

安全性・経済性向上を目指した MA 核変換用窒化物燃料サイクルに関する研究開発

(受託者) 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

(研究代表者) 高野公秀 原子力基礎工学研究センター

(再委託先) 一般財団法人電力中央研究所、国立大学法人九州大学

(研究期間) 平成 28 年度～31 年度

1. 研究の背景とねらい

放射性廃棄物の減容・有害度低減に有効なマイナーアクチノイド (MA) の核変換技術実現に向けた取り組みとして、核変換時の燃料の安全性とサイクル全体の経済性向上の観点から、U を含まない MA 高含有窒化物燃料と乾式処理に基づく核変換専用の燃料サイクルに関する研究開発を実施する (図 1)。燃料の化学形態は、TRU (MA と Pu) の窒化物を高温安定性に優れる不活性母材 (ZrN 又は TiN) で希釈したセラミックス燃料であり、MA 組成や Pu 添加量の自由度が高いことから、高速炉への部分装荷あるいは ADS 未臨界炉心への装荷等、柔軟に対応できる特徴を持つ。核変換後の再処理には、MA 高含有に適した熔融塩中での乾式処理

技術を用い、液体 Cd 中に回収された MA と Pu は、Cd を蒸留・除去することで再び窒化物に転換され、燃料製造に供される。これまでに本研究チーム構成員らは、コールド試験やグラム未満の MA を用いた小規模のホット試験により、窒化物合成や焼結等の燃料製造と、熔融塩電解や再窒化等の乾式処理に関する原理実証と基礎技術の蓄積を進めて来た。また、熱膨張率や比熱・熱伝導率に代表される熱物性データを取得し、窒化物燃料の基礎物性データベースの構築も行っている。本研究開発では、上記の基礎研究あるいは概念開発段階から、準工学研究あるいは工学規模の原理実証段階に進むための技術的見通しを得ることを目的として、(1)燃料製造技術開発、(2)燃料安全性挙動評価、(3)燃料処理技術開発の 3 項目を実施する。

燃料製造における一つ目の工学的技術課題は、商用サイクルから分離回収された MA 硝酸溶液を窒化物に転換する過程で、放射性粉塵の発生抑制と遠隔操作の工程数削減の観点から、ゾルゲル法を適用することである。製品窒化物中の残存不純物酸素濃度を低く抑え良好な球形状の粒子を得るための最適なプロセス諸条件を定めることが重要である。二つ目の課題は、窒化物燃料に特有な ^{14}N からの (n, p) 反応による ^{14}C 生成を避けるため、燃料製造に必要な年間トン規模の ^{15}N 同位体濃縮窒素ガスの安定供給の見通しをつけることと、これを経済的に利用する技術を開発することである。三つ目は、酸化物に比べて難焼結性である窒化物を、緻密な組織を有しつつポアフォーマ添加で気孔を形成する密度制御技術の開発である。

燃料の安全性に関する挙動評価では、核変換時の燃料ふるまいや性能限界を理解するのに必要な基礎知見として、燃料の液相生成温度評価、被覆管候補材との高温化学両立性評価、燃料中に蓄積した He の高温放出とそれに伴うスエリング挙動評価を実施する。これらは、今後照射試験を進めていく上でも必須の知見である。

燃料処理技術開発では、これまで主概念として研究開発を進めてきた熔融塩電解法の対案とし

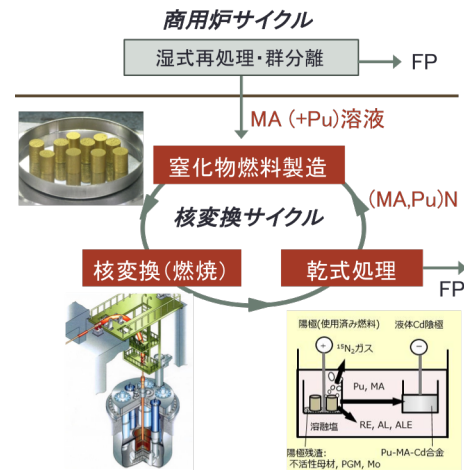


図 1 MA 核変換用燃料サイクル概念

て、熔融塩中への化学溶解法に基づく乾式処理技術の開発を実施する。熔融塩電解法と比較して、化学溶解法はプロセスが簡素であること、適切な酸化剤を用いることで不活性母材の分離が可能なこと、TRU を含有した難溶性化合物の溶解が可能と見込まれる等の利点があり、経済性や TRU 回収率の面で電解法より優れる可能性がある。一方で、化学溶解法では熔融塩等の溶媒の必要量が多いことや大量の酸化剤を使用する必要があるという課題もある。ここでは、試験・検討により物質収支や成立性を評価することで、熔融塩電解法と化学溶解法を技術的・経済的に比較するために必要な情報を得ることを目的とする。

2. これまでの研究成果

2.1 燃料製造技術開発

(1) ゴルゲル法経路による燃料製造技術開発

MA の模擬として Dy 硝酸塩溶液を用い、外部ゲル化法により酸化物+炭素の粒子を試作し、添加する炭素の均質分散性確保のための前処理（凝集解砕）条件を検討した。ボールミルによる湿式粉碎と超音波ホモジナイザーを用いることにより、炭素の凝集の少ない粒子が得られる条件を定めた。また、炭素のコロイド状溶液である墨汁を試みたところ、均質分散性が非常に良好で、炭素源として新たに有望な選択肢であることを見出した（図 2）。

(2) 窒素 15 濃縮・循環精製技術開発

^{15}N 同位体濃縮について、NITROX 法に代表される既存の技術と、近年国内のガスプラントメーカーが机上検討している N_2 低温蒸留法の状況を調査し、大量生産と安全性の観点から後者の実現可能性が十分に高いことを確認した。同様の技術に基づく ^{18}O 同位体濃縮の商業プラントが国内ですでに 3 基稼働しており、600 kg 程度の年産能力を有している。

窒素気流中での炭素熱還元による酸化物の窒化工程に関して、発生する CO を触媒で除去しつつ窒素ガスを循環利用する実験室規模の循環精製装置について、性能要件を定めて試作機のプロトタイプ設計を実施した。平成 29 年度には触媒の性能評価試験を行なった上で詳細設計を実施している。

(3) 焼結密度制御技術開発

ポアフォーマ添加による密度制御に先立ち、遊星ボールミルで (Dy, Zr)N 模擬燃料物質を高速で微粉碎し、粉碎条件と窒素中焼結後の到達密度の相関関係を得た。粉碎容器・ボールの材質として WC（炭化タングステン）と Si_3N_4 （窒化ケイ素）を用いた結果、後者の方が粉碎に時間を要するものの、より高密度に達することが分かった。1700℃での焼結で理論密度の 94%が得られている。

2.2 燃料安全性挙動評価

(1) 模擬窒化物燃料の液相生成温度評価（九州大学）

ディスク状の試料表面にレーザー照射して局所的に熔融させ、熱停留点から短時間で融点測定する技術を窒化物に適用するため、(Dy, Zr)N 焼結体を用いた予備試験を行い、測定条件・手法、測定時の蒸発の程度、熱衝撃による割れ対策を検討し、本試験の手順を定めた。

(2) 被覆管候補材との高温化学両立性評価

電気炉による均熱加熱及び局所集光加熱の手法を用い、被覆管候補材である T91 フェライト鋼

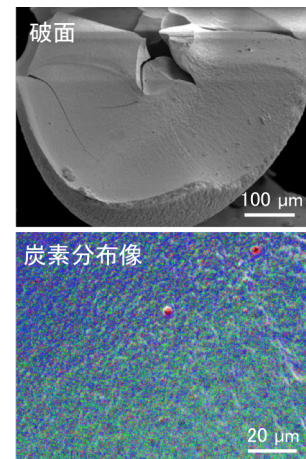


図 2 Dy₂O₃+C 煅焼後粒子の破面観察像

(9Cr1Mo)の溶融状態で(Dy, Zr)N 模擬燃料との反応試験を行なった。試料断面の観察・分析の結果、溶融界面で燃料からの脱粒が若干認められるものの、新たな合金層等の生成はなく、被覆管溶融温度においても両立性が良好であることを確認した(図3)。

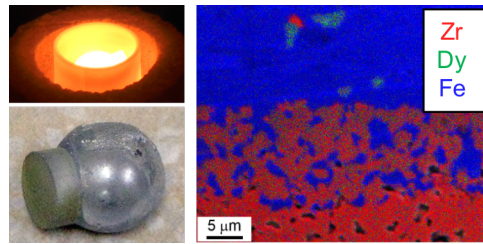


図3 反応試験時の外観写真(左)と接触断面の元素分布像(右)

(3) 蓄積 He 放出・スエリング挙動評価

^{244}Cm を α 線源として燃料中への He 蓄積の加速試験を行うため、原料の(Pu, Cm) O_2 を炭素熱還元で窒化し、さらに ZrN で希釈した Cm 含有窒化物試料の仕様(組成、寸法等)と作製手順を定めるとともに、平成 31 年度に予定している焼鈍試験までの He 蓄積量を計算評価した。平成 29 年度には、 $\text{Zr}_{0.70}\text{Pu}_{0.24}\text{Cm}_{0.06}\text{N}$ で表される組成のペレット状試料を作製し、室温保管時の α 線自己照射損傷による格子定数とペレット寸法の経時変化データを取得中であり、格子膨張に伴いペレットも膨張することを確認済みである。

2.3 燃料処理技術開発

(1) 化学溶解法による燃料処理技術開発

前処理(ピン剪断)で得られる物質の性状概略評価のため、ステンレス管に模擬燃料ペレット(ZrN 焼結体)を装荷した燃料ピン模擬体の剪断試験を実施した(図4)。得られた物質の重量測定、形状観察、粒度分布評価を行い、被覆管の変形を小さく抑えながら剪断可能であること、模擬燃料ペレットの大まかな形状が保たれ被覆管との分離が容易であることを明らかにした。

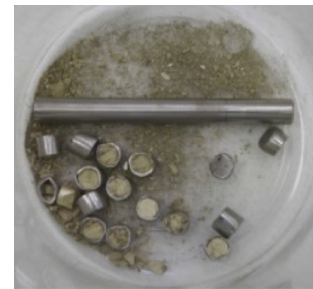


図4 ピン剪断試験で得られた剪断片の例

使用済窒化物燃料中の TRU を塩化カドミウム(CdCl_2)によって溶融塩中に溶解する際の難溶性物質として、被覆管材料、不活性母材窒化物(ZrN, TiN)、FP 元素のうち Mo と白金族元素、及び燃料中に微量の不純物として含まれる金属酸化物を考慮することとした。TRU を含む難溶性物質(白金族元素との合金、酸化物)を溶解する方法として、 ZrCl_4 等による化学溶解法を選定し、コールド模擬物質を用いた溶解試験を実施している。

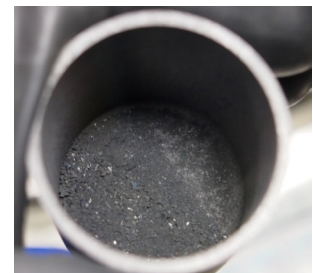


図5 蒸留窒化試験で得られた GdN

液体 Cd 中に溶解した TRU の蒸留窒化について、Cd 回収機構を改良した装置を用い、TRU 模擬物質として Gd を使用した 100g 規模の Gd-Cd 合金(1.76wt%-Gd)の蒸留窒化試験を実施した(図5)。蒸留窒化反応で得られた生成物を粉碎し、再度蒸留窒化加熱を実施することで、GdN の純度が向上(残留 Cd 濃度約 0.07wt%)し、Gd 回収率約 98%、蒸留分離 Cd 回収率約 99%という良好な結果が得られた。

使用済窒化物燃料組成の検討では、加速器駆動システム(ADS)用の炉心解析コードシステム(ADS3D)を使用して燃焼解析を行った。標準的な ADS 炉心及び運転条件を入力データとし、800MWt で 600 日間燃焼、4 年間冷却した後の使用済燃料の核種組成を計算した。これによって、MA 核変換率約 29%達成可能な $\text{Np}_{0.141}\text{Pu}_{0.108}\text{Am}_{0.133}\text{Cm}_{0.013}\text{Zr}_{0.604}\text{N}$ を装荷した炉心中央部などの使用済燃料中の FP 元素濃度を算出した。使用済燃料中の FP 元素の化学形の推定については、高速炉用 U-Pu 窒化物燃

料に関する知見及び熱力学データを基にした考察を進めている。

(2) 熔融塩-液体金属系還元抽出技術開発（電力中央研究所）

Zr 塩化物を含む熔融 LiCl-KCl 中において、還元剤に Cd-Li 合金を用い液体 Cd 中へ Zr を還元析出させる試験を実施した。還元析出条件として液体 Cd 中 Li 濃度を次のように変えた：3.4 at%(RUN1)、 3.9×10^{-1} at%(RUN2)、 4.3×10^{-1} at%(RUN3)、 8.3×10^{-1} at%(RUN4)。その結果、RUN2、3 及び 4 において還元された Zr は液体 Cd 中に回収された。回収量は RUN4 において最も多く、Cd 中飽和 Zr 濃度の約 50%であった。一方、RUN1 では、液体 Cd 上に固体の Cd-Zr 合金が析出し、均質に Zr が回収されなかった。これは、RUN1 の Cd 中 Li 濃度が 8.3×10^{-1} at%(Zr 飽和溶解度に相当する Cd 中 Li 濃度)を大きく超えていたことが理由であると考えられる。さらに、Zr 還元析出中の液体 Cd の開回路電位をモニタリングすることで、液体 Cd 表面での反応の経過を把握することが可能であると分かった。平成 29 年度は同様の手法で Ce および Zr の還元析出挙動の測定試験を実施している。

3. 今後の研究

3.1 燃料製造技術開発

ゾルゲル法に関しては、良好な球形状が得られる諸条件を定めた後に、粒子サイズ制御に関する技術開発を行う。窒素循環精製技術開発では、実験室規模の循環精製装置試作機を製作し、炭素熱還元のコールド実証試験を行う。焼結密度制御技術開発では、残存炭素が少なく良好な形状の気孔を形成する適切なポアフォーム材をコールド試験で選定し、TRU によるホット実証試験を実施する。

3.2 燃料安全性挙動評価

燃料の液相生成温度評価については、(Dy, Zr)N 模擬燃料の液相生成温度について、DyN 含有率及び系の窒素分圧依存性に関するデータを取得し、熱力学的に検討する。被覆管候補材との高温化学両立性評価については、通常運転条件（ $\sim 500^\circ\text{C}$ ）での長時間加熱により反応層生成の有無に関する知見を取得し、さらに模擬 FP 元素を添加した系での試験も行う。蓄積 He 放出・スエリング挙動評価では、作製した Cm 含有窒化物試料を約 2 年間保管して He を蓄積させた後に焼鈍試験を行い、スエリング量や組織変化に関する知見を取得する予定である。

3.3 燃料処理技術開発

FP 元素を含有した模擬燃料ペレットを装荷した使用済燃料ピン模擬体を剪断し、得られた物質を熔融塩中に溶解する化学溶解試験を実施する。使用済窒化物燃料中の TRU 含有難溶性物質の溶解試験を実施する。液体金属中に溶解した TRU の蒸留窒化について、還元抽出性能の向上が期待できる Cd 以外の液体金属を用いた試験を実施し、その適用性を評価する。使用済窒化物燃料中の物質組成推定結果に基づいて、燃料再処理における物質収支・バッチサイズを評価し、その成立性を評価する。熔融塩-液体金属系還元抽出技術開発では、MA 高含有燃料の化学溶解法の適用に伴い想定される課題の解決、及びそれに適した手法の改良を行う。また、不活性母材廃棄物からの窒素 15 の回収及び不活性母材に含まれる金属元素の処理方法の技術開発を行う。