

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4487031号
(P4487031)

(45) 発行日 平成22年6月23日(2010.6.23)

(24) 登録日 平成22年4月9日(2010.4.9)

(51) Int.Cl. F 1
G 2 1 C 19/44 (2006.01) G 2 1 C 19/44 L

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2006-131830 (P2006-131830)	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成18年5月10日(2006.5.10)		独立行政法人 日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2007-303932 (P2007-303932A)		茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(43) 公開日	平成19年11月22日(2007.11.22)	(74) 代理人	100078961
審査請求日	平成20年4月9日(2008.4.9)		弁理士 茂見 穰
		(72) 発明者	水口 浩司
			茨城県那珂郡東海村村松4番地33 独立行政法人日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター核燃料サイクル工学研究所内
		(72) 発明者	福嶋 峰夫
			茨城県那珂郡東海村村松4番地33 独立行政法人日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター核燃料サイクル工学研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 使用済酸化物燃料の乾式再処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

使用済酸化物燃料を溶媒に溶解させ、電解によってウラン・プルトニウム混合酸化物を析出・回収する使用済酸化物燃料の乾式再処理方法において、

金属被覆管内に酸化物燃料が充填されている使用済燃料ピンを機械的に破碎する破碎工程と、燃料ピン破砕片を、溶媒として用いるモリブデン酸溶融塩もしくはタングステン酸溶融塩に投入して不活性ガス雰囲気下で燃料成分の溶解を行うことにより、燃料溶解と同時にハル分離を行うハル分離・燃料溶解工程と、前記溶媒に溶解した燃料成分に酸化処理を施す酸化工程と、酸化処理後の溶媒に電解処理を施すことによりウラン・プルトニウム混合酸化物を陰極上に析出・回収する電解工程とを備えていることを特徴とする使用済酸化物燃料の乾式再処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、原子炉で生成する使用済酸化物燃料からウラン及びプルトニウムを酸化物として回収する方法に関し、更に詳しく述べると、燃料ピン破砕片を溶媒であるモリブデン酸溶融塩もしくはタングステン酸溶融塩に投入し、不活性ガス雰囲気下で燃料成分の溶解を行うことにより、予め脱被覆処理を行うことなく、ハル(被覆管片など)分離と燃料溶解を同時に行うようにした使用済酸化物燃料の乾式再処理方法に関するものである。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

現在、商業用原子炉では酸化物燃料が使用されているために、使用済核燃料の再処理方法としては、酸化物燃料が処理でき且つウラン及びプルトニウムを混合酸化物として回収できる方法が必要とされている。この目的のために、酸化物電解による乾式再処理法が開発されている。

【 0 0 0 3 】

従来方法では、使用済酸化物燃料を溶解させる溶媒としてNaCl - CsClの組成を有する塩を使用している。この塩を650程度に加熱して熔融させ、そこに使用済酸化物燃料を供給して溶解させ、電解によってウラン及びプルトニウムの混合酸化物を回収する。ここで、使用済酸化物燃料をNaCl - CsCl熔融塩に溶解させる際には、塩素ガスを用いている。

10

【 0 0 0 4 】

例えば非特許文献1には、「塩サイクル法」として、「酸化物燃料はCl₂ - HClガスが吹き込まれている塩化物混合熔融塩中に溶解され、溶解したウランとプルトニウムは500ないし700における陰極電着により酸化物として回収される。」と記述されている。

【 0 0 0 5 】

しかし、この溶解反応は、気体である塩素ガスと固体の使用済酸化物燃料との間で生じる気固反応であるため、溶解が遅く溶解に長時間を要し(溶解に4～6時間かかる)経済性が悪い欠点がある。また、腐食性の高い塩素ガスを用いるため、処理装置の構成材料が腐食される問題もある。

20

【 0 0 0 6 】

このような問題を解決できる方法として、本発明者らは先に、溶媒として加熱熔融したモリブデン酸塩又はタングステン酸塩を用い、該溶媒に溶解助剤を添加すると共に酸素含有ガスを吹き込みながら使用済酸化物燃料を溶解させ、電解によってウラン・プルトニウム混合酸化物を回収する方法を開発した(特願2005-200590参照)。そのフローを図3に示す。

【 0 0 0 7 】

この方法は、前記のような従来技術の欠点を解消できるものの、解決すべき幾つかの問題が残っている。その一つは、燃料溶解に先立って、予め被覆管から使用済酸化物燃料を取り出す脱被覆工程が必要なことである。商業用原子炉で使用されている燃料ピンは、ステンレス鋼やジルカロイなどからなる被覆管内に酸化物燃料を充填した構造であり、そのため燃料溶解に先立って燃料ピンを機械的に破碎(例えば、せん断)し、被覆管片から酸化物燃料を分離する(脱被覆する)必要がある。しかし、現在の脱被覆技術では、被覆管に燃料成分が多く残留・付着するため、高い燃料回収率を得るためにはハル洗浄工程等を追加する必要があり、工程の複雑化とコスト増大を招いている。

30

【 0 0 0 8 】

また、この方法は、燃料溶解の際に、反応の遅い酸化反応を伴うため、溶解速度が比較的遅くなる問題がある。更に、使用済酸化物燃料に含まれている高発熱体で高レベル廃棄物の要因であるCsが溶媒(熔融塩)に溶け込むため、大量の溶媒が高レベル廃棄物となる問題もある。

40

【非特許文献1】「燃料再処理と放射性廃棄物管理の化学工学」原子力化学工学第4分冊 Manson Benedict 他著、清瀬量平訳、昭和58年12月、日刊工業新聞社発行、p.16

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

本発明が解決しようとする課題は、使用済酸化物燃料の溶解反応に腐食性の高い有害ガスを使用せずに済むようにし、しかも燃料溶解に先立って予め脱被覆を行う必要が無く、工程を簡素化でき、また溶解速度が速く、高レベル廃棄物発生量を大幅に削減できるようにすることである。

50

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、使用済酸化燃料を溶媒に溶解させ、電解によってウラン・プルトニウム混合酸化物を析出・回収する使用済酸化燃料の乾式再処理方法において、金属被覆管内に酸化燃料が充填されている使用済燃料ピンを機械的に破砕する破砕工程と、燃料ピンの破砕片を、溶媒として用いるモリブデン酸溶融塩もしくはタングステン酸溶融塩に投入して不活性ガス雰囲気下で燃料成分の溶解を行うことにより、燃料溶解と同時にハル分離を行うハル分離・燃料溶解工程と、前記溶媒に溶解した燃料成分に酸化処理を施す酸化工程と、酸化処理後の溶媒に電解処理を施すことによってウラン・プルトニウム混合酸化物を陰極上に析出・回収する電解工程とを備えていることを特徴とする使用済酸化燃料の乾式再処理方法である。

10

【発明の効果】

【0011】

本発明に係る使用済酸化燃料の乾式再処理方法によれば、燃料溶解に先立って予め別工程で脱被覆処理を行う必要が無く、燃料成分溶解とハル分離を同時に処理できるので、従来の脱被覆工程における低い燃料回収率の問題を解決できるし、工程も簡素化される。また、溶融塩への溶解では、反応の遅い酸化反応を伴わないため、溶解速度が速くなり、極めて短時間で溶解が終了し、プロセスの作業時間を大幅に短縮できる。更に、本発明方法は、不活性ガス雰囲気下で溶解させるので、溶媒のモリブデン酸溶融塩もしくはタングステン酸溶融塩には貴金属FP及び高発熱体で高レベル廃棄物の要因であるCs等が溶け込まないことから、それらをハルと共に分離することで、大量の溶媒が高レベル廃棄物になるのを避けることができる。なお、溶解反応において腐食性の高いガスを必要としないので、処理装置構成材料の腐食が生じず、処理装置の寿命を大幅に延伸できることは言うまでもない。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明に係る使用済酸化燃料の乾式再処理方法のフローチャートを図1に示す。商用原子炉で使用する燃料ピンは、被覆管の内部に酸化燃料を充填した構造である。被覆管は、例えばステンレス鋼やジルカロイなどの金属材料からなる。まず、従来同様、使用済の燃料ピンを機械的に破砕する。具体的には、2軸せん断機などを用いてせん断処理する（せん断工程）のが好ましい。

30

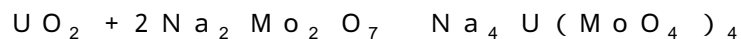
【0013】

従来の乾式再処理方法では、次の溶解工程に進む前に、燃料ピンせん断片を予め脱被覆処理するのであるが、本発明方法では直接溶解工程に進む。即ち、燃料ピンせん断片を、溶媒として用いるモリブデン酸溶融塩もしくはタングステン酸溶融塩にそのまま投入し、溶媒に不活性ガスを通じながら溶解を行うことにより、燃料溶解と同時にハル分離を行う（ハル分離・燃料溶解工程）。この工程では、燃料成分のみが溶解され、ハル（被覆管片など）はそのまま残る他、貴金属FP（核分裂生成物）及び高発熱体で高レベル廃棄物の要因であるCs等も溶解しない。そこで、これらハルや溶解残渣を除去する。

40

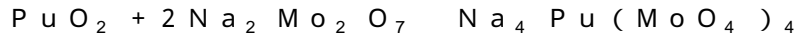
【0014】

使用済酸化燃料の中には、ウラン、アルカリ金属元素、貴金属元素、希土類元素、及び原子炉内で生成したプルトニウムなどの超ウラン元素が存在する。本発明方法では、使用済酸化燃料を溶解する溶媒として、例えばモリブデン酸ナトリウム（ Na_2MoO_4 、 $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 等）あるいはタングステン酸ナトリウム（ Na_2WO_4 、 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 等）を用いる。これらの化合物の融点は約700であるが、溶解反応を促進させるためには750以上に加熱することが望ましい。不活性ガス雰囲気下において、使用済酸化燃料に含まれている二酸化ウラン及び二酸化プルトニウムが、溶融しているモリブデン酸ナトリウムに溶解する反応式は、次の通りである。



（なお、 $\text{Na}_4\text{U}(\text{MoO}_4)_4$ は $\text{U}(\text{MoO}_4)_2 + 2\text{Na}_2\text{MoO}_4$ と同表現）

50



(なお、 $\text{Na}_4\text{Pu}(\text{MoO}_4)_4$ は $\text{Pu}(\text{MoO}_4)_2 + 2\text{Na}_2\text{MoO}_4$ と同表現) ウラン及びプルトニウムは、4価のまま価数を変えずに熔融塩中に溶解するため、酸化のための助剤などを必要とせず、反応の遅い酸化反応を伴わないため、溶解速度は大幅に向上する。このとき、溶媒は被覆管などの構造材のを溶かさずに、燃料成分のみが溶解することになり、ハル分離と燃料溶解を同時に達成できる。また、使用済燃料に含まれている貴金属元素及び高発熱体であるCsは溶解しないため、ハルと共に燃料から分離される。そして、ウラン及びプルトニウム等の超ウラン元素、一部の希土類元素が熔融塩に溶解した均一な融体が得られる。

【0015】

10

引き続き、溶媒に溶解した燃料に酸化処理を施す(酸化工程)。燃料が溶解している溶媒に、酸素ガスや空気を吹き込み、燃料成分を酸化させる。これによって、ウラン及びプルトニウムの原子価は4価から6価に変化する。このとき、ウランやプルトニウムは既に溶媒に溶解している状態にあるため、酸化反応は速やかに進行する。そして、酸化処理後の溶媒に電解処理を施すことによってウラン・プルトニウム混合酸化物を陰極上に析出・回収する(電解工程)。溶媒中に陽極及び陰極を浸漬して、 UO_2 の酸化還元電位付近で電解を行うことにより、ウラン・プルトニウム(TRU)混合酸化物を陰極上に選択的に析出させ、回収することができる。これが再処理製品となる。

【実施例】

【0016】

20

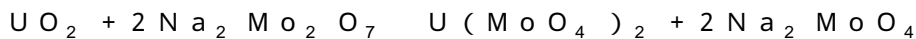
(ハル分離・燃料溶解)

図2のAに示す試験装置を用いて、ハル分離・燃料溶解試験を行った。試験装置は、炉10内に、密封可能な試験容器12を設置し、その内部にアルミナ製の坩堝14を設けた構造である。坩堝14内に溶媒(モリブデン酸ナトリウム熔融塩)16を入れ、その中に試料18として二酸化ウランと被覆管材料片(材料名:PNC1520(高速炉「もんじゅ」で使用されている被覆管材料、主成分はSUS316と同じステンレス鋼))を入れて溶解処理を行った。ガス吹き込み管20から不活性ガスを吹き込み、オフガスはオフガス排出管22からオフガス処理系に排出させた。使用した溶媒は、 $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ で表されるモリブデン酸ナトリウム熔融塩であり、750に加熱して行った。

【0017】

30

その結果、被覆管材料片は溶けず、約5分間でウラン酸化物のみが全量、モリブデン酸塩へ溶解することが確認できた。このときの溶解反応は、次の通りである。



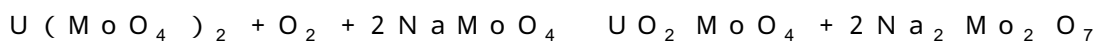
溶解速度は、 $5\text{mg}/\text{cm}^2/\text{h}$ 以上であった。因みに、湿式再処理を想定した60の硝酸6~7Nの UO_2 の溶解速度は $5\text{mg}/\text{cm}^2/\text{h}$ であり、実験結果で比較すると約10倍速い溶解速度が得られている。

【0018】

(酸化)

被覆管材料片を引き上げて取り除いた後、酸化試験を行った。これには、図2のAに示されている試験装置をそのまま使用した。ガス吹き込み管20から酸素ガスを吹き込み、オフガスはオフガス排出管22からオフガス処理系に排出させた。酸化処理後に熔融塩のXPS(X線光電子分光法)解析結果によれば、Uの4価に起因するピークが減少し、Uの6価に起因するピークが増加していることが確認できた。このときの酸化反応は、次の通りである。

40



【0019】

(電解)

被覆管材料片を引き上げて取り除いた後、図2のBに示す試験装置を用いて電解試験を行った。試験装置は、基本的に前記ハル分離・燃料溶解試験で用いたのと同様であり、炉10内に、密封可能な試験容器12を設置し、その内部にシリカ製の坩堝24を設けた構

50

造である。坩堝 2 4 内に、6 価のウランとして溶解している溶媒（モリブデン酸ナトリウム溶融塩）2 6 が入っている。溶融塩中に陽極 3 0 と陰極 3 2 を挿入し、電解処理を行った。必要に応じて、適宜ガス吹き込み管 2 0 から酸素ガスを吹き込み、オフガスはオフガス排出管 2 2 からオフガス処理系に排出させた。陽極 3 0 には白金線を使用し、陰極 3 2 には白金板を使用した。また、参照電極 3 4 として白金線を挿入した。溶融塩の加熱温度を 7 0 0 とし、電流密度 5 0 m A / c m² で電解を行った。電解処理後に陰極を引き上げたところ、電解析出物が観察された。この電解析出物を X R D（X 線回折法）解析した結果、電解処理により U O₂ を陰極上で回収できることが確認できた。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 0 】

10

【図 1】本発明に係る使用済酸化燃料の乾式再処理方法のフローチャート。

【図 2】試験装置の例を示す説明図。

【図 3】先行技術の一例を示すフローチャート。

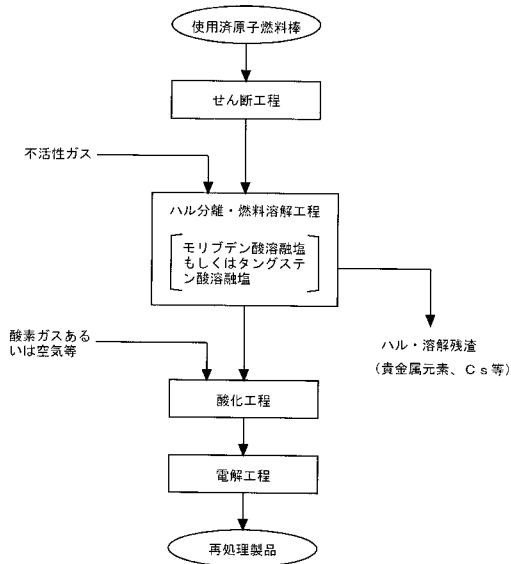
【符号の説明】

【 0 0 2 1 】

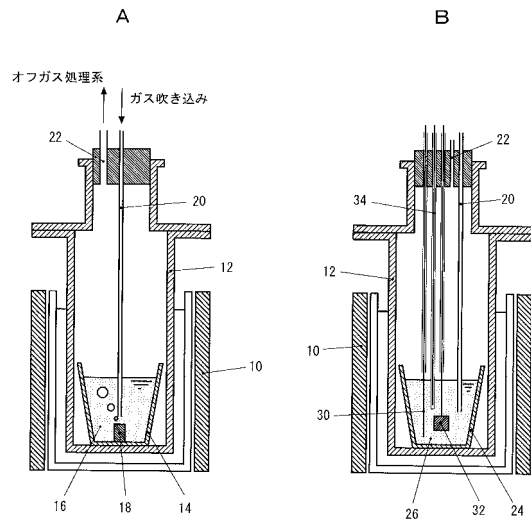
- 1 0 炉
- 1 2 密閉容器
- 1 4 , 2 4 坩堝
- 1 6 , 2 6 溶媒
- 1 8 試料
- 2 0 ガス吹き込み管
- 2 2 ガス排出管
- 3 0 陽極
- 3 2 陰極

20

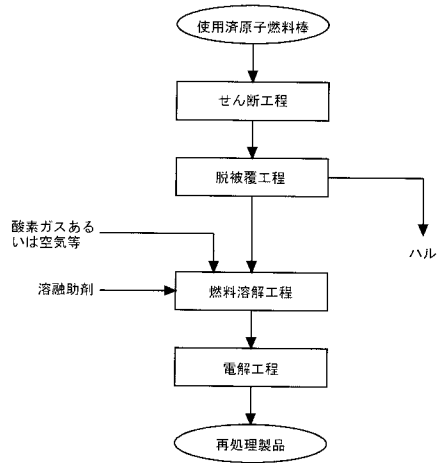
【図 1】



【図 2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 明珍 宗孝

茨城県那珂郡東海村村松4番地33 独立行政法人日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター核燃料サイクル工学研究所内

審査官 村川 雄一

(56)参考文献 特開2007-017347(JP,A)

特開2004-028808(JP,A)

水口浩司 外2名,「モリブデン酸溶融塩を用いた乾式再処理技術の開発(1)-脱被覆・溶解一体化処理の開発-」,日本原子力学会2006年秋の大会予稿集,日本,社団法人日本原子力学会,2006年8月17日,K72

福嶋峰夫 外4名,「モリブデン酸溶融塩を用いた乾式再処理技術の開発(2)-ウランの電解回収方法の開発-」,日本原子力学会2006年秋の大会予稿集,日本,社団法人日本原子力学会,2006年8月17日,K73

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

G21C 19/42

G21C 19/44

G21C 19/48

G21F 9/28

G21F 9/30

JSTPlus(JDreamII)

JST7580(JDreamII)