

(続紙 1)

京都大学	博士 (工 学)	氏名	飯 塚 政 利
論文題目	Studies on electrefining and electroreduction processes for nuclear fuels in molten chloride systems (溶融塩化物系における核燃料の電解精製および電解還元プロセスに関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、核燃料の乾式再処理技術の開発に資することを目的として、核燃料の溶融塩電解精製および電解還元プロセスの性能に関する研究の成果をまとめたものであり、8章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、本研究の背景として、核燃料の乾式再処理技術が経済性、安全性、核拡散抵抗性に優れた有望な次世代燃料サイクル技術として注目されていること、乾式再処理の中心は溶融塩化物と液体 Cd を溶媒として用いる電解精製工程であり、酸化燃料を対象とする場合は溶融塩化物を溶媒とした電解還元工程が必要となることを述べている。また、これらの工程の原理は実験室規模で既に確認されているが、実用技術としての成立性を確立するためには工程の性能と運転条件との関係を定量的に理解することなどが必要であるとの観点から、関係研究開発の動向を述べ、続いて本論文の研究目的と構成について述べている。</p> <p>第2章では、代表的な基礎物性データとして、溶融 LiCl-KCl 中における Ce(III)および Gd(III)の拡散係数をクロノポテンシオメトリーにより測定した結果を述べている。測定においては、作用極の表面積の評価における誤差を小さくするために、表面積に対する遷移時間平方根の変化率を用いて拡散係数を求める新しい方法を試み、作用極の表面積は、溶融塩への浸漬深さを段階的に変化させることにより調節した。その結果、温度依存性を含めた拡散係数の測定に成功し、3 価の希土類元素のイオン半径が小さくなると拡散係数が低下する傾向があることを見出した。</p> <p>第3章では、U と希土類を含む溶融塩化物中で Cd-Li 合金陽極を用いた抽出電解試験を行い、電解条件に関する結果を述べている。試験においては、Cd-Li 合金陽極で Li の酸化、陰極でアクチニドの還元を行い、塩浴中のアクチニドを陰極に析出回収した。その結果、効果的な電解の条件として、溶融塩中のアクチニド濃度を 0.1wt%以上として、Cd-Li 陽極電位を浴塩中のアクチニド濃度により算出される平衡電位以上に保つ必要があることを示した。</p> <p>第4章においては、液体 Cd 陰極を用いた小規模電解試験を行い、Pu 還元挙動と Pu 回収に関する結果を述べている。試験においては、溶融塩中の Pu 濃度が 2.11wt%、陰極電流密度が 41mA/cm² の条件で、Pu がほぼ 100%の回収効率で陰極 Cd 中に回収されるが、同じ Pu 濃度において陰極電流密度 50mA/cm² 程度以上になると、Pu 回収効率が低下することを確認した。また、試験条件の範囲で、最大陰極電流密度は溶融塩中 Pu 濃度に比例することから、陰極への Pu 回収速度が浴塩から陰極への Pu 拡散に律速されていること、陰極断面の分析結果から、陰極に析出した Pu は陰極表面で PuCd₆ となり陰極底部に沈降／蓄積することが推測され、これらのことから実操作で想定される溶融塩中 Pu 濃度および陰極サイズに外挿して陰極 1 個あたり 324g/h の回収速度が得られることを確認した。</p> <p>第5章においては、金属燃料 (U-Zr あるいは U-Pu-Zr) の陽極溶解を記述するモデルを作成していくつかの試験結果と比較した結果を述べている。金属燃料の陽極溶解においては、</p>			

アクチニド溶解後の Zr 層と未溶解合金層との間に δ 組成を持つ中間層が形成することが電解精製後の陽極残留物の分析結果から明らかになっており、この δ 組成層形成の効果などを採り入れて陽極溶解モデルを作成し、いくつかの試験結果と比較した。その結果、作成したモデルが陽極挙動を合理的かつ定量的に再現するとともに電解精製工程の性能に運転パラメータが与える影響を予測し得ることを示した。

第6章では、熔融塩中元素濃度のオンライン測定方法として、各種の電気化学分析手法の性能試験を行った結果を述べている。Pu を含む熔融 LiCl-KCl 中での矩形波ボルタンメトリー測定については、感度が高く、多元素系での電流ピーク間の分離が容易であるが、高濃度領域ではピーク電流値と濃度との間に比例関係が成立しないことが確認された。一方、U と Pu を含む熔融塩中でのノーマルパルスボルタンメトリー測定においては、得られたデータを電位について微分して、それぞれの還元反応による限界電流値を求め、これらの電流値については約 1.7wt%までの範囲で実際の濃度との間に良好な比例関係が得られることを見出した。U/Pu の還元電流値については、Gd などの核分裂生成物による影響を受けないことを確認し、ノーマルパルスボルタンメトリーの適用性が高いことを示した。

第7章では、熔融 LiCl および CaCl₂ 中で U と Pu の混合酸化物 (MOX) の電解還元試験を行い、その結果を述べている。試験においては、電気化学測定、定電位電解還元試験および還元生成物の分析結果から、LiCl 浴中では、Bi-35mol%Li 参照極基準で -0.65V 以下で MOX が還元されること、還元率は 50%前後、還元率と通電量から評価した陰極電流効率は 40%程度であることを確認した。一方、CaCl₂ 浴中では、試験した陰極電位の範囲 (-0.15~-0.40V) で MOX の還元が起こること、ただし陰極電位が低い場合は、還元生成物の表面に緻密な還元物層が生じて、以降の還元に対する障壁となること、還元生成物の分析結果から評価した陰極電流効率は 40~50%であることを確認した。また、LiCl と CaCl₂ のいずれの塩浴においても少量の Pu、Am の溶出が見られるが、試験終了時におけるこれらの元素濃度の結果から、MOX 電解還元を用いる塩浴として、CaCl₂ よりも LiCl が適していると結論した。

第8章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、核燃料の乾式再処理技術の開発に資することを目的として、核燃料の熔融塩電解精製および電解還元プロセスの性能に関する研究の成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 熔融 LiCl-KCl 中における Ce(III) および Gd(III) の拡散係数をクロノポテンシオメトリーにより測定し、3 価の希土類元素のイオン半径が小さくなると拡散係数が低下する傾向があることを見出した。

2. U と希土類を含む熔融塩化物中で、 Cd-Li 合金陽極を用いた電解試験を行い、その結果、効果的な電解の条件として、熔融塩中のアクチニド濃度を $0.1\text{wt}\%$ 以上に保つ必要があることなどを示した。

3. 液体 Cd 陰極における Pu 還元挙動と Pu 回収に関する小規模電解試験を行い、熔融塩中の Pu 濃度が $2.11\text{wt}\%$ 、陰極電流密度が $41\text{mA}/\text{cm}^2$ の条件で、 Pu がほぼ 100% の回収効率で陰極 Cd 中に回収されることなどを確認した。

4. 金属燃料 (U-Zr あるいは U-Pu-Zr) の陽極溶解について、アクチニド溶解後の Zr 層と未溶解合金層との間に形成される中間層の効果などを考慮したモデルを作成し、いくつかの試験結果を再現するとともに、性能予測への適用可能性を示した。

5. 熔融塩中元素濃度のオンライン測定方法としての各種の電気化学分析手法の性能試験を行い、ノーマルパルスボルタンメトリーによる熔融塩中の U と Pu の測定においては良好な測定結果が得られることを見出し、その適用可能性を示した。

6. 熔融 LiCl および CaCl_2 中で U と Pu の混合酸化物の電解還元試験を行い、陰極電流効率はそれぞれ 40% 程度および $40\sim 50\%$ であるが、陰極からの Pu や Am の溶解の結果などから、 CaCl_2 よりも LiCl が適していることを示した。

以上要するに、本論文は、核燃料の熔融塩電解精製および電解還元プロセスの性能に関する重要な知見をもたらしたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 22 年 2 月 12 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。