JAERI-Conf
2003-005

JP0350299

第２回「溶融塩技術と計算シミュレーション」ワークショップ報告書

2003年6月

（編）岡本　芳浩・湊　和生

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、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。
入手の問合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越し下さい。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布を行っております。

This report is issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2003

編集兼発行　日本原子力研究所

JAERI－Conf 2003－005

第2回「溶融塩技術と計算シミュレーション」ワークショップ報告書

日本原子力研究所東海研究所物質科学研究部
(編)岡本　芳浩・湊　和生

(2003年2月12日受理)

溶融塩技術を利用した物質の分離や合成は、新たな物質科学の分野への展開や各種技術への応用を切り拓くものとして、近年、調査・研究が幅広く行われてきている。その中で、乾式再処理技術は、経済性の向上が期待されるものとして注目されている。一方、昨今の計算機技術の著しい進展にともない、実験を補完し結果を予測する手段としての計算シミュレーションの役割に対する期待が大きくなってきている。

このような背景のもと、原研物質科学研究部アクチノイド科学研究グループは、日本原子力学会再処理・リサイクル部会と共催で、2002年12月3日に原研東海研において、本ワークショップを開催した。本ワークショップでは、国内の第一線の研究者が集まり、溶融塩の構造や物性から乾式再処理技術と計算シミュレーションに至る、溶融塩技術の基礎から応用までの広範囲にわたり活発な討議が行われた。

東海研究所：〒319-1195　茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

JAERI－Conf 2003－005

Proceedings of the 2nd Workshop on Molten Salts Technology and Computer Simulation

(Eds.) Yoshihiro OKAMOTO and Kazuo MINATO

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

(Received February 12, 2003)

Applications of molten salts technology to separation and synthesis of materials have been widely studied. Especially, much attention is given to the pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuels. Computer simulation technique is expected to play an important role for supporting experimental works and predicting unknown physical properties in the molten salts application studies.

Research group for Actinides Science, Department of Materials Science, Japan Atomic Energy Research Institute(JAERI), together with Reprocessing and Recycle Technology Division, Atomic Energy Society of Japan, organized the 2nd Workshop on Molten Salts Technology and Computer Simulation at Tokai Research Establishment, JAERI on December 3, 2002. Many molten salts researchers in Japan participated in the workshop and many useful presentations and discussions were performed.

Keywords: Molten Salts, Computer Simulation, Pyrochemical Reprocessing, Electrochemistry, Structure, Physical Property, Materials Science

目次

1．はじめに …… 1
2．講演論文 …… 3
2.1 乾式再処理プロセス開発について－現状と計画－ …… 5
(サイクル機構・小藤博英)
2.2 地震国日本に適応したMOX顆粒燃料製造乾式技術 …… 11
(東電・小林広昭)
2.3 乾式技術金属燃料サイクル技術開発の現状 …… 15
(電中研・飯塚政利)
2.4 窒化物燃料の乾式再処理について …… 23
(原研・白井　理)
2.5 循環型社会における燃料被覆管リサイクル溶融塩技術 …… 31
(東電・天野　治)
2.6 Ce-O-Cl系の塩化物溶融塩中における熱力学特性の電気化学的手法による検討 …… 35
(東北大・山村　力)
2.7 NaCl-2CsCl溶融塩中のウラニルの吸光スペクトル …… 43
(サイクル機構・永井崇之)
2.8 溶融塩化物中での窒素およびその化合物に関する熱力学的・速度論的検討 …… 49
(京大・後藤琢也)
2.9 溶融塩構造と物性シミュレーション …… 57
(原研・岡本芳浩)
2.10 酸化物乾式再処理シミュレーションコードの開発 …… 65
(東芝・水口浩司)
2.11 TRU高温化学モジュール － TRU-HITEC …… 69
(原研・林　博和)
3．おわりに …… 74

付録1 プログラム …… 76
付録2 参加者リスト …… 78
付録3 講演OHP資料集 …… 81

Contents

1. Introduction ---------- 1
2. Presented Papers ---------- 3
2.1 Process Development for Dry Reprocessing – Current Status and Future Plan – -------- 5
(H.Kofuji, JNC)
2.2 Dry reprocessing MOX Granules:DMOXG ---------- 11
(H.Kobayashi, TEPCO)
2.3 Recent Progress in Metallic Fuel Cycle Technology Development ---------- 15
(M.Iizuka, CRIEPI)
2.4 Electrochemical Study of Actinide Nitrides in LiCl-KCl Eutectic Melts ---------- 23
(O.Shirai, JAERI)
2.5 Reuse of Spent Fuel Cladding Zr by Molten Salt toward Advanced Recycle Society ----- 31
(O.Amano, TEPCO)
2.6 Thermodynamic and Electrode Reactions of Ce-O-Cl System in Molten NaCl-CsCl ----- 35
(T.Yamamura, Tohoku University)
2.7 Absorption Spectrum of Uranyl in NaCl-2CsCl Melt ---------- 43
(T.Nagai, JNC)
2.8 Thermodynamic and Kinetic Investigation of Nitrogen Gas and its Comounds
in Molten Chlorides ---------- 49
(T.Goto, Kyoto University)
2.9 Structural Analysis and Molecular Dynamics Simulation of Molten Salts ---------- 57
(Y.Okamoto, JAERI)
2.10 Development of Simulation Code for DMOXG ---------- 65
(K.Mizuguchi, TOSHIBA)
2.11 Module for TRU High Temperature Chemistry: TRU-HITEC ---------- 69
(H.Hayashi, JAERI)
3. Concluding Remarks ---------- 74

Appendix 1 : Program ---------- 76
Appendix 2 : List of Participants ---------- 78
Appendix 3 : Viewgraphs ---------- 81

1．はじめに

溶融塩技術を利用した物質の分離や合成は、新たな物質科学研究の展開や各種技術への同技術の応用を切り拓くものとして、近年、調査・研究が幅広く行われてきている。その中で、乾式再処理技術は、使用済み核燃料の再処理プロセスの経済性向上が期待されるものとして注目されている。一方、近年の計算機性能の著しい向上にともない、実験を補うものとして、また未知の物性を予測する手段としての計算シミュレーションの役割に対する期待が大きくなってきている。

このような背景のもと、2001 年 7 月に第 1 回目の「溶融塩技術と計算シミュレーション」ワークショップが、原研・東海研において開催された。本ワークショップはそれに続く第 2 回であり、原研物質科学研究部アクチノイド科学研究グループと日本原子力学会再処理・リサイクル部会との共催で、2002 年 12 月 3 日に原研・東海研において開催された。本ワークショップには、約 50 名の参加があり、「乾式再処理技術と新しい研究展開」「溶融塩・電気化学の基礎」「溶融塩計算シミュレーション」の３つのセッションにおいて、計１１件の講演を大学、企業、電力、電中研、サイクル機構及び原研から行うとともに、ポスター形式による発表・展示を７件実施した。さらに、原研が、日本原子力発電㈱と共同で NUCEF に設置している TRU 高温化学モジュールの施設見学を実施した。これらの講演などの中で、溶融塩の構造や物性から乾式再処理技術と計算シミュレーションに至る、溶融塩技術の基礎から応用までの広範囲にわたり活発な討議が行われた。

This is a blank page.

2．講演論文

This is a blank page.

JP0350300

2.1 乾式再処理プロセス開発について－現状と計画－

核燃料サイクル開発機構

○小藤　博英、　青瀬　晋一、　小山　智造、　明珍　宗孝

乾式再処理プロセス開発について　-現状と計画-

(核燃料サイクル開発機構)　小藤博英、青瀬晋一、小山智造、明珍宗孝

サイクル機構乾式プロセス Gr では、実用化戦略調査研究の一環として、金属電解法及び酸化物電解法を中心とした乾式再処理プロセス開発を実施している。本報では、試験設備の準備状況として、今後一連のプロセス試験を実施するために整備し、試運転・調整段階にある金属電解 Pu 試験設備、今般運用を開始した酸化物電解ウラン試験設備、及びその他のコールド試験設備を紹介し、併せて、現在までに実施してきた各要素試験の概略と今後の計画を紹介する。

1.　はじめに

核燃料サイクル開発機構では電気事業者等と協力して「実用化戦略調査研究」を実施しており、現在はその第 2 期として FBR サイクル実用化候補概念選定のための検討を進めている。再処理の実用化候補概念の内、乾式再処理法に関しては金属電解法及び酸化物電解法を中心として、それらのシステム設計、プロセス開発、及び機器開発を実施している。本報ではサイクル機構乾式プロセス Gr における乾式再処理プロセス開発に関して、研究開発の枠組み、試験設備の準備状況、プロセス要素技術開発試験の現状と今後の計画を報告する。

2.　開発の枠組み

実用化戦略調査研究は、電気事業者、電力中央研究所、国内メーカ、大学、日本原子力研究所等との協力により FBR の実用化概念を描くことを目的に平成 11 年に開始された。Phase1(平成 11～12 年度)では、検討対象とする技術概念を幅広く調査、摘出し、技術の概略絞込みを行っている。現在は Phase2（平成 13～17 年度）として、各概念の設計検討、要素技術試験等を実施中である。再処理技術としては、湿式法では先進湿式法、乾式法では金属電解法及び酸化物電解法を中心に検討を進めており、要素技術開発としては、設計要求を満たすプロセスを構築するための各種試験を実施している。

3.　試験設備の準備状況

(1) 金属電解試験設備

金属電解法に関しては、Pu を用いたプロセス試験を実施するための試験設備を、電力中央研究所と共同でサイクル機構東海事業所の高レベル放射性物質研究施設（CPF）に整備している。平成 12 年度に設備の設計、核燃料物質使用変更申請、平成 13～14

年度に製作・据付を行い、現在は施設検査を経て試運転・調整を実施している(Fig. 1)。設備の特徴としては、高純度アルゴン雰囲気（酸素、水分濃度 10ppm 以下）のグローブボックス内に設置された機器（Li 還元装置、電解精製装置、蒸留装置、酸化装置）により、酸化物燃料サイクルに対応した一連のプロセス一通試験が実施可能なことである。今後はウラン試験（平成 15 年度)、Pu 試験（平成 15 年度後半～）を実施することにより、各プロセスの制御条件の最適化、工程の合理化や改良方策の検討、プロセス全体を通してのマスフローや安全評価データ（移行率等）の取得等を目指す。

(2) 酸化物電解試験設備

酸化物電解プロセス試験を行う設備としては、サイクル機構東海事業所の応用試験棟にウラン設備を整備しており、平成 13 年度に核燃料物質使用変更申請、設備製作・据付、平成 14 年度に調整運転、コールド試験を経て現在ウラン試験を開始したところである（Fig. 2)。設備の特徴としては、塩素ガスの供給、処理設備（アルカリスクラバ）を付帯し、塩素ガス漏洩対策や腐食対策が施されている。当該施設では、酸化物電解法の各プロセス試験、MOX 共析のための予備試験等を行う予定である。

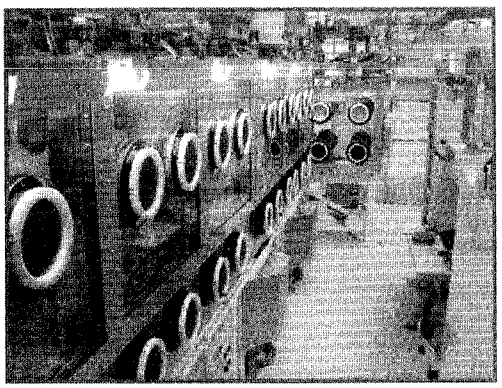


Fig. 1　金属電解試験用グローブボックス

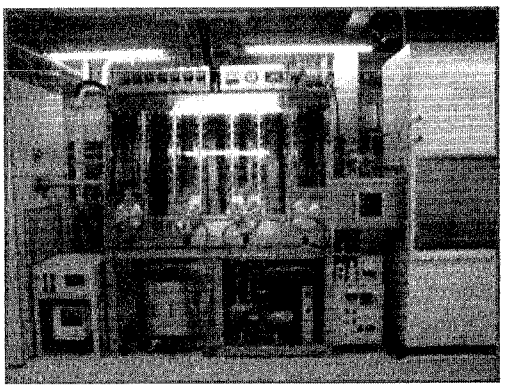


Fig. 2　酸化物電解試験用グローブボックス

(3) コールド試験設備

上記の他、金属電解法及び酸化物電解法の要素技術試験や試験装置の検討を行うためのコールド試験設備（アルゴン雰囲気グローブボックス、塩素ガス用乾燥空気雰囲気グローブボックス、溶融塩分光試験装置等)を利用してプロセス開発を進めている。

4.　要素試験の実施状況と今後

以下に、主に酸化物電解法を中心とした要素プロセス試験に関して、実施状況の概要を示す。

(1) 貴金属 FP 除去試験

酸化物電解法において、UO_2 と PuO_2 の析出電位の間に析出電位を有するルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pa)は、MOX 共析工程において MOX 析出回収物に混

入するため、あらかじめ分離しておくことが望まれる。分離手法検討のため、Rh、Pdを用いた低電流密度電解により UO_2 との分離を試みた。陰極電流密度 0.02A/cm2 において、Rh は除染係数が約 5 程度で UO_2 と分離されたが、Pd は同条件でも UO_2 顆粒中に混在する結果となった。

Rh 析出物(0.02A/cm^2)　UO_2 析出物(0.05A/cm^2)

Fig.3 低電流密度電解による Rh と UO_2 の分離

(2)MOX 共析技術の検討

MOX 共析プロセスは、酸化物電解法の中枢と言えるが、Pu を使用した試験が必須となるため、電気事業者がロシア RIAR（原子炉科学研究所）にて実施している共析試験に参画し情報を得ている。MOX 共析工程においては、希土類 FP や CP 等の不純物の影響により電解の効率低下等が見受けられる。これらの不純物存在下において、設計目標とされる Pu 富化度の析出物を得るための電解条件やガス吹き込み条件を把握することが必要であり、不純物を加えた系においてパラメトリックな試験を実施し、不純物元素の電解時の影響評価、挙動評価等を実施中である。今後は、使用済燃料を用いた MOX 電解試験を実施し、MOX 共析制御手法の確立を目指す予定である。

(3)不純物の影響評価

上記不純物による電流効率の低下は、鉄、クロム、セリウム等の溶融塩中で多価の価数を取り得るイオンが陰極と陽極間で電子の授受を繰り返す（循環電流）によるものと考えられている。セリウムを用いたウラン試験により、陰極の電流密度を上げることにより、無駄に消費される電流が相対的に小さくなり、電流効率は向上する結果が得られている。(Fig. 4)

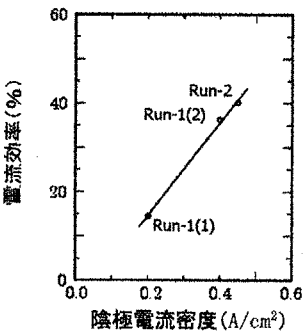


Fig. 4 電流効率

(4)蒸留試験

電解析出物から塩を分離する手法として塩蒸留分離試験を二酸化ハフニウム、二酸化ジルコニウムを用いて実施し、蒸留温度 900℃、真空度約 1Torr により塩（NaCl-CsCl）が概ね分離可能であることが確認された。今後 UO_2 電解により得られた顆粒を用いて蒸留試験を実施する予定である。

(5)リン酸沈殿試験

酸化物電解法のプロセス設計では、電解後の使用済塩は再生して繰り返し使用する。塩中に蓄積される FP 元素の除去法としてはリン酸沈殿法が有望であり、セリウム、ネオジム、ストロンチウムの各塩化物を用いたコールド試験により約 98%の FP

模擬物質がリン酸塩として沈殿回収されることが確認された。

(6)塩廃棄物処理法検討（酸化転換試験）

使用済塩の処理方策は金属電解法、酸化物電解法共通の課題である。処理法としては幾つかの手法が研究されているが、その中で水蒸気酸化法の試験を実施した。試験温度約 800℃、処理時間約 5 時間で設計要求値近傍の酸化転換率 90%を得ている。従来のホウ酸酸化法に比して処理温度の低減、生成物重量の削減が期待される。

(7)分析技術の検討（ATR 法試験）

酸化物電解法における MOX 共析工程では、析出物の Pu 富化度は電解電位及び吹き込みガス条件により影響されるため、溶融塩中の核燃料物質濃度をその場観測し、電解条件を適宜変更していく制御法が理想である。溶融塩中の元素濃度分析手法として、溶融塩中に石英プローブを挿入し、溶融塩の吸光度を測定する減衰全内反射法（ATR 法）の試験実施している。プローブの試作品により、水溶液中で元素濃度分析が可能であることが確認され、現在溶融塩環境への適用性を検討中である。

(8)保障措置技術の検討

乾式再処理技術の保障措置については、米国ロスアラモス国立研究所との共同研究にて検討を実施している。これまでに、保障措置技術の適用性に関しての課題を摘出しており、今後は課題解決策として施設及び運転管理への要求事項検討や乾式再処理法に適した新たな保障措置概念の構築に向けて検討を進める予定である。

5. まとめ

核燃料サイクル開発機構乾式プロセス Gr では、実用化戦略調査研究の一環として、再処理実用化候補概念の選定に向けて金属電解法及び酸化物電解法のプロセス開発を実施している。金属電解法は、(財)電力中央研究所と共同で東海事業所 CPF に一連のプロセス試験を Pu を使用して実施できる試験設備を整備しており、現在設備を稼動するための最終確認を実施中である。一方、酸化物電解法に関しては、ウラン試験設備を応用試験棟に整備し、ウラン試験を開始したところである。並行して酸化物電解の各プロセス要素技術試験をコールド試験等で実施中である。今後、実用化戦略調査研究フェーズ 2 の候補技術選定に向けて、技術成立性を見極めるべくプロセス試験を継続していく予定である。

6. 参考資料

・小杉、酸化物電解法における FP 元素の電解挙動に関する研究、日本原子力学会「2000 年秋の大会」予稿集 I42
・亀代、蒸留分離技術の開発(II)―蒸留試験装置の開発と分離試験―、日本原子力学会「2001 年春の年会」予稿集 N29

・福嶋、乾式再処理プロセスにおける溶融塩精製―リン酸塩沈殿実験―、日本原子力学会「2002 年秋の大会」予稿集 B56
・北脇、CPF における金属電解法乾式再処理プロセス試験―乾式再処理グローブボックス設備の導入―、日本原子力学会「2002 年秋の大会」予稿集 B66
・小山、CPF における金属電解法乾式再処理プロセス試験―プロセス試験装置の開発―、日本原子力学会「2002 年秋の大会」予稿集 B67

JP0350301

2.2 地震国日本に適応したMOX顆粒燃料製造乾式技術

東京電力株式会社

小林　広昭

地震国日本に適応したMOX顆粒燃料製造乾式技術

(Dry reprocessing MOX Granules : DMOXG)

((株) 東京電力)　小林　広昭

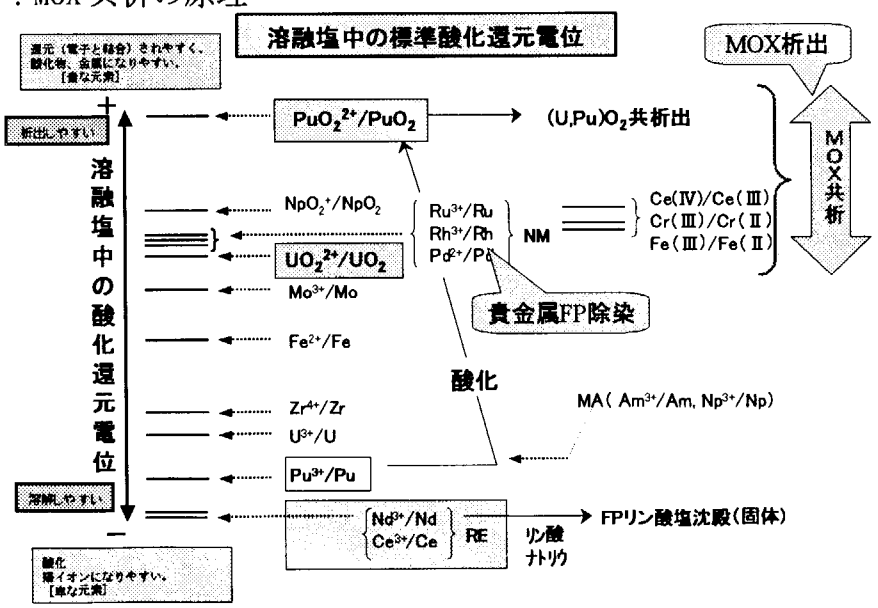
UおよびMOXを高除染で回収する再処理技術としては、溶媒抽出法を用いたPUREX法が実用化され、建設中の六ヶ所再処理工場において採用されている。しかしながら、Purex 法は多量の硝酸や有機溶媒等の液体を用いるという性質上、構造が複雑になり、建物容積が大きくなる。これは、強固な耐震設計が求められるために建設費が世界一高いと言われている日本では、建設コスト上不利に働く。このため次世代再処理においては、PUREX法と同等以上安全性を確保しつつ、プロセスのコンパクト化を図り、経済性をより向上させることが大命題となる。

MOX顆粒燃料乾式再処理 (DMOXG) は、再処理・燃料製造までの一環プロセスであり、シンプルでコンパクトであることから、地震国日本にマッチした再処理方式であるといえる。また、燃料製造工程 (振動充填法) は準工業規模での燃料製造実績があり、電解プロセス試験も海外インフラを利用して行える等、開発費の低減の面からも優れている。

1．はじめに

本技術は、ロシアで高速中性子炉燃料の生産のために開発が行われており、その後、再処理用としての検討もなされてきている。過去7年間、電力10社、メーカでロシアRIAR研究所とDMOXGの共同開発を進めてきた。

図：MOX共析の原理



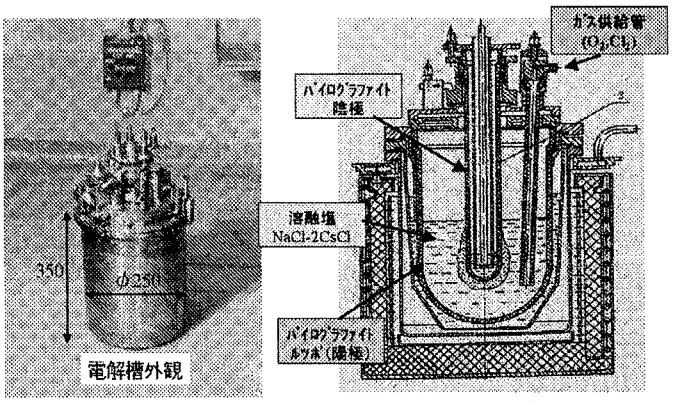
図にMOX共析の原理を示す。この図は、下にある元素形態ほど可溶性が高く、上ほど析出が容易であることを示している。

使用済燃料を溶融塩に溶解し、事前電解で貴金属FPの回収を行う。次に、塩素及び酸素ガスを加えることによって、酸化されたプルトニウムをウランとともにMOXとして回収を行う。

回収されたMOXは振動充填により燃料製造が行われる。

2．試験概要

ロシアにおいて、高速増殖実験炉BOR-60の使用済燃料（Pu富化度約18%）を用いて行った試験の、装置概要を右図に示す。



電解槽構造図

装置はパイログラファイト製のるつぼ、及び陰極を有している。るつぼは陽極を兼ね、るつぼ内には650℃の溶融塩（NaCl-2CsCl）が収められる。るつぼ周囲には溶融鉛が配され、万一るつぼに貫通孔が生じた場合であっても、るつぼ外に溶融塩を出さない構造としていると共に、溶融塩を随時サンプリングすることにより、鉛混入時には電源を切る設計となっている。試験は、溶融塩に蓄積するFPの影響を検討するために、３バッチ繰り返し利用して実施した。

第一の試験では、酸素注入管の破損により、回収されたMOXのPu富化度は7.8%と低かった。第二、第三の試験では、それぞれ30%程度の富化度を得た。３回の試験でPuの約99%が回収された。しかしながら、電流効率は試験を重ねるたびに次第に悪化していった。

回収MOXを用い、振動充填により19本の燃料ピンが製造された。Pu分布の偏差も少なく、良好な結果を得た。

3．DMOXG成立への課題とその対応

試験当初想定された課題は以下の通りであった。

① MOX回収時のPuの偏在：既存技術では、沈殿法で得たPuO2をUO2と物理混合して燃料製造しており、PuO2とUO2の顆粒径の相違により、Pu分布に偏在がみられていた。MOX共析で回収した場合、問題があるか確認が必要。

② プロセスの高効率化：既存技術では、燃料の溶解を塩素ガスの化学反応により実施。多量の塩素ガスを必要とした。

③ ルツボ寿命の改善：パイログラファイトを用いた電解槽の寿命は1000～2000時間と言われていた。

④ 廃棄物低減

(1) 塩廃棄物の低減：既存技術では余剰塩をそのまま廃棄していた。
(2) ウランの有効利用：既存プロセスでは回収 U を利用しないため、貴金属 FP の混入を許している。
(3) 有用核種のリサイクル、廃棄物低減：MA 核種を回収し、燃料リサイクルに回すとともに、廃棄物発生を低減する検討が必要。

⑤ 計量管理・安全性

これら課題について、下記のような対策を実施した。

① MOX 回収時の Pu の偏在：PuO2 の回収に MOX 共析を採用したことにより、UO2 と PuO2 の粒度がそろい、製造した燃料における Pu の偏在は見られなくなった。
② プロセスの高効率化：UO2 を陽極溶解し、イオン化することにより、塩素ガスの使用量を低減した。しかしながら、MOX 共析における電流効率の低下という新たな課題が生じた。
③ ルツボ寿命の改善：10000 時間以上使用できるるつぼ材料として、ジルコン（ZrSiO4）が採用できる見通しを得た。
④ 廃棄物低減
(1) 塩廃棄物の低減：フツリン酸ガラス、鉛リン酸ガラス等により、余剰塩を処理できる見通しを得た。
(2) ウランの有効利用：電位の近い UO2 と貴金属 FP の分離を図るため、低電流による分離、回収後の物理的分離等を検討した。
(3) 有用核種のリサイクル、廃棄物低減：MA の分離回収試験を実施し、回収の見通しを得た。しかしながら、追加プロセスとなることから更なる検討が必要。
⑤ 計量管理・安全性：Near Real Time 法の採用（計量管理）と、溶融塩の封じ込めについて、固有の安全性を持つことを確認した。

4．残された課題

上述の課題の対策とその状況に示したように、②（プロセスの高効率化）、及び④（廃棄物低減）が課題として残されている。

②における電流効率の低下は、溶融塩中のイオンが陽極・陰極間で荷数変化のみを反復する循環電流が生じている可能性を検討している。

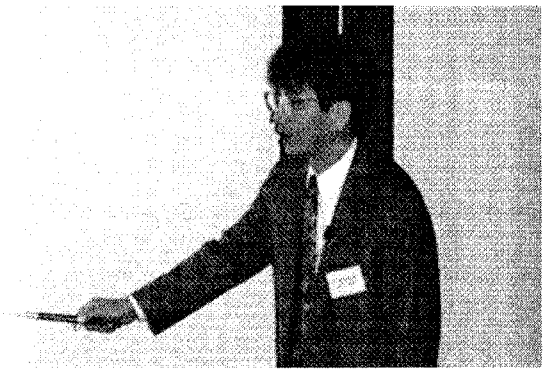
④の廃棄物低減については、溶融塩中に溶解している各元素の挙動を制御する技術の向上が必要となる。

いずれも、溶融塩中における元素の詳細な電位データベースが必要であり、今後、専門分野の協力を得つつ、データ収集に努めていきたい。

本研究は、東京電力(株)を幹事とする電力 10 社（北海道電力(株)、東北電力(株)、中部電力(株)、北陸電力(株)、関西電力(株)、中国電力(株)、四国電力(株)、九州電力(株)、日本原子力発電(株)）による共同研究の成果に基づく。

JP0350302

2.3 乾式技術金属燃料サイクル技術開発の現状



電力中央研究所

○飯塚　政利、　井上　正

「金属燃料サイクル技術開発の現状」

（電力中央研究所）飯塚　政利、　井上　正

経済性、安全性、核拡散抵抗性、環境負荷低減の点から期待されている金属燃料サイクルについて、主要な要素技術を中心に最近の進捗を報告する。酸化物 Li 還元については模擬使用済 MOX ペレットを用いた試験により基本的な成立性を確認した。電解還元法の研究開発にも着手し、模擬使用済 UO_2 ペレットを用いた試験にて良好な結果を得た。電解精製技術については Pu を用いた試験（U-Pu-Zr 合金の陽極溶解試験、液体 Cd 陰極への Pu 回収試験）を進めると共に、U 回収速度向上を目指した工学的な試験にも着手した。また JNC との共同研究による乾式再処理プロセス試験については設備/装置の製作、機能試験、据付が完了し、現在はコールド試験を実施中である。

1．はじめに

電力中央研究所では、経済性、安全性、核拡散抵抗性、環境負荷低減の各視点から競争力のある核燃料サイクル技術として乾式リサイクルシステム（図 1）を提案し研究開発を進めている[1]。乾式リサイクルシステムは、金属燃料高速炉と乾式再処理からなる金属燃料サイクルを将来における燃料サイクルの中心に据え、現行／今後の軽水炉酸化物燃料サイクルと効率的に結合したものである。ここでは軽水炉サイクルと金属燃料サイクルとを結ぶ酸化物還元技術、金属燃料乾式再処理の主要工程である電解精製技術を中心に最近の進捗を報告する。

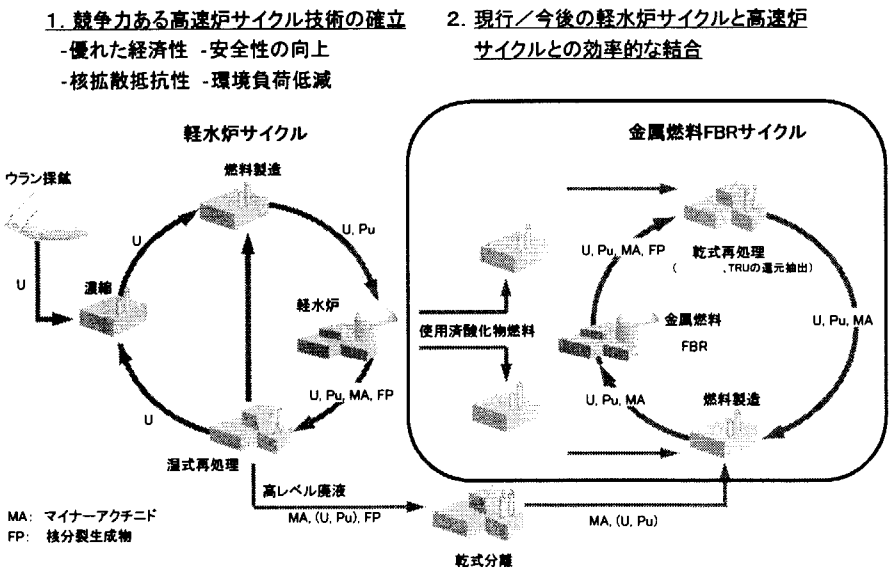


図 1　乾式リサイクルシステムの概念

2．酸化物還元技術の開発

軽水炉サイクルから発生する使用済酸化物燃料をスムーズに金属燃料サイクルに導入するためには技術的、経済的に合理的な金属への還元技術が必要である。当所ではこのため、（1）Li 還元法、（2）電解還元法という 2 つの技術について研究開発を進めている。

（1） Li 還元法

Li 還元法は、溶融 LiCl 溶媒中で金属 Li により使用済酸化物燃料などの酸化物を金属へと転換する方法である。反応生成物である Li_2O の LiCl 中濃度が高くなると還元反応が進みにくいことが熱力学的に予測されるが、各種アクチニド元素を用いた還元試験を行った結果、Pu と Np については還元が進行する上での Li_2O 上限濃度が存在しないこと、Am についても Li_2O 濃度が 5.1wt%以下であれば金属まで還元されることが明らかになった。また使用済燃料中のアクチニド元素および各種 FP 元素の挙動を調べるために模擬使用済 MOX 燃料ペレットの還元試験を行ったところ、高い還元率（95%）が得られ、それぞれの元素の分布も明らかになった（表 1）[2]。これまでの研究により Li 還元の基本的な成立性は確認できたと考えており、今後は Li_2O の電解による Li 再生、工学装置の開発などを進めていく予定である。

表 1　MOX ペレット Li 還元試験後の元素分布

	U	Pu	Am	Np	Cm	Ce	Ba	Pd
ペレット中に残存	99.8	94.3	94.6	102.5	95.2	69.7	0.8	80.0
溶融塩中に移行	N.D	0.1	0.5	0.1	0.2	19.8	96.8	N.D.
装置底部に沈殿	0.2	5.0	7.7	0.8	2.3	9.4	0.4	N.D.

（2）電解還元法

電解還元法は、溶融塩溶媒（LiCl, $CaCl_2$ など）中で酸化物を直接陰極として電解を行い、陰極では $MO_n + 2ne^- = M + nO^{2-}$ という電極反応、陽極では O^{2-} の酸化反応（酸素あるいは CO/CO_2 発生）を起こすことによりアクチニド元素を還元する方法である。浴塩中 O^{2-} 濃度を低く抑えることにより希土類 FP も還元して製品を直接燃料原料として供給できる、還元剤の再生が不要であり工程が簡素化される、といったポテンシャルを有している。当所は京都大学との共同研究にて $CaCl_2$ 中での模擬使用済 UO_2 ペレットの電解還元試験を行った。その結果、UO_2 が周辺部から収縮しながら還元されるため浴塩が内部まで浸透して反応の進行に寄与すること（図 2）がわかった。また主要な FP 元素の分布も明らかになった[3]。今後は反応機構の解明、熱力学的／輸送的物性値の取得、主要なパラメータの影響把握、工学試験、$CaCl_2$ 系廃棄物処理技術の検討などを進める予定である。

3．電解精製技術の開発

電解精製は使用済金属燃料あるいは前述の酸化物還元生成物から燃料成分であるアクチニド元素を分離回収し、核分裂生成元素など他の元素を除去する工程である。電解精製工程の概念を図 3 に示す。使用済燃料せん断ピンはバスケットに装荷され、溶

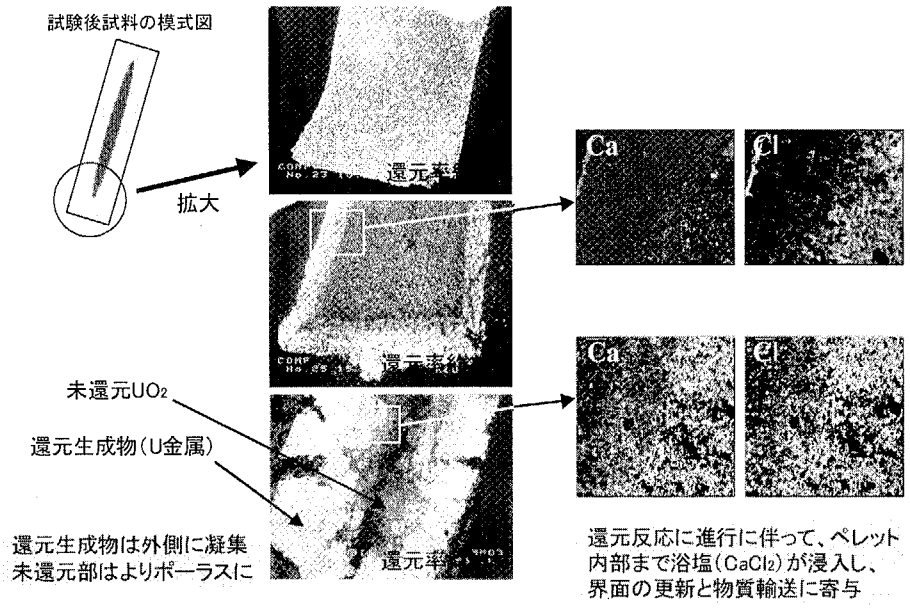


図２　UO_2ペレット電解還元試験の結果

融 LiCl-KCl 中で陽極溶解される。このとき金属として安定な貴金属 FP、被覆管、燃料合金要素の１つである Zr の一部は溶解残として分離される。鉄製の陰極（固体陰極）には溶解した元素の中でもっとも塩化物生成自由エネルギー変化が小さい U が選択的に回収される。一方液体 Cd 中では Pu およびマイナーアクチニドの活量が著しく低下する性質を利用し、液体 Cd 陰極には全てのアクチニド元素が同時に回収される。アクチニドよりも塩化物として安定なアルカリ金属、アルカリ土類元素、希土類元素の各 FP は溶融塩中に塩化物として残留する。ここでは最近行われた（１）U-Pu-Zr 三元合金の陽極溶解試験、（２）液体 Cd 陰極を用いた Pu 回収試験、（３）陽極／陰極一体型電極を用いた U 回収速度向上試験、について報告する。

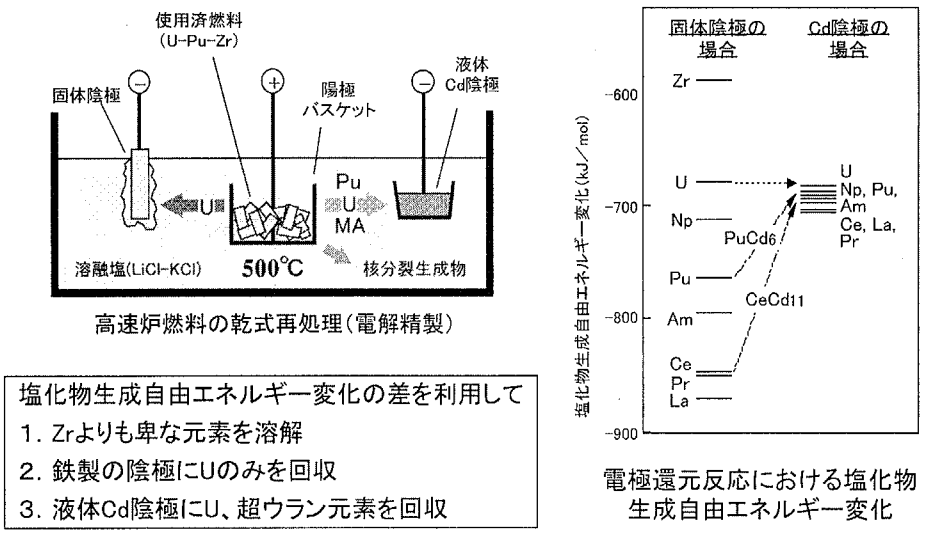


図３　電解精製工程の概念

（1）U-Pu-Zr 三元合金の陽極溶解試験（超ウラン元素研究所との共同研究）

本試験は共同研究先である欧州超ウラン元素研究所に設置した乾式プロセス試験用セル内に据付けた電解試験装置で実施されたものである。金属燃料照射試験用に作製したU-Pu-Zr 三元合金をさまざまな電流密度で陽極溶解した。その結果、試験開始直後と途中の2度にわたって陽極電位が大きく上昇する特徴的な経過が再現性よく観察された。また試験終了後に回収した陽極合金の周囲には、バルク浴塩とは異なる高粘性と推測される物質が付着していた（図4）[4]。これらの現象は従来の電解精製試験では見られなかったものであり、現在試料分析および陽極モデル構築により現象の解明を進めている。

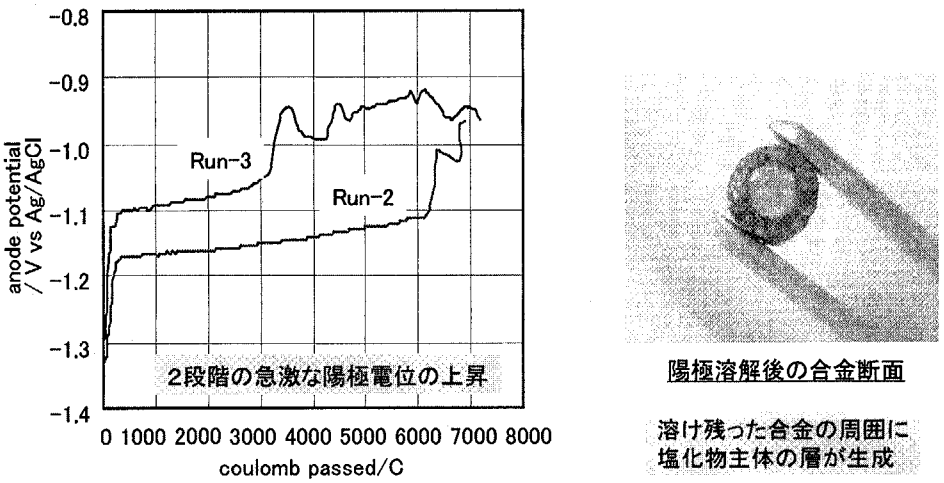


図4　U-Pu-Zr 三元合金陽極溶解試験の結果

（2）液体 Cd 陰極を用いた Pu 回収試験（日本原子力研究所との共同研究）

日本原子力研究所大洗研究所の燃料研究棟内の Pu グローブボックスに据付けた電解試験装置で液体 Cd 陰極への Pu/U 回収試験を実施している。直径約 4cm の陰極（Cd 量 120～200g）を用いてこれまでに 6 回の試験を行い、電流効率 80%以上で陰極中存在比 12wt%程度まで Pu/U を回収することに成功している。採取試料の化学分析および回収した陰極断面の金相観察などにより U、Pu、Am の析出挙動を調べた結果、(i)溶融塩中 Pu/U 比が低下するにつれて陰極中に観察される U、Pu を含む固相が $MCd_6 \rightarrow MCd_{11} \rightarrow U$（M は U、Pu を表す）と変化すること、(ii)MCd_6、MCd_{11} が生成する場合には試験を通じて陰極中に回収される Pu/U 比と溶融塩中の Pu/U 比との割合がほぼ一定であること、(iii)陰極に U 金属相が生成し始めた後はほぼ U のみが回収されること、(iv)Am は Pu に随伴して一定の割合で陰極に回収されること、がわかった[5]。現在は Pu と U を同時に安定して回収するための条件の明確化、および処理速度の向上などを目標として試験を継続中である。

（3）陽極／陰極一体型電極を用いた U 電解精製試験（文部科学省からの受託研究）

固体陰極における U 回収速度の向上を目的として、陽極／陰極を同心円上に近接配

置し陰極析出物を連続的に掻き取ってバスケットに回収する方式の電極アセンブリ（図5）を用いてUの電解精製試験を行った。その結果設計意図通りに陰極に析出したUを掻き落として下部回収用バスケットに回収することができたが、陰極析出物の一部は掻き取られる過程で棒状の塊を形成し、ブレードと陰極の間に挟まってトルク上昇の原因になることがわかった。U回収速度は電極占有体積あたりに換算して12.4g-U/㎤・hとなり、装置設計や運転条件の最適化を行わない段階でも、従来の棒状陰極を想定した評価値（8.84g-U/㎤・h）よりも高い性能が得られた。

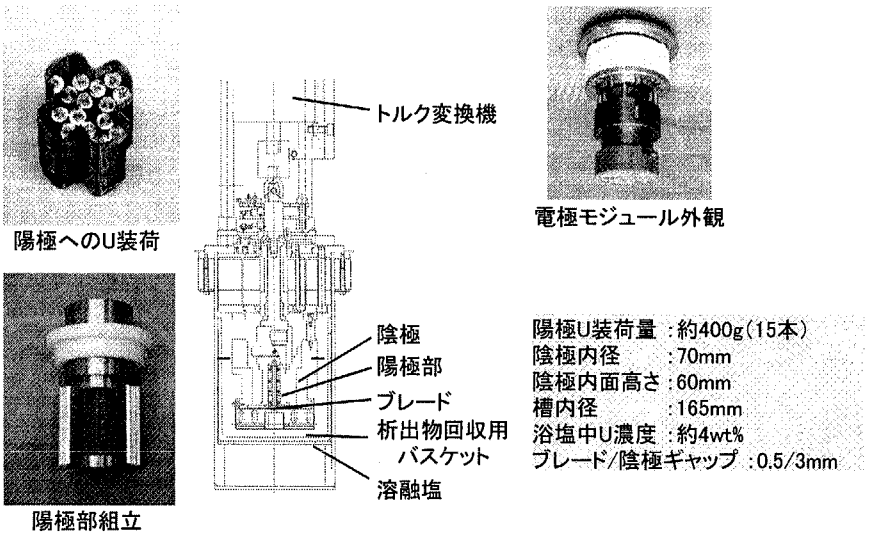


図5　陽極/陰極一体型電極を用いたU電解精製試験の結果

4．CPFにおける乾式再処理プロセス試験について

ここまで触れた通り、少量のアクチニドを用いた要素技術開発のための試験は順調に進捗しているが、

・100g規模のPuを使用したプロセス試験
・乾式プロセスにおける主要工程を網羅した通し試験
・核物質管理などのプロセス関連技術開発

を行うための施設は国内になかった。そこで当所と核燃料サイクル開発機構（以下JNC）は「乾式再処理プルトニウム試験に関する共同研究」を実施し、JNC東海事業所内の高レベル放射性物質研究施設（CPF）に上記研究開発を行うための試験設備を設置した。この設備には、(i)受入れた酸化物の還元装置、(ii)還元生成物の電解試験装置、(iii)電解精製陰極回収物からの塩化物／Cd蒸留装置、(iv)製品金属のサンプリング（射出成型）装置、(v)製品金属の再酸化装置、が備えられている。これらの設備、装置の製作、機能試験、据付は既に完了し、コールド試験を実施中である。

参考文献

[1] 「乾式リサイクル技術・金属燃料 FBR の実現に向けて」電中研レビュー第 37 号、2000

[2] 加藤、宇佐見ら、「模擬使用済酸化物燃料の還元試験」、電力中央研究所報告 T01003、2001

[3] 倉田、宇佐見、「軽水炉燃料を対象とした電解還元処理技術の開発」、電力中央研究所研究年報 2002 年版、p. 56

[4] T. Koyama, K. Kinoshita, T. Inoue, M. Ougier, R. Malmbeck, J-P. Glatz and L. Koch, J. Nucl. Sci. Technol., supplement 3, 2002

[5] K. Uozumi, et al., *Proceedings of 201st Meeting of the Electrochemical Society*, paper #1448, Philadelphia, PA, USA, May 12-17, 2002

This is a blank page.

JP0350303

2.4 窒化物燃料の乾式再処理について

日本原子力研究所　○白井　理、　岩井　孝、　荒井　康夫

電力中央研究所　加藤　徹也

窒化物の乾式再処理について

（日本原子力研究所）白井　理、岩井　孝、荒井康夫
（電力中央研究所）加藤徹也

窒化物燃料の乾式再処理工程を構築するためには、ウラン、プルトニウムおよびネプツニウム等のアクチノイド元素の窒化物についての酸化還元挙動および溶融塩中でのそれらの元素の存在状態に関する知見は必要不可欠である。本研究では、ウラン、プルトニウムおよびネプツニウムの窒化物の LiCl-KCl 共晶塩中での陽極溶解挙動をサイクリックボルタモグラム測定により調べ、塩素化窒化物の生成機構や電解回収効率を維持するための条件について検討した。

1. はじめに

長寿命のアクチノイド元素の核変換システム及び先進高速炉用の燃料として期待される窒化物燃料の再処理法として、溶融塩電解を主プロセスとする乾式法の適用が提案されている。しかし、溶融塩中での窒化物燃料の電解挙動に関する報告は極めて少なく、乾式再処理を念頭においた燃料サイクル構築のためには酸化還元電位等の基礎データおよび溶融塩中での各元素の存在状態についての情報の蓄積が必要不可欠である。UN の陽極溶解挙動については数例の報告があり、起電力測定等により熱力学的な評価もされている [1-4]。また、電解中に溶融塩中に不溶の UNCl が生成するため電解回収率の低下が危惧されており、現在その生成機構について検討されている [3, 4]。PuN および NpN の陽極溶解挙動については、演者らも既に酸化還元挙動について報告しているが [5, 6]、さらに詳細な検討と共に混合窒化物の陽極溶解挙動の解明も望まれている。

本研究では、各種アクチノイド窒化物の LiCl-KCl 共晶塩中での電解挙動を解析して、各元素の窒化物の酸化還元挙動を解析した。また、LiCl-KCl 共晶塩中でのアクチノイド窒化物の陽極溶解反応機構の解明と共に陰極におけるアクチノイド金属の回収を試みて、窒化物燃料の乾式再処理への適用性を評価した。

2. 実験

2.1. 試料の調製

アクチノイド一窒化物（AnN）は、炭素熱還元法によってアクチノイド酸化物(AnO_2)から作成した。炭素とアクチノイド酸化物の混合物（C/AnO_2 モル比が 2.5）を加熱し

て、窒素ガス（99.9995 % 以上）雰囲気で 10 時間、窒素－水素混合ガス（92 % N_2 - 8 % H_2）雰囲気で 15 時間 1723 K に保持することにより調製した [7]。

約 20 wt.% のアクチノイド三塩化物（$AnCl_3$）を含む LiCl-KCl 共晶塩は、773 K に加熱した Cd/LiCl-KCl 系で Cd 中の An 金属（あるいは白金との金属間化合物）を溶融塩中に添加した $CdCl_2$ によって酸化して、溶融塩相に $AnCl_3$ として分配させたものを使用した [8]。ボルタモグラム測定等では、上記の約 20 wt.% のアクチノイド三塩化物（$AnCl_3$）を含む LiCl-KCl 共晶塩を 1 wt.% 程度に希釈して用いた。

2.2. 電気化学測定

窒化物のペレットを Mo 製籠状電極（内径 10 mmφ、外径 11 mmφ、高さ 15 mm）内に入れて陽極として用いた。対極として Mo 線（直径 1 mmφ）を用い、参照電極として銀/塩化銀電極（1.00 wt.% AgCl を含む LiCl-KCl を入れた多孔質ムライト管に Ag 線（1 mmφ、純度 99.99 %）を挿入したもの）を用いた。溶融塩の温度はカロメル－アルメル熱電対によって測定した。

電気化学測定は、ポテンショスタット/ガルバノスタット 273A（セイコー EG&G）、ポテンショメーター HA-501（北斗電工）、および X-T レコーダー（横河電機）を用いて記録した。定電位差電解および定電流電解においては、積算荷電数が 300 クーロンに達した時点で終了し、陰極を溶融塩相から引き上げた。電析物は塩を含んでいるので、1073 K で 1 時間加熱して塩を取り除いた。塩を取り除いた電析物は X 線回折法により金属が存在することを確認した。溶融塩中の各元素濃度は、採取した塩サンプルの一部を 1N 硝酸に溶解し、それを ICP-AES によって測定した結果からもとめた。

なお、電気化学測定および試料の調製等の実験作業は全て Ar ガス（酸素、水分は共に 2ppm 以下）雰囲気グローブボックス内で行った。

3. 結果と考察

3.1. 窒化物の溶解反応と平衡電位について

ウラン、プルトニウムおよびネプツニウムの窒化物（アクチノイド窒化物、AnN）は、陽極上で窒素ガスを発生しながら、次式のように三価イオンとして溶解する。

$$AnN = An^{3+} + 3e^- + 1/2\ N_2 \qquad (1)$$

$AnCl_3$ を含む LiCl-KCl 共晶塩中における AnN の銀/塩化銀参照電極に対する平衡電位（E）は、式（2）のように表される［4］。

$$E = E_{An^{3+}/An\cdot Ag/AgCl} - G_{AnN}{}^0/3F + (RT)/(6F)\ln p_{N_2} \qquad (2)$$

ここで、$E_{An^{3+}/An\cdot Ag/AgCl}$ は An^{3+}/An の平衡電位、$G_{AnN}{}^0$ は AnN の生成自由エネルギー、p_{N_2} は系内の窒素ガス分圧である。

3.2. ウラン、プルトニウムおよびネプツニウムの窒化物の陽極溶解挙動について [4-6]

0.30 wt. % の UCl_3 を含む LiCl－KCl 溶融塩中での 773K における UN の平衡電位は -0.710±0.010 V であった。このとき、U^{3+}/U の平衡電位 ($E_{U^{3+}/U\text{-}Ag/AgCl}$) は -1.35 V であり、窒素ガス分圧は 10^{-4} ～ 10^{-5} atm であった。773 K における UN の生成自由エネルギー (ΔG_{UN}^{0}) は -225.9 kJ·mol^{-1} と報告されているので[7]、式 (2) から UN の平衡電位 ($E_{UN\text{-}Ag/AgCl}$) は -0.672 － -0.698 V の値を示すと予測されるが、実測値とほぼ一致した。

図 1 は UN の陽極溶解挙動についての電流－電位関係曲線（サイクリックボルタモグラム）である。電位掃引速度の増加に伴い陰極波のピーク電位が負電位側へ変化すること及び可逆反応特有の特徴である電位掃引速度の二乗根と電流との間の比例関係が観察されないことから、UN の溶解反応が律速過程であると判明した。

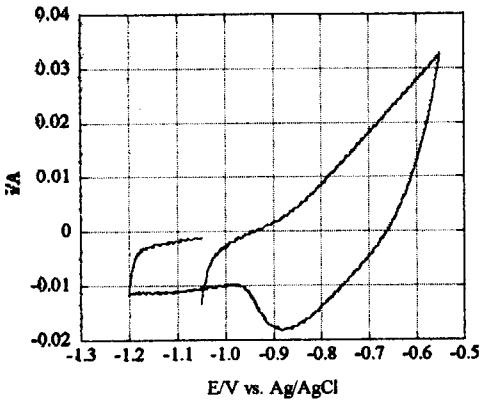


図 1. UN の陽極溶解挙動についてのサイクリックボルタモグラム

さらに、-0.2 V 程度まで電位を掃引すると、図 2 に示すように、-0.4 V 付近から急激に陽極電流が流れ始めた。図 2 には、Mo 線電極を作用極として用いた場合のサイクリックボルタモグラムを同時に示しているが、UN を作用極とした場合に急激な陽極電流が流れ始めた電位領域では、溶融塩中で U^{3+} から U^{4+} への酸化反応が生じている[8]。よって、UN を入れた Mo 製かご状電極では、以下の反応が生じている可能性がある。

$$U^{3+} = U^{4+} + e^{-} \quad (3)$$

$$UN = UN^{+} + e^{-} \ (UN^{+} + Cl^{-} = UNCl\downarrow) \quad (4)$$

このことを確認する目的で、UN に定電位を印加する電解実験を行った。UN に -0.55 V を印加した場合には、電解実験の前後で溶融塩中の UCl_3 濃度は変化せず、陰極では U 金属が析出し、窒素ガスの発生も確認できた。しかし、UN に -0.3 V を印加した場合は、陰極で U 金属は析出したものの、電解実験の前後で溶融塩中の UCl_3 濃度が減少した。このとき、溶融塩中で減少した U 量は、電解電流の積算値から予測される析出 U 量の 75 % に相当し、陽極で U^{3+} がほとんど供給されていないことが判明

した。したがって、UN に -0.4 V 以上の電位を印加した場合には、U^{3+} から U^{4+} への酸化反応および溶融塩に不溶である UNCl の生成反応のために電解効率が低下したと考えられる。また、-0.4 V 以下の電位を印加した場合では、式 (1) の反応のみが進行し、電解効率は低下しないことが分かった。

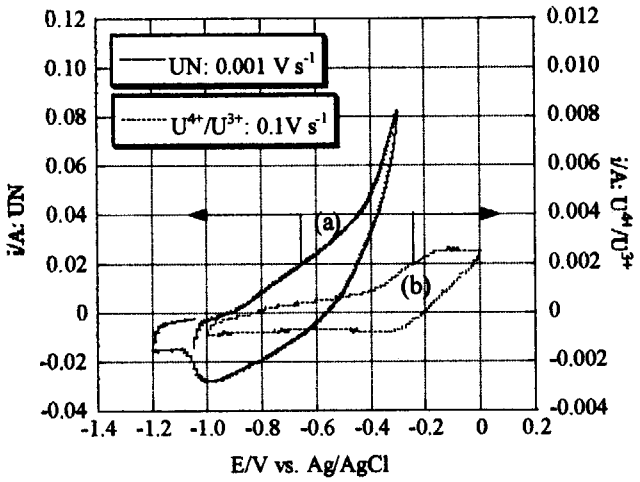


図 2. UN の陽極溶解挙動および U^{4+}/U^{3+} の酸化還元挙動についてのサイクリックボルタモグラム

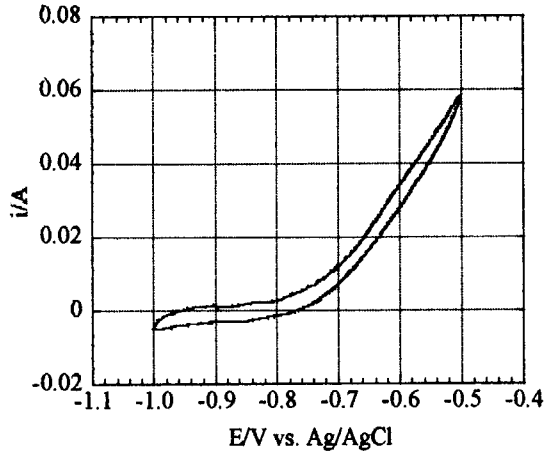


図 3. PuN の陽極溶解挙動についてのサイクリックボルタモグラム

図 3 は、773K における 0.54 wt. % の $PuCl_3$ を含む LiCl－KCl 溶融塩中での PuN の陽極溶解挙動についてのサイクリックボルタモグラムである。陽極電流は -0.8 V 付近から立ち上がり始め、正側への電位掃引に伴い電流は一様に増加しており、UN の場合に観察された急激な電流変化は観察されなかった。このことから、PuN の場合、測定領域において PuNCl の生成等はないものと考えられる。また、0.87 wt. % の $PuCl_3$ を含む LiCl－KCl 溶融塩中での 773K における PuN の平衡電位は

-0.865±0.005 V であった。このとき、Pu^{3+}/Pu の平衡電位 ($E_{Pu^{3+}/Pu\text{-}Ag/AgCl}$) は -1.652±0.001 V であり、窒素ガス分圧は 10^{-4} ～ 10^{-5} atm であった。773 K における PuN の生成自由エネルギー (ΔG_{PuN}^{0}) は -232.2 kJ·mol^{-1} と報告されているので [9]、式 (2) から PuN の平衡電位 ($E_{PuN\text{-}Ag/AgCl}$) は -0.952 － -0.978 V の値を示すと予測されるが、実測値は予測値と比べて約 0.1 V 正側の値を示した。この原因として、PuN 表面の不純物の影響や Mo 表面での反応の影響等が考えられるが、現在検討中である。さらに、PuN を Mo 製かご状電極に装着して、定電位あるいは定電流を印加する電解実験を行った。Mo 製陰極に -2.0 V を印加した場合 (陽極電位は -0.50 ～ -0.70 V) には、電解実験の前後で溶融塩中の $PuCl_3$ 濃度は変化せず、陰極では Pu 金属が析出した。また、陽極－陰極間 に 0.02 A を流した場合 (陽極電位は -0.72±0.05 V) も、電解実験の前後で溶融塩中の $PuCl_3$ 濃度は変化せず、陰極では Pu 金属が析出した。また、定電位および定電流電解実験の前後における陰極および陽極の重量変化は、積算電流から予測される金属 Pu 析出量および PuN 溶解量とほぼ一致したので、PuNCl 等の生成による電解効率の低下は今回の実験条件では観察されなかった。

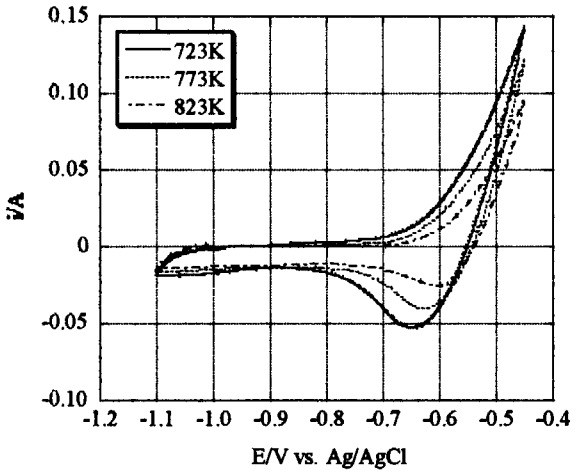


図 4. NpN の陽極溶解挙動についてのサイクリックボルタモグラム

図 4 は、723、773 および 823 K における 0.53 wt. % の $NpCl_3$ を含む LiCl－KCl 溶融塩中での NpN の陽極溶解挙動についてのサイクリックボルタモグラムである。陽極電流は -0.7 V 付近から立ち上がり始め、正側への電位掃引に伴い電流は一様に増加しており、UN の場合に観察された急激な電流変化は観察されなかった。このことから、NpN の場合もこの測定領域において NpNCl の生成等はないものと考えられる。また、723、773 および 823 K における同条件下での NpN の平衡電位は、それぞれ -0.779、-0.773 および -0.766 V であった。このとき、723、773 および 823 K における Np^{3+}/Np の平衡電位 ($E_{Np^{3+}/Np\text{-}Ag/AgCl}$) はそれぞれ -1.564、-1.512 および -1.464 V であり、723、773 および 823 K における NpN の生成自由エネルギー (ΔG_{NpN}^{0}) はそれぞれ -230.9、-226.41 および -221.92 kJ·mol^{-1} であった [9]。窒素ガ

ス分圧は 10^{-4} ～ 10^{-5} atm であると仮定すると、式 (2) から NpN の平衡電位 ($E_{NpN\text{-}Ag/AgCl}$) は -0.893 － -0.917、-0.884 － -0.910 および -0.875 － -0.903 V の値を示すと予測されるが、実測値は予測値と比べて約 0.12 V 正側の値を示した。この差は、窒素ガス分圧の予測値からのずれ、NpN 表面の不純物、Mo 表面での反応の影響等が考えられるが、現在検討中である。また、NpN を Mo 製かご状電極に装着して、773 K において定電位あるいは定電流を印加する電解実験を行ったところ、下記の結果が得られた。Mo 製陰極に -1.8 V を印加した場合 (陽極電位は -0.58 ～ -0.72 V) には、電解実験の前後で溶融塩中の $NpCl_3$ 濃度は変化せず、陰極では Np 金属が析出した。また、陽極－陰極間 に 0.02 A を流した場合 (陽極電位は -0.42 ～ -0.77 V) も、電解実験の前後で溶融塩中の $NpCl_3$ 濃度は変化せず、陰極では Np 金属が析出した。また、定電位および定電流電解実験の前後における陰極および陽極の重量変化は、積算電流から予測される金属 Np 析出量および NpN 溶解量とほぼ一致したので、NpNCl 等の生成による電解効率の低下は今回の実験条件では観察されなかった。

以上の結果から、陽極電位が -0.4 V 以下であれば塩素化窒化物の生成等は観測されないので、UN を含む混合窒化物の陽極溶解と同時に固体陰極上でのアクチノイド金属の効率的な回収が可能であると考えられる。また、-0.4 V 以上の電位が陽極に印加されると、UN を含む混合窒化物は UNCl が生成し、塩中に存在する U^{3+} が酸化されるため、電解効率が低下すると予測される。

4. 結言

塩素化窒化物の生成による電解効率の低下が懸念されていた UN の溶融塩電解による U 金属の回収実験においても、陽極電位が -0.4 V 以下であれば UNCl の生成や U^{4+}/U^{3+} の酸化還元反応の影響を受けないことが分かった。また、PuN および NpN を用いた場合でも、塩素化窒化物の生成等は観測されなかったので、これらの元素の混合窒化物を用いた場合でも陽極電位を -0.4 V 以下に制御することにより、金属の回収が効率よく行えると思われる。今後は、固溶体形成による窒化物の生成自由エネルギーの変化や核分裂生成物等の混入による影響についての評価が必要と考えられる。

参考文献

[1] F. Kobayashi, et al., J. Am. Ceram. Soc., 78,2279 (1995).

[2] B. D. Rogozkin, et al., Proc. of ARS '94 Int. Topical Meeting on Advanced Reactors safety, Vol. 1, Pittsburgh, Pennsylvania, Apr. 17-21, p. 382 (1994).

[3] F. Kobayashi, et al., J. Alloys and Compounds, 271-273, 374 (1998).

[4] O. Shirai, et al., J. Nucl. Sci. Technol., 印刷中

[5] O. Shirai, et al., J. Nucl. Mater., 277, 226 (2000).
[6] O. Shirai, et al., J. Nucl. Sci. Technol., 37, 676 (2000).
[7] Y. Suzuki, et al., J. Nucl. Sci. Technol., 31, 677 (1994).
[8] O. Shirai, et al., J. Alloys and Compounds, 271-273, 685 (1998).
[9] I. Barin, in "Thermochemical Data of Pure Substances, Third Edition, VCH, Weinheim, 1995".

JP0350304

2.5 循環型社会における燃料被覆管リサイクル溶融塩技術

東京電力株式会社　○天野　治、　小林　広昭

(財)産業創造研究所　鈴木　和則、　安池　由幸

東北大学多元物質科学研　佐藤　修彰

循環型社会における燃料被覆管リサイクル溶融塩技術

東京電力株式会社　天野　治※　小林　広昭
（財）産業創造研究所　鈴木　和則　安池　由幸
東北大学多元物質科学研　佐藤　修彰

地球への環境負荷低減の観点から、リサイクルが推進されている。原子力分野でも、同様であり、一方、地層処分場を有効に活用し、処分場がサポートできる発電電力量を大幅に増加させることが必要である。

１．はじめに

使用済燃料再処理工程から発生する被覆管は３ｃｍ程度にせん断、圧縮後、処分容器に充填、セメント固化される予定であり、2035年までの工場運転により約4,900m^3（2万本相当）が発生すると予想される。使用済み燃料と接していたために、放射能濃度が１０^{12}～１０^{14}Bq/t　でTRU廃棄物に分類され、高レベル廃棄物とほぼ同等の深さに埋設される.

しかしながら、重量の約95%はZr金属であり、混在する高放射能源である^{60}Co、^{63}Ni等の放射化核種を分離してZr金属を回収再利用することができれば、廃棄物発生量の大幅な低減、それに伴う処分場空間の有効利用につながる。

そこで、ハル廃棄物中からのZr金属回収技術について国内外の既存技術およびその技術可能性を大学と共に調査検討した。

２．Zr金属リサイクル利用

我が国で利用されているZr金属は、インゴットまたは中間加工品を含めて全て輸入で賄われ、かつ利用分野は90%以上が原子力産業分野で占められ、一般産業での需要は少ない。

使用済み燃料の再処理･リサイクル路線を明確に選択している国が少ないことと、地層処分問題から被覆管リサイクルを検討している国が無いことから、Zr金属リサイクル技術は確立していない。

３．Zr金属回収技術

ハル廃棄物からＺｒ金属を回収する場合に、Ｚｒ金属として回収する溶融塩電解法とガス状で分離し、還元する方法が考えられる。

溶融塩電解法によるZr金属の回収は、古くは1865年頃から行われている。これまでの主研究としてスクラップZr合金からのZr金属回収を目的として塩化物系、フッ化物系の溶融塩を用いて電析回収を調べている。

回収電析物の純度、塊の大きさなどから塩化物系よりもフッ化物系溶融塩の方が、広く研究されている。しかし、フッ化物系溶融塩は浴塩温度が高いこと、浴塩の交換頻度が多いことなどの課題もある。　スクラップZr合金をハル廃棄物で代替することで原理的にはＺｒ回収は可能であるが、微量成分である^{60}Co、^{63}NiやFe、Cr等が浴塩に逐次蓄積する可能性があり、二次廃棄物発生源となる問題が考えられる。

塩素化揮発分離処理は Zr 金属精錬技術の一つとして工業規模実用技術である。原料であるジルコンサンド（$ZrSiO_4$）を還元剤カーボン粉末共存下で塩素と高温反応（約1000℃）させ、ガス状 Zr 塩化物を生成して $ZrCl_4$ として回収する。この塩化物の金属 Mg との高温反応（900℃）により Zr スポンジ製品が生産される。

4．検討の視点

リサイクルのためには、以下の観点からの検討が必要である。

① どこまでクリーンにする必要があるか. 現状の被覆管スペックはＡＳＴＭで規制されており、ウラン濃度で３．５ｐｐｍであるが、このスペックは、リサイクルを前提にしたものではない. 炉心性能などから、もっと緩やかな基準を再度検討する必要がある。一方、使用すれば放射化され、低β の ^{93}Zr が生成される.

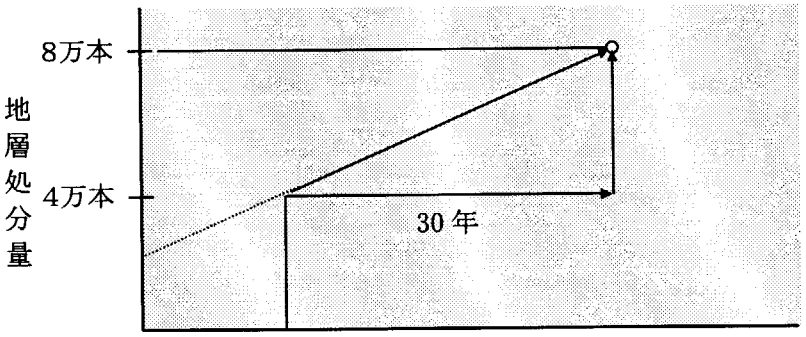
② 除去される不純物（Ｃｏ，Ｎｉ、ＦＰ等）起源の二次廃棄物を以下に最小化するか。

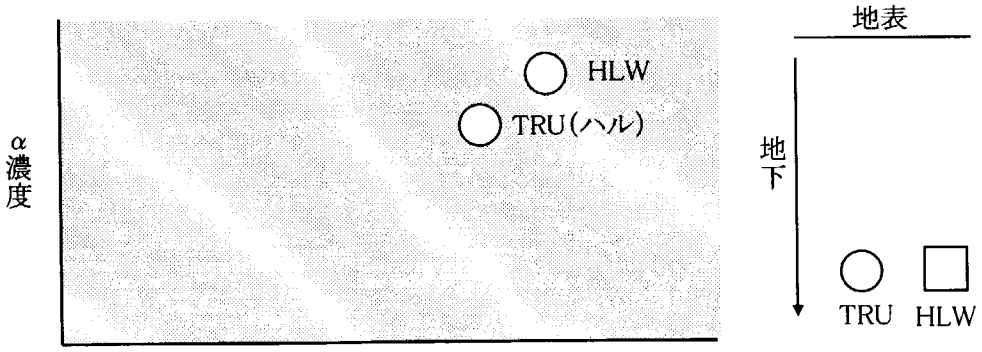
③ リサイクルに要する洗浄剤や還元材等がどれだけ繰り返し使えるか. すなわちその廃棄物が減らせるか。

④ 上記②、③の廃棄物は最小化するか、あるいは、放射能濃度が低い低レベル廃棄物に出きるか.

5．まとめ

地層処分場がサポートできる発電電力量を大幅に増加させるハル廃棄物から高除染された Zr 金属回収技術の可能性を調査した。この分野の検討は始まったばかりであり、ニーズと溶融塩技術と相俟って大きく発展することが期待される。





This is a blank page.

2.6 Ce-O-Cl 系の塩化物溶融塩中における熱力学特性の電気化学的手法による検討

東北大学工学研究科

○山村　力、　Mazhar Mehamood、　佐藤　譲

Ce-O-Cl 系の塩化物溶融塩中における熱力学特性の電気化学的手法による検討

（東北大学）山村力、Mazhar Mehamood 佐藤譲
（東北大学工学研究科）

溶融塩化物を電解浴として用いる場合を想定して、熱力学パラメーターおよび反応速度定数を電気化学法により取得した。金属を含む化学種の安定性を予測する上で重要な酸化・還元電位 E および酸・塩基反応パラメーターpO^{2-}の影響を NaCl-2CsCl を溶媒とした場合について検討した。

1．はじめに

1．1 溶融塩浴中で金属イオンを含む化学種の安定を支配する因子

1.1 pO^{2-}, P_{O2}, P_{Cl2}, 電位 E

塩化物溶融塩中において金属を含む酸化物 MyOx は解離すれば、金属カチオンと酸化物イオン O^{2-}を生ずる。したがって、浴中では金属カチオン、オキシ塩化物、酸化物などの間に次式で表される平衡が成立する。従って、浴中の O^{2-}イオンの濃度が特定の化学種の安定性を左右するパラメータとなる。

$$MyOx + Cl^- \rightarrow M^{z+} + Cl^- + O^{2-} \quad (1.1)$$

$$M^{z+} + O^{2-} + Cl^- \rightarrow M_jO^{k-} + Cl^- \rightarrow MOClx(solid) \quad (1.2)$$

金属イオンは元素固有の電位で金属状態になる。また、２種類以上の電荷をとるランタニドやアクチニドでは電位の変化が化学種の電荷数を変化させる。したがってここでは電位 E が電荷数を支配するパラメータとなる。

$$M^{z+} + Ze \rightarrow M \quad (1.3)$$

$$M^{z+} + me \rightarrow M^{(Z-m)+} \quad (1.4)$$

従って、電位および O^{2-}をパラメータ($pO2- = -\log(O^{2-})$とする Pourvaix 図は塩化物浴中の化学種の安定性を議論する上で有効である。

1.2 pO^{2-}の制御

次式で表される平衡を考慮して pO^{2-}の制御は行うことができるが、検討対象の pO^{2-}範囲および福次反応を考慮して最適な制御法が定まる。本研究では炭酸リチウムの添

加、および塩素/酸素混合ガス供給を採用した。

$2HCl(g) + O^{2-} \rightarrow H_2O(g) + 2Cl^-$

$2HCl(g) + CO(g) + O^{2-} \rightarrow CO_2(g) + H_2(g) + 2Cl^-$ (1.5)

$\mathbf{Cl_2(g) + O^{2-} \rightarrow O_2(g)/2 + 2Cl^-}$ (1.6)

$Cl2(g) + CO(g) + O^{2-} \rightarrow CO_2(g) + 2Cl$ (1.7)

$COCl2(g) + O^{2-} \rightarrow CO_2(g) + 2Cl^-$ (1.8)

$Cl_2(g) + C(s)/2 + O^{2-} \rightarrow CO_2(g)/2 + 2Cl^-$ (1.9)

$Cl_2(g) + C(s)/ + O^{2-} \rightarrow CO(g)/2 + 2Cl$ (1.10)

$CCl_4/2 + O^{2-} \rightarrow CO_2(g)/2 + 2Cl-$ (1.11)

$\mathbf{Li_2CO_3 \rightarrow Li^+ O^{2-} + CO_2(g)}$ (1.12)

(太字は本研究で採用したもの)

2．試薬の精製

Na_2CO_3 は、CO2 気流中で融点まで昇温し、融体中に約四時間 CO2 を吹き込み、水分などを除去した。

$CeCl_3$ は、純度 99.99%の無水市販試薬を塩化水素中で昇温し、融体中に塩化水素を約５時間吹き込み、水分を除去して実験に供した。

NaCl-2CsCl はガラスアンプル中に封入された市販無水試薬をそのまま使用した

3．電気化学的手法

3．1　起電力法

平衡電池の起電力 E と電位決定反応のギブス自由エネルギーΔG 徒の間には次式が成立する。

$Ce^{3+} + (3/2)Cl2 \rightarrow CeCl3$ (3.1)

$\Delta G = 3EF$ (3.2)

3．2　非定常電気化学法

電極反応の段階、各電極反応に付随する電子数、電荷移動速度、反応・反応生成物の物質移動係数（例えば拡散係数）などのパラメーターの決定には電位や電流を操作し、過渡現象を観察する非定常電気化学法が有効である。本研究では主として電位走査法であるサイクリックボルタンメトリーを採用した。

3．2 電解浴

電解浴に要求される特性としては、次のような項目が挙げられる。

1）操作対象である化合物に対して適度の溶解度を有すること。

2）融点（液相温度）と操作温度に適合すること

3）操作対象である化合物よりも化学的に安定であること

4）良好な伝導度を有すること。

5）その他ハンドリング関連の条件：容器材料、融点、蒸気圧など

このような条件を満たす化合物としてアルカリ塩化物が挙げられる。実操業では溶解・凝固が繰り返し行われる。この操作で組成の偏折を生じないためには単純塩あるいは共晶組成である必要がある。この理由により LiCl-KCl 系および NaCl-KCl 系については比較的にデータが蓄積しているが、酸化ウランや酸化プルトニウムに対して溶解度が大きく、核燃料の乾式再処理用操作媒体として重要な NaCl-2CsCl 共晶組成溶融塩については熱力学的性質に関するデータの整備は不十分である。本研究では **NaCl-2CsCl** 共晶組成溶融塩を実験研究の対象とした。

3．3 O^{2-}センサーの開発とその較正

3.3.1 実験原理

浴中の酸化物イオン濃度をモニターするために、次式で表される固体電解質 ZrO_2-$8Y_2O_3$ を含む電池を構成し、起電力を測定した。

Ag/ 5%AgCl- NaCl-2CsCl | Mullite(Na^+) | NaCl-2CsCl,O^{2-} | ZrO_2-$8Y_2O_3$ | air(O_2), Pt

得られる起電力 E の左および右極での電位決定反応は、それぞれ次式で表される。

$$2AgCl + 2e \rightarrow 2Ag^+ + 2Cl^- \qquad (1.12)$$

$$O_2/2(air) + 2e \rightarrow O^{2-}(in\ NaCl\text{-}2CsCl) \qquad (1.13)$$

O^{2-}センサーの概略図を Fig.1.1 に示す。

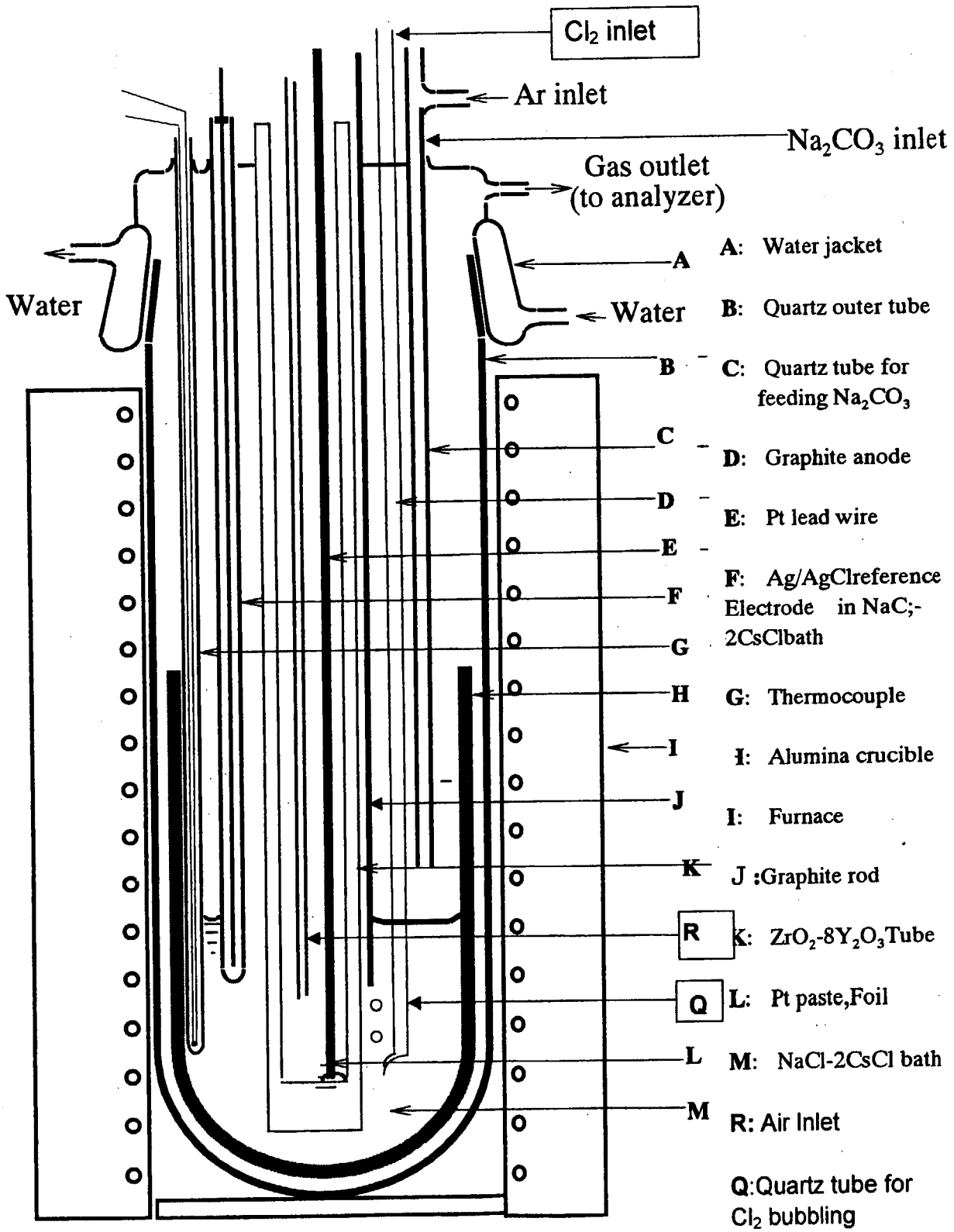


Fig.2.1 Schematic diagram of the apparatus used for electrochemical measurements.

3.3.2　O^{2-}センサーの構成

ZrO_2-$8Y_2O_3$ チューブ一端閉管の内側に白金箔を押し付けて、白金リードをこの白金箔に溶着した。チューブの内側に挿入した石英管を通じて乾燥空気を吹き込み、空気極とした。これを測定対象の NaCl-2CsCl 融液中に浸漬し、その電位を Ag/5%AgCl-NaCl-2CsCl なる銀電極を基準として測定した。電圧測定には入力抵抗が $10^{14}\,\Omega$ のエレクトロメーター（HE-106 北斗社製）を用いた。

炭酸ナトリウムを浴中に添加することにより O^{2-} イオンの浴中の活量を調整した。Picard ら（1）によれば、CO_3^{2-} イオンは浴中へのアルゴン吹き込みにより CO_2 分圧が低く保たれれば($<10^{-3}$atm)、ほぼ完全に解離して O^{2-} を生ずることを報告している。

4.Ce-O-Cl 系の E-pO^{2-} 図

得られた Ce-O-Cl 系の E-pO^{2-} 図を Fig.4.1 に示す。

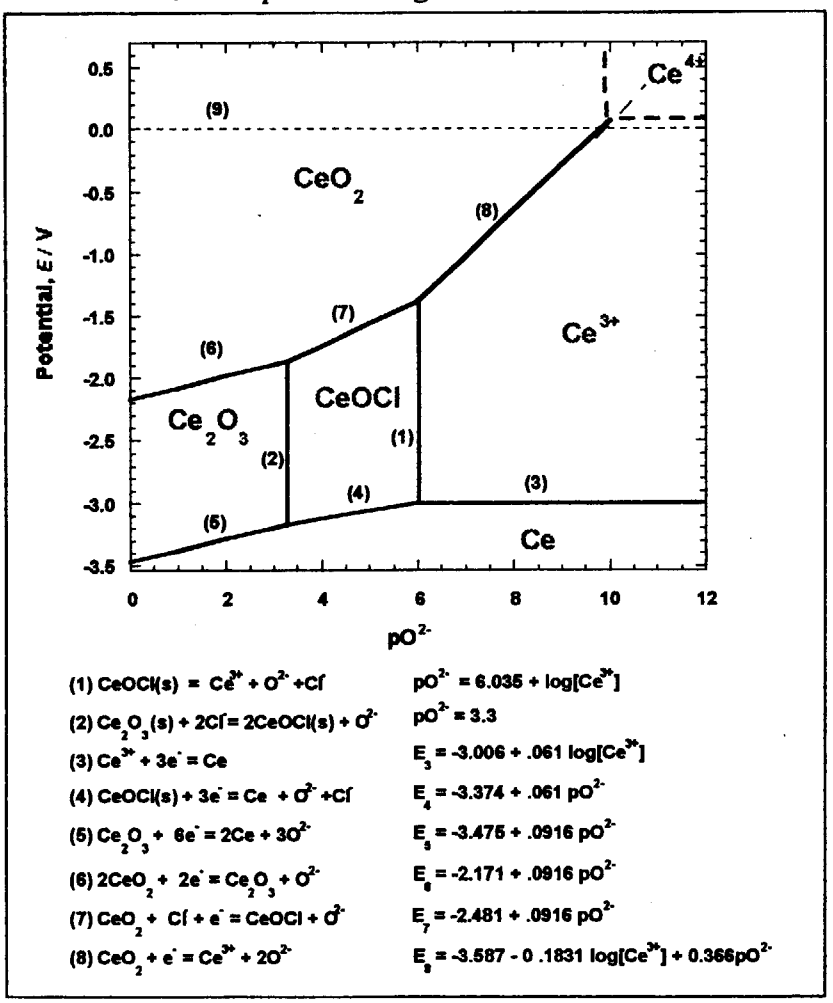
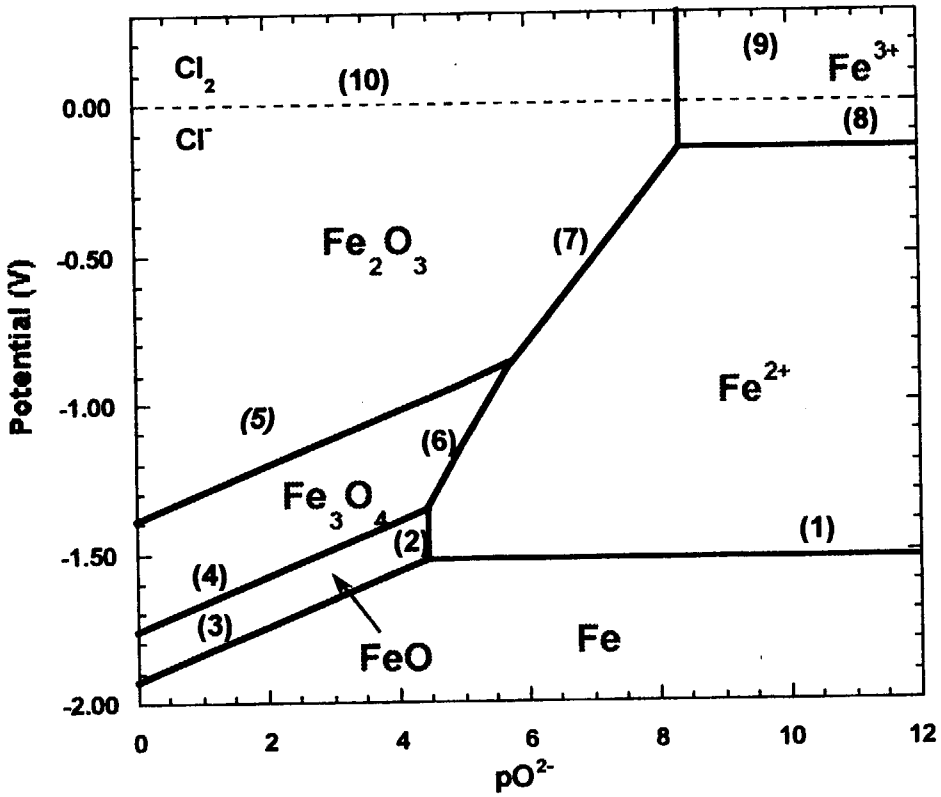


Fig. 4.1 E-pO^{2-} diagram of Ce-O-Cl 系

5. Fe-O-Cl 系の E-pO^{2-} 図

得られた Fe-O-Cl 系の E-pO^{2-} 図を Fig.5.1 に示す。



(1) $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$ $E_1 = -1.522 + 0.0916 \log [Fe^{2+}]$

(2) $FeO = Fe^{2+} + O^{2-}$ $pO^{2-} = 4.44 + \log [Fe^{2+}]$

(3) $FeO + 2e^- = Fe + O^{2-}$ $E_3 = -1.929 + 0.0916\ pO^{2-}$

(4) $Fe_3O_4 + 2e^- = 3FeO + O^{2-}$ $E_4 = -1.762 + 0.0916\ pO^{2-}$

(5) $3Fe_2O_3 + 2e^- = 2Fe_3O_4 + O^{2-}$ $E_5 = -1.394 + 0.0916\ pO^{2-}$

(6) $Fe_3O_4 + 2e^- = 3Fe^{2+} + 4O^{2-}$ $E_6 = -2.973 - 0.275\log [Fe^{2+}] + 0.366\ pO^{2-}$

(7) $Fe_2O_3 + 2e^- = 2Fe^{2+} + 3O^{2-}$ $E_7 = -2.447 - 0.183\log [Fe^{2+}] + 0.274\ pO^{2-}$

(8) $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ $E_8 = -0.156 + 0.183\log ([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}])$

(9) $Fe_2O_3 + 2e^- = 2Fe^{2+} + 3O^{2-}$ $pO^{2-} = 8.36 + 0.667\log [Fe^{3+}]$

(10) $Cl_2 + 2e- = 2Cl^-$ $E_{10} = 0 + 0.0916\log P_{Cl_2}$

Figure: Pourbaix (E-pO^{2-}) diagram of iron in NaCl-2CsCl melt at 650 °C.

6. まとめ

溶融塩化物を電解浴として用いる場合を想定して、熱力学パラメーターおよび反応速度定数を電気化学法により取得した。金属を含む化学種の安定性を予測する上で重要な酸化・還元電位 E および酸・塩基反応パラメーターpO^{2-}の影響を NaCl-2CsCl を溶媒とした場合について検討した。従来より、データが蓄積している LiCl-KCl 系、名Ｃｌ－ＫＣｌ系など他の溶媒との比較と熱力学特性の相関が明らかに、計算シミュレーションを支援する熱力学データベースの充実が期待される。

JP0350305

2.7 NaCl-2CsCl 溶融塩中のウラニルの吸光スペクトル

核燃料サイクル開発機構　○永井　崇之、　明珍　宗孝

京都大学原子炉実験所　藤井　俊行、　山名　元

NaCl-2CsCl 溶融塩中のウラニルの吸光スペクトル

（核燃料サイクル開発機構）　永井崇之、明珍宗孝
（京都大学原子炉実験所）　藤井俊行、山名　元

溶融塩電解法による乾式再処理プロセス研究において、溶融塩中の溶出元素の化学形態は貴重なデータであるが、酸化物電解法で用いる NaCl-2CsCl 溶融塩に関する情報はあまり公開されていない。そこで、NaCl-2CsCl 溶融塩を対象に、UO_2Cl_2 を添加した NaCl-2CsCl 溶融塩の吸光スペクトル測定を行い、電解還元により生成した UO_2^+ の吸収バンドが 395nm、605nm 及び 775nm に存在すること、溶融塩中へタングステン等導体の浸漬によって UO_2^{2+} から UO_2^+ へ還元されることを確認した。

1. はじめに

核燃料サイクル開発機構では、関係機関の協力を得ながら、溶融塩を用いた金属電解法及び酸化物電解法による乾式再処理プロセス研究を実施している。

乾式再処理プロセスでは、溶融塩中の溶存元素濃度をその場測定し、U、Pu 析出条件等の制御にフィードバックする必要がある。この溶存元素濃度をその場測定する手法としては電気化学的手法や光学的手法等があり、金属電解法については、M.Iizuka ら[1]が LiCl-KCl 溶融塩中のアクチニド元素を対象に、電気化学的手法の一つであるノーマルパルスボルタンメトリ（NPV）によるオンライン測定の適用性を検討している。一方、酸化物電解法については、プロセス研究を推進する上で必要となる溶存元素の化学形態等の情報が貴重なデータであるにもかかわらず、あまり公開されていない。そこで、我々は、酸化物電解法で用いる NaCl-2CsCl 溶融塩を対象に、電気化学測定及び吸光スペクトル測定を行い、必要となる基礎データの取得を進めている。

本報では、NaCl-2CsCl 溶融塩中におけるウラニルの化学形態及び電解還元による UO_2^+ 生成を確認するため、UO_2Cl_2 を添加した NaCl-2CsCl 溶融塩の吸光スペクトル測定を行ったので、その結果について紹介する。

2. 測定方法

本測定は、京大原子炉実験所の電気炉付 Ar 雰囲気グローブボックス（GB）内で実施し、GB 内 Ar ガスは、循環精製装置により酸素／水分濃度が 2ppm 未満に制御されている。スペクトルは、自記分光光度計 UV-3100PC 型（㈱島津製作所製）を用いて、波長範囲 890nm→290nm、0.5nm 間隔で測定した。吸光度測定セルは、セルパス 10mm の石英製セルに石英管（内径 13mmφ）を融着したものを用いた。試料の

セットは、溶融塩（APL 製 NaCl-2CsCl 共晶塩）約 15g を測定セルに装荷し、GB 内電気炉へ納め（Fig.1）、923K に加熱溶融後、予め調製した NaCl-2CsCl-UO_2Cl_2 ペレットを追加投入した。電解時のスペクトル測定は、スペクトル測定光路を遮断しないように、測定セルの溶融塩上部に電極類を浸漬した（Fig.2）。NaCl-2CsCl-UO_2Cl_2 ペレットの調製は、UO_2 を大気中、973K で 4 時間加熱酸化させ、電気炉付 Ar 雰囲気 GB 内で APL 製 NaCl-2CsCl 共晶塩とともに石英片閉管へ装荷し、923K の加熱溶融状態で塩素化溶解した後、Ar 吹込みにより塩中の Cl_2 を追出し、ペレットに加工した。

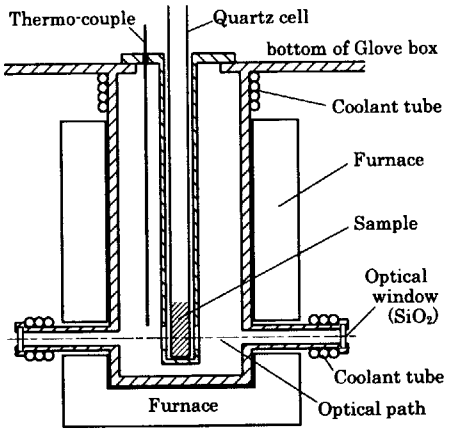


Fig.1　電気炉付 GB の断面

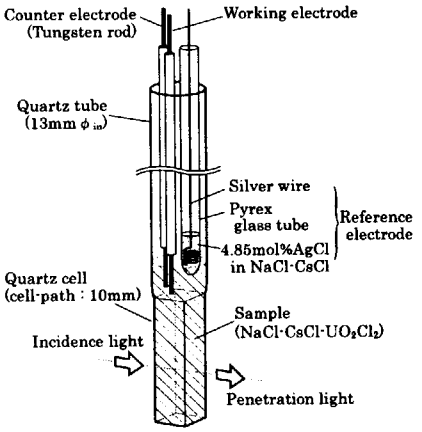


Fig.2　電解時の吸光度測定セル

3.　電解による吸光スペクトルの変化

電解による NaCl-2CsCl-UO_2Cl_2 溶融塩の吸光スペクトル変化を、Fig.3 及び 4 に示す。測定は、Fig.3 が UO_2 濃度 0.0018mol/L、0.05V vs Ag/AgCl、Fig.4 が 0.057mol/L、0.20V で電解を行い、スペクトル測定時は電解を停止した。

電解により(1)式の UO_2^{2+} から UO_2^{+} へ還元が進むことから、Fig.3 及び 4 のスペクトル変化で吸光度が増加した 395nm、605nm、775nm 付近の吸収バンドが UO_2^{+} による吸収と考えられ、これら吸収バンドは、E.V.Komarov ら[2]が示した NaCl 溶融塩中

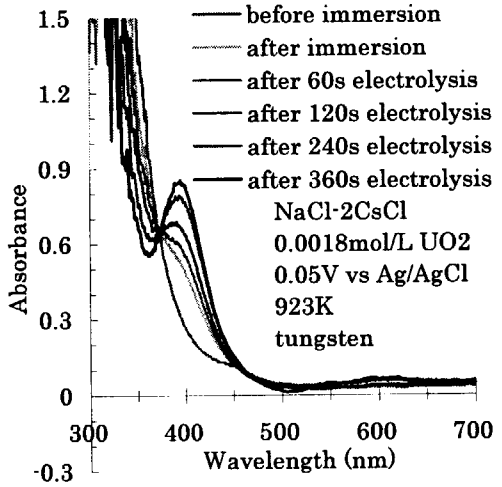


Fig.3　電解による変化（低 UO_2 濃度）

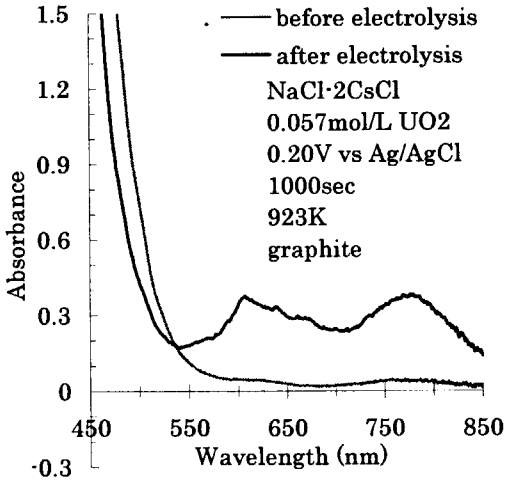


Fig.4　電解による変化（高 UO_2 濃度）

の UO_2^+の吸収バンド 400nm、600nm、780nm と一致しており、UO_2^+の吸収バンドと判断できる。また、Fig.3 に示す低 UO_2 濃度の条件では、UO_2^+の 395nm の吸収バンドが増加するに伴い、350nm 以下の UO_2^{2+}の吸収バンドが減少した。

（カソード側）　$UO_2^{2+} + e \rightarrow UO_2^+$　(1)

（アノード側）　$Cl^- - e \rightarrow 1/2Cl_2$　(2)

4. 電極材料の浸漬による吸光スペクトルの変化

Fig.3 に示す電解によるスペクトルを測定した際、電極を溶融塩中に浸漬した直後に 395nm の吸収バンドの増加が観察されたため、測定セルにタングステン電極（棒）を浸漬した状態で、スペクトル測定を行った。その結果、Fig.5 及び 6 に示すように 395nm、605nm、775nm の吸収バンドの増加及び 350nm の減少が観察された。

次に、タングステン電極等を用いて、スペクトルと自然電位を同時測定した結果、Fig.7 に示す 395nm の吸収バンドの増加に伴い、Fig.8 に示す自然電位の低下が観察された。Fig.8 に示す電位の低下は、UO_2^+濃度の増加と UO_2^{2+}濃度の減少によるもの

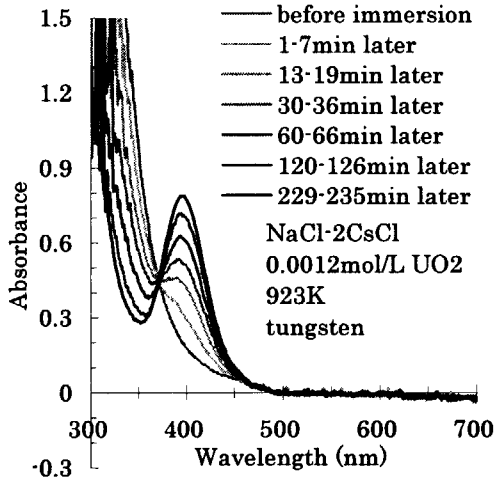


Fig.5　タングステン浸漬（低 UO_2 濃度）

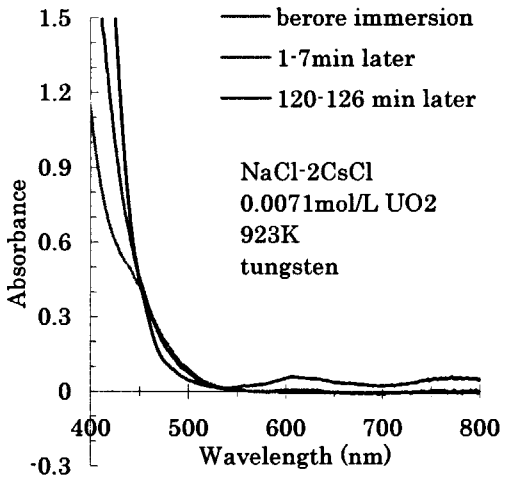


Fig.6　タングステン浸漬（高 UO_2 濃度）

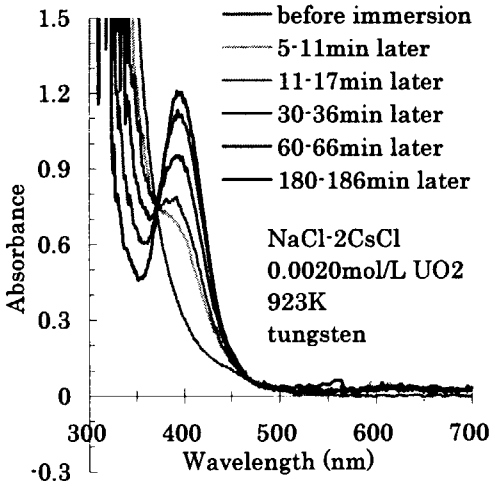


Fig.7　電位測定時のスペクトル変化

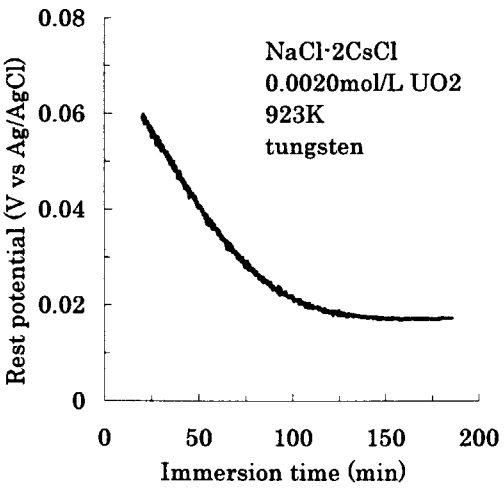


Fig.8　自然電位の変化

と考えられ、タングステンがNaCl-2CsCl溶融塩と接触することにより、UO_2^{2+}がUO_2^{+}に還元されたことを裏付けている。この UO_2^{2+}が UO_2^{+}へ還元される事象は、グラファイト（Fig.9）及び金（Fig.10）の浸漬においても観察された。

したがって、電極材料（導体）がNaCl-2CsCl溶融塩と接触することによって、溶融塩中の UO_2^{2+}が UO_2^{+}へ還元されることが明らかとなった。UO_2^{+}への還元メカニズムは、電極材料表面で Cl^-が Cl_2に酸化され、余剰電子により UO_2^{2+}が UO_2^{+}へ還元したと考えられるが、詳細は不明である。また、UO_2^{+}への還元時のスペクトル測定において、溶存 Cl_2特有の大きな吸収バンドが観察されないことから、電極材料表面において発生した Cl_2は、電極材料表面でガスとして排出されたと推定される。

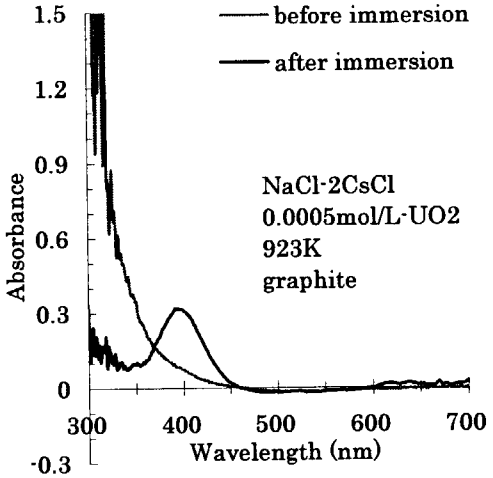


Fig.9　グラファイト浸漬（低 UO_2濃度）

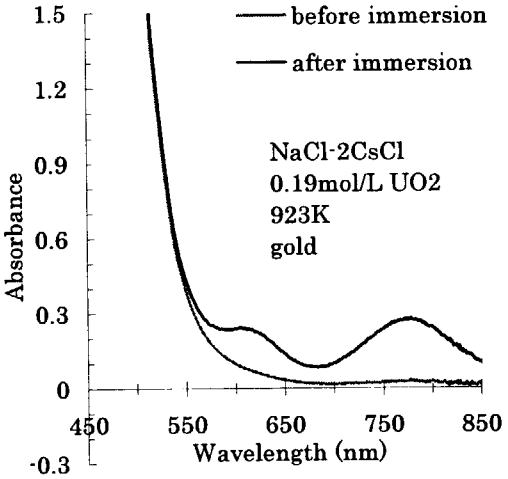


Fig.10　金浸漬（高 UO_2濃度）

5.　塩素ガス吹込みによる再酸化

Cl_2の供給による UO_2^{+}の UO_2^{2+}への再酸化が考えられることから、還元により UO_2^{+}が生成したNaCl-2CsCl溶融塩へ Cl_2を吹込み、スペクトル測定を行い、その後、溶融塩に残留する溶存 Cl_2を Ar 吹込みにより追出し、再度スペクトル測定を行った。

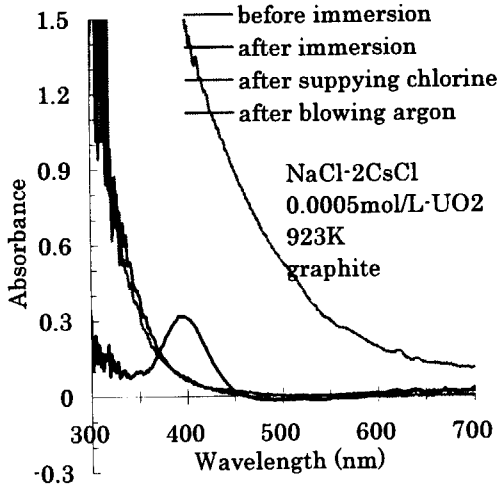


Fig.11　塩素による再酸化（低 UO_2濃度）

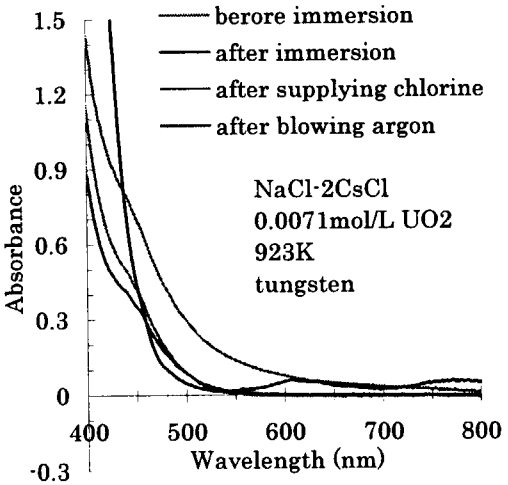


Fig.12　塩素による再酸化（高 UO_2濃度）

その結果、Fig.11 及び 12 に示すように、Cl_2 吹込み後に Cl_2 特有の吸収バンドが現われ、Ar 吹込み後には UO_2^+ の生成前に観察された UO_2^{2+} のスペクトルのみとなり、UO_2^+ による 395nm、605nm 及び 775nm の吸収バンドは消滅した。

6. まとめ

今回、Ar 雰囲気下で NaCl-2CsCl 溶融塩中のウラニルの吸光スペクトル測定を行い、以下に示すことを確認した。

(1) NaCl-2CsCl 溶融塩中の UO_2^+ の吸収バンドは、395nm、605nm 及び 775nm に存在する。

(2) UO_2^{2+} が溶存する NaCl-2CsCl 溶融塩に、導体（タングステン、グラファイト、金）が接触すると、UO_2^{2+} から UO_2^+ への還元が生じる。

(3) $UO_2^{2+} + e \rightarrow UO_2^+$ の還元反応に伴う $Cl^- - e \rightarrow 1/2Cl_2$ の発生は、吸光スペクトルでは観察されない。

(4) 還元した UO_2^+ は、Cl_2 供給により容易に UO_2^{2+} に再酸化される。

今後の計画として、Cl_2/O_2 分圧制御状態での吸光スペクトル測定及び電気化学測定、塩素ガス電極による基準電極電位の測定等を考えている。

参考文献

(1) M.Iizuka et al., “Application of normal pulse voltammetory to on-line monitoring of actinoide concentrations in molten salts electrolyte.”, J. Nucl. Mater., pp.43-51, 297 (2001)

(2) 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)

JP0350306

2.8 溶融塩化物中での窒素およびその化合物に関する熱力学的・速度論的検討

京都大学　　伊藤　靖彦、　○後藤　琢也

溶融塩化物中での窒素およびその化合物に関する熱力学的・速度論的検討

（京大院・エネルギー科学研究科）　伊藤　靖彦、後藤　琢也

窒化物燃料の乾式再処理プロセスを検討する上で、再処理プロセスに関連する窒化物および窒化物に含まれる金属の溶融塩中での化学的・電気化学的挙動を把握することは重要である。そこで、窒素ガス電極を用い、電気化学測定により窒化物イオンの標準生成化学ポテンシャルの決定を行った。この値と各種窒化物等の熱化学データを利用することにより、電位-pN^{3-}図の作成が可能となった。また、窒化ジルコニウムを電気化学的に作成し、形成電位と組成の関係を明らかにした。さらに、各形成電位で得られた窒化ジルコニウムの溶解挙動についてサイクリックボルタンメトリーによる検討を行った。

1.　はじめに

使用済み窒化物燃料の再処理技術の一つとして、溶融塩を用いた電解乾式プロセスが特に有望視されている。このプロセスを平衡論的な観点から統一的に検討するには、再処理に関わる窒化物について系内に必ず存在する窒化物イオン（N^{3-}）の濃度を指標とした電位-pN^{3-}図を利用することが有効であると考えられる。この電位-pN^{3-}図を作成するためには、窒化物イオンの標準生成化学ポテンシャルが必要となる。そこで、溶融LiCl-KCl 中で窒素ガス電極を用いて、窒素ガス分圧と窒化物イオン濃度を変化させた系で平衡電位を測定し、窒化物イオンの標準生成化学ポテンシャルを求めた。ここで各種窒化物および窒化物中に含まれる金属イオンについての熱化学データが存在すれば、電位-pN^{3-}図の作成が可能となる。しかしながら、非化学量論窒化物に関する熱化学データはほとんど無く、更に化学量論窒化物であっても熱化学データが存在しない場合がある。このような場合には、電気化学的に窒化物を作成し、特に重要となる溶解挙動について電気化学測定を行い、その熱化学データを求める必要がある。これについては、熱化学データの存在する窒化Zrをモデルケースとして、Zr板を陽極に用い、溶融LiCl-KClに窒化物イオン源として Li_3N を添加した系で、種々の電位で陽分極することにより、それぞれの分極電位に対応した組成の窒化 Zr を作成した。さらに、これら窒化物の溶解挙動についてサイクリックボルタンメトリーで検討を行い、得られた結果について熱化学データとの比較および速度論的検討を行った。

2．結果と考察

2.1 窒素ガス電極による平衡電位測定

溶融 LiCl-KCl に Li_3N を適宜添加し、窒素ガス電極の平衡電位を測定した。これは、式(1)と式(2)の平衡電位の差となっている。

$$\frac{1}{2}N_2 + 3e = N^{3-} \tag{1}$$

$$Li^+ + e = Li \tag{2}$$

図1に示すように、溶融 LiCl-KCl-Li_3N 中で N_2 ガス電極の N_2 ガス分圧を変化させた場合、平衡電位は N_2 ガス分圧の対数に対して直線的に貴な電位にシフトした。直線の傾きは 0.023V/decade であり、これは、Nernst の関係が成り立つ場合の 723 K での 3 電子反応の理論値とほぼ一致する。同様に、図2に示すように電位に対する窒化物イオン濃度の依存性を調べたところ、平衡電位と窒化物イオン濃度の対数の間にも、良好な直線関係があることがわかった。また直線部分における傾きは 0.048V/decade であり、理論値と良い一致を示した。ここで、低窒化物イオン濃度領域での窒化物イオンの活量係数が1であると仮定し、且つ、全窒化物イオン濃度でも活量係数が1であると仮定すると、溶融 LiCl-KCl(450 ℃)における標準単極電位は、図2の直線部分を窒化物イオン濃度 100 mol% へ外挿することによって、0.382 V (vs. Li^+/Li)と見積もることができた。以上のことより、723 K での窒素ガス電極の平衡電位 $E_{N_2/N^{3-}}$ vs. Li^+ /Li は次式で与えることができる。

$$E_{N_2/N^{3-}} = 0.382 - 0.048\log[N^{3-}] + 0.024\log P_{N_2} \tag{3}$$

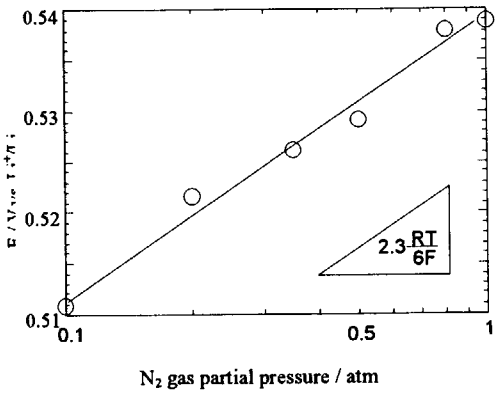


図1. 窒素ガス分圧と窒素ガス電極の平衡電位との関係.

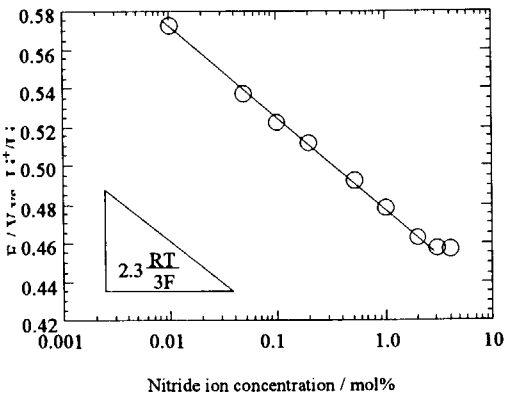


図2. 窒化物イオン濃度と窒素ガス電極の平衡電位との関係.

2.2 標準電極電位の温度依存

温度を変化させて、窒素ガス電極の平衡電位を測定し、この平衡電位から Nernst の式(4)を用いて、標準酸化還元電位を決定し、その温度依存性を求めた。

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{3F}\ln\frac{a(N^{3-})}{P(N_2)^{1/2}} \tag{4}$$

ただし、窒化物イオン N^{3-} の活量 $a_{(N^{3-})}$ は Li_3N を添加した量より求めた窒化物イオンの濃度と等しいとした。この近似は、実験で用いたような低濃度領域では、十分に適当であるこが図 2 より示されている。窒素ガス分圧 P_{N_2} は大気圧とした。結果を図 3 に示す。すべての形状のガス電極でほぼ同じ傾向を示し、線形の関係が見いだせた。これは式(5)となった。

$$E^{\circ}/mV = 1590(\pm 90) - 1.70(\pm 0.12)T/K(vs.Li^{+}/Li). \tag{5}$$

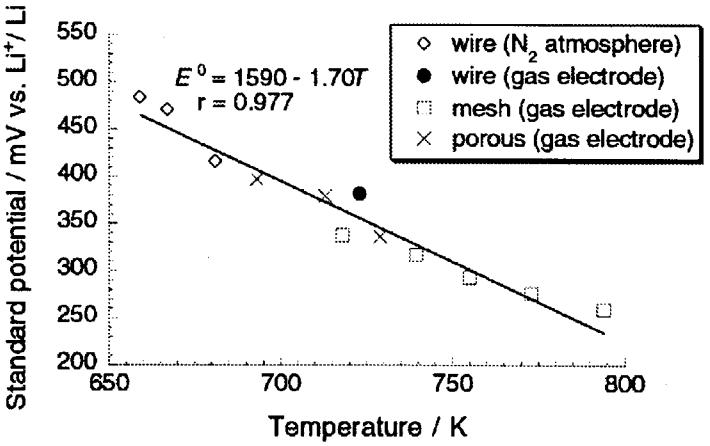


図 3. 窒素ガス電極の標準酸化還元電位と温度との関係.

2.3 電位-pN^{3-}図

窒化物イオンを含む溶融塩中での種々の元素及びその窒化物の関わる新しいプロセスを検討する場合、その熱力学的な可能性を窒化物イオン濃度と関連づけて理解することが重要となる。これには、電位-pN^{3-}図が有効であると考えられる。以下に電位-pN^{3-}図の概要を説明する。

溶融 LiCl-KCl 中 (723 K) では、以下の式(6)から式(9)で示す金属元素 M と窒素の関わる電気化学反応もしくは溶解反応が考えられる。ただし、金属 M のイオンに関しては

3 価の状態だけが安定に存在するものとする。

$$1/2N_2 + 3e^- = N^{3-} \tag{6}$$

$$M(III) + 3e^- = M \tag{7}$$

$$MN + 3e^- = M + N^{3-} \tag{8}$$

$$MN = M(III) + N^{3-} \tag{9}$$

(6) から (9) の各反応に対応する電極電位あるいは平衡定数はそれぞれ以下の各式で表される。

$$E_{N_2/N^{3-}} = E^\circ_{N_2/N^{3-}} + \frac{2.303RT}{6F}\log P_{N_2} + \frac{2.303RT}{3F}pN^{3-} \tag{6'}$$

$$E_{E(III)/M} = E^\circ_{M(III)/M} + \frac{2.303RT}{3F}\log[M(III)] \tag{7'}$$

$$E_{MN/M,N^{3-}} = E^\circ_{MN/M,N^{3-}} + \frac{2.303RT}{3F}pN^{3-} \tag{8'}$$

$$E_{MN/M,N^{3-}} = \frac{\mu^\circ_{MN} - \mu^\circ_{N^{3-}}}{3F} + \frac{2.303RT}{3F}pN^{3-} \tag{8''}$$

$$K_{sp} = [M(III)][N^{3-}] \tag{9'}$$

ここで、電位の基準は塩素電極電位であり、pN^{3-}は以下のように定義した。

$$pN^{3-} = -\log[N^{3-}] \tag{10}$$

また、濃度単位はそれぞれのイオン種のアニオン分率もしくはカチオン分率で表されている。ここで、各式における標準単極電位及び平衡定数が分かれば、電位-pN^{3-}図を作成することができる。$E^\circ_{M(III)/M}$ に関しては文献値[1]を用いることが可能であり、$E^\circ_{N_2/N^{3-}}$ に関しては先に求めた窒素ガス電極の 723 K における標準単極電位の値を用いればよい。

さらに$E^{\circ}_{MN/M,N^{3-}}$については、$E^{\circ}_{N_2/N^{3-}}$より得られる$\mu^{\circ}_{N^{3-}}$と、窒化物の熱力学データ[2]より得られるμ°_{MN}を用いて決定することができる。また、K_{sp}については、

$$E^{\circ}_{MN/M,N^{3-}} = E^{\circ}_{M(III)/M} + \frac{2.303RT}{3F}\log K_{sp} \qquad (11)$$

なる関係があるから、$E^{\circ}_{MN/M,N^{3-}}$と$E^{\circ}_{M(III)/M}$より求めることができる。

例として、Ce の電位-pN^{3-}図を図４に示す。ここで、Ce(Ⅲ)濃度は、カチオン分率で10^{-3}とした。図中に示す直線 1) から 3) は、それぞれ図中に示した各式で表される電気化学平衡、化学平衡を示す線である。点線 a)はN_2ガス分圧が１気圧のときの式 a)の平衡を表す。また、直線 1) は窒化物イオン濃度と無関係であるために、pN^{3-}軸に平行に、また、直線 3)は、CeN の溶解度に対応していて、電位軸に平行である。また、式 (11) より log Ksp = −19.6 となる。直線 2)は Ce と CeN の平衡を表わし、電位に窒化物イオン濃度依存性があるため、右下がりの直線となる。また、点線 a)と直線 2)の交点は、CeN を LiCl-KCl 中で陽分極させた場合に、１気圧のN_2を発生させながら Ce (Ⅲ) (濃度10^{-3}) として溶解する電位およびそのときの窒化物イオン濃度に対応する。この様に、電位-pN^{3-}図を用いることにより、窒化物の酸化還元電位や溶解挙動を、窒化物イオン濃度と関連づけて統一的に、理解することができ、さらに、窒素が関与する新たなプロセスの熱力学的な可能性を検討するときにも活用できる。

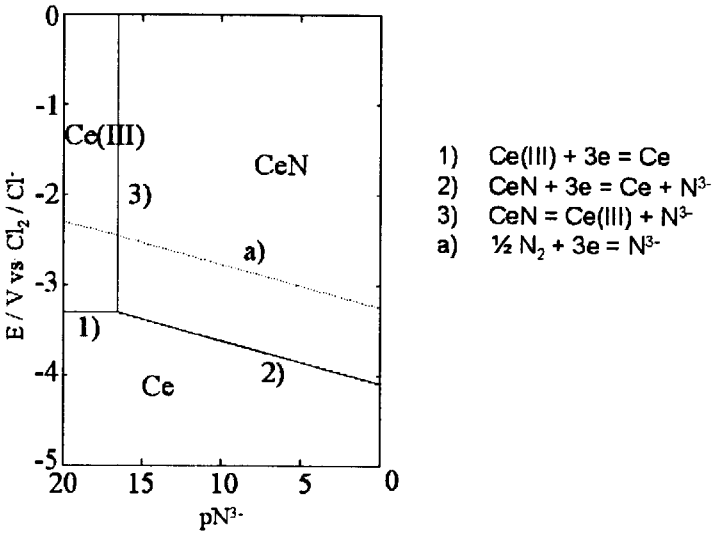


図 4.　溶融 LiCl-KCl (723 K) における Ce の電位－pN^{3-}図.

2.4 電気化学プロセスによる窒化ジルコニウムの形成およびその溶解挙動

Zr電極上における窒化物イオンの電気化学挙動

溶融塩電気化学プロセスによる窒化Zrの形成を試みる上で、まず、Zr電極上での窒化物イオンの電気化学挙動を把握する必要がある。そこでLiCl-KClにLi_3Nを0.53 mol%添加した浴中でサイクリックボルタンメトリーを行った。その結果、0.4 V (vs. Li^+/Li) より、貴な電位領域において、窒化物イオンの陽極酸化が確認された。これより、0.4 V より貴な電位領域において窒化Zr形成の可能性が示唆された。

電解形成および溶解挙動

前節の結果に基づき、窒化反応が十分に進行すると考えられる1.0 Vで1.5 h定電位電解を行った。電解後のZr電極をXPS分析した結果から、ZrNが主な相であることが分かった。また、同様に電解電位をそれぞれ0.4および0.8 Vとして窒化を行うと、αZrとαZr+ZrNの混合相がそれぞれの電位に対応して形成することがXPS分析の結果から分かった。以上のことから、電解電位により得られる窒化物の組成の制御が可能であることが分かった。

次に、これらの試料の溶解挙動について、溶融LiCl-KCl中でサイクリックボルタンメトリーにより調べた。例えば1.0 Vで窒化したZrについては、図5に示すように、溶解電位が約2.4Vであり、以下の反応に従い溶解していると仮定した場合に文献値から算出した電位とほぼ一致した。また、ZrとZrNについて、アノード電流を比較するとZrNの溶解電流はZrの約1/10程度であることから、Zrと比較して溶解速度が遅いことが示唆された。

$$ZrN = Zr(IV) + 1/2\ N_2\ (1\ atm) + 4e \qquad (12)$$

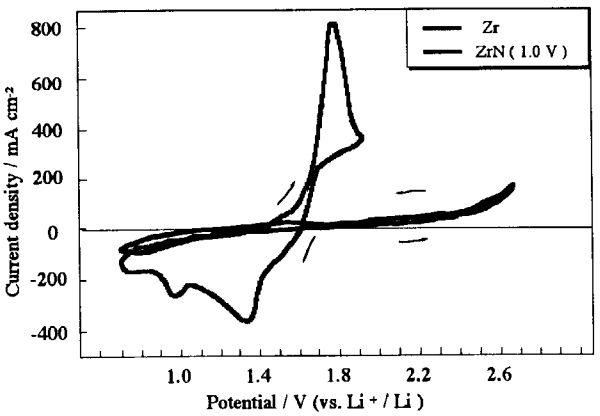


図5. Zr および ZrN (LiCl-KCl-Li_3N(0.5 mol%), 723 K, 1.0 V 1.5 h で作成) の LiCl-KCl 中 (723 K) でのサイクリックボルタモクラム. スキャン速度 0.1 V s^{-1}.

3．終わりに

再処理プロセスに関連する窒素およびその化合物の化学的・電気化学的溶解および析出挙動について平衡論的な観点から検討する場合、窒化物イオンの標準化学ポテンシャルや、窒化物および窒化物に含まれる金属の熱化学データが存在すれば、電位および窒化物イオン濃度で整理できる電位-pN^{3-}図を用いることが有用であることを示した。しかしながら、窒化物の熱化学データについては、はじめにのところでも述べた通り、化学量論組成窒化物の合成そのものが困難であるなどの理由から、存在しない場合がある。このような場合には、熱化学データを求めることが必要となる。これには、2.4で述べたように、まず、電気化学的に種々の組成の窒化物を作成し、次に、これらの窒化物を陽極溶解させることで溶解電位を求め、この実験値から熱化学データを算出する方法が有効であると考えられる。

今後は、窒化物燃料の再処理を考えた場合に、重要であるが熱化学データの乏しいSm, Nd等の希土類窒化物について、熱化学データの蓄積に向けた検討を行っていく予定である。また、窒化物の溶解挙動について、電気化学測定を用いた速度論的観点からの検討も併せて行っていく予定である。

参考文献

[1] 例えばA. J. Bard (ed.) *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*. Marcel Dekker, New York (1976)

[2] 例えばI. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, Weinheim (1989)

JP0350307

2.9 溶融塩構造と物性シミュレーション

日本原子力研究所　○岡本　芳浩、　矢板　毅、　湊　和生

溶融塩構造と物性シミュレーション

（日本原子力研究所） 岡本 芳浩、 矢板 毅、 湊 和生

最近実用化されデータの蓄積が進んでいる放射光 XAFS による溶融塩の構造解析研究の最新情報を紹介するとともに、この測定技術が使用済み核燃料の乾式再処理プロセス研究においてどのように役立てられるかを考察した。

１．緒言

使用済み核燃料の乾式再処理プロセス開発の一環として、溶融塩系の構造解析研究や物性測定などが行われている。しかしながら、これらの研究が直接的に乾式再処理プロセス開発に役に立っているかどうかは疑問である。本研究では、放射光 XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)による溶融塩の構造解析研究をキーワードに、乾式再処理プロセス研究においてどのような役に立てるかを考察した。

２．実験及び計算について

放射光 XAFS 測定は、高エネルギー加速器研究機構の放射光研究施設 BL27B 及び SPring-8 の原研関西研究所 BL11XU において実施した。前者では 10-20keV の比較的低いエネルギー及びウラン化合物の実験を、後者では遷移金属やランタノイドなどの高エネルギー測定を対象とした。

計算は、分子動力学(MD)計算を原研東海研に設置のスーパーコンピューターVPP5000 上の８並列で、XAFS シグナルの計算はＰＣ上で実施した。

３．結果と討論

(1)溶融塩 XAFS の歴史と現状

XAFS の原理は X 線の発見後まもなく見出されていたが、明白な形で議論されるようになったのは強力な X 線源の登場からである。特に、放射光施設の利用が可能になった８０年代から９０年代にかけて XAFS 測定の普及が一気に進んだ。XAFS の特徴はある特定元素周りの局所構造を調べられる点にあるので、複雑な溶液や触媒のような分野で特に普及が進んだ。溶融塩のような高温の液体系の XAFS 測定は、きわめて少ない例[1]を数えるのみであった。特に XAFS の場合、微弱な信号を大きくする目的で低温の測定が好まれる傾向にあることから、高温の測定は敬遠されてきたようである。高温測定が普及しなかった理由は、実験的な困難さと解析上の問題の２点にあった。XAFS 測定の基本形は透過法、すなわち X 線が試料を通過する前後の強度を測定するものであるから、X 線のエネルギーに応じて試料の厚みを変えなくてはならない。この厚みは例えば

数十ミクロンぐらいだったりするが、そのような高温の液体薄膜を維持するのは簡単ではない。解析上の問題はさらに深刻で、高温のデータは短い原子間距離を与えることが分かっていた。これは非調和熱振動効果によるものだが、そのため高温系には XAFS は使えないという議論[2]さえ起こった。

その後、XAFS に対する非調和熱振動効果の理論的な扱いの整備も進み、逆に重要な情報が得られるということまで分かった[3]。加えて MD 計算とそれを利用した XAFS 解析の方法[4]も提案され、溶融塩系の XAFS 測定と解析は問題なく実施可能な状態になり、遅ればせながら回折や分光と並ぶ構造解析ツールとして確立した。現在、残念ながら溶融塩の XAFS を測定している実験チームの数は決して多くは無いが、世界の多くの放射光施設で溶融塩 XAFS 測定は可能な状態にある。

(2)最近の測定結果から

本研究チームでは、97 年から溶融塩 XAFS 測定を高エネルギー加速器研究機構 BL27B において[5,6]、00 年から SPring-8 の BL11XU において[7]開始している。これまでに測定した溶融塩系のリストを図 1 に示す。縦軸はエネルギーを表している。下は Zn(E_0=9.659keV)から上は La(E_0=38.925keV)までを網羅し、BL27B ではウランの測定を実施した。これらのほかに、Ba、Bi、Cs などの金属を含む溶融塩系の測定も可能である。BL11XU では最近 Pt の K 吸収端(E_0=78.395keV)XAFS の測定に成功しており、石英セルの吸収のために測定が不可能な軽元素を除く、Zn 以降の周期表上すべての元素を網羅していることになる。

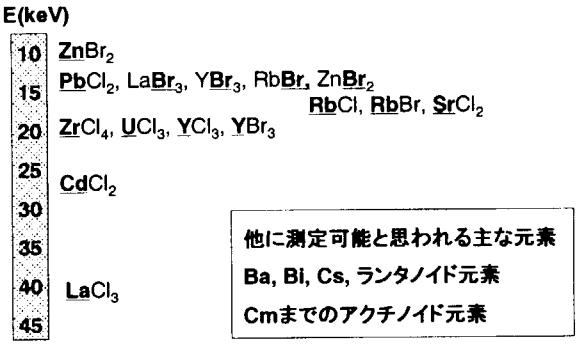


Fig.1　測定実績のある吸収端(太字)と溶融塩サンプルのリスト

図２、３に、室温固体 $CdCl_2$、923K における溶融 $CdCl_2$ 及び 50%$CdCl_2$-KCl 混合融体の Cd K 吸収端(E_0=26.711keV)XAFS 測定の結果得られた XAFS 関数 $k^3\chi(k)$及びそのフーリエ変換絶対値|FT|をそれぞれ示す。XAFS 関数 $k^3\chi(k)$では、溶融によって振幅が減少し位相が高い k サイドへシフトしている。これに対応するように、|FT|上でもピーク位置が溶融によって短い方にシフトし、ピークも小さくなだらかになっている。カーブフィッティング解析の結果、室温固体 $CdCl_2$ では、６配位で Cd-Cl 間距離が 2.62Å であったのに対して、溶融状態では４配位に減少し、距離も 2.49Å と若干短くなることが判明した。KCl を 50%混合した融体のデータは、溶融 $CdCl_2$ とよく似たものであった。このことから、アルカリ塩化物を混合した溶融状態でも、単独塩と同じ４配位を保っていると考えられる。

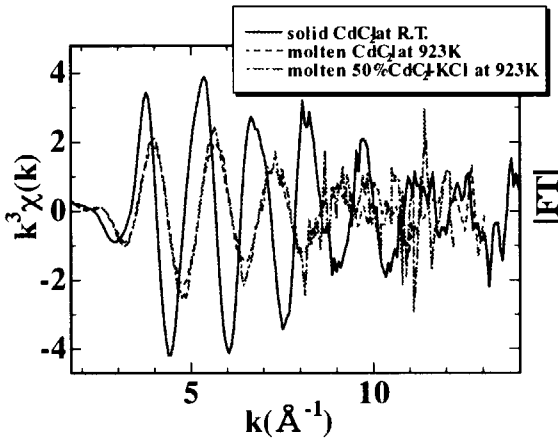


Fig.2 室温固体 $CdCl_2$、溶融 $CdCl_2$ 及び 50%$CdCl_2$-KCl 混合融体の XAFS 関数 $k^3\chi(k)$

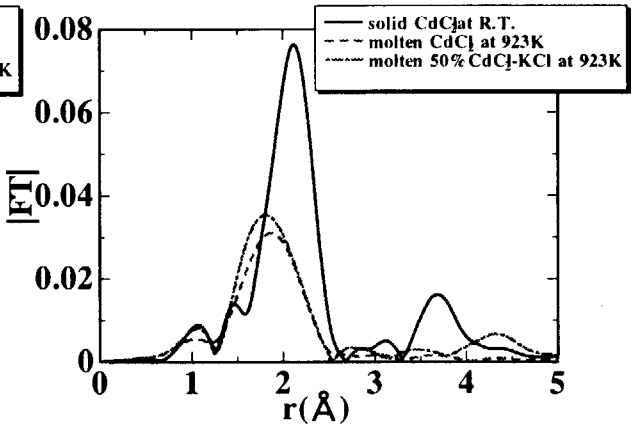


Fig.3 室温固体 $CdCl_2$、溶融 $CdCl_2$ 及び 50%$CdCl_2$-KCl 混合融体のフーリエ変換絶対値$|FT(k^3\chi(k))|$

図4に室温固体の $ZrCl_4$ 及び LiCl-KCl 共晶塩融体中の $ZrCl_4$ の Zr 吸収端(E_0=17.998keV)の XAFS の結果を示す。室温固体よりも溶融状態のほうが、XAFS 関数の振幅も大きく、またフーリエ変換絶対値のピークも大きい。これは、固体 $ZrCl_4$ の結晶構造が複雑で3種類もの最近接イオン間距離(2.307 Å,2.498 Å,2.655 Å)からなるきわめて対称性の低い局所構造のためと考えられる。最近接 Zr-Cl 相関は、カーブフィッティングの結果、溶融状態では4配位でイオン間距離が 2.51 Åであることが判明した。LiCl-KCl 共晶塩融体中で、Zr-Cl 相関は安定な4配位構造を保っていると考えられる[8]。

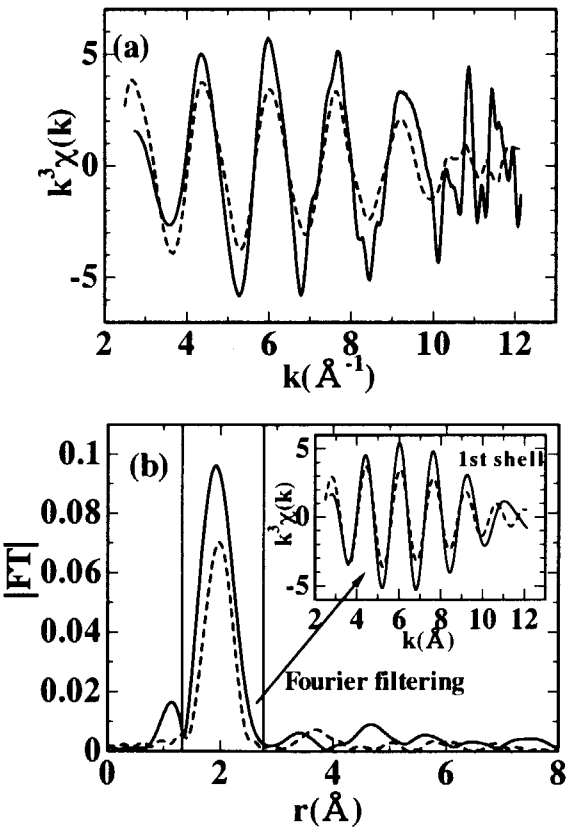


Fig.4 室温固体 $ZrCl_4$ 及び 12%$ZrCl_4$-(LiCl-KCl eutectic)混合融体の XAFS 関数 $k^3\chi(k)$及び$|FT|$

(3)XAFSのシミュレーション

溶融塩XAFSのような高温の液体系では、前述のように非調和熱振動効果が顕著な場合もあり、固体のデータのようなカーブフィッティングで解析できない場合がある。通常、カーブフィッティングでは、次の式を使う。

$$\chi(k)=\sum_j N_j S_j(k) F_j(k)\exp(-2\sigma_j^2 k^2)\exp(-2r_j/\lambda)\sin(2kr_j+\phi_j(k))/(kr_j^2)$$

ここで、N_j は配位数、$S_j(k)$ は減衰因子、Fj(k)は後方散乱因子、σ_j はデバイワーラー因子、λは電子の平均自由行程、e$\phi_{ij}(k)$ は光電子の位相シフト、r_j–は吸収原子iからの原子jの距離である。これらのパラメーターをフィッティングする必要がある。キュムラント解析では、距離 r_j が1次のキュムラントに、デバイワーラー因子が2次のキュムラントに対応する。高温のXAFS解析では、この2つに加えて、3次及び4次のキュムラントC3,C4を導入し、次式のように変えてカーブフィッティングを行う[3]。

$$\chi(k)=\sum_j N_j S_j(k) F_j(k)\exp(-2\sigma_j^2 k^2)\exp(-r_j/\lambda)\exp(\frac{2}{3}C4_j k^4)\sin(2kr_j+\phi_j(k)-\frac{4}{3}C3_j k^3)/(kr_j^2)$$

何の予備情報もなく一つの相関を対象にこれだけ多くのパラメーターを用いてカーブフィッティングを行うことは大変危険である。また、パラメーター間の相関も大きく、フィッティングによって得られた値そのものの信頼性も低くなる。こうした問題から、高温の液体系にはカーブフィッティングを使用すべきではないという意見もある。

カーブフィッティングを利用しなくても、得られたXAFS関数を再現するモデルを構築することで解析することができる。その主な手法は現在3つある。

①分子動力学(MD)計算や回折実験の結果にGNXASを利用して解析する。

②リバースモンテカルロ(RMC)法を使用して解析する。

③MD計算の結果を利用してFEFFを使う。

このうち①のGNXASはイタリアのXAFS研究グループによって開発された解析パッケージ[4]で、すでに数々の液体系データの解析を成功させてきた実績がある。GNXASは結晶系にも適用できるきわめて汎用性の高いソフトウェアであるが、日本ではほとんど使用されていない。国内では、ワシントン大学で開発されたFEFF[9]を使用している人が多いようである。②のRMC法は、液体系の回折実験結果の解析に幅広く用いられ成功しているシミュレーション法である。XAFSにおいてもその原理の利用は興味あるものだが、アモルファス固体に適用した例[10]はあるが、液体系では解析上の問題からほとんどない。我々は、③に示すMD計算のアウトプットをそのままFEFFに入力する方法を提唱してきた[11]。FEFFは実験データを良く再現すると定評のあるソフトウェアであるが、結晶系のXAFSシミュレーションにかなり特化したつくりであり、液体系への適用は難しいと考えられてきた。しかし、液体系のMD計算の出力は、各MDステップの凍結した原子座標の集まりであり、それは結晶と本質的な変わりはない。そこで、各MDステップの座標から吸収原子周りの原子配置、いわゆるミニクラスターを抽出し、これをFEFFの計算にかける。それを、すべての吸収原子に対して行い、さらにMDス

テップを重ねていき平均化すれば、液体系そのものの XAFS 信号が得られるはずだというのがこの方法のコンセプトである。

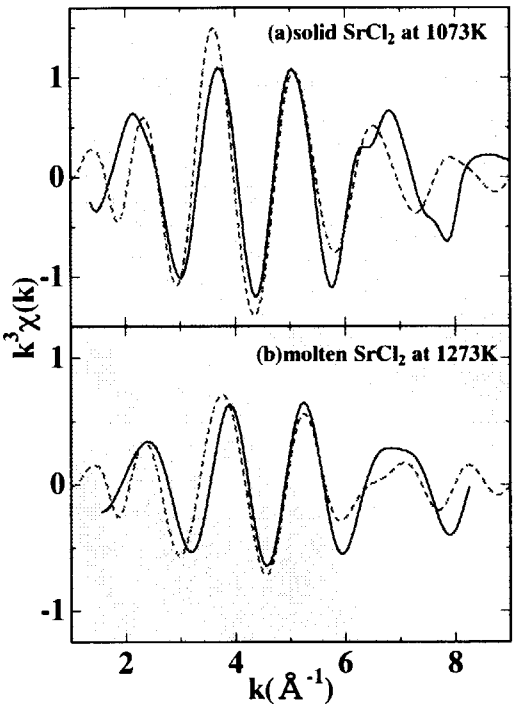


Fig.5　溶融 SrCl2 の XAFS 関数 $k^3\chi(k)$
実線：実験値　　破線：MD 計算と GNXAS

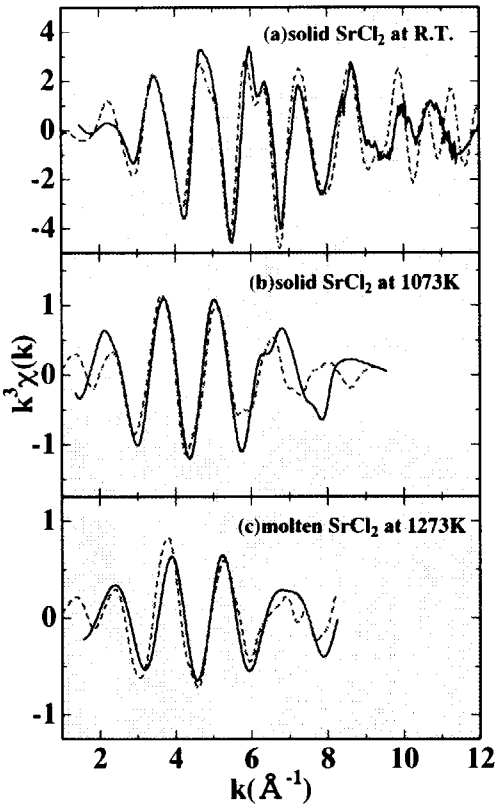


Fig. 6　溶融 SrCl2 の XAFS 関数 $k^3\chi(k)$
実線：実験値　　破線：MD 計算と FEFF7

図５と６に固体と溶融 $SrCl_2$ の XAFS 関数 $k^3\chi(k)$を、MD 計算と GNXAS 及び FEFF を使用して計算した結果をそれぞれ示す。MD 計算における相互作用ポテンシャルは、Gillan と Dixon によって報告された値[12]を用いた。GNXAS によって良好に再現されている実験値が、我々が提唱している MD 計算結果を直接 FEFF 計算に用いる手法でも同様に良く再現されているのが分かる。

(4)乾式再処理研究への適用の可能性：蛍光法による溶融塩 XAFS 測定

前節までに、溶融塩の放射光 XAFS の歴史、最新のデータ及び解析手法などについて述べてきたが、この手法を乾式再処理研究に利用するにはどうすべきかを考えてみたい。まず、放射光 XAFS のどのような点が利用できるかを考えた場合、次の３点が浮上する。

①特定元素周りの局所構造や状態などが分かる。

②測定時間が１サンプルあたり 15～30 分と短い。

③蛍光法を利用すれば、微量成分の分析もできる。

このうち、①は XAFS 最大の武器であり、他の構造解析手法では見られない特徴である。

②の短時間測定は、試料の長時間保持が難しい溶融塩系では有効である。これにより、反応過程を追跡しながらの構造解析も可能である。③の蛍光法の利用はこれからの計画という段階だが、実現すれば乾式再処理研究への応用価値が飛躍的に高まると期待できる。

現在のXAFS測定のジオメトリーである透過法では試料の厚みに制限がある。どんなに高エネルギーのXAFSになっても、試料の厚みは数ミリ以内になる。これでは、電解過程などのその場測定には向かない。しかし、蛍光法ではサンプルの表面反射を利用するので、厚みの制限は無くなる。さらに、透過法では試料中の吸収元素濃度がある程度必要であったり、あるいは重元素に混じった軽い元素の分析は吸収の問題からできない。透過法での濃度限界はエネルギーや成分にもよるが、数モル％程度であろう。さらに、例えば、鉛マトリックス中の軽めの遷移元素などは鉛の吸収でシグナルが得られず、透過法では測定できない。しかし、蛍光法ではこういった問題が無くなるために、対象とする系の選択肢が多くなる。特に、アクチノイド元素は蛍光のYieldが大きいので、蛍光測定にもともと向いているといえる。

4．結論

溶融塩XAFSの歴史と現状を紹介し、現在得られているデータを紹介するとともに、その問題点と解決状況を議論した。さらに、これらの議論を踏まえて、乾式再処理研究に放射光XAFSがどのように役立てられるかを考えた。現在、計画中の蛍光法による溶融塩XAFS測定が実現されれば、その応用範囲は広がるものと思われる。

文献

[1]例えばM. Inui, S. Takeda, K. Maruyama, Y. Shirakawa and S. Tamaki, J. Non-Cryst. Solids, **192&193**,(1995)351.

[2]P. Eisenberger and G. S. Brown, Solid State Commun. **29** (1979) 481.

[3]G. Bunker, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **207** (1983) 437.

[4]A.Di Cicco, Physica B, **208&209**(1995)125.

[5]Y.Okamoto, M.Akabori, H.Motohashi, A.Itoh, T.Ogawa, Nucl.Instr.Meth.Phys.Res. A, **487**(2002)605.

[6]Y.Okamoto, M.Akabori, H.Motohashi, H.Shiwaku, T.Ogawa, J.Synchrotron Rad., **8**(2001)1191.

[7]Y.Okamoto, H.Shiwaku, T.Yaita, H.Narita, H.Tanida, J.Mol.Structure, **641**(2002)71.

[8]Y.Okamoto, H.Motohashi, Z.Naturforsch., **57a**(2002)277.

[9] A.L.Ankudinov, J.J.Rehr, Phys.Rev. **B56**(1997)R1712.

[10] M.Winterer, J.Appl.Phys., **88**(2000)5635.

[11]Y.Okamoto, K.Fukushima, Y.Iwadate, J.Non-Cryst.Sol., **312-314**(2002)450.

[12]M.J.Gillan, M.Dixon, J.Phys. C: Solid State Phys., **13**(1980)1901.

This is a blank page.

JP0350308

2.10 酸化物乾式再処理シミュレーションコードの開発

日本原子力研究所　湊　和生

東北電力株式会社　佐藤　岳之

東京電力株式会社　天野　治

日本原子力発電株式会社　宮本　智司

株式会社東芝　○水口　浩司、　川田　千はる、

有江　和夫、　藤田　玲子

酸化物顆粒燃料乾式再処理のシミュレーションコードの開発

日本原子力研究所 湊 和生
東北電力株式会社 佐藤 岳之
東京電力株式会社 天野 治
日本原子力発電株式会社 宮本 智司
株式会社 東芝 ○水口 浩司、川田 千はる、有江 和夫、藤田 玲子

技術開発の速度向上および効率化が求められる中、シミュレーションを用いた技術開発は重要になってきている。酸化物顆粒燃料乾式再処理（DMOXG）において、主工程であるＭＯＸ電解プロセスでは、電気化学反応と化学反応の両方が起きているため複雑化し、試験のみによる開発では困難である。このような高度な電解プロセスの開発に、シミュレーション解析が必要となってきており、化学反応と電気化学反応の両方の解析が要求される。

上記シミュレーション解析を実現するために、化学反応解析コード SOLGASMIX-PV[1]と電気化学反応解析コード TRIAS[2]を融合したコード SPR with TRIAS を開発した。

このコードにより化学反応と電気化学反応の両方の反応が起きている環境下でも反応解析が可能になるため、プロセス中の現象の解析手段として有効なツールである。

1. はじめに

酸化物顆粒燃料乾式再処理（DMOXG：Dry reprocessing MOX Granules）におけるＭＯＸ電解プロセス（図２）では、酸素ガスによるプルトニウムイオンの酸化を行いながら、この酸化したプルトニルイオンおよびウラニルイオンの電解還元により酸化ウランと酸化プルトニウムの析出を行う。このようにＭＯＸ電解では、ガスによる酸化と電解の両方を制御する高度な電解である。

このような高度な電解では、電気化学反応解析コードのみでは解析することは難しい。例えば、ＭＯＸ電解の電気化学反応解析する場合、ガス酸化により生成するプルトニルイオンの溶融塩中濃度が経時的に変化しバルクの濃度が決定できないた

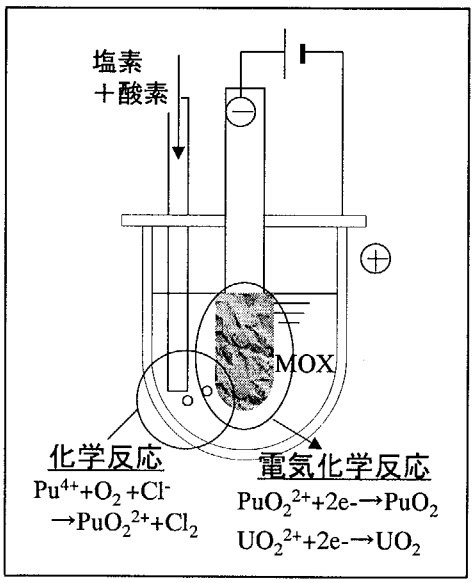


図１ MOX 電解プロセス

め、バルク濃度と電極表面濃度から解析している従来の電気化学反応解析コードでは解析が困難であるからである。

上記の電解の解析を実現するためには、化学反応と電気化学反応の両方の挙動を把握する必要があり、両方の反応解析を融合する必要がある。現状では、両方の反応を同時に解析するシミュレーションコードが存在しないため、化学反応解析と電気化学反応解析を融合したコード SPR with TRIAS の開発を行った。

2. SPR with TRIAS コードの概要

開発したコードでは、化学反応解析部分には SOLGASMIX-PV を用い、電気化学反応解析部分には TRIAS を用いた。SOLGASMIX-PV は自由エネルギー最小化法を用いた熱力学平衡計算コード、また、TRIAS はネルンスト式と拡散モデルを組合せた解析モデルを基とした電気化学反応解析コードである。これらのコードを図２に示したモデルで化学反応解析と電気化学反応解析を融合した。タイムスパン中の各ガス量と各イオン濃度のデータを SOLGASMIX-PV に入力して熱力学平衡計算を行い、バルクにおける各イオンの濃度を解析し、出力されるバルク濃度を TRIAS に入力した。ここで入力したバルク濃度と電極表面濃度から TRIAS で電気化学反応解析し、各イオンの電流密度，電位，析出量等をもとめた。これらの出力データを次のタイムスパンに反映して計算を行った。

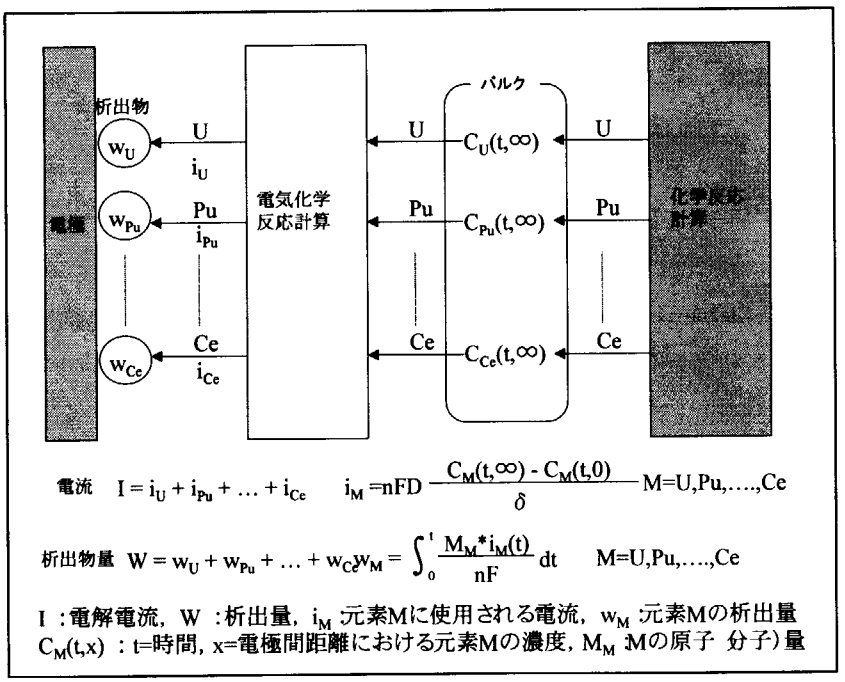


図２ 融合モデル

以下の試算では、SOLGASMIX-PV に入力される塩化物および酸塩化物（溶解）の自由エネルギーΔGf^0は、入力する各イオンの酸化還元電位E^0から算出した。

$$\Delta Gf^0_{塩化物} = nFE^0 \text{（塩化物）} \quad \cdots(1)$$

$$\Delta Gf^{0}_{酸塩化物} = \Delta Gf^{0}_{酸化物} + nFE^{0}（酸塩化物） \quad \cdots(2)$$

3．　SPR with TRIAS コードの計算例

本コードを用いて、これまでの酸化物電解精製法の試験の一部を試算したので紹介する。

ＭＯＸ電解において、ガス注入管にピンホールが発生し、酸素注入が十分にできなかったという試験があり、ガス注入管の交換後も電流効率が著しく低いという結果がであった。試験結果からでは、このときの効率低下のメカニズムを明確にすることが難しかった。

そこで、このときの試験条件を基に本コードにより試算した。ＭＯＸ電解では、電解前にプルトニウムイオンを酸化する工程があるが、このプルトニウム酸化を行った場合と行わない場合とで比較した。

プルトニウム酸化を十分に行った場合、UO_2 と PuO_2 が一定比率で陰極に析出することが確認でき、これらの析出反応に使われる電流がほぼ一定であることを確認した。一方、プルトニウム酸化を行わなかった場合、ＭＯＸ電解中の酸素注入のみでは溶融塩中のプルトニウムイオンの酸化が十分でなく、PuO_2^{2+}が殆ど生成せず、Pu^{4+}のままであることがわかった。これにより、陰極析出物の殆どが UO_2 になり、電流が UO_2 析出と Pu^{4+} と Pu^{3+} との循環電流（陰極-陽極間のシャトル反応による電流）に使われ、このプルトニウムの循環電流が大部分を支配していたことがわかった。

これらの解析結果から、プルトニウム酸化が不十分によるプルトニウムの循環電流の発生が効率低下の主な原因であることを明らかにした。

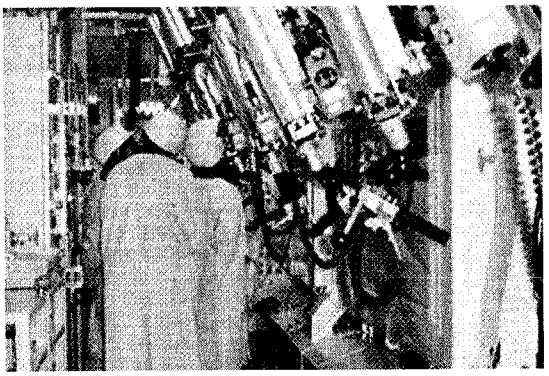
本研究は、日本原子力研究所、東北電力（株）及び東京電力（株）の協力を得て日本原子力発電（株）の委託研究の一部として実施したものである。

参考文献

1. T.M.Besman,ORNL-5775(1977); G.Eriksson, Chemica Scripta, 8(1975)100.
2. T.Kobayashi,J.Nucl.Tec., 34(1997)384.

JP0350309

2.11 TRU 高温化学モジュール － TRU-HITEC



日本原子力研究所　○林　博和、　湊　和生

東北電力株式会社　佐藤　岳之

東京電力株式会社　天野　治、　阪本　琢哉

日本原子力発電株式会社　宮本　智司

TRU 高温化学モジュール － TRU-HITEC

（日本原子力研究所） 林 博和、湊 和生
（東北電力(株)）佐藤岳之
（東京電力(株)）天野 治、阪本琢哉
（日本原子力発電(株)） 宮本智司

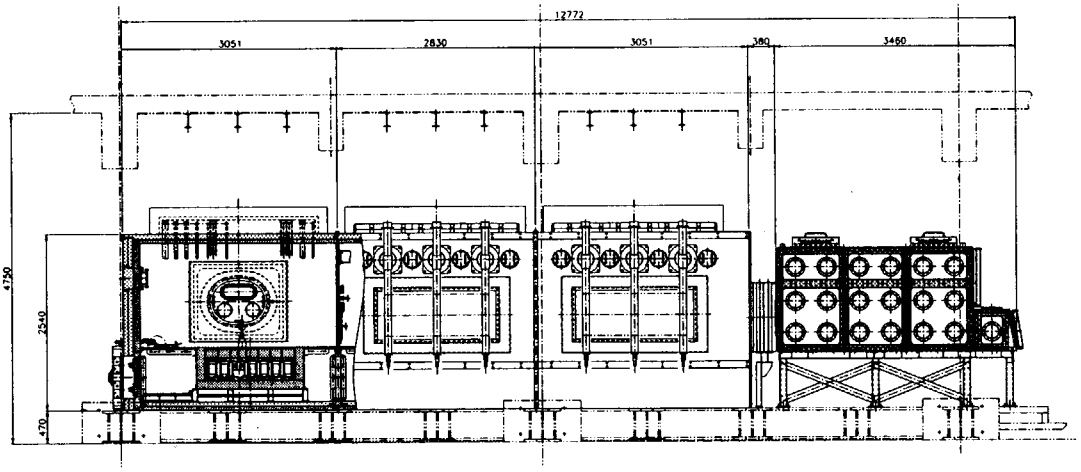
今後の核燃料サイクルの開発では、超ウラン元素(TRU)の挙動を理解し、それに基づいて制御することがますます重要になる。しかし、アメリシウム、キュリウムなどのTRUを十分純度管理された環境で取り扱うことができる施設はほとんどないため、これらの基礎データは非常に少ない。原研は東北電力、東京電力、日本原電との共同研究により、核燃料サイクルに関わるTRUの基礎的な高温化学研究を行うための実験設備であるTRU 高温化学モジュール(TRU-HITEC)を原研燃料サイクル安全工学研究施設(NUCEF)内に設置している。TRU-HITECは高純度アルゴン雰囲気に保たれた3基の鉄セルと1基のグローブボックス及び各種実験装置から成り、平成14年度中に完成する予定である。

1. はじめに

今後利用が検討されている高燃焼度燃料やMOX燃料では、燃料中の超ウラン元素濃度が増加する。また廃棄物の地層処分の負担を軽減するために、長寿命核種の分離変換(マイナーアクチノイドのリサイクル)が検討されている。一方、使用済み燃料中の超ウラン元素濃度の増加に対応可能で、しかも高い経済性が期待できる乾式再処理法の開発がすすめられている。このような核燃料サイクル技術の開発のためには、燃料照射時及び使用済み燃料の貯蔵や再処理の際の超ウラン元素(TRU)の挙動を理解することが必要である。しかし、アメリシウム(Am)、キュリウム(Cm)など超ウラン元素の性質には不明な点が少なくない。その理由の一つとして、十分に純度管理された環境でAmやCmの高温化学研究を行うことができる施設がほとんどないということがある。このような状況では、まず燃料サイクル中のTRUの基礎的な高温化学研究を行うための新しい施設が必要である。そこで、原研は東北電力、東京電力、日本原電との共同研究により、高純度アルゴンガス精製循環設備を備えた鉄セルを含む実験設備であるTRU 高温化学モジュール(TRU-HITEC; Module for TRU High Temperature Chemistry)を原研燃料サイクル安全工学研究施設(NUCEF)内に設置中である。TRU-HITECは平成14年度中に完成する予定である。

2. TRU-HITEC の概要

TRU-HITEC は３基の鉄セルと１基のグローブボックス及び内装される実験装置等によって構成される。Fig.1 に TRU-HITEC の概略図、Table 1 に TRU-HITEC 内に設置する主要な実験装置を示す。鉄セルは鉄及びポリエチレン遮蔽体、グローブボックスは含鉛アクリル遮蔽体によってγ線、中性子線を遮蔽する。各鉄セルの正面側には含鉛アクリル製の窓１つと３台のマスタースレーブマニプレーターが装備されている。背面側にはグローブポートとのぞき窓及び保守用スーツを取り付けるポートが設けられており、これらによって装置等の保守操作ができる。図２に正面側及び背面側から撮影した設置工事現場の写真を示す。セル及びグローブボックス内は、アルゴンガス精製循環設備によって酸素濃度 1ppm 以下、露点-70℃以下の高純度アルゴンガス雰囲気に保たれる。TRU-HITEC 内では放射性物質である Am-241, Am-243, Cm-244 及び Np-237 と核燃料物質である Pu, U 及び使用済み燃料を取扱うことができる。これらの最大取扱い可能量を Table 2 に示す。



①搬入/貯蔵　②溶融塩化学　③固体化学　④分析

Fig. 1 TRU-HITEC の概略図

Table 1 主要な実験装置

溶融塩電解槽
液体金属電極処理装置
TRU 塩化物調製装置
TRU 化合物熱分析装置
酸化還元反応測定装置
高温 X 線回折装置

Table 2 RI、核燃料物質の取扱量

Am-241	10g
Am-243	0.2g
Cm-244	0.02g
Np-237	10g
Pu	50g
U	400g
使用済み燃料	0.1g

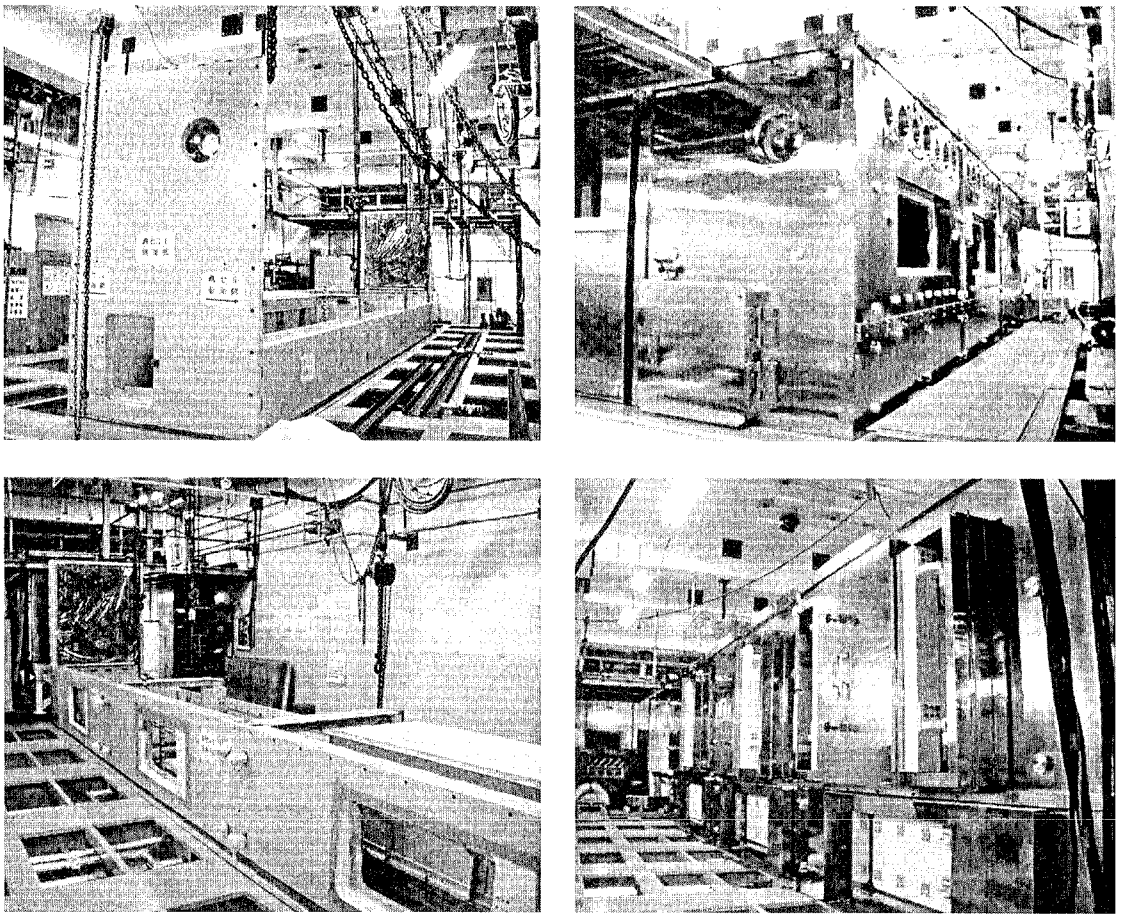


Fig. 2　設置工事現場の様子(上(2 枚):正面側、下(2 枚):背面側)

3.　TRU-HITEC での実験計画

TRU-HITEC では使用済み燃料の乾式再処理における TRU 挙動及び酸化物燃料中の TRU 挙動に関わる基礎データの取得を目指す。乾式再処理における TRU 挙動研究のためには、溶融塩電解槽と液体金属電極処理装置、試料調製用電気炉などが設置されている。Fig. 3 に、マニプレーターによる溶融塩電解槽のモックアップ試験の様子を示す。溶融塩電解槽とポテンショスタット/ガルバノスタットなどを用いて、各種燃料模擬物質の電解回収、及び電極反応の酸化還元電位や反応物質の拡散係数などの基礎物性データ取得のための実験を行う。また、酸化物イオンセンサーを用いた電位差滴定法により、E-pO^{2-}図を描くために必要な酸化物及び酸塩化物の溶融塩浴中での溶解度データを取得する。E-pO^{2-}図は酸化物イオン(O^{2-})の濃度及び電極電位(E)と安定に存在する化学形の関係を示すもので、酸化物燃料の溶解、析出過程を制御するための基礎データとして重要である(Fig. 4)。酸化物燃料中の TRU 挙動研究のためには、TRU 化合物熱分析装置、酸化還元反応測定装置、高温 X 線回折装置などが設置されており、TRU 含有燃料の照射及び貯蔵時の挙動や使用済み燃料健全性評価の基礎データの取得を目指す。燃料中の TRU 濃度増加に対応するための基礎データとなるアメリシウムやキュリウムを含む酸化物の化学的性質、例えば酸素分圧と組成に関するデータを取得する。まずは状態図についても

概略の報告しかない Am-O 系の詳細を研究対象とする。これらの実験は、平成 15 年度前半のコールド試験に引き続いて、平成 15 年度後半に開始する予定である。

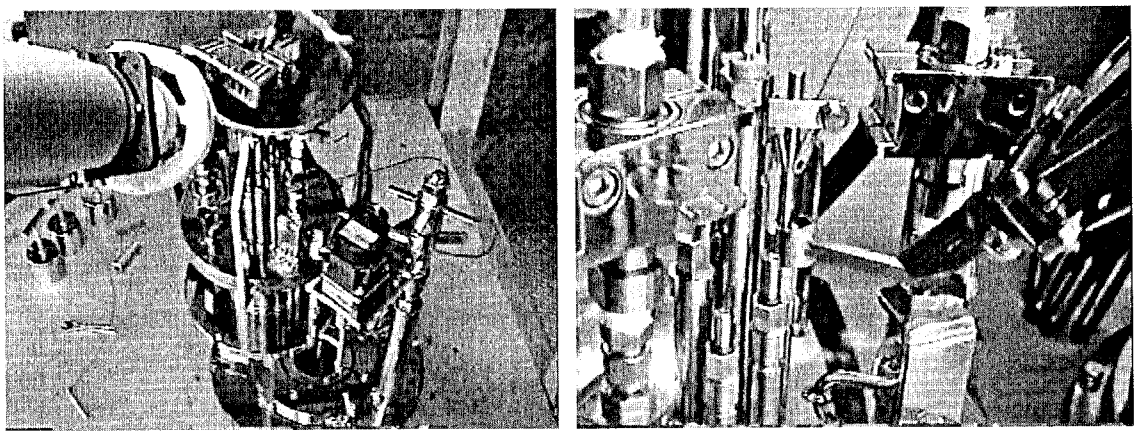


Fig. 3　溶融塩電解槽のモックアップ試験の様子(左: 小型クレーンを用いた電解槽蓋部の設置, 右: マニプレーターによる電極の固定)

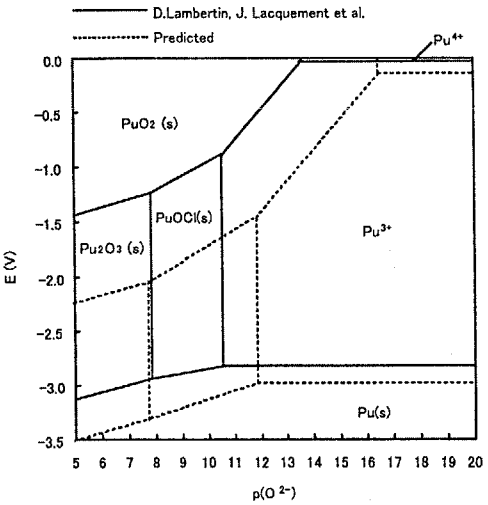


Fig. 4　LiCl-KCl 溶融塩中の Pu の化学形を示す E-pO^{2-} 図(破線は熱力学データに基づく原研の評価結果、実線は Lambertin らによる実験結果)

4. まとめ

今後の核燃料サイクル開発のためには、TRU の挙動を理解することが重要である。原研 NUCEF 内に現在建設中の TRU 高温化学モジュール(TRU-HITEC) は内部を高純度アルゴン雰囲気に保つことができ、γ線及び中性子線遮蔽体を持つ気密ホットセルである。TRU-HITEC は平成 14 年度中に完成し、平成 15 年度には TRU の高温化学実験を開始する予定である。TRU-HITEC での実験によってデータの少ない Am, Cm 等の TRU の高温化学研究を大きく進展させることが期待される。

3．おわりに

本ワークショップでは、「乾式再処理技術と新しい研究展開」のセッションで５件、「溶融塩・電気化学の基礎」のセッションで３件、「溶融塩計算シミュレーション」のセッションで２件、施設見学の TRU 高温化学モジュール報告の１件の計 11 件の講演が行われた。発表者の内訳は、大学が２件、メーカー(東芝)が１件、電力(東京電力)が２件、電中研が１件、サイクル機構が２件、原研が３件であった。また、ポスター発表・展示が、メーカー(日立、東芝、三菱重工)から３件、東電から２件、原研から２件、合計７件あった。

「乾式再処理技術と新しい研究展開」セッションでは、サイクル機構、電中研、原研からそれぞれ酸化物、金属、窒化物燃料の乾式再処理研究の最新情報や計画などが示された。東電から、地震国日本というキーワードに着目した燃料製造における乾式技術と燃料に次ぐ高いレベルの廃棄物としてジルカロイ被覆管のリサイクルに溶融塩技術を使おうという試みの２件が紹介された。

「溶融塩・電気化学の基礎」セッションでは、東北大学から Ce-O-Cl 系の熱力学特性を電気化学的手法から明らかにする試み、京都大学から塩化物融体中での窒化物の熱力学データが報告された。サイクル機構からは、アルカリ塩化物融体中の吸光スペクトルの報告がされた。

「溶融塩計算シミュレーション」セッションでは、原研から溶融塩の放射光 XAFS を計算シミュレーションから導出する方法が紹介された。東芝からは、自社コードの TRIAS と熱力学平衡コード SOLGASMIX を組み合わせて電解シミュレーションを実施するソフトがデモンストレーションを交えて紹介された。

ポスターセッションでは、日立からハイブリッド型の FLUOREX 法の開発について、東芝から顆粒酸化物燃料の乾式再処理開発について、三菱重工から乾式熱脱被覆技術の実証と FBR 燃料へ展開する流れが、それぞれ説明された。東電からは、酸化物電解法の原理の詳しい説明に加えて、電解に使用するルツボの模型展示があった。原研から核変換技術における燃料と再処理技術開発の紹介があった。当日施設見学のあった、TRU 高温化学モジュールの説明もあった。

各セッションでの講演及び議論を通して、溶融塩技術を利用した開発・研究の現状が認識されると同時に、解決すべき課題等が明らかになった。また、乾式再処理技術の開

発のためには、溶融塩系の構造、物性、基礎的データが重要であること、及び計算シミュレーションが有力な手段になることが、会議全体をとおして、改めて確認された。ここでの講演及び議論が、今後の溶融塩技術の研究に役立てば幸いである。

付録1

第2回「溶融塩技術と計算シミュレーション」ワークショップ
－溶融塩の基礎データと乾式再処理技術－

プログラム

平成14年12月3日（火）　於原研東海研

[開会挨拶]
9:30－9:40　溶融塩がもたらす再処理・リサイクルの世界
（原研・小川　徹）

[乾式再処理技術と新しい研究展開]（座長：日立・笹平　朗）
9:40 －10:05　乾式再処理プロセス開発について－現状と計画－
（サイクル機構・小藤博英）
10:05－10:30　地震国日本に適応したMOX顆粒燃料製造乾式技術
（東電・小林広昭）
10:30－10:55　金属燃料サイクル技術開発の現状
（電中研・飯塚政利）
10:55－11:20　窒化物燃料の乾式再処理について
（原研・白井　理）
11:20－11:45　循環型社会における燃料被覆管リサイクル溶融塩技術
（東電・天野　治）

[ポスター発表・展示]（昼食）
12:00－13:00　軽水炉燃料用先進再処理システム「FLUOREX法」
－ハイブリッド再処理システムの開発－
（日立）
酸化物顆粒燃料乾式再処理技術の開発
（東芝）
乾式熱脱被覆技術における軽水炉燃料実証とFBR燃料への展開
（三菱重工）
次世代の再処理技術「酸化物電解法」の原理
（東電）
電解槽（ルツボ）の模型展示
（東電）

超ウラン元素のリサイクルに向けた高温化学研究
（原研、東北電、東電、原電）
分離核変換のための燃料・乾式再処理研究
（原研）

[溶融塩・電気化学の基礎]（座長：東工大・松浦治明）

13:10－13:35　Ce-O-Cl 系塩化物溶融塩中における熱力学特性の電気化学手法による検討
（東北大・山村　力）

13:35－14:00　NaCl-2CsCl 溶融塩中のウラニルの吸光スペクトル
（サイクル機構・永井崇之）

14:00－14:25　溶融塩化物中での窒素およびその化合物に関する熱力学的・速度論的検討
（京大・後藤琢也）

[溶融塩計算シミュレーション]（座長：サイクル機構・小林嗣幸）

14:25－14:50　溶融塩構造と物性シミュレーション
（原研・岡本芳浩）

14:50－15:15　酸化物乾式再処理シミュレーションコードの開発
（東芝・水口浩司）

[ポスター発表・展示]（コーヒーブレイク）

15:15－15:45

[施設見学]

15:45－16:00　TRU 高温化学モジュール　－ TRU-HITEC
（原研・林　博和）

16:00－　会議場から NUCEF へバスで移動
施設見学（TRU-HITEC）

16:55－　NUCEF から会議場へバスで移動

[閉会挨拶]

17:10－17:20　（東電・天野　治）

[懇親会]

18:00－19:30

付録2

第2回「溶融塩技術と計算シミュレーション」ワークショップ
参加者リスト

氏名	所属
山村　力	東北大学大学院　工学研究科　金属工学専攻
後藤　琢也	京都大学大学院　エネルギー科学研究科
松浦　治明	東京工業大学　原子炉工学研究所
渡部　創	東京工業大学大学院　総合理工学研究科
小林　広昭	東京電力㈱　技術開発研究所　原子力リサイクルグループ
天野　治	東京電力㈱　技術開発研究所　原子力リサイクルグループ
市村　鋭一	東京電力㈱　技術開発研究所　原子力リサイクルグループ
笹平　朗	㈱日立製作所　電力・電気開発研究所
星野　国義	㈱日立製作所　原子力事業部　日立生産本部
金澤　信博	日立エンジニアリング㈱
有江　和夫	㈱東芝　原子力化学システム設計部
水口　浩司	㈱東芝　電力産業システム技術開発センター
角田　俊也	川崎重工業㈱　プラントビジネスセンター　開発部
山崎　誠一郎	川崎重工業㈱　プラントビジネスセンター　開発部
常盤井　守泰	(財)電力中央研究所
井上　正	(財)電力中央研究所
飯塚　政利	(財)電力中央研究所
田中　仁	㈱原子力技術
宮本　智司	日本原子力発電㈱　開発室　応用技術グループ
森　行秀	三菱重工業㈱　原子力技術部　燃料サイクル技術課
伊藤　邦博	ニュークリア・デベロップメント㈱
高阪　祐二	ニュークリア・デベロップメント㈱
安池　由幸	(財)産業創造研究所　原子力化学工学センター
内藤　淑孝	㈱ナイス
山下　清信	核燃料サイクル開発機構　システム技術開発部
佐藤　浩司	核燃料サイクル開発機構　システム技術開発部
井上　明	核燃料サイクル開発機構　システム技術開発部
北島　庄一	核燃料サイクル開発機構　システム技術開発部
藤岡　綱昭	核燃料サイクル開発機構　システム技術開発部

中崎　和寿	核燃料サイクル開発機構　再処理センター　環境保全部
小林　嗣幸	核燃料サイクル開発機構　先進リサイクル研究開発部
小藤　博英	核燃料サイクル開発機構　先進リサイクル研究開発部
篠崎　忠宏	核燃料サイクル開発機構　先進リサイクル研究開発部
渡辺　敏克	核燃料サイクル開発機構　先進リサイクル研究開発部
永井　崇之	核燃料サイクル開発機構　社内公募型研究推進室
小川　徹	原研　原研・機構統合準備室
土尻　滋	原研　安全試験部
白井　理	原研　新型燃料燃焼研究グループ
荒井　康夫	原研　新型燃料燃焼研究グループ
嶋田　昭一郎	原研　将来型炉研究グループ
藤原　節男	原研　将来型炉研究グループ
中山　真一	原研　処分安全研究室
梅野　誠	原研　核変換利用開発グループ
赤岡　克昭	原研　環境技術開発グループ
大図　章	原研　環境技術開発グループ
丸山　庸一朗	原研　環境技術開発グループ
椎名　保顕	原研　熱利用システム研究グループ
湊　和生	原研　アクチノイド科学研究グループ
赤堀　光雄	原研　アクチノイド科学研究グループ
岡本　芳浩	原研　アクチノイド科学研究グループ
白数　淑郎	原研　アクチノイド科学研究グループ
林　博和	原研　アクチノイド科学研究グループ
高野　公秀	原研　アクチノイド科学研究グループ

This is a blank page.

付録3

講演 OHP 資料集

This is a blank page.

第２回「溶融塩技術と計算シミュレーション」ワークショップ

－溶融塩の基礎データと乾式再処理技術－

[開会挨拶]

溶融塩がもたらす再処理・リサイクルの世界

日本原子力研究所

小川　徹

Advanced fuel cycles for accelerator-driven systems: fuel fabrication and reprocessing

Version 21.05.2001

Prepared by:
The Fuel Fabrication and Processing Subgroup of the Technical Working Group on ADS

Edited by:
R.J.M. Konings

List of members of the FFP subgroup

R.J.M. Konings (chairman) European Commission, JRC Institute for Transuranium Elements Karlsruhe , Germany	**G. Marucci** ENEA Casaccia, Italy
T. Abram BNFL Springfields, U.K.	**G. Modolo** Forschungszentrum Jülich, Jülich, Germany
M. Burghartz PSI Villigen, Switzerland	**G. Mühling** Forschungszentrum Karlsruhe Karlsruhe, Germany
P. Diaz-Arocas CIEMAT Madrid, Spain	**P.-W. Phlippen** Forschungszentrum Jülich, Jülich, Germany
J.P. Glatz European Commission, JRC Institute for Transuranium Elements Karlsruhe , Germany	**S. Pillon** CEA Cadarache, France
D. Haas European Commission, JRC Institute for Transuranium Elements Karlsruhe , Germany	**M. Verwerft** SCK·CEN Mol, Belgium
H. Kleykamp Forschungszentrum Karlsruhe Karlsruhe, Germany	**J. Wallenius** Royal Institute for Technology Stockholm, Sweden
J. Lacquement CEA Marcoule, France	

ACKNOWLEDGEMENTS

The members of the subgroup want to thank Dr. G. Heusener and Dr. M. Salvatores for theirinput in the work and their constructive contributions to the discussions.

The following experts have reviewed the contents of the report and are gratefully acknowledged
for their work:

K. Bakker NRG (NL)
D. Crawford Argonne National Laboratory (USA)
J. Laidler Argonne National Laboratory (USA)
G. Ledergerber Kenrkraftwerk Leibstadt AG (CH)
B. Matthews Los Alamos National Laboratory (USA)
T. Ogawa Japanese Atomic Enery Research Institute (J)

先進燃料への湿式法の適用性

金属燃料	ジルコニウムのような元素が存在する場合は硝酸による溶解が困難。
酸化物燃料	(U1-xPux)02 固溶体の溶解では、Puの濃度がx ≦ 0.30までは可溶だが、 x ≧ 0.40を超えると実質的に不溶となり、強い酸化剤の使用が不可避。
窒化物	硝酸への溶解性良い。N-15のオフガスからの回収可能性あり。
炭化物	硝酸に溶解すると種々の有機化合物形成することで工学的な困難。
不活性マトリックス燃料	不活性マトリックスの溶解が困難。
被覆粒子燃料	被覆層の機械的破壊を前提とする。

4.2.2 Advantages and Drawbacks of Pyrochemical Processes

長所

● 溶融塩媒質の選択により、種々の高融点物質を溶解することが可能。種々の先進燃料型への適用範囲が広い。

● 燃料の発熱、放射線への許容幅が広い。高燃焼度燃料を短い冷却期間で処理可能。増殖炉の場合はシステムとしてのダブリングタイムの大幅短縮。Pu燃焼ではシステムとしての燃焼効率の上昇。

● 炉施設と近接してコンパクトなリサイクル施設を設置可能。(小川コメント:輸送コストの他、securityの観点で重要なポイント。)

● 臨界管理容易。

● 低除染であることによる核拡散抵抗性(小川コメント:やや弱い議論。state diversionには保障とならない。)

短所

● 湿式で可能なほどの高除染の達成は困難。

● 高温かつ高酸化性のプロセス環境となるため材料の問題。

● 本質的にバッチプロセス(小川コメント:　むしろ、プロセス・スループットが低いことが問題。工学的改良を最も必要とする部分。)

● フッ化物を用いた場合はフッ素の(α,n)反応による中性子発生に留意必要。

● 廃棄物処理・処分について新たな基準を作ることが必要。

Japan Nuclear Cycle Development Institute

乾式再処理プロセス開発について
― 現状と計画 ―

2002年12月3日

JNC

核燃料サイクル開発機構 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
乾式プロセスGr

開発の枠組み

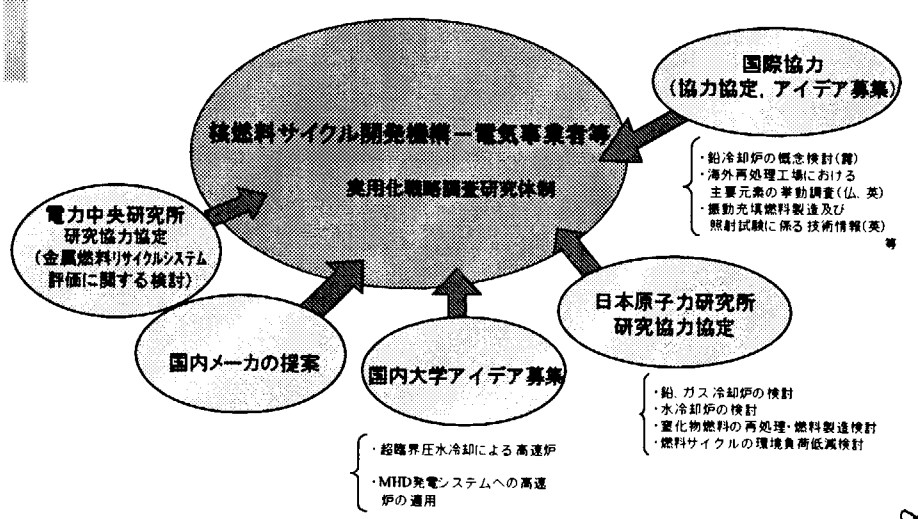
JNC

報告内容

- 開発の枠組み
- 試験設備の準備状況
- 要素試験の実施状況と今後
- まとめ

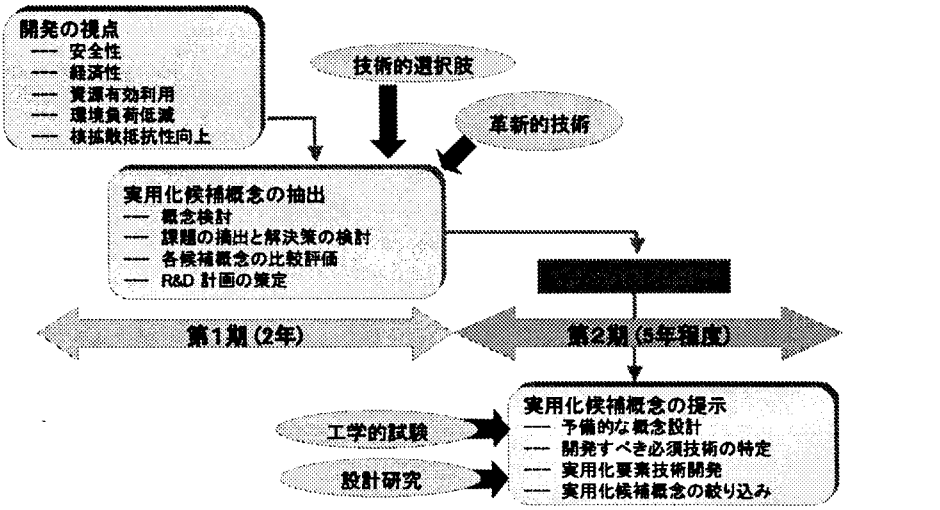
JNC

実用化戦略調査研究（体制）



JNC

実用化戦略調査研究（工程）



JNC

乾式再処理技術の主な課題

酸化物電解法	：	MOX共析の電解制御	【成立性】【負荷大】【経・環・核】
		溶解と電解の処理速度向上	【負荷大】【経・環・核】
		陰極析出物不純物除去	【負荷大】
金属電解法	：	Li還元／塩素化溶解の選択	【成立性】
		電解制御	【成立性】【負荷大】
共通技術	：	分析、保障措置	【成立性】【負荷大】

※枢要技術

【成立性】　技術の成立性にかかわるもの

【負荷大】　開発負荷の大きいもの

【経・環・核】　経済性向上、環境負荷低減、核不拡散性向上の効果の大きいもの

JNC

試験設備の準備状況

JNC

金属電解法開発
－CPFにおける試験設備準備状況－

■スケジュール

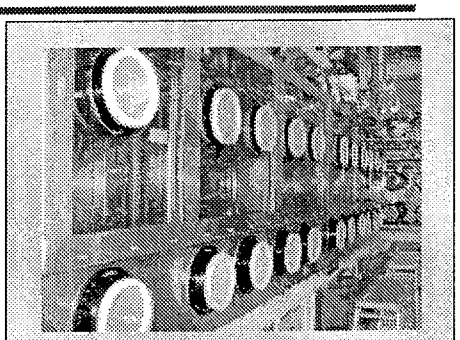
- ・2000年12月　許認可
- ・2001年7月 - 2002年3月　BG設置
- ・2002年6月　局検査
- ・2002年度末～2003年度初　U試験開始

■施設

- ・設備機器　Li 還元装置　電解精製装置　蒸留装置　酸化装置
- ・核燃料物質　U235+Pu 220g(Max.)

■期待される成果

- ◆ プロセス全体(還元-電解-蒸留)の回収率の実証
- ◆ Li還元の最適条件(パラメータ試験)
- ◆ Li還元生成物の電解挙動の把握
- ◆ 塩、Cd蒸留工程の改良(ロス低減、材料開発)
- ◆ 射出成型における均一性の把握
- ◆ 安全評価データ取得(移行率等)



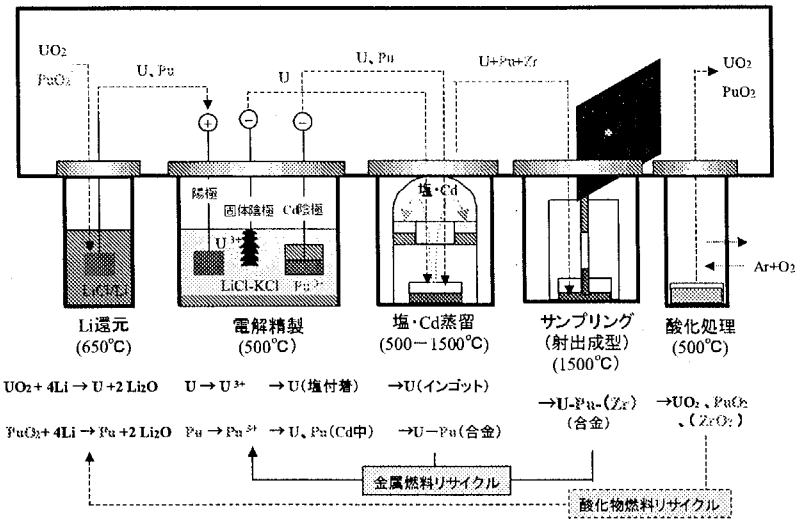
金属電解試験設備

電中研との共同研究として設備準備中

2003年度中にPu試験開始予定

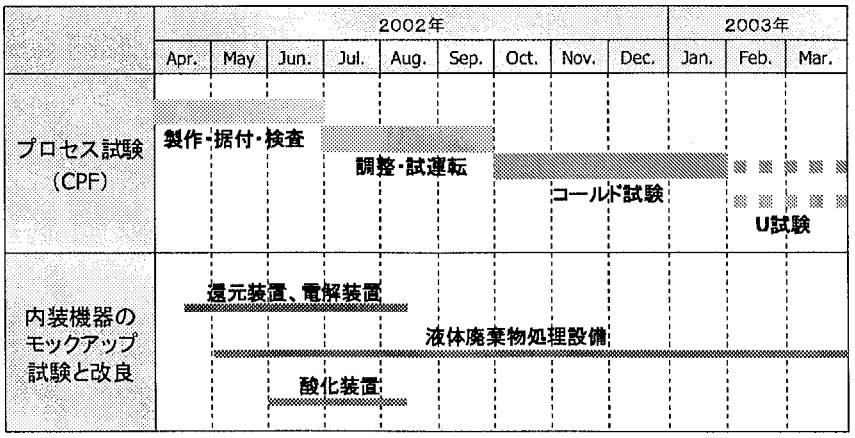
CRIEPI　JNC

金属電解法試験の概要（CPF）



CRIEPI JNC

2002年度金属電解法試験スケジュール



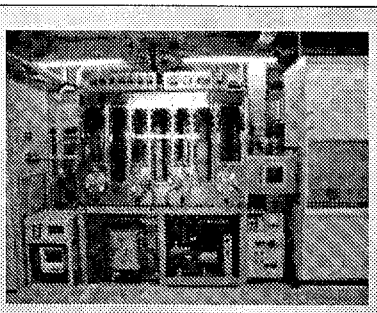
CRIEPI JNC

応用試験棟における酸化物電解試験設備

■スケジュール
- ・2001年11月　許認可
- ・2002年1月～3月　設備据付
- ・2002年11月　U試験開始

■施設
- ・装置　アルゴン雰囲気 GB
  作業用フード
  塩素ガス供給設備
  塩素ガススクラバ
- ・核燃料物質　天然ウラン 200g

■期待される成果
- ・Optimization of chlorination & electriwinning process using FP simulator.
- ・QA for UO2 product.

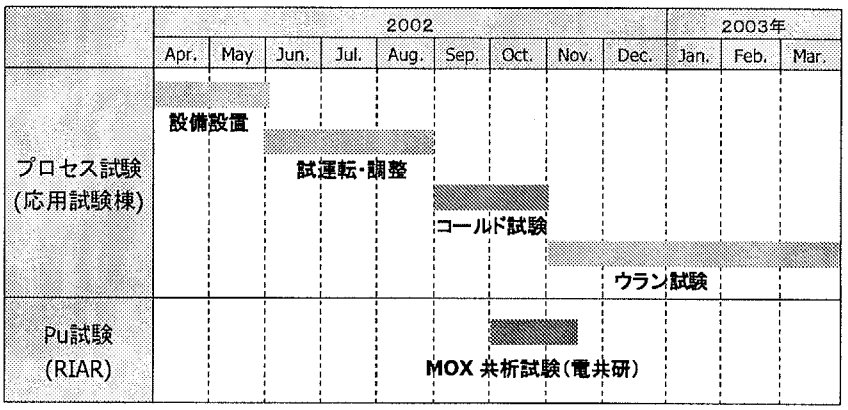


酸化物電解試験用グローブボックス

2002年11月U試験開始

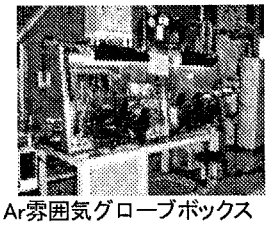
JNC

2002年度酸化物電解法試験スケジュール

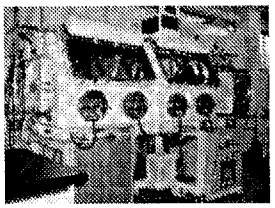


JNC

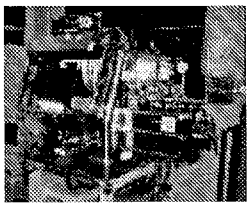
コールド試験設備（JNC）



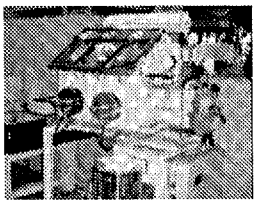
Ar雰囲気グローブボックス



乾燥空気グローブボックス（Cl2ガス使用）



示差熱天秤装置
（Ar雰囲気グローブボックス）



溶融塩分光試験装置
（Ar雰囲気グローブボックス）

JNC

要素試験の実施状況と今後

JNC

要素技術開発の状況

酸化物電解法

- 貴金属FP除去試験（ウラン試験）
- MOX共析技術の検討（Pu試験）
- 不純物の影響評価（ウラン試験）
- 蒸留試験（コールド試験）
- リン酸沈殿試験（コールド試験）

共通技術

- 塩廃棄物処理法検討　―酸化転換試験―（コールド試験）
- 分析技術の検討　―ATR法試験―（コールド試験）
- 保障措置技術の検討（LANLの共研）

JNC

貴金属ＦＰ元素除去試験（１）

《酸化物電解法》

■UO_2とPuO_2の析出電位の間に析出電位を有する貴金属元素はMOX共析工程に先立って除去する必要がある

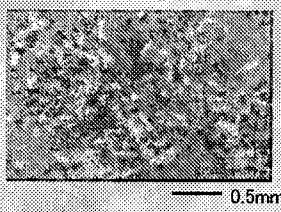
■現状
- ロジウムを用いた低電流密度電解
- パラジウムを用いた低電流密度電解

■試験

溶融塩:　NaCl-KCl-CsCl

サンプル:　①UO_2,CeO_2,ZrO_2,Rh ⇒ 塩素化溶解
②UO_2,CeO_2,ZrO_2,Pd ⇒ 塩素化溶解

電解:　①Rh電解（0.02A/cm²）、UO_2電解（0.05A/cm²）及びRh電解（0.06A/cm²）
②Pd電解（0.02A/cm²）



低電流密度電解試験で回収したRh析出物

■結果
- RhはUO2と分離可能
- PdはRhに比してUO2との分離が困難

■今後
- 電流密度を更に下げた試験
- 混合系での試験

JNC

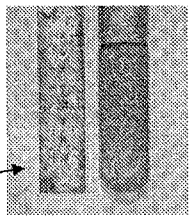
貴金属ＦＰ元素除去試験（2）

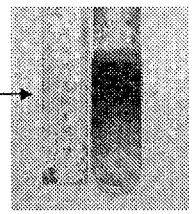
溶解
(UO_2,Rh,Zr,CeO_2)

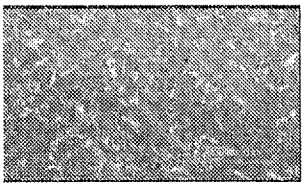
低電流密度電解
(I= 0.02A/cm²)

UO_2 回収
(I=0.05A/cm²)

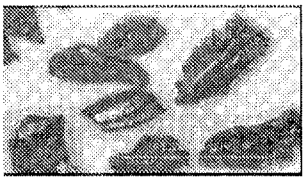
DF(NM)=5.8; DF(Zr)=1.3







Rh析出物



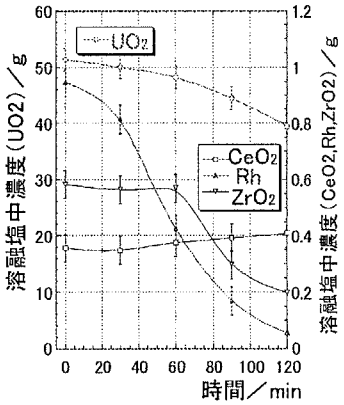
UO_2 析出物

低電流密度電解によりRhは**除染係数5程度**での選択分離が可能

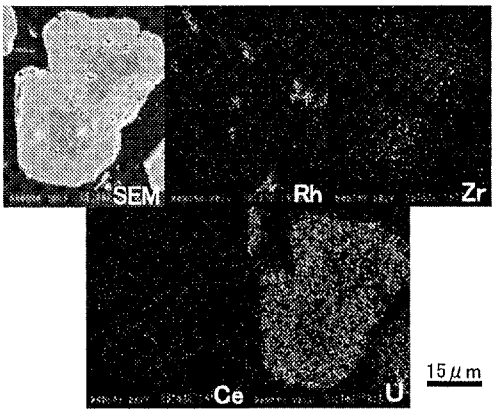
JNC

貴金属ＦＰ元素除去試験（3）

陰極電流密度:0.06A/cm²



溶融塩中元素濃度



析出物断面のSEM像及び元素分布

UO2顆粒内にRhが存在 ⇒ 分離不可能

JNC

MOX共析技術検討

《酸化物電解法》

■目的

実用化戦略調査研究における設計要求(Pu富化度、不純物量等)を満たす
MOX顆粒を得るための、電解制御条件及びガス吹込み条件を把握する。

■試験

電気事業者で実施するRIARでのMOX共析試験に参画
MOX共析に係る技術情報を蓄積

■現状と今後

(電気事業者によるRIAR試験)

MOX共析試験(U,Pu+Ce)　Ceの存在による電流効率の低下を確認

⇩

MOX共析試験(U,Pu+数種のRE+CP)　(実施中)　目標とする顆粒を得るための電解条件を検討

⇩

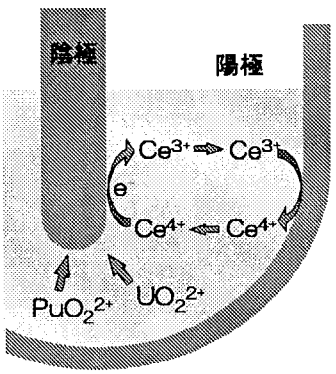
MOX共析試験(使用済燃料)　(予定)　電解制御手法の確立

JNC

不純物元素の電解への影響評価試験(1)

《酸化物電解法》

■Fe, Cr, Ce等の溶融塩中で多価の価数を取り得るイオンはMOX電解時に循環電流を生じる



●電極付近での反応予測

Cathode : $Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$

Anode : $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e^-$

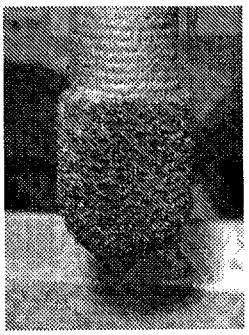
●Ceを用いた確認試験

試験条件

- 電流密度: Run1(1): 0.20A/cm2
  Run1(2): 0.40A/cm2
  Run2: 0.45A/cm2
- 塩: NaCl-2CsCl(15kg)
- UO2: 5.6mol(1.5kg)
- CeCl3: 1.1mol(0.273kg)
- 塩温度: 650℃

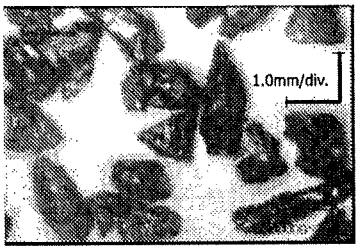
JNC

不純物元素の電解への影響評価試験(2)



Deposit on Cathode

- UO_2: 1.275kg(Run1)
  1.304kg(Run2)
  about 8 wt% salt involved

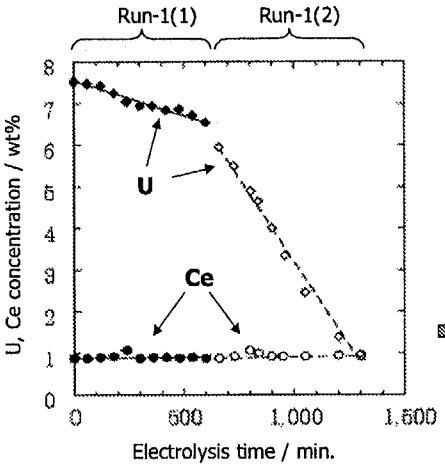


Obtained UO2 granule

- O/U Ratio: 2.0
- Specific gravity: 10.86
- Average size: 1.05mm(Run1)
  1.12mm(Run2)
- Suitable for Vibro-Packed Fuel

JNC

不純物元素の電解への影響評価試験(3)

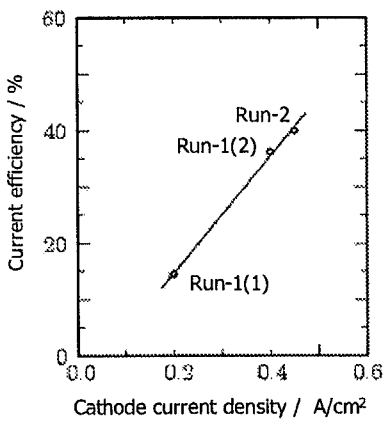


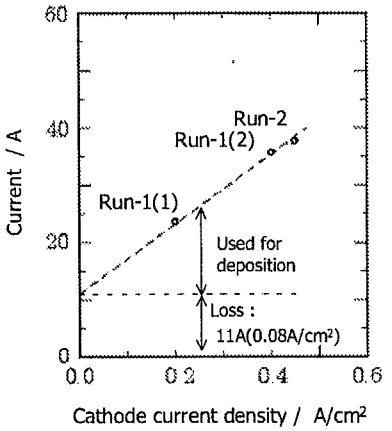
0-600 min.: Run-1(1)
陰極電流密度: 0.2A/cm²
600- min.: Run-1(2)
陰極電流密度: 0.4A/cm²

- UO_2は陰極に析出
- Ceは析出しない

JNC

不純物元素の電解への影響評価試験(5)





JNC

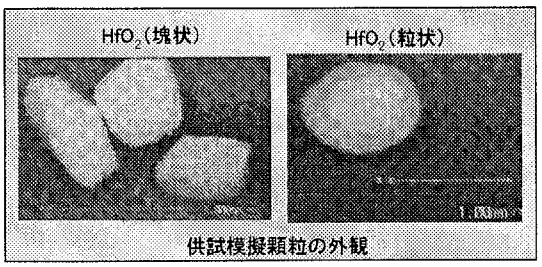
塩蒸留分離試験

《共通技術》

■模擬顆粒を含む塩の蒸留試験

蒸留試験条件

- ■ 酸化物：10g HfO2, 10g ZrO2
- ■ 塩：NaCl－CsCl, 5g
- ■ 蒸留温度：900℃
- ■ 真空度：1Torr



供試模擬顆粒の外観

今後

電解により得られたUO2顆粒にて蒸留試験を実施し、プロセスを確証していく

供試模擬顆粒及び塩蒸留試験後の残留塩素量

	形状	表面状態	密度	粒径（μm）	残留塩素量（ppm）
HfO2	粒状	滑らか	8.55	700	33
	塊状	粗い	8.55	105～850	400～1000
ZrO2	粒状	滑らか	5.49	425～600	150

参考 燃料中不純物Cl量
BOR-60 50～200ppm, BN-600 70ppm
国内MOXペレット仕様 25ppm

JNC

リン酸沈殿法試験

《酸化物電解法》

■溶融塩を繰り返し使用するために、塩中に蓄積されるFP元素を除去する手法としてリン酸沈殿法が有望

■試験目的

希土類元素を含む溶融塩にリン酸ナトリウムを投入し、沈殿特性を把握する。

（コールド試験）

■試験結果

・モル当量で1.5倍のリン酸ナトリウムを添加

⇒**98%以上の沈殿率**

・Ce、Ndはリン酸化合物として沈殿

リン酸沈殿試験結果

塩中元素濃度 (mol%)	Na_3PO_4投入量 (mol)	沈殿率 (%)
$CeCl_3$:1	1.4	**99.1**
$NdCl_3$:1	1.5	**98.7**
$SrCl_3$:1	1.5	**98.0**

JNC

塩廃棄物処理法検討ー酸化転換試験ー

《共通技術》

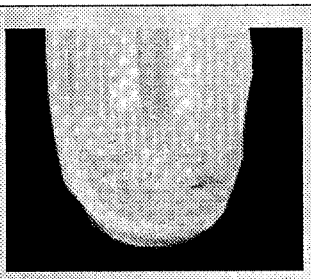
■乾式再処理技術共通の課題として塩廃棄物の安定処理方策が必要

■試験目的

水蒸気酸化法による塩廃棄物酸化転換処理試験を実施し、転換率を求める。（コールド試験）

■試験結果

・塩：NaCl-2CsCl
・試験温度：800～850℃
・処理時間：約5時間
で実用化戦略調査研究におけるシステム設計値に近い、酸化転換率90%以上を得た。
（溶融塩10gに対する酸化転換後の生成物量は18g）



酸化転換試験後の生成物

NaCl-2CsCl：8.5g,
B2O3：17g
処理温度：750℃
処理時間：120min
水分添加量：9（当量／塩化物量）

JNC

分析技術検討ーATR法試験ー

《共通技術》

電解制御のために、溶融塩中元素濃度のin－situ分析技術が必要

■目的

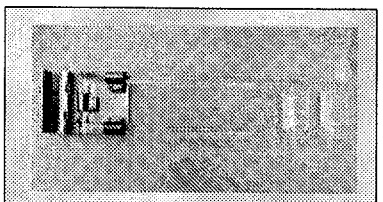
減衰全内反射法（ATR法）の実現可能性を検討する

■現状

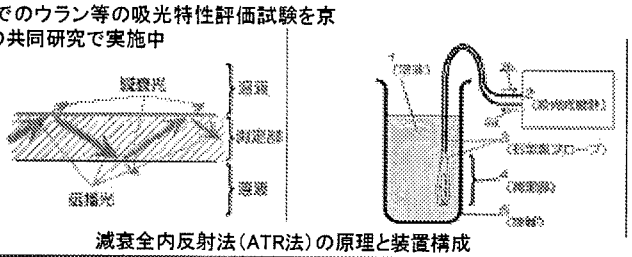
・水溶液を用いた試験の結果、吸光度により濃度分析が可能であることを確認。（特許申請済）

・溶融塩環境への適用性（分析定量性、耐熱性、耐久性など）を確認する試験を実施中

・溶融塩中でのウラン等の吸光特性評価試験を京都大学との共同研究で実施中



溶融塩系測定用石英製プローブ
（試作品）



減衰全内反射法（ATR法）の原理と装置構成

JNC

保障措置検討

《共通技術》

■日米保障措置協力の一部として実施
　米国側機関：ロスアラモス国立研究所

■目的
　乾式再処理施設のための保障措置概念の検討

■手順及びスケジュール

第1ステップ
（1999～2001）

●乾式再処理3手法の保障措置適用性の評価

⇩

●課題の摘出
・入量計量、出量計量を粉体で実施する必要がある
・計量誤差は湿式に比べて大きい
・工程内在庫またはホールドアップの問題がある

第2ステップ
（2001～2003）

⇩

●課題解決方法の提案
施設／設備と運転管理への要求事項の検討
新しい概念の構築

JNC

まとめ

- 現在、実用化戦略調査研究(Phase2)の一環として再処理技術実用化候補概念検討のため、要素技術試験を実施中
- 金属電解法はPuによる一連の工程試験の準備を実施中
- 酸化物電解法は個々のプロセスの成立性確認試験を実施中

JNC

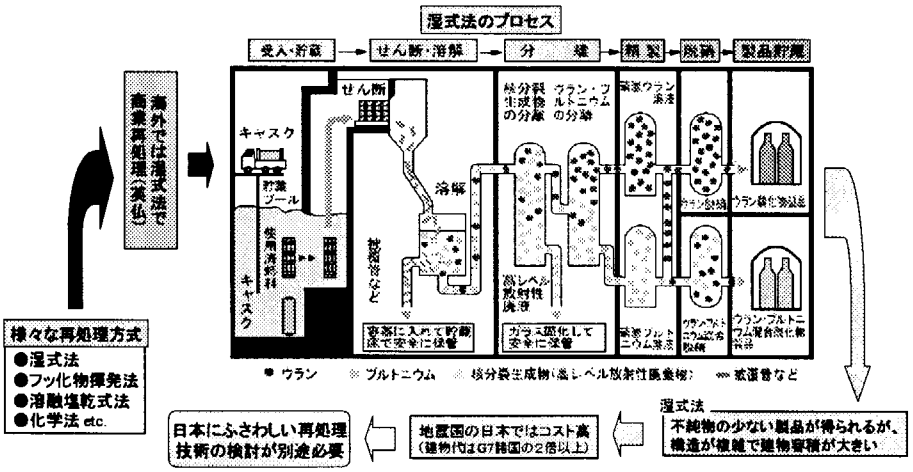
地震国日本に適応した MOX顆粒燃料製造乾式技術 (Dry reprocessing MOX Granules : DMOXG)

平成14年12月3日

本発表は電力10社（東京電力(株)、北海道電力(株)、東北電力(株)、中部電力(株)、北陸電力(株)、関西電力(株)、中国電(株)、四国電力(株)、九州電力(株)、日本原子力発電(株)）による電力共通研究「酸化物燃料乾式再処理技術に関する研究（その１）」の成果に基づいている。

東京電力(株) 技術開発本部
技術開発研究所 原子力リサイクルG
小林 広昭

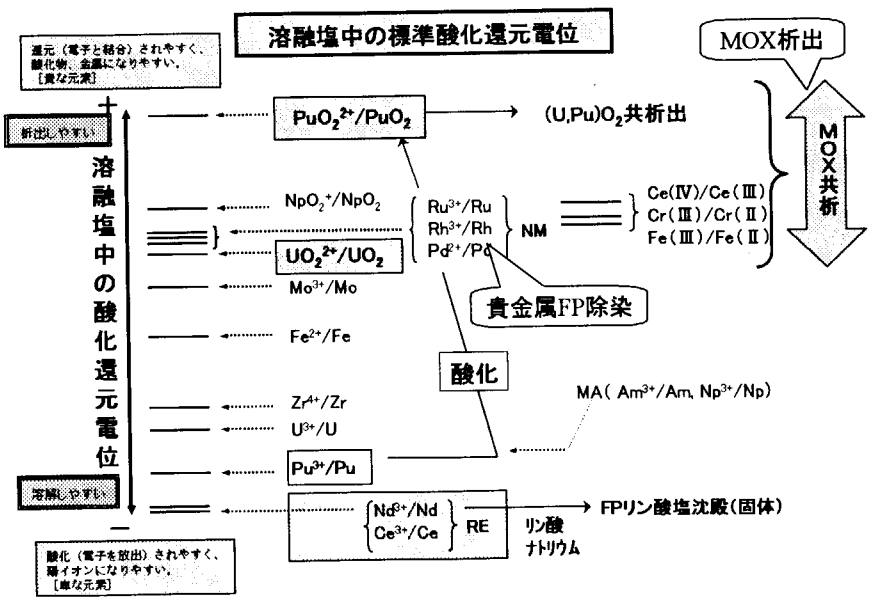
現行再処理方式（湿式法）の利点と課題

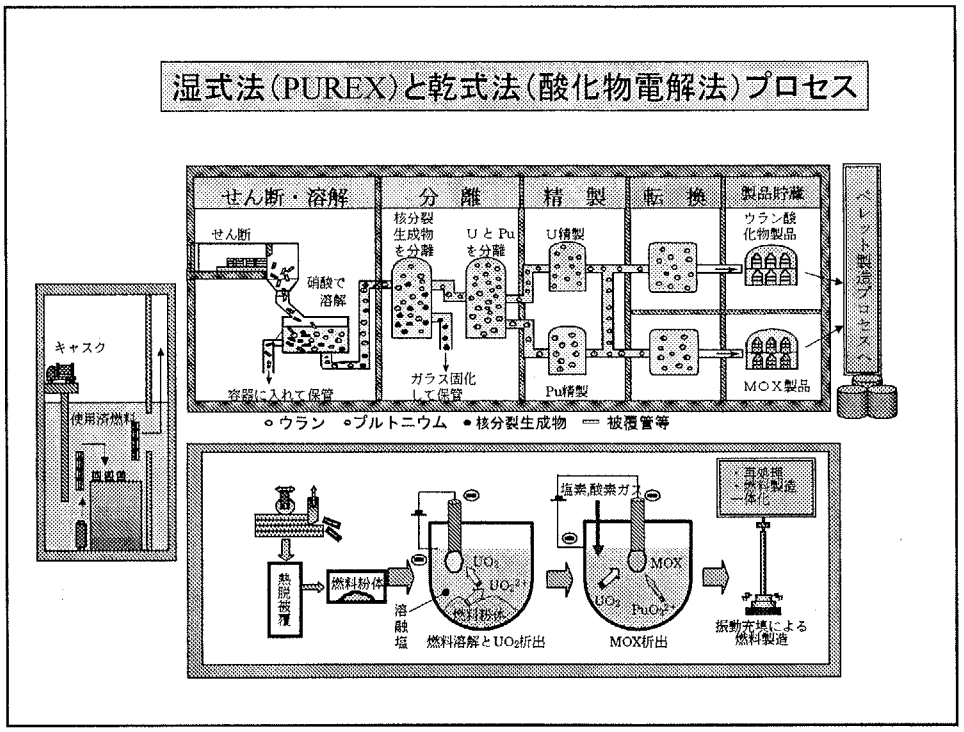


DMOXGの利点

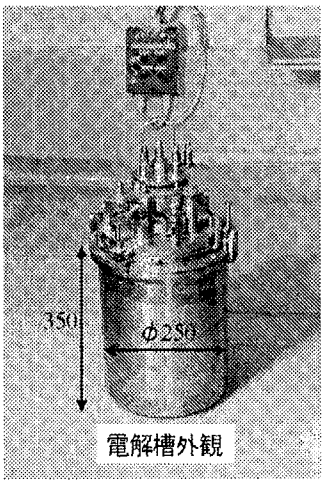
- 再処理･燃料製造までの一環プロセスで優れた経済性が期待できる（経済性）
- シンプルでコンパクトで、地震国日本にマッチする。（建築費は世界一高い日本）
- 準工業規模で燃料製造実績がある（開発費低減Ⅰ）
- 海外の安いインフラを利用できる（開発費低減Ⅱ）

原 理

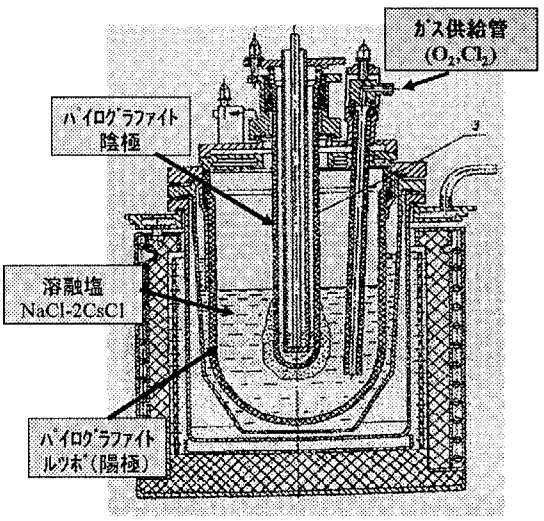




装置概要

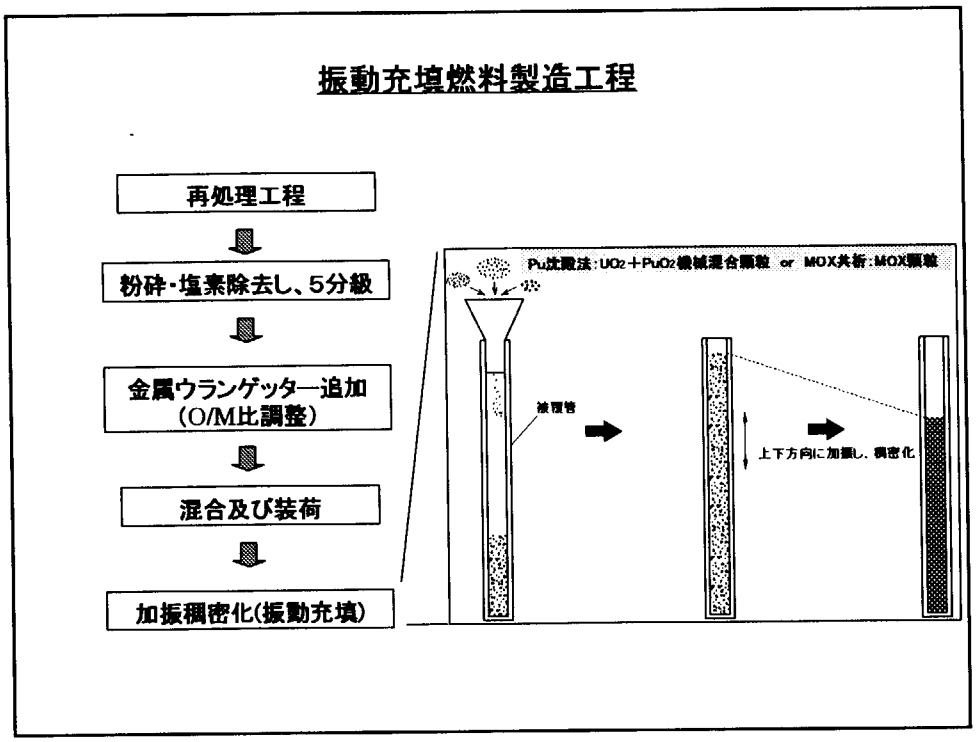


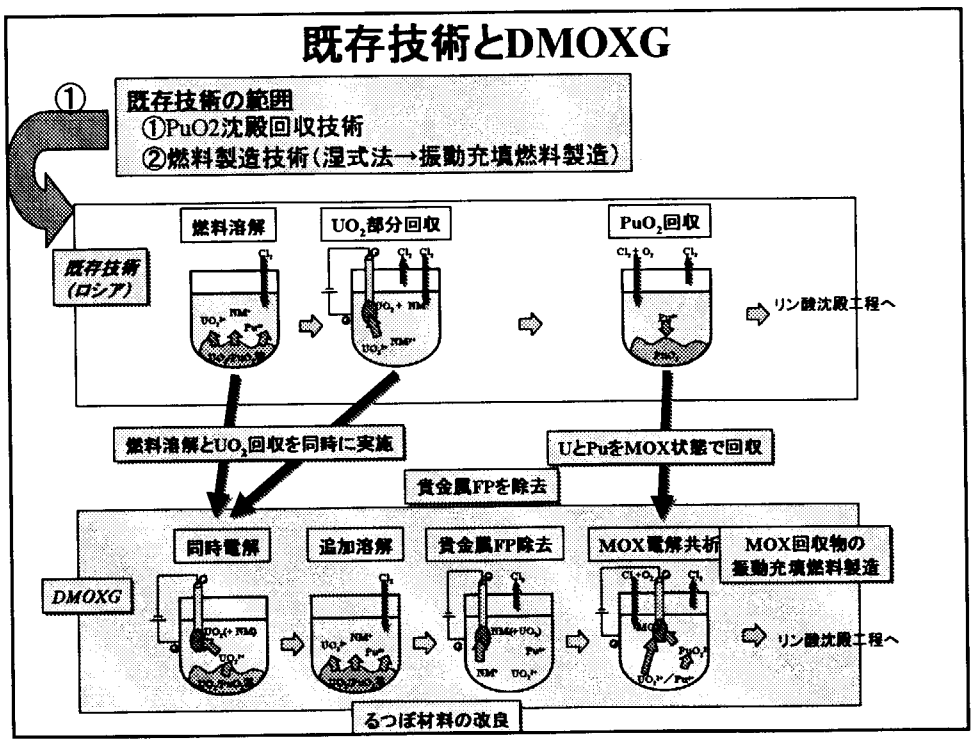
電解槽外観



電解槽構造図

Φ600mm×800mm程度のルツボ3基で、110万kW級原子炉の年間使用済燃料発生量(22～23tHM)を処理可能


振動充填燃料製造工程
再処理工程
粉砕・塩素除去し、5分級
金属ウランゲッター追加
(O/M比調整)
混合及び装荷
加振稠密化(振動充填)
Pu沈殿法:UO2＋PuO2機械混合顆粒 or MOX共析:MOX顆粒
被覆管
上下方向に加振し、稠密化


既存技術とDMOXG
①
既存技術の範囲
①PuO2沈殿回収技術
②燃料製造技術(湿式法→振動充填燃料製造)
既存技術
(ロシア)
燃料溶解
UO2部分回収
PuO2回収
リン酸沈殿工程へ
燃料溶解とUO2回収を同時に実施
UとPuをMOX状態で回収
貴金属FPを除去
DMOXG
同時電解
追加溶解
貴金属FP除去
MOX電解共析
MOX回収物の
振動充填燃料製造
リン酸沈殿工程へ
るつぼ材料の改良

DMOXG成立への課題

①MOX回収（沈殿法で得たPuO_2の物理混合ではPuが偏在）

②プロセスの高効率化

③ルツボ寿命の改善

④廃棄物低減
(1)塩廃棄物の低減
(2)ウランの有効利用（既存プロセスでは回収Uを利用しないため、貴金属FPの混入を許している）
(3)有用核種のリサイクル、廃棄物低減

⑤計量管理・安全性

改善案とその効果

課題	改善案	結果
①MOX回収	MOX共析法の採用：PuO2の回収法として、沈殿法ではなく、UO2とPuO2を陰極に同時に析出させ、回収するMOX共析によりPuO2を回収する。	○
②プロセスの高効率化	陽極溶解法の採用：塩素ガスの化学反応によるUO2溶解だけでなく、UO2を陽極で陽極溶解によりイオン化することにより溶解する。電流効率の低下が生じたことが新たな課題。	△
③ルツボ寿命の改善	ジルコン(ZrSiO4)の採用：ウラニルイオンの存在下で（現在の寿命400時間）10000時間以上の使用できる材料の選定。プルトニルイオンの存在下でも使用できる材料。	○
④廃棄物低減	(1)塩廃棄物の低減 フツリン酸ガラスや鉛リン酸ガラス等による余剰塩の処理	○
	(2)ウランの有効利用 低電流密度採用、物理的分離の検討：電位の近い、UO2と貴金属FPの分離を図るため、低電流による分離、回収後の物理的分離等を検討。	△
	(3)有用核種のリサイクル、廃棄物低減 MA分離回収試験を実施：回収は可能であるが、追加プロセスとなることが課題。	△
⑤計量管理・安全性	Near Real Time 法の採用（計量管理） 固有の安全性を考慮	○

残された課題

主に、②(プロセスの高効率化)、④(廃棄物低減)

◎制御技術の向上

◎循環電流の可能性
・MOX共析における電流効率悪化の解明

核種電位の詳細なデータベース構築が必要

MOX共析における電流効率の低下

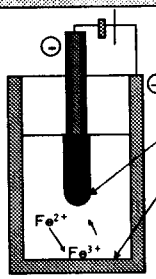
MOX析出に長時間を要す ← 電流効率が低下

※不純物なしクリーンMOX；約65%、 今回；約20～2%程度

(推定理由)

(1)溶融塩の繰り返し使用によりFP及びそれ以外の不純物元素が蓄積
(2)不純物元素による「循環電流」が発生

循環電流とは？



(Feを例とする)

(陰極近傍での反応) $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$
(陽極近傍での反応) $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$

上記反応の繰り返しにより電流を無駄に消費

MOX共析の回収効率が低下

検討会：(東北大)山村、(京大炉)山名、(原研)小川、(東芝)藤田、水口

金属燃料サイクル技術開発の現状

平成14年12月3日

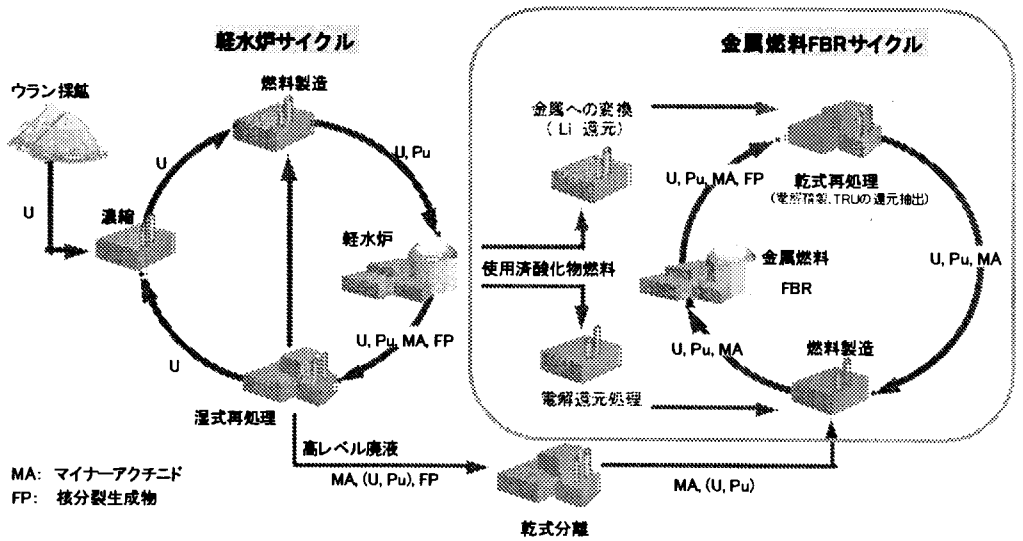
「溶融塩技術と計算シミュレーション」ワークショップ

(財)電力中央研究所
金属燃料・乾式リサイクルプロジェクト
飯塚 政利、 井上 正

乾式リサイクルシステム研究開発の目的

1. 競争力ある高速炉サイクル技術の確立
 - 優れた経済性 - 安全性の向上
 - 核拡散抵抗性 - 環境負荷低減

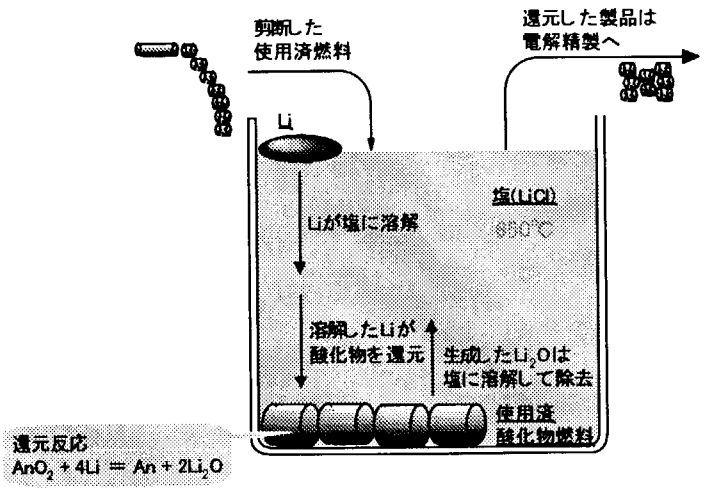
2. 現行／今後の軽水炉サイクルと高速炉サイクルとの効率的な結合



最近の進捗と今後の予定

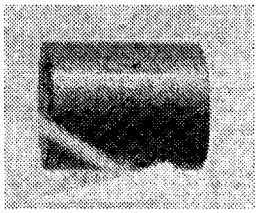
1. 酸化物還元
   - ・Li還元技術 －MOX試験結果、FP挙動など
   - ・電解還元技術 －UO_2還元試験結果など
2. 電解精製
   - ・陽極溶解 －U-Pu-Zr合金の陽極溶解試験結果など
   - ・液体Cd陰極へのPu回収 －陰極回収物分析結果など
   - ・U回収速度の向上 －陽極/陰極一体型電極を用いた試験結果
3. CPFにおける乾式再処理プロセス試験
   - ・設備、装置

酸化物還元 －Li還元の概念

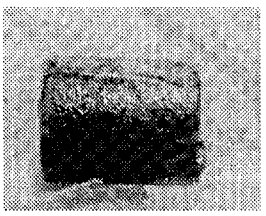


アクチニド元素が金属に還元される条件
- ・U,Pu,Np :Li_2O濃度上限値なし
- ・Am :Li_2O < 5.1wt%

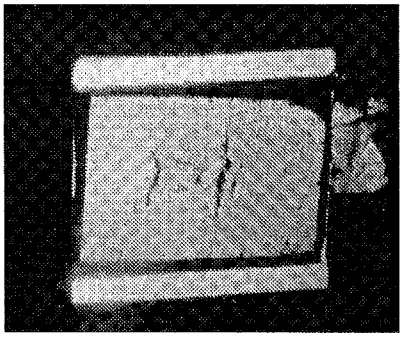
酸化物還元 －MOXのLi還元試験結果



Before reduction
直径/長さ 共に約1cm
重量：約10g



After reduction



Inside after reduction
アクチニド 還元率：約95%

MOXペレット 還元後の元素分布

	U	Pu	Am	Np	Cm	Ce	Ba	Pd
ペレット 中に残存	99.8	94.3	94.6	102.5	95.2	69.7	0.8	80.0
溶融塩中に移行	N.D	0.1	0.5	0.1	0.2	19.8	96.8	N.D.
装置底部に沈殿	0.2	5.0	7.7	0.8	2.3	9.4	0.4	N.D.

酸化物還元 －Li還元における各元素の挙動、今後の予定

Chemical form of major elements after Li reduction

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	Se	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac**															

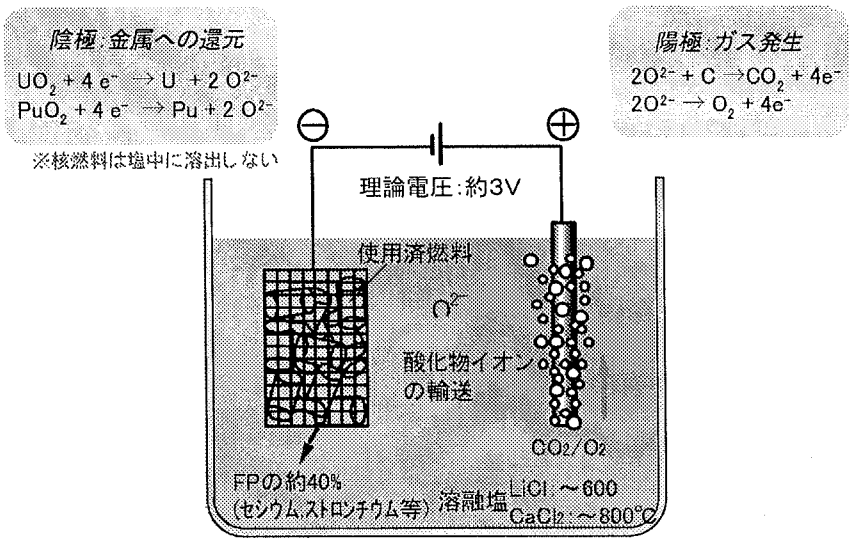
*	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Cation (Chloride)
Oxide (including complex oxide etc.)
Metal
Anion or gas

◯ : Experimentally demonstrated by CRIEPI

・MOXの還元が可能であることを確認。
・主要なFP元素の挙動を把握。
・今後は工学規模装置とLi再生技術の開発に注力

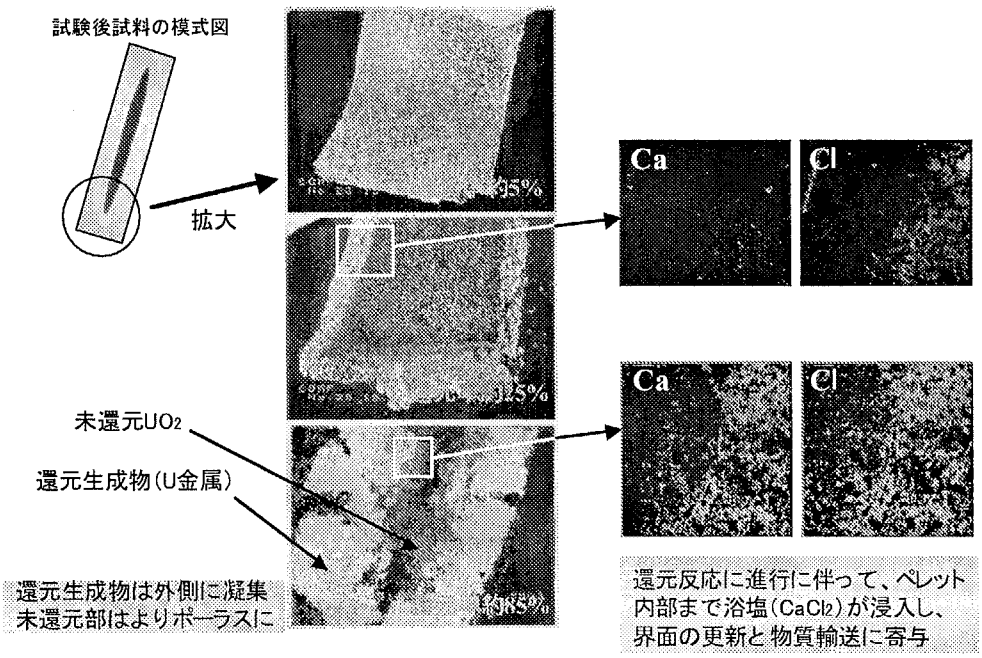
酸化物還元－電解還元の概念



・低い浴塩中O^{2-}濃度→希土類FP還元 →直接燃料原料、という可能性
・還元剤の再生が不要であり工程が簡素化される可能性

酸化物還元 －UO_2電解還元試験の結果

(京都大学との共同研究)



酸化物還元 －電解還元における各元素の挙動、今後の予定

・UO_2は外周部からU金属に還元された
・Ce,Mo,Ru,Rh,Pd,Re,Zrは還元されてU金属中に分散した
・バルク塩からはSr,Baの大部分とNd,Sm,Euの一部が検出された

⇩

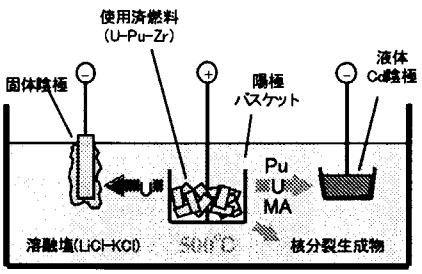
電解還元処理後の元素の分布

○陰極に金属として存在
・U,Pu,MA ・希土類元素FP ・貴金属元素FP → 燃料として高速炉へ

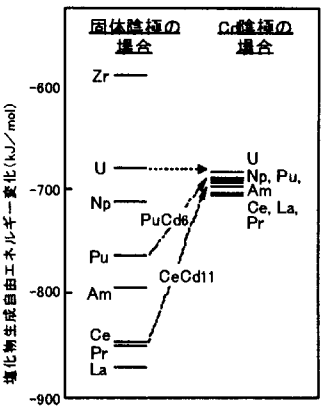
○溶融塩中に溶解
・アルカリ元素(Cs,Rb) ・アルカリ土類元素(Sr,Ba)
・2価の希土類元素(Sm,Eu) ・I,Se,Teなど → 高レベル廃棄物

○今後の予定
・温度、電位、酸化物濃度など基本的なパラメータの影響把握
・反応機構の解明、および反応に関する熱力学的/輸送的物性値の取得
・装置形状、付着塩除去などを考慮した工学試験
・$CaCl_2$系廃棄物処理技術の検討

電解精製 －電解精製工程の概念、課題点



高速炉燃料の乾式再処理(電解精製)



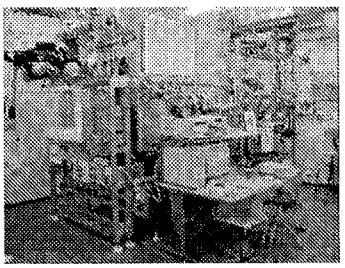
電極還元反応における塩化物生成自由エネルギー変化

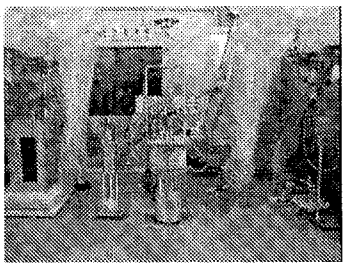
塩化物生成自由エネルギー変化の差を利用して
1. Zrよりも卑な元素を溶解
2. 鉄製の陰極にUのみを回収
3. 液体Cd陰極にU、超ウラン元素を回収

課題
・陽極における使用済燃料(特にZr、貴金属FP)の挙動
・液体Cd陰極運転条件の決定
・処理速度の向上

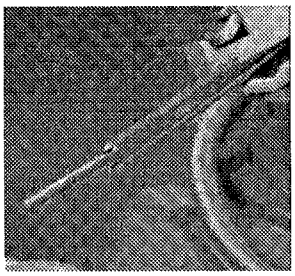
電解精製 －U-Pu-Zr三元合金を用いた陽極溶解試験

（欧州超ウラン元素研究所との共同研究）

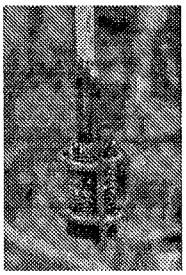




超ウラン元素研究所に設置された乾式プロセス試験設備



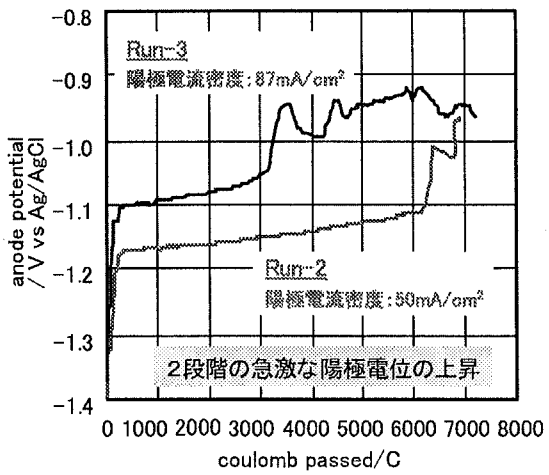
3元合金（U-19wt%Pu-10wt%Zr）



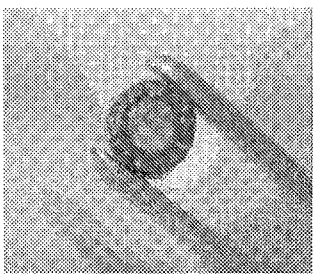
陽極容器

METAL FYRO Central Research Institute of Electric Power Industry

電解精製 －三元合金の陽極溶解試験結果



U-Pu-Zr合金の陽極溶解試験における陽極電位変化



陽極溶解後の合金断面

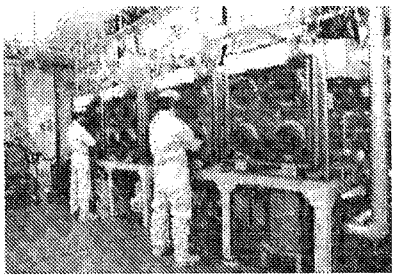
溶け残った合金の周囲に
塩化物主体の層が生成

陽極溶解後の試料分析、陽極モデル化などを実施中

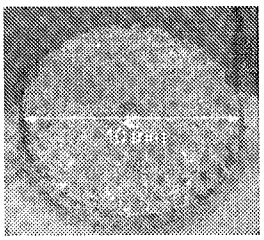
METAL FYRO Central Research Institute of Electric Power Industry

電解精製 －液体Cd陰極試験装置

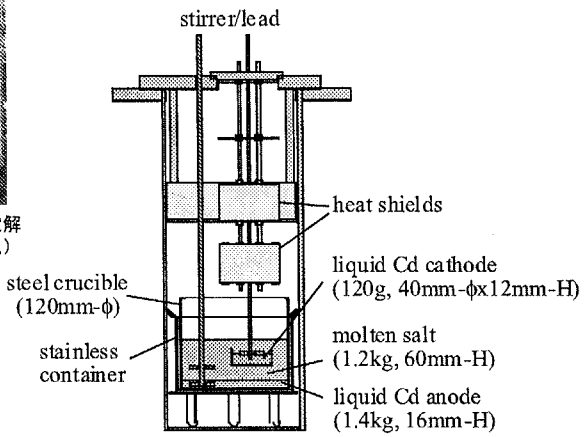
（日本原子力研究所との共同研究）



日本原子力研究所燃料研究棟内の溶融塩電解グローブボックス（高純度アルゴン雰囲気）



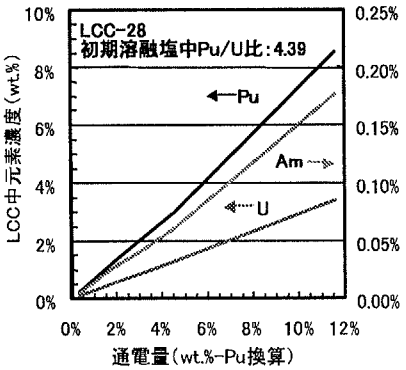
取り出した陰極(U-Pu-Cd)

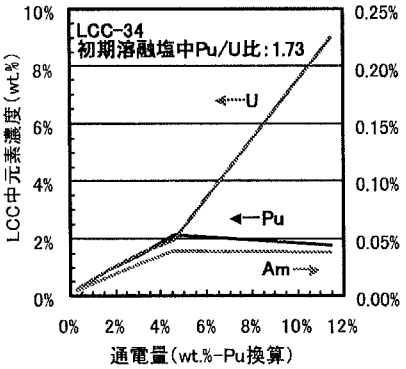


液体Cd陰極試験装置図

電解精製 －液体Cd陰極回収物の組成変化

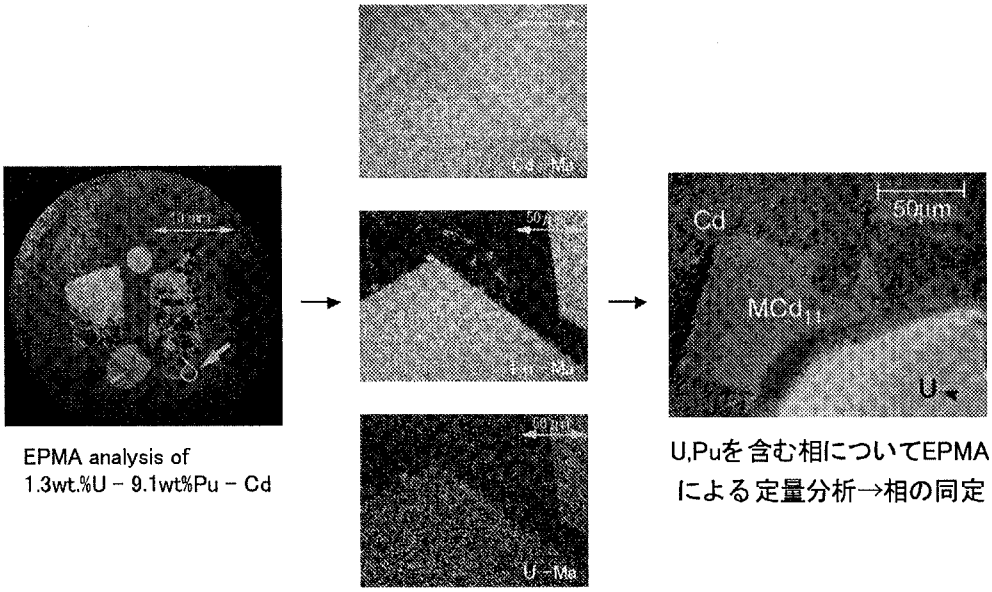
飽和前：試験中に陰極の一部を吸引採取
飽和後：陰極回収物の一部を切断し、Cdで希釈あるいは溶融塩に再酸化 → 化学分析(ICP-AES)
陽極、浴塩：定期的に試料を吸引採取
（一部の試験については陽極、浴塩中濃度分析結果から陰極中U,Pu量を評価）





・溶融塩中Pu/U比が高い場合には試験を通じてPu,Uがほぼ同じ比率で回収された。
・溶融塩中Pu/U比が低くなると、陰極飽和以降Uが優先的に析出。
・Amは試験を通じてPuと同じ析出挙動を示す

電解精製 －液体Cd陰極回収物の金相観察



EPMA analysis of
1.3wt.%U - 9.1wt%Pu - Cd

U,Puを含む相についてEPMA
による定量分析→相の同定

電解精製 －液体Cd陰極試験結果のまとめ

試験条件と結果のまとめ（抜粋）

RUN	LCC-20	LCC-28	LCC-34
cathode Cd (g)	120.1	120.1	120.1
LCC stirring (rpm)	40	40	40
current (A)	0.3	0.3	0.3
anode composition (initial/final)			
U (wt%)	0.29/0.155	0.53/0.24	1.27/0.82
Pu (wt%)	1.46/0.79	1.11/0.49	1.16/0.76
salt composition (initial/final)			
U (wt%)	0.36/0.38	1.07/1.36	2.6/2.2
Pu (wt%)	4.4/4.2	4.7/4.5	4.5/4.9
Collected amount in cathode - experimental			
U (wt%)	(1.26)	2.9(3.4)	9.0(9.0)
Pu (wt%)	(9.1)	8.3(8.6)	2.2(1.75)
Solid phases found in LCC (M : U, Pu)	Cd MCd6	Cd MCd6 MCd11	Cd M

陽極、塩中濃度：試験前の値/試験後の値
陰極中存在量：()内は陽極/塩中存在量
変化から評価、それ以外は
陰極回収物分析結果

・塩中U/Pu比により析出挙動（比率）、生成する固相に大きな違いが生じる
・U,Pu同時回収可能な条件の境界が存在
・AmはPuに随伴して陰極に析出する

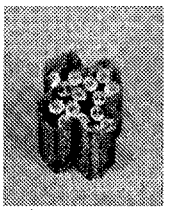
電解精製 ―今後の液体Cd陰極試験の予定

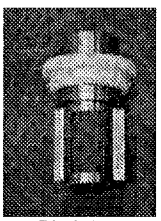
○Pu回収速度向上を目指した電解精製試験
　-施設設計研究における設定（目標）値：200mA/cm^2
○U/Pu同時回収に適した条件の明確化
○希土類FP元素の挙動確認
○電解精製装置内における電極配置/撹拌などの最適化

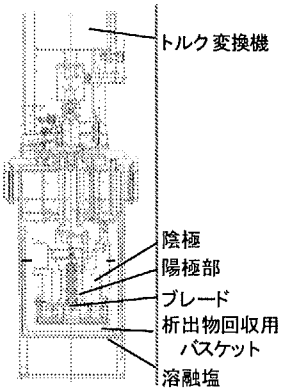
電解精製 ―U回収速度の向上：目的、試験装置

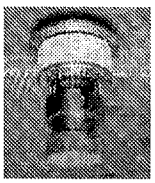
（平成13年度文部科学省委託研究「金属燃料リサイクルシステム技術開発」の中で実施）

目的：現状のリサイクル施設検討で多数必要とされる電解精製装置について、一機あたりの処理速度を向上させることにより、機器数およびコストを削減する。


陽極へのU装荷


陽極部組立

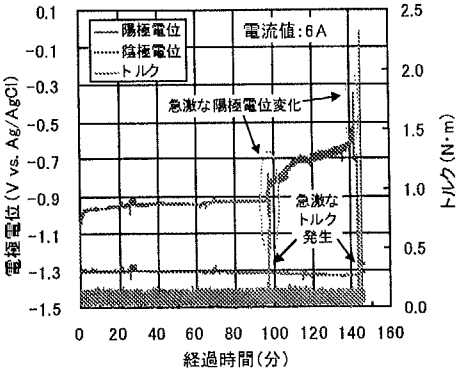



電極モジュール外観

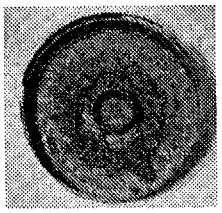
陽極U装荷量　：約400g（15本）
陰極内径　　：70mm
陰極内面高さ：60mm
槽内径　　：165mm
溶塩中U濃度：約4wt%
ブレード/陰極ギャップ：0.5/3mm

（㈱東芝のグローブボックス内に設置）

電解精製 －U回収速度の向上：試験結果



電極電位と陽極回転トルクの時間変化



バスケットに回収された陰極析出物

回収物の一部

電極構造物体積あたりのU回収速度比較（g-U/㎤・h）		
施設検討（従来型電極）	ANL（HTER）	今回試験
8.84	40.7	12.4

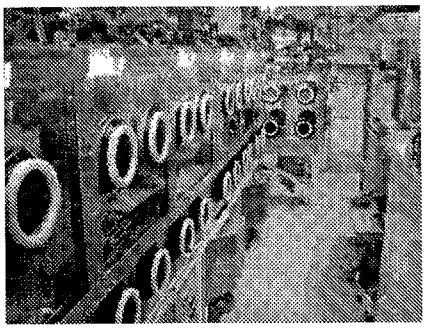
実験室規模のU電解精製試験により、陽極/陰極一体型電極の成立性と十分なU回収速度が期待できる

さらに高い処理速度と確実/円滑な陰極析出物回収が可能な機器設計と運転条件を把握する必要がある

CPFにおける乾式再処理プロセス試験 －目的

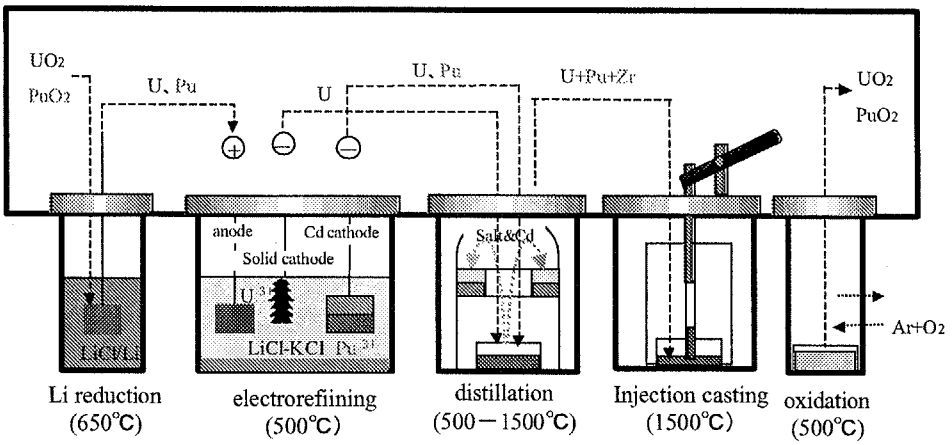
（核燃料サイクル開発機構との共同研究）

・100g規模のPuを使用したプロセス試験
・乾式プロセスにおける主要ステップによる通し試験
　1) 酸化物のLi還元　2) 電解精製
　3) 高温蒸留（陰極処理）　4) （射出による）U-Pu-Zr 合金試料の採取
　5) 回収金属の再酸化
・核物質管理などのプロセス関連技術開発



JNC東海のCPFに設置された試験設備

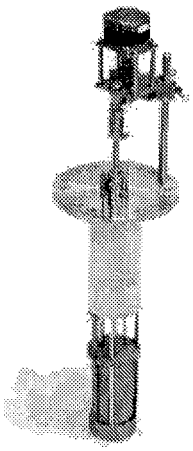
CPFにおける乾式再処理プロセス試験 ―試験設備、試験内容



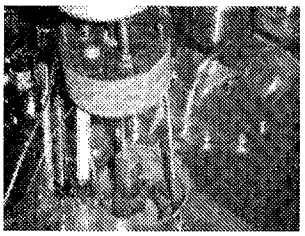
原料となる酸化物の還元、電解精製、陰極処理、射出成型という乾式リサイクル全主要工程を網羅。

払出しは酸化物形態で行う。

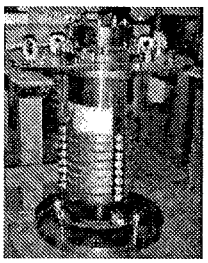
CPFにおける乾式再処理プロセス試験 ―試験装置



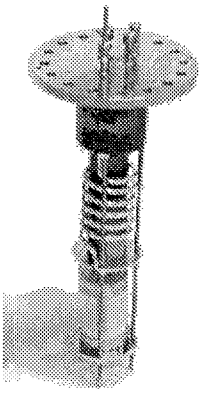
還元装置



電解精製装置



陰極処理装置



酸化装置

これらの装置はグローブボックス外での機能試験、据付を完了し、コールド試験に着手

まとめ

金属燃料サイクルの主要な要素技術に関する最近の進捗

1. 酸化物還元

・Li還元技術

模擬使用済MOXペレットを用いた試験により基本的な成立性を確認

・電解還元技術

模擬使用済UO_2ペレットを用いた試験にてUの還元を確認。

2. 電解精製

・陽極溶解

U-Pu-Zr合金の陽極溶解挙動を把握

・液体Cd陰極へのPu回収

U,Pu同時回収のための条件、Amの挙動の概略を把握

・U回収速度の向上

陽極/陰極一体型電極成立性の見込み

3. CPFにおける乾式再処理プロセス試験

・設備/装置の製作と据付が完了し、コールド試験を実施中

窒化物燃料の乾式再処理について

白井 理[1]、加藤徹也[2]、岩井 孝[1]、荒井康夫[1]
[1] 日本原子力研究所エネルギーシステム研究部
[2] 電力中央研究所

窒化物燃料の特長

窒化物燃料とは？
高熱伝導率、高融点 → 組織再編、FPガス放出の抑制
・・・コールドフューエル概念 (H. Blank)
高い重金属元素密度 → 核変換に有利
燃料の組成変化が小さい・・・一窒化物が安定 (固溶体形成)

↓

高速炉用燃料
マイナーアクチノイドの核変換用燃料

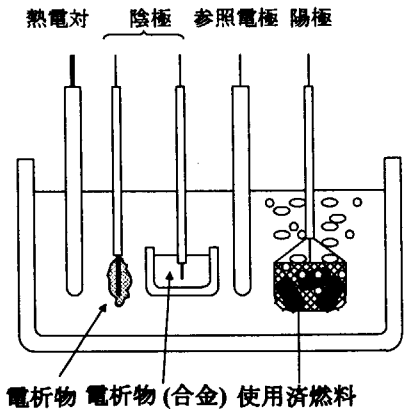
問題点
N-14 の (n, p) 反応による C-14 の生成
→ 濃縮した N-15 の利用 (再利用含む) あるいは C-14 回収

↓

再処理
乾式法：電気伝導性が高く溶融塩電解が可能、陽極溶解時に N_2 ガス発生
湿式法： N-15 の再利用が乾式法に比べて困難 (硝酸の N-14 との交換反応等)

使用済燃料の乾式再処理

使用済燃料から FP を分離して
アクチノイド元素を回収する。



陽極：使用済燃料 (金属及び窒化物)
→ U^{3+}, Pu^{3+}, Np^{3+}, Am^{3+}, Ln^{3+}, 等)
・・・残渣：貴金属等

溶融塩相へ

陰極：電析物 (主に U)
・・・固体電極
電析物 (主に Pu、MA)
・・・液体電極
→塩･液体金属と分離

燃料として再利用

窒化物の乾式再処理について

使用済燃料の溶融塩電解によるアクチノイド元素の回収

陽極：$AnN = An^{3+} + 3e^- + 1/2N_2$ (ガス)

陰極：$An^{3+} + 3e^- = An$

窒化物の陽極溶解挙動の解明

酸化還元電位の比較、速度論的な考察が必要

・起電力測定：平衡電位
・サイクリックボルタモグラムの測定
　電位：エネルギー
　電流：反応量
　・・・電位掃引速度：速度論についての情報
　　反応律速 ⟷ 拡散律速
・定電位及び定電流電解
　陽極で窒化物を溶解するとともに陰極で金属として回収

窒化物の陽極溶解反応について

アクチノイド窒化物 (AnN) の陽極溶解反応

$AnN = An^{3+} + 3e^- + ½ N_2$

$$\begin{cases} An = An^{3+} + 3e^- \cdots E_{An^{3+}/An\text{-}Ag/AgCl} \ (An^{3+}/An \text{ の酸化還元電位}) \\ AnN = An + ½ N_2 \cdots G_{UN}^0 \end{cases}$$

平衡電位 (E vs. Ag/AgCl electrode (1 wt. % AgCl))

$$\begin{aligned} E &= G_{AnCl3}^0/3F - G_{AnN}^0/3F - G_{AgCl}^0/F \\ &\quad + (RT)/(3F)\ln a_{An^{3+}} - (RT)/F\ln a_{Ag^+} + (RT)/(6F)\ln p_{N2} \\ &= E_{An^{3+}/An\text{-}Ag/AgCl} - G_{AnN}^0/3F + (RT)/(6F)\ln p_{N2} \end{aligned}$$

G_{AnCl3}^0 : $AnCl_3$ の生成自由エネルギー
G_{AnN}^0 : AnN の生成自由エネルギー
G_{AgCl}^0 : AgClの生成自由エネルギー
$a_{An^{3+}}$: $AnCl_3$-LiCl-KCl 中での An^{3+} の活量
a_{Ag^+} : 参照電極 AgCl-LiCl-KCl 中での Ag^+ の活量
p_{N2} : N_2 ガス分圧

実験

電気化学測定

..... 起電力測定、サイクリックボルタモグラム、クロノポテンショグラム
装置: PS/GS (パソコン制御) : M270 (SEIKO EG&G) あるいは CV50W (BAS)
PS/GS : HA-501 (北斗電工) + FG : HB-104(北斗電工)
UCl_3、$PuCl_3$ および $NpCl_3$ 濃度: 0.5 - 1.0 wt%
温度: 773 K (723 – 823 K)

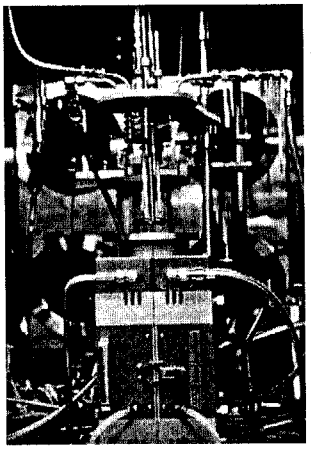
作用電極: Mo 製かご状電極 + UN、PuN あるいは NpN ペレット
参照電極: Ag/AgCl 電極
多孔質ムライト管 ··· Ag 線 (1 mmϕ) / 1.0 wt% AgCl を含む LiCl-KCl 共晶塩
対極: Mo 製線状電極 (1 mmϕ)

アクチノイド三塩化物 ($AnCl_3$) の調製

$CdCl_2$ + LiCl-KCl 共晶塩 / An 金属 (An-Pt 合金) + Cd
⇓ 加熱、酸化還元平衡
$AnCl_3$ を含む LiCl-KCl 共晶塩 / 液体 Cd 相 (An あるいは An-Pt 合金)
⇒ 約 20 wt.% の$AnCl_3$ を含む塩相を採取

アクチノイド窒化物 (AnN) の調製

アクチノイド酸化物 (AnO_2) + 炭素粉末 (C/AnO_2 比は 2.5)
⇓ 炭素熱還元法 ··· N_2 および N_2-H_2 雰囲気で 1723 K で加熱 (各 10、15 時間)
アクチノイド窒化物 (AnN) ··· X 線回折で確認



Electric furnace and electrochemical cell

UN の陽極溶解反応について

$UN = U^{3+} + 1/2N_2 + 3e^-$

$E = E_{U^{3+}/U\text{-}Ag/AgCl} - G_{UN}^0/3F + (RT)/(6F)\ln p_{N_2}$

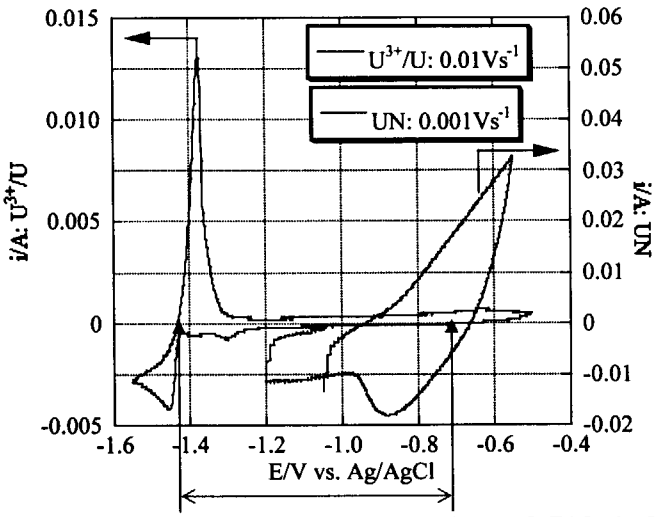
$E_{U^{3+}/U\text{-}Ag/AgCl}$: U^{3+}/U の酸化還元電位
G_{UN}^0 : UN の生成自由エネルギー
p_{N_2} : N_2 ガス分圧

[773 K]
$E_{U^{3+}/U\text{-}Ag/AgCl}$: -1.404 V (vs. Ag/AgCl) ･･･$c_{U^{3+}} = 0.00088$
G_{UN}^0: -225.9 kJ•mol^{-1}

$E_{UN\text{-}Ag/AgCl} = -0.592 + 0.0111 \ln p_{N_2}$ **(= -0.745 ― -0.720 V)**

平衡電位: -0.710 ± 0.005 V ($p_{N_2} \approx 1\times10^{-6}$-$1\times10^{-5}$atm) ･･･ 実測値

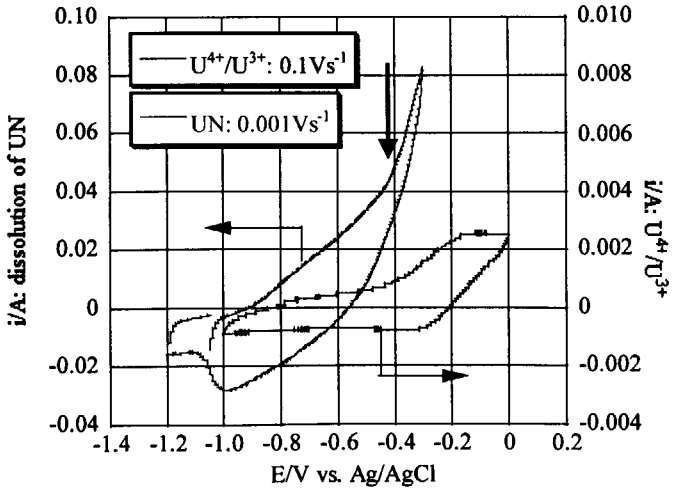
U^{3+}/U の酸化還元挙動および UN の陽極溶解



$E_{U^{3+}/U}$ E_{eq} = -0.710 ± 0.10 V

UN の生成自由エネルギーに相当

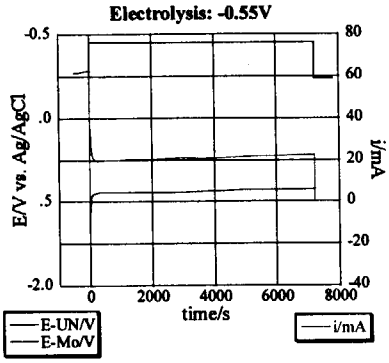
UN の陽極溶解反応と U^{4+}/U^{3+} の酸化還元反応の関係について

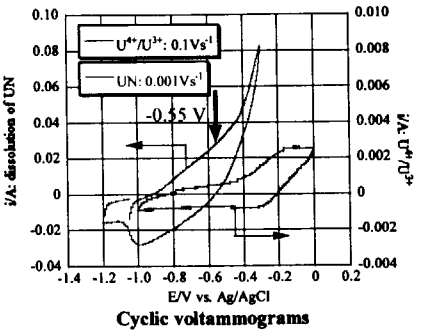


Cyclic voltammograms

定電位電解実験 1

印加電位: -0.55 V



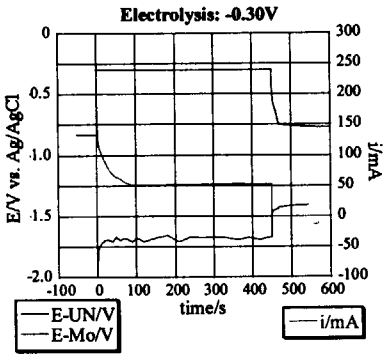


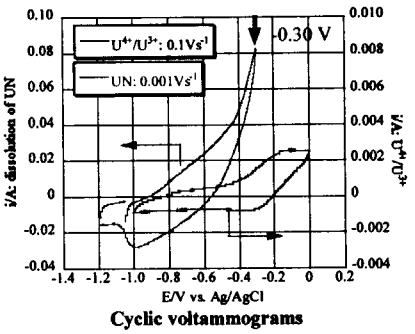
UCl_3 濃度
電解前: 0.30 wt.%
電解後: 0.30 wt.%
⇨ 一定

Mo 陰極上の析出物
➡ U 金属　X 線回折法で確認

定電位電解実験 2

印加電位: -0.30 V





UCl_3 濃度
電解前: 0.30 wt.%
電解後: 0.23 wt.%
⇨ 濃度減少

Mo 陰極上の析出物
➡ U 金属　X 線回折法で確認

塩中の U 減少量: 0.056 g　　～ クーロン数から予測される U の量: 0.074 g

定電位電解: -0.30 V 印加時

陰極 (Mo)

$U^{3+} + 3e^- = U$

陽極 (UN)

$UN = U^{3+} + 3e^- + 1/2N_2$
および
$U^{3+} = U^{4+} + e^-$ (後続反応)

$UN = UN^+ + e^-$
および
$UN^+ + Cl^- = UNCl$ (↓) (後続反応)

$U^{3+} = U^{4+} + e^-$
(UN 上および Mo かご全体)

U の減少量 (塩中濃度低下)

陰極での U 金属の析出量に比べて
陽極での U^{3+} の供給が少ないため

⇩

陽極上で塩に不溶な化合物の生成
UNCl の生成?

あるいは

他の酸化還元反応が同時進行
U^{3+} から U^{4+} への酸化

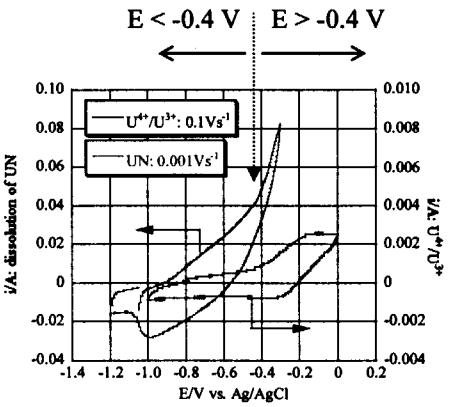
UN の陽極溶解反応

E < -0.4 V

$UN = U^{3+} + 3e^- + 1/2N_2$

E > -0.4 V

$UN = U^{3+} + 3e^- + 1/2N_2$
および
$U^{3+} = U^{4+} + e^-$ (後続反応)
あるいは
$UN = UN^+ + e^-$
および
$UN^+ + Cl^- = UNCl$ (↓) (後続反応)
あるいは
U^{3+} (in salt) = U^{4+} (in salt) + e^-

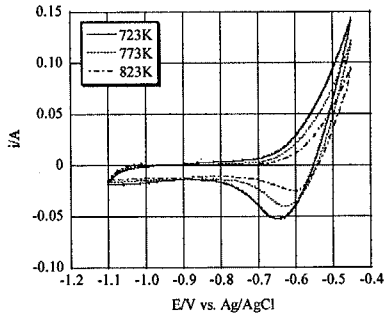


Cyclic voltammograms

→ 定電位電解実験

NpN の陽極溶解挙動

平衡電位
-0.779 V (723 K)、-0.773 V (773 K)、-0.766 V (823 K)
Np^{3+}/Np の標準酸化還元電位: -1.519 V (723 K)、-1.485 V (773 K)、-1.447 V (823 K)
LiCl-KCl 共晶塩中の $NpCl_3$ 濃度: 0.53 wt%
NpN の生成自由エネルギー: -230.9 kJ mol^{-1} (723 K)、-226.4 kJ mol^{-1} (773 K)、-221.9 kJ mol^{-1} (823 K)
N_2 ガス分圧:10～100ppm



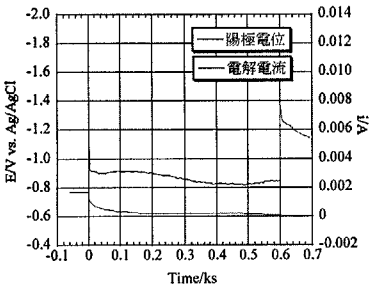
作用電極 (NpN を入れた Mo 籠状電極)
$NpN = Np^{3+} + 3e^- + 1/2N_2$

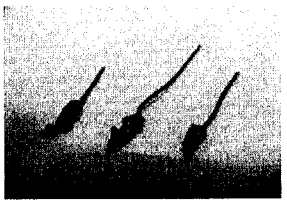
UN の場合の CV のような急激な傾きの変化は存在しない
⇒ NpNCl 等の生成無し？

Fig. 0.46 wt.% $NpCl_3$ を含む LiCl-KCl 共晶塩系での NpN の溶解挙動を示すサイクリックボルタモグラム.電位掃引速度: 0.01 Vs^{-1}.

定電位差電解

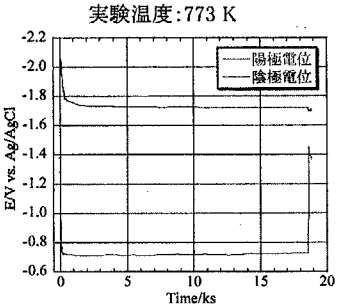
$NpCl_3$ 濃度:0.53 wt%
陰極電位:-1.8 V
実験温度:773 K





定電流電解

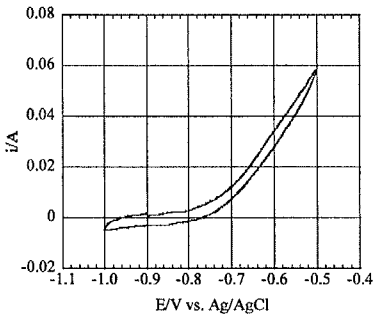
$NpCl_3$ 濃度:0.53 wt%
印加電流:0.02 A
実験温度:773 K



NpN への印加電位を変化しても溶融塩中の $NpCl_3$ 濃度は変化せず
⇒ NpNCl は発生しない

PuN の陽極溶解挙動

平衡電位
-0.865±0.010 V (773 K)
Pu^{3+}/Pu の標準酸化還元電位: -1.506 V (773 K)
LiCl-KCl 共晶塩中の $PuCl_3$ 濃度: 0.53 wt%
PuN の生成自由エネルギー: -232.3 kJ mol^{-1} (773 K)
N_2 ガス分圧:10～100ppm



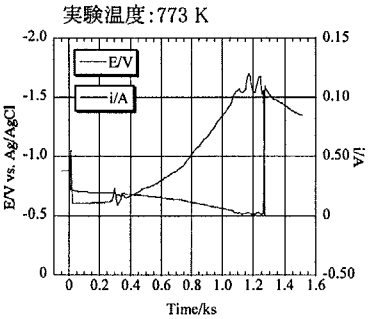
作用電極 (PuN を入れた Mo 籠状電極)
$PuN = Pu^{3+} + 3e^- + 1/2N_2$

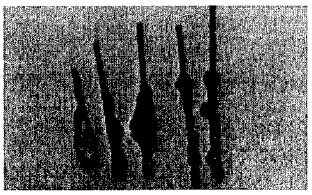
UN の場合の CV のような急激な傾きの変化は存在しない
⇒ PuNCl 等の生成無し？
他の場合のような陰極電流 (再窒化) は観察されなかった･･･反応性の違い
{ 電極表面の状態
{ 掃引速度の違い

Fig. 0.54 wt.% $PuCl_3$ を含む LiCl-KCl 共晶塩系での PuN の溶解挙動を示すサイクリックボルタモグラム.電位掃引速度: 0.001 Vs^{-1}.

•定電位差電解

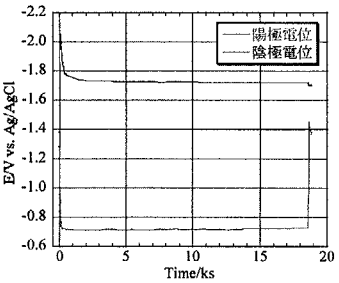
$PuCl_3$ 濃度:0.54 wt%
陰極電位:-2.0 V
実験温度:773 K

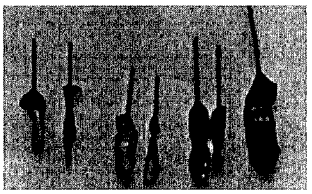




定電流電解

$PuCl_3$ 濃度:0.54 wt%
印加電流:0.02 A
実験温度:773 K





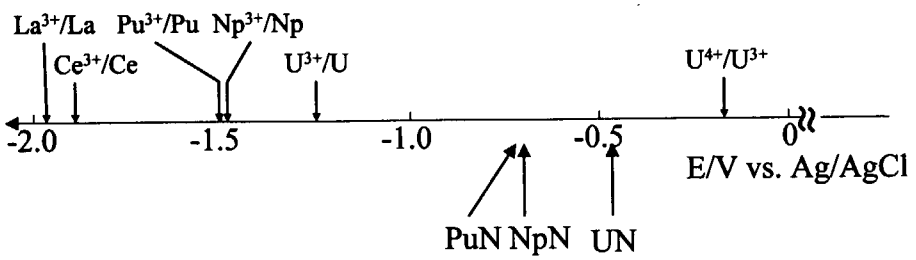
各種元素の酸化還元電位と窒化物生成自由エネルギー (773K)

酸化還元対	E^0/V vs Ag/AgCl	窒化物	生成自由エネルギー (kJ/mol^{-1})
U^{3+}/U	-1.248	UN	-225.90 (0.780 V)
U^{4+}/U^{3+}	-0.282	NpN	-226.41 (0.782 V)
Np^{3+}/Np	-1.485	PuN	-232.20 (0.802 V)
Pu^{3+}/Pu	-1.506	ScN	-236.24 (0.816 V)
Sc^{3+}/Sc	-1.599	CeN	-237.88 (0.822 V)
Ce^{3+}/Ce	-1.889	YN	-220.29 (0.761 V)
Y^{3+}/Y	-1.901	LaN	-220.13 (0.760 V)
La^{3+}/La	-1.936		

溶融塩系でのアクチノイド元素の酸化還元挙動

$AnCl_3$-LiCl-KCl 系 (An: アクチノイド元素)

$An = An^{3+} + 3e^-$



窒化物の生成自由エネルギー分の変化

窒化物を形成して安定化しているため酸化還元電位が変化

$An = An^{3+} + 3e^-$,

$AnN = An + \frac{1}{2} N_2 \cdots \Delta G_f$ (生成自由エネルギー)

まとめ

・UN の場合でも陽極電位が -0.7 ～ -0.4 V であれば UNCl の生成や U^{4+}/U^{3+} の影響はなく、電解効率は維持される。
・PuN、NpN の場合は 塩素化窒化物の生成等の影響はなし。
・UN、PuN、NpN の共存系 (混合系) でも、陽極電位として -0.7 ～ -0.4 V を印加した場合は、電解効率は維持されると考えられる。

今後の展開

・混合窒化物 (アクチノイド) の陽極溶解挙動の解析
・混合窒化物 (核分裂生成物等を含む) の陽極溶解挙動の解析
・溶融塩中での各元素の存在状態に関する知見
・窒素 (N-15) の回収と電析物の再窒化

循環型社会における燃料被覆管リサイクル溶融塩技術

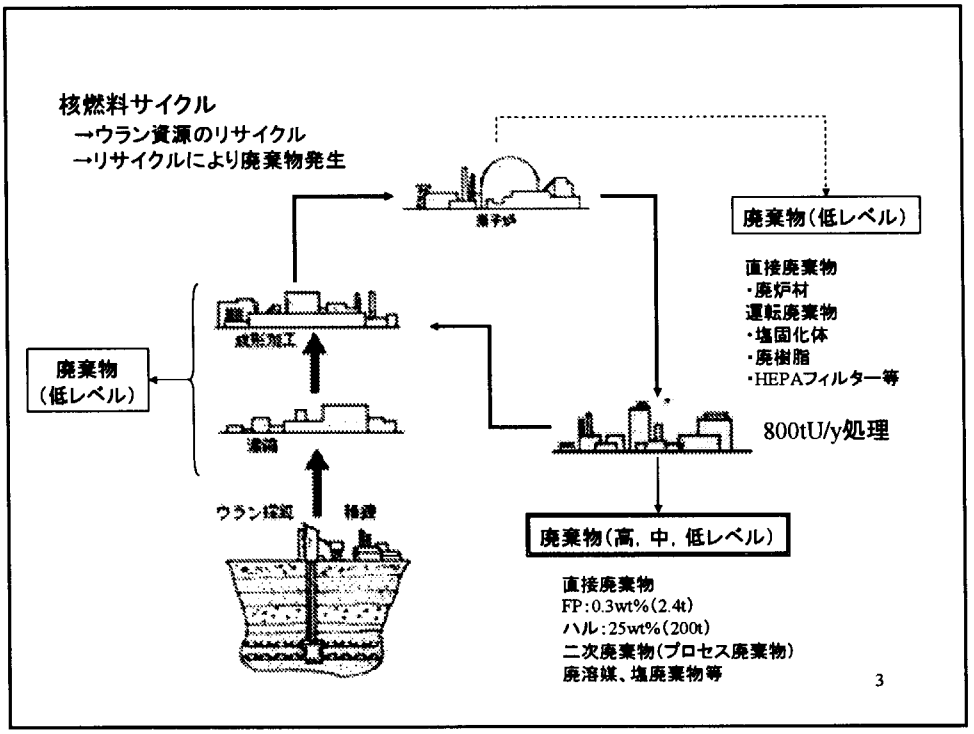
(株)東京電力 天野 治
(財)産業創造研究所
東北大学

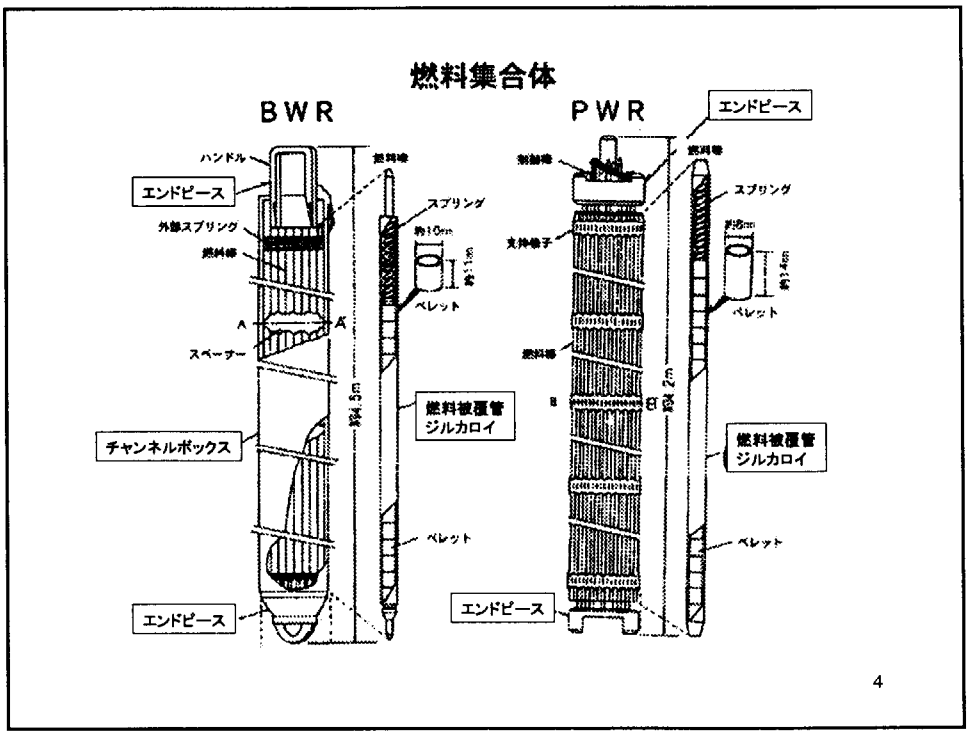
1

目的と構成

- 目的:処分場有効利用の観点から、高レベル廃棄物と同等なTRU廃棄物となる被覆管のリサイクルの可能性を提示する。
- 構成
  - ・被覆管とは
  - ・TRU廃棄物の区分、処分、発生量
  - ・使用に伴う汚染状況
  - ・リサイクルの方法と問題点
  - (参考)海外のZr製造方法

2


核燃料サイクル
→ウラン資源のリサイクル
→リサイクルにより廃棄物発生
廃棄物（低レベル）
直接廃棄物
・廃炉材
運転廃棄物
・塩固化体
・廃樹脂
・HEPAフィルター等
廃棄物
（低レベル）
800tU/y処理
ウラン採鉱
廃棄物（高，中，低レベル）
直接廃棄物
FP：0.3wt%（2.4t）
ハル：25wt%（200t）
二次廃棄物（プロセス廃棄物）
廃溶媒、塩廃棄物等
3


燃料集合体
BWR
PWR
エンドピース
ハンドル
外部スプリング
スペーサー
チャンネルボックス
スプリング
ペレット
燃料被覆管
ジルカロイ
支持格子
4

廃棄物の区分

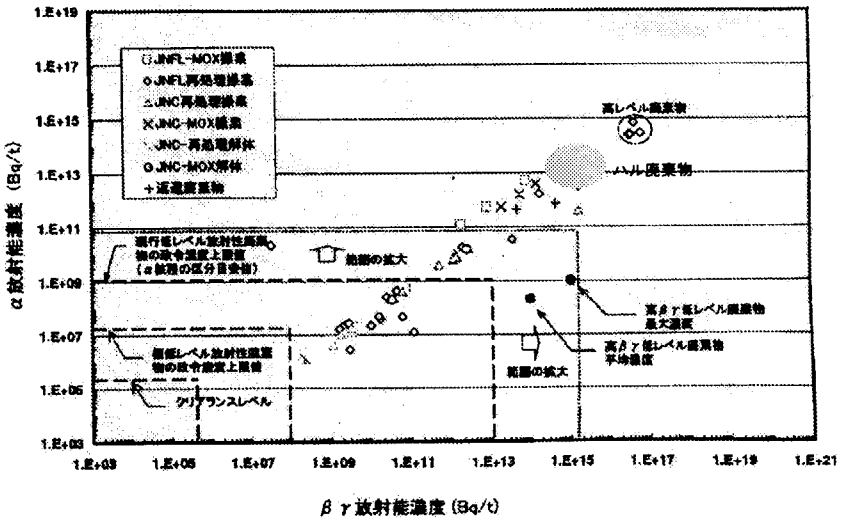


Fig.3 Schematic diagram of radioactivity distribution of each waste category.

＊北山ら、原子力バックエンド研究より

廃棄物処分

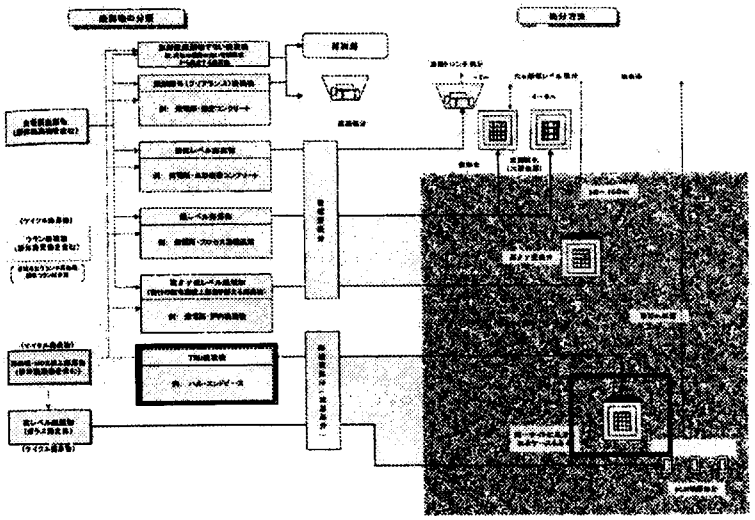


Fig.5 General concept of radioactive wastes treatment and disposal.

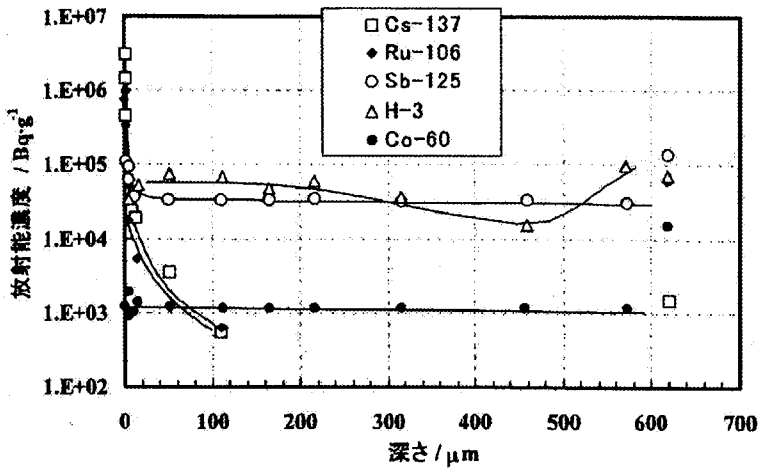
＊北山ら、原子力バックエンド研究より

Table 2 TRU waste assumed for the review of the disposal concept

区分	廃棄物種類	廃棄体推定累積量		放射能濃度	
		発生本数 本	発生量 m^3	α核種 Bq/t	β γ核種 Bq/t
民間再処理 操業廃棄物	低レベル濃縮廃液Ⅰ	4,844	969	2.1×10^{10}	3.2×10^{7}
	焼却灰溶融体（可燃・難燃Ⅰ、廃樹脂）	156	31	1.7×10^{12}	1.7×10^{14}
	ハル・エンドピース	18,750	3,638	3.0×10^{12}	1.6×10^{15}
	廃銀吸着材	1,188	238	1.3×10^{7}	1.2×10^{11}
	不燃性廃棄物Ⅰ （HEPA、小物金属）	3,438	688	1.8×10^{10}	1.9×10^{12}
	不燃性廃棄物Ⅰ （機器廃品）	250	1,445	3.4×10^{10}	3.6×10^{13}
	小　計	28,625	7,008		
JNC 再処理 操業廃棄物	低レベル濃縮廃液Ⅰ （アスファルト固化）	16,638	3,328	3.9×10^{9}	4.9×10^{11}
	低レベル濃縮廃液Ⅰ （1998 年度以降）	11,819	2,364	9.9×10^{9}	1.3×10^{12}
	焼却灰溶融体（可・難燃Ⅰ、廃樹脂、廃活性炭）	482	96	1.6×10^{10}	2.7×10^{12}
	ハル・エンドピース	1,918	372	3.9×10^{11}	1.6×10^{15}
	廃銀吸着材	153	31	0.0×10^{0}	4.9×10^{8}
	不燃性廃棄物Ⅰ （金属）	2,315	463	7.6×10^{9}	1.3×10^{12}
	不燃性廃棄物Ⅰ （その他）	2,315	463	6.5×10^{9}	1.1×10^{12}
	小　計	35,640	7,117		

廃棄物発生量

＊間野ら、原子力バックエンド研究より



ハル内部の主な放射性核種の分布燃焼度：29.4GWd/t

＊平林ら、JAERIレポートより

8

Zr金属リサイクル ＜ハル廃棄物への適応＞

Zr金属の回収技術（二次廃棄物の発生しない）を確立すれば、
ハルからの廃棄物発生量は200t/y → 20t/y 程度に低減

＊95wt%以上がZr金属（放射化^{93}Zrを含む）

⇩

Zr金属回収技術（多量に存在するZr金属を回収）

・溶融塩電解処理：金属でZrを回収？、不純物を回収
　　Zrを回収する場合は処理速度
　　不純物を回収する場合は残ったZrの純度

・塩素化揮発処理：ガス状で塩化物として回収し、その後還元しZr金属を得る。
　　ノウハウは日本には無い.

9

溶融塩電解によるZr塩化物からのZr金属回収（1）

－Zr精錬における従来技術－

Kroll法

Zr製錬技術として確立

・Zr塩化物とMg金属を接触還元
・MgClと金属Zrの分離工程が必要
・Mg塩がZr金属1molに対して2mol発生する
・工程が多く、2000t規模のプラントでも、バッチ処理と半自動化
　（還元工程：24～48時間、脱Mg工程：40時間程度）
・Ti製錬ではMgをリサイクル（溶融塩電解還元処理）

⇩

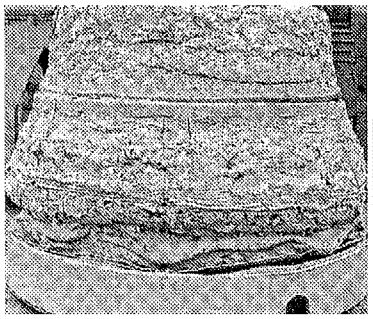
工程が多いこと、Mgリサイクルの必要性が大きいこと

回収$ZrCl_4$を直接溶融塩中で電解還元処理することが有望

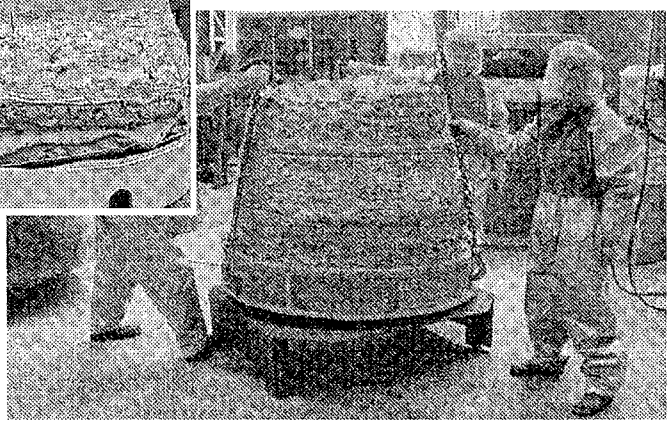
10

Zr塩化物からのZr金属回収
(Kroll法)

真空蒸留後のZrスポンジ



Zrスポンジの取り出し作業風景



11

リサイクルのために

・被覆管はチャンネルボックスへ

・チャンネルボックスは被覆管へ

⇩

・リサイクルのためのスペック→ASTM

表 ASTMによるZr合金及びZrスポンジの組成と不純物許容量

Form	スポンジ	インゴット		
Common name	Zrスポンジ	ジルカロイ-2	ジルカロイ-4	Zr-2.5Nb
ASTM grade ASTM specification	R60001 B349-73	R60802 B350-73	R60804 B350-73	R60901 B350-73
不純物元素	不純物許容量／ppm			
Al	75.0	75.0	75.0	75.0
B	0.5	0.5	0.5	0.5
Cd	0.5	0.5	0.5	0.5
C	250.0	270.0	270.0	270.0
Cl	1,300.0	–	–	–
Cr	200.0	See bellow	See bellow	200.0
Co	20.0	20.0	20.0	20.0
Cu	30.0	50.0	50.0	50.0
Hf	100.0	100.0	100.0	100.0
H		25.0	2.5	25.0
Fe	1,500.0	See bellow	See bellow	1,500.0
Mg	50.0	50.0	50.0	50.0
Ni	70.0	See bellow	70.0	70.0
N	50.0	65.0	65.0	65.0
O	1,400.0	To be specified in order		See bellow
Si	120.0	200.0	120.0	120.0
Ti	50.0	50.0	50.0	50.0
W	50.0	100.0	100.0	100.0
U	3.0	3.5	3.5	3.5
合金元素		合金組成／%		
Sn	–	1.20-1.70	1.20-1.70	–
Fe	–	0.07-0.20	0.18-0.24	–
Cr	–	0.05-0.15	0.07-0.13	–
Ni	–	0.03-0.08	<0.007	–
Fe-Cr-Ni	–	0.18-0.38	0.28-0.37	–
Nb	–	–	–	2.40-2.80
O	–	–	–	0.09-0.13

12

NaCl-2CsCl溶融塩中のウラニルの吸光スペクトル

平成14年　12月　3日

核燃料サイクル開発機構　永井崇之，明珍宗孝
京都大学原子炉実験所　藤井俊行，山名　元

はじめに

□ 背景：
酸化物電解法(RIAR法)を用いた乾式再処理プロセスの研究開発を実施中。

➢ 元素濃度を基に，電解条件(電位，電流密度)，ガス条件(組成,流量)を制御。

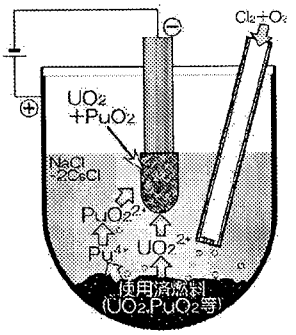
⇩

✧ NaCl-2CsCl溶融塩中に溶存する元素濃度をその場測定する手法が必要。

◆電気化学的手法

◆光学的手法

- 吸光分光法
- 発光分光法

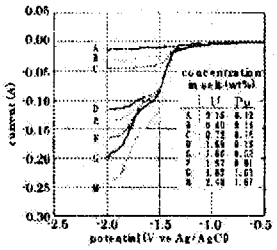


酸化物電解法における
MOX共析プロセス概念

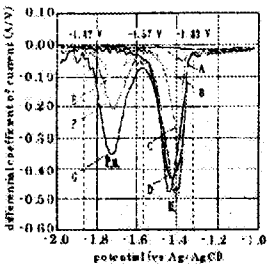
電気化学的手法による濃度測定(文献)

LiCl-KCl系でのNPV(ノーマルパルスボルタンメトリ)

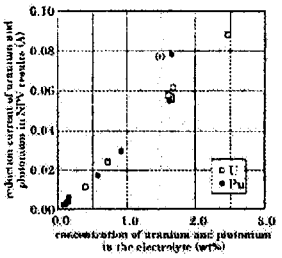
出典：M.Iizuka et al., "Application of normal pulse voltammetry to on-line monitoring of actinide concentrations in molten salt electrolyte.", J. Nucl. Mater., pp.43-51, 297(2001)



NPV curves for LiCl-KCl-UCl_3-$PuCl_3$



Differentiated NPV curves for LiCl-KCl-UCl_3-$PuCl_3$

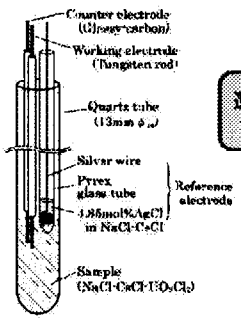


Concentration dependence of reduction current in NPV curves for LiCl-KCl-UCl_3-$PuCl_3$

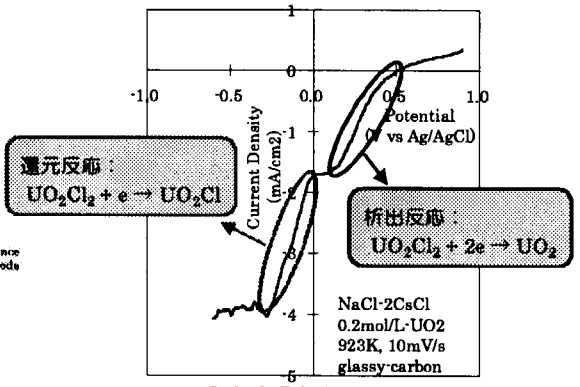
NaCl-CsCl-UO_2Cl_2系での電気化学測定

測定試料： UO_2をU_3O_8に酸化(973K,大気中,4時間)。⇒ NaCl-2CsCl中で塩素化溶解(923K)。⇒ NaCl-CsCl-UO_2Cl_2ペレット。

測定環境： Ar雰囲気



電気化学測定セル



Cathode Polarization Curve

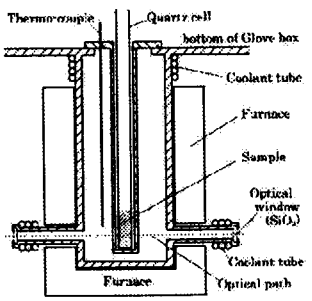
ウラニルの吸光スペクトル測定

- 目的
  - NaCl-2CsCl溶融塩におけるウラニルの化学形態を確認。
  - 電解による還元反応($UO_2^{2+} \rightarrow UO_2^{+}$)を確認。

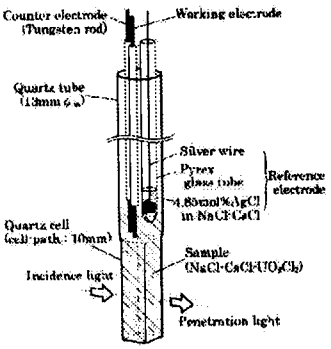
- 測定条件

溶融塩　：　APL製，NaCl-2CsCl共晶塩，923K(650℃)
試料調製：　UO_2をU_3O_8に酸化(973K,大気中,4時間)。
⇒　NaCl-2CsCl中で塩素化溶解(923K)。
⇒　NaCl-CsCl-UO_2Cl_2ペレット。
⇒　ペレットをNaCl-2CsCl溶融塩へ添加。
電極材料：　グラファイト，タングステン
参照電極：　Ag / 4.85mol%AgCl in NaCl-2CsCl / Pyerx
雰囲気　：　Arガス，O_2濃度<2ppm，H_2O濃度<2ppm

スペクトル測定装置



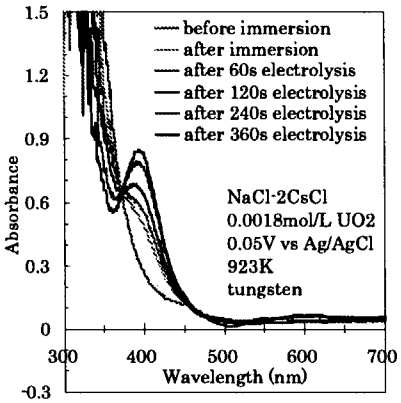
電気炉付グローブボックス断面



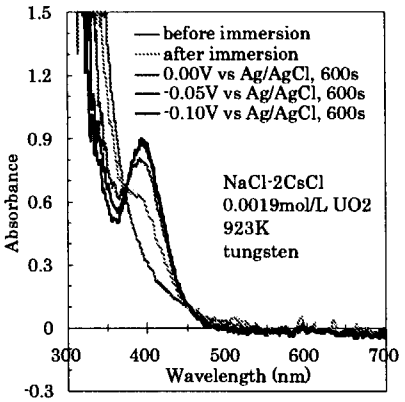
吸光度測定セル

分光測定装置　：　自記分光光度計UV-3100PC((株)島津製作所)

電解によるスペクトル変化(1)



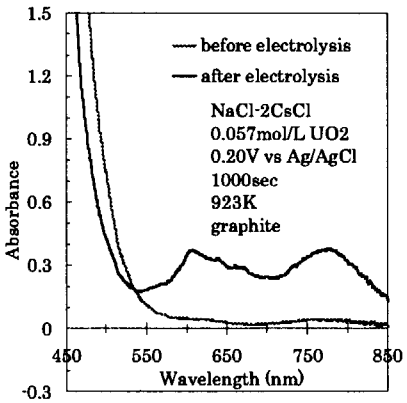
Change of Spectrum by controlled potential electrolysis



Change of Spectrum by controlled potential electrolysis

$UO_2^{2+} + e \rightarrow UO_2^{+}$,　$Cl^- - e \rightarrow 1/2Cl_2$

電解によるスペクトル変化(2)



Change of spectrum by controlled potential electrolysis

電解による変化

- 低濃度（約0.002mol/L）
  - ✧ 350nm吸光度：減少。
  - ✧ 395nm吸光度：増加。
- 高濃度（0.057mol/L ）
  - ✧ 605nm吸光度：増加。
  - ✧ 775nm吸光度：増加。

✧ 低濃度の条件で，電解前(電極セット後)に，350nmの減少と395nmの増大を確認

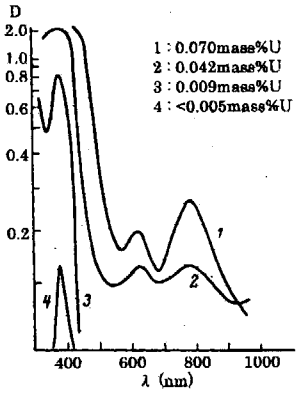
UO_2^+のスペクトル(文献1)

NaCl中のUO_2^+の吸収スペクトル

◆吸収バンド

- 400nm付近：大
- 600nm付近：小
- 780nm付近：小

出典：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)



Variation in character of spectrum of UO_2^+ ions with change of uranium concentration in NaCl

UO_2^+のスペクトル(文献2)

塩化物溶融塩中のUO_2^+の吸収スペクトル

◆LiCl-KCl中の吸収バンド

- 620nm，810nm付近

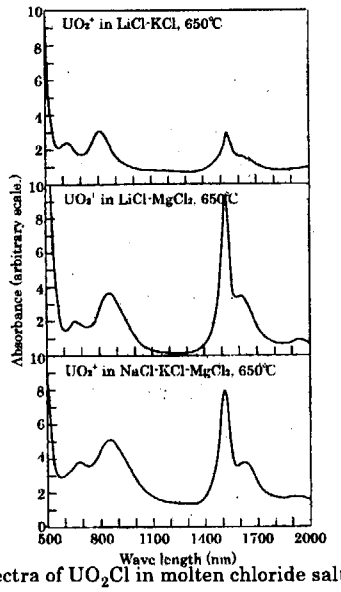
◆LiCl-$MgCl_2$中の吸収バンド

- 670nm，850nm付近

◆NaCl-KCl-$MgCl_2$中の吸収バンド

- 670nm，850nm付近

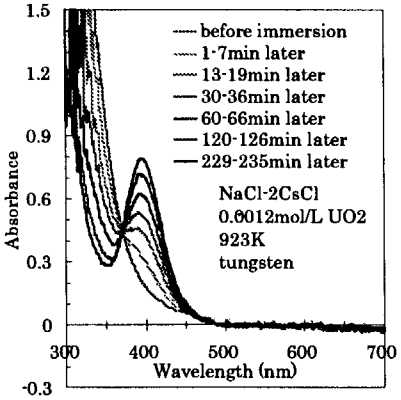
出典：M.D.Adams, et al., "Observation of Uranium(V) Species in Molten Chloride Salt Solutions.", J. Phys. Chem., Vol.67, No.9, pp.1939-1941 (1963)



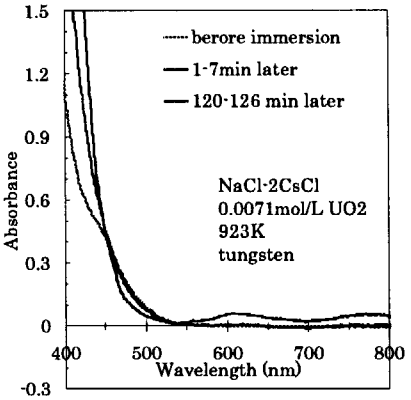
Spectra of UO_2Cl in molten chloride salts

タングステン浸漬による変化

タングステン棒を浸漬，スペクトル繰り返し測定。⇒ UO_2^+が生成。



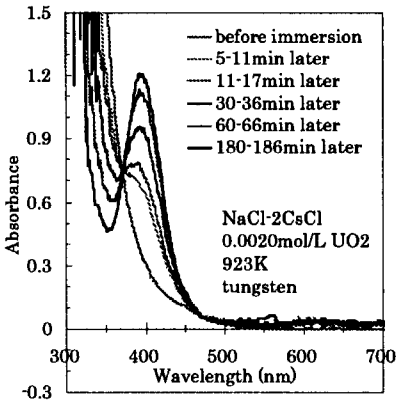
Change of spectrum after tungsten rod immersion



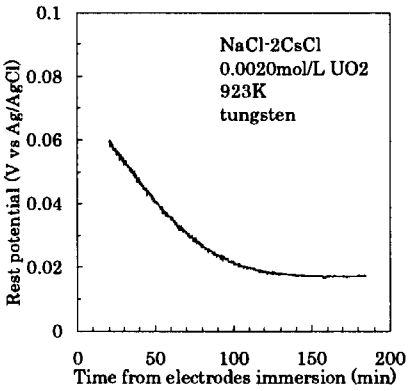
Change of spectrum after tungsten rod immersion

スペクトルと自然電位の同時測定

自然電位とスペクトルを同時測定。



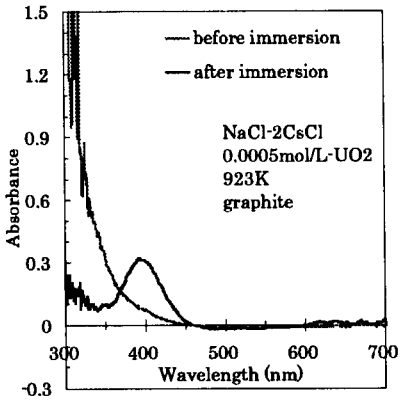
Change of spectrum in rest potential measurement



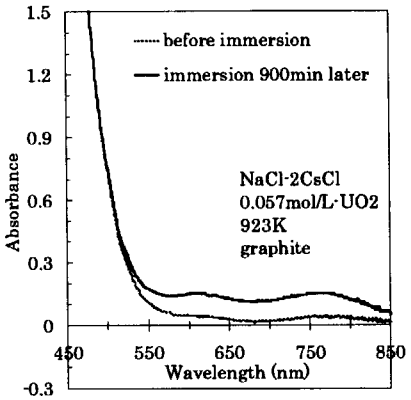
Change of rest potential with electrodes immersion

グラファイト浸漬による変化

グラファイト棒を浸漬，スペクトル繰り返し測定。⇒ UO_2^+が生成。



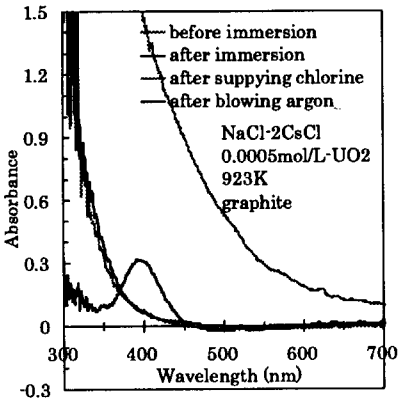
Change of spectrum after graphite rod immersion



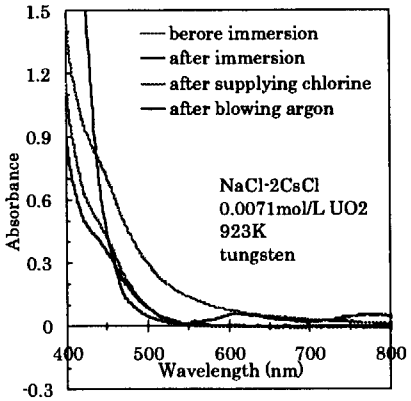
Change of spectrum after graphite rod immersion

塩素ガス吹込みによる再酸化

塩素ガスを供給し，UO_2^{2+}へ酸化（$UO_2^+ + 1/2Cl_2 \rightarrow UO_2^{2+} + Cl^-$）。



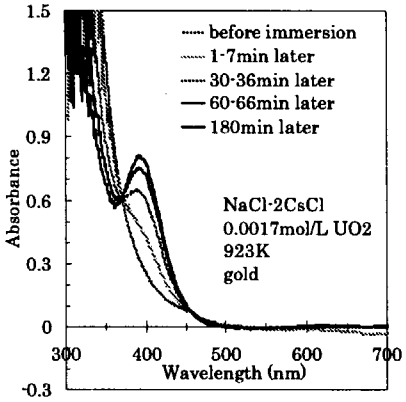
Change of spectrum after graphite rod immersion



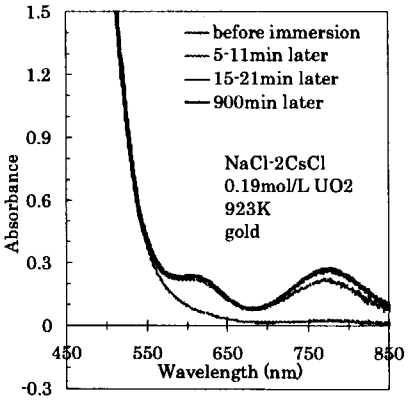
Change of spectrum after tungsten rod immersion

金浸漬によるスペクトル変化

金線を浸漬，スペクトル繰り返し測定。⇒ UO_2^+が生成。



Change of spectrum after gold wire immersion



Change of spectrum after gold wire immersion

まとめ

- 成果　－Ar雰囲気におけるウラニルの吸光スペクトル－
  - ◆NaCl-2CsCl溶融塩中のUO_2^+の吸収バンドが，395nm，605nm，775nmに存在する。
  - ◆UO_2^{2+}が溶存するNaCl-2CsCl溶融塩に，導体（タングステン，等）が接触すると、UO_2^{2+}からUO_2^+への還元が生じる。
  - ◆$UO_2^{2+}+e \rightarrow UO_2^+$の還元に伴う$Cl^- - e \rightarrow 1/2Cl_2$の発生は，吸光スペクトルでは観察されない。
  - ◆還元したUO_2^+は，Cl_2ガスの供給により容易にUO_2^{2+}に再酸化される。
- 今後の計画
  - ◆Cl_2／O_2分圧制御状態での吸光スペクトル／電気化学測定。
  - ◆塩素ガス電極による基準電位の測定。

溶融塩化物中での窒素およびその化合物に関する熱力学的・速度論的検討

（京大院・エネルギー科学研究科） 伊藤 靖彦、後藤 琢也

背景

•使用済窒化物燃料再処理プロセス

溶融塩電解による乾式法

原理：FP窒化物の平衡電位差の利用

↓

・熱化学データ → 電位－pN^{3-}図

（電気化学・化学平衡の把握）

・速度論的データ （溶解速度等の把握）

→電気化学測定が必要

電位－pN^{3-}図の概念図

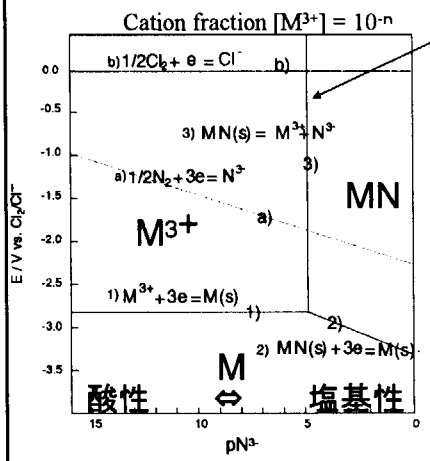


Fig. Schematic representation of E-pN^{3-} diagram for metal in molten LiCl-KCl at 450 °C.

$pN^{3-} = -\log [N^{3-}]$ ($[N^{3-}]$ = anion fraction)

溶解度積に対応

1) $E_{M^{3+}/M} = E^\circ_{M^{3+}/M} + RT/3F \ln(M^{3+})$

2) $E_{MN/M} = E^\circ_{MN/M} - RT/3F \ln(N^{3-})$

3) $K_{sp} = (M^{3+})(N^{3-})$

a) $E_{N_2/N^{3-}} = E^\circ_{N_2/N^{3-}} - RT/3F \ln(N^{3-}) + RT/6F \ln P_{N_2}$

b) $E^\circ_{Cl_2/Cl^-} = 0$ V (vs. Cl_2/Cl^-)

窒化物の関与する平衡電位のデータが必要

1）～3）およびa）の各式の標準電極電位又は平衡定数を決定する必要

$E^\circ_{M^{3+}/M}$は熱化学データあり (LiCl-KCl, 450°C)

$E^\circ_{MN/M}$は以下のような電池反応の標準起電力に相当

$E^\circ_{Cl_2/Cl^-} = 0$ V (電位の基準を塩素電極基準)

正極：$3/2Cl_2 + 3e = 3Cl^-$ ：$E^\circ_{Cl_2/Cl^-}$

+) 負極：$M + N^{3-} = MN + 3e$ ：$-E^\circ_{MN/M}$

$3/2Cl_2 + M + N^{3-} = MN + 3Cl^-$ ：$E^\circ_{Cl_2/Cl^-} - E^\circ_{MN/M}$

↓

$$E^\circ_{MN/M} = (\mu^\circ_{MN} - \mu^\circ_{N^{3-}}) / 3F$$

N^{3-}およびMNの標準化学ポテンシャル→実験により決定

$E^\circ_{MN/M} = E^\circ_{M^{3+}/M} + RT/3F \ln K_{sp}$

実験

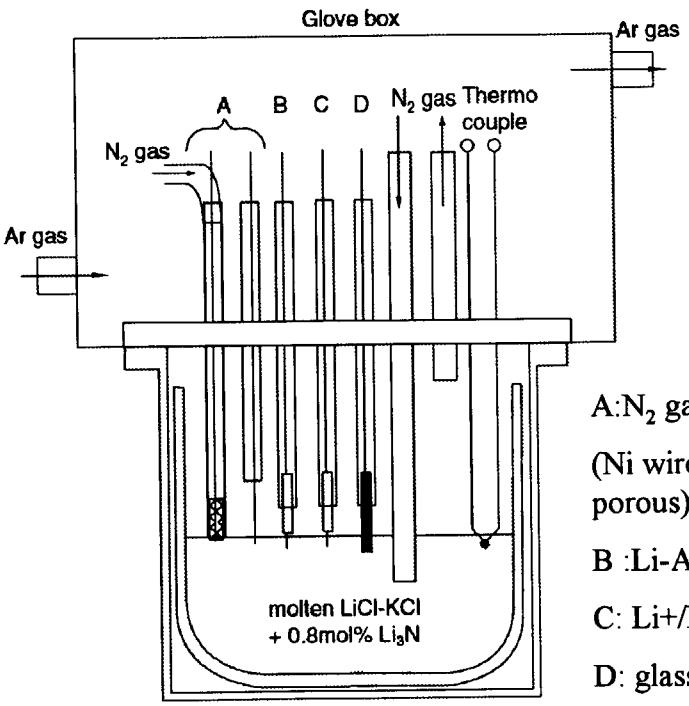
溶融LiCl-KCl中における窒素電極反応：$1/2N_2 + 3e = N^{3-}$

・N^{3-} 濃度依存性

・N_2ガス分圧依存性

・温度依存性

標準酸化還元電位 → 熱力学量



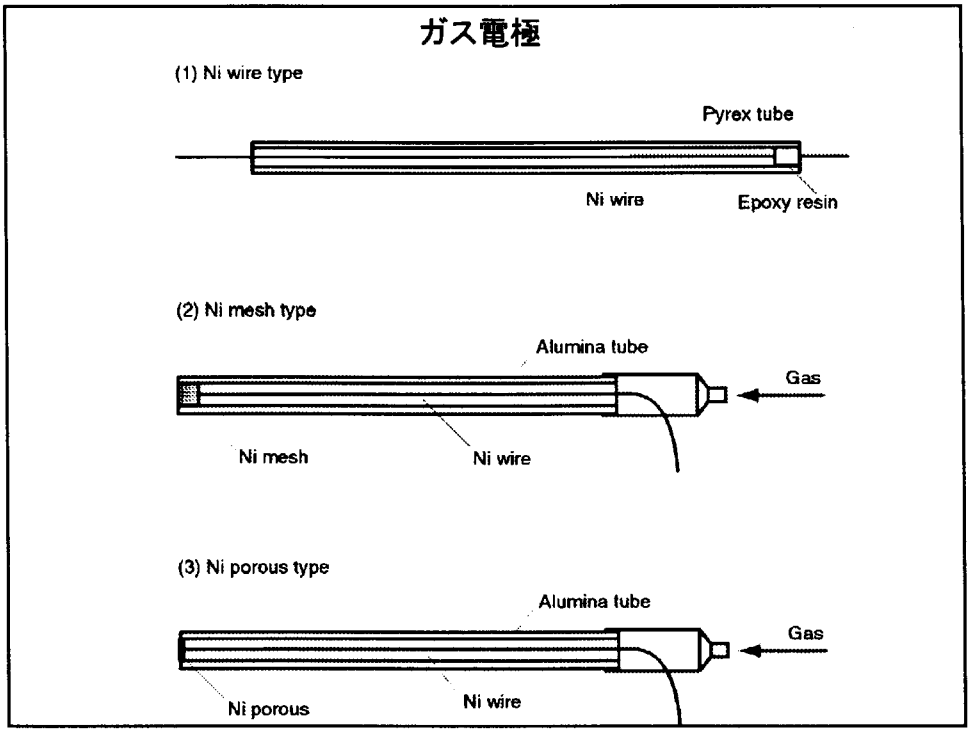
A:N_2 gas electrode

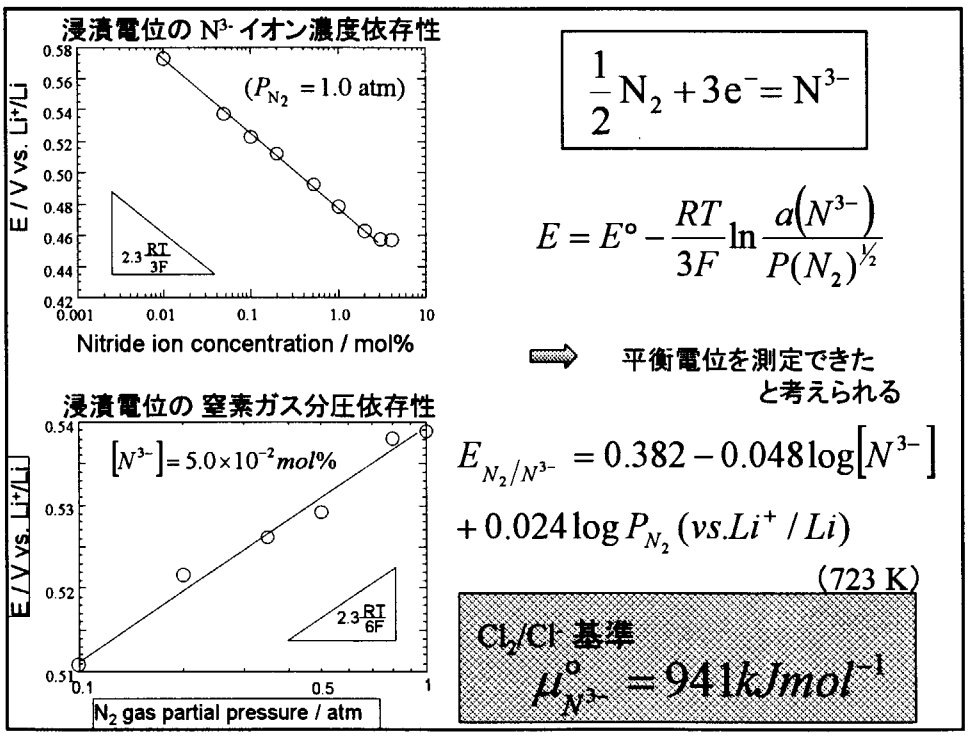
(Ni wire, mesh, porous)

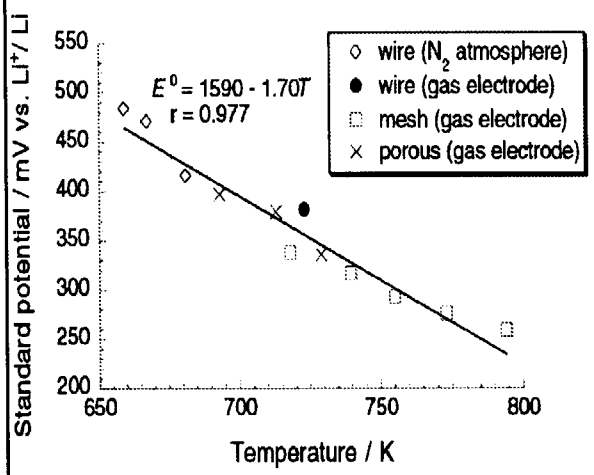
B :Li-Al alloy

C: Li+/Li electrode

D: glassy carbon


ガス電極
(1) Ni wire type
Pyrex tube
Ni wire
Epoxy resin
(2) Ni mesh type
Alumina tube
Gas
Ni mesh
Ni wire
(3) Ni porous type
Alumina tube
Gas
Ni porous
Ni wire


浸漬電位の N3- イオン濃度依存性
E / V vs. Li+/Li
(P_{N_2} = 1.0 atm)
2.3 RT/3F
Nitride ion concentration / mol%
浸漬電位の 窒素ガス分圧依存性
E / V vs. Li+/Li
$[N^{3-}] = 5.0\times10^{-2}$ mol%
2.3 RT/6F
N2 gas partial pressure / atm
$\frac{1}{2}N_2 + 3e^- = N^{3-}$
$E = E^\circ - \frac{RT}{3F}\ln\frac{a(N^{3-})}{P(N_2)^{1/2}}$
平衡電位を測定できた
と考えられる
$E_{N_2/N^{3-}} = 0.382 - 0.048\log[N^{3-}]$
$+ 0.024\log P_{N_2}\ (vs.Li^+/Li)$
(723 K)
Cl2/Cl- 基準
$\mu^\circ_{N^{3-}} = 941 kJmol^{-1}$



平衡電位測定：660~795K

$$E_{N_2/N^{3-}} = E^{0'}_{N_2/N^{3-}} + \frac{RT}{3F}\ln\frac{P_{N_2}^{1/2}}{X_{N^{3-}}}$$

標準式量酸化還元電位
の温度依存性

$$E^0_{N_2/N^{3-}} = 1.590(\pm 0.090) - 1.70(\pm 0.12)\times 10^{-3}\times T(vs.Li^+/Li)$$

⇩

熱力学的考察

熱力学量の計算

$$E^0_{N_2/N^{3-}} = 1.590(\pm 0.090) - 1.70(\pm 0.12)\times 10^{-3}\times T(vs.Li^+/Li)$$

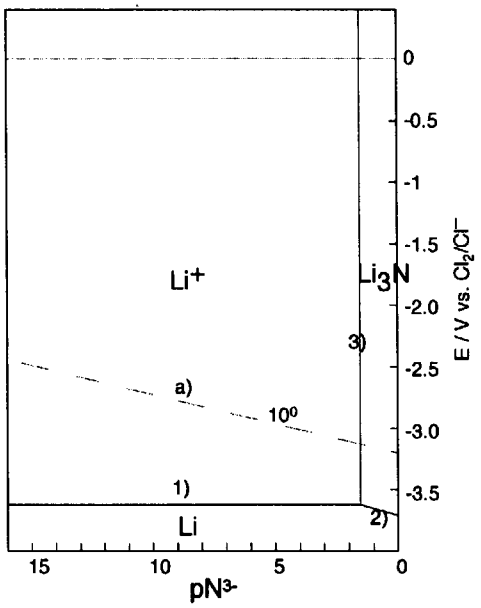
(660～795K)

▽

$$3Li(l) + \tfrac{1}{2}N_2(g) \rightarrow 3Li^+ + N^{3-}$$

$$\begin{cases} \Delta G^0(T) = -3FE^0_{N_2/N^{3-}} - 3RT\ln X_{Li^+} & : X_{Li^+} = 0.59 \\ \Delta S^0(T) = -\left(\dfrac{\partial \Delta G^0(T)}{\partial T}\right)_P \\ \Delta H^0(T) = \Delta G^0(T) + T\cdot\Delta S^0(T) \end{cases}$$

$$\Delta G^0(T) = -460(\pm 26) + 492(\pm 34)\times 10^{-3}T \quad (\mathrm{kJ\,mol^{-1}})$$
$$\Delta S^0(T) = -492(\pm 34) \quad (\mathrm{J\,mol^{-1}K^{-1}})$$
$$\Delta H^{0'}(T) = -460(\pm 26) \quad (\mathrm{kJ\,mol^{-1}})$$



1) $Li^+ + e = Li$
2) $Li_3N + 3e = 3Li + N^{3-}$
3) $Li_3N = 3Li^+ + N^{3-}$

1) $E = -3.626 + 0.1435\log [Li^+]$
$X_{Li^+} = 0.59 \rightarrow -3.659$ V

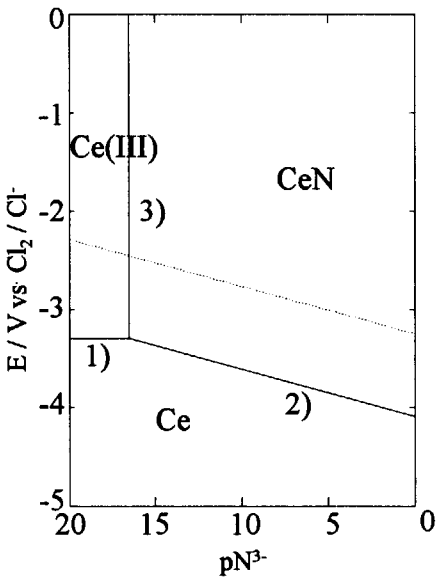
2) $E = -3.743 + 0.048pN^{3-}$

3) $\log Ksp = -2.438$

LiCl (59 mol%) – KCl (41 mol%) 中で
$Li_3N(s)$が飽和するpN^{3-}
=1.75

→飽和溶解量:Li_3N 約1.8 mol%

E-pN^{3-} diagram of Li in LiCl-KCl eutectic melt at 723 K.



1) $Ce(III) + 3e = Ce$
2) $CeN + 3e = Ce + N^{3-}$
3) $CeN = Ce(III) + N^{3-}$

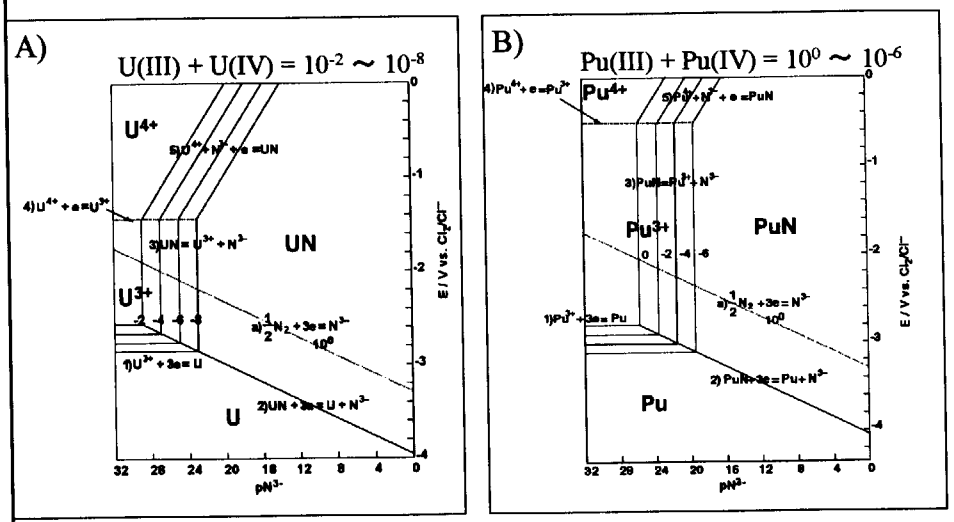
1) $E = -3.156 + 0.048\log [Ce(III)]$

2) $E = -4.093 + 0.048pN^{3-}$

3) $\log Ksp = -19.6$

E-pN^{3-} diagram of Ce in LiCl-KCl eutectic melt at 723 K.

UN, PuNのみを考慮した平衡状態図



E-pN^{3-} diagram of A) U and B) Pu in LiCl-KCl eutectic melt at 723 K.

UNClを考慮した平衡状態図

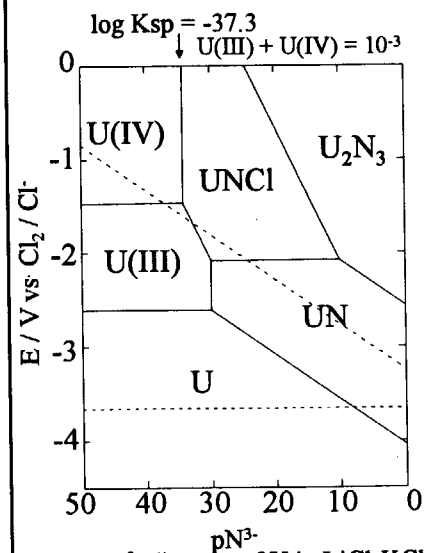
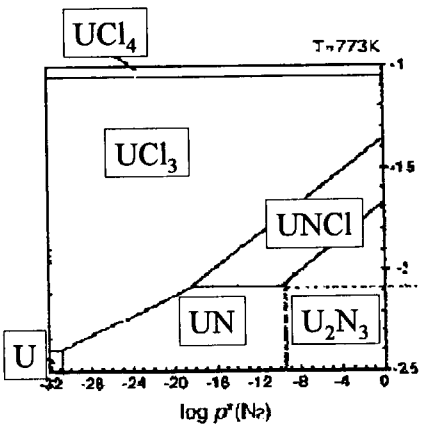


Fig. E-pN^{3-} diagram of U in LiCl-KCl at 773 K.



T. Ogawa , F. Kobayashi , T. Sato , R.G. Haire
J. Alloys and Compounds, 271–273 (1998) pp.347–354

実験

<u>溶融LiCl-KCl中における非化学量論組成窒化物の形成とその溶解挙動</u>

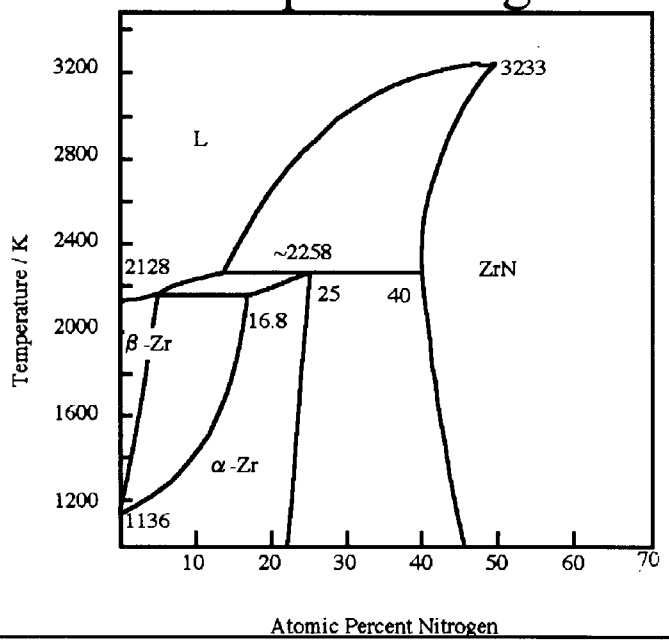
モデルケース：窒化ジルコニウム

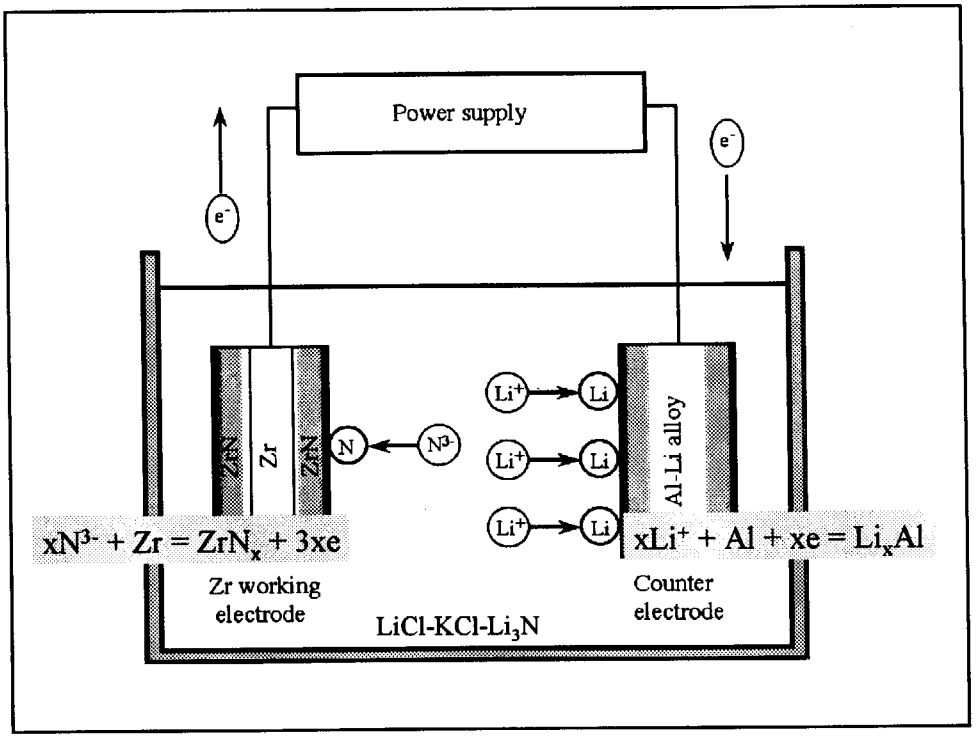
・電解電位と組成の関係

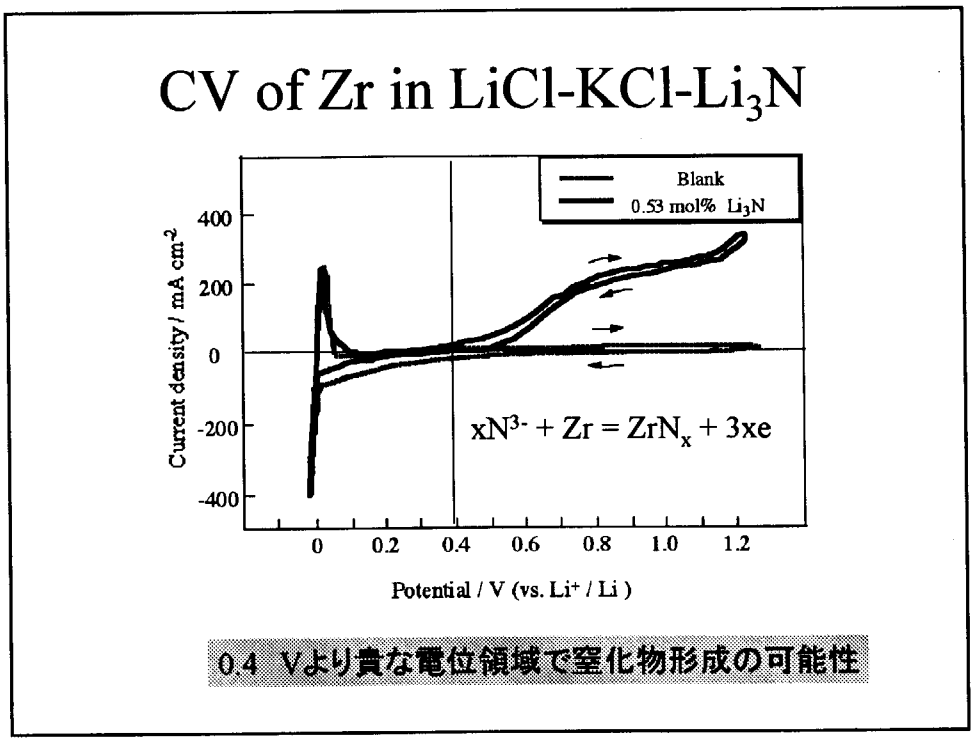
・組成と溶解挙動

・熱化学データとの比較

Zr-N phase diagram




Power supply
e⁻
e⁻
ZrN
Zr
ZrN
N
N3-
Li+
Li
Li+
Li
Li+
Li
Al-Li alloy
xN3- + Zr = ZrNx + 3xe
xLi+ + Al + xe = LixAl
Zr working electrode
Counter electrode
LiCl-KCl-Li3N


CV of Zr in LiCl-KCl-Li3N
Blank
0.53 mol% Li3N
400
200
0
-200
-400
Current density / mA cm-2
xN3- + Zr = ZrNx + 3xe
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
Potential / V (vs. Li+ / Li)
0.4 Vより貴な電位領域で窒化物形成の可能性

ZrN外観

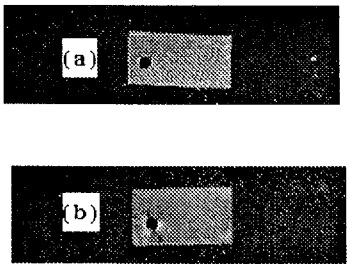
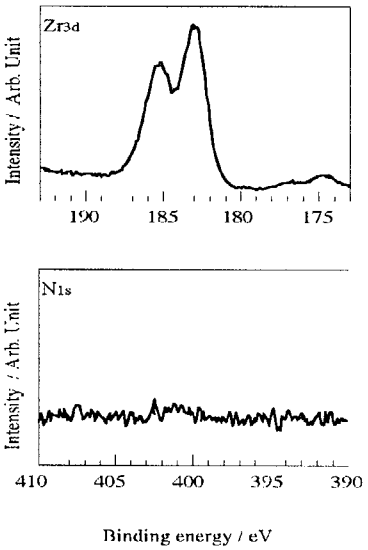


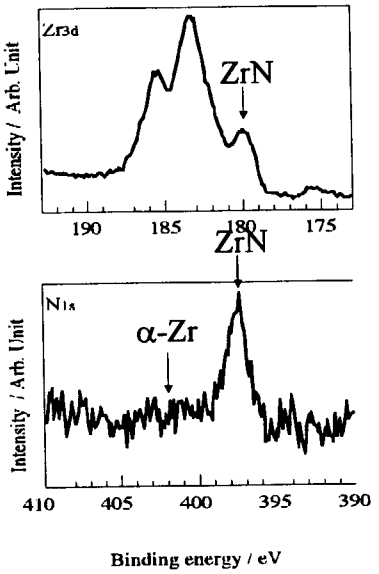
Fig. Surface images of Zr electrode (a) before and (b) after potentiostatic electrolysis at 1.0 V for 1.5 h in LiCl-KCl containing 0.5 mol% Li_3N at 723 K.

XPS 0.2 V



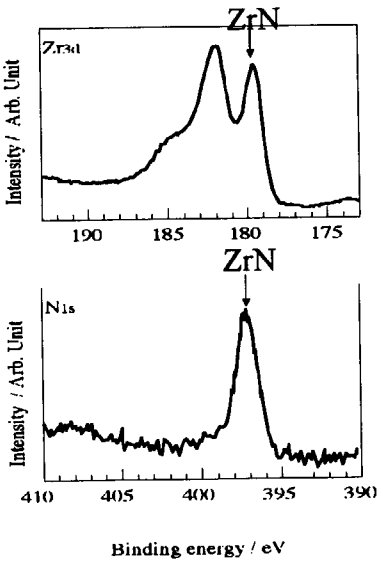
→窒化物形成せず

XPS 0.8 V



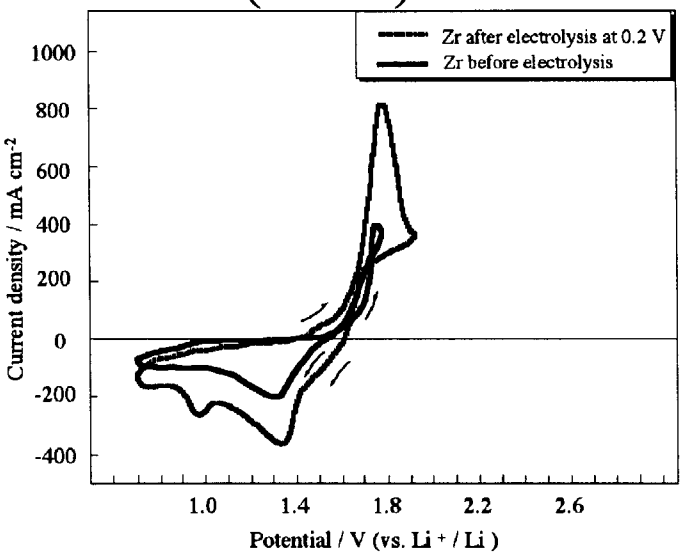
→ ZrN、α-Zrの混合相

XPS 1.0 V



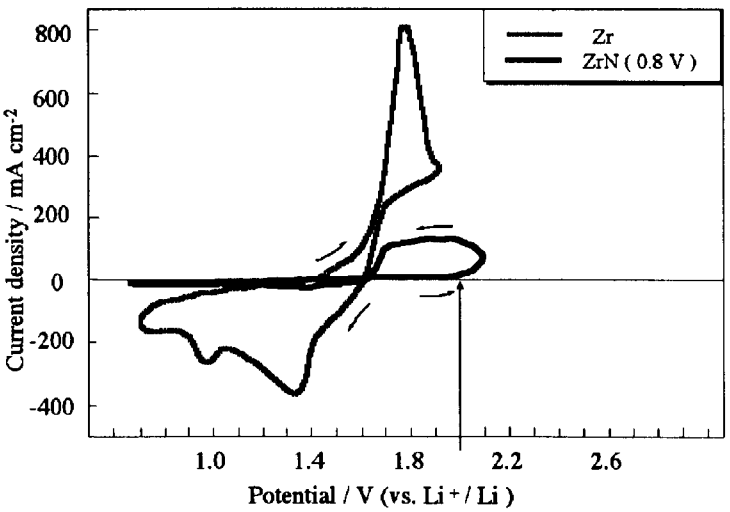
→ ほぼZrNのみ

CV of Zr (0.2 V) in LiCl-KCl

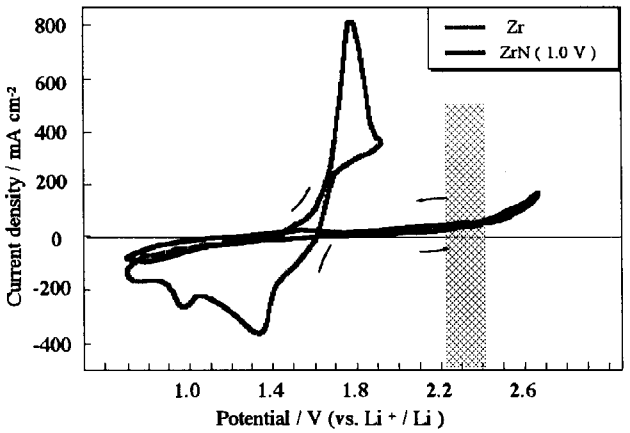


→Zrと同様の溶解挙動

CV of Zr (0.8 V) in LiCl-KCl



CV of Zr (1.0V) in LiCl-KCl



2.2 ～2.4 V→定常電流

$ZrN = Zr(IV) + ½ N_2 + 3e$

熱力学データの比較

Cation fraction : Zr(IV) =10^{-2}

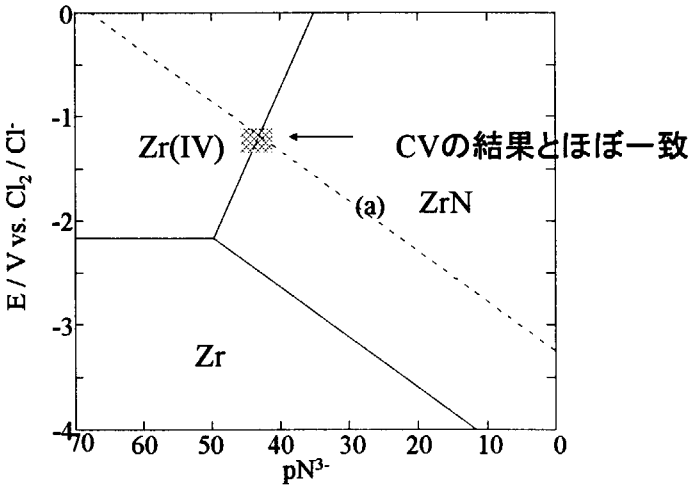


Fig. E-pN^{3-} diagram of Zr in LiCl-KCl eutectic melt at 723 K.

今後の課題

Sm等の希土類窒化物等についてデータの蓄積

溶解挙動の速度論的観点からの検討

溶融塩構造と物性シミュレーション

日本原子力研究所 物質科学研究部
岡本 芳浩、 矢板 毅、 湊 和生

構造解析研究は、本当に乾式再処理技術開発に必要か？

ワークショップ：融体構造解析のシーズとニーズを探る
(2002年8月東工大)

融体構造がさまざまな物性と密接な関係がある以上、必要であるという認識

問題と思われる点

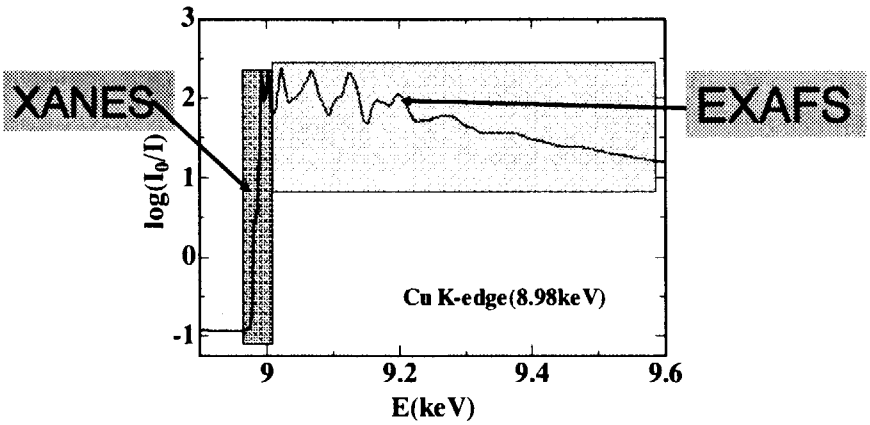
(1)構造解析研究者の中に、乾式再処理のプロセス及びその研究の最前線の状況を把握している人間がどれだけいるか？

(2)溶融塩の構造解析研究者の数の世界的な減少傾向

放射光XAFSなどの構造解析研究がどう役に立ちそうか知ってもらう努力をする必要がある。

XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)

X線吸収スペクトルの吸収端以降に現れる、電子構造(XANES)や原子配置(EXAFS)によって起因する微細構造



測定時間：1サンプル・1スキャンが15分程度

原研における溶融塩の放射光XAFS研究

1997年　KEK-PF(BL27B)にて予備測定開始

1998年　電気炉設計＆高温測定開始

1999年　融体測定開始＆セルの改良

2000年　SPring-8(BL11XU)利用開始

2001年　KEK-PFにてウラン塩化物融体測定

2002年　高温融体XAFSデータ解析の検討

2003年　反応等観察のためにその場測定系への拡張

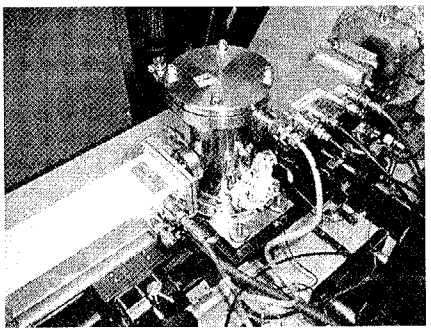
放射光XAFSの乾式再処理研究への適用

Molten Salt XAFS measurement

KEK, Photon Factory, BL27B

Energy : 5-20keV

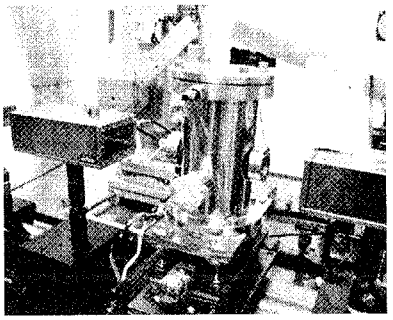
U, Th, ^{237}Np, ^{243}Am, ^{244}Cm, ^{248}Cm, ^{99}Tc



SPring-8 BL11XU

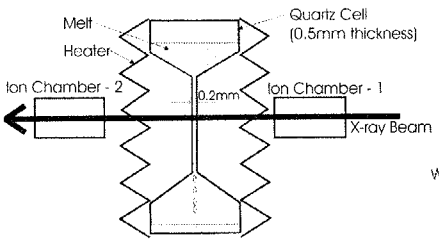
Energy : 15-70keV

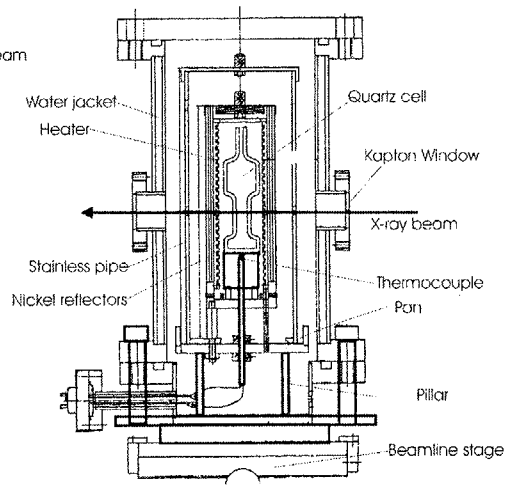
Lanthanide etc.



JAERI-Tokai, Department of Materials Science

XAFS measurement system & furnace





Y.Okamoto et al.,

Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. A, **487**(2002) 605-611.

XAFS測定におけるサンプルの制限について

(1)サンプルの厚みが吸収端の種類により決まってしまう

15-20keV(Y K-edge, U L_3-edge)

3塩化物換算で、トータル0.1m前後

25-30keV(Cd K-edgeなど)

2塩化物換算で、トータル0.2mぐらい

40keV以上(ランタノイド元素のほとんど)

3塩化物換算で、トータル0.5mm程度まで

(2)透過法による測定では、2つの検出器の間にサンプルを挟むために、使用する電気炉に幾何学的な制限がある。2つの検出器の間隔は離れ過ぎないようにする。

(例)本研究で設計した電気炉は、長さが15cm程度。

測定実績のある吸収端と溶融塩サンプルについて

E(keV)

10 $ZnBr_2$

15 $PbCl_2$, $LaBr_3$, YBr_3, RbBr, $ZnBr_2$

RbCl, RbBr, $SrCl_2$

20 $ZrCl_4$, UCl_3, YCl_3, YBr_3

25 $CdCl_2$

30

35

40 $LaCl_3$

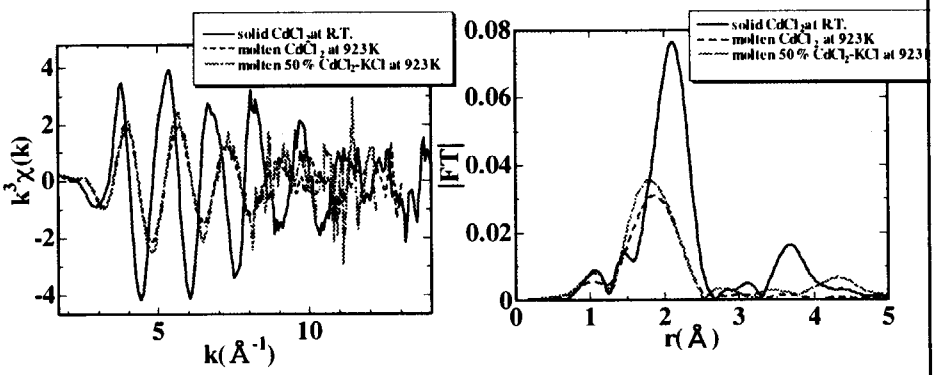
45

他に測定可能と思われる主な元素

Ba, Bi, Cs, ランタノイド元素

Cmまでのアクチノイド元素

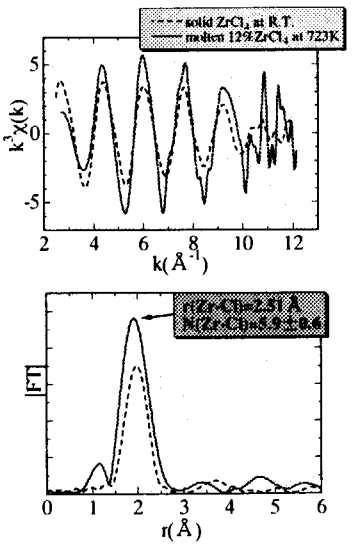
Molten Salt XAFS －Molten $CdCl_2$

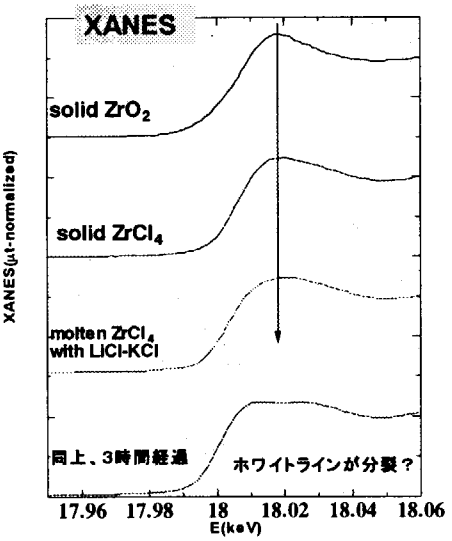


(solid) 6-fold, r(Cd-Cl)=2.62Å

(melt) 4-fold, r(Cd-Cl)=2.49Å

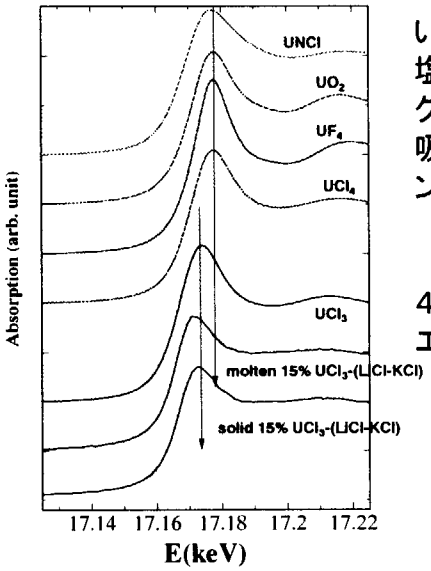
Molten Salt XAFS －Molten $ZrCl_4$ in LiCl-KCl





試料容器であるSiO_2との反応

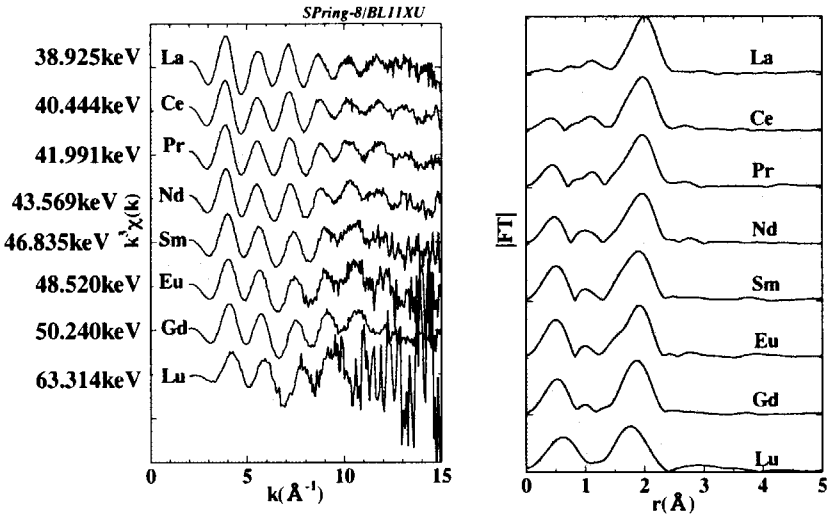
Molten Salt XAFS – Uranium Comounds



いくつかの標準物質及び溶融塩系のデータについて、バックグランドを補正し、規格化した吸収スペクトルのホワイトラインを比較したもの。

4価に比べて3価の場合は低エネルギー側にシフトしている。

High-energy XAFS over 40keV



XAFS data of 0.2M MCl_3 solution at BL11XU, Spring-8

Molten Salt XAFS – simulation work

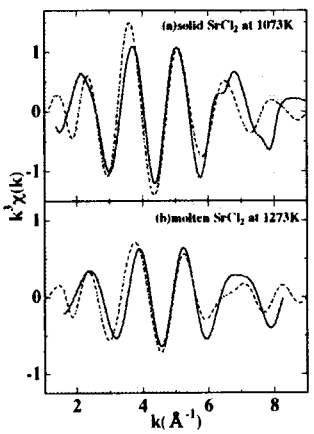
(1)GNXAS developed by Di Cicco and Filipponi
XAFSデータ解析パッケージ
分子動力学計算結果から、XAFSを計算するプログラムがある

(2)MD + FEFF computation
分子動力学計算結果をXAFSシミュレーションコードに直接使う
Y.Okamoto et al, J.Non-Cryst. Sol., in press.

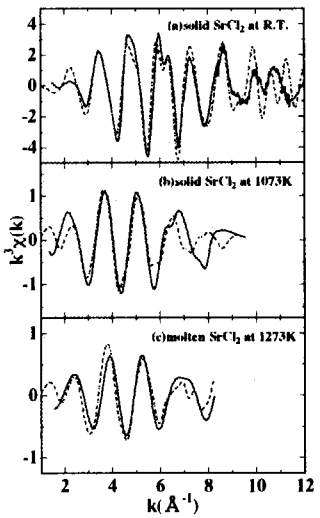
(3)Reverse Monte Carlo method
回折実験では広く使われている解析手法。XAFSデータ解析には若干無理がある?
S.R.Gurman & R.L.McGreevy, J.Phys.:Condens. Matter 2(1990)9463-9473.
M.Winterer, J.Appl.Phys., 88(2000)5635-5644.

Simulation of Molten Salt XAFS with MD calculation

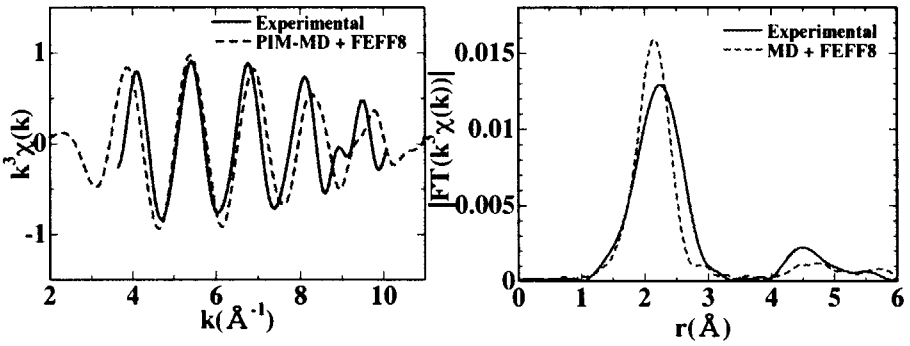
(1)GNXAS package
(developed by Di Cicco & Filipponi)



(2)Combinational use of the MD output and FEFF



Molten $LaCl_3$: PIM-MD ＋ FEFF8 results



Pair potentials used in the PIM-MD was optimized by XRD result

5000 times FEFF computations were performed

溶融塩の物性とシミュレーションについて

with Prof.Madden(Oxford Univ.)

(1)XAFSや回折データに基づく、分子動力学計算の最適化

XAFSと回折結果の両方を満足するモデルの模索

(2)大統計量を要する計算の実施ー原研・計算機センター

並列計算技術の導入：すでに計算実施中

・LiCl－KCl共晶塩融体中の金属イオンの拡散係数

・粘性率及び電気伝導度の計算

蛍光法による溶融塩XAFS測定(計画)

現在採用している透過法では、

・試料の形状(厚み)に制限がある

・吸収の大きな元素に混じった他元素の測定ができない

(例：$PbCl_2$-RbCl中のRbなど)

といった欠点がある。蛍光法にすると、

・試料の形状の制限が事実上無くなる。

・希薄成分でも測定が可能(数ミリモル程度まで可能)

といった点で問題は解決される。しかし、

・電気炉の中腹に蛍光測定用の穴が開くために炉の性能に影響がある。

・炉体からの散乱など、蛍光測定の性能低下につながりやすい。

といった問題が考えられ、その解決を目指す。

溶融塩の放射光XAFS技術が乾式再処理技術開発においてどのように役に立つか?

(1)測定時間の短さを活用した反応追跡

(2)蛍光法を利用した微量成分の分析

測定可能な元素：X線の吸収端が、10～60keVにある元素

測定時間：1つの吸収スペクトルに約15分程度

サンプルのスペース：ビーム軸(Z)方向に150mm

X,Y軸方向はハッチの許す限り、制限なし

サンプル容器：現在は石英を使用。しかし、X線が通るのであれば特に制限はなし。

最高測定温度：1273K

得られる情報：特定元素周りの構造情報、構造的な対称性、原子価

溶融塩の密度測定の重要性：$TbCl_3$を例にして

溶融$TbCl_3$の中性子回折データがMD計算でどうしても再現できない！密度をoverestimateしているからじゃないのか？というMadden教授からの指摘。

Dear Yoshihiro,

I hope all is well with you. I am trying to complete some work on the trivalent metal halide systems, looking at dynamical properties as well as the structures. One of the systems with which **we have had most difficulty is TbCl3**,

（中略）

In fact, we can reproduce the (diffraction) data very well, with a sensible potential, but only if we use a density which is lower than the one that Philip reported. Otherwise,
we cannot invent a potential which will reproduce this data as well as for all the other systems.

（中略）

Paul

Prof. P.A. Madden,
Physical and Theoretical Chemistry Lab.,
Oxford University,

溶融$TbCl_3$の密度：今まで報告なし

Dr.Salmonの推定値：　3.6012g/cm³

γ線減衰法での測定値：3.5142 g/cm³

(T.Sato & Y.Okamoto, Z.Naturforsch. 投稿中)

謝辞（共同研究及び協力者）

本橋　治彦　(スプリングエイトサービス)

塩飽　秀啓　(原研・放射光科学研究センター)

成田　弘一　(産業技術総合研究所)

小林　克己　(高エネルギー加速器研究機構)

宇佐美　徳子　(高エネルギー加速器研究機構)

Paul A. Madden　(オックスフォード大学)

岩舘　泰彦　(千葉大学)

福島　和子　(千葉大学)

松浦　治明　(東京工業大学)

佐藤　忠(原研・国際原子力総合技術センター)

第2回「溶融塩技術と計算シミュレーション」ワークショップ

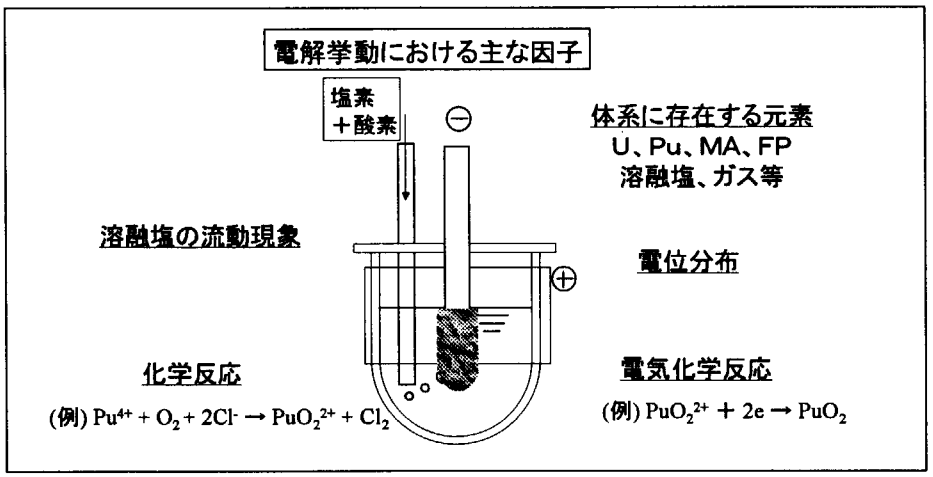
酸化物顆粒燃料乾式再処理シミュレーションコードの開発

2002年12月3日

日本原子力研究所、 東北電力(株)、 東京電力(株)、
日本原子力発電(株)、 (株)東 芝

発表者: (株)東芝 水口浩司

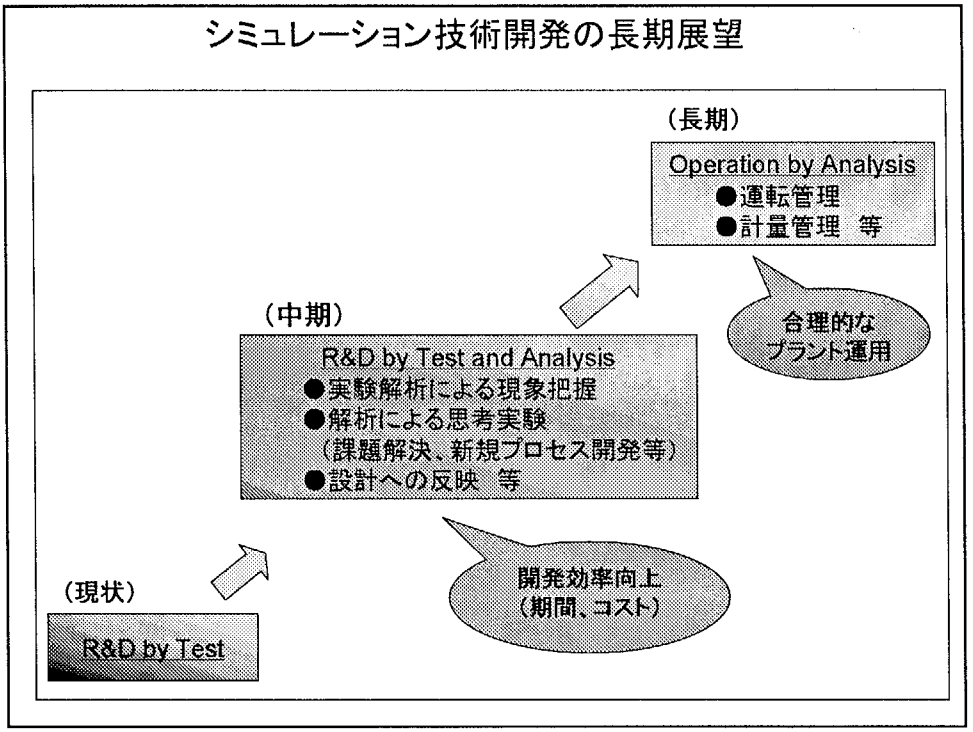
電 解 技 術 開 発 の 現 状

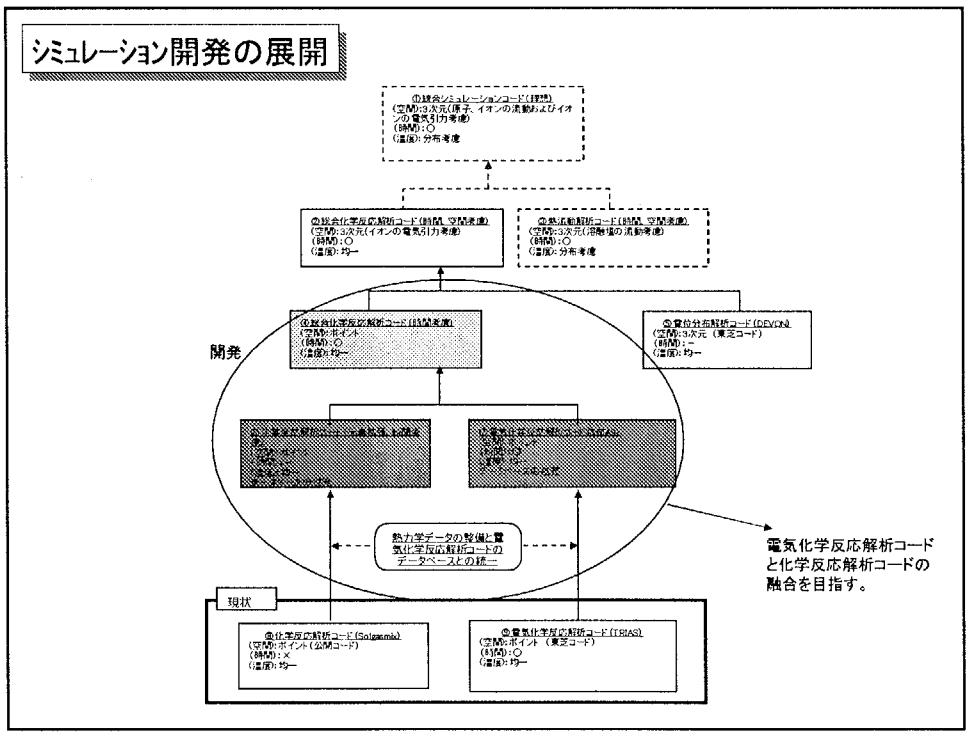


これまでの電解技術開発は実験が主体 (R&D by test)

⇩

種々の現象や元素が複雑に絡み合っており、実験のみでは効率的でない


シミュレーション技術開発の長期展望
（長期）
Operation by Analysis
●運転管理
●計量管理 等
合理的な
プラント運用
（中期）
R&D by Test and Analysis
●実験解析による現象把握
●解析による思考実験
（課題解決、新規プロセス開発等）
●設計への反映 等
開発効率向上
（期間、コスト）
（現状）
R&D by Test


シミュレーション開発の展開
開発
熱力学データの整備と電気化学反応解析コードのデータベースとの統一
電気化学反応解析コードと化学反応解析コードの融合を目指す。
現状

シミュレーション開発の背景と目的

背景

電解中では、「電気化学反応」と「化学反応」の両方が起きており、MOX電解のような高度な電解を実現するためには、両方の反応挙動を把握する必要がある。

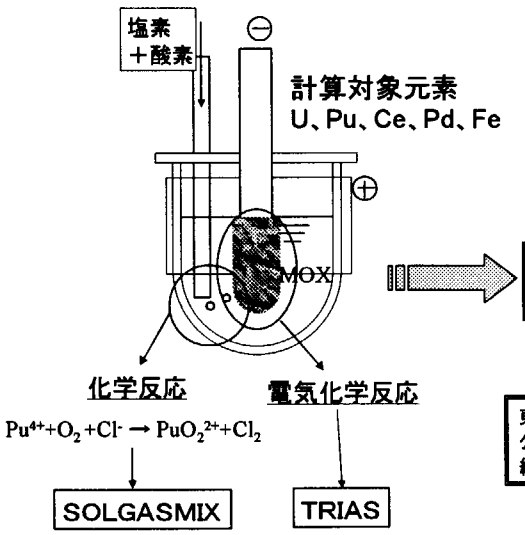
このような挙動を解析する際には両方の反応解析を行う必要があるが、現状では、両方の反応を同時に解析するツール（シミュレーションコード）が存在しない。

目的

電気化学反応解析コードと化学反応解析コードを融合したコードを作成し、電気化学反応と化学反応の同時解析を行えるツールとして、電解の高度化の実現を可能にすることを目指す。

シミュレーション技術開発の最近の成果

電気化学反応と化学反応の同時解析の必要性



MOX電解では、溶融塩中の組成が化学反応により刻々と変化する。

↓

TRIASでは、溶融塩組成は一定と考えて計算しているため、単独では解析不可能

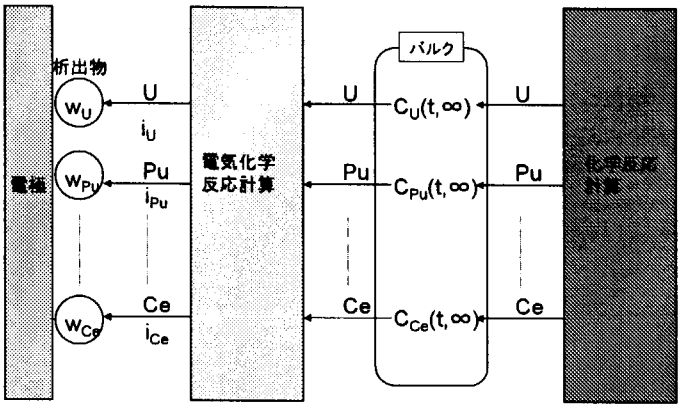
↓

電気化学反応と化学反応を同時に解析できるコードを開発

↓

東芝所有電気化学反応解析コードTRIASと、公開の化学反応解析コードSOLGASMIXを組み合わせる。

解析コード概念図

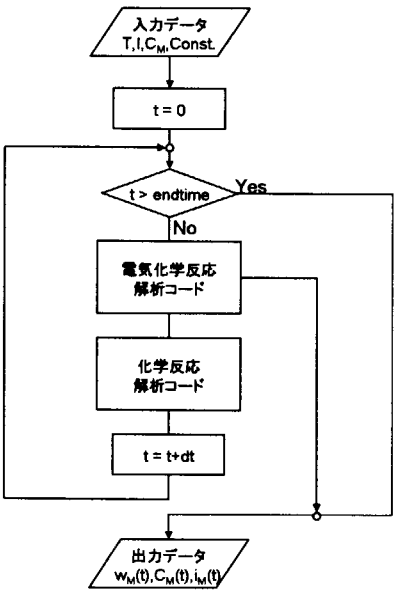


電流 $I = i_U + i_{Pu} + \ldots + i_{Ce}$ $\quad i_M = nFD\dfrac{C_M(t,\infty) - C_M(t,0)}{\delta}$ $\quad M=U,Pu,\ldots,Ce$

析出物量 $W = w_U + w_{Pu} + \ldots + w_{Ce} = \int_0^t \dfrac{M_M * i_M(t)}{nF}dt$ $\quad M=U,Pu,\ldots,Ce$

I：電解電流，W：析出量，i_M：元素Mに使用される電流，w_M：元素Mの析出量
$C_M(t,x)$：t=時間，x=電極間距離における元素Mの濃度，M_M：Mの原子(分子)量

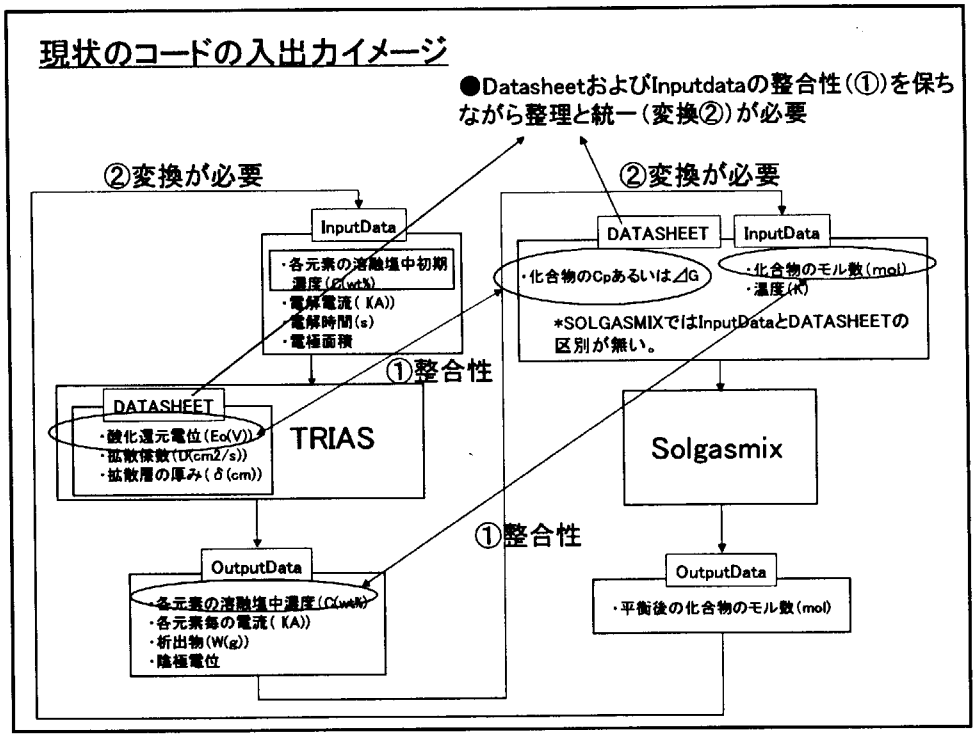
概略計算フロー

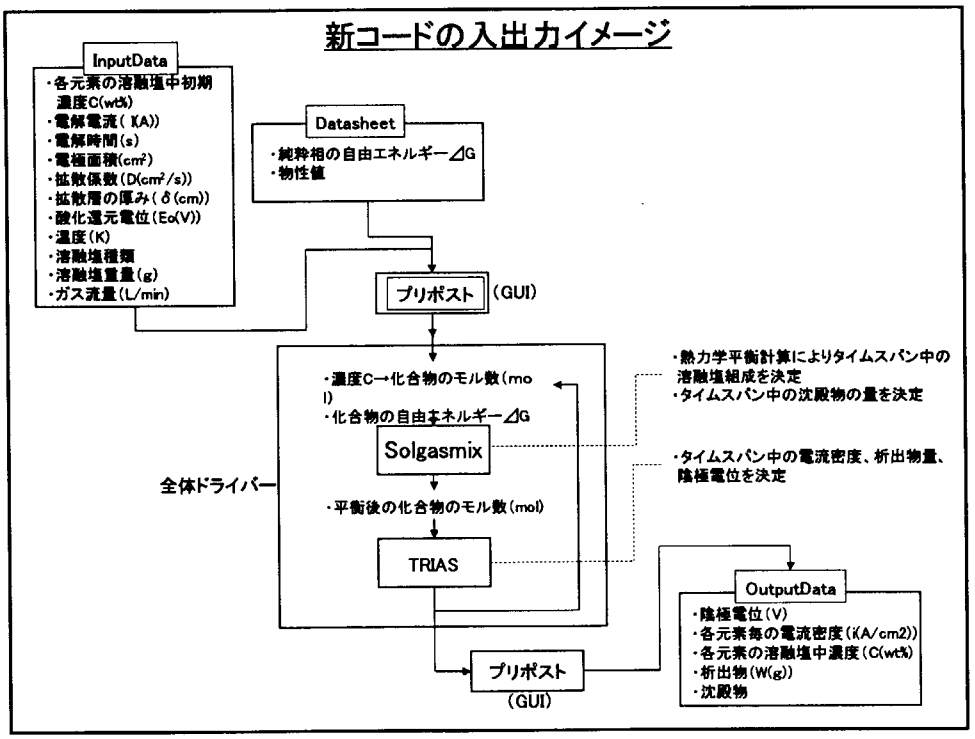


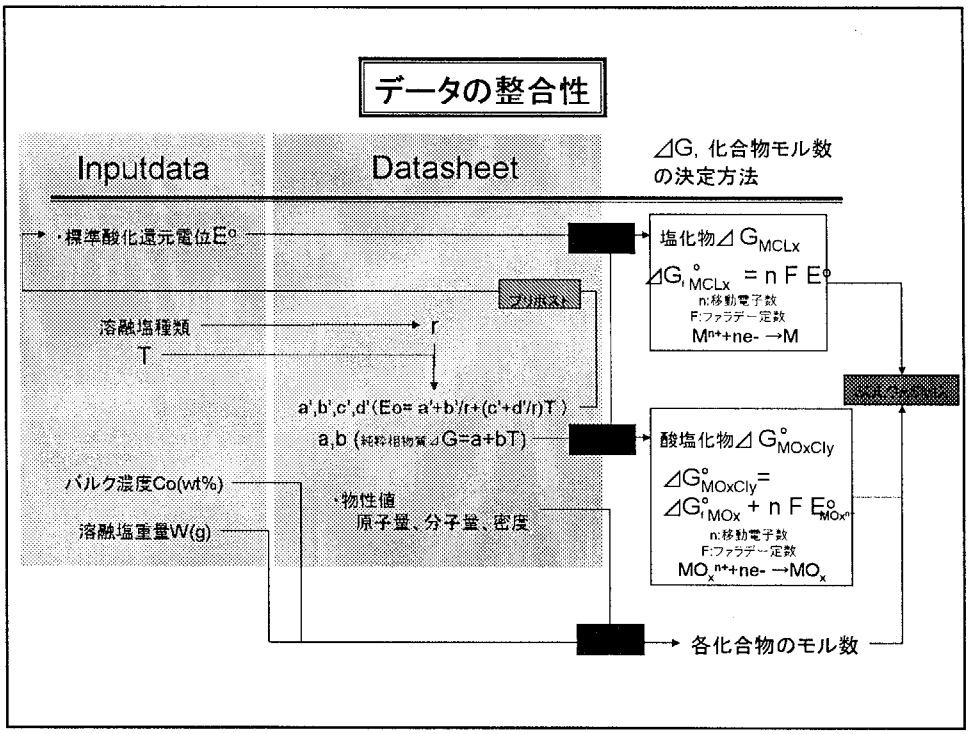
電気化学反応解析コード TRIAS	ネルンストの式と拡散電流の考え方で各元素に使われる電流を求める。東芝所有コード(TRIAS)を改訂する
化学反応解析コード	各化合物の自由エネルギーの総和の最小値になるように平衡量を求める。Solgasmixの考え方を用いプログラムの作成を行う

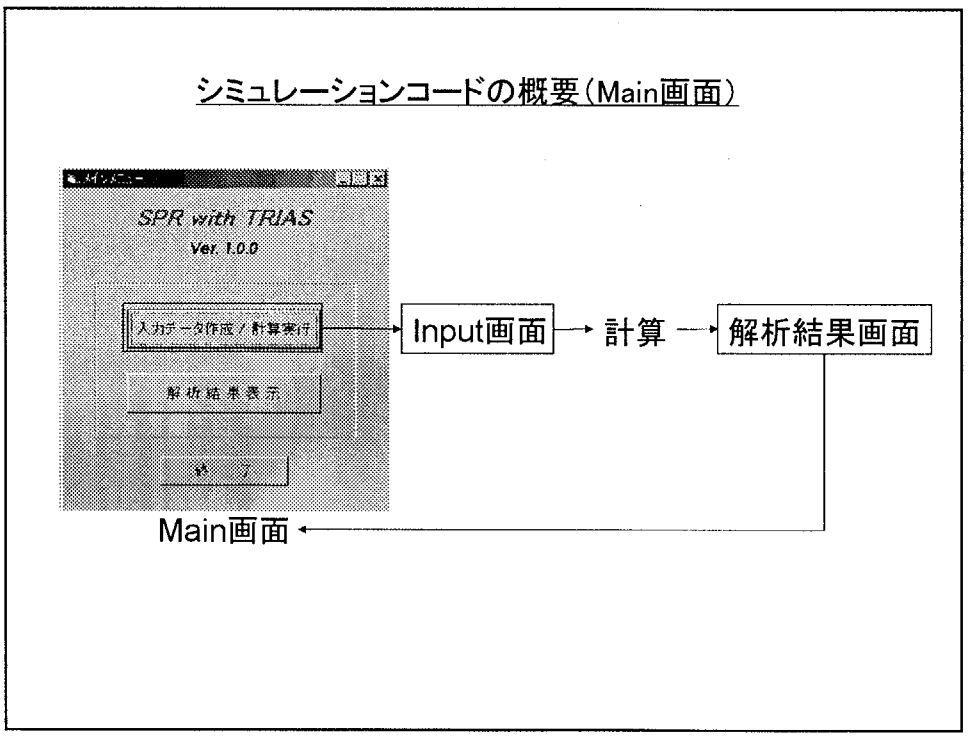
●入出力データをあわせる必要がある。

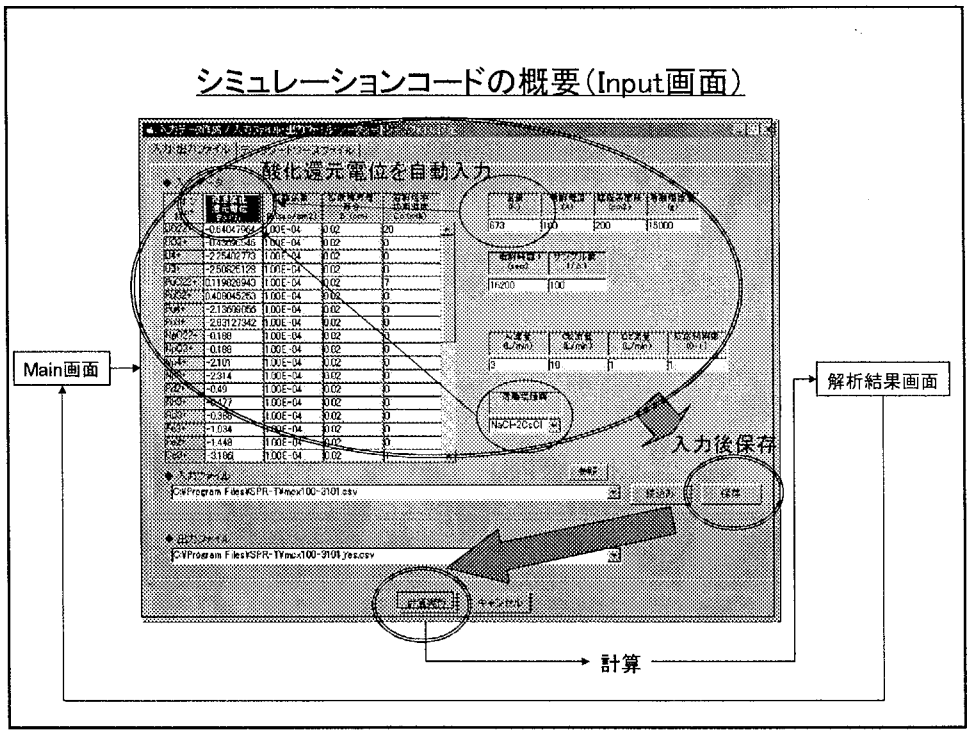
●データシートおよびインプットデータを統一する必要がある。

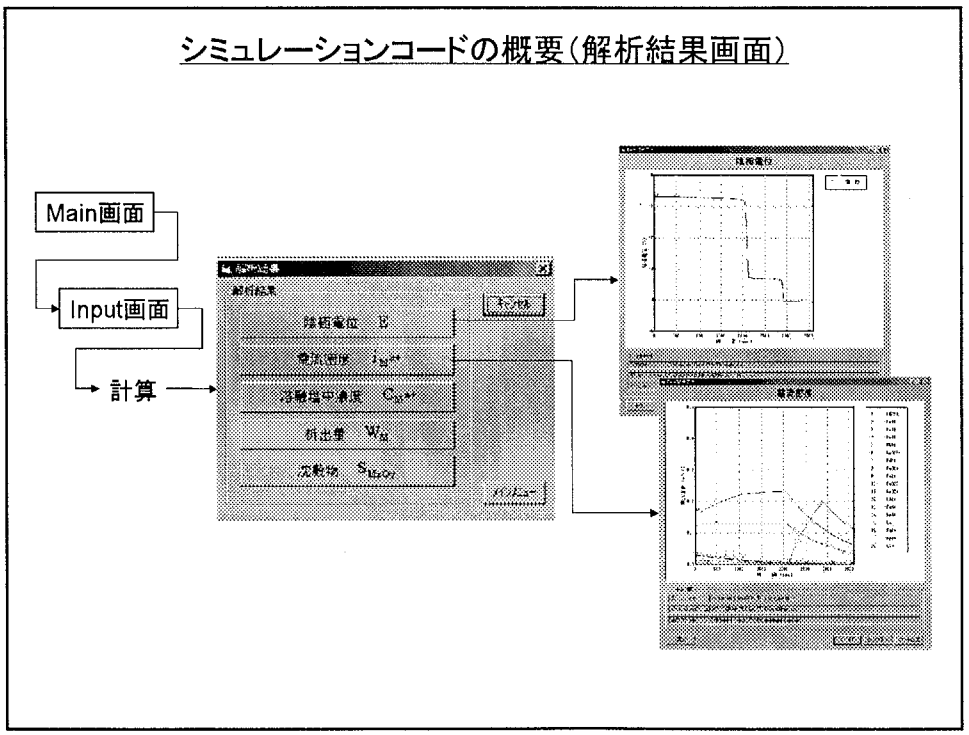

現状のコードの入出力イメージ
●DatasheetおよびInputdataの整合性(①)を保ちながら整理と統一(変換②)が必要
②変換が必要
②変換が必要
InputData
・各元素の溶融塩中初期濃度(C(wt%))
・電解電流(KA))
・電解時間(s)
・電極面積
DATASHEET
InputData
・化合物のCpあるいは⊿G
・化合物のモル数(mol)
・温度(K)
*SOLGASMIXではInputDataとDATASHEETの区別が無い。
①整合性
DATASHEET
・酸化還元電位(Eo(V))
・拡散係数(D(cm2/s))
・拡散層の厚み(δ(cm))
TRIAS
Solgasmix
①整合性
OutputData
・各元素の溶融塩中濃度(C(wt%))
・各元素毎の電流(KA))
・析出物(W(g))
・陰極電位
OutputData
・平衡後の化合物のモル数(mol)

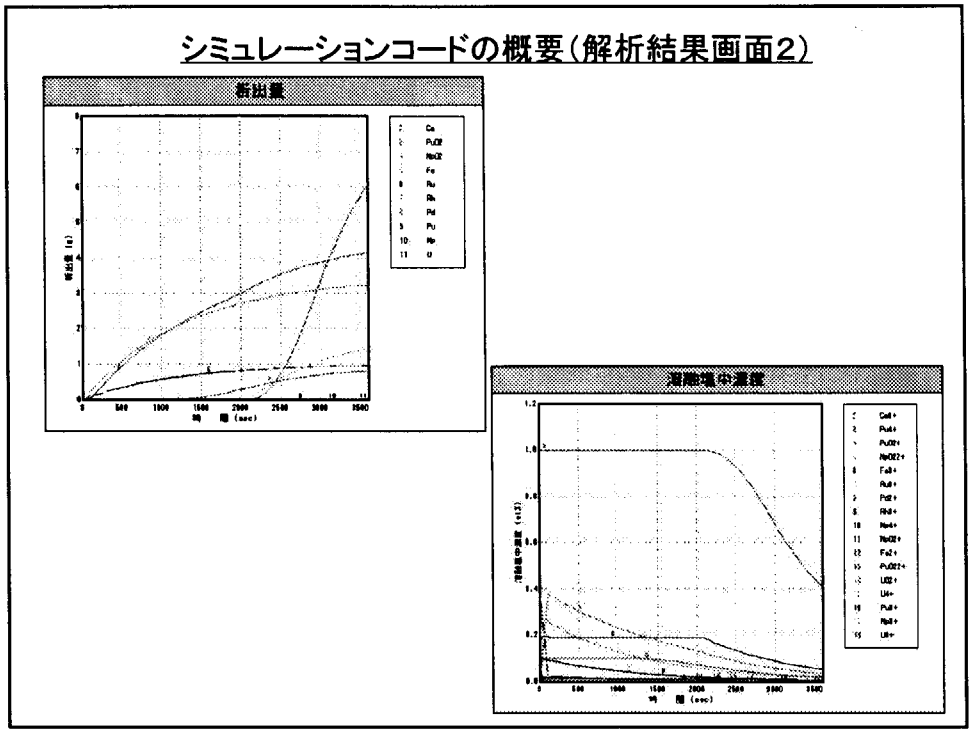

新コードの入出力イメージ
InputData
・各元素の溶融塩中初期濃度C(wt%)
・電解電流(KA))
・電解時間(s)
・電極面積(cm²)
・拡散係数(D(cm²/s))
・拡散層の厚み(δ(cm))
・酸化還元電位(Eo(V))
・温度(K)
・溶融塩種類
・溶融塩量量(g)
・ガス流量(L/min)
Datasheet
・純粋相の自由エネルギー⊿G
・物性値
プリポスト
(GUI)
・濃度C→化合物のモル数(mol)
・化合物の自由エネルギー⊿G
Solgasmix
・平衡後の化合物のモル数(mol)
TRIAS
全体ドライバー
・熱力学平衡計算によりタイムスパン中の溶融塩組成を決定
・タイムスパン中の沈殿物の量を決定
・タイムスパン中の電流密度、析出物量、陰極電位を決定
プリポスト
(GUI)
OutputData
・陰極電位(V)
・各元素毎の電流密度(KA/cm2))
・各元素の溶融塩中濃度(C(wt%)
・析出物(W(g))
・沈殿物

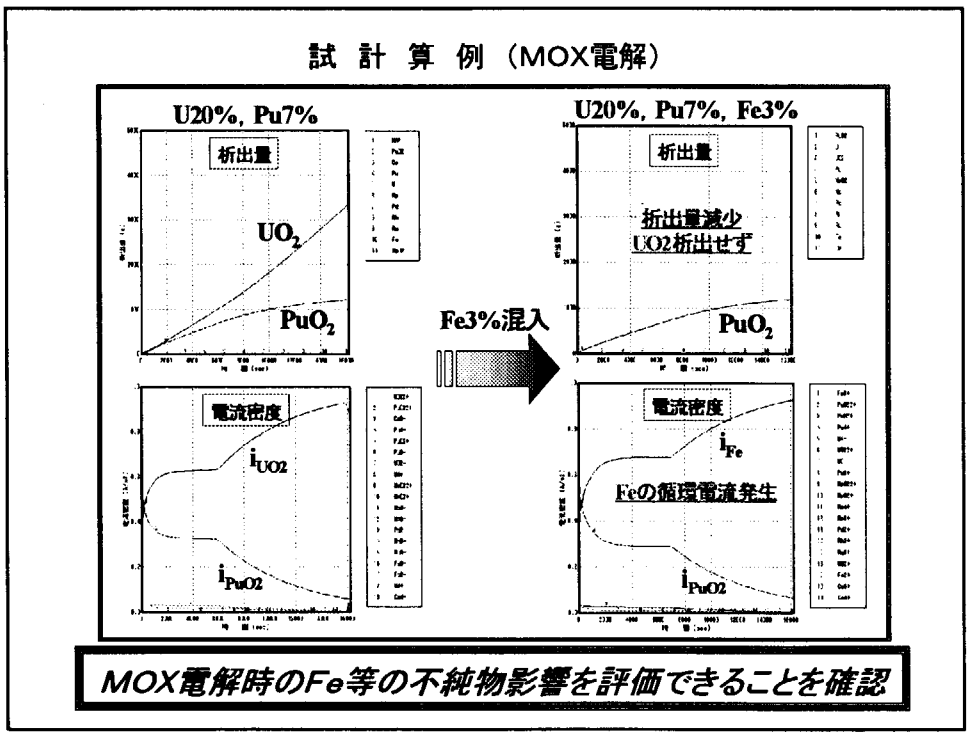

データの整合性
Inputdata
Datasheet
⊿G, 化合物モル数
の決定方法
・標準酸化還元電位E°
プリホスト
溶融塩種類
r
T
a',b',c',d'(Eo= a'+b'/r+(c'+d'/r)T)
a,b (純粋相物質⊿G=a+bT)
バルク濃度Co(wt%)
溶融塩重量W(g)
・物性値
原子量、分子量、密度
塩化物⊿ G_{MCLx}
⊿ G°_{MCLx} = n F E°
n:移動電子数
F:ファラデー定数
M^{n+}+ne- →M
酸塩化物⊿ G°_{MOxCly}
⊿ G°_{MOxCly}=
⊿ G°_{MOx} + n F $E^{\circ}_{MOx^n}$
n:移動電子数
F:ファラデー定数
MO_x^{n+}+ne- →MO_x
各化合物のモル数


シミュレーションコードの概要（Main画面）
SPR with TRIAS
Ver. 1.0.0
入力データ作成／計算実行
解析結果表示
Input画面
計算
解析結果画面
Main画面


シミュレーションコードの概要（Input画面）
酸化還元電位を自動入力
Main画面
解析結果画面
入力後保存
計算


シミュレーションコードの概要（解析結果画面）
Main画面
Input画面
計算


シミュレーションコードの概要（解析結果画面2）
析出量
溶融塩中濃度


試 計 算 例（MOX電解）
U20%, Pu7%
析出量
UO2
PuO2
電流密度
iUO2
iPuO2
Fe3%混入
U20%, Pu7%, Fe3%
析出量
析出量減少
UO2析出せず
PuO2
電流密度
iFe
Feの循環電流発生
iPuO2
MOX電解時のFe等の不純物影響を評価できることを確認

今 後 の 予 定

[H14年度]
●次の3核種の電気化学基礎データを実験取得中
　－ 貴金属FP :Pd
　－ 希土類FP :Ce
　－ 構造材成分:Fe
●MOX電解解析によるMOX電解挙動の評価

[H15年度以降(検討中)]
●解析コードの詳細化
　空間分布(化学反応、電位等)の取り込み
●電気化学基礎データの整備
　燃料核種、貴金属FP、希土類FP等
●実験解析によるコード検証

平成14年12月3日
第2回「溶融塩技術と計算シミュレーション」ワークショップ

TRU高温化学モジュール
TRU-HITEC

日本原子力研究所／東北電力(株)／
東京電力(株)／日本原子力発電(株)
共同研究

発表者　原研　林　博和

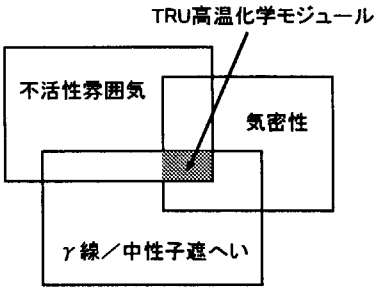
研究の背景

- プルトニウム利用
  - プルトニウム利用 → 超プルトニウム元素 (Am, Cm) の生成
  - ➢ 超プルトニウム元素含有燃料の挙動(照射中、中間貯蔵中)
- 再処理技術開発
  - 使用済み燃料中の超ウラン元素の濃度の増加に対応
  - 経済性が高く、使用済みMOX燃料にも適用できる再処理法
  - ➢ 水溶液に代えて溶融塩を用いた燃料の乾式再処理技術
- 廃棄物処理処分
  - 地層処分の負担軽減
    - ・長寿命核種の分離変換(マイナーアクチノイドのリサイクル)
  - ➢ Np, Am, Cm 含有燃料の製造、照射、再処理技術

⇨ 超ウラン元素(TRU)の挙動の理解と制御が必要

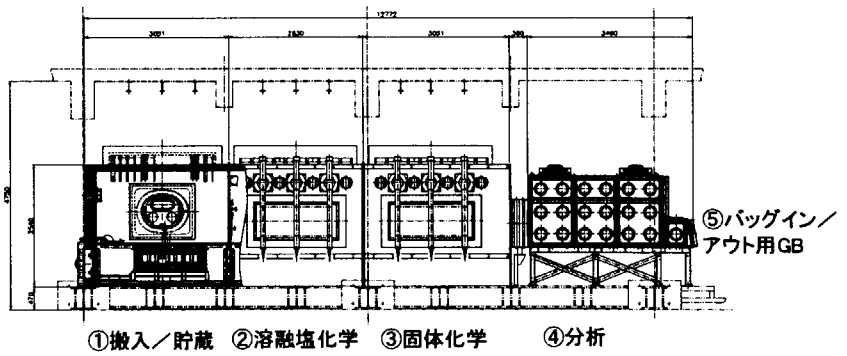
TRU高温化学モジュールの開発
実験設備の整備

- TRU高温化学モジュール
  TRUの高温化学実験設備
  - 高純度アルゴンガス雰囲気
  - 鉄及びポリエチレンの遮へい体
  - 気密セル
    - 原研のNUCEF実験棟Bに設置
    - 十分純度管理された環境で、AmやCmの高温化学を研究する設備が世界的にもほとんど存在しない
    - AmやCm については最も基礎的なデータさえ不足
  - 平成14年度に完成予定
  - Module for TRU High Temperature Chemistry: TRU-HITEC

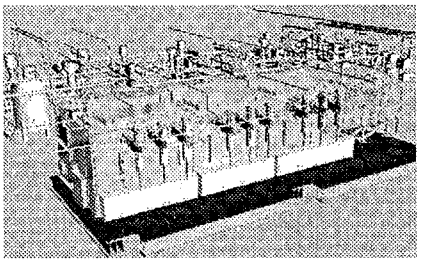


TRU高温化学モジュール
TRU-HITEC

- 鉄セル（鉄+ポリエチレン遮へい）3基
- グローブボックス（含鉛アクリル遮へい）1基
- 高純度アルゴンガス雰囲気（酸素＜ 1 ppm、露点＜ -70℃）
- 各種実験装置等（溶融塩電解槽、熱分析装置、高温X線回折装置等）

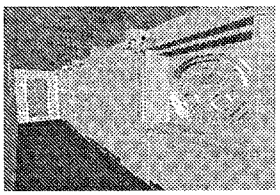


TRU高温化学モジュール
アクチノイド取扱量と主要な実験装置



RI、核燃料物質の取扱量

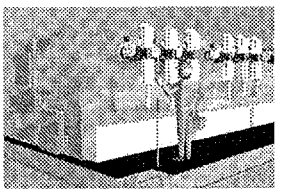
Am-241	10g
Am-243	0.2g
Cm-244	0.02g
Np-237	10g
Pu	50g
U	400g
使用済み燃料	0.1g



鉄セル 背面側

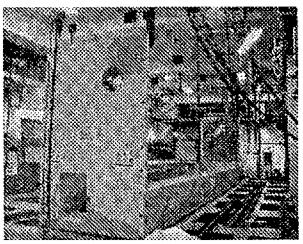
主要な実験装置

- 溶融塩電解槽
- 液体金属電極処理装置
- TRU塩化物調製装置
- TRU化合物熱分析装置
- 酸化還元反応測定装置
- 高温X線回折装置

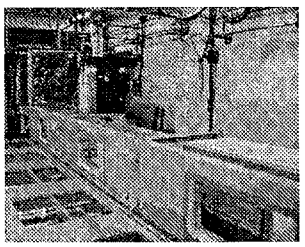


鉄セル 正面側

TRU高温化学モジュール
設置工事現場の様子

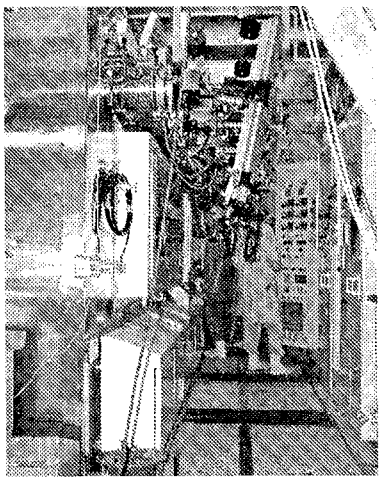


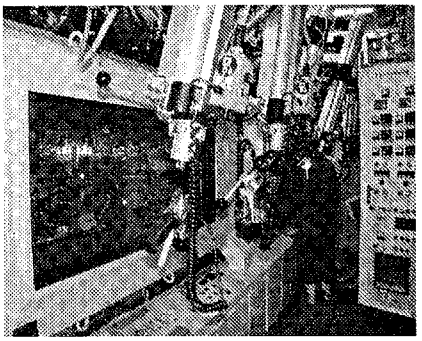
鉄セル 正面側



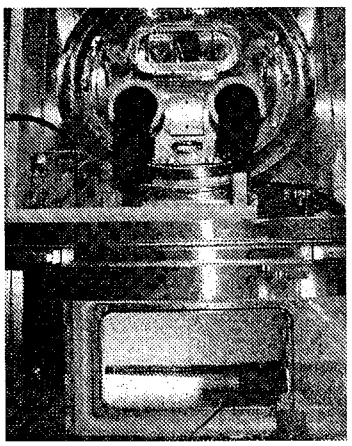
鉄セル 背面側

TRU高温化学モジュール
設置工事現場の様子（正面）

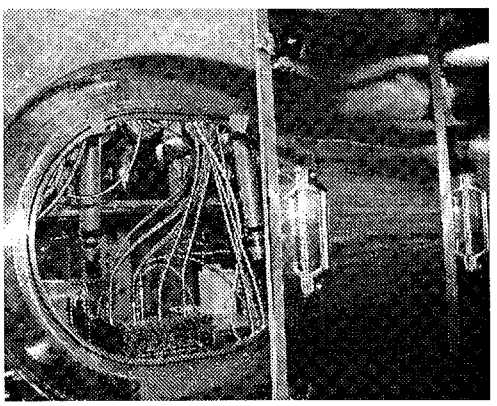




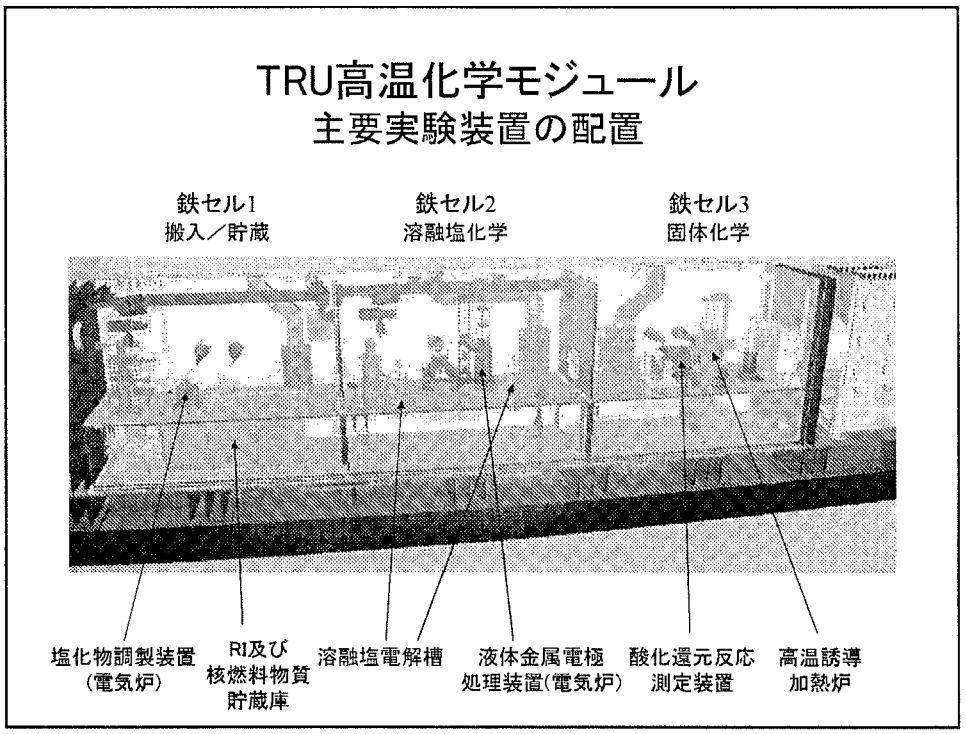
TRU高温化学モジュール
設置工事現場の様子（背面）

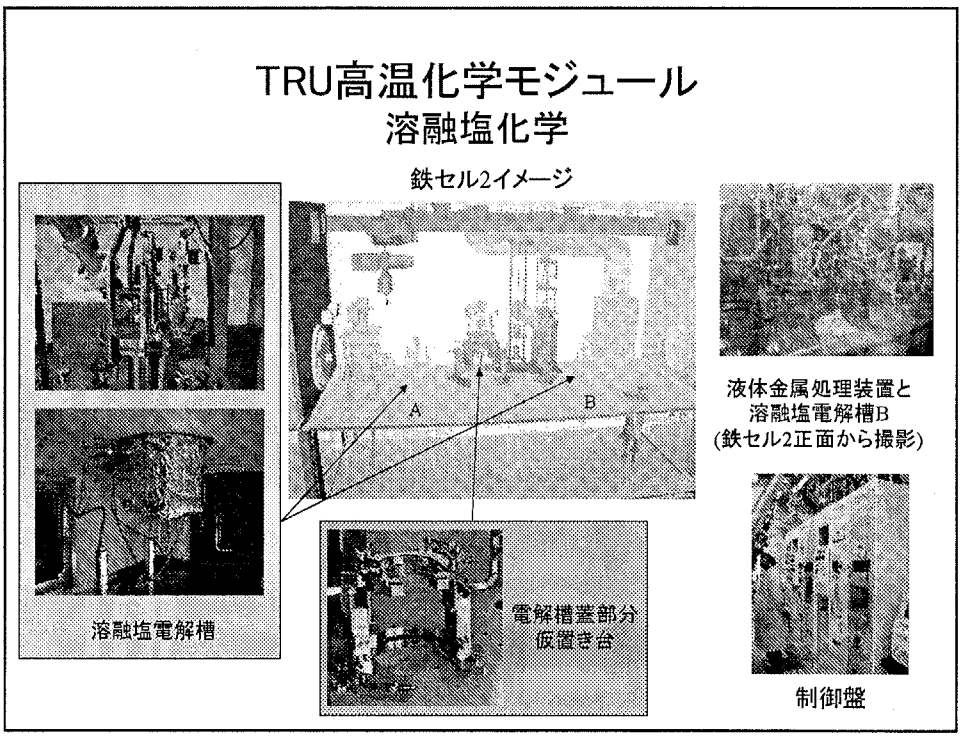


鉄セル2 背面側

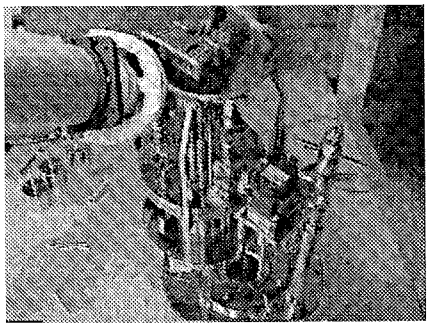


鉄セル3 背面側

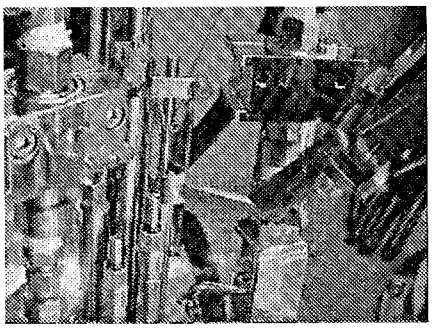

TRU高温化学モジュール
主要実験装置の配置
鉄セル1
搬入／貯蔵
鉄セル2
溶融塩化学
鉄セル3
固体化学
塩化物調製装置
(電気炉)
RI及び
核燃料物質
貯蔵庫
溶融塩電解槽
液体金属電極
処理装置(電気炉)
酸化還元反応
測定装置
高温誘導
加熱炉


TRU高温化学モジュール
溶融塩化学
鉄セル2イメージ
A
B
溶融塩電解槽
電解槽蓋部分
仮置き台
液体金属処理装置と
溶融塩電解槽B
(鉄セル2正面から撮影)
制御盤

TRU高温化学モジュール
溶融塩電解槽のモックアップ試験の様子



小型クレーンを用いた電解槽蓋部
(電極等設置済み)の設置



マニプレーターによる
電極位置の固定

乾式再処理におけるTRU挙動基礎データ
文献調査

- 酸素共存下での溶融塩中の元素挙動データが不十分
  - 熱力学的特性
  - 電気化学的特性
  - 速度論的特性
- Am、Cm についてのデータがほとんどない
- TRU元素の酸塩化物のデータ(金属-O-Cl系)が不十分
- 貴金属元素、被覆管構成元素の挙動データが不十分
- 報告データ間の不一致がある

溶融塩中の元素挙動データの整備状況

	NaCl-KCl	NaCl-2CsCl	必要データ
U	●	●	
Pu	●	●	
Np			酸化還元電位 酸塩化物挙動 拡散係数等
Am	▲	▲	
Cm			
Pd	▲	▲	酸化還元電位 拡散係数等
Rh		▲	
Ru	▲		
Ce	▲	▲	酸化還元電位 拡散係数等
Nd			
La			
Sm	▲	▲	
Pr			
Gd			
Zr	●		酸化還元電位 拡散係数等
Fe	▲	▲	
Cr	▲	▲	
Ni	●		

乾式再処理におけるTRU挙動基礎データ
試験計画

- 酸素共存下での溶融塩中のTRU挙動データの取得
  - アメリシウム
  - プルトニウム
  - キュリウム

  – E-pO^{2-} 図（TRU酸塩化物等の酸化還元電位）
  – TRUイオンの拡散係数
    - ➢ 電位差滴定（酸化物イオンセンサー）
    - ➢ 電位測定
    - ➢ サイクリックボルタモグラム、クロノポテンショメトリー等

      » 平成15年度前半　コールド試験実施
      » 平成15年度後半から　ホット試験開始の予定

まとめ

- TRU高温化学モジュール（TRU-HITEC）
  – 高純度アルゴンガス雰囲気
  – 鉄・ポリエチレン遮へい体
  – 気密ホットセル
- 14年度末：TRU-HITEC完成
- 15年度から：TRU-HITECでの実験を開始
  – TRU挙動基礎データの取得

国際単位系 (SI) と換算表

表 1　SI 基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表 2　SI と併用される単位

名称	記号
分，時，日	min, h, d
度，分，秒	°, ′, ″
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$1\ \mathrm{eV} = 1.60218 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$

$1\ \mathrm{u} = 1.66054 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$

表 5　SI 接頭語

倍数	接頭語	記号
10^{18}	エクサ	E
10^{15}	ペタ	P
10^{12}	テラ	T
10^{9}	ギガ	G
10^{6}	メガ	M
10^{3}	キロ	k
10^{2}	ヘクト	h
10^{1}	デカ	da
10^{-1}	デシ	d
10^{-2}	センチ	c
10^{-3}	ミリ	m
10^{-6}	マイクロ	μ
10^{-9}	ナノ	n
10^{-12}	ピコ	p
10^{-15}	フェムト	f
10^{-18}	アト	a

表 3　固有の名称をもつ SI 組立単位

量	名称	記号	他の SI 単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s^{-1}
力	ニュートン	N	$m \cdot kg/s^2$
圧力，応力	パスカル	Pa	N/m^2
エネルギー，仕事，熱量	ジュール	J	N·m
工率，放射束	ワット	W	J/s
電気量，電荷	クーロン	C	A·s
電位，電圧，起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m^2
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	℃	
光束	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m^2
放射能	ベクレル	Bq	s^{-1}
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表 4　SI と共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バーン	b
バール	bar
ガル	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

$1\ \text{Å} = 0.1\ \mathrm{nm} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$

$1\ \mathrm{b} = 100\ \mathrm{fm}^2 = 10^{-28}\ \mathrm{m}^2$

$1\ \mathrm{bar} = 0.1\ \mathrm{MPa} = 10^5\ \mathrm{Pa}$

$1\ \mathrm{Gal} = 1\ \mathrm{cm/s}^2 = 10^{-2}\ \mathrm{m/s}^2$

$1\ \mathrm{Ci} = 3.7 \times 10^{10}\ \mathrm{Bq}$

$1\ \mathrm{R} = 2.58 \times 10^{-4}\ \mathrm{C/kg}$

$1\ \mathrm{rad} = 1\ \mathrm{cGy} = 10^{-2}\ \mathrm{Gy}$

$1\ \mathrm{rem} = 1\ \mathrm{cSv} = 10^{-2}\ \mathrm{Sv}$

（注）

1. 表 1 − 5 は「国際単位系」第 5 版，国際度量衡局 1985 年刊行による。ただし，1 eV および 1 u の値は CODATA の 1986 年推奨値によった。
2. 表 4 には海里，ノット，アール，ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
3. bar は，JIS では流体の圧力を表わす場合に限り表 2 のカテゴリーに分類されている。
4. EC 閣僚理事会指令では bar，barn および「血圧の単位」mmHg を表 2 のカテゴリーに入れている。

換　算　表

力	N(=10^5dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘　度　1 Pa·s(N·s/m^2)=10 P(ポアズ)(g/(cm·s))

動粘度　1 m^2/s=10^4St(ストークス)(cm^2/s)

圧力	MPa(=10 bar)	kgf/cm^2	atm	mmHg(Torr)	lbf/in^2(psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062×10^3	145.038
	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322×10^{-4}	1.35951×10^{-3}	1.31579×10^{-3}	1	1.93368×10^{-2}
	6.89476×10^{-3}	7.03070×10^{-2}	6.80460×10^{-2}	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10^7erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778×10^{-7}	0.238889	9.47813×10^{-4}	0.737562	6.24150×10^{18}
	9.80665	1	2.72407×10^{-6}	2.34270	9.29487×10^{-3}	7.23301	6.12082×10^{19}
	3.6×10^6	3.67098×10^5	1	8.59999×10^5	3412.13	2.65522×10^6	2.24694×10^{25}
	4.18605	0.426858	1.16279×10^{-6}	1	3.96759×10^{-3}	3.08747	2.61272×10^{19}
	1055.06	107.586	2.93072×10^{-4}	252.042	1	778.172	6.58515×10^{21}
	1.35582	0.138255	3.76616×10^{-7}	0.323890	1.28506×10^{-3}	1	8.46233×10^{18}
	1.60218×10^{-19}	1.63377×10^{-20}	4.45050×10^{-26}	3.82743×10^{-20}	1.51857×10^{-22}	1.18171×10^{-19}	1

1 cal = 4.18605 J（計量法）

= 4.184 J　（熱化学）

= 4.1855 J（15 °C）

= 4.1868 J（国際蒸気表）

仕事率　1 PS（仏馬力）

= 75 kgf·m/s

= 735.499 W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270×10^{-11}
	3.7×10^{10}	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58×10^{-4}	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

（86 年 12 月 26 日現在）

第2回「溶融塩技術と計算シミュレーション」ワークショップ報告書

R100
古紙配合率100%
白色度70%再生紙を使用しています