

論文の内容の要旨

論文題目 リン酸塩の高温挙動と熔融塩プロセスへの応用に関する研究

氏名 小藤 博英

1. 緒言

将来の使用済核燃料の再処理技術の候補の一つとして、熔融塩での電解法を採用した金属電解法乾式再処理技術の研究開発が進められている。プロセスでは電解精製によりウランや超ウラン元素 (TRU) の回収を繰り返すことにより核分裂生成物 (FP) が次第に熔融塩中に蓄積していくため、電解質としての性能を維持するために定期的な交換か、FPの除去が必要である。現在提案されている処理方法は、人工鉱物であるゼオライトのカラムに使用済熔融塩を通しFP元素を吸着するゼオライト法であり、技術的な成立性は確認されているが、最終的な廃棄体となるソーダライトに包蔵可能なFPは4~6%程度であり、高レベル廃棄物固化体の発生量としてはホウ珪酸ガラス固化体による現行の湿式再処理方式と殆ど同等である。

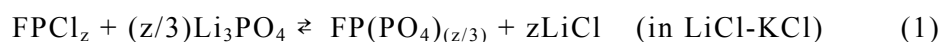
そこで、高レベル廃棄物の発生量を大幅に削減できる可能性があるリン酸塩転換法の研究が行われている。ガラス固化体として鉄リン酸ガラスを用いる場合、ガラス中にFPを30%以上包蔵できる可能性が報告されている⁴⁾ことから、現状のホウ珪酸ガラスにおけるFPの包蔵率である10~15%程度と比較すると、最終的に発生する高レベルガラス固化体本数の大幅な削減が期待できる。これに適合する使用済熔融塩の処理方策として、FP塩化物のリン酸塩への転換及び除去を基本とした処理プロセスが検討されている。

リン酸塩転換法のプロセス検討においては、FPのリン酸塩への転換反応を検討するためにリン酸塩の熱力学諸量や熔融塩中での高温挙動に関する情報が必須であるが、既往研究では殆ど評価されていない。そこで本研究では、使用済金属燃料中に含まれ、かつ電解槽の熔融塩中に残留する代表的なFPのリン酸塩を対象として、高温化学挙動や熱力学諸量を評価し、更にLiCl-KCl熔融塩中でのリン酸塩の挙動を明らかにすることにより、熔融塩プロセスにおけるFP塩化物のリン酸塩への転換反応評価へ反映することを目的とした。

2. 実験及び評価解析

(1) 転換反応の熱力学推定計算

FP塩化物のリン酸塩転換反応は(1)式で表される。この平衡反応の平衡定数Kは、反応の各構成物質の標準生成自由エネルギー $\Delta_f G^0$ の積算により標準反応ギブス関数 $\Delta_r G^0$ を求め、これを式(2)に代入することにより、温度の関数として求めた。ここで、リン酸塩に関しては既知のデータがほとんど無いため、市販の熱力学計算ソフトウェアによりCALPHAD法と呼ばれる最適化計算で算出した。得られた平衡定数から(1)式に示す転換反応の可否を推定した。



$$RT \ln K = -\Delta_r G^0 \quad (2)$$

ただし、ここでRは気体定数 ($8.31451 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)、 $\Delta_r G^0$ は標準反応ギブス関数、Kは熱力学的平衡定数を表す。

(2)単塩の転換反応試験

前節にて予測された転換反応の可否を定性的に確認するため、数種類のFP塩化物を用いて、各単塩のリン酸塩転換実験を行った。まず、転換剤として Li_3PO_4 及び K_3PO_4 のどちらが適しているのかを検討するため、Ar雰囲気中で反応実験を行った。転換剤として Li_3PO_4 が適していることが明らかになったため、数種類のFP塩化物を対象に、 LiCl-KCl 熔融塩中（773K）で転換実験を行った。転換剤は Li_3PO_4 として、FPは LaCl_3 、 CeCl_3 、 PrCl_3 、 EuCl_3 、 YCl_3 、 CsCl 、 SrCl_2 、 BaCl_2 を使用した。数時間反応を継続し、熔融塩を急冷固化して断面をSEMにより観察して、転換生成物であるFPリン酸塩の有無を確認した上で、前述の推定計算との整合性を評価し、アルカリ土類金属に関して検討が必要であることが判明した。

(3)リン酸塩の高温特性

リン酸塩に関しては、熱力学データに関する既往研究例が少ないため、実験により評価する必要がある。評価対象と考えている Li_3PO_4 、 LaPO_4 、 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 Cs_3PO_4 について熱力学諸量を評価するため、高温状態での安定性や挙動を確認した。評価は示差熱/熱重量分析計（TG-DTA）を用いた熱測定により行った。TG-DTAでは、昇温に伴う試料の重量変化及び熱の出入りが測定できる。

Li_3PO_4 に関しては、相転移と思われる吸熱ピークが観測され、かつこの物質は添加剤として全ての転換反応に関係することから、詳細に評価しておく必要がある。従って、高温XRD、高温質量分析計（HTMS）等を用いて高温挙動を評価し、熱力学諸量の評価に反映した。

(4)リン酸塩（添加剤、模擬FPリン酸塩）の熱力学諸量評価

前述した様に、転換反応平衡の標準反応ギブス関数 $\Delta_r G^0$ は、各構成物質の標準生成ギブス自由エネルギーから求めることができる。塩化物に関しては、既往研究において十分に検証されたデータが熱力学データベースに温度の関数として収録されている。しかしながら、リン酸塩に関してはデータが無く、新たに評価する必要がある。そこで、以下に示す様にリン酸塩の熱容量 C_p を実験的に求め、これと文献値や推定値の $S^0(298)$ 及び $H^0(298)$ から算出した。熱容量 C_p は投下型熱量計によるエンタルピー変化 $\Delta H(298 \rightarrow T)$ から求めた。温度 T におけるエンタルピー $H(T)$ は、標準エンタルピー $H^0(298)$ に298Kから T までのエンタルピー変化を加えて求められる。熱容量 $C_p(T)$ はこの $H(T)$ を温度で微分することにより得られる。

ここでエントロピー $S(T)$ は標準エントロピー $S^0(298)$ に $\{C_p(T)/T\}$ を298Kから所定温度まで温度積分した値を加えて求められる。これらの熱力学諸量を基に、ギブス自由エネルギー $G(T)$ は、(3)式により求められる。

$$G(T)=H(T)-TS(T) \quad (3)$$

以上の手法により、リン酸塩の純物質のエンタルピー変化の測定から熱容量を評価し、これらの結果を基に標準生成ギブスエネルギーを求め、さらに塩化物に関する既往データを利用して標準反応ギブス関数を評価して転換反応を検討した。

(5)熔融塩中でのリン酸塩転換反応評価

リン酸塩転換反応における標準反応ギブス関数 $\Delta_r G^0$ は熱力学的平衡定数 K により、温度の関数として与えられる。熱力学的平衡定数は、平衡状態の各構成物質の活量で表される。例えば、(3)式に表した塩化ランタンの転換反応平衡では、 K は以下の(8)

式で表される。

$$K=(a[\text{LiCl}]^3 \cdot a[\text{LaPO}_4]) / (a[\text{Li}_3\text{PO}_4] \cdot a[\text{LaCl}_3]) \quad (8)$$

ここで、 $a[\text{XY}]^z$ において、 X Y は塩、 z は平衡における物質 XY の化学量論比を表す。熱力学の定義により、純物質固体の活量は1とされる。また、本研究の実験等により、 LiCl-KCl 熔融塩中で LaPO_4 と Li_3PO_4 はほぼ固体として存在していることから(8)式は LiCl と LaCl_3 の活量により導出されることとなる。溶媒中での溶質の活量は溶質のモル分率と活量係数 γ の積で表されることから、 LiCl と LaCl_3 のモル分率と活量係数から K が算定できる。熔融塩中での塩化物の活量係数は、既往データが利用できるため、熔融塩中での濃度分析を基に熱力学的平衡定数を算定し、これにより標準反応ギブス関数の評価ができると考えた。 LaPO_4 や $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ 等の代表的なFPリン酸塩に関して評価を行い、熱力学諸量から算定した値との相違を基に考察を行った。

3. 熱力学諸量の反応評価への適用

熔融 LiCl-KCl 共晶塩中でのFP塩化物のリン酸塩転換反応として、熱力学諸量を推定して行ったシミュレーションと、実験によって得た熱容量を基に算出した反応のギブズエネルギー変化 $\Delta_r G^0$ の相違から平衡定数を議論した。

例えば、 LaPO_4 及び Li_3PO_4 については、標準生成エンタルピー ΔH^0 と標準エントロピー S^0 が既知であるため、本研究にて得た熱容量 C_p を用いて標準反応ギブス関数 ΔG^0 は次式により ΔG^0 は773Kで-15.9kJ/molと算出できる。

$$\Delta G^0 = \Delta G^0[\text{LaPO}_4] + 3\Delta G^0[\text{LiCl}] - \Delta G^0[\text{Li}_3\text{PO}_4] - \Delta G^0[\text{LaCl}_3] \quad (9)$$

推定計算における773Kでの ΔG は-17.7 kJ/molと計算され、熱容量から求めた値と近いことが示された。一方、転換反応分析から求めた ΔG^0 は約-30 kJ/molであり、その差は大きい。 La は反応平衡がリン酸塩方向に偏っており、分析や実験条件に起因する誤差を生じる可能性は比較的小さいことから、使用した活量係数等の文献値が相違の原因となっていると考えられる。

4. まとめ

本研究では、まず熱力学諸量推定した熱力学計算により、転換反応の傾向を確認すると共に代表的なFPの塩化物をそれぞれ LiCl-KCl 共晶熔融塩中で Li_3PO_4 を用いたリン酸塩転換を試み、反応の傾向を確認した。次に、熱力学的に転換反応を検討するための情報とするため、数種類のリン酸塩純物質の高温特性評価を行った上で、熱力学諸量を評価するための熱量評価を行った。更に、 LiCl-KCl 共晶熔融塩中でのFP塩化物及びFPリン酸塩の反応平衡を分析し、熱力学的な定量化を試みた。これらの実験や評価を基に、個々のリン酸塩の熱力学諸量をプロセスにおける転換反応平衡の評価に反映するための考察を行った。本研究により、正確な熱力学諸量を評価してデータベース化することにより、プロセス反応における直感的な転換反応の傾向を熱力学的観点から定量評価することが可能になることが示された。