

原子力システム研究開発事業 – 基礎研究開発分野 –
若手対象型 事後評価総合所見公表用フォーマット

<p>研究開発課題名（研究機関名）</p> <p style="text-align: center;">液体Gaを用いた高効率マイナーアクチノイド分離回収技術の開発（日本原子力研究開発機構）</p> <p>研究開発担当者</p> <p>機関名：独立行政法人日本原子力研究開発機構 総括代表者：林 博和 機関名：国立大学法人京都大学 代表者：森山裕丈</p> <p>研究期間及び予算額</p> <p style="text-align: center;">平成17年度～平成19年度（3年計画）94,447千円</p>	
項目	要 約
<p>1. 当初の目的・目標</p>	<p>高速増殖炉サイクルの研究開発方針では従来の湿式再処理技術とは全く異なる概念の熔融塩及び液体金属等を溶媒として用いる乾式再処理技術を適用する「金属電解法」が「副概念」として選定されている。乾式再処理プロセスは、工程が単純であり従来の湿式再処理プロセスに比べて経済性の向上が期待されている。また、プルトニウム(Pu)回収の際には長寿命で放射線毒性の強いマイナーアクチノイド(MA)を随伴するため、核不拡散性に優れている。Pu回収後の熔融塩にはMA及び核分裂生成物(FP)が含まれるが、これらを取り除くことによって熔融塩の再利用が可能となり、廃棄物量が低減される。さらにMAをFPと分離して回収し、高速増殖炉等によって核変換し短寿命の核種に変換することによって、地層処分における廃棄物量、潜在的有害度及び環境負荷の低減が期待できる。しかし、FPのうち希土類元素はMAと化学的性質がよく似ているため、高い回収率でMAを分離回収するのは容易ではない。</p> <p>これまで、カドミウム(Cd)やビスマス(Bi)等の液体金属を溶媒とし、リチウム等を還元剤として用いる液体金属抽出法によって、熱力学的特性の差を利用して熔融塩中のMAを希土類元素から分離して回収できることが実験室レベルで実証されている。しかし、高い回収率でMAを回収する際には希土類元素の混入は避けられない。そこで湿式法で採用されているような向流多段抽出法を採用することになるが、分離性能の高い液体金属を見出せば抽出段数を少なくすることができる。また、MAの溶解度が大きい液体金属を用いれば、使用する液体金属の量を少なくすることができるため設備をさらに小型化することができ、これによって経済性の飛躍的向上が期待される。</p> <p>液体金属抽出法では、液体金属相中及び熔融塩相中の元素の化学ポテンシャルの差に応じて二相に各元素が分配される。この際、液体金属中の各元素の活量係数の比が1に近いほど分離係数は大きくなることが知られている。また近年、液体ガリウム(Ga)中の希土類元素であるセリウム(Ce)とPuとの活量係数の比(γ_{Ce}/γ_{Pu})は他の液体金属中の場合よりも大きい(1に近い)という実験データが報告された。このことから、液体Gaを液体金属抽出法に適用することにより、液体金属中及び熔融塩中における化学的性質がPuと類似しているMAと希土類元素の分離性能が向上することが期待される。</p> <p>本技術開発では、液体金属抽出法においてこれまで研究開発が行われてきたCdやBiより優れた性能を示す可能性のある液体金属であるGaの適用性を確認し、経済性の飛躍的向上が可能な乾式法による高効率MA分離回収プロセスの成立性を確認することを目的とする。このプロセスは高速増殖炉サイクルにおける乾式再処理技術のみならず、現行の</p>

	<p>湿式再処理プロセスからの高レベル廃液処理における、または軽水炉から高速炉への移行期において適用が検討されている酸化物燃料の乾式再処理技術における MA 分離回収プロセスにも適用することができる。このように高効率 MA 分離回収技術は乾式再処理技術に共通して性能向上が期待できるプロセスのための基盤技術であり、ここでの研究成果は個別のプロセスを想定したプロセス技術開発へとつながるものである。</p> <p>本事業は液体金属抽出法への分離性能の高い液体金属の適用性を確認し、経済性の飛躍的向上が可能な高効率 MA 分離回収プロセスの成立性を確認することを目的として平成 17 年度から 19 年度までの 3 年計画で以下の 4 項目の技術開発及び総合評価を行う。</p> <p>(1) トレーサー量を用いた分配挙動基礎試験 トレーサー量の希土類と MA を使用して熔融塩-液体 Ga 系の分配挙動を測定し、MA 分離性能を概略評価する。</p> <p>(2) 液体 Ga 中の MA 及び FP 基礎物性試験 液体 Ga 中の MA 及び模擬 FP 元素である希土類元素の溶解度及び活量を測定し、分配挙動試験とプロセス検討の基礎データとする。</p> <p>(3) 分配挙動試験 LiCl-KCl 共晶系等の熔融塩と液体 Ga を用いてマクロ量の希土類と MA の分配係数を測定し、MA 分離性能を評価する。</p> <p>(4) プロセス検討 液体 Ga を用いた液体金属抽出法による MA 回収設備の基本設計を行い、使用する熔融塩、液体 Ga、還元剤等の物量を評価する。</p> <p>(5) 総合評価 4 項目の技術開発項目における成果、課題、進捗状況について整理し、本技術開発で得られた成果、明らかになった課題等を総合的に評価する。</p>
<p>2. 研究成果</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 当初予定の成果 ・ 特筆すべき成果 ・ 副次的な成果 ・ 論文、特許等 	<p>(1) トレーサー量を用いた分配挙動基礎試験 トレーサー量の Am、希土類元素 (Eu, Ce) を含んだ「液体 Ga/熔融塩」試料に還元剤 (Li)、酸化剤 (GaCl₃) を加え、平衡状態での液体 Ga 相と熔融塩相中の MA 及び希土類濃度を各相からサンプリングした試料の放射線測定、機器定量分析によって測定し、Am と希土類の分配係数と Ga 中の還元剤 (アルカリ金属) 濃度の関係を導出した。また、これらの分配係数から還元剤濃度が一定という条件における分配係数の比である分離係数を計算した。</p> <p>液体 Ga/塩化リチウム-塩化カリウム (LiCl-KCl) 共晶熔融塩系 (773K) における Am と Eu の分離係数は 780、Am と Ce の分離係数はおよそ 8 であり、これらの値は Cd を用いた系における値と同程度である。ただし、Am の分配係数は、試料の一部が酸化物または酸化塩化物と考えられる沈殿を生成し、系内に溶解しなかったために誤差を含んでいる可能性がある。液体 Ga/塩化ナトリウム-塩化カリウム (NaCl-KCl) 混合熔融塩系 (1073K) における Am と Ce の分離係数は、系内の酸化物イオン濃度が小さい場合には、約 30 と評価された。</p> <p>また、副次的な成果として、液体 Ga/塩化ナトリウム-塩化カリウム (NaCl-KCl) 混合熔融塩系 (1073K) において、試料と共存させた金属元素の種類が分配係数の測定値に影響を与える現象が確認された。酸化物イオンのスカベンジャーとしての能力が高い金属である Ce 及び Zr と共存させた場合には Am と Ce の分配係数が 3 桁程度大きくなるという傾向が見られ、熔融塩中の酸化物イオンが分配係数に影響を及ぼすことが示唆された。</p> <p>本研究において確認された分配係数への酸化物イオンの影響は、Cd</p>

系など他の液体金属/熔融塩系においても見られることが予想されるため、その値の正確な測定及び制御が必要である。

(2) 液体 Ga 中の MA 及び FP 基礎物性試験

Ce 金属、Ce 塩化物を含んだ LiCl-KCl 共晶熔融塩、Ga-Ce 液体合金で構成された電池の起電力測定を液体合金中の Ce 金属濃度及び温度を変化させて実施し活量を導出した。活量及び活量を金属濃度で除した値である活量係数は温度上昇とともに大きくなり、活量係数は 723K において $10^{-13\pm 1}$ であった。この活量係数は Cd 系における値よりも小さく、Ce は液体 Cd 中よりも液体 Ga 中で安定化することがわかった。液体 Ga 中の Ce の飽和溶解度は温度上昇とともに大きくなり、723K において $0.4 \pm 0.1 \text{at}\%$ であることを示した。この値及び温度依存性は液体カドミウム中での挙動とよく似ていることがわかった。

参照電極、Am 塩化物を含んだ LiCl-KCl 共晶熔融塩、Ga-Am 液体合金で構成された電池の起電力測定を液体合金中の Am 金属濃度及び温度を変化させて実施した。Ga-Am 液体合金中の Am 濃度は電解法によって変化させ、実験温度は 723 及び 773K とした。その結果、Am の活量は Am 濃度とともに大きくなり、773K における活量係数は $10^{-9\pm 1}$ 、溶解度は $1 \times 10^{-3} \text{at}\%$ 以上であることを明らかにした。アクチノイド金属の飽和溶解度については、文献調査の結果を踏まえ、ランタノイド金属と同程度であると推測した。

(3) 分配挙動試験

グローブボックス内で MA を含有した Ga 合金を水溶液中に溶解する方法として、Ga 合金を濃硝酸中において 50°C 程度で加熱してから 8 時間程度自然放冷する方法の妥当性を確認した。また、空気雰囲気グローブボックス内に ICP 発光分析装置を設置し、Ce などの希土類元素及び Am の定量分析を同一の試料を用いて行うことを可能とした。LiCl-KCl 共晶熔融塩と液体 Ga 及び還元剤(Li)を用いてマクロ量の MA と希土類の分離回収試験を実施した。等モル量の Am 塩化物及び Ce 塩化物(塩相中の重量比はそれぞれ 0.022 及び 0.015wt%)を含んだ LiCl-KCl 共晶熔融塩と液体 Ga 及び還元剤(Li)を用いて 773K において実施したマクロ量の Am と Ce の分離回収試験の結果、分配係数は液体 Ga/LiCl-KCl 共晶熔融塩系(773K)におけるトレーサー量での分配挙動試験と同程度の値が得られ、分離係数を約 10 と評価した。

本件については、当初予想していたような大きな分離係数値は観測されなかった。その原因としては、公募研究の前提となった Pu の活量係数データに誤りがあると考えられること、及び、熔融塩中の酸化物イオンの影響によって Am と Ce の分離係数がさらに小さい値となったためなどが考えられる。

今後の研究として、熔融塩中の酸化物イオン濃度を除去し、その影響を無視できる程度にした系における分配係数を測定するとともに、液体金属/熔融塩系での金属元素の分配挙動のうち Am に類似した挙動を示すとされているもののこれまでに報告例は少ない Cm の挙動を測定することが必要である。さらに、より分離性能の高い液体金属/熔融塩系を見出すために、本研究で検討した液体 Ga 以外の液体金属の抽出性能の評価を行うことも必要である。

(4) プロセス検討

液体金属抽出法による MA 分離回収設備及び液体 Ga 物性の文献調査を行い、これらを参考にして液体 Ga を用いた MA 分離回収プロセスの概念構築を行い、金属燃料及び酸化物燃料の再処理における MA 分離回収プロセスの基本的な設計を行った。このプロセスでは抽出段数を 2 段と

	<p>し、分離回収した液体 Ga (MA を含む) からの MA 回収方法で、金属燃料については固体電極への電解回収法を、酸化物燃料については塩相への逆抽出後に酸化物沈殿とする方法を選択した。</p> <p>また、使用する熔融塩、液体 Ga、還元剤等の物量を評価するため、これまでの燃料再処理施設の物量評価に関する文献を調査し、施設の規模、使用機器の大きさなどを検討して評価基準を定めた。さらに、本事業で取得した基礎データに基づいて抽出段数などを検討し、使用する熔融塩、液体 Ga、還元剤等の物量を評価した。高速増殖炉サイクルにおける金属燃料サイクルにおける電解回収工程後の熔融塩からの MA 回収プロセスに液体 Ga を使用する場合、本研究で得られた Am と Ce の分離係数(30)を用いた計算により、抽出段数が 2 段でアクチノイドの回収率が 99%以上、希土類元素の混入率が 20 から 30wt%程度となることを示した。さらに Ga 中の金属元素の溶解度の推測値(773K において 1at%)等を用いて物量評価を行い、燃料再処理施設におけるセル容積及び使用する液体金属量及び価格を推定し、液体 Cd を用いた場合と同程度の MA 分離回収プロセスが成立する可能性があるという結論を得た。</p> <p>本研究において提案した電解法によって MA 金属を回収する方法は Ga 以外にも Bi 及びアルミニウム(Al)のような蒸気圧の小さい液体金属から MA を回収するのに適した方法である。今後、MA を含んだ合金から電解法によって MA を回収するプロセス等の実証試験が必要であると考えられる。</p> <p>成果に関する論文、特許等は、以下の通りである。</p> <p>○学会口頭発表</p> <ul style="list-style-type: none"> • H. Moriyama, K. Moritani, T. Toda, H. Hayashi, Effect of oxide ions on separation factors of actinides from lanthanides in reductive extraction, Plutonium Futures- “The Science” 2008, Dijon, France July 7-11, 2008. • 林 博和、蔵本賢一、赤堀 光雄、荒井 康夫、液体ガリウム中の Am 及び Ce の活量測定、日本原子力学会「2008 年秋の大会」、P14、香美、平成 20 年 9 月 4 - 6 日。
<p>3. 事後評価</p> <ul style="list-style-type: none"> • 目的・目標の設定の妥当性 • 研究計画設定の妥当性 • 研究費用の妥当性 • 研究の進捗状況 • 研究交流 • 研究者の研究能力 	<p>【目的・目標の設定の妥当性】</p> <ul style="list-style-type: none"> • 液体ガリウムの応用と言う新たなテーマに取り組みであり、熔融塩-金属液体抽出の低温化を目指す研究は有意義で、若手として適切であった。 • ただ、高効率 MA 分離回収プロセスを目指す根拠として、数件の文献値に示された分離係数のみを根拠とした目標の設定に少し無理があったのではないかと。簡便な予備試験等から多少の当たりを付けてから提案すべきであったと思われる。 <p>また、熔融塩-金属液体抽出技術を用いる限り、必要な抽出段数の削減程度しかないため、改善の余地は乏しいと思われる。開発目標とするならば、多段抽出を用いず、1段(容器一つ)のみで回収・分離が終了するプロセスにすべきである。この場合、想定する使用済塩の組成と物量から、目標となる分離係数と溶解度を具体的な数値とし</p>

	<p>て示すことができる。</p> <p>【研究計画設定の妥当性、研究の進捗】</p> <ul style="list-style-type: none"> Amをグラムオーダーで使用できる大型施設での試験やRIを用いて、予定した研究を計画どおり遂行して、信頼できる実験結果を得ていることで、若手として、十分に成果を上げている。 文献から推定していた予想されたような高い分離性能を示すデータは取得できなかった。 <p>【研究交流、人材育成、研究者の研究能力、成果】</p> <ul style="list-style-type: none"> 高温電解装置という取扱が難しい装置を使いながら、Amを含む種々の元素について詳しいデータを取っている。 本研究において、Amに関する分離係数等の貴重なデータが得られている。今回得られたデータはかなり信頼性の高いものであり、これまでの文献データに誤りがあることを示唆している。 分離係数に及ぼす酸化物イオンの影響の重要性までは指摘しているものの、酸化物イオンによる影響の評価や測定方法および対策等への踏み込みに不足があると思われるので、より深い検討がなされていることが望まれた。 本研究で実施したMA金属回収法は、Ga以外にも、Bi及びAlのような蒸気圧の小さい液体金属からMAを回収するのに適した方法であることから、電解法によってMAを含んだ合金からMAを回収するプロセス等の実証試験に、今後の展開を期待したい。 新たに熔融塩や液体金属の分析等の経験を通し、人材の育成が成されていることが認められるので、今後の研究の展開が期待される。 ただ、今後、成果を取りまとめた論文の発表を予定されているようなので、情報の発信を期待する。
4. その他	<ul style="list-style-type: none"> MA分離回収プロセス検討においては、基本的なプロセスフローの構築に係る事項については、研究代表者が基本的な構想を提示して設計を主導していくことが望ましかった。

<p>5. 総合評価</p>	<ul style="list-style-type: none"> • LiCl-KCl 共晶熔融塩を用いた場合(773K)には、液体金属抽出法に液体 Ga を適用した場合の Am/Ce の分離性能は液体 Cd を適用した場合と同程度であることが実証されている。また、NaCl-KCl 混合熔融塩を用いた場合(1073K)では、LiCl-KCl 共晶熔融塩を用いた場合(773K)よりも分離性能が向上すること、Cd/LiCl-KCl 系よりも分離性能が高いが液体 Bi/LiCl-KCl 系よりも分離性能は低いことを確認している。これら、本研究で得られたデータは、新たな知見として、今後の熔融塩評価における基礎データとして活用できる成果である。 • 熔融塩-液体金属抽出法によるMA分離技術では、湿式法における有機溶媒のような新しい媒体の開発を行うことがなかなか困難であり、塩と金属の組み合わせに限りがあるように思われる。乾式法は、水を用いない利点はあるものの、高温融体や活性金属を使うため、装置の操作性に課題が多い。分離性能の向上を目指すのも一つの方向ではあるが、一方で、装置の操作性を柔軟にする方向もある。その意味で、Gaは、これまでの金属よりも融点も低く、有望な金属ではある。より分離係数の高い方向を目指すことよりは、Gaがこれまで研究されてきた他の金属よりも融点が低い金属である点を生かしたプロセスを検討することで、別の展望も開けてくるものと思われる。 • Gaに関する過去の研究成果と異なりそれほど活量係数が大きくないことが本研究で分かったことから、Amが十分に分離できない可能性があるものの、酸素不純物の影響等について検討を深めることは必要であり、今後の展開に期待ができるものと考えられる。 • 基礎研究から工学システムへの発展の方向性については、今後の課題である。
	<p style="text-align: center;">A) 想定以上の成果が得られ、今後に期待できる。</p> <p><input type="radio"/> B) 想定通りの成果が得られ、今後に期待できる。</p> <p style="text-align: center;">C) 想定通りの成果が一部得られなかった。</p> <p style="text-align: center;">D) 想定通りの成果が全く得られなかった。</p>