

核燃料高温化学再処理の高度化に関する研究

五十嵐 幸

1. 序

使用済み高速炉燃料再処理に適用する高温化学再処理技術は、サイクルコスト、廃棄物発生量の低減に効果があると期待されており、国内での研究が進んでいる。

しかし、高温化学再処理の除染係数は一般に湿式再処理に比べ低いため、核燃料物質の有効利用と放射性廃棄物の処分における環境負荷低減を実現するためには排出塩化物からUやTRUを抽出する別の工程が必要である。

塩化物からUやTRUを抽出には、熔融塩と熔融金属を用いた液-液抽出法があるが、多種類の塩化物の混合した排出塩化物についての抽出研究は実験ばかりでなく解析の実施例も少なかった。

本研究は高温化学再処理工程排出塩化物から、UとTRUを回収するための液-液抽出反応を解明する事を目標としたものである。

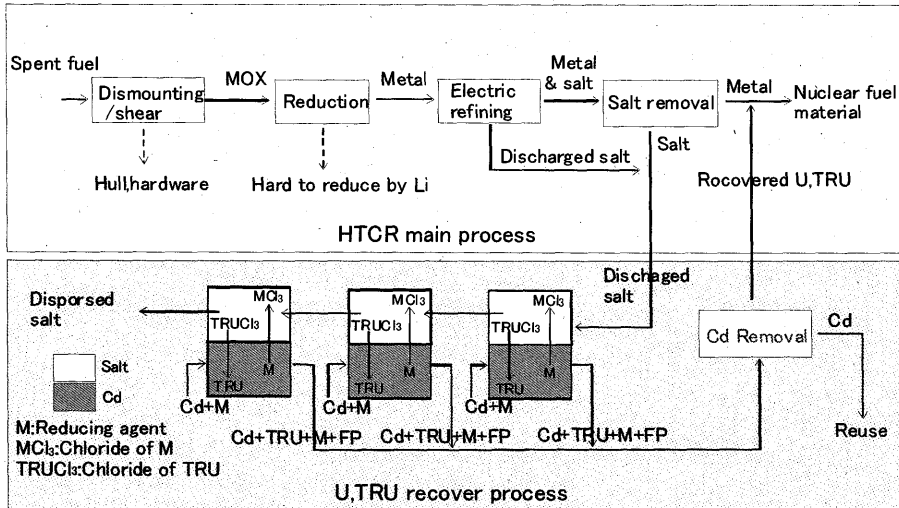


図1 高温化学再処理主工程とU, TRU回収工程の例
(U, TRU回収工程は3回抽出の例)

2. 対象とするプロセス

本研究は図1に示した高温化学再処理工程の内、U, TRU回収工程を対象とした。再処理の対象燃料は酸化物燃料とし、U, TRUの抽出は多数回抽出法とした。

3. 結果

3. 1 抽出計算

3. 1. 1 塩化物還元率の計算
三価の塩化物が安定な元素を還元剤とする時、n 価の塩化物 XCl_n について式(1)の酸化還元反応が起きる。



この反応が平衡に達した時、式(1)の自由エネルギー変化は0であるので、生成系と原料系の標準生成自由エネルギーの差、温度そして物理定数を代入し、還元剤がCdに飽和している条件を使えば式(2)が得られる。

$$nG_{MCl_3}^0 - 3G_{XCl_3}^0 + 14799.757 \log \left(\frac{a_X^3 a_{MCl_3}^n}{a_{XCl_3}^3} \right) = 0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式(2)において、還元率を未知数とし、活量を各成分の活量係数と平衡達成時のモル分率で表すと、 XCl_n の還元率に関する式が得られる。これを支持塩化物を除く全ての塩化物について作成し、それらの連立式を解くことで、塩化物それぞれの還元率を求めた。

3. 1. 2 熱力学データの調査と評価

抽出計算に先立ち熱力学データの調査を行い研究の中で統一的使用した。表1にその一部を示す。塩化物標準生成自由エネルギーの情報は比較的豊富であったが活量係数については少なかつたため、代替値を用いた。活量係数は熱力学的非理想状態において平衡定数を決定する重要な値であるが、熔融塩についての報告例は非常に少なかった。

表1 熱力学データ調査結果
(標準塩化物生成自由エネルギー)

Chloride	ΔG^0 (J/mol)
LaCl ₃	-862557.0
PrCl ₃	-849439.7
CeCl ₃	-845538.8
NdCl ₃	-829934.2
SmCl ₃	-828669.0
AmCl ₃	-811762.7
YCl ₃	-799821.6
CmCl ₃	-778908.0
PuCl ₃	-765666.4
NpCl ₃	-729801.5
BaCl ₂	-726361.1
SrCl ₂	-698608.2
UCl ₃	-694474.8
ZrCl ₃	-525155.9
CsCl	-357059.3
RbCl	-353721.1
MoCl ₃	-218861.0
RhCl ₃	-116336.8
RuCl ₃	-52417.2

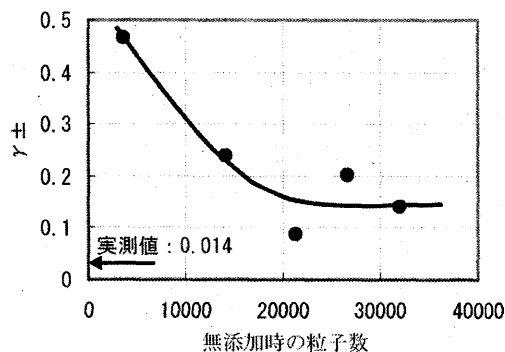


図2 分子動力学を利用した活量係数計算結果
LiCl-KCl 中のMgCl₂ について 773K

これまで、活量係数を計算で求める事は特別な条件以外では不可能とされていた。ここでは Debye-Hueckel の極限理論を援用し、分子動力学による溶融塩のクーロンエネルギー算出と、化学ポテンシャルの定義を利用する事によって溶融塩中の活量係数を計算する手法を案出し試算した。図2は分子動力学を利用して算出した MgCl₂ の活量係数と実測値を比較したものである。分子動力学における粒子数が増加すると活量係数は低下し、粒子数 20000 以上の条件で約 0.14 一定となった。これは Yang による実測値 0.0141 より大きい結果であるが、今後、分子動力学における原子ポテンシャル式の精査、電場中のイオンの運動における抵抗の評価等によって 活量係数計算の精度が上がると期待される。

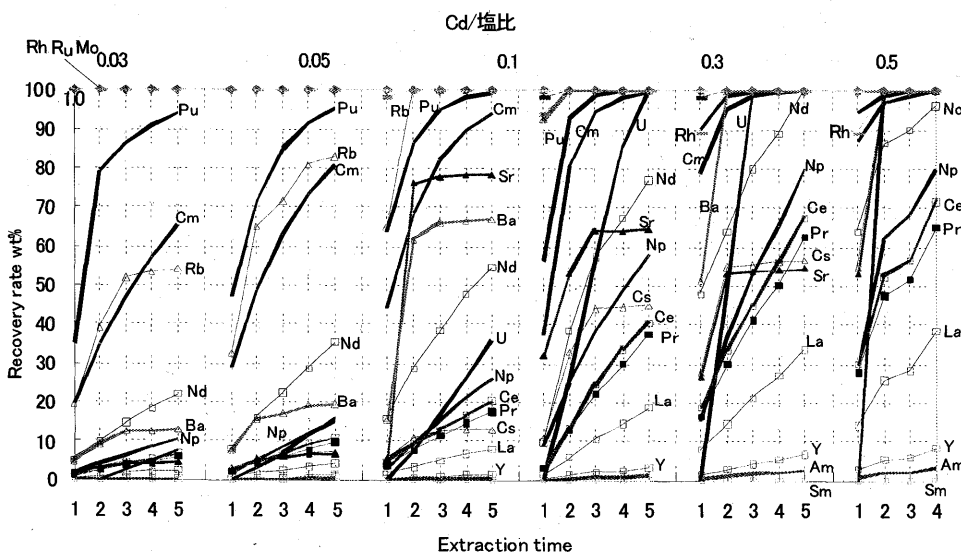


図3 還元剤濃度をパラメータとした時の累積回収率の変化 (還元剤: U)

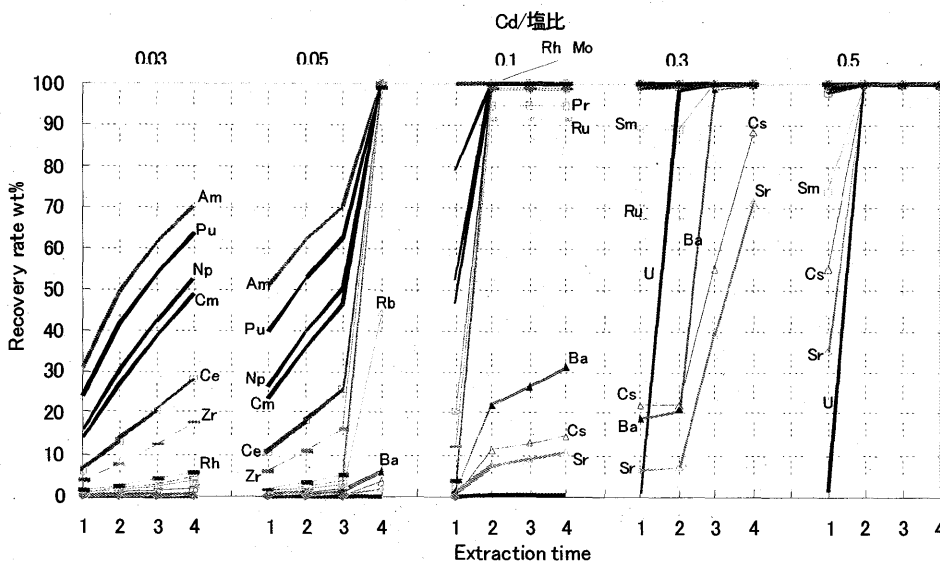


図4 還元剤濃度をパラメータとした時の累積回収率の変化 (還元剤: Nd)

これまで、活量係数を計算で求める事は特別な条件以外では不可能とされていた。ここでは Debye-Hueckel の極限理論を援用し、分子動力学による溶融塩のクーロンエネルギー算出と、化学ポテンシャルの定義を利用する事によって溶融塩中の活量係数を計算する手法を案出し試算した。図2は分子動力学を利用して算出した MgCl₂ の活量係数と実測値を比較したものである。

3. 1. 3 還元剤の選定

(1) 式の駆動力は塩化物生成自由エネルギーの差に基づいている。従って、U や TRU を選択的に回収するためには、還元剤の塩化物生成自由エネルギーが U と TRU のそれよりも小さく、直近である必要がある。更に、経済性の観点から還元剤は核燃料物質に比較して安価である事、生成する還元剤の塩化物が長寿命の放射性物質でない事などが必要である。その様な観点から米国で実績のある U と、Nd を還元剤として選定した。

3. 1. 4 熱力学的非理想状態における抽出計算

排出塩化物が還元剤と接触すると、還元剤との間で抽出反応が起こる。それは系を構成する全ての塩化物との間の競合反応となる。抽出計算は還元剤濃度をパラメータとして行った。図3はUを還元剤とした抽出計算の

例である。Cd/塩比は、塩相に対し接触させるCd相の量を比率で表したもので、抽出系に与えた還元剤の量を示す係数である。横軸はCd/塩比ごとの抽出回数を示している。

還元剤UはPuとCmに対し高い抽出性を示したが、Amはほとんど抽出しなかった。白金族とMoはほぼ全量が最初の抽出で回収された。希土類の混入は少なかった。図4はNdを還元剤とした抽出計算の結果である。Ndを還元剤に用いると、UとAmそしてNpの抽出が可能となったが、希土類の混入は大きくなった。また、Ndは還元剤としての濃度が高くなると抽出量を増大する特徴を示した。

図5はUを還元剤とした時の回収物の組成を総Cd/塩比についてプロットしたものである。総Cd/塩比が小さい範囲でZrやRuそしてRh等の不純物は約10wt%混入していたが、抽出が進行すると回収物に占める不純物の割合は減少した。これは還元反応に寄与しなかったUがCd相中に残留し、回収物に混入するためである。

この現象を利用すればFPの混入率を実質的に低下させることが出来る。表2はUとNdの還元剤としての特徴をまとめたものである。結局、UもNdも単独でUとTRUの選択的な抽出を実現出来なかったが、それぞれの還元剤は相補的であった。

この様子は表2から明らかである。

表2 還元剤の特徴

Reducing agent		Reducing agent and the extraction characteristics	
		U	Nd
Targets	U	—	can extract
	TRU	high: Pu and Cm low: Am and Np	high: all
FP	Rare earth	low except Nd	high: Ce and Pr
	Alkaline	high: Rb	slightly low
	noble metal	high: all	low: all
others		accumulation of UCl ₃ will occur in salt phase	

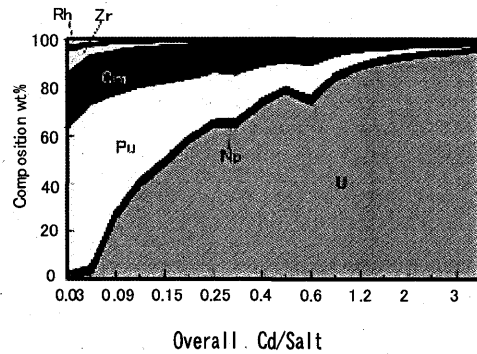


図5 抽出の進行に伴う回収物の組成還元剤：U

3. 1. 5 複還元法の効果

表2の結果から、還元剤として相補的なUとNdを組み合わせる事によってUとTRUの高い回収率と、FPの低い混入率が同時に実現できる方法が考えられた。本研究ではこれを複還元法と名づけ、抽出計算によってその効果を調べた。還元剤の組み合わせは前段にUを、後段にNdを用いた。

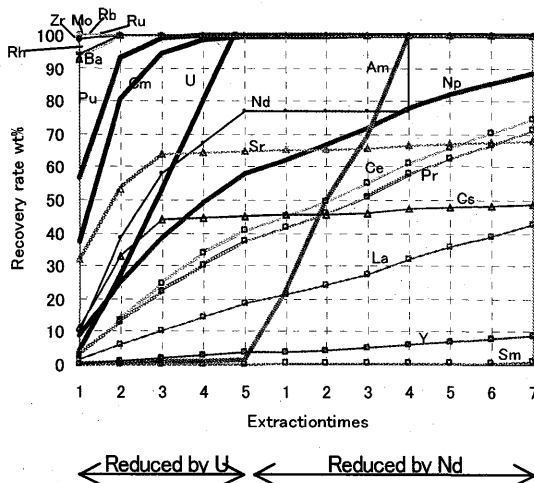


図6 複還元法による累積回収率の変化

図6は複還元法の1例として、前段をCd/塩比0.3のUで5回、後段をCd/塩比0.1のNdで7回抽出したときの累積回収物の組成変化を示す。図から明らかのようにUを還元剤とした前段においてPuとCmはほぼ全量が回収され、後段の還元剤NdによってNpの残部とAmのほぼ全量が回収できた。そして、前段の抽出反応で生成し、塩相に混入したUCl₃も回収された。これは一種類の還元剤だけでは不可能な効果である。また、余剰還元剤Uが回収物に混入し、FPの混入率を低下させる効果も現れている。しかし、Ndの場合は混入すると回収物の品質を悪化させるので、後段に関しては余剰のNdが発生しないようにする必要があり。複還元法は単一の還元剤では得られなかったUとTRUに対する高い回収率と低い不純物混入率を同時に実現できるばかりでなく、前段塩化物となった還元剤のUも回収できるので廃棄される核燃料物質の量を低減出来る手法でもある。

3. 2 模擬材料による抽出実験と抽出計算結果

模擬材料を用いた抽出要素実験を行い抽出計算と比較した。実験に使用した模擬排出塩化物は、排出塩化物の塩組成から1価から3価の塩化物を含む様に調製したものである。還元剤はCdに飽和させたNdである。還元剤のCd/塩比はパラメータとして変動させた。還元剤を飽和したCdと塩を反応容器に密封し、十分に抽出反応が進行するまで773Kに保持した。その後塩とCdの組成を蛍光X線分析によって調べ、抽出計算結果と比較した。低いCd/塩比の小さな条件における実験は、サンプルの採集が十分出来なかったため、実験結果と抽出計算との比較はCd/塩比0.1以上について行った。図7に抽出実験結果を、図8に抽出計算結果を示す。実験値は計算値より約10倍高い濃度となったが、希土類元素の抽出される傾向は計算結果と非常に良く一致していた。

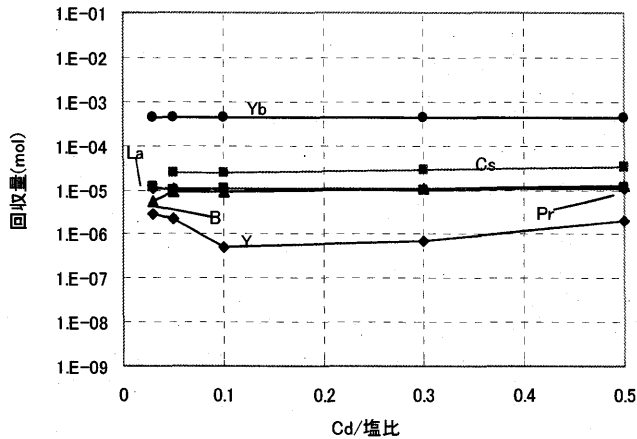


図7 抽出実験結果(回収量: mol)
還元剤: Nd

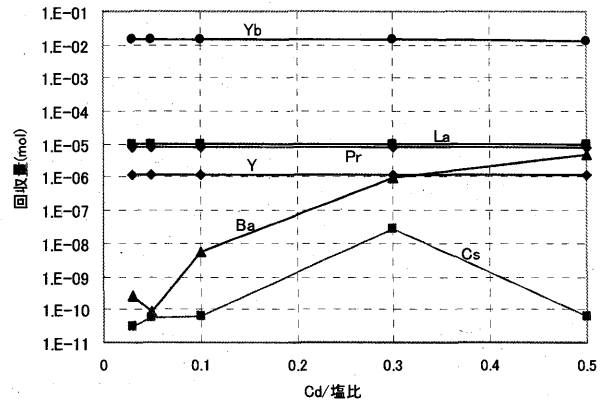


図8 抽出計算結果(回収量: mol)
還元剤: Nd

計算値が実験値より小さくなった理由はYbの活量係数を実際よりも大きく設定したためと考えられた。アルカリ族の結果は計算値と大きくずれていたが、核燃料材料として重要な希土類元素の挙動は本計算手法によって予測可能である事が確認された。

4. まとめ

- 1) 本研究は高温化学再処理工程排出塩化物中のU、TRUを効率的に回収する手法に関するものである。
- 2) 研究対象の塩化物は高温化学再処理工程排出塩化物であり、抽出方法は還元剤を含むCdと排出塩化物の液-液抽出によるものとした。
- 3) 熱力学データの調査と整理を行った。そしてLiCl-KCl中の塩化物の活量係数を分子動力学の利用によって算出する手法を考案し、試算した。
- 4) 本研究では、熱力学的平衡計算に基づく解析的手法によってUとTRUの効果的な抽出方法を解明し、更に効果的な抽出方法として複数の還元剤を組み合わせる抽出方法を案出し、抽出計算によってU、TRUの高率回収と低い不純物混入率が同時に達成できる条件を明らかとした。
- 5) 模擬実験の結果と抽出計算結果を比較し、還元剤と同じ価数の塩化物については1桁程度の相違で抽出状況を推定できることが分かった。
- 6) 抽出の状況が計算によって推定できたことから、本研究で提案した複還元法の可能性が明らかとなった。