

酸化ウランのLi還元試験に関する研究

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2000年3月

株式会社 東芝

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合、下記にお問い合わせください。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Naka-gun, Ibaraki 319-1194,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2000

2000年3月

酸化ウランの Li 還元試験に関する研究 (契約業務報告書)

藤田 玲子* 八幡 秀胤* 近藤 成仁* 宇都宮 一博*

要 旨

乾式再処理技術は、より経済性の高い再処理技術の候補技術として有望である。乾式再処理技術のうち、米国アルゴンヌ国立研究所で先行して研究開発が行われている金属燃料リサイクル技術を我が国が進めている酸化物燃料リサイクルに適用するためには、酸化物燃料を金属に還元する必要がある。

そこで本研究では、乾式再処理で用いられる前処理法としてボロキシデーションを想定し、還元材として金属リチウム (Li) を用いた酸化ウラン (U_3O_8) の還元条件に係わる調査を行い、その調査結果に基づき還元試験を行った。

還元条件に関する調査に基づき還元試験を実施した。その結果、①溶融塩中の酸化リチウム濃度の時間変化から、本試験条件では酸化物の全量還元に必要な時間は4時間程度と推測されること、②溶融塩中からの生成物の回収用の SUS304 製メッシュが破損していたことから、より酸化の進んだ燃料では還元時の反応熱が大きいと予想されること、③還元生成物中の金属ウラン量から評価される還元率が60%程度と低いことから、分析の前処理段階で金属ウランが酸化されている可能性のあることが明らかとなった。

今後、溶融塩中で反応熱による高温にも耐えられる材料や還元生成物中の金属ウランの定量方法等を検討することが重要である。

本報告書は株式会社 東芝が核燃料サイクル開発機構との契約により実施した研究成果に関するものである。

機構担当部課室：東海事業所 環境保全センター 先進部 乾式 Gr

* : 株式会社東芝

March, 2000

Study on Reduction of Oxide Uranium in Lithium Process

Reiko Fujita*, Hidetsugu Yahata*, Naruhito Kondo*, and Kazuhiro Utsunomiya*

Abstract

Pyrochemical reprocessing is one of a successful candidate of good economy for spent fuel reprocessing. Metallic fuel reprocessing process based on Argonne National Laboratory technology needs a reduction process from oxide fuel to metallic fuel to be applied to oxide fuel reprocessing.

This study has examined the reduction process using metallic Li as a reducing agent for U_3O_8 which is voloxidated fuel after investigating the reduction conditions with literature. The mesh basket made of stainless steel for oxide container was broken during reduction test because the reaction heat between U_3O_8 powder and metallic Li is seemed to be large. The reduction ratio of U_3O_8 was estimated to be about 60% by an chemical analysis, a gas bullet method or an acidic pretreatment method. The lower value of reduction ratio for U_3O_8 than that of UO_2 is assumed due to be re-oxidized metallic U which is generated to reduce U_3O_8 .

A further study such as selecting the suitable materials of mesh basket for Li reduction process and establishing the method to analyze and estimate the reduction ratio of oxides is necessary.

This work was performed by TOSHIBA Corporation under contract with Japan Nuclear Cycle Development Agency.

JNC Liaison : Dry Process Technology Group, Advanced Fuel Recycle Technology Division

* : TOSHIBA Co.

目 次

I. 目 的	1
II. 役務範囲	1
III. 実施場所	1
IV. 納入条件	1
V. 研究内容	2
1. 還元条件の調査	2
1.1 溶融塩温度	2
1.2攪拌速度	2
1.3 攪拌翼形状	3
1.4 霧囲気（カバーガス）条件	3
1.5 還元操作後の放置時間、温度	3
2. 実験方法	4
2.1 試験装置および方法	4
2.1.1 試験装置	4
2.1.2 使用試薬	4
2.1.3 試薬量	5
2.1.4 試験前準備	5
2.1.5 還元試験	5
2.1.6 塩中静置	6
2.2 還元生成物および塩の分析	7
2.2.1 還元生成物の塩含有量	7
2.2.2 Li ₂ O 濃度	7
2.2.3 還元率	8
2.2.4 塩中 Li 化合物組成	9

3. 実験結果および考察	12
3.1 実験結果	12
3.1.1 U_3O_8 の調製	12
3.1.2 還元試験	12
3.2 考察	15
3.2.1 U_3O_8 の調整	15
3.2.2 還元率	15
3.2.3 メッシュの破損	16
3.2.4 付着塩の組成分析法	17
4. まとめ	18
5. 参考文献	36
6. 添付資料 1	付-1

表リスト

表 2.1 分析方法と測定項目	19
表 3.1 還元率および塩含有率測定結果	20
表 3.2 還元生成物中の U と Fe の重量	20
表 3.3 数式法による還元生成物の付着塩の Li 化合物組成比	21
表 3.4 ガスビュレット法による還元生成物の付着塩の Li 化合物組成比	21

図リスト

図 1.1 酸化物の標準生成自由エネルギーと温度の関係	22
図 2.1 試験装置概略	23
図 2.2 マッフル炉の外観	24
図 2.3 Li ₂ O濃度および還元率の分析フロー	25
図 2.4 塩組成の分析フロー	26
図 2.5 分析方法と分析フロー	27
図 3.1 ばい焼前後のウラン酸化物の外観	28
図 3.2 X線回析結果	29
図 3.3 還元試験時のLi ₂ O濃度変化	30
図 3.4 還元試験後の浴塩および還元生成物の外観	31
図 3.5 メッシュホルダ底部構造と試験前後のメッシュの外観	32
図 3.6 還元生成物の塩含有率と還元率の関係	33
図 3.7 Fe-U状態図	34
図 3.8 分析法の違いに及ぼすLiの影響	35

I. 目的

核燃料サイクル開発機構殿（以下、機構殿と記す）では、より経済性の高い再処理技術の候補技術として有望である乾式再処理技術の検討を行っている。米国 ANL で先行して研究開発が行われている金属燃料リサイクル技術を我が国が進めている酸化物燃料リサイクルに適用するためには、酸化物燃料を金属に還元する必要がある。

本研究は、乾式再処理で用いられる前処理法としてボロキシデーションを想定し、還元材として金属リチウム（Li）を用いた酸化ウラン（U₃O₈）の還元条件に係わる調査を行い、その調査結果に基づき還元試験を実施することを目的とする。

II. 役務範囲

- (1) 試験条件の調査
- (2) ウラン試験の実施
- (3) 報告書の作成

III. 実施場所

本研究の実施場所は、株式会社 東芝 電力システム社 電力・産業システム研究開発センター 原子力技術研究所および機子エンジニアリングセンター 原子力開発設計部とする。

IV. 納入条件

- (1) 納期

本研究の納期は、平成 12 年 3 月 24 日とする。

- (2) 検収

提出図書の完納をもって検収して頂けるものとする。

V. 研究内容

1. 還元条件の調査

乾式再処理における使用済燃料の脱被覆工程としては、高温で酸化ウランの体積膨張を利用して粉体を得るボロキシデーション法が有効であるとされている。この方法では燃料が微細な粉となることから、脱被覆工程に続く還元工程では粉の状態の酸化物を金属に転換（還元）し、電解析出に適した金属塊にする必要がある。

ここでは、酸化物粉を金属するための還元条件、すなわち溶融塩温度、攪拌速度、攪拌翼形状、雰囲気条件、還元操作後の放置時間および温度について既往文献を調査・整理した。

1.1 溶融塩温度

図1.1に酸化物の標準生成自由エネルギーと温度の関係を示す。図中の温度領域において、 PuO_2 などのマイナーアクチニド（以下MAと記す）の二酸化物は、 Li_2O より酸化物標準生成自由エネルギーが大きいため、Liにより容易に還元されることが予想できる。一方 UO_2 に関しては、酸化物標準生成自由エネルギーが Li_2O と同程度であり、とくに850°C以上では Li_2O より小さくなるためLiによる還元はできない。すなわち UO_2 をLiによりUに還元するためには、溶融塩温度は850°C以下でできる限り低い方が望ましいことになる。しかしながら、より高温で粘性が小さいほど攪拌による反応速度や反応物質の拡散速度が向上すると考えられるため、この観点から溶融塩温度は、その融点（606°C^[1]）以上でできる限り高い方が望ましい。このようなことから、既往研究においては、還元時の溶融塩は650°C^{[2]~[4]}あるいは700°C^[5]で保持されていると考えられる。

以上より本研究においては、溶融塩温度は650°Cとする。

1.2 攪拌速度

還元時には、還元剤であるLiと還元される酸化物との化学反応を速やかに行わせるために還元槽内を攪拌することとしている。攪拌速度は還元槽や攪拌翼の寸法・構造や酸化物の性状に依存すると考えられる。しかしながら、これらに関し考察された既往文献は見当たらない。

還元反応は、酸化物中へのLiの拡散速度が律速であると言われている^[4]ことから、酸化物が塊状の場合は強い攪拌の必要はないが、微粉末など酸化物の粒径が小さい場合は、Liと酸化物とが充分に接触することが重要であると考えられる。本研究では、粒径の小さいU₃O₈を酸化物として使用することから、攪拌が重要になると判断される。文献[4]ではUO₂の還元に際し攪拌速度を900rpmとしている。これを参考に、本研究では、文献[4]と同等の試験装置構成とし、攪拌速度900rpmを選定することとする。

1.3攪拌翼形状

還元装置自体に言及した既往文献は見当たらない。文献[4]では、還元槽の内壁に邪魔板が設けられているが、攪拌翼形状に関する記載はない。そこで、当社でこれまで攪拌翼として実績のあるパドル型4枚羽根翼を選定することとする。

1.4雰囲気（カバーガス）条件

カバーガスについて詳細に言及した既往文献は見当たらない。文献[4]では、高純度アルゴン雰囲気グローブボックス内で試験を実施しているとのことである。そこで、通常、還元試験を行うグローブボックス内雰囲気と同等の雰囲気条件として、高純度アルゴンガスをカバーガスとして用いることとする。

1.5還元操作後の放置時間、温度

還元反応終了後の生成物を溶融塩中に静置する時間と温度条件について、既往文献を調査した。その結果、静置時間は24時間^[4]、温度は550°Cおよび650°C^[4]であった。なお静置した場合の還元生成物は、静置温度が高いほど凝集する傾向があると言われている。

以上より、還元操作後の放置時間24時間、温度700°Cを選定することとする。

2. 実験方法

2.1 試験装置および方法

2.1.1 試験装置

試験装置の概略を図 2.1 に示す。本装置は外側から、伝熱容器、保護容器、ルツボ、メッシュホルダが設置された多重容器構造となっている。

ルツボ内の塩は、図示されていない伝熱容器外側に設置された電気ヒーターによって加熱・溶融する。溶融した塩は試験中攪拌翼により攪拌する。酸化物は、底部が SUS304 製メッシュで構成された円筒（以下メッシュホルダと記す）に装荷し、このメッシュ上に保持することとなる。

メッシュ構造が採用されている理由は、試験後にメッシュホルダを引き上げた際のメッシュ上の還元生成物とルツボ内の溶融塩との分離を狙っていることによる。

なお攪拌によって溶融塩飛沫が装置内に飛散する恐れがあるため、ルツボ上部にはルツボカバーを設置している。

2.1.2 使用試薬

(1) LiCl

関東化学製 無水 特級。純度は 99.0% 以上のものを使用する。

(2) Li インゴット

本荘メタル(株)製、純度 99.8%、Ar ガス封入ラミネート袋入り、 $\phi 4 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}^l$ の円柱状のものを使用する。試験時は必要な長さ（約 1 cm）に切断して使用する。

(3) ウラン酸化物

英國核燃料公社(BNFL)製二酸化ウラン、 ^{235}U 含有率 0.714%、O/U 比 2.001、密度 10.37 g/cm^3 、寸法 $\phi 8.2 \text{ mm} \times 10.4 \text{ mm}^l$ のものを、ボロキシデーションを考慮し、後述するばい焼酸化により U_3O_8 粉末としたものを使用する。

2.1.3 試薬量

(1) LiCl

10mol (424g)

(2) U₃O₈

3.09 × 10⁻²mol (26.0g) (添付資料1参照)

(3) Li

0.556mol (3.86g) (添付資料1参照)

2.1.4 試験前準備

初めに、2.1.2(3)のウラン酸化物を粉碎後、分級し、100～250 μm の粉体とした。次にこれを大気中、850°Cで3時間加熱してLi還元の出発物質となる酸化物試料を得た。加熱に用いたマッフル炉の外観を図2.2に示す。

LiCl 10mol を秤量し、ルツボにルツボカバーを設置後、顆粒状の LiCl を装荷し、水分を除去する目的で 500°C、10 時間加熱した。その後 650°Cまで昇温して塩を溶融させた後、自然冷却した。還元試験ではこれを再び 650°Cに昇温して浴塩として使用した。

酸化物試料は、メッシュバスケットに装荷後、これを凝固した状態の LiCl 直上に設置・保持し、650°Cまで昇温させた後、溶融した塩中に浸漬させ試験に供した。

2.1.5 還元試験

Li は 11 回に分けて投入・添加するため、総量を 11 分割し、10 分毎に 1 回ずつ溶融塩中に投入した。10 回目までは酸化物試料と Li の酸化還元反応式に基づき、酸化物試料（後述するように U₃O₈）の 16 倍モル等量の Li を各回で均等になるように投入・添加し、最終 11 回目に残りの Li を投入・添加した。

Li 投入中の 100 分間は、攪拌翼の回転数を 500rpm、投入後は試験終了まで 900rpm 一定とした。ただし、溶融塩のサンプリング時（開始後 2、4、6 時間および試験終了直前）は、装置構造の制限から攪拌機を取り外す必要があるため、約 10 分

間攪拌を停止しさせた。なお Li 投入時間も含めて試験時間は 8 時間とした。

2.1.6 塩中静置

試験後、攪拌を停止させ、溶融塩温度を 650°C から 700°C として生成物を塩中で 24 時間静置した。静置後、メッシュバスケットを溶融塩中より引き上げ、700°C で 1 時間保持し自由落下により溶融塩をできるだけメッシュから除去した後、室温まで自然冷却させた。

2.2 還元生成物および塩の分析

試験中の塩中 Li_2O 濃度、還元率、生成物に付随した塩（メッシュにおける自由落下により取りきれずに生成物と混在する塩）の LiCl 、 Li_2O および Li 組成を分析した。分析対象と分析方法および測定項目をまとめて表 2.1 に示す。 Li_2O 濃度および還元率の分析フローを図 2.3 に、塩組成の分析フローを図 2.4 に示す。また分析方法毎にそのフローをまとめて図 2.5 に示す。

各分析方法の詳細を以下に述べる。

2.2.1 還元生成物の塩含有量

試料を分取して重量を測定し ($W_s[g]$) 蒸留水に溶解した後、あらかじめ重量を測定した孔径 $0.45 \mu\text{m}$ の濾紙 ($W_f[g]$) で濾過する。溶解促進のため、必要に応じ超音波を使用することもできる。濾過後の濾紙は 70°C で 2 時間乾燥させ、重量を測定する ($W_d[g]$)。濾液は後述する Li_2O 濃度測定用の試料とする。 W_f と W_s の合計から、乾燥後の不溶解物を含んだ濾紙重量 (W_d) を差し引いたものが、濾過の際に溶解し、濾紙に残留しなかった塩である。なお塩含有率 $R_{salt}[\%]$ は以下の式から求められる。

2. 2. 2 Li₂O 濃度

Li_3O は、以下のように水と反応し、アルカリ性の LiOH となる。



このため、以下のような反応を利用した中和滴定で LiOH を定量することにより、
Li₂O 量が評価できる。



すなわち Li_2O 量は、滴定で消費した HCl の $1/2$ 当量となり、以下に記すように滴定量から Li_2O 濃度を求めることができる。

試料を蒸留水に溶解して一定量 ($V [ml]$) メスアップする。還元生成物を溶解

後残渣が残る浴塩の場合は、2.2.1項と同様な操作により正味の塩重量を求める。

メスアップした試料から必要量 (V_n [ml]) を正確に分取し、中和指示薬の 0.04w/v% BTB (プロモチモールブルー) 溶液を数滴添加後、0.01~0.1N HCl で滴定する。

試料の中和に要した HCl の規定度を x [N]、滴定量を V_a [ml] とすると、 Li_2O 濃度 C_n [mol%] は次式から求められる。

$$C_n = \frac{\frac{x}{2000} \cdot \frac{V_m}{V_n} \cdot V_a}{\frac{x}{2000} \cdot \frac{V_m}{V_n} \cdot V_a + \left[W_f + W_s - W_d - \frac{x}{2000} \cdot \frac{V_m}{V_n} \cdot V_a \times [\text{Li}_2\text{O}] \right] / [\text{LiCl}]} \times 100 \quad \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (2.4)$$

ここで、 $[\text{Li}_2\text{O}] = 29.88 \text{ g/mol}$ 、 $[\text{LiCl}] = 42.394 \text{ g/mol}$ である。なお試料を蒸留水に溶解した際、 Li_2O 、Li とも LiOH となるため、Li が共存する場合には Li と Li_2O との区別はできない。Li の水との反応は以下の通りであるので、中和滴定の際、Li は Li_2O の 2 倍当量に対し、当量の HCl を消費することになる。



2.2.3 還元率

還元率は次の 2 通りの方法で評価する。

(1) 酸溶解法

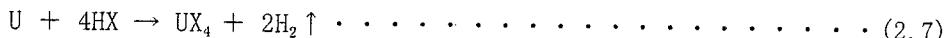
分取した試料を HCl に溶解後、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ の濾紙を用いて濾過する。不溶解分は、濾紙とともに HNO_3 に浸して不溶解分全量を溶解する。HCl 溶解分は U、 HNO_3 溶解分は UO_2 と判断し、それぞれ一定量メスアップ後 ICP-AES で U 濃度を測定してその結果から還元率を評価する。

U および UO_2 の試料の ICP-AES による U 濃度とメスアップ量を各々 C_u [ppm]、 V_u [ml]、 C_{UO_2} [ppm]、 V_{UO_2} [ml] とすると、還元率 R_{red} [%] は(2.3)式で求められる。

$$R_{\text{red}} = C_u \cdot V_u / (C_u \cdot V_u + C_{\text{UO}_2} \cdot V_{\text{UO}_2}) \times 100 \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (2.6)$$

(2) ガスビュレット法

還元生成物とハロゲン系の酸を反応させ、発生 H_2 量から反応に寄与した U (すなわち金属としての U) 量を評価する。ハロゲン元素を X とした場合の反応を以下に示す。



次に、反応後の溶液を回収して硝酸 (HNO_3) などで残渣を溶解後、ICP により U 量（すなわち U 全量）を測定・評価する。これらの U 量から以下のように還元率を評価する。

ガスビュレット装置のビュレットと水準管を隔てる遮断液は蒸留水とする。 H_2 発生量を V_{H_2} [リットル]、分析時の温度を T [K]、気圧を P [atm]、温度 T における水蒸気圧を p [atm] とすると、 H_2 モル数 n_{H_2} [mol] は次式から求められる。

ここで R は気体定数 ($=0.08206[\text{リットル}\cdot\text{atm}/(\text{K}\cdot\text{mol})]$) である。 (2.7) 式からわかる通り、1 モルの金属 U が反応すると $1/2$ モルの H_2 が発生する。金属 U の重量を $W_u[\text{g}]$ とすると、

一方 ICP で定量した U 重量を $W_{\text{TOTAL-}U}[\text{g}]$ とすると、還元率 $R_{\text{red}}[\%]$ は次式で評価できる。

2.2.4 塩中 Li 化合物組成

2.2.1 項で求めた還元生成物の付着塩量のうち、Li 化合物の組成をさらに詳しく評価する方法について以下に示す（還元生成物の水洗前重量測定の詳細操作については 2.2.1 項を参照のこと）。

(1) 数式法

重量測定後の還元生成物を蒸留水に溶解する。これを濾過後、濾紙上の残留物を乾燥して再度重量測定する。水溶解前後の重量差 ΔW は LiCl、Li、Li₂O の総量であると見なせる。

ΔW : 水溶解前後の重量差 [g]

W_0 : 水溶解前の試料重量 [g]

W_{DRY} : 水溶解→乾燥後の試料重量[g]

W_{Li} : 試料中に含まれていた金属 Li [g]

W_{L0} ：試料中に含まれていた $\text{Li}_2\text{O}[\text{g}]$

w_{LC} ：試料中に含まれていた LiCl [g]

一方濾液は、一定量メスアップ後、中和滴定と ICP 測定の試料に分け、各々分析を行う。

中和滴定では Li と Li_2O の分離はできないが、使用した塩酸のモル数と、Li と Li_2O のモル数の総量は等価かつその値は一定である。したがって中和滴定で既知となったモル総数と、未知のままの Li と Li_2O の各モル数の間に次式が成立する。

$$(V_f/V_t) \cdot (a \cdot V_{HC}/1000) = M_{Li} + 2M_{Lo} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (2.12)$$

V_f : 濾液のメスアップ量 [ml]

V_t : 滴定分析試料量 ($= V_f$ からの分取量) [ml]

a : 滴定に使用した塩酸の規定度 [mol/l]

V_{HC} : 滴定に要した塩酸の量[mL]

M_{Li} : 濾液中に含まれていた金属 Li [mol]

$M_{\text{Li}_2\text{O}}$: 濾液中に含まれていた Li_2O [mol]

$$\text{Li} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \frac{1}{2}\text{H}_2 \uparrow$$

また ICP では Li、 Li_2O 、 LiCl 全体の Li 成分のみの重量が定量できる。中和滴定と同様、測定結果から求められる Li 総量と、各々の Li 化合物中の未知の Li 量の間に次式が成立する。

V_f : 前出 (=濾液のメスアップ量 [ml])

w_{LiCl} : 前出 (= 試料中に含まれていた LiCl [g])

M_{Li}: 前出 (= 試料中に含まれていた Li [mol])

M_{LiC}: 前出 (= 試料中に含まれていた Li₂O [mol])

[Li] : Li の原子量 ($\equiv 6.941 \text{ [g/mol]}$)

[LiCl] : LiCl の分子量 ($= 42.394 \text{ [g/mol]}$)

[Li₂O] : Li₂O の分子量 (=29.882 [g/mol])

Li、LiCl、 Li_2O の各モル数は、上記3式から求められる。

(2) ガスビュレット法

還元生成物と H_2O との反応により発生する H_2 量から金属 Li 量を評価する。反応式は以下の通りである。



したがって (2.5) 式により算出した H_2 を n_{H_2} (mol) とすると Li 量 ($=W_{Li}$) は次式で求められる。

初めに還元生成物の水洗前の重量を秤量する。ガスピュレットで上記の反応が終った後、反応容器より溶液を回収し残渣を濾過し、中和滴定で濾液の Li と Li_2O の総量を定量して(2.15)式で求めた Li 重量を差し引けば Li_2O 量 ($=w_{10}$) が求められる。

残渣は乾燥後秤量することで、水洗前の重量との差を LiCl、Li、 Li_2O の総量 (= ΔW) と見なせる。 W_{Li} 、 W_{LO} を ΔW から差し引けば、残りの LiCl 重量 (= W_{LO}) が求められる。

3. 実験結果および考察

3.1 実験結果

3.1.1 U_3O_8 の調製

ばい焼前後のウラン酸化物を図 3.1 に示す。ばい焼前の UO_2 粒子は、数百 μm 程度の大きさの不定形で表面に凹凸はあるが緻密である様子が観える。一方、ばい焼後のウラン酸化物粒子は、大きさや形状はほとんど変化していないが、表面がひび割れ、緻密さが失われている。なお、予備調査として試験開始前に調整したウラン酸化物をメッシュバスケットに投入した結果、一部はメッシュ (#325) を通過してしまうことが確認されたことから、この酸化物は比較的脆く、割れにより生じた小粒子はメッシュを通過する大きさ、すなわち $45\mu\text{m}$ 以下であることを確認した。

得られたウラン酸化物の X 線回折測定結果を図 3.2 に示す。解析の結果、生成した酸化物は U_3O_8 であり、 UO_2 のばい焼酸化により、目標としていた出発物質 U_3O_8 が得られることを確認した。

3.1.2 還元試験

(1) 塩中 Li_2O 濃度

図 3.3 に試験中にサンプリングした塩中の Li_2O 濃度*の時間変化を示す。Li は試験開始から 100 分間のうちに分割投入・添加しているが、試験開始 4 時間後には塩中 Li_2O 濃度は還元率 100%に相当する濃度に達し、還元反応が終了していると推測される。

* 100%還元が進行した場合の塩中 Li_2O 濃度は以下の通り算出している。

本試験で使用した酸化物が全量 U_3O_8 であると仮定すると、これを全量還元するために必要な Li は 3.43g ($=0.4944\text{mol}$) となり（添付資料 1 参照）、還元反応により生成する Li_2O は $0.4944\text{mol}/2=0.2472\text{mol}$ である。さらに飽和溶解度分の余剰 Li 0.43g ($=6.195 \times 10^{-2}\text{mol}$) は、2.2.2 項で述べたように、分析時の H_2O との反応では Li_2O の場合の $1/2$ モル等量の LiOH しか生成しない。このため中和滴定によって見かけ上 Li が Li_2O として検出される場合、実際の Li 量 [mol] の半分 ($=3.098 \times 10^{-2}\text{mol}$) が Li_2O 量と考えられる。したがって Li_2O は実際に生成すると見込まれる量 (0.2472mol) と、余剰 Li による見かけ上の量 ($3.098 \times 10^{-2}\text{mol}$) を合わせて 0.278mol とした。これに対し、サンプリングによる塩の減量を無視し、初期量の 10mol により Li_2O 濃度を評価すると 2.7mol/l となる。

(2) メッシュの破損状況

還元試験後の目視観察では、メッシュ部が破損し、還元生成物はるつぼ底部に沈殿していた（図 3.4）。破損した底部を分解した結果、図 3.5 に示すように、外周部の補強板に挟まれていた部分のメッシュは健全な状態を保っていた（ただし、分解のためメッシュは切断している）。メッシュ重量は約 1g であり、回収したメッシュ重量は 0.57g であったことから、破損、脱落した中央部のメッシュ重量は、約 0.4g であると考えられる。

(3) 還元生成物および付着塩

還元生成物は、るつぼ底部に沈殿していたものの他、メッシュバスケット内側面とメッシュ底部に付着していた。これら還元生成物の還元率と塩含有率を表 3.1 に示す。

塩含有率については、酸溶解法とガスビュレット法との結果に大きな差は見られない。一方、還元率については、とくに底部付着物で 2 つの方法に差が見られる。

また酸溶解法による還元率測定では、破損したメッシュの挙動を調べるため、U 以外に Fe についても測定した。還元生成物中の U と Fe の組成比を表 3.2 に示す。内側面付着物および底部付着物については、未還元（酸化物）U の方が還元された U（金属）より多く含まれていること、いずれの生成物についても未還元物より還元物中に Fe が多く含まれていることがわかる。

さらに付着塩中の Li 化合物組成について、数式法およびガスビュレット法で評価した結果を表 3.3 および表 3.4 に示す。なお表 3.3 のカッコ内に示した数値は、数式法の中和滴定による測定において、生成した LiOH が全て Li₂O と H₂O の反応 ($\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH}$) によるものと仮定して 2.2.2 項の方法に基づいて評価した結果である。両者の分析方法の結果に大きな差はなく、いずれの還元生成物も付着塩の 97% 以上が LiCl で占められ、Li₂O が数%、金属 Li は極めて微量であった。なおガスビュレット法では、Li 定量後に還元率の測定もできるため、同一試料についてガスビュレット法で塩含有率、Li 化合物組成比、Li₂O 濃度および還元率を決定できる。ただし実際には同一試料の測定は、特に U が Li 定量の際に H₂O

で再酸化される懸念があることから、付着箇所が同じであっても、試料を Li 定量と還元率測定で個別に準備、測定した。このためガスビュレットで Li を定量した時の塩含有率と Li 組成比から、還元率を測定する試料に含まれる Li 量を評価、これに相当する発生 H_2 を予想して実測 H_2 量から除いた分を、U の反応によるものと見なした。

3.2 考察

3.2.1 U_3O_8 の調整

UO_2 を焙焼することにより U_3O_8 が得られることが確認できた。出発物質である UO_2 はペレットを破碎、分級し平均粒径 100~250 μm のものを用いたが、ばい焼後に得られた U_3O_8 は微細化し易く、メッシュを通過する状態であった。このため現状の還元生成物を回収する容器の構造（メッシュバスケット）では、回収が困難であることがわかった。また試験においてメッシュが破損していたことからも、微細な酸化物粉を還元する場合は、回収容器の構造・方法について今後検討する必要があると考えられる。

3.2.2 還元率

浴塩の Li_2O 濃度から予測した還元率が 100% であったのに対し、還元生成物の U と U_3O_8 の組成比から求めた還元率は、付着箇所や分析方法により差がみられた。以下に項目毎に還元率の違いについて整理する。

(1) 対象試料による差

塩中 Li_2O 濃度から評価した還元率は 100% である。一方還元生成物から評価した還元率は、採取した場所や評価方法によっても異なり、酸溶解法で 11.8%~63.6%、ガスピュレット法で 14.9%~57.4% で、総じて 12%~65% の範囲の差がある。

塩中 Li_2O 濃度による評価は、試験当初の 8 時間にについて 2 時間毎にサンプリングした塩を用いて行っているのに対し、還元生成物による評価では、還元 8 時間 + 高温静置 24 時間終了後に回収・分析した試料によるもので、対象試料により時間的な条件が異なっている。とくに還元生成物については、700°Cでの塩中の静置中にメッシュ材質（SUS316）の主成分である Fe と反応、合金生成によって還元生成物の状態が変化した可能性があり、これが差異の原因となった可能性もある。今後、この原因を熱力学的計算や試験により追求するとともに、還元により生成する金属と反応し難いメッシュ材を選定する必要がある。

(2) 分析方法による差

内側面付着物は酸溶解法 11.8%に対し、ガスビュレット法 14.9%で顕著な差はないが、るつぼ沈殿物は酸溶解法の測定結果の方が高く、メッシュホルダ底部付着物はガスビュレット法の方が高い。特にメッシュホルダ底部付着物の還元率は、ガスビュレット法 (57.4%) が酸溶解法 (29.2%) の約 2 倍となっている。

表 3.2 に示した通り、Fe 含有率は還元された U の方が未還元 U より高いことから、破損したメッシュは還元された U と合金化している可能性がある。

(3) 付着箇所による差

酸溶解法では還元率は高い方から、るつぼ沈殿物 > 底部付着物 > 内側面付着物の順である一方、ガスビュレット法では底部付着物 > るつぼ沈殿物 > 内側面付着物となっている。

塩含有率と還元率の関係を図 3.6 に示す。酸溶解法では塩含有率がメッシュホルダ側壁付着物 (38.1%) と底部付着物 (42.3%) で大きな差はないものの、概ね正の相関を示している。しかしガスビュレット法ではるつぼ沈殿物の塩含有率が 79.5% で、メッシュホルダ底部付着物の 43.1% の約 2 倍になっているが、還元率は前者が 51.8%、後者が 57.4% でほぼ同程度となっている。

還元率の差違が分析操作中の曝気などの酸化による場合、塩含有率が高い方が還元生成物の酸化を抑制するため還元率が向上する傾向があると予想される。ガスビュレット法の結果では、塩含有率と還元率の間に明確な相関がみられない。さらに(2)の酸溶解法に関する検討からも、Fe の分配率に一定の傾向が見られることから、各試料間の還元率の違いが分析操作に依存している可能性は小さい（すなわち分析値のばらつきは還元物の不均一性に起因する）と推察される。

3.2.3 メッシュの破損

3.1.2(2)で述べたように、破損したメッシュ重量は約 0.4g と推測される。これに対し表 3.2 から予想される Fe 量は数 g オーダーであり、推測したメッシュ重量を大きく上回る。試験後の目視ではメッシュ以外の損傷は認められなかったが、このことからメッシュ以外、すなわち試験装置の構造材から Fe が溶出している

と考えられる。

メッシュ破損の原因については、還元初期に微粒子である U_3O_8 が Li と反応した際に部分的に Fe と U の最低共晶温度である 725°C を超えたか、あるいは 100% 還元された U が 700°C での塩中での静置中に Fe と反応した可能性が考えられる(図 3.7 に Fe-U 状態図を示す)。

なお Fe の溶出量は数 g と予想されるため、溶融塩と装置構造材との接触面積(約 250cm^2) から構造材の減肉厚さは構造材比重を 8 とすると数十 μm と評価できる。

3.2.4 付着塩の組成分析法

図 3.8 にガスビュレット法で求めた $\text{Li}/\text{Li}_2\text{O}$ モル比と、中和滴定による Li_2O 濃度の測定値の数式法/ガスビュレット法の関係を示す*。 Li_2O 濃度に対し Li 濃度が小さいと、ガスビュレット法と数式法の結果は一致する(数式法/ガスビュレット法≈1) が、 Li 濃度が大きくなると、両者の結果は一致しなくなる傾向がある。これは、 Li から生成する LiOH は、もとの Li と等量モルになる($\text{Li} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + 1/2\text{H}_2 \uparrow$) のに対し、 Li_2O では 2 倍モルの LiOH が生成するためである。

以上のように、ガスビュレット法で定量した Li は Li_2O 濃度の測定に影響を与えることが確認された。また、ガスビュレット法でガスの発生により検出された Li は数式法では評価できないことから、 Li 化合物の組成分析にはガスビュレット法が適していることが明らかとなった。

*数式法では、るっぽ沈殿物、内側面付着物とも Li が 0g 以下となった。また底部付着物については、 Li_2O が 0g 以下となった。このため 2.2.4 項 (2.7) 式で前者の試料では $M_{\text{Li}}=0$ 、後者の試料では $M_{\text{Li}}=0$ として Li 化合物のマスバランスを評価した。一方ガスビュレット法では、ガスの発生により Li の存在が確認されたため、評価した Li と中和滴定に要した HCl のモル量から、残りの Li_2O を求め、最後に H_2O との反応前後の重量差により LiCl 重量を決定した。

4. まとめ

乾式再処理で用いられる前処理法としてボロキシデーションを想定し、還元剤として金属リチウムを用いた酸化ウランの還元条件に関する既往文献の調査・整理を行った。また、その結果を参考に還元条件を選定し、酸化ウランの還元試験を行った。得られた知見を以下にまとめる。

①既往文献の調査結果を参考に、溶融塩温度 650°C、攪拌速度 900rpm、攪拌翼形状パドル型 4 枚羽翼（翼径 38mm）、高純度アルゴンガスをカバーガスとした雰囲気、還元操作後の溶融塩中での放置時間 24 時間、放置温度 700°C の還元条件を選定した。

② UO_2 をばい焼した酸化物は U_3O_8 を主成分とするもので、微細粒子になり易い傾向がある。このため、現状のメッシュバスケットではメッシュから生成物が一部落下し、全量回収できない。今後、メッシュバスケット構造の検討を含め生成物の回収方法を検討し、試験により確認する必要がある。

③還元試験において、 Li_2O 濃度から算出した還元率は 100%となる一方、るつぼ沈殿物中に残留する U の ICP-AES 分析結果から算出した還元率は 52%あるいは 64%となった。ICP-AES で分析する前に、酸溶解法では生成物中の U を希塩酸で溶解させているため、この際に U が酸化されている可能性も考えられる。今後は、生成物の分析から還元率を測定する際の前処理法について検討する必要がある。

④生成物を溶融塩中から回収するメッシュバスケットのメッシュ破損は、(1)還元反応の初期に U_3O_8 が Li と活発に反応した際に熱負荷がかかった、(2)塩中静置操作で 700°C に昇温した際、100%還元された U が SUS304 製メッシュの主成分である Fe と反応した等の理由が考えられる。この原因については今後、試験により明らかにしていく必要がある。

表 2.1 分析方法と測定項目

対象試料	方 法	項 目
	酸溶解法 ($\text{U} + \text{xHCl} \rightarrow \text{UCl}_x + \text{x/2 H}_2$)	還元率、Fe/U 比
	ガスビュレット法 ($\text{U} + 4\text{HBr} \rightarrow \text{UBr}_4 + 2\text{H}_2$)	還 元 率
還元生成物		
	①水洗前後の重量差	ガスビュレット法 ①塩含有率
	②中和滴定	①+② 数 式 法 $\text{Li/Li}_2\text{O/LiCl}$ 組成
浴 塩	中 和 滴 定	Li_2O 濃度

表 3.1 還元率および塩含有率測定結果

	酸溶解法		ガスピュレット法	
	還元率 [%]	塩含有率 [wt%]	還元率 [%]	塩含有率 [wt%]
るっぽ沈殿物	63.6	72.1	51.8	79.5
内側面付着物	11.8	38.1	14.9	33.8
底部付着物	29.2	42.3	57.4	43.1

表 3.2 還元生成物中の U と Fe の重量

	生成物	試料中重量[mg]		Fe 含有率 [wt%]
		U	Fe	
るっぽ沈殿物	還元	78.1	57.4	42.4
	未還元 U	44.8	2.2	4.7
内側面付着物	還元	4.6	22.1	82.3
	未還元 U	34.3	1.5	4.2
底部付着物	還元	7.5	14.4	65.8
	未還元 U	18.1	0.4	2.2

表 3.3 数式法による還元生成物の付着塩の Li 化合物組成比

	[wt%]			[mol%]		
	Li	Li ₂ O	LiCl	Li	Li ₂ O	LiCl
るっぽ沈殿物	N. D.	7.6 (2.3)	92.4 (97.7)	N. D.	10.5 (3.2)	89.5 (96.8)
内側面付着物	N. D.	5.1 (1.8)	94.9 (98.2)	N. D.	7.1 (2.5)	92.9 (97.5)
底部付着物	7.2	N. D. (0.6)	92.8 (99.4)	32.3	N. D. (0.8)	67.7 (99.2)

() : 数式法の中和滴定による

表 3.4 ガスビュレット法による還元生成物の付着塩の Li 化合物組成比

	[wt%]			[mol%]		
	Li	Li ₂ O	LiCl	Li	Li ₂ O	LiCl
るっぽ沈殿物	0.07	1.97	98.0	0.42	2.76	96.8
内側面付着物	1.34	4.27	94.4	7.52	5.58	86.9
底部付着物	0.58	1.11	98.3	3.43	1.52	95.1

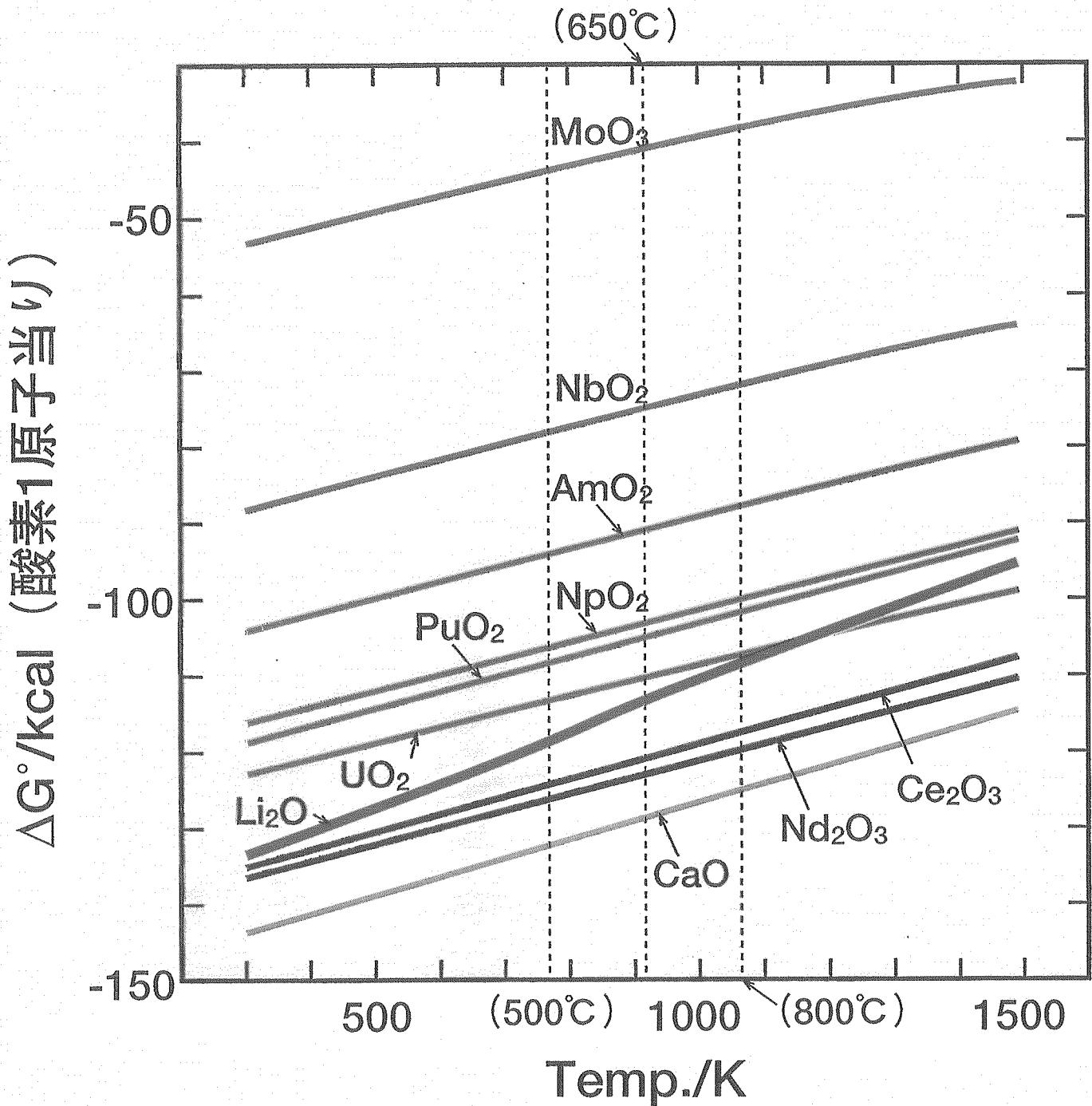


図 1.1 酸化物の標準生成自由エネルギーと温度の関係

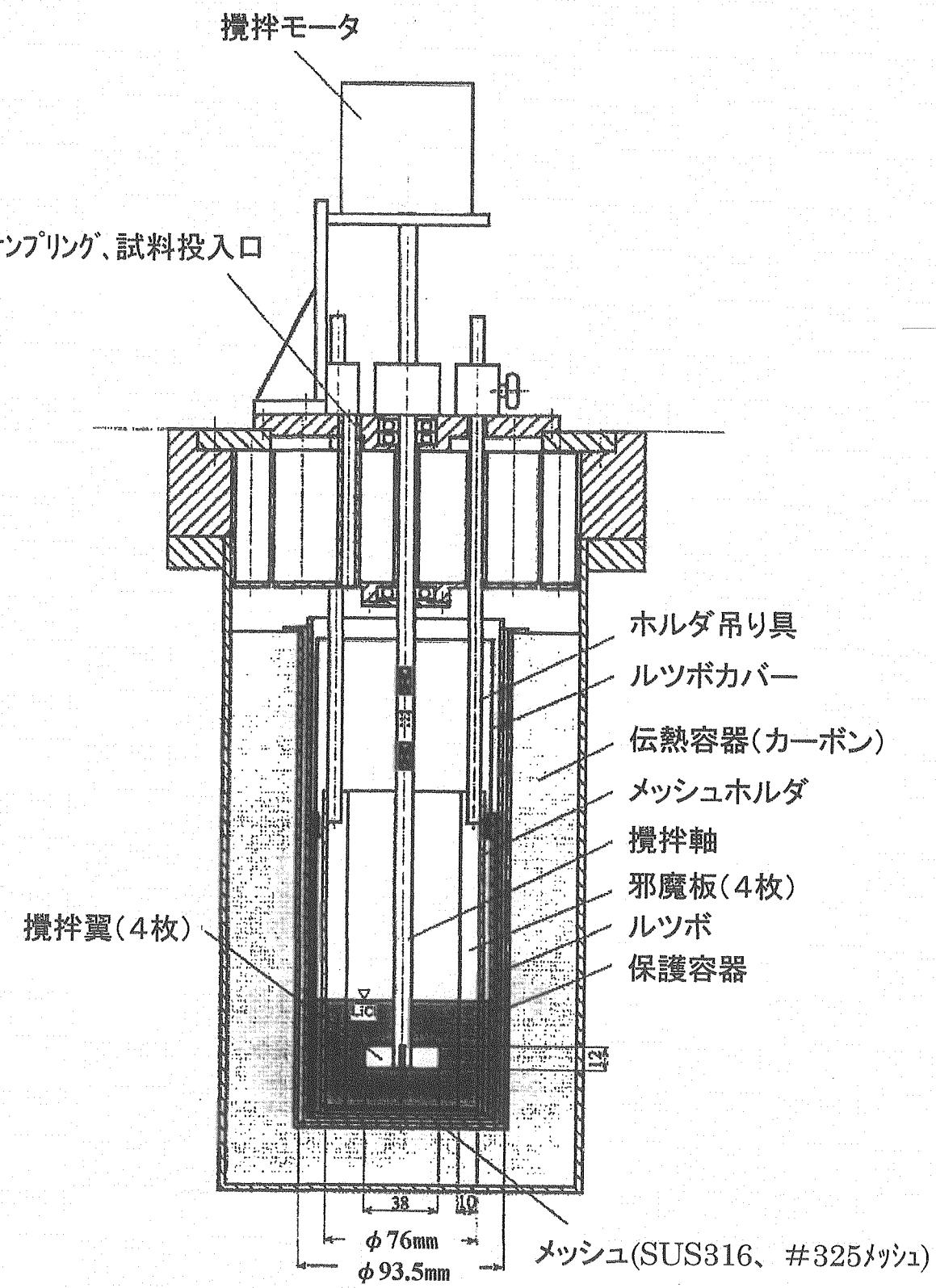
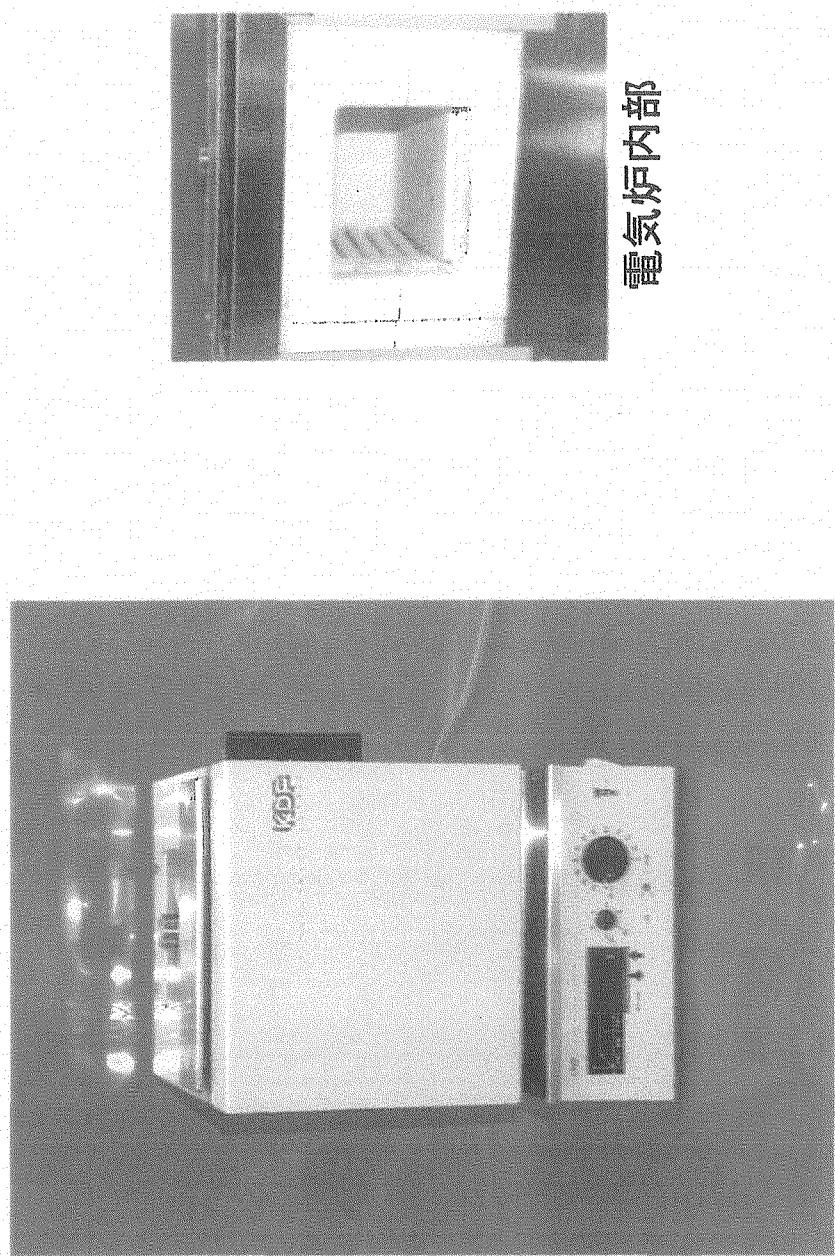


図 2.1 試験装置概略

図 2.2 マッフル炉の外観



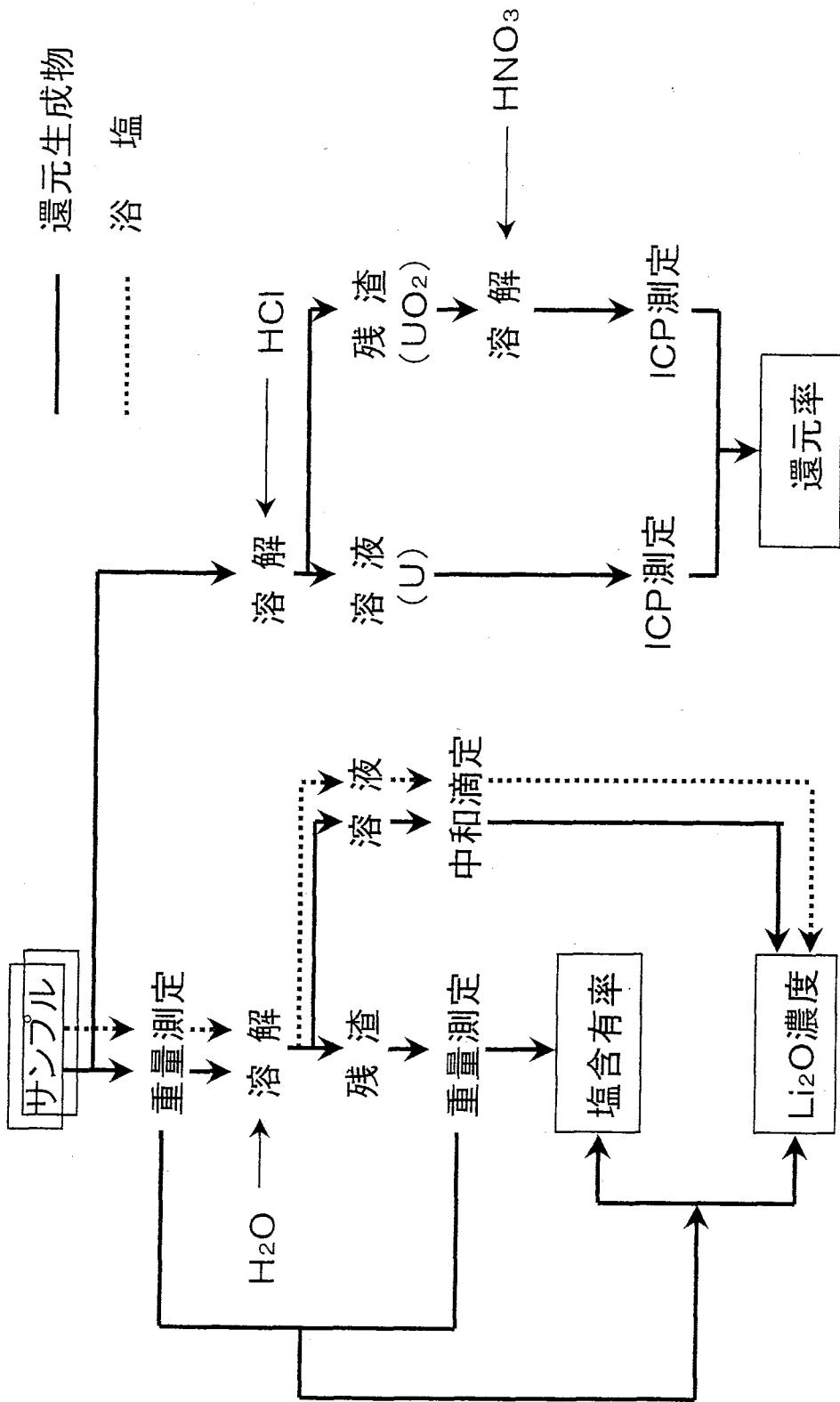


図 2.3 Li_2O 濃度および還元率の分析フロー

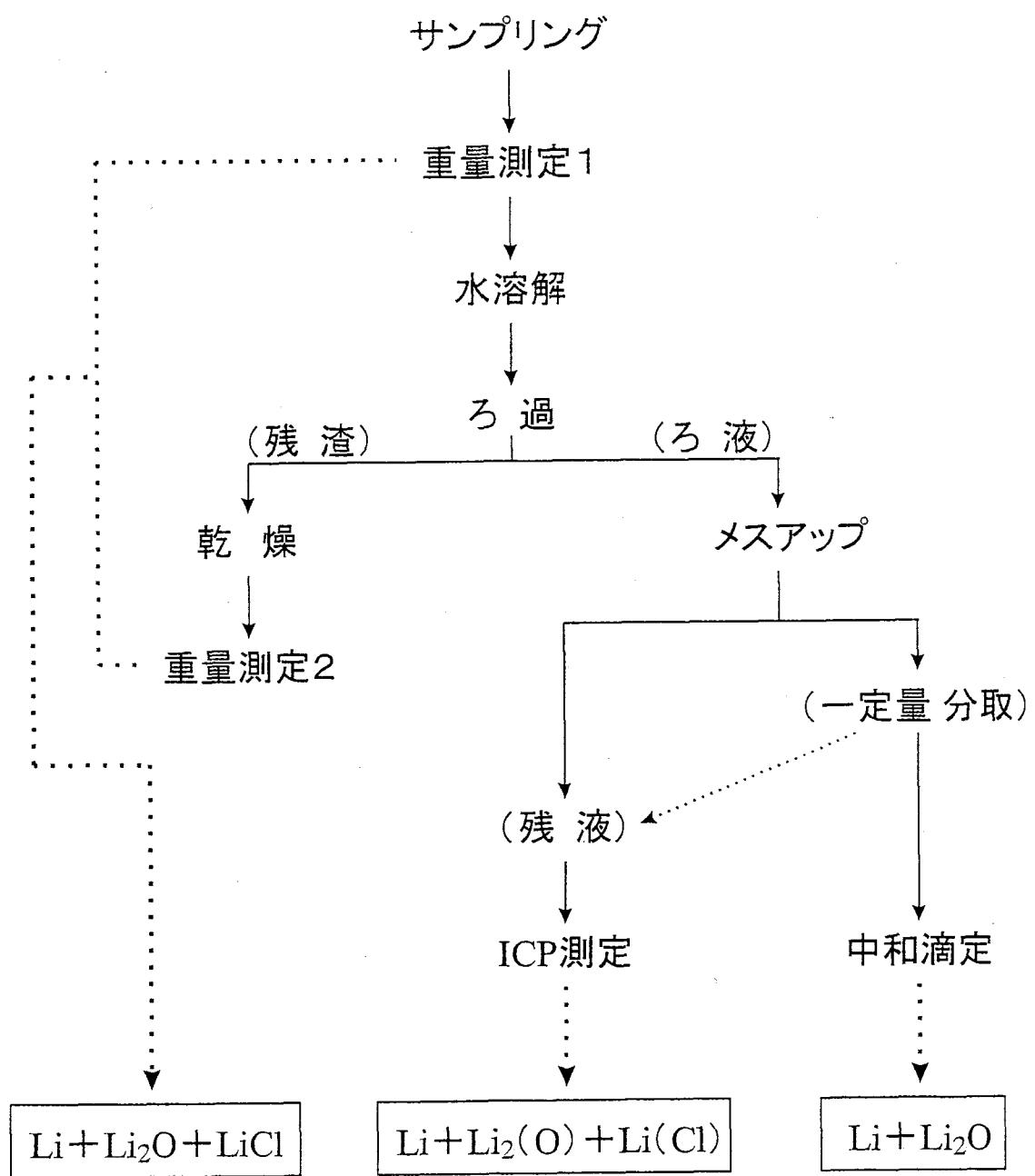


図 2.4 塩組成の分析フロー

主な項目	Li化合物組成およびLi ₂ O濃度		還元率	
	サンプル	(*)	サンプル	サンプル
フロー	サンプル 秤量 水溶解 砂過 (残渣) 乾燥 メスアップ ICP 中和滴定 数学的評価 (連立方程式を利用)	ガスビュレット (H ₂ O→) H ₂ 定量 水溶液回収 砂過 (ろ過) メスアップ ICP 中和滴定 数学的評価 (連立方程式を利用)	サンプル 秤量 ガスビュレット (HX→) H ₂ 定量 溶液回収 砂過 (ろ過) メスアップ ICP 中和滴定 数学的評価 (連立方程式を利用)	(HCl→) 溶解 残渣 (還元U) (HNO ₃ etc→) 金溶解 ICP 還元率
対象試料	浴塩および還元生成物	ガスビュレット法	還元生成物	酸溶解法
分析方法	数式法			

図 2.5 分析方法と分析フロー

図3.1 ばい焼前後のウラン酸化物の外観

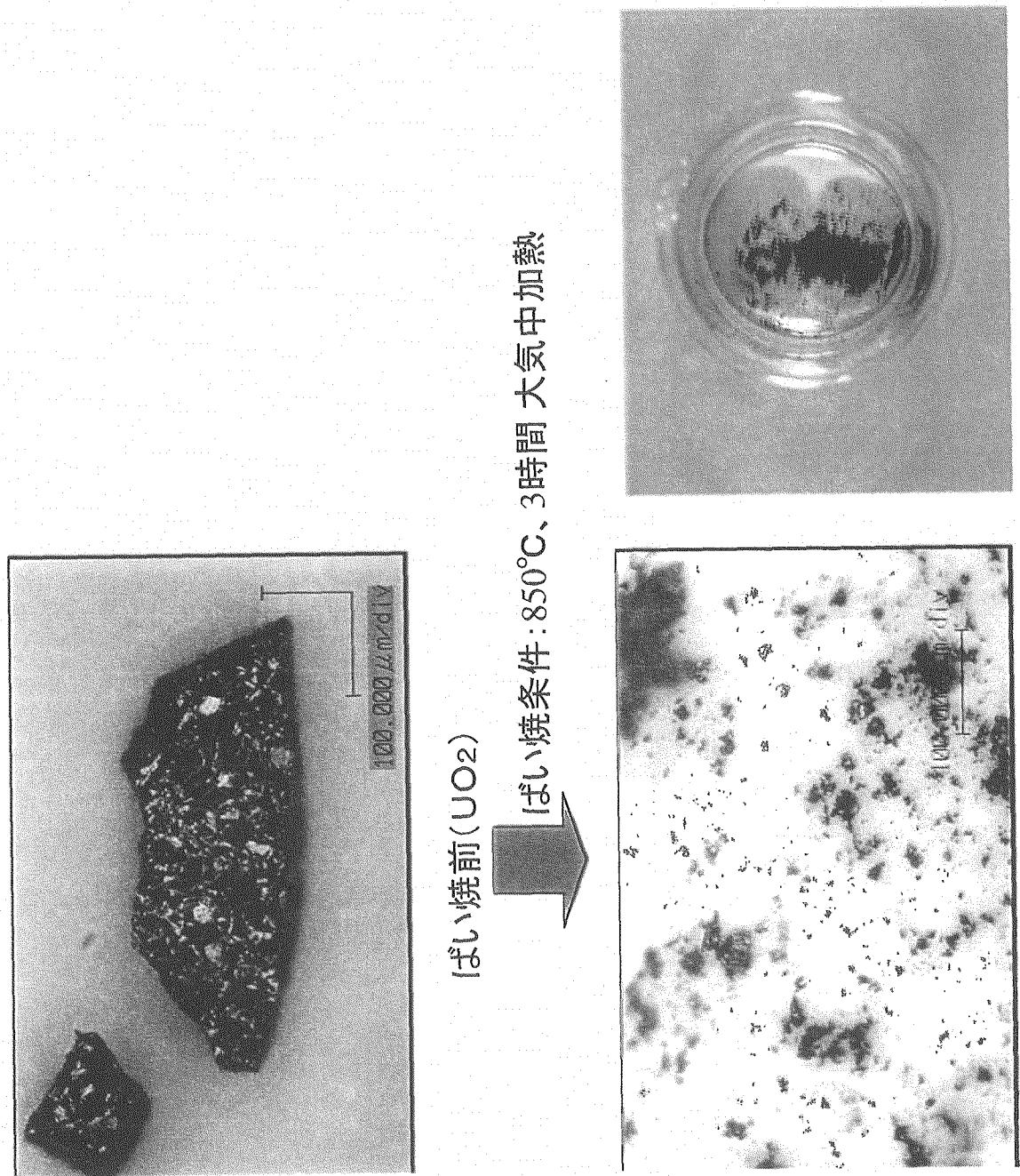
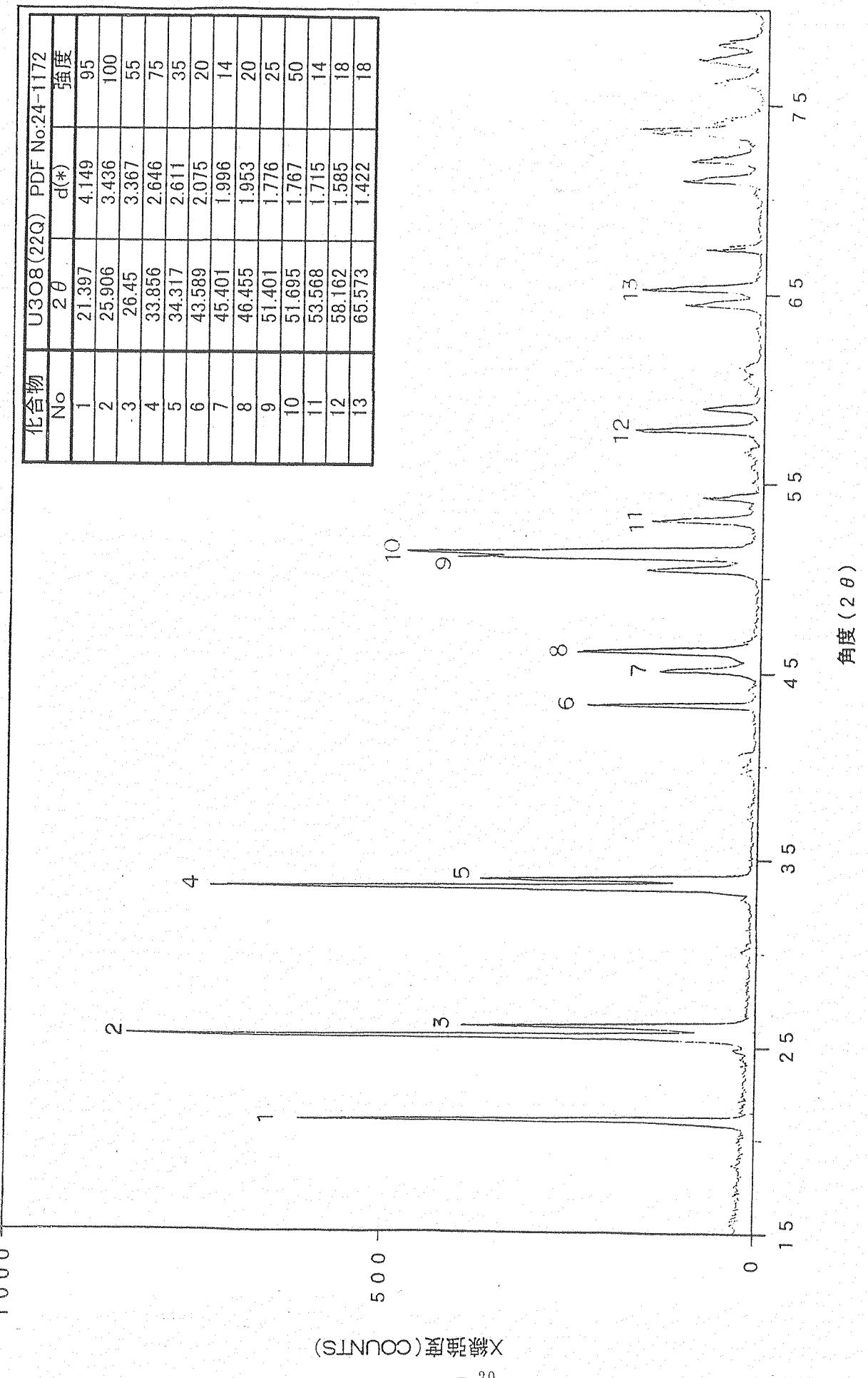


図 3.2 X 線回析結果



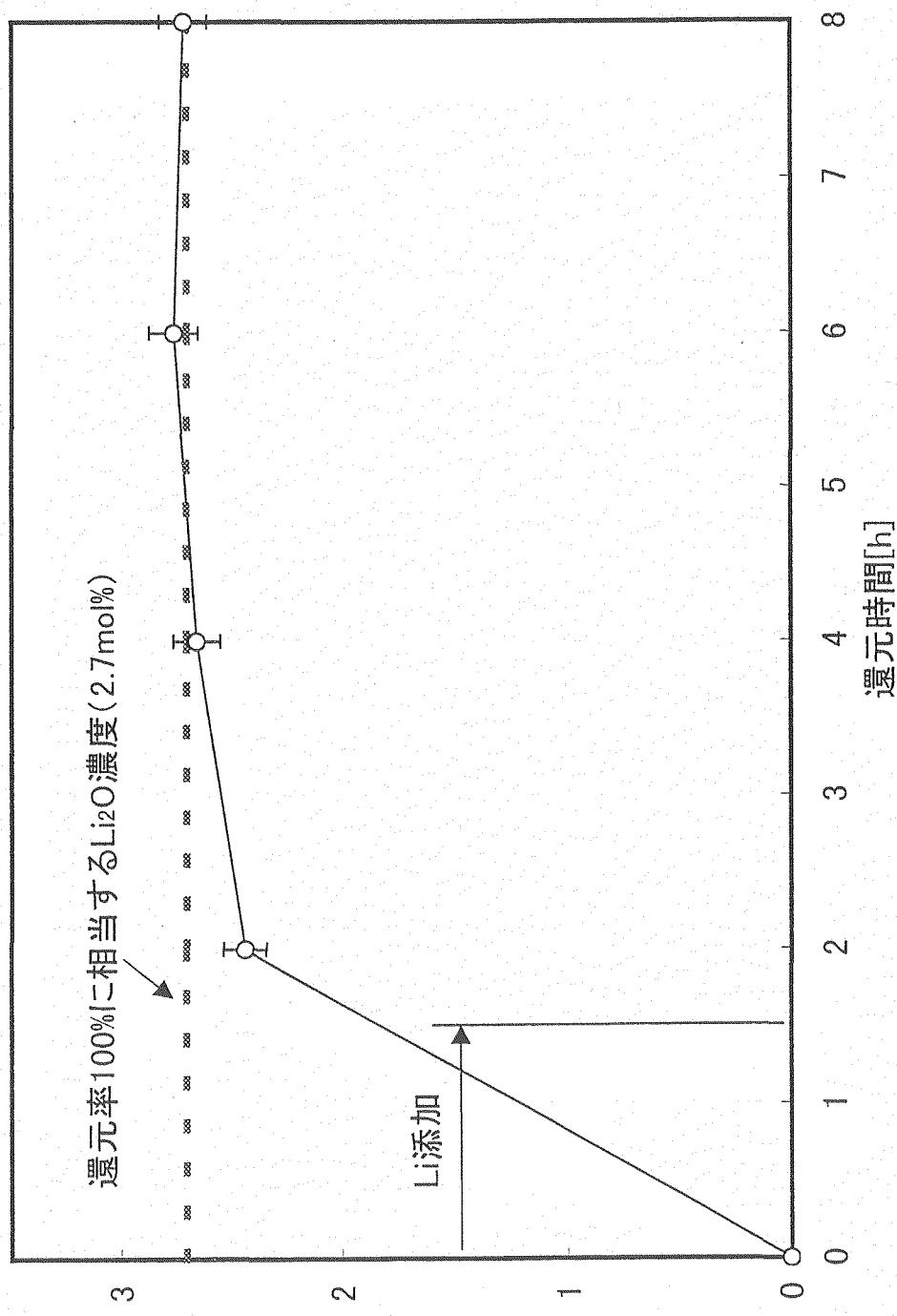
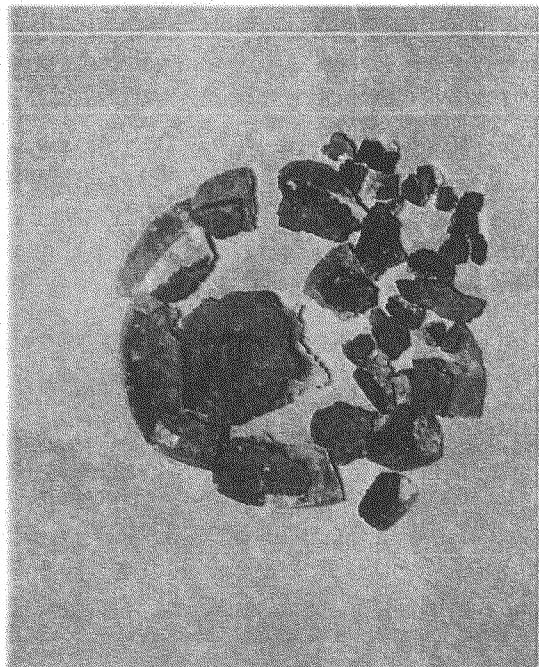
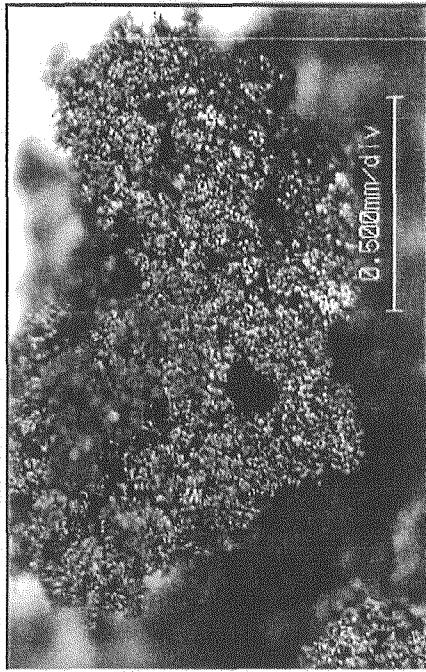


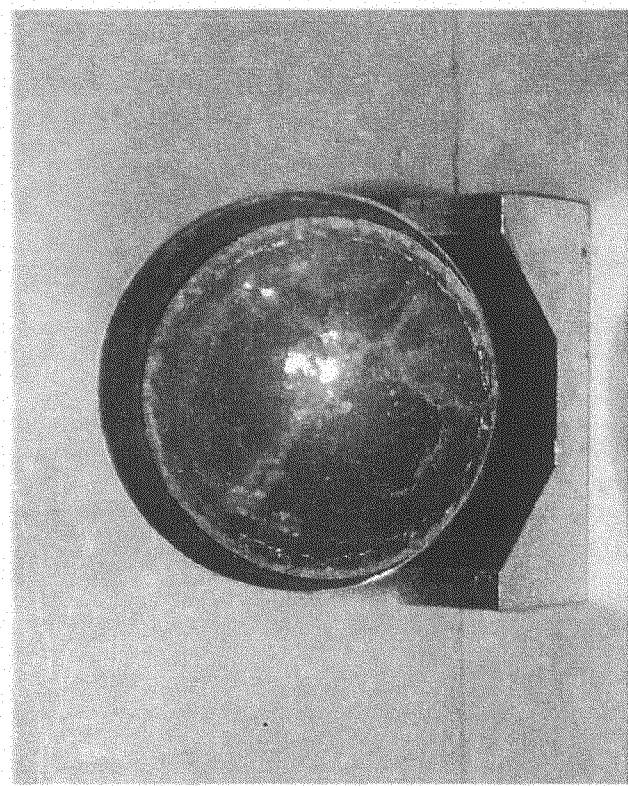
図3.3 還元試験時のLi₂O濃度変化



るつぼ底部に沈降した還元生成物
(写真左より解体して回収)



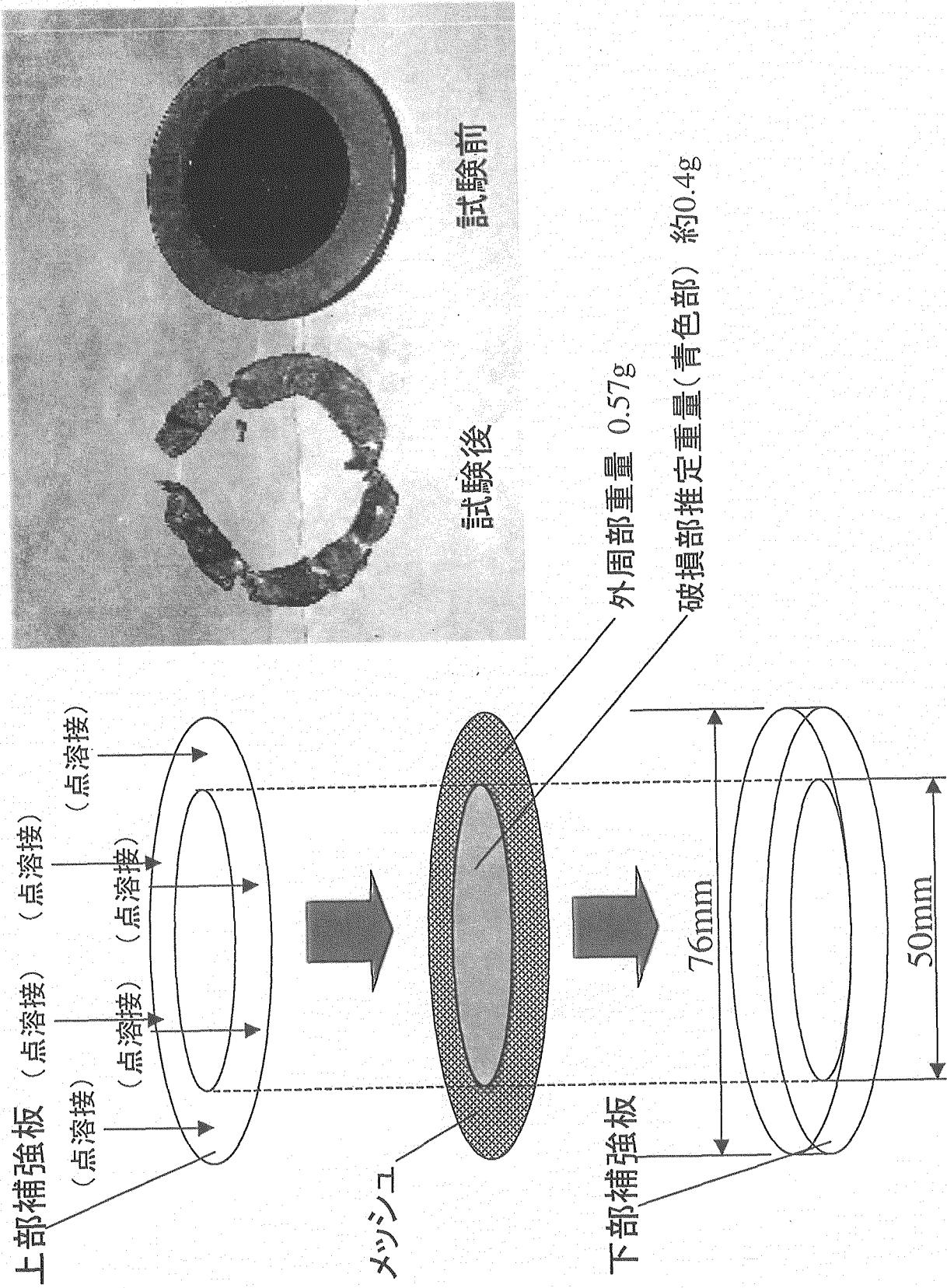
るつぼ底部に沈降した還元生成物
(付着塩 水洗除去後)



るつぼ内に保持された浴塩表面

図3.4 還元試験後の浴塩および還元生成物の外観

図3.5 メッシュホールダ底部構造と試験前後のメッシュの外観



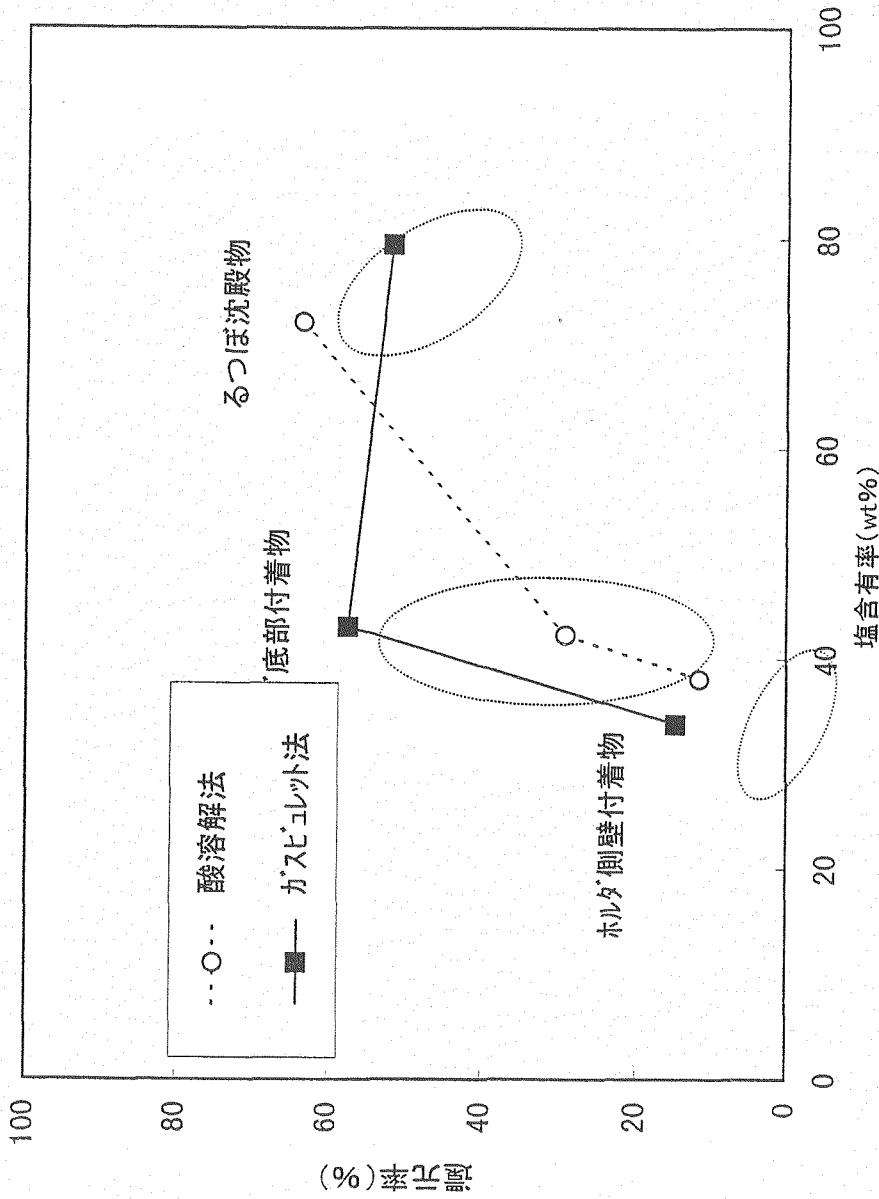


図3.6 還元生成物の塩含有率と還元率の関係

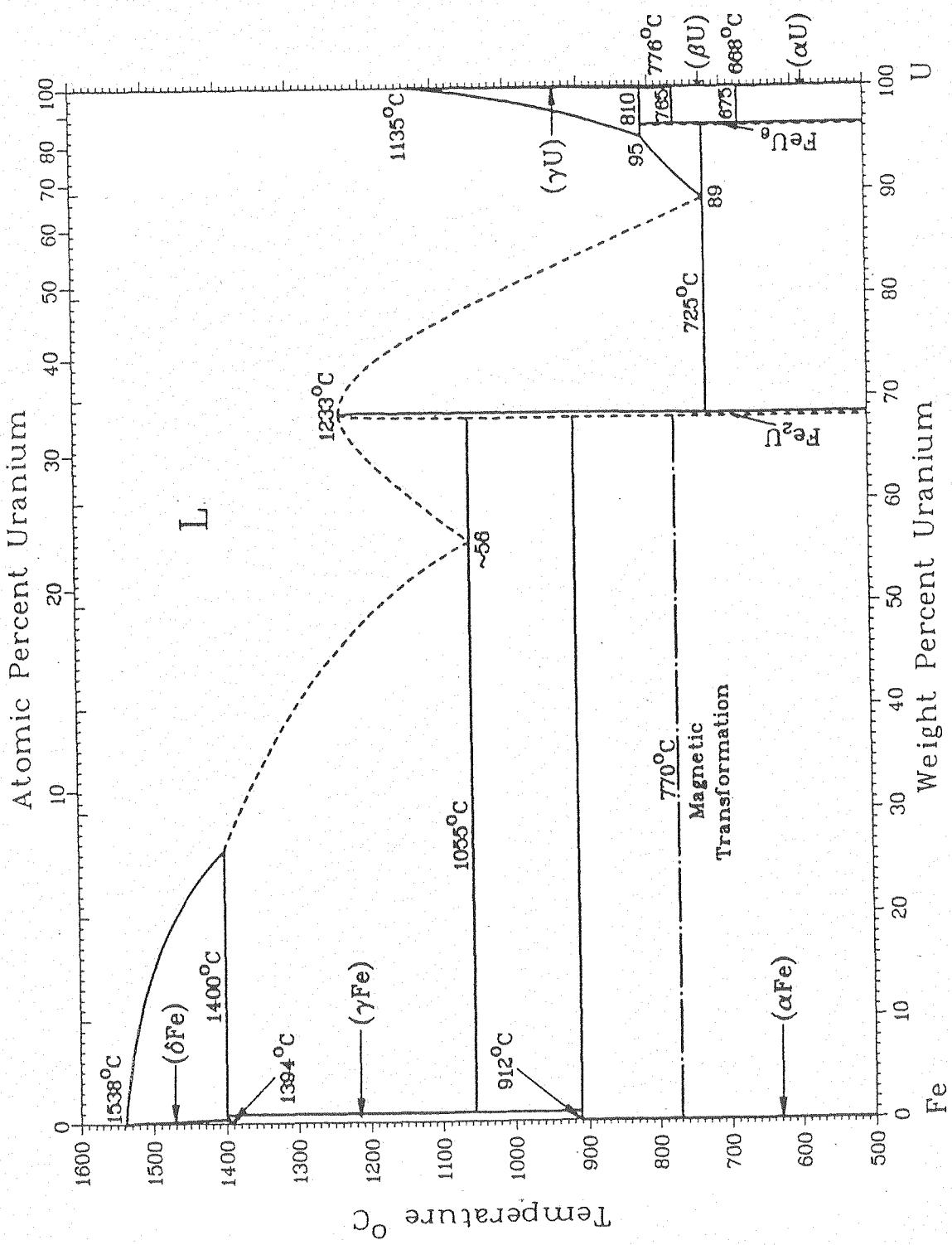


図 3.7 Fe-U 状態図

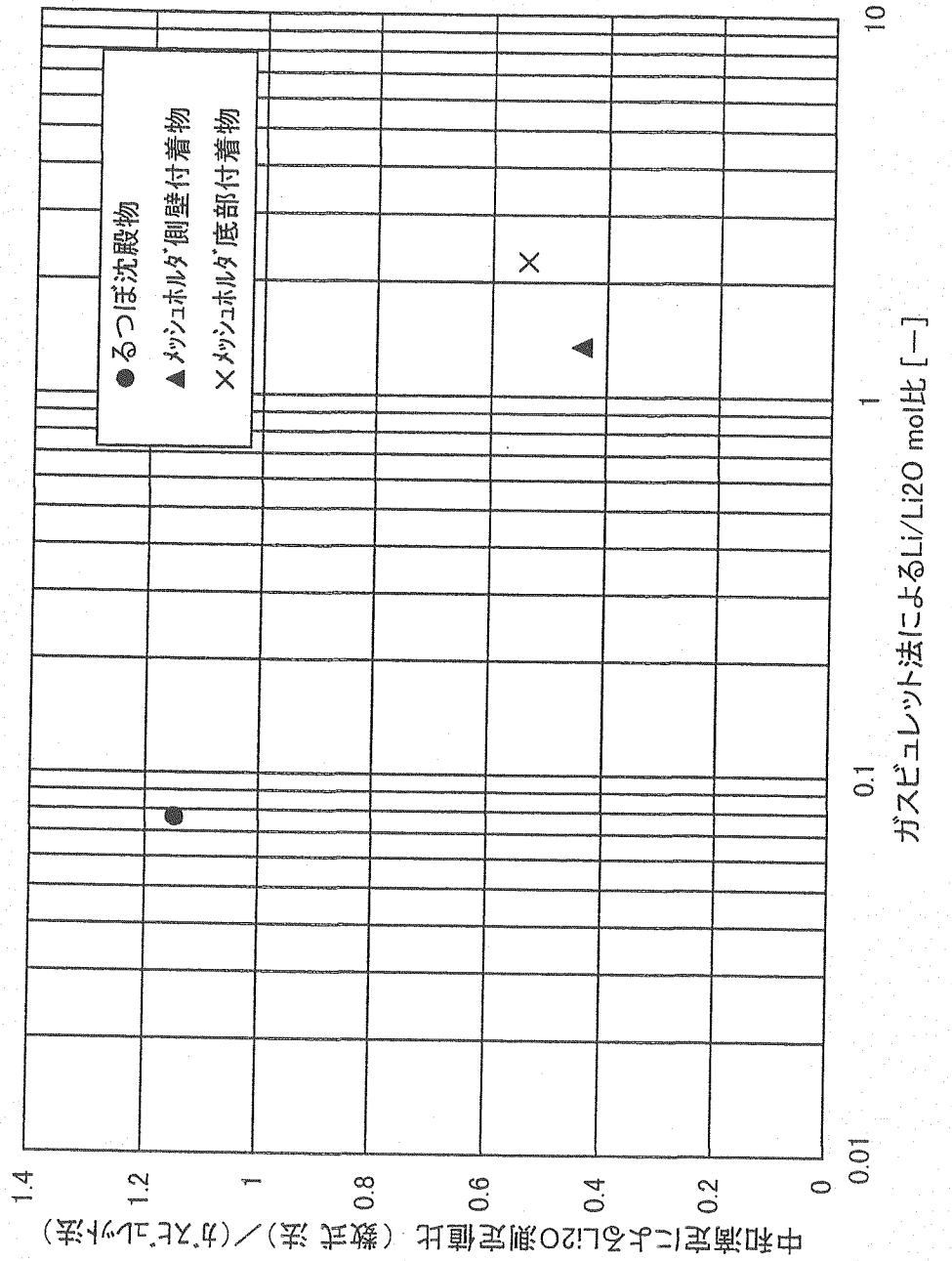


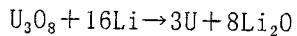
図3.8 分析法の違いに及ぼすLiの影響

5. 参考文献

- [1] 「化学大辞典」、共立出版(1963).
- [2] 麻生他、日本原子力学会「1997 秋の大会」K61(1997).
- [3] M. FUJIE, et al., *Proc. of Int. Conf. Future Nuclear Systems, Global'97, Yokohama, Japan, Oct. 5-10, 2, 1448* (1997).
- [4] T. USAMI, et al., *ibid.*, 1472 (1997).
- [5] 加藤他、日本原子力学会「1999 春の年会」L58(1999).

添付資料1 : U₃O₈ および Li 量の設定根拠

U₃O₈ の Li による還元反応は以下の化学反応式により進行する。



したがって U₃O₈ に対し、Li は 16 倍モル等量が必要となる。これに余剰分として增量する Li は、LiCl (650°C) に対する飽和溶解度である約 0.6mol%とする。浴塩である LiCl 10mol (サンプリングによる減量分は無視) に対し、飽和溶解度に相当する Li 量は 0.43g である。

一方使用する U₃O₈ は U 量について UO₂ 25g 相当とする。この場合、U として 9.26×10⁻²mol となるため、これと等量の U₃O₈ 量は、

$$\begin{aligned} 9.26 \times 10^{-2} \text{ mol} / 3 &= 3.09 \times 10^{-2} \text{ (mol as } U_3O_8) \\ &= 26.0 \text{ (g as } U_3O_8) \end{aligned}$$

したがって還元反応に必要な Li 量は、

$$\begin{aligned} 3.09 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 16 &= 0.4944 \text{ (mol as Li)} \\ &= 3.43 \text{ g (g as Li)} \end{aligned}$$

これに飽和溶解度分の 0.43g を加えて、Li 添加量は U₃O₈ 26.0g に対し 3.86g とする。