

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 30 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560873

研究課題名（和文）マイナーアクチニドの高効率分離回収技術に関する研究

研究課題名（英文）Study on high efficiency separation and recovery of minor actinides

研究代表者

森山 裕文 (MORIYAMA HIROTAKE)

京都大学・原子炉実験所・教授

研究者番号：90127150

研究成果の概要（和文）：マイナーアクチニド (MA) 回収用還元抽出システムの性能評価および最適設計を目的として、液体金属中の MA や核分裂生成物 (FP) の活量係数と溶解度を検討した。活量係数については、いくつかのランタニドの活量係数を電気化学的手法により測定して文献値と比較検討し、ランタニドの系統的性質を確認した。また溶解度については、一つ以上のランタニド元素と溶媒金属との混合系においてランタニド元素の溶解度を測定し、得られた結果が固相での金属間化合物の理想的混合を仮定して説明できることを見出した。本研究の結果、MA の高効率分離回収を達成するための溶質濃度条件を示すことが可能となった。

研究成果の概要（英文）：Solubility and activity coefficient of minor actinides (MA) and fission products (FP) in liquid metals were investigated for performance assessment and optimal design of reductive extraction systems for MA recovery. The activity coefficient of some lanthanides was measured by an electrochemical method and compared with literature values to confirm systematic nature of lanthanides. Also, the solubility of lanthanides in mixtures of more than one lanthanide and solvent metal was measured and found to be explained by assuming an ideal mixing behavior of intermetallic compounds in the solid phase. As a result of this study, it became possible to give conditions for solute concentrations in order to achieve high efficiency separation and recovery of MA.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：マイナーアクチニド、還元抽出法、溶解度、活量係数

1. 研究開始当初の背景

原子炉から発生する使用済み燃料中に含まれる Np、Am、Cm などのマイナーアクチニド（以下 MA と呼ぶ）は、比放射能が強く、長半減期であり、その多くがアルファ崩壊の核種であるため放射線毒性が強く、高レベル廃棄物を地層処分した場合の潜在的リスク

となっている。このため、MA を積極的に回収することを目指した研究開発が国内外の研究機関で実施されているが、回収した MA は、高速炉や加速器駆動炉で生成する高速中性子によって短半減期の核種に変換する必要があり、変換効率や毒性低減の有効性を高めるためには、高い回収率で MA を回収し、同

伴する核分裂生成物（以下 FP と呼ぶ）を可能な限り少なくする必要がある。

MA を分離回収する方法としては、大別すると湿式法と乾式法があるが、湿式法の場合は、希土類 FP との分離が困難であるという本質的な問題とともに、放射能が強く崩壊熱の大きい MA を抽出することに伴う有機溶媒の放射線分解や耐熱性といった技術的問題、設備追加によるコスト増や二次廃棄物発生の問題等、多くの課題があるとされている。これに対し、無機流体である熔融塩や液体金属を用いる乾式法は、放射線分解や耐熱性の問題が無く、また MA を高濃度で扱うことができれば設備がコンパクトになり少ないコストで分離回収できる可能性を有すると期待され、その研究開発が進められている。例えば、米国で提案され、わが国の研究機関（電力中央研究所など）で検討されている金属燃料の乾式再処理プロセスでは、燃料物質であるウラン (U)、プルトニウム (Pu) の FP からの分離・回収は熔融塩（塩化物）電解精製工程で行い、浴塩の精製に当たっては液体 Cd もしくは Bi による「還元抽出法」を用いるとされており、この還元抽出法については、これまでに単段の還元抽出実験によって、アクチニドおよび希土類元素の分離係数が測定され (M. Kurata et al., 1995)、また多回抽出法（金属相のみをバッチ的に順次更新する多段抽出法）の実験も行われている (K. Kinoshita et al., 1999)。しかしながら、条件によっては Am の不均化反応が起こり、その回収率が低下することなどが指摘されており、このため、フランスにおいては分離効率の向上を目指して他の熔融塩（フッ化物）や液体金属 (Al-Cu) の利用も検討されている (J. Lacquement et al., 1995)。

2. 研究の目的

還元抽出法については、著者らの研究においても、熔融塩/液体金属系でのランタニド元素やアクチニド元素の還元抽出挙動を測定し、いくつかの基礎的なデータを集積している (例えば、J. Alloys Compounds 213/214, 354-359, 1994)。しかしながら、これらの多くは平衡論的なアプローチから求めた分配係数や熱力学データであり、装置を設計する際に問題となる抽出の速度に関するデータは国内外を通じてきわめて少ない。このため、著者らの最近の研究においては、熔融塩として LiCl-KCl 共晶塩、液体金属として Cd を用いた還元抽出実験を行い、その速度論的側面を検討した (Alloys Compounds 408-412, 1003, 2006)。その結果として、溶質元素の Cd への溶解度、特に多くの種類の溶質元素が共存する場合の各元素の溶解度がきわめて重要な要素であることを見出している。即ち、熔融塩と液体金属の界面に難溶性の溶質元素が金属間化合物として析出し、他の溶質元素の

移行速度にも顕著な影響を与える可能性がある。MA とともに、燃料としての U や Pu、また多くの FP が共存するので、この問題は熔融塩や液体金属の種類を問わずプロセスの成立性如何に関わるきわめて重要な問題である。

そこで、本研究においては、MA 回収用還元抽出システムの性能評価および最適設計を目的として、液体金属中の MA や FP の活量係数と溶解度を検討した。活量係数については、いくつかのランタニドの活量係数を電気化学的手法により測定して文献値と比較検討し、ランタニド元素の系統的性質等について考察した。また溶解度については、一つ以上のランタニド元素と溶媒金属との混合系においてランタニド元素の溶解度を測定し、その結果を熱力学的な観点から検討した。さらにこれらの結果を踏まえて、MA の高効率分離回収のための条件を検討した。

3. 研究の方法

(1) 活量係数の測定と評価

乾式再処理法のデータベースの整備状況は現在もなお不十分であり、特にアクチニドに関してはその実験の困難さ等から信頼性が十分ではない。信頼性の確保に当たっては、精度の高い実験値を取得するとともに、アクチニドやランタニドの熱力学定数にみられる系統性等に基づいて既知のデータの妥当性を検証し、また未知のデータを予測することも有意義であり、その試みが行われている (J. Nucl. Sci. Technol., 46, 18, 2009)。

本研究では、これらの結果を踏まえて、実験値の精度を確認することとして、液体 Pb 中の希土類元素 Ln (La 及び Pr) の活量係数を求めるため、図 1 に示す装置を用いて $\text{Ln}(\text{solid}) | \text{LiCl-KCl-LnCl}_3 | \text{Ln-Pb}(\text{solution})$ の起電力を測定した。

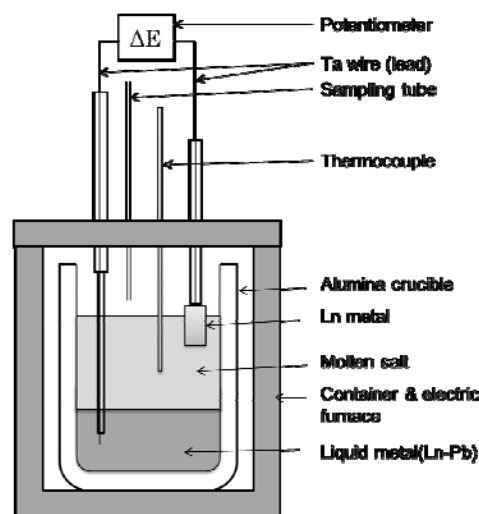


図 1. 起電力測定装置

(2) 溶解度の測定と評価

活量係数と同様に、溶解度についてもアクチニドやランタニドの熱力学定数にみられる系統性等に基づいて既知の値の妥当性を検証し、また未知の値を予測することが可能である。このため、本研究では、合金の生成熱に関する Miedema のモデル (F. R. de Boer et al., Cohesion in Metals, North-Holland, 1988) などを用いて、報告値の妥当性を確認するとともに未知の値を予測する方法について検討した。

また複数の溶質元素が共存する多成分系での溶解度を測定し、その結果を熱力学的な観点から検討した。実験はすべて Ar ガス雰囲気グローブボックス (水分濃度 (1ppm) 中) で行なった。秤量した La, Nd および Cd をそれぞれアルミナ製のつぼに入れ、823K の電気炉で完全に溶解させた。一部の実験では放射性の ^{140}La および ^{147}Nd を用いて標識した。これらを混合した後、所定の温度で数時間静置し、石英管を用いて Cd 相の試料を採取した。各溶質濃度は、Ge 半導体検出器または ICP-MS 法により定量した。

(3) 還元抽出法の性能評価

還元抽出法の性能評価においては、熱力学的な側面とともに速度論的な側面も重要である。このため、後者の速度論的な側面については、溶解塩として LiCl-KCl 共晶塩、液体金属として Cd を用いた還元抽出実験が行われ、得られた物質移動係数を用いて多段抽出のシミュレーション計算が行われている (Proc. GLOBAL 2005, Tsukuba, Japan, Oct. 9-13, 2005, Paper No. 038)。

本研究では、これらの結果と (2) で得られた結果をもとに MA の高効率分離回収のための条件を検討した。

4. 研究成果

(1) 活量係数の測定と評価

液体 Pb 中の活量係数として、La については文献値と概ね一致する実験値が得られたが、Pr については図 2 に示すように文献値と大きく異なる値となった。この原因としては、Pr の文献値が Pr の飽和濃度条件で得られたものであることから、飽和濃度の見積りの違いによることを確認した。ランタニド元素の種類によっては、飽和溶解度の文献値と実験値が大きく異なる場合があり、起電力法による活量係数測定においては溶媒元素中の溶質元素濃度を精度よく測定する必要があることが明らかとなった。

(2) 溶解度の測定と評価

液体金属 (B) 中におけるアクチニドやランタニド (M) の溶解平衡は、

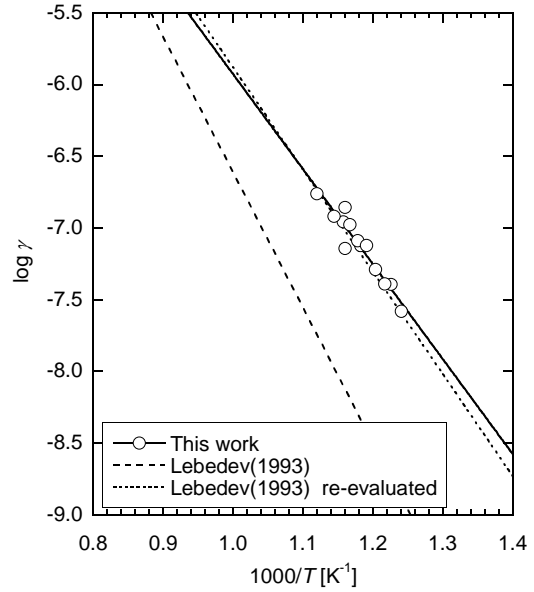
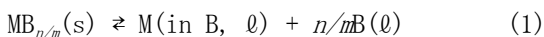


図 2. 液体 Pb 中の Pr の活量係数

と表わされるので、希薄な溶液の場合、M の溶解度は $\text{MB}_{n/m}(\text{s})$ 及び $\text{M}(\text{in B}, \ell)$ の生成自由エネルギーから求められる。 $\text{MB}_{n/m}(\text{s})$ や $\text{M}(\text{in B}, \ell)$ の生成自由エネルギーについては、従来多くの報告値があり、生成エンタルピーについては、合金の生成熱に関する Miedema のモデルを用いて整理することができる。整理に当たっては、状態図から得られる n/m の値を採用し、モデルの補正項 (R_s^*/P , R_b^*/P) の値を経験的に求めて、その系統性を確認した。また、モデルの補正項 R_s^*/P と R_b^*/P の間に相関がみられること、溶解平衡式 (1) のエンタルピー変化 ΔH_s [M in B] とエントロピー変化 ΔS_s [M in B] の間に相関がみられる (図 3) ことに着目して、それらの相関式を得た。

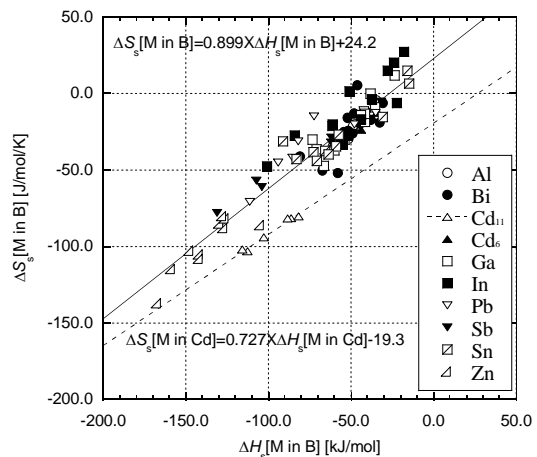


図 3. ΔH_s [M in B] と ΔS_s [M in B] の相関

溶媒が Cd の場合、低温域では金属間化合物 MCd_{11} が生成し、高温域では MCd_1 が生成す

るが、低温域でのデータについては特に他の場合とは異なる相関がみられる。これについては、Cd 中に生成して分散した MCd_{11} の影響が考えられる。即ち、このような MCd_{11} が存在すると実際の濃度に比べて飽和濃度を大きく見積もることとなり、飽和濃度の温度依存式の傾きの減少及び切片の減少につながる可能性がある。

上記の通り、 $MB_{n/m}(s)$ や $M(in B, l)$ の生成エンタルピーについては Miedema のモデルを用いて推定することができるので、本研究で得られた相関式 (図 3) を用いて任意の液体金属中のアクチニドやランタニドの溶解度を求めることが可能となった。

複数の溶質元素が共存する多成分系での溶解度、La および Nd の溶解度の金属間化合物組成比への依存性を図 4 に示す。横軸 α は析出した金属間化合物 ($LaCd_{11}+NdCd_{11}$) 量に占める $NdCd_{11}$ の比率である。図中の点線は、① Cd 相中の La, Nd の活量係数はそれぞれ二元系でのそれと等しい、② Cd 相中の Cd の活量係数は 1、③ 金属間化合物は $LaCd_{11}$ と $NdCd_{11}$ の理想混合、すなわち溶解度は α に比例すると仮定して得られたものである。今回得られた三元系における La および Nd の溶解度は、 $\alpha=0$ および 1 におけるそれぞれの溶解度より低く、三元系において予測される溶解度 (点線) と概ね一致することが分かった。

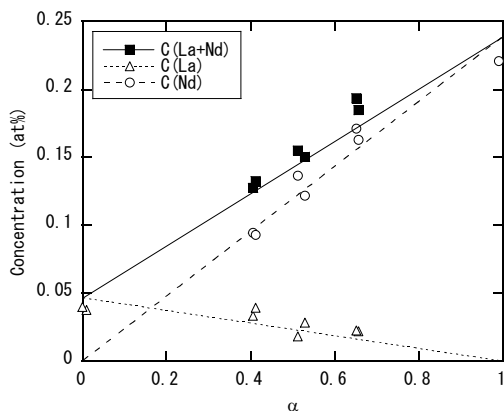


図 4. 685 K の Cd 中における La および Nd の溶解度

(3) 還元抽出法の性能評価

既に述べたように、還元抽出法の数値論的側面については、還元抽出の抽出速度を測定し、抽出のメカニズムや二相間の物質移動に影響を及ぼす因子について考察が行われ、還元時の界面移動が溶解度によって制限される可能性が示唆されている。また、得られた物質移動係数を用いて多段抽出のシミュレーションが行われ、金属間化合物の生成・滞留によって移動速度が遅くなると、必要な回収率と除染係数を確保するために装置の規模が大きくなり段数が増加することが示さ

れている。

今回の研究の結果として、任意の液体金属中での多くの溶質元素の溶解度とともに、複数の溶質元素が共存する多成分系での溶解度を求めることが可能となり、溶解度の及ぼす影響を評価して MA の高効率分離回収を達成する装置の設計を行うことが可能となった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① T. Maruyama, K. Uda, K. Moritani, T. Sasaki, H. Moriyama, Electromotive force measurement of lanthanides in liquid lead, Journal of Nuclear Science and Technology, 査読有, 49, 2012, 466-471.
10.1080/00223131.2012.669244

[学会発表] (計 2 件)

- ① 宇多健詞、丸山雄大、森谷公一、森山裕丈、液体金属中のアクチニド及びランタニド元素の溶解度と活量係数、日本原子力学会「2010 年秋の大会」、2010 年 9 月 15 - 17 日、北海道大学。
- ② 丸山雄大、森谷公一、森山裕丈、液体金属中のアクチニド及びランタニド元素の活量係数 (5)、日本原子力学会「2009 年秋の大会」、2009 年 9 月 16 - 18 日、東北大学。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森山裕丈 (MORIYAMA HIROTAKE)
京都大学・原子炉実験所・教授
研究者番号：90127150

(2) 研究分担者

佐々木隆之 (SASAKI TAKAYUKI)
京都大学・工学研究科・准教授
研究者番号：60314291

上原章寛 (UEHARA AKIHIRO)

京都大学・原子炉実験所・助教
研究者番号：30402952

(3) 連携研究者

森谷 公一 (MORITANI KOUICHI) (2009 年度のみ)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：20111943