

課題目標・目的及び研究成果

研究開発課題名（研究機関名）： <p style="text-align: center;">電解還元法を適用した酸化物燃料の乾式再処理に関する技術開発</p> <p style="text-align: right;">（財団法人電力中央研究所）</p> 研究期間及び予算額：平成18年度～平成20年度（3年計画） 394,151千円 平成18年度 147,531千円 平成19年度 137,673千円 平成20年度 108,947千円 研究開発の実施者： 機関名：電力中央研究所 代表者氏名：坂村義治 機関名：日本原子力研究開発機構 代表者氏名：湊 和生 機関名：京都大学 代表者氏名：藤井俊行	
項目	内容
1. 目的・目標	<p>金属電解法乾式再処理技術を軽水炉使用済燃料に適用して核燃料を金属で回収し、次世代炉として高い性能をもつ金属燃料高速炉に供給するために、研究開発が推進されている。本事業では、この技術の実用化に向けて、電解還元における実用的な電極の開発と元素挙動の解明を行い、さらに、前処理から電解還元を経て電解精製に至る再処理プロセス全体の成立性を実証することを目的とした。</p> <p style="padding-left: 20px;">各研究開発項目は以下の通りである。</p> <p>(1) MA（マイナーアクチニド）およびPu挙動の把握 MAとPu酸化物が金属へ還元される過程での挙動を把握して高回収率を達成するため、中間生成物や溶解度を測定する。</p> <p>①試験装置の整備と予備試験 Am（代表的なMA）を用いる試験に必要な機械装置を製作し、それらを用いた試験手順を確立する。</p> <p>②Am挙動の把握 Am酸化物の熔融塩中の溶解度を、酸化数や酸化物イオン濃度などを変化させて測定し、系内で支配的な溶解化学種、平衡固相及び溶出機構に関する基礎データを取得して、熔融塩中のAm挙動を明らかにする。</p> <p>③Pu挙動の把握 Pu酸化物について、②と同様の基礎データを取得して、熔融塩中のPu挙動を明らかにする。</p> <p>(2) FPの挙動および影響の把握 酸化物の還元反応が速やかに進行するためには、酸化物イオン(O^{2-})が熔融塩中に溶けやすい条件が重要であり、O^{2-}の溶解度が大きいLiClは、熔融塩浴として適している。ところが、使用済燃料を処理するとCs, Sr等のFPがLiCl中に溶解・蓄積するため、熔融塩組成が変化していく。また、希土類酸化物は、UO_2やPuO_2よりも金属に還元されやすく、金属に還元されるか否かは、電解条件の微妙な差異に依存することが熱力学的に予想されている。</p> <p>①アルカリ、アルカリ土類金属元素の影響測定</p>

	<p>融融 LiCl 中に蓄積したアルカリ金属やアルカリ土類金属が UO₂ の還元反応に及ぼす影響を、Li₂O の溶解度と UO₂ の還元速度を測定することによって評価する。</p> <p>②希土類元素の還元挙動測定 融融 LiCl 中の O²⁻濃度をパラメータとして、希土類元素の挙動を電気化学測定により検討し、さらに希土類酸化物を陰極とした電解を行って、金属への還元の可能性を調べる。</p> <p>③希土類元素およびウランの溶解挙動に関する研究 希土類元素およびウランを LiCl 等の融融塩中に溶解して吸光スペクトルを測定・解析することにより、それら元素の溶解挙動を明らかにする。</p> <p>(3) UO₂ 先行回収の可能性検討 再処理プロセスの合理化を目的に、電解還元で先立って使用済燃料から UO₂ を高純度で回収し、Pu 富化度を高めることを検討する。具体的には、融融塩中で酸化物を陽極にして電解を行い、UO₂ を選択的に陽極から陰極に移送する方法について、電流効率と生成物形態、FP 分離性能を調べることによって、本プロセスの実用性に関する評価を行う。</p> <p>(4) 実用的陽極の開発 化学的耐食性／機械的健全性に優れた実用的な陽極材料を選定するため、新たな材料を対象とした試験を行う。</p> <p>①新材料の陽極反応機構解析 導電性酸化物や合金など新たな材料の陽極挙動を解析するため、電気化学測定により分極特性を取得して、酸素発生反応の電流密度や反応機構について検討する。</p> <p>②電解還元における陽極性能評価 ①で試験した材料を陽極に配して電解試験を行い、化学的／機械的耐久性に関するデータを取得して、電解還元プロセスにおける性能を明らかにする。そして、従来の各種陽極材料と比較検討し、電解還元に適した材料を選定する。</p> <p>(5) 再処理プロセス連続試験（前処理／電解還元／電解精製） 前処理（脱被覆による酸化物燃料回収）⇒ 電解還元（酸化物を金属に還元）⇒ 電解精製（FP 分離と Pu 富化度調整）の一連の乾式再処理プロセスを、約 100 g/バッチの UO₂ 燃料を用いて連続的に試験する。そして、試験を通しての各元素の物質収支を明らかにし、全体プロセスの工学的な成立性を評価する。</p> <p>①試験装置の製作と予備試験 試験装置を製作して、前処理／電解還元／電解精製の各プロセスについて予備試験を行い、適切な試験条件を把握する。</p> <p>②UO₂ を用いた連続試験 前処理／電解還元／電解精製の一連の再処理プロセスを、UO₂ を用いて連続的に試験する。</p> <p>③模擬使用済燃料を用いた連続試験 模擬使用済燃料を用いて、②と同様の連続試験を行う。</p> <p>(6) 実規模に向けた還元試験 還元技術の実用性を示すため、準実規模の UO₂ 還元試験を実施する。さらに、実規模電解槽の概念設計を行う。</p> <p>①準実規模 UO₂ 還元試験 これまでの成果を反映させて電解条件（電極の構造と配置、Li₂O</p>
--	---

	<p>濃度、電位と電流密度など)を設定し、0.5～1 kg 程度の UO_2 を用いた還元試験を実施してスケールアップ効果を調べる。</p> <p>②実規模電解槽の概念検討 実規模電解槽 (～10 kg/バッチ) の概念を検討する。</p> <p>(7) まとめ、評価/プロセスの最適化検討 研究開発結果に基づき、電解還元法を適用した再処理のプロセスフローを最適化して各元素の物質収支を提示する。さらに、発生する廃棄物の種類や処理法などを検討する。</p>
<p>2. 研究成果</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 成果 ・ 副次的な成果 ・ 論文、特許等 	<p>【研究開発項目 1】 MA (マイナーアクチニド) および Pu 挙動の把握</p> <p>①試験装置の整備と予備試験 Am 試験用のグローブボックス内に溶解度測定用電気炉と自動滴定装置を設置し、予備試験を行って塩試料の採取と Li_2O および Am 濃度の分析操作法を確立した。Li_2O 濃度は中和滴定、Am 濃度は γ 線スペクトルにより、それぞれ分析した。</p> <p>②Am 挙動の把握 650℃の熔融 $LiCl-Li_2O$ 中で、Am_2O_3 および AmO_2 の溶解度を、③の Pu 試験と同様の方法により測定した。Am_2O_3 試料は、原子力機構所有の $^{241}AmO_2$ 試料を $N_2-4\%H_2$ 気流中、1000℃において 5 hr 加熱還元して調製した。測定された Am_2O_3 の溶解度は、Pu_2O_3 の溶解度の数倍であった。一方、AmO_2 の溶解度は、PuO_2 の溶解度と同程度であった。</p> <p>③Pu 挙動の把握 Pu_2O_3 および PuO_2 の溶解度を測定した。タングステンるつぼに $LiCl$ を入れて 650℃で熔融し、約 0.3 g の PuO_2 粉末を加えた。Pu_2O_3 の測定では、Li 金属を加えて PuO_2 を Pu_2O_3 に還元した。続いて、Li_2O を段階的に添加しながら Pu 濃度 (溶解度) を測定した。Pu_2O_3 の溶解度は、Li_2O 濃度に比例して増加し、5 wt%-Li_2O において 7.9×10^{-6} mol/g-salt であった。既報の希土類元素の溶解度と比較すると、Ce_2O_3 に近く、Nd_2O_3 の約 3 倍であった。一方、PuO_2 の溶解度は 2.4×10^{-6} mol/g-salt であり、Pu_2O_3 に比べて小さい値であった。測定後の沈殿物を X 線回折法で分析したところ、Pu_2O_3 は Li_2O と複合酸化物を生成した可能性が示された。PuO_2 の化学形態は、Li_2O 添加後も変化していなかった。</p> <p>以上、電解還元プロセスの貴重な基礎データとして、Am と Pu の酸化物の溶解度を測定した。測定値から計算される溶解量は小さい。例えば、主要な酸化物である PuO_2 では、100 l (約 150 kg) の $LiCl-1wt\%Li_2O$ 中に Pu は高々 15 g 溶解するに過ぎない。しかも使用済燃料のような多元素系では、同様な溶解挙動を示す Pu、Am、希土類元素は、他元素が塩中に溶解することで、各元素の溶解度が低下する効果も期待できる。また、Am や Pu の酸化物を金属に還元してしまえば、金属に還元されない希土類酸化物のみが溶解することも示唆された。</p> <p>【研究開発項目 2】 FP の挙動および影響の把握</p> <p>①アルカリ、アルカリ土類金属元素の影響測定</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 熔融 $LiCl$ 中の Li_2O 溶解度の測定 <p>$LiCl$ に過剰な Li_2O を加えて 650℃で熔融し、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の塩化物を段階的に加えながら、Li_2O 濃度 (溶解度) を測定した。その結果、アルカリ金属の $NaCl$、</p>

KCl, CsCl を加えると Li_2O 溶解度は大きく低下し、その影響は $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na}$ の順に大きいことがわかった。アルカリ土類金属の場合には、 Li_2O 溶解度は BaCl_2 を添加すると緩やかに低下し、 SrCl_2 では逆に増加した。 CaCl_2 や MgCl_2 では、 CaO や MgO が沈殿することがわかった。このように、 Li_2O 溶解度に及ぼす影響は、元素毎に大きく異なることを明らかにした。さらに、FP 組成を模擬した混合塩試験により、 Li_2O 溶解度を支配するのは Cs で、Sr や Ba の影響はほぼ無視できることが示された。

・ UO_2 の電解還元試験

熔融 LiCl に、KCl あるいは CsCl, SrCl_2 を添加した塩浴中で UO_2 の電解還元試験を行い、塩組成が UO_2 の還元速度に及ぼす影響を定量的に評価した。 UO_2 電極には半円板状の UO_2 片 (直径 7 mm × 厚さ 1.3-1.4 mm)、陽極には白金板、参照電極には Li-Bi 合金をそれぞれ用いた。温度は 650°C で、 O^{2-} 源として少量の Li_2O を加えた。

LiCl -KCl 系では、KCl 組成を 0~41 mol% で変化させた。電解時、 UO_2 の還元電流は、KCl 組成の増大につれて低下した。電解後の試料断面から、 UO_2 片の還元は外側からほぼ均等に進行し、KCl 組成の増大とともに還元速度が著しく低下することが示された。そして、還元層の厚さと電解時間との関係を整理することにより、還元速度を定量的に評価することができた。 LiCl -CsCl 系では、CsCl 組成の増大につれて UO_2 の還元速度が著しく低下し、その影響は KCl よりも若干大きいことが示された。一方、 LiCl - SrCl_2 系では、 SrCl_2 組成 0~20mol% の範囲で、 UO_2 の還元速度は同等であった。

以上、 UO_2 の還元速度は、 Li_2O 溶解度に強い影響を受けることが明らかとなった。これは、還元速度が酸化物試料内に浸透した熔融塩を介する O^{2-} の拡散に律速されていることを示唆している。つまり、 Li_2O 溶解度が大きい場合、 Li_2O が飽和している還元/未還元界面と、試料表面のバルク塩中との間で O^{2-} の濃度差が大きくなり、拡散による O^{2-} の排出が促進されると考えられる。 LiCl から CsCl を取り除くことは困難であるため、電解還元プロセスに先立って Cs を除去することの重要性が示唆された (Cs は揮発し易いため、高温処理による除去が可能)。

② 希土類元素の還元挙動測定

熔融 LiCl 中で希土類酸化物が金属に還元される条件を明らかにするため、 Li_2O 濃度をパラメータとして、希土類金属 (La, Ce, Pr, Nd, Gd, Y) の電位を測定した。その結果、La 金属上には、 Li_2O 濃度 (mol%) $x_{\text{Li}_2\text{O}} \geq 0.20$ で Li 金属が析出し、同条件下では La_2O_3 は金属へ還元されないことがわかった。同様に、Ce, Pr, Nd 金属上では $x_{\text{Li}_2\text{O}}$ が各々 ≥ 0.39 , ≥ 0.67 , ≥ 0.77 にて Li 金属が析出した。Gd と Y は金属表面が不動態化しやすいため、同様の測定は困難であった。さらに、サイクリックボルタンメトリーにより希土類元素の電極反応を調べ、軽希土と呼ばれる La, Ce, Pr, Nd と重希土に分類される Gd, Y とでは、性質が大きく異なることがわかった。

熔融 LiCl 中に LaCl_3 を溶解した系に Li_2O を添加したところ、 Li_2O 濃度に応じて、 LaOCl あるいは La_2O_3 が沈殿した。また、 LaO_2^- と推定されるイオン種が塩中に溶解し、その溶解度は 5 wt%- Li_2O では 1.3

$\times 10^{-5}$ mol/g-salt であった。これは研究項目 1 で測定した Pu_2O_3 の溶解度よりも約 1.6 倍大きい。これらの結果から、 650°C での La の E-pO^{2-} 図を作成した。図より、 LaOCl が安定な領域が広いこと、塩中の Li_2O 濃度が低ければ La_2O_3 を金属にまで還元できることが示唆された。

La_2O_3 および Nd_2O_3 ペレットを陰極として電解した結果、熔融 LiCl 中に Li_2O を添加しない条件においても、金属には還元されなかった。これは、熱力学的には可能であっても、反応が O^{2-} の輸送に律速されて、実際には還元が進行しないものと考えられる。熱力学的考察に反して、希土類酸化物の還元は現実には難しい。しかし使用済燃料中では、希土類元素と安定な合金を生成する白金族元素 FP が共存するため、合金化により還元が助長される可能性が考えられ、実際に研究項目 5 の模擬使用済燃料を用いた電解還元試験で、一部の希土類元素が Pd との合金相から検出された。

③希土類元素およびウランの溶解挙動に関する研究

- ・希土類元素（ネオジム）およびウランの吸光スペクトル測定および分析評価

熔融 LiCl 中に NdCl_3 を溶解し、吸光スペクトルを測定した。589 nm にハイパーセンシティブ遷移として知られている非常に吸光度の高い遷移が観測され、モル吸光係数は $17.7 [\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}]$ であった。この系に CsCl を添加したところ、スペクトルのピークが分裂したことから、 NdCl_6^{3-} 錯体の対称性が増していることが示唆された。また、振動子強度の変化から、 CsCl の添加は熔融 LiCl の化学的性質を変化させ、溶存錯体の安定性を変化させる可能性があることがわかった。

熔融 LiCl 中の U(IV) の吸光スペクトルを測定した。紫外領域に非常に大きな吸収帯 ($5f^2-5f6d$ 遷移)、1152 nm に特徴的なピーク ($5f^2-5f^2$ 遷移、モル吸光係数は $19.6 [\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}]$) が観測された。この系に SrCl_2 を添加すると、紫外領域の吸光度が増加した。熔融塩の比較対象として、熔融 CsCl 中の U(IV) の吸光スペクトルの測定・解析したところ、この系では UCl_6^{2-} 錯体の対称性が良く、その配位子場によってエネルギー準位の副準位への分裂が起こっていることが観測された。

- ・吸光スペクトル測定と電気化学測定による酸化物イオン (O^{2-}) の影響評価

熔融 LiCl 中に NdCl_3 を溶解した系に Li_2O を添加しながら吸光スペクトルを測定した。589 nm のハイパーセンシティブ遷移のピークは、 O^{2-} 添加量に比例して吸光度が減少し、 NdOCl を生成することが確認された。

熔融 LiCl 中に UCl_4 を溶解した系に Li_2O を添加したところ、激しく反応して褐色の沈澱が生成した。ここで、 U(IV) の吸光ピークは消失したが、 U(III) の吸光ピークは観察された。サイクリックボルタンメトリーでは、 $\text{U(IV)}/\text{U(III)}$ の還元ピークは殆ど観察されず、吸光スペクトルの測定結果と一致した。 U(IV) は O^{2-} と極めて反応しやすく UO_2 を生成すると推測された。さらに Li_2O を添加したところ、 U(III) の吸光ピークも消失し、 U イオンは全て沈澱したことが示唆された。

本研究において副次的に、 Nd(III) と U(IV) の吸光ピークとモル吸光係数を広い波長領域で決定した。熔融 LiCl 中に他の元素が共存

し、その元素がある波長領域に吸光ピークを有したとしても、干渉しない他の波長領域のピークを利用してNd(III)およびU(IV)濃度を決定できる。今後、様々な元素のモル吸光係数を広い波長域で測定していくことにより、アクチニド・FP元素共存状態において、有効に目的元素の濃度を決定することが可能となる。

【研究開発項目 3】 UO₂ 先行回収の可能性検討

陽極に装荷する白金族元素 (UO₂ との分離が最も困難な FP であるパラジウム (Pd) を使用) と UO₂ の比をパラメータとする UO₂ 回収電解試験を行い、陰極における電流効率と回収物中に移行する白金族元素量を調べた。

UO₂ と Pd を混合した模擬使用済燃料を陽極、グラッシーカーボン陰極として、500°C の熔融 LiCl-KCl-UO₂Cl₂ (U 濃度 : 7~8 wt%) 中で電気化学測定および電解を行った。陽極に装荷した UO₂ は約 20 g で、Pd の含有量を 0.4~4.6 wt% と変化させた。まず分極曲線を測定し、塩素ガス発生を抑制しつつ UO₂ を陽極から陰極に輸送できる電位条件を把握した。そして、電流密度をパラメータとして電解を行った結果、陰極上では 100% に近い電流効率で UO₂ を回収することができた。陰極で回収された UO₂ 中の Pd 含有量は約 0.1 wt% で、陽極の Pd 含有量に対する明確な依存性は見られなかった。一方、熔融塩中の Pd 濃度は、陽極の Pd 含有量に依存した。Pd 濃度の経時変化から、Pd は電解によってだけでなく、UO₂Cl₂ との化学反応により溶解したことが推測された。熔融塩中の Pd 濃度 0.012~0.13 wt% において、回収 UO₂ 中の Pd 含有量は 0.1 wt% 程度であったことから、UO₂ 先行回収プロセスでは Pd について 0.1 wt% 程度の混入は許容する必要があると考えられる。

【研究開発項目 4】 実用的陽極の開発

① 新材料の陽極反応機構解析

・ 金属および酸化物系材料

タングステンおよび白金族系酸化物、フェライト系酸化物について、450°C の LiCl-KCl-Li₂O 中で分極測定を行い、電極の安定性を評価した。フェライト以外の材料については、電流が安定せず、約 50 分間の分極後にはいずれの電極材料も激しく消耗していた。これは、塩中の O²⁻ に起因する塩基性溶解と考えられる。フェライトについては、試験時間を通じて約 0.15 A/cm² の安定した拡散限界電流が観測され、目的とする酸素発生反応が優先的に進行することが分かった。

・ ケイ素および炭素系材料

高濃度リンドーブシリコンおよび SiO、TiSiO について、Li₂O を添加した LiCl-KCl (450°C) および LiCl (700°C)、CaCl₂ (850°C) 中で分極特性を調べた。SiO と TiSiO を陽極に用いた場合、酸素発生電流が観測された。SiO では、表面に SiO₂ が生成して、電気化学反応サイトであった SiO の露出が減少し、電流密度が小さくなることが分かった。TiSiO では、酸素発生電流効率が 60% 程度と低く、電極の消耗が推定された。高濃度リンドーブシリコンは、電解中に不動態化した。

次に、ホウ素ドーブダイヤモンド被覆シリコン (BDD) を陽極に用い、Li₂O を添加した LiCl-KCl (500°C) 中で分極特性を調べた。その結果、O²⁻ の酸化反応による電流が観測され、発生ガスを分析したと

ころ O_2 のみを検知した。従って、電極の消耗を意味する CO や CO_2 の発生は起こっていない。この酸素発生反応の電流効率は、100～85%と評価された。

②電解還元における陽極性能評価

①で選択したフェライトおよび SiO 、 BDD を陽極に用いて電解試験を行った結果、フェライトが最も有望であった。

・フェライト陽極

650℃の熔融 $LiCl-Li_2O$ 中で、フェライトを陽極に用いて70時間の電解を行い、電極の重量変化を測定した。その結果、電解開始当初は塩基性溶解により重量がわずかに減少するが、電解が進行するにつれて、表面に高次酸化物が形成されることによる重量増加と相殺され、重量減少が抑えられた。また、フェライトは、長時間塩中に浸しただけでは重量は減少せず、熱衝撃に強いことが示された。以上、フェライトは、電気化学反応等により若干腐食するが、熱衝撃等の物理的要因での劣化は無く、650℃の熔融 $LiCl$ 中で安定な酸素発生電極として実用できる可能性を明らかにした。

・ SiO 陽極

850℃の熔融 $CaCl_2-Li_2O$ 中で、 SiO を陽極に用いて電解を行った。その結果、電流密度は小さいものの、40時間程度の耐久性があることが示せた。即ち SiO は、850℃の $CaCl_2$ 中で電流密度管理に留意すれば使用可能である。

・ BDD 陽極

500℃の熔融 $LiCl-KCl-Li_2O$ 中で、 BDD を陽極に用いて70時間の電解を行い、電極の重量変化を測定した。その結果、重量はわずかに減少したものの、減少量と電解時間との関係に系統的な変化が見られないことから、 BDD は電気化学反応により消耗するのではなく、熱衝撃等の物理的要因でダイヤモンド相が剥離することにより、重量が減少することが明らかとなった。以上、 BDD 電極は500℃の熔融 $LiCl-KCl$ 中で酸素発生電極として極めて高い耐久性を有することを明らかにした。しかしながら、500℃を超える温度においては安定に作動せず、 $CaCl_2$ (850℃) や $LiCl$ (700℃) 中でも同様の耐久性試験を実施したが、いずれの浴においても良好な耐久性を示さなかった。

【研究開発項目5】再処理プロセス連続試験

①試験装置の製作と予備試験

・前処理

UO_2 ペレットと模擬 FP 添加 UO_2 ペレットを出発物質とし、まず空气中・1000℃で U_3O_8 に酸化して粉体化した(酸化熱処理脱被覆法を想定)。次に、 H_2 気流中・600℃で UO_2 粉末に再還元した後、加圧成型して $N_2-13\%H_2$ 気流中・1700℃で焼結することにより UO_2 焼結体を得た。また、 U_3O_8 粉末をそのまま加圧成型し、 $N_2-13\%H_2$ 気流中・1700℃で焼結することにより UO_2 焼結体を製造できることも示した。これら2通りの手順で作製した UO_2 焼結体は多孔質性であり、電解還元に適していることが分かった。模擬 FP 元素の中では、電解還元が悪影響を及ぼす Cs と Te を高温処理の過程で揮発除去できた。

以上、酸化燃料の簡易ペレット化方法を確認することができた。この簡易ペレット化により、後工程では微粉末の取扱が回避さ

れるため、ハンドリング面での利点は極めて大きい。

• 電解還元

電解還元試験装置を製作し、様々な形状の陰極に約 100 g の UO_2 を装荷して、 $650^\circ C$ の熔融 $LiCl-Li_2O$ 中で還元試験を行った。使用した UO_2 は、粒径 < 0.25 mm の粉末である。厚さ 15 mm の箱型陰極を用いた試験では、約 12 時間で金属への還元が完了した。厚さ 20 mm の箱型陰極を用いた試験では、約 17 時間かけても少量の UO_2 が中心部に残留した。皿型陰極に UO_2 を厚さ約 10 mm で装荷した試験では、約 8 時間で還元が完了した。このように、短時間で効率的に還元するためには、陰極には、酸化物粉末層が厚くならない形状が要求されることが明らかとなった。

• 電解精製

電解精製槽へ還元生成物に付随する酸素が持ち込まれた場合を模擬して、 $500^\circ C$ の熔融 $LiCl-KCl-UCl_3$ 中に、 $LiCl-Li_2O$ および Nd_2O_3 を添加した。その結果、 UCl_3 が酸化物と反応し、ウランは UO_2 や UO の微粉末として沈殿することがわかった。その時、ネオジウムは熔融塩中に $NdCl_3$ として溶解した。

② UO_2 を用いた連続試験

• 前処理

①の予備試験と同様の手順で、 UO_2 ペレットから多孔質性の焼結体を作製した。 UO_2 粉末に再還元後に作製した UO_2 焼結体は、 $\phi 7 \times 10$ mm で気孔率 30%、 U_3O_8 粉末から直接作製した UO_2 焼結体は、 $\phi 7 \times 13$ mm で気孔率 37%であった。

• 電解還元

電解浴は、内径 97 mm のステンレスるつぼに入れた約 0.6 l の $LiCl-1wt\%Li_2O$ で、温度は $650^\circ C$ である。電解浴内には、上記の UO_2 焼結体 104 g を装荷した直径 24 mm の円筒形陰極を中央に、その周囲に白金陽極を 3 つ配置した。電解は、電流を 15 A から還元の進行に伴って徐々に下げて行き、約 9 時間で終了した。焼結体は、電解後も外形に変化はなかったが、全て金属に還元されており、電流効率は 62%であった。2 種類の焼結体で同様の結果が得られたことから、実用的な還元速度として目標にしていた 10 時間以内に、再現性良く UO_2 還元が完了したと評価できる。

特筆すべき成果として、焼結体を用いたことにより陰極内における熔融塩の流動性が向上し、還元が速やかに進行したことが挙げられる。これは、陰極の形状に対する要求事項（①の UO_2 粉末を用いた予備試験を参照）が軽減されたことを意味する。なお、焼結体自身が短時間で還元されなければならないため、気孔率が大きいことは必須である。

• 電解精製

電解浴は、内径 153 mm の低炭素鋼るつぼに入れた約 1.1 l の $LiCl-KCl-4wt\%UCl_3$ で、温度は $500^\circ C$ である。電解浴内には、上記の還元生成物を装荷した陽極バスケットと陰極のステンレス棒を配置した。電解は、電流を 6 A から金属ウランの溶解に伴って徐々に下げて行き、6~8 時間で終了した。電解後、陰極上では樹枝状の金属ウランが回収された。陽極バスケット内には少量の金属ウランが残留していたが（装荷量に対し、Run-1 が 14%、Run-2 が 3%）、実プロセスでは還元生成物を注ぎ足して行けば、効率的に電解精製

を行うことができると考えられる。

以上、一連のプロセスにおいて、酸化物燃料からウラン金属を高い物質収支で精製・回収できる見通しが得られた。

③模擬使用済燃料を用いた連続試験

・前処理

①の予備試験と同様の手順で、模擬 FP 添加 UO_2 ペレット (Ce, Sr, Nd, Sm, Zr, Mo, Pd を各 1 wt%含む) から、多孔質性の焼結体を作製した。焼結体の気孔率は 26~33%で、電子顕微鏡分析により、Sr, Ce, Nd, Sm, Zr は UO_2 中にほぼ均一に固溶し、Mo と Pd は合金を形成して局所的に析出していることが分かった。

・電解還元

電解浴と電極構造は②の試験と同様で、陰極には模擬 FP 含有 UO_2 焼結体 101 g を装荷した。電解は、電流を 15 A から 1 A まで徐々に下げて行き、7.8 時間で終了した。電解後に焼結体断面を観察した結果、ごく一部を除いて UO_2 は全て金属に還元されていた。還元率は 99.2%、電流効率は 74%、還元生成物への塩付着率は 18 wt%と評価された。FP 元素では、Sr は全量が塩中に溶出した。Mo と Pd は金属、Zr は金属あるいは酸化物として還元生成物中に存在していた。希土類 (Ce, Nd, Sm) の大部分は酸化物のままであり、一部が Pd と合金化して還元され、一部が塩中に溶出した。

・電解精製

電解浴と電極構造は②の試験と同様で、還元生成物 84 g を陽極バスケットに装荷した。電解は、電流を 6 A から 0.3 A まで徐々に下げて行き、6.0 時間で終了した。電解後、陰極では樹枝状の金属ウランが回収された。陽極バスケット内のウラン残留率は 7%であった。FP 元素では、Sr, Ce, Nd, Sm は塩中に、Mo, Pd, Zr は陽極残留物中に存在していた。

以上、一連のプロセスにおいて、実用的な処理速度で酸化物を還元し、精製された金属ウランを回収することに成功した。FP 元素の挙動は、概ね予想通りであった。以上より、プロセス全体の成立性を実証することができた。

【研究開発項目 6】実規模に向けた還元試験

①準実規模 UO_2 還元試験

電解浴は、内径 124 mm のステンレスるつぼに入れた約 1.0 ℓ (1.5 kg) の熔融 $LiCl-1.6wt\%Li_2O$ で、温度は 650℃である。陰極は十字型のステンレス製容器で (70×40×15 mm のバスケット 4 つを十字に組み合わせさせた構造で、 UO_2 粉末が落下しないように金網を 2 重に取り付けてある)、 UO_2 粉末 (粒径 <0.25 mm) を各バスケットに約 157 g ずつ、合計 627 g 装荷した。白金 (Pt) 陽極は、3 枚の Pt 板を束ねて周囲を MgO シュラウドで覆ったもので、発生する酸素ガスをシュラウド上部から排気した。この Pt 陽極を、十字型陰極で区切られた空間に 1 つずつ、計 4 つ配置した。

分極測定により、陽極と陰極の電位が正常であることを確認した後、定電流電解を 19 A で開始した。最初は電解が順調に進行していたが、200 分経過した頃から、陽極電位が異常に卑な値を示しはじめ、Pt 板が順次に破損した。これは、Pt が金属 Li によって腐食したためと推定されたが、陰極では金属 Li が多量に析出しない条件を保持し

ていたため、腐食に至るメカニズムは不明である。電解終了後、陰極バスケットを切断したところ、表面近傍は金属に還元されていた。還元領域の体積から見積もった試料全体の還元率は46%と評価された。本試験結果から、陰極／陽極間に適正な距離を保つこと、金属Liの移動防止用に隔壁を設けることなど、電解還元槽のスケールアップを図る上で貴重な示唆が得られた。

②実規模電解槽の概念検討

電極左右配置型（板状の陰極と陽極を水平方向に対峙、電極交換が容易）、および電極上下配置型（陽極の下に陰極を配置、陽極で発生する酸素ガスが上方に抜けていくため電流効率が向上）の2種類の電解槽を検討した。

電極左右配置型の電解槽は、0.6 m×1.1 mの方形で、熔融LiClが392 kg（264 l）入っており、塩浴の深さは0.4 mとなる。その中に、酸化物5 kgを装荷した平板状の陰極バスケットが2列×4の計8個配置され、各陰極バスケットの両側には、陽極板が対峙している。陰極バスケットは、先ず電解槽Ⅰ（Li₂O濃度：1.0 wt%）に入れ、540 Aで5時間の電解を行って、酸化物の90%を金属に還元する。次に、陰極バスケットを電解槽Ⅱ（Li₂O濃度：0.2 wt%）に移動し、75 Aで4時間の電解を行って、完全に金属へ還元する。上述のように電解槽内では8個の陰極が並行して処理され、しかも1日に4回の電解を行えば、計32個で処理量は160 kg/日となる。年間に200日の操業日数を想定すると、電解槽ⅠとⅡで計2基当たりの年間処理量は32トンとなる。また、電極上下配置型の電解槽では、電解槽Ⅰ（直径1.2 m）と電解槽Ⅱ（直径0.8 m）において、酸化物を10 kg装荷した陰極を、4個並行して同様に処理できる設計とした。

【研究開発項目7】まとめ、評価／プロセスの最適化検討

使用済酸化物燃料の乾式再処理プロセスフローを最適化し、さらに軽水炉MOX燃料の処理を想定して、元素毎の物質収支を提示した。プロセスフローは、次の(a)～(j)の工程から成る。物質収支計算の結果、還元生成物に付着してFPを含む塩が電解精製槽へ排出されるため、(h)電解還元槽の塩処理は不要となる可能性が高いことが示された。

さらに、各工程について、詳細内容、必要性、達成事項、懸案事項と課題をまとめた。以上の検討により、乾式再処理プロセスが酸化物燃料に対して適用可能であり、十分に実用化する技術であることを実証できたと考える。

【前処理】酸化物を使用済燃料から取り出して、電解還元用の陰極容器に装荷

(a)酸化熱処理脱被覆、(b)簡易成型・焼結

【電解還元】熔融LiCl中（650℃）で電解することにより、酸化物を金属に還元

(c)一次電解還元、(d)二次電解還元、(e)付着塩の粗回収

【電解精製】熔融LiCl-KCl中（500℃）で電解することにより、FPを分離しPu富化度を調整

(f)電解精製、(g)陰極処理

【廃棄物処理】廃棄物からのU, Pu, MA回収と廃棄物量低減を図り、FPを処分に適した安定な形態に固化

(h)電解還元槽の塩処理、(i)電解精製槽の塩処理、(j)電解精製槽

の不溶解性残渣処理

【事業全体】を通して

本研究開発では、酸化物燃料の乾式再処理プロセスについて、根幹となる電解還元工程を効率化するための試験に重点を置いて研究を実施した。ここでは、100 g 規模の UO_2 および模擬使用済燃料を用いた試験で、実用的な処理速度として目標にしていた 10 時間以内に酸化物を金属に還元することを再現性よく達成した。さらに、プロセス全体の成立性を実証するため、酸化物燃料の取扱いや電極構造に関して実機への拡張性を念頭におき、前処理/電解還元/電解精製の連続プロセス試験を行った。ここでは、前処理で酸化物を多孔質性ペレットに成型することにより、以降のプロセスがハンドリングや処理速度の点で容易になることを示し、さらに還元生成物の電解精製にも成功した。これらプロセスにおける Pu, Am や主な FP の挙動、酸素発生陽極材料についても貴重な基礎データを蓄積した。最後に試験結果を反映し、最適化したフローシートと元素毎の物質収支を提示した。さらに、各プロセスについて、必要性、達成事項、懸案事項と課題をまとめた。以上の検討により、乾式再処理プロセスが酸化物燃料に対して適用可能であり、十分に実用化しうる技術であることを実証できたと考える。現状で特に優先順位の高い開発課題としては、実規模での電解還元の実証および陽極の開発（構造と材料）が挙げられた。

また、副次的に得られた成果としては、熔融塩中に溶存するアクチノイドやFPの吸光ピーク強度から多元素系においても濃度を迅速に測定できる可能性を示したこと（例えば、電解精製槽の濃度管理に応用）、組成や温度が異なる熔融塩中で酸素発生陽極として使用可能な材料を見いだしたことなどが挙げられる。

【論文、特許等】

論文発表

- (1) T. Kato, Y. Sakamura, T. Iwai and Y. Arai, "Solubility of Pu and rare-earths in LiCl-Li₂O melt", *Radiochim. Acta*, **97**, 183 (2009).
- (2) Y. Sakamura, and T. Omori, "Electrolytic Reduction and Electrorefining of Uranium to Develop Pyrochemical Reprocessing of Oxide Fuels", *Nucl. Technol.*, in print.
- (3) T. Fujii, et al., "Electronic absorption spectra of U(IV) in molten LiCl-SrCl₂ and CsCl-SrCl₂", *Electrochemistry*, in print.
- (4) Y. Sakamura, "Solubility of Li₂O in LiCl-MCl_x melt (M: Na, K, Cs, Ca, Sr, Ba)", *J. Electrochem. Soc.*, manuscript in preparation.
- (5) Y. Sakamura, "Effect of alkali and alkaline earth chloride (KCl, CsCl, SrCl₂ and BaCl₂) addition on electrolytic reduction of UO₂ in molten LiCl", *Nucl. Mater.*, manuscript in preparation.

口頭発表

- (1) 大森孝、坂村義治、“酸化物燃料の電解還元処理に関する技術開発 (8)工学規模 UO_2 還元試験における処理速度の向上”、日本原子力学会 07 年秋の大会、北九州、2007 年 9 月 27 日
- (2) 加藤徹也、坂村義治、岩井孝、荒井康夫、“酸化物燃料の電解還元処理に関する技術開発 (9)熔融 LiCl-Li₂O 中の Pu_2O_3 の溶解度測定”、日本原子力学会 07 年秋の大会、北九州、2007 年 9 月 27 日
- (3) 岡村信生、小泉務、福嶋峰夫、倉田正輝、坂村義治、「LiCl-KCl 熔融塩中での使用済燃料からの UO_2 電解回収： UO_2 と貴金属 FP 元素

	<p>による模擬使用済燃料を用いた基礎試験」、日本原子力学会 07 年秋の大会、北九州、2007 年 9 月 27 日</p> <p>(4) 坂村義治、“溶融 LiCl 中の Li₂O 溶解度に対するアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属塩化物の添加効果”、第 39 回溶融塩化学討論会、2007 年 11 月 30 日、松島</p> <p>(5) T. Kato, Y. Sakamura, T. Iwai and Y. Arai, “Solubility of Pu and rare-earth in LiCl-Li₂O melt”, Plutonium Futures “The Science” 2008, Dijon, France, July 7-11, 2008.</p> <p>(6) Y. Sakamura, T. Omori, “Electrolytic Reduction and Electrorefining of Uranium for Developing the Pyrochemical Reprocessing of Oxide Fuels”, The International Pyroprocessing Research Conference (IPRC), Jeju Island, Korea, August 24-27, 2008.</p> <p>(7) Y. Sakamura, “Effect of alkali and alkaline earth chloride addition on electrochemical reduction of UO₂ in molten LiCl”, Proc. 2008 Joint Symposium on Molten Salts, S. Deki et al. Eds., pp. 916-921, Kobe, Japan, October 19-23, 2008.</p> <p>(8) T. Fujii, et al., “Electronic absorption spectra of U(IV) in molten LiCl-SrCl₂ and CsCl-SrCl₂”, Proc. 2008 Joint Symposium on Molten Salts, S. Deki et al. Eds., pp. 962-966, Kobe, Japan, October 19-23, 2008.</p> <p>(9) 坂村義治、大森孝、「酸化物燃料の電解還元処理に関する技術開発 (10)ウランを用いた電解還元と電解精製の工学的連続試験」、日本原子力学会 08 年秋の大会、高知、2008 年 9 月 4-6 日</p> <p>(10) 坂村義治、「溶融 LiCl-Li₂O 中における希土類元素の挙動」、電気化学会第 76 回大会、京都大学、2009 年 3 月 31 日</p> <p>(11) Y. Sakamura, M. Iizuka and T. Inoue, “Development of Oxide Reduction Process to Bridge Oxide Fuel Cycle and Metal Fuel Cycle”, GLOBAL 2009 “The Nuclear Fuel Cycle: Sustainable Options & Industrial Perspectives”, Paris, France, Sept. 6-11, 2009.</p> <p>(12) 坂村義治、赤城正晃、「酸化物燃料の電解還元処理に関する技術開発 (11)模擬使用済燃料を用いた電解還元試験」、日本原子力学会 2009 年秋の大会、東北大学、2009 年 9 月 18 日</p> <p>(13) 赤城正晃、坂村義治、「酸化物燃料の電解還元処理に関する技術開発 (12)模擬使用済燃料の還元生成物を用いた電解精製試験」、日本原子力学会2009年秋の大会、東北大学、2009年9月18日</p>
<p>3. 事後評価</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 実施計画の進捗 ・ 革新的なブレイクスルー ・ 成果及び発展性 	<p>【実施計画の進捗】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 計画されたことは確実に実施されたが、準実規模UO₂還元試験で、白金電極がリチウムによる腐食で破損するという想定外の事象が発生したことについて、その原因が究明出来ていないことは、小規模での電解で起こっている現象の理解が十分でなかったためであり、今後の課題として積み残された。 ・ 陽極での電流密度が、濃度が高くなると拡散限界電流が濃度に比例しなくなる現象が観察されたことは、電極表面での挙動を正確に把握しておくことの必要性を示していると思われる。スケールアップにおける課題を克服するために、電極表面での挙動の解明に取り組んでもらいたい。 <p>【革新的なブレイクスルー】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 軽水炉燃料の電解・乾式再処理による高速炉用金属燃料製造の実現にむけて一歩一歩前進していると評価する。 ・ 基本的な現象解明はまだ十分とは言えないが、電解還元法の開発を

	<p>進める上での課題を明らかにすることが出来たと評価できる。</p> <ul style="list-style-type: none"> 電解還元プロセスにおける素反応をさらに細かく解明する等、電解のメカニズムを明らかにして、現象の理解を深めていくことが必要である。その結果を基に、基本的なところについての定式化に努めてもらいたい。 <p>【成果及び発展性】</p> <ul style="list-style-type: none"> 電解還元法により酸化燃料ペレットを金属に転換できることを、準実規模での試験において、電流効率等を明確にするなどにより確認できたことから、今後につながりうる結論が得られたものと評価できる。 乾式再処理で発生する高レベル廃棄物について、廃棄物処理として検討したガラス結合ソーダライト固化については、放射性元素の閉じ込め法として最適であるかは検討の余地が有ると思われる。今後のプロセス検討を踏まえて、発生する廃棄物の内容を見定めた上で、処理法の選択肢について検討しておくことが必要である。
4. その他	<ul style="list-style-type: none"> 工学規模設備においては定電流電解での運転が想定されるので、電解の時間経過に伴う還元率の変化を正確に理解しておくことが必要である。熔融塩電解の研究においては、電解還元の現象を工学規模の設備においても安定してコントロールできる方法を見出し、それを実証することが重要である。 使用済燃料を粉末化しそれを成型した後、焼結加工して多孔質ペレットを作製するという前処理技術は、極めて厳しい条件下で操作することが強られる。使用済燃料の粉末のハンドリングはセル内で行わなければならないことなどから、本プロセスの技術的成立性は極めて厳しいものと思われるので慎重に検討してもらいたい。