

(LNS Experiment : #2612, #2629)

## 選択硫化を用いる使用済核燃料再処理法の研究 — $^{236}\text{Pu}$ を添加した $\text{U}_3\text{O}_8$ 試料の調製 —

佐藤修彰, 三頭聰明, 桐島陽

東北大学多元物質科学研究所 (980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

## Study on Spent Fuel Reprocessing Process by Selective Sulfurization — Preparation of $^{236}\text{Pu}$ Doped $\text{U}_3\text{O}_8$ Sample —

N. Sato, T. Mitsugashira, and A. Kirishima

*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1  
Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577*

A novel process by selective sulfurization has been proposed as a reprocessing process for spent nuclear fuel. In order to know the sulfurization behavior of plutonium in this process, the use of  $^{236}\text{Pu}$  was considered as a plutonium tracer. In this paper, preparation  $^{236}\text{Pu}$  from  $^{237}\text{Np}$  by bremsstrahlung irradiation was reported as well as the preparation of  $^{236}\text{Pu}$  doped  $\text{U}_3\text{O}_8$  sample. First,  $^{237}\text{NpO}_2$  sample was prepared by heat-treatment of  $^{237}\text{Np}$  nitrate solution which was purified by anion exchange method. The  $\text{NpO}_2$  sample in a sealed quartz ampoule was irradiated with a bremsstrahlung from an electron linear accelerator (LINAC). The irradiated  $^{237}\text{NpO}_2$  was dissolved into conc. HCl and the purified  $^{236}\text{Pu}$  nitric solution was prepared by anion exchange method. Then,  $^{236}\text{Pu}$  doped  $\text{U}_3\text{O}_8$  sample was obtained by heat-treatment of  $^{236}\text{Pu}$  doped ADU in air up to  $1000^\circ\text{C}$ . Finally, radioactivity and isotope purity of  $^{236}\text{Pu}$  in the purified  $^{236}\text{Pu}$  solution and  $^{236}\text{Pu}$  doped  $\text{U}_3\text{O}_8$  were evaluated by  $\alpha$ -ray spectrometry.

### § 1. 緒 言

我々は、使用済燃料からウランとともにプルトニウムを酸化物として回収・再利用する核燃料サイクルの再処理法として、レアアース等の核分裂生成物を選択的に硫化して分離し、核燃料物質を酸化物としてリサイクルする再処理法の研究を行っている [1,2]。この方法は以下のような特徴を持っている。

- 1) 使用済燃料である  $\text{UO}_2$  をボロキシデーション処理により  $\text{U}_3\text{O}_8$  とする。
- 2) ボロキシデーション処理後の燃料について FP を選択的に硫化し、ウラン等核燃料物質は酸化物のままにとどめる。この際、 $\text{U}_3\text{O}_8$  はふたたび  $\text{UO}_2$  へ還元される。
- 3) FP の硫化物を硝酸に溶解し、硝酸への溶解性がなく固相のままの核燃料物質であるウラン・プルトニウム酸化物と分離する。
- 4) ウランやプルトニウムが分離されないので核拡散抵抗性が高い。

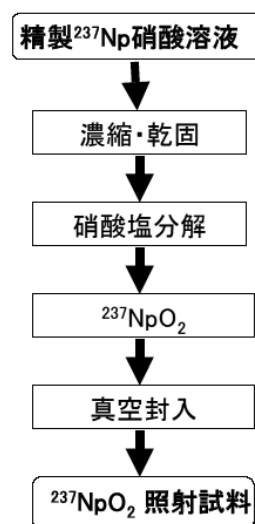
5) FP のみが硫化されるので、使用する反応溶媒量が極めて少ない。

6) 核燃料物質は固相であり、臨界管理が液相に比べ緩やかである。

本プロセスの有用性を検討するためには、種々のプロセスや工程におけるその挙動の解明が重要である。しかしながら、マクロ量のプルトニウムの使用にあたっては規制が厳しく、実験研究の初期段階ではセリウムなどを模擬物質として用い、選択硫化反応や酸溶解における挙動を推定することが行われている。これらはあくまでも模擬物質であり、直接プルトニウムからの情報が得られることが望ましい。そこで、我々は、 $^{237}\text{Np}$  の  $\gamma$  照射により得られ、半減期が 2.5 年、 $\alpha$  線エネルギーが 5763 および 5716 keV という利用しやすいトレーサー  $^{236}\text{Pu}$  に着目し、プルトニウムの挙動について検討している [3]。本研究ではウラン酸化物中におけるプルトニウムの選択硫化反応挙動を調べるために、 $^{237}\text{Np}$  の ( $\gamma, n$ ) 反応により製造した  $^{236}\text{Pu}$  を添加した  $\text{U}_3\text{O}_8$  試料を調製し、 $\alpha$  線スペクトロメトリーにより同位体純度および放射能強度を求めた。

## §2. 実 験

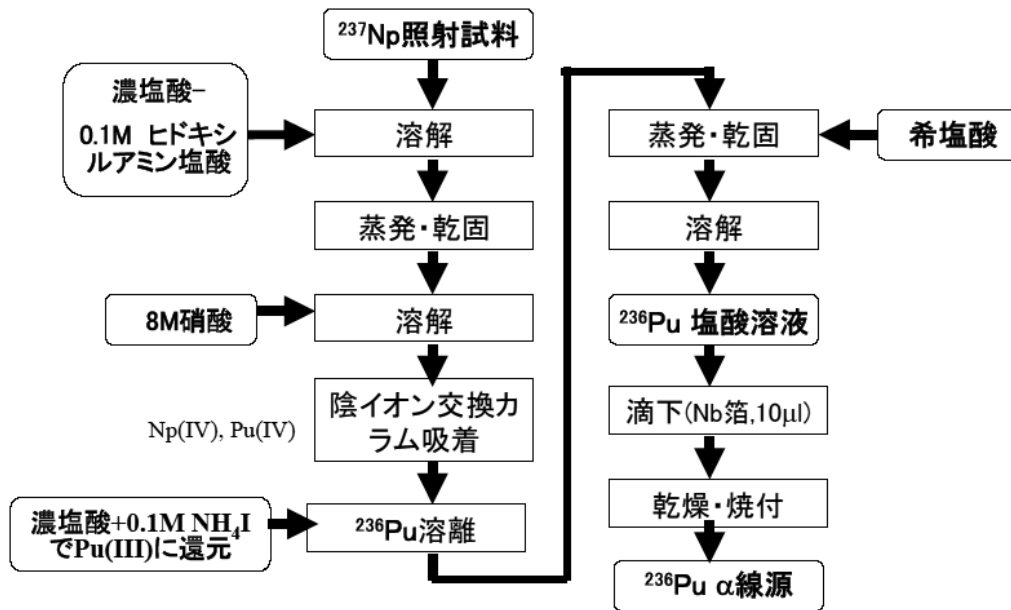
使用した  $^{237}\text{Np}$  (1.8 MBq) 試料溶液を陰イオン交換法で精製し、不純物と崩壊生成物である  $^{233}\text{Pa}$  と  $^{233}\text{U}$  とを除去し、精製  $^{237}\text{Np}$  硝酸溶液を得た。次に、 $^{237}\text{Np}$  硝酸溶液から  $^{237}\text{NpO}_2$  ターゲットを作製する手順を第 1 図に示した。 $^{237}\text{Np}$  溶液を石英管にて蒸発・乾固後、硝酸塩を  $\text{NO}_x$  が出なくなるまで加熱分解し、 $^{237}\text{NpO}_2$  を得た。これを石英アンプル (10 mm $\phi$ ) に真空封入し、照射  $^{237}\text{NpO}_2$  ターゲット ( $^{237}\text{Np}$  約 30 mg 相当) を作製した。この封入石英管を制動放射照射用の L 字型石英管に封入 (L 字管部分は開放) して、東北大学原子核理学研究施設 (LNS) の電子ライナック第 1 ビームコース照射設備の白金コンバータの後方に取り付け、水冷しつつ、電子エネルギー 50 MeV (最大電流約 120  $\mu\text{A}$ ) で、約 10 時間照射した。



第 1 図 Preparation of  $^{237}\text{Np}$  target for irradiation.

第 2 図には照射試料からの  $^{236}\text{Pu}$  の分離精製と  $\alpha$  線源の作製法を示した。照射後、短寿命核分裂生成物 (特にグローブボックス内部を汚染させる可能性のある  $^{131}\text{I}$ ) を崩壊・減衰させた後、真空封入した石英管を破壊し、濃塩酸と水で漱ぎながらガラスピーカーに移し加熱溶解した。同溶液を蒸発・濃縮し乾固直前に 10 mL の 0.1 M の塩酸ヒドロキシルアミン溶液を加えて乾固後、8 M 硝酸により再溶解し、 $^{237}\text{Np}$  と

$^{236}\text{Pu}$  を陰イオン交換樹脂に吸着させた。8 M 硝酸でカラムを洗浄し、FP と  $^{233}\text{Pa}$  をできるだけ除去した。次に conc HCl-0.1M  $\text{NH}_4\text{I}$  および conc HCl-0.05M  $\text{NH}_4\text{I}$  溶液で  $^{236}\text{Pu}$  を溶離した。溶離液を乾固後、希塩酸溶液で  $^{236}\text{Pu}$  を再溶解させ、塩酸溶液として分離・回収した。精製した  $^{236}\text{Pu}$  溶液 10  $\mu\text{L}$  を Nb 箔に滴下し、乾燥・焼き付け後、アクリル溶液を滴下して反跳防護膜とし、 $\alpha$  線源を作製した。検出器 (直径 24 mm、検出効率 2.315%) から 38 mm の位置にこの線源を置いて 50000 秒測定し、 $\alpha$  線スペクトルを測定した。



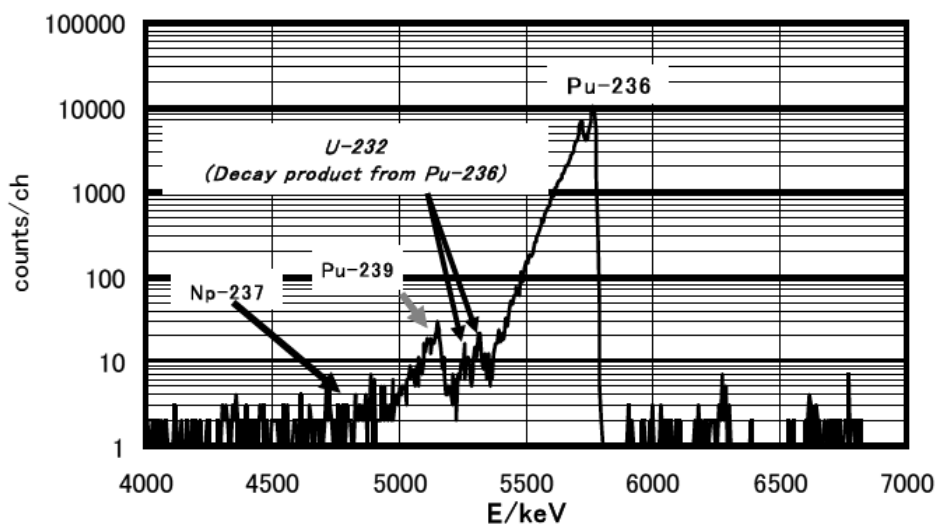
第2図 Flow sheet for  $^{236}\text{Pu}$  recovery and alpha-source preparation.

### §3. 結 果

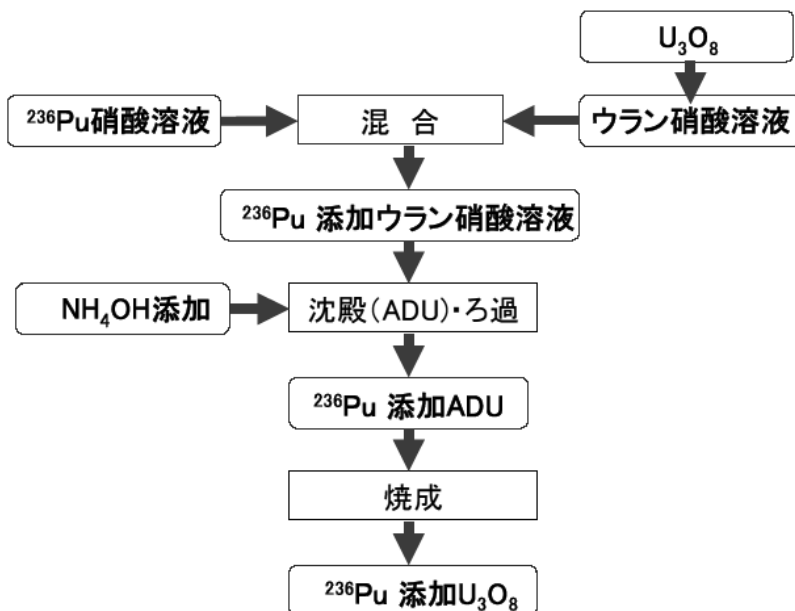
第3図に作製した  $^{236}\text{Pu}$  線源の  $\alpha$  線スペクトルを示す。5700 keV 付近には  $^{236}\text{Pu}$  の 5763 および 5716 keV に相当するピークが見られるが、 $^{237}\text{Np}$  の 4700 keV 付近のピークは認められず、 $^{236}\text{Pu}$  を高い純度で分離調製できたことが判る。 $^{236}\text{Pu}$  の娘核種である  $^{232}\text{U}$  のピークも確認できた。予期せぬ  $^{239}\text{Pu}$  (5157 keV) のピークも認められたが、原料の  $^{237}\text{Np}$  の照射前の精製が不十分であったと考えられる。このピークを  $^{239}\text{Pu}$  と仮定すると、 $^{239}\text{Pu}/^{236}\text{Pu}$  の放射能比は 0.003、重量比は 25.5 である。

第4図に示した手順で、分離した  $^{236}\text{Pu}$  溶液をウラン溶液と混合し、重ウラン酸アンモニウム (ADU) 沈殿を作製し、空気中において 1000° にて加熱処理することにより、 $^{236}\text{Pu}$  添加  $\text{U}_3\text{O}_8$  試料を調製した。

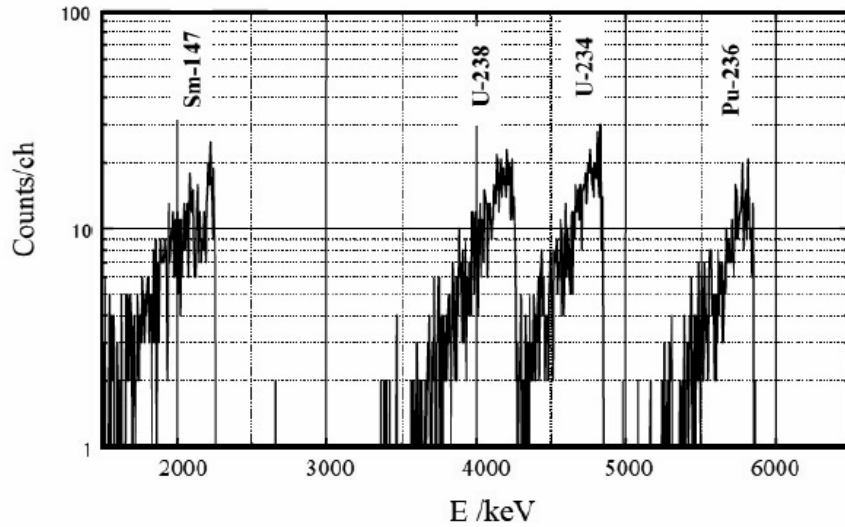
調製した  $^{236}\text{Pu}$  添加  $\text{U}_3\text{O}_8$  試料のウランとプルトニウムの濃度をサマリウム内標準法で定量した  $\alpha$ -スペクトルを第5図に示す。この図を見ると、内部標準としての  $^{147}\text{Sm}$  のピークとともに、天然ウラン中の  $^{238}\text{U}$  (419.8 keV) および  $^{234}\text{U}$  (4775 keV) の  $\alpha$  線ピークとともに、今回添加した  $^{236}\text{Pu}$  (5764 keV) のピークもそれぞれ該当する部分に十分な強度をもったピークとして確認されている。従って、本試料を用いることにより、 $\alpha$  線スペクトロメトリーを利用してウランおよびプルトニウムの定量分析が可能であり、反応前後における物質収支からその挙動を調べることができる。



第3図 Alpha-spectrum of recovered Pu-236.



第4図 Preparation of  $U_3O_8$  doped by Pu-236.



第5図 Alpha-spectrum of  $U_3O_8$  doped by Pu-236.

#### § 4. 結 言

以上、使用済核燃料の硫化物再処理法におけるプルトニウムの硫化挙動を調べるために、 $^{236}\text{Pu}$  トレーサーに着目し、同トレーサーの製造・精製およびウランに固溶させた試料の調製とトレーサーとしての評価を行った。結果は以下のようにまとめられる。

- 1) 陰イオン交換法により精製した  $^{237}\text{Np}$  硝酸溶液から加熱処理により  $^{237}\text{NpO}_2$  照射試料を調製した。
- 2) 電子線ライナックで照射した  $^{237}\text{NpO}_2$  から塩酸および硝酸溶解と陰イオン交換法により精製し、 $^{236}\text{Pu}$  溶液を調製した。
- 3)  $^{236}\text{Pu}$  および天然ウランの混合硝酸溶液から  $^{236}\text{Pu}$  添加  $U_3O_8$  を調製した。
- 4)  $^{236}\text{Pu}$  溶液および  $^{236}\text{Pu}$  添加  $U_3O_8$  について  $\alpha$  線スペクトロメトリーにより同位体純度や放射能強度を評価し、RI トレーサーとして使用できることを確認した。

得られた結果より、本研究により調製した  $^{236}\text{Pu}$  添加  $U_3O_8$  試料を用いることにより、硫化物再処理法におけるプルトニウムの硫化反応の挙動を解明することが可能となった。

#### 参 考 文 献

- [1] N. Sato, G. Shinohara, A. Kirishima, O. Tochiyama: J. Alloys Comps **451** (2008) 669.
- [2] 佐藤修彰, 佐藤宗一: 素材研彙報 **63** (2007) 69.
- [3] H. Yamana, T. Yamamoto, K. Kobayashi, S. Mitsugashira, H. Moriyama: J. Nucl. Sci. Tech. **38** (2001) 859.