

JAERI - M
89-188

TRU の高温冶金再処理に関する基礎的検討

1989年11月

小川 徹

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-
mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1989

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 株式会社高野高速印刷

TRUの高温冶金再処理に関する基礎的検討

日本原子力研究所東海研究所燃料・材料工学部

小川 徹

(1989年10月19日受理)

TRUの消滅処理の実現可能性は、TRU燃料あるいはターゲットの製造・再処理・再加工といったサイクルにおける効率と安全性に大きく依存する。TRUの特性を考慮したとき、再処理法としては高温冶金法が1つの重要な検討対象となる。ここでは、アクチノイドおよび希土類の分離可能性を検討する1つの基礎として、液体Cdとアルカリ溶融塩(共融LiCl-KCl)との間での化学的分配について評価した。また、溶融塩電解における物質分配を解析するための幾つかの基本式を整理し、それらに基づいてAmからの希土類の分離可能性に係る問題について解析例を示した。

Basic Analysis of Pyrometallurgical Reprocessing of
Transuranium Fuels

Toru OGAWA

Department of Fuels and Materials Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received October 19, 1989)

Feasibility of transmutation of transuranium elements (TRU) largely depends on the efficiency and safety of TRU fuel cycle. Considering the nature of TRU fuels, pyrometallurgical processing is a major alternative to be investigated. In order to supply a basis for analyzing the separation of rare earths from actinides, chemical partitioning in the system of liquid Cd and an alkaline fused salt (LiCl-KCl eutectic melt) was estimated. Equations to describe the separation in fused salt electrolysis are also given. Separation of rare earths from Am was analyzed as an example.

Keywords: Transuranium Elements, Transmutation, Pyrometallurgical Reprocessing, Thermodynamics

目 次

1. はじめに	1
1.1 高温冶金再処理の諸概念	1
1.2 熔融塩電解法	2
1.3 本研究の範囲	2
2. 分離係数	3
3. 熔融塩電解に関する解析	3
3.1 基本式	4
3.1.1 液体金属陽極/液体金属陰極	4
3.1.2 固体合金陽極/液体金属陰極	6
3.1.3 主成分より貴なFPの挙動-物質移動と電解セル電圧の効果	6
3.2 解析例	8
謝辞	9
参考文献	10
付録 熱力学的データと活量係数の推定	14

Contents

1. Introduction	1
1.1 Concepts of pyrometallurgical processes	1
1.2 Molten-salt electrorefining	2
1.3 Objects of this study	2
2. Separation factor	3
3. Analysis of electrorefining	3
3.1 Basic equations	4
3.1.1 Liquid metal anode/Liquid metal cathode	4
3.1.2 Solid alloy anode/Liquid metal cathode	6
3.1.3 Behavior of noble fission products: Effect of mass transport and cell voltage	6
3.2 Application	8
Acknowledgements	9
References	10
Appendix Thermochemical data and estimation of activity coefficients	14

1. はじめに

Np, Am, Cmを主成分とする廃棄TRUは、大きな α 崩壊熱と中性子放出率とによって特徴づけられる。この厄介な特性から、TRU消滅処理の実現可能性は、原子炉や加速器における物理的な処理効率による以上に、TRU燃料あるいはターゲットの製造・再処理・再加工といったサイクルにおける効率と安全性とによって制約されるであろう。

TRU消滅処理炉¹⁾などと結合するTRU燃料サイクルの構成を考えるにあたっては、

(1) U/Pu核燃料サイクルよりも必然的に小容量であって、大規模化による経済的効果があまり期待できないこと、

(2) サイクルとして極めて高い包蔵性が要求されるために輸送を省くことが望ましいこと、

(3) 相当な高燃焼度燃料を可能な限り短い冷却時間で扱う必要があること、

を考慮に入れる必要がある。これらの条件に併せて、さらに上記の特性を考慮したとき、酸化物としてU/Pu混合セラミックス燃料中に混ぜて原子炉にリサイクルする場合を除いて、TRU燃料の再処理法としてはいわゆる高温冶金法 (Pyrometallurgical process) が1つの重要な検討対象となる。

1.1 高温冶金再処理の諸概念

高温冶金学的方法による再処理については1950年代から様々な概念が提案され、各所でさかんに研究された。1960年代には米国アルゴンヌ国立研究所 (ANL) のEBR-IIにおいて高温冶金再処理によるパイロットプラントも運転され、照射済U金属燃料の再処理から再加工までが行われた。しかし、これらの研究開発は高速炉燃料の主流が酸化物に変わったのにもない下火になってしまった。ところが、最近、ANLが過去30年の経験の上に、IFR (Integral Fast Reactor) として、固有安全性の高い金属燃料高速炉と、高温冶金再処理プラントとを一体の概念として提案して以来、高温冶金 (高温化学) 再処理法がふたたび注目を集めるに致っている。²⁾

Table 1には、高温冶金再処理の諸概念をFeder³⁾の分類にしたがってまとめている。多くのプロセスが、ある限定的な核分裂生成物 (FP) についてしか十分な除染効率を持たなかったり、著しい高温を必要としたりするために、特に高燃焼度燃料の再処理法としては有用性が薄いと考えられる。現在、IFRの燃料サイクル概念のプロセスの詳細はまだ流動的である。しかし、そこで採用が検討されているのは、いずれも、熔融塩を用いて照射済金属燃料の酸化・還元を行うことにより、核燃料物質からFPを除去し、あるいはまた、ブランケットU中のPuを濃縮する方法である。そして、その代表的なものが、液体Cdを陽極とした熔融塩電解法である。⁴⁾

1.2 溶融塩電解法

溶融塩電解による金属製錬は広く行われている。しかし、これを金属の精製に応用する際の詳細な理論的取扱いについては、系の複雑な熱力学的挙動と非定常の物質輸送とを同時に扱わなければならない、まだ多くを今後の検討に残しているようである。⁶⁾なお、照射済燃料の溶融塩電解にともなう技術的な問題点および経済性の検討については、NiedrachとGlamm⁵⁾による古典的な作業がある。

溶融塩電解による精製では、回収すべき主成分金属より貴な不純物、すなわち溶融塩中での平衡電極電位（符号はIUPACの規約による）が主成分より高い不純物は溶融塩中に酸化されずに、陽極に残留する傾向を有する。一方、溶融塩中での平衡電極電位が主成分より低い不純物は、陰極で還元されずに溶融塩中に蓄積する傾向を有する。その結果、回収金属中の不純物量の低下が期待できるのである。これを照射したアクチノイドの再処理にあてはめると、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類、イットリウムは溶融塩中に蓄積し、その他の金属FPは陽極に残留する傾向を有する。

しばしば陰極には比較的低融点の液体金属が用いられる。固体陰極では樹枝状の回収金属に汚染溶融塩が付着することが避けられず、後に水洗などの余計な処理工程が必要になるからである。しかし、付着溶融塩の除去法は水洗に限らず、回収金属をまず低融点金属との合金として凝固させ、溶融塩だけを浮遊除去する方法も考えられている。陰極の低融点金属は、後の工程で回収アクチノイド金属から蒸発分離される。

1.3 本研究の範囲

TRU金属燃料の高温冶金再処理においては、希土類FPが、TRU特にAmと化学的性質が近いことから、その分離効率が懸念される。ここでは、アクチノイドと希土類FPとの間での分離の可能性について基礎的検討を加えた。

まず始めに、液体Cdとアルカリ金属塩（共融LiCl-KCl）との間での化学的分配を検討した。検討にあたって、基礎的な熱力学的データが不足している部分については評価値によって補った。また、溶融塩電解プロセスを例にとり、Amからの希土類の除染の可能性について解析した。

ただし、液体Cdとアルカリ金属塩（共融LiCl-KCl）とから成る系を検討対象としたのは、単に比較的良好データがそろっているからにすぎない。基礎データが大きく不足している現状から、系の選択にあたってはプロセスの最適化に関する注意は払わなかった。

2. 分離係数

今、ウランを標準物質とすると、Uから各元素が分離されて熔融塩中に取込まれる程度を分離係数 (SF: Separation factor) によって表すことができる。SFは次のような式で計算できる。

$$SF = (x_{MCl_3}/x_M) / (x_{UCl_3}/x_U) = K (r_{UCl_3}/r_U) / (r_{MCl_3}/r_M)$$

$$K = \exp \left((\Delta G_f^\circ_{UCl_3} - \Delta G_f^\circ_{MCl_3}) / RT \right)$$

ここで、 ΔG_f° は塩化物の生成の自由エネルギー、 r_{MCl_3} は熔融塩中の塩化物 $MC l_3$ の活量係数、 r_M は電極合金中の成分金属Mの活量係数である。また、 x は各相中での各成分のモル分率である。

解析の基礎としたデータは付録Aに詳しい。塩化物の ΔG_f° を除いては文献値が十分になく、ここで新たに評価した値を用いた。

結果をTable 2に示す。 r について、かっこ内の値は付録で述べた方法による推定値である。2つの元素の対において、SFの比が大きいほど、これらの元素の間では大きな分離効率が期待できる。すなわち、Table 2ではUを1としてSFを規格化してあるが、例えばAmを標準とする場合にはそれぞれのSFをAmのSFで除せば良い。

Knighonら⁷⁾は $NaCl - KCl - MgCl_2$ 系において熔融PuからのAmの分離係数として1023Kにおいて ~ 400 と評価している。温度および熔融塩系が異なるので厳密には比較できないが、熔融Pu中で希薄なAmについて $r_M = 1$ と仮定し、1023Kの生成の自由エネルギーとTable 2の r_{MCl_3} とを用いると、PuからのAmの分離係数は ~ 100 と評価され、Knighonらの結果と矛盾しない。

3. 熔融塩電解に関する解析

高温冶金再処理の代表的なものとして、現在米国のIFR計画でも提案されている熔融塩電解法を例にとり解析する。一般に熔融塩電解では、低融点金属を電極として、熔融塩を電解する。ここでは、(1)陽極と陰極を液体Cdとした場合、(2)陰極は液体Cdだが陽極を金属燃料そのものとした場合、の2通りの場合について解析する。ただし、(1)をAm系合金に応用する場合には、燃焼にともなうスウェリングによってスポンジ状になったAmと陽極Cdとの間での、金属間化合物生成にともなう大きな発熱が問題になるかもしれない。

アクチノイド、アルカリ金属、アルカリ土類、希土類FPは、陽極から熔融塩中にとりこまれ、そのうちアクチノイドと若干の希土類が陰極Cd中に移行する。もう一つ興味があるのは、Npに対するZrの挙動であるが、Zr塩化物の熔融塩中での活量係数データが不足しているのでここでは扱わない。

2. 分離係数

今、ウランを標準物質とすると、Uから各元素が分離されて熔融塩中に取込まれる程度を分離係数 (SF: Separation factor) によって表すことができる。SFは次のような式で計算できる。

$$SF = (x_{MCl_3}/x_M) / (x_{UCl_3}/x_U) = K (r_{UCl_3}/r_U) / (r_{MCl_3}/r_M)$$

$$K = \exp \left((\Delta G_f^\circ_{UCl_3} - \Delta G_f^\circ_{MCl_3}) / RT \right)$$

ここで、 ΔG_f° は塩化物の生成の自由エネルギー、 r_{MCl_3} は熔融塩中の塩化物 $MC l_3$ の活量係数、 r_M は電極合金中の成分金属Mの活量係数である。また、 x は各相中での各成分のモル分率である。

解析の基礎としたデータは付録Aに詳しい。塩化物の ΔG_f° を除いては文献値が十分になく、ここで新たに評価した値を用いた。

結果をTable 2に示す。 r について、かっこ内の値は付録で述べた方法による推定値である。2つの元素の対において、SFの比が大きいほど、これらの元素の間では大きな分離効率が期待できる。すなわち、Table 2ではUを1としてSFを規格化してあるが、例えばAmを標準とする場合にはそれぞれのSFをAmのSFで除せば良い。

Knighonら⁷⁾は $NaCl - KCl - MgCl_2$ 系において熔融PuからのAmの分離係数として1023Kにおいて ~ 400 と評価している。温度および熔融塩系が異なるので厳密には比較できないが、熔融Pu中で希薄なAmについて $r_M \approx 1$ と仮定し、1023Kの生成の自由エネルギーとTable 2の r_{MCl_3} とを用いると、PuからのAmの分離係数は ~ 100 と評価され、Knighonらの結果と矛盾しない。

3. 熔融塩電解に関する解析

高温冶金再処理の代表的なものとして、現在米国のIFR計画でも提案されている熔融塩電解法を例にとり解析する。一般に熔融塩電解では、低融点金属を電極として、熔融塩を電解する。ここでは、(1)陽極と陰極を液体Cdとした場合、(2)陰極は液体Cdだが陽極を金属燃料そのものとした場合、の2通りの場合について解析する。ただし、(1)をAm系合金に応用する場合には、燃焼にともなうスウェリングによってスポンジ状になったAmと陽極Cdとの間での、金属間化合物生成にともなう大きな発熱が問題になるかもしれない。

アクチノイド、アルカリ金属、アルカリ土類、希土類FPは、陽極から熔融塩中にとりこまれ、そのうちアクチノイドと若干の希土類が陰極Cd中に移行する。もう一つ興味があるのは、Npに対するZrの挙動であるが、Zr塩化物の熔融塩中での活量係数データが不足しているのでここでは扱わない。

以下では、熔融塩電解に関する基礎的な解析式を導出し、次いで2章で評価した分離係数を参考に、Amからの希土類FPの除染について考察する。

3.1 基本式

3.1.1 液体金属陽極／液体金属陰極

同種の液体金属を両極として熔融塩電解過程を解析するための基礎についてはJohnson²³⁾によって論じられている。ここでは、そこで用いられている式を整理して、ある限定された条件において、電解の結果としての除染効率を記述するための式を導出した。ただし、Johnsonの解析は熱力学的な平衡論によっており、不純物の平衡電極電位が主成分元素のそれよりも低いか、ほぼ同等である場合にしか当てはまらない。不純物の平衡電極電位が主成分元素のそれよりもかなり高い場合には、物質輸送、したがって電解セル電圧が比較的大きな役割をはたすからである。²⁴⁾ 後者については3.1.3で簡単に議論する。

今、液体Cd陽極中の合金の成分をA、Bの2種とする。ここで、Aが主成分であって、Bが除去したい不純物である。すなわち、モル数を n とすると、

$$n_A > n_B$$

である。以下で扱う問題は、次の様に限定する。

「両極のCdはいずれも主成分Aを溶解するのに十分ではないが、いずれもが不純物成分Bを溶解するのに十分な量だけ与えられている。言換えれば、電解過程の初期を除く、大半の時間において、両極は、A、Bを溶解したCd相と、A相（あるいはAとCdとの金属間化合物）とに分離した2相混合物であるとする。ただし、Aの不溶解分は液体Cd体積中に十分浸され得るものとする。」

すなわち、所与の量のCd中に溶解し得る最大量を n^{\max} と表すとき、陽極に添加するAの量は n_A^{\max} (anode)よりも十分大きい。

$$n_A(\text{anode}) > n_A^{\max}(\text{anode})$$

一方、電解が進んでAのある割合 n_A (cathode)が陰極に移行したときにも、

$$n_A(\text{cathode}) > n_A^{\max}(\text{cathode})$$

となる。また、不純物Bについては両極において、

$$n_B(\text{anode}) < n_B^{\max}(\text{anode})$$

$$n_B(\text{cathode}) < n_B^{\max}(\text{cathode})$$

である。さらに、

$$n_{Cd} \gg n_B$$

である。

なお、以下では添字 a, c によって、それぞれ陽極、陰極中に溶解している A, B を表すが、溶解度を越えて析出している A はこれに含めない。

両極の Cd 中の A の溶解限量 (n_{Aa}^{max} , n_{Ac}^{max}) は、それぞれの Cd 量と電解温度における成分 A の Cd 中の溶解度とによって、近似的に求めることができる。したがって、この問題で既知量として与えられているのは、 n_{Aa}^{max} , n_{Ac}^{max} , 初期に陽極に入れた A と B の全量 (n_A , n_B)、そこから溶融塩中に酸化されたものの総量 (n_S) である。 n_S は溶融塩浴の容量と初期に添加する酸化剤のモル分率とによって定められる。

求められるべき未知数は次の 4 つである。溶融塩中に留っている A, B 塩化物の量 (n_{AS} , n_{BS})、両極それぞれの中に溶け込んでいる B の量 (n_{Ba} , n_{Bc})。化学平衡と質量の保存とから、方程式は以下の 4 つが得られる。

まず、溶融塩と Cd との間での化学分配から、

$$\frac{n_{BS} / (n_{Ba} + n_{Bc})}{n_{AS} / (n_{Aa}^{max} + n_{Ac}^{max})} = K_X \quad \dots\dots\dots (1)$$

である。ここで、 K_X は Table 2 の分離係数 S F の比である。例えば A をウラン、B をプルトニウムとすると、ここでは $K_X = 30$ が得られる。

また、両極の間での平衡から、

$$n_{Aa}^{max} \cdot n_{Bc} = n_{Ac}^{max} \cdot n_{Ba} \quad \dots\dots\dots (2)$$

となる。そして、質量保存から、

$$n_B = n_{Ba} + n_{Bc} + n_{BS} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$n_S = n_{AS} + n_{BS} \quad \dots\dots\dots (4)$$

n_{BS} は、(1)式に(3), (4)を代入して得た次の方程式から求められる。

$$n_{BS}^2 - \{ (n_B + n_S) \cdot K_X' + 1 \} / K_X' \cdot n_{BS} + n_B \cdot n_S = 0 \quad \dots\dots\dots (5)$$

ただし、 $K_X' = K_X / (n_{Aa}^{max} + n_{Ac}^{max})$ である。そして、 n_{Bc} は(2), (3)式から次式によって求まる。

$$n_{Bc} = \frac{n_{Ac}^{max}}{n_{Aa}^{max} + n_{Ac}^{max}} \cdot (n_B - n_{BS}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

その他の未知数は n_{Bc} , n_{BS} を元の方程式に代入して求めることができる。

A からの B の除染を議論するとき重要なのは、(6)式による n_{Bc} 、すなわち陰極 Cd 中に取込まれた B の量である。また、以上の解析の前提を崩すことのない範囲で、陰極に移行する A の最大量は、A の全量 n_A から、陽極中の残量 n_{Aa}^{max} と溶融塩中の滞留分 n_{AS} とを差引いた量である。

ところで、(6)式のかっこの前の因子は両極の Cd 量の和に対する陰極の Cd 量の割合によって近似される。また、 $K_X \rightarrow \infty$ において、 $n_{BS} = \text{Min}(n_B, n_S)$ である。これから、高い除染効率を実現するには、(a) K_X が十分大きいこと、(b) 陰極 Cd 量が陽極に比してできるだけ小さいこと、

(c) 溶融塩浴の容量が十分大きいこと、の3点が重要であることが分かる。ただし、実際の最適条件の設定には、装置規模、廃棄溶融塩の処理、陽極への燃料装荷法、など種々の工学的な諸因子が制約条件となるであろう。

3.1.2 固体合金陽極／液体金属陰極

以上では陽極を陰極と同じく液体Cdとしたが、ここでは、陽極を精製されるべき金属燃料そのものとする。陰極は液体Cdである。高燃焼度の金属燃料はFPを多量に含むので、それぞれのFP元素の活量はもはやHenryの法則には従わない。すなわち、陽極金属中の各成分の活量係数は組成の関数であり、したがって、電解精製においては電解時間の関数である。しかし、Amと希土類との間の原子間相互作用は弱いことが予測される。したがって、ここでは、陽極をA（主成分）とB（不純物）との2成分からなる固溶体合金として、その熱力学的性質は理想溶体として近似できると仮定する。

3.1.1 と同じ表記に従って、陽極、陰極それぞれにおける溶融塩相との平衡から、次の2式が得られる。

$$\frac{n_{BS} / n_{Ba}}{n_{AS} / n_{Aa}} = K_X'' \cdot \frac{r_{AC}}{r_{BC}} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\frac{n_{BS} / n_{Bc}}{n_{AS} / n_{Ac}^{max}} = K_X \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 $K_X'' = K_X r_A / r_B$ である。また、質量保存に関する式は、上記(3), (4)式とおなじになる。

陰極Cd中のAの溶解限量 (n_{Ac}^{max}) は、Cd量と電解温度における成分AのCd中の溶解度とによって、近似的に求めることができる。また、解析上は、陽極におけるAの残量 n_{Aa} は所与とすることができる。その結果、(5)式の代わりに

$$n_{BS}^2 - [n_B + n_S + (n_{Aa} / K_X'') + (n_{Ac}^{max} / K_X)] n_{BS} + n_B \cdot n_S = 0 \quad \dots\dots\dots (9)$$

を得る。

3.1.3 主成分より貴なFPの挙動－物質移動と電解セル電圧の効果

TRU中のZrやMoのように、TRUより貴な元素の挙動は別に扱われる必要がある。というのは、溶融塩中に酸化される量が少ないために、陰極に実際に到達し得る量は溶融塩浴中での物質移動に支配され、熱力学的な平衡論で与えられる量よりも少なくなるからである。この問題は、両極の物質および溶融塩を希薄な理想溶体と仮定し、定常拡散問題として近似した場合について、Bartlettら²⁴⁾によって扱われている。ここでは、それを、Henryの法則が成立する溶体にまで拡張する。ただし、3.1.1と同じ条件を設ける。すなわち、両極とも液体Cdであり、それぞれの電極においてAは溶解度を越えて存在するとする。

溶融塩中での物質移動の流束は濃度勾配に従って拡散の項と、電場中でのイオンの移動の項とからなる。しかし、電解の初期を除いて、主成分Aが陰極Cd中に十分に移行した段階では、陽

極に接した熔融塩中の A の濃度は陰極に接した熔融塩中でのそれに等しくなる。したがって、A に関しては濃度勾配下の拡散の項は無視できる。一方、不純物 B については、陽極、陰極のそれぞれにおいて熔融塩との間で局所平衡が成立する。その結果、B については濃度差による拡散の項が存在する。したがって、熔融塩中での陽イオンの移行を定常状態について記述すると、

$$J_A = - \frac{Z_A D_A C_A F E}{RT} \dots\dots\dots (10)$$

$$J_B = - D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} - \frac{Z_B D_B C_B F E}{RT} \dots\dots\dots (11)$$

ここで、J はイオン流束、Z はイオン価、D は拡散係数、C は濃度 (mol/cc)、F はファラデー一定数、E は電場である。x は陽極からの距離である。ただし、セルは対流の結果、全体としてよく攪拌されており、陽イオンの実効的な拡散距離は、電極近傍に存在する Nernst の境界層の厚さ δ で与えられるものとする。すると、セル電圧 V と電極間距離 L とから $E = V/L$ である。また、陰極において $x = 2\delta$ である。

(11) 式の一般解は次式で与えられる。

$$C_B = - \frac{RT J_B}{FE Z_B D_B} + C^0 \exp(-Z_B F V x / LRT) \dots\dots\dots (12)$$

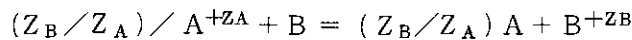
ここで、 C^0 は境界条件によって与えられる定数である。

ところで、陰極中の B の量の A の量に対する比は、すなわち流束の比に等しい。したがって、 J_B は次のようにも表現できる。

$$J_B = - \frac{Z_A D_A C_A F E}{RT} (n_{Bc} / n_{Ac}^{total}) \dots\dots\dots (13)$$

ただし、 n_{Ac}^{total} は陰極に移行した全部の A 量であって、Cd 中の溶解度を越えて析出しているものも含んだ量である。

また、A、B 互いのイオン価が異なるとき、電極では次の平衡が生じている。



すると、平衡定数 K_X は次式で表される。

$$K_X = \exp \left[\frac{(Z_B / Z_A) \Delta G^{\circ}_{f,As} - \Delta G^{\circ}_{f,Bs}}{RT} \right] \frac{(\gamma_{As} / \gamma_A)^{Z_B / Z_A}}{(\gamma_{Bs} / \gamma_B)} \dots\dots\dots (14)$$

ここで、 ΔG°_f は陽イオン 1 モル当りの塩化物の標準の生成自由エネルギー、 γ は熔融塩中あるいは電極金属中の活量係数である。

不純物成分 B に関しては、各電極と、それぞれに接した熔融塩との間では、(14) 式の平衡定数によって支配される局所平衡が成立している。すなわち、それぞれの電極の近傍において局所的

に、次の関係が成立している。

$$X_{B_s} = K_X (X_{A_s}/X_A^{\max})^{Z_B/Z_A} X_B \quad \dots\dots\dots (15)$$

ここで、 X は各相中でのモル分率であり、 X_A^{\max} は電極中でのAの溶解度、 X_B はその電極中でその時点における成分Bのモル分率を示す。また、 X_{B_s} はその電極の近傍の溶融塩中におけるBの塩化物の濃度である。

(12)式の境界条件は(15)式で与えられる。さらに(13)式を用いて整理すると、陰極中のBの量の、陽極中のそれに対する比として、以下が得られる。

$$(n_{B_c}/n_{B_a}) = \frac{\epsilon}{[(n_{Cd})_a/(n_{Cd})_c] + (\epsilon - 1)/\kappa} \quad \dots\dots\dots (16)$$

$$\epsilon = \exp \{ -Z_B F V (2\delta) / LRT \} \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$\kappa = \frac{Z_B D_B [n_{A_s}/n_{salt}]^{(Z_B/Z_A-1)} [n_{Ac}^{total}/(n_{Cd})_a] K_X}{Z_A D_A [n_{A_a}^{\max}/(n_{Cd})_a]^{Z_B/Z_A}} \quad \dots\dots\dots (18)$$

ここで、 $(n_{Cd})_a$ 、 $(n_{Cd})_c$ は、それぞれ、陽極および陰極のCd量、 n_{salt} は溶融塩電解質の総量である。

(16)式から、 $V = 0$ では $(n_{B_c}/n_{B_a}) = (n_{Cd})_c / (n_{Cd})_a$ であるが、この場合は主成分A自体がほとんど陰極に運ばれないので、どのみち電解条件としてはあまり実用的な意味がない。 V が大きな負となるのにつれて、AとBとの分離は良くなり、 n_{B_c}/n_{B_a} は(18)式で与えられる κ に近づく。

3.2 解析例

4 molのAmと0.42 molの希土類とから成る合金を773Kで処理する常合を考える。この希土類含有量(約10.5at%)は、Amが20at%燃焼したときのものにほぼ等しい。

Amと希土類との分離係数は一律に同じ値をとるものとし、Table 2を参照して、 K_X が2.5~100とした。Amの液体Cd中の溶解度は不明であるが、Puのそれよりやや小さい1.5at%と仮定する。(1)の場合にはCdは陽極で50mol、陰極で40mol存在するとした。また、(2)の場合にはAm合金の陽極に対して陰極Cd量は50molとした。これらのCd量の設定は工学的条件に配慮しない多分に任意なものである。これらのCd量は、しかし、初期に陽極に添加した希土類、および電解によって陰極に移行した希土類を溶解するには十分であろう。溶融塩中に酸化されたAmと希土類との総量(n_s)は、全(Am+希土類)量の10%であるとした。

結果はTable 3の通りである。初期の80%以上の希土類を除去するには、 K_X は約40以上あることが必要である。

謝 辞

本研究の骨子は昭和62-63年度に原子炉工学部新型炉検討特別チームのなかでの作業として行われました。研究を着想するに当っては、平岡 徹チームリーダー、向山武彦主任研究員始め、同チーム諸兄との討論に多くをよっています。プルトニウム燃料研究室半田宗男室長にはこの分野の文献など様々な情報を提供していただきました。また、燃料照射研究室福田幸朔室長には原稿について批評していただきました。以上の諸氏に感謝します。

参 考 文 献

1. T. Mukaiyama et al., "Conceptual Study of Actinide Burner Reactors", 1988 International Reactor Physics Conference, Jackson Hole, Wyoming, September 18-22, vol. 4, pp.369-378.
2. C.E. Till and Y.I. Chang, "The Integral Fast Reactor Concept", CONF-860422-1 (1986).
3. H.M. Feder, "The Chemistry of Pyrometallurgical Processes: A Review", in "Symposium on the Reprocessing of Irradiated Fuels", Brussels, 1957, TID-7534, Book2, pp.667-718.
4. Z. Tomczuk et al., "Electrorefining of Uranium and Plutonium from Liquid Cadmium", ANS vol. 50, pp.204-206.
5. L.W. Niedrach and A.C. Glamm, Ind. Eng. Chem., 48(1956)977-981.
6. P.F. Hart et al., "Electrorefining using Molten Salt Electrolysis", in "Advances in Extractive Metallurgy", pp.624-665, (Elsevier, London, 1968).
7. J.B. Knighton et al., "Molten Salt Extraction of Americium from Molten Plutonium Metal", U.S. ERDA report RFP-2365 (1976).
8. J. Fuger et al., "The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds, Pt 8, The Actinide Halide", IAEA Vienna, 1983.
9. A. Glassner, ANL-5750 (1957).
10. L. Yang and R.G. Hudson, Trans. Metallurgical Society AIME 215(1959) 589-601.
11. R.D. Shannon, Acta Crystallogr. Sect. A 32(1976)751.
12. Argonne National Laboratory Chemical Engineering Division Research Highlights, ANL-7020 (1965), pp.72-73.
13. I. Johnson, in J.M. Nachman and C.E. Lundin eds., "Rare Earth Research", Gordon & Breach, New York, 1962.
14. P. Chiotti et al., "The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds, Pt 5, The Actinide Binary Alloys", IAEA Vienna, 1981.
15. I. Johnson, ANL-6321 (1964).
16. I. Johnson, J. less-common Metals 18(1969)35-40.
17. A.R. Miedema et al., CALPHAD 1(1977)341-359.
18. O. Knacke et al., Z. Physik. Chemie Neue Folge 50(1966)91-104.
19. L. Martinot, J. inorg. nucl. Chem. 37(1975)2525-2528.
20. R. Benz et al., J. Phys. Chem. 63(1959)1983.
21. R. Benz, J. Phys. Chem. 65(1961)81-84.
22. M.B. Brodsky & B.G.F. Carleson, J. inorg. nucl. Chem. 24(1962)1675-1681.

23. I. Johnson, J. Nucl. Mater. 154(1988)169-180.
24. R.W. Bartlett et al., Metal. Trans. 3(1972)2241-2245.
25. 木下賢介 他, 1989年日本原子力学会年会 L 32。
26. 森山裕丈 他, 昭和63年日本原子力学会年会 H 18。
27. C.W. Bjorklund et al., J. Phys. Chem., 63(1959)1776.
28. H.A.J. Oonk, "Phase Theory", (Elsevier, Amsterdam, 1981). pp.243-245.
29. L. Kaufman and H. Bernstein, "Computer Calculation of Phase Diagrams", (Academic Press, New York, 1970)

Table 1 Options for pyrometallurgical processes outlined by Feder²⁾

方法	備考
I 物理的方法 A. 分留、蒸留 B. 部分凝固 1. 溶媒添加なし 2. 溶媒添加あり C. 液体／液体分配 D. 液体／固体抽出 II 選択的酸化法 A. 酸化物 B. 炭化物 C. 窒化物、硫化物 D. ハロゲン化物 III 酸化・還元反応法 A. 化学的 B. 電気化学的	例えばゾーン融解法。 低融点金属、合金からのアクチノイド金属、 化合物の析出。 2種の液体金属間での化学的分配の差を利用。 多種の固相の、ある液体金属への溶解度の差を 利用。 溶融燃料合金とセラミック酸化物容器との反応 (ある種のFPは酸化されない)。 溶融燃料合金と黒鉛容器との反応(ある種のFP の優先的炭化)。 (成功例なし) 溶融塩中への選択的酸化。 ハロゲン化と還元との繰り返し。 溶融塩電解。

Table 2 Prediction of separation factors (SF) of rare earths and actinides in the system of liquid Cd and LiCl-KCl eutectic melt at 773K

Element	K	γ_{MC13}	γ_M	S F
Y & rare earths				
Y	9.9×10^7	9.0×10^{-6}	$(7 \times 10^{-9} - 5 \times 10^{-7})$	90-6000
La	6.3×10^{12}	0.26	3.5×10^{-9}	~100
Ce	2.0×10^{11}	(0.02)	1.1×10^{-8}	~100
Pr	3.3×10^{11}	(0.002)	2.0×10^{-8}	~4000
Nd	2.2×10^9	0.0011	2.3×10^{-8}	~50
Actinides				
U	1	0.1	88	1
Np	140-260	(0.02)	0.0082	~0.1
Pu	9×10^5	(0.005)	1.3×10^{-4}	~30
Am	$(2-3) \times 10^7$	(6×10^{-4})	$(1 \times 10^{-9} - 5 \times 10^{-7})$	0.04-30

Table 3 Results of prediction on decontamination of rare earths from Am

Anode	K_x	n_{Be}	n_{As}	n_{Bc}	Am Yield(%)	R.E. content(%)
Cd	40	0.326	0.116	0.042	78	1.3
Am	2.5	0.191	0.251	0.229	94	6.1
	10	0.285	0.157	0.135	96	3.5
	40	0.349	0.093	0.071	98	1.8
	100	0.377	0.065	0.043	98	1.1

付録 熱力学的データと活量係数の推定

1. 塩化物の生成の自由エネルギー

アクチノイド塩化物の生成の自由エネルギーについては、Fuger らの収録⁸⁾を参照した。ただし、 AmCl_3 については、 $\Delta H_f^\circ_{298}$ および $S_f^\circ_{298}$ を基礎とした近似値である。また、 NpCl_3 の値は実測がなく、U, Pu, Amのデータから、Fuger らが評価した値である。以上から、Am, NpのKの算出に当っては、 1 kcal/mol の誤差を仮定した。Table A1にはこれらの生成の自由エネルギーについて600–1000Kで有効な近似式を示した。

希土類塩化物の生成の自由エネルギーはGlassner⁹⁾による。

2. 塩化物の活量係数

共融 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 中の塩化物の活量係数は、同熔融塩中での塩化物の平衡電極電位Eから以下のようにして推定した。

$$\gamma_{\text{MCl}_3} = (\text{P}_{\text{Cl}_2})^{1/5} (\text{x}_{\text{MCl}_3})^{-1} \exp \{ 3(-E^\circ + E) F / RT \} \quad \dots\dots\dots (\text{A1})$$

- P_{Cl_2} : 塩素分圧 (atm)
 x_{MCl_3} : MCl_3 のモル分率
 E° : MCl_3 の標準電極電位 (IUPAC 符号規約)
 F : ファラデー定数

EについてはLa, Nd, Gd, YについてYangとHudson¹⁰⁾による測定がある。そのデータを処理すると、 γ_{MCl_3} と M^{3+} のイオン半径との間に明らかな相関が見出された (Fig. A1)。他の希土類ならびにアクチノイドの γ_{MCl_3} はこの相関を用いて推定した。イオン半径はShannon¹¹⁾による。Shannonのイオン半径は前記FugerらもNpの生成熱の推定に用いているものである。

ただし、アクチノイド塩化物の $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 中の活量係数は測定がないわけではない。 UCl_3 については1966年までのデータをKnacke¹⁸⁾らがまとめている。それらのデータを現在の標準電極電位を用いて再評価すると、 $\gamma_{\text{UCl}_3} (773 \text{ K}) = 0.08$ を与え、ここでの推定値と良く一致する。また、Martinot¹⁹⁾は $\gamma_{\text{UCl}_3} (773 \text{ K}) = 0.001$ とする一方、 NpCl_3 について $\sim 10^4$ 、 PuCl_3 について $\sim 10^{14}$ と著しく大きな値を与えている。ところが、Benzによる PuCl_3-KCl の状態図²⁰⁾における化合物 K_3PuCl_6 (調和融点 685°C)の存在、ならびに平衡電極電位の測定結果²¹⁾は、この系における PuCl_3 の活量係数が1を相当下回ることを示していて、Martinotの結果と矛盾する。また、BrodskyとCarleson²²⁾は $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 中 $450-706^\circ\text{C}$ で5 mol% Cs_2PuCl_6 を電解し、電圧-電流曲線上で2.7Vと2.98Vのとこ

ろに曲りを見出した。彼等は前者をPuの電解に、後者をCsの析出等不明の現象に帰したが、現在の標準電極電位 $E^\circ(773K) = 2.71V$ を用いると $\gamma_{PuCl_3} \leq 1$ となる。

$LiCl-KCl$, $LiCl-PuCl_3$ ²⁷⁾, $KCl-PuCl_3$ ²⁰⁾の3つの2元系のデータから $LiCl-KCl$ 中の $PuCl_3$ の活量係数を評価することもできる。ここでは正則溶体近似を用いて、各2元系の相互作用パラメータ E_{ij} から次式²⁹⁾によって活量係数の評価を試みた。

$$RT \ln \gamma_{PuCl_3} = x^2 E_{ij} + y^2 E_{ik} + xy (E_{ij} + E_{ik} - E_{jk}) \quad \dots\dots\dots (A2)$$

x : KCl のモル分率

y : $LiCl$ のモル分率

$E_{ij} = -26.0 \text{ kcal/mol}$: $KCl-PuCl_3$ 系の相互作用パラメータ

$E_{ik} = -4.6 \text{ kcal/mol}$: $LiCl-PuCl_3$ 系の相互作用パラメータ

$E_{jk} = -13.8 \text{ kcal/mol}$: $LiCl-KCl$ 系の相互作用パラメータ

$LiCl-KCl$ 系の相互作用パラメータはOonkによる詳細な解析²⁸⁾を参照して、773Kにおける近似値として求めた。 $LiCl-PuCl_3$ 系の相互作用パラメータは状態図から、 $KCl-PuCl_3$ 系のそれはBenzの平衡電極電位測定結果を参照して、ここで評価した値である。これから無限希釈において $\gamma_{PuCl_3} = 2 \times 10^{-4}$ となる。しかし、以上の相互作用パラメータは数kcal/mol程度の誤差を含んでいると考えられる。

以上からアクチノイド塩化物の活量係数については、ここではイオン半径に基づく推定値を優先させた。

3. 液体Cd中の活量係数

La, Ce, Pr, Ndの活量係数 γ_M は、金属間化合物(MCd_{11})の生成の自由エネルギー ΔG_f° ¹²⁾および液体Cd中の溶解度 $x_{M-limit}$ ¹³⁾から、次式により算出した(Table A2)。

$$RT \ln \gamma_M = \Delta G_f^\circ (\text{cal/mol}) - RT \ln x_{M-limit} \quad \dots\dots\dots (A3)$$

U, Np, Puの γ_M は、Chiottiの収録¹⁴⁾にある部分モル剰余自由エネルギーから求めた。これらのデータはANLで得られたものであり、起電力測定によっている。それらの測定では、Cd過剰でアクチノイドを微量に含んだ不飽和液体合金の起電力の温度依存性の曲線を、飽和液体合金とアクチノイド-Cd化合物との混合相の起電力の温度依存性の線にまで外挿した交点を、その不飽和液体合金の飽和温度 T_s としている。そして、その不飽和液体合金のアクチノイド含有量は、別に求めた T_s における溶解度に等しいとしている。

Y, AmとCdとの合金については熱力学データを見出すことができなかった。Yでは、Cdと平衡にあるのは MCd_6 である。それぞれCd中の溶解度¹⁴⁻¹⁶⁾から、 $\gamma_{Np} > \gamma_{Pu} > \gamma_Y$ と推定される。Am-Cd系の状態図に関しては全く情報が存在しない。

Cd中のY, Am, Npの部分モル溶解熱 $\bar{\Delta H}_m^\circ$ をMiedemaの方法¹⁷⁾に準じて評価した。そのとき、Miedemaによってモデル・パラメータの与えられていないAm, NpについてはTable A3のパラメータを仮定した。Y, Np, Amについて、それぞれ、 -37.7 , -23.3 , -45.7

kcal/mol が得られた。これらの値は、Np と Pu の $\Delta \bar{H}_m^\circ$ の文献値¹⁴⁾ がそれぞれ、 -25.2 kcal/mol, -27.1 kcal/mol であること、および、上記の $r_{Np} > r_{Pu} > r_Y$ と推定されることと矛盾しない。ただし、Np についてはモデルによる評価値よりも文献値を優先させた。

溶解の部分モル剰余エントロピー $\Delta \bar{S}_m$ は、Am については U, Pu の値¹⁴⁾ を参照して -18 cal/mol とした。また、Y については希土類の値 (Table A2) を参照して、 -20 cal/mol を仮定した。得られた部分モル剰余自由エネルギー

$$\Delta \bar{G}^B = \Delta \bar{H}^\circ - \Delta \bar{S}^B \cdot T = RT \ln r_M \quad \dots\dots\dots (A4)$$

については、以上のパラメータの不確実性を考慮した。すなわち、Am については 30% 過大な負に評価している可能性を見込んで、 r_M の上限値 (SF の上限値に対応) を求めた。Y については 30% の過小評価のあり得ることを考えて、 r_M の下限値 (SF の下限値) を求めた。

なお、以上において r_M の組成依存性は考慮していない。 $\Delta \bar{G}^B(\infty)$ を無限希釈における部分モル剰余自由エネルギーとすると、濃度 x_M が小さいときは近似として、

$$\Delta \bar{G}^B = (1 - x_M)^2 \Delta \bar{G}^B(\infty) \quad \dots\dots\dots (A5)$$

とすることができる。いずれにしても、これらの Cd 合金系では $x_{M\text{-limit}}$ が小さいので、 $\Delta \bar{G}^B \approx \Delta \bar{G}^B(\infty)$ である。

これらの系に関する木下らの最近の実験^{25,26)} は、Cd 中の金属の溶解度に関する従来のデータについて見直しの必要なことを示唆している。上述のように活量係数の評価は溶解度データに依存しており、今後新たな実験データによって修正されることもありえる。

Table A1 Approximate expressions for ΔG_f° of trichlorides of actinides (valid 600-1000K except AmCl_3)

Compound	ΔG_f° (cal/mol)
UCl_3	$-204900 + 49.45 \cdot T$
NpCl_3	$-214100 + 51.66 \cdot T$
PuCl_3	$-228600 + 53.01 \cdot T$
AmCl_3	$-233700 + 53.54 \cdot T$

Table A2 Excess free energy of solution ($\Delta \bar{G}_M^E = RT \ln \gamma^M$) of rare earths in liquid Cd (T in kelvin)

Element	$\Delta \bar{G}_M^E$ (cal/mol)
La	$-45200 + 19.8T$
Ce	$-44300 + 20.9T$
Pr	$-44300 + 22.1T$
Nd	$-39700 + 16.4T$

Table A3 Assumed Miedema parameters for Np and Am and predicted partial enthalpy of solution in liquid Cd.

Element	$\phi^* \text{a)}$ (V)	$n_{\text{WS}}^{1/3} \text{ b)}$ (d.u.) ^{1/3}	$V_m^{2/3} \text{ c)}$ (cm ²)	$\Delta \bar{H}_m^\circ$ (cal/mol)
Np	3.5	1.36	5.1	-23300
Am	2.9	1.13	6.8	-45700

a) chemical potential for electron

b) n_{WS} : electron density at the boundary of Wigner-Seitz cell

c) V_m : molar volume.

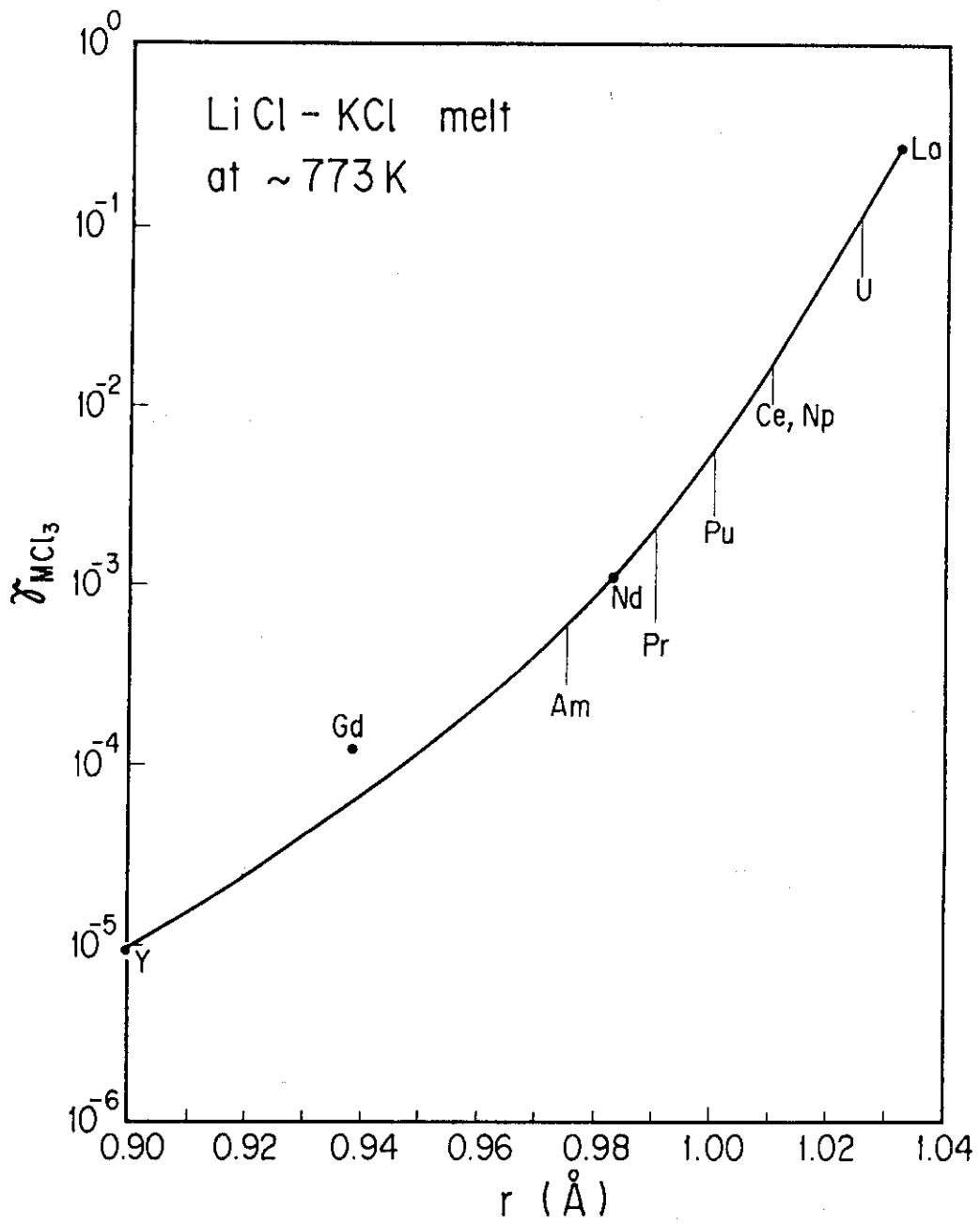


Fig. A1 MCl_3 活量係数のイオン半径依存性