

マイナーアクチニド/希土類分離性能の高い乾式処理プロセスの開発

(受託者) 一般財団法人電力中央研究所

(研究代表者) 村上 毅

(再委託先) 国立大学法人京都大学、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

(研究期間) 平成 25 年度～26 年度

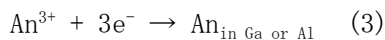
1. 研究の背景とねらい

原子力発電所から発生する放射性廃棄物に含まれる長半減期核種(マイナーアクチニド(MA))を短半減期核種や安定核種に核変換することにより、放射性廃棄物の潜在的有害度を低減できる可能性が有る。この放射性廃棄物の環境負荷低減を目指す分離・変換シナリオを実現するためには、MAの核変換技術の確立とともに、使用済燃料からアクチニドを回収する技術の開発が必須である。このアクチニド回収では、核分裂生成物(FP)との間の分離も同時に達成される必要がある。そこで本事業では、化学的性質が似ている希土類FPからアクチニドを分離・回収する新規な乾式処理プロセスを提案している。

提案プロセス(図 1)は、熔融塩中における新規な電気化学的“合金形成・脱合金化”反応系を用いた2つのステップからなる。まず第1ステップ(合金化によるアクチニド/希土類分離)においては、熔融塩化物中で金属製バスケットに装荷した照射済燃料を陽極として電解を行うことで、燃料中のアクチニド(1式)および希土類(2式)を熔融塩化物中にイオンとして溶出させる。



このとき、陰極材料として液体 Ga または液体 Al を用いると、これらは希土類よりもアクチニドと合金を形成しやすい、つまりアクチニドとの合金形成電位が希土類とのそれよりも大きく貴いため、アクチニド合金を優先的に形成(3式)させることが可能である。



このようにしてアクチニドは希土類から分離される。次に第2ステップ(脱合金化によるアクチニド取り出し)では、第1ステップで形成したアクチニド合金を陽極に用いて電解することで、合金中のアクチニドを熔融塩化物中にイオンとして溶出(4式)させるとともに、液体 Cd 陰極にアクチニドを回収する(5式)。



液体 Cd 中のアクチニドは、最終的に Cd を蒸留分離することにより金属として回収される。

提案プロセスの分離性能を明らかにするには、熔融塩中における電気化学的“合金形成・脱合金化”反応(3、4式)の特性を知る必要がある。しかし、これまでに熔融塩化物中において液体 Ga

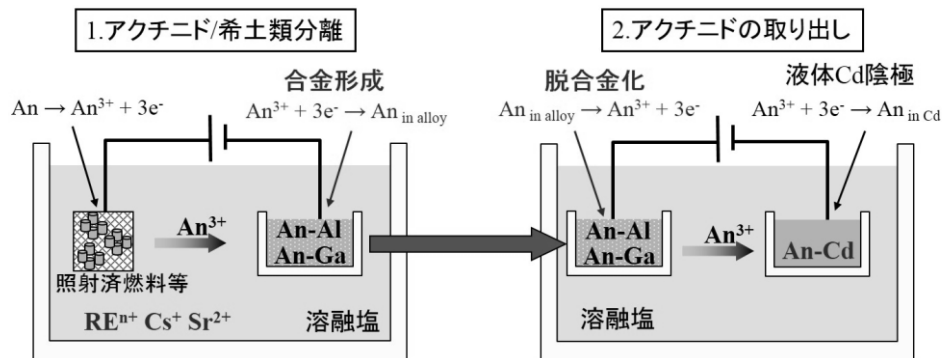


図 1 提案プロセスの概念図

や液体 Al を電極材に用いた例は非常に少ないため、その基礎的な電極挙動も報告されていない。そこで本事業では、まず熔融塩化物中における液体 Ga 電極および液体 Al 電極の基礎特性を明らかにする。次に、得られる基礎データをもとに合金形成・脱合金化試験を実施し、提案プロセスの評価を行うことを目的とする。

2. 研究成果

上記研究目的を達成するために設定した開発課題ごとに得られた研究成果を述べる。

2. 1. アクチニド又は希土類を含む熔融塩化物中における液体金属電極挙動

まず、熔融LiCl-KCl中において液体Ga電極(図2)を用いたサイクリックボルタンメトリーを実施し、熔融LiCl-KCl中において液体Ga電極の使用に適した電位領域(Ga中へのLi析出電位よりも貴でGa溶出電位よりも卑な領域)を明らかにした。次に、UCl₃、PuCl₃、CeCl₃ またはNdCl₃を添加した熔融LiCl-KCl中においてサイクリックボルタンメトリーを行った(浴温723 K~823 K)。この結果から、各温度でのGa-U合金、Ga-Pu合金、Ga-Ce合金およびGa-Nd合金形成・脱合金化電位が明らかとなった(図3)。また図3に示されるように、Ga-Pu合金形成電位は、Ga-CeおよびGa-Nd合金形成電位よりも約0.1V貴であり、液体Ga電極は高いアクチニド/希土類分離性能を持つことが示唆された。

得られた合金形成・脱合金化電位をもとに、液体Ga-アクチニド(U、Pu)および液体Ga-希土類(Ce、Nd)合金形成試験を行った。合金形成後に得られたサンプルのICP-AES分析結果から、液体Ga-アクチニドおよび液体Ga-希土類合金形成の電流効率は約100%であることが示された。また、形成した合金を用いて脱合金化試験を行い、得られたサンプルのICP-AES分析結果から、液体Ga中のほぼすべてのアクチニドおよび希土類を溶出でき(高い脱合金化率が得られ)、その電流効率は約100%であることが示された。

分離性能に係る熱力学量として液体 Ga 中の活量係数が挙げられる。本事業において、これまでに報告が非常に限られている液体 Ga 中元素 M(M: Li, Ce, Pu および U) の活量係数 γ_M をネルンスト式(6式)より求めた。

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{1}{\gamma_M}\right) + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{1}{C_M}\right) \quad (6)$$

ここで、 ΔE :液体 Ga-M 合金の起電力、 C_M :液体 Ga 中元素 M 濃度、R:気体定数、T:温度、F:ファラデー定数、n:反応電子数である。得られた活量係数(表 1)は従来の乾式法で用いられる液体 Cd 中よりも小さく、液体 Ga 中で各元素が



図2 液体 Ga 電極の構造。

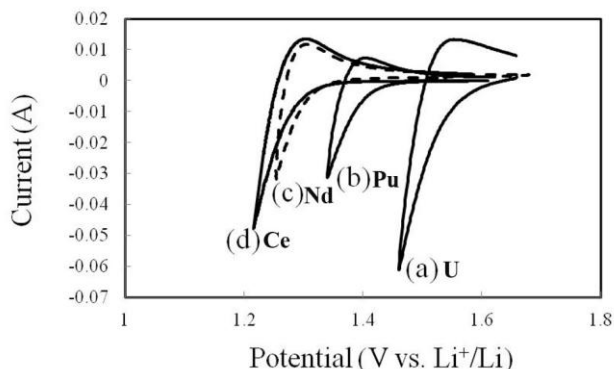


図3 熔融 LiCl-KCl に (a) 1.6wt%UCl₃, (b) 2wt%PuCl₃, (c) 2wt%NdCl₃ または (d) 2wt%CeCl₃ を添加した浴中における液体 Ga 電極を用いたサイクリックボルタモグラム。浴温 773 K。走査速度 10 mV s⁻¹。

液体 Cd 中よりも安定化されていることが分かる。

熔融LiCl-KCl中において液体Al電極を用いたサイクリックボルタンメトリーを実施した(浴温973 K)。この結果から、熔融LiCl-KCl中で液体Al電極の使用に適した電位領域(Al中へのLi析出電位よりも貴でAl溶出電位よりも卑な領域)を明らかにした。また、UCl₃ 又はPuCl₃を添加した熔融LiCl-KCl中における液体Al電極のサイクリックボルタモグラムより、液体Alの溶出電位と液体Al中アクチニド(特にU)の溶出電位が近く、これらが同時に進行することが定性的に示唆された。

表 1 液体 Ga 中 Li, Ce, Pu, U の活量係数

	活量係数		
	723 K	773 K	823 K
Li	7.4×10^{-4}	1.5×10^{-3}	2.5×10^{-3}
Ce	7.9×10^{-14}	1.1×10^{-12}	9.1×10^{-12}
Pu	2.0×10^{-10}	1.6×10^{-9}	7.6×10^{-9}
U	2.2×10^{-6}	8.0×10^{-6}	2.4×10^{-5}
U(飽和)	1.8×10^{-6}	5.4×10^{-6}	1.5×10^{-5}

2. 2. 希土類を含む熔融塩化物中における液体Al電極の挙動

熔融NaCl-KCl、熔融NaCl-KCl-PrCl₃(0.5 mol%)において、液体Al電極を用いたサイクリックボルタンメトリーを実施した。その結果、液体Al電極上でのNa金属析出電位を確認するとともに、Na金属析出反応の律速過程が物質輸送でないことが示された。また、Al-Pr合金形成・脱合金化電位および分離性能に係わる液体Al-Pr中のPr活量を求めた。

得られた合金形成・脱合金化電位をもとに、Al-Pr合金形成・脱合金化試験を行った。合金形成時および脱合金化時の電位・電流応答や合金の分析結果を解析し、試験後の電極の断面についてSEM観察およびEDX分析を行った。その結果、電極反応速度(電流値)の経時変化や電流効率を取得することができた。

2. 3. アクチニド及び希土類を含む熔融塩化物中における合金形成・脱合金化プロセス試験

熔融 LiCl-KCl-AnCl₃-RECl₃ 中(An : U, Pu, Am, RE: La, Ce, Nd, Gd)において様々な電解条件で液体 Ga-アクチニド合金形成試験を行い、Ce 基準の非平衡分離係数(SF、下式により定義)を求めた。

$$D_M = \frac{X_M}{X_{MCl_3}} = \frac{\text{金属相中Mのモル分率}}{\text{塩相中Mのモル分率}} \quad (7)$$

$$SF_{(M/Ce)} = D_M/D_{Ce} \quad (8)$$

合金形成試験の一例として、図 4 に電流密度 15 mA/cm² 定電流電解時の液体 Ga 電極電位経時変化を示す。また、液体 Ga-アクチニド合金の ICP-AES 分析結果より求めた非平衡分離係数を表 2 に示す。得られた値は、従来の乾式法で用いられる液体 Cd 電極の約 10 倍と高いことが実証された。また、形成した液体 Ga-アクチニド合金を用いた脱合金化試験より、液体 Ga 中のほぼすべてのアクチニドが溶出されたこと(脱合

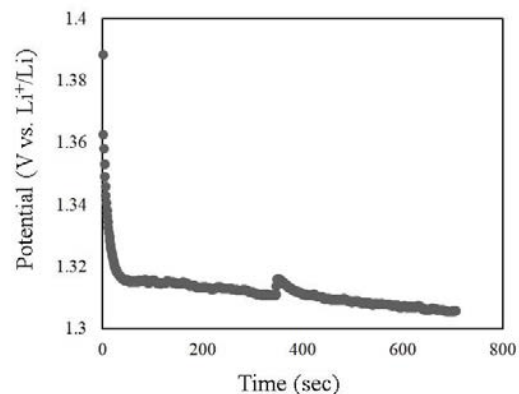


図 4 15 mA/cm² 定電流電解時の液体 Ga 電極電位経時変化。

金化率も高い(95~98%)が確認された。一方、液体 Al 電極を用いた場合の Ce 基準の分離係数は、U が 1700、Pu が 77、Am が 22 となり、U の分離性能が高いものの Pu、Am は液体 Ga を用いた場合より低かった。また、脱合金化試験においてアクチニド溶出とともに塩中 U の還元 ($Al + U^{3+} \rightarrow Al^{3+} + U_{in Al}$) が進行したと考えられ、液体 Al では高い脱合金化率を得ることは困難であると示された。

表 2 液体 Ga 電極の非平衡分離係数および液体 Cd の平衡分離係数。Ce を基準とする。

	U	Pu	Am
液体 Ga 電極	450	220	140
液体 Cd の既報値 ⁽¹⁾	45	21	15

2. 4. 高い分離性能を持つ乾式処理プロセスの設計・評価

本事業で提案する乾式処理プロセスで液体 Ga 電極を採用し、金属燃料(燃焼度 153 GWd/ton、冷却期間 4 年)、酸化物燃料(PWR、33 GWd/ton-HM、冷却期間 5 年)、高レベル廃液(PUREX により PWR 酸化物燃料(48 GWd/t-U、冷却期間 4 年)の U、Pu を 99.5%回収)を処理した際のマイナーアクチニド/希土類分離性能を評価した。適切な電解槽構成、電解浴組成および前処理法を決定し、表 2 の非平衡分離係数から求めた回収物中のマイナーアクチニド/希土類モル比は、金属燃料：14、酸化物燃料：16、高レベル廃液：19 となった。希土類量が数 wt%の原料を用いて燃料を製造すると、偏析相を形成し均質な燃料を製造することが困難であると懸念されている。しかし、上記結果より提案プロセスを適用することで、原料中の希土類量はマイナーアクチニド量より一桁以上小さくなり、燃料製造時に偏析相を形成させることなく、従来の乾式法よりもよりマイナーアクチニド含有量の高い燃料を製造することが可能であると明らかになった。また、固体陰極 1 基による U の選択的回収⁽²⁾と液体 Ga 電極 1 基(Ga 表面積 1000 cm²、Ga 金属の深さ 20 cm)によるアクチニド/希土類分離回収プロセスを想定した場合の処理速度は、金属燃料処理では 21 kg-HM/日、酸化物燃料では 35.7 kg-HM/日、高レベル廃液では酸化物燃料約 1.3 ton-U から発生する高レベル廃液の処理量/日と評価された。

3. 今後の展望

本事業成果より、液体 Ga を用いた提案プロセスは分離・変換シナリオにおけるアクチニド分離回収プロセスとして非常に有望であることが示された。一方、提案プロセスの実用化に向けては、本事業を通じて以下の課題が明らかとなった。

- ・工学的な電極設計に必要なバッチあたりのアクチニド回収量増加を目指し、液体 Ga 中にアクチニドを高濃度に回収した際の挙動を明らかにする。
- ・Am 以外のマイナーアクチニド(Np および Cm)の非平衡分離係数を測定する必要がある。

これらの課題を解決し、さらに電力中央研究所の過去の工学規模乾式処理装置の開発実績ともあわせることで、今後、工学規模試験の実施へと着実に進展することが大いに期待される。

4. 参考文献

(1) Koyama, T., et al., "Distribution of actinides in molten chloride salt/cadmium metal systems", J. Alloy. Compd., 189, p. 37 (1992).

(2) 木下ら, "金属燃料乾式再処理プロセスのマスバランス評価とプラント概念設計", 電力中央研究所報告 L11009.