化するため、この Np(VI)が U と共結晶化したと考えられる。共結晶化した Np(VI)は結晶洗浄では除去できなかった。Cs は硝酸ウラニル溶液と照射済高速中性子炉燃料溶解液において異なる挙動を示した。Pu が含まれていない硝酸ウラニル溶液では、冷却後において希土類元素と同様に母液に溶存し、結晶表面に付着した母液は HNO_3 により洗い流された。しかしながら、照射済高速中性子炉燃料溶解液においては溶解液中の Pu と反応して $Cs_2Pu(NO_3)_6$ の化学形態で沈殿したため、結晶洗浄においても Cs の DF は 4.4 であった。Cs は固体として UNH 結晶に同伴していることから、Cs の DF 向上のためにはこの化合物の生成を抑制するか、生成した化合物を除去する必要がある。

照射済高速中性子炉燃料溶解液を使用した晶析実験において、UNH 結晶の成長時に Pu と Cs の複塩が析出することが懸念されている。晶析工程において Pu と Cs の化合物の生成抑制又は除去方法を検討するため、混合酸化物(MOX)燃料溶解液から Pu と Cs の化合物を調製し、物理化学的特性を評価した。調製した化合物は、元素分析及び X 線回折の結果から $Cs_2Pu(NO_3)_6$ と同定できた。この化合物は、 Cs^+ と Pu(IV)の錯イオンである $Pu(NO_3)_6^{2-}$ との反応により生成する。 HNO_3 溶液に対する $Cs_2Pu(NO_3)_6$ の溶解度は、 8 mol/dm^3 までは HNO_3 濃度が高くなるに従い減少し、それ以上 HNO_3 濃度が高い場合は、溶解度が増加する傾向が示された。また、温度が低下するに従い $Cs_2Pu(NO_3)_6$ の溶解度も減少した。原料液の冷却により UNH 結晶が析出することで母液中の HNO_3 濃度が上昇するため、 $Cs_2Pu(NO_3)_6$ はより生成しやすくなることが明らかになった。冷却晶析法において溶液の HNO_3 、Cs 及び Pu 濃度を低く抑えること、また Pu の原子価を Pu(IV)以外に変化させることが $Cs_2Pu(NO_3)_6$ の生成抑制につながると思われる。一方、熱分析により 245°C までは熱的に安定であることが示された。これらの結果から、 $Cs_2Pu(NO_3)_6$ は UNH 結晶の融点付近である 60.2°C では固体として安定に存在するため UNH 結晶のみを融解し、固体として存在する $Cs_2Pu(NO_3)_6$ はフィルタを用いてろ別できる可能性を示した。

晶析工程では、原料液の Pu 原子価及び Cs 濃度が $Cs_2Pu(NO_3)_6$ の生成に影響を及ぼすと考えられる。 $Cs_2Pu(NO_3)_6$ の生成挙動を把握するために原料液の Pu 原子価及び Cs 濃度を変化させた晶析実験を行った。原料液の Pu 原子価が Pu(IV)の場合、原料液の HNO_3 及び Cs 濃度がそれぞれ 4.5 mol/dm^3 及び 4.0 g/dm^3 の条件下で $Cs_2Pu(NO_3)_6$ が

析出した。この時、原料液中の Pu は Cs よりも多量に含まれているので、Cs と未反応分の Pu は母液に溶存した。原料液中の Pu の原子価を全て Pu(VI) に調整した場合、Pu(VI) は U と共結晶化するため、Pu はほとんど除染できなかった。一方、この条件では溶液中の Cs は Pu(VI) と反応せず、UNH 結晶の析出後も母液に留まり、結晶洗浄後の DF は 98 であった。原料液の Pu 原子価を Pu(IV) に調整し、Cs 濃度を変化させて Pu 及び Cs の DF を評価した。原料液の Cs 濃度が増加するに従い $\text{Cs}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ の生成量も増加し、Pu 及び Cs の DF を低下させた。Cs 濃度が 0.8 g/dm^3 の条件では、Cs は Pu が含まれていない硝酸ウラニル溶液とほぼ同等の DF を示したため、この条件では $\text{Cs}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ の生成が抑制されていると思われる。しかし、 1.56 g/dm^3 の Cs 濃度では Cs の DF は 12.4 であり、 $\text{Cs}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ の生成が懸念された。Pu の原子価を Pu(IV) に調整すると、本実験の原料液条件において Cs 濃度がおよそ $0.8\text{--}1.56 \text{ g/dm}^3$ の範囲に Cs が $\text{Cs}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ として析出し、DF が著しく悪化し始める濃度が存在すると思われる。そのため、Cs の DF 向上のためには溶解液中の Cs を予め分離するか、UNH 結晶に同伴した $\text{Cs}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ を精製技術により除去する必要がある。

照射済高速中性子炉燃料の溶解液から回収した UNH 結晶には、液体及び固体不純物が同伴している。結晶表面に付着した液体不純物は洗浄操作により概ね取り除かれるものの、結晶に内包した液体不純物及び同伴した固体不純物は、結晶洗浄では取り除くことができない。これらを除去するためには、新たな結晶精製法の適用が望まれる。そこで、液体不純物を対象とした発汗法と固体不純物を対象とした融解分離法を選定し、UNH 結晶への適用性について検討するため回分実験を実施した。結晶を融点付近に加熱すると内包物付近が選択的に部分融解する。融解により内包している母液の体積が増加するため、高まった圧力やオストワルド・ライプニング機構により内包物を結晶外へ吐き出させる。この現象は“発汗”と呼ばれ、結晶の精製に利用されている。発汗効果により液体不純物として結晶に内包した Am, Cm, Rb, Sr, Zr, Nb, Ru, Sb 及び希土類元素は、発汗温度が高くなるに従って DF が増加することを確認した。しかしながら、発汗温度が高いと UNH 結晶の融解量が増加するので、結晶回収率の減少につながる。そのため、発汗温度の最適化が必要となる。回分式の発汗実験では固体不純物である $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 及び $\text{Cs}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ は除去できず、共に UNH 結晶に同伴した。一方、融解分離法は、UNH 結晶のみを融解させ、残った固体不純物をフィルタによりろ別する精製法である。この方法では、液体不純物は U 融液に同伴したものの、Ba の DF はフィルタの目開きに依らず 10 倍以上に向上した。これに対し、Pu 及び Cs の DF はフィルタの目開きの大きさにより変化した。 $5.0 \mu\text{m}$ のフィルタではほとんど分離できなかったものの、目開き $0.45 \mu\text{m}$ ではこれらの DF は 2.7 倍に増加した。 $\text{Cs}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ は $5.0 \mu\text{m}$ のフィルタを通過したため、この化合物の粒径は非常に小さいと推定される。それゆえ、 $\text{Cs}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ の分離のためには非常に細かい目開きのフィルタを使用する必要がある。再処理プラント用装置としては、向流多段型結晶精製装置が開発されている。この装置は、精製塔上部のメルターにより一部の UNH 結晶を融解し、精製塔下部から上部へと移送される UNH 結晶を U 融液により連続的に洗浄する。発汗作用に洗浄効果が加わるため、回分実験に比べて DF が大幅に向上する。また、この装置における固体不純物の挙動は明らかにされていなかったが、実験により固体不純物の DF が 100 程度得ら

れることがわかった。これは固体不純物が UNH 結晶と比べて非常に粒径が小さいため、装置内において UNH 結晶は精製塔上部に運ばれるのに対し、固体不純物は重力及び混練の効果により下部へ排出されることが要因と考えられる。この装置特性により液体不純物だけではなく固体不純物に対しても除染効果が得られることが明らかとなった。

本研究では照射済高速中性子炉燃料溶解液中の U の分離を目的とした冷却晶析法において、不溶解残渣及び共存元素の移行挙動、不純物の形態や同伴メカニズムを明らかにした。また、UNH 結晶に同伴する不純物の更なる除染を目指して発汗法及び融解分離法の分離性能を評価し、UNH 結晶の精製に効果があることを示した。

論文審査結果の要旨

照射済高速中性子炉燃料を対象とした先進湿式再処理法は、解体せん断、高効率溶解、晶析法、簡素化溶媒抽出法及び抽出クロマトグラフィ法からなり、U、Puのみならずマイナーアクチニドを積極的に回収するプロセスである。本論文は、核燃料溶解液を冷却することによりUを硝酸ウラニル六水和物結晶として回収する晶析法に着目し、共存元素の移行挙動、不純物の化学形態、結晶への同伴メカニズム及び結晶精製法の基礎的な特性について系統的な実験に基づき調べたものであり、全7編からなる。

第1章は、本研究の背景及び研究目的について述べている。

第2章では、冷却晶析法における不溶解残渣について、模擬の不溶解残渣としてSUS304L、 RuO_2 及びPdOを用いた晶析実験により、その移行挙動を調べている。硝酸ウラニル六水和物結晶の生成時において不溶解残渣は、優先的に結晶中に取り込まれないものの、凝集した結晶間に取り込まれるため、結晶洗浄においてもほとんど除染されず、結晶に同伴することを明らかにしている。

第3章では、硝酸ウラニル溶液及び高速実験炉“常陽”照射済炉心燃料溶解液を使用した晶析実験を行い、硝酸ウラニル六水和物結晶の析出時においてAm、Cm、Rb、Sr、Zr、Nb、Ru、Sb及び希土類元素は母液に溶存し、結晶表面に付着した母液は結晶洗浄により除染できることを示している。一方、Npは溶液中において一部がNp(VI)に酸化し、このNp(VI)がUと共結晶化するため、結晶洗浄により除染できないことを明らかにしている。Ba及びCsは、それぞれ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 及び $\text{Cs}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ の化学形態において結晶に同伴すると考察している。

第4章は、混合酸化物燃料溶解液を用いてCsとPuの化合物を調製し、物理化学的特性を調べている。晶析工程において生成するCsの化学形態は $\text{Cs}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ であること、 HNO_3 濃度が高くなるに従い、その溶解度は低下することを示している。この化合物は、 245°C までは分解しないため、硝酸ウラニル六水和物結晶に同伴した場合、Uのみを融解し、フィルタにてろ別する精製法を提案している。

第5章では、 $\text{Cs}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ の生成におけるPuの原子価及びCs濃度の影響を晶析実験により調べている。原料液のPuをPu(VI)に調整すると、Pu(VI)はUと共結晶化するものの、 $\text{Cs}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ の生成が抑制されることを示している。Pu(IV)に調整した原料液では、Cs濃度が低いほどCsとPuの除染係数が増加する傾向を示し、本実験の原料液条件ではCs濃度が $0.8\text{--}1.56\text{ g/dm}^3$ の範囲においてCsが $\text{Cs}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ として析出し、除染係数が著しく悪化し始める濃度が存在すると結論づけている。

第6章では、硝酸ウラニル六水和物結晶に同伴する液体及び固体不純物の除去を目的とした発汗法及び融解分離法による回分式の結晶精製実験を実施している。発汗法により硝酸ウラニル六水和物結晶に内包した液体不純物は除去できることを示している。一方、粒径の小さい固体不純物は、目開きの小さいフィルタを使用する必要があるものの、融解分離法についても粒径が比較的大きい固体不純物は約10倍の除染効果が得られることを確認している。

第7章は、これらの成果を総括して本研究の結論を示している。

本研究の成果は、Uの分離・回収を目的とした冷却晶析法におけるアクチノイド元素及び核分裂生成物の移行挙動、不純物の化学形態、結晶への同伴メカニズムを明らかにするとともに、液体及び固体不純物の更なる除去に向けた結晶精製法を提唱するものであり、原子力化学工学の分野に多くの新しい知見を加えることに大きく貢献し、核燃料サイクルの高度化の観点から、量子エネルギー工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。