

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 小 藤 博 英

使用済み核燃料の再処理技術の一種である高温化学再処理（金属電解法）においては、電解精製の継続により、電解質である熔融塩(LiCl-KCl)中に核分裂生成物(FP)が蓄積されるため、定期的に熔融塩からFPを除去して再生利用することが必要とされる。この使用済み熔融塩の処理法として、従来検討されてきたゼオライト吸着-ソーダライト転換法に代わり、廃棄物固化体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」が提案されている。この手法は、使用済み熔融塩にリン酸塩( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{K}_3\text{PO}_4$ 等)を加えることにより熔融塩中の核分裂生成物(FP)をリン酸塩沈殿として分離し、鉄リン酸塩ガラスとして固化処理するプロセスである。これまでに、プロセス検討の基礎となるリン酸塩転換反応は熱力学手法により理論解析が行なわれているが、リン酸塩化合物の高温化学挙動や熱力学諸量に関する報告例が少なく、CALPHAD法を利用して他の物性値から間接的に算出した熱力学諸量を理論解析に使用していた。しかし、このような推定計算を基にした解析はある程度の不確定性を伴うため、各種測定により実験的に評価したリン酸塩の熱力学諸量を基にしたデータベースの充実が求められている。本論文は、このような背景のもとで、代表的なFP塩化物に関して、推定した熱力学諸量を基にリン酸塩への転換反応を評価し、各FP塩化物の単塩を対象としたリン酸塩転換試験により、推定した熱力学諸量による熱力学計算の妥当性を検証するとともに、代表的なリン酸塩に関して、熱力学諸量の取得評価を行った結果をとりまとめたものであり、全5章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景について述べている。そして、その結果をもとに、第2章で、本研究の意義と目的、評価対象物質の選定、利用可能な既往データの状況および本論文の構成について整理している。

第3章は本論文の主要部分であり、まず、代表的なFP塩化物に関して、推定した熱力学諸量を基にリン酸塩への転換反応を評価するとともに、各FP塩化物の単塩を対象としたリン酸塩転換試験により、推定した熱力学諸量による熱力学計算の妥当性を定性的に検証している。

次に、代表的なリン酸塩に関して、熱分析により高温安定性を評価した上で、熱力学諸量の取得評価を行っている。熱力学測定にあたっては、十分検証された標準物質の測定により測定精度が高いことを確認した後、対象としたリン酸塩の高温エンタルピー測定を行うことにより、熱容量を算出し、一部得られている熱力学的諸量の文献値の妥当性を確認した。また、これらの実験により、過去にほとんど報告例がなかった $\text{Li}_3\text{PO}_4$ (添加剤)や主要なFPのリン酸塩に関して、比較的高温領域の1000~1500K程度までの熱容量や高温での安定性等の特性に関する知見も得ている。

実際の熔融塩中での転換反応に関しては、La、Sr 及び Cs を例として、実際に熔融塩中で転換反応平衡状態を作り、熔融塩中の反応を構成する各物質の濃度評価から、転換反応の進展状況を“転換率”として求めている。更に、濃度分析結果を、活量を介して反応の標準ギブス自由エネルギー変化 ( $\Delta G^0$ ) に換算評価するとともに、純物質の熱力学諸量評価を基に得られた  $\Delta G^0$  との整合性を評価することにより、熱力学的知見のリン酸塩転換プロセスへの適用性を考察している。このような検討により、個々の純物質における熱力学的知見を基にした熔融塩中での転換反応評価の有効性が示され、また、実験により得られた特定の条件の転換反応を一般化した指標により定量評価できることが示されている。本成果は、今後のプロセス研究における様々な局面で活用できると考えられる。

第4章では、総合評価として、第3章で得られた結果をもとに、対象とした転換反応の定量評価を行っている。また、あわせて実際の転換反応実験結果からの定量化を試みており、その整合性の検討を行うことにより、実際のプロセスにおける反応評価への展開を考察するとともに、評価を行っていない他元素の動向も含めて、本研究によって得られた熱力学諸量の熔融塩プロセスへの適用に関して議論を行っている。高レベル放射性廃棄物発生量の大幅な削減に繋がる可能性のあるリン酸塩転換法のプロセス検討において、本研究で得られたリン酸塩の熱力学的基礎データやプロセス検討への適用手法は必要不可欠であり、本研究の意義は大きいと考えられる。

第5章は結論であり、本論文で得られた成果を総括している。

以上を要約すると、本論文は、高温化学再処理(金属電解法)において重要となる代表的な FP 塩化物に関して、推定した熱力学諸量を基にリン酸塩への転換反応を評価し、リン酸塩転換試験により、推定した熱力学諸量による熱力学計算の妥当性を検証するとともに、熱力学諸量の取得評価を行った結果をとりまとめたものであり、原子力工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。