

平成26年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業

原子力システム研究開発事業

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

成果報告書

平成27年3月

一般財団法人 電力中央研究所

本報告書は、文部科学省のエネルギー対策特別会計委託事業による委託業務として、一般財団法人 電力中央研究所が実施した平成25-26年度「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」の成果を取りまとめたものです。

目次

概略	ix
1. はじめに	1
2. 事業計画	2
2.1 全体計画	2
2.2 成果の目標および業務の実施概要	4
2章の参考文献	5
3. 実施内容及び成果	8
3.1 アクチニドまたは希土類を含む溶融塩化物中における液体金属電極挙動	8
3.1.1 希土類を含む溶融塩化物中での液体 Ga 電極の基礎特性	8
3.1.1.1 目的と概要	8
3.1.1.2 実験方法	8
3.1.1.3 結果及び考察	10
3.1.2 アクチニドを含む溶融塩化物中での液体 Al 及び液体 Ga 電極の基礎特性	15
3.1.2.1 目的と概要	15
3.1.2.2 実験方法	16
3.1.2.3 結果及び考察	17
3.1.3 液体 Ga 合金形成・脱合金化挙動	21
3.1.3.1 目的と概要	21
3.1.3.2 実験方法	21
3.1.3.3 結果及び考察	22
3.1.4 まとめ	25
3.1章の参考文献	25
3.2 希土類を含む溶融塩化物中における液体 Al 電極の挙動(再委託先：京都大学)	56
3.2.1 希土類を含む溶融塩化物中での液体 Al 電極の基礎特性	56
3.2.1.1 目的と概要	56
3.2.1.2 実験方法	56
3.2.1.3 結果及び考察	56
3.2.2 液体 Al－希土類合金形成・脱合金化挙動	59
3.2.2.1 目的と概要	59
3.2.2.2 実験方法	59
3.2.2.3 結果及び考察	59
3.2.3 まとめ	59
3.2章の参考文献	60

3.3 アクチニド及び希土類を含む溶融塩化物中における合金形成・脱合金化プロセス試験 (再委託先：日本原子力研究開発機構).....	67
3.3.1 アクチニド及び希土類を含む溶融塩化物中における平衡分配挙動.....	67
3.3.1.1 目的と概要.....	67
3.3.1.2 実験方法.....	67
3.3.1.3 結果及び考察.....	70
3.3.2 液体 Ga-アクチニドおよび液体 Al-アクチニド合金形成・脱合金化プロセス試験.....	72
3.3.2.1 目的と概要.....	72
3.3.2.2 実験方法.....	72
3.3.2.3 結果及び考察.....	75
3.3.3 まとめ.....	78
3.3 章の参考文献.....	78
3.4 高い分離性能を持つ乾式処理プロセスの設計・評価.....	104
3.4.1 目的と概要.....	104
3.4.2 結果及び考察.....	105
3.4.3 まとめ.....	107
3.4 章の参考文献.....	107
3.5 研究推進.....	113
4. 結言.....	115

表一覧

[2章]

表 2-1 熔融塩/液体金属系の平衡状態における Ce を基準とする分離係数の報告例 [5-7]

表 2-2 全体計画

[3章]

3.1章

表 3.1-1 調整した液体 Ga-Ce 合金中の Ce 濃度

表 3.1-2 還元抽出試験条件：浴温及び各塩化物、Ga-Li 合金、Ga の装荷量

表 3.1-3 熔融 LiCl-KCl 中における液体 Ga-Li 合金の浸漬電位 (vs. Ag^+/Ag) および液体 Ga-Li 合金の浸漬電位 (vs. Li^+/Li)

表 3.1-4 液体 Ga 中 Li の活量係数および相対部分モル過剰自由エネルギー ΔG^{ex}

表 3.1-5 熔融 LiCl-KCl-2wt% $CeCl_3$ 中における液体 Ga-Ce 合金の浸漬電位 (vs. Ag^+/Ag) および液体 Ga-Ce 合金の浸漬電位 (vs. Ce^{3+}/Ce)

表 3.1-6 液体 Ga 中 Ce の活量係数および相対部分モル過剰自由エネルギー ΔG^{ex}

表 3.1-7 固相を共存させた液体 Ga-Ce 電極浸漬電位

表 3.1-8 各 Ce 濃度における浸漬電位から求めた Ce 溶解度とその平均値

表 3.1-9 還元抽出試験における Ga サンプル 1 g 中の希土類元素 mol 量 (N. D. : ICP 分析装置の検出下限値以下)

表 3.1-10 還元抽出試験における塩サンプル 1 g 中の希土類元素 mol 量

表 3.1-11 還元抽出試験で得られた各希土類元素の分配係数 ($D_M = X_M / X_{MC13}$)

表 3.1-12 還元抽出試験で得られた Ce 基準の分離係数 ($SF_M = (X_{CeCl3}) / (X_{Ce}) / (X_{MC13}) * (X_M)$)

表 3.1-13 調整した液体 Ga-Pu 合金中の Pu 濃度

表 3.1-14 液体 Ga 中 U の活量係数および相対部分モル過剰自由エネルギー ΔG^{ex} 。* 報告値 [8]

表 3.1-15 熔融 LiCl-KCl-2wt% $PuCl_3$ -0.02wt% $AmCl_3$ 中における液体 Ga-Pu 合金の浸漬電位 (vs. Ag^+/Ag) および液体 Ga-Pu 合金の浸漬電位 (vs. Pu^{3+}/Pu)

表 3.1-16 液体 Ga 中 Pu の活量係数および相対部分モル過剰自由エネルギー ΔG^{ex}

表 3.1-17 液体 Ga-希土類 (Ce, Nd) 合金形成・脱合金化試験条件

表 3.1-18 液体 Ga-希土類 (Ce, Nd) 合金形成の電流効率

表 3.1-19 液体 Ga-希土類 (Ce, Nd) の脱合金化率

表 3.1-20 液体 Ga-アクチニド (U, Pu) 合金形成・脱合金化試験条件

表 3.1-21 液体 Ga-アクチニド (U, Pu) 合金形成の電流効率

表 3.1-22 液体 Ga-アクチニド (U, Pu) の脱合金化率

3.3章

表 3.3-1 還元抽出試験における試薬装荷量 (g)

表 3.3-2 熔融塩中の各元素濃度

- 表 3.3-3 還元抽出試験におけるサンプル採取時刻及びサンプル採取量
- 表 3.3-4 還元抽出試験における還元剤添加時刻及び添加量
- 表 3.3-5 Al 系還元抽出試験における物質収支
- 表 3.3-6 Ga 系還元抽出試験における物質収支
- 表 3.3-7 Al 系還元抽出試験における塩中の各元素濃度(mol 分率)
- 表 3.3-8 Al 系還元抽出試験における Al 中の各元素濃度(mol 分率)
- 表 3.3-9 Al 系還元抽出試験における分配係数
- 表 3.3-10 Ga 系還元抽出試験における塩中の各元素濃度(mol 分率)
- 表 3.3-11 Ga 系還元抽出試験における Ga 中の各元素濃度(mol 分率)
- 表 3.3-12 Ga 系還元抽出試験における分配係数
- 表 3.3-13 還元抽出試験における各元素の Ce に対する分離係数
- 表 3.3-14 還元抽出試験における各元素の Pu に対する分離係数
- 表 3.3-15 電解による U 濃度調整結果
- 表 3.3-16 塩化物の装荷量
- 表 3.3-17 各試験における塩中元素濃度
- 表 3.3-18 各試験における金属装荷量
- 表 3.3-19 Ga 合金化試験における塩中の各元素量
- 表 3.3-20 Ga 合金化試験における Ga 中元素量
- 表 3.3-21 Ga 合金化試験における分配係数
- 表 3.3-22 Ga 合金化試験における Ce に対する分離係数
- 表 3.3-23 Ga 脱合金化試験における Ga 中の各元素量と Ga 中での残留率
- 表 3.3-24 Ga 脱合金化試験における Cd に析出した元素量と存在率
- 表 3.3-25 Al 合金化試験における塩中の各元素量
- 表 3.3-26 Al 合金化試験における Al 中元素量
- 表 3.3-27 Al 合金化試験における分配係数
- 表 3.3-28 Al 合金化試験における Ce に対する分離係数
- 表 3.3-29 Al 脱合金化試験における Al 中の各元素量と Al 中での残留率
- 表 3.3-30 Al 合金試験における Ga に析出した元素量と存在率

3.4 章

- 表 3.4-1 金属燃料(10 kg-HM 当たり)、PWR 酸化物燃料(10 kg-HM 当たり)および高レベル廃液(PWR 酸化物燃料 1 ton-U を処理した際に発生する平均的な廃液)中の元素組成
- 表 3.4-2 分離ステップ電解浴中の元素組成
- 表 3.4-3 評価に用いた非平衡状態での Ce に対する分離係数
- 表 3.4-4 金属燃料(10 kg-HM)中 U の 90 %を固体陰極に、10 %を Ga 中に回収する際に、Ga 中に回収される元素組成(mol)
- 表 3.4-5 PWR 酸化物燃料(10 kg-HM)中 U の 99 %を固体陰極に、1 %を Ga 中に回収する際に、Ga 中に回収される元素組成(mol)
- 表 3.4-6 高レベル廃液(PWR 酸化物燃料 1 ton-U を処理した際に発生する平均的な廃液)中 U の

70 %を固体陰極に、30 %を Ga 中に回収する際に、Ga 中に回収される元素組成(mol)

図一覧

[2 章]

図 2-1 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概念図。

図 2-2 研究開発体制図

[3 章]

3.1 章

図 3.1-1 電気化学測定実験装置図

図 3.1-2 窓を開けたアルミナチューブ

図 3.1-3 還元抽出試験概念図

図 3.1-4 熔融 LiCl-KCl 中(771 K)における(a)Ta 電極及び(b)液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は(a)100 mVs⁻¹ 及び(b)10 mVs⁻¹

図 3.1-5 熔融 LiCl-KCl 中(723 K)における(a)Ta 電極及び(b)液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は(a)100 mVs⁻¹ 及び(b)10 mVs⁻¹

図 3.1-6 熔融 LiCl-KCl 中(815 K)における(a)Ta 電極及び(b)液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は(a)100 mVs⁻¹ 及び(b)10 mVs⁻¹

図 3.1-7 熔融 LiCl-KCl-2wt%CeCl₃ 中(773 K)における(a)Ta 電極及び(b)液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は(a)100 mVs⁻¹ 及び(b)10 mVs⁻¹

図 3.1-8 熔融 LiCl-KCl-2wt%CeCl₃ 中(723 K)における(a)Ta 電極及び(b)液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は(a)100 mVs⁻¹ 及び(b)10 mVs⁻¹

図 3.1-9 熔融 LiCl-KCl-2wt%CeCl₃ 中(823 K)における(a)Ta 電極及び(b)液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は(a)100 mVs⁻¹ 及び(b)10 mVs⁻¹

図 3.1-10 熔融 LiCl-KCl-2wt%NdCl₃ 中(773 K)における(a)Ta 電極及び(b)液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は(a)100 mVs⁻¹ 及び(b)10 mVs⁻¹

図 3.1-11 熔融 LiCl-KCl-2wt%NdCl₃ 中(723 K)における(a)Ta 電極及び(b)液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は(a)100 mVs⁻¹ 及び(b)10 mVs⁻¹

図 3.1-12 熔融 LiCl-KCl-2wt%NdCl₃ 中(823 K)における(a)Ta 電極及び(b)液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は(a)100 mVs⁻¹ 及び(b)10 mVs⁻¹

図 3.1-13 熔融 LiCl-KCl 中における(a)液体 Ga-Li 合金の浸漬電位(vs. Ag⁺/Ag) および(b)液体 Ga-Li 合金の浸漬電位(vs. Li⁺/Li)。C_{Li}は液体 Ga 中 Li 濃度(mol 分率)

図 3.1-14 熔融 LiCl-KCl-2wt%CeCl₃ 中における(a)液体 Ga-Ce 合金の浸漬電位(vs. Ag⁺/Ag) および(b)液体 Ga-Ce 合金の浸漬電位(vs. Ce³⁺/Ce)。C_{Ce}は液体 Ga 中 Ce 濃度(mol 分率)

図 3.1-15 熔融 LiCl-KCl-CeCl₃(773 K)中での-20 mA 定電流電解時の液体 Ga 電極電位経時変化

図 3.1-16 熔融 LiCl-KCl-CeCl₃(773 K)中での-20 mA 定電流電解後の液体 Ga 電極表面写真

図 3.1-17 LiCl-KCl-RECl₃/Ga 系(773 K)での還元抽出試験における塩中濃度変化

- 図 3.1-18 LiCl-KCl-RECl₃/Ga 系 (773 K) での還元抽出試験における液体 Ga 中濃度変化
- 図 3.1-19 LiCl-KCl-RECl₃/Ga 系 (973 K) での還元抽出試験における塩中濃度と添加 Ga-Li 合金重量の関係
- 図 3.1-20 LiCl-KCl-RECl₃/Ga 系 (973 K) での還元抽出試験における液体 Ga 中濃度と添加 Ga-Li 合金重量の関係
- 図 3.1-21 LiCl-KCl-RECl₃/Ga 系 (773 K 及び 973 K) での還元抽出試験における分配係数。実線は Ce の分配係数
- 図 3.1-22 Al 電極にもちいたアルミナ管
- 図 3.1-23 熔融 LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃ 中 (773 K) における (a) Ta 電極及び (b) 液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は (a) 100 mVs⁻¹ 及び (b) 10 mVs⁻¹
- 図 3.1-24 熔融 LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃ 中 (723 K) における (a) Ta 電極及び (b) 液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は (a) 100 mVs⁻¹ 及び (b) 10 mVs⁻¹
- 図 3.1-25 熔融 LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃ 中 (823 K) における (a) Ta 電極及び (b) 液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は (a) 100 mVs⁻¹ 及び (b) 10 mVs⁻¹
- 図 3.1-26 熔融 LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃ 中における電気化学測定後の液体 Ga 電極の外観写真
- 図 3.1-27 熔融 LiCl-KCl-2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃ 中 (773 K) における (a) Ta 電極及び (b) 液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は (a) 100 mVs⁻¹ 及び (b) 10 mVs⁻¹
- 図 3.1-28 熔融 LiCl-KCl-2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃ 中 (723 K) における (a) Ta 電極及び (b) 液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は (a) 100 mVs⁻¹ 及び (b) 10 mVs⁻¹
- 図 3.1-29 熔融 LiCl-KCl-2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃ 中 (823 K) における (a) Ta 電極及び (b) 液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は (a) 100 mVs⁻¹ 及び (b) 10 mVs⁻¹
- 図 3.1-30 液体 Ga 電極の分極測定結果 (723 K) : (△) 熔融 LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃ 中、(□) 熔融 LiCl-KCl-2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃ 中、(○) 熔融 LiCl-KCl-2wt%NdCl₃ 中及び (◇) 熔融 LiCl-KCl-2wt%CeCl₃ 中
- 図 3.1-31 液体 Ga 電極の分極測定結果 (773 K) : (△) 熔融 LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃ 中、(□) 熔融 LiCl-KCl-2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃ 中、(○) 熔融 LiCl-KCl-2wt%NdCl₃ 中及び (◇) 熔融 LiCl-KCl-2wt%CeCl₃ 中
- 図 3.1-32 液体 Ga 電極の分極測定結果 (823 K) : (△) 熔融 LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃ 中、(□) 熔融 LiCl-KCl-2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃ 中、(○) 熔融 LiCl-KCl-2wt%NdCl₃ 中及び (◇) 熔融 LiCl-KCl-2wt%CeCl₃ 中
- 図 3.1-33 熔融 LiCl-KCl-2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃ 中における (a) 液体 Ga-Pu 合金の浸漬電位 (vs. Ag⁺/Ag) および (b) 液体 Ga-Pu 合金の浸漬電位 (vs. Pu³⁺/Pu) 。C_{Pu} は液体 Ga 中 Pu 濃度 (mol 分率)
- 図 3.1-34 熔融 LiCl-KCl 中 (973 K) における (a) Ta 電極及び (b) 液体 Al 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は (a) 100 mVs⁻¹ 及び (b) 10 mVs⁻¹
- 図 3.1-35 (a) 熔融 LiCl-KCl-1.6wt%CeCl₃ 中 (浴温 973 K、点線) および (b) 熔融 LiCl-KCl-1wt%NdCl₃ 中 (浴温 956 K、実線) における液体 Al 電極のサイクリックボルタモグラム。(b) では Al 溶出電位において補正している。
- 図 3.1-36 熔融 LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃ 中 (973 K) における (a) Ta 電極及び (b) 液体 Al 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は (a) 100 mVs⁻¹ 及び (b) 10 mVs⁻¹

図 3.1-37 熔融 $\text{LiCl-KCl-2wt\%PuCl}_3\text{-0.02wt\%AmCl}_3$ 中 (973 K) における (a) Ta 電極及び (b) 液体 Al 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は (a) 100 mVs^{-1} 及び (b) 10 mVs^{-1}

図 3.1-38 熔融 $\text{LiCl-KCl-2wt\%CeCl}_3$ 中 (773 K) における (a) 液体 Ga 電極を用いた 1.164 V 定電位電解時 (RUN4-Ce) の電流の経時変化および (b) 形成した液体 Ga-Ce 合金電極を用いた 1.714 V 定電位電解時 (RUN4-Ce) の電流の経時変化

図 3.1-39 熔融 $\text{LiCl-KCl-2wt\%NdCl}_3$ 中 (773 K) における (a) 液体 Ga 電極を用いた 1.208 V 定電位電解時 (RUN4-Nd) の電流の経時変化および (b) 形成した液体 Ga-Nd 合金電極を用いた 1.708 V 定電位電解時 (RUN4-Nd) の電流の経時変化

図 3.1-40 熔融 $\text{LiCl-KCl-1.6wt\%UCl}_3$ 中 (773 K) における (a) 液体 Ga 電極を用いた 1.432 V 定電位電解時 (RUN1-U) の電流の経時変化および (b) 形成した液体 Ga-U 合金電極を用いた 1.732 V 定電位電解時 (RUN1-U) の電流の経時変化

図 3.1-41 熔融 $\text{LiCl-KCl-2wt\%PuCl}_3\text{-0.02wt\%AmCl}_3$ 中 (773 K) における (a) 液体 Ga 電極を用いた 1.293 V 定電位電解時 (RUN1-Pu) の電流の経時変化および (b) 形成した液体 Ga-Pu 合金電極を用いた 1.643 V 定電位電解時 (RUN1-Pu) の電流の経時変化

図 3.1-42 熔融 $\text{LiCl-KCl-2wt\%PuCl}_3\text{-0.02wt\%AmCl}_3$ 中 (773 K) における液体 Ga 電極を用いた 1.293 V 定電位電解時 ((a) RUN2-Pu および (b) RUN3-Pu) の電流の経時変化

3.2 章

図 3.2-1 実験装置図. (a) 作用極 (液体 Al 電極もしくは Mo 線電極)、(b) 参照極 (Ag^+/Ag 電極)、(c) 対極 (グラッシーカーボン電極).

図 3.2-2 液体 Al 電極の構造. 窓型に穴を空けたアルミナ保護管 (外径 13、内径 9 mm) の中に 2-4 mm に切断した Al 線を充填し、アルミナ絶縁管 (外径 2、内径 1 mm) 中に通した Ta 線をリードとした.

図 3.2-3 熔融 NaCl-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. 温度: 700°C 、電位走査速度: 10、50、 100 mV s^{-1} .

図 3.2-4 (a) 熔融 NaCl-KCl-PrCl_3 (0.50 mol% added) 中における液体 Al 電極及び Mo 線電極のサイクリックボルタモグラム (電流密度範囲: $-2 \sim 0.5 \text{ mA cm}^{-2}$). (b) 同じサイクリックボルタモグラムの拡大図 (電流密度範囲: $-0.4 \sim 0.4 \text{ mA cm}^{-2}$). 温度: 973 K、電位走査速度: 10 及び 50 mV s^{-1} (液体 Al 電極)、 50 mV s^{-1} (Mo 電極).

図 3.2-5 熔融 NaCl-KCl-PrCl_3 (0.50 mol%) 中における液体 Al 電極のサイクリックボルタモグラム. 温度: 973 K、電位走査速度: $10 \sim 500 \text{ mV s}^{-1}$ (液体 Al 電極).

図 3.2-6 熔融 NaCl-KCl-PrCl_3 (0.5 mol%) 中における液体 Al 電極の開回路電位の経時変化. 温度: 973 K、初期電解条件: -15 mA で 30 分.

図 3.2-7 (a) 定電位電解後のサンプルの SEM 像. (b) 拡大 SEM 像および EDX 分析結果. 電解条件: 0.2 V (vs. Na^+/Na) で 60 分.

図 3.2-8 定電位電解後のサンプルの XRD パターン. 上 (赤線): 0.5 V、30 分. 下 (黒線): 0.2 V、60 分.

図 3.2-9 熔融 NaCl-KCl-PrCl_3 (0.50 mol%) 中における液体 Al 電極の Pr 合金化および脱合金化の際の電流応答. 温度: 973 K、合金化電位: 0.2 V (vs. Na^+/Na)、脱合金化電位: 1.1 V (vs.

Na⁺/Na).

図 3.2-10 脱合金化後の電極外観と Al 電極部分の断面写真および断面 SEM 像.

3.3 章

図 3.3-1 還元抽出試験装置概略

図 3.3-2 Al 系還元抽出試験で得た塩サンプル

図 3.3-3 Al 系還元抽出試験における塩中の各元素濃度の変化

図 3.3-4 Al 系還元抽出試験における Al 中の各元素濃度の変化

図 3.3-5 Ga 系還元抽出試験で得た塩サンプル

図 3.3-6 Ga 系還元抽出試験における塩中の各元素濃度の変化

図 3.3-7 Ga 系還元抽出試験における Ga 中の各元素濃度の変化

図 3.3-8 Ga 系還元試験後の攪拌羽外観

図 3.3-9 Al 系還元抽出試験における分配係数の関係

図 3.3-10 Ga 系還元抽出試験における分配係数の関係

図 3.3-11 試験装置の概略

図 3.3-12 試験の全体フロー

図 3.3-13 試験前の LiCl-KCl-(U, Pu, Am, La, Ce, Nd, Gd)Cl₃ 塩の CV 測定結果

図 3.3-14 Ga 電極の CV 測定結果 (RUN-GA1~RUN-GA4)

図 3.3-15 RUN-GA1 (定電位電解) 時の電流変化

図 3.3-16 RUN-GA2~4 (定電流電解) 時の電位変化

図 3.3-17 Ga 合金化試験 (RUN-GA1~RUN-GA4) 時の塩中の U, Pu, Am 量

図 3.3-18 Ga 合金化試験 (RUN-GA1~RUN-GA4) 時の塩中 La, Ce, Nd, Gd 量

図 3.3-19 Ga 合金化試験における Ce の分配係数に対する各元素の分配係数

図 3.3-20 Ga 脱合金化試験前の LiCl-KCl-(U, Pu, Am)Cl₃ 塩の CV 測定結果

図 3.3-21 Ga 電極の CV 測定結果 (RUN-GA5)

図 3.3-22 RUN-GA5 (定電位電解) 時の電流変化

図 3.3-23 Ga 脱合金化試験 (RUN-GA5, 6) 時の塩中の元素量

図 3.3-24 Al 電極の CV 測定結果 (RUN-AL1)

図 3.3-25 RUN-AL1 (定電位電解) 時の電流変化

図 3.3-26 Al 合金化試験 (RUN-AL1) 時の塩中の元素量

図 3.3-27 Al 合金化試験における Ce の分配係数に対する各元素の分配係数

図 3.3-28 Al 脱合金化試験 (RUN-AL2) 時の塩中の元素量

図 3.3-29 RUN-AL2 (定電位電解) 時の電流変化および対極の電位変化

3.4 章

図 3.4-1 液体 Ga 電極を用いた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概念図

概略

長半減期核種である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、照射済燃料からアクチニドを分離回収する技術の開発が必須である。本事業「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」では、化学的性質が似ている希土類核分裂生成物から分離し、アクチニドを回収する新規な乾式処理プロセスを提案している。

提案プロセスは、溶融塩中における新規な電気化学的“合金形成・脱合金化”反応系を用いた以下の2つのステップからなる。まず第1ステップ(分離ステップ)においては、溶融塩化物中で照射済燃料を金属製バスケットに装荷し、これ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)を溶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なため、アクチニド合金を優先的に陰極で形成(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(回収ステップ)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溶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Cdを蒸留分離することにより金属として最終的に回収される。提案プロセスの分離性能を評価するためには、溶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)の特性を明らかにする必要がある。しかし、これまでに溶融塩化物中において液体Ga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知られていない。そこで本事業では、まず溶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。このような目標を達成するために以下の開発課題を設定した。

(1) アクチニドまたは希土類を含む溶融塩化物中における液体金属電極挙動(担当機関：電力中央研究所)

1-①希土類を含む溶融塩化物中での液体Ga電極の基礎特性

1-②アクチニドを含む溶融塩化物中での液体Alおよび液体Ga電極の基礎特性

1-③液体Ga合金形成・脱合金化挙動

(2) 希土類を含む溶融塩化物中における液体Al電極の挙動(再委託先：京都大学)

2-①希土類を含む溶融塩化物中での液体Al電極の基礎特性

2-②液体Al-希土類合金形成・脱合金化挙動

(3) アクチニドおよび希土類を含む溶融塩化物中における合金形成・脱合金化プロセス試験(再

委託先：原子力機構)

3-①アクチニド及び希土類を含む熔融塩化物中における平衡分配挙動

3-②液体Ga-アクチニドおよび液体Al-アクチニド合金形成・脱合金化プロセス試験

(4)高い分離性能を持つ乾式処理プロセスの設計・評価(担当機関：電力中央研究所)

上記課題を着実に実施した結果、液体 Ga 電極を採用した提案プロセスは、従来の乾式法より 1 桁高いマイナーアクチニド/希土類分離性能をもつことが示された。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、提案プロセスを適用すれば、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できるため、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となる。

分離・変換システムにおいて要求される年間処理量を満足する設備概念設計(電解槽基数、電解槽 1 基当たりの固体陰極や液体 Ga 電極基数、電解槽規模、塩処理や回収ステップも含めたシステムの最適化)を行うためには、今後、本事業で得られた結果に基づき工学規模試験へと発展させることが求められるが、本事業を通じて以下の課題が明らかとなった。

- ・ Np および Cm の非平衡状態での分離係数を測定する必要がある
- ・ 液体 Ga 中 U 溶解度が低いため、分離ステップにおいて液体 Ga 中に固相を析出させないためには、1 日に何度も液体 Ga を交換する必要がある。液体 Ga 中溶解度を超えて電解を継続させた際の固相の析出挙動やアクチニド/希土類分離係数を明らかにし、分離ステップにおける液体 Ga 交換回数の低減策を検討する
- ・ 液体 Ga の攪拌が処理速度向上に与える効果を明らかにする
- ・ 使用済燃料を使用したホット試験を実施し、高線量下での課題を明らかにする

本事業の提案プロセスでは、マイナーアクチニドを希土類から分離して回収することを目的としているが、本事業での成果の他分野への応用として、希土類間分離が挙げられる。化学的性質が酷似している希土類元素どうしを分離して回収することは非常に困難であるが、希土類元素のリサイクル分野においては必要不可欠な技術である。本事業成果より、液体 Ga 電極や液体 Al 電極を用いた場合の Ce を基準とした分離係数として、Nd は約 0.6、Gd は約 0.09、La は約 0.1 と求められており、希土類間でも分離を行うことが可能であることを示している。提案プロセスを使用済燃料ではなく分離したい希土類元素を含む合金に適用すれば、高い希土類間分離性能を持つ乾式処理プロセスの構築が期待される。

以下に得られた主な成果を開発課題ごとに示す。

(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(担当機関：電力中央研究所)

熔融塩化物中において液体Ga電極および液体Al電極を用いた電気化学測定を行い、液体Ga電極および液体Al電極の使用に適した電位領域や、各種合金形成・脱合金化電位を求めた。得られた結果に基づき各種合金形成・脱合金化試験を行い、液体Ga-アクチニドおよび液体Ga-希土

類合金形成・脱合金化の電流効率(約100%)および電極反応速度(電流値)の経時変化を明らかにした。また、液体Ga電極挙動や液体Ga電極による分配挙動を理解する上で重要な熱力学量である液体Ga中U、Pu、LiおよびCeの活量係数を本事業で新たに測定した。

(2) 希土類を含む溶融塩化物中における液体Al電極の挙動 (担当機関：京都大学)

溶融NaCl-KCl-PrCl₃中において液体Al電極を用いた電気化学測定を行い、Al-Pr合金形成・脱合金化電位を明らかにした。得られた結果に基づきAl-Pr合金形成・脱合金化試験を行い、電流効率および電極反応速度(電流値)の経時変化を明らかにした。また、液体Al電極挙動や液体Al電極による分離挙動を理解する上で重要な液体Al-Pr中のPr活量などの熱力学データを求めた。

(3) アクチニド及び希土類を含む溶融塩化物中における合金形成・脱合金化プロセス試験 (担当機関：原子力機構)

アクチニド及び希土類を含む溶融LiCl-KCl中において液体GaまたはAlへの還元抽出試験を行い、平衡分配挙動を明らかにした。また、同様の溶融塩化物中において液体Ga-アクチニドおよび液体Al-アクチニド合金形成試験を行い、非平衡状態での分離係数を求めた。液体Ga電極において、電流密度15 mA/cm²/wt%AnでのCe基準の分離係数は、Uが 4.5×10^2 、Puが 2.2×10^2 、Amが 1.4×10^2 と高いことが分かった。また、形成した液体Ga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(脱合金化率も高い(95~98%))が確認された。合金形成・脱合金化時の電極反応速度(電流値)や電位の経時変化を明らかにした。

(4) 高い分離性能を持つ乾式処理プロセスの設計・評価

液体Ga電極を用いることで高いPu・Am/希土類分離係数が得られることが示されたことから、液体Ga電極を採用した提案プロセスにおいて金属燃料、酸化物燃料、高レベル廃液を処理した際のマイナーアクチニド/希土類分離性能および処理速度を評価した。その結果、金属燃料、酸化物燃料、高レベル廃液のいずれの処理においても、分離ステップで液体Ga中に回収されるマイナーアクチニド/希土類モル比(金属燃料：14、酸化物燃料：16、高レベル廃液：19)は、従来の乾式法よりも一桁高い値であることが示された。また、固体陰極1基(Uの選択的回収)と液体Ga電極1基(Ga表面積1000 cm²、Ga金属の深さ20 cm)当たりの処理速度は、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 t-Uから発生する高レベル廃液の処理量/日と評価された。

1. はじめに

分離・変換シナリオでは、長半減期核種である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る放射性廃棄物の潜在的有害度低減を目指している。これにより、処分場面積の削減や廃棄体管理期間の短縮など、放射性廃棄物の処理・処分体系における設計の自由度の増加が期待される。しかし、分離・変換シナリオを実現し、放射性廃棄物の環境負荷を低減するためには、MAの核変換技術の確立とともに、照射済燃料からアクチニドを分離回収する技術の開発が必須である。特に化学的性質が似ている希土類核分裂生成物(FP)から分離し、アクチニドを回収することは容易ではなく、重要な技術開発課題である。

照射済燃料からのアクチニド回収方法の一つとして乾式法が挙げられる。乾式法は、溶融塩や液体金属を反応媒体とした化学・電気化学プロセスであり、以下の特長を有している。

①溶融塩は、湿式法で用いられる水溶液や有機溶媒と比べて耐放射線性が高いため、高燃焼度燃料や冷却期間が短い燃料にも適用できる、

②Puが常にMAに随伴されるため核拡散抵抗性が高い、

③臨界量が大きく、またバッチプロセスという特長を生かすことで、状況に応じたコンパクトなシステムを設計することができる、

④湿式法で処理することが困難な化学形の燃料にも適用できる。

様々なMA含有量、燃焼度や化学形が検討されている分離・変換シナリオにおいては、上記の特長を有する乾式法によるアクチニドの回収が適していると言える。しかしながら、従来の乾式法では希土類FPとPu・MAとの分離性能が高くない。そのため、分離・変換シナリオにおいて特に高MA含有燃料を対象とする場合には、燃料製造工程において、原料中の希土類FP濃度が高いことによる偏析相形成が懸念され、均質な燃料の製造が困難となる。そこで本事業「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」では、上記の乾式法の特長を生かしつつ希土類FPとPu・MAとの分離性能が高い新規なアクチニド回収方法を提案している。

本成果報告書は、2カ年計画の総合成果報告である。

2. 業務計画

2.1 全体計画

図 2-1 に示すように、本事業で提案するプロセスは 2 つのステップからなる。第 1 ステップ (図 2-1(A)) では、アクチニド (An) を希土類 (RE) FP から分離し、第 2 ステップ (図 2-1(B)) においてアクチニドを回収する。まず第 1 ステップにおいては、熔融塩化物中で照射済燃料を金属製バスケットに装荷し、これを陽極として電解を行うことで、燃料中のアクチニド(2.1-1 式)および希土類(2.1-2 式)を熔融塩化物中にイオンとして溶出させる。



このとき、陰極材料として希土類よりもアクチニドと合金を形成しやすい金属を用いると、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な金属を用いると、アクチニド合金を優先的に陰極で形成(2.1-3 式)させることが可能である。



これにより、アクチニドを希土類から分離することができ、高いアクチニド/希土類分離係数が期待される。一方、アクチニド金属析出電位は希土類金属析出電位よりも大きく貴である[1]。このことは、アクチニドを合金ではなく金属として陰極に回収することによっても高い分離係数を得られることを意味している。しかしながら、アクチニド金属析出電位は、 Am^{2+} や Nd^{2+} のサブハライド(複数の価数を取りうる場合に、最高の価数よりも小さな価数で安定に存在するハライド塩のこと)生成電位よりも卑であるため、アクチニドを金属として回収する際には、サブハライドの生成(2.1-4 式、2.1-5 式)も同時に進行する。



このサブハライドは陽極で再び酸化(2.1-6 式、2.1-7 式)される。



このような陰極でのサブハライド生成と陽極でのサブハライドの再酸化が繰り返されると(循環電流発生)、アクチニド回収の電流効率が低下し大きな問題となる。しかし、本提案プロセスで用いる合金形成電位は、サブハライド生成電位よりも貴であり循環電流は発生しないことから、

高い電流効率でアクチニドを希土類から分離することが可能である。

第 2 ステップ(図 2-1(B))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(2. 1-8 式)させるとともに、液体 Cd 陰極にアクチニドを回収する(2. 1-9 式)。



液体 Cd 中のアクチニドは Cd を蒸留分離することにより金属として回収される。この Cd 蒸留分離プロセスは従来の乾式法の一工程であり、その技術は確立されている[2]。なお、本プロセスによるアクチニド分離回収を繰り返し行くと、第 1 ステップの電解槽中に希土類 FP が蓄積し、アクチニド/希土類分離性能が低下することが予想される。そのため、希土類 FP を熔融塩化物中から定期的に除去する必要がある。これには、従来の乾式法の塩処理プロセス(熔融塩化物中のアクチニドを還元抽出により液体金属中に回収した後、希土類 FP をゼオライトに吸着させて熔融塩化物中から取り除く)を適用することができる[3、4]。

ここまで述べたように、高いアクチニド/希土類分離係数を得るためのキーテクノロジーは、熔融塩化物中における電気化学的“合金形成(2. 1-3 式)・脱合金化(2. 1-8 式)”反応である。この“合金形成・脱合金化”反応を固体電極上で行う場合には、プロセスを繰り返すことで固体基板が脆くなることが懸念される。さらに、“合金形成・脱合金化”反応の律速過程は、合金中の拡散と考えられるが、一般的に固体金属中の拡散係数は小さい。そこで、本事業ではプロセス温度において液体である金属を電極材料に用いる。このことで、“合金形成・脱合金化”を繰り返した際の脆化は起こらない。また液体金属中の拡散係数は固体金属中よりも大きく、さらに液体金属は機械的に攪拌することが可能であることから、より速やかな電極反応の進行が期待される。プロセス温度において液体である金属のうち Cd、Ga、Al を用いた場合の平衡状態におけるアクチニド/希土類分離係数が報告されている(表 2-1)[5-7]。表 2-1 より、Ga や Al は、従来の乾式法において用いられる Cd よりも 1 桁大きなアクチニド/希土類分離係数を持つことが分かる。よって、Ga 及び Al は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な可能性のある金属であると考えられ、本事業において電極材料として採用する。

一方、これまでに熔融塩化物中において液体 Ga 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知られていない。そこでまず、熔融塩化物中における液体 Ga 及び液体 Al 電極の基礎特性を把握する。次に、基礎的知見に基づき、合金形成・脱合金化プロセス試験を行う。最終的には得られる結果に基づき、提案プロセスの評価を行うとともに、次段階である工学規模試験に向けた課題を明らかにする。このような目標を達成するために設定した研究開発項目および 2 年間の研究スケジュールを表 2-2 に示す。研究開発体制を図 2-2 に示すように、本技術開発は、電力中央研究所が総括代表機関となり、京都大学及び日本原子力研究開発機構と連携して実施する。

2.2 成果の目標及び業務の実施方法

各研究開発項目の細部計画と担当機関は以下の通りである

(1) アクチニド又は希土類を含む溶融塩化物中における液体金属電極挙動 (担当機関：電力中央研究所)

1-①希土類を含む溶融塩化物中での液体 Ga 電極の基礎物性

希土類塩化物を含む溶融塩化物中における液体 Ga 電極を用いた各種電気化学測定結果から、希土類合金形成・脱合金化に係わる基礎データ(合金形成・脱合金化電位)や分離性能に係わる熱力学量を取得する。また液体 Ga 中への希土類分配試験を行い、平衡状態での分離係数を調べる。

1-②アクチニドを含む溶融塩化物中での液体 Al 及び液体 Ga 電極の基礎物性

アクチニド塩化物を含む溶融塩化物中における液体 Ga 電極及び液体 Al 電極を用いた各種電気化学測定結果から、アクチニド合金形成・脱合金化に係わる基礎データ(合金形成・脱合金化電位)や分離性能に係わる熱力学量を取得する。

1-③液体 Ga 合金形成・脱合金化挙動

電気化学的に液体 Ga-希土類合金及び液体 Ga-アクチニド合金を形成する試験を実施する。また、得られた液体 Ga 合金から希土類及びアクチニドを電気化学的に溶出させる試験を実施する。合金形成時及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、電極反応速度や電流効率等のプロセスパラメータを取得する。

(2) 希土類を含む溶融塩化物中における液体 Al 電極の挙動 (担当機関：京都大学)

2-①希土類を含む溶融塩化物中での液体 Al 電極の基礎物性

希土類塩化物を含む溶融塩化物中において液体 Al 電極を用いた各種電気化学測定結果から、合金形成・脱合金化に係わる基礎データ(合金形成・脱合金化電位)や分離性能に係わる熱力学量を取得する。

2-②液体 Al-希土類合金形成・脱合金化挙動

電気化学的に液体 Al-希土類合金を形成する試験を実施する。また、得られた液体 Al-希土類合金から希土類を電気化学的に溶出させる試験を実施する。合金形成時及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、電極反応速度や電流効率等のプロセスパラメータを取得する。

(3) アクチニド及び希土類を含む溶融塩化物中における合金形成・脱合金化プロセス試験 (担当機関：原子力機構)

3-①アクチニド及び希土類を含む溶融塩化物中における平衡分配挙動

アクチニド塩化物(UCl_3 、 $PuCl_3$ 、 $AmCl_3$)及び希土類塩化物を含む溶融塩化物中(浴温 773~973 K)において、液体 Al 及び液体 Ga 中へのアクチニド/希土類分配試験を実施し、平衡状態での分離係数を取得する。

3-②液体 Ga-アクチニド及び液体 Al-アクチニド合金形成・脱合金化挙動

3-①と同様の熔融塩中において、電気化学的に液体 Ga-アクチニド合金及び液体 Al-アクチニド合金を形成する試験を実施する。また、得られた合金からアクチニドを電気化学的に溶出させる試験を実施する。合金形成時及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、電極反応速度や電流効率等のプロセスパラメータを取得するとともに、非平衡状態でのアクチニド/希土類分離係数を求める。

(4) 高い分離性能を持つ乾式処理プロセスの設計・評価(担当機関：電力中央研究所)

研究開発項目 1、2、3 において得られる結果を総合して、Pu・MA/希土類 FP 分離・回収プロセスを設計し、分離性能を評価する。

(5) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進める。

2 章の参考文献

- [1] 小山正史、魚住浩一、飯塚政利、坂村義治、木下賢介、電力中央研究所報告 調査報告 T93033 (1994 年).
- [2] T. Kato, M. Iizuka, T. Inoue, T. Iwai and Y. Arai, J. Nucl. Mater., 340 (2005) 259.
- [3] K. Kinoshita, T. Tsukada and T. Ogata, J. Nucl. Sci. Technol., 44 (2007) 1557.
- [4] K. Uozumi, H. Miura and T. Tsukada, Proc. FR09, Kyoto, Japan, December 2009, No. s05-22P.
- [5] T. Koyama, T.R. Johnson and D.F. Fischer, J. Alloys Comp. 189 (1992) 37.
- [6] T. Toda, T. Maruyama, K. Moritani, H. Moriyama and H. Hayashi, J. Nucl. Sci. Technol., 46 (2009) 18.
- [7] O. Conocar, N. Douyere and J. Lcquement, J. Nucl. Mater., 344 (2005) 136.

表 2-1 溶融塩/液体金属系の平衡状態における Ce を基準とする分離係数の報告例 [5-7]

元素	系	Ce 基準分離係数
Pu	LiCl-KCl/Cd 773 K [5]	21
	LiF-AlF ₃ /Al (-Cu) 1103 K [6], [7]	604
	LiCl-KCl/Ga 773 K [6]	260
Am	LiCl-KCl/Cd 773 K [5]	15
	LiF-AlF ₃ /Al (-Cu) 1103 K [6], [7]	319
	LiCl-KCl/Ga 773 K [6]	112

表 2-2 全体計画

	H25 年度	H26 年度
(1) アクチニド又は希土類を含む溶融塩化物中における液体金属電極挙動		
1-①希土類を含む溶融塩化物中での液体 Ga 電極の基礎特性	←→	←→
1-②アクチニドを含む溶融塩化物中での液体 Al 及び液体 Ga 電極の基礎特性	←→	←→
1-③液体 Ga 合金形成・脱合金化挙動		←→
(2) 希土類を含む溶融塩化物中における液体 Al 電極の挙動(京都大学)		
2-①希土類を含む溶融塩化物中での液体 Al 電極の基礎特性	←→	←→
2-②液体 Al-希土類合金形成・脱合金化挙動		←→
(3) アクチニド及び希土類を含む溶融塩化物中における合金形成・脱合金化プロセス試験(原子力機構)		
3-①アクチニド及び希土類を含む溶融塩化物中における平衡分配挙動	←→	
3-②液体 Ga-アクチニド及び液体 Al-アクチニド合金形成・脱合金化プロセス試験		←→
(4) 高い分離性能を持つ乾式処理プロセスの設計・評価		←→
(5) 研究推進	←→	←→

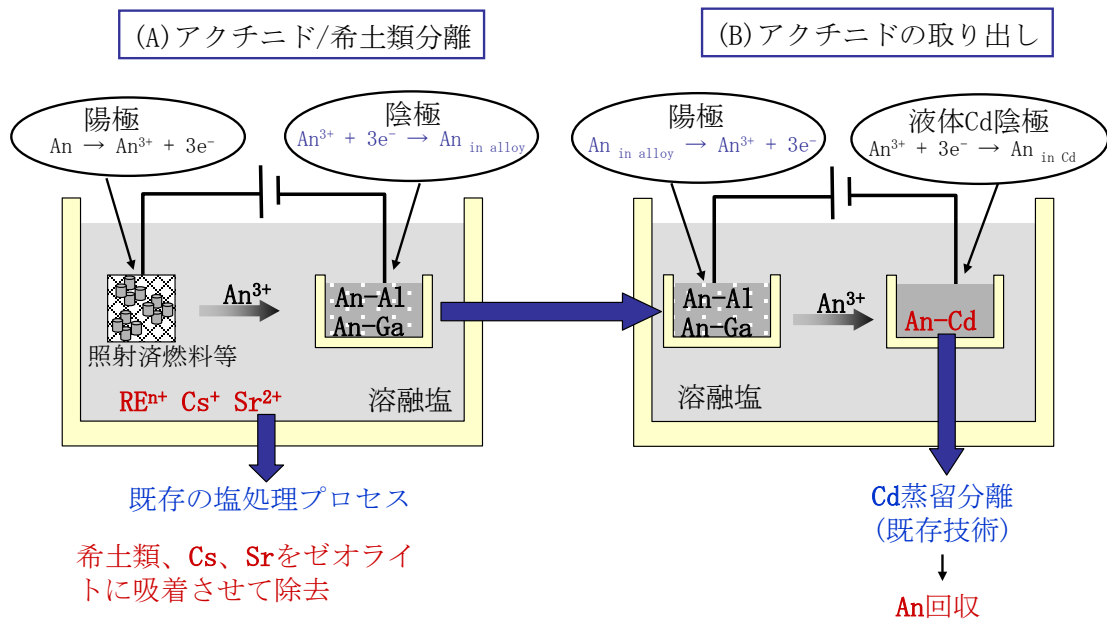


図 2-1 マイナーアクチニド/希土類分離性能の高い乾式処理プロセスの概念図。

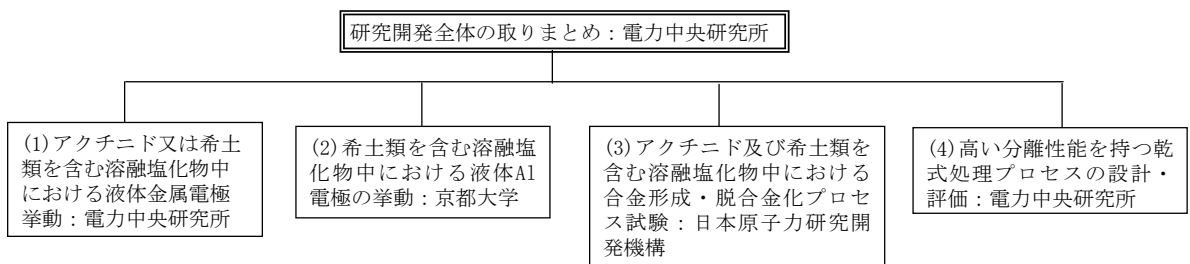


図 2-2 研究開発体制図

3. 実施内容及び成果

3.1 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(H25～H26)

3.1.1 希土類を含む熔融塩化物中での液体 Ga 電極の基礎特性

3.1.1.1 目的と概要

2.1 章において述べたように、本事業では熔融塩化物中の液体 Ga 電極又は液体 Al 電極における合金形成・脱合金化反応を用いた新規なプロセスを提案している。提案プロセスを評価するためには、その合金形成・脱合金化反応の特性を詳細に検討する必要がある。しかしながら、液体 Ga や液体 Al を熔融塩化物中において電極材として使用したという例は非常に少ない。そのため、まずは熔融塩化物中における液体 Ga 電極及び液体 Al 電極の基礎的な電気化学挙動から明らかにする必要がある。3.1.1 節では、液体 Ga 電極に関して熔融 LiCl-KCl 及び希土類塩化物を含む熔融 LiCl-KCl 中において以下の検討を行った結果について述べる。

熔融 LiCl-KCl(浴温 723 K～823 K)中において、液体 Ga 電極を用いた電気化学測定(サイクリックボルタンメトリー)を行い、熔融 LiCl-KCl 中における液体 Ga 電極の挙動を調べた。次に、希土類塩化物($CeCl_3$ 又は $NdCl_3$)を含む熔融 LiCl-KCl 中において液体 Ga 電極を用いたサイクリックボルタンメトリーを実施することで、液体 Ga-希土類合金形成・脱合金化に係わる基礎データ(合金形成・脱合金化電位)を取得した。

また、液体 Ga-Li 合金電極および液体 Ga-Ce 合金電極を用いた電気化学測定より、液体 Ga 中 Li や Ce の活量係数を求めた。これは、液体 Ga 電極挙動や液体 Ga を用いたアクチニド/希土類分配挙動を理解するうえで重要な熱力学量である。

さらに、3.3 章で述べるように、提案プロセスのアクチニド/希土類分離性能を評価する上で重要な熔融塩化物/液体 Ga 系及び熔融塩化物/液体 Al 系におけるアクチニド及び希土類の平衡分配挙動に関する報告も限定的である。3.3 章に示す結果を希土類に関して補完することを目的とした以下の還元抽出試験について、3.1.1 節に述べる。LiCl-KCl- $RECl_3$ /Ga 系(RE: La, Ce, Pr, Nd, Eu 及び Gd)における還元抽出試験(浴温 773 K 及び 973 K)を行い、平衡状態での各希土類元素の分配挙動を評価した。

3.1.1.2 実験方法

潮解性の高い塩化物や活性の高い金属を使用するため、すべての試験はアルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。グローブボックス内の酸素及び水分濃度は常に数 ppm 以下に制御されている。

3.1.1.3(a)～(d)に述べる電気化学測定試験は図 3.1-1 に示す装置を用いて行った。各部の詳細を以下に示す。

- ・電解浴：共晶組成の熔融 LiCl-KCl(LiCl : KCl = 58.8 : 41.2 mol、純度 99.9 %、融点 625 K、APL 製)、熔融 LiCl-KCl に $CeCl_3$ (純度 99.9 %、APL 製) 又は $NdCl_3$ (純度 99.9 %、APL 製)をそれぞれ 2 wt%添加したものを適宜用いた。これらの塩約 150 g をアルミナ坩堝(SSA-S、ニッカトー製)に装荷し、723 K～823 K において熔融した。

- ・電気化学測定：三電極方式で行った。作用極には、Ta 線(1 mm ϕ 、純度 99.95 %、ニラコ製)電極、液体 Ga 電極、液体 Ga-Li 合金電極または液体 Ga-Ce 合金電極を適宜用いた。液体 Ga 電極は、Ga 金属(約 25 g、純度 99.9999 %、ニラコ製)をアルミナ坩堝(内径 24 mm、SSA-S、ニッカトー

製)に装荷し、Ta 線(1 mmφ)でリードを取った構造である。液体 Ga-Li 合金電極は、Ga-Li 合金(約 5 g、合金中 Li 濃度は 0.838 mol%または 0.289 mol%)を図 3.1-2 のように窓を設けたアルミナチューブ(内径 16 mm、SSA-S、ニッカトー製)に装荷し、Ta 線(1 mmφ)でリードを取った構造である。液体 Ga-Ce 合金電極は、液体 Ga-Li 合金電極を熔融 LiCl-KCl-2wt%CeCl₃に浸漬し、以下の交換反応を進行させることで作製した。



表 3.1-1 に示す種々の Ce 濃度は、上記反応により作製した液体 Ga-Ce 合金(Ce 濃度 0.304 mol%)の一部を採取し、金属 Ga(純度 99.9999 %、ニラコ製)で希釈することにより調製した。液体 Ga 電極、液体 Ga-Li 合金電極および液体 Ga-Ce 合金電極の Ta 線リードは、熔融塩には接触しないようにアルミナ絶縁管(SSA-S、ニッカトー製)で覆った。対極には、Ta 線(1 mmφ)電極または W 線(1 mmφ)電極を用いた。参照極には、Ag/AgCl 参照極を用いた。これは、ムライト管(HB、ニッカトー製)内に LiCl-KCl-1wt%AgCl(純度 99.9 %、APL 製)を装荷し、Ag 線(1 mmφ、純度 99.99 %、ニラコ製)でリードをとった構造である。本章に示す電位はすべて、Ta 線電極上に電析させた Li 金属の示す電位を基準として校正した。電位・電流制御には、ポテンショ/ガルバナスタット(VERSASTAT4-200、プリンストンアプライドリサーチ社製)を用いた。

・分析：液体 Ga-Li 合金、液体 Ga-Ce 合金および液体 Ga-Nd 合金の一部を採取し、濃硝酸中に加熱溶解した。溶解後に 1N 硝酸で適宜希釈し、液体 Ga 中 Li、Ce および Nd 濃度を誘導結合プラズマ(ICP)発光分析により測定した。

3.1.1.3(e)に述べる還元抽出試験は図 3.1-3 に示す体系で行った。詳細を以下に示す。還元抽出試験の手順や解析・評価手法は 3.3.1.2 に述べるとおりである。

・熔融塩：共晶組成の熔融 LiCl-KCl(純度 99.9 %、APL 製)に次の希土類塩化物を添加したものをアルミナ坩堝に装荷し、773 K 又は 973 K で熔融して用いた：LaCl₃(純度 99.9 %、APL 製)、CeCl₃(純度 99.99 %、APL 製)、PrCl₃(純度 99.9 %、APL 製)、NdCl₃(純度 99.9 %、APL 製)、EuCl₃(純度 99.9 %、APL 製)、GdCl₃(純度 99.9 %、APL 製)。各塩化物の装荷量は表 3.1-2 に示すとおりである。

・Ga 金属(純度 99.9999 %、ニラコ製)：塩とともにアルミナ坩堝に装荷した。装荷量を表 3.1-2 に示す。

・還元剤：Ga-Li 合金を用いた。Ga-Li 合金の作成方法は 3.3.1.2 に述べるとおりである。合金中平均 Li 濃度は 3.8 wt%である。Ga-Li 合金添加量を表 3.1-2 に示す。

・分析：還元剤を投入してから約 24 時間後に熔融塩相及び液体 Ga 相の一部をサンプリングした。塩サンプルは 1N 硝酸中に溶解し、Ga サンプルは濃硝酸中に加熱溶解した。溶解後、1N 硝酸で適宜希釈し、サンプル中の希土類濃度を ICP 発光分析により測定した。

3.1.1.3 結果及び考察

(a) 熔融 LiCl-KCl 中での液体 Ga 電極挙動

図 3.1-4 に熔融 LiCl-KCl 中 (浴温 771 K) での Ta 電極及び液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。Ta 電極の CV には、0 V(vs. Li⁺/Li)付近に還元電流の立ち上がりとこれに対応する酸化電流のみが観測された。これらは、それぞれ Li 金属析出(3.1-2 式)及びその溶出(3.1-3 式)に起因する電流である。



液体 Ga 電極の CV には、1.1 V 付近に還元電流の急激な立ち上がり及びこれに対応する酸化電流ピークが観察された。これらは、液体 Ga 中への Li 析出(3.1-4 式)及び液体 Ga 中 Li の溶出(3.1-5 式)に起因すると考えられる。



この結果から、提案プロセスにおいてアクチニド-Ga 合金形成反応(2.1-3 式)を利用する際に、1.1 V よりも卑な電位領域では液体 Ga 中への Li 析出(3.1-4 式)が副反応として進行することが示唆される。また、急激な酸化電流の立ち上がり及びこれに対応する還元電流ピークが 1.9 V 付近に観察された。これらは、液体 Ga の溶出(3.1-6 式)及び液体 Ga 析出(3.1-7 式)に起因すると考えられる[1]。



よって、提案プロセスにおいてアクチニド-Ga 合金からのアクチニド脱合金化反応(2.1-8 式)を利用する際に、1.9 V よりも貴な電位領域では液体 Ga の溶出(3.1-6 式)が副反応として進行することが考えられる。以上の結果から、熔融 LiCl-KCl(771 K)中では、1.1 V から 1.9 V が液体 Ga 電極の使用に適する電位領域であることが分かった。

異なる浴温度の熔融 LiCl-KCl(浴温 723 K 及び 815 K)中においても、Ta 電極及び液体 Ga 電極を用いたサイクリックボルタメトリーを行った(図 3.1-5 及び 3.1-6)。771 K での結果と同様に、Ta 電極を用いた CV には、Li 金属析出(3.1-2 式)及びその溶出(3.1-3 式)に起因する還元電流及び酸化電流のみが 0 V 付近に観察された。また、液体 Ga 電極を用いた CV に、液体 Ga 中への Li 析出(3.1-4 式)・液体 Ga 中 Li の溶出(3.1-5 式)及び液体 Ga 溶出(3.1-6 式)・液体 Ga 析出

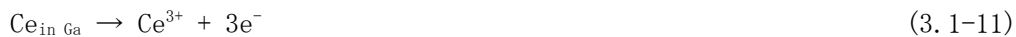
(3.1-7 式)に起因する酸化還元対が観測された。液体 Ga 中への Li 析出及び液体 Ga の溶出はそれぞれ、アクチニド-Ga 合金形成及び脱合金化の際の副反応となると考えられる。723 K 及び 815 K においてはそれぞれ、1.1 V から 1.95 V 及び 1.2 V から 1.85 V が液体 Ga 電極の使用に適する電位領域であることが分かった。

(b) 溶融 LiCl-KCl-CeCl₃ 中での液体 Ga 電極挙動

図 3.1-7 に溶融 LiCl-KCl-2wt%CeCl₃ (浴温 773 K) 中での Ta 電極及び液体 Ga 電極の CV を示す。Ta 電極の CV には、0 V 付近の Li 金属析出(3.1-2 式)・溶出(3.1-3 式)に起因する酸化還元対の他に、0.36 V 付近の還元電流ピーク及び 0.53 V 付近の酸化電流ピークが観測された。これらは、Ce 金属析出(3.1-8 式)及び Ce 金属溶出(3.1-9 式)に起因する[1、2]。



液体 Ga 電極の CV では、1.32 V 付近に還元電流の立ち上がり及び酸化電流ピークが観察された。これらは、CeCl₃ を添加していない溶融 LiCl-KCl 中では観察されなかった電流であり、液体 Ga 中への Ce 析出(3.1-10 式)及び液体 Ga 中 Ce の溶出(3.1-11 式)に起因すると考えられる。



以上の結果から、1.32 V よりも卑な電位領域において Ce-Ga 合金が形成し、貴な電位領域においては Ce-Ga 合金からの Ce 脱合金化が進行することが示された。

浴温 723 K 及び 823 K においてもサイクリックボルタンメトリーを行った(図 3.1-8 及び 3.1-9)。773 K の結果と同様に、Ta 電極の CV には、Li 金属析出(3.1-2 式)・溶出(3.1-3 式)及び Ce 金属析出(3.1-8 式)・溶出(3.1-9 式)に起因する酸化還元対が観測された。また、液体 Ga 電極の CV には、還元電流の立ち上がり及び酸化電流ピークが 1.31 V(723 K)、1.33 V(823 K)付近に観察された。これらは液体 Ga 中への Ce 析出(3.1-10 式)及び液体 Ga 中 Ce の溶出(3.1-11 式)に起因すると考えられ、1.31 V(723 K)又は 1.33 V(823 K)よりも卑な電位領域において Ce-Ga 合金が形成し、貴な電位領域においては Ce-Ga 合金からの Ce 脱合金化が進行することが示された。

(c) 溶融 LiCl-KCl-NdCl₃ 中での液体 Ga 電極挙動

溶融 LiCl-KCl-2wt%NdCl₃ (浴温 773 K) 中において Ta 電極及び液体 Ga 電極を用いたサイクリックボルタンメトリーを行った(図 3.1-10)。Ta 電極の CV には、0 V 付近に Li 金属析出(3.1-2 式)・溶出(3.1-3 式)に起因する酸化還元対が観察された。この他に、0.6 V 付近からの緩やかな還元電流の増加及び 0.35 V 付近に還元電流ピークが、0.53 V 付近に酸化電流ピークとそのショルダーピークが 0.71 V 付近に見られた。0.35 V 及び 0.53 V の酸化還元電流ピーク対は、それ

ぞれ Nd 金属析出(3. 1-12 式)及びその溶出(3. 1-13 式)に起因すると考えられる[1、3]。



また、熔融 LiCl-KCl 中においては Nd^{2+} が安定に存在すると報告されていることから、0.6 V 付近からの緩やかな還元電流増加及び 0.71 V 付近のショルダーピークは、それぞれ(3. 1-14 式)及び(3. 1-15 式)に起因すると考えられる[3]。



液体 Ga 電極の CV では、1.32 V 付近に還元電流の立ち上がり及び酸化電流ピークが観察された。これらは、 NdCl_3 を添加していない熔融 LiCl-KCl 中では観察されなかった電流であり、液体 Ga 中への Nd 析出(3. 1-16 式)及び液体 Ga 中 Nd の溶出(3. 1-17 式)に起因すると考えられる。



以上の結果から、1.32 V よりも卑な電位領域において Nd-Ga 合金が形成し、貴な電位領域においては Nd-Ga 合金からの Nd 脱合金化が進行することが示された。またこの電位は、 Nd^{2+} サブハライドが生成(3. 1-14 式)する電位よりも十分に貴である。つまり、液体 Ga 電極を用いることで、 Nd^{2+} サブハライド生成による循環電流発生(電流効率低下)の問題が回避されることが示された。

図 3. 1-11 及び 3. 1-12 に浴温 723 K 及び 823 K における CV をそれぞれ示す。773 K における結果と同様に、Ta 電極の CV には、Li 金属析出(3. 1-2 式)・溶出(3. 1-3 式)、Nd 金属析出(3. 1-12 式)・溶出(3. 1-13 式)及び $\text{Nd}^{3+}/\text{Nd}^{2+}$ に起因する酸化還元対(3. 1-14 式、3. 1-15 式)が観測された。また、液体 Ga 電極の CV には、還元電流の立ち上がり及び酸化電流ピークが 1.31 V(723 K)、1.33 V(823 K)付近に観察された。これらは液体 Ga 中への Nd 析出(3. 1-16 式)及び液体 Ga 中 Nd の溶出(3. 1-17 式)に起因すると考えられ、1.31 V(723 K)又は 1.33 V(823 K)よりも卑な電位領域において Nd-Ga 合金が形成し、貴な電位領域においては Nd-Ga 合金からの Nd 脱合金化が進行することが示された。

(d) 液体 Ga 中 Li および Ce の活量係数測定

3. 1. 1. 3 (a)-(c)に述べたように、液体 Ga 電極を用いた電気化学測定により、液体 Ga-希土類の合金形成・脱合金化電位 E (3. 1-18 式)は、希土類金属の酸化還元電位 E^* (3. 1-19 式)よりも大きく貴である。この違いは、液体 Ga 中希土類の活量 a_M が純金属(活量 1)よりも小さいことを意

味し、3.1-20 式より液体 Ga 中濃度 C_M および活量係数 γ_M を用いて表される。

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right) \quad (3.1-18)$$

$$E^* = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (3.1-19)$$

$$E - E^* = \Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1}{a_M} \right) = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1}{\gamma_M} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1}{C_M} \right) \quad (3.1-20)$$

ここで、 E^0 は標準酸化還元電位、 R は気体定数、 T は温度、 F はファラデー定数、 n は反応電子数、 $a_{M^{n+}}$ は熔融塩中 M^{n+} イオンの活量である。また平衡状態での元素 M を基準とする元素 N の分離係数 SF は、液体 Ga 中活量係数 γ_M 、 γ_N を用いて以下のように表される。

$$\begin{aligned} E_M^0 - E_N^0 = \Delta E^0 &= \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{M^{3+}}/a_{N^{3+}}}{a_M/a_N} \right) = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\gamma_{M^{n+}}/\gamma_{N^{n+}}}{\gamma_M/\gamma_N} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{M^{n+}}/C_{N^{n+}}}{C_M/C_N} \right) \\ &= \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\gamma_{M^{n+}}/\gamma_{N^{n+}}}{\gamma_M/\gamma_N} \right) + \frac{RT}{nF} \ln(SF) \end{aligned} \quad (3.1-21)$$

ここで、 $\gamma_{M^{n+}}$ および $\gamma_{N^{n+}}$ はそれぞれ、熔融塩中 M^{n+} および N^{n+} イオンの活量係数、 $C_{M^{n+}}$ および $C_{N^{n+}}$ はそれぞれ、熔融塩中 M^{n+} および N^{n+} イオンの濃度である。このように、液体 Ga 中の活量係数は、熔融塩中での液体 Ga 電極の電気化学挙動や分離性能を理解する上で重要な物性値である。本節では、液体 Ga 中 Li および Ce の活量係数測定について述べる。

液体 Ga 中 Li の活量係数は起電力測定法により求めた：浴温 723 K、773 K、823 K の熔融 LiCl-KCl 中において液体 Ga-Li 合金の浸漬電位(3.1-18 式)を測定する。Ta 線電極上に電気化学的に析出させた Li 金属の示す電位(3.1-19 式)を測定し、Li 金属析出電位基準の液体 Ga-Li 合金浸漬電位(=起電力 ΔE (3.1-20 式))を求める。3.1-20 式より活量係数 γ_{Li} は ΔE および Ga 中 Li 濃度 C_{Li} を用いて求められる。表 3.1-3 に測定された液体 Ga-Li 合金浸漬電位(V vs. Ag^+/Ag) および起電力(V vs. Li^+/Li)をまとめる。また図 3.1-13 に、各浴温における液体 Ga-Li 合金の浸漬電位および起電力を液体 Ga 中 Li 濃度に対してプロットした。表 3.1-4 に各測定点において 3.1-20 式より求めた液体 Ga 中 Li の活量係数を示す。液体 Ga 中 Li 濃度 0.838 mol% および 0.289 mol% において、ほぼ等しい活量係数が得られていることから、この濃度範囲(0.289 ~ 0.838 mol%) においては、液体 Ga 中 Li の活量係数は一定であると考えられる。液体 Ga 中 Li 濃

度 0.838 mol%および 0.289 mol%における活量係数の平均値は、 7.37×10^{-4} (723 K)、 1.51×10^{-3} (773 K)、 2.48×10^{-3} (823 K)と求めた。また表 3.1-4 には、活量係数を用いて定義される相対部分モル過剰自由エネルギー ΔG^{ex} もあわせて示す。

$$\Delta G^{ex} = RT \ln \gamma \quad (3.1-22)$$

液体 Ga 中 Ce の活量係数測定も、Li の場合と同様に起電力測定法により行った。浴温 723 K、773 K、823 K の熔融 LiCl-KCl-2wt%CeCl₃ 中において、液体 Ga-Ce 合金の浸漬電位を Ta 線電極上に析出させた Ce 金属の示す電位を基準として測定した。浸漬電位および起電力の測定結果を表 3.1-5 に示す。また、液体 Ga-Ce 合金の浸漬電位、起電力の Ce 濃度依存性を図 3.1-14 に示す。ここで、下に述べるように 723 K における液体 Ga 中 Ce 溶解度は 0.241 mol%である。よって、Ce 濃度 0.304 mol%での起電力測定では、723 K においては Ce は飽和しており、Ce 濃度は 0.241 mol%とした。図 3.1-14 より、測定濃度範囲(液体 Ga 中 Ce 0.00402~0.304 mol%)において浸漬電位や起電力は $\ln(1/C_{Ce})$ に比例することが分かる。さらにその回帰曲線の傾きは、図 3.1-14 中の直角三角形により示される各温度における理論的な傾き ($=RT/3F$) とほぼ等しい。3.1-20 式より求めた活量係数を表 3.1-6 に示すように、測定した Ce 濃度範囲においてほぼ等しい活量係数が得られた。これらより、測定濃度範囲において液体 Ga 中 Ce の活量係数は一定であり、活量係数の平均値として、 7.85×10^{-14} (723 K)、 1.06×10^{-12} (773 K)、 9.12×10^{-12} (823 K)と得られた。また、表 3.1-6 には 3.1-22 式によって定義される相対部分モル過剰自由エネルギーをあわせて示す。

Ce-Ga 二元系状態図[4]において点線で示されているように、報告者の知る限り液体 Ga 中の Ce 溶解度は明確に決定されていない。そこで、固相の Ga-Ce 合金(Ga₆Ce)を共存させた液体 Ga-Ce 合金(つまり液体 Ga 中の Ce は飽和している)の起電力 ΔE^{sat} を測定し、以下に述べるように液体 Ga 中 Ce 溶解度 C_{sat} を求めた： ΔE^{sat} は 3.1-20 式より以下で表される。

$$E^{sat} - E^* = \Delta E^{sat} = \frac{RT}{3F} \ln \left(\frac{1}{a_{sat}} \right) = \frac{RT}{3F} \ln \left(\frac{1}{\gamma_{sat}} \right) + \frac{RT}{3F} \ln \left(\frac{1}{C_{sat}} \right) \quad (3.1-23)$$

ここで、 γ_{sat} は Ce が飽和の際の液体 Ga 中 Ce の活量係数、 C_{sat} は Ce 溶解度である。 γ_{sat} が Ce 溶解度以下での液体 Ga 中 Ce の活量係数と等しいとすると、3.1-18 式および 3.1-23 式より

$$\Delta E^{sat} - \Delta E = \frac{RT}{3F} \ln \left(\frac{C_{Ce}}{C_{sat}} \right) \quad (3.1-24)$$

よって、表 3.1-5 に示す Ce 溶解度以下における各起電力測定値 ΔE および ΔE^{sat} より Ce 溶解度を求めることが可能である。固相の Ga-Ce 合金(Ga₆Ce)を共存させた液体 Ga-Ce 合金は定電流電解により調整した。図 3.1-15 に-20 mA 定電流電解時の電位の経時変化を示す。通電量から電流

効率 100 %として求めた Ga 中 Ce 量は 0.84 mol%である。液体 Ga-Ce 合金形成の電流効率が 100 %であることは 3.1.3.3 で述べるとおりである。電解前後の液体 Ga 電極表面写真を図 3.1-16 に示すように、電解後には液体 Ga 表面に固相が析出している様子が観察された。このように定電流電解により作製した固相を共存させた液体 Ga-Ce 合金電極の起電力測定を行った(表 3.1-7)。3.1-24 式より求められる各測定点における Ce 溶解度を表 3.1-8 に示す。得られた値の平均値として、Ce 溶解度は、0.241 mol%(723 K)、0.442 mol%(773 K)、1.01 mol%(823 K)と求められた。

(e) 希土類を含む溶融塩化物中における平衡分配挙動

溶融 LiCl-KCl-RECl₃/液体 Ga 系(RE: La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd)における還元抽出試験を 773 K 及び 973 K において行った。ICP 分析結果から求めた塩及び Ga サンプル 1 g 中の希土類元素 mol 量を表 3.1-9、表 3.1-10 に示す。また、求めた mol 量を Ga-Li 合金添加量に対して図 3.1-17～3.1-20 にプロットした。Ga-Li 合金添加量の増加に応じて、塩中 La, Ce, Pr, Nd 及び Gd 量が減少し、Ga 中 La, Ce, Pr, Nd, Gd 量が増加した。塩中 Eu 量に変化は無く、Ga 中 Eu 濃度は ICP の検出下限値以下であった。3.3-4 式で定義する各元素の分配係数を表 3.1-11 に示す。また、各希土類元素の分配係数の対数を Ce の分配係数の対数に対して図 3.1-21 にプロットした。図 3.1-21 より、各プロットの回帰曲線の傾きは、3.3.1.2 に述べる理論値の 1 に近いことが分かる。

3.3-11 式で定義する Ce に対する分離係数を表 3.1-12 に示す。分離係数を 773 K と 973 K で比較すると、La, Pr, Gd の分離係数は 973 K では 773 K よりも 1 に近づく傾向が見られた。Nd の分離係数は 973 K と 773 K で大きな違いは見られなかった。773 K における Nd 及び Gd の分離係数は 3.3 章で得られた値とよく一致した。

3.1.2 アクチニドを含む溶融塩化物中での液体 Al 及び液体 Ga 電極の基礎特性

3.1.2.1 目的と概要

アクチニド合金形成・脱合金化反応の詳細な検討は、提案プロセスの評価に必要不可欠であるが、液体 Ga や液体 Al をアクチニド塩化物を含む溶融塩化物中において電極材として使用した報告はほとんどない。そのため、まずは液体 Ga 電極及び液体 Al 電極上におけるアクチニドの基礎的な電気化学挙動を明らかにする必要がある。そこで本節では、以下の検討を行った結果について述べる。

UCl₃又は PuCl₃(AmCl₃)を含む溶融 LiCl-KCl(浴温 723 K～823 K)中において液体 Ga を用いた電気化学測定(サイクリックボルタンメトリー)を実施することで、アクチニド-Ga 合金形成・脱合金化に係わる基礎データ(合金形成・脱合金化電位)を取得した。また、3.1.1 節において述べたように、液体 Ga 電極上でのアクチニドの挙動や液体 Ga によるアクチニドの分配挙動を理解するために重要な液体 Ga 中アクチニド(U および Pu)の活量係数を測定した。

溶融 LiCl-KCl(浴温 973 K)中において、液体 Al 電極を用いた電気化学測定(サイクリックボルタンメトリー)を行い、溶融 LiCl-KCl 中での液体 Al 電極挙動を調べた。次に、UCl₃又は PuCl₃(AmCl₃)を含む溶融 LiCl-KCl(浴温 973 K)中において液体 Al を用いた電気化学測定(サイクリックボルタンメトリー)を実施することで、アクチニド-Al 合金形成・脱合金化に係わる基礎

データ(合金形成・脱合金化電位)を取得した。

3.1.2.2 実験方法

潮解性の高い塩化物や活性の高い金属を使用するため、すべての試験はアルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。グローブボックス内の酸素及び水分濃度は 20 ppm 以下に制御されている。アクチニドを用いた試験はすべて、日本原子力研究開発機構の高レベル放射性物質研究施設(CPF)において行った。

試験は図 3.1-1 と同様の装置を用いて行った。詳細を以下に述べる。

・電解浴：共晶組成の熔融 LiCl-KCl(純度 99.9 %、APL 製、134 g)、LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃(154.6 g)又は LiCl-KCl-2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃(90 g)を用いた。これらの塩をアルミナ坩堝(SSA-S、ニッカトー製)に装荷し熔融した。

・電気化学測定：三電極方式で行った。作用極には、Ta 線(1 mmφ)電極、液体 Ga 電極、液体 Ga-U 合金電極、液体 Ga-Pu 合金電極及び液体 Al 電極を用いた。液体 Ga 電極は、3.1.1.2 に述べたものと同様の構造である。液体 Al 電極は、図 3.1-22 のように加工したアルミナ管(SSA-S、外径 10 mm、内径 5 mm、ニッカトー製)に、紙やすりで表面を研磨し長さ約 3 mm に切断した Al 線(1 mmφ、約 0.5 g、99.999 %、ニラコ製)を装荷した構造である。液体 Ga-Pu 合金電極は、Ga-Li 合金約 5 g を装荷したアルミナ坩堝(内径 13 mm、SSA-S)を熔融 LiCl-KCl-2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃中に浸漬し、以下の反応により作製した。



このように作製した液体 Ga-Pu 合金(Pu 濃度 0.083 mol%)の一部を採取し、金属 Ga で希釈することにより表 3.1-13 に示す様々な Pu 濃度の合金を調製した。同様に、Ga-Li 合金(Ga-3.8wt%Li 合金 0.078g+Ga 金属 5.520g)を LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃に浸漬し、以下の反応により液体 Ga-U 合金電極を作製した。



液体 Ga 中 U 溶解度は、0.0163 mol%(721 K)、0.0345 mol%(772 K)、0.0869 mol%(827 K)と報告されており[5]、上記反応により作製した液体 Ga 中 U 濃度は飽和濃度を超えたと考えられる。よって、3.1.2.3(b)において述べる活量係数測定において、上記のように化学的に調製した液体 Ga-U 合金中 U 濃度は飽和濃度とした。また、液体 Ga 電極(Ga 金属:5.697 g)を作用極に用いた-0.95 V(vs. Ag⁺/Ag)定電位電解により、電気化学的にも液体 Ga-U 合金電極を作製した(3.1-29 式)。3.2.2 節に示すように、液体 Ga-U 合金形成の電流効率は 100 %であり、通電量は 3.0 C であることからここで作製した液体 Ga-U 合金の U 濃度は 0.013 mol %である。液体 Al 電極、液体 Ga-U 合金電極及び液体 Ga-Pu 合金電極のリードには Ta 線(1 mmφ)を用い、これは液体 Al、液体 Ga-U 合金、液体 Ga-Pu 合金に接触し熔融塩には接触しないようにアルミナ絶縁管(SSA-S、ニッカトー製)で覆っている。対極には、Ta 線(1 mmφ)電極又は W 線(1 mmφ、99.95 %、ニラコ製)電極を用いた。参照極には、3.1.1.2 に述べたものと同様の Ag/AgCl 参照極を用いた。本章に示

す電位はすべて、Ta 線電極上に析出した Li 金属の示す電位を基準として較正した。電位・電流制御には、ポテンシヨ/ガルバナスタット (VERSASTAT4-200、プリンストンアプライドリサーチ社製又は HZ-3000、北斗電工製) を用いた。

・分析：液体 Ga-U 合金および液体 Ga-Pu 合金の一部を採取し、濃硝酸中に加熱溶解した。溶解後に 1N 硝酸で適宜希釈し、液体 Ga 中 U 濃度および Pu 濃度を誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析により測定した。

3.1.2.3 結果及び考察

(a) 溶融 LiCl-KCl-UCl₃ 中及び溶融 LiCl-KCl-PuCl₃-AmCl₃ 中での液体 Ga 電極挙動

図 3.1-23 に溶融 LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃ (浴温 773 K) 中での Ta 電極及び液体 Ga 電極の CV を示す。Ta 電極の CV には、0 V 付近の Li 金属析出 (3.1-2 式)・溶出 (3.1-3 式) に起因する酸化還元対の他に、1.0 V 付近に U 金属析出 (3.1-27 式) 及びその溶出 (3.1-28 式) に起因する酸化還元電流ピークが観測された [1、6]。



液体 Ga 電極の CV では、1.55 V 付近に還元電流の立ち上がり及び酸化電流ピークが観察された。これらは、UCl₃ を添加していない溶融 LiCl-KCl 中では観察されなかった電流であり、液体 Ga 中への U 析出 (3.1-29 式) 及び液体 Ga 中 U の溶出 (3.1-30 式) に起因すると考えられる。



以上の結果から、1.55 V よりも卑な電位領域において U-Ga 合金が形成し、貴な電位領域においては U-Ga 合金からの U 脱合金化が進行することが示された。

浴温 723 K 及び 823 K においても 773 K の結果と同様に、Ta 電極の CV には、Li 金属析出 (3.1-2 式)・溶出 (3.1-3 式) 及び U 金属析出 (3.1-27 式)・溶出 (3.1-28 式) に起因する酸化還元対が観測された (図 3.1-24 及び 3.1-25)。また、液体 Ga 電極の CV には、1.58 V (723 K)、1.54 V (823 K) 付近に還元電流の立ち上がり及び酸化電流ピークが観察された。これらは液体 Ga 中への U 析出 (3.1-29 式) 及び液体 Ga 中 U の溶出 (3.1-30 式) に起因すると考えられ、1.58 V (723 K) 又は 1.54 V (823 K) よりも卑な電位領域において U-Ga 合金が形成し、貴な電位領域においては U-Ga 合金からの U 脱合金化が進行することが示された。

図 3.1-26 に試験後の液体 Ga 電極外観を示す。アルミナ坩堝の縁及び液体 Ga 表面には UCl₃ 由来の濃紫色の塩が付着している様子が見られる。純液体 Ga 金属をアルミナ坩堝に装荷した際には、アルミナ坩堝との濡れ性が悪いためアルミナ坩堝内の液体 Ga 表面が中央に向かって盛り上がる。しかし、理由は現在のところ不明であるが、試験後に得られた U-Ga 合金ではアルミナ

との濡れ性がよく、図 3.1-26 のようにアルミナ坩堝内の液体 Ga 表面は平らであった。

2wt%PuCl₃ 及び 0.02wt%AmCl₃ を含む熔融 LiCl-KCl (773 K) 中での Ta 電極及び液体 Ga 電極の CV を図 3.1-27 に示す。Ta 電極の CV には、0 V 付近の Li 金属析出(3.1-2 式)・溶出(3.1-3 式)に起因する酸化還元対の他に、0.8 V 付近に Pu 金属析出(3.1-31 式)及びその溶出(3.1-32 式)に起因する酸化還元ピークが観測された[1、7]。



液体 Ga 電極の CV では、1.4 V 付近に還元電流の立ち上がり及び酸化電流ピークが観察された。これらは、PuCl₃ や AmCl₃ を添加していない熔融 LiCl-KCl 中では観察されなかった電流であり、液体 Ga 中への Pu(Am)析出(3.1-33 式)及び液体 Ga 中 Pu(Am)の溶出(3.1-34 式)に起因すると考えられる。



以上の結果から、1.4 V よりも卑な電位領域において Pu(Am)-Ga 合金が形成し、貴な電位領域においては Pu(Am)-Ga 合金からの Pu(Am)脱合金化が進行することが示された。

浴温 723 K 及び 823 K においても 773 K の結果と同様に、Ta 電極の CV には、Li 金属析出(3.1-2 式)・溶出(3.1-3 式)及び Pu 金属析出(3.1-31 式)・溶出(3.1-32 式)に起因する酸化還元対が観測された(図 3.1-28 及び 3.1-29)。また、液体 Ga 電極の CV には、1.42 V(723 K)、1.39 V(823 K)付近に還元電流の立ち上がり及び酸化電流ピークが観察された。これらは液体 Ga 中への Pu(Am)析出(3.1-33 式)及び液体 Ga 中 Pu(Am)の溶出(3.1-34 式)に起因すると考えられ、1.42 V(723 K)又は 1.39 V(823 K)よりも卑な電位領域において Pu(Am)-Ga 合金が形成し、貴な電位領域においては Pu(Am)-Ga 合金からの Pu(Am)脱合金化が進行することが示された。

2wt%CeCl₃、2wt%NdCl₃、1.6wt%UCl₃ 又は 2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃ を含む熔融 LiCl-KCl 中において液体 Ga 電極の分極測定を行った。図 3.1-30、3.1-31、3.1-32 はそれぞれ 723 K、773 K、823 K で測定を行った結果である。CV から得られた結果と同様の電位領域において各合金形成が進行することが示されている。これらの図より、Ce-Ga 合金と Nd-Ga 合金形成はほぼ等しい電位領域において進行し、これら希土類合金形成よりも約 0.1 V 貴な電位において Pu(Am)-Ga 合金形成が進行することが分かる。この結果から、提案プロセスのアクチニド/希土類分離ステップにおいて、Pu(Am)-Ga 合金が形成し、希土類合金が形成しない電位(図 3.1-30~3.1-32 の点線で囲む電位領域)に液体 Ga 電極を保持することで、高い Pu(Am)/希土類分離性能が得られると期待される。

(b) 液体 Ga 中 U および Pu の活量係数測定

3.1.1.3(d)に述べた液体 Ga 中 Li および Ce の活量係数測定と同様に、液体 Ga 中 U および Pu の活量係数測定を起電力測定法により行った。浴温 723 K、773 K、823 K の熔融 LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃ 中において、液体 Ga-U 合金の浸漬電位を U 金属棒の示す電位を基準として測定した。測定結果、3.1-20 式より求めた各測定点における活量係数および 3.1-22 式で定義される相対部分モル過剰自由エネルギーを表 3.1-14 に示す。液体 Ga 中 U が飽和している際の相対部分モル過剰自由エネルギーが報告されており [8]、本研究での値とほぼ等しいことが分かる。

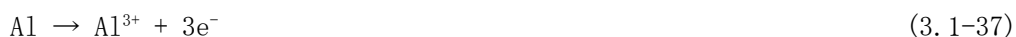
熔融 LiCl-KCl-2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃ 中(浴温 723 K、773 K、823 K)において、液体 Ga-Pu 合金の浸漬電位を Ta 線電極上に析出させた Pu 金属の示す電位を基準として測定した。測定結果を図 3.1-33 および表 3.1-15 に示す。図 3.1-33 より、浸漬電位や起電力は $\ln(1/C_{Pu})$ に比例することが分かる。またその回帰曲線の傾きは、図 3.1-33 中の直角三角形により示される各温度における理論的な傾き(=RT/3F)とほぼ等しい。各測定点において 3.1-20 式より求めた活量係数および 3.1-22 式によって定義される相対部分モル過剰自由エネルギーを表 3.1-16 に示すように、測定した Pu 濃度範囲(液体 Ga 中 Pu:0.0044~0.083 mol%)においてほぼ等しい活量係数が得られた。これらより、測定濃度範囲において液体 Ga 中 Pu の活量係数は一定であり、その平均値として、 1.95×10^{-10} (723 K)、 1.55×10^{-9} (773 K)、 7.55×10^{-9} (823 K) が得られた。

(c) 熔融 LiCl-KCl 中での液体 Al 電極挙動

図 3.1-34 に熔融 LiCl-KCl 中(973 K)での Ta 電極及び液体 Al 電極の CV を示す。Ta 電極の CV には、0 V 付近にするどい還元電流の立ち上がりとこれに対応する酸化電流が観測された。これらは、それぞれ Li 金属析出(3.1-2 式)及びその溶出(3.1-3 式)に起因する電流である。液体 Al 電極の CV には、0.9 V 付近に還元電流の立ち上がり及びこれに対応する酸化電流ピークが観察された。これらは、液体 Al 中への Li 析出(3.1-35)式及び液体 Al 中 Li の溶出(3.1-36)式に起因すると考えられる。



この結果から、提案プロセスのアクチニド/希土類分離ステップにおいてアクチニド-Al 合金形成反応(2.1-3 式)を利用する際に 0.9 V よりも卑な電位領域では液体 Al 中への Li 析出((3.1-35)式)が副反応として進行することが示唆される。また 1.3 V 付近に、急激な酸化電流の立ち上がり及びこれに対応する還元電流ピークが観察された。これらは、液体 Al の溶出(3.1-37 式)及び液体 Al 析出(3.1-38 式)に起因すると考えられる [1]。



よって、提案プロセスのアクチニド回収ステップにおいてアクチニド-Al 合金からのアクチニド

脱合金化反応(2.1-8 式)を利用する際に、1.3 V よりも貴な電位領域では液体 Al の溶出(3.1-37 式)が副反応として進行することが考えられる。以上の結果から、熔融 LiCl-KCl(973 K)中では、0.9 V から 1.3 V の電位領域において液体 Al 電極を使用することが望ましいことが示唆される。

(d) 熔融 LiCl-KCl-CeCl₃ 中及び熔融 LiCl-KCl-NdCl₃ 中での液体 Al 電極挙動

図 3.1-35 に熔融 LiCl-KCl-1.6wt%CeCl₃(浴温 973 K)および熔融 LiCl-KCl-1wt%NdCl₃(浴温 957 K)中での液体 Al 電極の CV を示す。熔融 LiCl-KCl-1.6wt%CeCl₃中での CV には、1.2 V 付近に還元電流の急激な立ち上がり及び酸化電流ピークが観察された。これは液体 Al 中への Ce 析出(3.1-39 式)および液体 Al 中 Ce の溶出(3.1-40 式)に起因すると考えられる。



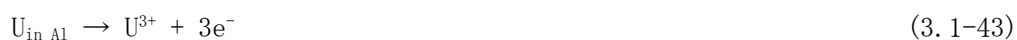
熔融 LiCl-KCl-1wt%NdCl₃中においても同様に、液体 Al 中への Nd 析出(3.1-41 式)および液体 Al 中 Nd の溶出(3.1-42 式)に起因すると考えられる還元電流の増加および酸化電流ピークが 1.2 V 付近に観察された。



熔融 LiCl-KCl-CeCl₃中及び熔融 LiCl-KCl-NdCl₃中ともに 1.3 V よりも貴な電位領域で観察された酸化電流は、熔融 LiCl-KCl 中での結果より、液体 Al の溶出(3.1-37 式)に起因すると考えられる。

(e) 熔融 LiCl-KCl-UCl₃ 中及び熔融 LiCl-KCl-PuCl₃-AmCl₃ 中での液体 Al 電極挙動

図 3.1-36 に熔融 LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃(浴温 973 K)中での Ta 電極及び液体 Al 電極の CV を示す。Ta 電極の CV には、0 V 付近の Li 金属析出(3.1-2 式)・溶出(3.1-3 式)に起因する酸化還元対の他に、1.0 V 付近に U 金属析出(3.1-27 式)及びその溶出(3.1-28 式)に起因する酸化還元ピークが観測された[1、6]。液体 Al 電極の CV には、1.3 V 付近に酸化電流の立ち上がり及び還元電流ピークが観察された。熔融 LiCl-KCl 中での結果とあわせて考えると、1.3 V よりも貴な電位領域では、液体 Al の溶出(3.1-37 式)と液体 Al 中 U の溶出(3.1-43 式)が同時に進行していることが示唆される。



また、1.3 V よりも卑な電位領域では、液体 Al 析出(3.1-38 式)と液体 Al 中への U 析出(3.1-44 式)が同時に進行していると思われる。



1 V 付近に見られる還元電流の増加及び酸化電流ピークは、3.1-44 式により形成した Al-U 合金表面での U 金属析出(3.1-27 式)及びその溶出(3.1-28 式)に起因すると考えられる。

2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃ を含む熔融 LiCl-KCl (973 K) 中での Ta 電極及び液体 Al 電極の CV を図 3.1-37 に示す。Ta 電極の CV には、0 V 付近の Li 金属析出(3.1-2 式)・溶出(3.1-3 式)に起因する酸化還元対の他に、0.7 V 付近に Pu 金属析出(3.1-31 式)及びその溶出(3.1-32 式)に起因する酸化還元ピークが観測された[1、7]。液体 Al 電極の CV には、1.2 V 付近に酸化電流の立ち上がり及び還元電流ピークが観察された。これらは、液体 Al 中 Pu(Am)の溶出(3.1-45 式)及び液体 Al 中への Pu(Am)の析出(3.1-46 式)に起因すると考えられる。



ただ、液体 Al の溶出(3.1-37 式)及び液体 Al 析出(3.1-38 式)が進行する電位に近いことから、これらも液体 Al 中 Pu(Am)の溶出(3.1-45 式)及び液体 Al 中への Pu(Am)の析出(3.1-46 式)とそれぞれ同時に進行していると思われる。以上のようなアクチニド-Al 合金形成・脱合金化電位が Al 析出・溶出電位に近いという結果は、3.3 章において述べるように、液体 Al と熔融塩中のアクチニドイオン(U³⁺、Pu³⁺、Am³⁺)との化学反応(3.3-12 式)により、Al 中にアクチニドが抽出されることと一致する。

以上の結果から、液体 Al 電極を提案プロセスに用いた場合、アクチニド回収ステップにおいて、合金中のアクチニドの溶出とともに Al の溶出も同時に進行することが定性的に示唆された。

3.1.3 液体 Ga 合金形成・脱合金化挙動

3.1.3.1 目的と概要

3.1.1 節および 3.1.2 節においては、液体 Ga 電極を用いて熔融塩中で電気化学測定を行い、合金形成・脱合金化反応に関する定性的なデータ(合金形成・脱合金化電位や液体 Ga 中活量係数)を得た。本事業で提案する乾式処理プロセスを評価するためには、合金形成・脱合金化反応の定量的なデータ(電流効率や電極反応速度)を明らかにすることが必要である。そこで本節では、3.1.1 節および 3.1.2 節で得られた定性的なデータをもとに、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・脱合金化試験を行い、電極反応速度(電流値)の経時変化や電流効率を明らかにすることを目的とした。

3.1.3.2 実験方法

潮解性の高い塩化物や活性の高い金属を使用するため、すべての試験はアルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。グローブボックス内の酸素及び水分濃度は 20 ppm 以下に制御されている。アクチニドを用いた試験はすべて、日本原子力研究開発機構の高レベル放射性物質研究施

設 (CPF) において行った。

実験は図 3.1-1 と同様の装置を用いて実施した。詳細を以下に述べる。

・電解浴：熔融 LiCl-KCl-1.6wt%CeCl₃ (純度 99.9 %、APL 製)、熔融 LiCl-KCl-2wt%NdCl₃ (純度 99.9 %、APL 製)、熔融 LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃ 又は熔融 LiCl-KCl-2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃ を用いた。これらの塩はアルミナ坩堝 (SSA-S、ニッカトー製) に装荷し、浴温は 773 K とした。

・電気化学測定：三電極方式で行った。合金形成時の作用極には液体 Ga 電極を用いた。液体 Ga 電極は、アルミナ坩堝 (内径 13 mm (液体 Ga-アクチニド系試験時) または内径 16 mm (液体 Ga-希土類系試験時)、SSA-S) に Ga 金属 7~15 g を装荷し、Ta 線電極でリードをとったものである。この Ta 線リードは液体 Ga 金属には接触し電解浴には接触しないようにアルミナ絶縁管で覆われている。脱合金化試験の際には、合金形成試験で作製した各液体 Ga 合金電極を作用極として用いた。液体 Ga-Ce 合金または液体 Ga-U 合金形成・脱合金化試験の際の対極には、Ce 金属棒または U 金属棒をそれぞれ用いた。金属棒は Ta 線 (1 mm φ) で保持するとともに、これをリードとした。液体 Ga-Nd 合金または液体 Ga-Pu 合金形成・脱合金化試験の際の対極には、液体 Ga-Nd 合金または液体 Ga-Pu 合金電極をそれぞれ用いた。この対極用液体 Ga-Pu 合金電極は 3.1.2.2 で述べた手法で作製した。対極用液体 Ga-Nd 合金電極は、Ga-Li 合金 (Ga 金属 15.091 g および Ga-3.8wt%Li 合金 0.178 g) を装荷したアルミナ坩堝 (内径 24 mm、SSA-S) を熔融 LiCl-KCl-2wt%NdCl₃ 中に浸漬し、以下の反応により作製した。



参照極には、3.1.1.2 に述べたものと同様の Ag/AgCl 参照極を用いた。本章に示す電位はすべて、Ta 線電極上に電析させた Li 金属の示す電位を基準として較正した。電位・電流制御には、ポテンショ/ガルバナスタット (VERSASTAT4-200、プリンストンアプライドリサーチ社製又は HZ-3000、北斗電工製) を用いた。

・分析：合金形成・脱合金化試験後の各液体 Ga 合金の一部を採取し、濃硝酸中に加熱溶解した。溶解後に 1N 硝酸で適宜希釈し、液体 Ga 中希土類 (Ce、Nd) およびアクチニド (U、Pu) 濃度を誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析により測定した。

3.1.3.3 結果及び考察

(a) 液体 Ga-希土類 (Ce、Nd) 合金形成・脱合金化

3.1.1 節で述べたように、液体 Ga 電極を用いたサイクリックボルタモメトリー (773 K) より、1.32 V よりも卑な電位領域において液体 Ga-希土類 (Ce、Nd) 合金が形成し、貴な電位領域において脱合金化が進行することが示唆されている。そこで、定電位電解による合金形成・脱合金化試験の条件を表 3.1-17 の通りに決定した。また、各合金形成試験における通電量は、液体 Ga 中濃度が溶解度以下となるように制御した (表 3.1-17)。Ce 溶解度は、3.1.1.3 より 0.442 mol% (773 K) であり、これは 18.4 C/g-Ga に相当する。Nd 溶解度は Ga-Nd 二元系状態図 [9] より約 7 mol% (773 K) であり、これは約 291 C/g-Ga に相当する。

図 3.1-38 (a) に、熔融 LiCl-KCl-1.6wt%CeCl₃ 中 (773 K) において液体 Ga 電極を用いた 1.164 V 定電位電解時 (RUN4-Ce) の電流の経時変化を示す。電解開始直後に約 50 mA の電流値が観測され

た後、約-20 mA まで急激に電流値が減少した。その後、電流値は-15 mA まで徐々に減少し、通電量 21 C (2.85 C/g-Ga) において電解を終了した。ここで観測された電流は液体 Ga 中への Ce 析出 (3.1-10 式) に起因すると考えられ、電流値の緩やかな減少は、Ce 析出に伴い液体 Ga 中 Ce 濃度が徐々に増加したためと思われる。引き続き、形成した液体 Ga-Ce 合金からの Ce 溶出 (脱合金化) 試験を行った。図 3.1-38 (b) に溶融 LiCl-KCl-1.6wt%CeCl₃ 中 (773 K) において液体 Ga-Ce 合金を用いた 1.714 V 定電位電解時 (RUN4-Ce) の電流の経時変化を示す。電解開始直後に非常に大きな電流値 (約 250 mA) が観測された後、約 50 mA まで電流値が急激に減少した。その後、電流値は緩やかに減少を続け、電流値が約 0.5 mA となった時点で電解を終了した。この酸化電流は液体 Ga 中 Ce の溶出 (3.1-11 式) に起因すると考えられ、通電量は 20.9 C であった。これは合金形成時の通電量 21 C とほぼ等しい。他の液体 Ga-Ce 合金形成試験 (RUN1-Ce~RUN3-Ce) においても、図 3.1-38 (a) と同様の電流経時変化が観察された。

図 3.1-39 (a) に溶融 LiCl-KCl-2wt%NdCl₃ 中 (773 K) における液体 Ga 電極を用いた 1.208V 定電位電解時 (RUN4-Nd) の電流の経時変化を示す。液体 Ga-Ce 合金形成時と同様に、電解開始直後に約-40 mA の電流値が観測された後、約-20 mA まで急激に減少した。その後、電流値は緩やかに減少し続け、電流値が約-10 mA となったところで電解を終了した。ここで観測された電流は液体 Ga 中への Nd の析出 (3.1-16 式) に起因すると考えられる。また、液体 Ga-Ce 合金形成時と同様に、緩やかな電流の減少は、電解の進行とともに液体 Ga 中 Nd 濃度が増加したためと思われる。図 3.1-39 (b) に形成した液体 Ga-Nd 合金電極を用いた 1.708 V 定電位電解時 (RUN4-Nd) の電流の経時変化を示す。電解開始直後は大きな電流 (約 300 mA) が観測されたが、約 50 mA まで急激に減衰し、その後電流値は緩やかに減少し続けた。電流値が約 0.5 mA より小さくなったところで電解を終了した。この酸化電流は液体 Ga-Nd 合金からの Nd 溶出 (脱合金化、3.1-17 式) に起因すると考えられる。通電量は 17.3 C であり、これは合金形成時の通電量 (17.5 C (2.02 C/g-Ga)) とほぼ等しい。他の液体 Ga-Nd 合金形成試験 (RUN1-Nd~RUN3-Nd, RUN5-Nd, RUN6-Nd) においても、図 3.1-39 (a) と同様の電流経時変化が観察された。

各合金形成試験終了後の液体 Ga-Ce および Ga-Nd 合金の一部を採取し、ICP 発光分析により液体 Ga 中 Ce および Nd 濃度を測定した。得られた結果より、液体 Ga-Ce 合金、液体 Ga-Nd 合金ともに合金形成の電流効率 (3.1-48 式) は約 100 % であることが確認された (表 3.1-18)。

(液体 Ga-希土類合金形成の電流効率)

$$= (\text{ICP 分析より求めた Ga 中希土類濃度に相当する電気量}) / (\text{通電量}) \quad (3.1-48)$$

また、脱合金化試験後の液体 Ga 合金中の Ce および Nd 濃度分析結果より、3.1-49 式により定義する脱合金化率を求めた (表 3.1-19)。

(液体 Ga-希土類の脱合金化率)

$$= 1 - (\text{ICP 分析より求めた脱合金化後の Ga 中希土類濃度}) / (\text{合金形成後の Ga 中希土類濃度}) \quad (3.1-49)$$

表 3.1-19 より分かるように、Ce、Nd ともに脱合金化率は非常に高く、液体 Ga 中のすべての Ce

および Nd が溶出したことが確認された。さらに、脱合金化に要した電気量は合金形成時の通電量と等しいことから、脱合金化の電流効率も約 100 %であることが示された。

(b) 液体 Ga-アクチニド(U、Pu)合金形成・脱合金化

3.1.2 節で述べたように、液体 Ga 電極を用いたサイクリックボルタモメトリー(773 K)より、U に関しては、1.55 V よりも卑な電位領域において合金形成が進行し、貴な電位領域においては脱合金化が進行すること、Pu に関しては、1.4 V よりも卑な電位領域において合金が形成し、貴な電位領域において脱合金化の進行することが示唆されている。そこで、定電位電解による液体 Ga-U および Ga-Pu 合金形成・脱合金化試験の条件を表 3.1-20 の通りに決定した。液体 Ga 中 U 溶解度および Pu 溶解度はそれぞれ 0.0345 mol%(772 K) [5] および 0.17 mol%(773±5 K) [10] と報告されている。これらは、それぞれ電気量 1.43 C/g-Ga および 7.06 C/g-Ga に相当する。表 3.1-20 に示すように、各合金形成試験における通電量は、液体 Ga 中濃度が溶解度以下となるように制御した。

図 3.1-40(a)に、熔融 LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃ 中(773 K)において液体 Ga 電極を用いた 1.432 V 定電位電解時(RUN1-U)の電流の経時変化を示す。液体 Ga-希土類(Ce、Nd)合金形成時と同様の電流の経時変化を示し、通電量が 4.75 C(0.82 C/g-Ga)となった時点で電解を終了した。ここで観測された還元電流は液体 Ga 中への U 析出(3.1-29 式)に起因すると考えられる。電流値が徐々に減少していったことは、液体 Ga 中に U が析出し、U 濃度が徐々に増加していったことに対応すると思われる。引き続き、形成した液体 Ga-U 合金を用いて脱合金化試験を行った。図 3.1-40(b)に熔融 LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃ 中(773 K)において液体 Ga-U 合金を用いた 1.732 V 定電位電解時(RUN1-U)の電流の経時変化を示す。電解開始直後に約 50 mA の電流値が観測され、約 20 mA まで急激に電流値が減少した。その後、緩やかに電流値が減少し、電流値が約 1 mA 以下となった時点で電解を終了した。この酸化電流は液体 Ga-U 合金からの U 溶出(3.1-30 式)に起因し、電気量 4.75 C は合金形成時の電気量(4.75 C)と等しい。他の液体 Ga-U 合金形成試験(RUN2-U、RUN3-U)においても、図 3.1-40(a)と同様の電流経時変化が観察された。

液体 Ga-Pu 合金形成試験を行うために、熔融 LiCl-KCl-2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃ 中(773 K)において、液体 Ga 電極を用いて 1.293 V 定電位電解(RUN1-Pu)を行った(図 3.1-41(a))。図 3.1-41(a)でみられる還元電流は液体 Ga 中への Pu 析出(3.1-33 式)に起因すると考えられ、他の液体 Ga 合金形成時とほぼ同様の経時変化を示した。引き続き形成した液体 Ga-Pu 合金を用いて脱合金化試験(熔融 LiCl-KCl-2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃ 中(773 K)において 1.643 V 定電位電解(RUN1-Pu))を行った(図 3.1-41(b))。電解は電流値が 0.3 mA 以下となった時点で終了した。図 3.1-41(b)でみられる酸化電流は液体 Ga-Pu 合金からの Pu 溶出(3.1-34 式)によると考えられる。他の合金形成・脱合金化試験と同様に、合金形成時(7.6 C(1.57 C/g-Ga))と脱合金化時(7.5 C)で電気量がほぼ等しかった。

各合金形成試験終了後の液体 Ga-U および Ga-Pu 合金の一部を採取し、ICP 発光分析により液体 Ga 中 U および Pu 濃度を測定した。得られた結果より、液体 Ga-U 合金形成の電流効率(3.1-48 式)は約 100 %であることが確認された(表 3.1-21)。一方、液体 Ga-Pu 合金形成に関しては、RUN2-Pu では電流効率は約 100 %であると示されたが、RUN3-Pu では約 71 %と低い値が得られた。図 3.1-42 に、RUN2-Pu および RUN3-Pu における電流経時変化を示す。RUN2-Pu では、RUN1-Pu(図

3.1-41(a))と同様の電流経時変化を示しているが、RUN3-Puにおいては、電解開始直後から電流が急激に減少した後、一度電流値が増加し、その後徐々に電流値が減少している。これは、RUN3-Puにおいては、RUN1-Pu、RUN2-Puとは異なる電気化学反応が進行していた(液体 Ga 表面の酸化物の還元等)ことを示唆し、液体 Ga-Pu 合金形成の電流効率が低かった原因であると推察される。

また、脱合金化試験後の液体 Ga 合金中の U および Pu 濃度分析結果より、3.1-49 式により定義する脱合金化率を求めた(表 3.1-22)。表 3.1-22 より分かるように、U、Pu ともに脱合金化率は非常に高く、液体 Ga 中のすべての U および Pu が溶出したと確認された。さらに、脱合金化に要した電気量は合金形成時の通電量と等しいことから、脱合金化の電流効率も約 100 %であることが示された。

3.1.4 まとめ

溶融 LiCl-KCl 中及びアクチニド又は希土類を含む溶融 LiCl-KCl 中において液体 Ga 電極及び液体 Al 電極を用いた電気化学測定を行い、それらの基礎的挙動に関して以下を明らかにした。

- ・溶融 LiCl-KCl 中において液体 Ga 電極又は液体 Al 電極の使用に適した電位領域(Ga-Li 又は Al-Li 合金形成電位よりも貴で Ga 又は Al 溶出電位よりも卑な電位領域)を明らかにした。

- ・アクチニド又は希土類と液体 Ga との合金形成・脱合金化電位を明らかにした。その結果、Ce-Ga 合金形成と Nd-Ga 合金形成は、ほぼ等しい電位領域において進行し、これら希土類合金形成よりも約 0.1 V 貴な電位において Pu(Am)-Ga 合金形成が進行することが分かった。提案プロセスのアクチニド/希土類分離ステップにおいて、Pu(Am)-Ga 合金が形成し、希土類-Ga 合金が形成しない電位に液体 Ga 電極を保持することで、高い Pu(Am)/希土類分離性能が得られると期待される。

- ・液体 Al 電極に関しては、液体 Al の溶出電位と液体 Al 中アクチニドの溶出電位が近く、これらが同時に進行することが定性的に示唆された。

- ・723 K、773 K および 823 K における液体 Ga 中 Li、Ce、U および Pu の活量係数を起電力測定法により求めた。この液体 Ga 中の活量係数は、溶融塩中での液体 Ga 電極の電気化学挙動や分離性能を理解する上で重要な物性値である。また、これまでに報告のない液体 Ga 中 Ce の溶解度を求めた。

上記の基礎電極特性に基づき、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。合金形成後の液体 Ga 中各元素の濃度分析結果から、液体 Ga-アクチニド(U、Pu)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。引き続き、形成した合金を用いて脱合金化試験を行った。脱合金化後の液体 Ga 中各元素の濃度分析結果から、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)、その電流効率も約 100 %であることが示された。また、合金形成・脱合金化時の電極反応速度(電流値)の経時変化が明らかとなった。

3.1 章の参考文献

[1] 小山正史、魚住浩一、飯塚政利、坂村義治、木下賢介、電力中央研究所報告 調査報告 T93033 (1994 年)

- [2] S. P. Fusselman, J. J. Roy, D. L. Grimmett, L. F. Grantham, C. L. Krueger, C. R. Nabelek, T. S. Storvick, T. Inoue, T. Hijikara, K. Kinoshita, Y. Sakamura, K. Uozumi, T. Kawai and N. Takahashi, *J. Electrochem. Soc.*, 146(7) (1999) 2573.
- [3] H. Yamana, B. Gi Park, O. Shirai, T. Fujii, A. Uehara and H. Moriyama, *J. Alloy. Compd.*, 408-412 (2006) 66.
- [4] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, (1986) Vol.1, 710.
- [5] I. Johnson and M. G. Chasanov, *Transactions ASM*, 56 (1963) 272.
- [6] P. Masset, D. Bottomley, R. Konings, R. Malmbeck, A. Rodrigues, J. Serp and J.-P. Glatz, *J. Electrochem. Soc.*, 152(6) (2005) A1109.
- [7] J. Serp, R. J. M. Konings, R. Malmbeck, J. Rebizant, C. Scheppler and J.-P. Glatz, *J. Electroanal. Chem.*, 561 (2004) 143.
- [8] B. P. Reddy, R. Kandan, K. Nagarajan and P. R. V. Rao, *Thermochim. Acta*, 366 (2001) 37.
- [9] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, (1986) Vol.1, 1148.
- [10] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, (1986) Vol.1, 1156.

表 3.1-1 調製した液体 Ga-Ce 合金中の Ce 濃度

Ce mol%
0.236
0.165
0.0122
0.00402
0.304
0.181
0.0664

表 3.1-2 還元抽出試験条件：浴温及び各塩化物、Ga-Li 合金、Ga の装荷量

Temperature	773 K	973 K	
Ga-Li (g)	0 →0.376 →0.711 →1.01	0.181	0.429
LiCl-KCl (g)	19.951	9.925	9.992
LaCl ₃ (g)	0.103	0.057	0.051
CeCl ₃ (g)	0.105	0.046	0.053
PrCl ₃ (g)	0.103	0.055	0.053
NdCl ₃ (g)	0.108	0.049	0.048
EuCl ₃ (g)	0.098	0.044	0.045
GdCl ₃ (g)	0.101	0.048	0.053
Ga (g)	25.072	10.334	10.135

表 3.1-3 溶融 LiCl-KCl 中における液体 Ga-Li 合金の浸漬電位 (vs. Ag⁺/Ag) および液体 Ga-Li 合金の浸漬電位 (vs. Li⁺/Li)

合金中 Li mol%	浸漬電位 (V vs. Ag ⁺ /Ag)			浸漬電位 (V vs. Li ⁺ /Li)		
	723 K	773 K	823 K	723 K	773 K	823 K
0.838	-1.686	-1.636	-1.586	0.744	0.749	0.756
0.289	-1.615	-1.568	-1.500	0.817	0.824	0.850

表 3.1-4 液体 Ga 中 Li の活量係数および相対部分モル過剰自由エネルギー ΔG^{ex}

合金中 Li mol%	液体 Ga 中 Li の活量係数			ΔG^{ex} (kJ/mol)		
	723 K	773 K	823 K	723 K	773 K	823 K
0.838	7.77×10^{-4}	1.56×10^{-3}	2.80×10^{-3}	-43.0	-41.5	-40.2
0.289	6.98×10^{-4}	1.47×10^{-3}	2.16×10^{-3}	-43.7	-41.9	-42.0
average	7.37×10^{-4}	1.51×10^{-3}	2.48×10^{-3}	-43.4	-41.7	-41.1

表 3.1-5 溶融 LiCl-KCl-2wt%CeCl₃ 中における液体 Ga-Ce 合金の浸漬電位 (vs. Ag⁺/Ag) および液体 Ga-Ce 合金の浸漬電位 (vs. Ce³⁺/Ce)

合金中 Ce mol%	浸漬電位 (V vs. Ag ⁺ /Ag)			浸漬電位 (V vs. Ce ³⁺ /Ce)		
	723 K	773 K	823 K	723 K	773 K	823 K
0.236	-1.225	-1.203	-1.167	0.756	0.744	0.748
0.165	-1.225	-1.188	-1.153	0.759	0.755	0.757
0.00402	-1.148	-1.110	-1.073	0.837	0.836	0.835
0.304	-1.214*	-1.186	-1.155	0.753*	0.744	0.735
0.181	-1.212	-1.177	-1.142	0.759	0.754	0.75
0.0664	-1.187	-1.152	-1.112	0.774	0.773	0.775

*合金中 Ce 濃度は 0.241 mol%

表 3.1-6 液体 Ga 中 Ce の活量係数および相対部分モル過剰自由エネルギー ΔG^{ex}

Ce 濃度 mol%	液体 Ga 中 Ce の活量係数			ΔG^{ex} (kJ/mol)		
	723 K	773 K	823 K	723 K	773 K	823 K
0.236	6.55×10^{-14}	1.18×10^{-12}	7.66×10^{-12}	-182	-176	-175
0.165	8.12×10^{-14}	1.03×10^{-12}	7.50×10^{-12}	-181	-177	-175
0.00402	7.78×10^{-14}	1.10×10^{-12}	1.13×10^{-11}	-181	-177	-172
0.304	7.42×10^{-14}	9.22×10^{-13}	1.03×10^{-11}	-183	-178	-173
0.181	7.40×10^{-14}	9.86×10^{-13}	9.19×10^{-12}	-182	-178	-174
0.0664	9.80×10^{-14}	1.14×10^{-12}	8.70×10^{-12}	-180	-177	-174
平均	7.85×10^{-14}	1.06×10^{-12}	9.12×10^{-12}	-182	-177	-174

表 3.1-7 固相を共存させた液体 Ga-Ce 電極浸漬電位

	Ce 濃度 (mol%)	浸漬電位 (V vs Ce ³⁺ /Ce)
723 K	1.46	0.752
773 K	0.84, 1.02, 1.46	0.735
823 K	1.61, 1.84	0.717

表 3.1-8 各 Ce 濃度における浸漬電位から求めた Ce 溶解度とその平均値

合金中 Ce mol%	液体 Ga 中 Ce 溶解度		
	723 K	773 K	823 K
0.236	0.287	0.365	1.05
0.165	0.231	0.432	1.13
0.00402	0.241	0.521	1.18
0.304	-	0.469	0.723
0.181	0.254	0.452	0.887
0.0664	0.192	0.414	1.08
平均	0.241	0.442	1.01

表 3.1-9 還元抽出試験における Ga サンプル 1 g 中の希土類元素 mol 量(N. D. : ICP 分析装置の検出下限値以下)

Temperature (K)	Ga-Li (g)	mol / (1g Ga sample)					
		Ce	Eu	Gd	La	Nd	Pr
773	0	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	0.376	5.70×10^{-6}	N. D.	2.10×10^{-6}	1.58×10^{-6}	6.18×10^{-6}	5.62×10^{-6}
	0.711	9.07×10^{-6}	N. D.	5.00×10^{-6}	4.12×10^{-6}	9.19×10^{-6}	8.36×10^{-6}
	1.01	8.62×10^{-6}	N. D.	7.15×10^{-6}	6.96×10^{-6}	8.41×10^{-6}	7.71×10^{-6}
973	0.181	5.37×10^{-6}	N. D.	2.65×10^{-6}	2.16×10^{-6}	5.44×10^{-6}	5.50×10^{-6}
	0.429	1.04×10^{-5}	N. D.	5.37×10^{-6}	5.05×10^{-6}	9.06×10^{-6}	1.07×10^{-5}

表 3.1-10 還元抽出試験における塩サンプル 1 g 中の希土類元素 mol 量

Temperature (K)	Ga-Li (g)	mol / (1g salt sample)					
		Ce	Eu	Gd	La	Nd	Pr
773	0	1.76×10^{-5}	1.48×10^{-5}	1.84×10^{-5}	1.96×10^{-5}	1.73×10^{-5}	1.52×10^{-5}
	0.376	1.12×10^{-5}	1.52×10^{-5}	1.55×10^{-5}	1.80×10^{-5}	1.02×10^{-5}	8.72×10^{-6}
	0.711	8.35×10^{-6}	1.55×10^{-5}	1.74×10^{-5}	1.57×10^{-5}	8.23×10^{-6}	6.97×10^{-6}
	1.01	2.20×10^{-6}	1.56×10^{-5}	5.75×10^{-6}	7.69×10^{-6}	1.72×10^{-6}	1.49×10^{-6}
973	0.181	1.14×10^{-5}	1.77×10^{-5}	1.47×10^{-5}	1.83×10^{-5}	1.04×10^{-5}	1.02×10^{-5}
	0.429	7.45×10^{-6}	1.70×10^{-5}	8.83×10^{-6}	1.31×10^{-5}	5.58×10^{-6}	6.32×10^{-6}

表 3.1-11 還元抽出試験で得られた各希土類元素の分配係数 ($D_M = X_M / X_{MC13}$)

Temperature (K)	Ga-Li (g)	D_{Ce}	D_{Gd}	D_{La}	D_{Nd}	D_{Pr}
773	0.376	0.509	0.135	0.0878	0.605	0.644
	0.711	1.09	0.286	0.262	1.11	1.20
	1.01	3.91	1.24	0.904	4.88	5.15
973	0.181	1.72	0.753	0.477	2.01	2.09
	0.429	0.569	0.217	0.142	0.632	0.650

表 3.1-12 還元抽出試験で得られた Ce 基準の分離係数 ($SF_M = (X_{CeCl3}) / (X_{Ce}) / (X_{MC13}) * (X_M)$)

Temperature (K)	Ga-Li (g)	SF_{Ce}	SF_{Gd}	SF_{La}	SF_{Nd}	SF_{Pr}
773	0.376	1 (基準)	0.27	0.17	1.2	1.3
	0.711		0.26	0.24	1.0	1.1
	1.01		0.32	0.23	1.2	1.3
973	0.181	1 (基準)	0.44	0.28	1.2	1.2
	0.429		0.38	0.25	1.1	1.1

表 3.1-13 調整した液体 Ga-Pu 合金中の Pu 濃度

Pu 濃度 mol%
0.0044
0.018
0.053
0.083

表 3.1-14 液体 Ga 中 U の活量係数および相対部分モル過剰自由エネルギー ΔG^{ex} 。*報告値[8]

温度 (K)	Ga-U 合金電位 (V vs. U^{3+}/U)	液体 Ga 中 U 濃度 (mol%)	液体 Ga 中 U の活量係数	ΔG^{ex} (kJ/mol)
723	0.456	0.0163 (飽和濃度 721 K ¹)	1.82×10^{-6}	-79 (-79*)
773	0.447	0.0345 (飽和濃度 772 K ¹)	5.35×10^{-6}	-78 (-77*)
823	0.429	0.0869 (飽和濃度 827 K ¹)	1.52×10^{-5}	-76 (-75*)
723	0.456		2.20×10^{-6}	-78
773	0.459	0.013	7.96×10^{-6}	-75
823	0.463		2.36×10^{-5}	-73

表 3.1-15 熔融 $LiCl-KCl-2wt\%PuCl_3-0.02wt\%AmCl_3$ 中における液体 Ga-Pu 合金の浸漬電位 (vs. Ag^+/Ag) および液体 Ga-Pu 合金の浸漬電位 (vs. Pu^{3+}/Pu)

合金中 Pu 濃度 mol%	液体 Ga-Pu 合金浸漬電位 (V vs. Ag^+/Ag)			液体 Ga-Pu 合金浸漬電位 (V vs. Pu^{3+}/Pu)		
	723 K	773 K	823 K	723 K	773 K	823 K
0.083	-1.102	-1.068	-1.034	0.612	0.610	0.610
0.047	-1.082	-1.052	-1.019	0.628	0.622	0.626
0.018	-1.067	-1.032	-0.995	0.647	0.640	0.646
0.0044	-1.048	-1.009	-0.970	0.667	0.672	0.677

表 3. 1-16 液体 Ga 中 Pu の活量係数および相対部分モル過剰自由エネルギー ΔG^{ex}

合金中 Pu 濃度 mol%	液体 Ga 中 Pu の活量係数			ΔG^{ex} (kJ/mol)		
	723 K	773 K	823 K	723 K	773 K	823 K
0. 0044	$2. 61 \times 10^{-10}$	$1. 63 \times 10^{-9}$	$8. 22 \times 10^{-9}$	-133	-130	-127
0. 018	$1. 64 \times 10^{-10}$	$1. 68 \times 10^{-9}$	$7. 62 \times 10^{-9}$	-135	-130	-128
0. 047	$1. 60 \times 10^{-10}$	$1. 46 \times 10^{-9}$	$6. 71 \times 10^{-9}$	-136	-131	-129
0. 083	$1. 95 \times 10^{-10}$	$1. 44 \times 10^{-9}$	$7. 64 \times 10^{-9}$	-134	-131	-128
平均	$1. 95 \times 10^{-10}$	$1. 55 \times 10^{-9}$	$7. 55 \times 10^{-9}$	-135	-130	-128

表 3. 1-17 液体 Ga-希土類(Ce、Nd)合金形成・脱合金化試験条件

系	RUN	操作	定電位電解電位 (V vs. Li ⁺ /Li)	合金形成試験時の通電量 (C/g-Ga)
Ga-Ce	RUN1-Ce	合金形成	1. 183 V	4. 15
	RUN2-Ce	合金形成	1. 164 V	2. 74
	RUN3-Ce	合金形成	1. 114 V	2. 67
	RUN4-Ce	合金形成 → 脱合金化	1. 164 V → 1. 714 V	2. 85
Ga-Nd	RUN1-Nd	合金形成	1. 176 V	2. 25
	RUN2-Nd	合金形成	1. 216 V	2. 02
	RUN3-Nd	合金形成	1. 166 V	2. 34
	RUN4-Nd	合金形成 → 脱合金化	1. 208 V → 1. 708 V	2. 02
	RUN5-Nd	合金形成	1. 208 V	2. 02
	RUN6-Nd	合金形成	1. 190 V	2. 42

表 3. 1-18 液体 Ga-希土類 (Ce、Nd) 合金形成の電流効率

系	RUN	電流効率
	RUN1-Ce	1.02
Ga-Ce	RUN2-Ce	0.986
	RUN3-Ce	0.976
	RUN1-Nd	0.895
	RUN2-Nd	1.00
Ga-Nd	RUN3-Nd	0.982
	RUN5-Nd	0.946
	RUN6-Nd	1.01

表 3. 1-19 液体 Ga-希土類 (Ce、Nd) の脱合金化率

系	RUN	合金形成時の通電量 (C/g-Ga)	脱合金化時の通電量 (C/g-Ga)	脱合金化率
Ga-Ce	RUN4-Ce	2.85	2.83	0.99
Ga-Nd	RUN4-Nd	2.02	2.00	1.0

表 3. 1-20 液体 Ga-アクチニド(U、Pu) 合金形成・脱合金化試験条件

系	RUN	操作	定電位電解電位 (V vs. Li ⁺ /Li)	合金形成時の通電量 (C/g-Ga)
Ga-U	RUN1-U	合金形成 → 脱合金化	1. 432 V → 1. 732 V	0. 82
	RUN2-U	合金形成	1. 432 V	0. 824
	RUN3-U	合金形成	1. 432 V	0. 827
Ga-Pu	RUN1-Pu	合金形成 → 脱合金化	1. 293 V → 1. 643 V	1. 57
	RUN2-Pu	合金形成	1. 293 V	1. 62
	RUN3-Pu	合金形成	1. 293 V	0. 947

表 3. 1-21 液体 Ga-アクチニド(U、Pu) 合金形成の電流効率

系	RUN	電流効率
Ga-U	RUN2-U	0. 91
	RUN3-U	1. 04
Ga-Pu	RUN2-Pu	1. 01
	RUN3-Pu	0. 71

表 3. 1-22 液体 Ga-アクチニド(U、Pu) の脱合金化率

系	RUN	合金形成時の通電量 (C/g-Ga)	脱合金化時の通電量 (C/g-Ga)	脱合金化率
Ga-U	RUN1-U	0. 82	0. 82	0. 97
Ga-Pu	RUN1-Pu	1. 58	1. 55	0. 99

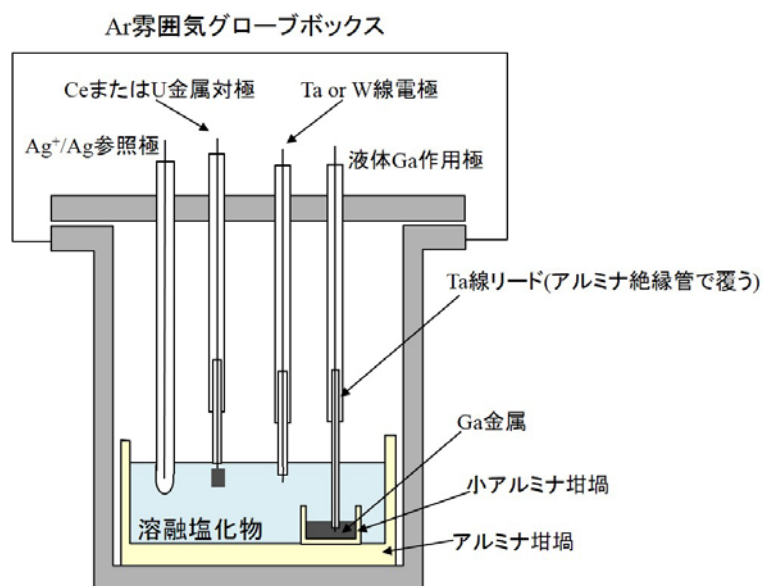


図 3. 1-1 電気化学測定実験装置図



図 3. 1-2 窓を開けたアルミナチューブ

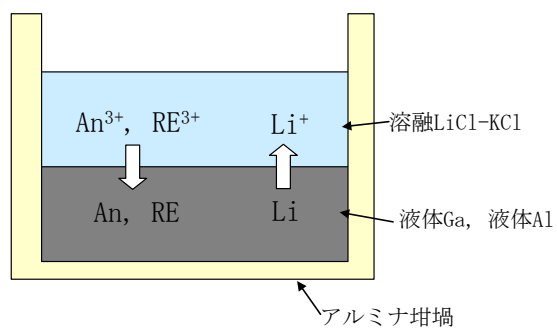


図 3. 1-3 還元抽出試験概念図

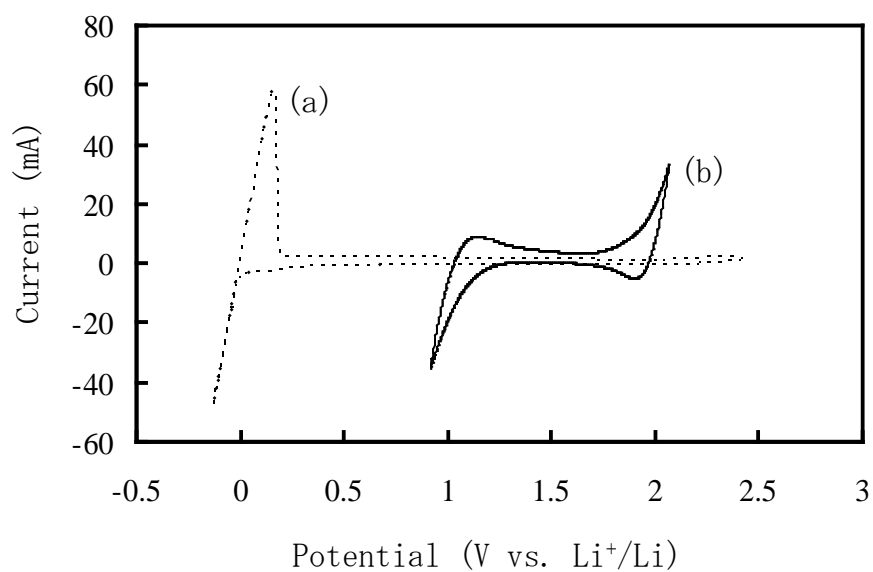


図 3.1-4 溶融 LiCl-KCl 中(771 K)における(a)Ta 電極及び(b)液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は(a)100 mVs^{-1} 及び(b)10 mVs^{-1}

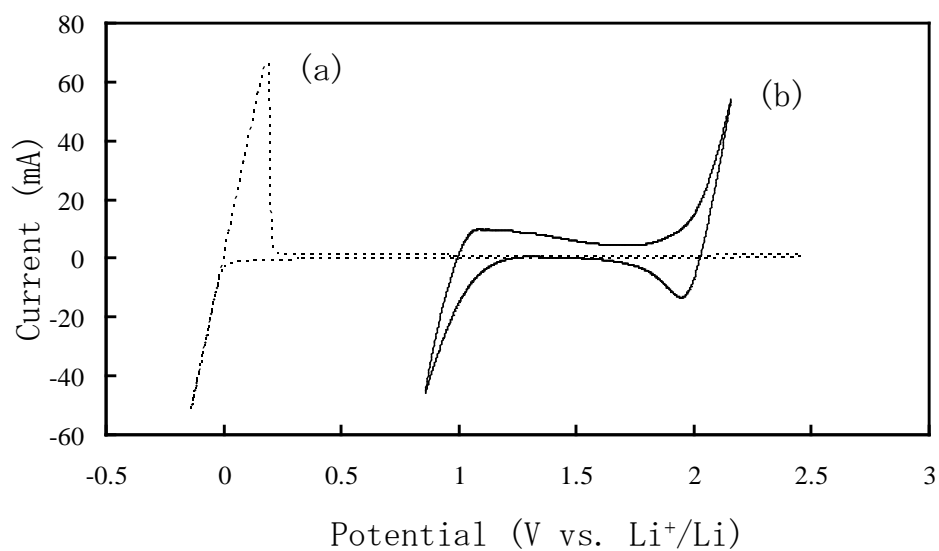


図 3.1-5 溶融 LiCl-KCl 中(723 K)における(a)Ta 電極及び(b)液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は(a)100 mVs^{-1} 及び(b)10 mVs^{-1}

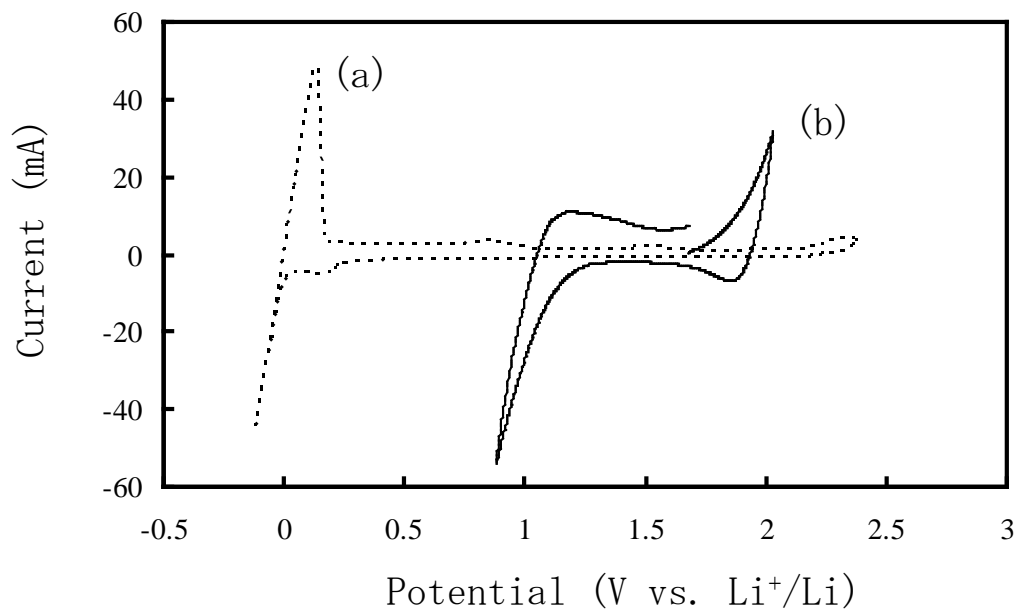


図 3.1-6 溶融 LiCl-KCl 中(815 K)における(a)Ta 電極及び(b)液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は(a)100 mVs⁻¹及び(b)10 mVs⁻¹

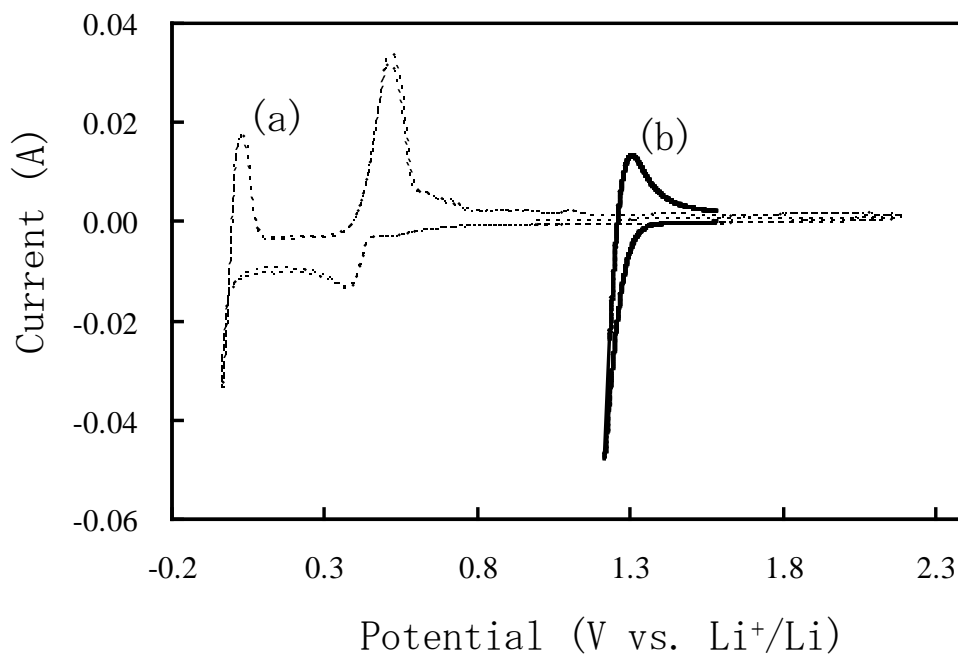


図 3.1-7 溶融 LiCl-KCl-2wt%CeCl₃ 中(773 K)における(a)Ta 電極及び(b)液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は(a)100 mVs⁻¹及び(b)10 mVs⁻¹

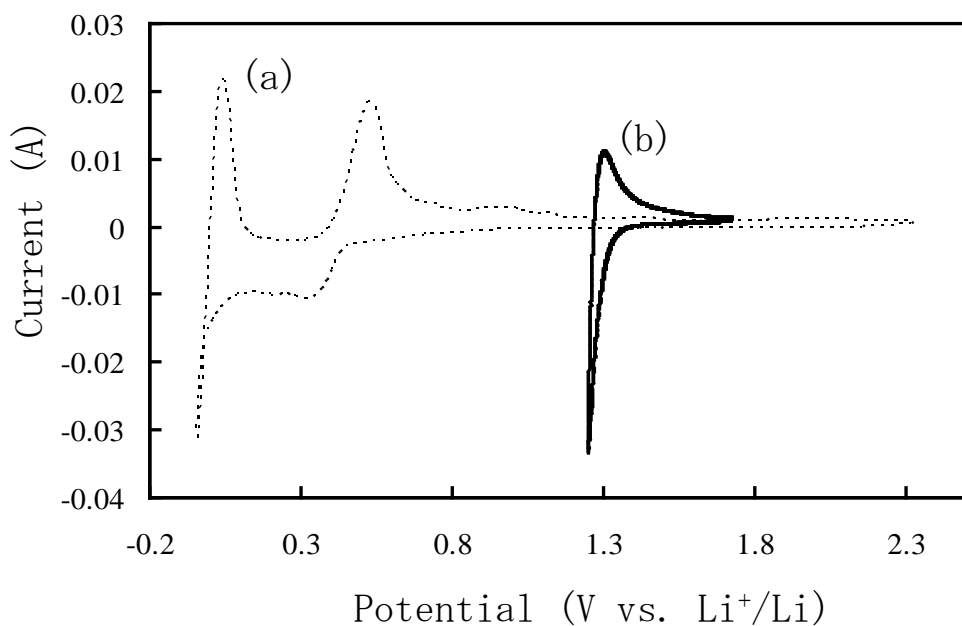


図 3.1-8 熔融 LiCl-KCl-2wt%CeCl₃ 中 (723 K) における (a) Ta 電極及び (b) 液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は (a) 100 mVs⁻¹ 及び (b) 10 mVs⁻¹

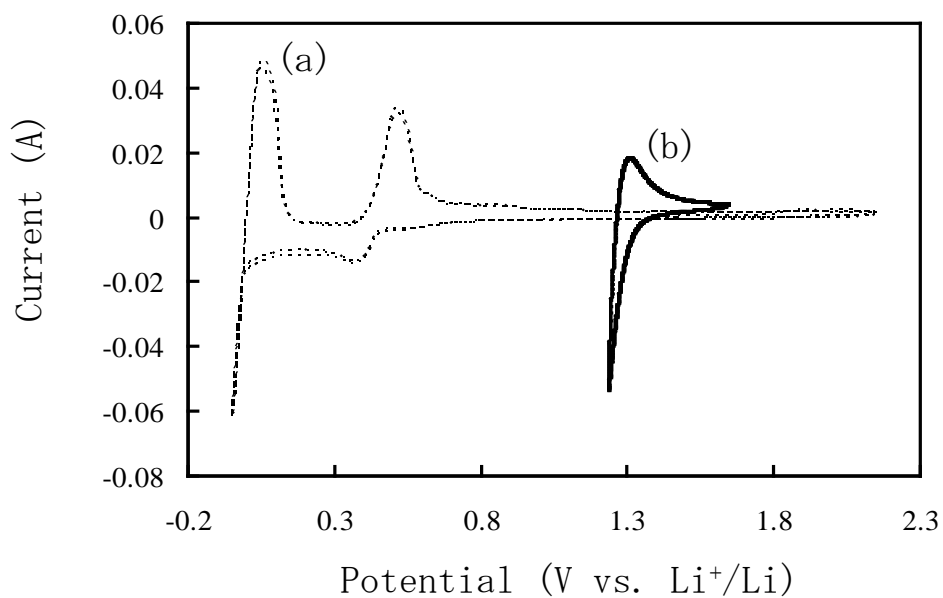


図 3.1-9 熔融 LiCl-KCl-2wt%CeCl₃ 中 (823 K) における (a) Ta 電極及び (b) 液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は (a) 100 mVs⁻¹ 及び (b) 10 mVs⁻¹

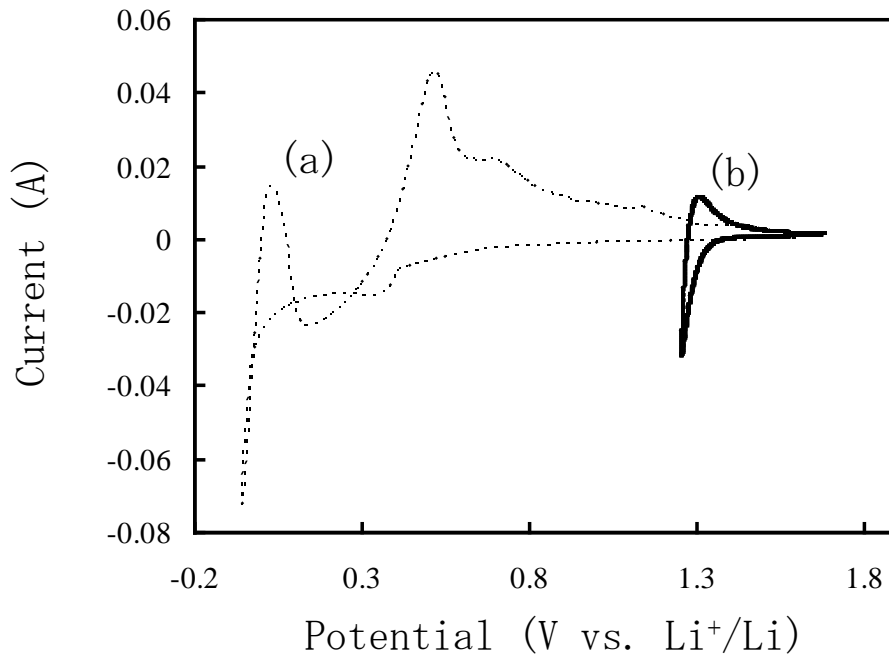


図 3.1-10 溶融 LiCl-KCl-2wt%NdCl₃ 中 (773 K) における (a) Ta 電極及び (b) 液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は (a) 100 mVs⁻¹ 及び (b) 10 mVs⁻¹

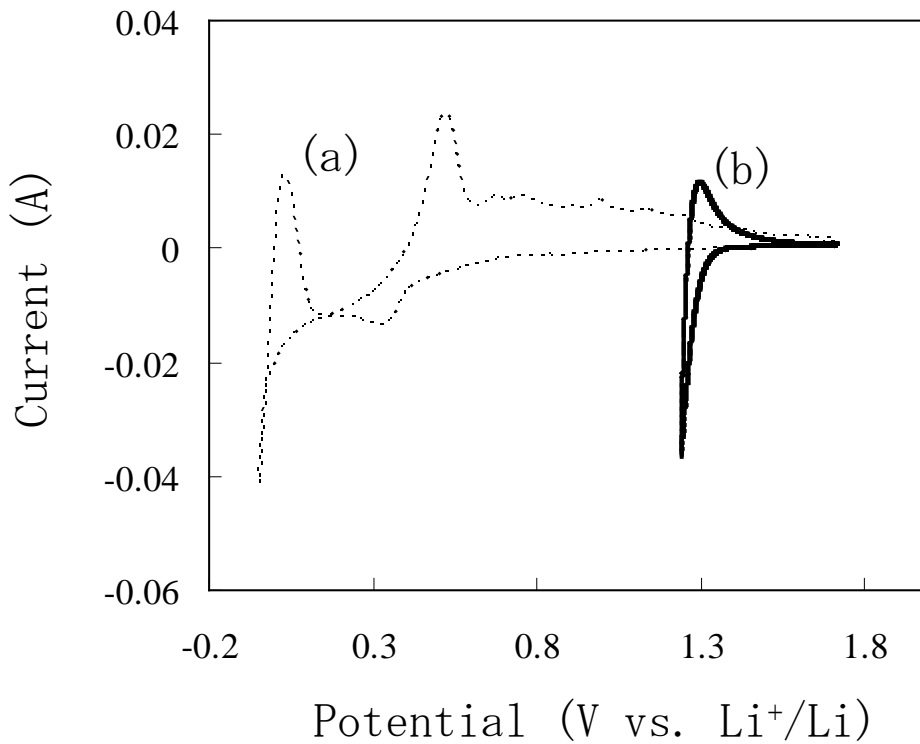


図 3.1-11 溶融 LiCl-KCl-2wt%NdCl₃ 中 (723 K) における (a) Ta 電極及び (b) 液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は (a) 100 mVs⁻¹ 及び (b) 10 mVs⁻¹

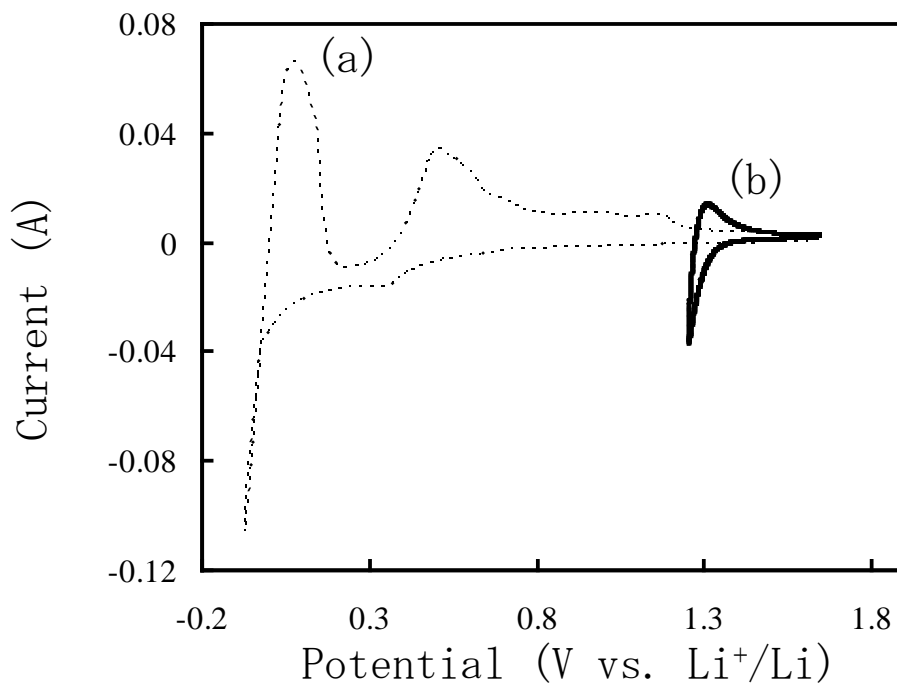


図 3.1-12 溶融 LiCl-KCl-2wt%NdCl₃ 中(823 K)における(a)Ta 電極及び(b)液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は(a)100 mVs⁻¹及び(b)10 mVs⁻¹

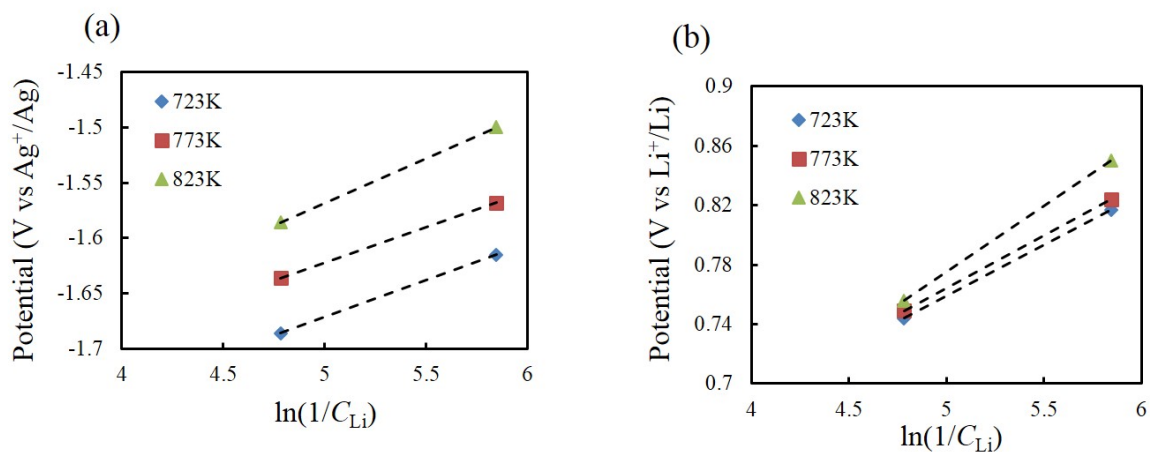


図 3.1-13 溶融 LiCl-KCl 中における(a)液体 Ga-Li 合金の浸漬電位(vs. Ag⁺/Ag)および(b)液体 Ga-Li 合金の浸漬電位(vs. Li⁺/Li)。C_{Li}は液体 Ga 中 Li 濃度(mol 分率)

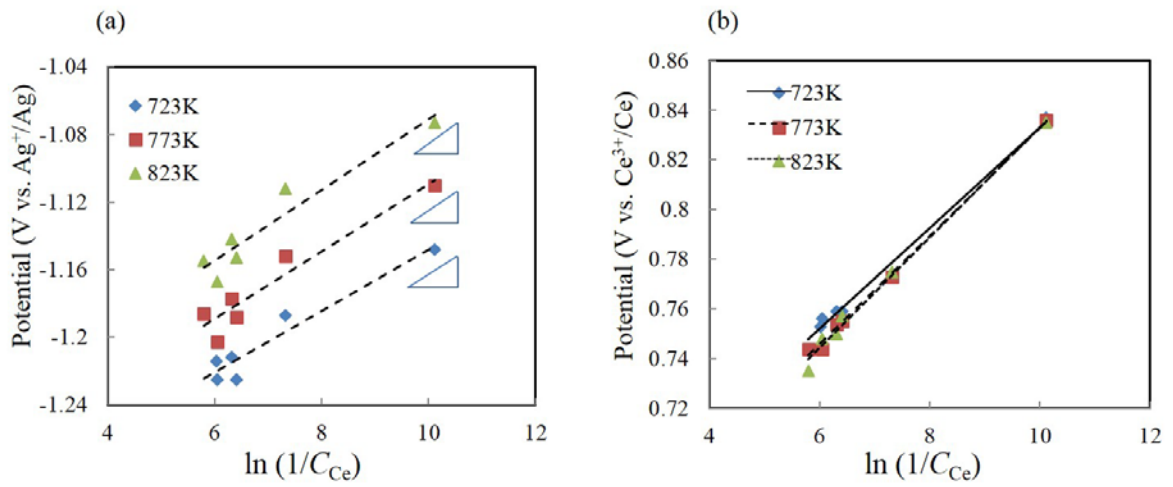


図 3.1-14 溶融 $LiCl-KCl-2wt\%CeCl_3$ 中における (a) 液体 Ga-Ce 合金の浸漬電位 (vs. Ag^+/Ag) および (b) 液体 Ga-Ce 合金の浸漬電位 (vs. Ce^{3+}/Ce)。 C_{Ce} は液体 Ga 中 Ce 濃度 (mol 分率)

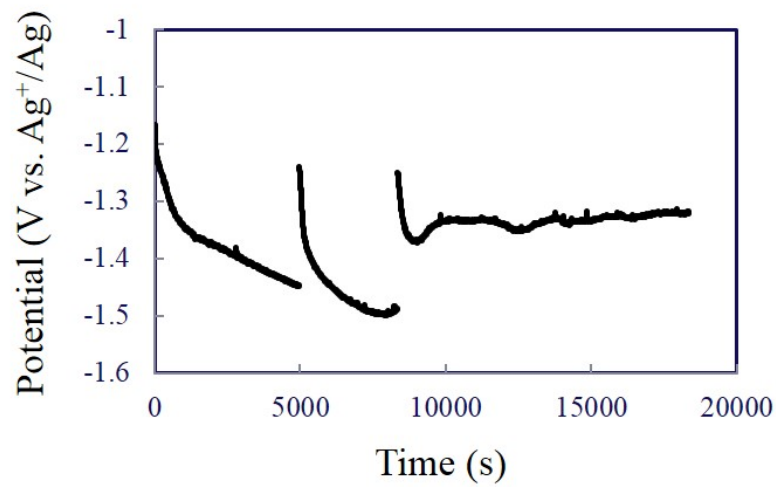


図 3.1-15 溶融 $LiCl-KCl-CeCl_3$ (773 K) 中での -20 mA 定電流電解時の液体 Ga 電極電位経時変化

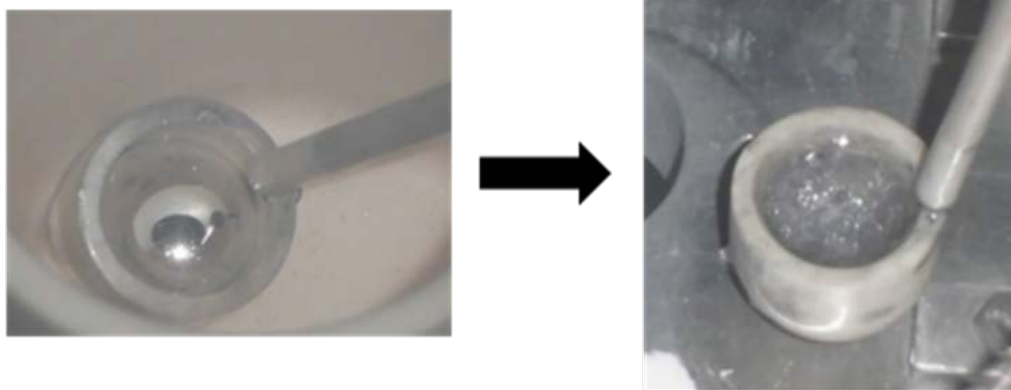


図 3. 1-16 熔融 LiCl-KCl-CeCl_3 (773 K) 中での -20 mA 定電流電解後の液体 Ga 電極表面写真

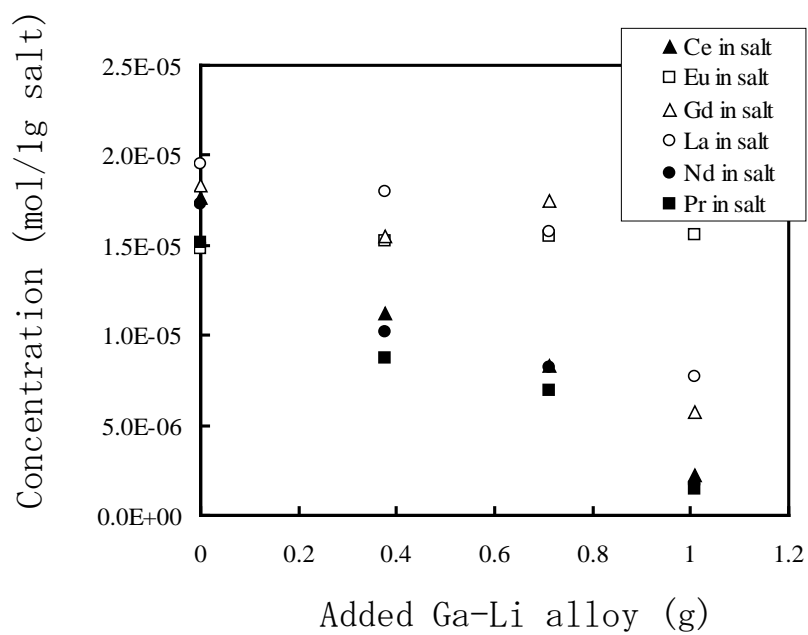


図 3. 1-17 $\text{LiCl-KCl-RECl}_3/\text{Ga}$ 系 (773 K) での還元抽出試験における塩中濃度変化

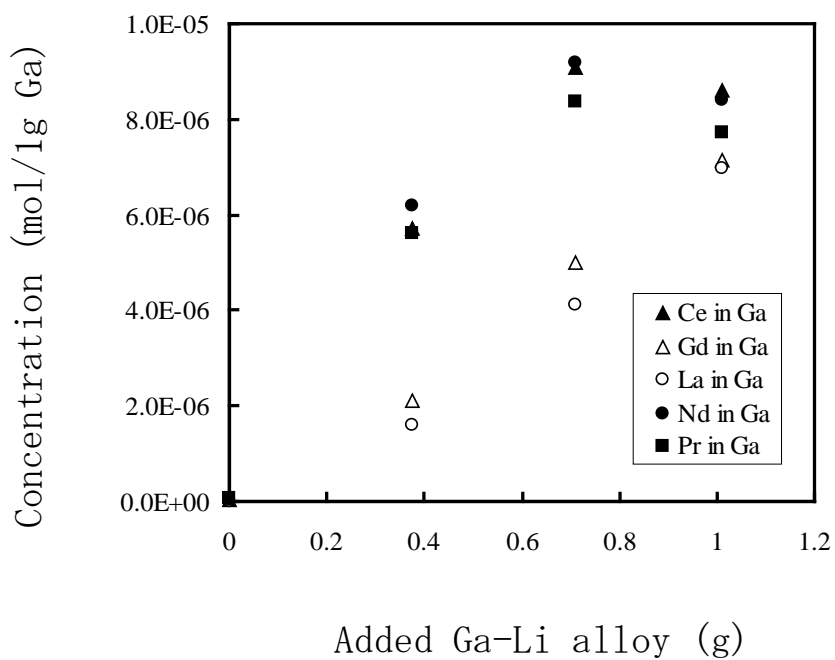


図 3.1-18 LiCl-KCl-RECl₃/Ga 系(773 K)での還元抽出試験における液体 Ga 中濃度変化

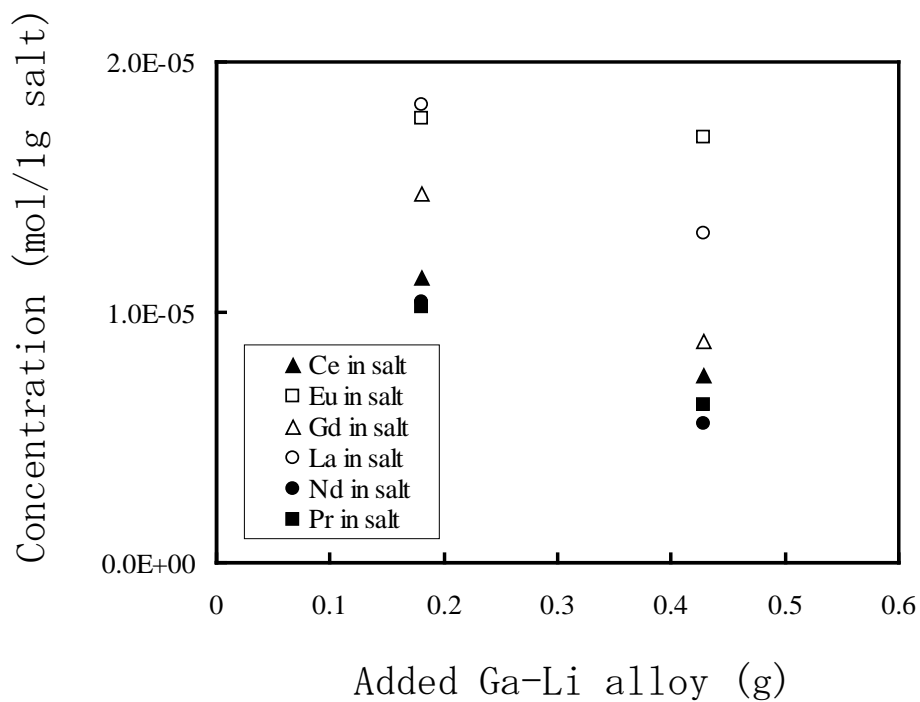


図 3.1-19 LiCl-KCl-RECl₃/Ga 系(973 K)での還元抽出試験における塩中濃度と添加 Ga-Li 合金重量の関係

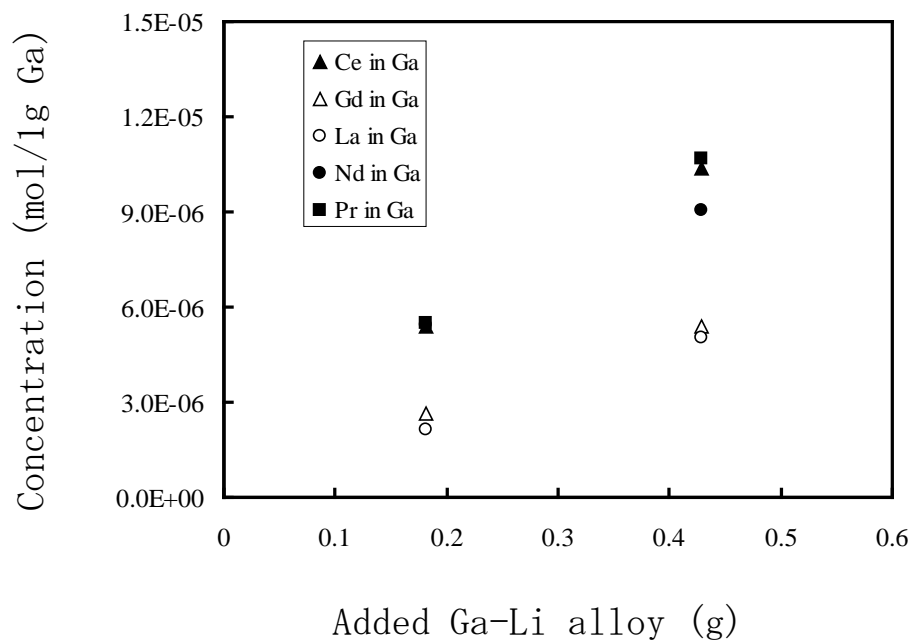


図 3.1-20 LiCl-KCl-RECl₃/Ga 系(973 K)での還元抽出試験における液体 Ga 中濃度と添加 Ga-Li 合金重量の関係

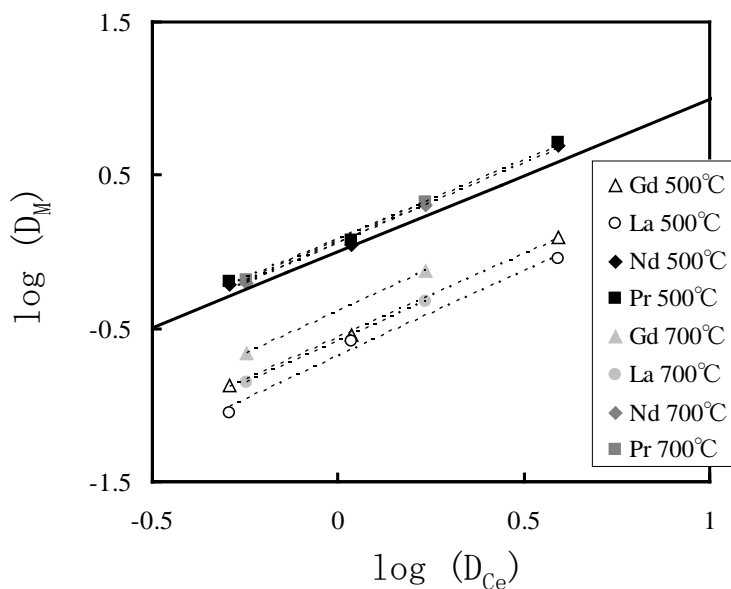


図 3.1-21 LiCl-KCl-RECl₃/Ga 系(773 K 及び 973 K)での還元抽出試験における分配係数。実線は Ce の分配係数



図 3.1-22 Al 電極にもちいたアルミナ管

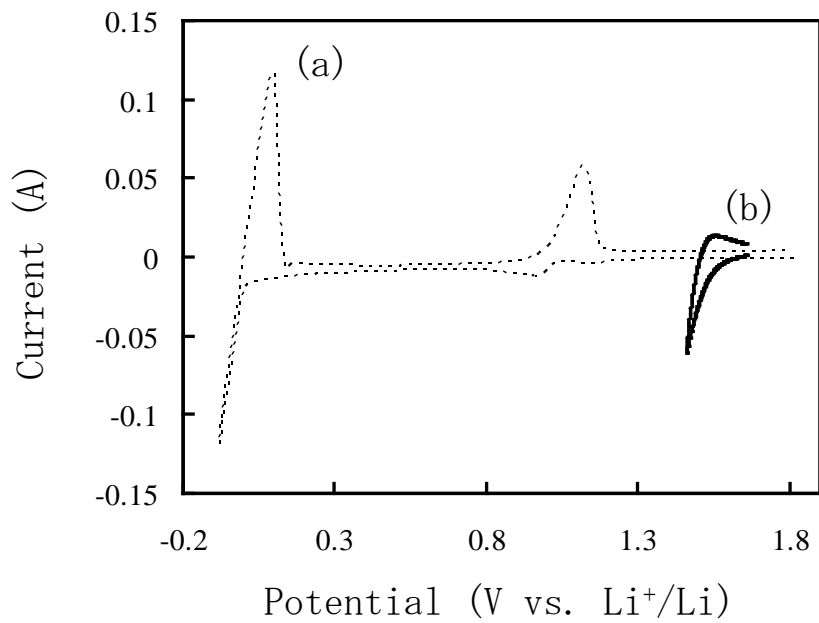


図 3.1-23 熔融 LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃ 中(773 K)における(a)Ta 電極及び(b)液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は(a)100 mVs⁻¹及び(b)10 mVs⁻¹

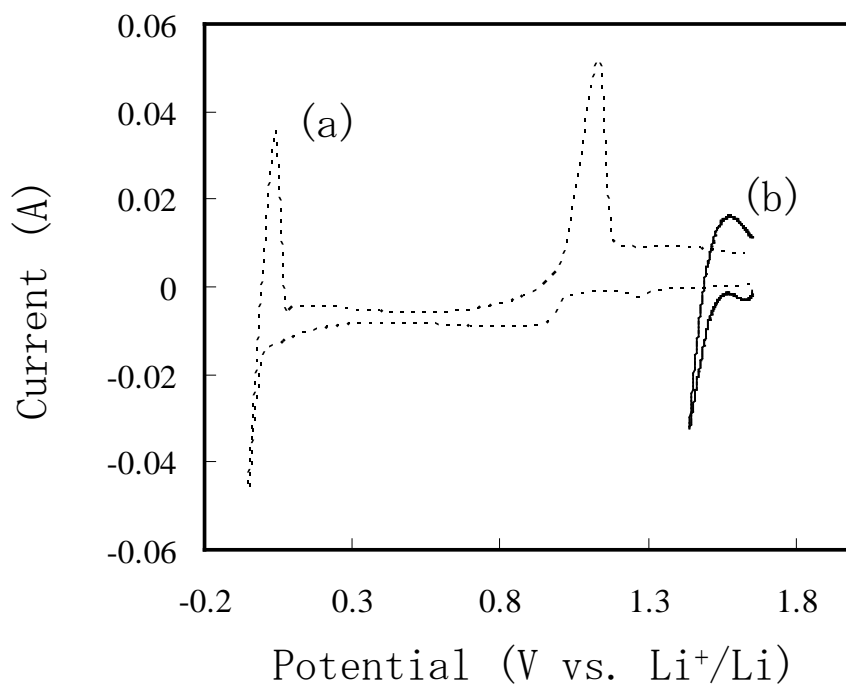


図 3.1-24 溶融 $\text{LiCl-KCl-1.6wt\%UCl}_3$ 中 (723 K) における (a) Ta 電極及び (b) 液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は (a) 100 mVs^{-1} 及び (b) 10 mVs^{-1}

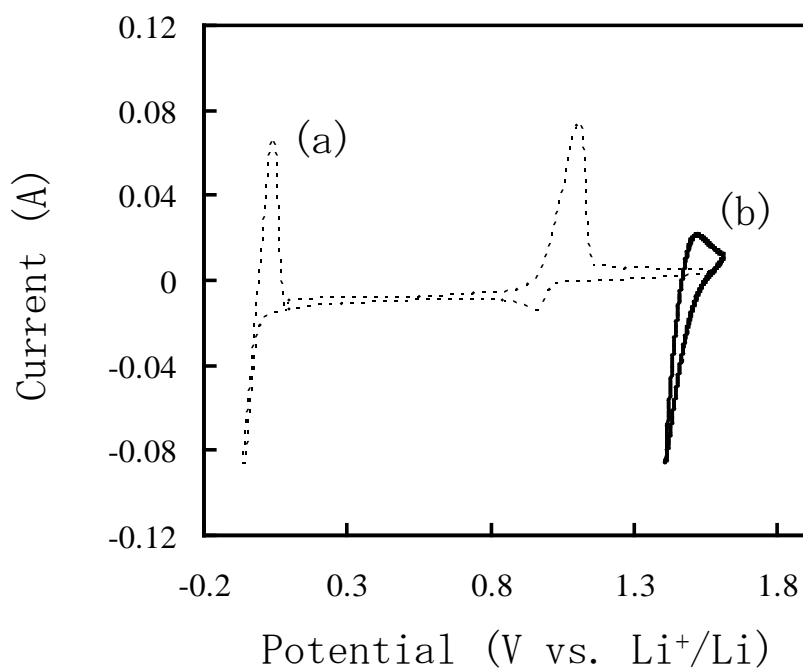


図 3.1-25 溶融 $\text{LiCl-KCl-1.6wt\%UCl}_3$ 中 (823 K) における (a) Ta 電極及び (b) 液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は (a) 100 mVs^{-1} 及び (b) 10 mVs^{-1}



図 3.1-26 熔融 $\text{LiCl-KCl-1.6wt\%UCl}_3$ 中における電気化学測定後の液体 Ga 電極の外観写真

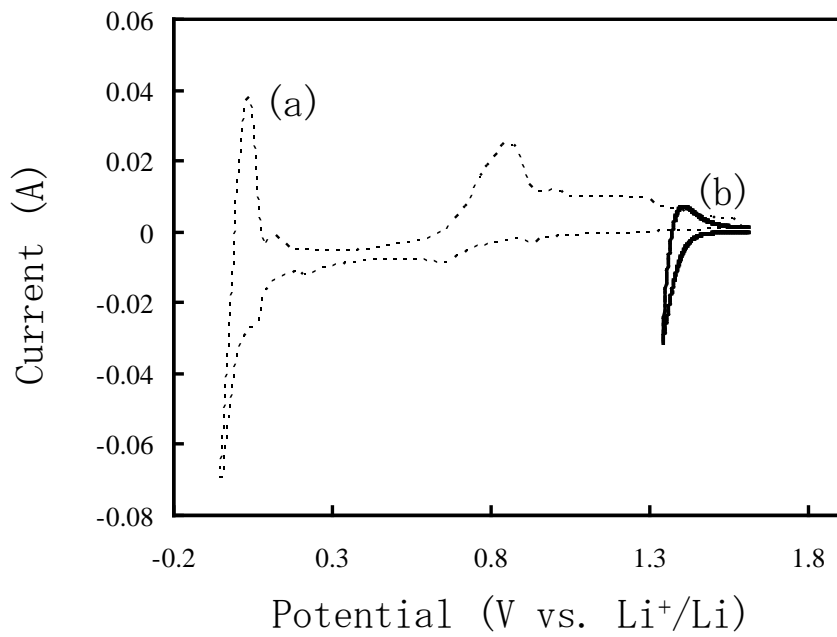


図 3.1-27 熔融 $\text{LiCl-KCl-2wt\%PuCl}_3\text{-0.02wt\%AmCl}_3$ 中 (773 K) における (a) Ta 電極及び (b) 液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は (a) 100 mVs^{-1} 及び (b) 10 mVs^{-1}

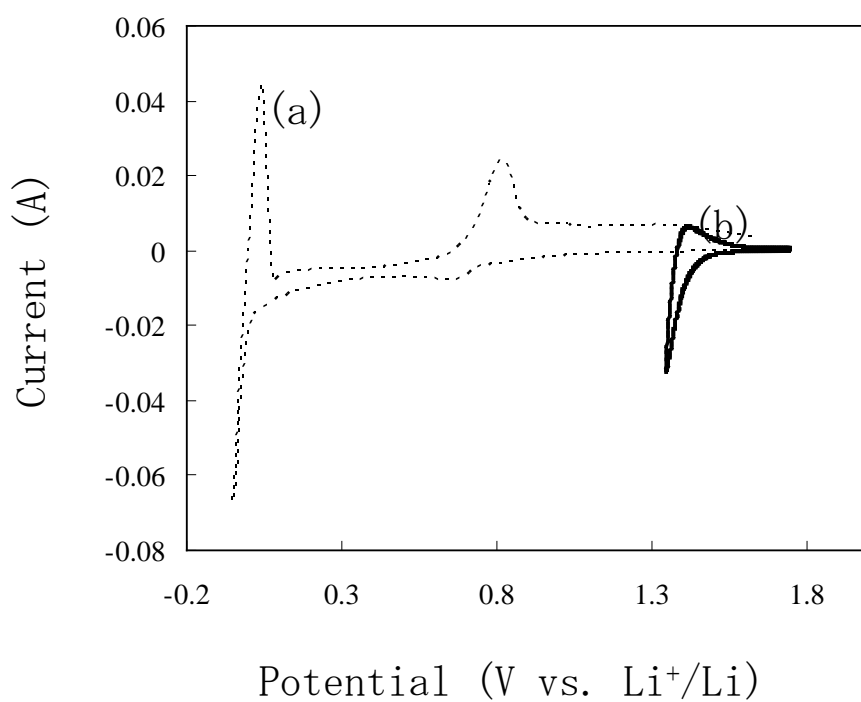


図 3.1-28 溶融 $\text{LiCl-KCl-2wt\%PuCl}_3\text{-0.02wt\%AmCl}_3$ 中 (723 K) における (a) Ta 電極及び (b) 液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、(a) 100 mVs^{-1} 及び (b) 10 mVs^{-1}

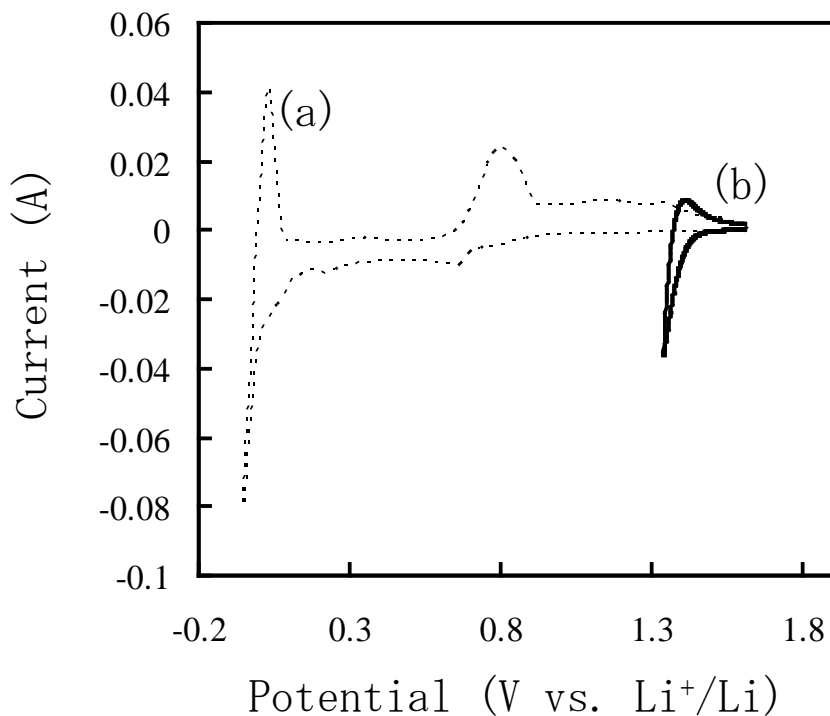


図 3.1-29 溶融 $\text{LiCl-KCl-2wt\%PuCl}_3\text{-0.02wt\%AmCl}_3$ 中 (823 K) における (a) Ta 電極及び (b) 液体 Ga 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は (a) 100 mVs^{-1} 及び (b) 10 mVs^{-1}

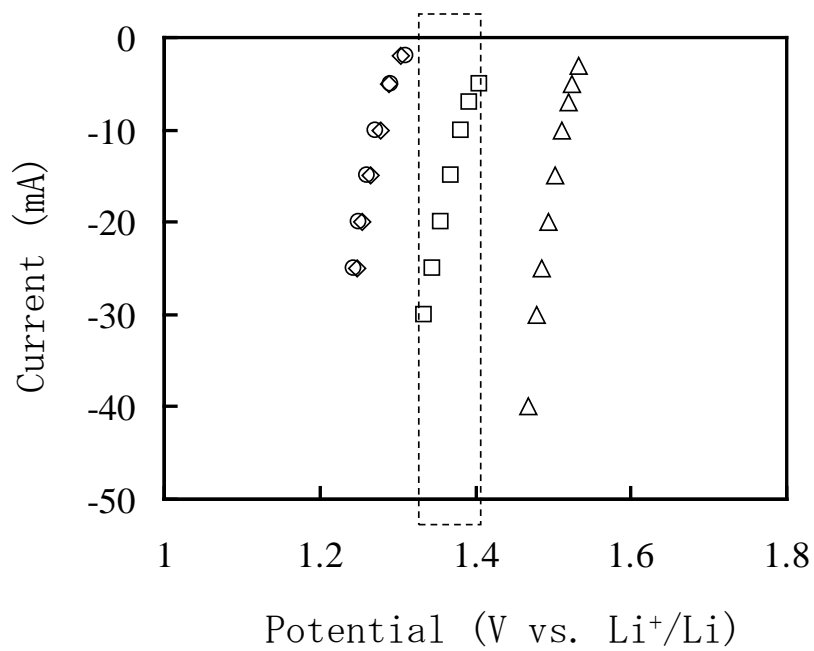


図 3.1-30 液体 Ga 電極の分極測定結果(723 K) : (△)溶融 LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃ 中、(□)溶融 LiCl-KCl-2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃ 中、(○)溶融 LiCl-KCl-2wt%NdCl₃ 中及び(◇)溶融 LiCl-KCl-2wt%CeCl₃ 中

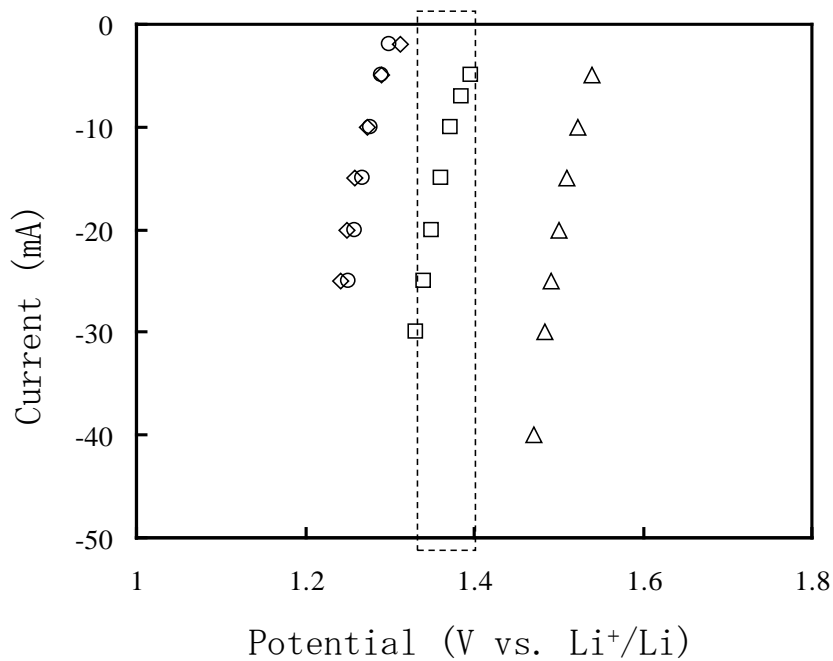


図 3.1-31 液体 Ga 電極の分極測定結果(773 K) : (△)溶融 LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃ 中、(□)溶融 LiCl-KCl-2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃ 中、(○)溶融 LiCl-KCl-2wt%NdCl₃ 中及び(◇)溶融 LiCl-KCl-2wt%CeCl₃ 中

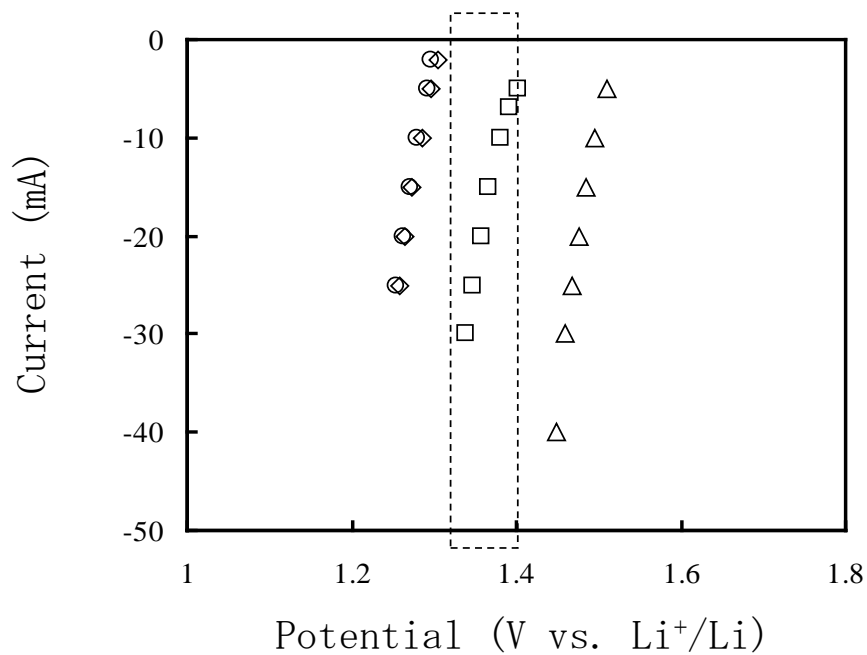


図 3.1-32 液体 Ga 電極の分極測定結果(823 K) : (△)溶融 LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃ 中、(□)溶融 LiCl-KCl-2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃ 中、(○)溶融 LiCl-KCl-2wt%NdCl₃ 中及び(◇)溶融 LiCl-KCl-2wt%CeCl₃ 中

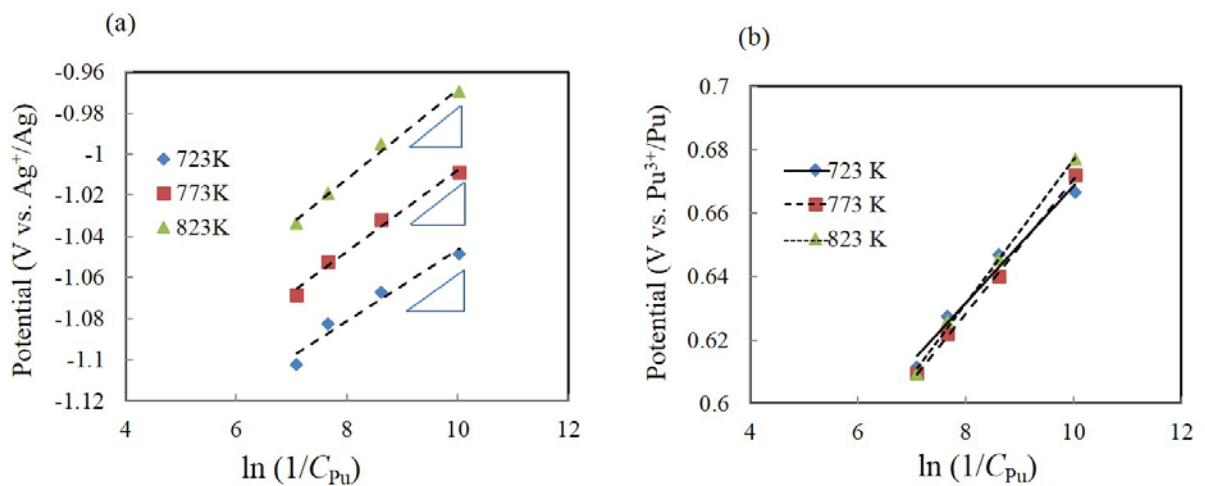


図 3.1-33 溶融 LiCl-KCl-2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃ 中における (a)液体 Ga-Pu 合金の浸漬電位 (vs. Ag⁺/Ag)および(b)液体 Ga-Pu 合金の浸漬電位 (vs. Pu³⁺/Pu) 。C_{Pu} は液体 Ga 中 Pu 濃度 (mol 分率)

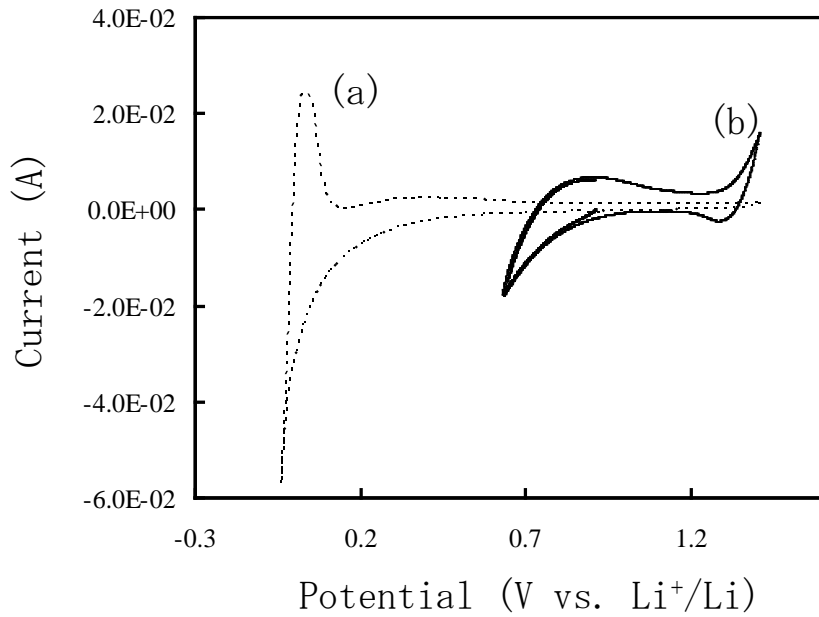


図 3.1-34 溶融 LiCl-KCl 中(973 K)における(a)Ta 電極及び(b)液体 Al 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は(a)100 mVs^{-1} 及び(b)10 mVs^{-1}

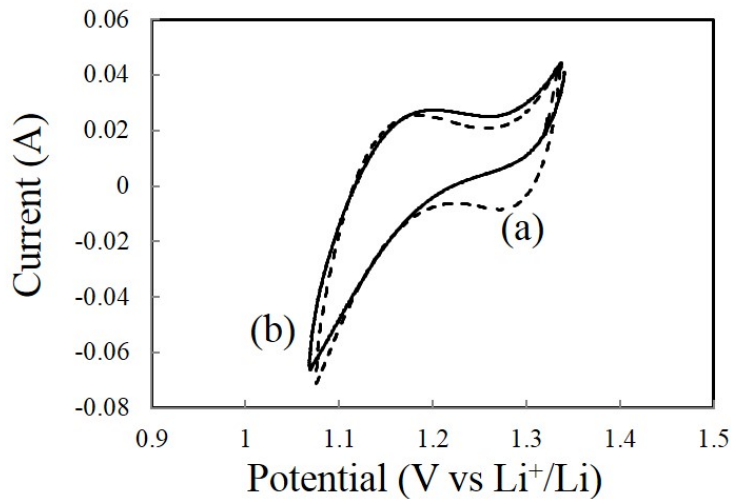


図 3.1-35 (a)溶融 LiCl-KCl-1.6wt%CeCl₃ 中(浴温 973 K、点線)および(b)溶融 LiCl-KCl-1wt%NdCl₃ 中(浴温 956 K、実線)における液体 Al 電極のサイクリックボルタモグラム。(b)では Al 溶出電位において補正している。

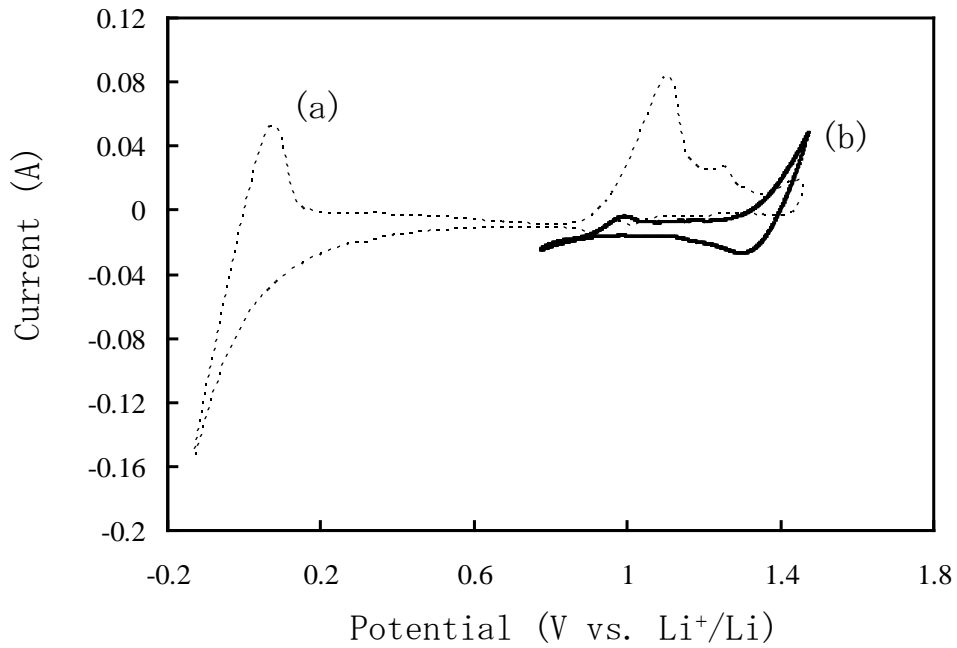


図 3.1-36 熔融 LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃ 中(973 K)における(a)Ta 電極及び(b)液体 Al 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は(a)100 mVs⁻¹及び(b)10 mVs⁻¹

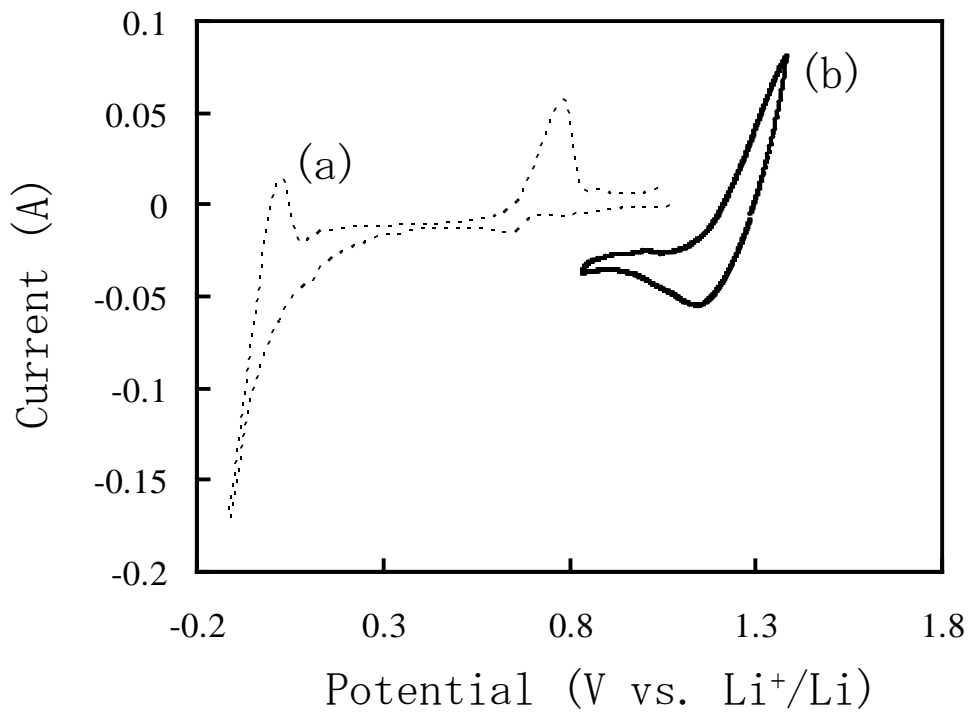


図 3.1-37 熔融 LiCl-KCl-2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃ 中(973 K)における(a)Ta 電極及び(b)液体 Al 電極のサイクリックボルタモグラム、走査速度は(a)100 mVs⁻¹及び(b)10 mVs⁻¹

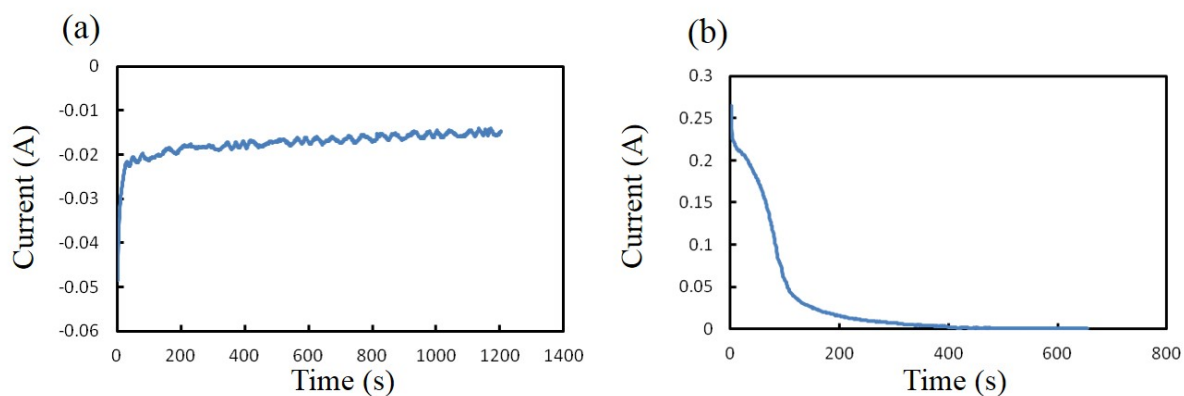


図 3.1-38 熔融 LiCl-KCl-2wt%CeCl₃ 中 (773 K) における (a) 液体 Ga 電極を用いた 1.164 V 定電位電解時 (RUN4-Ce) の電流の経時変化および (b) 形成した液体 Ga-Ce 合金電極を用いた 1.714 V 定電位電解時 (RUN4-Ce) の電流の経時変化

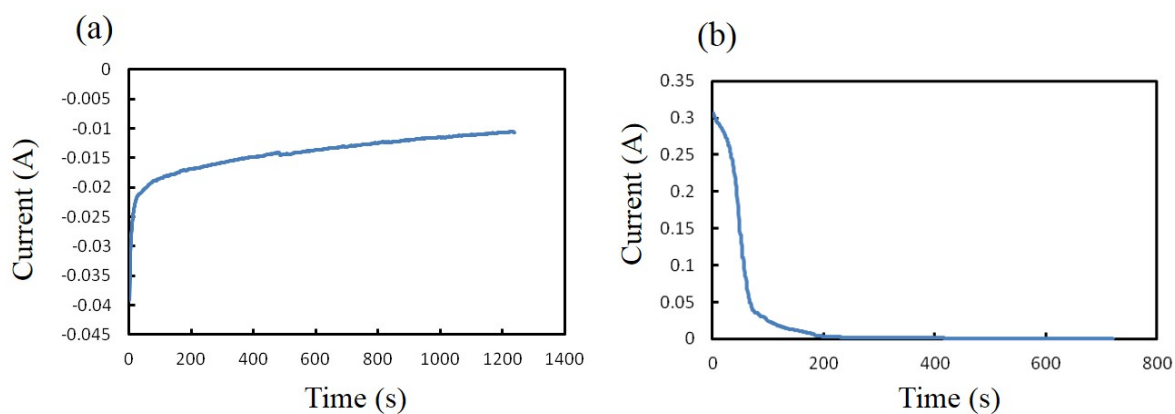


図 3.1-39 熔融 LiCl-KCl-2wt%NdCl₃ 中 (773 K) における (a) 液体 Ga 電極を用いた 1.208 V 定電位電解時 (RUN4-Nd) の電流の経時変化および (b) 形成した液体 Ga-Nd 合金電極を用いた 1.708 V 定電位電解時 (RUN4-Nd) の電流の経時変化

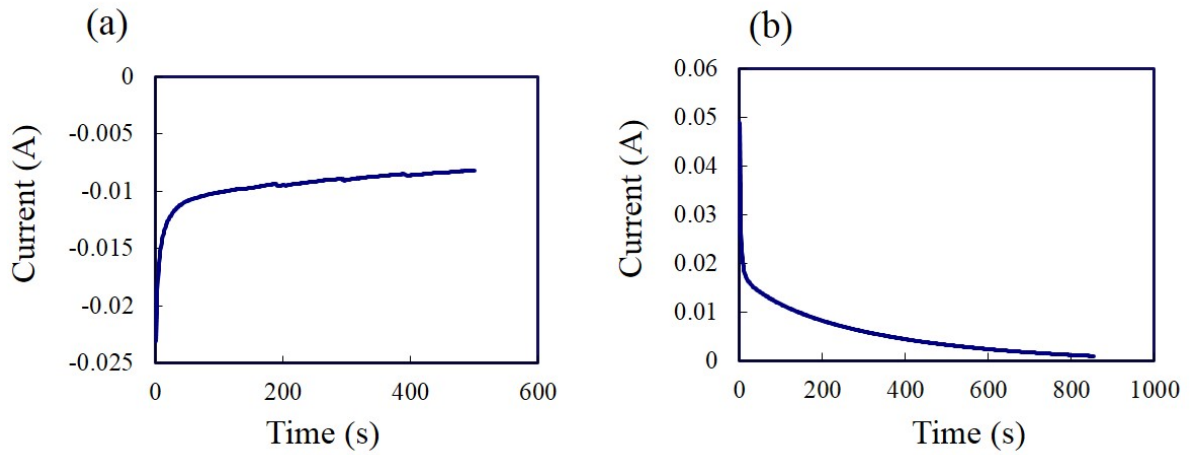


図 3.1-40 熔融 LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃ 中(773 K)における(a)液体 Ga 電極を用いた 1.432 V 定電位電解時(RUN1-U)の電流の経時変化および(b)形成した液体 Ga-U 合金電極を用いた 1.732 V 定電位電解時(RUN1-U)の電流の経時変化

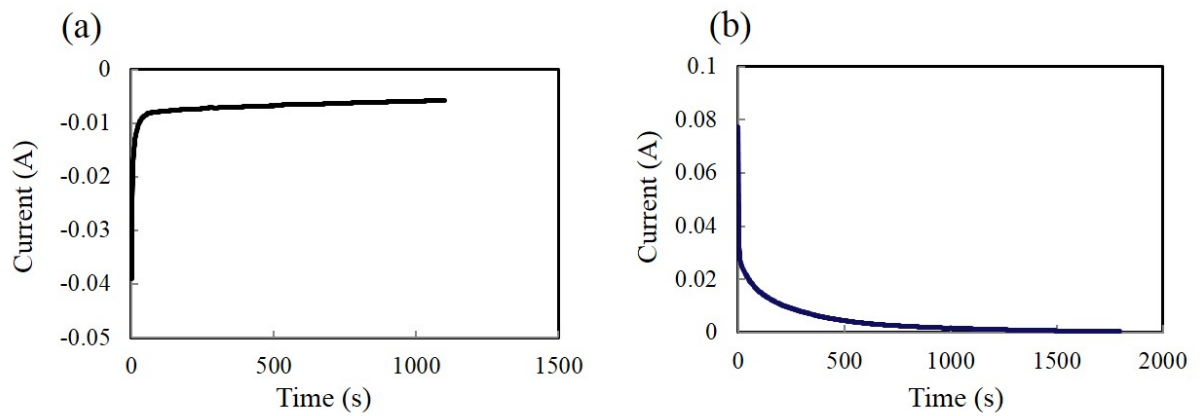


図 3.1-41 熔融 LiCl-KCl-2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃ 中(773 K)における(a)液体 Ga 電極を用いた 1.293 V 定電位電解時(RUN1-Pu)の電流の経時変化および(b)形成した液体 Ga-Pu 合金電極を用いた 1.643 V 定電位電解時(RUN1-Pu)の電流の経時変化

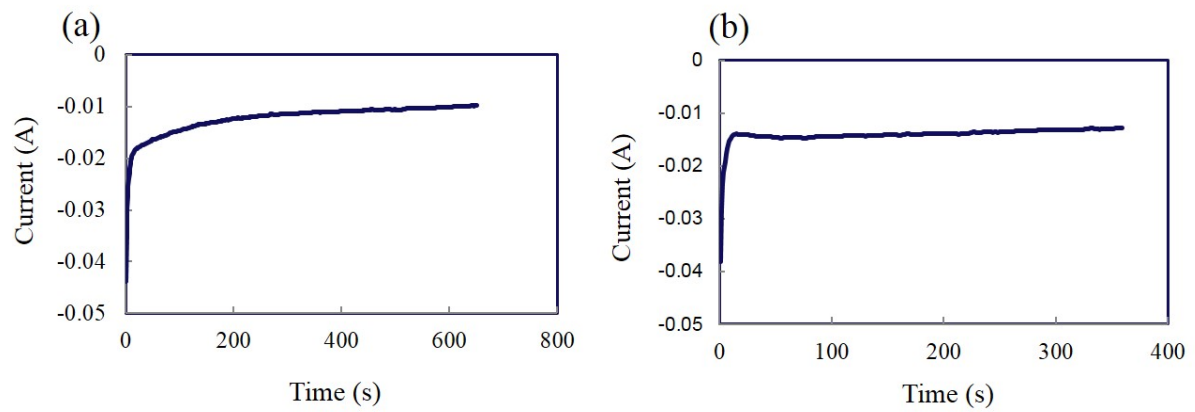


図 3.1-42 溶融 $\text{LiCl-KCl-2wt\%PuCl}_3\text{-0.02wt\%AmCl}_3$ 中 (773 K) における液体 Ga 電極を用いた 1.293 V 定電位電解時 ((a) RUN2-Pu および (b) RUN3-Pu) の電流の経時変化

3.2 希土類を含む熔融塩化物中における液体 Al 電極の挙動(再委託先：京都大学) (H25～H26)

3.2.1 希土類を含む熔融塩化物中での液体 Al 電極の基礎特性

3.2.1.1 目的と概要

本節では、希土類塩化物を含む熔融塩化物中において、液体 Al 電極を用いた各種電気化学測定を実施することで、液体 Al の電極挙動を明らかにするとともに、合金形成・脱合金化に係わる基礎データ(合金形成・脱合金化電位や Al-Pr 系の熱力学量)を取得することを目的としている。

熔融塩化物としては、Alの融点(933 K)以上での使用を考慮し、熔融NaCl-KCl(融点930 K)を973 Kで使用することとした。また、検討対象の希土類元素としては、典型的な軽希土類であり、NaCl-KCl系での電気化学データも存在するPrを選定し[1]、Pr³⁺イオン源としてPrCl₃を採用した。まず、PrCl₃を含まない熔融NaCl-KCl中における液体Al電極の挙動をサイクリックボルタンメトリーにより検討した。次に、PrCl₃を0.5 mol%含む熔融NaCl-KCl中における液体Al電極の挙動を、同じくサイクリックボルタンメトリーにより検討し、両者を比較することで、Pr-Al合金形成及びPr溶出による脱合金化に関する電位を考察した。また、この検討結果に基づき、PrCl₃を0.5 mol%含む熔融NaCl-KCl中において液体Al電極上にPr合金を析出させ、その後の開回路電位の経時変化を測定した。これにより、Al-Pr系の熱力学量の導出を行った。得られた合金についてはXRDおよびSEM-EDXにより分析した。

3.2.1.2 実験方法

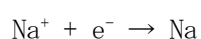
図 3.2-1 に実験に用いた装置図を示す。熔融塩は、共溶組成の NaCl-KCl (NaCl : KCl = 50.6 : 49.4 mol%)を用い、グラッシーカーボンるつぼの中に装填した。実験は Ar 雰囲気グローブボックス内で行い、実験温度は973 Kとした。Pr³⁺イオン源として無水PrCl₃(99.9%、株式会社高純度化学)を用いた。作用極には液体 Al 電極もしくは Mo 線を使用した。対極にはグラッシーカーボン棒電極を、参照極には Ag⁺/Ag 電極を用いた[2]。図 3.2-2 に液体 Al 電極の構造を示す。窓型に穴を空けたアルミナ保護管(外径 13、内径 9 mm)の中に 2-4 mm に切断した Al 線を充填し、アルミナ絶縁管(外径 2、内径 1 mm)中に通した Ta 線をリードとした。なお、電位は Mo 線上に電気化学的に析出させた金属 Na が示す Na⁺/Na 電位を基準に較正した。電気化学測定として、サイクリックボルタンメトリー、定電位電解、定電流電解およびその後の開回路電位測定を行った。得られた合金については XRD および SEM-EDX により分析した。

3.2.1.3 結果及び考察

(a) 熔融 NaCl-KCl 中での液体 Al 電極挙動

Al-Na 系二元系状態図[3]より、実験温度の 973 K においては、液体合金は存在せず、液体 Al (L₁) と Na (L₂) の 2 相共存状態となることが分かる。

図 3.2-3 に熔融 NaCl-KCl 中で測定された液体 Al 電極のサイクリックボルタモグラムを示す。今回の電位走査範囲では、0 V (vs. Na⁺/Na) 付近において Na 金属の生成及び溶解に起因する還元電流及び酸化電流のみが観測された。



(3.2-1)

また、電位走査速度を 10、50、100 mV s^{-1} と変化させてもサイクリックボルタモグラムの形状に大きな変化は見られなかった。これは、物質輸送が律速過程ではないことを示しており、浴中に大量に存在する Na^+ イオンが反応種であることにより説明できる。

(b) 熔融 NaCl-KCl-PrCl_3 中での液体 Al 電極挙動

Al-Pr 系二元系状態図[4]より、実験温度の 973 K においては、 $\text{Al}_{11}\text{Pr}_3$ 、 Al_3Pr 、 Al_2Pr 、 AlPr 、 AlPr_2 の金属間化合物相及び液体 Al-Pr 合金相が存在することが分かる。これらの合金相が電気化学的に形成することが予想される。

図 3.2-4 (a) 及び(b)に熔融 NaCl-KCl-PrCl_3 (0.50 mol%添加) 中で測定された液体 Al 電極のサイクリックボルタモグラムの示す。(a)は電流密度範囲 $-2\sim 0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ のプロットであり、(b)は同じサイクリックボルタモグラムの電流密度範囲を $-0.4\sim 0.4 \text{ mA cm}^{-2}$ とした拡大図である。まず、Mo 線電極の場合、浸漬電位である 1.9 V (vs. Na^+/Na)から卑な方向へ電位走査すると 0.22 V 付近から大きな還元電流が流れ始める。これは Pr^{3+} から Pr 金属への還元反応である[1]。



さらに卑な方向へ走査すると、0 V 付近からさらに大きな還元電流が観測される。これは液体 Na 金属の生成に対応する[1]。電位走査を貴な方向へ反転させると 0 V 付近で上に凸の電流ピークが観測される。これは生成した Na 金属の酸化に起因すると考えられる。電流値が正の値とならないのは、 Pr^{3+} の還元電流がバックグラウンド電流として存在するためと考えられる。さらに貴な電位である 0.22 V 付近からは大きな酸化電流が流れ始め、ピーク電位が約 0.35 V である電流ピークが見られる。これは上述の 3.2-2 式の逆反応、すなわち、析出した金属 Pr の酸化溶解に対応する[1]。

次に Al 液体電極の場合、浸漬電位である 0.9 V から卑な方向へ電位走査するとすぐに還元電流が流れ始め、Pr 金属の析出電位である 0.22 V まで継続的に還元電流が見られる。この還元電流は、Al-Pr 合金の形成に起因すると考えられる。



0.22 V からの還元電流の立ち上がりは Pr 金属の析出に、0 V 付近からのさらなる電流増加は液体 Na 金属の生成に起因すると考えられる。ここで、Mo 線電極の場合よりも電流の増加が緩やかなのは、液体 Al 電極の構造に起因する浴抵抗が大きいためと推測される。すなわち、液体 Al 電極の場合はアルミナ保護管の開口部を通じてのみイオン電流が流れるため、Mo 線電極の場合よりも浴抵抗が大きくなり、結果として IR ドロップも大きくなったと考えられる。なお、電位走査方向反転後は、50 mV s^{-1} の場合は 0.22 V から Pr 金属の酸化溶解と考えられる酸化電流がわずかに観測されるが、10 mV s^{-1} の場合には正の電流は観測されない。これは液体 Al が大量に存在するため、析出した Pr 金属が速やかに合金化したためと考えられる。さらに貴な方向へ電位

走査すると、0.8 V 付近から 3.2-3 式の逆反応、すなわち、Al-Pr 合金からの Pr 溶出と考えられる酸化電流が観測される。図 3.2-5 には電位走査速度(10~500 mV s⁻¹)をさまざまに変化させた場合のサイクリックボルタモグラムを示す。電位走査速度を大きくすると Al-Pr 合金の形成および形成された合金からの Pr 溶出に起因する電流ピークが大きくなっているため浴中の Pr(III) イオンもしくは合金中の Pr の拡散が律速している可能性がある。ただし、IR ドロップの補正を行っていないため、正確な解析は困難であった。

以上、熔融 NaCl-KCl 及び熔融 NaCl-KCl-PrCl₃ 中における液体 Al 電極の基礎特性を明らかにした。熔融 NaCl-KCl-PrCl₃ 中においては、0.9 V よりも卑な電位領域で液体 Al 電極上で Al-Pr 合金の形成が予想される。

(b) 液体 Al-Pr 系の熱力学諸量測定

PrCl₃ を 0.5 mol% 含む熔融 NaCl-KCl 中において液体 Al 電極を用いて、-15 mA の定電流電解を 30 分間行った。その後、開回路電位の経時変化を測定した(図 3.2-6)。定電流電解時の電位は約 0.3 V (vs. Na⁺/Na) であり、Pr 析出電位に近い値であった。開回路とすると電位は速やかに貴な方向へシフトし、約 0.86 V で電位プラトーが 2 時間ほど観測された。その後は、若干の電位変動を伴いながらさらに貴な方向へシフトし、電解前の Al 電極の浸漬電位である 1.18 V となった。ここで、約 0.86 V の電位プラトーは、3.2-3 式に対応することが予想される。

以上を踏まえ、実際にどのような合金相が生成したかを調べるために、定電位電解によりサンプルを作成した。電解条件は、0.2 V (vs. Na⁺/Na)、60 分間とした。図 3.2-7(a) に断面 SEM 像を示す。Al 電極の中に Al-Pr 金属間化合物と思われる析出物が確認された。図 3.2-7(b) に示す拡大 SEM 像および EDX 分析の結果から、電極のほとんどは Al のままであること、および合金の組成が Al:Pr=80:20 (at.%) であることが分かった。図 3.2-8 にサンプルの XRD パターンを示す。このサンプルにおいては、Al の回折ピークの他に Al₄Pr に帰属されるピークが確認された。ここで、Al₄Pr 相は Al-Pr 二元系状態図[4]には記載されていないが、これは状態図が最新でないためと考えられる。Al₄Pr 相は現在までに報告されている Al-Pr 二元系金属間化合物の中では最も Pr 組成の小さいものであるため、3.2-3 式の右辺は Al₄Pr (AlPr_{0.25}) であると考えられる。なお、0.5 V で 30 分間電解したサンプルからは Al 以外の回折ピークは検出されなかった。これは、合金形成速度は小さく、XRD で検出可能な量の合金が形成しなかったためと考えられる。

以上の結果から、Al₄Pr 合金形成に関する熱力学量を計算した。熔融 NaCl-KCl-PrCl₃ (0.5 mol%) 中、973 K における Pr(III)/Pr の平衡電位は、0.23 V (vs. Na⁺/Na) と報告されている[1]。したがって、3.2-3 式の平衡電位は 0.63 V (vs. Pr(III)/Pr) と求められる。平衡電位を E 、合金相中の Pr の部分モル自由エネルギーを $\Delta\bar{G}_{\text{Pr}}$ 、Pr の活量を a_{Pr} とすると以下の関係がある。

$$\Delta\bar{G}_{\text{Pr}} = -3FE \quad (3.2-4)$$

$$a_{\text{Pr}} = \exp\left(\frac{\Delta\bar{G}_{\text{Pr}}}{RT}\right) \quad (3.2-5)$$

以上の関係式を使うと、 Al_4Pr について $\Delta\bar{G}_{\text{Pr}} = -182 \text{ kJ (mol-Pr)}^{-1}$ 、 $a_{\text{Pr}} = 1.32 \times 10^{-9}$ と求められる。ここで、2 相共存状態では Pr の活量は一定であるため、973 K において Al_4Pr 相と共存する液体 Al-Pr 合金中の Pr 活量も 1.32×10^{-9} であることが分かる。

3.2.2 液体 Al-希土類合金形成・脱合金化挙動

3.2.2.1 目的と概要

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、電極反応速度や電流効率を取得することを目的としている。具体的には、 PrCl_3 を 0.5 mol%含む溶融 NaCl-KCl 中において、液体 Al 電極を用いて電気化学的に Pr 合金化および脱合金化を行い、その際に流れた電気量を比較した。また、脱合金化後の電極の断面について SEM 観察および EDX 分析を行った。

3.2.2.2 実験方法

3.2.1.2 で述べたのと同じ実験装置および電極を用いて実験を行った。電気化学測定として、定電位電解時の電流の経時変化を測定した。脱合金化後のサンプルについては SEM-EDX により分析した。

3.2.2.3 結果及び考察

(a) 液体 Al-Pr 合金形成

3.2.1 節で得られた液体 Al 電極の基礎特性データに基づき、0.2 V で 20 分間の定電位電解を行い、Pr 合金を形成させた。その際の電流の経時変化を図 3.2-9 に示す。約 18 mA のカソード電流が観測され、流れた電気量は 19.8 C であった。

(b) 液体 Al-Pr 脱合金化

上記の合金化反応に引き続き、Al 電極の浸漬電位である 1.1 V で定電位電解を 20 分間行い、Pr をアノード溶出させた。その際の電流の経時変化を図 3.2-9 に示す。電位を 1.1 V とした直後は 200 mA を超える大電流が観測されたが、速やかに減衰してゆき、8 分後にはほぼゼロとなった。この結果より、液体 Al-Pr 合金からの脱合金化反応は、合金化反応と比較してかなり速いことが分かった。また、脱合金化反応で流れた電気量は 16.1 C であり、合金化反応に対する電流効率は約 81 % であった。

脱合金化後の電極外観と Al 電極部分の断面写真および断面 SEM 像を図 3.2-10 に示す。SEM 像では、表面から内部まで Al-Pr 金属間化合物と思われる部分は見られなかった。また、EDX 分析の結果からも表面から内部まで Al のみが検出された。この結果より、脱合金化の定電位電解により Pr をほぼ全量アノード溶解させることが出来たと考えられる。合金化と脱合金化の電気量が釣り合わないのは、合金化時の電位が卑であったため電流の一部が Na 金属析出に消費された可能性がある。

3.2.3 まとめ

以上、Pr(III)イオンを含む溶融 NaCl-KCl 中での液体 Al 電極の基礎特性を明らかにすることができた。特に、液体 Al-Pr 中の Pr 活量などの重要な熱力学データを求めることができた。さ

らに、液体 Al 電極の Pr 合金化および脱合金化反応の電流応答から、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。

3.2 章の参考文献

- [1] K. Yasuda, K. Kondo, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, D3097 (2014).
- [2] K. Yasuda, S. Kobayashi, T. Nohira, R. Hagiwara, *Electrochim. Acta*, **92** (2013) 349.
- [3] J. L. Murray, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **4** (4) (1983) 407.
- [4] H. Okamoto, *J. Phase Equilibria*, **14** (3) (1993) 395.

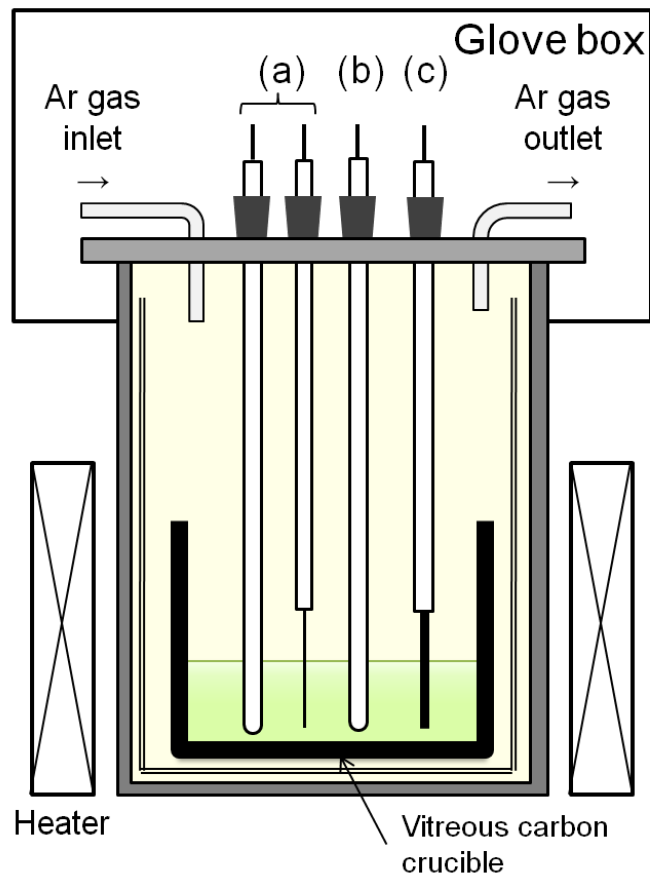


図 3.2-1. 実験装置図. (a) 作用極(液体 Al 電極もしくは Mo 線電極)、(b) 参照極(Ag^+/Ag 電極)、(c) 対極(グラッシーカーボン電極).

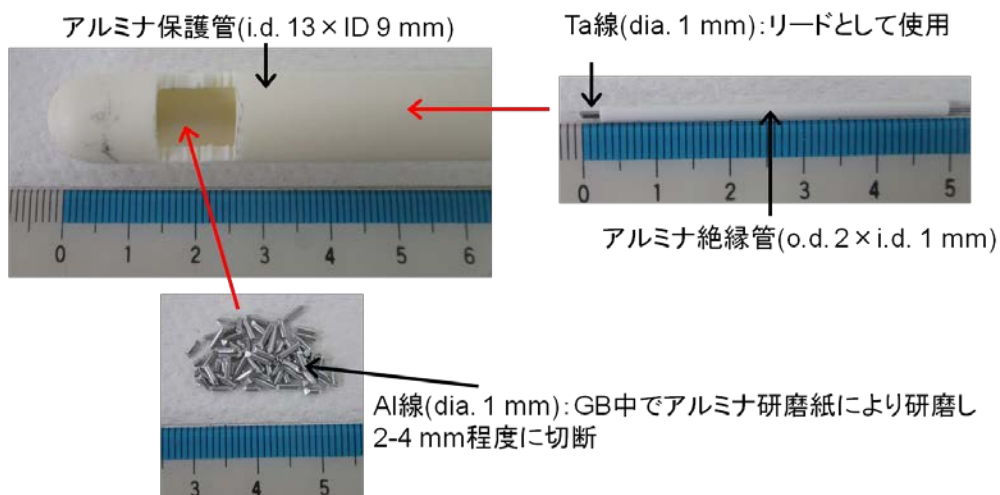


図 3.2-2 液体 Al 電極の構造. 窓型に穴を開けたアルミナ保護管(外径 13、内径 9 mm)の中に 2-4 mm に切断した Al 線を充填し、アルミナ絶縁管(外径 2、内径 1 mm)中通した Ta 線をリードとした.

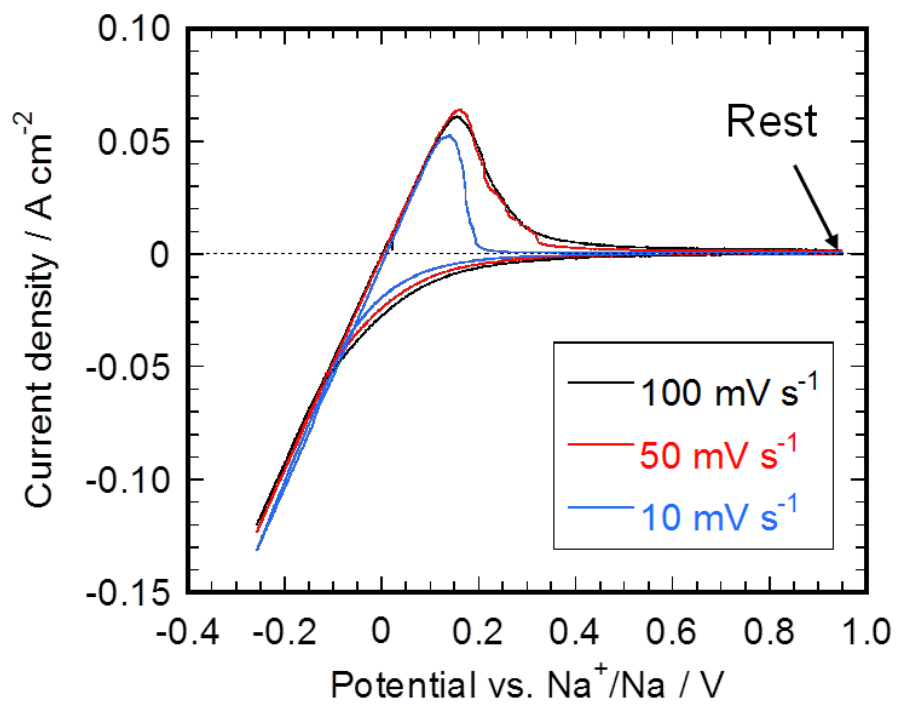


図 3.2-3 熔融 NaCl-KCl 中における液体 Al 電極のサイクリックボルタモグラム. 温度 : 973 K 、
電位走査速度 : 10 、 50 、 100 mV s^{-1}

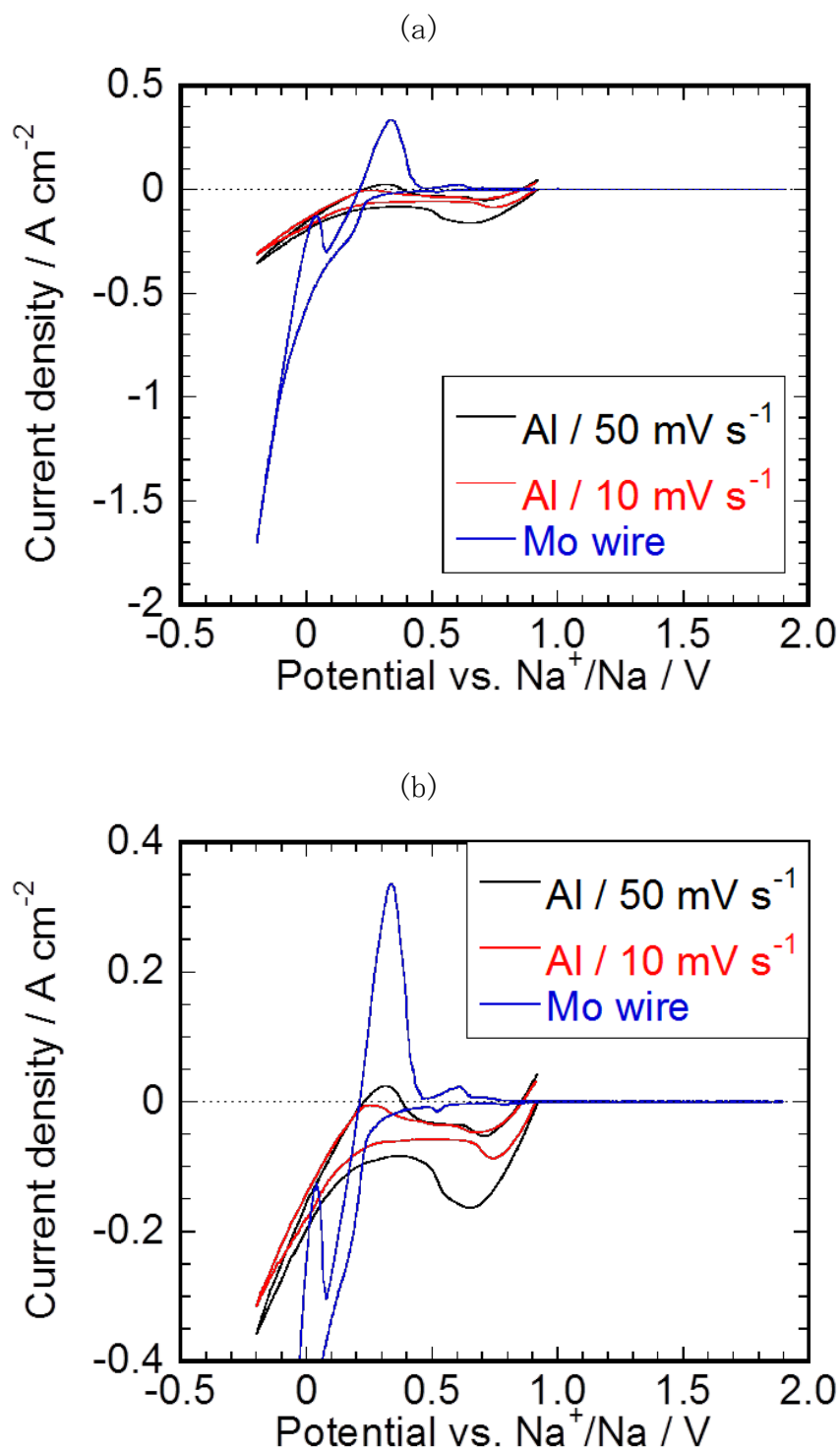


図 3.2-4 (a) 熔融 NaCl-KCl-PrCl_3 (0.50 mol% added) 中における液体 Al 電極及び Mo 線電極のサイクリックボルタモグラム(電流密度範囲: $-2 \sim 0.5 \text{ mA cm}^{-2}$). (b) 同じサイクリックボルタモグラムの拡大図(電流密度範囲: $-0.4 \sim 0.4 \text{ mA cm}^{-2}$). 温度: 973 K、電位走査速度: 10 及び 50 mV s^{-1} (液体 Al 電極)、 50 mV s^{-1} (Mo 電極).

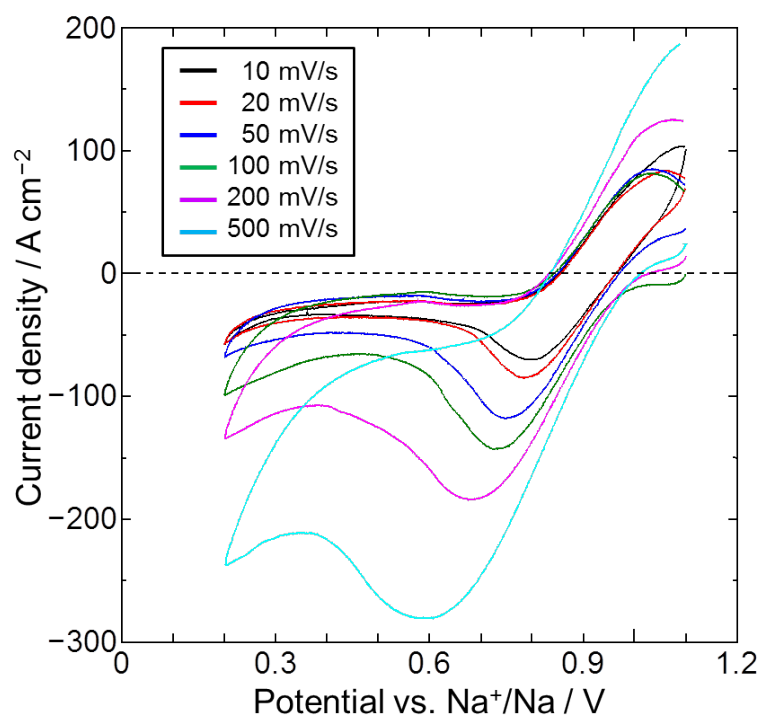


図 3.2-5 熔融 NaCl-KCl-PrCl₃(0.50 mol%) 中における液体 Al 電極のサイクリックボルタモグラム. 温度 : 973 K、電位走査速度 : 10~500 mV s⁻¹(液体 Al 電極).

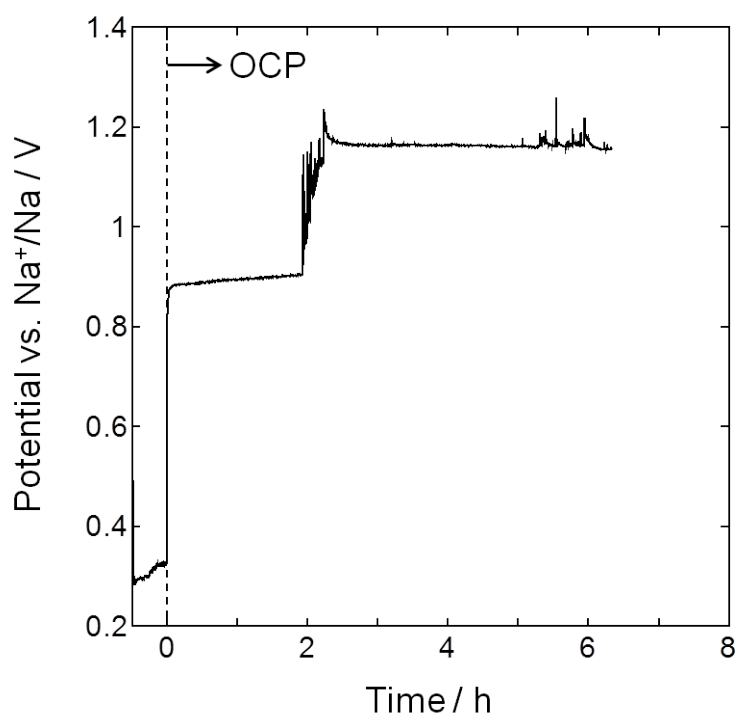


図 3.2-6 熔融 NaCl-KCl-PrCl₃(0.5 mol%) 中における液体 Al 電極の開回路電位の経時変化. 温度 : 973 K、初期電解条件 : -15 mA で 30 分.

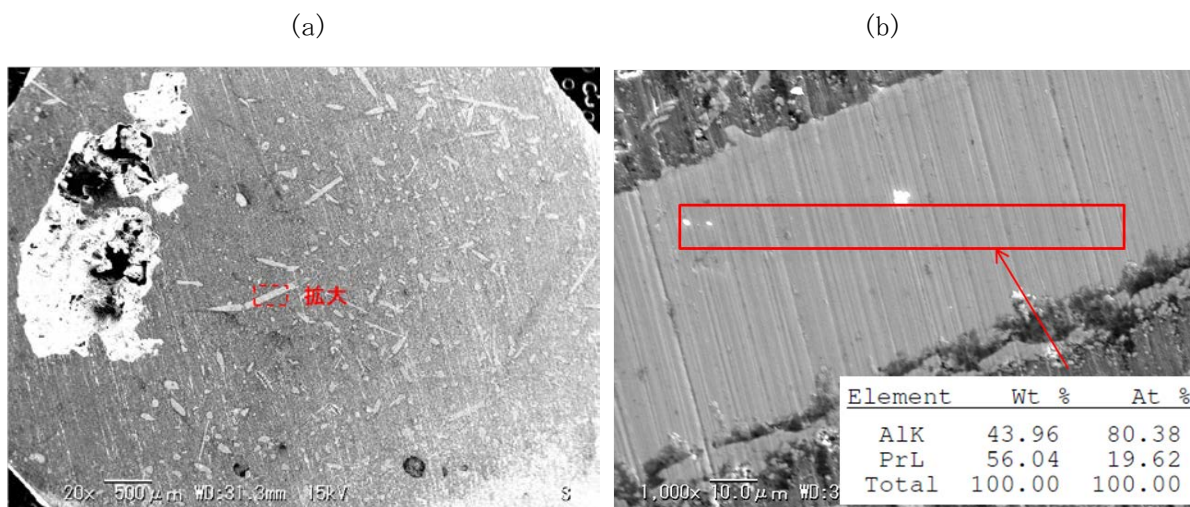


図 3.2-7 (a) 定電位電解後のサンプルの SEM 像. (b) 拡大 SEM 像および EDX 分析結果. 電解条件 : 0.2 V (vs. Na^+/Na) で 60 分.

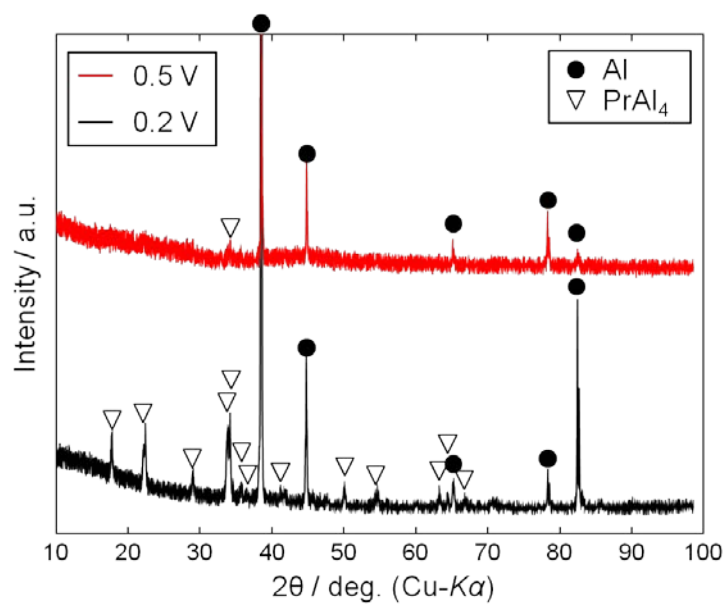


図 3.2-8 定電位電解後のサンプルの XRD パターン. 上(赤線) : 0.5 V、30 分. 下(黒線) : 0.2 V、60 分.

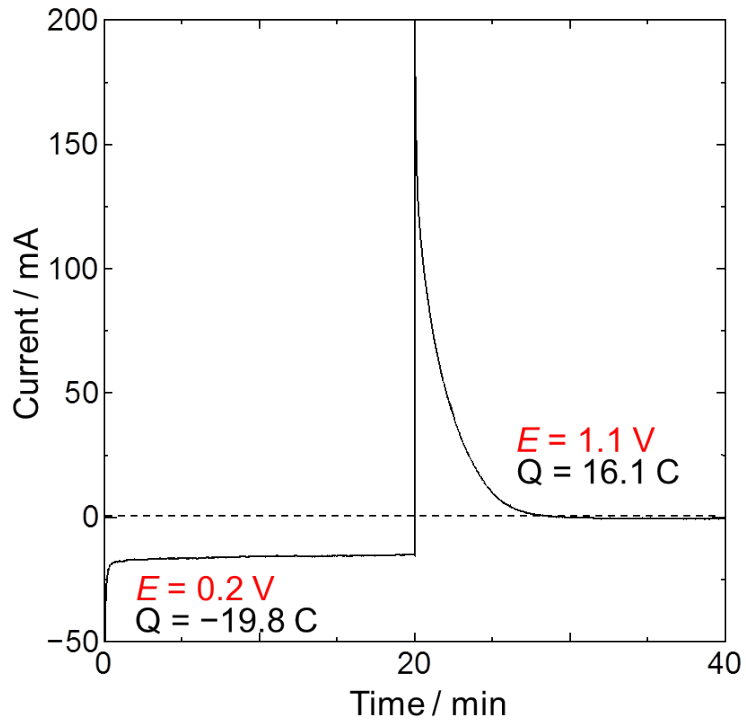


図 3.2-9 熔融 NaCl-KCl-PrCl₃ (0.50 mol%) 中における液体 Al 電極の Pr 合金化および脱合金化の際の電流応答. 温度: 973 K、合金化電位: 0.2 V (vs. Na⁺/Na)、脱合金化電位: 1.1 V (vs. Na⁺/Na).

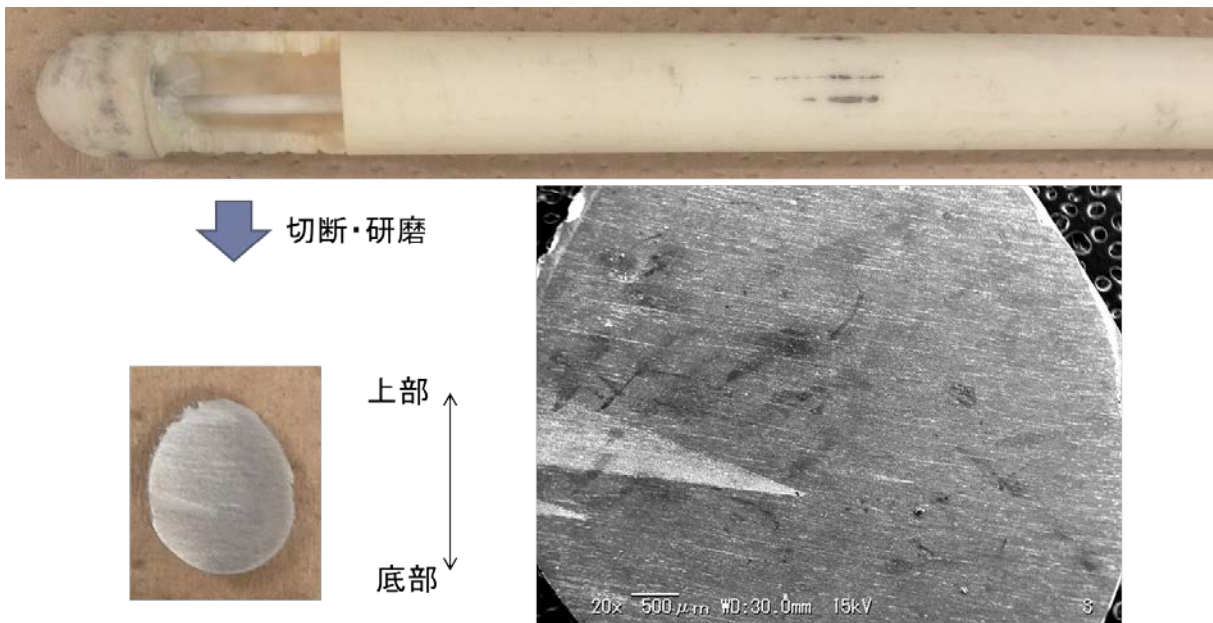


図 3.2-10 脱合金化後の電極外観と Al 電極部分の断面写真および断面 SEM 像.

3.3 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(再委託先：日本原子力研究開発機構) (H25～H26)

3.3.1 アクチニド及び希土類を含む熔融塩化物中における平衡分配挙動

3.3.1.1 目的と概要

提案プロセスの分離性能を評価する指標の一つとして平衡状態での分離係数が挙げられる。しかしながら、熔融塩化物/液体 Al 系又は熔融塩化物/液体 Ga 系における報告は限定的であり、使用済燃料中に含まれるすべてのアクチニドや希土類の平衡分配挙動が明らかになっているとは言いがたい。そこで、本章では、アクチニド塩化物と希土類塩化物を含む熔融塩化物に還元剤を添加して、液体 Al 又は液体 Ga 中にアクチニド及び希土類元素を金属として回収する還元抽出実験を行い、熔融塩化物相、液体金属相中の各元素濃度の変化を測定した結果について述べる。得られた各相中の元素濃度から熔融塩化物/液体 Al 系及び熔融塩化物/液体 Ga 系の分配係数を求め、この値から基準とした元素(Ce)に対する平衡分離係数を求める。

3.3.1.2 実験方法

(a) 混合塩化物

実験に用いるアクチニド混合塩化物は、電力中央研究所と日本原子力研究開発機構との共同研究において使用している電解精製試験用の塩化物 (LiCl-KCl (共晶組成)-UCl₃-PuCl₃-AmCl₃ (U、Pu、Am の熔融塩中での重量濃度は、それぞれ 2.1wt%-U、2.9wt%-Pu、0.1wt%-Am)) から分取した。希土類塩化物は、Aldrich 製 純度 99.99%の CeCl₃、NdCl₃、GdCl₃ 試薬を用い、熔融塩中において各元素濃度が 1 wt%となるように混合した。各塩化物の装荷量を表 3.3-1 に、各元素の混合塩化物中での金属濃度を表 3.3-2 に示す。塩の総量は、サンプリング操作を考慮して、使用するルツボ中で溶液の高さが 2 cm となる量とした。

(b) 液体金属

液体金属には、ニラコ製純度 99.999 %の 44 mm×17 mm の Al (m. p. :933.2 K) インゴットをルツボに収容できる大きさに切断して使用した。Ga (m. p. :302.75 K) は、同社製の純度 99.9999 %の薄片を使用した。液体金属相中のアクチニド、希土類元素濃度を測定するために、適宜サンプルを採取する必要があるため、サンプリング操作を考慮してルツボ中で約 2 cm の高さとなる量を装荷した。金属装荷量を表 3.3-1 に示す。

(c) 還元剤

熔融塩中からアクチニド、希土類元素を還元抽出することにより、各相の平衡濃度を変化させる。このための還元剤として、Al 系の試験では Al-Li 合金を、Ga 系の試験では Ga-Li 合金を使用した。

Al-Li 二元系状態図[1]より、Al 中に Li が加わると、Al-Li 合金の融点は共晶組成 (8 wt%Li) に向かって純 Al の融点より低下する。さらに Li が加わると、20 wt%Li 付近で融点が約 973 K となり、その後は純 Li に向かって融点が低下する。つまり、共晶組成の Al-Li 合金を還元剤とした場合に、Al 系還元抽出実験温度である 973 K において、Al 相に加えられた還元剤は液相となる。そこで、共晶組成の Al-Li 合金を以下の手順で調整した。高純度 Ar ガス雰囲気

電気炉付グローブボックスにおいて、タングステンルツボに Al 金属を 50.827 g 装荷し、973 K まで昇温した。Al 金属の熔融を確認した後、Li 金属(レアメタリック製、純度 99.9 %、12.5 mm φ) を 3.959 g 添加した。Li 金属添加後 2 時間加熱熔融を継続した後、SUS 製ロッドで攪拌した後、黒鉛製の鋳型上に液体金属を流して急冷させた。合金の一部を採取し、硝酸で加熱溶解して、原子吸光により合金中の Li 濃度を測定した。合金中の Li の濃度は 5.8 wt%であった。得られた合金は 1 g 程度の小片に分割して平衡分配試験に使用した。

Ga-Li 二元系状態図[1]より、Ga 中に Li が加わると合金の融点は Li 濃度の増加に伴って上昇する。このため、Li 濃度は、Ga 系の実験温度である 773 K において、液体 Ga 相に加えられた還元剤が液相となるように決定 (5 wt%Li) し、以下の手順で調製した。高純度 Ar ガス雰囲気下の電気炉付グローブボックスにおいて、アルミナルツボに Ga 金属を 49.506 g 装荷し、段階的に 973 K まで昇温しながら、Li 金属 (レアメタリック製、純度 99.9 %、12.5 mm φ) 2.550 g を少量ずつ分割して添加した。熔融中に適宜 SUS 製ロッドで液体金属を攪拌した。ルツボを電気炉から取り出し、黒鉛製の鋳型上に液体金属を流して急冷させた。合金の一部を採取し、硝酸で加熱溶解して、原子吸光により合金中の Li 濃度を測定した。合金中の Li の平均濃度は 3.8 wt%であった。得られた合金は 2 g 程度の小片に分割して使用した。

(d) 装置

装置構成の概要を図 3.3-1 に示す。ルツボにはニッカトー製の SSA-S 製アルミナルツボ (φ48 mm (OD) × φ38 mm (ID)) を使用した。塩/液体金属界面を攪拌するため、SUS304 製の攪拌羽を使用した。なお、わずかながら、Fe は液体金属 (Al、Ga) 中への溶解度を有することから、攪拌羽は可能な限り液体金属相に接しない位置で使用した。サンプリングと還元剤添加時以外は、60 rpm で塩相の攪拌を行った。

(e) 実験手順

試験は、高純度 Ar ガス雰囲気 ($O_2 < 20$ ppm, $H_2O < 10$ ppm) グローブボックス内で実施した。調製した $LiCl-KCl-AnCl_3-RECl_3$ 及び Al 又は Ga をアルミナルツボに入れ、塩相、液体金属相が熔融する温度に加熱する。試験温度は、Al 系還元抽出試験は 973 K、Ga 系還元抽出試験は 773 K で実施した。熔融後、塩相、液体金属相中のアクチニド、希土類元素濃度を確認するためのサンプルを採取した。塩相からのサンプリングはコールドフィンガー (常温の SUS 棒を熔融塩中に浸漬して急冷して固化した部分を採取する方法) で、液体金属相のサンプリングには石英ガラス管にシリンジを接続して吸引サンプリングにて行った。その後、熔融塩中のアクチニド、希土類元素総量の 20 %を抽出するために要する量の還元剤を添加した。平衡時間として 6 時間以上保持した後、塩、液体金属相からサンプルを採取した。以降、6 時間以上の間隔で、還元剤の添加とサンプル採取を計 5 回 (塩相中に装荷したアクチニド、希土類元素の全量を液体金属相に抽出できる理論的な還元剤量の添加まで) 繰り返した。試験経過 (還元剤添加量及びサンプル採取量等) を表 3.3-3、3.3-4 に示す。

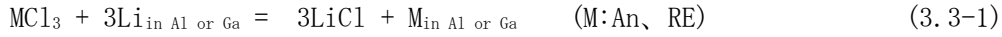
得られた塩サンプルは、蒸留水で溶解後、1 N 硝酸で希釈して分析に供した。Ga サンプル及び Al サンプルは、蒸留水で付着する塩化物を水洗・除去した後に、それぞれ 6 N 硝酸、1 N 硝酸を加えて約 353~363 K で加熱溶解し、1N 硝酸で希釈して分析に供した。ICP 分析 (島津製作所製

ICPS-7500) によって、サンプル中の U、Pu、希土類元素濃度を測定した。また、Am 濃度は、ガンマ線分析にて測定した。

(f) 解析・評価手法

得られた濃度分析結果から、分配係数及び分離係数を算出する。算出方法は、以下の方法で行った[2]。

溶融塩相と液体金属相の間での 3 価の元素 M と Li の分配平衡は 3. 3-1 式で表される。



この反応の平衡定数 K_M は、

$$K_M = \frac{a_M \cdot a_{\text{LiCl}}^3}{a_{\text{MCl}_3} \cdot a_{\text{Li}}^3} = \frac{\gamma_M \cdot X_M \cdot \gamma_{\text{LiCl}}^3 \cdot X_{\text{LiCl}}^3}{\gamma_{\text{MCl}_3} \cdot X_{\text{MCl}_3} \cdot \gamma_{\text{Li}}^3 \cdot X_{\text{Li}}^3} \quad (3. 3-2)$$

となる。ここで、 a 、 X 及び γ はそれぞれ各相での活量、モル分率及び活量係数である。また、見かけの平衡定数(K'_M)を以下のように定義する。

$$K'_M = K_M \frac{\gamma_{\text{MCl}_3} \cdot \gamma_{\text{Li}}^3}{\gamma_M \cdot \gamma_{\text{LiCl}}^3} = \frac{X_M \cdot X_{\text{LiCl}}^3}{X_{\text{MCl}_3} \cdot X_{\text{Li}}^3} = A \cdot K_M \quad (A = \text{const.}) \quad (3. 3-3)$$

次に元素 M の分配係数及び Li の分配係数(D_M 、 D_{Li})を 3. 3-4 式、3. 3-5 式のように定義する。

$$D_M = \frac{X_M}{X_{\text{MCl}_3}} = \frac{\text{金属相中Mのモル分率}}{\text{塩相中Mのモル分率}} \quad (3. 3-4)$$

$$D_{\text{Li}} = \frac{X_{\text{Li}}}{X_{\text{LiCl}_3}} = \frac{\text{金属相中Liのモル分率}}{\text{塩相中Liのモル分率}} \quad (3. 3-5)$$

3. 3-3 式、3. 3-4 式、3. 3-5 式より、見かけの平衡定数は、分配係数の関係式として(3. 3-6)式のように変形される。

$$D_M = (D_{\text{Li}})^3 \cdot K'_M \quad (3. 3-6)$$

3. 3-6 式の両辺の対数をとると 3. 3-7 式が得られる。

$$\log(D_M) = 3\log(D_{Li}) + \log(K'_M) \quad (3.3-7)$$

一方、他の 3 価の元素 M' についても M と同様な分配関係が成立し、3.3-8 式が得られる。

$$\log(D_{M'}) = 3\log(D_{Li}) + \log(K'_{M'}) \quad (3.3-8)$$

3.3-7 式から 3.3-8 式を差し引くことにより、2 つの 3 価の元素 M と M' の分配係数の間に式のような関係が成立する。

$$\log(D_M) = \log(D_{M'}) + C \quad (C = \text{const.}) \quad (3.3-9)$$

本研究では、Ce を基準として、他の元素の分配を整理した。Ce を基準に表すと元素 M の分配係数は 3.3-10 式で表される。

$$\log(D_M) = \log(D_{Ce}) + C_M \quad (C_M = \text{const.}) \quad (3.3-10)$$

これより、 $\log(D_{Ce})$ と $\log(D_M)$ は傾き 1 の直線と予想される。また、元素ごとに得られた分配係数 (D_M) から、Ce に対する分離係数を評価する。元素 M の Ce に対する分離係数 $SF_{(M/Ce)}$ は 3.3-10 式の両辺を指数として表した 3.3-11 式により定義する。

$$SF_{(M/Ce)} = D_M/D_{Ce} = 10^{C_M} \quad (3.3-11)$$

3.3.1.3 結果及び考察

(a) Al 系還元抽出試験

還元剤の添加と熔融塩、Al 相からのサンプリングを繰り返し行った。採取した塩サンプルの写真を図 3.3-2 に示す。試験前の塩化物は、 UCl_3 の呈する濃紫色であったが、Al と接触させた状態で昇温してから 6 時間後 (Al の融点を越えた後、約 3 時間経過後) に採取した塩サンプル (AL-0S) の色は薄くなっており、還元剤を添加しなくても Al との接触のみで U が抽出されていることが推察された。その後の 1 回目の還元剤添加後に採取した試料は若干青味がかっていたものの、それ以降のサンプルは全て白色であった。また、LiCl-KCl 共晶塩をベースとした塩化物を用いて 973 K で約 70 時間の実験を行ったが、フランジ等への顕著な揮発は観察されなかった。

ICP 分析より得られた塩サンプル中のアクチニド及び希土類元素濃度から、塩中に存在する各元素の mol 量を計算した結果を図 3.3-3 に示す。サンプルの色から推察した通り、還元剤添加前の塩サンプル (AL-0S) の U 濃度は、装荷量 (0.006 mol) に比べて約 1/6 の 0.001 mol に低下していた。なお、U については Li 添加量 0.03 mol 以上、Pu については 0.04 mol 以上、Ce、Nd、Gd についても 0.05 mol 以上のデータは ICP 分析装置の検出下限値以下となった。熔融塩中からの各元素量の変化から、抽出され易さは、 $U \gg Pu, Am \gg Ce, Nd, Gd$ であった。同様に Al 相から採取したサンプルの分析結果をもとに計算した Al 中に存在する各元素の mol 量を図 3.3-4 に示す。還元剤添加前のサンプルを分析したところ、Al 中から U 及び少量の Pu、Am が検出された。

この結果から、Al 金属と熔融塩中のアクチニド塩化物 ($AnCl_3$: UCl_3 , $PuCl_3$, $AmCl_3$) との反応 (3.3-12 式) によってアクチニドが Al 中に抽出されたと考えられる。



図 3.3-4 より分かるように、Al 中アクチニド量が希土類元素量の増加とともに減少している。これは、サンプルの溶解時に極少量の不溶解残渣が認められたことから、全量溶解できなかったことに起因すると推察される。各元素のサンプリングごとの物質収支を表 3.3-5 に示す。試験の進捗に伴って各元素とも物質収支は低下した。これは前述の通り Al サンプルの溶解が不十分であり、抽出された元素の全量を分析に供することができなかったことによると推察される。

(b) Ga 系還元抽出試験

Ga 系還元抽出試験において採取した塩サンプルの写真を図 3.3-5 に示す。Al 系還元抽出試験と異なり、塩の色が試験の進捗に伴って徐々に変化していることがわかる。1 回目の還元剤添加後のサンプル (GA-1S) までは紫色であったが、2 回目の還元剤添加後には薄い青から白色に変化しており、アクチニド、希土類元素の順に抽出されていることが推察された。

塩サンプル中のアクチニド及び希土類元素濃度の分析結果から、塩中に存在する mol 量を計算した (図 3.3-6)。サンプルの色から推察した通り、還元剤添加量の増加に応じて、U、Pu、Am 次いで Nd、Ce、Gd の順に塩中 mol 量が低下した。なお、U については Li 添加量約 0.04 mol 以上、Pu については 0.07 mol 以上で ICP 分析装置の検出下限値以下となった。同様に Ga から採取したサンプルの分析結果をもとに求めた Ga 中に存在する各元素の mol 量を図 3.3-7 に示す。U は分析データのバラつきが大きく、変化の傾向をとらえることができなかった。それ以外の元素については還元剤添加量に伴って Ga 中の存在量が増加している傾向が確認できた。Pu、Am については、還元剤添加量の総量が約 0.06 mol に至った時点で存在量に変化がなくなったことから、熔融塩中に存在したほぼ全量が抽出されたと推察される。

各元素のサンプリングごとの物質収支を表 3.3-6 に示す。U を除き、各元素ともほぼ 100 % の物質収支が得られた。U の収支が大きく変動した理由として、後述の攪拌治具の軸部分に形成した合金中に U が存在している可能性が挙げられる。

実験後に回収した攪拌治具の外観写真を図 3.3-8 に示す。攪拌治具に大量の金属の付着物が認められた。先端の攪拌羽付近の付着物は、取り出し後も一部が液体状態であったことから、Ga 金属を多量に含む合金と推察される。また軸部分には、円錐形の付着物が見られた。この付着物はペンチで容易に剥離することができ、剥離後の攪拌軸は最も細い部分で直径 1 mm 程度まで減肉していた。このことから、攪拌軸 (SUS304) の表面から内部まで Ga との合金化が進行したものと推察される。回収した合金をポリエチレン製容器に収納し、 γ 線の線量率を測定したところ容器表面で $300 \mu Sv/h$ の線量率であり、アクチニドが混入していることが推察された。試験中、攪拌羽は液体 Ga 面より高い位置に保持していたが、攪拌中に液面が乱れ、液体 Ga が攪拌羽の先端に接触した瞬間があったと思われる。上記のように攪拌軸まで Ga と反応したことは、773 K において、アクチニドや希土類が溶解した液体 Ga は SUS との濡れ性が非常に高いことを示唆していると考えられる。

(c) 分離係数

サンプル分析結果から得た Al 系還元抽出試験の熔融塩中及び Al 中の各元素の mol 分率を表 3.3-7、3.3-8 に示す。3.3-4 式で定義した分配係数を評価するためには、熔融塩、液体金属両相の濃度が必要となるが、上述のように、いくつかのサンプルで検出下限値以下となった。有意値を得られたデータについてのみ Al 系還元抽出試験の分配係数を計算した(表 3.3-9)。同様に計算した Ga 系還元抽出試験の熔融塩中及び Ga 中の各元素の mol 分率を表 3.3-10、3.3-11 に、分配係数を表 3.3-12 に示す。

各元素の分配係数の対数($\log(D_M)$)を Ce の分配係数の対数($\log(D_{Ce})$)に対してプロットした。Al 系還元抽出試験の結果を図 3.3-9 に、Ga 系還元抽出試験の結果を図 3.3-10 に示す。いずれの系でも、Pu、Am のプロットは、データのばらつきはあるものの 3.3-9 式より予想される傾き 1 の直線となった。希土類元素に関しては、データのバラつきも小さく、傾き 1 の直線となった。

3.3-11 式により定義した Ce を基準とした分離係数を表 3.3-13 に示す。図 3.3-9、3.3-10 の分配係数の関係において直線性が得られている範囲で平均すると Al 系還元抽出試験では、Pu/Ce 分離係数 $SF_{(Pu/Ce)} : 2.3 \times 10^2$ 、Am/Ce 分離係数 $SF_{(Am/Ce)} : 2.3 \times 10^2$ 、Nd/Ce 分離係数 $SF_{(Nd/Ce)} : 1.5$ 、Gd/Ce 分離係数 $SF_{(Gd/Ce)} : 1.0$ と求められた。Ga 系では、Pu/Ce 分離係数 $SF_{(Pu/Ce)} : 3.0 \times 10^2$ 、Am/Ce 分離係数 $SF_{(Am/Ce)} : 1.1 \times 10^2$ 、Nd/Ce 分離係数 $SF_{(Nd/Ce)} : 1.2$ 、Gd/Ce 分離係数 $SF_{(Gd/Ce)} : 0.51$ と求められた。Al を用いた場合と Ga を用いた場合で分離係数に大きな違いはみられず、ともに高い Pu・Am/希土類分離係数が得られた。なお、参考として、Pu に対する分離係数についても、表 3.3-14 に示した。

3.3.2 液体 Ga-アクチニドおよび液体 Al-アクチニド合金形成・脱合金化プロセス試験

3.3.2.1 目的と概要

アクチニドや希土類を電気化学的に液体 Ga や液体 Al 中に析出させる場合には、その析出反応は非平衡状態で進行する。そのため、アクチニドや希土類の非平衡状態の分配挙動は平衡状態のそれとは異なる可能性がある。そこで、アクチニド塩化物 (UCl_3 、 $PuCl_3$ や $AmCl_3$) および希土類塩化物 ($NdCl_3$ や $CeCl_3$ 等) を含む熔融塩化物中において、電解によりアクチニドを液体 Al 又は液体 Ga 中へ回収する合金形成試験を行い、非平衡状態での分離係数を求めた。さらにアクチニドを回収した Al、Ga 合金からアクチニドを Cd へ電解輸送する脱合金化試験を行った。

3.3.2.2 実験方法

(a) 試薬

塩化物試薬

3.3.1 節に述べた還元抽出試験より、U は他のアクチニドや希土類よりも Ga、Al 中へ回収されやすいことが分かっている。よって、U 濃度が高い熔融塩を使用した場合には、Ga、Al 中へ U が主に回収され、Pu、Am や希土類濃度が ICP 発光分析の検出限界以下となり、Pu、Am や希土類元素の挙動が把握できない可能性がある。このため、試験に用いるアクチニド混合塩化物は、電力中央研究所との共同研究において使用している APL 製純度 99.99% $LiCl - KCl$ (共晶組成) を元に調整した電解精製試験用の塩化物 ($LiCl-KCl-UCl_3-PuCl_3-AmCl_3$ (U:2.1 wt%, Pu:2.9 wt%) 中の U

濃度を低減させて調製した。U 濃度を低減させる方法として溶融塩中に浸漬した Cd-Li 合金を陽極として、固体陰極への電解を行い塩中の U を金属として回収する方法を用いた。Cd の溶出による塩の汚染を抑制するため電解中の Cd-Li 電極電位は、 -0.6 V (vs. Ag^+/Ag) よりも卑側とし、 $0.1\sim 0.5\text{ A}$ の定電流電解を繰り返した。適宜、CV 測定により U の還元電流のピーク強度の変化を確認しながら、 9425 C の電流を供給して U を回収した。調製後の塩化物は、U 濃度が $0.13\text{ wt}\%$ 、Pu 濃度が $2.8\text{ wt}\%$ となった。U 濃度調製前後の U、Pu 濃度を表 3.3-15 に示す。

合金形成試験では、プロセス上、希土類元素が溶解した溶融塩中で行われることから、調製した塩化物に市販の希土類塩化物 (CeCl_3 aldrich 製純度 99.99% 、 NdCl_3 aldrich 製純度 99.99% 、 GdCl_3 aldrich 製純度 99.99% 、 LaCl_3 APL 製純度 99.9%) を添加して試験に用いた。この混合塩化物量のみでは、試験を行うには少量 (ルツボ中で 2.5 cm の高さの溶融塩にしかならない) のため、APL 製純度 99.99% LiCl-KCl (共晶組成) を 125.0 g 追加し、総量で 202.8 g (ルツボ中で 6.4 cm の高さの溶融塩) とした。脱合金化では、希土類元素を含まない塩中で行われることが想定されているから、U 濃度を低下させた塩化物をそのまま使用した。こちらも LiCl-KCl (共晶組成) を 125.0 g 追加して使用した。試験に供した塩化物量を表 3.3-16 に各試験後に採取したサンプルの分析結果から求めた塩中の各元素濃度を表 3.3-17 に示す。

金属試薬

合金形成試験で用いる液体金属には、ニラコ製、純度 99.99% 、 $\phi 1\text{ mm}$ の Al (m. p. : 933.2 K) 線をルツボに収容できる長さに切断して使用した。Ga (m. p. : 302.75 K) は、ニラコ製の純度 99.9999% の小片を使用した。また、Ga 脱合金化プロセスではニラコ製 純度 99.9999% の Cd を対極に用いた。なお、Al を使用する試験では試験温度が 973 K であり (Al の融点 933 K)、Cd の使用が困難であることから (Cd (b. p. 1040 K) の揮発のため)、Ga を Cd の代わりに使用した。各試験での金属装荷量を表 3.3-18 に示す。

(b) 試験装置

合金化試験及び脱合金化試験では、新たに製作した試験装置を共通して使用した。試験装置の全体概要を図 3.3-11 に示す。試験装置は、液体金属電極を保持する電極アセンブリを挿入するための直径 26 mm のポート 2 つと電気化学測定用の Ta 電極や測温用の熱電対を挿入するための直径 13 mm ポート 2 つ、参照電極を挿入するための直径 15 mm のポート一つを設けた SUS304 製フランジとした。電極アセンブリ及び装置上部にはマコール製の断熱材を配置した。溶融塩を保持するルツボには、内径 50 mm × 外径 60 mm × 高さ 100 mm のアルミナ製のつぼ (ニッカトー製 SSA-S) を使用した。各部の詳細を以下に記す。

電気化学測定用電極 : 直径 1 mm の Ta 線 (ニラコ製 99.95%) を外径 6 mm のアルミナ管を外筒として使用した。

参照電極 : パイレックスまたはムライト製の片閉じ管内に $\text{LiCl-KCl-1wt}\%\text{AgCl}$ と Ag 線を挿入した Ag/AgCl 参照電極を使用した。

測温用熱電対 : SUS シースの K 熱電対をアルミナ製片閉じ管に挿入して使用した。

アルミナ小ルツボ : すべての試験において、内径 13 mm 外径 17 mm × 高さ 20 mm のアルミナ

ルツボ（ニッカトー製 SSA-S）を液体金属電極用に使用した。

(c) 試験方法

試験全体のフローを図 3.3-12 に示す。Ga を用いた合金形成試験（試験名称：RUN-GA1～RUN-GA4）、脱合金化試験（試験名称：RUN-GA5、RUN-GA6）、Al を用いた合金形成試験（試験名称：RUN-AL1）、脱合金化試験（試験名称：RUN-AL2）の 4 種を実施した。

RUN-GA1～RUN-GA4 では、それぞれ異なる電解条件で Ga-アクチニド合金を形成した。陽極には Cd-0.1wt%Li 合金を用いた。RUN-GA5、6 では、Ga 合金形成試験で得られた Ga-アクチニド合金のうち 2 つを陽極として使用し、電解により Ga 中アクチニドを Cd 陰極へ回収した。RUN-AL1 では、Ga 合金形成試験で回収した Ga-アクチニド合金を陽極に使用し、液体 Al-アクチニド合金形成試験を行った。RUN-AL2 では、Al 合金形成試験で得られた Al-アクチニド合金を陽極として Ga 陰極へのアクチニド回収を行った。

試験中に採取した塩サンプルは、純水に溶解し、1M-HNO₃ で適宜希釈した。塩中の U、Pu、希土類元素濃度は ICP 発光分析（島津製作所製 ICPS-7500）、Am 濃度は γ スペクトロメトリーにて分析した。Ga、Al、Cd サンプルは付着する塩化物を純水にて洗浄したのち、1M-HNO₃ で溶解、希釈して塩サンプルと同様の分析を行った。

以下に各試験の詳細を記す。

Ga 合金形成試験 (RUN-GA1～RUN-GA4)

Ga 合金形成試験 (RUN-GA1～RUN-GA4) では、RUN-GA1 に供した組成の塩化物を、RUN-GA4 まで各元素の濃度調製を行わずに繰り返し使用した。まず、表 3.3-16 に示した組成の塩化物 202.8 g を 773 K で熔融した後、Ta 線を作用極、対極としてサイクリックボルタンメトリー (CV 測定) を行い、Li 析出電位、U、Pu の酸化還元電位を確認した。その後、電解時の陽極として Cd-0.1wt%Li 合金 17.048 g を装荷したアルミナ小ルツボを熔融塩中に浸漬した。RUN-GA1 では Ga 電極の電位を $-1.05 \text{ V (vs. Ag}^+/\text{Ag)}$ として 10.2 C の定電位電解を行った。RUN-GA2～RUN-GA4 では電流を -6 mA 、 -12 mA 、 -20 mA としてそれぞれ、12.1 C、14.5 C、14.1 C の定電流電解を行った。

Ga 脱合金化試験

Ga 脱合金化試験 (RUN-GA5、RUN-GA6) では、表 3.3-16 に示した組成の塩化物 200.0 g を RUN-GA5、RUN-GA6 の両試験で各元素の濃度調製を行わずに続けて使用した。まず、773 K で塩化物を熔融した後、Ta 線を作用極、対極として CV 測定を行い、Li 析出電位、U、Pu の酸化還元電位を確認した。RUN-GA5 では、RUN-GA1 で得られた Ga-アクチニド合金 11.3 g を陽極とし、アルミナ小ルツボに装荷した Cd (16.4 g) を陰極に用いた。Ga 電極の電位を -0.65 V として 6.1 C の定電位電解を行った。同様に RUN-GA6 では、RUN-GA2 で得られた Ga-アクチニド合金 9.8 g を陽極、Cd (16.2 g) を陰極とし、Ga 電極電位 -0.65 V において 4.9 C の定電位電解を行った。

Al 合金化試験

RUN-AL1 では RUN-GA1～RUN-GA4 で使用した塩化物を、そのまま使用した。塩化物を 973 K で熔融した後、電解時の陽極として RUN-GA4 で得られた Ga-アクチニド合金 10.5 g を装荷したア

ルミナホルツボを熔融塩中に浸漬した。陰極としての Al を 3.8 g 装荷したアルミナ小るつぼを電極として熔融塩中に浸漬した。Al 電極を作用極、Ga 電極を対極として CV 測定を行った後、Al 電極の電位を -0.95 V として 5.3 C の定電位電解を行った。

A1 脱合金化試験

RUN-AL2 では RUN-GA5、6 で使用した塩化物をそのまま使用した。塩化物を 973 K で熔融した後、電解時の陽極として RUN-AL1 で得られた Al-アクチニド合金 5.2 g を用い、陰極には、Ga(12.2 g)をアルミナホルツボに装荷して使用した。Al 電極を作用極、Ga 電極を対極として CV 測定を行った後、Al 電極の電位を -0.95 V として 12.4 C の定電位電解を行った。

(d) 解析

分析結果の評価

非平衡状態の分配係数や分離係数は、3.3.1.2 に述べた平衡状態のものと同様の定義である。また、本試験では、使用する元素量が少量であったこと、電解による析出量が少量であった（アクチニドに付随する希土類元素の析出量が小さい）こと、測定時に分析装置が不調であったことから、一部の分析結果で検出限界以下となった。本試験の目的である分離係数を算出するため、分析結果として検出限界以下となったデータを検出下限値で代用した。検出下限値は以下の式(3.3.-13式)で求めた[3]。

$$\text{検出下限 (DL)} = 3 \times \sigma \times k \quad (3.3-13)$$

σ : ブランク試料の各元素の強度の標準偏差

k : 検量線の濃度と強度から求めた傾き

この時の σ 、 k は、サンプルの測定日において 3 回測定した結果から求めた。なお、分析結果の値に検出下限値を使用した値にはその都度理由を付して記すこととする。

3.3.2.3 結果及び考察

(a) Ga 合金化試験

RUN-GA1 開始前に測定した Ta 線を用いた熔融塩の CV 測定結果を図 3.3-13 に示す。熔融塩中の U の還元に伴う還元反応 (-1.3 V (vs. Ag^+/Ag)付近) は塩中の U 濃度が低いため明確に確認できないが、Pu 析出に起因する還元電流が -1.6 V 付近に確認できた。 -1.9 V 付近に観察された還元電流の増加および酸化電流ピークは、希土類金属(La、Ce、Nd、Gd)析出およびその溶出に起因すると考えられる。また、Li 析出電位は約 -2.3 V であった。各試験の電解前に、Ga 電極を作用極として測定した CV 測定結果を図 3.3-14 に示す。いずれの測定結果も -0.85 V 付近から還元電流が流れることが確認できた。

RUN-GA1 の定電位電解を行った際の電流値の変化を図 3.3-15 に示す。電解電流は徐々に減少し、電解終了直前の電流値は、 -3 mA まで低下した。RUN-GA2~RUN-GA4 の定電流電解を行った際の電位の変化を図 3.3-16 に示す。電解中の Ga 電極電位は、CV 測定で還元電流が流れた電位よ

り卑であり析出反応が進行する電位範囲となった。電解の進捗に伴い電位は徐々に卑側にシフトした。

Ga 合金化試験における塩中の各元素量を表 3.3-19 に、及びこれをプロットした塩中の各元素量の変化を図 3.3-17、図 3.3-18 に示す。陽極として使用した Cd-Li 合金を浸漬した時点で、塩中に溶存する元素と Li の反応 (3.3-14 式) によって U、Pu、Am 量が低下した。RUN-GA1~RUN-GA4 の試験の進捗に伴って塩中の U、Pu、Am は緩やかに減少した。希土類元素も分析データにばらつきがあるものの概ね低下する傾向を示した。



表 3.3-20 に Ga 電極に回収した各元素量を示した。電解において供給した電気量からファラデーの法則に基づいて計算した析出量との比として電流効率を算出した結果、定電位電解で実施した RUN-GA1 では、電流効率は 37 %となった。定電流電解で実施した RUN-GA2~RUN-GA4 ではそれぞれ、62 %、92 %、90 %と高い値が得られた。

溶融塩中の各元素のモル分率と Ga 中に析出した各元素のモル分率から、3.3-4 式の定義を用いて求めた分配係数を表 3.3-21 に示す。また、各元素の分配係数の対数 ($\log D_M$) を Ce の分配係数の対数 ($\log D_{Ce}$) に対してプロットした (図 3.3-19)。3.3.1 節で述べたように、平衡状態では $\log D_M$ は $\log D_{Ce}$ に傾き 1 で比例したが、試験の結果から得られた非平衡状態でのアクチニド元素に関しては、傾きが 1 より小さい結果となった。これより、非平衡状態と平衡状態では分配挙動に違いがあることが示唆されるが、分配挙動の電解条件依存性は明確には観察されなかった。

3.3-11 式の定義に基づいて計算した Ce に対する分離係数 (SF(M)) を表 3.3-22 に示す。最も電流密度の高い RUN-GA4 (15 mA/cm²) で、U が 4.5×10^2 、Pu が 2.2×10^2 、Am が 1.4×10^2 と高い分離係数が得られることが分かった。

(b) Ga 脱合金化試験

RUN-GA5 開始前に測定した Ta 線を用いた溶融塩の CV 測定結果を図 3.3-20 に示す。溶融塩中の U の還元に伴う還元反応 (-1.3 V 付近) は、塩中の U 濃度が低いため明確に確認できないが、Pu 析出に伴う還元電流 (-1.6 V 付近) が確認できた。また、Li 析出電位は約 -2.3 V であった。Ga 電極を作用極とした CV 測定結果を図 3.3-21 に示す。いずれの測定結果も -0.8 V 付近から還元電流が流れることが確認できた。

RUN-GA5 の定電位電解を行った際の電流値の変化を図 3.3-22 に示す。電解は 4 回に分けて実施したが、いずれも電流は電解中徐々に減少した。4 回目の電解では最終的に 0.6 mA まで電解電流が低下した。

表 3.3-17 に示した溶融塩中の各元素濃度のうち、Ga 脱合金化試験に相当するデータを図 3.3-23 にプロットした。表 3.3-23 に電解前後の Ga 電極内の各元素の存在量を示した。電解後の Ga 中の溶存元素が減少しており、残留率は 1.9 %~4.6 %となり、装荷アクチニドのほとんどを溶出できることが分かった。Cd 中の析出物量及び各元素の割合を表 3.3-24 に示す。RUN-GA5 では、析出物の 80 %以上が Pu であるが、少量の希土類元素も析出することが分かった。RUN-GA6 では U、Pu、Ce がほぼ同量の析出となった。溶融塩中の大半を占める Pu の析出量が U と同等である

ことはこれまでの Cd 系で得られている分離係数を考慮しても矛盾する結果であることから、Cd のサンプル採取時に不均質な部分を採取したものと推察される。

(c) Al 合金化試験

RUN-AL1 開始前に Al 電極を作用極として測定した CV 測定結果を図 3.3-24 に示す。-0.9 V から -0.95 V にかけて若干の曲線の傾きに若干の変化がみられることから、-0.95 V より卑な電位で還元反応が進行すると推察される。

RUN-AL1 の定電位電解を行った際の電流値の変化を図 3.3-25 に示す。電解電流は概ね 16 mA で一定であったが、電解中に若干の電流変動がみられた。

Al 合金化試験における塩中の各元素量を表 3.3-25 に、及びこれをプロットした塩中の各元素量の変化を図 3.3-26 に示す。溶融塩中の Pu、U は電解後に顕著に低下したが、希土類元素量は大きく変動しなかった。

表 3.3-26 に Al 電極に回収した各元素量を示した。電解において供給した電気量からファラデーの法則に基づいて計算した析出量との比として電流効率を算出した結果、電流効率は 248 % と 100 % を超過した。これは、3.3-15 式に示す Al 金属と浴中 U^{3+} との反応より、供給した電流以上に U が Al 中に回収されたためと推察される。



溶融塩中の各元素のモル分率と Al 中に析出した各元素のモル分率から、3.3-4 式を用いて求めた分配係数を表 3.3-27 に示す。また、Ce の分配係数の対数 ($\log D_{Ce}$) に対する各元素の分配係数の対数 ($\log D_M$) を図 3.3-27 にまとめた。Ga 試験と同様にアクチニドの分配係数の傾きが平衡状態の理論値 1 よりも小さい結果となった。

3.3-11 式の定義に基づいて計算した Ce に対する分離係数 (SF(M)) を表 3.3-28 に示す。分離係数は、U が 1.7×10^3 、Pu が 7.7×10^1 、Am が 2.2×10^1 となり、U の分離性能が高いものの Pu、Am は Ga を用いた場合より低かった。

(d) Al 脱合金化試験

表 3.3-17 に示した溶融塩中の各元素濃度のうち、Al 脱合金化試験に相当するデータを図 3.3-28 にプロットした。U、Pu、Am が顕著に減少しており、Ga 中に回収されたと考えられる。RUN-AL2 として Al 電極電位を -0.7 ~ -0.8 V に変化させながら定電位電解を行った際の電流値の変化を図 3.3-29 に示す。電解初期 (~100 s まで) は、ほとんど電流が流れなかったが、陽極を攪拌した結果 150 mA 程度の電流が流れ始めた。電解電流は徐々に低下したものの電解終了時で 40 mA 程度の電流を供給可能であった。

表 3.3-29 に電解前後の Al 電極内の各元素の存在量を示した。電解後の Al 中の元素総量は電解前に比べて 100.4 % とほとんど変化がなかった。電解前後で Al 中の Pu が 1.78×10^{-1} mol から 1.51×10^{-1} mol に、U が 2.78×10^{-2} mol から 5.56×10^{-2} mol に変化した。ここでは、電解による溶出と、3.3-15 式に示した反応による浴中 U^{3+} の還元反応が同時に進行したと考えられる。陰極として使用した Ga 中の析出物量及び各元素の割合を表 3.3-30 に示す。析出物のほとんど

(92.2 %)はPuであるが、アクチニドだけでなく希土類元素も析出していることが分かった。

3.3.3 まとめ

LiCl-KCl 共晶塩に U、Pu、Am 及び Ce、Nd、Gd を添加した混合塩化物中において、Al 又は Ga を抽出溶媒に用いた還元抽出試験を行い、各元素の平衡分配挙動を測定した。得られた結果から平衡分離係数 SF を求めたところ、Al 系では Pu/Ce 分離係数 $SF_{(Pu/Ce)} : 2.3 \times 10^2$ 、Am/Ce 分離係数 $SF_{(Am/Ce)} : 2.3 \times 10^2$ 、Ga 系では、Pu/Ce 分離係数 $SF_{(Pu/Ce)} : 3.0 \times 10^2$ 、Am/Ce 分離係数 $SF_{(Am/Ce)} : 1.1 \times 10^2$ と得られた。

Ga を用いた合金形成試験において、Ce を基準としたアクチニドの非平衡分離係数を評価した結果、高い値が得られた(電流密度 15 mA/cm^2 で、U が 4.5×10^2 、Pu が 2.2×10^2 、Am が 1.4×10^2)。また非平衡状態での分離挙動は平衡状態と異なることが示唆された。Ga 脱合金化試験では、陽極として装荷した Ga (アクチニドを含む) から 95 %以上のアクチニドを溶出させることが分かった。

Al を用いた合金形成試験でも希土類元素とアクチニドを分離できることは確認できたが、Pu や Am の分離係数は Ga に比べて 1 桁小さい値であった。また Al 脱合金化試験では、電解による Al 中アクチニドの溶出と同時に Al と熔融塩中 U^{3+} の反応による U 析出が進行するため、高い脱合金化率を達成することが困難であることが示唆された。このことから、合金形成によるアクチニド/希土類分離と脱合金化によるアクチニドの回収を利用した提案プロセスでは、Ga を用いることが好ましいと考えられる。ただし、Al は Ga よりも安価な金属であることから、U を含まない燃料において Pu やマイナーアクチニドを希土類から分離して回収する乾式処理プロセスにおいては適用を検討する価値は十分にあると思われる。

3.3 章の参考文献

- [1] T.B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, Vol.2, American Society for Metals, Metals Park, Ohio 44073 (1986).
- [2] 倉田正輝、東達弘、電力中央研究所報告 T94005(1994).
- [3] 大森敬久、ICP 発光分光分析装置の原理と分析事例、表面技術 Vol. 63 (2012) No. 9 p. 565-570.

表 3.3-1 還元抽出試験における試薬装荷量(g)

※ LiCl-KCl-AnCl_x 混合塩化物中に含まれる各元素の金属重量

	アクチニド塩化物				CeCl ₃	NdCl ₃	GdCl ₃	Ga	Al
	総量	U※	Pu※	Am※					
Ga 系試験	61.91	1.36	1.82	0.06	1.05	1.04	1.01	198.99	—
Al 系試験	59.17	1.30	1.74	0.06	1.07	1.06	1.03	—	99.73

表 3.3-2 熔融塩中の各元素濃度

	熔融塩中の各元素濃度 (wt%)					
	U	Pu	Am	Ce	Nd	Gd
Ga 系試験	2.1	2.8	0.1	0.9	0.9	0.9
Al 系試験	2.1	2.8	0.1	1.0	1.0	1.0

表 3.3-3 還元抽出試験におけるサンプル採取時刻及びサンプル採取量

Al 系試験			Ga 系試験		
試料名	試料採取日時	試料量(g)	試料名	試料採取日時	試料量(g)
AL-0S	11/25 16:00	0.16	GA-0S	11/18 16:00	0.28
AL-1S	11/26 10:00	0.18	GA-1S	11/19 10:00	0.38
AL-2S	11/26 16:00	0.20	GA-2S	11/19 16:00	0.21
AL-3S	11/27 10:00	0.15	GA-3S	11/20 10:00	0.34
AL-4S	11/27 16:00	0.18	GA-4S	11/20 16:00	0.25
AL-5S	11/28 10:00	0.16	GA-5S	11/21 10:00	0.42
AL-0A	11/25 16:00	0.11	GA-0G	11/18 16:00	0.31
AL-1A	11/26 10:00	0.22	GA-1G	11/19 10:00	0.95
AL-2A	11/26 16:00	0.30	GA-2G	11/19 16:00	1.86
AL-3A	11/27 10:00	0.27	GA-3G	11/20 10:00	0.39
AL-4A	11/27 16:00	0.17	GA-4G	11/20 16:00	0.63
AL-5A	11/28 10:00	0.38	GA-5G	11/21 10:00	0.27

表 3.3-4 還元抽出試験における還元剤添加時刻及び添加量

Al 系試験			Ga 系試験		
還元剤添加日時	Al-Li 量 (g)	Li 含有量 (g)	還元剤添加日時	Ga-Li 量 (g)	Li 含有量 (g)
11/25 16:40	1.74	0.10	11/18 16:00	2.30	0.10
11/26 10:00	1.95	0.11	11/19 10:00	2.48	0.08
11/26 16:00	1.77	0.08	11/19 16:00	2.94	0.13
11/27 10:00	1.88	0.07	11/20 10:00	2.85	0.11
11/20 16:00	2.85	0.12	11/20 16:00	2.85	0.12

表 3.3-5 Al 系還元抽出試験における物質収支

物質収支 (%)						
サンプル No.	U	Pu	Am	Ce	Nd	Gd
0	113	99	99	101	98	102
1	112	100	100	104	102	105
2	105	91	95	92	88	91
3	98	85	80	89	79	82
4	87	74	77	74	64	62
5	82	71	73	78	67	59

表 3.3-6 Ga 系還元抽出試験における物質収支

物質収支 (%)						
サンプル No.	U	Pu	Am	Ce	Nd	Gd
0	115	101	104	91	93	99
1	63	101	104	100	99	100
2	76	100	104	101	100	103
3	49	98	102	102	101	103
4	6	94	103	98	96	99
5	56	94	100	91	90	93

表 3.3-7 Al 系還元抽出試験における塩中の各元素濃度(mol 分率)

Li 添加量 (mol)	U	Pu	Am	Ce	Nd	Gd	LiCl-KCl
0	1.05×10^{-3}	6.72×10^{-3}	2.34×10^{-4}	4.19×10^{-3}	3.94×10^{-3}	3.84×10^{-3}	9.80×10^{-1}
0.015	6.52×10^{-5}	4.05×10^{-3}	1.94×10^{-4}	4.23×10^{-3}	4.04×10^{-3}	3.88×10^{-3}	9.84×10^{-1}
0.031	N. D.	1.45×10^{-4}	4.85×10^{-6}	3.14×10^{-3}	2.72×10^{-3}	2.78×10^{-3}	9.91×10^{-1}
0.042	N. D.	N. D.	6.33×10^{-7}	1.56×10^{-3}	1.05×10^{-3}	1.20×10^{-3}	9.96×10^{-1}
0.052	N. D.	N. D.	4.61×10^{-9}	N. D.	N. D.	N. D.	1.00
0.070	N. D.	N. D.	3.97×10^{-9}	N. D.	N. D.	N. D.	1.00

表 3.3-8 Al 系還元抽出試験における Al 中の各元素濃度(mol 分率)

Li 添加量 (mol)	U	Pu	Am	Ce	Nd	Gd	Al
0	1.39×10^{-3}	5.91×10^{-5}	5.82×10^{-7}	N. D.	N. D.	N. D.	9.99×10^{-1}
0.015	1.63×10^{-3}	8.09×10^{-4}	1.10×10^{-5}	2.03×10^{-5}	1.31×10^{-5}	1.49×10^{-5}	9.97×10^{-1}
0.031	1.54×10^{-3}	1.75×10^{-3}	6.19×10^{-5}	1.65×10^{-4}	2.03×10^{-4}	1.48×10^{-4}	9.96×10^{-1}
0.042	1.43×10^{-3}	1.64×10^{-3}	5.23×10^{-5}	5.81×10^{-4}	5.87×10^{-4}	5.01×10^{-4}	9.95×10^{-1}
0.052	1.25×10^{-3}	1.42×10^{-3}	4.96×10^{-5}	8.43×10^{-4}	7.12×10^{-4}	6.35×10^{-4}	9.95×10^{-1}
0.070	1.16×10^{-3}	1.34×10^{-3}	4.65×10^{-5}	8.78×10^{-4}	7.25×10^{-4}	6.00×10^{-4}	9.95×10^{-1}

表 3.3-9 Al 系還元抽出試験における分配係数

Li 添加量 (mol)	D(U)	D(Pu)	D(Am)	D(Ce)	D(Nd)	D(Gd)
0	1.3	8.8×10^{-3}	2.5×10^{-3}	—	—	—
0.015	2.5×10^1	2.0×10^{-1}	5.7×10^{-2}	4.8×10^{-3}	3.2×10^{-3}	3.9×10^{-3}
0.031	—	1.2×10^1	1.3×10^1	5.2×10^{-2}	7.4×10^{-2}	5.3×10^{-2}
0.042	—	—	8.3×10^1	3.7×10^{-1}	5.6×10^{-1}	4.2×10^{-1}
0.052	—	—	1.1×10^4	—	—	—
0.070	—	—	1.2×10^4	—	—	—

表 3.3-10 Ga 系還元抽出試験における塩中の各元素濃度 (mol 分率)

Li 添加量 (mol)	U	Pu	Am	Ce	Nd	Gd	LiCl-KCl
0	6.21×10^{-3}	7.24×10^{-3}	2.54×10^{-4}	3.69×10^{-3}	3.67×10^{-3}	3.61×10^{-3}	9.75×10^{-1}
0.014	3.17×10^{-3}	7.23×10^{-3}	2.52×10^{-4}	4.00×10^{-3}	3.88×10^{-3}	3.62×10^{-3}	9.78×10^{-1}
0.026	6.02×10^{-5}	5.68×10^{-3}	2.30×10^{-4}	3.98×10^{-3}	3.86×10^{-3}	3.64×10^{-3}	9.83×10^{-1}
0.044	N. D.	1.62×10^{-3}	1.20×10^{-4}	3.89×10^{-3}	3.75×10^{-3}	3.58×10^{-3}	9.87×10^{-1}
0.060	N. D.	3.35×10^{-5}	3.87×10^{-6}	2.49×10^{-3}	2.11×10^{-3}	2.89×10^{-3}	9.92×10^{-1}
0.078	N. D.	N. D.	6.19×10^{-7}	9.31×10^{-4}	6.99×10^{-4}	1.56×10^{-3}	9.97×10^{-1}

表 3.3-11 Ga 系還元抽出試験における Ga 中の各元素濃度 (mol 分率)

Li 添加量 / mol	U	Pu	Am	Ce	Nd	Gd	Ga
0	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	1.00×10^0
0.014	8.55×10^{-5}	N. D.	2.58×10^{-8}	N. D.	N. D.	N. D.	1.00×10^0
0.026	1.48×10^{-3}	4.99×10^{-4}	6.28×10^{-6}	7.44×10^{-6}	1.88×10^{-6}	6.18×10^{-6}	9.98×10^1
0.044	9.57×10^{-4}	1.96×10^{-3}	4.50×10^{-5}	2.10×10^{-5}	1.91×10^{-5}	1.49×10^{-5}	9.97×10^1
0.060	1.19×10^{-4}	2.43×10^{-3}	8.87×10^{-5}	4.78×10^{-4}	5.56×10^{-4}	2.04×10^{-4}	9.96×10^1
0.078	1.08×10^{-3}	2.41×10^{-3}	8.68×10^{-5}	9.64×10^{-4}	9.95×10^{-4}	6.14×10^{-4}	9.94×10^1

表 3.3-12 Ga 系還元抽出試験における分配係数

Li 添加量 (mol)	D(U)	D(Pu)	D(Am)	D(Ce)	D(Nd)	D(Gd)
0.000	—	—	—	—	—	—
0.014	2.7×10^{-2}	—	1.0×10^{-4}	—	—	—
0.026	2.5×10^1	8.8×10^{-2}	2.7×10^{-2}	1.87×10^{-3}	4.9×10^{-4}	1.7×10^{-3}
0.044	—	1.2	3.7×10^{-1}	5.4×10^{-3}	5.1×10^{-3}	4.2×10^{-3}
0.060	—	7.3×10^1	2.3×10^1	1.9×10^{-1}	2.6×10^{-1}	7.0×10^{-2}
0.078	—	—	1.4×10^2	1.0	1.4	3.9×10^{-1}

表 3.3-13 還元抽出試験における各元素の Ce に対する分離係数

	Li 添加量 (mol)	SF (U/Ce)	SF (Pu/Ce)	SF (Am/Ce)	SF (Nd/Ce)	SF (Gd/Ce)
Al 系	0.015	1.4×10^4	42	12	6.7×10^{-1}	8.1×10^{-1}
	0.031	—	2.3×10^2	2.4×10^2	1.4	1.0
	0.042	—	—	2.2×10^2	1.5	1.1
Ga 系	0.026	1.3×10^4	47	14	9.2×10^{-1}	9.1×10^{-1}
	0.044	—	2.3×10^2	7.0×10^1	9.5×10^{-1}	7.7×10^{-1}
	0.060	—	3.8×10^2	1.2×10^2	1.4	3.7×10^{-1}
	0.078	—	—	1.4×10^2	1.4	3.8×10^{-1}

表 3.3-14 還元抽出試験における各元素の Pu に対する分離係数

	Li 添加量 (mol)	SF (U/Pu)	SF (Am/Pu)	SF (Ce/Pu)	SF (Nd/Pu)	SF (Gd/Pu)
Al 系	0.031	1.3×10^2	2.8×10^{-1}	2.4×10^{-2}	1.6×10^{-2}	1.9×10^{-2}
	0.042	—	1.1	4.3×10^{-3}	6.2×10^{-3}	4.4×10^{-3}
Ga 系	0.026	2.8×10^2	3.1×10^{-1}	2.1×10^{-2}	5.6×10^{-3}	1.9×10^{-2}
	0.044	—	3.1×10^{-1}	4.4×10^{-3}	4.2×10^{-3}	3.4×10^{-3}
	0.060	—	3.2×10^{-1}	2.7×10^{-3}	3.6×10^{-3}	9.7×10^{-4}

表 3.3-15 電解による U 濃度調製結果

	濃度 / wt%	
	U	Pu
調整前	2.2×10^0	2.9×10^0
調整後	1.3×10^{-1}	2.8×10^0

表 3.3-16 塩化物の装荷量

調製塩	装荷量 / g	
	合金化試験	脱合金化試験
(LiCl-KCl-(U, Pu, Am)Cl ₃)	75.04	75.03
CeCl ₃	0.7	—
LaCl ₃	0.71	—
NdCl ₃	0.68	—
GdCl ₃	0.68	—
希釈塩 LiCl-KCl	124.94	124.99
合計	202.76	200.02

表 3.3-17 各試験における塩中元素濃度

	元素濃度 / wt%						
	U	Pu	Am	Ce	Nd	Gd	La
合金化試験							
試験前	2.51×10^{-2}	9.75×10^{-1}	4.09×10^{-2}	1.83×10^{-1}	1.78×10^{-1}	1.89×10^{-1}	1.77×10^{-1}
Cd-Li 浸漬後	2.07×10^{-2}	9.45×10^{-1}	3.84×10^{-2}	1.92×10^{-1}	1.83×10^{-1}	1.97×10^{-1}	1.88×10^{-1}
RUN-GA1	2.10×10^{-2}	9.40×10^{-1}	3.77×10^{-2}	1.87×10^{-1}	1.78×10^{-1}	1.97×10^{-1}	1.85×10^{-1}
RUN-GA2	1.81×10^{-2}	9.47×10^{-1}	3.91×10^{-2}	1.81×10^{-1}	1.72×10^{-1}	1.89×10^{-1}	1.78×10^{-1}
RUN-GA3	1.67×10^{-2}	9.45×10^{-1}	3.95×10^{-2}	1.88×10^{-1}	1.82×10^{-1}	1.93×10^{-1}	1.85×10^{-1}
RUN-GA4	1.60×10^{-2}	9.38×10^{-1}	3.50×10^{-2}	1.87×10^{-1}	1.77×10^{-1}	1.94×10^{-1}	1.85×10^{-1}
RUN-AL1	6.21×10^{-3}	8.92×10^{-1}	3.81×10^{-2}	1.87×10^{-1}	1.79×10^{-1}	1.92×10^{-1}	1.84×10^{-1}
脱合金化試験							
試験前	2.18×10^{-2}	9.63×10^{-1}	4.04×10^{-2}	—	—	—	—
RUN-GA5	1.82×10^{-2}	9.81×10^{-1}	4.03×10^{-2}	3.75×10^{-3}	2.72×10^{-3}	3.50×10^{-3}	1.86×10^{-4}
RUN-GA6	1.15×10^{-2}	9.84×10^{-1}	4.14×10^{-2}	4.56×10^{-3}	2.76×10^{-3}	3.47×10^{-3}	1.01×10^{-3}
RUN-AL2	<i>(1.08×10^{-3})</i>	<i>(9.32×10^{-1})</i>	<i>(3.77×10^{-2})</i>	<i>(5.13×10^{-3})</i>	<i>(2.90×10^{-3})</i>	<i>(3.02×10^{-3})</i>	<i>(9.90×10^{-4})</i>

()の値は検出下限値からの評価値

斜体は ICP 分析装置不調時 (通常の検出下限値の 10 倍の感度) の測定値

表 3.3-18 各試験における金属装荷量

	金属装荷量 / g		
	Cd	Ga	Al
RUN-GA1		12.040	—
RUN-GA2	17.048	12.004	—
RUN-GA3		12.243	—
RUN-GA4		12.243	—
RUN-GA5	16.383	11.317	—
RUN-AL1	—	10.477	5.213
RUN-AL2	—	3.771	12.160

表 3.3-19 Ga 合金化試験における塩中の各元素量

	元素量 / mol						
	U	Pu	Am	Ce	Nd	Gd	La
試験前	2.14×10^{-4}	8.24×10^{-3}	3.44×10^{-4}	2.64×10^{-3}	2.50×10^{-3}	2.44×10^{-3}	2.59×10^{-3}
Cd 浸漬後	1.76×10^{-4}	7.98×10^{-3}	3.23×10^{-4}	2.77×10^{-3}	2.57×10^{-3}	2.54×10^{-3}	2.74×10^{-3}
RUN-GA1	1.79×10^{-4}	7.93×10^{-3}	3.17×10^{-4}	2.70×10^{-3}	2.50×10^{-3}	2.53×10^{-3}	2.69×10^{-3}
RUN-GA2	1.54×10^{-4}	7.98×10^{-3}	3.28×10^{-4}	2.62×10^{-3}	2.42×10^{-3}	2.43×10^{-3}	2.59×10^{-3}
RUN-GA3	1.42×10^{-4}	7.96×10^{-3}	3.31×10^{-4}	2.72×10^{-3}	2.55×10^{-3}	2.48×10^{-3}	2.69×10^{-3}
RUN-GA4	1.36×10^{-4}	7.88×10^{-3}	2.93×10^{-4}	2.70×10^{-3}	2.48×10^{-3}	2.49×10^{-3}	2.69×10^{-3}

表 3.3-20 Ga 合金化試験における Ga 中元素量

	元素量 / mol						
	U	Pu	Am	Ce	Nd	Gd	La
RUN-GA1	8.78×10^{-7}	1.17×10^{-5}	2.21×10^{-7}	(2.35×10^{-8})	(8.58×10^{-9})	(2.62×10^{-9})	5.85×10^{-8}
RUN-GA2	1.29×10^{-6}	2.42×10^{-5}	4.20×10^{-7}	(1.88×10^{-8})	(6.84×10^{-9})	(2.09×10^{-9})	(2.96×10^{-9})
RUN-GA3	1.83×10^{-6}	4.23×10^{-5}	1.01×10^{-6}	3.80×10^{-7}	1.92×10^{-7}	1.40×10^{-7}	1.01×10^{-7}
RUN-GA4	1.48×10^{-6}	4.13×10^{-5}	9.98×10^{-7}	(6.55×10^{-8})	(3.60×10^{-8})	(5.40×10^{-9})	(8.44×10^{-9})

() の値は検出下限値からの評価値

斜体は ICP 分析装置不調時 (通常の検出下限値の 10 倍の感度) の測定値

表 3.3-21 Ga 合金化試験における分配係数

	D(U)	D(Pu)	D(Am)	D(Ce)	D(Nd)	D(Gd)	D(La)
RUN-GA1	1.01×10^{-1}	3.04×10^{-2}	1.44×10^{-2}	(1.80×10^{-4})	(7.08×10^{-5})	(2.13×10^{-5})	4.48×10^{-4}
RUN-GA2	1.72×10^{-1}	6.27×10^{-2}	2.65×10^{-2}	(1.48×10^{-4})	(5.85×10^{-5})	(1.78×10^{-5})	(2.37×10^{-5})
RUN-GA3	2.63×10^{-1}	1.08×10^{-1}	6.21×10^{-2}	2.84×10^{-3}	1.52×10^{-3}	1.14×10^{-3}	7.62×10^{-4}
RUN-GA4	2.20×10^{-1}	1.06×10^{-1}	6.88×10^{-2}	(4.91×10^{-4})	(2.93×10^{-4})	(4.40×10^{-5})	(6.34×10^{-5})

基準となる Ce が検出下限値のため、評価値にも反映

表 3.3-22 Ga 合金化試験における Ce に対する分離係数

	SF (U)	SF (Pu)	SF (Am)	SF (Ce)	SF (Nd)	SF (Gd)	SF (La)
RUN-GA1	(5.63×10^2)	(1.69×10^2)	(7.99×10^1)	(1.00×10^0)	(3.94×10^{-1})	(1.19×10^{-1})	2.49×10^0
RUN-GA2	(1.16×10^3)	(4.23×10^2)	(1.79×10^2)	(1.00×10^0)	(3.95×10^{-1})	(1.20×10^{-1})	(1.59×10^{-1})
RUN-GA3	9.26×10^1	3.80×10^1	2.19×10^1	1.00×10^0	5.37×10^{-1}	4.02×10^{-1}	2.69×10^{-1}
RUN-GA4	(4.48×10^2)	(2.15×10^2)	(1.40×10^2)	(1.00×10^0)	(5.97×10^{-1})	(8.95×10^{-2})	(1.29×10^{-1})

基準となる Ce が検出下限値のため、評価値にも反映

表 3.3-23 Ga 脱合金化試験における Ga 中の各元素量と Ga 中での残留率

	元素量 / mol							残留率
	U	Pu	Am	Ce	Nd	Gd	La	
RUN-GA5 前	8.78×10^{-7}	1.17×10^{-5}	2.21×10^{-7}	(2.35×10^{-8})	(8.58×10^{-9})	(2.62×10^{-9})	5.85×10^{-8}	4.6%
RUN-GA5 後	(1.54×10^{-7})	(1.52×10^{-7})	4.36×10^{-9}	(1.63×10^{-7})	(8.97×10^{-8})	(1.36×10^{-8})	2.08×10^{-8}	
RUN-GA6 前	9.84×10^{-7}	2.09×10^{-5}	2.83×10^{-7}	(9.48×10^{-8})	(5.20×10^{-8})	(7.88×10^{-9})	1.21×10^{-8}	1.9%
RUN-GA6 後	(1.11×10^{-7})	(1.10×10^{-7})	2.36×10^{-10}	(1.18×10^{-7})	(6.48×10^{-8})	(9.82×10^{-9})	1.50×10^{-8}	

()の値は検出下限値からの評価値

斜体は ICP 分析装置不調時 (通常の検出下限値の 10 倍の感度) の測定値

表 3.3-24 Ga 脱合金化試験における Cd に析出した元素量と存在率

	RUN-GA5		RUN-GA6	
	量 / mol	存在率 / %	量 / mol	存在率 / %
U	1.31×10^{-7}	6.53	(1.89×10^{-7})	25.59
Pu	1.67×10^{-6}	83.22	1.87×10^{-7}	25.38
Am	8.11×10^{-8}	4.04	8.26×10^{-9}	1.12
Ce	(7.88×10^{-8})	3.92	(2.01×10^{-7})	27.24
Nd	(1.26×10^{-8})	0.63	(1.10×10^{-7})	14.95
Gd	(1.57×10^{-8})	0.78	(1.67×10^{-8})	2.26
La	(1.77×10^{-8})	0.88	(2.56×10^{-8})	3.47

()の値は検出下限値からの評価値

斜体は ICP 分析装置不調時 (通常の検出下限値の 10 倍の感度) の測定値

表 3.3-25 Al 合金化試験における塩中の各元素量

	元素量 / mol						
	U	Pu	Am	Ce	Nd	Gd	La
試験前	1.36×10^{-4}	7.88×10^{-3}	2.93×10^{-4}	2.70×10^{-3}	2.48×10^{-3}	2.49×10^{-3}	2.69×10^{-3}
RUN-AL1	5.27×10^{-5}	7.50×10^{-3}	3.19×10^{-4}	2.69×10^{-3}	2.50×10^{-3}	2.46×10^{-3}	2.67×10^{-3}

表 3.3-26 Al 合金化試験における Al 中元素量

	元素量 / mol						
	U	Pu	Am	Ce	Nd	Gd	La
RUN-AL1	6.04×10^{-6}	3.86×10^{-5}	4.75×10^{-7}	(1.78×10^{-7})	(9.80×10^{-8})	(1.47×10^{-8})	(2.30×10^{-8})

()の値は検出下限値からの評価値

斜体は ICP 分析装置不調時 (通常の検出下限値の 10 倍の感度) の測定値

表 3.3-27 Al 合金化試験における分配係数

	D(U)	D(Pu)	D(Am)	D(Ce)	D(Nd)	D(Gd)	D(La)
RUN-AL1	2.11×10^0	9.45×10^{-2}	2.73×10^{-2}	(1.22×10^{-3})	(7.19×10^{-4})	(1.10×10^{-4})	(1.58×10^{-4})

基準となる Ce が検出下限値のため、評価値にも反映

表 3.3-28 Al 合金化試験における Ce に対する分離係数

	SF (U)	SF (Pu)	SF (Am)	SF (Ce)	SF (Nd)	SF (Gd)	SF (La)
RUN-AL1	(1.73×10^3)	(7.74×10^1)	(2.24×10^1)	(1.00×10^0)	(5.89×10^{-1})	(9.02×10^{-2})	(1.30×10^{-1})

基準となる Ce が検出下限値のため、評価値にも反映

表 3.3-29 Al 脱合金化試験における Al 中の各元素量と Al 中での残留率

	元素量 / mol							残留率
	U	Pu	Am	Ce	Nd	Gd	La	
RUN-AL2 前	2.76×10^{-2}	1.78×10^{-1}	2.19×10^{-3}	(4.79×10^{-4})	(2.71×10^{-4})	(4.44×10^{-5})	(6.13×10^{-5})	100.4%
RUN-AL2 後	5.56×10^{-2}	1.51×10^{-1}	1.40×10^{-3}	5.52×10^{-4}	(1.79×10^{-4})	3.09×10^{-4}	(4.00×10^{-5})	

()の値は検出下限値からの評価値

斜体は ICP 分析装置不調時 (通常の検出下限値の 10 倍の感度) の測定値

表 3.3-30 Al 合金試験における Ga に析出した元素量と存在率

	RUN-AL2 量 / mol	存在率 / %
U	1.78×10^{-6}	4.98
Pu	3.31×10^{-5}	92.22
Am	8.45×10^{-7}	2.36
Ce	(9.02×10^{-8})	0.25
Nd	(4.95×10^{-8})	0.14
Gd	(7.49×10^{-9})	0.02
La	(1.15×10^{-8})	0.03

()の値は検出下限値からの評価値

斜体は ICP 分析装置不調時 (通常の検出下限値の 10 倍の感度) の測定値

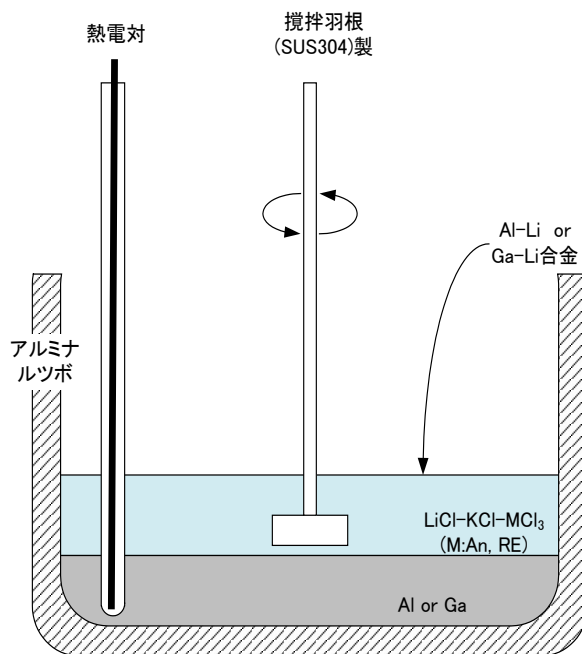


図 3. 3-1 還元抽出試験装置概略

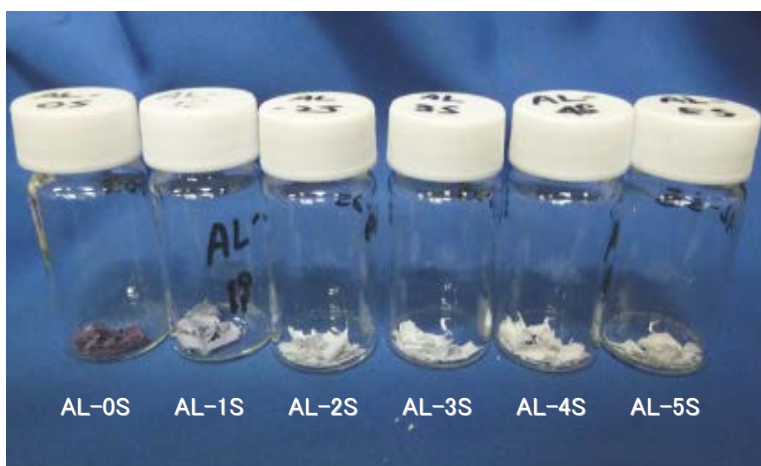


図 3. 3-2 Al 系還元抽出試験で得た塩サンプル

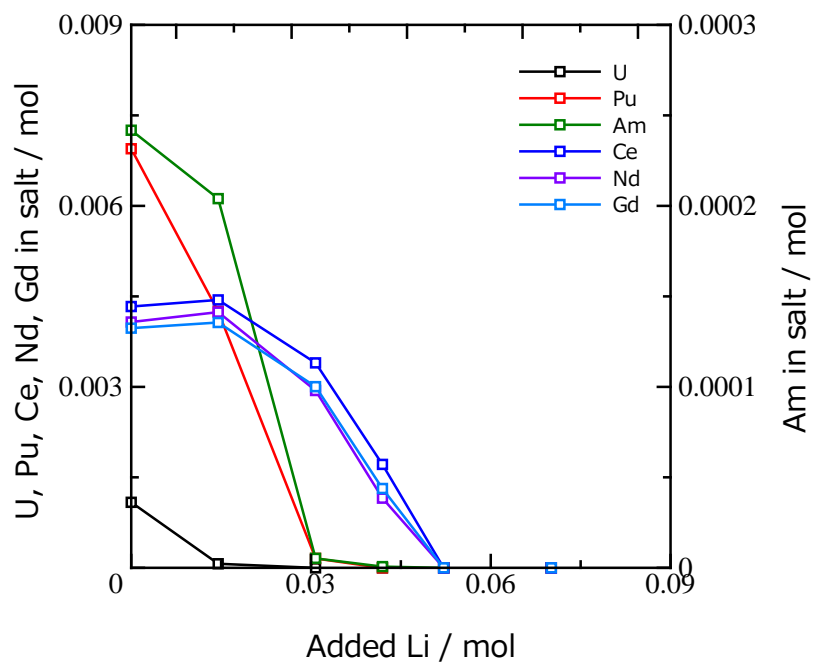


図 3.3-3 A1 系還元抽出試験における塩中の各元素濃度の変化

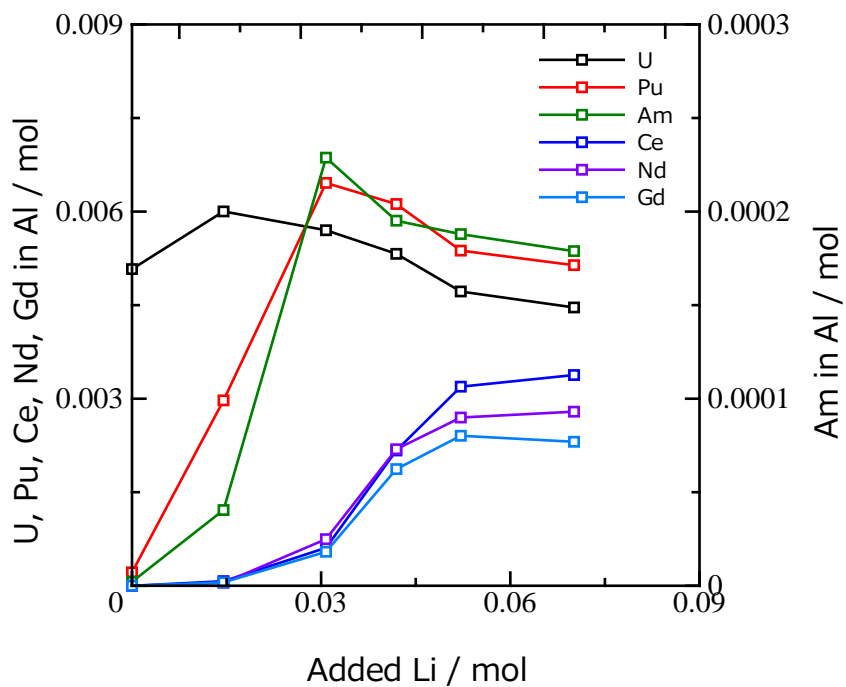


図 3.3-4 A1 系還元抽出試験における Al 中の各元素濃度の変化

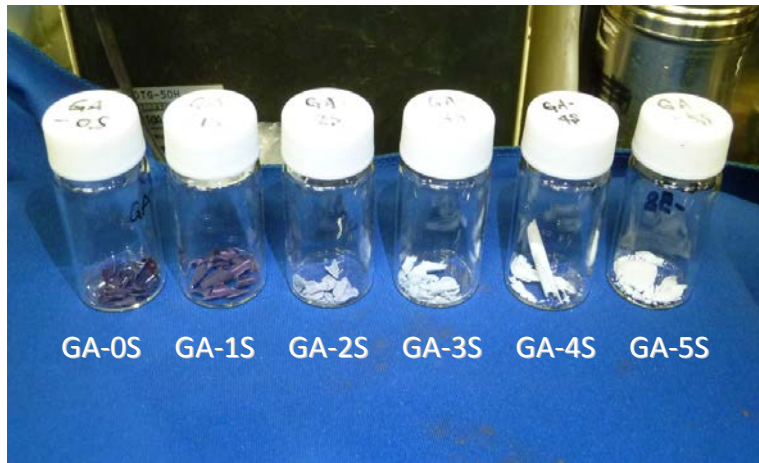


図 3.3-5 Ga 系還元抽出試験で得た塩サンプル

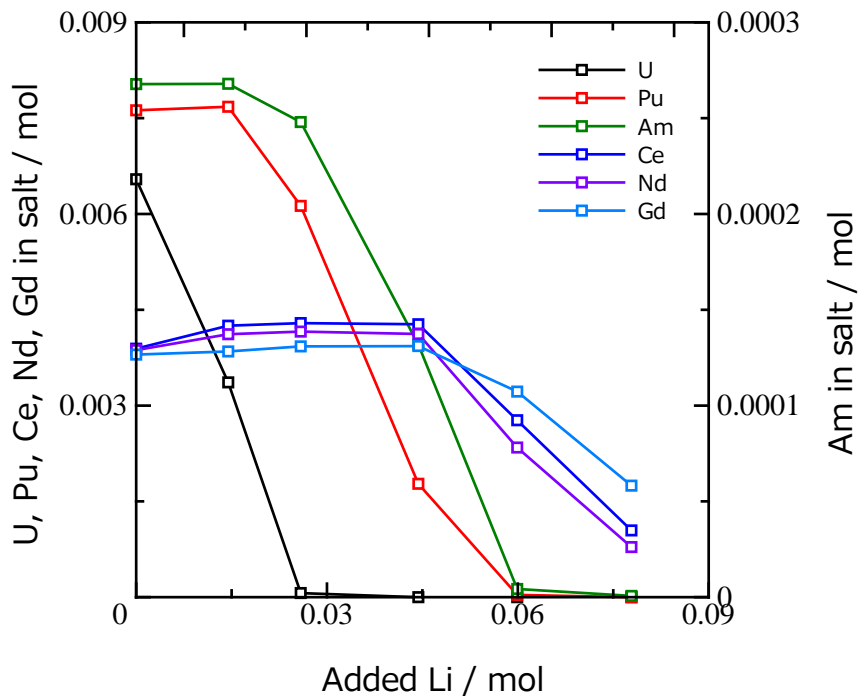


図 3.3-6 Ga 系還元抽出試験における塩中の各元素濃度の変化

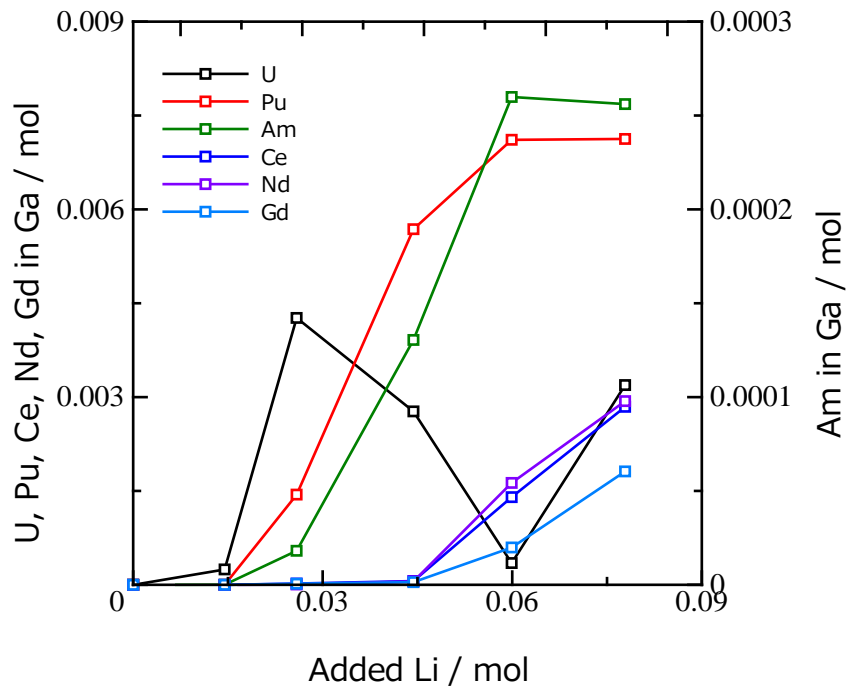


図 3.3-7 Ga 系還元抽出試験における Ga 中の各元素濃度の変化

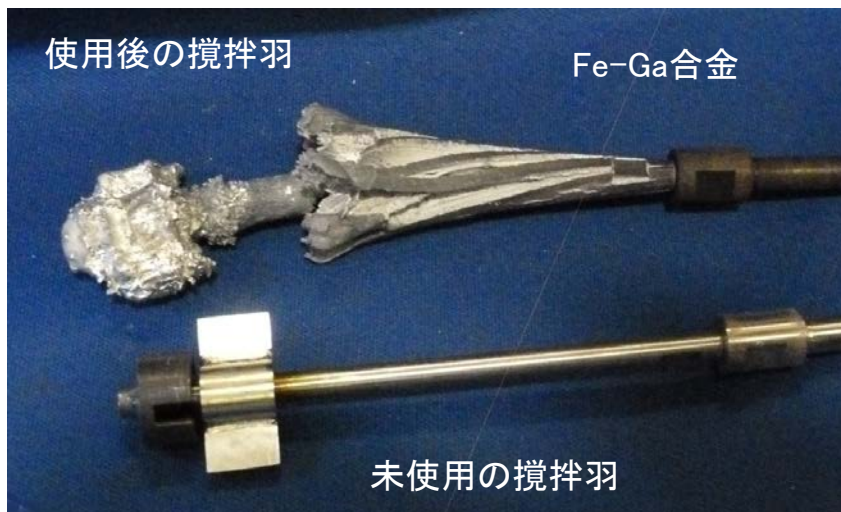


図 3.3-8 Ga 系還元抽出試験後の攪拌羽外観

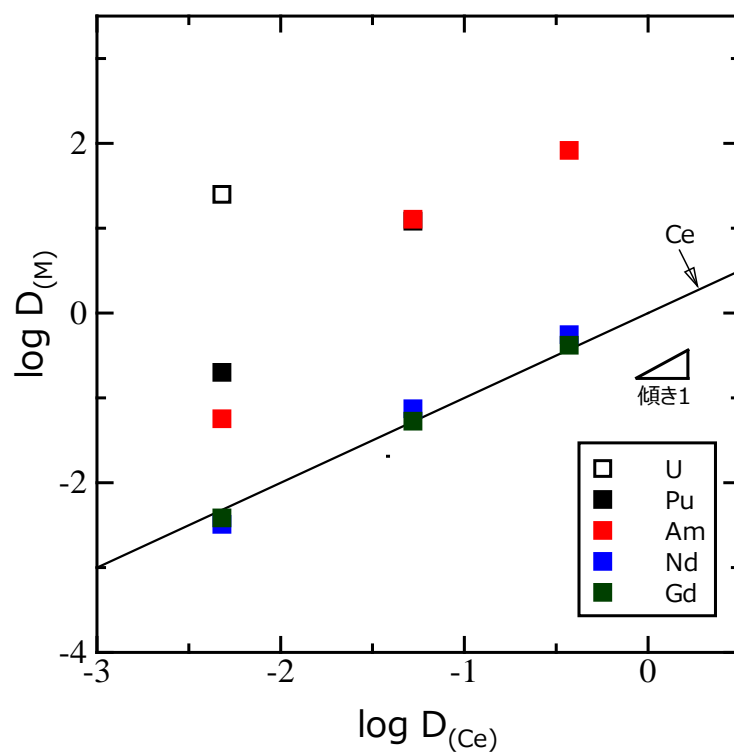


図 3.3-9 Al 系還元抽出試験における分配係数の関係

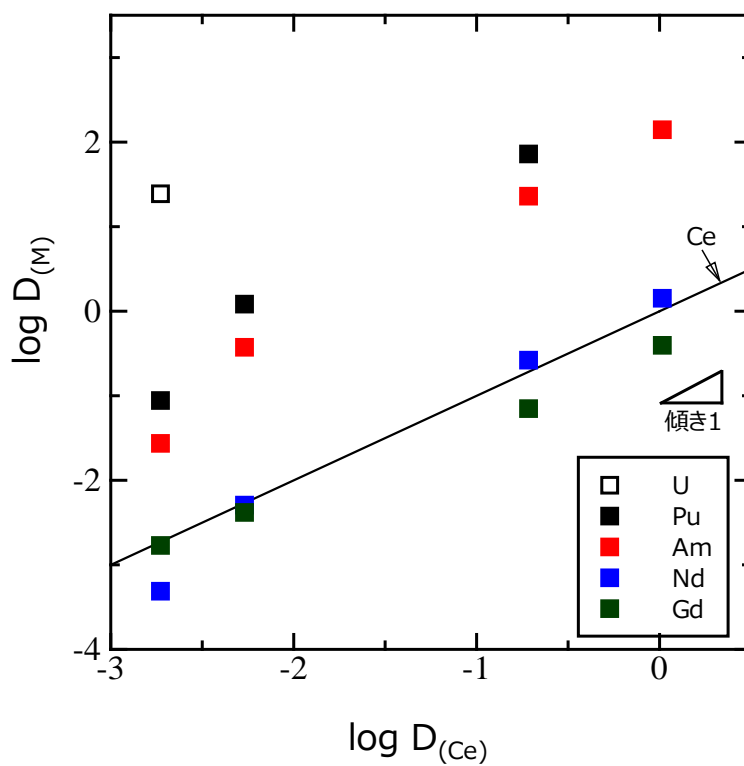


図 3.3-10 Ga 系還元抽出試験における分配係数の関係

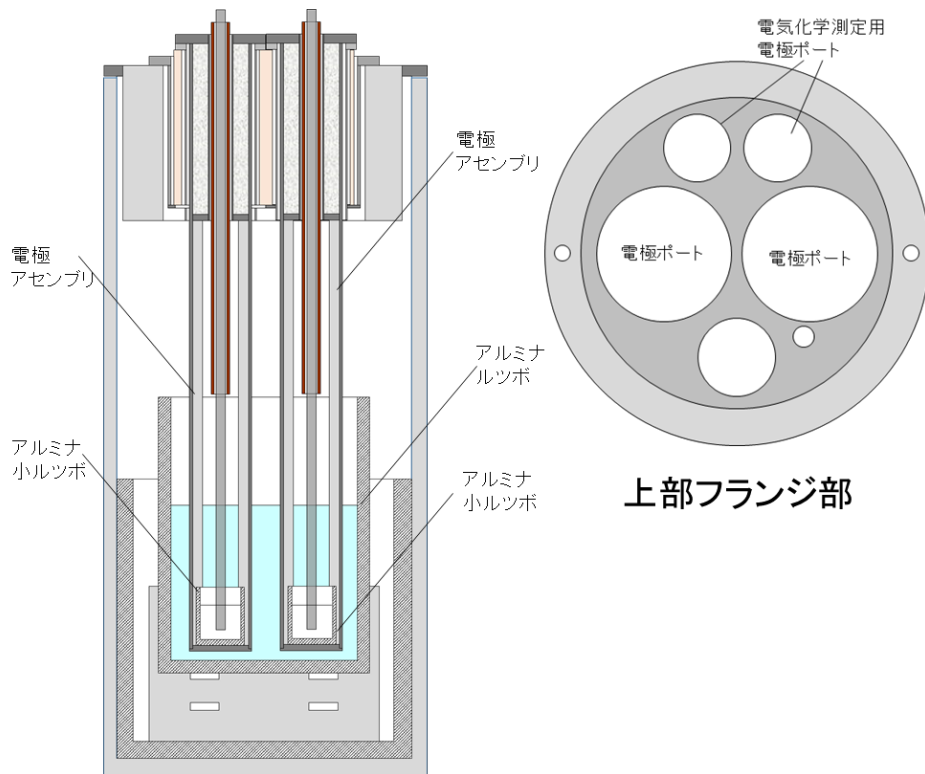


図 3.3-11 試験装置の概略

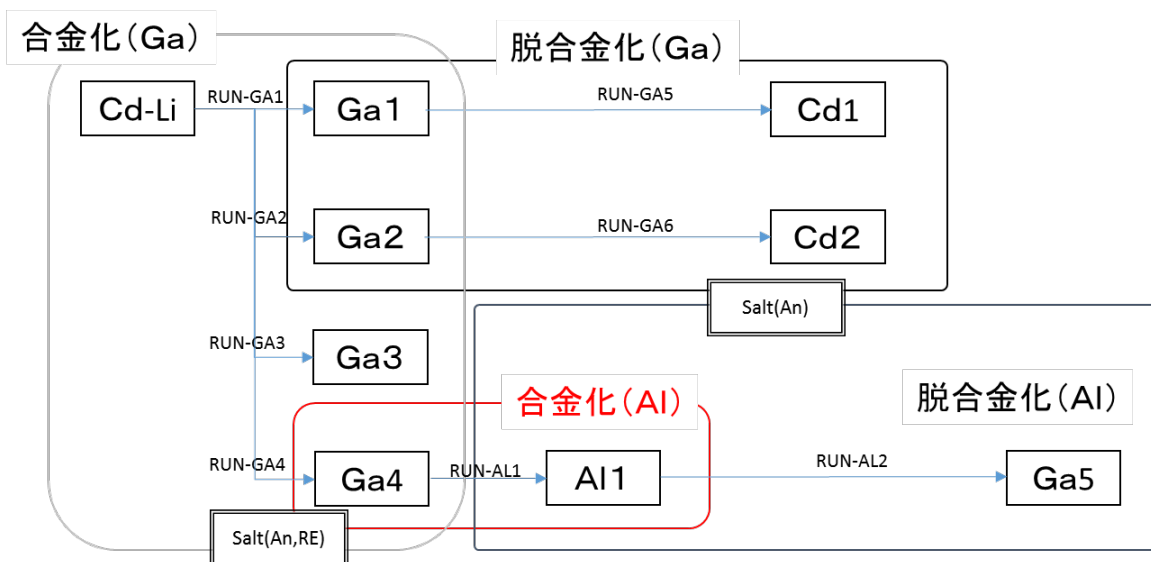


図 3.3-12 試験の全体フロー

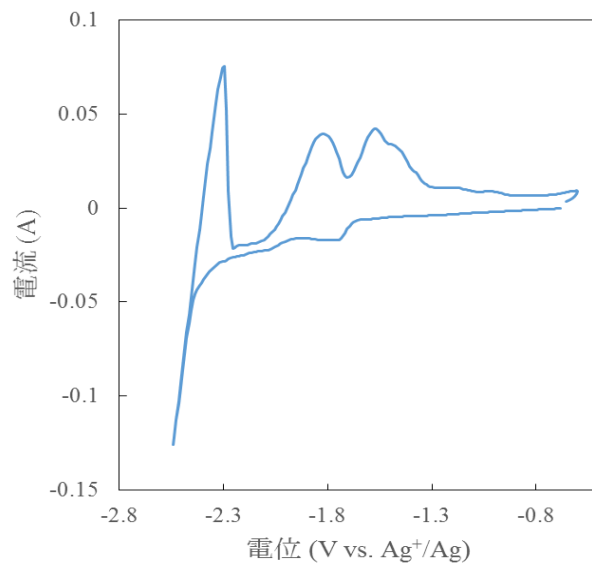


図 3.3-13 試験前の LiCl-KCl-(U, Pu, Am, La, Ce, Nd, Gd)Cl₃ 塩の CV 測定結果

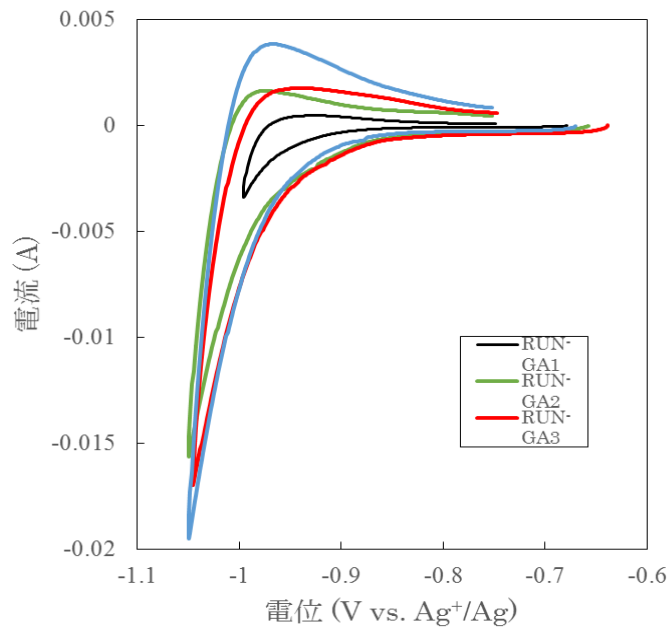


図 3.3-14 Ga 電極の CV 測定結果 (RUN-GA1~RUN-GA4)

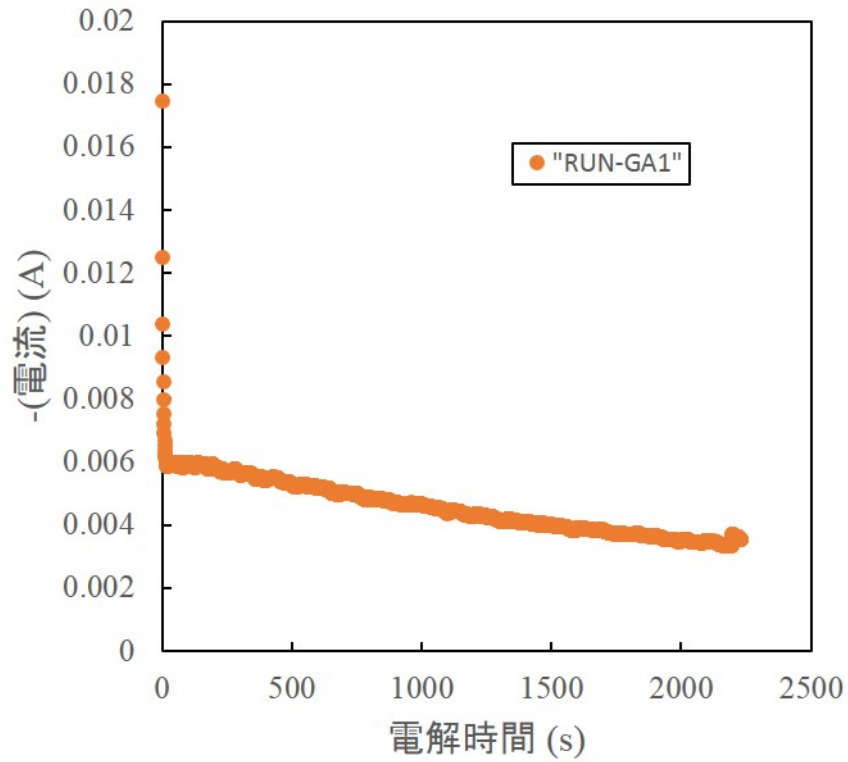


図 3.3-15 RUN-GA1(定電位電解)時の電流変化

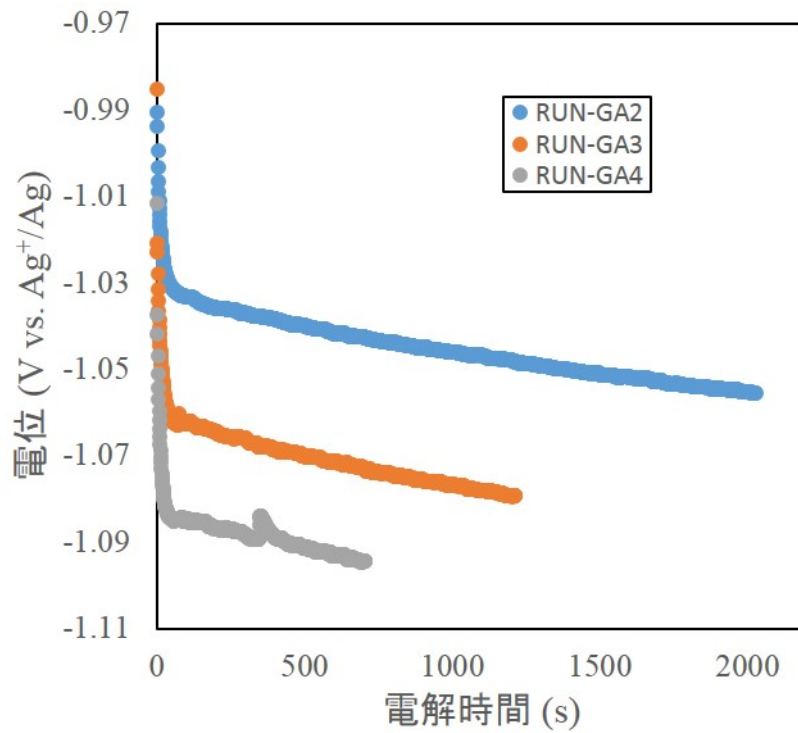


図 3.3-16 RUN-GA2~4(定電流電解)時の電位変化

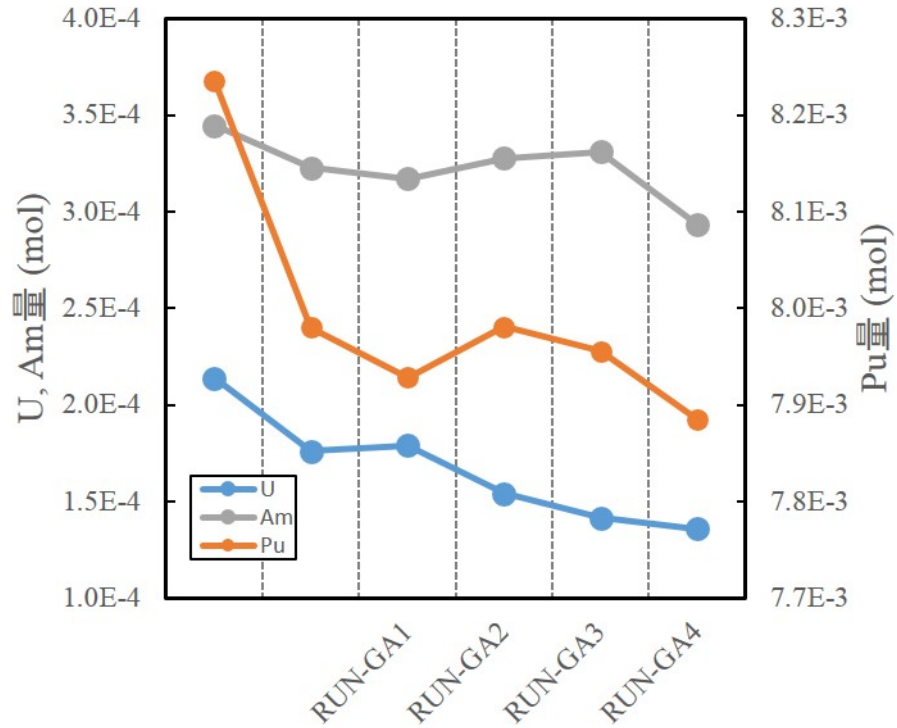


図 3.3-17 Ga 合金化試験 (RUN-GA1~RUN-GA4) 時の塩中の U, Pu, Am 量

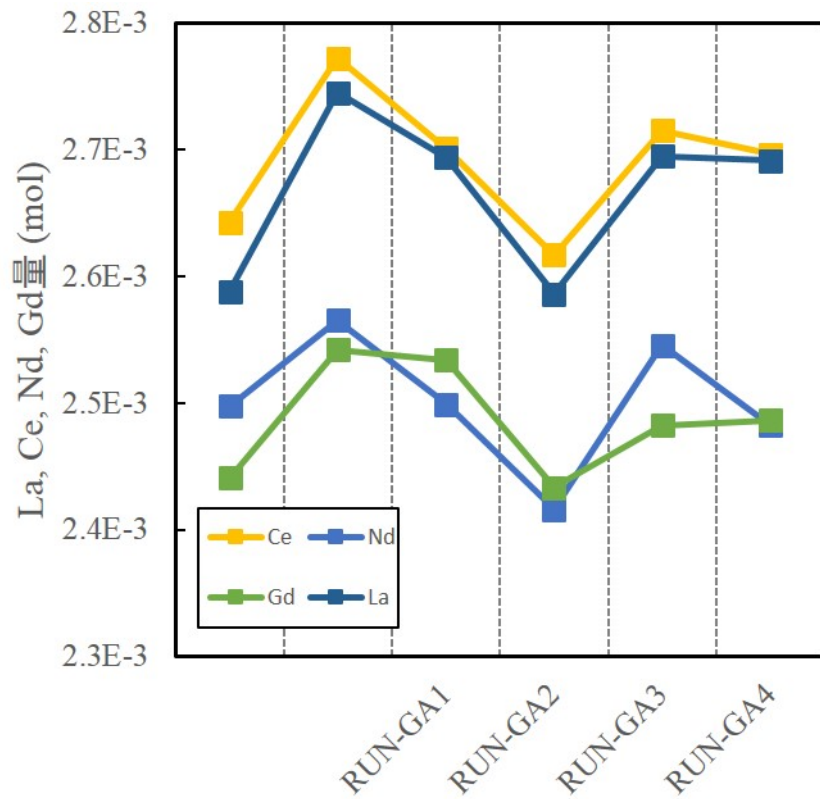


図 3.3-18 Ga 合金化試験 (RUN-GA1~RUN-GA4) 時の塩中 La, Ce, Nd, Gd 量

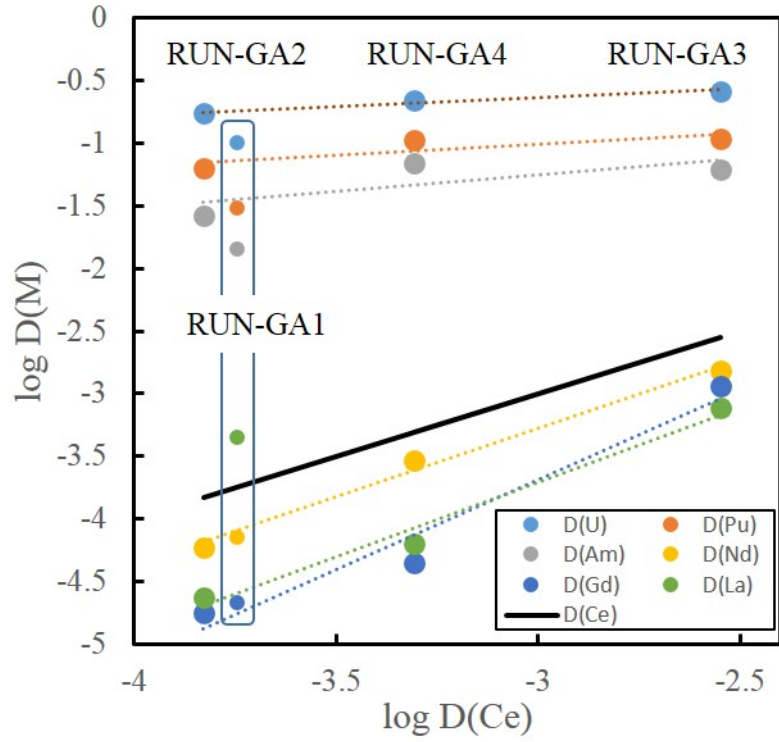


図 3.3-19 Ga 合金化試験における Ce の分配係数に対する各元素の分配係数

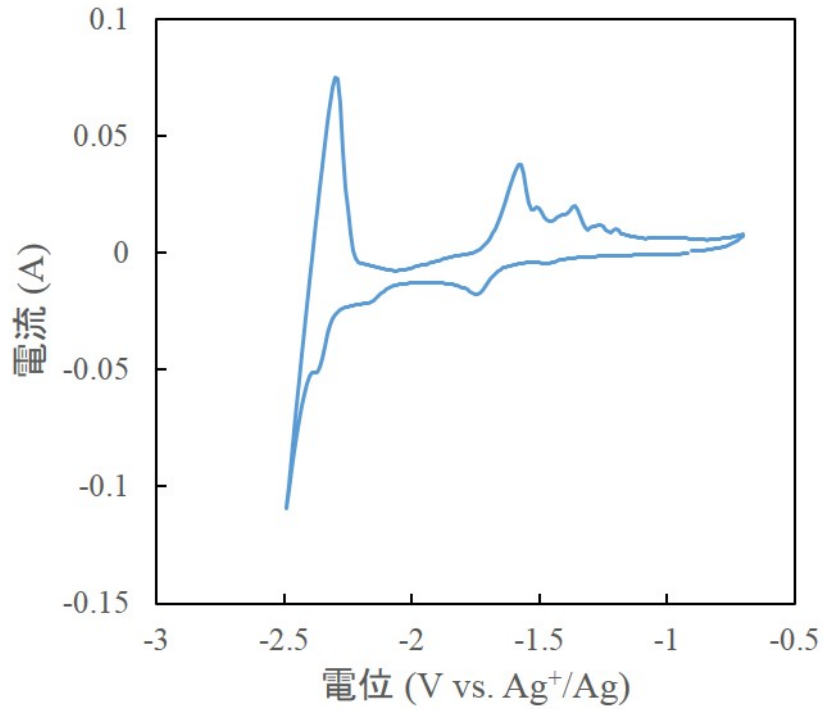


図 3.3-20 Ga 脱合金化試験前の LiCl-KCl-(U, Pu, Am)Cl₃ 塩の CV 測定結果

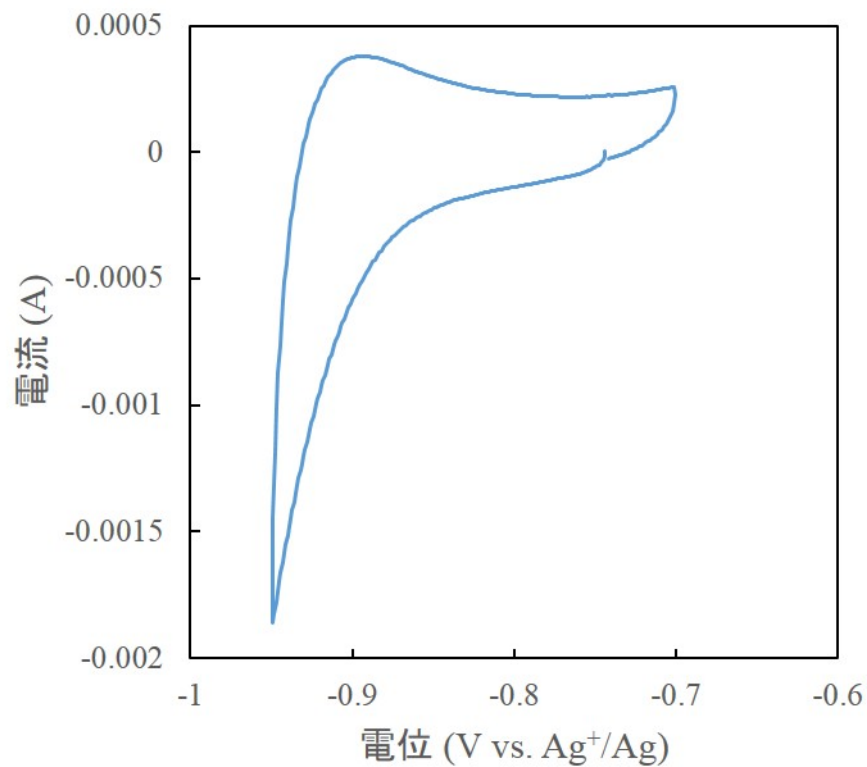


図 3.3-21 Ga 電極の CV 測定結果 (RUN-GA5)

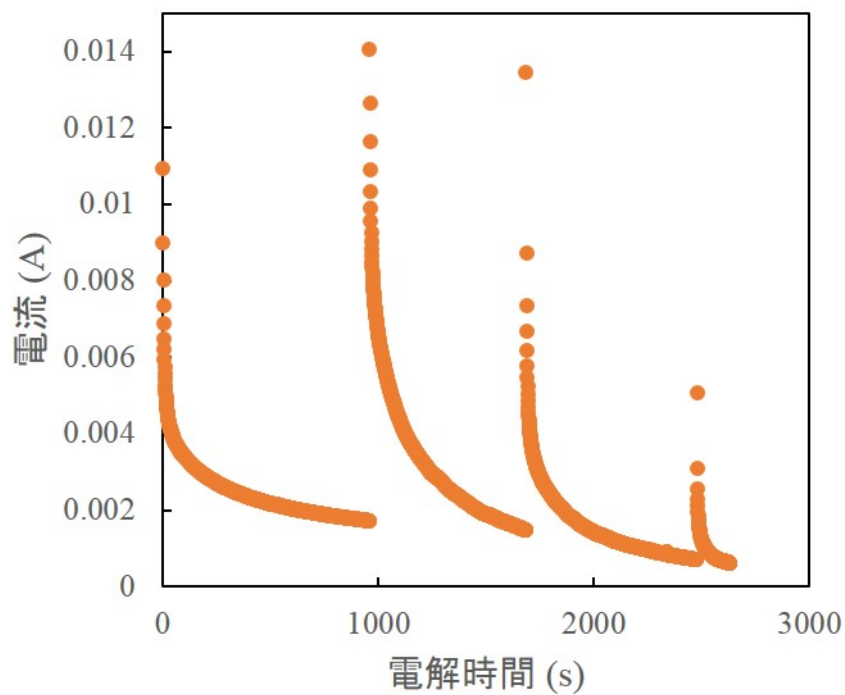


図 3.3-22 RUN-GA5 (定電位電解) 時の電流変化

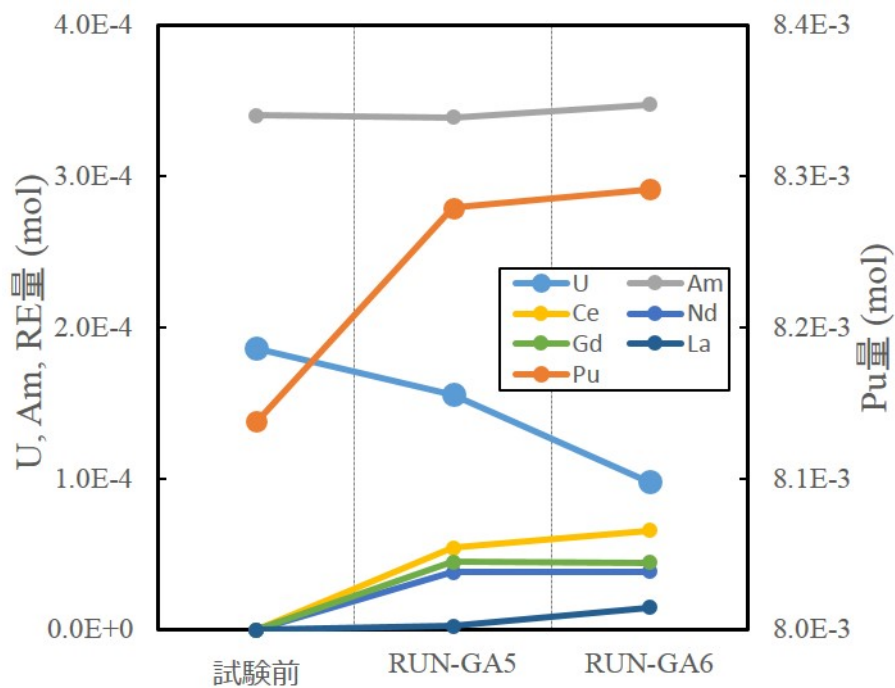


図 3.3-23 Ga 脱合金化試験 (RUN-GA5, 6) 時の塩中の元素量

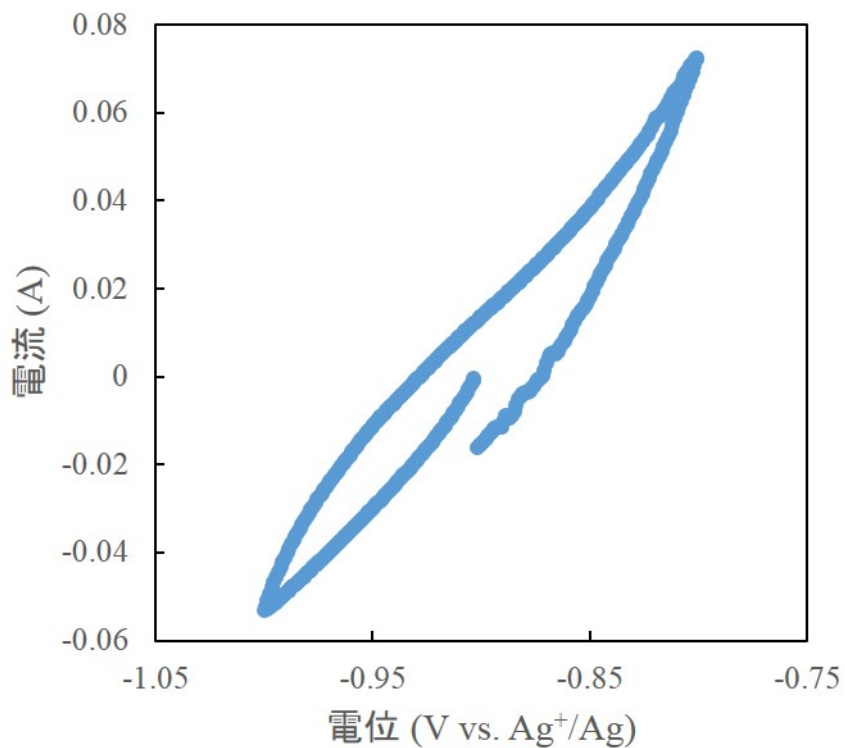


図 3.3-24 Al 電極の CV 測定結果 (RUN-AL1)

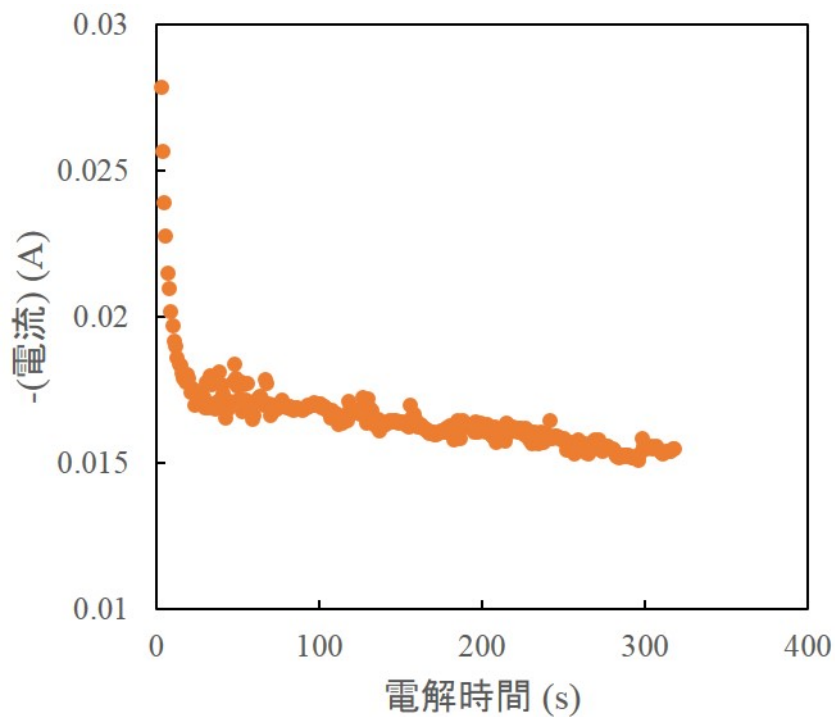


図 3.3-25 RUN-AL1 (定電位電解) 時の電流変化

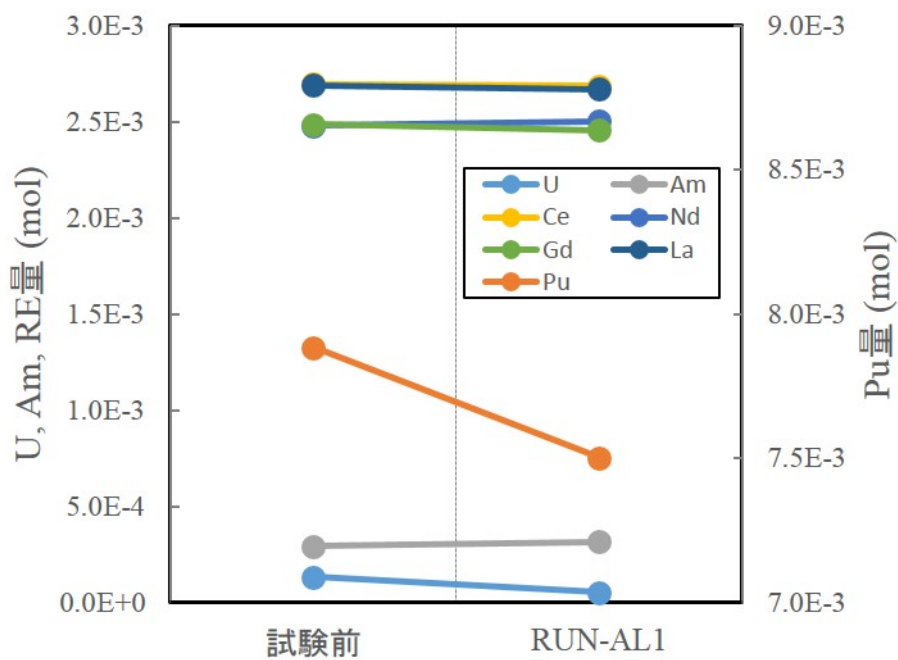


図 3.3-26 Al 合金化試験 (RUN-AL1) 時の塩中の元素量

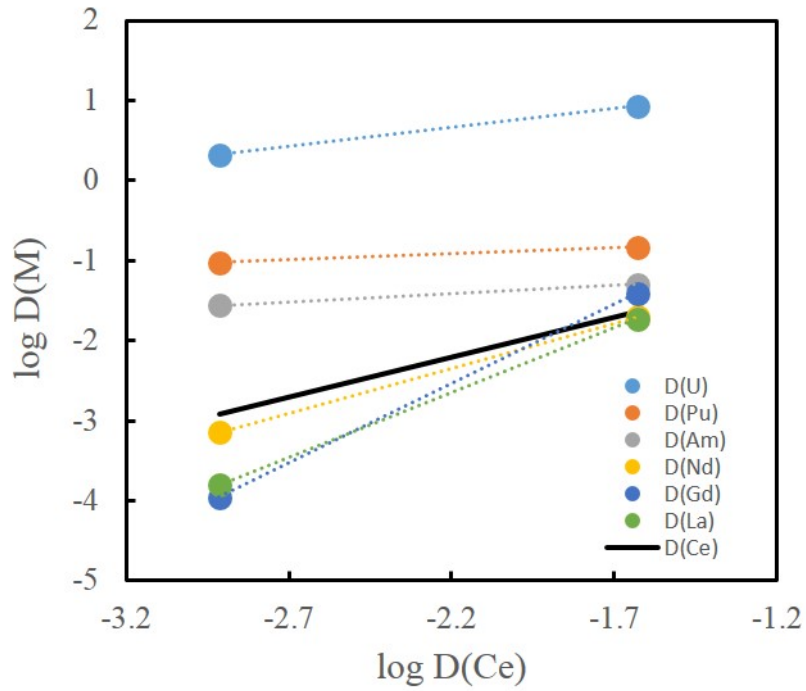


図 3.3-27 A1 合金化試験における Ce の分配係数に対する各元素の分配係数

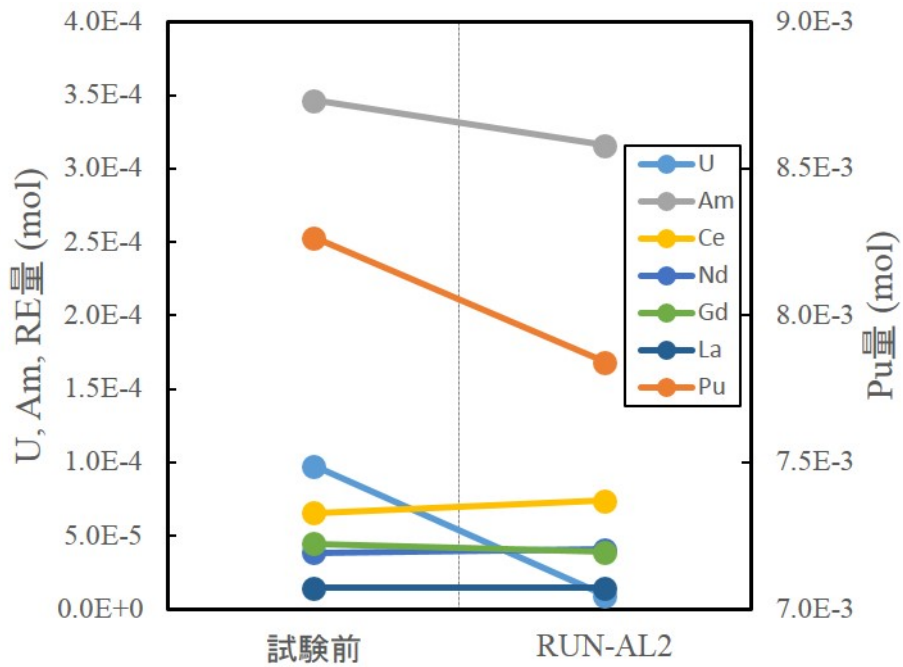


図 3.3-28 A1 脱合金化試験(RUN-AL2)時の塩中の元素量

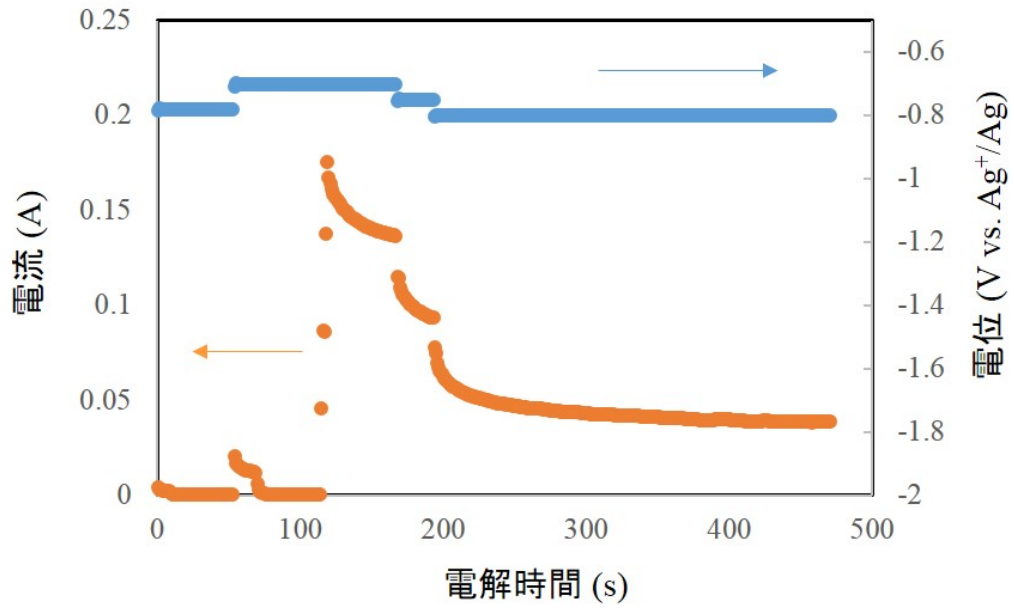


図 3.3-29 RUN-AL2 (定電位電解) 時の電流変化および対極の電位変化

3.4 高い分離性能を持つ乾式処理プロセスの設計・評価 (H26)

3.4.1 目的および概要

3.3 章において、液体 Ga 電極を用いることで高い Pu・Am/希土類分離係数が得られることが示された。そこで本章では、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、酸化燃料、高レベル廃液を処理した際のマイナーアクチニド/希土類分離性能および処理速度を求めた。この評価は以下の設定・条件・仮定のもとに行った。

・評価対象元素：アクチニド(U、Pu、Np、Am、Cm)、希土類(Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd)、アルカリ・アルカリ土類(Rb、Sr、Cs、Ba)、Zr、Mo、貴金属(Ru、Rh、Pd、Ag)

・処理対象：金属燃料(燃焼度 153 GWd/ton、冷却期間 4 年、[1])、酸化燃料(PWR、33 GWd/ton-HM、冷却期間 5 年、[2])、高レベル廃液(PUREX により PWR 酸化燃料(48 GWd/t-U、冷却期間 4 年)の U、Pu を 99.5 %回収、[3])を対象とした。金属燃料、酸化燃料および高レベル廃液中の元素組成を表 3.4-1 に示す。

・分離ステップ電解槽(図 3.4-1(A))：固体陰極 1 基への選択的 U 析出と液体 Ga 電極 1 基(Ga 表面積 1000 cm²、Ga 金属の深さ 20 cm)を用いたアクチニド/希土類分離を同時に行う。固体陰極には陽極バスケットと一体型の高速度電解アセンブリーを用いる[4、5]。電解中の浴中濃度変化は小さく、分離性能に影響を与えないとした。

電解槽中のアクチニド、希土類、アルカリ及びアルカリ土類元素濃度は次の通りとした：金属燃料の処理では、従来の乾式法[1]で設定している浴中濃度と等しい。酸化燃料の処理では、U、Pu 浴中濃度は従来の乾式法と等しいとし、浴中マイナーアクチニド濃度および希土類濃度と浴中 Pu 濃度の比は酸化燃料中の比と等しいとした。高レベル廃液の処理では、U および超ウラン元素(Pu、マイナーアクチニド)浴中濃度は従来の乾式法と等しく、浴中アルカリ土類濃度および希土類濃度と浴中 Pu 濃度の比は高レベル廃液中の比と等しいとした。表 3.4-2 にそれぞれの燃料処理における電解槽中の元素濃度を示す。

液体 Ga 中に固相を析出させないように電解を行うとした。具体的には、液体 Ga 中の溶解度が最も低いアクチニドは U であると考えられることから、液体 Ga 中 U 濃度が常に溶解度(0.0345 mol%) [6]以下になるように制限した。

3.3 章において高い Pu・Am/希土類分離性能が得られた電流密度 15 mA/cm²/wt%An での電解を行う。電流値が浴中アクチニド濃度に比例すると仮定すると、液体 Ga 電極の表面積は 1000 cm²、電解槽中のアクチニド濃度は約 8 wt%であることから、電流値は 120 A となる。なお、液体 Ga の攪拌は行わない(本事業の課題としていなかったが、工学規模試験に向けては、攪拌により期待される電流密度向上に関して検討する必要がある)。

・回収ステップ電解槽(図 3.4-1(B))：分離ステップで得られる液体 Ga-アクチニド合金電極を陽極とし、液体 Cd 陰極にアクチニドを回収する。分離ステップと並列に電解を行う。回収ステップ処理速度は分離ステップと等しいとする。回収ステップにおいては、分離ステップで液体 Ga 中に得られた回収物がそのまま液体 Cd 中に回収される。よって、Cd 蒸留分離後に得られる最終

的な回収物中の元素組成は分離ステップで得られる液体 Ga 中元素組成に等しい。

・前処理：金属燃料は、ピンせん断、ボンド Na 除去の後、分離ステップ(図 3.4-1(A))の陽極バスケットに装荷するとした。

酸化物燃料はまず、ピンせん断後に電解還元[7-9]を行う。この電解還元工程において、アクチニド酸化物および希土類酸化物は金属に還元され、Eu、アルカリおよびアルカリ土類元素は浴中に溶解し還元物中には含まれないとした。アクチニド、希土類、Zr、Mo、貴金属を含む還元物は陽極バスケットに装荷され分離ステップ(図 3.4-1(A))に導入される。

高レベル廃液はまず、乾式分離(脱硝・塩素化)[3, 10]を行う。脱硝工程においては、アルカリ元素が分離され、塩素化工程では Zr および Mo が除去されるとした。アクチニド、希土類、アルカリ土類、貴金属等を含む塩素化物を分離ステップ(図 3.4-1(A))の電解浴に導入する。U よりも貴な酸化還元電位を持つ Zr、Mo、貴金属元素は、固体陰極を用いた電解によりあらかじめ浴中から取り除く。分離ステップでの陽極には Cd-Li 合金電極を用いる。

・分離係数：3.3 章において得られた電流密度 $15 \text{ mA/cm}^2/\text{wt}\% \text{An}$ における高いアクチニド/希土類分離係数を用いて評価する。3.3 章に述べた実験における浴中元素濃度と本章での評価で設定した浴中元素濃度(表 3.4-2)は異なるが、非平衡状態においても分離係数は浴中濃度比に依存しないと仮定した。測定値のない Cm、Np の非平衡状態での分離係数は液体 Cd での分離係数[9, 11-13]を参考として、Cm は Am と、Np は Pu と等しいと仮定した。また、Pr、Eu、Sm、Y、アルカリおよびアルカリ土類の非平衡状態での分離係数は、3.1.1.3 (e)および 3.3.1 節に述べた平衡状態での分離係数や液体 Cd での分離係数[9, 11-13]を参考として、Pr は Nd と等しく、Eu、Sm、Y、アルカリおよびアルカリ土類は非常に小さく、0 とした。評価に用いた非平衡状態での分離係数を表 3.4-3 にまとめる。

3.4.2 結果及び考察

(a) 金属燃料

金属燃料 10 kg-HM に含まれる U の 90 %を固体陰極に、10 %を液体 Ga 中に回収するとした場合の液体 Ga 中に回収されるアクチニドおよび希土類の組成を表 3.4-4 に示す。金属燃料中に含まれる Zr、Mo および貴金属元素は陽極中に残留し、アルカリ・アルカリ土類元素、Y、Eu および Sm は浴中に残留する。表 3.4-4 より超ウラン元素/希土類モル比は 246、マイナーアクチニド/希土類モル比は 14(重量比 23)と求められる。従来の乾式法では、液体 Cd 陰極中に回収されるマイナーアクチニド/希土類重量比は約 1.5 と評価されており[1]、液体 Ga 電極を用いることでマイナーアクチニド/希土類分離性能が約 15 倍となることが示された。

処理速度を以下のように評価した：液体 Ga 電極(表面積 1000 cm^2 、Ga 金属深さ 20 cm、Ga 金属重量 118 kg)中に、U 飽和量 0.584 mol (U 溶解度 $0.0345 \text{ mol}\%$ (772 K)[6]、Ga 密度 5.9 g/cm^3)まで U を回収した時、表 3.4-4 より液体 Ga 中に回収される(アクチニド+希土類)は 1.46 mol となる。液体 Ga 中へアクチニドや希土類を回収する電気化学反応は 3 電子反応であることから、(アクチニド+希土類) 1.46 mol を回収するためには、電気量 $4.23 \times 10^5 \text{ C}$ が必要である。これは、電流値 120 A で、約 1 時間の電解に相当する。つまり、1 時間電解すれば液体 Ga 中 U 濃度が飽和

に達してしまうため、電解を継続するためには液体 Ga を交換(回収ステップ後のアクチニドを含まない液体 Ga と交換)する必要がある。この交換に 30 分かかるとすると、一日の操業時間を 20 時間とした場合には、上記電解は一日に 13 回行うことが可能となる。よって、液体 Ga 中への(アクチニド+希土類)回収量は、19 mol/日と求まる。これは、金属燃料約 21 kg-HM/日(固体陰極に約 16 kg-U/日回収)の処理速度に相当する。液体 Ga 電極表面積を 2 倍の 2000 cm²とすると、処理速度も 2 倍となり、金属燃料約 42 kg-HM/日(固体陰極に約 32kg-U/日回収)となる。

(b) 酸化物燃料

電解還元後の酸化物燃料(10 kg-HM)に含まれる U の 99 %を固体陰極に回収し、液体 Ga 電極に 1 %を回収するとした場合の液体 Ga 中に回収されるアクチニドおよび希土類組成を表 3.4-5 に示す。電解還元後の酸化物燃料に含まれる Zr、Mo および貴金属元素は陽極中に残留し、Y および Sm は浴中に残留する。表 3.4-5 より、液体 Ga 回収物中の超ウラン元素/希土類モル比は 234、マイナーアクチニド/希土類モル比は 16 であり、金属燃料処理と同様に高いマイナーアクチニド/希土類分離性能が示された。

処理速度は次のように評価した：固体陰極への U 回収速度を従来の乾式法[1]と同等の 35 kg-U/日とすると、液体 Ga 中へは(アクチニド+希土類)が 3.73 mol/日回収される。これには電気量 1.08×10^6 C が必要である。これは、電流値 120 A で約 2.5 時間の電解に相当する。ただし、液体 Ga 電極(表面積 1000 cm²、Ga 深さ 20 cm、Ga 重量 118 kg)では、約 1 時間で液体 Ga 中 U が飽和に達する(液体 Ga 中 U の飽和量は 0.584 mol であり、このとき液体 Ga 中に回収される(アクチニド+希土類)は 1.47 mol である(表 3.4-5)。1.47 mol の通電には 4.25×10^5 C が必要であり、120 A では約 1 時間の電解に相当する)。つまり、 1.08×10^6 C 通電するためには、液体 Ga を交換(回収ステップ後でアクチニドを含まない液体 Ga と交換)して、1 時間+1 時間+0.5 時間の電解を行う必要がある。このような電解を行うことで、酸化物燃料を約 35.7 kg-HM/日(固体陰極に 35 kg-U/日回収)処理することが可能となる。

(c) 高レベル廃液

高レベル廃液(PWR 酸化物燃料 1 ton-U を PUREX で処理)の脱硝・塩素化後に含まれる U の 70 %を固体陰極に、30 %を液体 Ga 中に回収するとした場合の液体 Ga 中に回収されるアクチニド、希土類組成は表 3.4-6 のとおりとなる。アルカリ土類、Y、Eu および Sm は浴中に残留する。表 3.4-6 より、液体 Ga 回収物中の超ウラン元素/希土類モル比およびマイナーアクチニド/希土類モル比は 19 であり、金属燃料や酸化物燃料の処理と同様に高いマイナーアクチニド/希土類分離性能が示された。

処理速度は次のように評価した：液体 Ga 電極(表面積 1000 cm²、Ga 深さ 20 cm、Ga 重量 118 kg)中に U 飽和量 0.584 mol(U 溶解度 0.0345 mol%、Ga 密度 5.9 g/cm³)まで U を回収した時、液体 Ga 中に回収される(アクチニド+希土類)量は 1.3 mol である。電流値 120 A では、 3.78×10^5 C 通電するためには約 1 時間の電解が必要である。つまり、1 時間電解すれば液体 Ga 中 U 濃度が飽和に達してしまうため、電解を継続するためには、回収ステップ後でアクチニドを含まない液体 Ga と交換する必要がある。この交換に 30 分かかるとすると、一日の操業時間が 20 時間の場合、上記電解は一日に 13 回行うことが可能となる。よって、1 日に液体 Ga 中に回収される(アク

チニド+希土類)量は 17 mol/日である。これは、PWR 酸化物燃料約 1.3 t-U から発生する高レベル廃液の処理量(固体陰極に約 13 kg-U/日回収)に相当する。処理量は液体 Ga 表面積に比例し、液体 Ga 表面積を 2 倍の 2000 cm² とすると、PWR 酸化物燃料約 2.6 t-U から発生する高レベル廃液の処理量(固体陰極に約 26 kg-U/日回収)と見積もられる。

3.4.3 まとめ

金属燃料、酸化物燃料、高レベル廃液のいずれの処理においても、分離ステップで液体 Ga 中に回収されるマイナーアクチニド/希土類モル比が高い(14~19)ことが示された。これは、従来の乾式法よりも一桁高い値である。回収ステップでは、分離ステップで液体 Ga 中に得られた回収物をそのまま液体 Cd 中に回収するため、最終的な回収物中で高いマイナーアクチニド/希土類モル比が達成されることが明らかとなった。希土類量が数 wt%の原料を用いて燃料を製造する際には偏析相を形成し、均質な燃料を製造することが困難であると懸念される[14]。しかし、本事業で提案する乾式プロセスを適用すれば、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いため、燃料製造時に偏析相を形成させずに、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となる。

固体陰極 1 基(U の選択的回収)と液体 Ga 電極 1 基(Ga 表面積 1000 cm²、Ga 金属の深さ 20 cm)当たりの処理速度は、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 t-U から発生する高レベル廃液の処理量/日と評価された。

3.4 章の参考文献

- [1] 木下賢介、小山正史、小林嗣幸、尾形孝成、飯塚政利、土方孝敏、坂村義治、魚住浩一、村上毅、電力中央研究所報告 研究報告 : L11009 (2012 年)
- [2] 安藤良平、高野秀機、JAERI-Research 99-004 (1992 年)
- [3] 井上正、倉田正輝、坂村義治、土方孝敏、木下賢介、魚住浩一、加藤徹也、電力中央研究所報告 研究報告 : T57 (1998 年)
- [6] I. Johnson and M. G. Chasanov, Transactions ASM, 56 (1963) 272.
- [7] Y. Sakamura, M. Kurata and T. Inoue, J. Electrochem. Soc., 153(3) (2006) D31.
- [8] M. Iizuka, T. Inoue, M. Ougier and J.-P. Glatz, J. Nucl. Sci. Technol., 44 (2007) 801.
- [9] T. Kato, T. Murakami, K. Uozumi, T. Koyama, M. Ougier, A. Rodrigues, S. V. Winckel, R. Malmbeck and J.-P. Glatz, Proceedings of Global 2011, Makuhari, Japan, Dec. 11-16 2011, paper No. 391320.
- [10] K. Uozumi, M. Iizuka, M. Kurata, T. Inoue, T. Koyama, M. Ougier, R. Malmbeck and J.-P. Glatz, J. Nucl. Sci. Technol., 48 (2011) 303.
- [4] M. Iizuka, K. Uozumi, T. Ogata, T. Omori and T. Tsukada, J. Nucl. Sci. Technol., 46 (2009) 699.
- [5] 平成 17 年度 文部科学省 革新的原子力システム技術開発公募事業 「金属電解法乾式再処理プロセス機器の実用化要素技術の開発」成果報告書
- [11] K. Kinoshita, T. Koyama, T. Inoue, M. Ougier, J.-P. Glatz, J. Phys. Chem. Solid,

66 (2005) 619.

[12] T. Koyama, T.R. Johnson, D.F. Fischer, J. Alloys Comp. 189 (1992) 37.

[13] J.P. Ackerman and J.L. Settle, J. Alloys Comp. 199 (1993) 77.

[14] H. Ohta, T. Ogata, D. Papaioannou, M. Kurata, T. Koyama, J.-P. Glatz and V. Rondinella, J. Nucl. Sci. Technol., 48 (2011) 654.

表 3.4-1 金属燃料(10 kg-HM 当たり)、PWR 酸化物燃料(10 kg-HM 当たり)および高レベル廃液(PWR 酸化物燃料 1 ton-U を処理した際に発生する平均的な廃液)中の元素組成

	金属燃料	PWR 酸化物燃料	PWR 酸化物燃料 1 ton-U から の平均的な高レベル廃液
	mol/10kg-HM	mol/10kg-HM	mol
U	2.99×10	4.02×10	1.97×10
Np	2.68×10^{-2}	1.76×10^{-2}	3.02
Pu	5.17	3.96×10^{-1}	2.20×10^{-1}
Am	1.35×10^{-1}	1.71×10^{-2}	2.41
Cm	2.98×10^{-2}	9.54×10^{-4}	4.10×10^{-1}
Rb	1.14×10^{-1}	3.93×10^{-2}	5.48
Cs	1.21	1.93×10^{-1}	2.70×10
Sr	2.14×10^{-1}	9.22×10^{-2}	1.26×10
Ba	5.60×10^{-1}	1.16×10^{-1}	1.73×10
Y	1.28×10^{-1}	5.14×10^{-2}	6.94
La	3.83×10^{-1}	8.65×10^{-2}	1.25×10
Ce	7.57×10^{-1}	1.70×10^{-1}	2.41×10
Pr	3.76×10^{-1}	7.78×10^{-2}	1.12×10
Nd	1.22	2.77×10^{-1}	3.98×10
Sm	3.18×10^{-1}	5.50×10^{-2}	7.78
Eu	3.30×10^{-2}	8.09×10^{-3}	1.51
Gd	4.26×10^{-2}	6.53×10^{-3}	1.57
Zr	1.34	3.83×10^{-1}	5.33×10
Mo	1.43	3.41×10^{-1}	4.91×10
Ru	1.30	2.12×10^{-1}	3.28×10
Rh	3.89×10^{-1}	4.63×10^{-2}	5.59
Pd	1.06	1.29×10^{-1}	2.25×10
Ag	1.02×10^{-1}	8.09×10^{-3}	1.08

表 3.4-2 分離ステップ電解浴中の元素組成

	浴中組成 (mol%)		
	金属燃料	酸化物燃料	高レベル廃液
U	4.50×10^{-1}	4.50×10^{-1}	4.50×10^{-1}
Np	6.89×10^{-3}	5.79×10^{-2}	6.48×10^{-1}
Pu	1.30	1.30	4.72×10^{-2}
Am	9.05×10^{-2}	5.61×10^{-2}	5.17×10^{-1}
Cm	1.99×10^{-2}	3.13×10^{-3}	8.80×10^{-2}
Rb	3.59×10^{-2}	0	0
Cs	3.78×10^{-1}	0	0
Sr	9.94×10^{-2}	0	2.69
Ba	2.60×10^{-1}	0	3.70
Y	8.06×10^{-2}	1.69×10^{-1}	1.49
La	2.39×10^{-1}	2.84×10^{-1}	2.68
Ce	5.25×10^{-1}	5.59×10^{-1}	5.17
Pr	2.61×10^{-1}	2.56×10^{-1}	2.40
Nd	8.51×10^{-1}	9.10×10^{-1}	8.54
Sm	1.99×10^{-1}	1.81×10^{-1}	1.67
Eu	2.07×10^{-2}	0	3.24×10^{-1}
Gd	2.66×10^{-2}	2.15×10^{-2}	3.37×10^{-1}

表 3. 4-3 評価に用いた非平衡状態での Ce に対する分離係数

Ce に対する分離係数	
U	450
Np	220
Pu	220
Am	140
Cm	140
アルカリ、アルカリ土類	0
Y	0
La	0. 13
Ce	1
Pr	0. 6
Nd	0. 6
Sm	0
Eu	0
Gd	0. 09

表 3. 4-4 金属燃料(10 kg-HM)中 U の 90 %を固体陰極に、10 %を Ga 中に回収する際に、Ga 中に回収される元素組成(mol)

Ga 中に回収 mol	
U	2. 99
Np	$2. 24 \times 10^{-2}$
Pu	4. 23
Am	$1. 87 \times 10^{-1}$
Cm	$4. 12 \times 10^{-2}$
La	$4. 60 \times 10^{-4}$
Ce	$7. 77 \times 10^{-3}$
Pr	$2. 32 \times 10^{-3}$
Nd	$7. 54 \times 10^{-3}$
Gd	$3. 54 \times 10^{-5}$

表 3.4-5 PWR 酸化物燃料(10 kg-HM) 中 U の 99 % を固体陰極に、1 % を Ga 中に回収する際に、Ga 中に回収される元素組成(mol)

Ga 中に回収 mol	
U	4.02×10^{-1}
Np	2.53×10^{-2}
Pu	5.68×10^{-1}
Am	1.56×10^{-2}
Cm	8.71×10^{-4}
La	7.34×10^{-5}
Ce	1.11×10^{-3}
Pr	3.05×10^{-4}
Nd	1.08×10^{-3}
Gd	3.83×10^{-6}

表 3.4-6 高レベル廃液(PWR 酸化物燃料 1 ton-U を処理した際に発生する平均的な廃液) 中 U の 70 % を固体陰極に、30 % を Ga 中に回収する際に、Ga 中に回収される元素組成(mol)

Ga 中に回収 mol	
U	5.92
Np	4.17
Pu	3.03×10^{-1}
Am	2.12
Cm	3.60×10^{-1}
La	1.02×10^{-2}
Ce	1.51×10^{-1}
Pr	4.21×10^{-2}
Nd	1.50×10^{-1}
Gd	8.86×10^{-4}

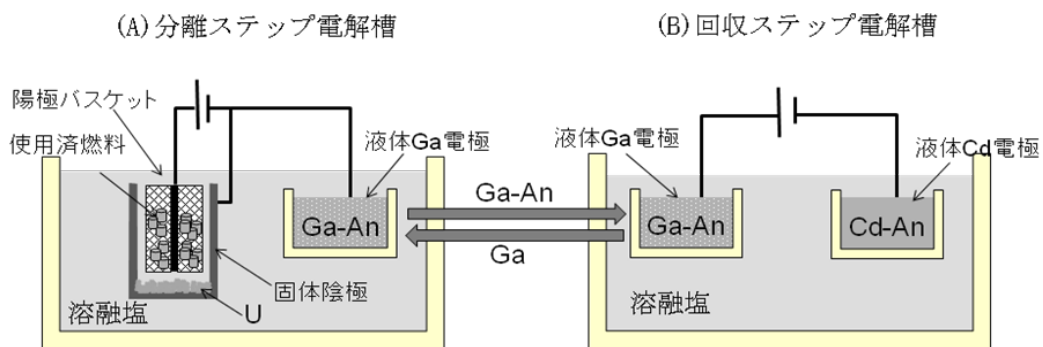


図 3.4-1 液体 Ga 電極を用いたマイナーアクチニド/希土類分離性能の高い乾式処理プロセス概念図

3.5 研究推進

電話やメールにより研究の進捗報告や情報交換を日々行い、また研究代表者が京都大学や原子力機構に伺い試験結果に関するディスカッションを行う等、研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めた。以下に、研究打ち合わせやディスカッション等の議事メモを示す。

(a) JAEA での試験の打ち合わせおよび準備

日程：2013年11月8日

場所：JAEA、CPF 打ち合わせ室

出席者：北脇(JAEA)、村上(電中研)

内容：H25年度に JAEA で行う試験の詳細を打ち合わせした。また、11月11日からの試験の準備(電極等のグローブボックスへの搬入等)を行った。

(b) JAEA での試験の打ち合わせおよび準備

日程：2013年12月3日

場所：JAEA、CPF 打ち合わせ室

出席者：北脇(JAEA)、村上(電中研)

内容：12月に JAEA で行う試験の詳細を打ち合わせした。また、12月18日からの試験の準備(電極等のグローブボックスへの搬入等)を行った。

(c) 京大での研究打ち合わせ

日程：2013年12月17日 14～16時

場所：京都大学 工学部2号館 213号室

出席者：野平(京都大学)、村上(電中研)

内容：電中研が行った試験(アクチニドまたは希土類を含む熔融塩中における液体電極の電気化学挙動)について紹介した。測定手法の詳細や試験結果の解析についてディスカッションした。また、京大での試験の準備状況および今後の試験予定について紹介があった。今後も連絡を密に試験を行うことを確認した。

(d) JAEA での試験の打ち合わせ

日時：2014年7月25日 13:00～14:15

場所：JAEA、CPF 打ち合わせ室

出席者：北脇(JAEA)、坂村(電中研)、村上(電中研)

内容：H26年度に JAEA で行う試験に関して、実験方法・条件や日程等を打ち合わせした。また、北脇氏からグローブボックスの現状について、酸素濃度がやや高いと報告を受けた。グローブボックスや循環精製系のメンテナンスを行い、8月下旬から試験を開始することを確認した。

(e) 中間フォローおよび研究打ち合わせ

日時：2014年10月30日 13:00～16:00

場所：京都大学宇治キャンパス、放射実験室打ち合わせ室

出席者：小澤(P0、東工大教授)、白井(原安協)、長井(原安協)、野平(京都大学教授)、村上(電中研)

内容：H26 年度中間フォローを京都大学の放射実験室にて行った。研究代表者より研究の進捗および今後の予定に関して報告し、小澤 P0 より今後も予定通り進めるようにとの講評をいただいた。その後、放射実験室の見学を行った。実験設備や分析機器が充実しており、多くの学生がレベルの高い研究を行うことのできる環境が整っていると感動した。また、この中間フォローに合わせて、公募試験に関して野平教授と打ち合わせを行った。

(f) JAEA での試験結果に関する議論

日時：2015 年 1 月 9 日 13:00～14:30

場所：JAEA、CPF 打ち合わせ室

出席者：北脇(JAEA)、村上(電中研)

内容：H26 年度の JAEA で行った試験に関して議論した。試験で得られた試料の ICP および γ 分析の進捗・結果について報告していただいた。一部の試料に関しては、再測定をお願いした。

(g) 京大での試験結果に関する議論

日時：2015 年 1 月 29 日 14:00～16:00

場所：京都大学吉田キャンパス

出席者：野平(京都大学)、村上(電中研)

内容：現在までに京大および電中研で行った試験結果について議論した。試験が順調に進んでいることを確認した。さらに最終報告書の作成に向けて、今後の進め方について打ち合わせを行った。

(h) JAEA での試験結果に関する議論

日時：2015 年 2 月 5 日 13:00～15:00

場所：JAEA、CPF 打ち合わせ室

出席者：北脇(JAEA)、坂村(電中研)、村上(電中研)

内容：北脇氏より JAEA で行ったプロセス試験の結果について報告していただいた。当初の目標である高いアクチニド/希土類分離係数が得られたことが示された。さらに最終報告書の作成に向けて、打ち合わせを行った。

4. 結言

本事業では、熔融塩化物中における液体 Ga 電極または液体 Al 電極を用いた新規な合金形成・脱合金化反応を用いた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を提案している。熔融塩化物中においては、液体 Ga や液体 Al を電極として用いた例は非常に限られており、その基礎的な電極挙動も知られていなかったため、本事業において提案プロセス評価に必要なデータを取得するための試験を実施した。まず、液体 Ga 電極および液体 Al 電極の基礎特性として、平成 25 年度に熔融塩化物中において液体 Ga 電極および液体 Al 電極を使用可能な電位領域(電位窓)や各種合金形成・脱合金化電位を測定し、平成 26 年度には引き続き各種合金形成・脱合金化電位を測定するとともに、提案プロセスの分離性能にかかわる熱力学諸量を本事業で新たに測定した。また平成 26 年度では、得られた基礎特性データに基づき、各種合金形成・脱合金化試験を行い、電流効率および非平衡状態でのマイナーアクチニド/希土類分離係数を求めた。さらに得られた実験結果を用いて提案プロセスを評価したところ、液体 Ga 電極を採用して金属燃料を処理した際の回収物中マイナーアクチニド/希土類モル比は 14 と見積もられ、従来の乾式法より 1 桁高い分離性能が示された。また、酸化物燃料および高レベル廃液の処理においても高い回収物中マイナーアクチニド/希土類モル比(酸化物燃料：16、高レベル廃液：19)が得られた。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、提案プロセスを適用すれば、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できるため、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となる。

分離・変換システムにおいて要求される年間処理量を満足する設備概念設計(電解槽基数、電解槽 1 基当たりの固体陰極や液体 Ga 電極基数、電解槽規模、塩処理や回収ステップも含めたシステムの最適化)を行うためには、今後、本事業で得られた結果に基づき工学規模試験へと発展させることが求められるが、本事業を通じて以下の課題が明らかとなった。

- ・ Np および Cm の非平衡状態での分離係数を測定する必要がある
- ・ 液体 Ga 中 U 溶解度が低いため、分離ステップにおいて液体 Ga 中に固相を析出させないためには、1 日に何度も液体 Ga を交換する必要がある。液体 Ga 中溶解度を超えて電解を継続させた際の固相の析出挙動やアクチニド/希土類分離係数を明らかにし、分離ステップにおける液体 Ga 交換回数の低減策を検討する
- ・ 液体 Ga の攪拌が処理速度向上に与える効果を明らかにする
- ・ 使用済燃料を使用したホット試験を実施し、高線量下での課題を明らかにする

本事業の提案プロセスでは、マイナーアクチニドを希土類から高い性能で分離して回収することを目的としているが、本事業での成果の他分野への応用として、希土類間の分離に適用することが挙げられる。化学的性質が酷似している各希土類を分離して回収することは非常に困難であるが、希土類元素のリサイクルプロセスにおいては必要不可欠な技術である。本事業成果より、液体 Ga 電極や液体 Al 電極を用いた場合の Ce を基準とした分離係数として、Nd は約 0.6、Gd は約 0.09、La は約 0.1 と求められており、これは希土類間でも分離を行うことが可能であることを示している。提案プロセスを、使用済燃料ではなく分離したい希土類元素を含む合金に適用するこ

とで、高い希土類間分離性能を持つ乾式処理プロセスの構築が期待される。

最後に研究項目ごとの主な達成事項を要約する。

(1)アクチニド又は希土類を含む溶融塩化物中における液体金属電極挙動(担当機関：電力中央研究所)

1-①希土類を含む溶融塩化物中での液体Ga電極の基礎特性

溶融LiCl-KCl、溶融LiCl-KCl-2wt%CeCl₃及び溶融LiCl-KCl-2wt%NdCl₃中において、液体Ga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723 K~823 K)。この結果から、溶融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)及び、各温度でのGa-Ce合金、Ga-Nd合金形成・脱合金化電位を明らかにした。

また、液体Ga-Li合金および液体Ga-Ce合金の起電力測定を行い、液体Ga中LiおよびCeの活量係数を求めた：液体Ga中Li濃度範囲(0.289~0.838 mol%)においては、液体Ga中Liの活量係数は 7.37×10^{-4} (723 K)、 1.51×10^{-3} (773 K)、 2.48×10^{-3} (823 K)、液体Ga中Ce濃度範囲(0.00402~0.304 mol%)において液体Ga中Ceの活量係数は 7.85×10^{-14} (723 K)、 1.06×10^{-12} (773 K)、 9.12×10^{-12} (823 K)。さらに、これまでに報告のない液体Ga中のCe溶解度を、固相Ga-Ce合金を共存させた液体Ga-Ce合金(液体Ga中Ceは飽和)の浸漬電位測定結果から見積もった：0.241 mol%(723 K)、0.442 mol%(773 K)、1.01 mol%(823 K)。

1-②アクチニドを含む溶融塩化物中での液体Al及び液体Ga電極の基礎特性

溶融LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃及び溶融LiCl-KCl-2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃中において、液体Ga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723 K~823 K)。この結果から、各温度でのGa-U合金、Ga-Pu(Am)合金形成・脱合金化電位を明らかにした。

溶融LiCl-KCl、溶融LiCl-KCl-1.6wt%UCl₃及び溶融LiCl-KCl-2wt%PuCl₃-0.02wt%AmCl₃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、溶融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、液体Alの溶出電位と液体Al中アクチニドの溶出電位が近く、これらが同時に進行することが定性的に示唆された。

液体Ga-U合金および液体Ga-Pu合金の起電力測定結果より、液体Ga中UおよびPuの活量係数を求めた：液体Ga中U濃度が飽和のとき液体Ga中Uの活量係数は 1.82×10^{-6} (723 K)、 5.35×10^{-6} (773 K)、 1.52×10^{-5} (823 K)、液体Ga中U濃度が0.013 mol%のとき液体Ga中Uの活量係数は 2.20×10^{-6} (723 K)、 7.96×10^{-6} (773 K)、 2.36×10^{-5} (823 K)、液体Ga中Pu濃度範囲(0.0044~0.083 mol%)において液体Ga中Puの活量係数は 1.95×10^{-10} (723 K)、 1.55×10^{-9} (773 K)、 7.55×10^{-9} (823 K)と求まった。

1-③液体Ga合金形成・脱合金化挙動

1-①および1-②において得られた合金形成・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。合金形成後の液体Ga中各元

素の濃度分析結果から、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った。脱合金化後の液体Ga中各元素の濃度分析結果から、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)、その電流効率も約100 %であることが示された。合金形成・脱合金化時の電位・電流応答より、電極反応速度(電流値)の経時変化を明らかにした。

(2) 希土類を含む溶融塩化物中における液体Al電極の挙動 (担当機関：京都大学)

2-①希土類を含む溶融塩化物中での液体Al電極の基礎特性

溶融NaCl-KCl、溶融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。

2-②液体Al-希土類合金形成・脱合金化挙動

2-①で得られた合金形成・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できた。

(3) アクチニド及び希土類を含む溶融塩化物中における合金形成・脱合金化プロセス試験 (担当機関：原子力機構)

3-①アクチニド及び希土類を含む溶融塩化物中における平衡分配挙動

LiCl-KCl-AnCl₃-RECl₃/Ga 系及び LiCl-KCl-AnCl₃-RECl₃/Al 系における還元抽出試験を行い、Ce基準の平衡分離係数を求めた(An : U、Pu、Am、RE: Ce、Nd、Gd)。

3-②液体Ga-アクチニドおよび液体Al-アクチニド合金形成・脱合金化プロセス試験

溶融 LiCl-KCl-AnCl₃-RECl₃ 中(An : U、Pu、Am、RE: La、Ce、Nd、Gd)において液体 Ga-アクチニドおよび液体 Al-アクチニド合金形成試験を行い、試験後の液体 Ga および液体 Al 中各元素濃度を分析した。その結果、液体 Ga 電極において、電流密度 15 mA/cm²/wt%An での Ce 基準の非平衡分離係数は、U が 4.5×10^2 、Pu が 2.2×10^2 、Am が 1.4×10^2 と高いことが分かった。また、形成した液体 Ga 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(脱合金化率も高い(95~98 %))が確認された。液体 Al 電極を用いた場合の Ce 基準の分離係数は、U が 1.7×10^3 、Pu が 7.7×10^1 、Am が 2.2×10^1 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($Al + U^{3+} \rightarrow Al^{3+} + U$)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唆された。

(4) 高い分離性能を持つ乾式処理プロセスの設計・評価

液体 Ga 電極を用いることで高い Pu・Am/希土類分離係数が得られることが示されたことから、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、酸化物燃料、高レベル廃液を処理した際のマイナーアクチニド/希土類分離性能および処理速度を求めた。その結果、金属燃料、酸化物燃料、高レベル廃液のいずれの処理においても、回収物中のマイナーアクチニド/希土類モル比は従来の乾式法よりも一桁高い値であることが示された(金属燃料：14、酸化物燃料：16、高レベル廃液：19)。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、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となる。また、固体陰極 1 基(U の選択的回収)と液体 Ga 電極 1 基(Ga 表面積 1000 cm²、Ga 金属の深さ 20 cm)当たりの処理速度は、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。

(5) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めた。