



NaCl - 2CsCl 溶融塩中における UO_2^{2+} の吸光度測定

佐藤 史紀 永井 崇之* 田山 敏光

東海事業所 環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部

*本社 社内公募型研究推進室

Absorbance of UO_2^{2+} ion in NaCl-2CsCl Molten Salt

Fuminori SATO Takayuki NAGAI* Toshimitsu TAYAMA

Advanced Fuel Recycle Technology Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works
* Innovative Research Promotion Office

サイクル機構では、FBRサイクル実用化戦略調査研究の一環として、酸化物電解法プロセス研究を進めている。酸化物電解法では、使用済燃料を溶解した溶融塩中から U-Pu を MOX 電解工程により回収するが、MOX 電解工程に対しては U-Pu の FP からの分離、析出 MOX 中の U/Pu 比率制御等、プロセスとしての要求事項が多い。このため、溶融塩中の U、Pu 等の核物質量を適切な工程分析技術により計測し、この分析結果に基づき、工程制御を実施する必要がある。

工程分析技術として光学的手法を一候補と考え、酸化物電解法に使用する NaCl - 2CsCl 溶融塩中の UO_2^{2+} イオンの可視光領域における吸光度を測定した。 UO_2^{2+} 吸光度については、Khokhryakov らの Reflection-Absorption 法による報告があるが、[吸光度 - UO_2^{2+} 濃度] の関係については、詳細な報告が見られない。このため、実験により工程分析技術に必要な分光学的データを収集し、乾式再処理工程における計量管理や工程管理のための分析技術を確立するための基礎となる [吸光度 - ウラニル濃度] の関係を明らかにした。

In Feasibility Studies (FS) for the commercialized fast breeder reactor (FBR) cycle system, the oxide electrowinning process is being developed by Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC). In the oxide electrowinning process, spent nuclear fuel is dissolved into molten salt and U and Pu are recovered as MOX by MOX-electrolysis. MOX-electrolysis has many requirements such as U/Pu ratio controls and separation from FP of U-Pu. Therefore, it is necessary to analyze the amounts of nuclear material (U and Pu) in the molten salt and control MOX-electrolysis based on this analysis result.

This report considers the optical method as one candidate for process analysis technology. Absorbance of UO_2^{2+} ion, the basic data for optical analysis, was measured in NaCl-2CsCl molten salt. Although Khokhryakov reported on UO_2^{2+} absorbance using the Reflection-Absorption method no detailed report exists on the relation between absorbance and UO_2^{2+} concentration.

Therefore, necessary spectral data for the process analysis technology were collected by the experiment.

キーワード

乾式再処理，酸化物電解法，分析技術，吸光スペクトル，溶融塩，ウラニルイオン，共晶塩，紫外可視分光光度計

Pyrochemical Reprocessing, Oxide Electrowinning, Analysis Technology, Absorption Spectrum, Molten Salt, Uranyl Ion, Eutectic Salt, UV-Visible Spectroscopy



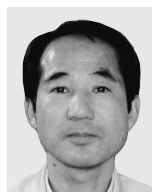
佐藤 史紀

乾式プロセスグループ所属
研究員
FBR実用化戦略調査研究
における乾式再処理プロセス
共通技術開発に従事
第1種放射線取扱主任者



永井 崇之

社内公募型推進室（兼乾式
プロセスグループ）所属
副主任研究員
FBR実用化戦略調査研究
における乾式再処理プロセス
共通技術開発及び公募型
研究開発に従事



田山 敏光

乾式プロセスグループ所属
副主任技術員
FBR実用化戦略調査研究
における乾式再処理プロセス
共通技術開発に従事

1. はじめに

サイクル機構では、FBR サイクル実用化戦略調査研究の一環として、酸化物電解法プロセス研究を進めている。先進リサイクルシステムの研究開発は、従来の設計にとらわれずに高速炉燃料サイクルの最適化を図るという観点で極めて重要であり、従来の湿式再処理にない特性を有している乾式再処理技術は先進リサイクルシステムの候補技術として期待される技術の一つである。

熔融塩中では、各核種（元素）が様々な原子価や錯体構造をとったり、溶媒（熔融塩）と複雑な相互作用を持つことが知られている。これらの元素の溶存状態の違いは、これらの元素の電解回収などの操作を行うに際して、制御されるべき主反応自体を複雑にし化学平衡をシフトさせるために、再処理工程の設計やその信頼性に大きな影響を与える。特に、酸化物電解法では酸素共存の塩化物熔融塩系でのアクチニドやFP 元素に酸素が配位した複雑な溶存種の形成や、塩化物熔融塩中の錯イオンの形成があり、これらが乾式再処理の化学を律していると言っても過言ではない。酸化物電解法では、使用済燃料を溶解した熔融塩中からU及びPuをMOX電解工程により回収するが、MOX電解工程に対してはU及びPuのFPからの分離、析出MOX中のU/Pu比率制御等、プロセスとしての要求事項が多い。乾式再処理プロセスでは熔融塩中のU、Pu等の核物質濃度を適切な工程分析技術により計測し工程制御を実施することが重要となる。このため、光学的な手法を適切な工程分析技術の一候補と考え、酸化物電解法に使用するNaCl - 2CsCl 熔融塩中の UO_2^{2+} イオンの可視光領域における吸光スペクトルを測定し、乾式再処理工程における計量管理や工程管理のための分析技術を確立することを目的に基礎データの収集を行った。 UO_2^{2+} 吸光度については、KhokhryakovらのReflection-Absorption法による報告¹⁾があるが、[吸光度 - UO_2^{2+} 濃度]の関係については、詳細な報告が見られない。このため、実験により工程分析技術に必要な分光学的データを収集したので報告する。乾式再処理工程における計量管理や工程管理のための分析技術を確立するための基礎データとして利用していくことが期待される。

2. 実験装置

2.1 熔融塩実験装置

塩化物熔融塩中での元素の溶存状態に関する情報を得るために、熔融塩実験装置は京都大学原子炉実験所に設置されている電気炉付Ar雰囲気グローブボックスに紫外可視吸光分光測定装置を装着した設備を使用した。グローブボックス内Arガスは、循環精製装置により酸素及び水素濃度が2 ppm未満となるように制御されている。図1に熔融塩紫外可視分光設備の概観を示す。

(1) 分光測定系

本設備は、試料の調製と測定が同じ場所で行うことから、試料の濃度や成分などを連続的に変えながら測定が可能であることが特徴である。グローブボックス床面と電気炉の接続部には冷却水による冷却機能があり、グローブボックスへの過度な熱伝達を防止している。電気炉には直径約1 cmのステンレス管（光導管）を径方向に貫通させてあり、この軸の中心部に電気炉内に設置する石英の熔融塩セルが配置され、光導管の両端には石英の窓を取り付けている。紫外可視分光光度計の試料室から光ファイバによって取り出された入射光は光導管を通った後、レンズ集光系により光ファイバに取り込まれ、スペクトロメータに戻される。この装置では最高1,173 Kまでの温度で熔融塩試料の高温分光が可能であり、塩化物イオンによる吸収が生じる260 nm以下の紫外域と石英による吸収が生じる900 nm以上の領域を除いて、紫外可視域での観測が可能である。装置の概略を図2及び図3に示す。

この装置では乾燥Arによる不活性雰囲気の試料室に石英セルに入れた熔融塩試料を設置した状態で、吸光スペクトルを測定できるので試料の条

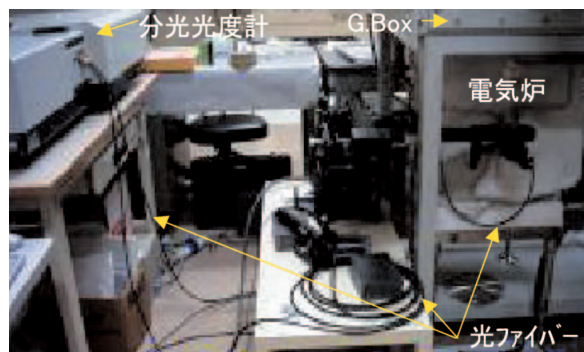


図1 熔融塩紫外可視分光設備概観
(京都大学原子炉実験所)

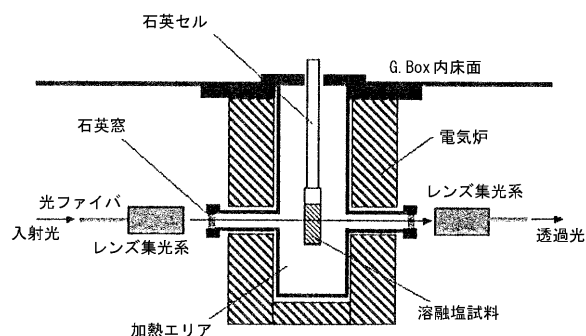


図2 溶融塩紫外可視吸光分光システム概略

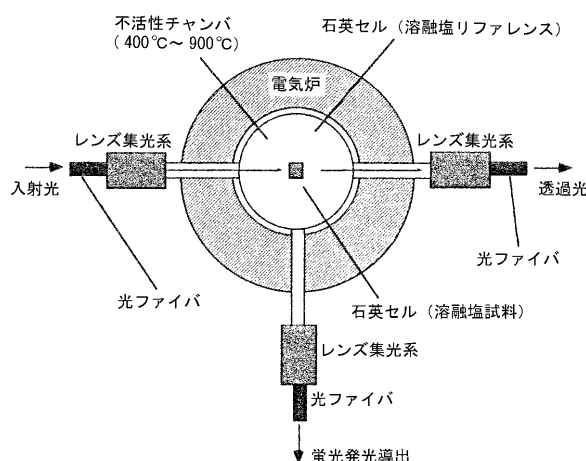


図3 溶融塩紫外可視吸光分光システム概略平面図

件（濃度，温度，共存物質濃度など）を変更しながら測定を行うことができる。

(2) 光学セル

溶融塩での吸光分光においては，リファレンス試料の測定が難しいため，1本のセルを中心部分に固定して測定する方式を採用した。溶質を含まないブランク塩の吸収スペクトルを先に測定し，溶質を含む試料の測定結果からそのスペクトルを差し引くという手法を採用した。試料をいれる石英セルは，正確な距離の透明な平行面をもった吸光分光用のセルを用いることにより吸光係数を正確に測定することができる。光の透過する部分については1 cm角の透明セルを用い，グローブボックスからの挿入や上面からの操作を想定して，約30 cmの石英管を透明セル上部に取付けた。試用を繰り返した結果，セル入口部が広く，温度変化にも強く良好であった。図4にセルホルダーを図5に石英セル外観を示す。

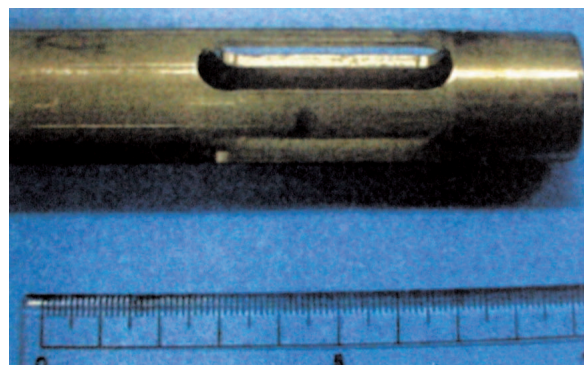


図4 溶融塩分光装置用セルホルダー

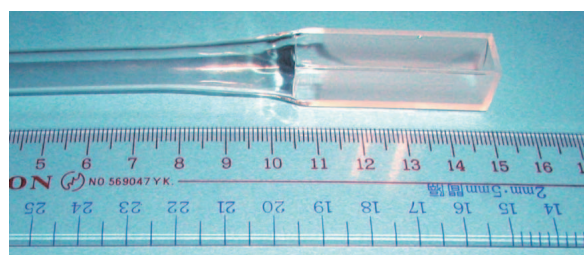


図5 溶融塩分光装置用石英セル

3. 実験方法

石英セル内に装荷したNaCl-2CsCl塩化物をグローブボックス内で約650℃にて加熱溶融した後，この溶融塩中へ適量の UO_2 顆粒を投入する。この溶融塩へ塩素ガスを吹込み，投入した UO_2 顆粒の全量をウラニルとして溶融塩中へ溶解させる。このようにして得られたウラニルを含む溶融塩を適宜，NaCl-2CsCl塩で希釈し，その吸光度を測定した。事前にバックグラウンドであるNaCl-2CsCl溶融塩について，測定範囲に顕著な吸光スペクトルがないことを確認した。以下に測定手順を示す。

NaCl - 2CsCl 溶融塩
(650℃) を生成
 UO_2 顆粒を投入
 $\text{UO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{UO}_2\text{Cl}_2$
(in Salt)
溶解した UO_2Cl_2 サンプルを適宜，希釈
吸光度を測定

図6に UO_2Cl_2 を含む溶融塩を示す。



図6 UO_2Cl_2 を含むNaCl - 2CsCl 溶融塩

4. 実験結果及び考察

(1) ブランクの吸収特性

乾式再処理の溶媒である塩としてはLiCl-KCl及びNaCl - 2CsClが代表的なものとして上げられる。ANLで開発された金属電解法にはLiCl-KCl塩が、RIARで開発された酸化物電解法にはNaCl - 2CsClが用いられる。LiCl-KCl溶融塩中での紫外可視吸収の特性の一例として、図7にLiCl-KCl溶媒塩のスペクトル²⁾を示す。この図では590nm及び740nm付近に吸収があるものの、これらはバックグラウンドの処理により除けるので、250nmから880nmまでの波長領域で良好なスペクトルが得られる。スペクトルのバックグラウンドが短波長側で高くなる傾向があるがセルの配置の微妙な角度のずれに起因するものと考えられる。また、900nmから1,000nm及び1,230nm以上の領域に吸収が

確認された。この装置による近赤外領域での吸収の特性をArのみの状態、LiCl-KClのみの状態及び溶質として、使用済燃料の主要FP(核分裂生成物)元素であり、近赤外領域での吸収が認められないNdCl₃を溶解した時の吸収スペクトル²⁾を図8に示す。この図から石英セル及びファイバによる吸収が大きく、1,230nm以上の領域では測定が不可能であることが分かった。また、950nmから1,000nmの領域に溶融塩による吸収が起こり透明な領域は、1,000nmから1,230nmであることが分かった。この結果より、溶融塩紫外可視分光システムは250nmから880nmまで、1,000nmから1,230nmまでの波長領域において、良好なスペクトルを測定できることが確認された。

(2) 吸収スペクトルの濃度依存性

溶融塩中でウラニルの濃度測定を行うことはブ

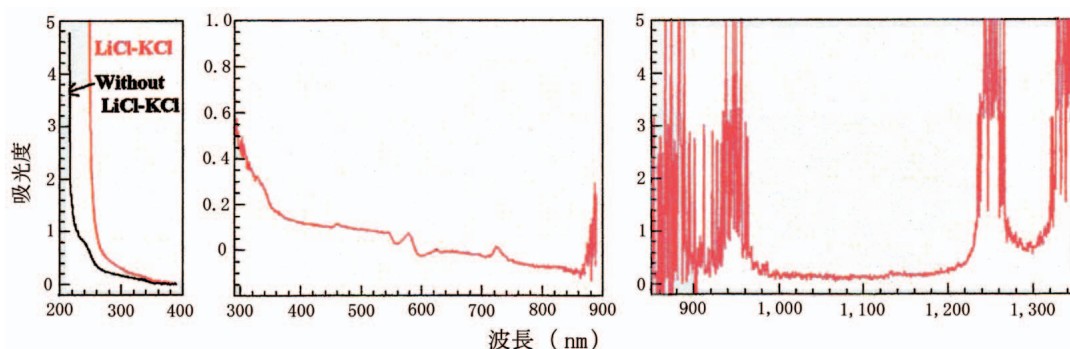


図7 LiCl-KClの紫外可視吸収スペクトル(ブランク)

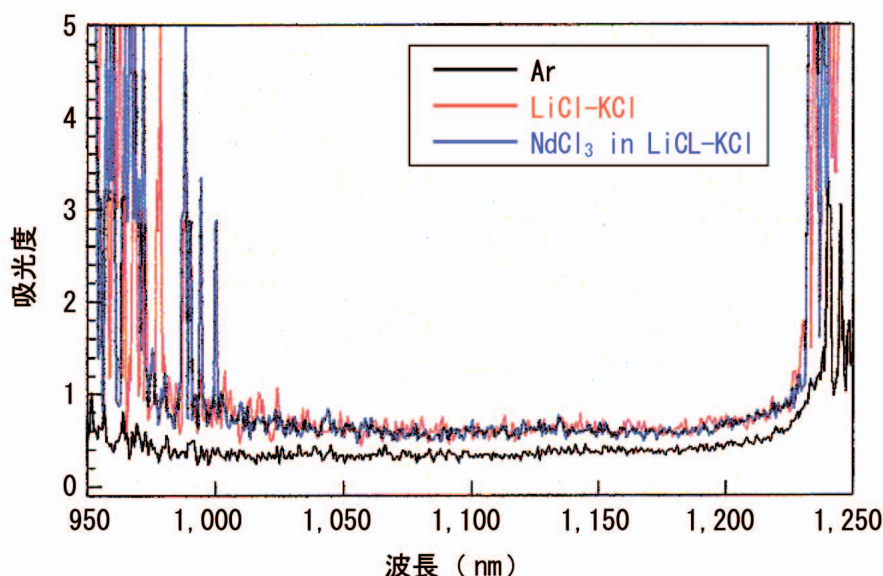


図8 LiCl-KClの近赤外領域の吸収スペクトル

ロセス管理上重要であるため、溶融塩中の UO_2Cl_2 濃度を変えて吸収スペクトルを測定し、吸光度がどのように変化するかを調べた。図9に濃度を変化させた場合の吸収スペクトルの変化を示す。測定の結果、390nm近傍に吸収ピークが検出され、また350nm以下にピークショルダーが確認された。溶融塩に対する UO_2Cl_2 のモル濃度（ウラン濃度）が高くなるに伴い、吸光度が大きくなる関係が認められ、吸光度に対するウラン濃度依存性があることが分かる。

(3) 溶存塩素の吸収スペクトル特性

NaCl - 2CsCl 塩15.040gに UO_2 顆粒を0.006gを加え、溶解した試料と更に、塩素ガスを吹き込み塩素化溶解した試料の吸収スペクトルを比較し、溶融塩中に含まれる塩素ガスの吸光スペクトルへの影響を調べた。塩素の供給時間及び供給後のArガスによる脱気時間をパラメータとした測定結果を図10に示す。溶融塩中に塩素が残留していると残留塩素の吸収によりバックグラウンドの上昇とともに、吸収スペクトルが高波長側にシフトする傾向が認められた。この結果より、塩素の吸収スペクトルへの影響をなくすためには、塩素化溶解後にArガスを吹き込み、残留塩素を追い出した後に吸光度を測定する必要があることが分かる。そこで、残留塩素追い出しに必要な時間を得るため、塩素ガスの溶融塩への溶解挙動及びArガスによる溶存塩素の脱気挙動を調べた。その結果を図11

に示す。溶融塩中への塩素ガスの溶解は、時間とともに上昇し、200秒程度で安定した。また、Arガス吹き込みにより溶存塩素は時間とともに減少することが分かった。塩素化溶解後の吸収スペクトル測定に当たって、溶存塩素の吸収スペクトルへの影響をなくすためには、400秒程度Arガスを吹き込み、溶存塩素を脱気すれば良いことが分かった。

(4) 溶融塩中の UO_2^{2+} の価数変化による吸光度への影響

溶融塩中におけるウラン(UO_2^{2+})の価数変化と吸光度の関係を調べた。その結果を図12に示す。溶融塩中に UO_2Cl_2 を溶解した後、 UO_2Cl_2 溶融塩中に電極（作用極にWワイヤー、参照電極としてAg/4.85mol%AgCl in NaCl - 2CsCl）を挿入し - 0.05V vs 参照電極にて低電位電解を行った。電解時間に対する UO_2^{2+} の吸光度の変化を見ると時間の経過とともに390nm近辺の吸収スペクトルが増加しているのが分かる。過去の文献データから390nm付近のスペクトルは、 UO^{2+} のものと推定される。このことから、電解により以下の反応が進み、 UO_2^{2+} から UO^{2+} へと還元が行われていることが推察できる。



更に、図12に示すスペクトル変化で390nm付近の吸光度が増加するのに伴い、350nm以下の UO_2^{2+}

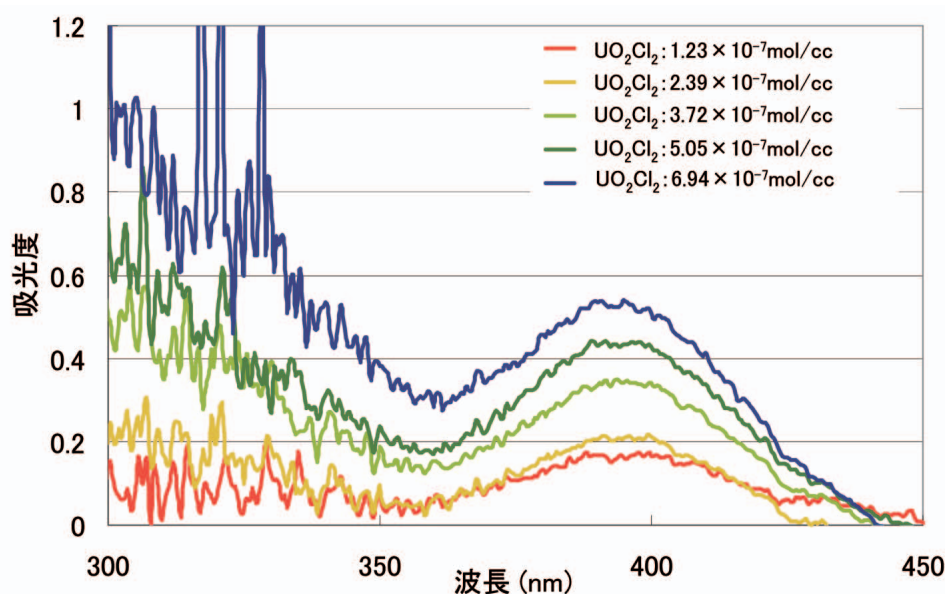


図9 UO_2Cl_2 の吸収スペクトル

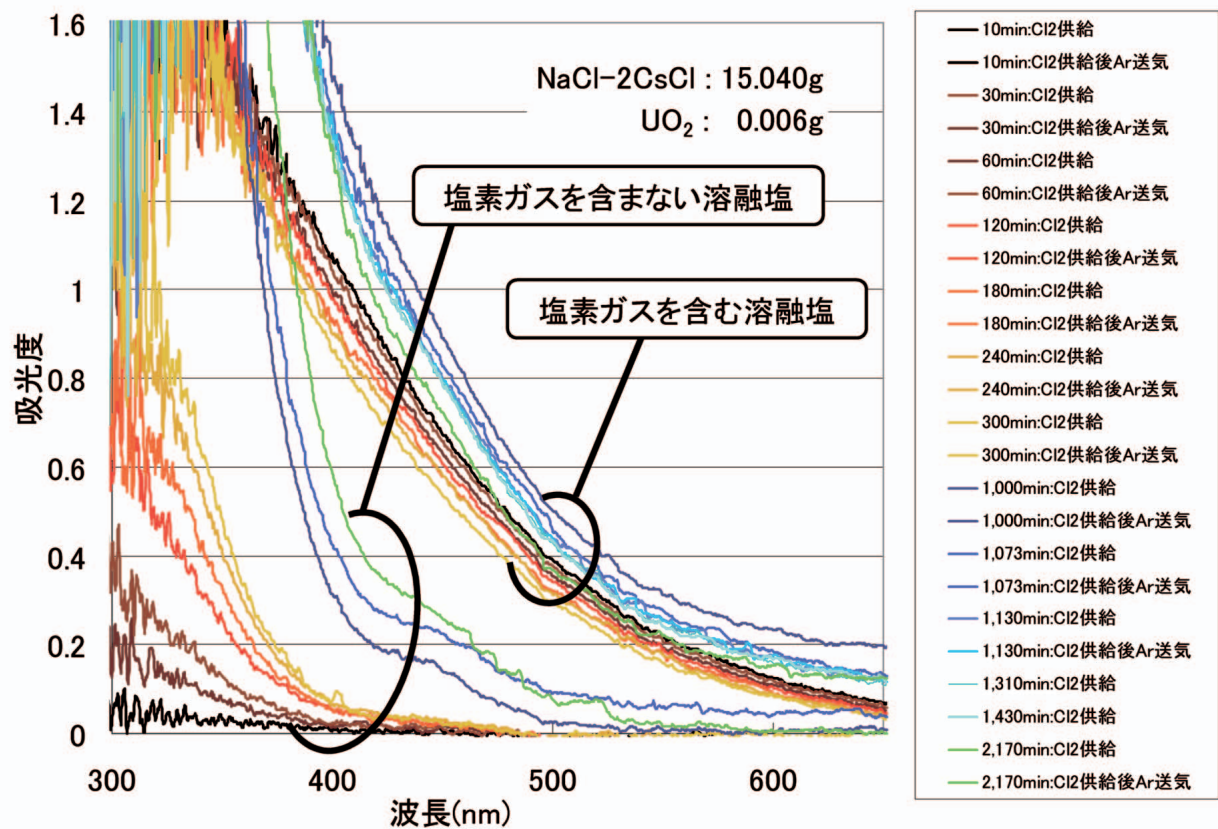


図10 残留塩素の吸収スペクトルへの影響

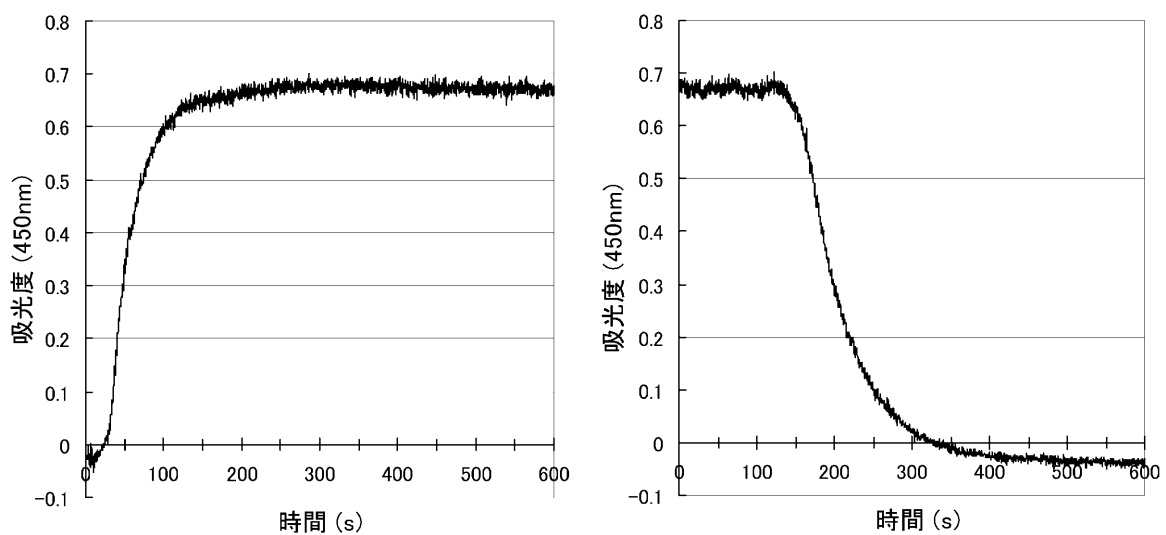


図11 熔融塩への塩素の溶解挙動及び残留塩素の脱気挙動

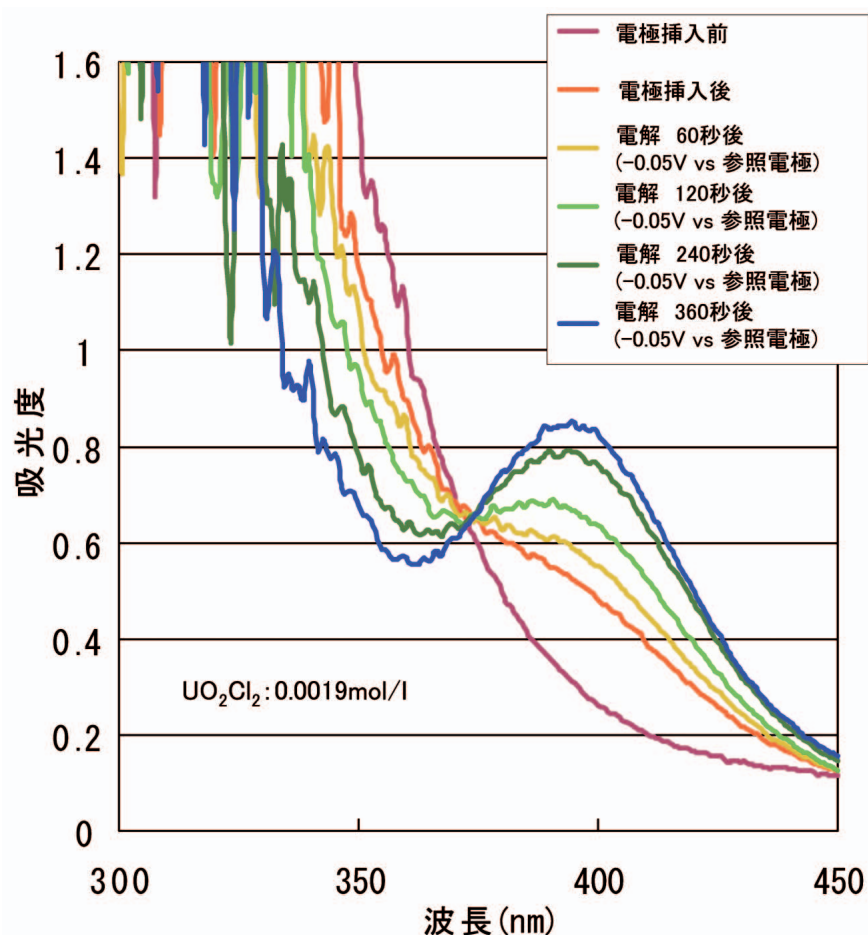


図12 電解による UO_2^{2+} の価数変化

吸収バンドが減少することも確認できる。このことから文献³⁾に示されるように、図9に示した390nm付近のスペクトルは UO^{2+} であることが確認された。これらのことから、吸光度測定に当たってはウランの価数を合わせて測定する必要がある

ることが分かった。また、図13に示すように UO_2Cl_2 濃度変化に対する吸光度は濃度との間に良好な濃度依存性が確認され、定量分析が可能であることを示している。

5. 結言

乾式再処理プロセスの一つとして進めている酸化物電解法の工程分析技術として光学的手法を一候補と考え、実験により必要な分光学的データとしてウランを含む溶融塩の吸収スペクトルを測定した。溶融塩中に塩素が溶存していると吸収スペクトルに影響を及ぼすことが分かった。この対応としては、Ar ガスを吹き込むことにより、溶存する塩素の影響を防止できる。また、溶融塩中のウラン濃度と吸光度との関係は、図13に示されるように良好なランバート・ベールの法則が成り立ち、有効な分析手法であることが確認された。なお、ウランの測定に当たっては、 UO_2^{2+} イオンの価数変化を考慮して測定することが重要であるこ

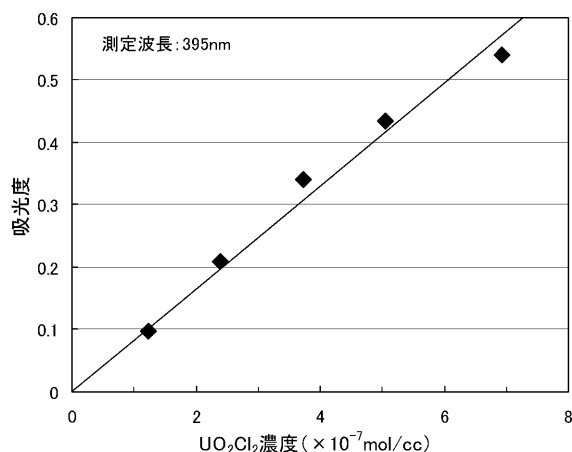


図13 UO_2Cl_2 の濃度依存性

とが分かった。今後は、再処理工程において共存するFP元素の影響を確認するとともに、更なる分光学的なデータを収集し、熔融塩中の分析技術の確立に向け、取り組んで行く。

6. おわりに

本研究では、分光学的な手法として吸光光度法について基礎データを収集した結果について報告した。今後、蛍光発光測定法の光学的手法についてもその適用性を評価検討するため、熔融塩中におけるウランの蛍光発光データの測定を開始したところである。測定時間、測定精度等を比較、検討し、より信頼性の向上に貢献できる分析手法を確立して行く予定である。

本研究に当たっては、京都大学原子炉実験所バックエンド研究部門核プロセス研究室山名元教授との共同研究により有益な助言、ご指導を頂きました。この場を借りて、厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) A. A. Khokhryakov, Radiochemistry Vol. 40 No.5 pp413-pp415(1998).
- 2) 京都大学 核燃料サイクル開発機構：“乾式再処理工程溶媒中での放射性核種の化学形態分析に関わる研究” JNC TY8400 2002-013.
- 3) E.V.Komarov,N.P.Nekrasova, “ Absorption Spectra of Uranyl Ions in Fused Alkali Metal Halides. ”, Radiochemistry, Vol.22, No.2, pp.260-264(1980).