160201

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

(平成28、29、30、令和元年度)

研究代表者: 高野 公秀 (原子力機構) 再委託先責任者: 村上 毅 (電力中央研究所) 再委託先責任者: 有馬 立身 (九州大学)

*複製・転載はご遠慮ください

1. 研究内容•目標

放射性廃棄物の減容・有害度低減

MA核変換サイクルについて、これまでの「基礎研究」から、 次の「準工学研究」段階へ進むための技術的見通しを得る

- 1. 燃料製造技術開発~実プロセスで枢要な要素技術の実証
 - ① ゾルゲル法経由による窒化物(工程効率化)
 - ② ¹⁵N同位体濃縮窒素入手実現性、経済的利用
 - ③ 焼結密度制御(ZrN母材燃料、粉砕・気孔形成材)
- 2. 燃料安全性挙動評価~燃料ふるまいに関する炉外試験データ
 - ① 燃料の液相生成温度(レーザー適用、九州大学)
 - ② 被覆管との両立性(T91フェライト鋼)
 - ③ α崩壊・蓄積Heの影響(室温膨張、高温でのガススエリング)
- 3. 燃料処理技術開発~溶融塩電解の対案として化学溶解法
 - ① 化学溶解法(ピン剪断、溶解挙動、難溶性物質対応、再窒化、 物質収支・バッチサイズ)
 - ② TRUの還元抽出(酸化剤対応、電中研)
 - ③母材廃棄物からの15N回収、安定化



MA核変換サイクル概念(階層型サイクル)

MA:マイナーアクチノイド(Np, Am, Cm) TRU:超ウラン元素(MA+Pu) RE:希土類元素

2. 燃料概念(補足説明)

- 2種類の燃料ペレット概念
 - ➤ ZrN母材:(MA,Pu,Zr)N 単相固溶体型
 - 現状の主概念(第1候補)
 - 既存技術の延長線上
 - 微粉砕工程あり(ゾルゲル法の利点を完全には活かしきれない)



- ➤ TiN母材:(MA,Pu)N/TiN 粒子分散型
 - 先進型概念(第2候補)
 - 粒子分散技術は工学的にチャレンジング
 - TRU粉末取り扱い工程なし(ゾルゲル法の利点を フルに活かせる合理的プロセス)



- * ZrN、TiNともに超高融点で高温安定性に優れ、 熱伝導率が非常に高い
- * Puは燃焼中の反応度低下を抑制するため添加



3. 乾式処理概念(補足説明)

溶融塩中への化学溶解 ▶ 溶融塩中での電解 \geq
 ・
 ・
 雷解法の対案として本事業で技術開発
 これまで主概念として研究開発 酸化剤(塩化剤)を用いて窒化物を溶融塩中に溶解 データの蓄積あり 液体Cd陰極にTRUを回収 (Pu,Zr)Nで基礎試験実績あり ・シンプルで経済性に優れる可能性あり 陽極(使用済み燃料) 液体Cd陰極 大量に使用する酸化剤の後段への影響、対応が必要 ¹⁵N₂ガス + 酸化剤 ¹⁵N,ガス $CdCl_2$, $ZrCl_4$ プロセス速度 TRU回収率 0 Pu, MA Cd²⁺ Zr⁴⁺ 廃棄物量·性状 FPⁿ⁺ Zr⁴⁺ コスト Cd²⁺ TRU³⁺ l i+ 0 ? RE, AL, ALE 溶融塩 溶融 LiCI-KCI TRU³⁺ FP^{m+} 液体Cd Pu-MA-Cd合金 陽極残渣: **1** Cd-Li Ó، e TRU Li 不活性母材, PGM, Mo 溶融塩中に燃料を化学溶解 溶融塩電解法 液体Cd中にTRUを還元抽出 (窒化物は電気伝導性) (還元剤:Li) TRU抽出高性能化概念 以下共通 Zn-Cd Ga-Cd TRU(+RE)-Cd合金 Cd蒸留回収・TRU窒化 TRU(+RE)窒化物 燃料製造へ

4. 成果概要 (1)① ゾルゲル法経由による燃料製造技術開発

▶ 必要性・着眼点 ・実燃料製造はセル内遠隔操作となるため、放射性ダスト低減と工程削減の観点からゾルゲル法適用が必須 ・良好な球形状の窒化物粒子が安定して得られれば、TiN母材の粒子分散型燃料に適用可(合理的なプロセス)

▶ 成果のハイライト~希土類のDyを用いたコールド試験



- ▶ 新規性 ・ 外部ゲル化で得た窒化物粒子をTiN母材に分散させたペレット焼結
- ▶ 研究効果 TRUを用いた小規模ホット実証試験を目指す段階に進むことができた。
- 今後の課題 ・自前で試験するためフード設置型ゲル化装置の詳細仕様と、ホット実証に向けてGB設置型装置の概念 ・粒子分散型ペレットについては粒子均質分散性とTiN母材密度向上のため混合方法改良

4. 成果概要(1)② 窒素15濃縮•循環精製技術開発

- ▶ 必要性・着眼点
 ・実燃料製造に必要な数百kg~トン/年の¹⁵N₂ガス入手性(プラント実現性)に目処をつけることがこれまでの大きな課題
 ・¹⁵N₂ガスを経済的に循環精製利用する技術の実証
- ▶ 成果のハイライト

N2低温蒸留プラント規模・コスト評価

- ・安全性の観点からN2低温蒸留法が大規模プラント化に適する
- •濃縮シミュレーションによりプラント規模、基本仕様を決定 (蒸留塔カスケード13段、高さ70m、起動時間195日)
- ・これに基づきコストを評価(大陽日酸の協力)

窒素循環精製システム試作機の性能評価

・性能要件を定め、CO除去ユニットと窒素循環・自動供給ユニットを試作 ・ワンススルー系と循環精製系でDyN中の不純物酸素濃度を比較 ・CO除去ユニット出口での窒素中CO濃度は常にゼロppm(非常に高性能)

6



▶ 新規性 • 18O濃縮プラントの既存技術を基に、N₂低温蒸留による大規模濃縮プラントの基本仕様とコストを詳細に評価

・COを除去する窒素循環精製システムはこれまで製品化されておらず、<mark>独創的なアイデアにより初めて試作</mark>

▶ 研究効果 • ¹⁵N₂大規模プラントの技術的・経済的実現性と、その経済的利用技術に目処を付けられた意義は非常に大きく、 今回の事業でこの分野の課題解決を格段に進めることができた

▶ 今後の課題 ・窒素循環精製システムについては、炭素除去加熱に対応するため水素自動添加機能と、CH₄/HCN吸着ユニットの付加

高野, JAEA-Review 2020-080. 岩佐, 高野, JAEA-Technology 2020-024.

4. 成果概要 (1)③ 焼結密度制御技術開発

▶ 必要性・着眼点 ・ZrN母材燃料について、難焼結性である窒化物に対し90%TD以上の緻密な組織を確保するための微粉砕条件 ・なおかつ、スエリング対策のため適切な気孔形成材を選定し85%TD程度に制御する技術開発

▶ 成果のハイライト



- ▶ 新規性 ・材質(比重)の異なる粉砕ボールに対して、窒化物の焼結密度への効果を定量的に明らかにした
 - ・ポリエチレン気孔形成材の熱分解ガスに炭素熱還元(不純物酸素低減)効果があることを見出した
- ▶ 研究効果 ・焼結密度制御のための気孔形成材を選定、実証 → 今後の照射試験用燃料作製に適用可能とした
- 今後の課題 ・TRU窒化物の組成により焼結性が異なる(Npは焼結性低い)ことが示唆され、今後TRU元素の 種類・組成による相違を明らかにし、適切な粉砕条件を定める
 ・熱伝導率への影響等の観点から、気孔形成材の適切な粒子径を見極める

高木他, NuMat2018, 日本原子力学会2018年秋の大会, 2019年秋の大会, 2020年秋の大会.

4. 成果概要 (2)① 模擬窒化物燃料の液相生成温度評価 (九州大学)

- 必要性・着眼点・燃料の安全性の観点から窒化物燃料の液相生成温度の評価は必要不可欠
 - •液相生成温度の窒素分圧及び組成依存性評価にレーザー照射による局所溶融の技術を適用
- ▶ 成果のハイライト

窒化物への手法適用・改良

- ・高純度窒素ガス最大10気圧下での測定可能(耐圧セル)
- ・連続レーザー及びパルスレーザー(熱衝撃緩和)、高速放射
 温度計・分光器を使用した非接触・高速測定システムの構築

液相生成温度の窒素分圧・組成依存性



- ・溶融及び固化温度は窒素分圧の上昇とともに増加
- ・室温での放射率をTiN > (Er,Zr)N ,> (Dy,Zr)N ≥ ZrNと評価
- ・放射率補正の精度は改善の余地があるが、組成と窒素分圧への依存性 は妥当な傾向が得られている T(K) 4000 3500 3000 2500



レーザー加熱融点測定装置

液相生成温度の窒素分圧・組成依存性

- ▶ 新規性 ・ Zr系窒化物及びTiNに対して、レーザー照射による局所加熱法を初めて適用するとともにシステム改良
 - ・微小試料(φ3mm程度、MA試料に好都合)で測定可能、耐圧試料セル、加熱・冷却曲線を1秒未満で取得可能
- 研究効果・更なる精度向上を行った上でMA含有燃料への適用可能な見込み
 - ・1Fの炉心溶融進展解析のための、(U,Zr)O2を主成分とした燃料デブリの液相生成温度測定への適用
- ▶ 今後の課題 ・MA含有燃料への適用のための評価精度向上及びグローブボックス内設置方法検討
 - さらに先進的な放射光分析を組み合わせた液相を含む超高温相の物性評価への適用

有馬他,日本原子力学会 2018年秋の大会,2019年秋の大会, 2020年秋の大会.

4. 成果概要 (2)② 被覆管候補材との高温化学両立性評価

- ▶ 必要性・着眼点 ・被覆管候補材(T91フェライト鋼)と窒化物の両立性に関するデータはほとんどない
 - ・定常運転条件(模擬FP含む)、過渡条件(追加項目)、被覆管溶融温度での(Zr,Dy)N模擬燃料ペレットとの両立性を試験
- ▶ 成果のハイライト



- ▶ 新規性 ・模擬窒化物燃料とT91鋼の両立性に関して、広い温度条件での両立性データを取得
- ▶ 研究効果 ・窒化物とT91鋼の化学的両立性が優れることから、今後の照射試験にT91鋼を被覆管に適用可能と判断
 - ・白金属FPのPdに関して、実燃料中でもTRU-Pd系金属間化合物形成を示唆
- ▶ 今後の課題 ・化学的両立性の課題は概ねクリア、今後は機械的両立性(ペレットのスエリング対策)を主眼に取り組む

高木他,日本原子力学会2018年秋の大会.

元素分布像

4. 成果概要 (2)③ 蓄積He放出・スエリング挙動評価

- ・MA高含有ゆえに室温保管時のフレンケル欠陥・He蓄積が速い → 高温時のHeガススエリングと微細組織変化?

 ²⁴⁴Cmを添加した(Pu,Cm,Zr)Nペレットを作製、室温膨張観察と焼鈍試験により挙動基礎データ取得
- ▶ 成果のハイライト



- ▶ 新規性 ・MA含有窒化物ペレットの室温膨張(ボイドスエリング)と焼鈍挙動データはこれまで皆無
- 研究効果・現象をモデル化して燃料ふるまい解析コードに反映することで、コードの実用性・精度向上に寄与・燃料製造から炉心装荷までの保管期間制限、あるいは被覆管ギャップ設定の検討材料
- ▶ 今後の課題 ・室温ボイドスエリング量の核種組成(実効崩壊定数)への依存性
 - ・高温He放出の直接測定(拡散係数導出)

(Pu,Cm)O₂Øref. : M. Takano et al., J. Nucl. Mater. 414 (2011) 174–178.

焼鈍後の破面組織比較

高野他, NuMat 2018, 日本原子力学会2018年秋の大会, 2020年秋の大会.

4. 成果概要 (3)① 化学溶解法による燃料処理技術開発 1/2

- ▶ 必要性・着眼点 ・新規概念である化学溶解法について、要素技術である化学溶解工程及び回収したTRUの再窒化工程に関する技術開発
 - ・廃棄物に関する方策を含めた物質収支評価及びバッチサイズ評価により、技術的及び経済的な観点から成立性見通しを得る
- ▶ 成果のハイライト

前処理技術

- ・燃料ピン模擬体剪断・ペレット粉砕試験を東 芝エネルギーシステムズへの外注で実施
- ・模擬金属燃料ピン剪断用装置に、剪断物飛 散防止用カバー等を取り付けて使用
- ・燃料ピン模擬体の剪断と被覆管/ペレットの 分離が可能であることを示した
- ・ 剪断幅と剪断回収物サイズの相関を取得





燃料ピン模擬体

剪断後試料



佐藤他,日本原子力学会2018年秋の大会.

化学溶解技術

- ・溶融塩100g規模の化学溶解試験
- ・剪断物の溶解速度向上のために、ペレットの 粉砕が必要
- ZrN母材燃料模擬物質の溶解において、加熱 温度と酸化剤濃度を高くすることで溶解速度 が向上



佐藤他,日本原子力学会2019年秋の大会. 林他,2020年秋の大会

難溶性物質からのTRU回収技術

- TRU酸化物模擬物質であるDy₂O₃の ZrCl₄による溶融塩中への溶解を確認
- Np-Pd合金試料とCdCl₂の固相反応 (673K)によるNpCl₃の生成を確認→塩浴 中への溶解が可能であることを示唆



Dy₂O₃の溶解挙動



Np-Pd合金とCdCl2の反応試験試料外観

NpPd₂)

の原料)

林他,日本原子力学会2021年春の年会.

4. 成果概要 (3)① 化学溶解法による燃料処理技術開発 2/2

再窒化技術

- Cd合金を窒素気流中で加熱する窒化反応試験(1073K)において、 反応生成物を粉砕して再度窒化加熱を行うことで、不純物である 残留Cd濃度を低減できることを示した
- Cd-Zn系合金を原料とした場合には、中間化合物としてZnを含む 金属間化合物が生成→窒化反応温度が上昇(~1173K)



| | 生成物 | Cd濃度 | Gd回収率 |
|------|-------|-------|-------|
| | 重量(g) | (wt%) | (%) |
| 窒化後 | 3.13 | 25.6 | 90 |
| 再加熱後 | 2.07 | 0.07 | 98 |

Gd-Cd合金を用いた窒化反応試験概要

 \geq

佐藤他, 日本原子力学会2018年春の年会, IPRC 2018.

プロセス評価

- ADS用燃焼計算コードを用いて使用済窒化物燃料の組成を計算
- ・組成計算結果を用いて乾式再処理(MA回収率99.9%、回収MA中RE濃度 5wt%)における物質収支及びバッチサイズ評価を実施、設備規模を推定
- ・施設規模は充分に小さく、本プロセスの成立性があると評価

| 水溶解残さ 塩 使用済 窒化物燃料 化学溶解 (LiCl–KCl + An, FP) 向流多段抽出 An–Cd | 使用済窒化物燃料 処理量(kg) | 39 |
|--|---------------------------|-----|
| | 還元抽出段数 | 5 |
| | ゼオライト処理段数 | 5 |
| | 化学溶解槽溶融塩 (kg) | 510 |
| | 塩処理量(kg/日) | 92 |
| 世生温 (LiCI–KCI) 使用済ゼオライト ▼ (zeolite + FP) | 吸着用ゼオライト (kg/日) | 4.7 |
| An: アクチノイド ガラス結合 FP: 核分裂生成物 ソーダライト固化体 | ガラス結合ソーダライ ト固化体発生量(kg) | 45 |

使用済窒化物燃料乾式再処理プロセスのフロー図

物質収支計算結果の例

津幡他, IPRC 2018. 林他, Global 2019.

- 新規性 ・窒化物燃料の前処理技術(剪断・破砕)に関する試験
 - ・溶融塩100g規模でのZrN母材模擬燃料の化学溶解試験
 - ・ 燃焼計算コードにより評価した使用済窒化物燃料の組成を用いて物質収支評価
- 研究効果 ・ 化学溶解法に関する結果を溶融塩電解法と比較し、今後の研究開発方針を定めるための重要な情報
 - ・燃料ピン剪断・粉砕、難溶性物質の溶解、TRU還元抽出、再窒化等の技術知見は、溶融塩電解法を主工程とする乾式処 理技術においても有効に活用できる
- ▶ 今後の課題 ・化学溶解工程における溶解速度のさらなる向上に向けた装置や手法の改良
 - TRUからの発熱を考慮した機器設計
 - ・乾式再処理技術に共通する課題である使用済塩の処理によって発生する二次廃棄物量の削減、及び廃棄体の安定性評価

4. 成果概要(3)② 溶融塩-液体金属系還元抽出技術開発(電中研)

- 必要性・着眼点 ・化学溶解工程では、使用済窒化物燃料中のTRUを溶解するために過剰量のCdCl₂及びZrCl₄が必要 ・溶融LiCl-KCl中に残留したCdCl₂及びZrCl₄が、還元抽出工程に与える影響を評価
- ▶ 成果のハイライト



Zr⁴⁺やCd²⁺が共存する系における希土類(TRUの模擬)の分離係数(SF_{RE})

| | SF_{Ce} | SF_{Nd} | SF_{La} | SF_Gd | SF _{Pr} |
|--|-----------|-----------|-----------|---------|------------------|
| Zr ⁴⁺ 共存 | 1 | 0.71 | 2.1 | 4.2 | - |
| Cd ²⁺ 共存 | 1 | 1.0 | 2.0 | 2.5 | 0.89 |
| Zr ⁴⁺ 及びCd ²⁺ なし [ref] | 1 | 0.92 | 2.67 | 3.65 | 0.86 |

Ceを基準としたREの分離係数 SF_{RE} = DF_{RE} / DF_{Ce}, DF_M = C_{M in salt} / C_{M in Cd} [ref] M. Kurata et al., J. Nucl. Mater., 227 (1995) 110-121.





Zr⁴⁺が共存し還元剤濃度0.8at%-Liの 場合に、Cdを装荷したるつぼ外面が Cd-Zr合金でコーティングされた様子 (左)及び、るつぼ断面SEM像(右)





- ▶ 新規性 ・ Zr及びCd電解回収工程の付加は、CdCl₂とZrCl₄を過剰に添加する化学溶解法に最適化した新規かつ独創的なアイディア
- ▶ 研究効果 ・ 付加プロセスは、化学溶解工程で過剰に添加したCdCl₂やZrCl₄を回収・リサイクルできることや再窒化工程の負荷が低減されることから、当初の基準プロセスよりも大きく優れる
- ▶ 今後の課題 TRU等を高濃度で含む溶融塩から液体金属への還元抽出挙動のホット実証

村上他,日本原子力学会2018年秋の大会,2019年秋の大会,2020年秋の大会.

4. 成果概要 (3)③ 不活性母材廃棄物からの窒素15回収技術開発

- 必要性・着眼点・サイクル経済性の向上のために、燃料処理で発生する廃棄物である不活性母材窒化物(15Nを含む)中の窒素を再利用するとともに、不活性母材を安定な廃棄体にする手法の候補を選定する
- ▶ 成果のハイライト

107℃加熱



- 不活性母材の洗浄・再利用、塩化剤による塩 素化反応、または酸への溶解反応を利用す る手法が有効であると評価
- ・塩化剤による塩素化反応、酸への溶解反応 に関する小規模試験を実施

TiNの硝酸溶解試験時の外観



- •水洗浄による酸化が顕著であることを確認
- 洗浄・再利用が困難なため、化学反応による 窒素の分離が必要であると評価
- ・塩素化反応試験により、想定温度(800℃以上)より低温で反応が起こる可能性を示唆



ZrN/CdCl₂反応試験(766°C、5時間)試料の外観

新規性・・不活性母材窒化物の処理に関する技術開発は初の試み

TiO,沈殿生成

- ▶ 研究効果 ・高価な濃縮窒素15を含む不活性母材であるZrN、及びTiNについて、それぞれ、塩化剤による塩素化反応による 窒素分離再利用、及び洗浄・再利用が技術的・経済的観点から可能であることを示した
- ▶ 今後の課題 ・洗浄・再利用では、不純物の混入及び変質に関する品質の管理
 - •不活性母材からの窒素分離・再利用では、窒素同位体組成の確認及び必要に応じた再濃縮工程の付加

TiN母材(粒子分散型)

- ・空気中及び水中において十分な安定性 があることを確認
- 分散型燃料からのTiNの分離は、比較的 容易であり、分離後の母材を洗浄し再利 用する方法が有効であると評価

TiNの安定性評価試験結果

| 雰囲気 | 温度 | 時間 | 組成式 |
|-----|------|------|--|
| Ar | 室温 | Ι | Ti(N _{0.995} O _{0.005}) _{0.93} |
| 大気 | 室温 | 13日間 | Ti(N _{0.995} O _{0.005}) _{0.93} |
| | 50°C | 1日間 | Ti(N _{0.995} O _{0.005}) _{0.91} |
| 水 | 室温 | 12日間 | Ti(N _{0.994} O _{0.006}) _{0.93} |
| | 50°C | 1日間 | Ti(N _{0.995} O _{0.005}) _{0.91} |
| | 50°C | 12日間 | Ti(N _{0.995} O _{0.005}) _{0.91} |

6. 全体としての今後の課題・方向性、その他

- 全体としての今後の課題・方向性
 - ・燃料に関しては、照射試験に向けた取り組みが中心。PIEデータを得て、ふるまい解析コードと燃料設計に反映する。
 - ・常陽での照射を目指し、セル内機器準備を進めている。一方、海外にある照射済窒化物燃料試料の有効活用も検討中。
 - ・乾式処理については、化学溶解法の改善(溶解速度向上)を進めつつ、溶融塩電解法との総合的な比較・評価を行い、
 発生する廃棄物への対応も考慮に入れながら再処理シナリオの策定を進める。
 - ・原子力科学研究所NUCEFにおいて、軽水炉使用済燃料溶解液からのMA抽出分離、窒化、燃料ペレット焼結、乾式処理、 再窒化、燃料への再加工からなる、小規模な一連のサイクル実証試験を予定。

■ その他

- 本事業で大型予算を獲得したことにより、再委託先(九大、電中研)に加えて産業界(原燃工、大陽日酸、東芝ESS)にも 外注の形で参画してもらい、各社の得意な知見、技術、設備を有効に活用でき、当初の自主事業での計画よりも大幅に 前倒しして研究開発を進めることができた。各社との協力関係を継続。
- 「基礎研究」から「準工学研究」へ進む技術的見通しをつける、という本事業の目標は十分に達成。
- ・若手研究者のMA取り扱い経験を積むことができ、人材育成の観点からも役立った。