

乾式法による有用元素回収について

— 調査及び検討 —

1996年3月

動力炉・核燃料開発事業団

東 海 事 業 所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to:Technology
Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation)

乾式法による有用元素回収について
—調査及び検討—

小杉一正*

要 旨

平成7年度入社核燃料技術開発部先端技術開発室新入職員の担当研究テーマの1年間の研究成果をまとめたものである。乾式法による有用元素回収に関して、元素分離工程の調査及び検討を行い、あわせて、不溶解残渣及び乾式電解法に関する文献の調査の結果をとりまとめた。

*核燃料技術開発部先端技術開発室

目 次

1.はじめに	1
2.使用済燃料中の有用元素（白金族元素）回収に関する調査	2
2.1 概要	2
2.2 液体金属抽出について	3
2.3 電気化学的手法を用いた元素分離	5
2.4 不溶解残渣に関する文献調査結果	17
2.4.1 文献調査	17
2.4.2 調査結果	17
2.5 電気化学的な手法を用いた乾式法に関する調査	24
2.5.1 文献	24
2.5.2 調査結果	24
3.実験計画	34
3.1 実験装置	34
3.2 抽出試験	34
3.3 灰吹法試験	35
3.4 電解試験	36
参考文献	40

1.はじめに

Ru、Rh及びPdは互いに似た性質を持つため、Os、Ir及びPtとともに白金族元素と呼ばれる。耐腐食性、耐熱性等に優れており、メッキに利用されたり、合金に微量添加され合金の耐食性の向上に用いられる。また、工業電解で陽極の被覆に使用され、電極の寿命向上に役立っている。微粉末は触媒として広く利用されており、中でも自動車排気ガス中のNO_xの分解には欠くことのできない存在となっている。^[1] このような高い需要にもかかわらず、白金族元素は世界的にも産出地が限られ産出量も少ない。^[2] わが国では産出されず輸入に頼っている。

使用済核燃料中には、FP（核分裂生成物）としてRu、Rh、Pdが含まれており、⁹⁰Sr、¹³⁷Csなどとともに強い放射線源である。使用済燃料1 t中に生成するFPは約30kgであり、白金族元素であるRu、Rh及びPdはそのうちの約1割を占める。これらの元素の半分程度は図1.1に示すようにTc及びMoとともに金属間化合物を形成して、再処理の溶解工程で溶け残り不溶解残渣の主成分となる。残渣中の放射能の大部分は¹⁰⁶Ruによるものである。放射性廃棄物から高放射性の元素を分離回収し利用することは廃棄物発生量の低減化や処理処分の合理化が期待できるとともに、世界的に稀少かつ有用な白金族の新しい供給源となりうるものであり有益である。回収された白金族元素はその放射能のため用途に制限があるが、工業的に触媒や合金材料として利用できる可能性がある。また自らが持つ放射能を利用して水を分解する水素生成触媒への利用も考えられる。^[3]

本報告書では、不溶解残渣の特性等に関する調査と不溶解残渣からの白金族元素の乾式回収に関する試験計画について述べたものである。

2.使用済燃料中の有用元素（白金族元素）回収に関する調査

2.1 概要

不溶解残渣中に含まれる Ru、Rh 及び Pd は Mo 及び Tc とともに Ru を主成分とした六方晶系の合金相 (ϵ 相) を形成していることが報告されている。この ϵ 相は融点が高い (2000°C) ことからわかるように安定な合金であり、硝酸に難溶性である。そのためこれを湿式法により溶解させ元素分離するのはかなり困難であり、あえてそれを行おうとすれば他の酸の添加やアルカリ溶融等の手法が必要となり、二次的廃棄物が多く発生することが考えられる。したがって不溶解残渣から有用元素を分離回収するにあたっては少量の高温融体を用いて乾式により溶解処理する方がはるかに合理的である。

これまでのホット試験及びコールド試験の結果より、当室にて考案した分離回収工程の概念フローを図 2.1 に示す。不溶解残渣から白金族元素を粗分離回収するために、本工程の第 1 段階においては鉛抽出法を用いる。次いで鉛抽出によって生成した鉛-白金族合金を硝酸に溶解すると Ru はスラッジとなって溶け残るが、Pd 及び Rh は硝酸に溶解するのでこの硝酸溶液を対象として溶媒抽出法によって Pd と Rh の相互分離を行う。スラッジとなった Ru についてはオゾン酸化処理を行い、 RuO_4 の揮発性を利用して精製を行うものである。

上述の工程においては鉛-白金族合金の溶液化にあたって必要な硝酸及び水の量は硝酸鉛の溶解度によって決まり、比較的多量の硝酸を必要とする。この点を改善する方法として灰吹法 (キューベレーション) が有効であることを確認している。キューベレーションによって鉛-白金族合金から鉛が除去されて貴金属ビードと呼ぶ白金族の合金粒が得られる。この貴金属ビードの硝酸溶解特性は図 2.2 に示すとおりであり、適当な濃度の硝酸を用いると Pd のみが溶解し、Ru 及び Rh はほとんど溶解しないことがわかった。このことからキューベレーションを利用した有用元素回収工程として図 2.3 に示すようなものを考えることができる。

鉛抽出法についてはこれまで Jansen ら^[4]及び Naito ら^[5]によって検討されているが、いずれも平衡抽出実験とはいいがたく、鉛抽出時の各元素の移行・分配のメカニズムに関しては依然として不明な点が多いのが現状である。また、灰吹法についても工程技術として用いるためには検討すべき課題が多くある。一方、抽出の過程について、熱力学関数及び状態図についての調査をもとに、他の低融点金属の抽出媒としての適性を Pb と比較すると、Sn・Bi が Pb よりも優れた抽出媒となりうる可能性があることがわかった。

以上のことを踏まえて、ここでは主として Sn・Bi による抽出及びその後の分離工程に関しての試験計画を立案した。

2.2 液体金属抽出について

液体金属抽出の原理を図 2.4 に示す。鉛抽出法では、抽出媒に Pb、ガラスにほう砂 ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$) を使用し、不溶解残渣を加えて加熱昇温し高温で融解させる。不溶解残渣中に含まれる元素で白金族元素以外のものは、TRU、Fe、Zr、Cr 等比較的卑な元素である。白金族元素は液体鉛相中に抽出され、他の元素は酸化されやすいのでガラス相中に移行して Pb 相には抽出されない。反応は Pd を例にとると、不溶解残渣中の ϵ 相から Pb 相中への溶解反応、すなわち、



である。Ru・Rh についても同様である。この反応の駆動力は、各相における Pd の相対部分モル自由エネルギーの差であり、Pb 相中での Pd の活量と ϵ 相中での Pd の活量が等しくなるまで ϵ 相から Pb 相中に Pd は移行する。2 元系状態図をもとに、PdRh-Ru 系状態図の 1000℃ 付近の等温断面図を予想すると図 2.5 となる。この図から ϵ 相の各元素の活量を推測すると、Ru の活量はラウール則が適用できるので、 $a(\text{Ru})=0.8$ 程度である。Pd・Rh については、fcc 固溶体中の活量を考えればよい。Pd-Rh は理想溶体に近い固溶体を形成する。したがって、 $a(\text{Pd})=0.7\sim 0.8$ 、 $a(\text{Rh})=0.1\sim 0.2$ 程度となる。活量の面から比較すると Rh の抽出が最も困難であると思われる。

抽出後の Pb 相中の白金族元素の分布を調査すると、Pb 相中に均一に分布しているのではなく、ガラスとの界面付近に偏在していることが判明している。抽出中に Pb の酸化が進行し、鉛-ガラス界面が Pb 相方向に移動したため、Pb 相中に溶解していた白金族元素が残され界面付近で濃縮されたと考えることができる。各元素の相分配等を明らかにするために、急冷試料の組織観察、組成の分析が必要と思われる。

低融点金属元素の蒸気圧を図 2.6 に示す。白金族元素の抽出は、高温で行うほど溶解度が増加し、効率が良くなる。鉛抽出では 1000℃～1200℃で行われる。白金族元素、 ϵ 相の融点が高いこと考慮に入れると、他元素を抽出媒に使用する場合でも 1000℃程度で抽出を行う必要があると思われる。蒸気圧が高いと、蒸留により抽出媒と白金族元素の分離が可能である

が、高温で抽出を行うことができない。蒸気圧の面から Sn・Bi を候補に挙げるができる。

Sn と Pb の白金族元素に対する状態図を図 2.7~2.10 に示す。Sn と Pb の比較を行うと、対 Pd では同一温度の液相の溶解度は Sn の方が大きい値をとる。対 Rh では Rh-Sn 系で調和融解する金属間化合物が 2 つ存在し、合金中の Rh の活量の低下を予測することができる。また、Pd・Rh の各金属元素に対する $\Delta G_f^\circ(\text{MA})$ (金属間化合物 MA の標準生成自由エネルギー) および $\Delta G_M^{\text{E}\infty}(\text{A})$ (A 中への無限希釈時の元素 M の過剰自由エネルギー) が計算されており、その結果、

$$\Delta G_f^\circ(\text{MPb}) > \Delta G_f^\circ(\text{MA}) \quad (\text{A: Sn, Bi} \quad \text{M: Pd, Rh})$$

$$\Delta G_M^{\text{E}\infty}(\text{Pb}) > \Delta G_M^{\text{E}\infty}(\text{A}) \quad (\text{A: Sn, Bi} \quad \text{M: Pd, Rh})$$

が得られている。すなわち、Sn・Bi は Pb と比較して Pd・Rh に対する親和力が強く、溶解度が大きいことを予想できる。したがって、白金族元素の抽出に必要な Sn・Bi の量は Pb を使用した場合より少なくすることができる。以上より Sn・Bi に関しても白金族元素の効率的な抽出が期待できる。

Pb を抽出媒に使用する場合の最大の利点は、灰吹法 (キューペレーション) が使える点である。灰吹法の原理を図 2.11 に示す。灰吹法は、鉛抽出工程で得られた Pb-白金族元素合金 (鉛ボタン) を、専用の多孔質るつぼ (キューペル) 上で 1000℃程度に昇温し、Pb を酸化して PbO として除去する方法である。加熱された鉛ボタンは高温で融解する。ビード中の Pb は空気中の酸素で酸化され、PbO となる。PbO は融点 886℃、沸点 1470℃であり 1000℃では液体となる。PbO は液体合金相と分離し、るつぼ中に浸透する。一方で、合金相は表面張力の関係から、吸収されず、るつぼ上で貴金属ビードとなる。こうして合金中から鉛が分離される。Pb が分離されるにしたがって白金族元素の濃度が上がり、この濃度変化により融点が上昇し固相が析出する。固相が生成すると、Pb の酸化には合金中の固相内拡散が必要となり、反応は事実上停止する。従って鉛と白金族元素を完全に分離することはできない。(図 2.11 下図) 白金族元素のうちで鉛ボタン中に最も多く固溶しているのは Pd であるので鉛ボタンを Pb-Pd 合金として近似し、Pb-Pd 系状態図を用いて考えるとこの状況がよく理解できる。すなわち図 2.12 に示すように 1000℃程度の温度でキューペレーションを行うと図中の点線のように Pb 濃度が低下していき、Pd 濃度が約 50wt% において固相線に達することがわかる。この結果、初晶として Pd₃Pb を生じ、一方融液の Pb 濃度は Pd₃Pb の

析出量に相当する量として液相線に沿って増大する。このようにして生じた Pd 濃度の高い初晶がビードの外側に固相を形成するものと考えられる。実際に、残渣を用いて鉛抽出及び灰吹処理を行った試料の断面を EPMA により分析した結果、生じたビードは内側及び外側（厚さ約 $300 \mu\text{m}$ ）の 2 相からなっており、Pb の濃度比は外側：内側=4：6、Pd の濃度比は外側：内側=6：4、Rh については外側<内側となっていた。

Bi_2O_3 の融点が 824°C なので、Bi を抽出媒に使用した場合、キューペルるつぼの材質と $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{l})$ との表面張力の大きさが適切な値であれば灰吹法が利用できる。しかし、Sn を抽出媒に使用した場合、灰吹法を利用することは困難である。パソコン用熱力学データベース MALT 2 のデータをもとに、計算により求めた Sn-O の平衡状態図を図 2.13 に示す。灰吹法を利用するためには、酸化物の液相が存在する必要がある。Sn-O 系では $\text{SnO}(\text{l})$ が存在するが、酸素分圧の制御が困難であり、 1200°C では酸素分圧を $1.8 \times 10^{-10} \text{atm}$ から $4.1 \times 10^{-10} \text{atm}$ の間の値に制御しなければならない。また、実際に制御できたとしても酸素分圧が小さいので反応が進まないと思われる。より高い酸素分圧下では $\text{SnO}_2(\text{s})$ が生成する。 SnO_2 は融点が高く、蒸気圧も小さいので、物理的な手法では分離が困難である。

2.3 電気化学的手法を用いた元素分離

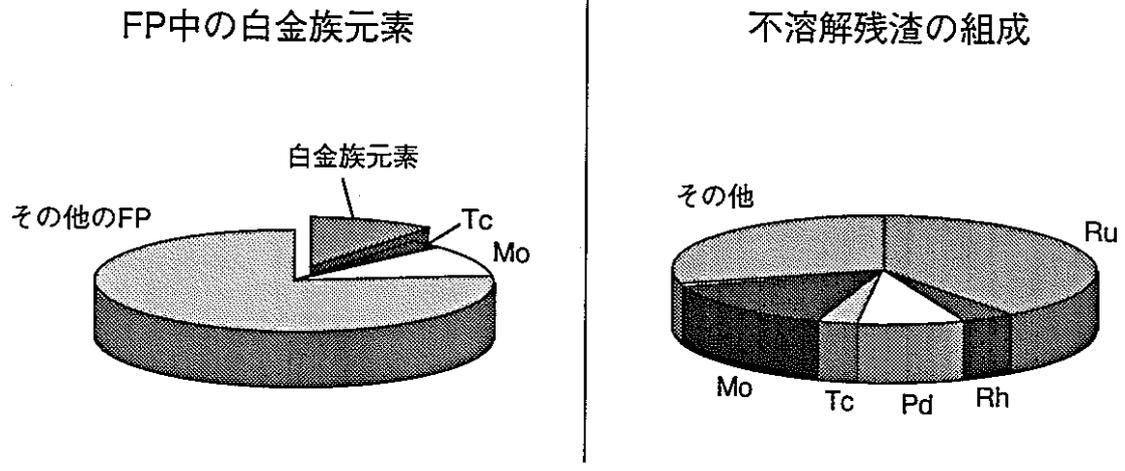
Sn を抽出媒に利用した場合、Pb と比較して合金中の白金族元素の濃度を上げることができ、合金をそのまま硝酸溶解して分離精製を行うと、やはり廃液量は多くなってしまふ。廃液量低減のためには、溶液化する前段階で、Sn と白金族元素の粗分離が必要であるが、前述のとおり Sn の場合には灰吹法は利用できない。そこで、電気化学的手法を用いて Sn を分離回収することが考えられる。概略を図 2.14 に示す。Sn は、工業的にはヘキサフルオロケイ酸 ($\text{H}_2\text{Si}_2\text{F}_6$) 水溶液中で粗 Sn を電解精製する湿式法により生産されており、水溶液のかわりに熔融塩を使用することを除いて原理的には同様の手法である。

陽極の Sn 合金、陰極に析出する Sn とともに液相となる温度で電解を行う。陽極では液体金属合金電極-熔融塩界面で Sn が酸化されて $\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$ (Sn^{2+} は不均化反応をおこし Sn と Sn^{4+} になると思われる) となり、一方 Ru、Rh、Pd は Sn より貴なので陽極に残る。Sn イオンは陰極に移動し還元されて金属 Sn が得られる。

この手法の利点は、陽極が反応初期は液相であるため、Sn の界面への移動が容易な点が

あげられる。湿式法による電解で Sn の分離を行うと、Sn-白金族合金中では、工業電解精製に使用される原料粗 Sn と比較して Sn の濃度がかなり低く、固体表面への拡散が律速となり、反応はかなり遅くなるものと思われる。Sn の分離が進むと白金族元素濃度の増加に伴い、合金の融点が上昇し、陽極に固相が析出する。固相が析出すると、固相内の Sn の拡散が律速となるが、高温であるため、ある程度の反応速度が期待できる。他の利点として、陰極で析出する Sn が液体となるため、デンドライト状の結晶析出による陽極と陰極の短絡が生じない点があげられる。

また、抽出後続けて電解を行うことにより、工程を簡素化することが可能である。しかしこの場合、熔融塩（又はガラス）中に残渣中の不要な元素が蓄積され、分離に悪影響を及ぼすことが予想される。



LWR fuel(33000MWd/t, 150-day cooling)

図1.1 使用済燃料中の有用元素

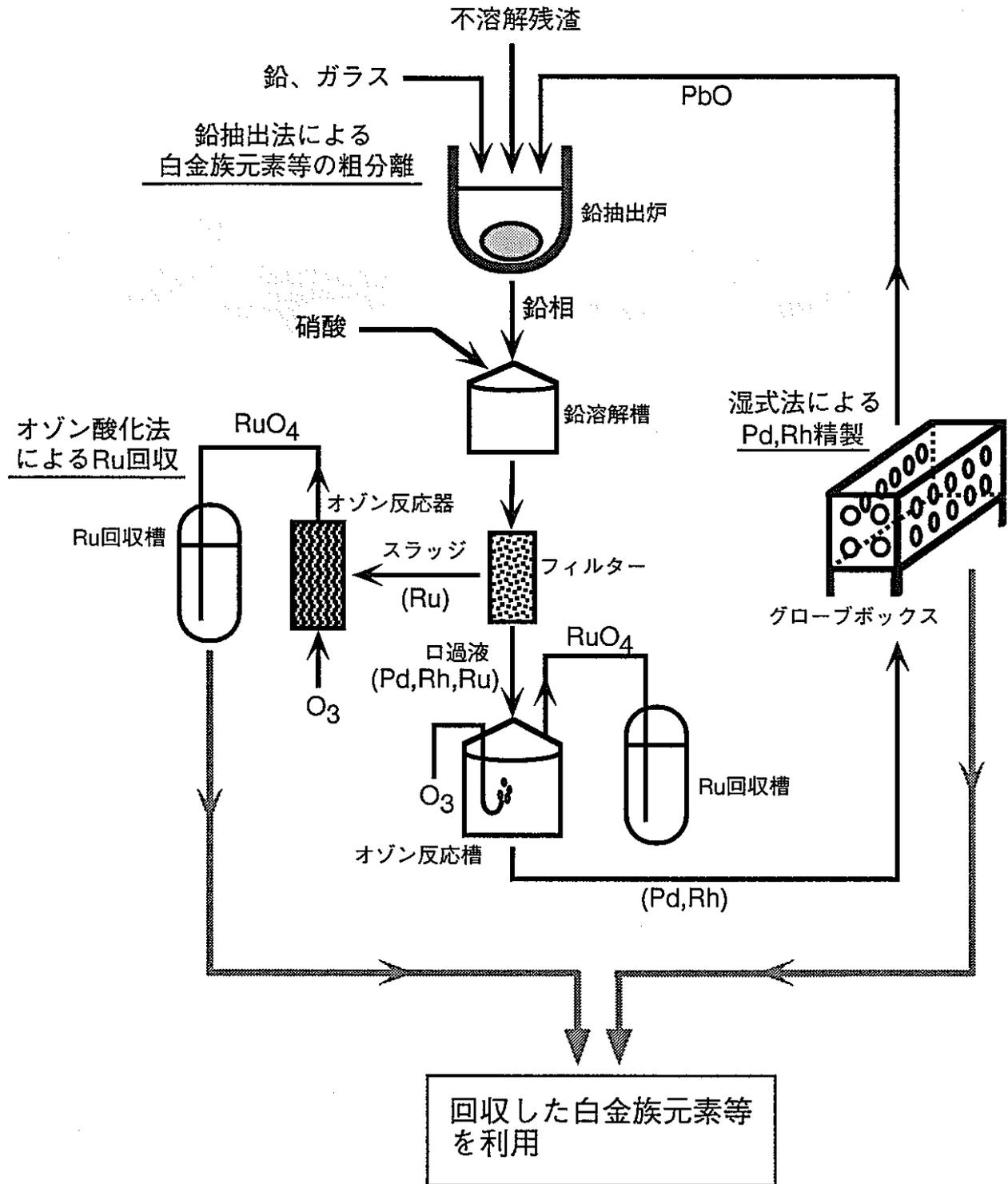


図2.1 不溶解残渣からの白金族元素等の回収工程

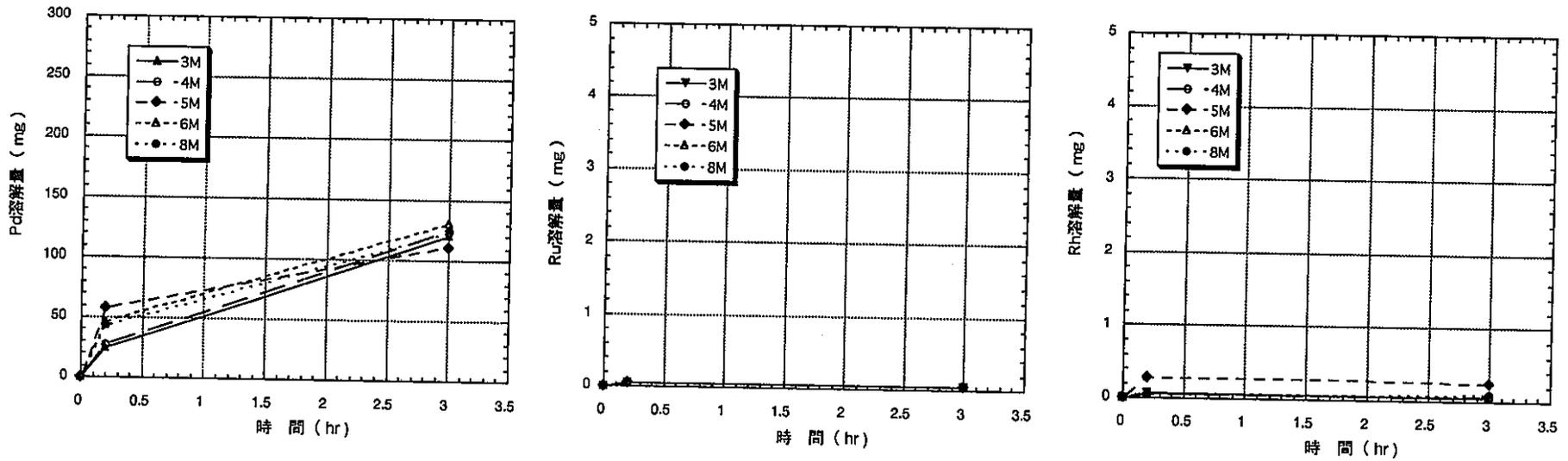


図2.2 貴金属ビード中各元素の硝酸溶解特性

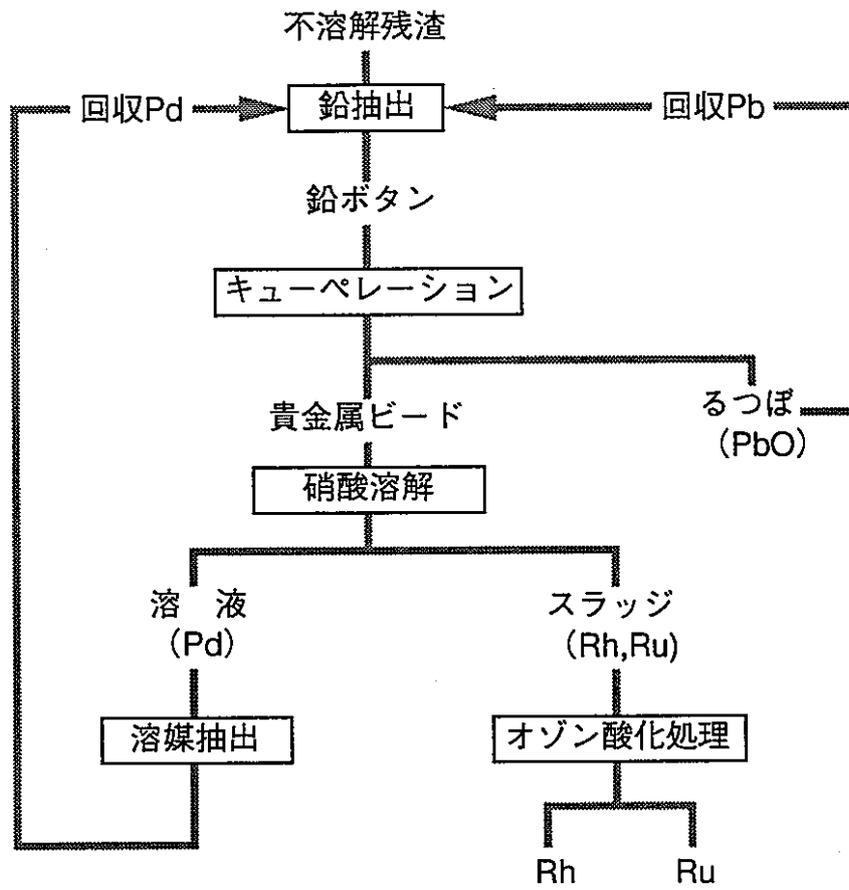


図2.3 キューペレーションを利用した有用元素回収フロー

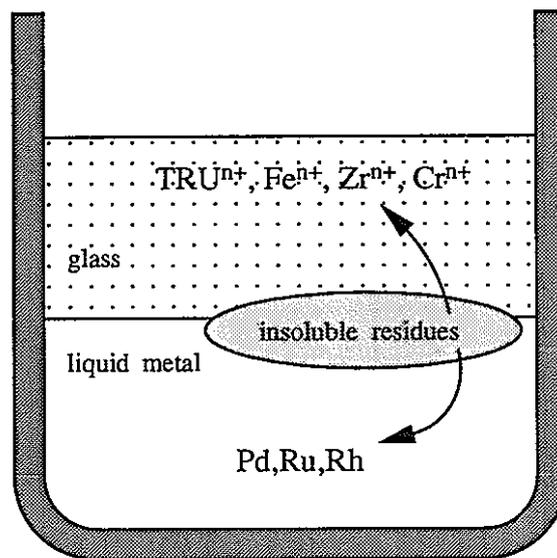


図2.4 液体金属抽出法

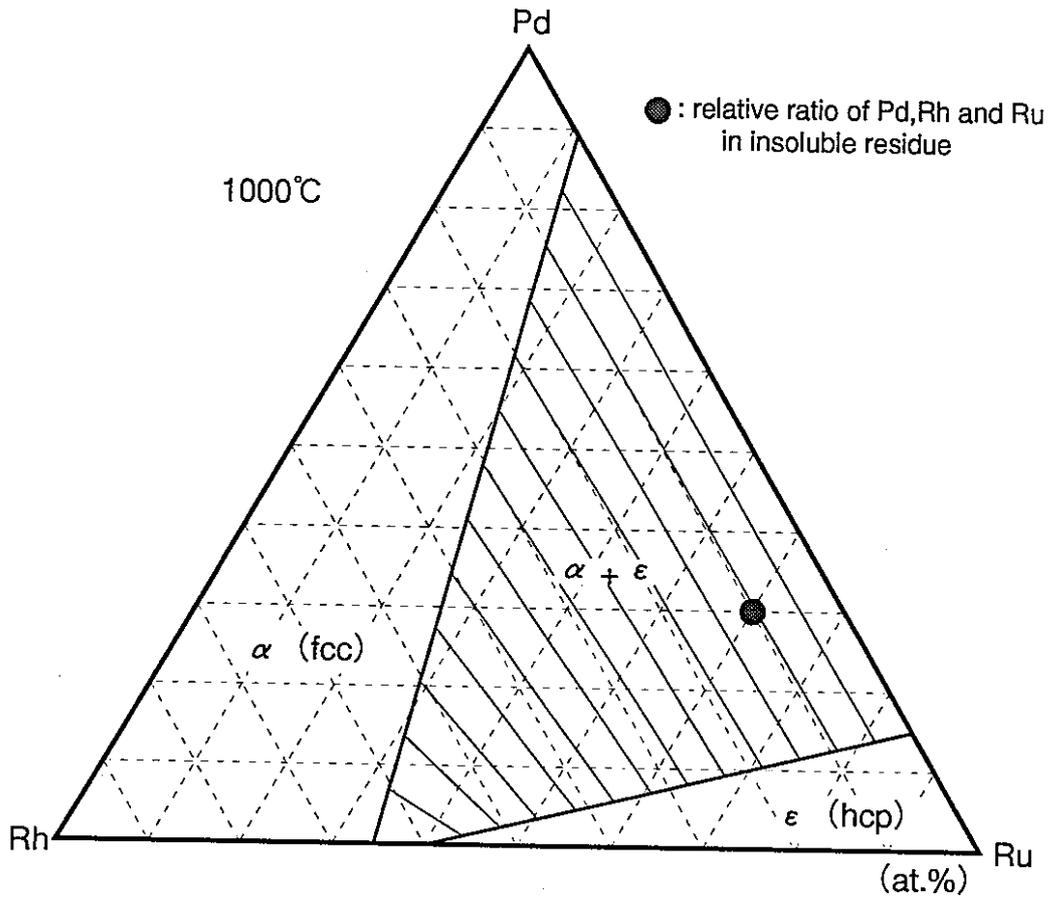


図2.5 Pd-Rh-Ru系状態図 (予想図)

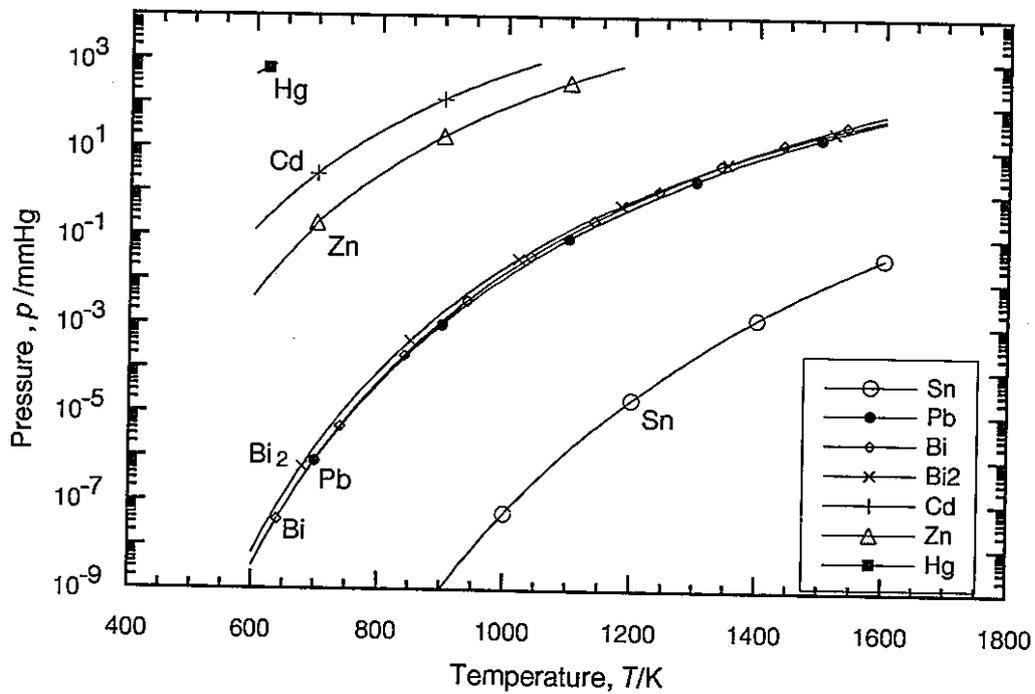


図2.6 低融点金属元素の蒸気圧 6)

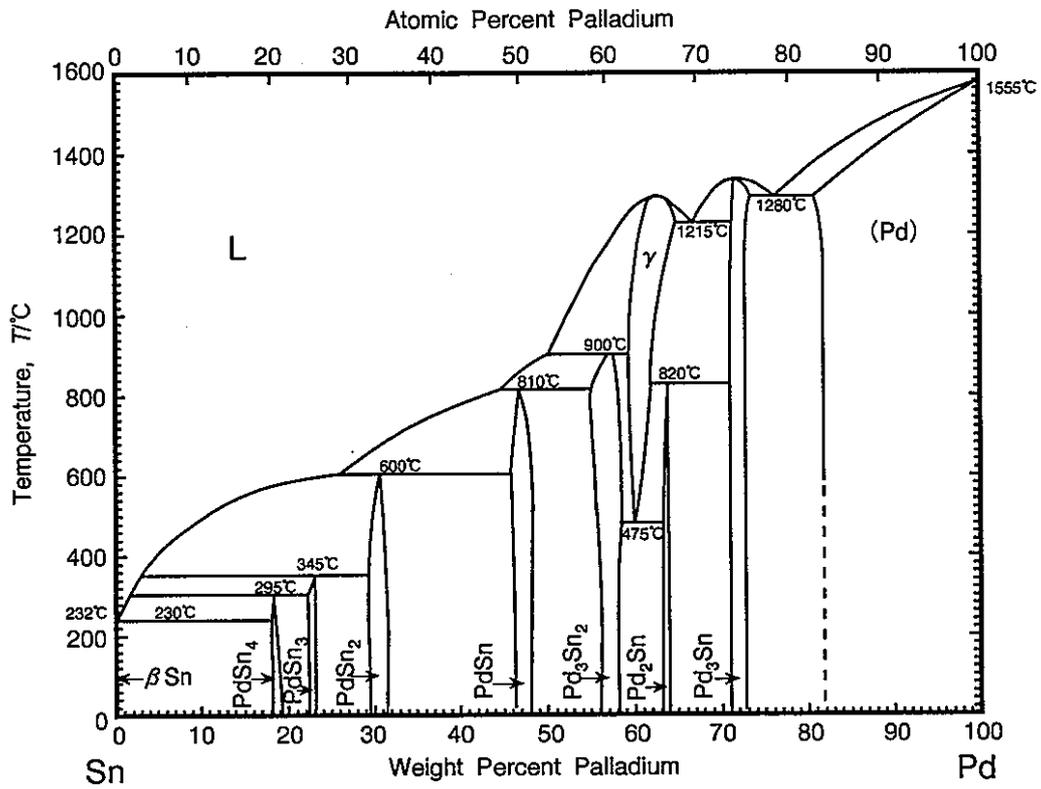


図2.7 Sn-Pd 系状態図 7)

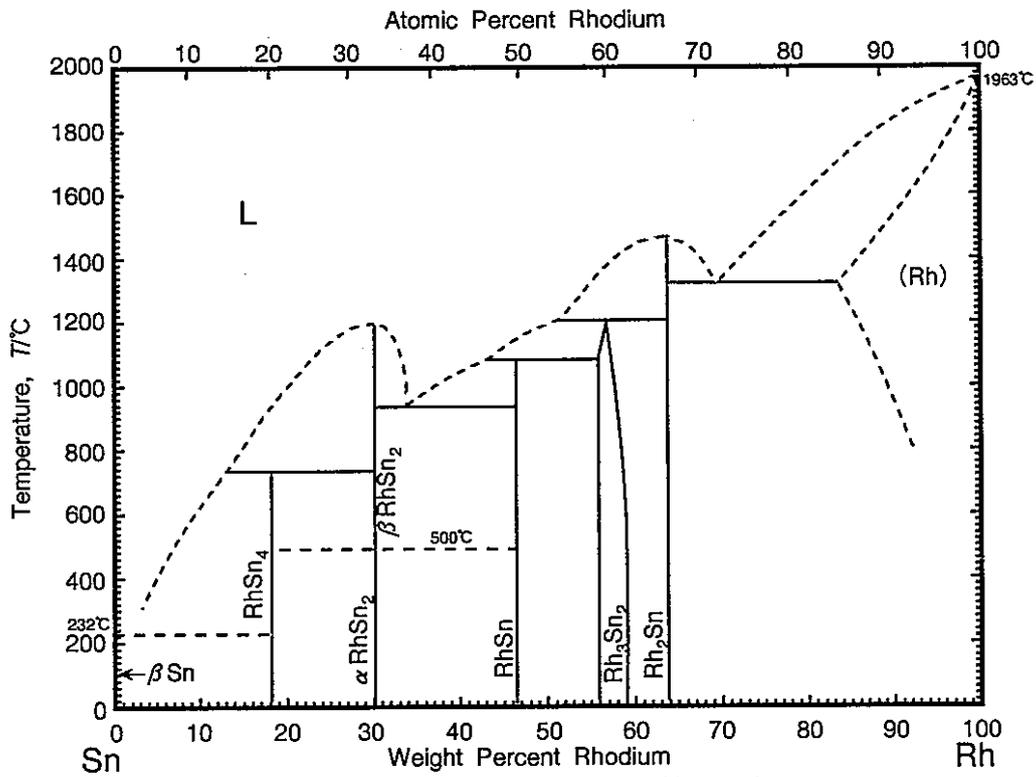


図2.8 Sn-Rh 系状態図 7)

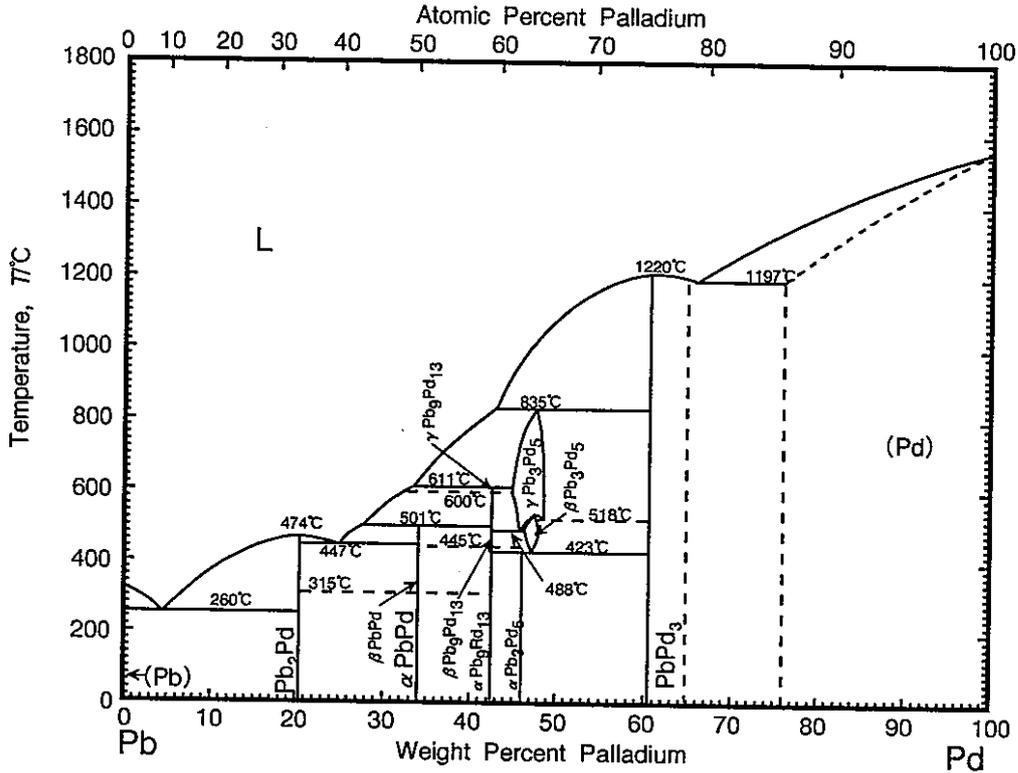


图2.9 Pb-Pd 系状态图

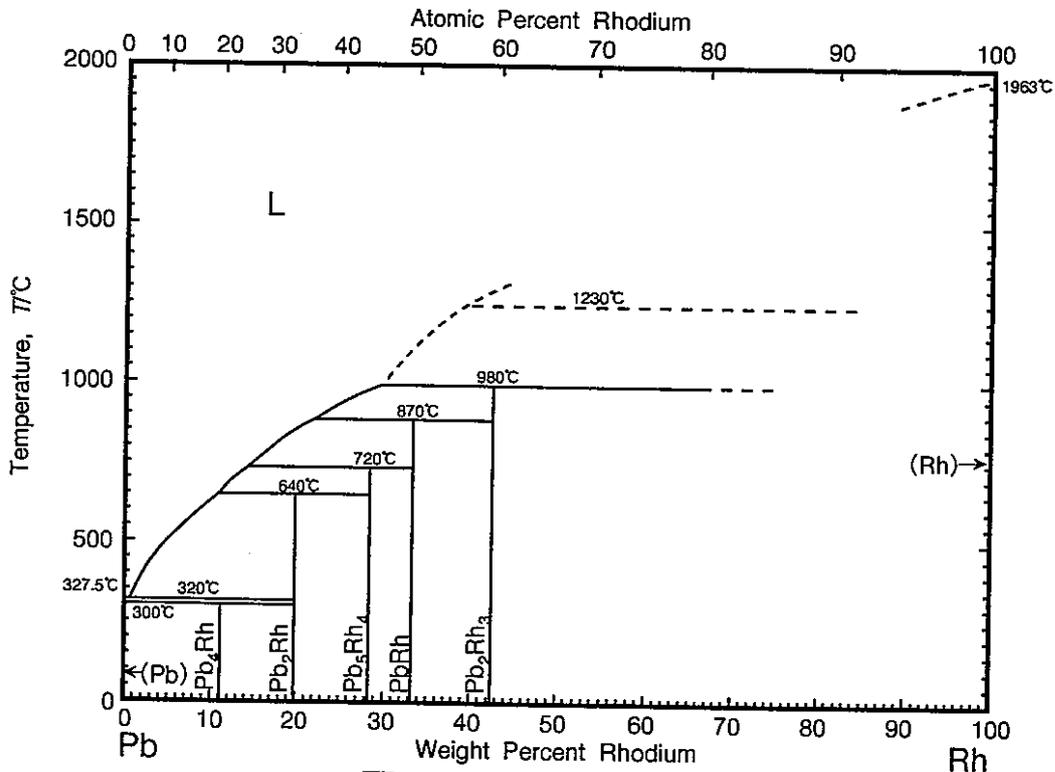
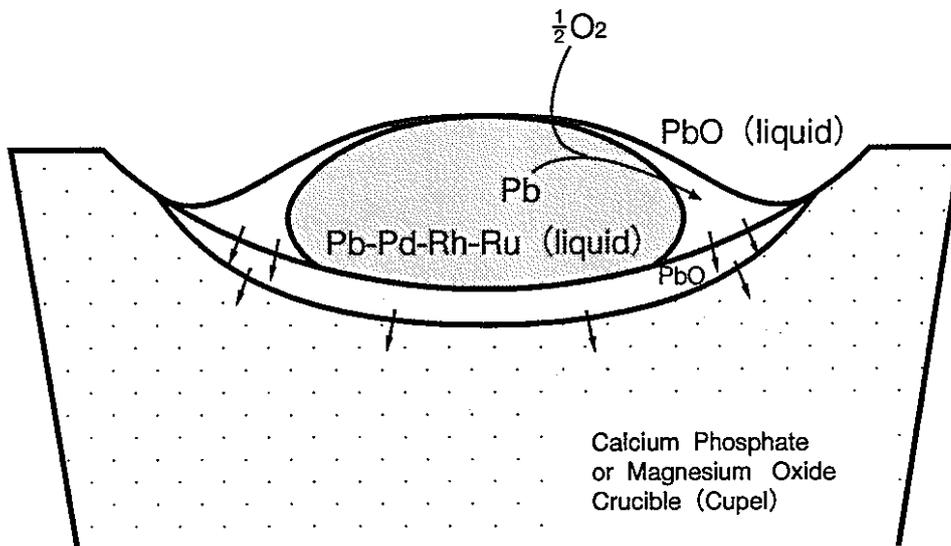
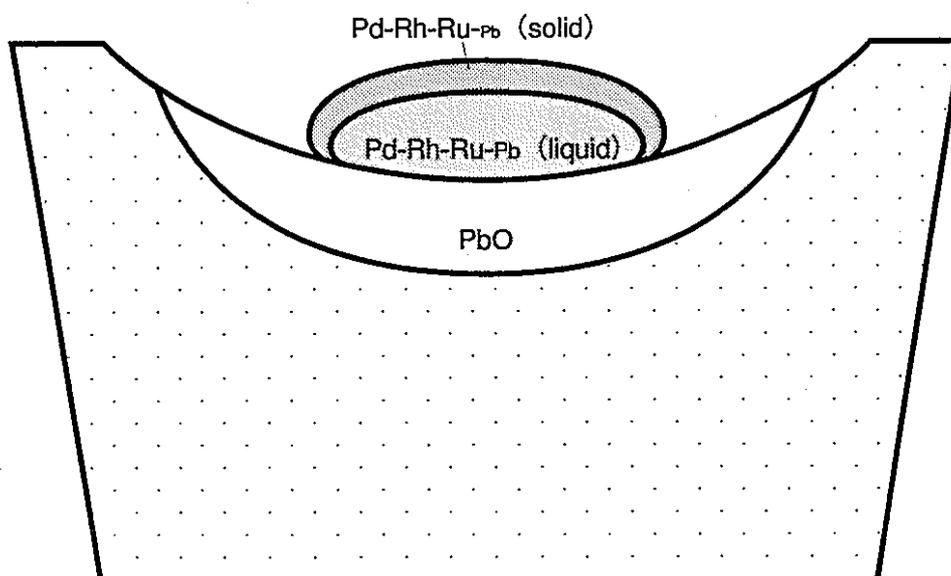
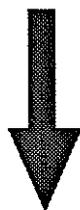


图2.10 Pb-Rh 系状态图



キューペレーション開始直後



キューペレーション終了

図2.11 灰吹法（キューペレーション）の原理

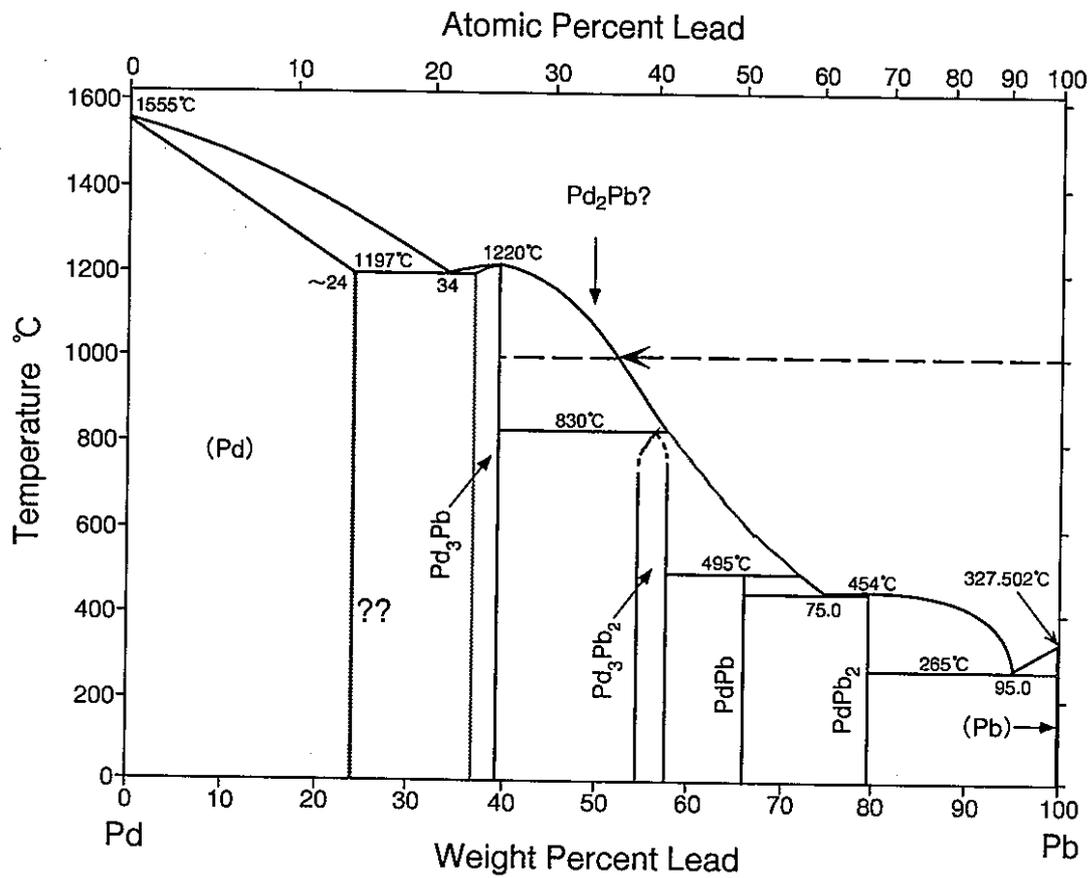


図2.12 1000°Cでのキューペレーションによる生成相⁸⁾

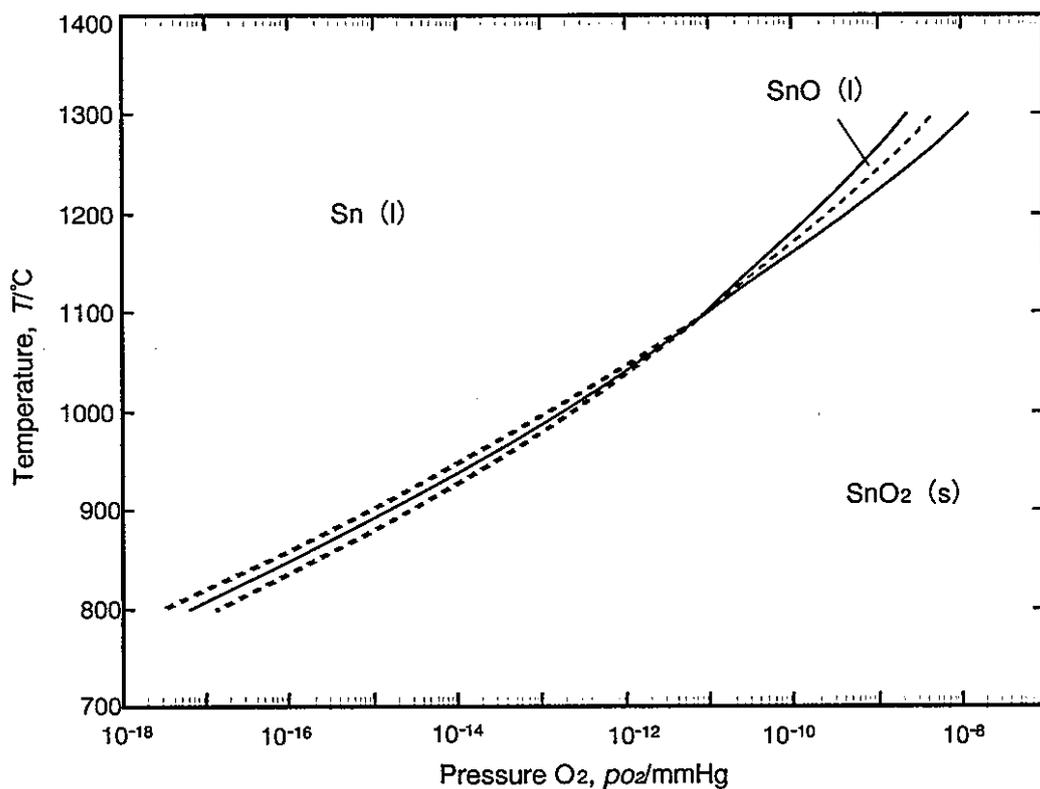


図2.13 Sn-O系の状態図 9)

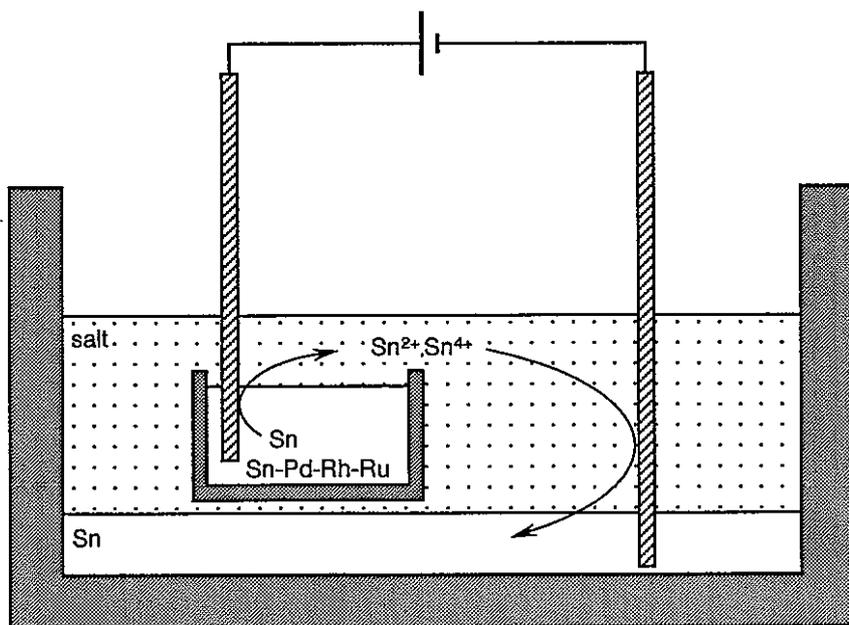


図2.14 熔融塩電解法による不溶解残渣からの白金族元素回収系

2. 4 不溶解残渣に関する文献調査結果

2. 4. 1 文献調査

主に Journal of Nuclear Materials より、不溶解残渣に関する文献を調査した。

2. 4. 2 調査結果

調査結果は以下に示すとおりである。

(1) B.T. Bradbury, J.T. Demant, P.M. Martin and D.M. Poole: J. Nucl. Mater. 17(1965)227

"Electron probe micro-analysis of irradiated UO₂"

燃料履歴: UO₂ pellet(stainless steel cladding)

4.6% burn-up (中心温度~1450℃)

0.3% burn-up (中心温度~1970℃)

内容: 試料を樹脂に埋め込み、断面を研磨した後、E P M Aにより析出物の構成元素の同定を行っている。燃焼度 4.6% の試料では、F P が粒界のポイド等に局所的に偏在しており、白色の析出物が付近に存在していることが多い。Mo の濃度が高い (50%以上) 析出物が存在し、Ru が同時に含まれている。Ba と Ce が偏析した析出物がわずかに存在する。Mo, Ru と Ba, Ce が同時に存在する析出物はなかった。燃焼度 0.3% の試料では、柱状粒が成長した領域があり、この領域で白色の析出物が存在している。析出物からは Mo, Ru 及び U のみが検出されたが、粒が小さいため、U が析出物中に存在していることの確認は出来ない。Mo と Ce の存在は認められなかった。

(2) B.M. Jeffery: J. Nucl. Mater. 22(1967)33

"Microanalysis of inclusions in irradiated UO₂"

燃料履歴: high enriched UO₂ pellet(stainless steel cladding)

4.6 at% burn-up (中心温度<1500℃)

内容: E P M Aにより析出物中の元素の同定を行っている。粒界のポイドの多い領域で白色の球状析出物が存在している。平均の粒径は直径 5 μ m 以下である。Mo と Ba の比で 3 つのタイプに分けられる。析出物の 70% は Mo を含み Ba を含まないタイプのもので、他に Rh, Ru, Tc 及び Nd を含む。Pd と Te を含有するものもあった。Mo と Ba の両者を含むタイプの析出物は 15% ほどで、Rh, Ru 及び Tc を含み、Ce, Nd, Zr 及び Sr も含まれている。残りの 15% は Mo を含まず Ba を含むもので、他に Ce, Nd, Zr 及び Sr を含み、少量の Mo を含むものが存在する。UO₂ マトリクス中には Zr, Ce, Nd, La 及び Pr が存在する。

(3) D.R. O'Boyle, F.L. Brown and A.E. Dwight: J. Nucl. Mater. 35(1970)257

"Analysis of fission product ingots formed in uranium-plutonium oxide irradiated in EBR-II"

燃料履歴: UO₂/20wt%PuO₂ pellet 初期 O/M 比 2.00 (stainless steel cladding)

5.6x10²⁰ fissions/cm³ burn-up irradiated in EBR-II

内容: 燃料ペレット中央のポイドの底に大きな金属塊 (直径約 700 μ m) が存在した。燃料マトリクス中の金属析出物は直径 6 μ m 以下であり、ポイドとマトリクス界面には、より大きな析出物 (直径 60~80 μ m) が存在した。E P M Aによる分析から、金属塊とマトリクス中の析出物は同じ元素 (Ru, Mo, Tc, Rh 及び Pd) で構成されているが、組成を比較すると、金属塊の Mo と Rh の濃度がやや低い。その他の F P 元素は金属塊中から検出されず、ポイド中から、(U,Pu)O₂ が検出されることもなかった。また、金属塊が照射中に液体であったことを示す兆候である、デンドライト状の結晶の析出は認められなかった。E P M Aにより求めた金属塊の組成は、Ru 48.6%, Mo 20.0%, Tc 16.6%, Rh 12.9%, Pd 2.0% であった。高純度純金属を原料にして、アーク溶解により同一組成の合金を作成し結晶構造を調査した結果、六方晶系の構造をとることが判明した。析出物の組成は、照射中に高温となる中心部に向かうほど Ru の濃度は高く Mo の濃度は低くなっていた。

(4)F.T.Ewart,R.G.Taylor,J.M.Horspool and G.James:J.Nucl.Mater.61(1976)254

"The Chemical Effects of composition changes in irradiated oxide fuel materials II-fission product segregation and chemical equilibria"

燃料履歴: $U_{0.85}Pu_{0.15}$ Mix Oxide

- (1) Pin1 O/M=1.94; carbon 1500ppm; burn-up 7.3%
- (2) Pin2 O/M=2.15; carbon <50ppm; burn-up 8.1%
- (3) Pin3 O/M=2.00; carbon <50ppm; burn-up 9.2%
- (4) Pin2 と Pin3 の混合 burn-up 7.6%

内容: Pin1 燃料ピン中央にできたボイド中に貴金属の析出物が存在し、その組成は Mo 37.5, Tc 9.8, Ru 36.7, Rh 11.1, Pd 4.9at% であった。燃料ピンの外周部から 120 μ m の位置に別の種類の析出物が存在し、その組成はほぼ (U,Pu)Pd, であった。燃料ピンとクラッドの界面に腐食の跡はみられなかった。

Pin2 白色の金属析出物が燃料マトリクス中に存在し、その組成はおよそ Tc 9, Ru 63, Rh 20, Pd 8 at% であり、Mo は存在しなかった。燃料の外周部から 200 μ m の位置に U,Pu,Tc からなる暗色の析出物が存在し、その比は U:Pu:Te=1:6:3 (atomic ratio) であった。燃料ピンとクラッドの界面は平坦な腐食の跡があり、層状の組成変化がみられた。

Pin3 クラッドに明白な腐食の跡があり、粒界から腐食が進行していた。界面付近の燃料の隙間に FePd と Fe_2Pd の間の組成からなる析出物が存在した。貴金属の析出物も存在したが、十分な分析が可能な大きさの粒が存在しなかった。Mo と Ru の比のみが測定でき、外周部から中心に向かって、Mo:Ru=1:1.4 から 1:4 に組成比が変化した。

Pin4 O/M 比が異なる燃料ピンの界面付近で、両者の組成は同一になっていた。2種類の析出物が存在し、Mo,Tc,Ru,Rh,Pd を含む析出物は、Pin3 と同様に粒が小さく存在比の測定のみ行うことができた。しかし、半径方向の位置と組成の間に明らかな相関関係はみられなかった。もう一方の析出物はより大きく、組成の分析が可能で、中心部で Pd73.8,U3.0,Sn3.3,Te13.8,Cs6.1at% であった。

(5)M.H.Loyd:Trans.Am.Nucl.Soc.24(1976)233

"Instabilities and solids formation inLWR reprocessing solutions"

内容: 再処理工程溶液からの固相の析出についての研究を行っている。Pu,U,Zr,Mo 及びその他の F P 元素を含む硝酸溶液を 60 から 100℃ に昇温したところ、アモルファス状のコロイドが生成し、 ZrO_2 (ジルコニア) $ZrMo_2O_8$ (モリブデン酸ジルコニウム) $PuMo_2O_8$ (モリブデン酸プルトニウム) が析出した。ジルコニアの析出は硝酸濃度を 3 M 以上にし、Zr 濃度を 5g/litre 以下にすることで抑制できる。モリブデン酸ジルコニウムについては、100℃ 以上にすると全ての硝酸濃度(1~7M)で生成した。60℃ では、高い硝酸濃度で析出せず、硝酸濃度 3M のとき析出の速度が最も小さくなった。モリブデン酸プルトニウムは、40℃ 以上で 1M の硝酸から析出する。硝酸濃度の増加とともに析出量は減少し、3M の硝酸ではほとんど析出しない。また、ジルコニウムが溶液中に存在しているときは、ほとんど析出しない。

(6)H.Kleykamp and R.Pejsa:J.Nucl.Mater.124(1984)56

"X-ray diffraction studies on irradiated nuclear fuels"

- 燃料履歴:
- 1.FBR Mixed Oxide ($U_{0.76}Pu_{0.24}O_{1.96}$) burn-up 1.2%
 - 2.FBR Mixed Carbide ($U_{0.8}Pu_{0.2}C$) burn-up 5.3%
 - 3.FBR Mixed Oxide ($U_{0.7}Pu_{0.3}O_{2x}$) burn-up 5.3%
 - 4.LWR Mixed Oxide ($U_{0.96}Pu_{0.04}O_2$) burn-up 4.1%

内容: 1.照射後に U,Pu の組成にわずかな再配置がみとめられた。中央ボイド付近で Pu の濃度比が 24% から 28% に増加し、付近で Sr,Cs 及び Ce の減少があった。

2.照射後の燃料ピンを 10nHNO₃ に溶解したところ、溶解前の量に対して 0.69% の多孔質の不溶解残渣が生じた。E P MA による元素分析では、2つの相が判明し、1つは U-Zr-Pu の混合酸化物、もう1つは ($U_{0.6}Pu_{0.4}$)(Ru,Rh,Pd_{1-x-y}) からな

るアクチノイドープルトニウム金属析出物であった。X線回折法により以下の3つの相の存在が確認された。U-Pu-Ru-Rh-Pd-C系からなる相と類似した格子定数をもつアクチノイド-F P金属元素相、少量のMo,Rh,Pdを固溶したRuの六方晶相、CaF₂タイプの結晶構造をもつU-Zr-Puの混合酸化物、の3相である。

3.照射後の調査から1.と同様にU,Puの再配置があり中央ボイド付近でPuの濃度が45%に上がっていた。7Nと10NのHNO₃により溶解したところ、溶解前の量に対し3.9%の不溶解残渣が生じた。E P M A及びX線回折法により3つの相が同定された。第1に、完全に溶解しない燃料から生じる残渣で、そのうちの半分はPuO₂からなると思われる。第2に、Mo,Tc,Ru,Rh及びPdからなる不溶解性の金属析出物相である。第3にF P元素とクラッドに含まれる元素の酸化物からなる相で、主にRu, Moから構成され、硝酸溶解中あるいは溶解後に析出沈殿したものと思われる。

4.PuO₂粒がUO₂マトリクス中に分散しており、照射中に混合することはなかった。8NのHNO₃により溶解したところ、溶解前の量に対し0.65%の不溶解残渣が生じた。E P M Aにより、Puの割合が大きい混合酸化物相と、溶解過程に生じた酸化物と水酸化物からなる第2相の2つの相(組織)が確認された。

(7)I.L.Jenkins and P.E.Brown:Radiochemica Acta 36(1984)25

"Characterisation of dissolution Residues - fuel element cladding and fission product insolubles"

燃料履歴: PuO₂含有量15~30%のMOX燃料(燃焼度不明)

内容: 高速炉燃料のハル及び不溶解残渣について調査している。ハルについては、照射による組成変化、及び、除染に関して述べている。不溶解残渣は燃料ピンを7Nの硝酸により溶解を行い、遠心器により沈降させた。得られた残渣についてSEM及びE P M Aにより、粒径分布と組成を調査した。残渣の粒径はサブミクロンのオーダーから5 μ mまで分布しているが、そのほとんどは2 μ m以下であった。小さな粒が集合して構成された直径5 μ m以上の粒も存在した。粒は主にMo,Tc,Ru,Rh及びPdで構成されていた。残渣を溶解させる試みとして、前述の元素からなる模擬残渣により溶解試験を行った。1手法として、Sn,Sbとの合金化による易溶化が試験された。合金化により、溶液化しやすい金属間化合物が生成することを確かめることができ、実残渣についても応用可能であったが、次工程の分析が困難であるために放棄された。塩素化による不揮発性のRhCl₃と揮発性の他元素の塩化物の分離についても試験を行った。現在、実残渣を使用し試験中である。残渣の組成分析は、Mo,Tc,Ru,Rh,Pd,Fe,Cr及びZrについては比色分析、UについてはX線蛍光分析、Puについては電量分析によりおこなった。

残渣の量は平均で溶解した燃料の0.3~0.6wt%であった。貴金属合金は0.12~0.45wt%であり、残渣中の60~80%をしめる。残りの20~40%は不明であるが、5~10%はFeである。¹³⁷Cs,¹⁴⁴Ce等の長半減期F P核種の残渣への寄与は小さい。化学分析による残渣のMo,Tc,Ru,Rh及びPdの構成比と、計算機によるF P元素の生成比の計算結果がほぼ一致した。この結果から残渣中に含まれる貴金属F P元素は、照射中に生成した量の20~40%と推測できる。初期MOX燃料中のPuO₂の割合が大きいほど、不溶解残渣中に含まれるPuの量が大きくなる傾向がみられる。また、残渣中のU及びPUは溶解せずに残った燃料中に存在し、貴金属F P合金相には存在しない。

(8)H.Kleykamp:J.Nucl.Mater.131(1985)221

"The chemical state of the fission products in oxide fuels"

内容: 酸化物燃料中の各F P元素の照射中の挙動に関する考察を行っている。F P元素は燃料中でとる状態により4つのグループに分けることができる。(1)ガス及び揮発性のF P元素:Kr,Xe,Br,I;(2)金属析出物を形成するF P元素:Mo,Tc,Ru,Rh,Pd,Ag,Cd,In,Sn,Sb,Te;(3)酸化物の析出物を形成するF P元素:Rb,Cs,Ba,Zr,Nb,Mo,Te;(4)燃料マトリクス中に固溶するF P元素:Sr,Zr,Nb,Y,La,Ce,Pr,Nd,Pm,Sm;

Mo/MoO₂平衡の酸素ポテンシャルは、化学量論的組成のU-Pu酸化物燃料の酸素ポテンシャルに近く、照射により燃料の酸素ポテンシャルが上がりMoが酸化されるので、燃焼度の増加に伴い、析出合金中のMoの濃度は下がる。合金相はほとんどが六方晶をとり、MoとRuが主な構成元素である。燃焼度5.3%の試料について半径方向の位置と濃度の関係を調査した結果、低温領域へ移動しており、相対半径 $r/r_0=0.6$ の位置に蓄積していることを確認した。この半径方向へのMoとRuの移動は、MoO₃とRuO₃の気体分子によるものである。Mo-Ru合金(初期粒径<0.3 μ m)の温度勾配下での炉外の試験により、粒が凝集し(最大10 μ m)大きくなることが明らかになった。直径5 μ m以上の粒では、拡

散による移動はみられなかった。一方で中央部の高温のために合金相が融解し、軸方向の移動が中央部のポイドに沿って生じている。また、模擬実験で Tc の代わりに Re を使用すると、試料の焼鈍中に相分解を起こすために、Re で Tc の代用をすることはできない。高温、低酸素ポテンシャル下（欠陥のある Na 冷却の FBR）では Rh と Pd が U, Pu とともに安定な金属間化合物を形成する。

(9) T. Adachi, T. Muromura, H. Takeishi and T. Yamamoto: J. Nucl. Mater. 160(1988)81

"Metallic phases precipitated in UO₂ fuel"

内容：軽水炉燃料の模擬試料を使用し、不溶解残渣の組成、構造を調査している。模擬燃料は、燃焼度 5~30% に対応した組成のペレットを、温度、酸素ポテンシャルを変化させて焼結することで作成した。ペレットを粉砕し、3N HNO₃(368K) 中で 2 時間溶解を行った後、0.1 μm のフィルターで濾過し、乾燥、秤量した。得られた模擬残渣を、HCl/HNO₃(9:1) 中で 453K, 20 時間溶解を行い、溶液を ICP-AES, AAS により分析した。燃焼度 5% の試料について温度と残渣の生成量の関係を調べている。酸素ポテンシャルの低い試料は、焼結時の温度が 1873K 以下の試料では残渣の生成量が 0.25~0.30wt%、より高い温度では 0.1wt% に減少した。温度の上昇に伴い残渣中の Mo/Ru 比は増加した。一方、酸素ポテンシャルの高い試料では、焼結時の温度と残渣の生成量の間に相関はなかったが、こちらも温度が上昇するに従い Mo/Ru 比は増加した。

残渣の生成量に対する酸素ポテンシャル及び燃焼度の影響についても調査している。燃焼度が増加すると残渣の量も増加する傾向がみられた。燃焼度が 20% よりも大きな試料では、残渣の量が著しく増加した。また、酸素ポテンシャルが中間の値のとき、残渣の生成量が最大になった。金属相中の Mo/Ru 比は酸素ポテンシャルの増加に伴い減少した。化学分析の結果と X 線回折による相の分析結果は良い一致を示している。ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ は溶解前の試料には存在せず、溶解中に生成していると思われる。

(10) H. Kleykamp: Nucl. Technol. 80(1988)412

"The chemical state of fission products in oxide fuels at different stages of the nuclear fuel cycle"

内容：照射燃料、再処理工程での残渣及びガラス固化体中での FP 元素の挙動について考察を行っている。照射中に生成する FP のうち Mo, Tc, Ru, Rh 及び Pd は白色の金属析出物を形成し、その 60~80% は Mo と Ru から構成されている。Mo-Ru 2 元系状態図より Mo は ε-Ru (六方晶) 中にかなりの割合まで固溶することがわかる。このことから上記 5 元素からなる合金が FBR 燃料中で ε 相 1 相になることの説明ができる。しかし、析出物に関して完全に理解するためには Mo-Tc-Ru-Rh-Pd 5 元系の相に関する情報が必要となる。Tc と Ru は連続した六方晶の固溶体を形成するため、Mo-Ru-Rh-Pd 4 元系を考えればよい。1700℃ における等温正四面体では、Ru から安定した六方晶の中間化合物の MoRh, MoPd にかけての大きな六方晶の領域が存在している。この四面体で、Rh/Pd の比を一定にしたときの Mo-Ru-Rh_{0.5}Pd_{0.5} 擬 3 元系の等温断面では、Mo の濃度の低い領域に fcc の α 相、高い領域に bcc の β 相と正方晶の δ 相が存在していることがわかる。

Mo は酸素との親和力が強いので、酸素の化学ポテンシャルが高いと酸化され、金属析出物中の Mo の濃度は低くなる。FBR 燃料などの高燃焼度燃料では酸素ポテンシャルが高くなり、Mo の濃度は低い。FBR 燃料で Mo 濃度の高い析出物が存在するものがあるが、これは被覆管に欠陥があり、冷却剤の Na と反応して酸素ポテンシャルが低くなったためである。熱中性子炉では Pd の割合が低くなる。

再処理工程で生じる不溶解残渣は、主に燃料の微粒や金属 FP 相からなる。燃料の微粒は、特に FBR 燃料において顕著であるが、照射前に既に存在している、あるいは、照射中に温度勾配による再分布で生成する、Pu の割合の多い混合酸化物から構成されている。金属相は、照射中に生成する Mo, Tc, Ru, Rh 及び Pd で構成されている。粒径は、燃料の密度、線出力及び燃焼度の影響を受ける。(軽水炉燃料では 1 μm、密度の低い FBR 燃料では 20 μm) 燃焼度 11% の FBR 燃料を 7N HNO₃ で溶解して得た不溶解残渣の直径 30 μm の粒の組成は 14%Mo, 20%Tc, 52%Ru, 11%Rh 及び 3%Pd であった。密度の高い燃料 (密度理論値の 95% 以上) では、照射中に凝集するための隙間がないので、金属相の粒が肥大せず、溶解時間を長くすれば完全に溶解することが可能と思われる。Mo-Ru-Rh-Pd 4 元系合金の溶解速度は、7N HNO₃ 110℃ 攪拌ありの条件下で 0.01~0.1mg/cm²h であった。しかし、完全に溶解させると、保管中に再析出が

起き、Mo-Tc-Ru-Rh-Pd 酸化物が水和物として沈殿する。工学規模の軽水炉燃料再処理工程で生じた残渣中には、貴金属合金相の他に、溶液中の銀による AgCl、銅、 Al_2O_3 が存在している。

(11)H.Kleykamp:J.Nucl.Mater.167(1989)49

"Constitution and thermodynamics of the Mo-Ru,Mo-Pd,Ru-Pd and Mo-Ru-Pd systems"

内容：各状態図について考察を加えている。Mo-Ru系、Mo-Pd系、Ru-Pd系の各2元系について、状態図を決定し、ジルコニア固体電解質を利用した起電力法で活量を測定している。Mo-Pd系とMo-Ru系を比較すると、Moの合金中への無限希釈時の過剰自由エネルギーはMo-Pd系で -94kJ/mol 、Mo-Ru系で -43kJ/mol となり、Mo-Pd系の方が低い値をとる。活量についても同様にMo-Pd系の方がMoの活量は低くなる。Mo-Ru-Pd3元系については、文献(10)にも掲載されていた 1700°C の等温断面図が訂正され、Ru側から中央に広がる ϵ 相とPd側の液相の間にあった α 相が削除されている。2元系と同様に起電力法により合金中のMoの活量を測定している。

(12)H.Kleykamp:J.Nucl.Mater.171(1990)181

"Post-irradiation examinations and composition of the residue from nitric acid dissolution experiment of high-burnup LWR fuel"

燃料履歴： UO_2 with 3.2% ^{235}U /total U O/U比 2.003

燃料密度 理論値の94%
 燃焼度 5.9%
 平均線出力 21kW/m (最大27kW/m)
 被覆管材質 Zircaloy-4

内容：高燃焼度軽水炉燃料中のアクチノイド及びFP元素の挙動、硝酸溶解時の溶解量、組成、化学的状态、及び構造について調査している。試料を3つに分割し、1つをアラルダイトに埋め込んだ後、研磨しXMAにより分析を行った。残りの2つは7N HNO_3 で 115°C 5時間の溶解試験を行い(UO_2 1kg 当たり HNO_3 4.5l)、19~24時間置いた後孔径 $3\mu\text{m}$ の焼結金属フィルターで濾過し、連続して $1\mu\text{m}$ のフィルターにより濾過した。得られた残渣はアラルダイトに埋め込みXMAで分析した。同時に、X線回折による相の同定を行った。

燃料中の半径方向のUとPuの分布を測定した結果、 $0.96r_0$ 以上の領域でPuの増加が認められ、 ^{238}U から ^{239}Pu への転換の径方向依存性を反映している。Pu濃度は燃料表面で最大となり、3.8% PuO_2 、82% UO_2 であった。平均では、1.38% PuO_2 、92.5% UO_2 であった。燃料中にZrが固溶している限られた領域でペロブスカイト相 $Ba(U,Pu,Zr,Mo,RE)O_3$ の微細な粒が析出していた。Mo-Tc-Ru-Rh-Pd金属相組成の径方向の依存性は、析出物の直径が $1\mu\text{m}$ と小さかったので、測定できなかった。断面の平均組成を100%に換算すると、30wt%Mo,16wt%Tc,22wt%Ru,10wt%Rh,22wt%Pdであった。Pdの濃度が高いのは、燃料温度が低かったためか、あるいは、Pdの一部が別の相を形成しているためとしている。Moの濃度から、照射終了時のO/M比は2.00~2.005と推定される。

クラッドと燃料の界面に、 $15\mu\text{m}$ の厚さの $Zr_{0.99}Sn_{0.01}O_2$ からなる酸化物のが形成されていた。層は照射終了時に燃料から離れ、クラッドに付着した。Zircaloyクラッド中にも酸素が拡散して侵入している。クラッド燃料側表面での酸素濃度は0.2wt%O、表面から $25\mu\text{m}$ の位置で0.1wt%Oであった。

残渣の生成量は溶解した燃料の0.6%であり、うち13%が金属、87%が酸化物であった。粒径が $3\mu\text{m}$ 以上の割合は9wt%、 $1\sim 3\mu\text{m}$ は91wt%であった。残渣の構成元素で最も割合の大きい元素はRuであり、生成したRuの56%は酸化物として、4%は金属相として、残渣中に存在し、残りの40%は硝酸溶液中に存在する。

(13)T.Adatchi et al.:J.Nucl.Mater.174(1990)60

"Dissolution study of spent PWR fuel: Dissolution behavior and chemical properties of insoluble residues"

燃料履歴： UO_2 with 3.24% ^{235}U /total U

燃焼度 8400~36100 MWd/t (0.88~3.76 %)
 被覆管材質 Zircaloy-4

内容：燃焼度の異なる PWR 燃料の溶解過程、不溶解残渣の生成量、粒径分布及び組成について調査している。照射後の燃料ピンを Zircaloy 被覆管とともに 3~5mm の厚さに切断し、30ml の 4M HNO₃ 中で溶解を行った。溶解条件は温度 100℃、不活性雰囲気下 (He, 流量 40ml/min) である。残渣は孔径 0.1 μm のフィルターによる濾過、または、遠心分離により捕集し、3N HNO₃ にて洗浄後、乾燥させた。X線回折による相の同定、EPMA による分析、レーザー光散乱法による粒径分布の測定を行った。その後 HCl:HNO₃=9:1 の溶解液によりテフロン容器中で 180℃、20 時間の試験を行い、残渣を溶解した。溶解液から RuO₄ として Ru を蒸留分離し、同位体希釈質量分析法 (IDMS) を用いて Ru の同位体比測定を行った。Mo, Tc, Rh 及び Pd については ICP-AES により濃度分析を行った。

燃焼度の違いによる溶解経過の相違はなかった。残渣の生成量は燃焼度 7000~30000MWd/t の範囲で直線的に増加しており、それ以上の燃焼度では増加の割合がやや高くなった。燃焼度 40000MWd/t の燃料で初期 U 重量に対して 0.4wt% の残渣が生成した。粒度分布測定は分離後の残渣と溶液中に浮遊している残渣について行った。溶解終了後 2.5 時間及び 3.5 時間の溶液中に浮遊している残渣の粒径は約 0.1 μm で、凝集の傾向が見られた。24 時間整置して残渣を沈降させた後では、レーザー光散乱法で測定可能な粒径 (最大 3 μm) より大きくなりすぎて、攪拌により再度分散させても測定できなかった。超音波により分解した後、再度測定を行い、溶解直後に形成された残渣の粒径は 0.05 μm 以下と推定している。

残渣の溶解液の分析を行い、Mo, Tc, Ru, Rh 及び Pd の 5 元素で残渣の 70% 以上を構成しているという結果が得られた。燃焼度の増加に伴い、5 元素の合計を 100 としたときの各元素の重量比は、Ru は増加の傾向が見られるのに対して、Rh と Tc については減少の傾向が見られた。Mo と Pd には相関が見られなかった。各元素の割合は、Ru が 50~60%、Mo が約 20%、Rh 及び Pd が約 10%、Tc が 0.5~5% であった。この値は、ORIGEN 2 を用いて計算した燃料中に生成する量の比 (燃焼度 34100MWd/t, Mo42%, Ru25%, Pd16%, Tc10%, Rh7%) と大きな違いがある。

燃料中に生成した量に対する残渣中に残存した量の割合は、Mo15.5%, Tc2.9%, Ru58.2%, Rh39.9% 及び Pd13.9% となり、元素により異なる値をとった。Mo の残渣への移行割合が低いのは、Mo は燃料中において、金属及び酸化物の両者の形態で存在しているためである。Mo は (Ba, Sr)Mo₃ ペロブスカイト相として析出し酸化物を形成するが、この酸化物相は硝酸に溶解しやすく、残渣中には存在しない。燃料中の酸素ポテンシャルを考慮に入れると、Tc は金属状態で存在すると思われるが、残渣への移行割合は低く、不明な点としている。Ru, Rh 及び Pd も燃料中で金属状態をとるが、Pd の移行割合が低い。Pd は Ag, Sn 及び Te とともに金属間化合物を形成し、この化合物が硝酸に完全に溶解するためと思われる。

X線回折の結果、全ての試料について同一の回折線が認められ、六方晶の ε 相の回折線と一致した。水和酸化物に起因する回折線は観測されず、得られた残渣は Ru を主成分とする金属相である。

残渣の 0.03~0.08wt% は Pu から構成されており、残渣中に移行した Pu は、照射終了時の生成量の 0.005~0.02% である。

(14) R. Gurler and J. N. Pratt: J. Nucl. Mater. 186 (1991) 39

"A constitutional investigation of the Mo-Pd-Rh ternary system at 1100℃"

内容：1100℃における Mo-Pd-Rh 3 元系の相の関係について実験を行い調査している。アルゴン雰囲気下でアーク溶解した試料を液体急冷法により高速凝固させ箔状の試料を得る。アーク溶解した試料、または、高速凝固により得た試料について 1100℃で 120 時間あるいは 480 時間焼鈍を行った。電解エッチングにより表面の研磨を行い、X線回折、光学顕微鏡及び SEM を用いて相の同定を行った。定量分析は EPMA により行った。測定結果をもとに、1100℃におけるこの系の等温断面図を決定した。Mo (bcc) 相に固溶する Pd と Rh の量は非常に少なく、一方、Pd-Rh 2 元系で全率固溶体を形成する fcc 固溶体は、1100℃におけるこの 3 元系で広い領域を占める。濃度 3 角形の中央の領域は、Mo-Rh の中間相から続く hcp 領域となっている。3 相が平衡する領域 (bcc+fcc+hcp) は、Mo-Pd 2 元系に近い (Rh 濃度が低い) 領域に存在する。他に新しい相は認められなかった。これらの結果はより高温における等温断面の報告と矛盾しない。

(15)R.Gurler:J.Nucl.Mater.199(1992)22

"A computer assessment of ternary Ru-Rh-Pd system"

内容：計算機により Ru-Rh-Pd 3 元系の状態図を作成した。Lukas optimization program を用いて実験データの評価を行い、Ru-Rh,Pd-Rh 及び Ru-Pd 系中の相の熱力学係数を求めた。得られた係数による 2 元系の再確定に成功した。この係数を 3 元系に適用し計算を行った。3 元素の相互作用項を考慮に入れずに計算を行ったが、1973 K における計算結果は同一温度の実験により決定された等温断面とよく一致した。3 相平衡の領域(liquid+hcp+fcc)や 1 相の領域の境界はよく似た位置に存在し、この 3 元系に現れる相の 3 元素の相互反応項は大きな影響を与えないといえる。2 元系の係数のみを用いて他の温度についても計算を行い、妥当な等温断面が得られた。973~2473 K の領域の Ru-Rh-Pd 3 元系の等温断面が得られた。

(16)J.Lausch,R.Berg,L.Koch,M.Coqurelle,J.P.Glatz,C.T.Walker and K.Mayer:J.Nucl.Mater.208(1994)73

"Dissolution residues of highly burnt nuclear fuels"

燃料履歴：PWR 燃料

燃焼度 31.7~35.1 MWd/kgU

被覆管 Zircaloy

再処理プラント Wiederauf-arbeitungsanlage Karlsruhe (WAK)

内容：軽水炉の使用済燃料の再処理工程で得られた残渣について、その組成と構造を調査している。WAK は酸化ウランの再処理を行う Purex プロセスのプラントである。このプラントのヘッドエンドでは 3 種類のタイプの固形物が認められ、その全量は 8kg/tU であった。(1)粒径が 15 μ m 以上の溶解液清澄後に残るスラッジ。プラントのフィルター(孔径 15 μ m)により回収される。(6~33%) (2)微小な固形物。フィルターを通過して計量タンク流入する(60~84%) (3)溶解後に生じた析出物(7~10%) 残渣約 40mg をアラルダイトで固定し光学顕微鏡及び SEM 観察、XMA 分析用の試料とした。フィルター濾材から回収した残渣の観察結果から、これらの残渣は 0.1~1mm \times 0.05~0.1mm 程度の大きさの粒子から成っており、さらにこの粒子は 1 μ m より小さい微粒子が集まって形成されたものである。微粒子の組成は均一であるようにみえる。主に Mo 及び Zr から構成されており、Ru,Rh,Tc,Pd 及び Pu の含有率は低い。30 μ m 以上のものも認められ、主として Fe,Cr,Ni 及び Zr から成っている。平均組成は Mo:50%,Zr:6%,Te:2%,Ru:2%,Rh:1%であり、Pd 及び Tc はトレースレベルであった。合計が 100%にならないのは主に酸素によるものであり、残渣の大部分が酸化物の形態であることを意味している。点分析の結果では Zr/Pu,Mo/Pu,Zr/Mo,及び Mo/Ru/Rh の間に相関が見られたが、Ru/Pu 及び Rh/Pu の量比には相関が認められなかった。したがって残渣には Pu を含まない Mo-Ru-Rh からなる相と Pu を含む Zr-Mo の相の 2 つの相があると考えられる。前者は金属、後者は酸化物と考えられる。硝酸に不溶性の Zr-Mo 相は知られていないので、この相は溶解液から析出したものと思われる。HCl/HNO₃(体積比 9:1)の溶解液によりオートクレーブ中で 180℃,6 時間の溶解を行い、完全に溶解した試料の U 及び Pu の含有量を測定した結果、U 及び Pu はそれぞれ残渣の 2.8wt%及び 4.7%に相当した。

2. 5 電気化学的な手法を用いた乾式法に関する調査

2.5.1 文献

溶融塩を利用した電解法の参考とするために、J.L.Willit, W.E.Miller and J.E.Battles: Journal of Nuclear Materials 195(1992)229 "Electrorefining of uranium and plutonium - A literature review"を要約した。

2.5.2 調査結果

以下に要約を記す。

ウラン及びプルトニウムの電解精製に関する文献調査

この報告書は溶融塩中でのウラン及びプルトニウムの電解精製に関する文献を包括的に調査したものである。1943年から1991年11月までの間に発表されたものをカバーしている。固体及び液体電極における電解析出及び電解溶解、液体金属中及び溶融塩中の物質移動について議論している。

1. 緒言

ANLにおけるIFR燃料処理計画の中心は、熱力学の一応用である電解精製を用いて、使用済みIFR燃料からU及びPuを回収することである。ANLでのこの計画の発展は、1960年代から70年代の熱力学に関する多くの研究から多大な貢献を受けた。この計画に更に貢献するために、U及びPuの電解精製に関する文献について包括的に調査を行い批評を加えた。この主旨の文献検索は1973年になされた。それ以来、この分野においてIFR燃料の電解の最近の成果ををふくめ、合衆国及びその他の地域で進展が続いている。

この報告書は、電解過程の3つの要素（陽極における溶解、物質移動、陰極における析出）に対応する3つの章で構成されている。陰極における析出（電析）は他の2分野よりも精力的に研究がなされている。（中略）

2. 電解析出

2.1 背景

（中略）

2.2 溶融塩を使用した系の固体陰極における電解析出

2.2.1 ウラン

1930年にDriggs及びLilliendahlは、溶融塩の電解による金属Uの分離を初めて報告した。NaCl-KCl融体中に U^{4+} を KUF_5 及び UCl_4 の形で加えた。両極間に5Vの電圧を印加しMoの陰極に金属Uを析出させた。陰極の電流密度は約 $1500A/m^2$ であった。Driggs及びLilliendahlは析出物を"tree-like"と表現した。このように大きな過電圧下では、陰極に析出したUは電気化学的に還元された金属及び電解質中の還元された金属K及びNaに化学的に還元された金属の複合物であろう。分析によると、析出物はきわめて純度が高く、僅かにC(600ppm), Fe(500ppm), Si(100ppm)等を微量含むのみであった。

40年代の初め、マンハッタン計画の研究を通して、KolodneyはUが $BaCl_2$ -KCl-NaCl- UCl_3 融体から電析できることを確かめた。Kolodneyの最終的な目標は、Pu塩から高純度Puを電析することであった。しかし、計画の初期段階では充分な量のPu塩が利用できるようになるまではUがPuのかわりに用いられた。これらのU研究においてKolodneyは融体中の UCl_3 濃度を変化させ、25~35%の時に収量及び純度の両方で最高の結果がえられることを見つけた。彼は電流密度の増加に伴い結晶の粒径が小さくなることに気付いた。U析出物の結晶をデンドライト状で銀色、光沢があり展性があるとした。分析によると主な不純物はC(100~180ppm), O(24~400ppm), Cl(410ppm)としている。

過程は多くの面において、不明な点が多く、50年代まで未調査のまま残された。そのころMarzano及びNolandがANLで溶融塩からのUの電解析出の基礎的な側面についての研究を始めた。初期の実験では低純度の UCl_3 をKCl- $BaCl_2$ 融体に加えた。浴中の微量の酸素と水のために電解の初期に8~9Vの大きな過電圧を必要とした。一度

水及び酸素濃度が低下するとその後の電解は2～3Vの電圧・電流効率50～60%で進行した。

初期 UCl_3 の分析と最終生成物の分析を比較すると、生成物中の不純物の主な源は UCl_3 原料中に存在することが明らかになった。高純度の UCl_3 が存在しなかったために自らの手で合成した。この変更により最終生成物の純度は改良された。その後の実験で、より低温融体の $LiCl-KCl$ 共晶は析出物の質又は量が落ちることを除けば $KCl-BaCl_2$ のかわりになることが明らかになった。比較的大きなデンドライト結晶の試験から、(310) 方向に配向した双晶であることが明らかになった。

全ての実験を通じて Marzano 及び Noland はなめらかな層状の数 mil の厚さの析出物を得ることができなかった。析出物の量が増加するとデンドライト状になった。最終生成物の析出形態を変えるための試行が行われた。陰極の回転、周期的な電流の逆転、融体の凝固点近くまで浴温を下げての試行、核生成を促進する不純物の添加、陰極周囲に交流の電場を加える等の試みは全て失敗した。

析出形態を変えるもう1つの試みとして、 UCl_3 のかわりに UCl_4 が使用された。析出形態は変化しなかったが、扱いやすく吸湿性が低い、及び、より純度の高い形で利用できるという点で、その後も UCl_4 が使用された。Blumenthal は Marzano と Noland により電解析出された U を注意深く洗浄し溶解した。融体ウランから製造されたインゴットは 99.993%以上の純度があり、金属組織学的に不純物がないと判断された。

1955年に、Kantan らは熔融塩からの U の電析の成果を発表した。Driggs 及び Lilliendahl と同じく $NaCl-KCl$ 塩を使用した。しかし、 $KUCl_3$ よりも UCl_4 を使用したときの方が電流効率の面で良い結果が得られるとしている。同様に1955年に Niedrach 及び Glam は Ni 陰極上への U の電析を報告している。Ni 陰極では U は低融点の U-Ni 合金を形成し、純 U の融点よりも低い温度で液体金属として回収された。この実験で、電流効率は電流密度と逆の関係があり、一方で温度は電流効率にほとんど影響しなかった。

数年後に、Niedrach 及び Dearing は UO_2 , UO_3 及び U_3O_8 から U 金属を電気化学的に還元する処理法に関する論文を公表した。浴は $1250^\circ C$ で操作され黒鉛陽極と液体 U 陰極で構成された。酸化物は熔融塩中に少量しか溶解しないので、連続的に供給する機構を用い徐々に加えた。溶解しなかった酸化物を巻き込んだ不均一な生成物が得られた。

Inman らは熔融 $LiCl-KCl$ 中の U/UCl_3 系の研究で U のデンドライト状析出物の観察を行った。熔融 $LiCl-KCl$ 中での UCl_3 の U への還元は拡散律速の単一の3電子反応によるものであることが示された。電流密度が上がると、析出物はより純度が良くなり、粉末状になることが判明した。析出物の粉末の部分は、電極表面で電気化学的に生成した金属 Li により、 UCl_3 が化学的に還元されたことに起因した。(中略)

Hill, Perano 及び Osteryoung は $LiCl-KCl$ 及び $MgCl_2-NaCl-KCl$ の2種類の共晶融体中で U の電気化学的性質を比較し、 $450^\circ C$ で対 Pt^{2+}/Pt 参照電極の標準電極電位を報告した。彼等の測定によると、 U^{4+}/U^{3+} 標準電位は $LiCl-KCl$ 共晶及び $MgCl_2-NaCl-KCl$ 共晶でそれぞれ $-1.25V$ 及び $-1.30V$ となり、僅かな違いしかなかった。 $LiCl-KCl$ 共晶中での UO_2^{2+}/UO_2 標準電位は $-0.285V$ であった。

U^{4+} の金属 U への還元は2段階からなり、速度論的に可逆な1電子の U^{3+} への還元が続いて、もう1つの速度論的に可逆な3電子の金属 U への還元が生じる。中間の酸化数をとる U は観測されなかった。

60年代に、U の熔融塩電気化学に対する興味は、アメリカから英、仏、ベルギー、及び、旧ソ連に広がった。英では Antill らが Marzano 及び Noland の浴に似たデザインの電解槽により実験を行った。陰極表面への電荷を持たない不純物の移動を抑制するために陽極溶体と陰極溶体を分離する多孔質の beryllia を配置した。隔壁は陽極と陰極上のデンドライト状析出物の間の短絡を防止した。5～10wt%の UF_6 を加えた $LiCl-KCl$ 融体を使用し、W 陰極上のデンドライト状 U の析出に成功した。結晶の多くは (310) 方向に配向していることが判明した。

仏の Saclay で、Boisde, Chauvin, Coriou, 及び他の研究者により一連の研究が Center for Nuclear Studies でなされた。系を熱力学的に明らかにするために、 $LiCl-KCl-UCl_3$ 融体から不純物を除去した後 $Ag/AgCl$ 照合電極を用い分極測定を行った。 U^{4+}/U 酸化還元電位は $-1.2V$ であった。

Chauvin 及び Boisde は、電解精製により高純度の U を得るためには、熱力学と酸化還元速度論の組み合わせが必要であるとした。反応の速度論は熱力学と同じくらい重要である。U の酸化還元速度が遅いと、大きな過電圧が生じより貴な元素が陽極から陰極に移動することが、速度論により明らかとなる。

析出物をセルから取り出し、洗浄する際に、析出物に塩が付着する。Chauvin らは洗浄液を分析することにより、

析出物/塩界面からの距離の関数として塩の組成を調査した。予想に反して、Feのほとんどが析出物/塩の界面に集中していることが判明した。Uより貴なFeはUより先に析出し、陰極/析出物の界面に存在すると予想されていた。この現象には、 Fe^{2+} が還元に必要な過電圧を必要とするイオン錯体を形成する、または、 Fe^{2+} は正の電荷をもつ不溶性のコロイド粒子を形成する、という2つの説明がなされた。

ANLでBrodskyとCarlesonは UCl_3 を Cs_2UCl_6 に変更し、いくつかの困難を避けようと試みた。この塩をLiCl-KCl中で使用しMoワイヤー上にUを析出させることに成功した。この析出物と UCl_3 を含む融体から得られた析出物との間に相違点はなかった。マグネシアるつぼ中で液体金属陰極、特にPb上にUを析出させようと試みた。液体陰極を分析すると、析出したUとるつぼ間の反応による UO_2 が存在した。液体金属陰極上へのUの析出はこれ以上試験されなかった。

MillinckrodtでPiperとLeifeildはU酸化物からの金属Uの電解による製造を調査した。アルミ製造に用いられるHall法に似た電解工程をしようし、U酸化物から金属Uをほぼ100%回収できた。 UO_2 粒子とコールタールピッチを混合して浸炭し UO_2 -carbon陽極ペレットを作成した。陽極は1150℃に加熱されたセル中の BaF_2 -LiF-UF₆融体中に配置された。陰極は黒鉛セルるつぼとした。最も良いセルで電流300A、電流効率35%、金属Uの生成速度0.21g/hの結果が得られた。しかし、この工法では金属Uを精製することはできなかった。

溶融塩中でのUの電析のソ連における研究の成果は1960年代に文献にあらわれはじめた。Skibaらの論文には、 UCl_3 , UCl_4 , UO_2Cl_2 を含むNaCl-KCl融体の電解の研究が報告されている。多くはChauvin等により確立された結論と同様の結果に達していた。自身のUCl分極曲線の測定に基づいて、陰極の金属Uは速度論的に可逆な単一の3電子還元反応により U^{3+} から析出すると結論した。 U^{3+} の還元は段階的に生じ、まず U^{4+} に還元され、その後金属になるとしている。

U^{4+}/U^{3+} 酸化還元電位より高い電位で UO_2^{2+} が UO_2 に還元されることによる残余電流をSkibaらは観測した。 UO_2^{2+} は系中の微量のOとの反応により形成されると仮定した。この説明は、融体中に大量にOを導入した場合に UO_2 を含む陰極析出物が得られたことにより確かめられた。系中の微量の酸素も最終的に陰極に UO_2 として析出する。この結果より、純粋な析出物を得るための酸素除去の重要性が明らかとなった。

1960年代後半にベルギーでCaligara, Martinot, Duyckaertsらはクロノポテンシオメトリーにより、溶融塩中のU及びその他アクチノイドの電気化学について研究を行った。その結果に基づき、 U^{4+} の U^{3+} への還元は電子移動の後に化学的な律速段階（おそらく U^{3+} の再配列）が連続して生じると示唆した。

1970年代に2人の日本人研究者KannoとYamagamiが U^{4+}/U^{3+} の研究にクロノポテンシオメトリーを使用した。LiCl-KCl共晶塩を使用し、上述のよく似た研究と対照的に、 U^{4+} の U^{3+} への還元に引き続いて生じるゆっくりとした化学反応の痕跡を観測することができなかった。

数年後にBrigadeau及びChardardはサイクリックボルタンメトリー等を使用し U^{4+}/U^{3+} 及び U^{4+}/U 系の研究を行い、この問題に関し更なる進展が得られた。ベルギー及び日本における研究と異なり、仏のMSBR (molten salt breeder reactor) 計画のために研究されたLiF-BeF₂-ThF₄-UF₆塩を使用した。Mo陰極を使用し、 U^{4+}/U^{3+} 及び U^{4+}/U 系はともに可逆であることが判明した。非理想的な測定結果が sweep rate 1V/s以上の時に得られたが、これは U^{4+} の陰極表面への吸着に起因するもので、化学反応によるものではなかった。Mo陰極とUの間に合金が形成されている強い確証が得られたことも結論に含まれていた。

1970年代にソ連の研究者はLiCl, NaCl, NaCl-KCl, RbCl及びSeCl中の U^{4+}/U , U^{4+}/U^{3+} 及び U^{3+}/U の酸化還元電位を温度の関数として測定した。Komarov及びMityaevは“見かけ上の標準電極電位” (E^*) に対する、融体中の陽イオンの半径と温度の影響について研究した。このパラメーターは、標準電極電位 E^0 と化学種を酸化還元するときの活量係数の比 $\gamma_{red} / \gamma_{ox}$ を含む。見かけ上の標準電極電位は“formal potential”とも呼ばれ E^0 と表記される。Smimovらは、 E^* の値が温度を上げると正の側に変位すること、一定温度ではイオン半径が増大するにつれて負になることを見いだした。前者の影響は E^0 の値の変化に起因し、後者は γ の値がアルカリ金属イオンの半径に依存していることに起因する。

1980年代初頭から、固体陰極によるUの電析の研究のほとんどはANLでなされ、IFR燃料計画と関連があった。予備的な研究として、Cdの陽極、Mo及びFeの陰極によるU及びPuの電解精製の実証に成功した。初期の研

究では、陰極への物質移動を促進するための塩相の攪拌と、Cd/熔融塩界面の分極を避ける Cd 液体陽極の攪拌の重要性が強調されている。

Poa, Tomczuk 及び Steunenber はサイクリックボルタンメトリーによる追跡調査を行い、固体陰極上の U の電析のより詳細な調査を目的としていた。Mo もしくは Fe の陰極、Ag/AgCl 参照電極、及び、Cd-U の液体金属陽極（他の研究と対照的な点である）で構成された 3 電極セルを使用した。Fe 及び Mo の両方の陰極において、 U^{3+} の還元及び U の酸化は速度論的に可逆な単一過程の電子移動反応であった。U-Mo 金属間化合物に起因する微小な波形が、Mo 陰極測定時に観測された。同様の説明が Brigadeau 及び Chardard によりなされた。Nernst の式により予想されるように、 U^{3+}/U の酸化還元電位は U^{3+} の濃度が増加すると正方向に変位した。しかし、速度論的に可逆反応であることの証明となる、電位 sweep rate の増加に伴うピーク電位の変位は観測されなかった。

近年、Marshall, Redey, Vandegrift 及び Vissers は、固体陰極により得られる U の析出物を稠密にする研究を行った。熔融塩の組成の変更、 UCl_3 濃度の増加、フッ化物の添加、陰極材質の変更等の試験を行ったが、析出物の性質は変化しなかった。

陰極の材質や融体の組成が U の電析に何の影響も及ぼさないことが判明した後、Marshall らはセルにパルス電位を加えたときの効果について試験し、析出速度 0.25mil/h の稠密な析出物が得られた。この手法は電気メッキ工業で平滑な電着物を得るために用いられる手法と同じものである。パルス電位を適用した結果として、デンドライト成長が抑制されるのは、電極表面での competing effects によるものと説明された。定電位定電流電析下の電極/塩界面で熔融塩の濃度分極が進行し、これがデンドライトの成長をひきおこす。しかし、それを打ち消す効果、すなわち、成長するデンドライトの先端の半径の小さい湾曲が存在し、これが表面自由エネルギーを増大させる。端的に言えば、自由エネルギーが最小になる方向に系は変化する。パルス電位を継続的に適用すると濃度分極は減少する。表面自由エネルギーが減少する傾向が優勢となり平滑な析出物が得られる。

Marshall らは、初期電位 V_1 から V_2 に時間 τ で変化させ、その後、時間 $r\tau$ で V_1 に戻す試験を行った。 V_2, r 及び τ の経験的な関係が見いだされ、

$$d = 0.339 + 22.222|V_2| + 0.556\tau - 0.2r \quad (1)$$

式(1)より、 $|V_2|$ が増加すると、デンドライト形成を防ぐためには r の値が大きくなければならない。この関係式からデンドライトが生成しない、 V_2, r 及び τ の領域が明らかになる。

フッ化物と塩化物の混合塩にパルス電位を使用すると、デンドライトの生成が上述の領域よりも広い範囲で抑制されることが明らかとなった。Marshall らはその説明をしなかったが、F/Cl 系の電子移動速度の減少により生じたと思われる。陰極表面で還元される前に、 U^{3+} は配位子をはずす必要がある。より大きな電気陰性度をもつ F 配位子の場合には、この解離過程はより大きなエネルギーを必要とすることが予想される。この反応のポテンシャルエネルギー障壁の増大は、反応速度を減少させ、U の電析における素早い電子移動と析出物の微細化の間に関係があることを示唆している。

陽極と陰極の間に電流パルスを交互に流すことにより、デンドライト成長の抑制が達成された。陰極のパルスによりほぼ単層で析出し、引き続いて、その析出した物質をほとんど除去してしまう短時間の陽極パルスがその後続く。デンドライトの先端で析出速度は最も大きくなるが、除去される速度も大きいので稠密な析出物が得られた。濃度分極は、陰極析出物 U が酸化されることにより減少する。陰極パルスで析出した量と陽極パルスで減少した量の比が一定値に近づくと稠密な析出物が多くなる。

Marshall らによる研究の主たる意義は、限界電流に関連する析出電流の規模により析出物の性質が大きく左右されるということである。限界電流に近いレベルで U が析出すると必ずデンドライト状になる。濃度分極を減少させる電流や電位のパルス化は、短時間的に見ると限界電流を増大させ、結果的にデンドライト成長を抑制する。このことは析出に要する時間が増大することも意味している。

2.2.2 プルトニウム

1940 年代のマンハッタン計画の一部として、Kolodney は $PuCl_3$ を含む融体中からの金属 Pu の電析に成功した。初期の実験では Pu 亜硝酸塩から製造された $PuCl_3$ は利用できる量が限られていたので、析出物は最大量で 50mg であ

った。最終的には多量に使用できるようになり、g単位の析出物が得られるようになった。実験は pyrex のセル中で W, Ta 又は Mo の陰極と黒鉛又は W の陽極を使用し、660℃においてなされた。

Pu は凝固時に可鍛性の残った不純な液体金属の小滴として陰極に析出する。当時、Pu の融点は 1000℃以上と予想された。固相析出の痕跡である粉体析出は 600℃に温度を下げたときに得られた。この結果は、Pu の融点が 600～660℃であることを示している。Los Alamos で Pu の融点が $637 \pm 5^\circ\text{C}$ であることが確認された。後に電析試験はセルの底に密着した Pu のボタンを集める円錐形のセルにおいて 800℃で行われた。電析した Pu の化学分析から、微量又は検出できない程度の Li, Be, Na 等を含むことが明らかとなった。Pu の密度は $16.7 \sim 19.1 \text{ g/cm}^3$ で、その可鍛性は金属があまり純粋でないことを表していた。Si の分析はなされなかったが、セルに Pu が接触していたので明らかに混入していたものと思われる。Si は密度の低い δ 相を安定化するので、密度の低下を説明できる。それ以上の電解過程の研究はなされなかった。収量が多く、純度の良い金属が得られる bomb reduction process が成功したからである。

1960 年代に Blumenthal 及び Brodsky は A N L で高純度固体 Pu の電析の研究成果を報告した。電解精製により低純度の陽極 Pu から高純度 Pu 結晶を精製し、冶金学的研究を行うことを目的としていた。析出物は Pu ボタンを得るために LiCl-KCl 中で再融解された。この実験は成功し、精製された Pu 中に存在する不純物は H, C 及び U であった。セルの材質により生成物の純度は影響を受けた。Vycor 製のセルは Hastelloy 製のセルより優れており、Mo のかわりに Ta を使用した場合、析出物の汚染を低減することができた。さらに純度の高い金属 Pu を得るために、MgO りつばを使用し、真空下で試験を行った。再度電解精製を行うことにより最も純度が高い Pu を得ることに成功した。

1950 年代を通して、Los Alamos での反応炉燃料再処理に対する興味は、Pu 高純度化のための L A M E X 法の発展で頂点に達した。1958 年の原子力エネルギーの平和利用会議において Leary らは代表的な核分裂生成物を含む純度 92.3% の Pu 合金の fissium から 96.5% Pu の Pu-Fe 合金を電解精製したと報告した。生成物の分析から貴金属元素及び希土類元素の完全な分離が示された。陽極金属の分析により、貴金属元素の陽極への濃縮が認められた。塩相は分析されなかったが、希土類元素が濃縮していることが推測された。その後の Los Alamos における研究は、合金の生成よりも純粋な Pu の析出に関してなされた。Mullins, Leary 及び Bjorklund による報告では、100～300g 規模の bomb reduction 法による Pu と Pu-Fe 合金の電解精製について述べられていた。電解セルは中心軸を共有する 2 つの MgO りつばで構成され、内側のりつばに純度の低い Pu 陽極を配置し、外側に W 又は Ta 製の円筒形状の陰極を配置した。塩は 10wt% PuCl₃ を含む KCl-NaCl を使用した。W を陰極に使用した場合、最終生成物の汚染が少ないことが判明した。Leary 及び Mullins のその後の研究により、浸炭した Ta 陰極を使用することでより純度の高い金属 Pu が得られることが明らかとなった。700℃における実験で、液体 Pu が陰極に析出し外側のりつばの底に滴下し、リング状の生成物が得られた。この過程の電流効率は 70%以上であった。この工法により、Pu-Fe 合金を原料とする場合及び bomb reduction 法による Pu を原料とする場合の両者で不純物が減少した。Pu-Fe 合金を原料とする場合では、Fe の量は原料中の 2.54wt% から 0.02wt% 以下に減少した。

その後 Mullins らは規模の拡大と Pu-Ga 合金及び Pu-Fe 合金の電解精製について詳しく報告している。純度の低い Pu から収量 80% 以上で全不純物が 100ppm 以下の金属 Pu が電解精製により得られることを実証した。Y₂O₃ により安定化した MgO は Al₂O₃ より化学的に不活性で、特に F イオンが融体中に存在するときにも良好なるりつば材であるとされている。

1960 年代後半に、Hanford において Soine らにより L A M E X セルの形状変更が検討された。改良されたセルでは、りつばが互いに接合されていない MgO-Mg, Ti 酸塩から構成されている。内側の陽極容器は電解終了後に引き上げられて、生成した Pu は平らな円盤状となる。また、攪拌棒にも改良が加えられ、液体陽極は静かに、溶融塩相は強く攪拌することが可能となった。しかし、この形状変更によりめざましい進展は得られなかった。

同時期に、Hanford 及び Savannah River Laboratory において PuCl₃ と PuO₂ を原料とした金属 Pu の連続電解採取の研究がなされた。最初の Hanford における研究では、Curtis 及び Hopkins により論文にまとめられた。セルはセラミクスで製造され、リング状の陰極とセルの底の堰が特徴的であった。塩の組成は 30wt% PuCl₃, 28wt% BaCl₂ 及び 42wt% KCl であり、PuCl₃ はセル上部の溶融塩に加えて供給し、液体金属 Pu は～60%の電流効率で陰極において還元され、50g/h の速さでセルの底の堰から回収された。セルの底からは Ar ガスが導入され、陽極で生成した Cl₂ ガスと反応させるために H₂ をセルの上部から導入した。

セルの材質と構造の評価にかなりの努力がなされた。Curtis は Mg-MgTi 酸塩が耐腐食性、機械的、熱的衝撃に対する耐性の面でセルの材質として良い性質をもつことを見いだした。他に、アルミナ、ジルコニア及びベリリアを含むものについて調査を行った。

PuCl₃ の原料には 2wt% の酸化物が含まれている。数回の試行を酸化物濃度 4~20wt% で行った。原料の酸化物濃度が大きな場合には、熔融塩を含む BaCl₂ の過剰生成を防ぐために電流値を下げる必要があった。

塩の組成の変更についても試験がなされた。Curtis は融体中の成分に BaCl₂ が存在すると望ましい効果があることを明らかにした。Curtis 及び Hopkins は電気化学的に還元された金属 Ba が陰極/塩界面において難溶性の酸化物と反応し、BaCl₂ を含む塩中に溶解しやすい BaO を生成することを示唆した。BaCl₂ は酸化物が陰極表面に到達することを妨げることにより生成物の一体化を促進する。加えて、融体の密度を大きな値とし酸化物及びその他不純物を融体の上部に浮上させ除去する。

電解精製と異なり、電解採取の手法では Pu の純度があまり高くない。不純物の主な源は、供給原料と腐食生成物であることが判明している。Al, Cr, Fe, Ni 及び Ti は揮発性の塩化物が生成するために濃度が下がる。

1 年後、Soine は Hanford の連続 Pu 電解採取研究の次報を発表した。陽極及び陰極の形状と腐食の防止に焦点がむけられていた。PuO₂ からと同様に PuCl₃ からの電解採取の試みは成功したが、セルの寿命は短くなった。計画はこれ以上進展しなかった。

Poter 及び Symonds は Savannah River Laboratory において類似した Pu 電解採取の研究を行った。Hanford の研究と対照的に、供給原料に純粋な PuO₂、陽極に黒鉛を用いた。使用した熔融塩は 50wt%LiF, 20wt%BaF₂ 及び 30wt%PuF₃ であった。セルからのオフガスの組成は一般に 70%CO₂ 及び 30%CO であった。温度 1000℃、電流 100A、電流効率 10~20%、生成速度約 40g/h で電解採取試験を行った。電流効率が低いのは、派生的な Pu³⁺ の酸化反応と Pu³⁺ の還元反応に起因するものである。純度の高い PuO₂ を原料とするので生成物の純度も高くなった。Ta りつばの腐食のみが生成物中の不純物の主な源となった。

Argonne では 1960 年代に Pu の電解還元に関して研究を行った。Brodsky 及び Carleson は単純なフッ化物及び塩化物のかわりに CsPuCl₆ を使用した。その理由は PuCl₃ 及び PuCl₄ は吸湿性が高く、PuF₃ 及び PuF₄ は F イオンとの α, n 反応が付加的な防護を必要としたためである。Brodsky 及び Carleson は固体及び液体の両方の金属陰極でこの塩を使用し研究を行った。固体電極では、黒鉛陽極と対で Ta 又は Pu の棒を陰極として使用した。Pu 陰極には何も析出せず、このことに対する説明もない。Ta 陰極では少量ではあったが析出が認められた。析出物の分析により Ca, Mo 及び Ni の還元が認められた。陽極で生成した Cl により析出した Pu が化学的に酸化されることが原因で収量が減少すると思われる。液体金属陰極の結果は次節で述べる。

1970 年代から 80 年代初頭にかけて、Pu の電解還元の研究は減少したが、数々の成果がなされた。残渣から Pu の回収に電解精製を応用する試みが Rocky Flats において行われた。Los Alamos では、1964~1977 年に各 3kg 程度の 653 個の Pu 合金 (Pu1930kg) を原料として、LAMEX 法により純度 99.95% 以上の 1568kg の Pu が得られた。その後バッチのサイズが大きくなり 3kg から 4kg、6kg と増加したが、構造は同じままであった。陽極の歩留まり、すなわち通過した電気量から得られる理論値に対する溶解した Pu の量は 90% であり、一方、陰極の歩留まり、生成した Pu の量の比は 81% であった。

Tomczuk らは、ANL の IFR 計画の実現にむけて固体電極での Pu の電析に関する研究を行った。実験は PuCl₃ 濃度の低い BaCl₂-CaCl₂-LiCl-NaCl 中で、Pu の融点よりもかなり低い 480℃ で行われた。初期の実験では Pu は液体 Cd 陽極から Mo 陰極に移動した。析出物は“良質の粒状塊で結晶状の粉末”と表現され、電極に固着していなかった。2 度目の実験で U 及び Pu の両者が陽極に添加された。析出物は純粋 U と純粋 Pu の電析物の中間であった。

この実験により、Pu と U を同時に Cd 陽極から固体陰極に移動させることができることを証明した。開回路電位の測定値と両界面おの直接的な酸化還元反応に基づく熱力学的予測がよく一致することも見いだした。しかし電析速度の機構に関する結論はこの研究から得られなかった。

1 年後、さらに研究を進めて、Poa らはサイクリックボルタンメトリーを用い、前述の研究と同一のセルで同一の系について固体陰極への Pu の析出について調査を行った。BaCl₂-CaCl₂-LiCl-NaCl 融体を使用し、Pu³⁺ の濃度を 1.27~3.07wt% とした。攪拌棒のかわりに Ag/AgCl 参照電極を配置し、陰極電位の制御を改善した。反応速度に関わる

陰極金属の材質、温度及び Pu^{3+} の濃度の効果についても研究を行っている。

セルに Pu が加えられる前に Mo と steel の陰極について、バックグラウンドのサイクリックボルタンメトリーの測定を行った。steel 陰極では Mo と比較して平坦な曲線が得られた。Pu を加えた後では steel 陰極は Mo 陰極よりサイクリックボルタンメトリーの反応の挙動が良好であった。どちらの陰極でも Pu^{3+} から Pu^0 への還元のパークは明らかで、sweep rate を変化させてもパーク電位はほぼ一定の値であった。パーク電位が sweep rate に依存しないということは還元が拡散により律速されていることを示している。このことは陰極の電流パークと (sweep rate)^{1/2} が比例関係にあることから予想でき、拡散律速反応であることの証明となる。陽極のパーク電位も sweep rate にかかわらずほぼ一定の値であった。 $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^0$ の標準電極電位はサイクリックボルタンメトリーの結果から -1.45V であり、対 Ag/AgCl 参照電極では -1.75V であった。この値は他の塩化物塩で報告された値の範囲に収まっている。

陰極の曲線上に pre-wave が確認された。陰極の材質が Mo の場合には必ず観測されたが、steel の場合には観測されないこともあった。Poa らはこの pre-wave は Pu と陰極金属間の合金形成あるいは他の複合反応による Pu の低電位下の析出によるものとした。pre-wave は Pu^{3+} の多段階還元によるものではないとしている。

同様の現象が陽極側のボルタングラムに post-wave として、特に sweep rate が小さいときに観測された。しかし、陰極が Mo の時のみに観測され、steel の時には観測されなかった。

Poa らは 452℃ 及び 520℃ で陰極の電流パークの値から拡散係数を計算した。この温度において拡散係数はそれぞれ 2.4×10^{-10} と $5.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ と計算された。拡散係数の温度依存性から拡散の活性化エネルギーは 39.5~47.1 kJ/mol となった。どちらの値も同様の融体中での他の測定と良い一致を示している。

2.2.3 液体金属陰極でのウラン及びプルトニウムの電解析出

U 又は Pu の電析に初めて液体金属陰極を使用した研究は、Brodsky 及び Carleson により 1962 年に報告された。 Cs_2UCl_6 の形態で U^{4+} を添加し、LiCl-KCl 塩を使用し、陰極には液体 Pb を用いた。析出物の分析の結果、予想していた金属 U ではなく、大部分は UO_2 であることが判明した。MgO るつぼと U-Pb 合金間の反応により酸化物が生成したと確信した。この失敗の後、他のるつぼの材質については研究がなされなかった。

Brodsky 及び Carleson の ANL の IFR 計画に関連する研究以外では、液体金属電極によるアクチノイドの電析の調査を行っている研究所が 1 箇所のみ存在した。ソ連の Sverdlovsk にある S.M.Kirov Urals Polytechnic Institute では、この 20 年間この分野で活発な研究が行われている。電析の熱力学の調査及び過程のモデル化の研究が 2 つのグループによりなされている。

1974 年に、Lebedev らは液体金属陰極を使用し、溶融塩からの希少元素の析出に関して初期段階の固相形成の実験をはじめた。Gutsov により改良された手法を用い、核生成の過電圧 (η_m)、その過電圧に達するのに要する時間 (τ_s)、核を形成するのに要する仕事 (A_c) 及び核中の原子数 (n) を温度と電流密度の関数として測定した。調査を行った系は La-Zn, U-Zn, U-Al, U-In, U-Bi, U-Ga 及び U-Sb であった。

Zn 及び Al を陰極に使用した時の、表面濃度に対する、核生成に必要な飽和濃度の比は 6.5~66 であった。核生成の過電圧 η_m は電流密度の増加に伴い増加し、一方、その過電圧に達するのに要する時間 τ_s は電流密度の増加に伴い減少している。他の系においても同様の傾向が観測された。液体 Cd 陰極の U 及び Pu の析出における核生成のパラメーターは決定されていないが、同様の傾向が見られると思われる。

Gol'dshtein らは液体金属電極に興味を示す前に固体陰極での電析の研究を行った。この研究で、固体陰極での溶融塩系の定電位電解の初期電流値を決定するためのモデルを發展させた。このモデルでは、溶融塩相中の化学種の濃度や拡散係数に加えて、ポテンシオスタットの応答性能を考慮して初期電解電流値を予測している。

その後、しばらくして 25wt% の K_2ZrF_6 を含む KCl-NaCl 融体から液体 Zn への Zr の電解析出試験を通して、液体陰極を使用した電析へ焦点を移した。融体中の Zr の濃度を一定にするために、可溶性 Zn 陽極を使用した。定電流及びパルス電流による電解の双方を比較して、Gol'dshtein らはパルス電流による電解で電流効率が 63% から 89% に改善されることを確かめた。さらにパルス電流では生成物が均一で Zr の純度が高いことも判明した。Zr の酸化状態は明確に述べられていないが、析出物中に酸化物が含まれていることを暗に示している。電流のパルスは電流値 I、パルスの周波数 f 及び duty ratio T/t_p で定められ、T は f⁻¹、t_p はサイクル中に電流が流れている時間である。Zr-Zn 系の研

究から、電流値 0.5A、周波数 0.2Hz 及び duty ratio 1.2 の時、析出が最適であることが判明した。

液体 Zn 陰極からの Zr 及び U の電析について幾つかの論文が報告されており、類似した研究が液体 Al 陰極及び液体 Bi 陰極についてなされている。これらの報告でも、パルス電流による電解により電流効率と均一性が改善されている。

これらの論文の大部分で Gol'dshtein らは、電流効率と均一性の面で改善が観測されたのは、パルス電流により生じた 2 つの効果によると説明している。主たる効果は、拡散層の厚さの減少である。パルスした後で、熔融塩相と液体金属相の間の拡散層はバルクの状態に近づく機会が与えられる。次のパルス電位が加えられた時の界面の濃度がバルク濃度に近い値となるので、析出電流密度を大きくしても電流効率が低下しない。2 つ目の効果は電流パルスの間に、電荷により引き起こされる、液体金属/熔融塩界面の張力変化に起因する。初期の Zn 陰極の研究で Gol'dshtein らはパルス電流により液体金属表面で規則的かつ周期的な移動が生じることを観測した。彼等はこの移動を有益なものとして認めた。なぜなら“Zn と融体の界面から酸化物の層の除去を促進し、金属間化合物の粒の形成を防止し、融体中に一様な分布を進める”からである。

Gol'dshtein らは、この実験結果の定量的な説明のなかで一連の理論モデルを発展させた。モデルの中の 1 つでは、パルス電流による電析の最適な duty ratio を計算により求めている。この計算では、以下のパラメーターを考慮に入れた。析出温度、電流効率、熔融塩相中及び金属相中の溶質の拡散係数、溶質及び溶媒金属の密度、拡散層の厚さ、パルスの達する範囲の割合、及び、パルス電流による界面張力の変化である。液体 Zn による U 及び Zr の電析のための最適条件の計算は実験の観測値と良い一致を示す。系の電気化学的応答性に基づくパルスパラメーターの収集を可能にするために、モデルをより正確にする必要がある。各電流パルスで生成した物質の量が陰極表面で過飽和にならない限りこのモデルは最適な duty ratio の正確な予測値を与える。電流パルスの間の液体金属表面の移動を表現するために第 3 のモデルが発展した。

Gol'dshtein らは、La-Al 及び Zn-In の液体陽極の溶解におけるパルス電流の影響について試験を行った。この研究で彼等はパルス電流を使用した場合、定電流の場合とは対照的に一定の電流密度の下で陽極の溶解効率が增加することを明らかにするために 2 つの試行を行った。この研究から、パルス電流は電解精製の両端の過程、陽極の溶解及び陰極の析出の両方で向上が認められた。

要約すると、液体金属陰極による電析に関し、最も重要な発見は以下である。

- (1) パルスによる電析（パルス電流もしくはパルス電位）により、工程の効率、析出量及び生成物の均一性の面で大幅な改善が認められた。
- (2) この効率及び均一性の向上は電流パルスの影響による金属/塩界面の移動と拡散層の厚さの減少によるものである。
- (3) 試験結果から、最適に近い析出条件は限界電流値に近いところで生じ、パルスの周波数 0.2~0.5Hz、及び duty ratio 1.1~1.5 であった。
- (4) 電流のパルス化により液体金属合金の陽極溶解性も向上した。

3. 陽極における溶解

3.1 固体陽極

Poa らの、Pu 及び U の電析のサイクリックボルタンメトリーによる研究で U 及び Pu の溶解反応は単一の 3 電子酸化反応であることが明らかになった。steel 陰極を使用した、U 及び Pu のサイクリックボルタングラムには単一の酸化反応の波があらわれ、拡散律速の陽極解離反応であることを示している。Kanno 及び Yamagami の研究は、固体 U 及び Pu の酸化反応が拡散律速の機構であることを支持している。彼等は、LiCl-KCl 融体中で $MgCl_2$ による U の酸化が、 $MgCl_2$ の界面への拡散及び UCl_3 の表面からの拡散の両者により律速されていることを明らかにした。金属 U の酸化で中間状態が存在するという報告はない。

3.2 液体陽極

数年前に Los Alamos で Bowersox 及び Fife らは、Pu 電解精製のために L A M E X 法に付加的な改変を加え、陽極に溶媒金属を添加した。その目的は、電解後に固体陽極に残る heel を除去することであった。heel は高融点の Pu 合金で、陽極での酸化量は 90% 程度になってしまい、これから Pu を回収するには更なる工程が必要となる。溶媒金属に Cd を使用し成功した。陽極は電解終了時まで液体状態を保持し、酸化効率は 98.9% に向上した。実験温度 750℃ では、Cd が無視できないほど気化し、また、生成物中にも混入した。実験温度を 700℃ に下げ NaCl-KCl 融体よりも融点が高い LiCl-KCl 融体に変更することで生成物中の Cd の量は減少した。

研究を続けるうちに、陽極に少量の Ga を添加することにより、実験温度で Pu-Cd 合金が組成によらず常に液相となることが判明し、Pu の割合を増加することができた。Bi を溶媒とした同様の研究がなされた。Bi は 271~1560℃ という広範囲に渡り液相となる。Bi は Pu と高融点化合物を形成するが、Ga を少量添加することにより化合物の生成を抑制できる。

陽極への溶媒金属の添加のために、L A M E X セルの陽極が大きくなり、改造が必要とされた。これは、陰極と収集用のろつぼを陽極の上部につり下げることにより解決した。炉の電源を切ることなく、生成物の取り出し及び原料の供給が可能となるよう改良が加えられた。

Gol'dshtein らは、液体陰極による電解析出に加えて液体金属陽極の溶解過程の研究を進めた。実験の初期の目的は、定電位を印加した液体金属合金中の、より陽性な成分の選択的酸化に必要な時間を予測することであった。計算により得られた初期電流値でなく、拡散に律速される段階の電流値に状態を定めた。装置の応答性に対応し短時間でポテンシオスタットの値の補正を行えるよう改良を加えた。この補正は La-Zn-U 及び La-Bi-U からの La の酸化の測定に使用された。計算された電解時間と初期電流値は、実験で測定された値と一致した。

Gol'dshtein らによるこの論文は、液体金属合金の陽極溶解に関する一連の論文の基となった。この次に発表された論文では、選択的酸化が充分になされた後の液体金属合金中の金属の最終濃度を計算する試みについて概略を述べている。合金の初期濃度、表面積及び拡散律速による電流値に基づいて計算された。Zr-Zn 及び Mn-Zn 合金の酸化反応について理論値と測定値が一致した。

数年後 Gol'dshtein 及び Seleznev は定電位を印加した液体金属合金の陽極溶解の一般的な取り扱い方法を報告した。一連の微分方程式を解くことにより、合金中と熔融塩中の物質移動に対する抵抗が溶解速度を決定する場合における陽極溶解の一般解を導いた。溶解速度が液体金属中の拡散によってのみ制限される場合には一般解の特殊なケースとして取り扱った。この特殊な場合は、実際の液体金属中の化学種の拡散係数とよく一致している。U-Zn 合金からの U の陽極溶解にこの手法を適用して得られた液体 Zn 中での U の拡散係数 $1.8 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ (700℃) は、他の文献値と一致している。

しかし、これらのモデルの有効性は大規模な装置では限られている。なぜなら、対流の生じない小規模な装置にしか適用できないからである。対流が存在すると拡散層の厚さが減少する。この計算は困難であるが、Gol'dshtein らは、系に対流が存在するときの拡散層の相対的な厚さの評価を行い、充分に一般的な結果を得た。

この方法によると、ある状態下で陽極の析出速度は、熔融塩中、液体金属中、あるいは両者中の拡散により律速されることを示している。一般に析出は熔融塩中の拡散に律速され、陽極溶解は液体金属中の拡散に律速される。

定電位での析出に対する、効率及び析出形態へのパルス電流の影響は既に 2.3 節で述べた。Gol'dshtein らは電流のパルス化が、液体金属合金の陽極酸化にも同様の影響を与えることに気付いた。陽極における酸化溶解に要する時間が短縮された。

4. 物質移動

(省略)

5. あとがき

この review は I F R 燃料の電解精製の実験成果について要約し紹介することを目的としていた。多くの研究が A N L でなされ、Chemical Technology Division の熱力学に関する知見は I F R 燃料処理計画に大きく貢献した。この

reviewがあまり知られていないU,Pu及び他のアクチノイド元素の電解精製に関する研究への認識を高めるのに役立つことを期待している。我々はソ連のUrals Polytechnical Instituteでなされた研究について参照している。液体金属電極とパルス析出の研究が注意深く、広範囲にわたり研究されている。その中の主な研究者には、S.L.Gol'dshtein, V.A.Lebedev, S.P.Raspopin, G.B.Smirmov, I.F.Nichkov, V.A.Fedorov, V.D.Seleznev, V.L.Sergeev, A.P.Bykov, D.F.Rakipovがいる。このreviewでとりあげた文献で、既に、液体Cd陰極のパルス電流析出時のシミュレーションがなされており、様々な変更の効果を求める方法が提供されるであろう。

3.実験計画

3.1 実験装置

液体金属抽出及び熔融塩電解抽出実験を行うために雰囲気制御可能な電気炉を設計・製作した。図3.1に概型を、表3.1に諸元を示す。発熱体はSiCを使用し、デジタル温度調節器によりPID制御を行う。炉心管は耐熱及び耐食性を考慮しアルミナ管とし、上部フランジに吸気及び電極導入用のポートを6つ配置し、高温での電解試験に使用可能とした。また、下部フランジを取り外し、オイルバスを配置して、試料の急冷も行うことができるようにした。

3.2 抽出試験

実施内容

Pb・Sn・Biを抽出媒として白金族元素の抽出試験を行う。

目的

抽出媒及びフラックスの違いによる抽出性能の比較、抽出反応機構の解明等を行い、抽出条件の最適化を図ることを目的とする。

試験手順

1.各試料の調整

抽出媒に使用する金属（純金属、又は酸化物の形で加え還元する）、ガラス（ほう砂 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ もしくはほう砂に Na_2O 、 SiO_2 等を加える）及び白金族元素（模擬残渣、または高温で溶解させて作成した ϵ 合金塊）の秤量を行う。

2.抽出

各試料を混合し、所定の雰囲気（大気、不活性ガス）、温度、時間、抽出を行う。また、固体電解質起電力法により抽出媒中の酸素ポテンシャルを正確に測定する。抽出実験には高純度アルミナ製坩堝を使用する。

3.抽出終了

所定時間経過後、電気炉内で徐冷、又は、取り出してオイル（ウォーター）バス中にて試料を急冷する。

4.分析

試料を樹脂に埋め込み、断面を鏡面研磨して組織観察（光学顕微鏡、SEM、EPMA）を行う。ガラス、及び、金属相を溶液化して濃度分析（ICP-MS、AES）を行う。

3.3 灰吹法試験

実施内容

抽出により生成したBi-白金族元素合金からBiの分離試験を行う。

目的

Bi-白金族元素合金に関して、灰吹法によりBiの分離が実際に可能であることを試験する。

灰吹試験時の各白金族元素の挙動をPbの場合と比較し灰吹法の原理を確認する。

試験手順

1.各試料の調整

灰吹試験用坩堝の材質（マグネシア、リン酸カルシウム）を決定する。抽出試験により得られたBi-白金族元素合金を用いる。比較のため純Biについても試験を行う。

2.灰吹試験

坩堝上にBi合金をのせ、所定の雰囲気（酸素分圧）、温度、時間、試験を行う。試験終了後、電気炉内で徐冷の後、取り出す。

3.分析

抽出試験の時と同様に、試料断面の組織観察（光学顕微鏡、SEM、EPMA）を行い、得られた白金族元素、Bi を吸収した坩堝の濃度分析（ICP-MS、AES）を行う。

3.4 電解試験

実施内容

抽出により生成した Sn -白金族元素合金から熔融塩を利用した Sn の電解分離試験を行う。

また、湿式法による Sn の分離についても試験を行う。

目的

電解による Sn の分離試験の最適化、陽極・陰極界面反応機構の解明を目的とする。

実験手順

1.各試料の調整

陽極、陰極の電極材にアモルファスカーボンを使用する。陽極には抽出試験で得られた Sn -白金族元素合金を用いる。比較のため純 Sn についても試験を行う。電解浴に使用する塩については溶解後 Ar ガスを導入し精製する。

2.サイクリックボルタンメトリー

サイクリックボルタンメトリーにより、Sn の酸化還元電位の測定を行う。

3.電解試験

不活性雰囲気下で電解試験を行う。定電圧、または、パルス電圧を加え、所定の温度、時間、電解を行う。

4.分析

電流効率を計測し、各条件の比較を行う。

陽極に残った Sn 合金、陰極に析出した Sn、及び、電解浴の濃度分析 (ICP-MS、AES) を行う。

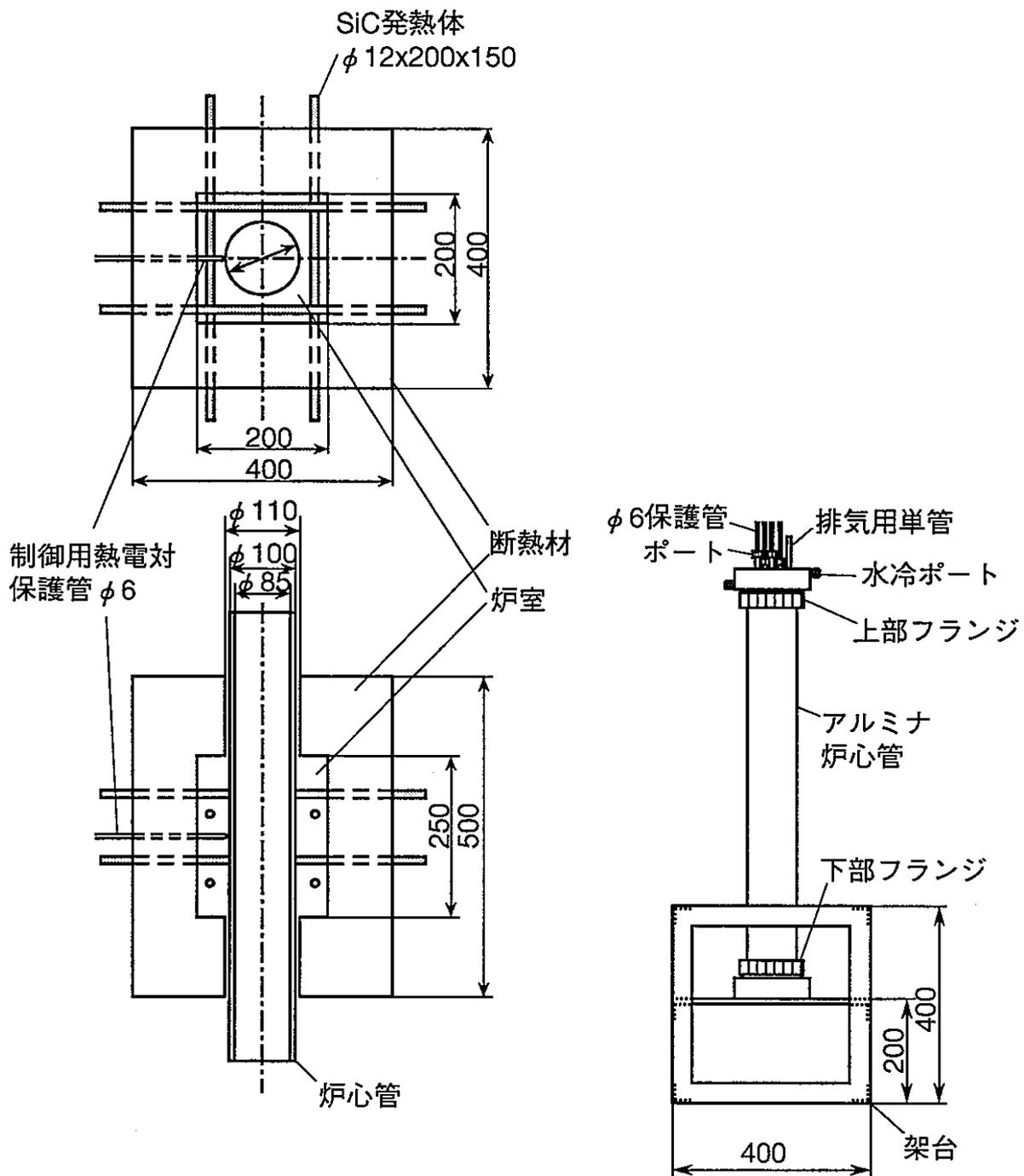


図3.1 高温用電気炉

表3.1 電気炉諸元

外径寸法	600×600×501H mm
炉内寸法	φ 85×250H mm
電気容量	6kVA／単相200V
温度	最大1200℃,常用1100℃
発熱体	SiC発熱体 (D3-18) 8本
回路数	単相1回路
炉内構造	セラミクスファイバー材
温度制御方式	PID制御
制御用熱電対	R熱電対
炉心管材質	高純度アルミナ
炉心管寸法	φ 100 ^{ID} × φ 85 ^{OD} ×502 mm

参考文献

- [1] 呂戊辰, 貴金属の科学, 1987, 日刊工業新聞
- [2] 遠藤義男, 工業レアメタル, 74, 43, 1981
- [3] PNC PN 8410 94-246 半導体触媒を利用した放射線による水素生成基礎試験 (1)
- [4] G.A.Jensen et al, Nucl. Technol. 65, 305, 1984
- [5] K.Naito et al, J. Nucl. Sci. Technol. 23[6], 540, 1986
- [6] E.A.Brandes and G.B.Brook, "Smithells Metals Reference Book" , 7th Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992
- [7] J.L.Murray et al, "Binary Alloy Phase Diagrams" , vol.2, American Society for Metals, Ohio, 1986
- [8] M.Hansen et al, "Constitution of Binary Alloys" , 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1958
- [9] 日本熱測定学会, MALT2, 1992, 科学技術社