

## 8-3 ADS燃料サイクル

### 1. はじめに

加速器駆動核変換システム(ADS)による核変換技術は、使用済燃料中に含有される長寿命核種を短寿命核種に核変換することによって高レベル放射性廃棄物の地層処分への負担を大幅に低減できる可能性を有するため、最近原子力分野において重要な研究開発課題の一つである。ここでは、核変換の対象物であるマイナーアクチノイド(MA : Np, Am, Cm)を多く含んだADS燃料を中心にその周辺のサイクル(MA分離、燃料製造、燃料再処理)について概説する。

### 2. MA分離

現在の核燃料サイクル概念では、発電炉から発生する使用済燃料を再処理する際に発生する高レベル廃棄物は、ガラス固化体として地層処分される。高レベル廃棄物の放射性毒性が天然ウランのレベルにまで減衰するには約1万年かかることから、長半減期で放射能毒性の高いMAを分離し、ADSや高速炉によって安定核種あるいは短半減期核種に核変換する分離変換技術の開発がすすめられている。MAを99.9%以上分離することで、高レベル廃棄物の放射能毒性が天然ウランレベルにまで減衰する期間は、300年程度にまで短縮されることが期待できる。この発想は1970年代からあり、分離技術についても基礎的な研究が進められてきた。1988年には原子力委員会により「群分離・消滅処理技術研究開発長期計画」(オメガ計画)が取りまとめられ、MA分離と発熱性の核分裂生成物(FP)等の分離プロセスの開発が進められることとなった。

MAのうち、AmとCmは水溶液中で3価イオンとなり、化学的挙動が希土類元素(Ln)と極めてよく類似している。高レベル廃液中には、Am及びCmの数倍から30倍のLnが共存しており、中性子吸収断面積の大きい同位体を含むことから、有効に核変換するためには、これを十分に除去することが重要である。従って、MA分離プロセスには、高レベル廃液からの高除染係数でのMAの回収と核変換工程への純度の高いMAの供給の2つの必要条件を満たすことが求められるが、これを単一の分離操作で達成することは困難である。そこで、これまで開発が進められてきたMA分離プロセスでは、高レベル廃液からMAとLnを回収するMA・Ln回収プロセスと、MAとLnを相互に分離するMA/Ln分離プロセスの2段階の分離プロセスを組み合わせた構成とし、前者でMAの高除染、後者でMAの純度を高める機能を持たせている。

MA・Ln回収プロセスは、ハードドナー抽出剤を用いてMAの高レベル廃液から高い除染係数での分離を達成するプロセスとしており、使用される抽出剤は、CMPO、DIDPA、

TODGAなどがある。これらの抽出剤には、3価のMAに対する高い抽出能力が求められるが、MAとLnの間の選択性は要求されない。一方、MA/Ln分離プロセスでは、MAとLnのわずかなハードソフト性の差により3価のMAとLnの間に選択性を発揮するソフトドナー抽出剤や、これの抽出速度を改善するため分子中にハードドナーを追加したハイブリッド型抽出剤を利用する分離プロセス、あるいはMA・Ln回収プロセスと同じ抽出剤を使用し、水相中に3価MAに選択性を有する錯化剤を加えて分離を達成する分離プロセスなどが提唱されている。ソフトドナー抽出剤としては、窒素ドナーを分子中に有するものとして欧州で開発されたBTP系、BTBP系抽出剤や、日本で開発されたTPEN系抽出剤などがあり、硫黄ドナーを有するものとしてはCyanex301などが見出されている。また、3価MAに選択性を有する錯化剤としてはDTPAなどがある。前述の通り、3価MAとLnは非常によく似た化学挙動を示すため、これを工業的規模で分離するには解決すべき課題も多く、例えばソフトドナー抽出剤の化学的不安定性や抽出速度の問題や複雑な構造の抽出剤の価格、DTPAを利用したプロセスの場合は水溶性の有機物の廃棄物の問題等があり、現状では抽出系は確立していない。

MA分離プロセスの開発の初期には、リン酸系の抽出剤であるCMPO、DIDPAを用いてMAを抽出し、DTPAによってMA/Ln分離を達成する方法が開発された。旧日本原子力研究所においては、軽水炉再処理工場の高レベル廃液からの分離プロセスの開発がすすめられ、DIDPAによるMA・Ln共抽出と、DTPAによる3価MAの選択的逆抽出を組み合わせた溶媒抽出プロセスが構築された。DIDPAによるMA抽出には、硝酸濃度を0.5 Mに低減化させる必要があり、高レベル廃液の脱硝が必須であった。旧動力炉核燃料開発事業団、のちの核燃料サイクル開発機構では、高速炉サイクルへの適用を目指しCMPOとDTPAによるMA分離プロセスの研究が進められた。これらのどちらも実液による実験室規模のフローシート試験を実施し、良好な分離性能が得られているが、脱硝と沈殿の取り扱いの難しさや、二次廃棄物の発生量や必要となる施設の規模等に改善の必要があると評価され、新規な抽出剤と分離プロセスの開発が開始された。

新規なMA分離プロセスでは、抽出剤分子にリンを含まないDGA系抽出剤(TODGA, TdDGA)によるMA・Ln回収プロセスとソフトドナー抽出剤等によるMA/Ln分離プロセスの開発が進められている。ここで使用される抽出剤等は固体廃棄物の起源になるリンなどは含まれていないため、その全量を焼却処理できるという利点を有する。現在、TdDGAによるMA・Ln回収プロセスと新規なソフトドナー抽出剤あるいはハイブリッド型抽出剤によるMA/Ln分

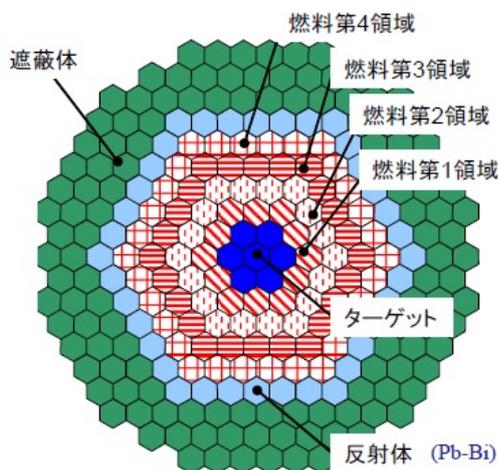
離プロセスの開発が進められており、実液試験を間近に控えている。欧州においても、DGA系抽出剤とソフトドナー抽出剤であるBTP系抽出剤によるMA分離プロセスの開発が行われており、実験室規模での実液試験を実施し良好な分離性能を示している。

今後、実液試験による分離プロセスの確立と、溶媒再生技術や二次廃液の処理などの周辺技術の開発、MA分離プロセスの工学的な成立を目指したスケールアップに必要な研究開発が計画されている。

### 3. 燃料製造

ADSの最大の目的は使用済燃料に含まれる超ウラン元素 (TRU) 等の長寿命核種を短寿命核種に核変換することによって放射性廃棄物の処理の負担を軽減することである。そのため、ウラン (U) を母材 (マトリックス) とする燃料はTRUが核変換される一方で、TRUの生成が並行して進むため、ADS燃料には適さない。そこで、中性子吸収反応断面積が小さい不活性な物質を母材とし、TRUを添加した不活性マトリックス燃料がADS燃料として提案されている。

ADSで想定している炉心の燃焼度は20at%MAである。また、未臨界炉心であるため、出力を平坦化すべく第1図に示すような不活性母材の比率の異なる燃料を数領域に分けて装荷する設計となっている。不活性母材の比率の範囲は55~80mol%程度である。



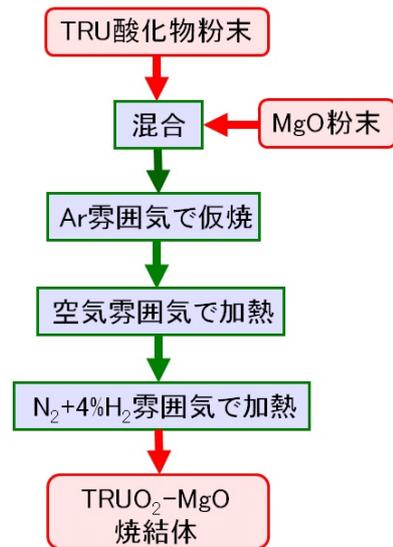
第1図 燃料集合体配置図の一例

不活性マトリックス燃料は主にCERCER (セラミックス燃料を不活性セラミックス母材に分散) とCERMET (セラミックス燃料を不活性金属母材に分散) の2種類に分類される。不活性母材の選択基準としては、①熱的性質が優れていること、②FPガス、Heガスを放出して燃料要素のスエリングが小さいこと、③中性子吸収断面積が小さいこと、④照射安定性が高いこと、⑤燃料と被覆管、燃料と冷却材との両立性が高いこと、⑥再処理プロセスとの適合性があること、等があげられる。様々な物質が不活

性母材の候補材として検討されたが、CERCERとしては、酸化マグネシウム (MgO)、窒化ジルコニウム (ZrN) 及び窒化チタン (TiN) が、CERMETとしては、モリブデン (Mo) が有力であると提案されている。

欧州では、組成比の異なるプルトニウム (Pu)・アメリシウム (Am) 酸化物と混合した照射燃料用のサンプルを製造し、PHENIX炉にて照射後、Heガス放出、ペレット外観検査、スエリング等のデータを取得している<sup>1)</sup>。

CERCER燃料の有力候補であるMgOを母材としたTRU酸化物の調製方法の一例を第2図に示す<sup>2)</sup>。



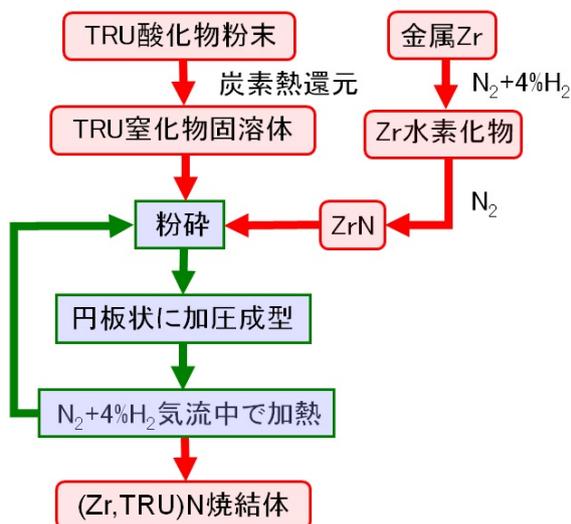
第2図 MgOを母材とするTRU酸化物の調製方法

MgOとTRU酸化物は固溶しないため、焼結時のガス雰囲気により低密度になる可能性がある。焼結を空気雰囲気で行い、焼結後に不活性ガス雰囲気に切り替えてO/M (M: 金属) 比を調整するのが高密度な焼結体が得られる最適な条件と考えられている。

一方、国内では、①高融点、高熱伝導により、FPガス放出及びスエリングを小さくできる、②窒化物相互の溶解度が大きく、燃料組成の融通性が高い、等の特徴に着目し、ZrNやTiNを母材とする窒化物燃料の研究開発が行われている。ZrNは高融点、高熱伝導であり、TRU窒化物とも固溶するため、ZrN含有TRU窒化物が最も有力なADS用窒化物燃料として研究されている。2000年代には、日本 (JMTR)、欧州 (HFR)、ロシア (BOR-60) でZrN含有プルトニウム (Pu) 窒化物の照射試験が相次いで実施され、それらの照射後試験結果も報告されている<sup>3)</sup>。使用済燃料の再処理技術としては、金属燃料のために開発された溶融塩電解を主プロセスとする乾式再処理を窒化物燃料に適用する研究が進められているが、ZrNと固溶することでTRU窒化物が化学的に安定になるため、再処理での溶解が困難になることが課題となっている。一方、TiNも高融点、高熱伝導であるが、TRU窒化物とは固溶しないため、ZrN含有TRU窒化物と比較して化学的安定性が若干劣ると

考えられているが、再処理が容易になるというメリットがある。

実験室規模におけるZrN含有TRU窒化物の調製方法の一例を第3図に示す。酸化物を出発物質として炭素熱還元法によりTRU窒化物を調製する。一方、ZrNは炭素熱還元法で調製すると炭窒化物を形成することから、Zr金属から水素化物を窒化して調製する。TRU窒化物とZrNを混合、加熱し、窒素・水素混合ガス気流中で焼結することによりZrN含有TRU窒化物ペレットが得られる。不純物濃度の低い高密度な焼結体を得るためには、不活性雰囲気の下、粉碎、成型、加熱の工程を繰り返す必要がある。また、窒素14は中性子捕獲反応により、長寿命核種である炭素14を生成するため、窒素15を高濃縮して使用する。



第3図 実験室規模でのZrN含有TRU窒化物の調製方法

ADS燃料製造のプロセスでは、商用サイクルの燃料を再処理して得た分離回収MA（水溶液）と核変換サイクルの燃料を再処理して得たTRU回収物を原料としてADS燃料を製造することが検討されている。再処理からのTRU回収物を原料とする燃料は、第3図に示す方法で製造する。一方、商用サイクルからのMAを原料とする燃料は、製造工程の自動化が容易である、作業員の被ばくの要因になるダストの発生が少ないなどの理由で、ゾルゲル法による調製が適しているとされる。アンモニアによって生成したゲルを乾燥及び仮焼することによって、炭素が分散した酸化物粒子が得られ、これを炭素熱還元することで窒化物粒子が得られるというのがゾルゲル法の原理であるが、高密度ペレット化や、中性子経済の観点から、問題にならないレベルでの不純物濃度で窒化物調製が可能かどうか、等が開発課題と考えられる。

燃料設計に必要な物性データ<sup>4)</sup>は整いつつあるが、窒化物燃料の照射試験及び照射後試験のデータが不足して

いること、燃料製造についても、工学規模の燃料製造プロセスが確立されていないこと、鉛ビスマス（PbBi）冷却材との耐腐食性の優れた被覆管が開発途上であること、等解決すべき課題は多い。現在、窒化物燃料の照射試験及びADS用窒化物燃料の工学製造プロセス共に検討が進んでいる。被覆管材料に関しても鉛ビスマスとの耐腐食性が高いとされている9Cr1Mo鋼（T91鋼）が候補となっており、被覆管加工、強度特性、照射特性等の基礎試験を行う計画が立てられている。

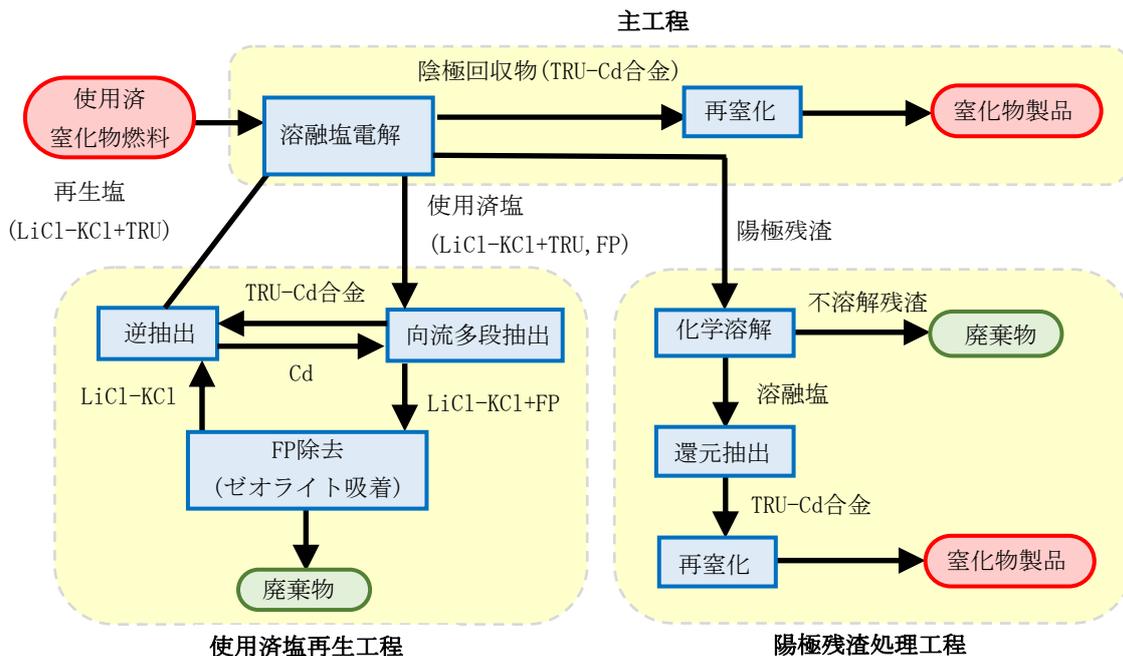
#### 4. 燃料再処理

商用サイクルから排出される高レベル放射性廃棄物の放射性毒性が天然ウラン程度まで減衰するまでの時間を数千年から約300年に短縮するためには、99%以上のMAを核変換する必要がある<sup>5)</sup>。現在提案されているADSの炉心設計において、MAの核変換率は1サイクル（約2年）あたり20%程度である。核変換率を大きくするためには、使用済燃料を再処理し、分離回収したMAを燃料として繰り返し再利用する核燃料サイクルが必要である。99%以上のMAを核変換することを目標とした場合、燃料製造と再処理では、廃棄物中に移行するTRUのロスをそれぞれ0.1%/サイクル以下とすることが要求される。

ADS用燃料の再処理方法としては、大きく分けて、ピューレックス法のように水溶液及び有機溶媒を用いる湿式法と、熔融塩及び液体金属を用いる乾式法がある。湿式法の場合、軽水炉燃料等の再処理法として多くの実績があり、FPの分離性能が高い等の利点がある。しかし、比放射能の高い使用済ADS用燃料の再処理では放射線による溶媒の劣化が課題である。また、窒化物燃料の場合は、硝酸に溶解する際に窒素15や炭素14が硝酸中や空气中に拡散して回収が難しいため、硝酸溶解工程の前に酸化処理の工程などを付加することが必要となる。

湿式法は、MgOやMoを不活性母材とするTRU酸化物燃料への適用が検討されている<sup>6)</sup>。これらの不活性母材は硝酸に溶解可能であるが、溶解後に母材成分の分離・処理プロセスが必要となる。また、TRU酸化物は硝酸による完全溶解が困難で、銀媒体電解酸化法等による溶解が必要である。一方、TRU窒化物燃料は硝酸に可溶であり、湿式法による処理が可能と考えられるが、不活性母材であるZrNやTiNの溶解挙動への影響を確認する必要がある。

一方、乾式法は、放射線による溶媒の劣化が原理的に起こらず、水が存在しないため湿式法より臨界制限量が大きく、窒素15の回収及び再利用が技術的に容易である等の利点がある。しかし、溶媒塩や回収物を取扱うためには不活性ガス雰囲気の設定が必要である。熔融塩電解を主プロセスとする乾式法は、米国のアルゴンヌ国立研究所や電力中央研究所等を中心に高速炉用金属燃料の乾式再処理技術として開発されてきた<sup>7)</sup>。窒化物燃料はセラミックスでありながら電気伝導度が高いため、高速炉



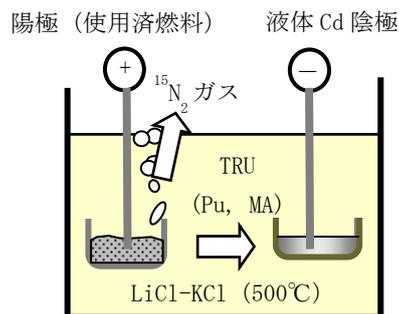
第4図 ADS用窒化物燃料の乾式再処理の流れ

用金属燃料の乾式再処理技術が適用できると期待されている。

そこで、日本原子力研究開発機構が中心となり、ADS用窒化物燃料の乾式再処理に関する研究開発が行われている<sup>8)</sup>。ADS用窒化物燃料としては、不活性母材としてZrNやTiNを含有するTRU窒化物が提案されており、不活性母材の濃度は55～80mol%程度、TRUのうちMAの割合は約50～70%程度である。

ADS用窒化物燃料の乾式再処理の流れを第4図に示す。使用済窒化物燃料の溶融塩電解と、電解で回収したTRU-Cd合金の再窒化を主工程とする。溶融塩電解では、約500℃の溶融塩リチウム(LiCl)-塩化カリウム(KCl)共晶塩中において、陽極を使用済窒化物燃料、陰極を液体カドミウム(Cd)として電解することで、陽極では窒素ガスを発生しながらTRUが溶融塩中に溶解し、液体Cd陰極中にはTRUが回収される(第5図)。TRU-Cd合金は、窒素気流中において約700℃で加熱することで、Cdの蒸留分離とTRUの窒化反応を行う。得られたTRU窒化物は再装荷用燃料の原料となる。このTRU窒化物製品にはTRUと化学的性質が類似する希土類元素FPが混入するが、希土類元素は中性子を吸収するため、混入率を下げる必要がある。

一方、電解後には溶け残った陽極残渣は、以下の方法で処理する。陽極残渣の主成分は不活性母材とFPである白金族元素とMo、Tcであり、TRUも初期装荷量の10%程度が残留する。まず、塩化カドミウム(CdCl<sub>2</sub>)等の酸化剤との化学反応によって、陽極残渣中のTRUを溶融塩中に溶解させる。このとき、不活性母材と白金族元素、Mo、Tcは、溶解せずに残渣として分離される。溶融塩中に溶解



第5図 ADS用窒化物燃料の溶融塩電解の概要

したTRUは、Cd-Li合金との反応により液体Cd中に還元抽出して回収する。得られたTRU-Cd合金は、主工程と同様の方法で再窒化され、再装荷用燃料の原料となる。

電解後の溶融塩中には希土類元素、アルカリ金属、アルカリ土類金属等のFPが残留する。そのため、溶融塩から液体Cdへの向流多段抽出により溶融塩中のTRUを液体Cd中に分離回収した後、ゼオライトに吸着させてFPを除去することで溶融塩を精製する。精製した溶融塩は、CdCl<sub>2</sub>との反応によりCd中のTRUを溶融塩中に逆抽出してから電解で再利用する。

これらの工程のうち、電解精製での陰極反応や使用済塩の再生工程等には金属燃料の乾式再処理技術が適用可能である。一方で、電解精製での陽極溶解挙動や電解回収物の再窒化工程等は、窒化物独自の技術開発が必要である。これまで、これらについてTRUを用いた実験室規模での基礎研究が実施され、成立性が確認されている。

99%以上のMAを核変換することを目標とした場合、前述

したように再処理プロセスで要求されるTRUの回収率は99.9%以上、また、再処理によって希土類元素FPの75%以上をTRUから分離することが要求される。第4図の窒化物燃料の乾式再処理プロセスにおける各元素の物質収支を評価した結果、TRU回収率99.97%で希土類元素FPの約81%を分離することが可能であり、これらの要求値を達成できることが確認されている<sup>9)</sup>。ただし、これらは金属燃料の乾式再処理における試験結果及び窒化物燃料の実験室規模の試験結果を用いた評価であるため、工学規模での試験結果を用いた評価が今後の課題である。再処理技術の工学規模への拡大に際しては、電解速度向上が可能な電極の開発、不活性母材の処理または再利用の手法検討等、解決すべき課題は多い。

## 5. まとめ

ADS燃料及びその周辺サイクルについての研究は10年以上前から行われて来たものの、実験室規模の基礎検討試験に留まっているのが実状である。現在、使用済燃料から分離したMAを用いた小規模ホット試験、準工学規模を目指した燃料製造及び再処理工程の開発等、実用化に向けた試験が開始されている。

## 参考文献

- 1) F. Delage *et al.*, “ADS Fuel Developments in Europe: Results from the EUROTRANS Integrated Project”, *Energy Procedia*, 7 (2011) 303-313.
- 2) S. Miwa, Y. Ishi, M. Osaka, “Effect of oxygen potential on the sintering behavior of MgO-based heterogeneous fuels containing (Pu,Am)O<sub>2-x</sub>”, *J. Nucl. Mater.*, 389 (2009) 402-406.
- 3) 荒井康夫、岩井孝、中島邦久、菊地啓修、「(Pu,Zr)Nの照射挙動」、日本原子力学会「2012年春の年会」K18.
- 4) T. Nishi, Y. Arai, M. Takano, M. Kurata, “Property database of TRU Nitride Fuel”, *JAEA-Data/Code* 2014-001.
- 5) H. Oigawa *et al.*, “Role of ADS in the back-end of the fuel cycle strategies and associated design activities: The case of Japan”, *J. Nucl. Mat.*, 415 (2011) 229-236.
- 6) N. Ouvrier, H. Boussier, “Recycling of MgO, Mo & ZrO<sub>2</sub> based Actinide-Bearing Matrices: Assessment of Reprocessing Feasibility & Waste Production”, *Procedia Chemistry*, 7 (2012) 322-327.
- 7) T. Koyama *et al.*, “Development of Pyro-processing Fuel Cycle Technology for Closing Actinide Cycle”, *Procedia Chemistry*, 7 (2012) 772-778.
- 8) H. Hayashi *et al.*, “Development of the Pyrochemical Process of Spent Nitride Fuels for ADS; Its Elemental Technologies and Process Flow Diagram”, *Proc.*

GLOBAL2011, Dec. 11-16, 2011, Makuhari, Japan (CD-ROM).

- 9) T. Satoh *et al.*, “Development of the Process Flow Diagram of the Pyrochemical Reprocessing of Spent Nitride Fuel for ADS”, *Proc. 11th OECD/NEA Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*, Nov. 1-4, 2010, San Francisco, USA.

日本原子力研究開発機構 松村 達郎  
佐藤 匠  
茨城大学工学部 西 剛史  
(2015年7月15日)