



JAERI-Conf

JP0450456

2004-008



第3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

2004年4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、お申し越しください。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おこなっております。

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, 2004

編集兼発行 日本原子力研究所

第3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

(2004年4月9日受理)

溶融塩を利用した物質の創生や分離は、アルミ精錬に代表されるように、暮らしを豊かにするような大規模な産業に発展する可能性を秘めている。近年では、溶融塩を利用した使用済み核燃料の乾式再処理技術の開発が、経済性の向上の期待のもと、調査・研究が幅広く行われている。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いる。溶融塩技術の中においても、シミュレーション技術が盛んに利用されている。

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に、2003年12月16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約50名の参加のもと11件の講演があり、溶融塩の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。本報告書は、ワークショップで発表された11編の論文及び講演で使用された資料をとりまとめたものである。

**Proceedings of the 3rd 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 April 9, 2004)

Applications of molten salts technology to separation and synthesis of materials have a potential to give us a civilized life, for example aluminum refinement. Recently, much attention is given to the pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuels in the molten salt research field. On the other hand, 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 3rd Workshop on Molten Salts Technology and Computer Simulation at Tokai Research Establishment, JAERI on December 16, 2003. 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	酸化物電解 MOX 共析試験結果について	5
	(サイクル機構・明珍 宗孝)	
2.2	電中研/ITU の乾式再処理試験の概要	9
	(電中研・木下 賢介)	
2.3	窒化物燃料の乾式再処理における再窒化試験	17
	(原研・中園 祥央)	
2.4	Principles of the RIAR oxide pyroprocess	23
	(サイクル機構・Serguei Vavilov)	
2.5	電気化学法による塩化物浴中の安定化学種の検討	27
	(東北大・山村 力)	
2.6	溶融塩化物中での希土類金属およびその窒化物の電気化学挙動	39
	(京大・後藤 琢也)	
2.7	塩化物溶融塩中のランタニドおよびウランの吸光スペクトル	45
	(京大・藤井 俊行)	
2.8	溶融塩化物中の希土類イオンの挙動	51
	(原研・林 博和)	
2.9	乾式再処理シミュレーションの状況と今後の展開、議論のために	59
	(東電・小林 広昭)	
2.10	乾式再処理シミュレーション技術開発の現状	67
	(東芝・有江 和夫)	
2.11	電極境界層内における析出成分イオン対流拡散の数値解析	75
	(サイクル機構・堺 公明)	
3.	おわりに	83
付録 1	プログラム	84
付録 2	参加者リスト	86
付録 3	講演 OHP 資料集	89

Contents

1. Introduction -----	1
2. Presented Papers -----	3
2.1 MOX Codeposition Experiment of Oxide Electrowinning Process -----	5 (M.Myochin, JNC)
2.2 Experiment of Pyro-chemical Reprocessing in CRIEPI&ITU Joint Study -----	9 (K.Kinoshita, CRIEPI)
2.3 Renitridation in Pyro-reprocess of Nitride Fuel -----	17 (Y.Nakazono, JAERI)
2.4 Principles of the RIAR Oxide Pyroprocess -----	23 (S.Vavilov, JNC)
2.5 Electrochemical Analyses on Chemical Species in Molten Chloride Baths -----	27 (T.Yamamura, Tohoku University)
2.6 Electrochemical Behavior of Rare Earth Metals and their Nitrides in a Molten Chloride System -----	39 (T.Goto, Kyoto University)
2.7 Electronic Absorption Spectra of Lanthanides and Uranium in Molten Chloride -----	45 (T.Fujii, Kyoto University)
2.8 Behavior of Rare Earth Ions in Molten Chlorides -----	51 (H.Hayashi, JAERI)
2.9 The Situation and Future Deployment of the Simulation Technology Relevant to Dry Type Re-processing Methods, to an Argument Sake -----	59 (H.Kobayashi, TEPCO)
2.10 Status of the Development on Simulation Technology for Pyrochemical Reprocessing -----	67 (K.Arie, TOSHIBA)
2.11 Numerical Analysis on Convective Diffusion of the Deposition Component Cation in a Cathode Boundary Layer -----	75 (T.Sakai, JNC)
3. Concluding Remarks -----	83
Appendix 1 : Program -----	84
Appendix 2 : List of Participants -----	86
Appendix 3 : Viewgraphs -----	89

1. はじめに

溶融塩を利用した物質の創生や分離は、アルミニウム精錬やめっきなどへの応用に代表されるように、人間の暮らしを豊かにするような大規模な産業に発展する可能性を秘めている。近年では、原子力の分野においても、溶融塩を利用した使用済み核燃料の乾式再処理技術の開発が、経済性の向上の期待のもと、調査・研究が幅広く行われてきている。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いる。溶融塩技術の中においても、実験を補完する、未知の物性などを予測する、あるいはプロセスの検討手法として用いるなど、シミュレーション技術が盛んに利用されている。

このような背景のもと、2001年7月と2002年12月に、それぞれ第1回と第2回の「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3回目であり、原研物質科学部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、2003年12月16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、「乾式再処理プロセス試験の進展」「乾式再処理のための基礎」「乾式再処理プロセスのシミュレーション」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った。これらの講演などの中で、溶融塩の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。

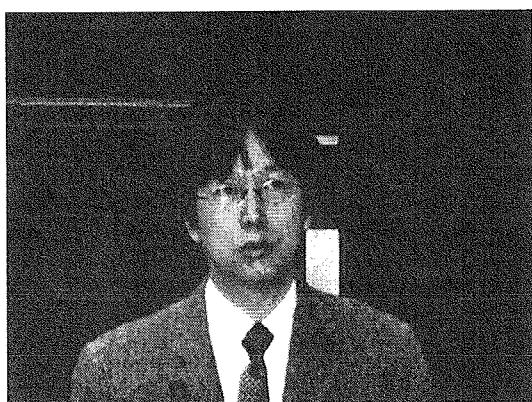
This is a blank page.

2. 講演論文

This is a blank page.



2.1 酸化物電解 MOX 共析試験結果について



核燃料サイクル開発機構

明珍 宗孝

酸化物電解 MOX 共析試験結果について

(サイクル機構) 明珍 宗孝

酸化物電解法乾式再処理法において、ウラン及びプルトニウムを混合酸化物として陰極上に析出させる MOX 共析技術は、核拡散抵抗性や低除染燃料製造工程への顆粒供給技術としての可能性の観点から注目されている。MOX 共析技術の成立性を確認するために FP 元素等の影響評価試験を実施した。

1. はじめに

核燃料サイクル開発機構は、電気事業者等と協力して FBR サイクル実用化のための戦略調査研究 (FS) を実施している[1]。FS における再処理候補概念のひとつとして、酸化物電解法があげられており、その技術的成立性を見極めるための基礎試験を実施している。その中枢技術である MOX 共析工程は元来、振動充填燃料製造工程に供するための混合酸化物顆粒製造技術として開発されたため、FP 等の不純物が共析電解制御へ与える影響は明らかではなかった。

そこで、不純物元素として Ce が共存した条件での MOX 共析電解 (Ce 添加試験) [2, 3] 及び希土類元素 (Nd、Ce、Sm、Pr、La)、Fe 及び Cr が共存した条件での MOX 共析電解 (RE、CP 添加試験) [4] を行い、これら不純物元素が電流効率等に及ぼす影響を検討した。なお、試験はロシア原子炉科学研究所にて実施した。

2. 試験条件

2.1 Ce 添加試験

複数の値数を取りうることから電流効率低下の原因となる可能性がある Ce に着目し MOX 共析電解試験を実施した。試験条件を表 1 に示す。溶融塩中のプルトニウム濃度は、実用化戦略調査研究における設計研究における評価値を参考とした。設計研究では、塩はリサイクル利用することとしており、FP は蓄積していく。本試験における Ce は塩を 10 回リサイクルする程度の濃度を最大値とした。また、ウラン/プルトニウム比は Pu 富化度 30%程度の顆粒を回収することを目標として、2/1 とした。試験手順としては、パイログラファイト製るつぼに mol 比 1:2 の NaCl-CsCl を 2kg と所定量の U_3O_8 、 PuO_2 、 CeO_2 粉末を投入した後、約 620°C に昇温し、塩素ガスにより溶解した。電解に先だって分極曲線を取得し、パイログラファイト製陰極により、 UO_2 と PuO_2 が共析出する -0.7 ~ -0.8V vs Cl_2/Cl^- 程度の定電位にて O_2+Cl_2 ガスを吹き込みつつ MOX 電解を行った。試験のパラメータとして、U+Pu 濃度、Ce 濃度、吹込 O_2/Cl_2 比をそれぞれ最大値と最小値において組み合わせた 8 ケース及び各パラメータの中間値の合計 9 ケースとした。

2.2 RE、CP 添加試験

希土類元素 (RE) の不純物として Ce に加えて Nd、Sm、Pr 及び La を、腐食生成物 (CP) 模擬元素として Fe 及び Cr が共存した条件での MOX 共析電解試験を実施した。RE の添加量は使用済燃料中希土類 FP 組成比を参考とした。また、CP の添加割合は ODS 鋼の被覆管を想定し、Fe/Cr 比は 9/1 とした。試験における可変因子を①希土類元素濃度、② CP 濃度、③ (U/Pu) 濃度の 3 因子とし、それぞれ最大値と最小値を組み合わせた 8 試験及び中央値の合計 9 試験を行った。塩中初期 U/Pu 比、吹き込みガス組成、陰極電位は一定とした。電解電位は、電解試験前に分極曲線を取得し、Pu 濃度が高い顆粒が回収できる $-0.6 \text{ V}_{\text{vs} \text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$ に設定した。溶融塩中の CP 濃度及び (U/Pu) 濃度は、実用化戦略調査研究における設計研究における評価値を参考とした。予備試験において沈殿物の発生が観察されたため、希土類元素濃度については初期濃度を低く設定した。試験条件を表 2 に示す。

3. 結果と考察

3.1 Ce 添加試験

試験結果を表 1 に示す。既往研究では、MOX 共析時に複数の価数を取り得るイオン種の存在による循環電流のため、電解の電流効率が低下することが予測されていた。本試験においては、装荷する Ce 濃度が大きい場合に電流効率が低下することがあったものの、効率の極端な低下は見られなかった。析出物中の Pu 濃度は電解時の吹き込みガスの O_2/Cl_2 比に依存し、この比が大きい方が Pu 濃度は高くなる傾向が確認された。また、析出した MOX 顆粒中には Ce が存在し、その DF は 10~20 程度であることが確認された。本試験では、Ce が析出物へ若干混入したものの、顕著な電流効率低下の要因とはなっていないことから、今後他の FP や CP 等も含めた多元素系において不純物元素が MOX 電解制御へ与える影響を確認していく必要がある。

表 1 Ce 添加試験の条件及び結果

溶融塩	NaCl-2CsCl 2kg
電解温度	620°C
初期 U/Pu 比	2
塩中 U+Pu 濃度	9, 15, 21 (Mwt%)
初期 Ce 濃度	1, 3, 5 (Mwt%)
吹込 O_2/Cl_2 比	0.3, 0.6, 0.9
陰極電位	$-0.7 \sim -0.8 \text{ V} (\text{vs } \text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$
析出顆粒中 Pu 濃度	6~19 (Mwt%)
電解電流効率	63~100 %
析出顆粒中 Ce 濃度	0.6~1.9 (Mwt%)

3.2 RE、CP 添加試験

試験結果を表 1 及び図 1 に示す。図 1 は顆粒中 Pu 濃度及び電流効率への 3 因子の影

響を示したものである。試験により得られた顆粒中のPu濃度は17~51%となった。顆粒中Pu濃度は、3因子のいずれに対しても低濃度であるほうが高くなる傾向を示した。

電流効率は、22~63%となった。CP濃度が高いほど低く、かつ、(U/Pu)濃度が高いほど高くなる傾向を示した。Ce単体が共存した場合の試験結果⁽¹⁾と比べると、全体的に電流効率が低くなっていることから、共存するCP元素が電流効率を悪化させる要因の一つであると考えられる。

表2 RE,CP添加試験の条件及び結果

溶融塩	NaCl-2CsCl 1kg
電解温度	620°C
初期U/Pu比	5
塩中U+Pu濃度	12,18,24 (Mwt%)
初期希土類濃度	0.05,0.2,0.35 (Mwt%)
初期CP濃度	0.2,0.6,1.0(Mwt%)
吹込O ₂ /Cl ₂ 比	2
陰極電位	-0.6V (vs Cl ₂ /Cl ⁻)
析出顆粒中Pu濃度	17~51 (Mwt%)
電解電流効率	22~63 %

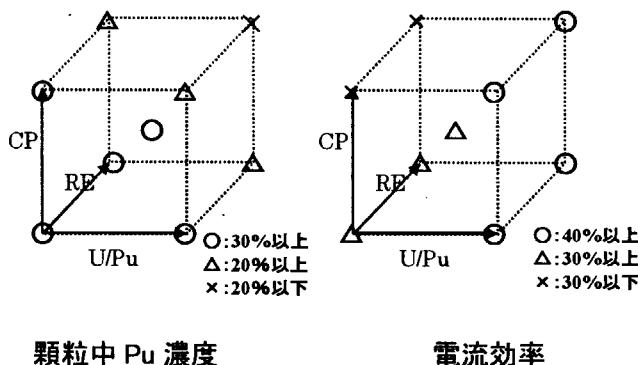


図1 MOX共析電解への3因子の影響

参考文献

- [1] 野田宏, 可児吉男, 日本原子力学会誌, 43[9] (2001) 856.
- [2] F. Sato, M. Fukushima, M. Myochin, T. Namba, M. V. Kormilitzyn, V. S. Ishunin, A. V. Bychkov, T. Inagaki, Proc. of HTMC-XI (Tokyo), 印刷中
- [3] 難波隆司, V. S. Ishunin, M. V. Kormilitzyn, A. V. Bychkov, 佐藤史紀, 福嶋峰夫, 小藤博英, 明珍宗孝, 日本原子力学会 2003 年秋の大会予稿集, I7, 492.
- [4] 難波隆司, V. S. Ishunin, M. V. Kormilitzyn, A. V. Bychkov, 佐藤史紀, 福嶋峰夫, 小藤博英, 明珍宗孝, 日本原子力学会 2003 年秋の大会予稿集, I8, 493.



JP0450458

2.2 電中研/ITU の乾式再処理試験の概要



電力中央研究所

木下 賢介

電中研/ITU の乾式再処理試験の概要

(電力中央研究所) 木下賢介

電力中央研究所では、超ウラン元素研究所との共同研究で、乾式再処理に関する試験を実施している。内部を高純度アルゴン雰囲気に保つことができる乾式試験用ホットセルインナーボックスを製作し、未照射の金属燃料やMOX燃料を用いた試験を実施してきた。これまでに乾式再処理における金属燃料合金の陽極溶解挙動や、電解還元プロセスにおけるMOX燃料ペレットの還元挙動などを明らかにした。現在は鉛遮蔽ホットセルエリアへの試験セルの移設を完了し、今後は実高レベル廃液の脱硝/塩素化試験、照射済MOX燃料の電解還元試験、照射済金属燃料の電解精製試験などを順次実施する計画である。

1. はじめに

電力中央研究所では将来の原子燃料サイクルとして、金属燃料FBRと乾式再処理からなる金属燃料サイクルを提案し研究を進めている。金属燃料FBRでは、U-Pu-Zrの三元合金を燃料として用いる。金属燃料サイクルの1つの特徴として、U、Puと共にマイナーアクチニド(MA : Np、Am、Cm)をリサイクルすることが挙げられる。さらに、このサイクルと現行の軽水炉/PUREX再処理のサイクルとを結びつける技術として、使用済酸化物燃料の金属への転換技術(リチウム還元技術、あるいは電解還元技術)、並びに高レベル廃液を対象とした超ウラン元素の乾式分離技術(高レベル廃液を脱硝/塩素化した後、乾式法で処理)の研究を実施している。これらを統合して、乾式リサイクルプロセスと呼んでいる(図1)^[1]。

この乾式リサイクルプロセスの主要な工程について、実際に超ウラン元素を用いた実験を行うために、平成9年度よりEU超ウラン元素研究所(ITU)と共同研究を開始した。試験装置の設計/製作からはじめ、これまでに未照射金属燃料を用いた電解精製試験と還元抽出試験、並びに未照射MOX燃料を用いた電解還元試験を実施した。平成15年度には試験装置を鉛遮蔽ホットセルエリアへ移設し、今後、実高レベル廃液を用いた脱硝/塩素化実験、照射済MOX燃料を用いた電解還元試験、および照射済金属燃料を用いた電解精製試験を実施する計画である。

今回は、本共同研究のこれまでの概要として、試験装置の鉛遮蔽ホットセルエリアへの移設作業、未照射金属燃料合金を陽極とする電解精製試験、未照射MOX燃料の電解還元試験について紹介する。

2. 試験装置

ITUが保有するグローブボックスやホットセルは、空気あるいは窒素雰囲気であるために、溶融塩や溶融金属を用いる乾式再処理研究の実施には適さない。このため、図2に示すホットセルインナーボックス(ケッソンとよばれる)を新たに設計/製作した^[2]。ケッソンは1.6m立方のステンレス製の容器で、ITUのホットセルの遮蔽体に格納できる規定の寸法である。内部は高純度アルゴンに満たされており、循環精製装置によって酸素、水と共に10ppm以下に保っている。実験操作はマニピュレータで行う。

製作後、このケッソンをグローブボックスが置かれている通常の実験室に設置し、未照射のU-Pu-Zr金属燃料合金を用いた試験を実施してきた。平成15年度には、ケッソンを実験室から鉛遮蔽のホットセルエリアへ移設した。このケッソンの移設に際して、循環精製装置等をその地下に設置(図3)し、また実験室の操作エリア(図4)の拡張工事を行うなど大掛かりな作業となったが、それらは概ね終了し、照射済試料を取り扱う環境を整えつつある。

3. 金属燃料の電解精製試験

電解精製は金属燃料乾式再処理(図5)の主工程であり、高速炉の使用済金属燃料を陽極溶解しながら、固体陰極(鉄棒)にUを、液体Cd陰極にU、Pu及びMAを回収する技術である(図6)。この電解精製については、これまでに基盤的な電気化学データを取得するとともに、原研との共同研究等において主に液体Cd陰極へのUとPuの回収に焦点を当てて研究を進めてきた^[3,4]。ITUとの共同研究では、これまでに実施されていないU-Pu-Zr三元燃料合金の陽極溶解挙動を明らかにするとともに、高濃度のPu共存系での固体陰極へのUの回収、MAや希土類が共存する系での液体Cd陰極へのU、Puの回収を行う。

3.1 U-Pu-Zr三元燃料合金の陽極溶解^[5,6]

陽極に用いたU-Pu-Zr三元燃料合金は、フェニックス炉での照射試験用に製作した金属燃料の端材である。組成はU:Pu:Zr=71:19:10(重量比)であり、直径約4.8mm、長さは10~50mm程度である。陽極バスケットに保持した5~15gの三元合金を100~800mAの定電流で溶解した。全量が溶解する以前に取りだした合金の断面には、図7に示すように二重の構造がみられ、分析の結果、内側の相は未だ溶けていない三元合金、外側の相は浴塩と溶け残りの金属Zrの混合物であることがわかった。この三元合金中ではUとPuに対してZrが貴であるために、UとPuが優先して溶出し、Zrは金属のまま残留するためと考えることができる。更に電解を継続すると、U、PuとともにZrも溶解をはじめ、最終的にUとPuの溶解率として各々99.92%、99.97%を得た。これらの値は、乾式再処理プラントの設計研究で目標としている各々99.5%、99.9%を満足するものであった。この際、Zrの溶解率は約45%であった。

図8は実験中の電位変化の一例であるが、電解の前半では陽極電位は-1.2~-1.1V程度を示しており、電解後半では陽極電位は-1.0Vより貴な値を示すようになる。はじ

めは合金からUとPuだけが溶解するが、ある程度UとPuの溶解が進み合金表面近傍のU、Puの濃度が低下して過電圧が大きくなると、UとPuとともにZrも陽極溶解するものと考えられる。

3.2 固体陰極へのUの回収^[7]

電解精製における固体陰極へのUの回収に関しては、これまでの多くの試験が、浴塩中にUが高濃度で存在し、その他の元素は存在しないか濃度が低い系で実施してきた。その際にはデンドライトとよばれる緻密な樹枝状の析出物が得られることが知られている(図9)。今回は電解開始時で浴塩中にPuが約3wt.%、Uが約0.7wt.%存在する系で400または800mAの定電流で固体陰極への電解試験を実施した。ここで得られた陰極回収物は、表面に突起のある濃い紫の塊状である(図10)。内部も同様で、回収物の大部分は塩化物が占めている。回収効率(流した電気量から期待される析出金属量に対して実際に回収できた金属量)は85~95%と高いが、回収物中の析出金属の割合は35~50wt.%に留まっている。図11は顕微鏡で観察した析出ウランであり、個々の結晶は菱形を組み合わせたようなデンドライトの構造を持っていることがわかる。しかし、それらのサイズは小さくまばらである。U濃度が低いために析出したUの結晶が塩中のU濃度が濃い部分へ向かって伸び、このため析出金属が多く隙間を持つ構造になるものと考えられる。

回収物のうち析出金属中の組成を見ると、実験や析出物中の部位によってばらつきがあり、400mAの実験から採取した試料ではUがほぼ100%を占めるが、800mAの実験ではPu、Cdが析出金属のうちの夫々約1%、Zrは1~5%を占めている。このうちPuについては、生成自由エネルギーの関係からは、これほど多くが金属として析出するとは考えにくい。固体陰極に析出(あるいは付着)したCdにPu-Cd合金として析出している可能性があると考えられる。

3.3 液体Cd陰極へのUとPuの回収^[5,6]

液体Cd陰極へのU、Puの回収については、原研との共同研究^[3,4]において、Cd中に目標とする10wt.%を超えるU、Puを回収できることを確認している。Cd中に回収されたU、Puは(U,Pu)Cd₆あるいは(U,Pu)Cd₁₁のような金属間化合物を形成する。また塩中のPu/U比が2程度より小さくなると、Cd中のU、Puが飽和に達した後は、Uのみが回収されるので、塩中Pu/U比は2程度より高く維持することが必要であることもわかっている。

ITUでの試験では、MAや希土類、Zrが共存する系で電解試験を行った。表1に示すように、電解試験で得られた各元素の分離係数の関係は、これまでに平衡系で取得されている分離係数の関係と類似している。Cd陰極中でのUやPuの金属間化合物の生成を考慮すると、液体Cd陰極へのアクチニドの回収では、平衡系と同等かそれ以上の除染が期待できる。また、CmはAmよりやや卑(希土類などに近い)な分配挙動であることも確認した。

4. MOX燃料の電解還元試験^[8,9]

電解還元技術は、使用済の高燃焼度酸化物燃料やMOX燃料を、乾式サイクルに持ち込むために、金属に転換する技術である。CaCl₂(800°C)あるいはLiCl(650°C)の浴塩中で、使用済酸化物燃料を陰極として、酸素イオンを放出させることにより、金属を得る(図12)。アルカリ金属やアルカリ土類金属などは塩化物として浴塩中に溶出し除染される。アクチニドを浴塩に溶出させずに、陰極中で金属に転換することが大きな特徴である。

電解還元技術については所内試験や文科省からの受託研究で、UO₂ペレットや模擬物質のTiO₂などを用いた試験を行っており、ITUとの共同研究では未照射のMOX燃料の電解還元試験を実施している。MOXの電解還元では還元生成物がサンゴ状になることが特徴的である(図13)。MOXではまず結晶粒界が還元され、その収縮によってできた隙間に塩が入り込んで還元を進めるということがわかった。また、UとPuではUの還元が先行し、Puは未還元のMOX粒表面に凝集する挙動が見られている。

5. まとめと今後の計画

電解精製試験では、(1)未照射金属燃料合金の陽極溶解を行い、UとPuが優先して溶解することを明らかにし、U、Puの溶解率として、プロセス設計上の目標である99.5%、99.9%を達成した。(2)固体陰極への回収では、塩中U濃度が低くPu/U比が高いときには回収物は塊状となり、多量の塩化物を内包するが、回収金属のU純度、回収効率は高い。(3)液体Cd陰極への回収では、MAや希土類は、平衡系の分離係数の関係にほぼ従って回収されることを確認した。

電解還元試験では、(1)未照射MOX燃料を用いた試験を実施し、MOXから電解還元で得られた還元生成物は特徴的なサンゴ状の構造を持つこと、(2)隙間への塩の侵入が還元速度に大きく影響するので、原料の密度が重要なパラメータとなること、(3)Uの還元が先行し、Puは未還元MOX粒表面に再分布すること、などを明らかにした。

試験装置のホットセルエリアへの移設を完了したので、今後は、(1)実高レベル廃液の脱硝/塩素化試験、(2)照射済MOX燃料の電解還元試験、(3)照射済金属燃料の電解精製試験、を順次実施する計画である。

参考文献

- [1] 井上正他、電中研レビューNo.37、平成12年1月
- [2] T. Koyama et al., Proceedings of Global '01, No.170, Paris, France, Sept. 2001.
- [3] K. Uozumi et al., Molten Salt XIII, Proceedings of 13th International Symposium on Molten Salt, p.530-540, Philadelphia, USA, May 2002.
- [4] 魚住浩一他、電力中央研究所研究報告T02004、平成15年1月
- [5] T. Koyama et al., Proceedings of Actinide 2001, J. Nucl. Sci. Technol., Supplement 3, p.765-768, Nov. 2002.
- [6] K. Kinoshita et al., Proceedings of HTMC-XI, J. Physics and Chemistry of Solid, Tokyo,

Japan, May 2003. to be submitted.

- [7] 木下賢介他、日本原子力学会2003年秋の大会、I25、静岡大学、2003年9月
- [8] M.Kurata et al., "Electrochemical reduction of MOX in LiCl," J. Nucl. Mater., to be submitted.
- [9] 倉田正輝他、電気化学会2003年秋の大会、北海道大学、2003年9月

図表一覧

- 図1 乾式リサイクルの概念図
- 図2 ケッソン外観写真
- 図3 地下に設置した循環精製装置の写真
- 図4 ホットラボ操作エリアの写真
- 図5 乾式再処理フロー図
- 図6 電解精製模式図
- 図7 陽極合金の断面写真
- 図8 電解中の電位変化の一例
- 図9 ウランのデンドライト析出物の写真
- 図10 今回の試験で得られた陰極析出物の写真
- 図11 U析出物の結晶の写真
- 表1 電解試験で得られた各元素の分離係数
- 図12 電解還元プロセスの模式図
- 図13 MOXからの電解還元生成物の写真

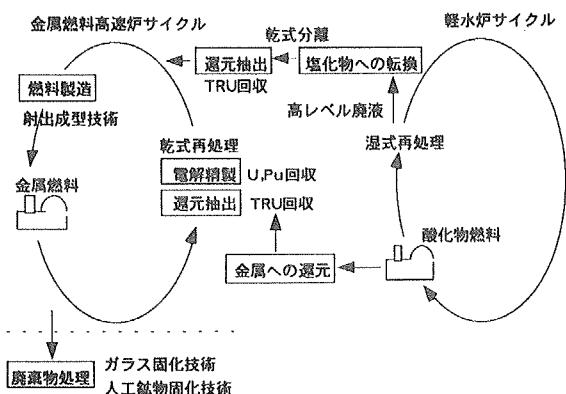


図1 乾式リサイクル

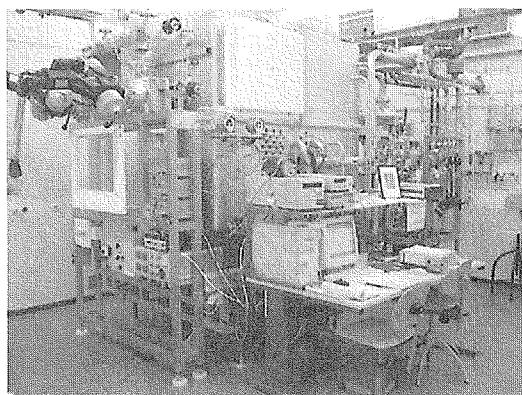


図2 ケッソン外観

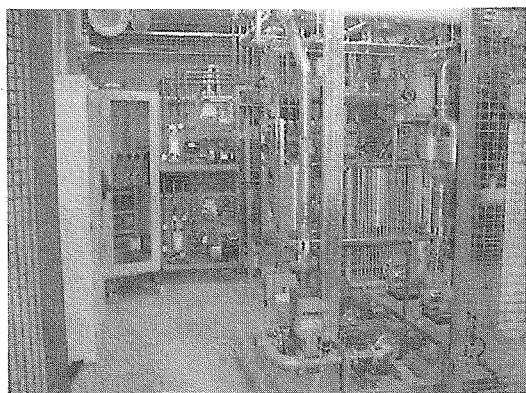


図3 循環精製装置

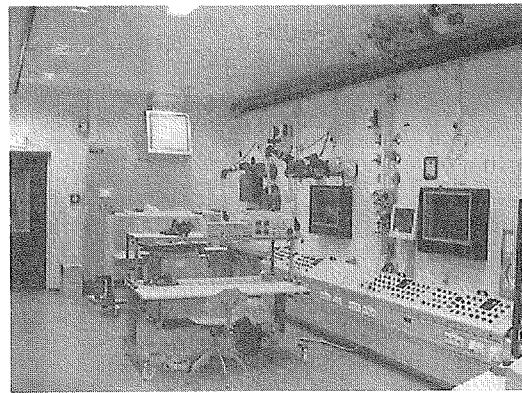


図4 実験室操作エリア

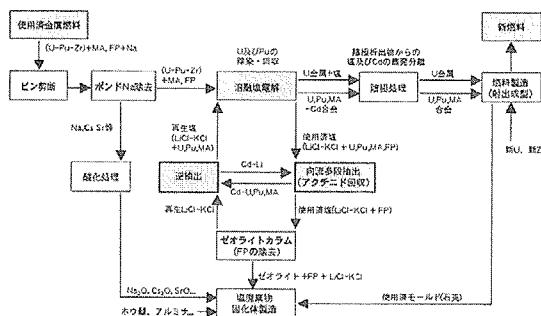


図5 乾式再処理フロー

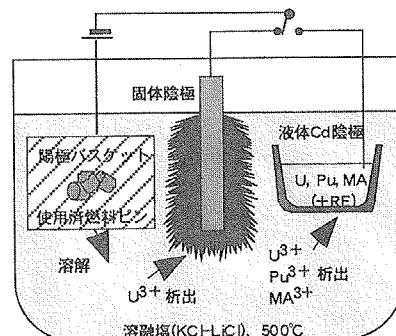


図6 電解精製模式図

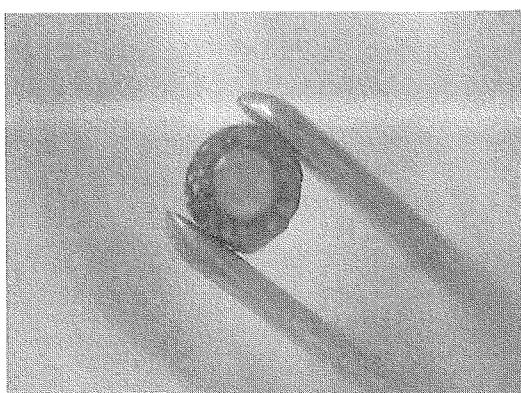


図7 陽極合金断面

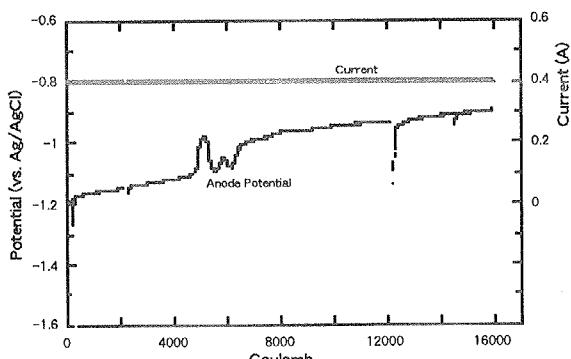


図8 陽極溶解の電位変化

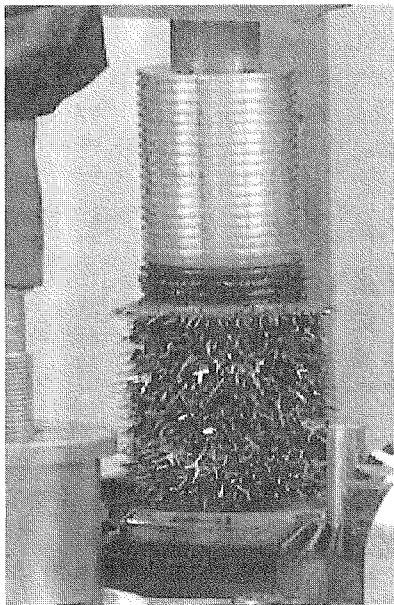


図9 Uのデンドライト析出物

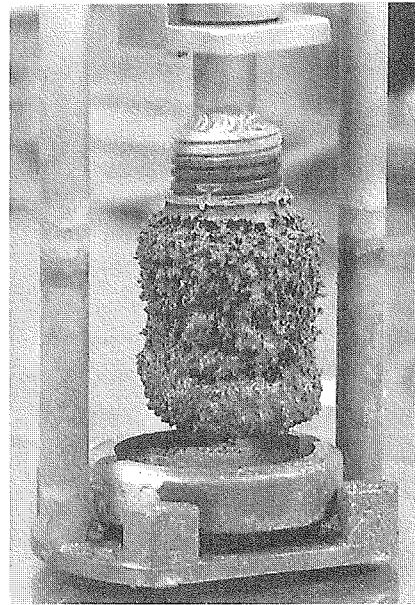


図10 今回の試験で得られた陰極回収物

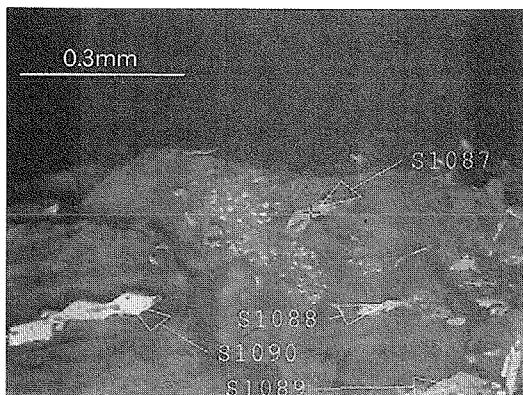


図11 陰極回収物中のUの結晶

表1 電解試験での各元素の分離係数

	#8 (753K)	#11 (753K)	#19 (783K)	ref.[1] (773K)	ref.[2]* (773K)	ref.[3] (773K)	ref.[4] (723K)
U	1.90E+0	2.43E+0	2.04E+0	1.88E+0	1.90E+0	1.82E+0	
Np	-	-	9.49E-1	-	8.87E-1	1.05E+0	-
Pu	1.00E+0	1.00E+0	1.00E+0	1.00E+0	1.00E+0	1.00E+0	1.00E+0
Am	6.97E-1	6.59E-1	5.97E-1	6.44E-1	6.10E-1	-	-
Cm	-	-	5.34E-1	-	5.34E-1	-	-
Zr	6.52E-1	8.90E-1	2.98E+0	-	-	-	-
Ce	3.67E-2	6.12E-2	3.93E-2	3.88E-2	4.18E-2	3.88E-2	-
Nd	-	4.62E-2	6.31E-2	4.32E-2	4.82E-2	4.22E-2	4.00E-2
La	-	1.40E-2	2.51E-2	1.46E-2	-	1.46E-2	-

Separation factor, SF,
 $SF(M) = D(M) / D(Pu)$
 Distribution coefficient, D,
 $D(M) = X(M) / Y(M)$
 $X(M)$: mole fraction of M in Cd
 $Y(M)$: mole fraction of M in salt

*[2] LiCl-KCl eutectic with NaCl up to 7wt.%
 and CaCl₂ and BaCl₂ up to a total of 5 wt.-%
 [1] J.P.Ackerman, et al. [2] T.Koyama, et al.
 [3] M.Kurata, et al. [4] J.J.Roy, et al.

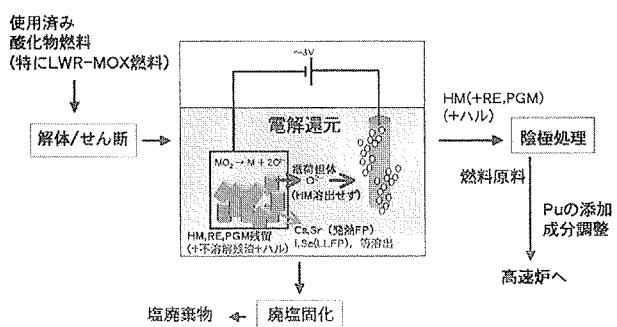


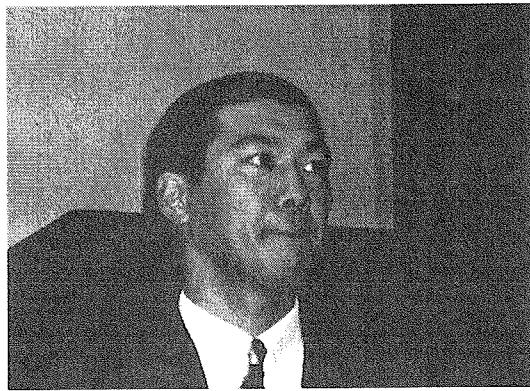
図12 電解還元模式図



図13 MOXからの電解還元生成物



2.3 窒化物燃料の乾式再処理における再窒化試験



日本原子力研究所 ○中園 祥央、 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における再窒化試験

(日本原子力研究所) 中園 祥央、岩井 孝、荒井 康夫
 (電力中央研究所) 加藤 徹也

高速増殖炉あるいは長半減期放射性核種核変換用窒化物燃料の再処理工程においては、溶融塩電解を主プロセスとする乾式再処理法が有利な特徴を備えている。この中で乾式再処理工程からの燃料製造は重要課題であるが、(U, Pu)N 燃料の乾式再処理では、使用済み燃料より核分裂生成物を分離後、液体 Cd 陰極中に回収した U および Pu を再窒化し、次に Cd を蒸留して(U, Pu)N を回収する工程が提案されてきた。本研究では、液体 Cd 中の U および Pu 混合系の窒化試験を行う前段階試験として、Pu 単体での液体 Cd 中への N₂ ガスバーリングによる窒化方法と、Cd の蒸留と Pu の窒化の 2 工程を一度に行う方法を比較検討した。前者の方法では Pu の窒化率は 10%程度に止まったが、後者の方法では、高い回収率で結晶性、純度ともに高い PuN が得られた。

1. 序論

高速増殖炉用高性能燃料あるいは長半減期放射性核種核変換用燃料として窒化物燃料が近年着目されており [1, 2]、その再処理工程において溶融塩電解を主プロセスとする乾式再処理法が有利な特徴を備えている。Pu や MA 含有の使用済み燃料では崩壊熱および中性子放出率が大きく、有機溶媒を使用しない溶融塩電解技術に基づく乾式再処理は湿式再処理と比較して溶媒の劣化の影響が小さく、臨界管理も容易であり、小型の設備での操業が可能なため高い経済性を確保できるためである。また、Pu を単独で分離しない、核分裂生成物の除染係数が低いなど、原理的に核拡散抵抗性に優れる技術と言える。窒化物燃料への乾式再処理の適用性については米国 ANL によって提案された塩化物溶融塩を溶媒とする金属燃料の再処理技術の応用により、原理的に可能であることを原研で実験的に確認している。窒化物燃料では ¹⁴N の(n, p)反応による ¹⁴C(半減期 5730 年でβ崩壊)の生成を避けるため、天然には約 0.4%のみ存在する濃縮 ¹⁵N を用いる。また、その再処理工程では、使用済燃料を電解精製することにより液体 Cd 陰極中に回収したアクチノイドを再窒化する工程が必要であり、その研究開発および確証試験が不可欠である。

これまで、液体 Cd 中の U の窒化試験としては Akabori ら [2] により研究が行われており、液体 U-Gd-Ce-Cd 合金(2wt%U, 1wt%Gd, 1wt%Ce)の窒化挙動を 773-873K における N₂ 充填密封体系で調べている。その結果、U は優先的に窒化され、N₂ と合金の境界面で U₂N₃ を形成し、Gd は GdN もしくは(U, Gd)N 相として、また、Ce はほとんどが CeCd₁₁ 相とし

て Cd 中に沈殿する。Ce は Cd 中での低い活量係数のため窒化されにくいとされている。

一方、液体 Cd 中の Pu の窒化試験はこれまで報告されておらず、本研究では、液体 Cd 中への N₂ ガスバーリングによる Pu 窒化試験および Cd の蒸留と Pu の窒化を同一工程で行う試験を行い、結果の比較検討を行った。

2. 実験

実験では LiCl-KCl 溶融塩中で PuCl₃ を電解することにより、液体 Cd 陰極中に Pu を約 12wt% 回収したものを試験に供した[3]。

2.1 バーリング窒化試験

バーリング窒化試験には上記試料を Cd で希釈したもの(Pu: 1.57 wt%)を用い、N₂ 流量は 15(cm³/min)、バーリング温度は 773K で実施した。最終的に 70 時間、N₂ によるバーリングを行った。途中、Cd 相のサンプリングを行い、液体 Cd 中の Pu 濃度を ICP 発光分光分析により分析した。U-Cd 系試料(U: 0.52wt%)を用いた試験も合わせて行った。バーリング試験による窒化状況は液体 Cd 相中の Pu の濃度変化から推定した。

2.2 蒸留窒化試験

一方、Cd の蒸留と Pu の窒化を同一工程で行う試験を 973K、蒸留合計時間 10h、N₂ 霧囲気の条件下で行った。N₂ のガス流量は 15(cm³/min) とし、得られた生成物を X 線回折等により同定した。また、比較のため、同条件下で Ar 中での PuCd 系試料(Pu: 12wt%)を用いた蒸留試験も合わせて行った。

3. 結果と考察

3.1 バーリング窒化試験

バーリングによる窒化試験における Pu の窒化率を示す(Fig. 1)。横軸はバーリングに使用した N₂ の量と PuN に対する当量であり、縦軸は ICP により測定された液体 Cd 相中に存在する Pu の濃度を示す。この結果、Pu の窒化率は N₂ 流量 15(cm³/min) の条件下 3000 倍当量まで 10%程度であり満足できる結果は得られなかった。これは液体 Cd 中で Pu の活量が低いことにより安定化しているためであると考えられる。

Pu に比べて液体 Cd 中での活量が大きい U の N_2 バブリングによる窒化を行った結果を図に示す (Fig. 2)。これによると、窒化速度は Pu に比べ速く、かつ、窒化率も高く、2000 倍当量付近で窒化が終了することがわかった。

窒素との反応によるギブスの自由エネルギー変化 ΔG は U と Pu ではほぼ同じだが、液体 Cd 中の U の活量係数より Pu の活量係数が小さいため [4]、U の方が窒化されやすくなる。ただし、窒化における ΔG は Pu においても負であるため、Pu も窒化は可能だと考えられるが、本研究結果から反応速度を考慮すると現実的とはいえない。

3.2 蒸留窒化試験

蒸留と窒化を同時に行う試験では、Cd は完全に蒸留され、粉末が回収された。この粉末は X 線回折によると、結晶性の良好な PuN であることが明らかになった (Fig. 3)。

また、同じ試料を Ar 雰囲気中、同じ流量 ($15 \text{ cm}^3/\text{min}$) で蒸留を行ったところ、 N_2 雰囲気中での蒸留に比較して、Cd の蒸留速度が低下した。このことから金属間化合物 PuCd_2 附近から窒化により Cd の蒸留が促進されることが判明した。

4. 結論

バブリングによる窒化試験で 3000 倍当量付近では Pu の窒化率は約 10%、U ではほぼ

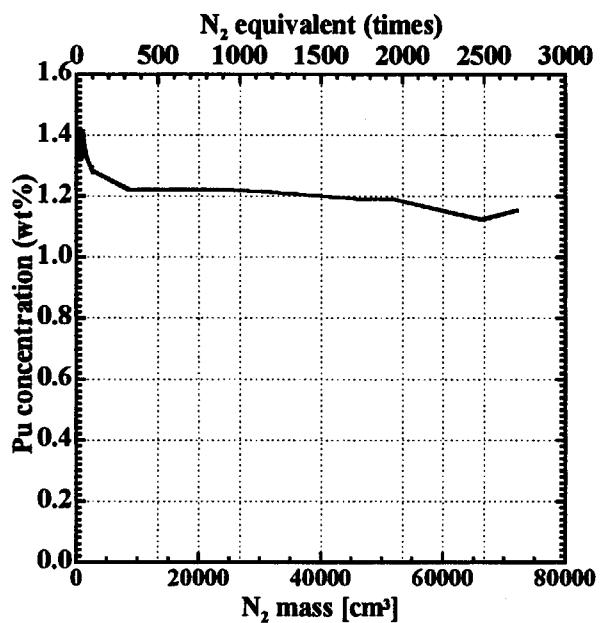


Fig. 1 N_2 量に対する液体 Cd 中の Pu 濃度変化
(バブリング体系)

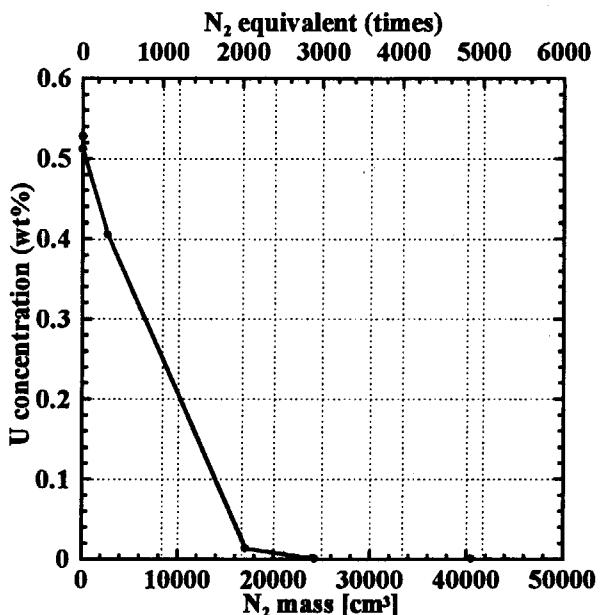


Fig. 2 N_2 量に対する液体 Cd 中の U 濃度変化
(バブリング体系)

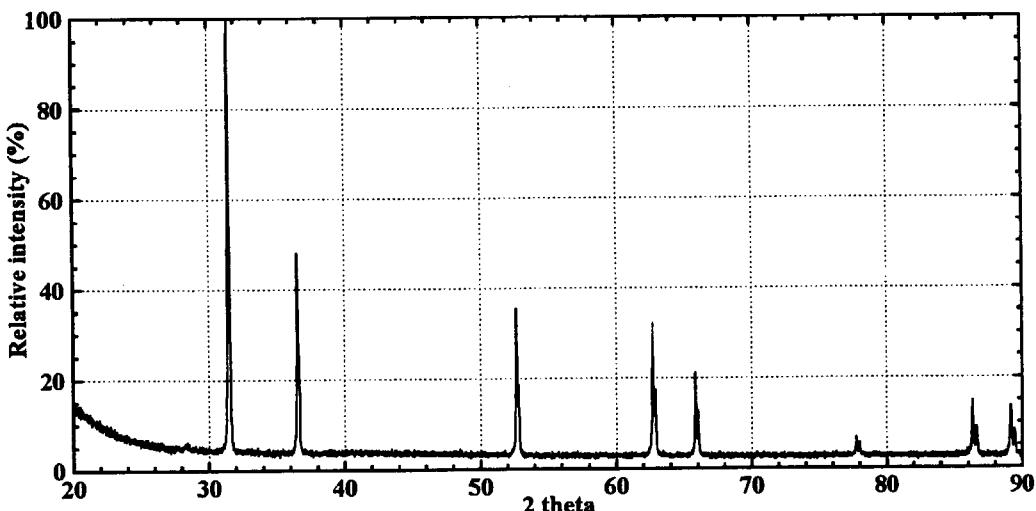


Fig. 3 得られたPuNのXRD結果

100%となり、Puの窒化率が低いことが判明した。これは液体Cd中のUとPuの活量係数の違いに起因するものと考えられる。

また、蒸留と窒化を一つの工程で行う方法では、Cdを完全に蒸留除去すると同時に、結晶性がよいPuN粉末が得られることが明らかになった。得られたPuNについては現在、化学分析を進めている。

参考文献

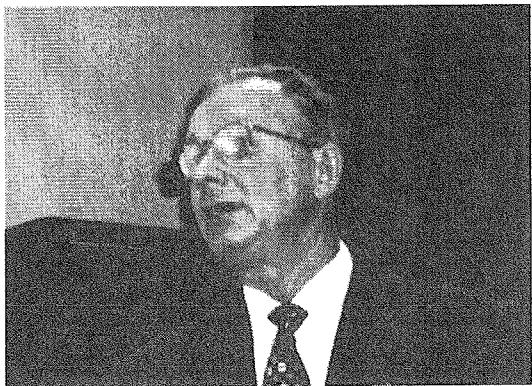
- [1] Y. Arai, T. Iwai, K. Nakajima, Y. Suzuki, in: Proceedings of the International Conference on Future Nuclear Systems (Global' 97), vol. 1, Yokohama, Japan, 5-10 October 1997, pp. 664-669
- [2] M. Akabori, A. Itoh, T. Ogawa, J. Nucl. Mater., 248 (1997) 338-342
- [3] 「電解精製によるウラン、プルトニウム回収技術の開発」魚住他、電力中央研究所報告T02004 (2003)
- [4] 「高温冶金法物性値集」小山他、電力中央研究所報告T93033 (1994)

本報告は、文部科学省「革新的原子力システム技術開発」公募事業の成果の一部を含む。

This is a blank page.



2.4 Principles of the RIAR Oxide Pyroprocess



核燃料サイクル開発機構

○Serguei Vavilov、 小林 嗣幸、 明珍 宗孝

Principles of the RIAR Oxide Pyroprocess

(JNC) Serguei Vavilov, Tuguyuki Kobayashi, Munetaka Myochin

Principles and operation experience of the Oxide Pyroprocess developed at RIAR (Russia) for MOX fuel cycle of the FBR were considered. The largest attention was paid to the thermodynamic, electrochemical and kinetic properties of elements, which are important for the MOX fuel reprocessing.

1. Introduction

Since the middle of 60th, RIAR has been developing a concept of the MOX fuel cycle on the base of "dry" technology for reprocessing and vipac technology for fuel manufacturing, because of their high level of "inherent" safety.

The molten salt electrolysis was chosen to be the basis of the oxide pyroprocess. This method is capable of producing the UO₂ or MOX granulates, which can form the fuel column by the vibropac method.

Objective of this report objective is to review and analyze of the theoretical basis of Oxide PyroProcess (OPP) and RIAR's hands-on experience of the process with spent MOX fuel.

2. Principles of the Oxide Pyro-Process

Selection of alt electrolyte

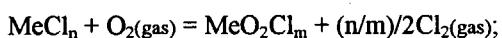
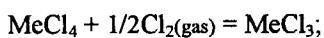
Mixture molten chlorides of alkaline metals were selected as electrolyte for OPP. This choice was made by their high capability forming strong complexes, and by information accessibility related with nuclear materials, minor actinides, and fission products. Dissolution rate of initial MOX fuel, stability of the plutonyl ions, crystal growth rates of UO₂ and PuO₂ at the electrolysis and some other factors have been taken into account the selection of electrolyte. It was found that the NaCl-2CsCl and NaCl-KCl-CsCl melts fully satisfy OPP requirements.

Properties of Spent fuel components

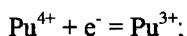
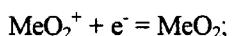
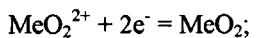
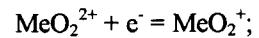
The U, Np and Pu have the same oxidation states in chloride melts. In penta- and hexavalent states, they exist as compounds MeO₂Cl and MeO₂Cl₂, whose stability differs very much. This gives possibility of preparing of individual dioxides or their mixtures separated from majority of the impurities.

In general, the U, Pu and Np behaviour in OPP can be described by the following chemical and electrode reactions:

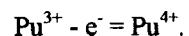
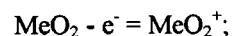
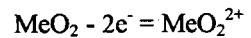
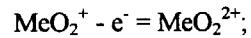
in melt:



at cathode:



at anode:



The chemical behaviour of Am and Cm is close to that of the rare earth elements.

The basic parameters for OPP, are as follows:

- Formal standard and oxidative potentials of U, Pu, other actinides and fission products;
- Thermodynamic and kinetic data of the redox reaction of U, Pu and Np in chloride melts;
- Affinity for oxygen;
- Transport properties, especially of the U, Pu, in chloride melts;
- Interaction of the U and Pu oxichloride compounds with structural materials, and others.

Accessible information on above parameters was collected, analyzed, and summarized in this presentation. Some data on formal standard and oxidative potentials, as well as, diffusion coefficients were reevaluated or recalculated by general equations. There are enough data for the OPP modeling and preliminary calculations of the main technological stages.

Main processes of OPP

The flow sheet was developed for OPP tests in hot cell with irradiated fuel (See Fig. 1). It includes stages, which can be useful for spent fuel recovering on the following schemes: “ $\text{UO}_2 \rightarrow \text{UO}_2$ ”, “ $\text{MOX} \rightarrow \text{PuO}_2$ ” or “ $\text{MOX} \rightarrow \text{MOX}$ ”.

The purpose of the fuel chlorination is the fuel dissolution into the melts. U forms uranyl ions UO_2^{2+} ; Pu, MA and all FP form oxygen-free ions of type Me^{n+} .

The purpose of the electrolysis in the reduced melt is the preliminary extraction of NM and elements of Zr group from melt. It can be used for the UO_2 or MOX fuel recycling.

The volume precipitation has the purpose of the granulated PuO_2 production suitable for the vpac manufacture of fuel pins with the mechanic mixture of UO_2 and PuO_2 .

The electrolysis in the oxidized melt can have the following two purposes:

- The MOX granulated production;
- Extraction of residual nuclear material from the melts after the accumulation impurities.

OPP needs periodical melt purification to remove fission products. It can be practised by the following method:

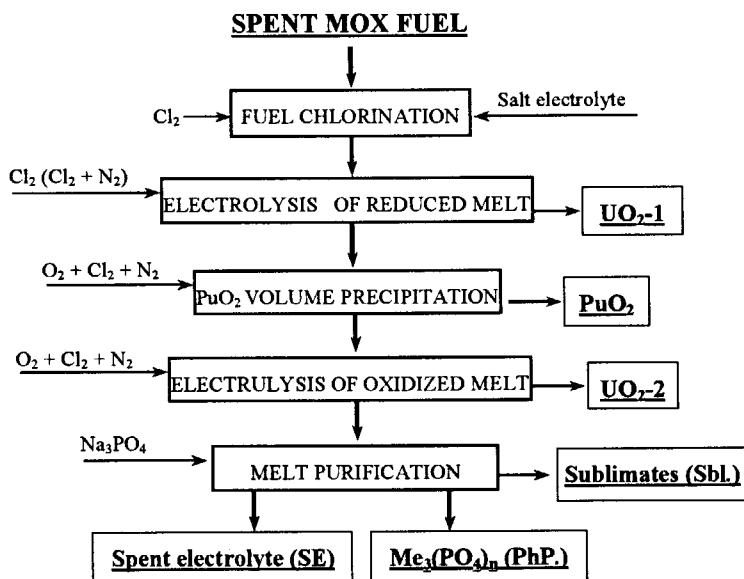


Fig. 1. Principal flow sheet for the lab tests of the OPP
in hot cell conditions with real irradiated fuel

- Impurities precipitation with Na_3PO_4 to make the impurities in phosphate form, which is considered as a stable matrix for the radioactive waste disposal.
- Precipitation with Na_2CO_3 to make fractional precipitation of Am and Cm to separate them from the majority of rare earth elements.

3. Test Experience of the Oxide Pyro-Process

Since 1991 up to now, demonstrative experiments of OPP had been conducted at RIAR. In 1991 and 1995, the scheme "MOX- PuO_2 " was tested for twice. In 2000-2001, the schemes "UO₂-UO₂" and "MOX-UO₂" were studied. In the test of 1995, the MOX fuel irradiated up to 24.4 % and cooled for two years was used.

Some results of 1991 and 1995 tests are presented on Fig. 2 and Fig. 3, where distribution of the U and Pu, as well as MA and FP distribution among the experiment products is shown. Besides products in main flow sheet, salts obtained after evaporation of washing water solutions (ES), and salt sample (Smp.) were taken into account at the material balance calculation of the demonstration experiments.

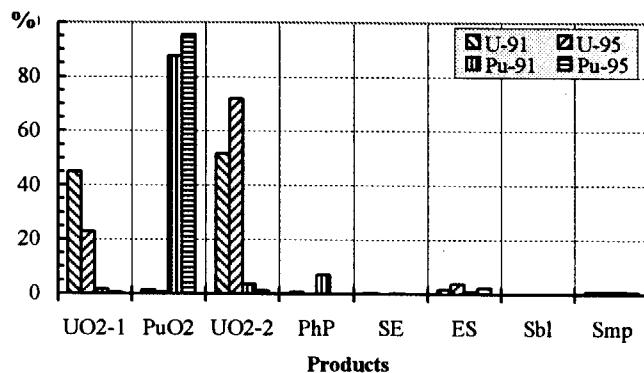


Fig. 2. U and Pu distribution among the products in the 1991 and 1995 OPP tests

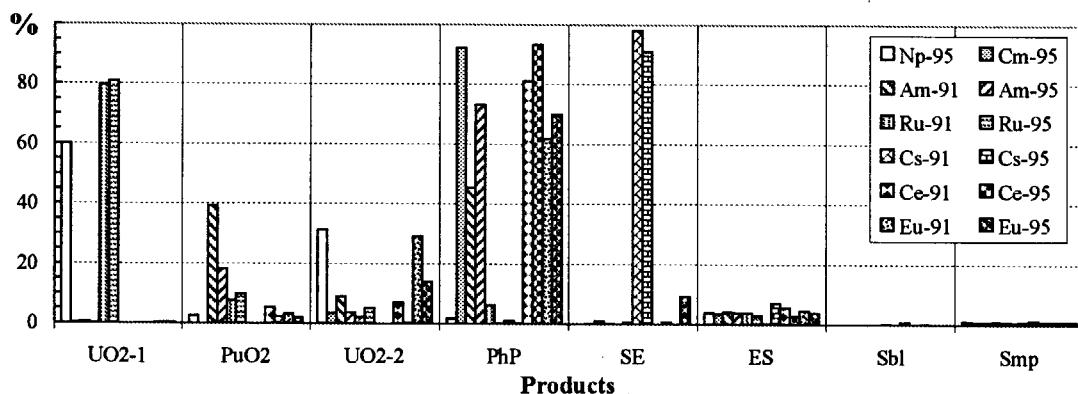


Fig. 3. MA and FP distribution among the products in the 1991 and 1995 OPP tests

Both Figures allow the estimation of the fuel reprocessing possibility of OPP in the "MOX- PuO_2 " variant.

Conclusion

Principles of the RIAR Oxide Pyroprocess and RIAR's hands-on experience of the process with spent MOX fuel were reviewed and analyzed. It was established, that there are enough data for process modeling and preliminary calculations of the main technological stages.



2.5 電気化学法による塩化物浴中の安定化学種の検討



東北大學

山村 力

Electrochemical Analyses on Chmical Species in Molten Chloride Baths

T. Yamamura, Tohoku University, Sendai Japan

¹Tohoku University;Aoba-ku, Sendai 980-8579,Japan**Abstract**

The electrolytic reduction mechanism of rare-earth chlorides such as LaCl_3 , CeCl_3 , NdCl_3 , SmCl_3 and DyCl_3 in alkali chloride baths has been investigated in NaCl , KCl and eutectic $\text{LiCl}-\text{KCl}$ by means of electrochemical transient methods. The thermodynamic behaviors of rare-earth containing species have been discussed in the frame of Electrode potential – p^{O_2} diagram. Low current efficiency found in the case of Nd electro-winning has been attributed to the dissolution of Nd into the bath. The analyses of electrochemical measurement required the elucidation of the effects of the factors such as under-potential deposition, metal dissolution, moisture and oxygen partial pressure.

Introduction

Recently, there has been a wide interest in the development of a process for producing and recycling rare-earths, because rare-earths are utilized as important elements for high performance magnets[1], and are bringing difficulties in dry processes of spent nuclear fuel which are recently drawing attention. Electrowinning of rare-earths can be done by the use of molten alkali halide bath. However, it is known that the current efficiency of the electro-winning of some rare-earths such as neodymium or samarium is very low[2]~[6] for the electrolysis in alkali or alkaline-earth chloride melts. For the development of a process to produce pure rare-earth metals with high current efficiency, it is important to understand the electrochemical behavior of rare-earth metal ions when electrowinning was put in practice in molten salts. The reaction process on the surface of electrode can be characterized by electrochemical analysis such as cyclic voltammetry and chronopotentiometry. The electron number of the electrode reaction, the kind of electrode reaction, diffusion coefficient and rate constant of comparatively slow reaction can be obtained by these techniques.. In the current study, the mechanism of the electrolytic reduction and other phenomena affecting the electrolytic reduction process have been studied by means of cyclic voltammetry and chronopotentiometry. Molten KCl and 58.5LiCl-41.5KCl were chosen as the electrolytic baths at the temperature ranges of 1070 and 1260K, and 620-900K ,respectively. As the rare-earth sources to be studied, LaCl_3 , SmCl_3 , CeCl_3 , NdCl_3 and DyCl_3 have been chosen.

Experimental

All of the chemicals used were dehydrated by heating in argon up to the melting temperatures of the salts. After the salts being melted, dried HCl was bubbled into the melts, and argon was bubbled into the melts to remove the residual HCl in the melts.

The experimental equipment of the cyclic voltammetry consists of a potentiostat, a function generator, an X-Y recorder, an intelligent recorder and a personal computer. Flag type electrodes made of platinum and gold with 1 cm^2 surface were used as the working electrode. A graphite rod with about 15 cm^2 surface area was used as the counter electrode, and a silver wire

immersed in LiCl-KCl-5mol%AgCl was used as the reference electrode. The concentrations of rare-earth chlorides were changed from about 3×10^{-5} to 8×10^{-5} mol cm $^{-3}$. The sweep rates were varied from 50 to 1000 mVs $^{-1}$.

Results and Discussion

Mechanism of electroreduction in molten KCl

To clarify the electrochemical window range of the electrode materials cyclic voltammetry was done in molten KCl without doping. Platinum and gold worked as electrochemically stable electrodes at the window ranges of 0.4 and 1.2V and 0 and 1.2V, respectively. At the potential within the window range no peak due to impurities in the bath was observed. As will be discussed later, platinum easily forms compound with deposited rare-earth, and the compounds formed on the electrode surface seemed to stay, but, contrary to this case, the gold electrode absorbs and transfer the deposits deep inside of it.

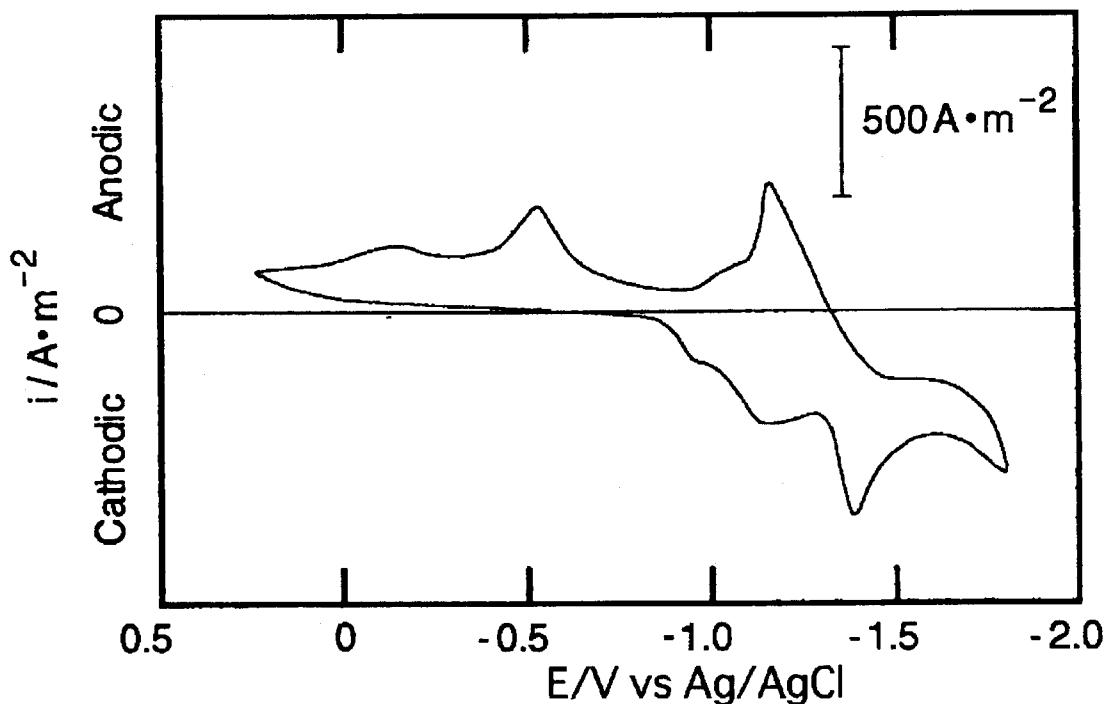


Fig.1a Cyclic voltammogram of LaCl_3 in molten KCl at 1087K with Pt working electrode at sweep rate 0.2Vs $^{-1}$.

The Mechanism of electrochemical reduction of LaCl_3 has been investigated by the cyclic voltammetry at 1067K. Figure 1(a) shows the cyclic voltammogram observed with a flag type electrode. As shown in Fig.1(a), at the cathodic sweep, there found three peaks at -0.95, -1.18 and -1.4V, and anodic peaks are at -1.21, -1.1, -0.55 and -0.2V. The reverse potentials

were changed to confirm the correspondence between cathodic and anodic peaks. It was found that the anodic peaks at -0.2V, -0.55, and -1.1and -1.21V correspond, respectively, to cathodic

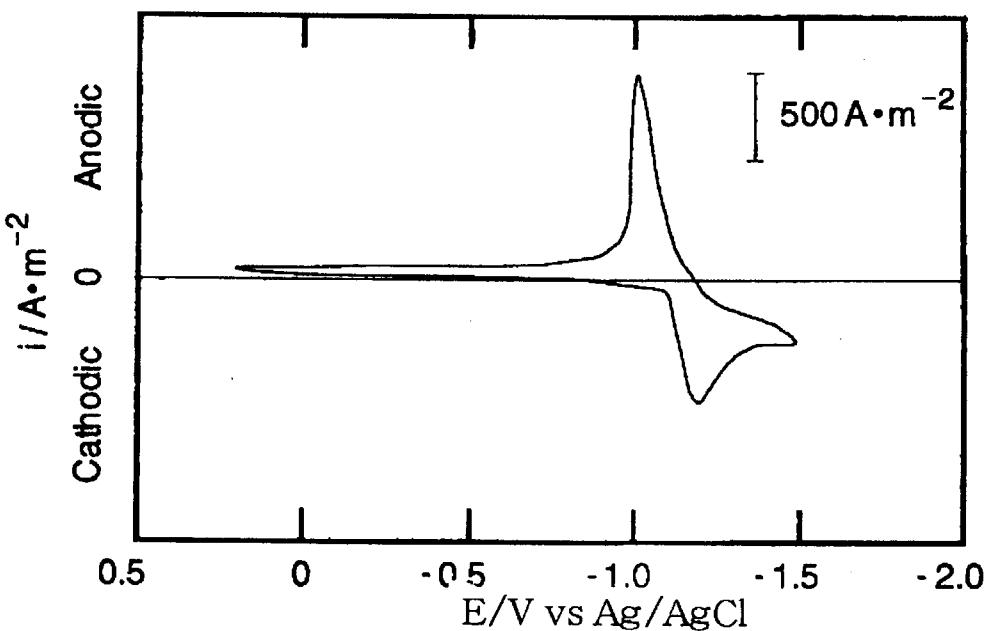


Fig.1b Cyclic voltammogram of LaCl_3 in molten KCl at 1087K with Au working electrode at sweep rate 0.2Vs^{-1} .

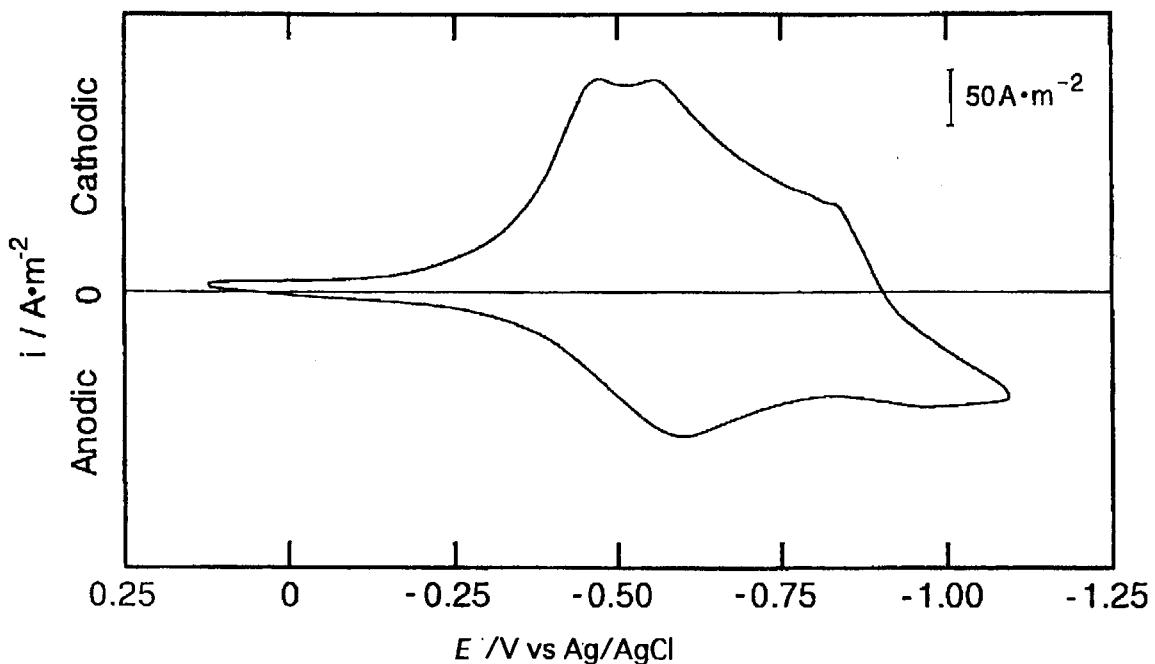


Fig.2 Cyclic voltammogram of Ce^{3+} in molten KCl at 1298K with Pt working electrode.
(Sweep rate: 0.2Vs^{-1})

peaks at -1.18, -0.95, and -1.4V. Thus, the cyclic voltammogram observed with platinum electrode indicates rather complex reduction-oxidation mechanism. On the contrary, the cyclic

voltammograms observed with gold electrode had rather simple shape. As shown in Fig.1(b), only one cathodic peak at -1.2V and one anodic peak at -1.0V were observed. The number of the electrons involved in the cathodic peaks was calculated from the difference of the potential giving peak current E_p and the potential giving half of the peak current $E_{p/2}$ according to Eq.(1), where α represents the extent of the irreversibility and was found to be about 2.

$$E_p - E_{p/2} = \frac{RT}{(nF)} \quad (1)$$

Therefore, the electrode reaction for the reduction of LaCl_3 can be expressed by Eq.(2),

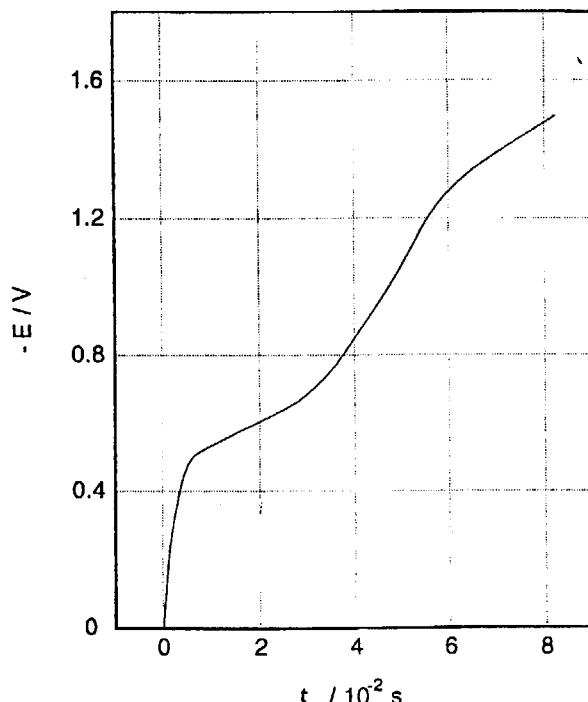


Fig.3 Chronopotentiogram of Ce^{3+} in molten KCl at 1174K and 0.92 kAm^{-2} with Pt working electrode.

The peak at -1.4V observed in the cathodic branch in Fig.1(a) corresponds to the deposition of La from La^{3+} . The -0.95 and -1.18V cathodic peaks were considered to correspond to the under-potential deposition forming intermetallic compounds between La and Pt.

The cyclic voltammetry was done by the use of the Au and Pt electrodes for CeCl_3 in KCl at 1298K. The cyclic voltammogram observed with Pt electrode is shown in Fig.2. The voltammogram for Au electrode was similar to that of platinum electrode. The voltammogram contains two cathodic peaks at -0.6 and -0.95V, and two anodic peaks at -0.47 and -0.83V.

When the potential was reversed at -0.76V, an anodic peak was found at -0.47V. The reverse potential -1.1V yielded five anode peaks at -0.47, -0.54, -0.56, -0.79 and 0.83V. These facts indicate that the broad peak observed at 0.95V consists of more than 3 peaks. Figure 2 which is the case for reverse potential -1.3V contains only two anode peaks. The chronopotentiogram for Ce^{3+} at 1068K as shown in Fig. 3, has a potential hesitating region at about 0.52V, but the potential does not rise sharply after this hesitating region. Therefore, it seems that the reduction process consists of more than steps. The electron number could not be determined precisely

from voltammogram, because the peaks of voltammogram could not be resolved. The potential-time plots for the chronopotentiogram fitted best for the case where deposit is soluble, and yielded electron number from 1 to 2. Based on the results obtained, it can be concluded that the reduction process of Ce³⁺ consists of more than two steps.

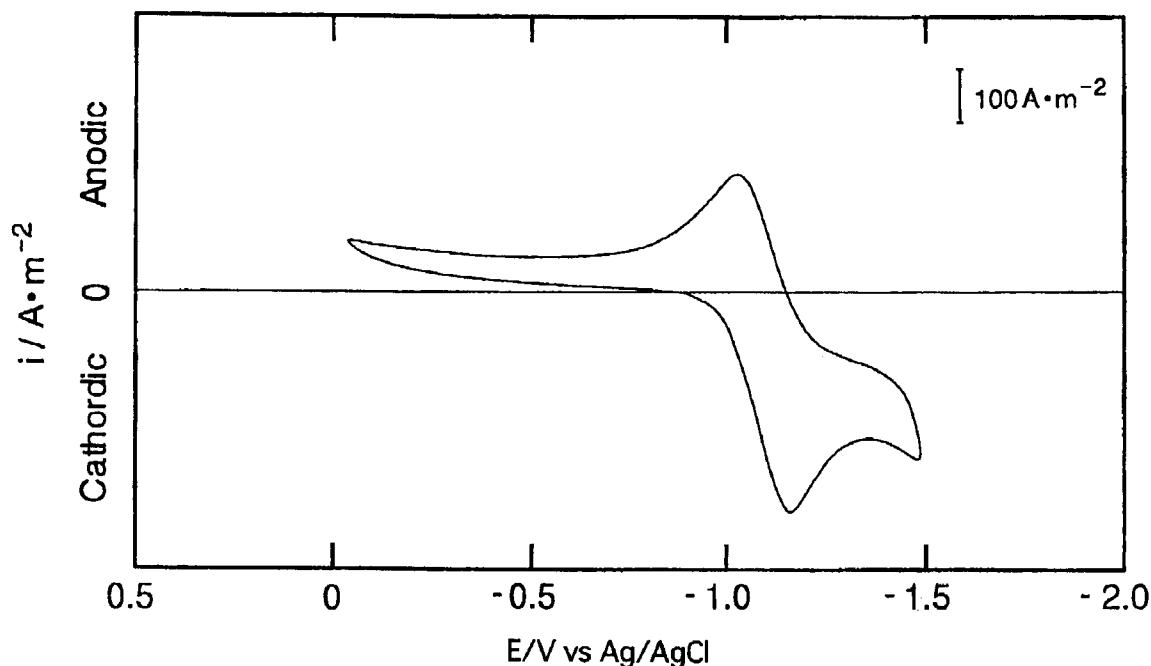


Fig.4 Cyclic voltammogram of $DyCl_3$ in molten KCl at 1146K with Au working electrode(sweep rate $v= 0.2V\ s^{-1}$)

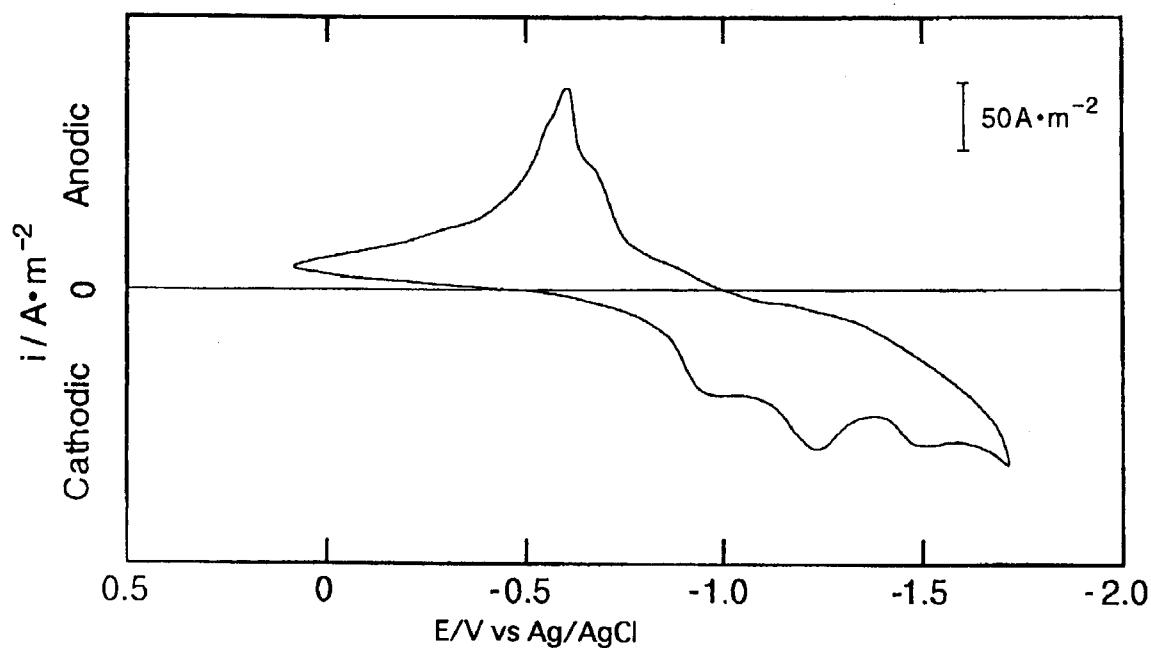


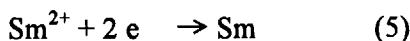
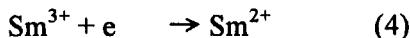
Fig.5 Cyclic voltammogram of $SmCl_3$ in molten KCl at 1039K with working electrode. (Sweep rate: $0.1Vs^{-1}$)

The cyclic voltammogram of $DyCl_3$ in molten KCl at 1146K with the Au working electrode shown in Fig.4 has one cathode peak at -1.16V and one anode peak at -1.03V. The reversibility

of the voltammogram was confirmed. The electron number of the electrode reaction was 2.2. The electrode reaction can be expressed by Eq.(3),



The cyclic voltammogram of SmCl_3 at 1090K with Au working electrode is shown in Fig.5. At the cathode branch the current starts to rise at -0.7V and reaches maximum limit current at -0.95V. The second cathode peak occurs at -1.32V. The first cathodic voltammogram yields electron number one, and the second peak, two. The chronopotentiogram indicated that the first cathode reaction fitted well with the curve derived on the basis of soluble product. Therefore, it is concluded that Sm^{3+} is reduced to Sm according to Eqs.(4) and (5) for the case of Au working electrode.



However, Tang[7] et al reported that SmCl_3 could be reduced to SmCl_2 in KCl. This difference may be attributed to the underpotential deposition on Au electrode used in the current study.

Mechanism of the reduction of LaCl_3 , NdCl_3 , SmCl_3 and DyCl_3 in molten LiCl-KCl

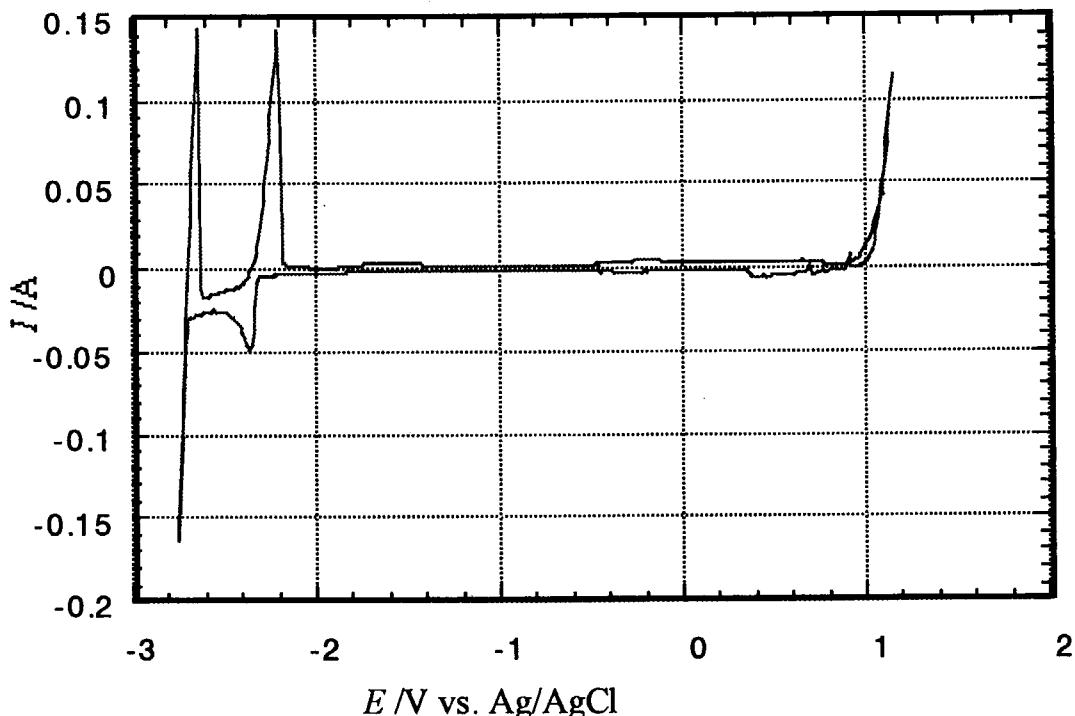


Fig.6 Cyclic voltammogram of LaCl_3 in LiCl-KCl with W working electrode at 723K (Sweep rate 0.1V s^{-1})

To clarify the reduction mechanism of the rare earth chlorides in 58.5LiCl-41.5KCl eutectic melts, cyclic voltammetry has been carried out over the temperature range of 630-900K. In case

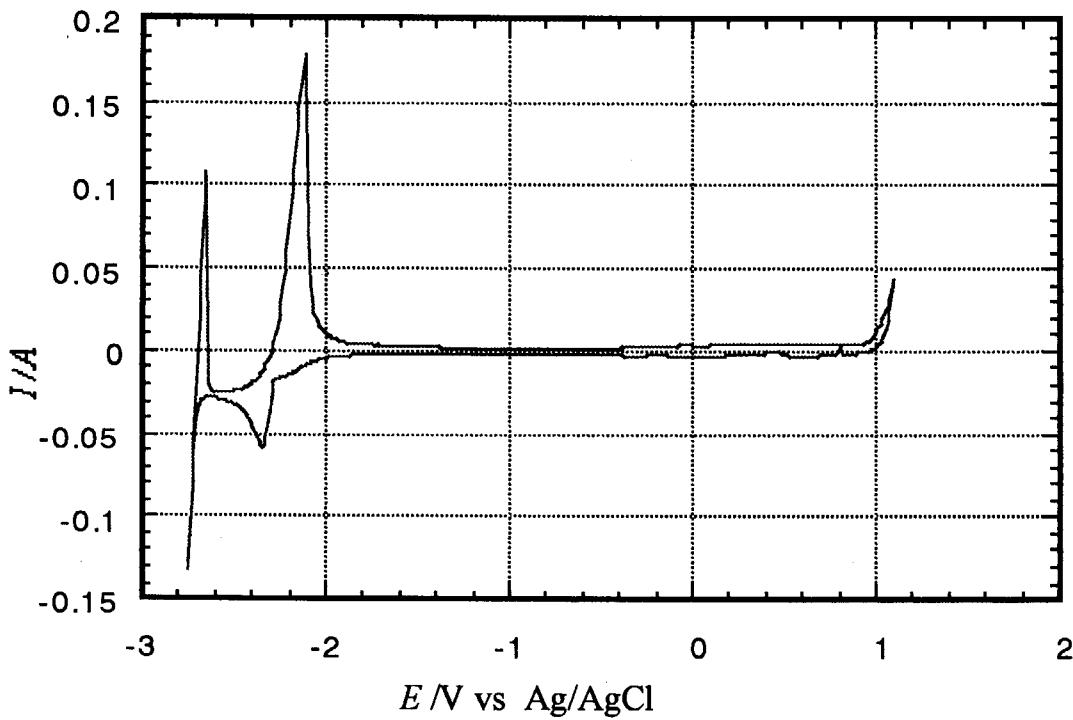
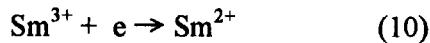
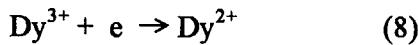
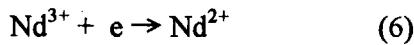


Fig.7 Cyclic voltammogram of NdCl_3 in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ with W electrode at 723K
(Sweep rate: 0.1Vs^{-1})

that the overlapping of the CV peaks was significant, a differential pulse voltammetry which has higher resolution in the spectrum, was examined to extract electrochemical parameters which would be indispensable for the determination of the mechanism of the electroreduction.

The cyclic voltam-mograms obtained for LaCl_3 , NdCl_3 , SmCl_3 and DyCl_3 in molten $\text{LiCl}-\text{KCl}$ are shown in Figs.6, 7, 8 and 9,respectively. As shown in Figs 7 and 9, two partially overlapped peaks are observed for NdCl_3 and DyCl_3 . Therefore, DPV method was applied to gain higher resolution in the spectra, and shown in Fig.10 for the case of NdCl_2 . As clearly shown in Fig.10, two peaks are resolved enough for the electrochemical analyses. The electrode reaction for the reduction of each chloride are summarized as follows. It was found that SmCl_3 could not be reduced to Sm as far as $\text{LiCl}-\text{KCl}$ was used as the bath.



The current efficiency of the electrodeposition of Nd from $\text{LiCl}-\text{KCl}$ bath was low according to the previous study(8). This fact can be attributed to the coexistence of Nd^{2+} and Nd^{3+} ions which would cause the shuttle reaction , and decrease the current efficiency. The same behavior can be expected for the case of electroreduction of DyCl_3 based on the mechanism determined in the current study.

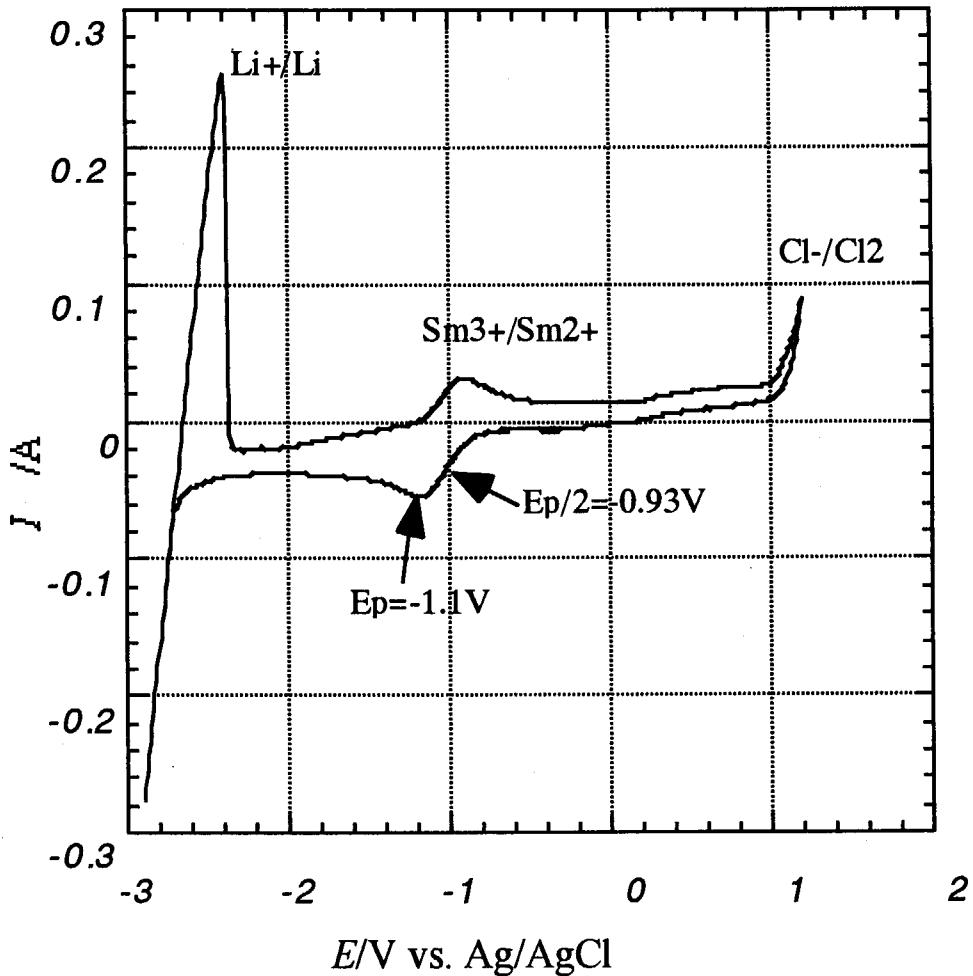


Fig.8 Cyclic voltammogram of SmCl_3 in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ containing KF with W electrode at 723K.
(Sweep rate: 0.25 V s^{-1})

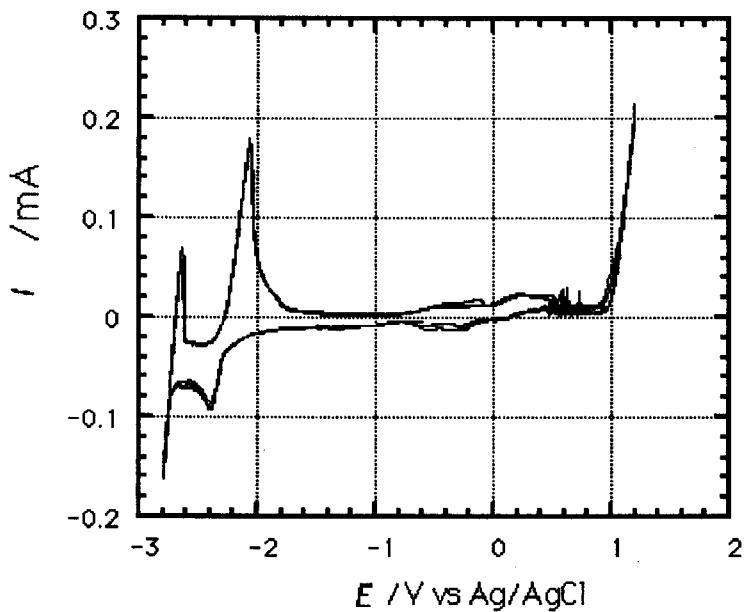


Fig.9 Cyclic voltammogram of DyCl_3 in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ with W electrode at 723K
(Sweep rate: 0.1Vs^{-1}).

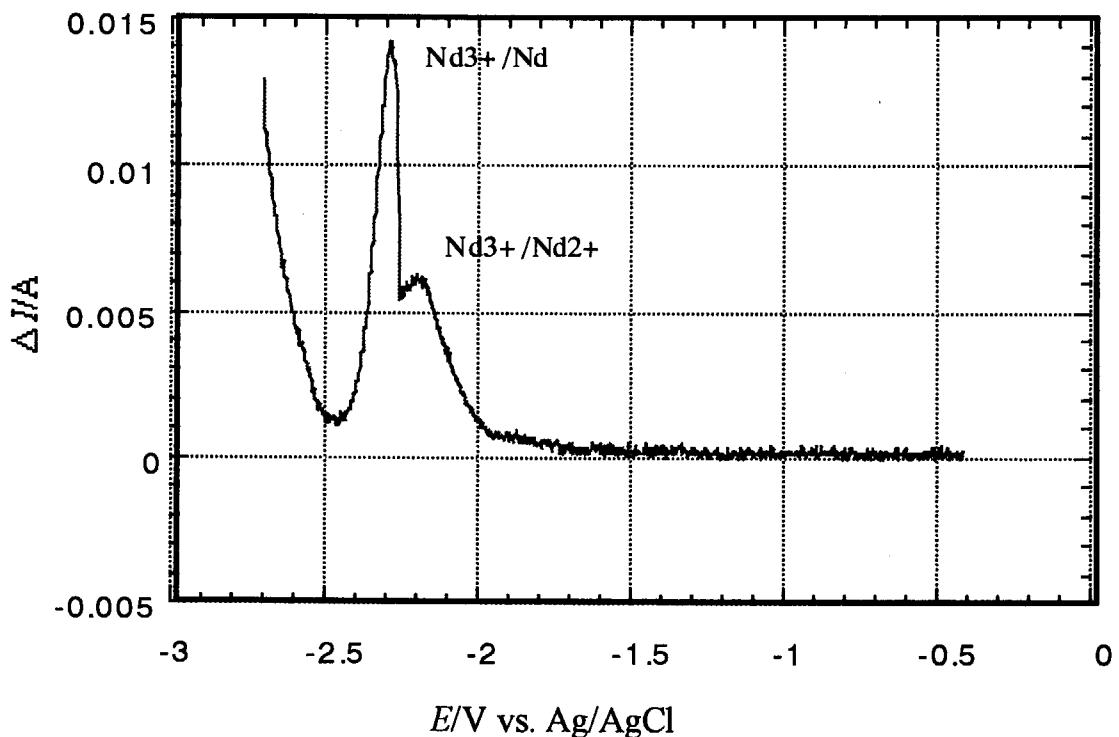


Fig.10 Differential pulse voltammogram of NdCl_3 in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ at 723K with W electrode.
(Pulse height:20mV, pulse width:50ms, pulse period:0.5s)

Conclusions

Electrochemical behaviors of LaCl_3 , CeCl_3 , DyCl_3 and SmCl_3 have been studied in molten KCl bath by means of the cyclic voltammetry and chronopotentiometry. The cyclic voltammograms depend on the material used for the working electrodes. This is because the deposits of the electrochemical reduction reacted easily with platinum and gold at high temperatures. The former forms rather stable intermetallic compounds on the surface, and the compounds are stripped anodically at the characteristic potentials. On the one hand, gold often absorbs the deposit and give simple voltammogram.

The mechanism of the electrochemical reduction have been discussed. Lanthanum chloride and dysprosium chloride can be reduced to metallic state in molten KCl. Samarium chloride was also reduced to metallic state with two step electrode reactions on the gold working electrode. However, dissolution of deposited metal must be taken into consideration for the case of massive deposition.

For the case of 58.5LiCl-41.5KCl bath, mechanisms of the electroreduction of the LaCl_3 , Nd, Sm and Dy chlorides have been investigated. In case of NdCl_3 , the reason for the low current efficiency described in the previous report was attributed to the shuttle reaction between Nd^{2+} and Nd^{3+} ions. Similar behavior could be expected for the case of the reduction of the DyCl_3 because Dy^{3+} and Dy^{2+} coexist in the LiCl-KCl bath.

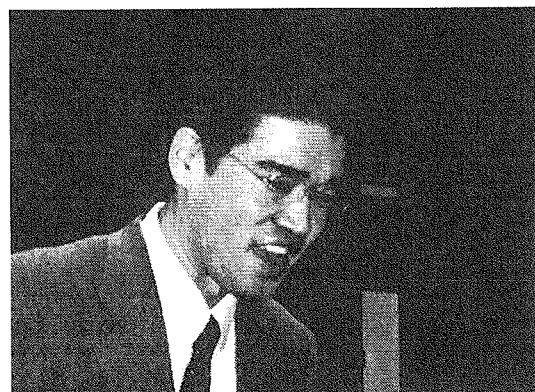
References

1. K. A. Gschneidner, Jr., J. Less-Common Met., **100**, (1984), 1.
2. F. Trombe, Trans. Am. Electrochem. Soc., **66**, (1934), 369.
3. M. F. Chambers and J. E. Murphy, Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications, (1989), 369.
4. I. S. Hirschhorn, J. Met., **19**, (1968), 19.
5. Lang's Handbook of Chemistry, 12-th edition, Ed. by J. A. Dean, McGraw-Hill Book Co., New York, New York (1979).
6. M. A. Bredig, Mixtures of Metals with Molten Salts, Molten Salts Chemistry, Ed. by Milton Blander, Interscience Publishers, New York, New York, 367 (1964).
7. D.X.Tang, C. T. Guo, L. Feng and Z. B. Yang: Proceedings of the 3rd China-Japan Bilateral Conference on Molten Salt Chemistry and Technology, Beijing, China, (1990), 131.
8. T. Yamamura, I. Wu, H. Zhu, M. Endo, N. Akao, M. Mohamedi, Y. Sato: Molten Salt Forum, 5-6(1998), 355

This is a blank page.



2.6 溶融塩化物中での希土類金属および その窒化物の電気化学挙動



京都大学

伊藤 靖彦、○後藤 琢也

溶融塩化物中での希土類金属および その窒化物の電気化学挙動

(京大院・エネルギー科学研究所) 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。本報告では、希土類窒化物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、得られた GdN の標準化学ポテンシャルを電気化学測定により求めた。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、Gd に関する電位-pN³⁻図の作成が可能となった。

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-pN³⁻図を利用することが有効であると考えられる。この電位-pN³⁻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、前年度の本ワークショップにおいて、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-pN³⁻図の作成が可能となる。しかしながら、希土類窒化物に関する熱化学データはほとんど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、特に重要な窒化物の標準化学ポテンシャルについて電気化学測定を行い、その値を求める必要がある。本報告では、熱化学データの乏しい窒化 Gd をモデルケースとして、Gd 板を陽極に用い、溶融 LiCl-KCl に窒化物イオン源として Li₃N 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 Gd を作成した。さらに、これら窒化物の溶解挙動についてボルタノメトリーで検討を行い、得られた結果より、電位-pN³⁻図の作成を行った。

2. 結果と考察

Gd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Gdの形成を試みる上で、まず、Gd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Li₃Nを0.5 mol%添加した浴中でサイクリックボルタノメトリーを行った。その結果、0.35 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(図 1)。これより、0.35 Vより貴な電位領域において窒化Gd形成の可能性が示唆された。

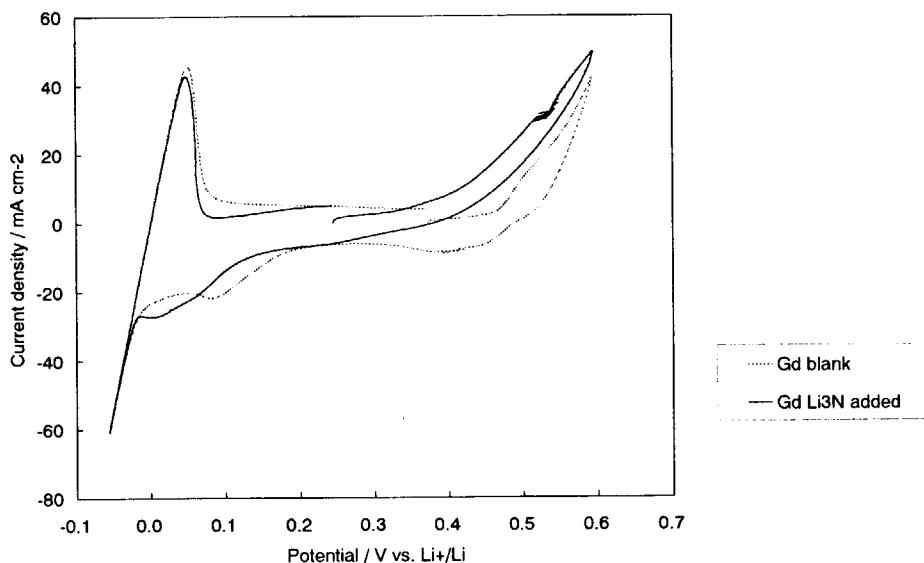
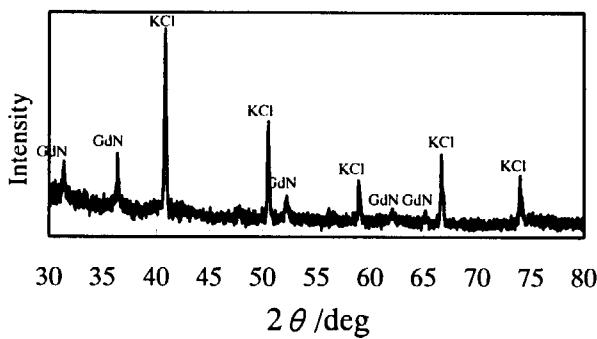


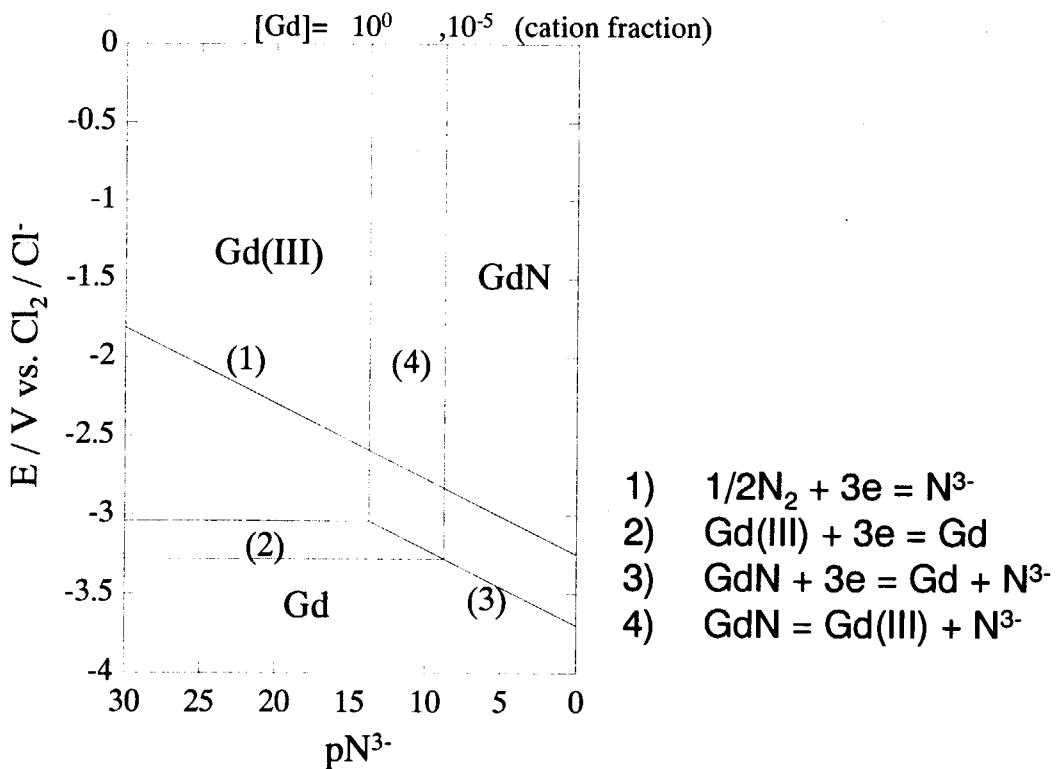
図 1. GdのLiCl-KCl中 (723 K) でLi₃N(0.5 mol%)添加前および添加後のサイクリックボルタモグラム。スキャン速度0.1 V s⁻¹.

電解形成および電位-pN³⁻図

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0.4 Vで16 h定電位電解を行った。電解後のGd電極をXPS分析した結果から、N 1sスペクトルが観測された。このことから、Gd電極表面にGdNが形成していることが示唆された。さらに、XRDの結果から(図 2)、それぞれGdN、およびKClに帰属できる回折パターンが得られた。以上のことから、0.5 Vの定電位電解により得られる窒化物は、GdNであることが確認された。

図 2 0.4 V vs. Li^+/Li で16時間定電位電解後に得られたGd電極のXRDパターン。

次に、溶融 $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{Li}_3\text{N}$ 中における得られた試料の平衡電位測定を参照極として N_2 ガス電極を用いて行った。その結果0.46 Vであり、この値よりGdNの $\text{LiCl}-\text{KCl}$ (723 K)中における標準化学ポテンシャルの値を -130 kJ mol^{-1} と見積もった。得られた値をもとに、Gdの電位-p N^{3-} 図を作成した(図 3)。

図 3 溶融 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ (723 K)におけるGdの電位-p N^{3-} 図。

GdN の溶解挙動

得られたGdNの溶解挙動について、溶融LiCl-KCl中でリニアスイープボルタムmetryにより調べた(図4)。浸漬電位から貴な電位にスイープするに従い、アノード電流の増加が観測され、一旦0.7 - 0.8 Vで電流がほぼ一定になる。浸漬電位から0.8 Vまでに観測されたアノード電流は、図1のボルタモグラムの結果と考え合わせると、GdN表面で、 N^{3-} が N_2 に酸化されるガス発生反応に起因していることが考えられる。また、全圧1 atmで実験を行っているため、発生している N_2 の分圧はほぼ1 atmと考えられる。0.8 Vより貴な電位領域での急激なアノード電流の増加は、以下の反応に対応していることが考えられる。



また、反応(1)は、図3の直線1と直線4の交点に対応している。即ち、平衡論的には、-2.826 V vs. Cl_2/Cl^- (0.8 V vs. Li^+/Li)において電解浴中にカチオン分率で 10^{-5} 程度のGd(III)の溶出が起こっていることが示唆され、これは、図4の0.8 Vからの電流の立ち上がりとほぼ一致している。即ち、反応(1)が0.8 Vより貴な電位領域で進行していることが示唆された。

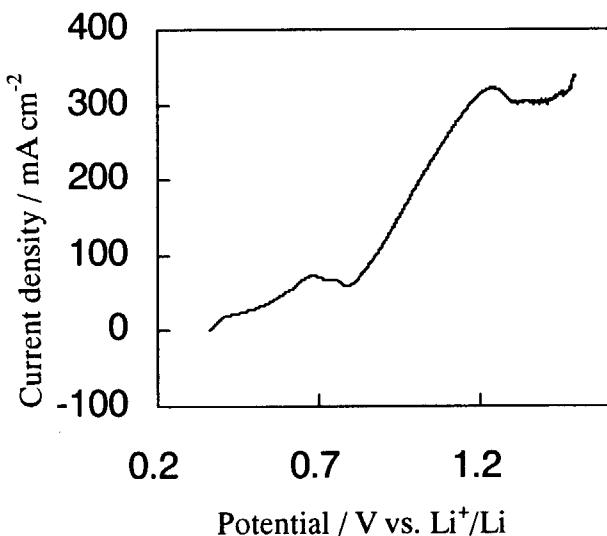


図4. GdN(LiCl-KCl-Li₃N(0.5 mol%), 723 K, 0.4 V 16 h で作成)のLiCl-KCl-Li₃N(0.5 mol%) 中 (723 K) でのリニアスイープボルタモグラム. スキャン速度 0.1 V s⁻¹.

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、希土類窒化物の熱化学データについては、はじめに述べた通り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、まず、電気化学的に種々の組成の窒化物を作成し、次に、これらの窒化物の窒素ガス電極との平衡電位を測定することで、窒化物の標準化学ポテンシャルを得ることが出来、得られたデータを元に、種々金属に関する電位- pN^3 -図を作成することが可能となる。

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種々の希土類窒化物さらに多元系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。



2.7 塩化物溶融塩中のランタニドおよびウランの 吸光スペクトル



京都大学原子炉実験所 ○藤井 俊行、白井 理、山名 元
核燃料開発サイクル機構 永井 崇之
東北大学多元物質科学研究所 佐藤 修彰
Khlopin Radium Institute Victor V.Kolin

塩化物溶融塩中のランタニドおよびウランの吸光スペクトル

(京都大学原子炉実験所) 藤井俊行、白井 理、山名 元

(核燃料サイクル開発機構) 永井崇之

(東北大学多元物質科学研究所) 佐藤修彰

(Khlopin Radium Institute) Victor V. Kolin

塩化物溶融塩中におけるランタニド (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er) およびウランの紫外可視吸収スペクトルを測定した。ランタニドに関しては、 LnCl_3 を塩化物溶融塩に溶解し、673~1073K の温度条件下でのスペクトルを測定した。溶媒溶融塩としては、 $\text{LiCl}\cdot\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}\cdot2\text{CsCl}$ 共晶塩、 LiCl 、 CsCl 、 CaCl_2 塩、およびそれらの混合塩をもちいた。特に Nd、Pr について行った研究結果を報告する。ウランに関しては $\text{NaCl}\cdot2\text{CsCl}$ 共晶塩 (923K) 中での、ウランイオン (U^{4+} , U^{3+}) およびウラニルイオン (UO_2^{2+} , UO_2^{+}) について測定した。

1. はじめに

使用済燃料の再処理法として検討されている乾式法において、FP であるランタニド核種の化学的特徴を知ることは重要である。紫外可視吸光分光法は、溶融塩中での元素の挙動を知る上で非常に有効な分析法である。本研究では、3価ランタニドの塩化物溶融塩中における化学的状態を知るために、塩化物溶融塩中におけるネオジム、プラセオジムの紫外可視吸光スペクトルを測定した。

溶融塩電解法による乾式再処理プロセス研究において、溶融塩中に溶存する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 $\text{NaCl}\cdot2\text{CsCl}$ 溶融塩に関する情報はあまり公開されていない。そこで、 $\text{NaCl}\cdot2\text{CsCl}$ 溶融塩におけるウランイオン (U^{4+} , U^{3+}) およびウラニルイオン (UO_2^{2+} , UO_2^{+}) の基礎データのひとつとして、これらイオンの吸収スペクトルを正確に測定し、モル吸光係数を求めた。

2. 実験手順 (Nd, Pr)

LnCl_3 (Ln: Nd or Pr) を塩化物溶融塩に溶解し、673~1073K の温度条件下でのスペクトルを測定した。ネオジムに関しては、APL 社製の NdCl_3 、高純度化学社製の NdCl_3 、および Nd_2O_3 と CCl_4 をもちいて合成した NdCl_3 をもちいた。プラセオジムに関しては、APL 社製の PrCl_3 をもちいた。測定は、水分、酸素濃度共に 1ppm 以下に制御された乾燥アルゴン雰囲気の電気炉付グローブボックス⁽¹⁾で行った。測定試料は、分光セルを下部に溶着した全長 350mm、内径 13mm ϕ の石英製測定セルに入れ、炉内温度が安定してから吸光スペクトル測定を開始した。スペクトルは自記分光光度計 UV-3100PC (Shimadzu) をもちいて、波長範囲 290~890nm、0.5nm 間隔で測定した。溶媒溶融塩としては、 $\text{LiCl}\cdot\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}\cdot2\text{CsCl}$

共晶塩、LiCl、CsCl、CaCl₂ 塩、およびそれらの混合塩をもちいた。溶媒溶融塩はすべて APL 社製のものをもちいた。

3. 実験手順 (U)

同装置にて、炉内温度 923K にて測定をおこなった。U⁴⁺のスペクトルは、UO₂とCCl₄をもちいて合成した UCl₄を NaCl·2CsCl 中へ添加して測定した。U³⁺のスペクトルは、UCl₄を含む NaCl·2CsCl 中でモリブデン電極表面に金属ウランを電解析出させ、この電極表面の金属ウランを定量的に NaCl·2CsCl 中へ電解溶解して測定した。UO₂²⁺スペクトルは、UO₂を酸化して得た U₃O₈を NaCl·2CsCl 中にて塩素化溶解したものをペレットとして保存し、このペレットを NaCl·2CsCl 中へ添加して測定した。UO₂⁺のスペクトルは、UO₂Cl₂含有ペレットを添加した NaCl·2CsCl 中に電極を挿入し、グラッシャイカーボン作用極によって、UO₂²⁺から UO₂⁺へ定量的に電解還元して測定した。

4. 結果と考察 (Nd、Pr)

図1にネオジム、図2にプラセオジムの吸光スペクトル (873K) の一例を示す。562·625nm(Nd)、430·515nm(Pr)に特徴のある吸光ピークを観測することができる。これらの吸光ピークに相当する電気双極子遷移は Hypersensitive Transition と呼ばれている遷移で、Hypersensitive Transition Bands のスペクトルは、ランタニドへの配位子の配位状態によってそのスペクトルの形が変化することから、配位環境（配位数やその対称性など）を知るうえで研究されている。

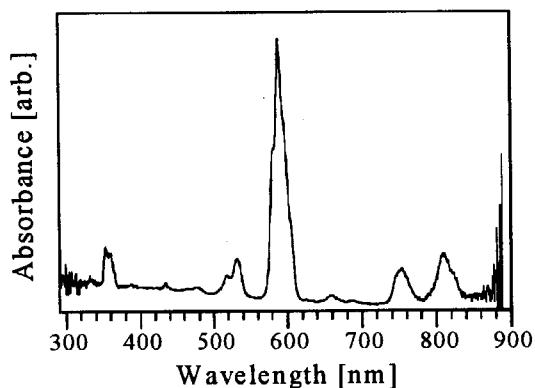


図1. LiCl-KCl 中での Nd(III)の吸収スペクトル

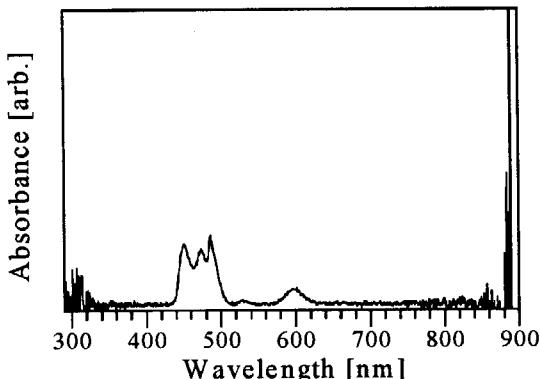


図2. LiCl-KCl 中での Pr(III)の吸収スペクトル

溶融塩の組成を変えると、Hypersensitive Transition Bands の吸光強度（振動子強度）およびスペクトルの形が大きく変化することが観測された。図3に、1023·1086K における Nd の CaCl₂および NaCl·2CsCl、LiCl-KCl 共晶塩中での吸光スペクトルを示す。またその遷移に関する、基底エネルギー準位と励起エネルギー準位も併せて示した。この強度と形状の変化は、配位子場の影響による遷移確率の変動と各エネルギー準位の変動、縮退の

分裂に起因する。

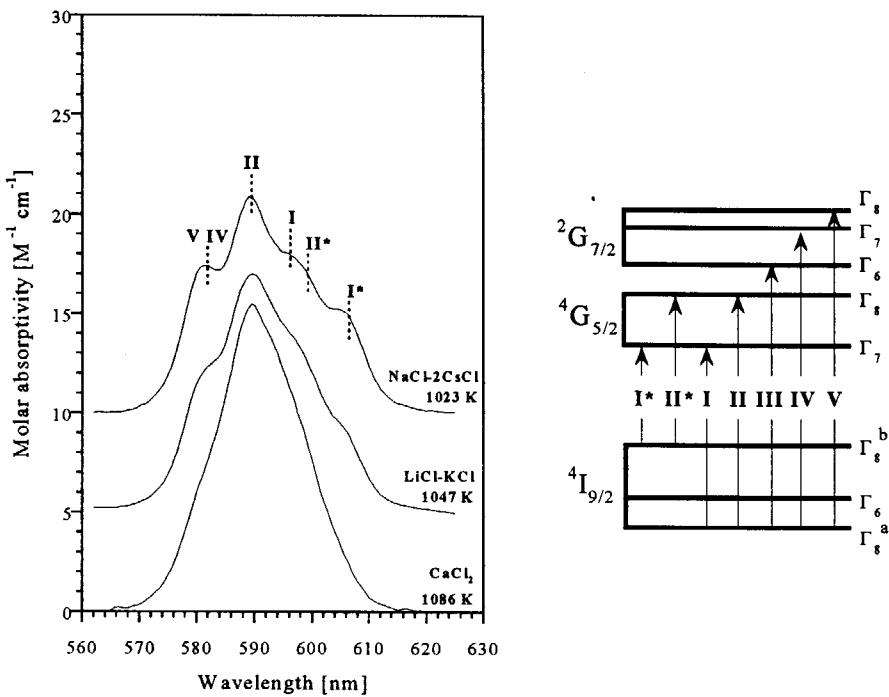


図3. Nd(III)のHypersensitive Transition Bands 吸収スペクトル

また、温度変化による Hypersensitive Transition Bands の振動子強度変化も観測し、その温度依存性がネオジムとプラセオジムで逆の傾向にあることを発見した。その結果を図4、5に示す。

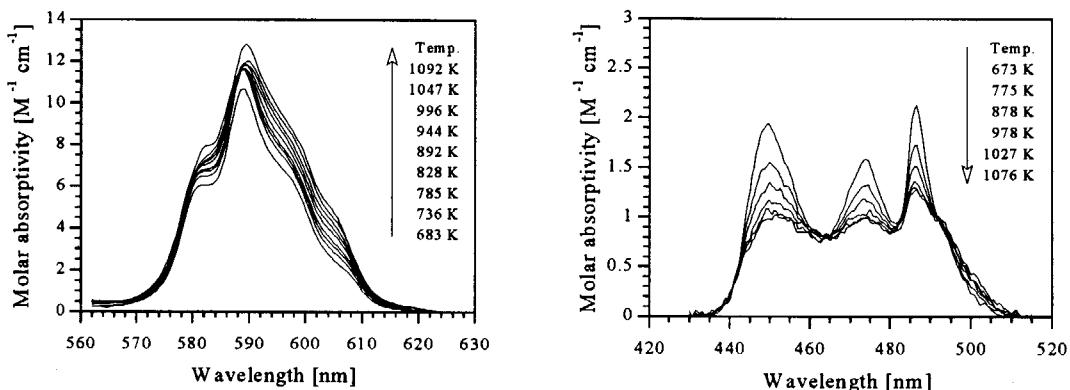


図4. LiCl-KCl 中での Nd(III) の吸収スペクトル

図5. LiCl-KCl 中での Pr(III) の吸収スペクトル

モル吸光係数に関しては、ある温度条件において、濃度を変化させながら吸光度を測定し、濃度と吸光度の検量線を作成して評価した。この評価法によって、正確なモル吸光係数の評価が可能となった。表1に、LiCl-KCl系でのNdのモル吸光係数を示す。

表1. LiCl-KCl における Nd のモル吸光係数(873 K)

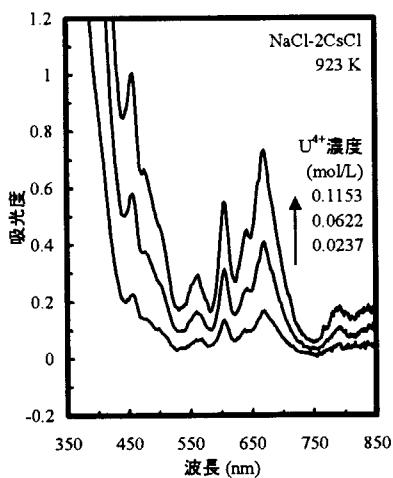
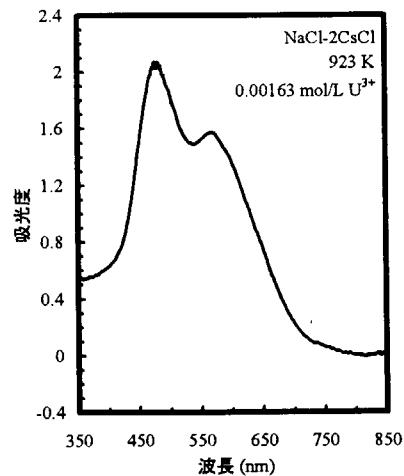
波長 λ [nm], モル吸光係数 ε_λ [$M^{-1} cm^{-1}$]	
藤井ら ⁽³⁾	Banks ら ^{a) (4)}
353	2.62±0.11
360	2.34±0.10
518	1.19±0.03
533	1.91±0.02
589	11.67±0.22
753.5	1.34±0.04
810	1.98±0.05

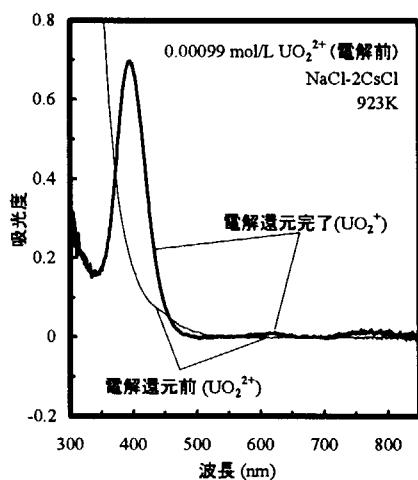
^{a)} $T=673$ K

5. 結果と考察 (U)

スペクトル測定の結果、 U^{4+} は図6に示すように <400 nm に大きな吸収と 455, 605, 670nm に吸収バンドを示し、 U^{3+} は図7に示すように 400~700nm の範囲に非常に大きな吸収バンドが存在する。このため、 U^{3+} と U^{4+} が共存した場合、吸光度から U^{4+} 濃度を検出することは困難と考えられる。また、 UO_2^{2+} は図に示すように 395nm に特徴的な吸収バンドが存在し、620nm と 775nm にも小さな吸収が存在する。 UO_2^{2+} は図8に示すように <350 nm に大きな電荷移動吸収があり、450nm 付近にその吸収端が観察できる。

表2に NaCl-2CsCl 溶融塩中におけるモル吸光係数を示す。これらの結果は、NaCl-2CsCl 中での、 U^{3+} 、 U^{4+} 、 UO_2^{2+} 、 UO_2^{2+} の濃度を in-situ 測定するのに利用できる。

図6. U^{4+} スペクトル図7. U^{3+} スペクトル

図8. 電解還元後の UO_2^+ スペクトル表2. $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ 溶融塩中におけるモル吸光係数

イオン種	波長 (nm)	吸光係数 (mol/L·cm ⁻¹)
U^{4+}	455	8.87
	605	4.88
	670	6.47
U^{3+}	480	1,259
	570	963
UO_2^{2+}	< 350	> 1,000
	450	57.2
	395	832
UO_2^+	620	12.5
	775	15.9

参考文献

- (1) 永井崇之、明珍宗孝、藤井俊行、山名 元、JAERI-Conf 2003-005, pp. 43-48 (2003).
- (2) Yu. A. Barbanel', V. V. Kolin, V. P. Kotlin, A. A. Lumpov, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 143, 167 (1990).
- (3) T. Fujii, H. Moriyama, H. Yamana, *J. Alloys Compounds*, 351, L6-9 (2003).
- (4) C. V. Banks *et al.*, *Anal. Chem.*, 33, 1235 (1961).



JP0450464

2.8 溶融塩化物中の希土類イオンの挙動



日本原子力研究所

○林 博和、 三角 昌弘、 渕 和生

溶融塩化物中の希土類イオンの挙動

(日本原子力研究所) 林 博和、三角昌弘、湊 和生

酸化物燃料の乾式再処理プロセス検討のための基礎物性データとして、溶融塩浴中で安定に存在する核分裂生成物やウラン、超ウラン元素を含む化学種の同定、各化学種の酸化還元電位や溶解度データなどが必要とされている。超ウラン元素についての実験を行う前段階として、希土類元素について基礎物性データを電気化学的手法で取得し、熱力学データを導出するとともに、電位と酸化物イオン濃度の関数で安定な化学種を表す方法を示す。

1. はじめに

酸化物燃料の乾式再処理プロセス開発において、溶融塩浴中での核分裂生成物やウラン、超ウラン元素の挙動を知ることが必要である。各元素について塩浴中で安定な化学種の同定、各化学種の酸化還元電位や溶解度、イオンの拡散係数などの測定が行われつつある。また、取得される熱力学データを用いて電位及び酸化物イオン(O^{2-})濃度と安定な化学種の関係を表す電位- pO^{2-} 図は、酸化物燃料の溶出・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(ここで、 pO^{2-} は $[O^{2-}]$ を酸化物イオン濃度(モル比)としたときに、 $-\log[O^{2-}]$ で定義される酸化物イオン指数である)。しかし、超ウラン元素についてのこれらの公開データは非常に少ない。また、核分裂生成物である希土類元素のデータについては複数存在するデータ相互の整合性が必ずしもよいとは言えない。

本研究では超ウラン元素についての実験を行う前段階として、(1) 希土類元素について基礎物性データを電気化学的手法で取得し、熱力学データを導出する。(2) 酸化物イオンの化学ポテンシャルを求め、他の熱力学データと組み合わせることによって電位と酸化物イオン濃度の関数で安定な化学種を表す電位- pO^{2-} 図を作成する。ここでは、溶媒として比較的報告例の多い LiCl-KCl 共晶塩を対象とし、既報告値との比較による実験・解析手法の妥当性の確認も行う。

2. データの取得及び解析

2.1 酸化物を含まない系

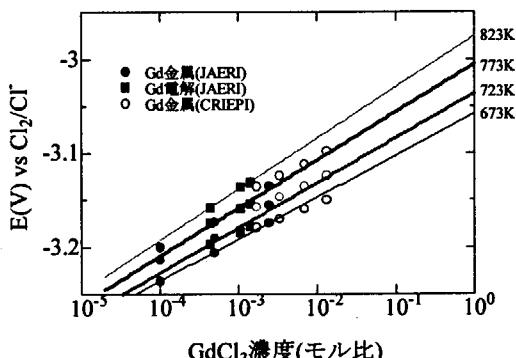
溶融塩浴中に安定に存在する化学種は、希土類金属及び希土類イオンである。ここで取得するデータは希土類イオンの熱力学的データである酸化還元電位と速度論的データである拡散係数である。

(1) 希土類イオンの酸化還元電位

希土類イオンの酸化還元電位を測定するために、 $\text{RE}|\text{RE}^{3+}, \text{LiCl}-\text{KCl}||\text{LiCl}-\text{KCl}, \text{Ag}^+|\text{Ag}$ で表される電池の起電力を測定した。ここで希土類イオンの濃度(モル比)は 1.0×10^{-4} から 2.4×10^{-3} とした。

本研究では、希土類金属としてガドリニウムを用い、通常の金属試料を浸漬させる方法のほかに、三電極法で定電位电解を行い作用極上に金属を析出させる方法を用いた。参照極には銀/塩化銀電極(10wt. %塩化銀を含む LiCl-KCl を入れた多孔質ムライト管に銀線(直径 1mm、純度 99.9%)を挿入したもの)を用い、三電極法では作用極及び対極には直径 1mm のタンクステン線を用いた。サイクリックボルタモグラムの測定結果より、リチウム金属の析出電位と塩素ガスの発生を示す電位の間(電位窓内)にはガドリニウムの析出・溶解ピークのみが見られた。电解電位を析出ピーク電位よりもわずかに負側として、5 または 10 秒間电解したところ、100 から 300 秒程度安定な電位が得られた。

これらの実験によって得られた平衡電位(塩素ガス電極基準)を図 1 に示す。平衡電位は各温度で、 $E = E^0 + RT/3F \ln X(\text{GdCl}_3)$ で表すことができた。ここで、 E^0 は式量電位、R は気体定数、T は絶対温度、F はファラデー定数、X(GdCl₃)は GdCl₃ の濃度(モル比)である。723K における式量電位をこれまでの報告値とあわせて表に示す。本研究で得られた値はこれまでの報告値[1-3]とよく一致した。

図 1 Gd³⁺/Gd の平衡電位と GdCl₃ 濃度の関係

式量電位と希土類塩化物単体の熱力学データから、溶融塩中の溶質イオンの環境を示す溶媒和エネルギーを導出することができる。ここで、式量電位と溶質イオンの化学ポテンシャルの関係は、 $E^0 = \mu^0(\text{GdCl}_3)/3F$ である。溶質の化学ポテンシャルは、過冷却液体状態の塩化物の生成自由エネルギー[4]と溶媒和エネルギーの和で表される。

$$\mu^0(\text{GdCl}_3) = \Delta G_f(\text{GdCl}_3) + RT \ln \gamma(\text{GdCl}_3)$$

ここで、 γ は溶質の溶媒中での活量係数である。図 2 には、希土類イオンのイオン半径と溶媒和

表 1 Gd³⁺/Gd の式量電位 $E^0(723\text{K})$

	$E^0(723\text{K})$
本研究	-3.036V
Yang & Hudson(1959)	-3.039V[1]
電中研報告 T57(1998)	-3.027V[2]
Fusselman et al (1999)	-3.0559V[3]

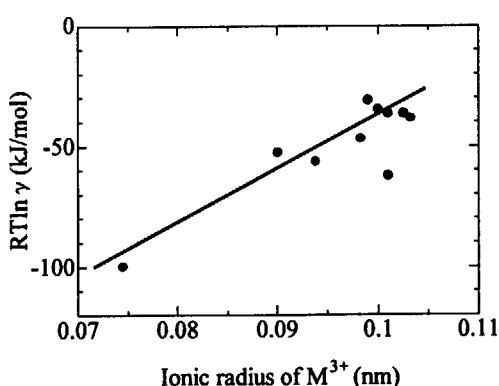


図 2 希土類イオンのイオン半径と溶媒和エネルギーの関係

エネルギーの関係を示した。イオン半径が小さいほど活量係数は小さくなり、溶媒和による安定化が起こることがわかる[4]。

(2) 希土類イオンの拡散係数

本研究では、様々な電流値でのクロノポテンシオメトリによって溶質イオンの拡散係数を測定した。図3に $\text{GdCl}_3\text{-LiCl-KCl}$ ($X(\text{GdCl}_3)=4.41 \times 10^{-4}$) 系の測定例を示す。電流値と遷移時間(τ)の関係を表す Sand の式 ($I=nFAD^{1/2}\pi^{1/2}C/2\tau^{1/2}$) から拡散係数を導出した。測定結果は電極面積を変数として測定を行った場合[5]とよく一致した(図4)。

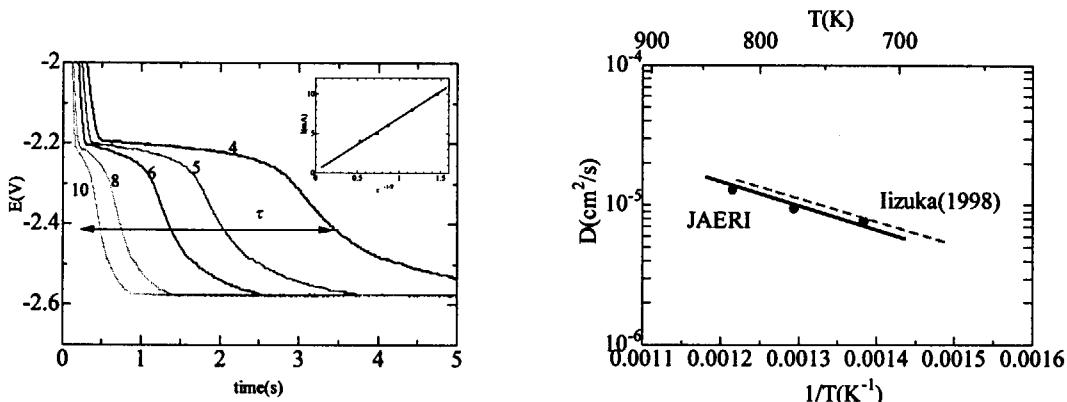


図3 $\text{GdCl}_3\text{-LiCl-KCl}$ 系のクロノポテンシオメトリ測定例

図4 Gd^{3+} イオンの拡散係数の温度依存性

2.2 酸化物を含んだ系

溶融塩中に酸化物を含んだ系では、溶融塩中に存在する化学種として酸化物イオンを考慮に入れる必要がある。

(1) 酸化物イオン(O^{2-})の化学ポテンシャル

酸化物イオン(O^{2-})の化学ポテンシャルはこれまでにも報告されている[6, 7]が、誤差や報告値間の差が大きいため再検討が必要である。ここでは、溶融塩浴中の希土類酸化物と希土類酸塩化物間の化学平衡の測定結果及び塩浴中で安定に存在する酸塩化物または酸化物の溶解度積の報告値と熱力学データを組み合わせて、酸化物イオン(O^{2-})の化学ポテンシャルを導出する[8]。

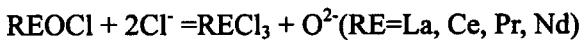
固体化合物間の化学平衡を調べるために、酸化物固体 RE_2O_3 ($\text{RE}=\text{La, Nd, Gd}$) (2wt%) を塩浴中で24時間加熱保持した後に沈殿物を採取し、X線回折によって沈殿物の同定を行った。この試験で得られた沈殿物は、それぞれ LaOCl 、 Nd_2O_3 と NdOCl の混合物、 Gd_2O_3 であった。表2には $\text{RE}_2\text{O}_3 + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{REOCl} + \text{O}^{2-}$ の反応率(C)、平衡時の酸化物イオン濃度 $X(\text{O}^{2-})$ と各固体化合物の生成自由エネルギー[9, 10]及び下式から導出した O^{2-} イオンの化学ポテンシャルを示す。

$$\Delta G_f(\text{RE}_2\text{O}_3) = 2 \Delta G_f(\text{REOCl}) + \mu^0(\text{O}^{2-}) + RT \ln X(\text{O}^{2-})$$

表2 酸塩化物と酸化物の化学平衡データ及び酸化物イオンの化学ポテンシャル
(Cは $\text{RE}_2\text{O}_3 + 2\text{Cl}^- = 2\text{REOCl} + \text{O}^{2-}$ の反応率、 $X(\text{O}^{2-})$ は平衡時の酸化物イオン濃度)

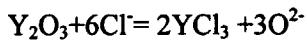
RE	C	$X(\text{O}^{2-})$	Free energy of formation (kJ/mol)		
			$\Delta G_f(\text{RE}_2\text{O}_3)$	$\Delta G_f(\text{REOCl})$	$\mu^0(\text{O}^{2-})$
La	1	0.015	-1584.35	-877.37	196
Nd	0.1-0.9	0.0015 - 0.0135	-1600.90	-864.75	161±7
Gd	<0.03	<0.00045	-1617.04	-846.00	121<

また、酸塩化物または酸化物の溶解度積の報告値[11-13]と各化合物の生成自由エネルギーから酸化物イオンの化学ポテンシャル値を導出した。ここで、酸塩化物について以下の式が成り立つ。



$$\Delta G_f(\text{REOCl}) = \Delta G_f(\text{RECl}_3) + RT \ln k \cdot X(\text{RECl}_3) + \mu^0(\text{O}^{2-}) + RT \ln X(\text{O}^{2-})$$

ここで、 $k = X(\text{RECl}_3) X(\text{O}^{2-})$ は、酸塩化物の溶解度積である。また、酸化イットリウムについては以下の式が成り立つ。



$$\Delta G_f(\text{Y}_2\text{O}_3) = 2\Delta G_f(\text{YCl}_3) + 2RT \ln k \cdot X(\text{YCl}_3) + 3\mu^0(\text{O}^{2-}) + 3RT \ln X(\text{O}^{2-})$$

ここで、 $k = X(\text{YCl}_3)^2 X(\text{O}^{2-})^3$ は酸化物の溶解度積を示す。表3、表4に酸塩化物及び酸化物の溶解度積と生成自由エネルギーのデータ及び酸化物イオンの化学ポテンシャル値を示す。ここで得られた $\mu^0(\text{O}^{2-})$ 値の平均値は159kJ/molであり、酸化物と酸塩化物の間の化学平衡から導出した値(161(±7)kJ/mol)とよく一致した。

表3 酸塩化物の溶解度積と生成自由エネルギーデータ及び導出した酸化物イオンの化学ポテンシャル

ks (mol ratio) ²	RTlnks (kJ/mol)	$\Delta_f G_m^\circ(\text{REOCl})$ (kJ/mol)	$\mu^0(\text{RECl}_3)$	$\mu^0(\text{O}^{2-})$
			(kJ/mol)	(kJ/mol)
LaOCl	$10^{-9.51}$	-131.56	-877.370	-909.320
CeOCl	$10^{-9.96}$	-137.79	-874	-895.713
PrOCl	$10^{-9.96}$	-137.79	-883	-891.081
NdOCl	$10^{-10.18}$	-140.83	-864.750	-893.108

表 4 酸化物の溶解度積と生成自由エネルギー及び導出した
酸化物イオンの化学ポテンシャル

	ks	RTlnks	$\Delta_f G_m^\circ (RE_2O_3)$	$\mu^0 (RECl_3)$	$\mu^0 (O^{2-})$
	(mol ratio) ⁵	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)
Y ₂ O ₃	10 ^{-26.16}	-361.90	-1692.93	-899.187	156

(2) 電位-pO²図

ここでは、LiCl-KCl 共晶塩中で安定に存在する希土類元素を含む化学種を電位と酸化物イオン濃度の関数で表す電位-pO²図の例を示す。ここで必要な熱力学データは既報告値[2,9,14]と前項で得られた酸化物イオンの化学ポテンシャル値(160kJ/mol)を用い、以下の化学反応及び電気化学反応を考慮に入れた。

- 1) $RE_2O_3 + 2Cl^- = 2REOCl + O^{2-}$
- 2) $REOCl + 2Cl^- = RECl_3 + O^{2-}$
- 3) $RE_2O_3 + 6e^- = 2RE + 3O^{2-}$
- 4) $REOCl + 3e^- = RE + O^{2-} + Cl^-$
- 5) $RECl_3 + 3e^- = RE + 3Cl^-$

ガドリニウム系についての電位-pO²図 (Gd³⁺イオン濃度は X=0.01 及び 0.001) を図 5 に示す。

これより酸化物イオン濃度がかなり小さい範囲まで、酸化物が安定に存在することが示される。

これは前述した溶融塩中で酸化物が安定に存

するという実験結果と一致する。また、Gd³⁺イオンの濃度が小さいほど酸塩化物の安定領域が小さくなり、X=0.001 程度以下では消失することがわかった。これは GdCl₃ を含んだ塩浴(X=0.01)に酸化物イオンを徐々に加えた場合に、実験初期には GdOCl が得られ、後半には GdOCl と Gd₂O₃ の混合物が得られたという報告[10]とよく一致する。

同様の方法で得られたプルトニウム系及びアメリシウムの電位-pO²図を図 6、図 7 に示す。アメリシウム系の一部のデータについては、実測値が報告されていないため推定値を用いた。これより、プルトニウム系で Pu³⁺濃度が X=0.01 程度以下の場合には溶融塩化物中で PuOCl ではなくて Pu₂O₃ が安定に存在するということがわかる。また、溶解度積(k_s)は pk_s= -33.5 となり、実験による報告値 -32.8±3 [15]とよく一致した。一方、アメリシウム系では、溶融塩中では酸塩化物が安定に存在すると予測される。

3. まとめ

希土類元素の酸化還元電位測定及び熱力学データの導出例、希土類イオンの拡散係数データ測定例を示した。酸化物イオン(O²⁻)の化学ポテンシャルを導出し、溶融塩中に酸化物を含む系について、安定な化学種及び熱力学データを E-pO²図によって示した。

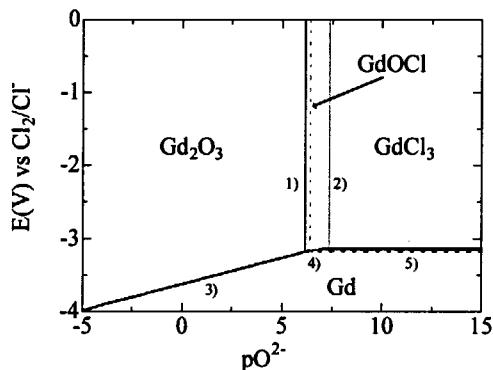


図 5 ガドリニウム系の電位-pO²図
(実線:X(Gd³⁺)=0.01、破線: X(Gd³⁺)=0.001)

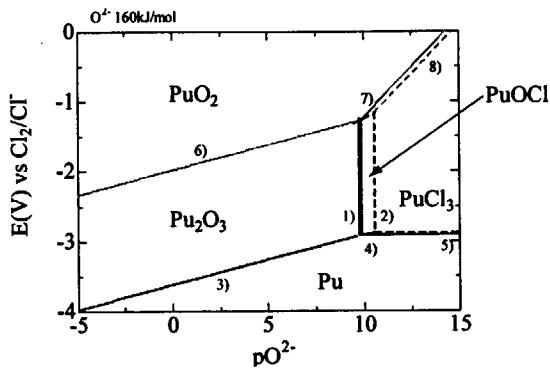


図6 プルトニウム系の電位-pO²図
(実線: X(Pu³⁺)=0.01、破線: X(Pu³⁺)=0.05)

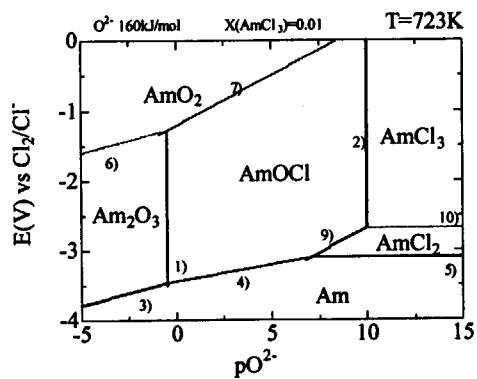


図7 アメリシウム系の電位-pO²図
(X(Am³⁺)+ X(Am²⁺)=0.01)

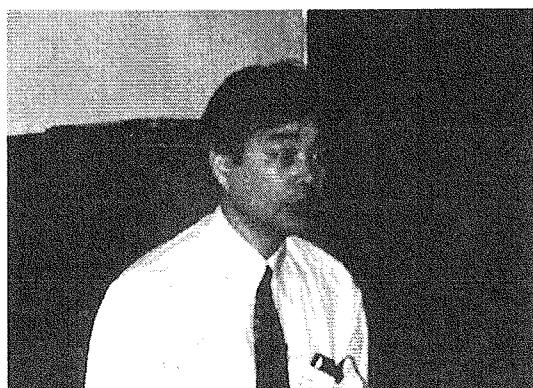
4. 参考文献

- [1] L. Yang and R. G. Hudson, Trans. Metall. Soc. AIME **215**, 589 (1959).
- [2] 電力中央研究所報告 T57 (1998).
- [3] S. P. Fusselman et. al. J. Electrochem. Soc., **146**, 2573 (1999).
- [4] T. Ogawa, Y. Okamoto, and R. J. M. Konings, in 'Innovative Materials in Advanced Energy Technologies' pp.381 (1999).
- [5] M. Iizuka, J. Electrochem. Soc., **145**, 84 (1998).
- [6] N. Masuko, M. Okada, T. Hisamitsu, Yoyuuen, **6**, 570(1963); *ibid*, **7**, 520(1964).
- [7] Y. Kanzaki, M. Takahashi, Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., **58** 339, 349(1975).
- [8] H. Hayashi and K. Minato, 'Stability of lanthanide oxides in LiCl-KCl eutectic melt' International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry – XI, 19-23 May 2003, Tokyo, Japan, J.Phys. Chem. Solids (to be published).
- [9] I. Barin, 'Thermochemical Data of Pure Substances,' VCH Verlagsgesellschaft, D-6940 Weinheim, Germany (1989).
- [10] Y. Katayama, R. Hagiwara and Y. Ito, J. Electrochem. Soc. **142**, 2174 (1995).
- [11] Y. Casterillejo, M. R. Bermejo, R. Pardo, and A. M. Martinez, J. Electroanal. Chem. **522**, 124 (2002).
- [12] R. Bermejo, Y. Casterillejo, A. Martinez, and E. Barrado, 'Recovery of Rare Earth Metals Present in Spent Nuclear Fuel in Molten Chloride Melts. Proceedings of GLOBAL 2001, Sep.13, 2001 (CD-ROM).
- [13] Y. Casterillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A. M. Martinez, and P. D. Aucas, J. Electroanal. Chem. **545**, 141 (2003).
- [14] Chemical Thermodynamics of Americium (Chemical Thermodynamics 2), Elsevier (1995).
- [15] L. Martinot, J. Fuger, L. Less-common met. **120**, 255(1986).

This is a blank page.



2.9 乾式再処理シミュレーションの状況と 今後の展開、議論のために



東京電力

小林 広昭

乾式再処理シミュレーションの状況と今後の展開、議論のために

(東京電力(株)) 小林 広昭

コンピュータの演算能力の向上は目覚ましく、特に、今後は分散コンピューティングの利用により、更に加速される見通しである。

豊富な演算能力により、将来的には量子力学に基づき電子、原子、分子レベルから全体をシミュレーションする物質シミュレーションも可能となると考えられる。その途上にある現在の計算シミュレーションは、実験計画の指標としての利用を行い、実験コスト低減を図ることがひとつの目標となる。同時に、開発したプログラムの再利用性を図り、シミュレーションコストの低減を考えていくことも必要である。

これらに必要な基礎データの基礎実験による収集は物質シミュレーション時の動作検証にも用いることが可能である。また、シミュレーション側が主体となって実験計画を考えていくことは、将来、机上の実験室が実現した際に有用な成果を見いだすための訓練としても有効に機能すると考える。

1. はじめに

2002年に利用が開始された地球シミュレータは、1970年代のスーパーコンピュータに比べ、約10万倍の演算能力を有している。今後も分散コンピューティングの進展により演算能力の向上は加速されると考えられる。本稿では、このような状況を踏まえ、乾式再処理分野で現在行われている計算シミュレーションの例を示した後に、豊富な演算能力を利用可能となる時代、およびその過渡期にある現在における計算シミュレーションのあり方、技術者が考えるべき観点について検討した。

2. 乾式再処理関係シミュレーション

現在実施されている乾式再処理関係の計算シミュレーションについて、その概要・成果例を以下に示す。

① 溶融塩電解再処理 MOX 電解シミュレーション

- ・ 酸化物燃料を溶融塩中で溶解。U,Pu,MA の陰極への析出を検討。
- ・ 電気化学反応計算コードと漢学反応計算コードを組み合わせて使用。
- ・ 析出効率に影響を与える要素を再現。実験結果との整合性を確認。
- ・ 今後、実電解試験の試験計画策定における内容絞り込みに寄与予定。

② 電極設計支援コード

- ・ 商業規模電解槽における電極構造について検討。

- ・ 金属メッキ業界で実績のあるメッキ厚み計算コード、及び流体解析による電解質濃度分布計算コードを使用。
- ・ 実験との対比では、電極回転により溶媒を攪拌した環境下では、計算結果とのよい相関が得られた。
- ・ 濃度分布計算コードにより、攪拌状態で電極近傍への電解質の供給が十分なされることがわかった。
- ・ 今後、電極設計の最適化に反映予定。

③ 乾式再処理法「FLUOREX」におけるフッ化炉シミュレート

- ・ 粉体化した使用済燃料をフッ化するフレーム炉のフッ化条件を検討。
- ・ 炉内の熱流動現象は粒子と流体を個別にモデル化した分散粒子モデル、フッ化反応は F_2 拡散速度と表面反応速度を考慮したコンバインドモデル。
- ・ PuF_6 生成速度が実験結果と不一致。高温となるフレーム炉内では、フッ素の反応性が増加しているものと推定。
- ・ 今後、実験結果を取り込み、フレーム炉内に生じる現象理解に反映予定。

④ 振動充填燃料製造における顆粒充填シミュレーション

- ・ 振動充填燃料製造において、高密度均一充填に必要なパラメータを検討。
- ・ 離散要素法により、顆粒の挙動を模擬。
- ・ シミュレーション結果により、充填パラメータ試験の絞り込みが可能。

これらシミュレーションはすべて、実試験の回数削減、試験・設計条件への反映を目的としていることがわかる。

3. シミュレーションの概念

前項において、乾式再処理分野で現在実施されている計算シミュレーションの例を挙げた。前述のように、実試験・設計への反映を目的としたものである。本項においては、現在、将来のシミュレーションについて検討するための前段として、シミュレーションの概念を整理したいと考える。

① シミュレーションの目的

- ・ 危険を伴う実験の代替
- ・ コスト節約
- ・ 時間節約

② シミュレーションの利点

- ・ 実物ではできないことを変わりのもので実行できる。
- ・ 対象物体の形状、条件が容易に変更できる。
- ・ 時間スケールを自由に変更できる。
- ・ 条件を変えたときの影響を即座に知ることができる。

ここで、形状については、非常に小さく、目に見えないもの、逆に非常に大きく、実スケールでは再現が難しい場合などに、全体を概括する手段としてシミュレーションが用いられる。原子力関連では、深い地層中の核種挙動や、溶融塩中

の核種挙動等、人間環境から離れていたり、構造上不可視であるものなどがこれに当たる。また、時間スケールについては、検討対象がナノ秒、マイクロ秒等のごく短時間のものである場合や、天体の創造のような数億年規模にまたがるものまで、シミュレーションにより時間の伸縮を行い、人間が確認できる時間に変更することが可能となる。

③ シミュレーションの方法

計算機によるシミュレーション以外に、アナログ法とよばれる模型等を使ったシミュレーションも存在する。これらを含めたシミュレーションモデルの種類について、以下に示す

- アナログ法
 - 1) スケールモデル、風洞実験、動物実験、防災訓練など
→検討しようとする対象と、大きさ、状況等を変更してシミュレート
 - 2) 類推モデル
→検討しようとする対象の、課題と考えられる要素を抽出し、単純な物理システム、電気回路等でシミュレート
- スケールモデル等は直接アナログ法、類推モデルは間接アナログ法と分類される。
- 数理シミュレーション法
 - 1) デジタルモデル、統計モデル、解析モデル
→検討しようとする対象を数値化。計算機によるシミュレート
(例) 初期のコンピュータによる砲弾の弾道計算

④ 様々な分野での数理シミュレーション

計算機シミュレーションは③の区分における数理シミュレーションに分類される。様々な分野における数理シミュレーションの利用例を以下に示す。

- 気象予測→大気モデルによる現象予測 (TeraFlops 級の演算能力が必要)
- 生命化学→遺伝子解析、タンパク質構造解析 (反応をシミュレートするためには、現在の計算機演算能力の 100 万倍程度が必要)
- 基礎物理→物質の構造・特性解析 (物質シミュレーション：原子 100 個レベルのシミュレーションが、現状可能)
- 流体解析→複数の理論モデルを統一的に解く連成シミュレーションの利用 (PetaFlops 級の演算能力が必要)
- 天体力学→銀河系生成メカニズム等 (ベクトル型の専用計算機が必要)
- 経済予測→数学理論に基づき、多くの事象の相互作用を計算 (コスト低減のため、PC 計算へ移行する傾向)

4. 計算機の演算能力の向上とそれにより実現されるシミュレーション

前項④において、各分野で考えられている計算機シミュレーションと、必要とされる計算機演算性能について記載した。ここで、計算機演算能力向上のこれまでの経緯

と今後の見通し、およびそれにより実現されると考えられるシミュレーションの内容について述べる。また、前項の”Flops”等の用語説明も合わせて記す。

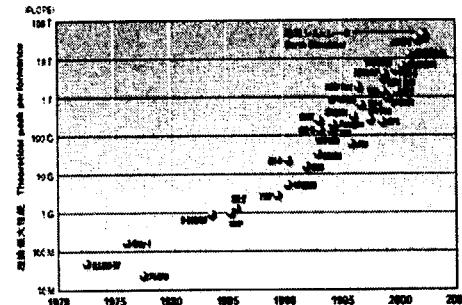
① スーパーコンピュータの演算能力の向上

大規模な科学技術計算に用いられ、その時点の計算機演算能力の最大値を記録しているコンピュータがスーパーコンピュータである。本項では、まずこのスーパーコンピュータの演算能力向上の経緯について示す。

- ・ 1976年 Cray 社 Cray-1
- ・ 1980年代 米国、日本で能力の向上
- ・ 1990年代以降 米国ではベクトル型計算機が衰退し、スカラー型へ。日本はベクトル型の性能向上を追求。
- ・ 2002年 地球シミュレータ

演算能力を見ると、Cray-1 の数百 MegaFlops

から、地球シミュレータでは 40TeraFlops まで向上しており、30 年弱で約 10 万倍演算性能が向上したことがわかる。



* ベクトル型：科学技術計算用に専用設計されたプロセッサを利用

* スカラー型：汎用プロセッサを多数並列に結合

* Flops : 1 秒間にできる浮動小数点演算の回数

② 分散コンピューティング

コンピュータの能力向上手法のひとつとして、近年分散コンピューティングが脚光を浴びるようになりつつある。この技術は、下図のような考え方を基にしている。

この手法の利点としては、まず第一に低コストであることが挙げられる。各 PC は汎用のもので済み、専用プロセッサを開発する必要もない。また、大型計算機の設置場所も不要となる。さらに、PC の性能向上により、全体の性能も向上することとなり、そのためのシステムの大規模な変更も必要ない。

欠点としては、計算単位が PC に収まることが必要であり、計算単位のモジュール化の検討が必要なこと、および、メモリも各 PC に分散することとなるため、PC 間を結ぶ高速な回線がいることである。

③ 分散コンピューティングの発展(1)

分散コンピューティングは個人利用の PC 等の能力をインターネット経由で集めて行うことも可能であるため、計算プログラムの Web サイトからの配布と言った形態で、ボランティアを募る各種プロジェクトが進行している。その具体例を 2 件ほど挙げる。

- ・ SETI プロジェクト (カリフォルニア大バークレー校宇宙科学研究所)

多数の PC をネットワークで接続
(専用回線やインターネット)



1 台の能力は低くとも、高い演算能力

→電波望遠鏡データから有意信号を検出し、宇宙人の存在確認を行うことを目的とする。

- AIDS プロジェクト（現在は非営利の研究所が運営）

→HIV ウィルスの詳細モデルに対し薬化合物の候補モデルをテスト。

研究所、大学等以外にも、個人で実施しているプロジェクトも多数存在し、インターネット網が世界に普及した現在、分散コンピューティングは手軽に高い演算能力入手する方法として認知されたといえる。

しかしながら、これらプロジェクトはボランティアベースで行うことが前提となっているため、多数の参加者を集めることが課題となっている。一般の関心が薄い領域では、予定通りプロジェクトが進展しない恐れがある。

これに対し、2001年、インテル、NTTデータ等は、PC 数百万台規模の分散コンピューティングにより入手できる演算能力を、大規模計算を必要とする顧客に販売する事業の検討を開始している。これは、顧客から得られた収益の一部を演算能力の提供者に還元するというビジネスモデル（『Cell Computing』と命名）であり、スーパーコンピュータの能力を凌駕することを目標としている。動向が注目される。

④ 分散コンピューティングの発展(2)

分散コンピューティング技術については、科学技術計算の領域のみならず、近年のコンピュータグラフィック分野の牽引役ともなっているゲーム業界においても注目すべき動向がある。

2002年、SCEI（ソニー・コンピュータ・エンターテインメント）は、IBMと共に、プロセッサ『Cell』の開発を開始したことを発表した。SCEIは家庭用ゲーム機『プレイステーション2 (PS2)』を開発しており、Cellチップは次期プレイステーションの心臓部に用いられるのではないかと想定される。

Cellは分散コンピューティングに最適化された設計が施されており、IBMの構想によれば、2004年にCellチップ100万個でスーパーコンピュータを構成し、1 PetaFlopsを実現する計画とのことであり、地球シミュレータの数十倍の演算能力が実用化されることになる。

SCEI版のCellは、1個でTeraFlops級の演算性能を目標にしていることである。SCEIはこのチップをゲーム機のみならず、家電へ展開することも構想しており、家電とのネットワークにより、単体ゲーム機の能力を上回る性能を持たせることを計画している。さらに、将来的なインターネットの高速化によるCellチップによる世界規模の分散コンピューティングも視野に入れていることである。

PS2は2003年9月時点で世界販売台数6000万台を突破しており、次期マシンも同数あるいはこれを上回る出荷が可能であることは容易に想定される。PCと異なり、マシンアーキテクチャ、能力の統一が図られていることが最大の利点であり、ネットワークの構築が急速に進むことが考えられる。しかし、未だ構想段

階であり、これも今後の展開を注視すべきであろう。

⑤ 豊富な演算能力が可能とするシミュレーション

3. ④で述べた、物質シミュレーション（電子、原子、分子レベルの基本原理（量子力学）を基にし、その集合体としての物質の構造・性質をシミュレートする手法）が、現実的なレベルで可能となっていくと考えられる。

すなわち、計算機内に原子、分子などの仮想粒子を置き、自然科学の原理に従って自由に運動を行わせ、その過程、結果から有用な情報を得るといった手法である。

これにより、事前の実験データ蓄積によるコード化が不要となり、新物質、新構造の特性を机上で検討することが可能となると考えられる。現在の演算能力においても、圧力による分子の結晶構造の変化が再現されるなど、いくつかの成果は出ているが、さらに巨大な分子、あるいは長時間に亘る変化等の視覚化が、計算機演算能力の向上により実現すると予想される。

5. 計算シミュレーションを実施するに当たって留意すべき観点

① 当面のシミュレーション環境において

前項で述べたような豊富な演算能力を自由に利用できるまでには、まだしばらく時間がかかると想定される。それまでの間のシミュレーション開発においては、以下のような点を、目的、および留意点とすべきと考える。

- 効率的な実験計画の指標としての利用

シミュレーションで実験パラメータの絞り込みを行うことにより、実験計画の効率化を図る。シミュレーションモデル作成に必要な基礎データ収集のための実験が必要となるが、これらのデータは、将来の物質シミュレーション時代においても物質挙動の検証データとして利用でき、有効活用が可能である。

- 再利用性の確保による開発コストの低減

有効性が確認されたプログラムの検索性、接続インターフェースの互換性を確保し、シミュレーション自体のコストを低減することが必要である。国際規格である HLA(High Level Architecture)が同様の発想をとっており、米国においては、プログラム登録のシステムが構築されている。これにより、すでに存在するプログラムと重複した内容のものを開発してしまう恐れが少なくなり、開発コストの削減が可能となる。

- スケール、類推モデルへのフィードバック

シミュレーション結果から、スケールモデル、類推モデルを検討し、実規模試験の実施を避けることを検討することもコスト低減上有効である。一例を述べれば、地質環境における核種移行の模擬等は、小型基盤上で検証を行う方法が提唱されている。シミュレーションによりこれが実規模試験と同等の確認が行えることが判明すれば、大幅なコスト低減が可能とな

る。また、シミュレーション結果から、その本質を表す単純なシステムを創造するという作業は、②に述べる物質シミュレーション時代に求められる技術者の能力の養成にも役立つと考えられる。

② 将来のシミュレーション環境に向けて

物質シミュレーション等の将来的なシミュレーション環境が実現した場合、シミュレーションの実施者に求められる留意点、能力は以下のようなこととなると考える。

- ・ シミュレーションはあくまで、実際におこっていること、おこりうることが目に見える形となっているだけであることに注意が必要。「何がおこったのか」、「それはどういうことを意味するのか」を常に念頭に置いておかねばならない。
- ・ シミュレーションの結果を解釈し、役立てるためには、新たなものを考え出すための想像力が必要となる。計算機の演算能力が向上しても、当面、この領域は人間に残されていくと考えられる。

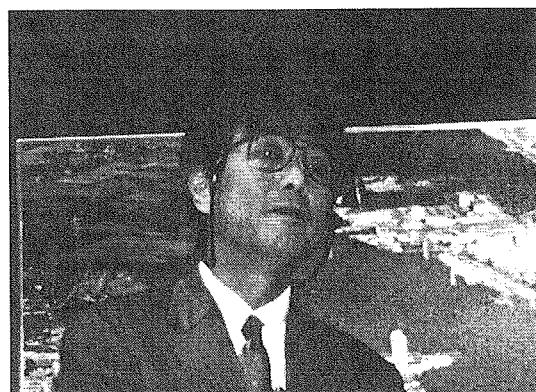
結局、新しい発見のために、研究者、技術者に求められることは、昔と変わりなく、最終的には想像力になるということである。

1895年11月8日、ドイツのレントゲンはクルックス管（陰極線管）に覆いをかけても、蛍光紙（白金シアン化バリウム塗布）が発光する現象からX線を発見し、1901年の第1回ノーベル物理学賞を受賞した。クルックス管の発明者であるイギリスのクルックスは、レントゲン以前に同様の現象を確認していたが、蛍光紙の不良と考え、メーカーに文句をつけに行っただけであった。同一のものを見ても、そこから何を引き出すかは、全く異なるものとなる。将来のシミュレーション技術者から多くのレントゲンが誕生することを期待したい。

以上



2.10 乾式再処理シミュレーション技術開発の現状



東芝 ○有江 和夫、 水口 浩司、 藤田 玲子
東北大学 山村 力、 佐藤 讓
京都大学 伊藤 靖彦、 後藤 琢也
日本原子力研究所 湊 和生
東北電力 佐藤 岳之
東京電力 天野 治
日本原子力発電 宮本 智司

乾式再処理シミュレーション技術開発の現状

(株) 東芝 有江和夫、水口浩司、藤田玲子
 東北大学 山村力、佐藤譲、京都大学 伊藤靖彦、後藤琢也
 日本原子力研究所 済和生、東北電力(株) 佐藤岳之
 東京電力(株) 天野治、日本原子力発電(株) 宮本智司

乾式再処理における元素挙動を計算によりシミュレーションする技術は、乾式再処理技術の開発効率向上、更には、将来の実用プラントの合理的な運転に大きく役立つ。現在までのところ、電気化学反応と化学反応を連成解析でき、かつ対象元素を汎用に取り扱うことができるシミュレーションコード SPR1.0 を開発し、その試計算により MOX 電解挙動が解析できることを示した。尚、本研究は、日本原子力研究所、東北電力(株)、東京電力(株) の協力を得て、日本原子力発電(株) 受託研究として(株) 東芝が東北大学及び京都大学とともに実施している。

1. はじめに

溶融塩電解により使用済み燃料を処理する乾式再処理技術は、経済性、核拡散抵抗性等の観点から先進的核燃料サイクル技術として世界的にも注目され、開発が進められている。本研究では乾式再処理における元素挙動を計算によりシミュレーションする技術の開発を行っており、その現状を紹介する。

2. シミュレーション技術開発の意義

乾式再処理技術は、高温の溶融塩中に使用済燃料を溶解して電気化学反応により燃料等の物質を選択的に電極に析出・回収するものであるが、その過程においては、電気化学反応だけではなく、体系内に存在する核分裂生成物(FP) や吹き込むガスなどの物質との化学反応、電位の空間分布など種々の因子が介在する。

一方、従来の開発手法は実験が主体であるために効率的ではない。すなわち、通常の溶融塩電解実験では、基本的には上記の各因子が複合した結果の積分値として析出物の量と組成を測定するものであるため、プロセス進行中の個々の挙動を把握するためには膨大な数の実験を要するか、あるいは、実験では困難な場面も考えられる。また、将来的実用プラントにおける運転管理や計量管理を合理的に行うためには、現場での運転条件に合わせてプロセスの元素の挙動を定量的に予測することが重要となる。

したがって、技術開発の効率化や将来の実用プラント運転の合理化のためにはシミュレーション技術の開発は極めて重要である。

3. 開発アプローチ

シミュレーション技術開発は、コード開発、コードに用いる各元素の電気化学基礎データの整備及びコードの検証の3要素をバランス良く進めることが大切である。

コード開発にあたっては、計算に取り入れる現象や詳細度を考える必要がある。表1には、各種の乾式再処理プロセスにおける主な現象を整理した。種々のプロセスに適用できる技術を開発することを考えると、電気化学反応と化学反応を同時にシミュレーションできることが基本となる。また、表2には、現時点で考えているシミュレーションの必要詳細度を示す。空間分布としては、電極部への析出量に直接影響を与える電位分布の考慮が重要である。対象元素としては、核分裂収率が高く、電解特性に影響を与える希土類FP、貴金属FP等の元素に柔軟に対応できるようにしておく必要がある。

表1 乾式再処理プロセスにおける主な現象

燃料種類	プロセス	陰極領域	溶融塩バルク領域	陽極領域
酸化物燃料	UO ₂ 電解	電気化学反応 (燃料析出)	(流動)	電気化学反応 (塩素ガス発生)
	陽極溶解 (同時電解)	電気化学反応 (燃料析出)	(流動)	化学反応、電気化学反応 (塩素ガス発生、燃料溶解)
	MOX電解	電気化学反応 (燃料析出)	化学反応、(流動)	電気化学反応 (塩素ガス発生)
酸化物→金属燃料	Li還元	—	化学反応、(流動)	—
	電解還元	化学反応、電気化学反応 (燃料の還元)	(流動)	化学反応、電気化学反応 (酸素ガス発生)
金属燃料	U電解	電気化学反応 (燃料析出)	(流動)	電気化学反応 (燃料溶解)
	U/TRU電解 (液体Cd陰極)	電気化学反応、(流動) (燃料析出)	(流動)	電気化学反応 (燃料溶解)
窒化物燃料	UN電解	電気化学反応 (燃料析出)	(流動)	電気化学反応、化学反応 (燃料溶解)
	(U/TRU)N電解 (液体Cd陰極)	電気化学反応、(流動) (燃料析出)	(流動)	電気化学反応、化学反応 (燃料溶解)

表2 シミュレーションの必要詳細度

空間分布		
電位	流動	温度
○ (電極周りの電位分布が 非対称となる場合等)	△	△

対象元素					
燃料 (U, Pu, MA)	希土類FP	貴金属FP	アルカリ金属 アルカリ土類	その他FP	構造材成分 (Fe, Cr等)
◎	○	○	△	Zr:○ その他:△	酸化物燃料:○ その他の燃料:△

◎:必須

○:重要

△:現状では必要性小

溶融塩のバルク部の流動現象は、将来、電解装置が大型化し形状が複雑化した場合にはシミュレーションに反映することが重要となる可能性があるが、現段階では明確ではなく、今後の電解装置構造の進展に合わせて考えることが妥当であろう。

以上の考えに基づき、本研究におけるコード開発では、電気化学反応と化学反応が同時に進行する代表的なプロセスとして MOX 電解プロセスに着目して開発を進めている。具体的には、両反応を連成して扱えるとともに、電位分布が考慮できるコード開発を行っている。また、今後の電気化学基礎データの拡充に合わせて多様な元素に汎用的に対応できることを基本としている。

電気化学基礎データに関しては、様々な溶融塩に対する各元素の酸化還元電位等を整備していく必要があるが、これらは基本的には実験により取得することになる。しかし、溶融塩毎に実験を行うのは多くの経費と時間を要する。効率的にデータを整備するためには、次に示す Lebedev の相関式¹⁾の活用が有効である。

$$E^\circ = (a + b/r_M) + (c + d/r_M) T$$

E°	: 酸化還元電位
r_M	: 溶融塩の陽イオン半径
T	: 温度
a, b, c, d	: 対象とする元素に固有の定数

すなわち、既に豊富に整備されている LiCl・KCl 系の酸化還元電位データを活用すれば、例えば、NaCl・CsCl 系のデータのみを実験により取得して相関式中の定数 a、b、c、d を決定すれば、その他の溶融塩での酸化還元電位も得ることが可能となる。したがって、本研究では、酸化物燃料プロセスを想定した NaCl・CsCl 系の取得データは、上記の考えに基づき Lebedev の相関式の定数としても整備している。

また、酸化物燃料や窒化物燃料の場合、酸素や窒素の存在を考慮したプールベ図の整備も重要であり、本研究では、これらも踏まえ電気化学基礎データの取得を進めている。

ただし、燃料元素のデータを取得するのは容易ではないため、本研究ではその他の元素を対象としてデータ整備を行っており、燃料については別途整備していくことが極めて重要である。

計算コードの検証に関しては、プロセス挙動の解明と計算コードの開発が並行して進められる現状では、計算コードの”検証”が完結した後に”適用”、といった理想的な進め方は困難であり、また、適切でもない。したがって、当面は、この両者を並行して進めることが現実的かつ合理的と考えられる。(ただし、この間の計算コードの適用においては、検証は必ずしも完結していないことを踏まえて使用する必要がある。) このような認識の下、本研究における計算コード検証としては、燃料を用いない模擬物質に

よる MOX 電解模擬試験にて電気化学反応と化学反応の連成計算部を中心にチェックしていく予定である。

以上の考えに基づいて進めている本研究の全体スケジュールを表 3 に示す。

表 3 本研究の全体スケジュール

項目	フェーズ1		フェーズ2			フェーズ2以降(未定)	
	2001	2002	2003	2004	2005		
1. コード開発						現象把握の進展に応じてシミュレーションに反映すべき事項を継続検討することが重要	
	電気化学反応と化学反応の連成 SPR1. 0						
			SPR1. 1	SPR2. 0			
2. 電気化学基礎データ整備						Pu、MA等燃料元素のデータ取得が必須	
	酸化物系データ Ce、Fe		Rh、Pd、La、Eu等				
	窒化物系データ Zr、Sm等		Nd、Gd、Eu等				
3. コード検証(実験、評価等)						最終的には実使用済燃料実験による検証が重要	
			MOX電解模擬実験				

SPR: the Simulation code for Pyrochemical Reprocessing with TRIAS

4. 開発コードの現状

本研究において開発しているシミュレーション計算コード SPR (the Simulation code for Pyrochemical Reprocessing with TRIAS) の現状を以下に示す。

(1) SPR コードの解析概念

SPR コードでは、電気化学反応計算部分には TRIAS を用い、化学反応計算部分には SOLGASMIX-PV を用いている。TRIAS²⁾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計算コードである。SOLGASMIX-PV³⁾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である。これらのコードを図 1 に示したモデルで電気化学反応計算と化学反応計算を連成させている。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 に入力して化学反応計算を行い、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 に入力する。ここで入力したバルク濃度と電極表面濃度から TRIAS で電気化学反応を計算し、各イオンの電流密度、電位、析出量等をもとめる。これらの出力データは次のタイムスパンに反映させて計算する。

現在は、空間分布は考慮しないポイントモデルの SPR1. 0 の作成が完了し、SPR1. 1 として入力条件の改良を実施中である。更に 2005 年度には 2 次元電位分布を取り入れた SPR2. 0 を作成する予定である。

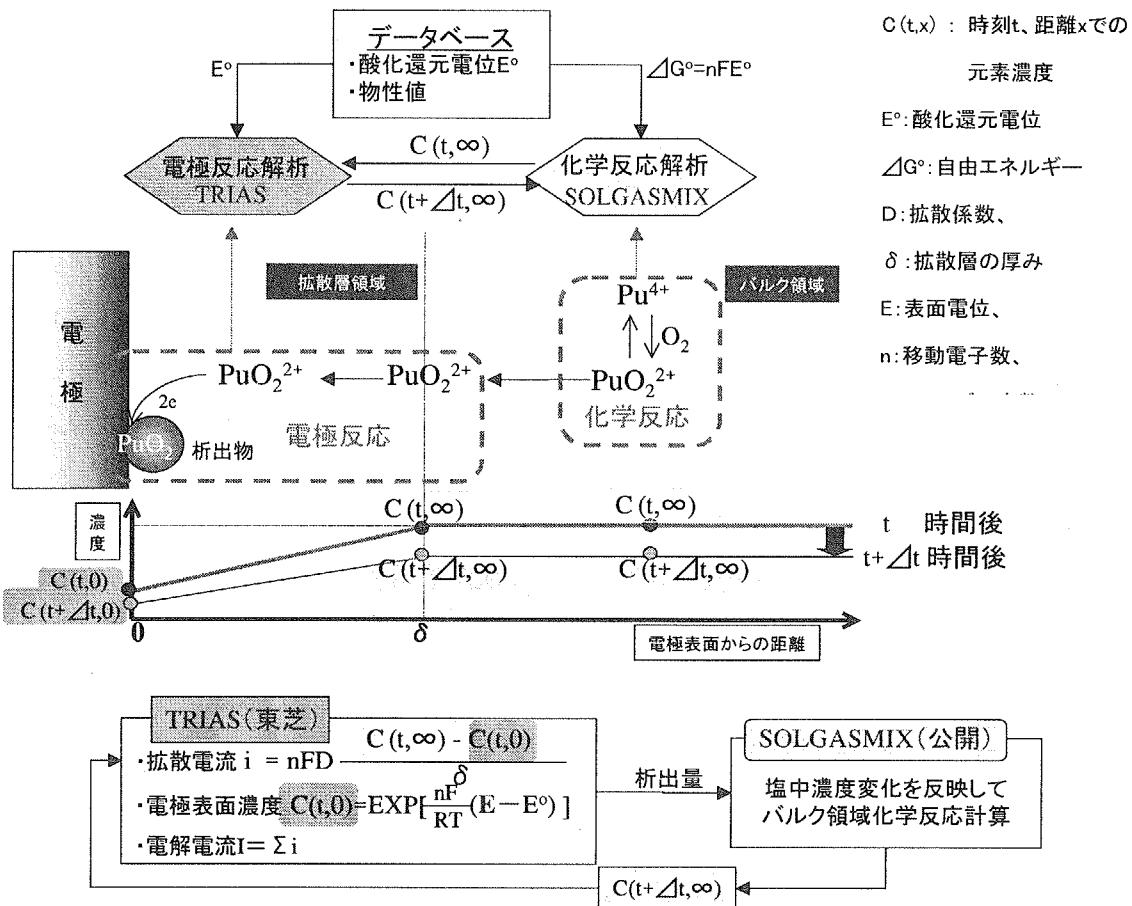


図1 S P R コードの解析概念

(2) SPR コード計算例

SPR1.0 コードによる MOX 電解プロセスの計算例を以下に紹介する。

図2は、MOX 電解開始時点でのPuの酸化率が異なる2ケースの計算結果である。初期のPu酸化率が100%の場合、所定のガス流量条件下で電解することにより UO_2 と PuO_2 の析出に消費される電流値はほぼ一定であり、また、循環電流の要因となる Pu^{4+} による電流消費は少ない。一方、初期のPu酸化率が0%の場合、電解中の酸素注入のみでは溶融塩中のPuイオンの酸化が十分でなく、電流の大半が Pu^{4+} の還元に消費されている。これらの結果から、MOX電解初期におけるPuの酸化が不十分な場合には、 Pu^{4+} と Pu^{3+} による循環電流（陰極-陽極間のシャトル反応による電流）により電流効率が大幅に低下することが分かる。

図3は、MOX電解時の溶融塩中への鉄成分の混入の有無を比較したものである。鉄の混入がない場合には電流消費は UO_2 と PuO_2 である。一方、鉄が3%混入した場合には UO_2 の電流消費が大幅に減少し、 Fe^{3+} の電流消費が最も多くなっている。鉄は析出しないため Fe^{3+} と Fe^{2+} による循環電流現象が生じていることになる。これらの結果から鉄の混入は電流効率を大幅に低下される要因であることが分かる。

尚、これらの結果は使用済燃料のMOX電解試験結果⁴⁾と整合がとれたものである。

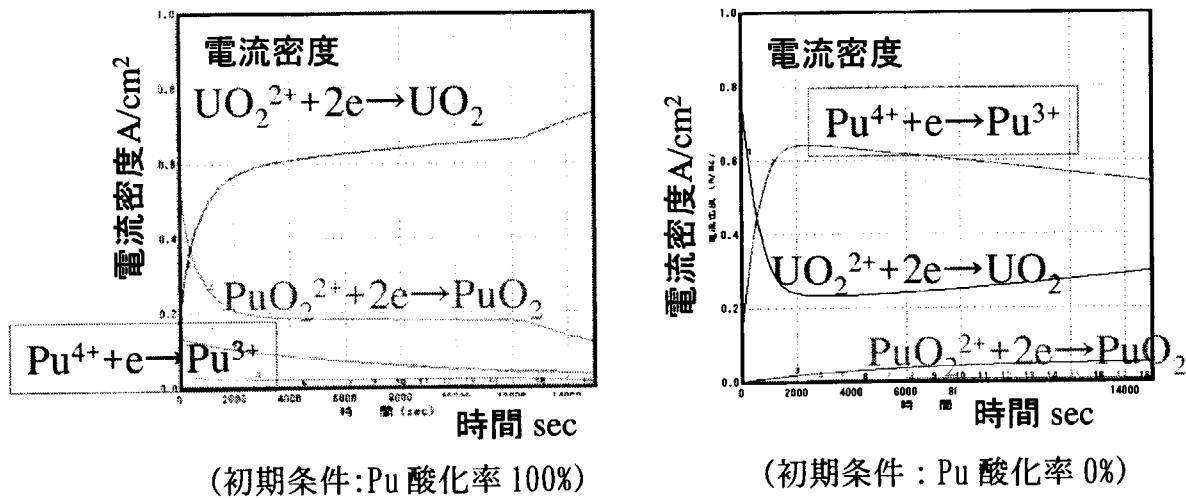


図2 MOX電解時のPu酸化率影響の計算例

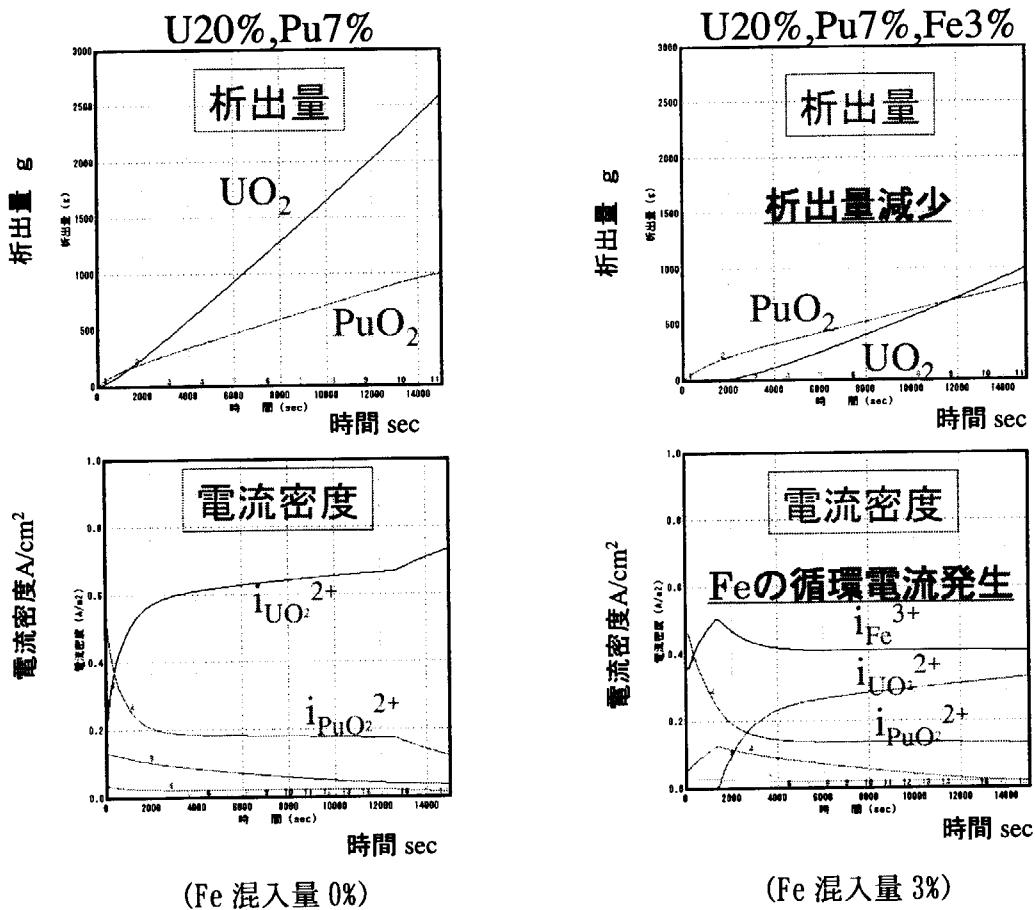


図3 MOX電解時の鉄混入影響の計算例

5. まとめ

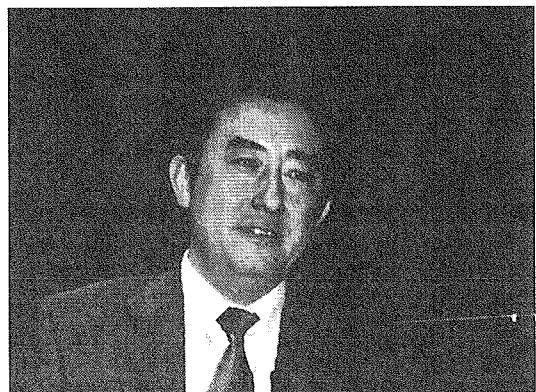
- (1) 技術開発の効率化及び将来の実用プラント運転の合理化のため、シミュレーション技術による R&D/design/operation by analysis を指向することが重要である。
- (2) シミュレーション技術開発では、コード開発／電気化学データ整備／コード検証の3要素をバランス良く進めることが大切である。
- (3) 開発コードの機能としては、電気化学反応と化学反応を連成して解析でき、かつ、対応元素など汎用に取り扱えることが要求され、これまでに、その骨格である SPR1.0 コードを作成した。
- (4) SPR1.0 の試計算により、従来、不可能であったガスとの反応を考慮したMOX電解挙動解析が妥当な結果を示すことを確認した。
- (5) 現在、SPR コードの機能拡張とともに、大学の協力を得て電気化学データを拡充中である。

参考文献

- 1) V. A. Lebedev, Selectivity of liquid metal electrodes in molten halides, Chelyabinsk Metallugiya (1993)
- 2) T. Kobayashi, J. Nucl. Tech., 34 (1997)
- 3) T. M. Besman, ORNL-5775 (1977) ; G. Eriksson, Chemica Scripta, 8 (1975)
- 4) O. Amano, K. Sutou, Development of pyrochemical reprocessing technology of oxide fuel, JAPAN-KOREA Workshop on Nuclear Pyroprocessing, Kyoto (2002)



2.11 電極境界層内における析出成分イオン 対流拡散の数値解析



核燃料サイクル開発機構 ○堺 公明

NSEI 河村 拓己

電極境界層内における析出成分イオン対流拡散の数値解析

(核燃料サイクル開発機構) 堀 公明*
 ((株) NESI) 河村 拓己

*大洗工学センター 要素技術開発部 流体計算工学研究グループ

乾式再処理システムにおける電極反応の析出速度は、電極近傍の析出成分イオンの拡散現象によって律速される。拡散現象はイオンの濃度勾配による分子拡散及び溶融塩の流動による対流拡散が支配的であり、それらを考慮した評価が重要である。一方、電極表面近傍の濃度拡散層厚さは数十から数百ミクロンオーダーであり、その濃度分布及び速度分布を測定することは極めて困難である。そこで、詳細なメッシュの電極反応数値解析モデルを作成し、電極表面近傍における濃度拡散層の形成に関する計算シミュレーションを試みた。

ここでは、電極近傍の濃度勾配で生じる自然対流条件、並びに、混合ガス注入（バーリング）によって生じる対流を考慮した条件での拡散層厚さ評価について報告する。

1. 序

核燃料サイクル開発機構（JNC）は、電気事業者を中心とする国内外の関係機関と協力し、FBR サイクル実用化戦略調査研究を実施している。その一環として、FBR 燃料再処理システムの候補概念の一つである溶融塩による酸化物電解法の研究を進めている。酸化物電解法は、ロシア原子炉科学研究所（RIAR）において開発が進められてきた乾式の再処理技術であり、高温溶融塩中に溶解したウラン(U)やプルトニウム(Pu)を電解析出により、酸化物顆粒として回収することが可能である。それによって、使用済み燃料の再処理プロセスと振動充填燃料用の顆粒製造プロセスを兼ねることが最大の特徴である。

実用化戦略調査研究の Phase II 研究において、U と Pu を混合酸化物 (MOX) として同時に析出させる共析電解技術等の研究を進めている¹⁾。溶融塩中に溶存する析出成分イオンの拡散挙動は電極反応の析出を律速すると考えられ、U や Pu の析出量評価及び析出条件最適化の検討のために、陰極表面近傍の析出成分イオン濃度分布及びその拡散層厚さを適切に評価することは重要な課題の一つとなっている。

一方、電極境界層の濃度拡散層厚さは数十から数百ミクロンオーダーであり、その濃度分布及び速度分布を測定することは極めて困難である。従来²⁾は溶融塩電解実験の分極曲線から拡散層厚さを評価した。しかしながら、電流密度と電位の関係を予測するためには、予め拡散層厚さを見積もることが重要であり、流体力学の計算手法によって拡

散層厚さを直接計算することが提言されている。本研究は、陰極表面の拡散層厚さを流体力学的手法によって直接計算することを目的とし、電極反応、溶融塩の自然対流、及び、反応物質の濃度分布を評価できる定常二次元解析モデルを作成し、酸化物電解について数値解析を行った。

また、溶融塩電解の析出現象は、無次元数による物質伝達の評価手法によって記述可能と考えられ、溶融塩電解に対する物質伝達の無次元数相関式が存在すれば、物質伝達の無次元数であるシャーウッド数(Sh 数)により拡散層厚さを算定することが可能となる。計算シミュレーションの結果は、モーデリングの範囲において、いわゆる数値実験結果とみなすことができる。したがって、数値解析の結果を用いて無次元数相関式を検証することによって、拡散厚さに対する無次元数相関式の適用性を明らかにすることができる。本研究では溶融塩電解の計算シミュレーション結果を用いて、従来、熱伝達及び水溶液電解分野で作成された自然対流の無次元数相関式の溶融塩電解への適用性を確認する。

また、析出成分イオンの拡散現象に対して、溶融塩の対流は分子拡散以上に支配的な影響を及ぼす。よって、拡散層厚さの評価のためには、溶融塩の対流の影響を考慮することが不可欠である。溶融塩電解試験を実施する場合、塩素濃度及び酸素濃度の制御の観点から、図 1 に示すように、不活性ガスとともに、塩素及び酸素を注入(バブリング)する場合が多く、試験時の拡散層厚さを評価するためには、バブリングによって生じる対流を考慮することも重要と考えられる。そこで、本研究では、気泡流が存在する条件に対して、福田一守田らが開発した修正ドリフトフラックツモデル³⁾による二相流数値解析を別途実施し、電極表面近傍の対流流速を評価した。そして、その対流流速範囲を対象とした詳細な電極反応解析を実施し、対流流速が拡散層厚さに及ぼす影響を評価した。また、その数値解析結果を用いて、溶融塩中の物質伝達に関する無次元数相関式を検証し、自然対流から強制対流へ遷移する共存対流領域での適用性を明らかにする。

2. 自然対流条件解析

2.1 電極反応詳細解析モデル

電解にともなって電極表面近傍の析出成分イオンの濃度が低下し、そのため溶融塩の密度が低下し、電極に沿って自然対流が発生する。濃度分布は自然対流とバランスした条件で定常状態となり安定している。この現象をシミュレートするため、溶融塩の電極反応計算、流動計算、濃度拡散計算を連成した数値解析を行う。溶融塩流動と濃度拡散は、直交二次元の非圧縮性流体の基礎方程式(質量保存及び運動量保存)と濃度移流拡散方程式を連立し、コントロールボリューム法により離散化し、SIMPLE 法により数値計算を行う。密度差に基づく浮力の計算は Boussinesq 近似を用いている⁴⁾。

また、析出成分イオンの電極表面濃度を Nernst 式によって算出すれば、電流密度 I_d は次式で与えられる。

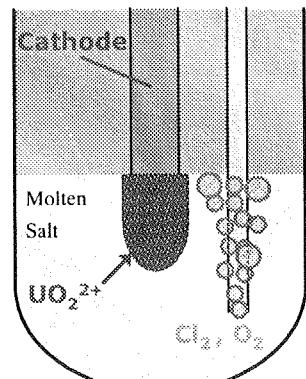


図 1 溶融塩電解概念

$$I_d = nF \cdot D \frac{\partial C}{\partial x} = nF \cdot D \frac{C_{surf} - C_{bulk}}{\delta_c} \quad (1)$$

数値解析 拡散層厚さ定義

n: 値数, F: ファラデー数 [C/mol], D: 拡散係数 [m²/s], δ_c : 拡散層厚さ [mm], C_{surf} : 表面濃度 [mol/m³], C_{bulk} : バルク濃度 [mol/m³]

数値解析の場合、(1)式に示されるように、電極表面近傍の濃度勾配が既知であるので、電流密度はそれを用いて直接算定する。また、無次元数相関式を使用する場合、図 2 に示すように、バルク濃度と拡散層厚さから、電流密度を算定する。

2.2 解析条件

酸化物電解法における UO_2 電解析出を対象とした定電位電解の解析を実施した。解析体系(図 3)は、二次元体系とし、左壁中央 12cm に陰極を、体系右側に濃度一定のバルク濃度領域を設定した。解析メッシュは、水平方向に不等間隔、垂直方向に等間隔のメッシュを適用し、陰極表面近傍の拡散層厚さ(数十~数百 μm)に対して、十分な解像度を得るために、陰極表面近傍の最小メッシュ幅を 10 μm とした。

2.3 解析結果

代表的な解析例として、陰極電位 -0.9[V vs Cl_2/Cl^-]における陰極表面近傍の流速分布と濃度分布を図 4 に示す。電極反応により、 UO_2^{2+} が UO_2 に還元されるため、陰極表面近傍では、 UO_2^{2+} 濃度が低下し、密度差による自然対流が生じている。また、陰極表面近傍の UO_2^{2+} 濃度分布から評価された拡散層厚さは、図 5 に示されるように、100~250 μm 程度の厚さであり、自然対流流速のピーク位置よりも陰極表面側の速度境界層内に形成されている。

2.4 考察：自然対流物質伝達の無次元数相関式評価

溶融塩電解の析出現象は、無次元数による物質伝達の評価手法によって記述可能と考えられ、溶融塩電解に対

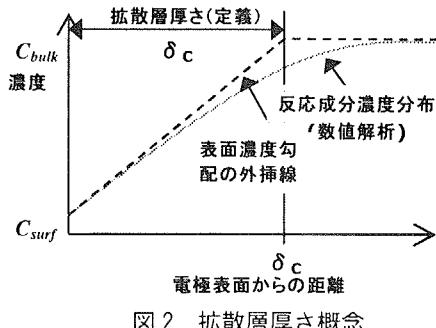


図 2 拡散層厚さ概念

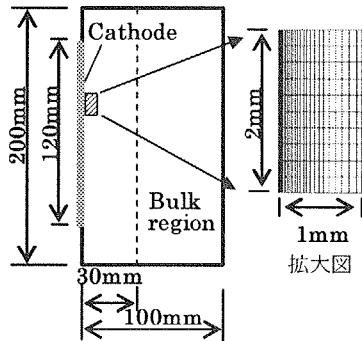


図 3 解析体系及び解析メッシュ

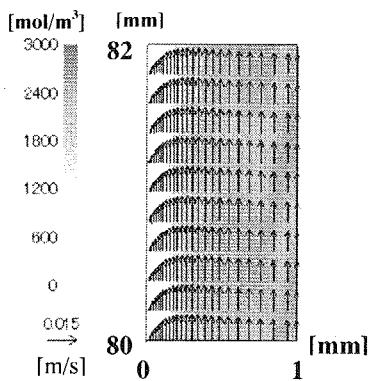
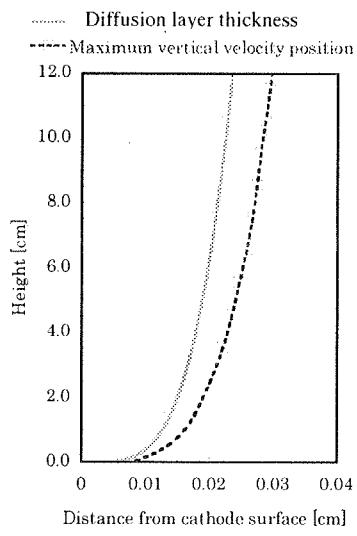
図 4 流速・ UO_2^{2+} 濃度分布

図 5 拡散層厚さ分布

する物質伝達の無次元数相関式が存在すれば、Sh数により拡散層厚さを算定することが可能となる。従来、伊藤ら⁵⁾は、単純な矩形の体系について、水溶液電解のデータを整理し、次式のような無次元数相関式を提案している。

$$Sh_N = 0.638 Sc^{1/4} Gr^{1/4} \quad (2)$$

$$Sh = \alpha_D l/D, Sc = \nu/D, Gr = l^3 g (\rho_\infty / \rho_{surf} - 1) / \nu^2$$

α_D : 物質伝達係数[m/s], l : 電極長さ[m], D : 拡散係数[m²/s],
 ν : 動粘性係数[m²/s], g : 重力加速度, ρ_∞ : バルク密度[kg/m³],
 ρ_{surf} : 表面密度[kg/m³].

酸化物電解法の電解条件について、電極長さ及び物性値等のパラメータを変化させた計算シミュレーションを数ケース実施し、その結果を伊藤らの整理（図6）にプロットした。両者の傾向は良く一致している。また、定電位条件での分極曲線の解析結果を図7に示す。無次元数評価式によって拡散層厚さを求めて(1)式より計算した陰極電流密度と数値解析結果はよく一致しており、溶融塩電解条件についても、伊藤らの無次元数相関式は適用可能である見通しが得られた⁶⁾。

3 バブリングによる対流条件解析

3.1 バブリング時の電解槽内対流解析

3.1.1 解析モデル及び条件

実際の電解槽は塩素ガスのバブリング等によって強制的な対流が存在する場合が多い。そこで、バブリングによる対流促進が物質伝達に及ぼす影響を評価する観点から、(1)バブリング時の電解槽内対流解析、及び、(2)強制対流を考慮した電極表面近傍詳細解析を実施し、電極表面の対流物質伝達に関する評価方法を検討した。

まず、バブリングの2相流を評価するため、福田一守田らの修正ドリフトフラックス(DF)モデル³⁾を適用し数値解析を行った。修正DFモデルは、気相と液相間の多次元的な相対速度を考慮することによって、気泡流に伴う対流現象の解析が可能である。気泡と液相の速度差はドリフト速度と呼ばれ、以下に示すような上昇気泡速度の実験相関式を適用する。

$$u_d = 1.53(\sigma g \frac{\rho_l - \rho_g}{\rho_l^2})^{0.25} (1 - \alpha)^{1.5} \quad (3)$$

u_d : ドリフト速度[m/s], σ : 表面張力[m/s], g : 重力加速度[m/s²], ρ_l : 液相密度[kg/m³], ρ_g : 気相密度[kg/m³]

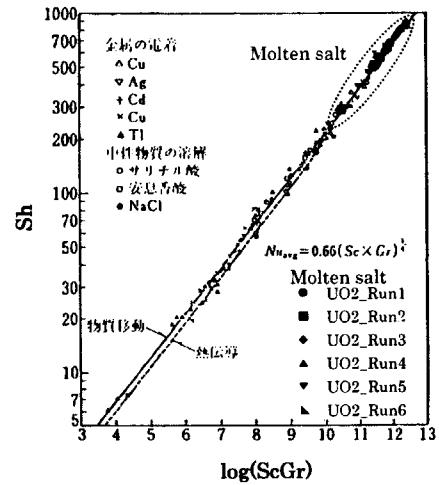


図6 自然対流条件無次元数評価

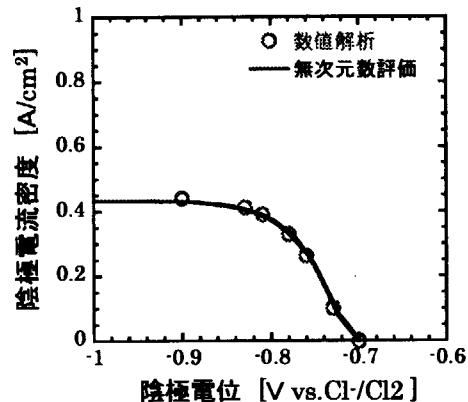


図7 酸化物電解分極曲線 (UO₂²⁺条件)

福田一守田らは気泡流に対する基礎実験との比較によって修正 DF モデルが妥当な気泡体積率 (Void fraction)、及び、流況を与えることを確認している。

3.1.2 解析結果

図 8 に代表的な解析結果を示す。垂直壁を電極表面と想定し、噴出し位置の壁からの距離をパラメータとして変化させた。図 8 の濃淡は気泡体積率を示し、ベクトルは局所流速を示している。注入された塩素ガスは揺らぎながら上昇し、上部界面より霧団気へ流出する。それに伴い、溶融塩の対流が生じ、ベクトル図のような流況を示している。揺らぎのモードはガス注入位置に依存するが、対流流速の最大値は気泡の上昇流速によってほぼ定まり、 $0.1 \sim 0.3 \text{ m/s}$ 程度の流速が生じることが明らかになった⁷⁾。

3.2 強制対流を考慮した電極表面近傍詳細解析

3.2.1 解析条件

バーリングによって生じる溶融塩中の強制対流流速が明らかになったことから、2章と同様に電極近傍の数値解析によって、強制対流を考慮した場合の物質伝達への影響を評価する。電極表面近傍の境界層を対象とした詳細解析（最小メッシュ幅 $10 \mu\text{m}$ ）を実施した。解析手法は2章と同じ手法を用い、対流の影響を評価するため、下側境界に上昇流速を与えてパラメータとして変化させた。

3.2.2 解析結果

図 9 に電極近傍の濃度分布と速度分布を示す。強制対流条件の場合、壁面から単調に速度が増大するとともに、濃度変化の領域（濃度拡散層）は自然対流と比較し狭くなっている。

図 10 に下部からの流入流速を変化させた場合の速度分布比較を示す。流速の増大に伴い、急峻な速度勾配に変化することが分かる。さらに、図 11 に示すように、流速の増大に伴い、電極近傍の濃度勾配は急峻となり、拡散層厚さが薄くなることが分かる。

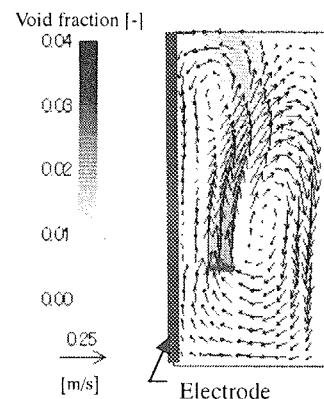


図 8 修正 DF モデル解析

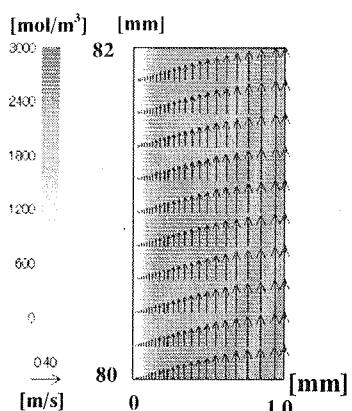


図 9 濃度と速度分布
(対流条件 $V_{in}=0.4$)

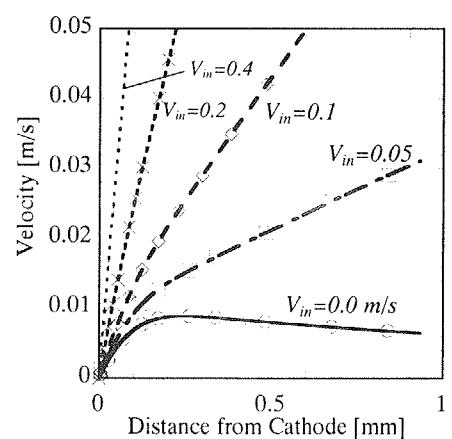


図 10 境界層近傍での速度分布

3.2.3 考察：共存対流物質伝達の無次元数相関式評価

自然対流の場合、物質伝達に関する Sh 数は、(2)式のように、 Sc 数と Gr 数の関数によって表されるが、強制対流条件の場合、 Sh 数は、 Sc 数と *Reynolds* 数(Re)の関数となる⁸⁾。一方、本解析において対象とする対流流速 $0.1\text{m/s} \sim 0.3\text{m/s}$ 程度の場合、自然対流による流速と強制対流による流速は拮抗することから、両者の影響が存在する「共存対流物質伝達」として評価する必要がある。従来の知見に共存対流物質伝達の評価方法は見当たらなかったが、熱伝達とのアナロジから、*Nusselt* 数を Sh 数に置き換えることによって、以下の共存対流の無次元数相関式が適用可能と考えられる。

$$\text{共存対流}^9) : Sh_{Mix} = [Sh_N^m + Sh_F^m]^{1/m} \quad (4)$$

$$\text{強制対流}^{10)} : Sh_F = 0.678 Sc^{1/3} Re^{1/2} \quad (5)$$

(4)式中の自然対流時の Sh_N は(2)式を用いる。 m は対流の方向に依存する係数であり、自然対流と強制対流が同方向の場合 $m=3$ 、対向方向の場合 $m=4$ として Sh_F の符号を負とする。電極表面で下降流となる場合は、共存対流物質伝達は自然対流条件よりも低下する。図 12 に数値解析結果と無次元数相関式の比較を示す。数値解析結果は、 Re 数ゼロ（自然対流）条件にて自然対流の物質伝達式に一致し、 Re 数の増大にしたがって、数値解析結果は強制対流式へ漸近する。その過程は(4)式の共存対流式によって、精度よく予測されている。したがって、バブル等によって強制対流が存在する場合の拡散層厚さは、提案した共存対流物質伝達の無次元数相関式によって予測可能である⁷⁾。

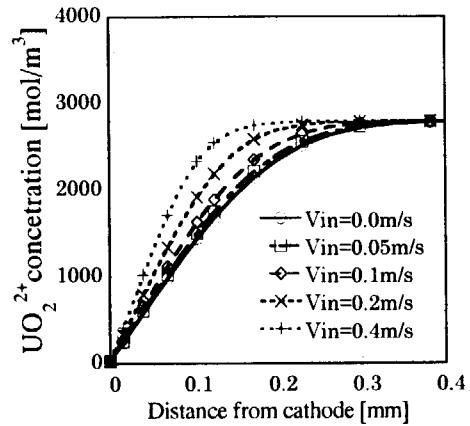
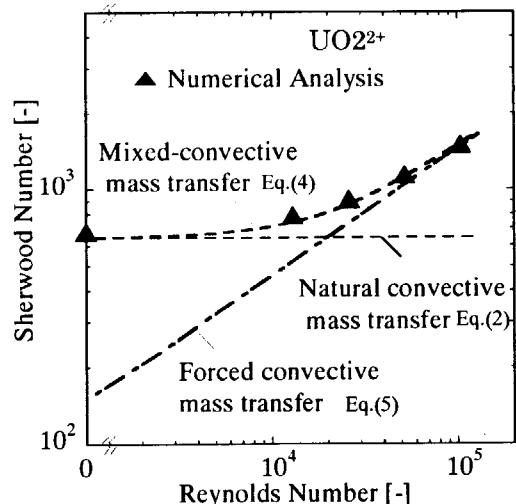
図 11 UO_2^{2+} 濃度分布

図 12 数値解析結果と物質伝達に関する無次元数相関式の比較

4. 結言

溶融塩の電解析出現象について、析出成分イオンの濃度拡散を考慮した計算シミュレーションを実施した。その結果を用いて、従来、熱伝達及び水溶液電解分野で作成された無次元数相関式を検証し、適用性を確認した。計算シミュレーションは、個々の現象をより明確に理解するために有効な手法であり、特に、測定が困難なパラメータに対する相関式モデルの適用性を確認可能な点に大きな利点がある。今後、MOX 共析評価への適用を目指し、考慮するべき依存性因子の付加を進めたい。

参考文献

- 1) 小藤博英ら，“乾式再処理プロセス開発について－現状と計画－” JAERI-Conf 2003-005, p.6 (2003)
- 2) 小林嗣幸，“金属電解法へのシミュレーションコードの適用” JAERI-Conf 2001-016, p.44 (2001)
- 3) 守田幸路ら、“ドリフトフラックスモデルの多次元多成分混相流解析への応用”，日本原子力学会誌，Vol. 42, No.2, p.124-132 (2000)
- 4) 河村拓己，堺公明，小林嗣幸，“乾式再処理における電極反応流動特性数値解析”－酸化物電解法における拡散層厚さの評価－，JNC TN9400 2003-020 (2003)
- 5) 伊藤靖彦，吉沢四郎：電気化学III，共立出版, p.212 (1974)
- 6) 河村拓己，堺公明，“電極反応数値解析(1) 自然対流物質伝達における拡散層厚さ評価”，溶融塩討論会，2003.11
- 7) 堀公明，河村拓己，“電極反応数値解析(2) 共存対流物質伝達における拡散層厚さ評価”，溶融塩討論会，2003.11
- 8) 西川兼康，藤田恭伸，“伝熱学”，理工学社 (1983)
- 9) W. M. Rohsenow, Handbook of Heat transfer, Third Edition, McGraw-Hill, (1998)
- 10) 甲藤好朗“伝熱概論”，養賢堂，(1974)

3. おわりに

本ワークショップでは、「乾式再処理プロセス試験の進展」のセッションで3件、「乾式再処理のための基礎」のセッションで5件、「乾式再処理プロセスのシミュレーション」のセッションで3件の、計11件の講演が行われた。発表者の内訳は、大学が3件、メーカー(東芝)が1件、電力(東京電力)が1件、電中研が1件、サイクル機構が3件、原研が2件であった。

「乾式再処理プロセス試験の進展」セッションでは、サイクル機構からは RIAR 法による MOX の共析試験の結果が、電中研からは金属燃料と未照射 MOX 燃料の電解試験結果が、そして原研からは窒化物燃料の乾式再処理プロセスにおける再窒化試験の結果がそれぞれ報告された。

「乾式再処理のための基礎」セッションでは、サイクル機構の Vavilov 博士から、酸化物燃料の乾式再処理の基礎と題してロシアの現状報告があった。東北大学からは電気化学的手法による塩化物溶融塩中の安定化学種の検討例が、京都大学(エネルギー科学)からは塩化物溶融塩中の希土類窒化物の電気化学的挙動が報告された。京都大学(原子炉)からは、アルカリ塩化物融体中のランタニドとウランの吸光スペクトルが報告された。原研からは、塩化物溶融塩中の希土類イオンの挙動について報告された。

「乾式再処理プロセスのシミュレーション」セッションでは、東電から乾式再処理シミュレーションの現状とこれからの方針性の検討報告が、東芝からはさらなる開発が続行中の乾式再処理シミュレーションソフトウェア SPR についての報告が、サイクル機構からは電極境界層のイオン対流拡散の数値解析結果が報告された。

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3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15年12月16日(火) 於 原研東海研 第1研究棟1階 第5会議室

[開会挨拶] (9:30-9:40)
(原研・小川 徹)

[乾式再処理プロセス試験の進展] (9:40-11:10) (座長:原研・荒井康夫)
・酸化物電解 MOX 共析試験結果について
(サイクル機構・明珍宗孝)
・電中研/ITU の乾式再処理試験の概要
(電中研・木下賢介)
・窒化物燃料の乾式再処理における再窒化試験
(原研・中園祥央)

[乾式再処理のための基礎-I] (11:10-11:40) (座長:サイクル機構・天本一平)
・Principle of the oxide pyroprocess
(サイクル機構・Serguei Vavilov)

(昼食) スライドショー: TRU 高温化学モジュール

[乾式再処理のための基礎-II] (13:00-15:00) (座長:東芝・藤田玲子)
・電気化学法による塩化物浴中の安定化学種の検討
(東北大・山村 力)
・溶融塩化物中での希土類金属およびその窒化物の電気化学挙動
(京大・後藤琢也)
・塩化物溶融塩中のランタニドおよびウランの吸光スペクトル
(京大炉・藤井俊行)
・溶融塩化物中の希土類イオンの挙動
(原研・林 博和)

(コーヒーブレイク)

[乾式再処理フロッセのシミュレーション] (15:30-17:00) (座長:サイクル機構・小林嗣幸)

・乾式再処理関係シミュレーションの状況と今後の展開、議論のために

(東電・小林広昭)

・乾式再処理シミュレーション技術開発の現状

(東芝・有江和夫)

・電極境界層内における析出成分イオン対流拡散の数値解析

(サイクル機構・堺 公明)

[閉会挨拶] (17:00-17:10)

(東電・天野 治)

[懇親会] (17:30-19:00)

付録2

第3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所
藤井 俊行	京都大学原子炉実験所 原子力基礎工学研究部門 量子リサイクル工学研究分野
木下 賢介	電力中央研究所
小林 広昭	東京電力(株) 電力技術研究所
有江 和夫	(株) 東芝 原子力化学システム設計部
明珍 宗孝	核燃料サイクル開発機構 東海事業所 先進リサイクル研究開発部
Serguei Vavilov	核燃料サイクル開発機構 東海事業所 先進リサイクル研究開発部
堺 公明	核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター要素技術開発部 流体計算工学研究G
河村 拓己	(株) NESI 大洗事務所
中園 祥央	原研 新型燃料燃焼研究グループ
Victor Kolin	京都大学原子炉実験所
天野 治	東京電力(株) 技術開発研究所
麻生 雅美	東京電力(株) 原子力技術部 サイクル技術センター 将来構想G

星野 国義	(株) 日立製作所 電力・電機グループ 原子力事業部 企画本部
笹平 朗	(株) 日立製作所
角田 俊也	川崎重工業(株) プラントBC 原子力部 核燃料サイクルG
三角 昌弘	川崎重工業(株)
藤田 玲子	(株) 東芝
泉谷 徹	原子燃料工業(株) 東海事業所 新型炉燃料部
宮本 智司	日本原子力発電(株) 研究開発室 応用技術グループ
小山 正史	(財) 電力中央研究所
中村 勤也	(財) 電力中央研究所
加藤 徹也	(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
藤岡 綱昭	核燃料サイクル開発機構 大洗工学センターシステム技術開発部 再処理システムG
内堀 昭寛	核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター要素技術開発部 流体計算工学研究G
松山 慎一郎	核燃料サイクル開発機構
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
天本 一平	核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター システム技術開発部 再処理システムG
小林 翔幸	核燃料サイクル開発機構 東海事業所 先進リサイクル研究開発部
佐藤 浩司	核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター システム技術開発部 再処理システムG
荒井 康夫	原研 新型燃料燃焼研究グループ

岩井 孝	原研 新型燃料燃焼研究グループ
小川 徹	原研 原研・機構統合準備室
菊地 賢司	原研 大強度陽子加速器開発センター
梅野 誠	原研 核変換利用開発グループ
有賀 武夫	原研 材料照射解析研究グループ
杉 晉夫	原研 インフォメーションプラザ東海
湊 和生	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
岡本 芳浩	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
白数 淑郎	原研 アクチノイド科学研究グループ

付録 3

講演 OHP 資料集

This is a blank page.

「溶融塩技術と計算シミュレーション」ワークショップ

酸化物電解MOX共析試験結果について

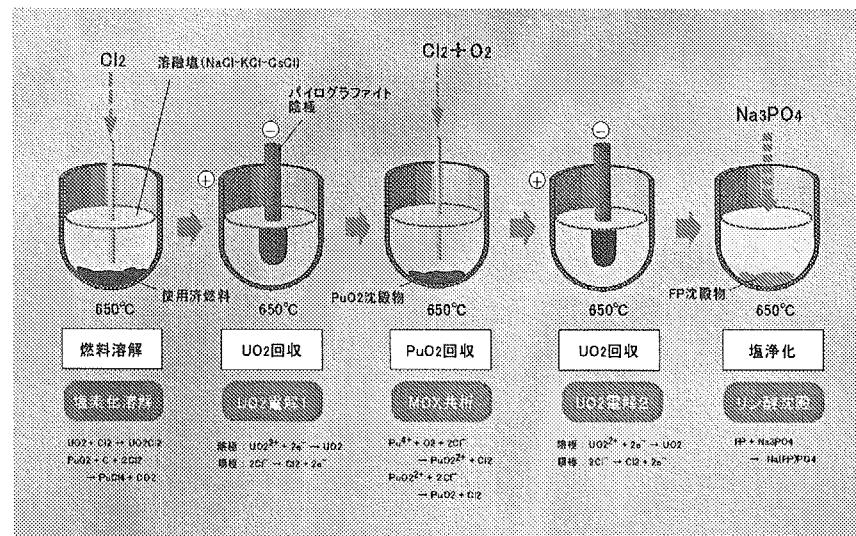
平成15年12月16日

核燃料サイクル開発機構 明珍宗孝

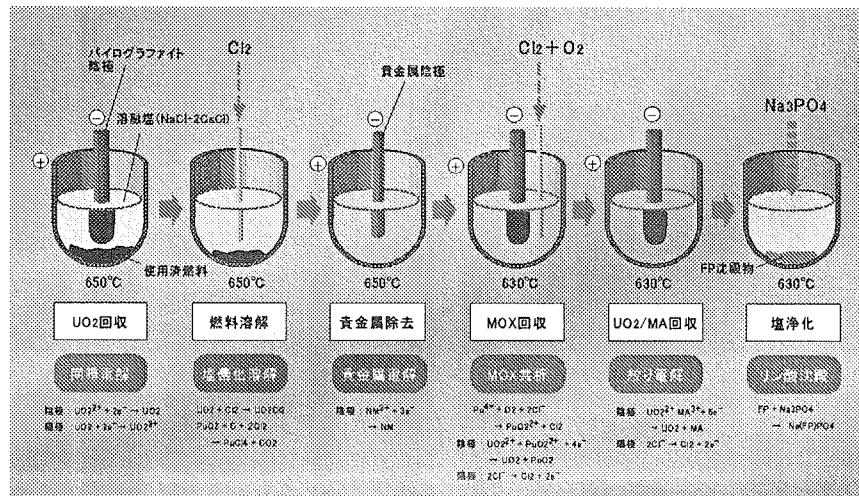
背景

- 実用化戦略調査研究において、より経済性に優れる再処理方法の調査研究を実施中
- 溶融塩電解技術を用いた再処理法(乾式再処理法)に注目
- 成立性評価のため、日本原子力発電株と共同で、先行研究機関(ロシア原子炉科学研究所)の調査・委託試験を実施中

酸化物電解法RIARプロセス



改良型酸化物電解法プロセス



経緯(MOX共析試験)

既往年度研究

使用済燃料を用いた再処理試験により課題が明確化
 ①電流効率の低下
 ②顆粒中Pu濃度の制御性低下

2001年度研究

Ce-Pu共存試験

Ce共存状態での高Pu濃度の顆粒を回収するプロセス条件の探索と電流効率の調査

2002年度研究

不純物共存試験

不純物元素として希土類5元素、鉄等が共存する状態での高Pu濃度の顆粒を回収するプロセス条件の探索と電流効率の調査

2003年度研究

溶融塩中イオン種試験

(1)希土類5元素、鉄等の共存状態で、 PuO_2 沈殿を生じず、高Pu濃度の顆粒を回収するプロセス条件の探索
 (2)塩中のイオン種に関する基礎データの収集

MOX共析技術の課題と研究目的

■ FPなどの不純物を含まない体系では、振動充填用の顆粒を作るプロセスとしてRIARで十分な実績を有する。

■しかし使用済燃料に対する実績は乏しく、電解共析への不純物の影響を明らかにすることがプロセス成立性見極めの観点から重要。

溶融塩中で複数の価数を有する不純物化学種に起因する循環電流発生による電解効率の低下が懸念されている。

再処理としての成立性評価の一環として、高Pu濃度(～30%)のMOX顆粒の回収を目指しつつ、溶融塩中核物質濃度、不純物濃度及びガス組成を変化させた電解試験を行い、プロセス効率等へのFP元素及びCP元素の影響を調べる。

試験の概略

●U-Pu-Ce系試験(2001年度)

Ce添加試験

■元素濃度

U: 6~11 wt%

Pu: 3~7 wt%

Ce: 1~3 wt%

■ $\text{Cl}_2/\text{O}_2 = 0.3 \sim 0.9$

■溶融塩: $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ 2kg

■試験温度: 620°C

■陰極電位: -0.65~-0.95V (vs. Cl_2/Cl^-)

●U-Pu-RE-CP系試験(2002年度)

RE, CP添加試験

■元素濃度

U: 10~20 wt%

Pu: 2~4 wt%

RE: O, 0.05~0.35 wt%

CP: O, 2~1.0 wt%

■ $\text{Cl}_2/\text{O}_2 = 4$

■溶融塩: $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ 1kg

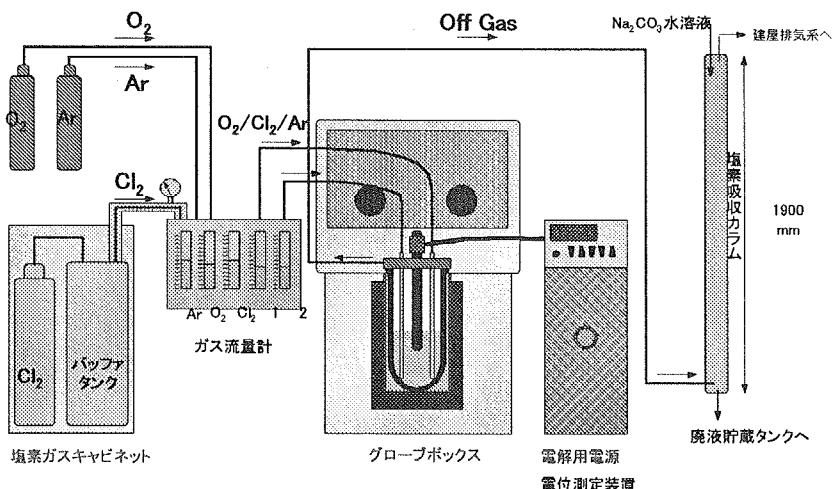
■試験温度: 620°C

■陰極電位: -0.65~-0.95V (vs. Cl_2/Cl^-)

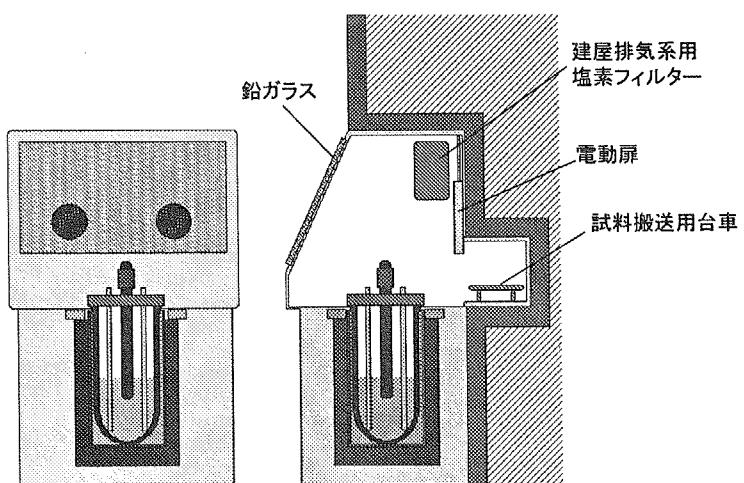
RE: 希土類5元素(Nd, Ce, La, Pr, Sm)

CP: Fe, Cr, Ni

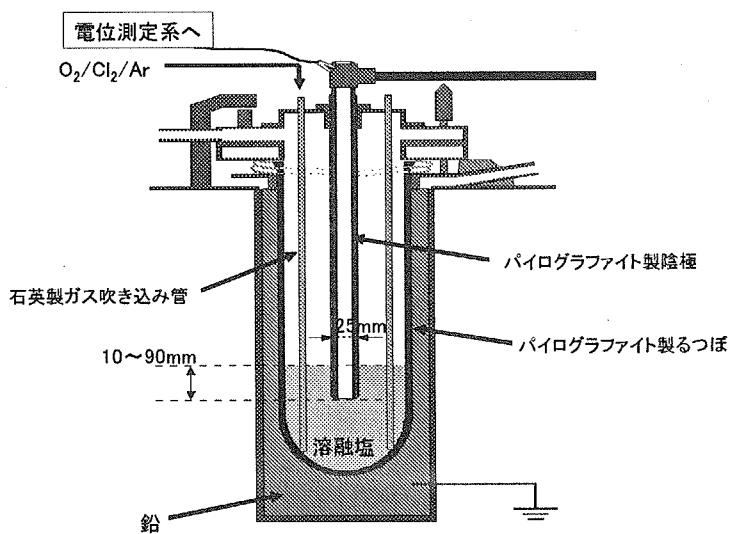
試験設備－全体概略－



試験設備—グローブボックス—



試験設備—炉心管部分—



Ce添加試験(1)－試験条件の設定－

FS設計

サイクル 回数	U (wt%)	Pu (wt%)	RE (wt%)
1	22.29	4.11	0.82
5	21.68	4.20	2.36
10	21.00	4.06	4.15
20	19.69	3.81	7.33

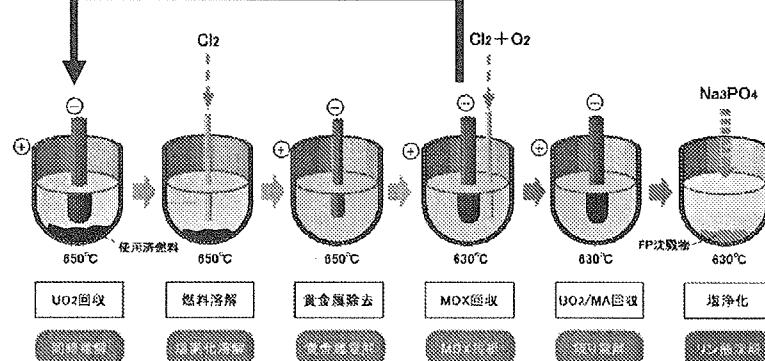
試験条件

Ce (wt%)	U (wt%)	Pu (wt%)	O ₂ /Cl ₂
1.0	6.0	3.0	0.3
	6.0	3.0	0.9
	14.0	7.0	0.3
	14.0	7.0	0.9
5.0	6.0	3.0	0.3
	6.0	3.0	0.9
	14.0	7.0	0.3
	14.0	7.0	0.9
3.0	10.0	5.0	0.6
	—	10.0	5.0
—	30.0	5.0	0.6

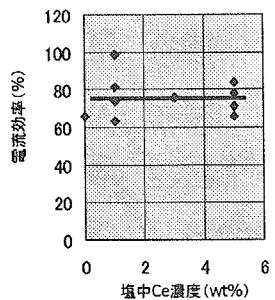
- ・30%Puを想定してU/Pu=2に設定
- ・Pu濃度中央値をシステム設計相当に
- ・REは塩の10サイクル程度をカバー

Ce添加試験(1)－試験条件の設定－

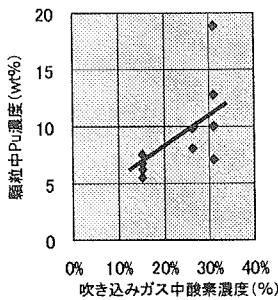
20サイクル



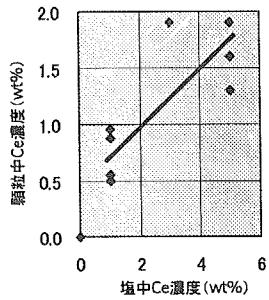
Ce添加試験(2)－試験結果－



電流効率への
Ce濃度の影響



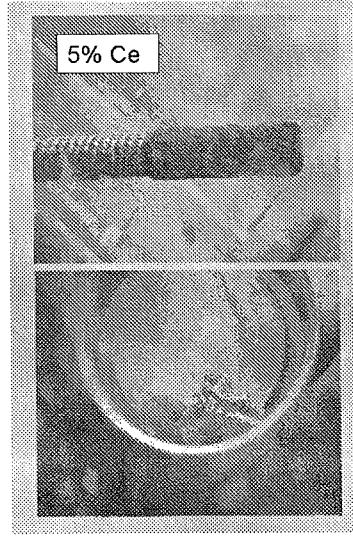
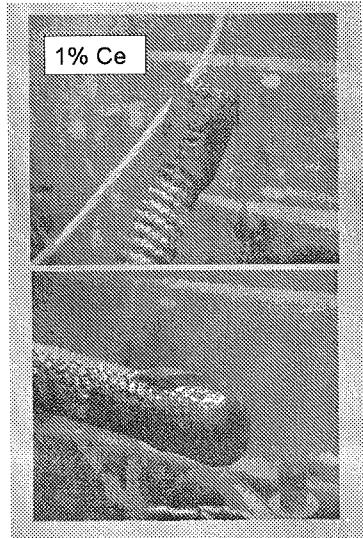
顆粒中Pu濃度への
酸素ガス濃度の影響



顆粒中Ce濃度への
Ce濃度の影響

Ce添加試験(3)－試験結果－

陰極析出物外観



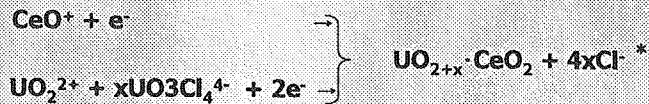
Ce添加試験(4)－考察－

顆粒中Pu濃度は、O₂比が高いほど高くなる

塩素化後のPuはPu⁴⁺/Pu³⁺の形態をとっているが、酸素ガスを吹き込むことにより、PuO₂²⁺に変化。酸素ガス分圧が高いほどPuO₂²⁺が安定に存在

顆粒中Ce濃度は、塩中Ce濃度が高いほど高くなる

酸素吹き込みによるCeO²⁺イオンの生成と共析



* : V.V.Smolenski, Radiochemistry, Vol.41, No.5, 1999

Ce添加試験(5)－まとめ－

Ce共存条件でのMOX共析試験を行い、プロセス効率、顆粒特性に対する影響を検討した。

- 電流効率は63～108%の範囲にあり極端に小さい値をとらなかった。
- Ce添加条件では全体の溶質濃度増に伴い、電流効率は低下傾向であった。
- 析出顆粒物中の平均Pu濃度はO₂/Cl₂比に依存し、この値が大きいほどPu濃度が高くなる傾向を示した。
- Ceは析出顆粒物中に存在しDFは10～20程度であった。

RE,CP添加試験(1)－試験条件の設定－

■ FS設計研究でのMOX共析条件検討例

電解精製装置設計条件

サイクル	U (kgHM)	Pu (kgHM)	希土類 (kgHM)
1	共析開始 55.10	10.17	2.02
	共析終了 45.52	5.62	2.02
5	共析開始 55.36	10.73	6.03
	共析終了 45.55	5.67	6.02
10	共析開始 55.36	10.73	10.97
	共析終了 45.55	5.67	10.96

(溶融塩 150kg)

溶融塩中の元素濃度

サイクル	U (wt%)	Pu (wt%)	希土類 (wt%)
1	共析開始 21.97	4.05	0.81
	共析終了 19.74	2.44	0.88
5	共析開始 20.78	4.03	2.26
	共析終了 18.58	2.31	2.46
10	共析開始 19.47	3.77	3.86
	共析終了 17.32	2.16	4.17

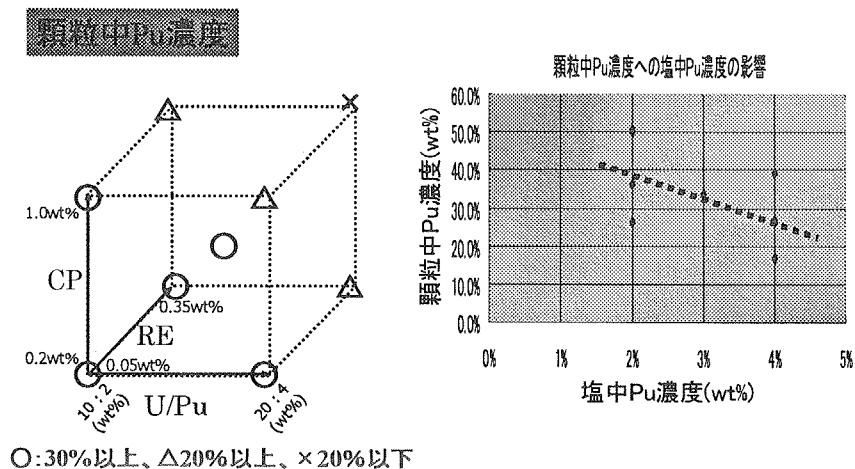
RE,CP添加試験(2)－試験条件の設定－

溶融CP濃度	溶融RE濃度	溶融U/Pu濃度	固定条件
0.2wt%	0.05wt%	U:Pu=10 : 2 (wt%)	NaCl-CsCl 1kg (Na:Cs=1:2) 温度: 893K 陰極電位: - 0.6V (vs. Cl ₂ /Cl ⁻)
		U:Pu=20 : 4 (wt%)	
	0.35wt%	U:Pu=10 : 2 (wt%)	
		U:Pu=20 : 4 (wt%)	
	0.05wt%	U:Pu=10 : 2 (wt%)	
		U:Pu=20 : 4 (wt%)	
	0.35wt%	U:Pu=10 : 2 (wt%)	
		U:Pu=20 : 4 (wt%)	
0.6wt%	0.2wt%	U:Pu=15 : 3 (wt%)	

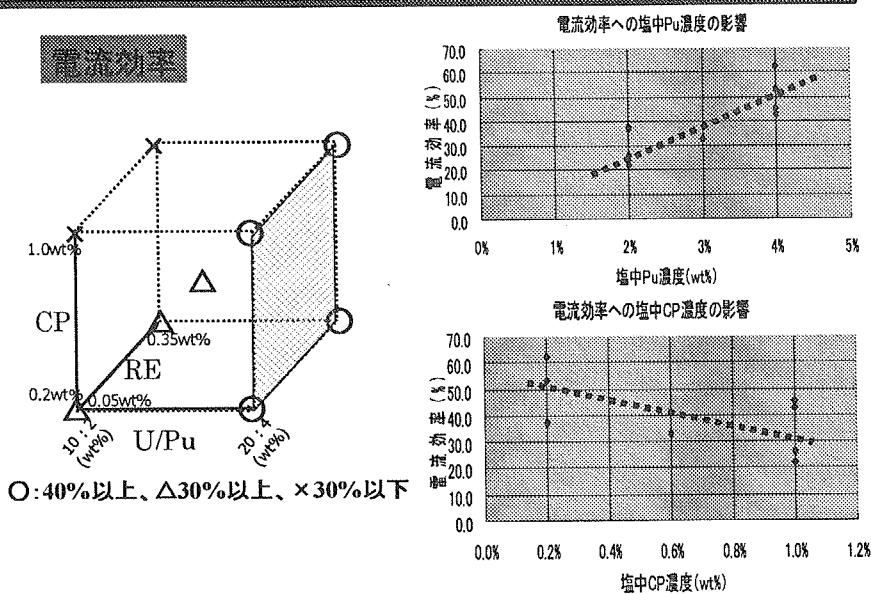
RE,CP添加試験(3)－試験条件比較－

	2001年度 Ce添加試験	2002年度 RE,CP添加試験
FP元素	Ceのみ 塩中の全希土類元素をCeで代表	Nd/Ce/La/Pr/Sm=3/2/1/1/1 (実際のFP組成(希土類組成)を模擬)
CP元素	含まず	Fe/Cr=9/1 (溶融塩リサイクルに伴う被覆管成分蓄積を模擬)
U/Pu濃度比	2	5 (システム設計条件から)
U+Pu濃度 (wt%)	9, 15, 21	12, 18, 24

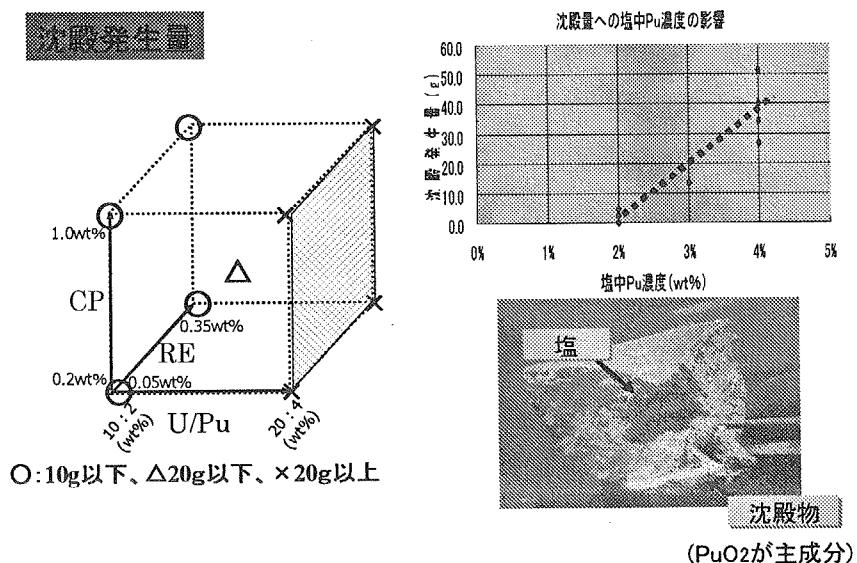
RE,CP添加試験(4)－試験結果－



RE,CP添加試験(5)－試験結果－



RE,CP添加試験(6)－試験結果－



RE,CP添加試験(7)－考察－

沈殿物の分析の結果、90%がPuO₂
O₂/Cl₂比:4 (Cl₂が少ない条件)

O₂ガス分圧大によるPuO₂²⁺イオンの生成



Cl₂ガス分圧小によるPuO₂²⁺イオン溶解限度の低下



RE,CP添加試験(8)－まとめ－

■沈殿について

沈殿量はPu(U)濃度低下により減少する傾向

Pu酸塩化物の溶解限度が低い可能性

⇒ 塩素ガス流量比を上げることで沈殿発生を抑制

■顆粒中Pu濃度について

顆粒中Pu濃度は塩中Pu(U)濃度が低いほど高い傾向

⇒ Pu(U)濃度を抑えることで高Pu濃度顆粒を回収

■電流効率について

Pu(U)濃度高で効率大、CP濃度高で効率減少

⇒ Pu(U)については上記2項目を優先。

CP濃度を抑えることで電流効率の低下を防ぐ

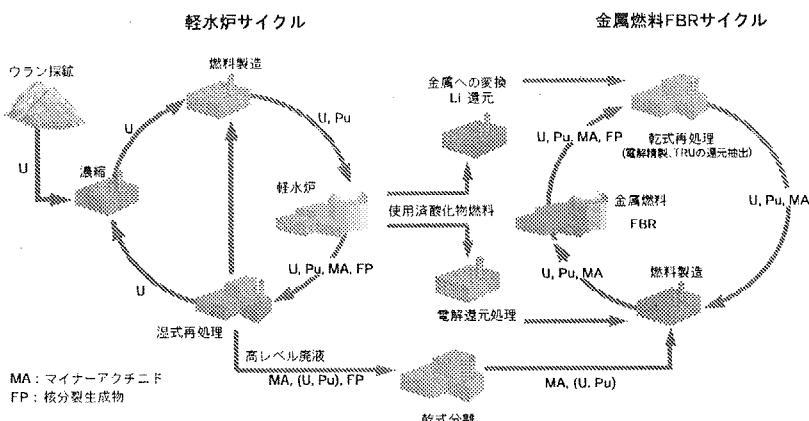
電中研/ITUの乾式再処理試験の概要

第3回「溶融塩技術と計算シミュレーション」ワークショップ
平成15年12月16日(火)

(財)電力中央研究所
泊江研究所
金属燃料・乾式リサイクルプロジェクト
木下賢介

乾式リサイクル研究開発の目的

1. 競争力のある高速炉サイクル技術の確立
2. 軽水炉サイクルと金属燃料FBRサイクルの効率的な結合



研究開発の体制

- ・所内試験 (試験装置や工学装置の開発に向けたコールド試験)

<共同研究>

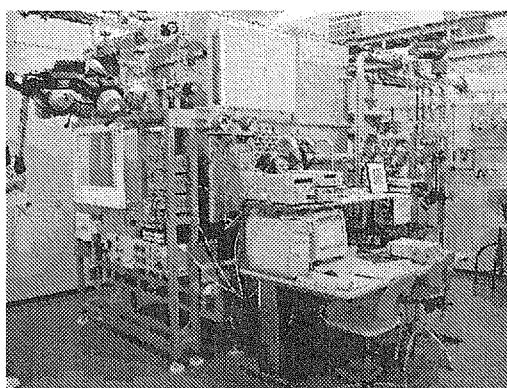
- ・京都大学原子炉実験所 (U試験)
- ・原研との共同研究 (U,Pu試験 電解精製、陰極処理、燃料製造)
- ・サイクル機構(CPF) (U,Pu試験 乾式再処理プロセスの通し試験)
- ・超ウラン元素研究所 (未照射燃料、照射済燃料、高レベル廃液)

<受託研究>

- ・金属燃料の乾式再処理プロセスの合理化に関する技術開発(H14-18)
- ・酸化物燃料の電解還元処理に関する技術開発(H14-17)

乾式プロセス試験装置

ケッソン(ホットセルのインナーボックス)
：通常の実験室に設置した状態



本体：SUS316製、1.6m立方

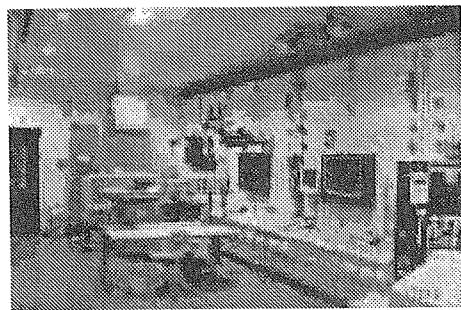
高純度アルゴン雰囲気
 $O_2 < 10\text{ppm}$ 、 $H_2O < 10\text{ppm}$

マニピュレータで操作

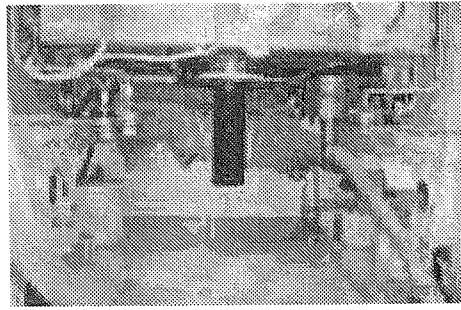
700度まで昇温可能な炉心管を
底部に保持

装置のホットセルへの移設(1)

照射燃料や高レベル廃液を使用するために
ケッソンを鉛遮蔽のホットセルエリアへ移設(ほぼ終了)

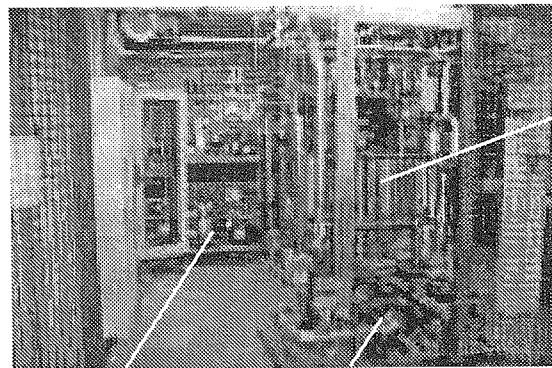


操作エリア側



裏側

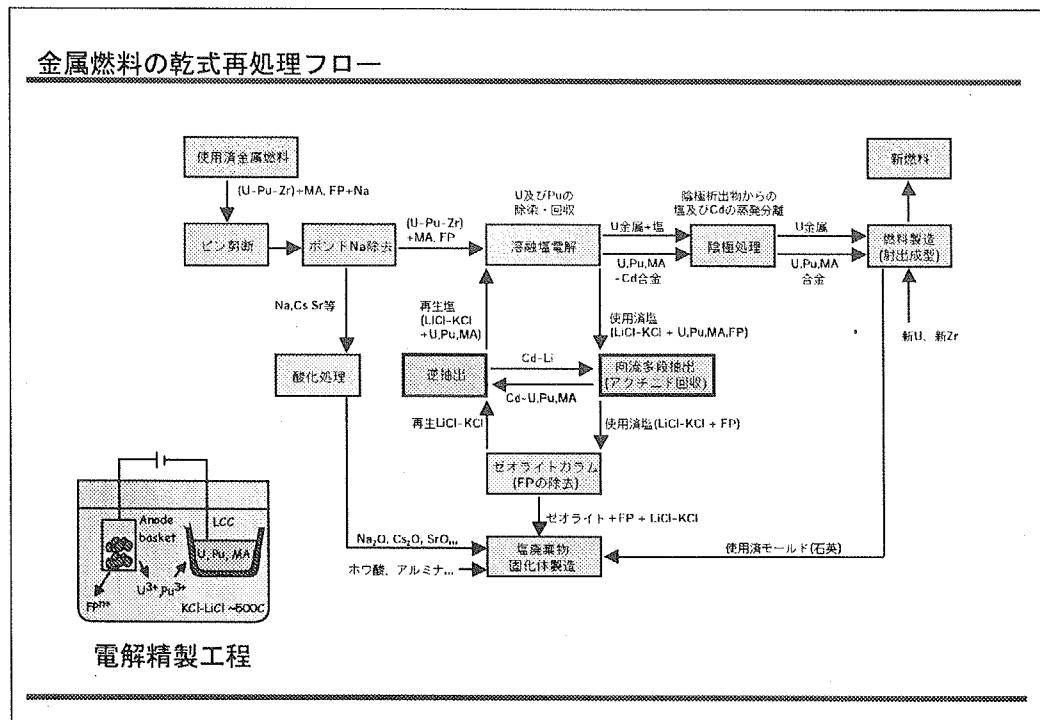
装置のホットセルへの移設(2)地下



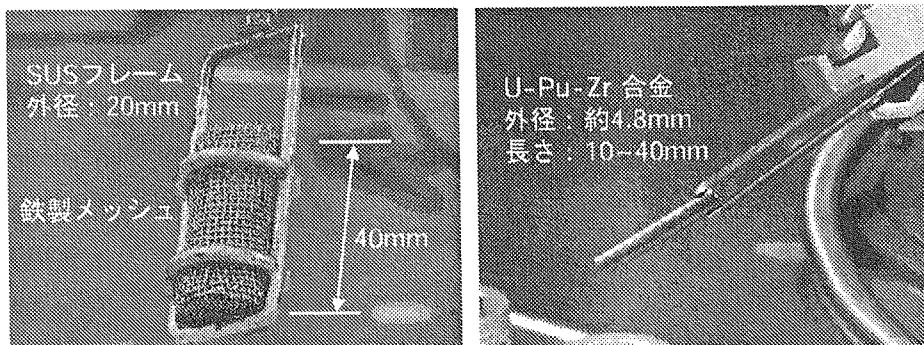
精製装置

冷却水循環装置

循環プロア



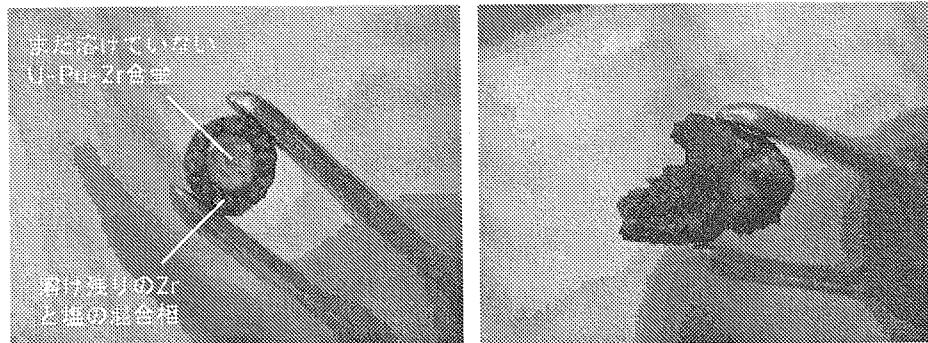
陽極バスケット、陽極合金



フェニックス炉での照射試験用に製作した U-Pu-Zr 燃料合金

組成: 71U-19Pu-10Zr (wt.%) または、
67U-19Pu-10Zr-2MAs(1.2Np, 0.6Am, 0.2Cm)
-2REs(1.4Nd, 0.2Ce, 0.2Gd, 0.2Y)

U-Pu-Zr燃料合金の陽極溶解



電解途中で回収した合金

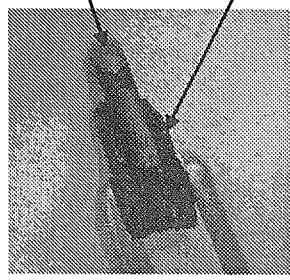
電解を継続した後の合金

	U	Pu	Zr
溶解率(%)	99.92	99.97	45
目標値	99.5	99.9	(90)

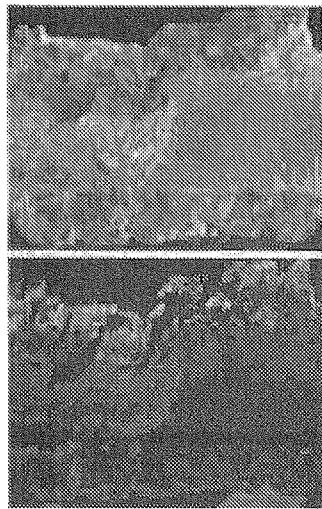
乾式再処理プラントで目標とする
溶解率を達成した。

U-Pu-Zr燃料合金の陽極溶解

溶け残り合金 金属Zr+塩

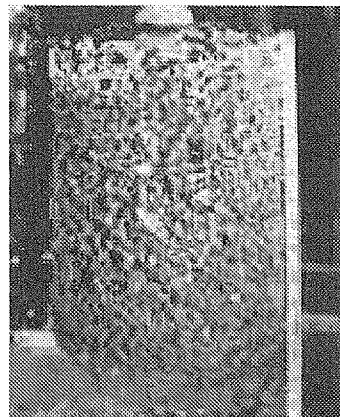


回収合金を割った様子

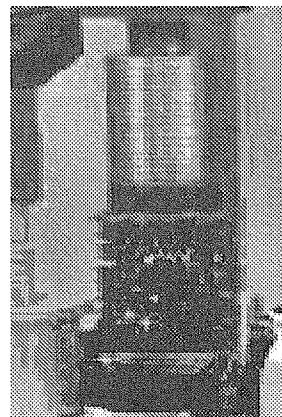


赤 : U
青 : Zr
黄 : Cl

固体陰極へのウランの樹枝状析出—塩中にウランのみが存在する場合

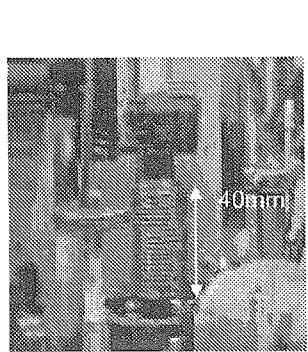


ANLとの共同研究
(約10kg)

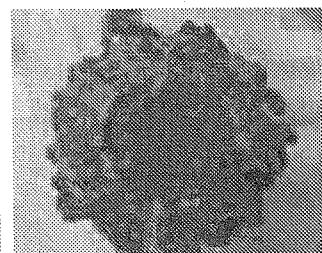
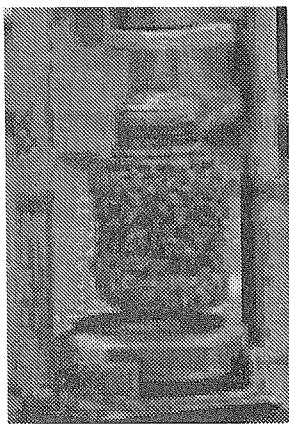


ITUとの共同研究
(数グラム)

固体陰極へのウランの析出/回収



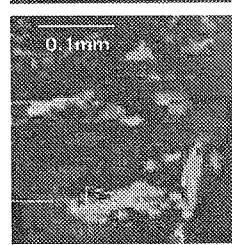
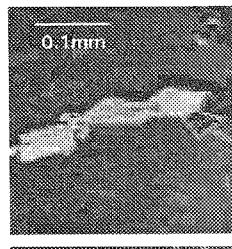
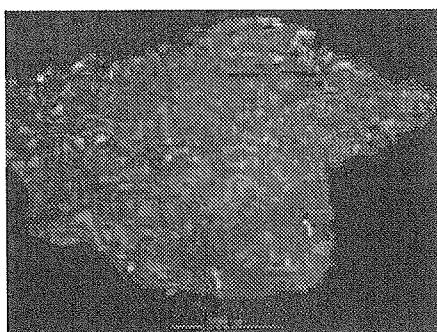
電解前の固体陰極



固体陰極析出物の断面
(ウラン8.3g相当の電解、
回収物の総量は25.554g)

固体陰極析出物の外観
(ウラン13.2g相当の電解、
回収物の総量は27.7g)

固体陰極へのウランの析出/回収



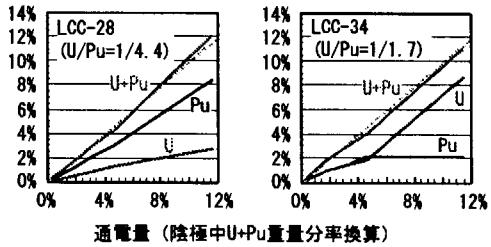
液体Cd陰極へのPu, Uの回収

原研との共同研究等の結果から

- ・陰極Cd中にU、Puを10wt.%を超えて回収できる。
- ・Pu/U>2程度では、UとPuは通電量に比例して回収され、MCd6あるいはMCd11を作る。
- ・Pu/U<2程度では、飽和後はUのみが回収される。

等が明らかになっている。

ITUとの共同研究では、MA、Zr、希土類が共存する系で電解精製を行う。



電解試験での分離係数

	#8 (753K)	#11 (753K)	#19 (783K)	ref.[1] (773K)	ref.[2]* (773K)	ref.[3] (773K)	ref.[4] (723K)
U	1.90E+0	2.43E+0	2.04E+0	1.90E+0	1.88E+0	1.90E+0	1.82E+0
Np	-	-	9.49E-1	-	8.87E-1	1.05E+0	-
Pu	1.00E+0	1.00E+0	1.00E+0	1.00E+0	1.00E+0	1.00E+0	1.00E+0
Am	6.97E-1	6.59E-1	5.97E-1	6.44E-1	6.10E-1	-	-
Cm	-	-	5.34E-1	-	5.34E-1	-	-
Zr	6.52E-1	8.90E-1	2.96E+0	-	-	-	-
Ce	3.67E-2	6.12E-2	3.93E-2	3.88E-2	4.18E-2	3.88E-2	-
Nd	-	4.62E-2	6.31E-2	4.32E-2	4.82E-2	4.22E-2	4.00E-2
La	-	1.40E-2	2.51E-2	1.46E-2	-	1.46E-2	-

Separation factor, SF,

SF(M) = D(M) / D(Pu)

Distribution coefficient, D,

D(M) = X(M) / Y(M)

X(M) : mole fraction of M in Cd

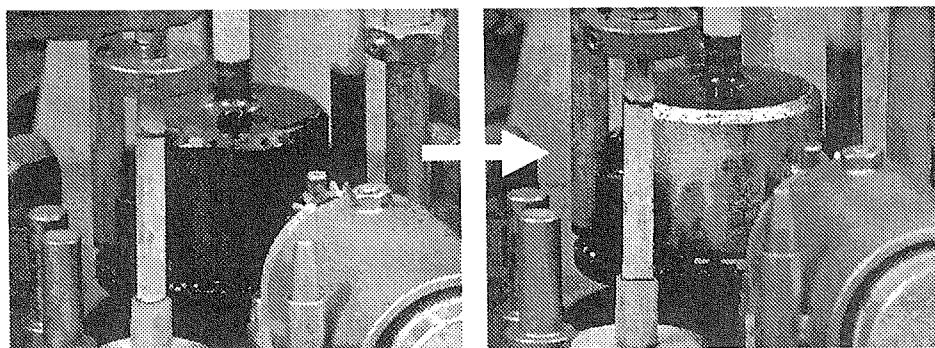
Y(M) : mole fraction of M in salt

*[2] LiCl-KCl eutectic with NaCl up to 7wt.% and CaCl₂ and BaCl₂ up to a total of 5 wt.%

[1] J.P.Ackerman, et al. [2] T.Koyama, et al.

[3] M.Kurata, et al. [4] J.J.Roy, et al.

液体Cd陰極るつぼ表面に発生したCd薄膜

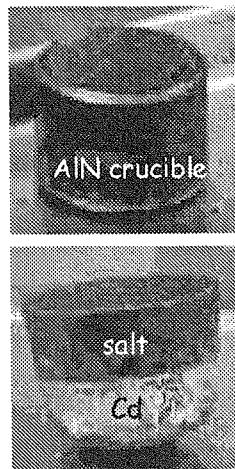
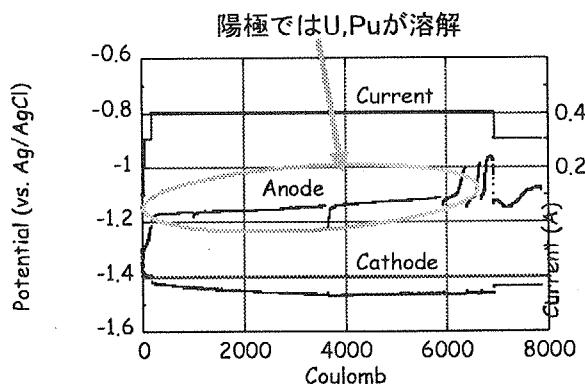


Cd膜の組成 (wt. %)

U	5.00E-02
Pu	2.20E-02
Zr	1.47E-01
Ce	6.00E-03

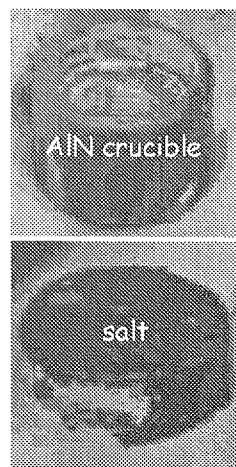
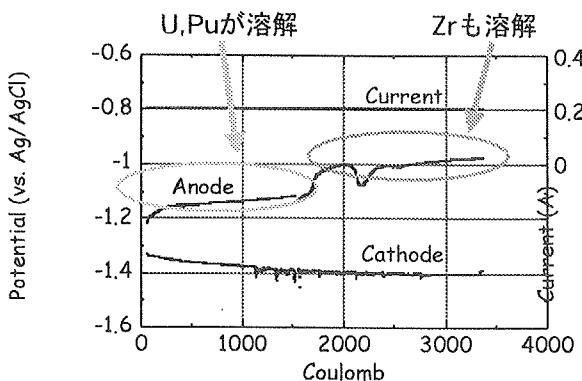
Cd膜はるつぼの材質(AlN, Al₂O₃ and BeO)に
かかわらず発生する。
膜中のZr濃度は塩中や陰極Cd中に比べると
有意に高い。

電解中の電位の変化-(1) Cd膜が発生しない場合



電解のほぼ全体を通して、陽極はU,Puのみが溶解する
電位にある。
るつぼ内外表面にCd膜は発生しない場合には、陰極Cdは
冷却後塩とともに容易にるつぼから回収できた。

電解中の電位の変化—(2) Cd膜が発生した場合

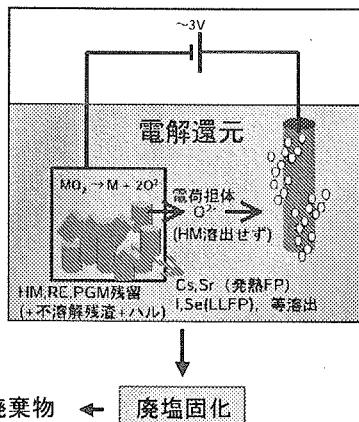


陽極でZrが溶解する条件で電解を継続した場合に、
陰極るつぼ表面にCd膜が発生する。
Cd膜の発生時には、るつぼから陰極Cdを分離することは難しい。

電解還元法の概念

使用済み
酸化物燃料
(特にLWR-MOX燃料)

↓
解体/せん断 →



→ 陰極処理

燃料原料
Puの添加
成分調整

高速炉へ

↓ 塩廃棄物 ← 廃塩固化

電解還元の目的、処理後の元素分布

炉から発生する使用済みMOX燃料、高燃焼度燃料を、電解還元処理して高速炉用燃料の原料を産み出すこと



電解還元プロセスにおける元素分布
(模擬使用済み酸化物ペレット試験結果より)

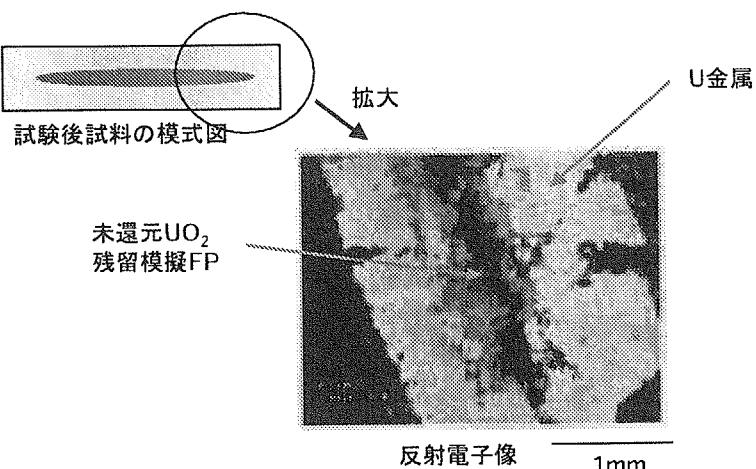
U,Pu,MA: 還元され陰極に混合物として残留
希土類元素、貴金属に属する核分裂生成物: 還元されU,Pu,MAと共に存

Cs,Sr,Ba,I,Se,Te等の核分裂生成物: 塩浴中に溶出し、U,Pu等から分離(粗除染)

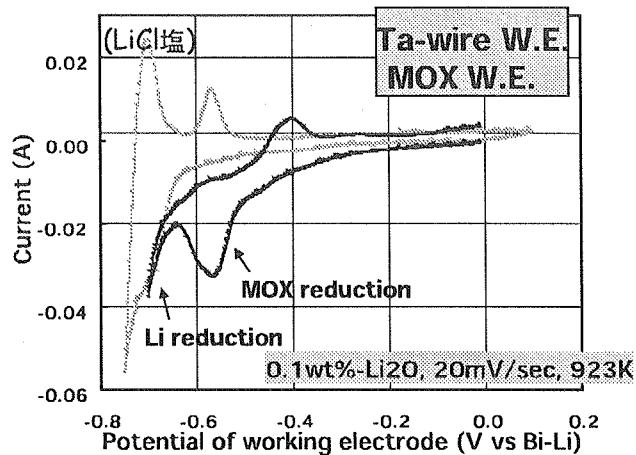
燃料原料として高速炉
ヘリサイクル

高レベル廃棄物
として処理

UO₂の電解還元試験結果の一例

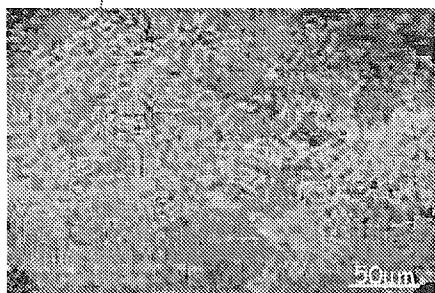


MOX還元のサイクリックボルタモグラム



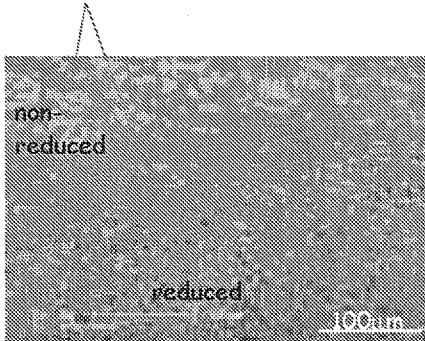
電荷還元後のMOX

完全に還元されて得られる
特徴的な珊瑚状構造



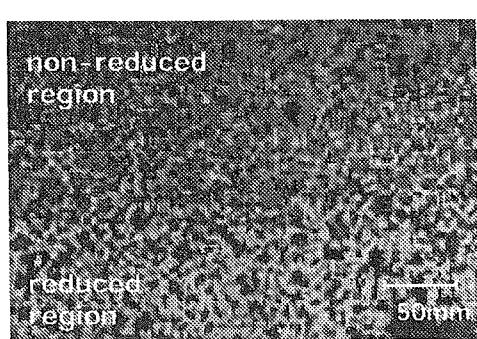
完全に還元されたMOX断面のSEI

還元部分と未還元部分が形成された。

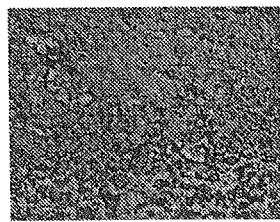


還元率50%程度のMOX断面のSEI

電荷還元後のMOX(塩の侵入)



還元部分と未還元部分境界の金相写真

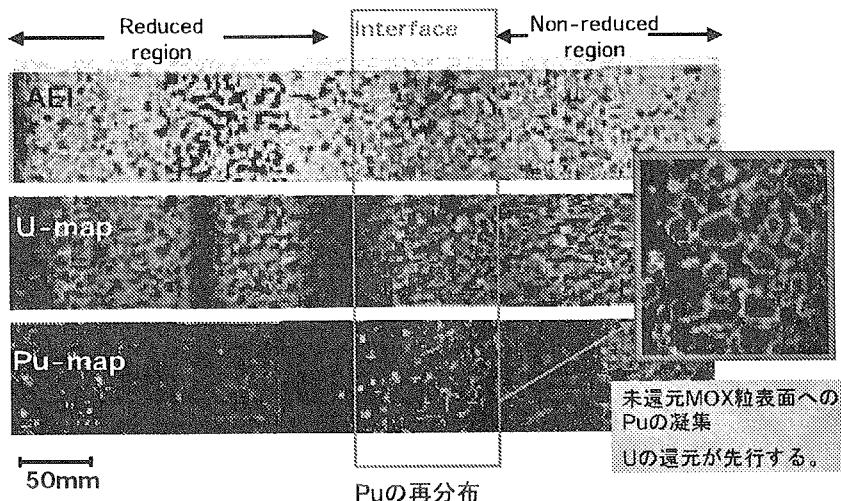


U(blue), Cl(red) by EDX-map

MOXでは結晶粒界の還元が先行する。 $(\text{UO}_2$ と異なる)

結晶粒界還元による収縮により、
塩が侵入し還元反応を進める。

電荷還元後のMOX(Puの再分布)



まとめにかえて

電中研とITUの共同研究では、

- 1) 未照射金属燃料を用いた電解精製試験、
未照射MOX燃料を用いた電解還元試験を実施
- 2) 試験装置をホットセルへ移設
- 3) 実高レベル廃液を用いた脱硝/塩素可試験を準備中
- 4) 照射済MOX燃料の電解精製試験、
照射済金属燃料の電解精製試験(陽極溶解)を実施する予定

窒化物燃料の乾式再処理に おける再窒化試験

Renitridation in pyro-reprocess of nitride fuel

2003年12月16日(火)

(日本原子力研究所) 中園 祥央、岩井 孝、荒井 康夫
(電力中央研究所) 加藤 徹也

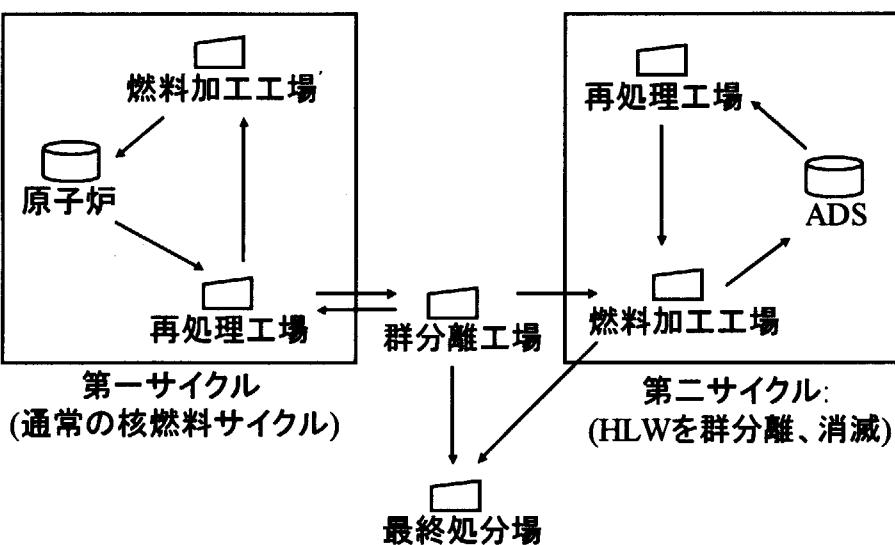
発表の概略

- 序論
- 実験と結果
 - PuCdバブリング窒化試験
 - UCdバブリング窒化試験
 - PuCd蒸留窒化試験
- 結論
- 今後

序論

- 階層型核燃料サイクル
- ADS
- これまでの研究

階層型核燃料サイクル

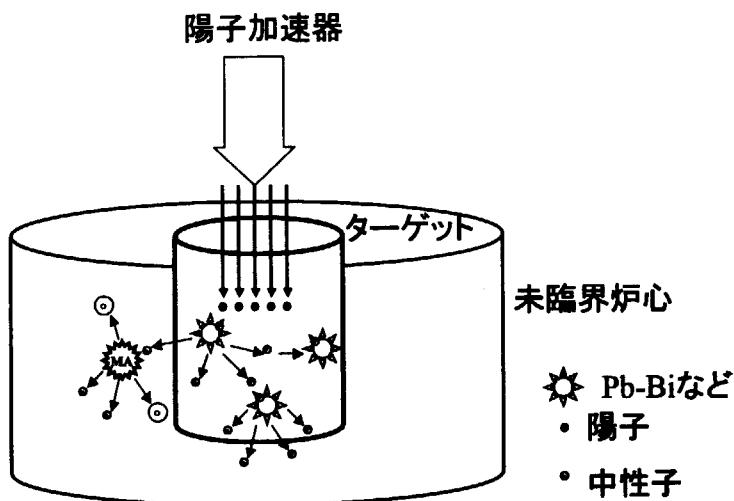


ADSについて

特徴

- MAを主な燃料とする
- 高速中性子による効率のよい核変換

ADSの概念図 (加速器駆動未臨界システム)



Akabori論文の紹介

U-Ce-Gd-Cd合金の窒化
(2wt%U, 1wt%Ce, 1wt%Gd)

密封体系での窒化
攪拌あり
窒化温度 : 773-873K
使用坩堝 : グラファイト、Mo
窒化時間 : 100 h以下

Akabori論文のまとめ

U-Ce-Gd-Cd合金の窒化では、
(2wt%U, 1wt%Ce, 1wt%Gd)

U : 優先的に窒化される
 U_2N_3 を形成(N_2 と合金の境界面で作られる)

Gd : GdN相、(U, Gd)N相として沈殿
(一部は MCd_{11} を形成しCd相に残留)

Ce : ほとんど $CeCd_{11}$ (Cd相に残留)
Ceは窒化されにくい
(液体Cd中低い活量係数のため)

実験と結果

- バブリング窒化試験

PuCd (Pu : 1.57 wt%)
UCd (U: 0.52 wt%)

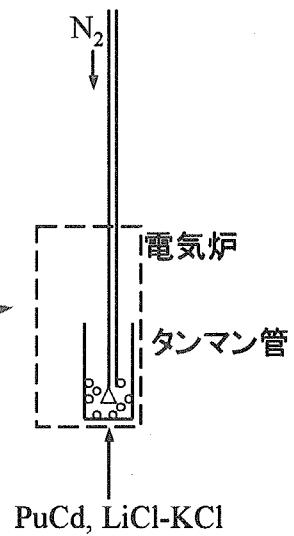
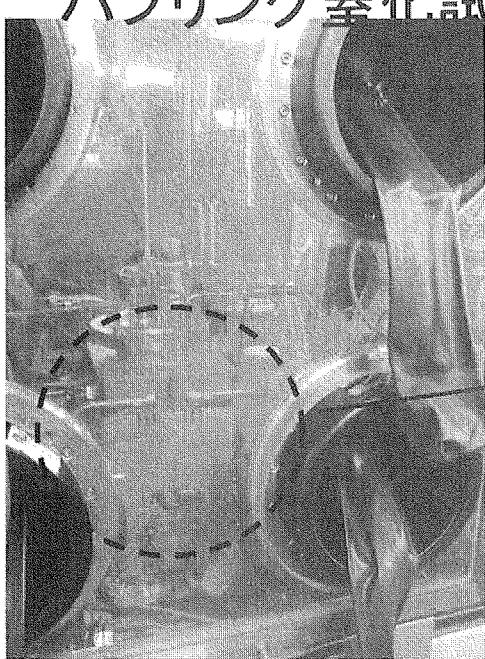
- 蒸留窒化試験

PuCd (Pu: 12 wt%)

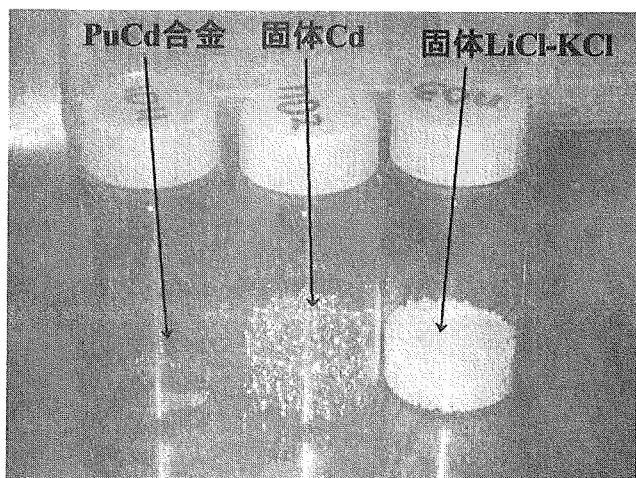
PuCdバブリング窒化試験

- PuCdをバブリングにより窒化させる
- 試験条件
 - 試料: PuCd (Pu : 1.57wt%)
 - 窒化温度: 773K
 - 窒化時間: 100h以下
 - N₂流量: 15 cm³/min
- 試験中に液相をサンプリングしてPu濃度をICP(誘導結合高周波プラズマ分光分析)で分析

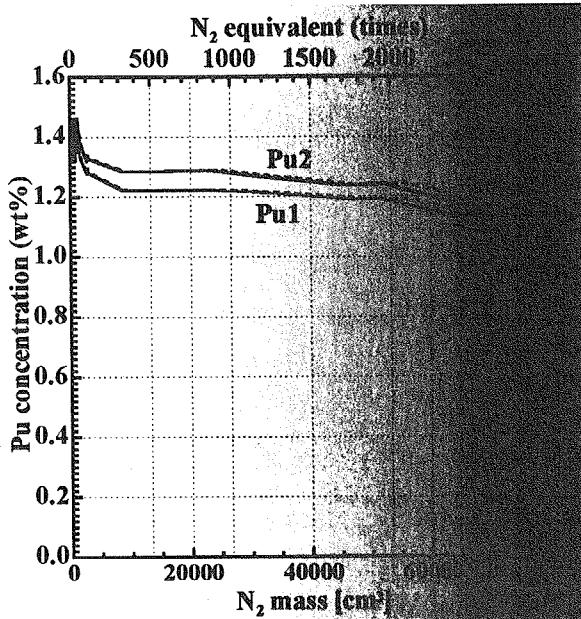
バブリング窒化試験の実験体系



PuCdバーリング試験用試料



PuCdバーリング窒化試験結果 (773K)



当量の3000倍N₂を
流したところ、
10%程度窒化された

まとめ (PuCdバーリング窒化試験)

- N₂バーリングにより10%程度窒化
- 液体Cd中における活量が低いため、PuはUより窒化しにくい

UCdバーリング試験について

- 液体Cd中でPuより活量が高いUでバーリングによる窒化の確認試験を行った
- 液体Cd中のU窒化はAkaboriらが試験で成功した実績がある
- 試験条件は先述のPuCdバーリング試験と同一とした

UCdバーリング窒化試験の概要

UCd合金(U: 0.52wt%)のバーリング窒化試験を行った

試験条件

実験試料 UCd (U: 0.52wt%)

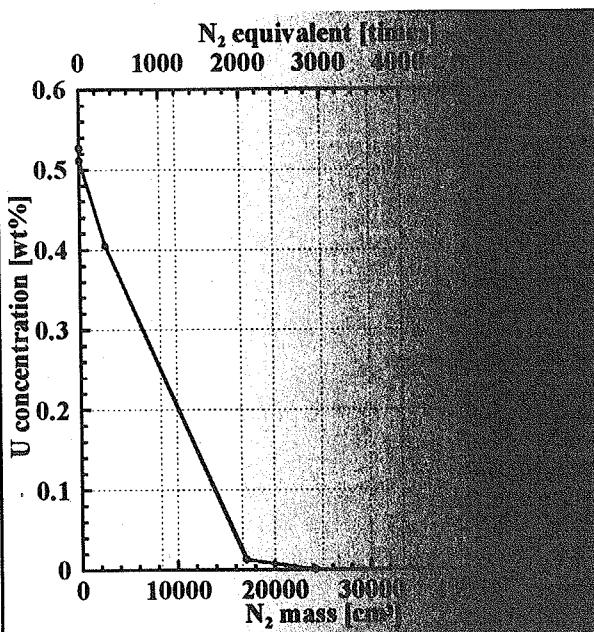
窒化温度: 773K

窒化時間: 100h以下

N₂流量: 15 cm³/min

試験中に液相をサンプリングしてPu濃度をICP(誘導結合高周波プラズマ分光分析)で分析

UCdバーリング窒化試験結果(773K)



100%窒化された

UCdバーリング窒化試験のまとめ

- N_2 バーリングにより100%の窒化に成功

蒸留窒化試験の特徴

- 液体Cd中でPuの活量が低いため、Puの活量をあげながら窒化できると予想
- 窒化する工程と蒸留する工程を同時にを行う方法により試験した
- 実験体系がシンプルである

蒸留窒化試験の概要

PuCd合金(Pu: 12wt%)の蒸留窒化試験を行った

試験条件

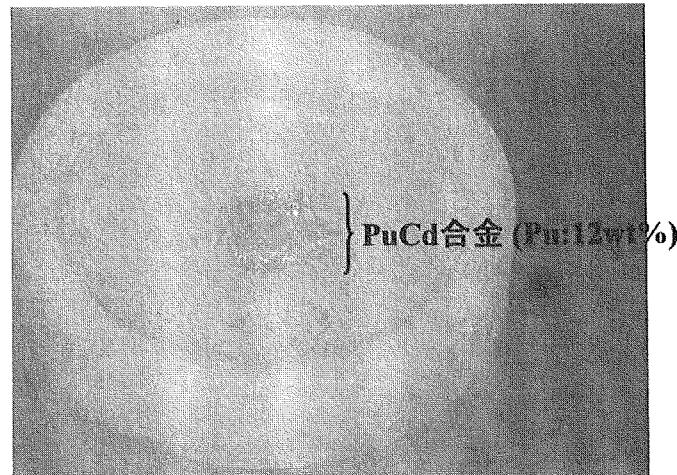
実験試料: PuCd (Pu: 12wt%)

窒化温度: 973K

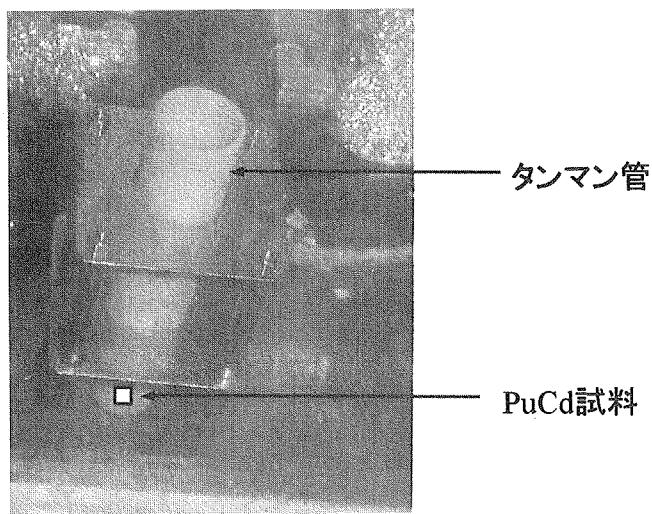
窒化時間: 10h以内

N₂流量: 15 cm³/min

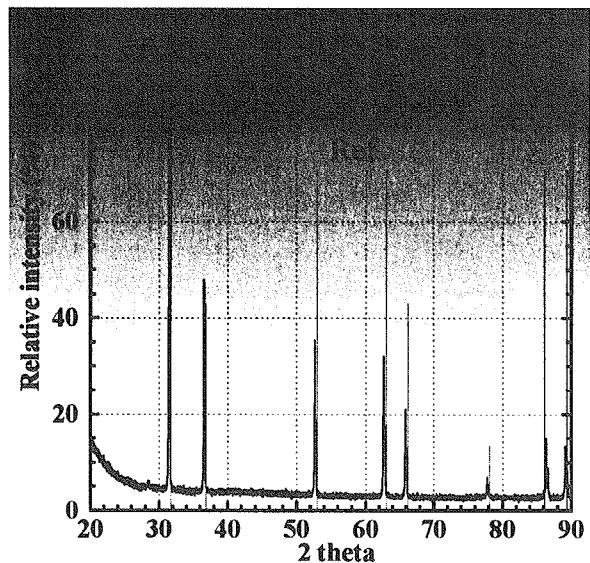
蒸留窒化試験用PuCd合金 (Pu:12wt%)



蒸留窒化試験の実験体系



蒸留窒化試験によるPuNのXRD結果



格子定数は
 $a=4.9057 \pm 0.0001$

蒸留窒化試験のまとめ

- 蒸留窒化試験を行いほぼ100%窒化できた
- 結晶性の高いPuNが得られた
- 窒化時間を大幅に短縮できた
- 粒の細かいPuNパウダーを作製できた

結論

- PuCdバーリング試験
PuCd: 10%程度の窒化に止まる
- UCdバーリング試験
UCd: 100%窒化した
- PuCd蒸留窒化試験
結晶性の高いPuNを得た
高い窒化率
窒化時間が短い

今後

- (U,Pu)Cdの再窒化試験
- 再窒化PuNによるペレットの作製

Principles of the Oxide Pyro-Process

Serguei VAVILOV
Tsuguyuki KOBAYASHI
Munetaka MYOCHIN

Dry Process Technology Group,
Advanced Fuel Cycle Technology Division,
Waste Management and Fuel Cycle Research Center
Japan Nuclear Cycle Development Institute

Work Shop on Molten salt Technology and its Simulation Techniques
Sponsored by Atomic Energy Society

December 16, 2003

1

Table of content

- 1. Introduction**
- 2. Principles of the Oxide Pyro-Process**
 - 2.1. Properties of molten salt electrolytes**
 - 2.2. Spent fuel components properties in molten chlorides**
 - Oxidation states of actinides
 - Formal potentials
 - Diffusion coefficients
 - Kinetics of redox reactions
 - 2.3. Pyrolytic graphite behaviour in NaCl-2CsCl melt**
 - 2.4. Main processes of Oxide Pyro-Process**
- 3. Test Experience of the Oxide Pyro-Process**
- Conclusion**

2

Introduction

RIAR at the support of Japan power companies and JNC develops a concept of the FR MOX FC on the base of "dry" technology for fuel reprocessing (OPP) and vibropac technology for the fuel elements manufacture.

Attractive advantages of OPP are the following:

- Neither water nor organic reactants are used;
- Moderators do not exist.

Molten salts electrolysis is base of the OPP due to the following:

- Unique chemical, electrochemical and physical properties of U and Pu;
- Production of UO_2 or MOX fuel granulates suitable for vibropac technology.

Scientific studies for the MOX fuel production were completed.

Technological equipment has been developed and subjected to experimental and industrial test in "hot" cell conditions with remote control.

Scientific studies for the OPP were completed in the main.

The demonstration tests with real irradiated fuel have confirm the possibility of practical implementation of OPP.

Objectives of this presentation are to review and analyze:

The theoretical basis of the OPP;

The hands-on experience of process with spent MOX fuel.

3

Selection of salt electrolyte:

Chlorides of alkali metals were selected as electrolyte for OPP:

- Capability to form strong complexes
- Ability of U and Pu to exist in oxychloride form

Molten salt electrolytes tested:

- NaCl-KCl (Operating temperature is 700-720°C)

(It was used for UO_2 production by electrolysis, and PuO_2 production by volume precipitation.)

- NaCl-2CsCl (550-650°C)

(This melt took the place of previous melt, when it was established that high quality MOX deposits can be obtained at 600 – 650°C.)

- NaCl-KCl-CsCl (550-650°C)

(Its characteristics are close to that of NaCl-2CsCl melt, and it is not so expensive);

- 3LiCl-2KCl (400-500°C; very hygroscopic)

(It was used in studies only at RIAR.)

4

Selection of salt electrolyte:

Thermodynamic and electrochemical properties of elements depend on complexing properties of the melt-solvent:

alkali metal ions are competing with other elements in complexing.

Complexing properties of melts with common anion depend on the cation specific charge " e/r_R^+ :

e and r_R^+ are the electric charge and the ionic radius of cations.

The e value equals to +1 for alkali metal ions; the thermodynamic properties of dissolved elements depend on value of $1/r_R^+$.

Ion Li^+ , which has the smallest radius and the largest value $1/r_R^+$, forms strong auto-complexes with chloride anions Cl^- , decreasing the stability of complex compounds of other elements.

Stability of complex compounds of elements dissolved in alkali metal chlorides increases in the order of: $\text{LiCl-NaCl-KCl-CsCl}$.

5

Selection of salt electrolyte:**Characteristics of the chloride melts**

Salt-solvent	Melting point, °C	*)Melt density, g/cm ³ $d_t = a + b \cdot t$		Effective $r_{\text{Me}}^+, \text{\AA}$
		a	$b \times 10^3$	
3LiCl-2KCl	359	1.622	0.300	0.95
NaCl-KCl	662	1.976	0.568	1.15
NaCl-KCl-CsCl	485	3.478	1.065	1.24
NaCl-2CsCl	495	3.115	0.997	1.42

***)The temperature is expressed in °C.**

6

Selection of salt electrolyte:

The following factors have been taken into attention at the electrolyte selection for OPP:

- Dissolution rate of initial MOX fuel,
- Stability of plutonyl ions,
- Crystal growth rates of UO_2 and PuO_2 at the electrolysis,
- Crystal growth rates of PuO_2 at the volume precipitation.

The $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ and $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$ melts fully satisfy the OPP requirements.

7

Spent fuel components properties:

There is much information, concerning the chemical and electrochemical properties of spent fuel components in molten chlorides of alkali metals.

Extensive investigations have been carried out within the RIAR's programs at the OPP development.

Accessible information was collected, summarized, checked, and, in some cases, corrected.

Data important for explanation of the OPP principles will be considered below.

8

Main Base of OPP:

The OPP is based on the following properties of uranium:

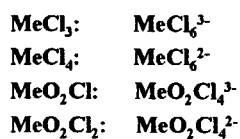
1. Uranium exists as uranylchloride (UO_2Cl_2) in molten chlorides of alkali metals.
2. Uranyl ions (UO_2^{2+}) take part in electrode processes with reducing up to uranium dioxide on the cathode.
3. Uranium dioxide has high electroconductivity at $>400^\circ\text{C}$.
4. Uranium dioxide behaves like a metal in electrode processes.

There are no any elements with same property set.

9

Actinides oxidation states:

U, Np and Pu can exist in the same oxidation states.



Pu only can change the oxidation states easily.

Stability of complex ions $\text{MeO}_2\text{Cl}_4^{3-}$ and $\text{MeO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ of U, Np and Pu differs very much.

There is unique possibility for:

- Preparation of individual dioxides;
- Preparation of oxides mixtures;
- Separation of nuclear materials from impurities.

Am and Cm show valency 3 like REs.

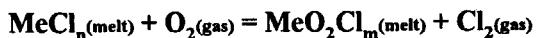
Actinide	Oxidation states of actinides in chloride melts				
	2	3	4	5	6
U	-	+	+	+ ^(O)	+ ^(O)
Np	-	+	+	+ ^(O)	+ ^(O)
Pu	-	+	+	+ ^(O)	+ ^(O)
Am	+ ^(M)	+	-	-	-
Cm	-	+	-	-	-

+ - basic states;
M - in equilibrium with Me;
O - in oxygen presence.

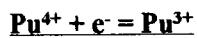
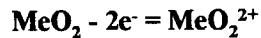
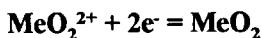
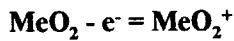
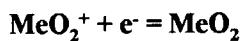
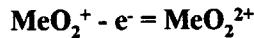
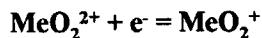
10

The main reactions of actinides for OPP:

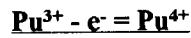
The most important chemical and electrode reactions of actinides for OPP are the following:



Cathode Anode



For Pu only



11

Formal standard and oxidative potentials of actinides:

$$E^* = -a + b/r_R^+ + (c - d/r_R^+) \cdot 10^4 \cdot T, V$$

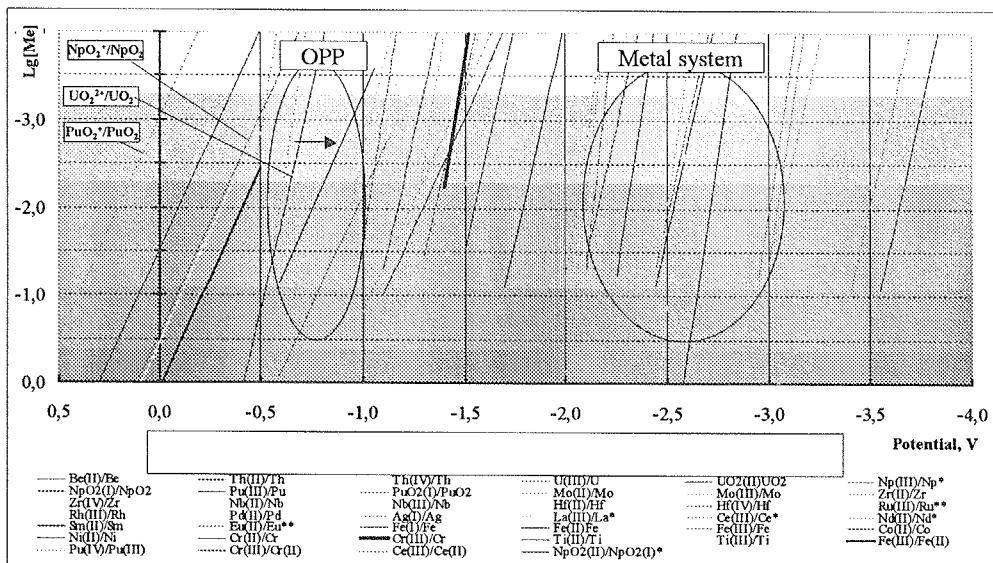
System	a	b	c	d	System	a	b	c	d
U ³⁺ /U	3.50	0.52	8.58	1.99	UO ₂ ²⁺ /UO ₂ ⁺	2.07	1.10	7.93	4.69
Pu ³⁺ /Pu	4.07	0.44	12.3	2.20	PuO ₂ ²⁺ /PuO ₂ ⁺	1.33	1.12	4.42	4.84
Np ³⁺ /Np	4.35	0.79	14.9	5.60	NpO ₂ ²⁺ /NpO ₂ ⁺	1.25	1.11	9.19	3.81
U ⁴⁺ /U ³⁺	1.74	0.20	1.74	0.71	UO ₂ ⁺ /UO ₂	1.21	0.53	4.95	-0.50
Pu ⁴⁺ /Pu ³⁺	1.13	0.65	9.77	3.70	PuO ₂ ⁺ /PuO ₂	0.68	0.54	7.71	0.49
U ⁴⁺ /U	3.06	0.44	6.87	1.67	NpO ₂ ⁺ /NpO ₂	0.006	0.58	3.90	0.12
Pu ⁴⁺ /Pu	3.90	1.27	16.5	9.17	UO ₂ ²⁺ /UO ₂	1.65	0.82	6.48	2.14
					PuO ₂ ²⁺ /PuO ₂	1.01	0.83	8.07	2.17

$$\Delta G^* = -nFE^*;$$

$$\ln K^* = nFE^*/RT$$

12

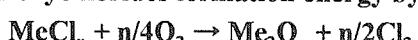
Equilibrium content of elements in NaCl-KCl at 1000 K:



13

Affinity of elements for oxygen:

Oxides and oxychlorides formation energy by reactions:



Reactions	- Δ G*, kJ/g-atom			Reactions	- Δ G*, kJ/g-atom		
	3Li-2K	Na-K	Na-2Cs		3Li-2K	Na-K	Na-2Cs
	723 K	1000 K	785 K		723 K	1000 K	785 K
NbCl ₃ →Nb ₂ O ₅	656	767	-	UCl ₄ →UO ₂	283	372	-
NbCl ₄ →NbO ₂	-	636	-	FeCl ₃ →Fe ₂ O ₃	270	372	272
ZrCl ₄ →ZrO ₂	493	628	465	PrCl ₃ →PrOCl	266	-	-
MoCl ₃ →MoO ₂	496	527	423	NdCl ₃ →NdOCl	242	-	-
NpCl ₄ →NpO ₂	457	-	-	LaCl ₃ →LaOCl	240	-	-
SmCl ₂ →SmOCl	378	445	376	PrCl ₃ →PrO _{1.833}	216	-	-
CeCl ₃ →CeO ₂	339	-	-	LaCl ₃ →La ₂ O ₃	182	-	-
EuCl ₂ →EuOCl	-	-	315	NdCl ₃ →Nd ₂ O ₃	157	-	-
PuCl ₄ →PuO ₂	318	388	264	PdCl ₂ →PdO	127	203	137

14

Diffusion coefficients of uranium ions:

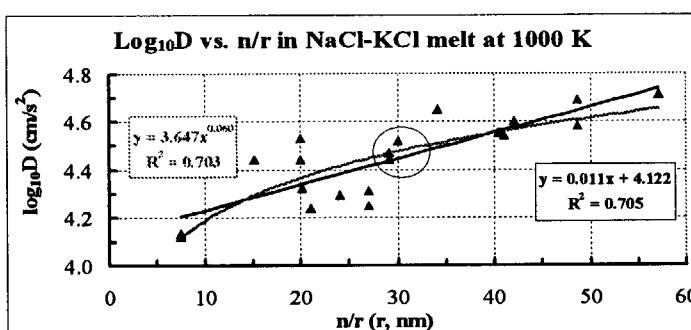
Melt	r_{Me}^+ , nm	a) $\log_{10} D_{Me^{n+}} = a + b/T$						b) $\log_{10} DUO_2^+$
		-a	-b	$\log_{10} DU^{3+}$	$\log_{10} DU^{4+}$	$\log_{10} DUO_2^{2+}$	-a	
NaCl	0.098	2.66	1690	2.42	2040	2.84*	1680	2.544 *
KCl	0.133	2.61	1940	2.51	2200	2.79	1815	2.512 *
RbCl	0.149	2.69	1970	2.18	2700	2.79	1855	2.503 *
CsCl	0.165	2.73	2010	1.80	3190	2.84	1870	2.495 *
3LiCl-2KCl	0.095	2.57 *	1740 *	2.33 *	2104 *	2.88	1640	2.548 *
NaCl-KCl	0.115	2.48	1920	2.02	2580	2.79	1790	2.526 *
NaCl-2CsCl	0.142	2.66 *	1946 *	2.24 *	2564 *	2.81 *	1835	2.507 *
$\log_{10} DU^{3+} = -2.8448 + 0.0269/r_{Me}^+ - (2462.4 - 71.1/r_{Me}^+)/T$								
$\log_{10} DU^{4+} = -1.4560 - 0.0932/r_{Me}^+ - (4265.5 - 220.1/r_{Me}^+)/T$								
$\log_{10} DUO_2^{2+} = -2.7255 - 0.0117/r_{Me}^+ - (2186.5 - 49.6/r_{Me}^+)/T$								
$\log_{10} DUO_2^+ = -2.4245 - 0.0117/r_{Me}^+ - (2186.5 - 49.6/r_{Me}^+)/T$								

a) The temperature is in Kelvin degrees

b) It was taken that $DUO_2^+ = 2DUO_2^{2+}$

* Data calculated

15

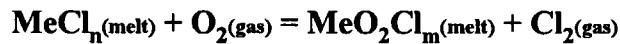
Diffusion coefficients of other actinides:

This plot indicates that the D of other actinides are not so different from that of U as their n/r are close to that of U.

(U³⁺: n/r = 29.1; Am³⁺: n/r = 30.6; Cm³⁺: n/r = 30.9).

It will be appropriate to use the D of U for other actinides when there is no other reliable data.

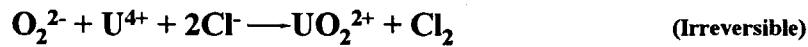
16

Kinetics of the U and Pu redox reactions:

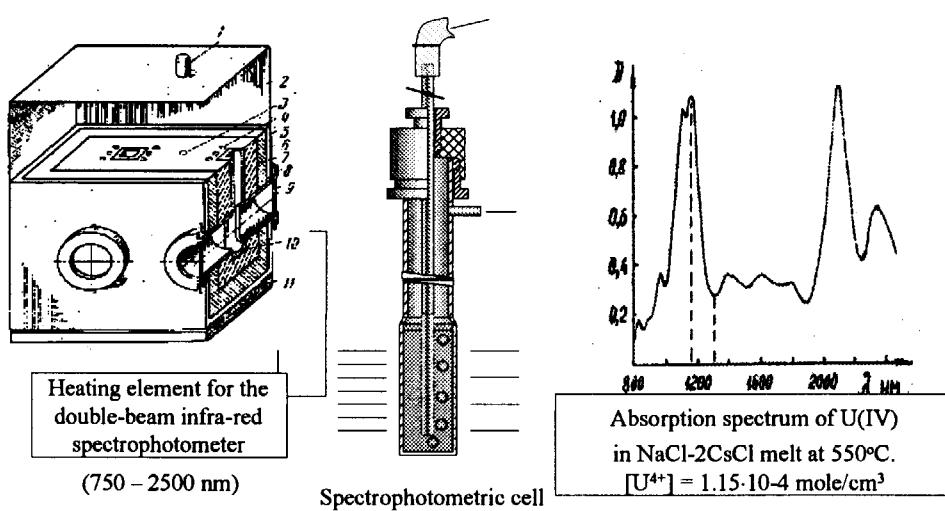
$$-\frac{d[\text{Me}^{n+}]}{dt} = a' \cdot \left(\frac{K_p \cdot P_{\text{O}_2}}{1 + k_{\text{Cl}_2} \cdot (P_{\text{Cl}_2})^{1/2}} - K_{\text{red}} \cdot P_{\text{Cl}_2} \cdot [\text{PuO}_2^{m+}] \right), \text{ mole}/(\text{hr} \cdot \text{m}^2)$$

$$\log_{10} k_o = 0.155 - 3676/T \pm 0.04; \quad \log_{10} k_{\text{Cl}_2} = -0.080 - 1500/T \pm 0.06; \\ \log_{10} k_{\text{red}} = 0.269 - 7642/T \pm 0.08.$$

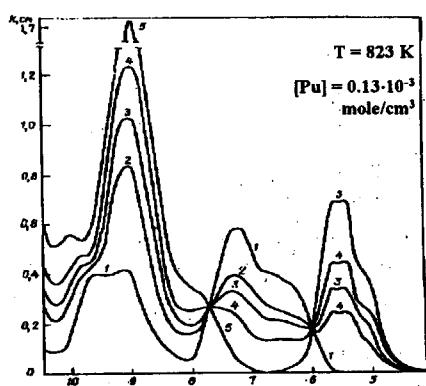
- 1) $\text{O}_2(\text{gas}) + \text{Cl}^-(\text{melt}) \xrightleftharpoons{\text{Slow}} \text{O}_2^-(\text{melt}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{gas})$
- 2) $\text{O}_2^-(\text{melt}) + \text{Cl}^-(\text{melt}) \rightleftharpoons \text{O}_2^{2-}(\text{melt}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{gas})$
- 3) $\text{O}_2^{2-}(\text{melt}) + 2\text{Cl}^-(\text{melt}) \rightleftharpoons 2\text{O}^{2-}(\text{melt}) + \text{Cl}_2(\text{gas})$



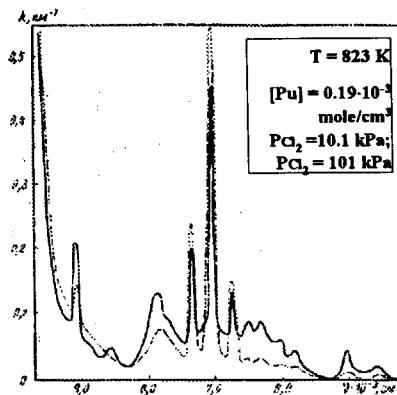
17

Heating element; Spectrophotometry cell; U⁴⁺ spectrum:

18

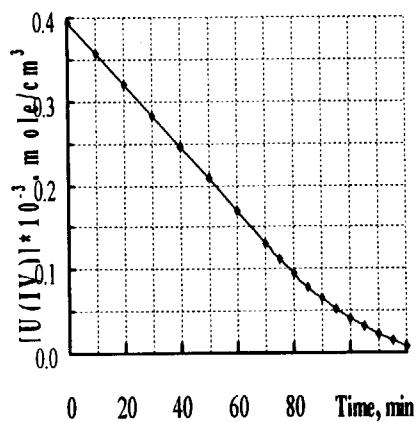
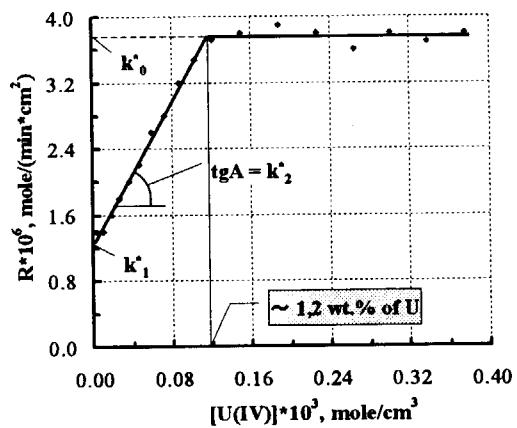
Absorption spectra of Pu³⁺; Pu⁴⁺; PuO₂⁺ and PuO₂²⁺:

Absorption spectra of Pu(III) and Pu(IV) in NaCl-2CsCl melt.

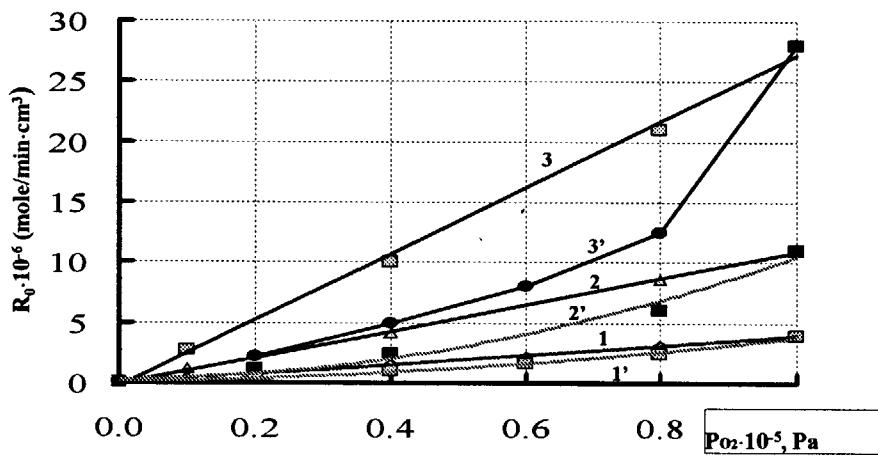


Absorption spectra of Pu(V) and Pu(VI) in NaCl-2CsCl melt

19

U⁴⁺: Example of kinetic curve and its transformation:Kinetic curve of U(IV) oxidation by O₂ in NaCl-2CsCl melt at 550°C. ($a' = 0.475 \text{ cm}^{-1}$)Oxidation reaction rate dependence of U(IV) by O₂ from [U(IV)] in NaCl-2CsCl melt at 550°C. ($a' = 0.475 \text{ cm}^{-1}$)

20

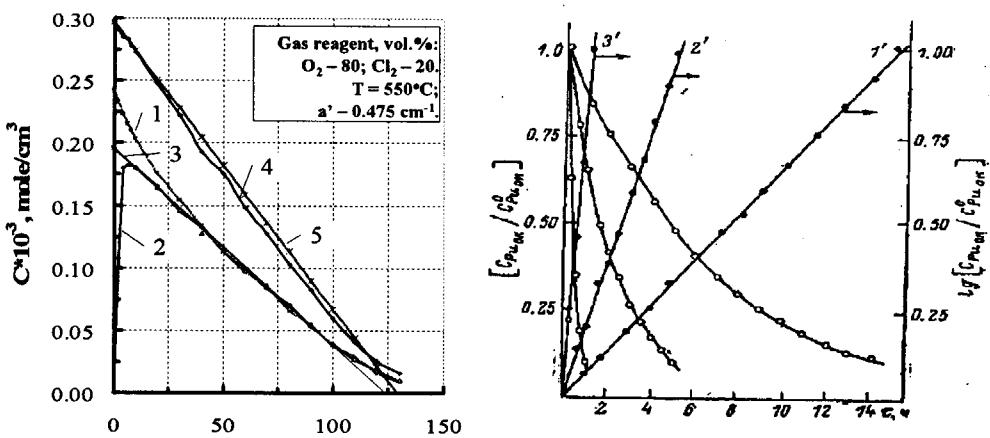
U⁴⁺: Influence of gas reagent composition:

Dependence of R_0 for U(IV) oxidation by O_2 from the gas reagent composition.

1, 2, 3 – gas is O_2 -He mixture; 1', 2', 3' – gas is O_2 - Cl_2 mixture.

1, 1' – 550°C, $a' = 0.475 \text{ cm}^{-1}$; 2, 2' – 650°C, $a' = 0.457 \text{ cm}^{-1}$; 3, 3' – 750°C, $a' = 0.439 \text{ cm}^{-1}$.

21

Pu: Examples of kinetic curves of redox reactions:

Kinetic curves for the oxidation of
 (1) Pu^{4+} , (2) Pu^{3+} , (3) Pu^{2+} and Pu^{4+} equal. mix.
 (4) – change of $[Pu^{2+}]$ at the (1), (2) and (3).
 (5) – kinetics curve for the U^{4+} oxidation.

Kinetic curves of PuO_2^{m+} reduction by Cl_2
 in $NaCl-2CsCl$ melt at: 1 – 600; 2 – 650;
 3 – 750°C. $P_{Cl_2} = 101 \text{ kPa}$, $a' = 0.475 \text{ cm}^{-1}$

22

Pyrographite behaviour:

1. Pyrographite is structural material in OPP for the electrolyzer bath, cathode and auxiliary devices:

- Use of pyrographite bath simplifies an electrolyzer design,
- Use of pyrographite cathode facilitates a deposits removal.

2. Uranyl and plutonyl ions interact with pyrographite:

- It decreases the service ability of equipment made from pyrographite;
- It leads to use necessity of additional oxygen for melt oxidation.

Pyrographite behaviour was studied in oxygen atmosphere and in NaCl-2CsCl melt containing oxygen, uranyl and plutonium dissolved.

23

The main reactions, the main equations for NaCl-2CsCl:

Dimension of R_0
is mole/(hr⁻¹ m²)



$$R_0 = 15.2 \cdot P_{O_2} \cdot e^{110000/RT} \quad (\text{gas atmosphere})$$

$$R_0 = 2.75 \cdot 10^{-5} \cdot P_{O_2}^{1.25} \cdot e^{-51490/RT} \quad (\text{NaCl-2CsCl melt})$$



$$R_0 = 2.6 \cdot 10^{-9} \cdot P_{Cl_2} \cdot [UO_2Cl_2] \quad (\text{at } 650^\circ\text{C})$$

Limiting stage is "uranyl - pyrographite" interaction.



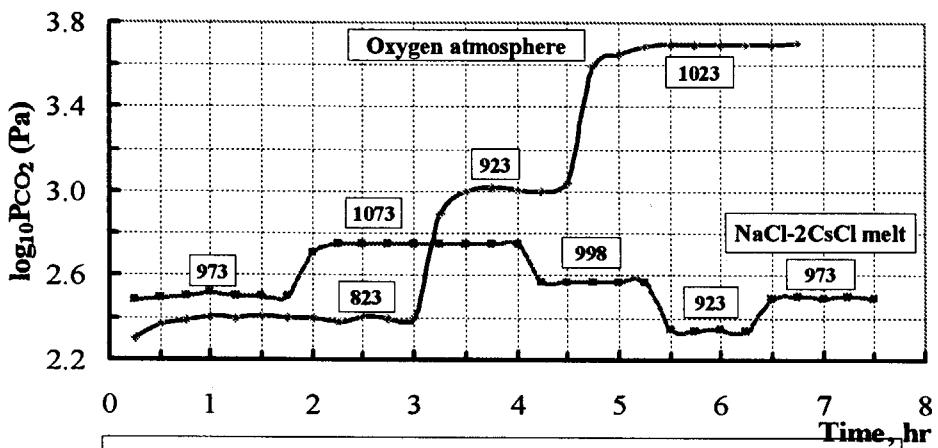
$$R_0 = \frac{1.6 \cdot 10^{-6} \cdot P_{O_2}}{(3.5 \cdot 10^{-3} \cdot P_{Cl_2}^{1/2} + 1)}$$

Limiting stages are the following:

- Plutonyl ions diffusion to the pyrographite surface;
- Process of Puⁿ⁺ oxidation by oxygen: (It is typical for OPP).

24

Oxygen atmosphere and pure NaCl-CsCl melt:



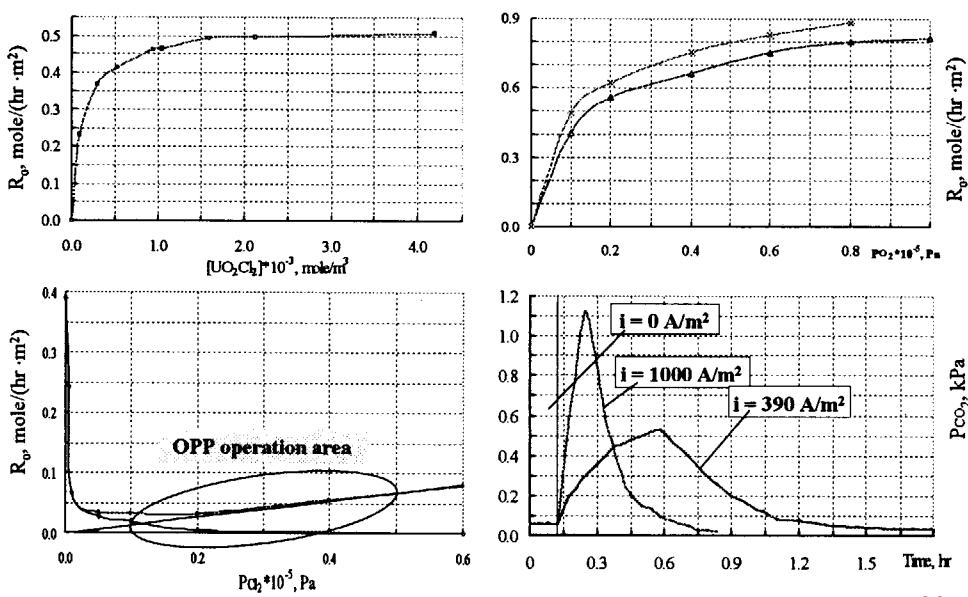
Temperature depending $\log_{10} P_{CO_2}$ change at the "pyrographite - O₂" interaction in oxygen atmosphere and NaCl-2CsCl melt $P_{O_2} = 101$ kPa and $w = 1.2 \cdot 10^{-3}$ m³/hr.

Oxygen atmosphere: $S = 9.0 \cdot 10^{-4}$ m².

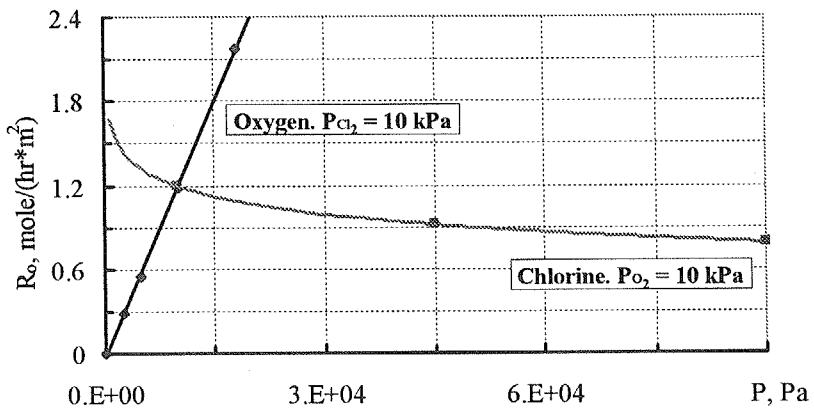
NaCl-2CsCl melt [$V_{melt} = (29 \pm 1) \cdot 10^{-6}$ m³]: $S = 19.6 \cdot 10^{-4}$ m².

25

NaCl-2CsCl + UO₂Cl₂ melt:



26

NaCl-2CsCl + PuO₂Cl₂ melt:

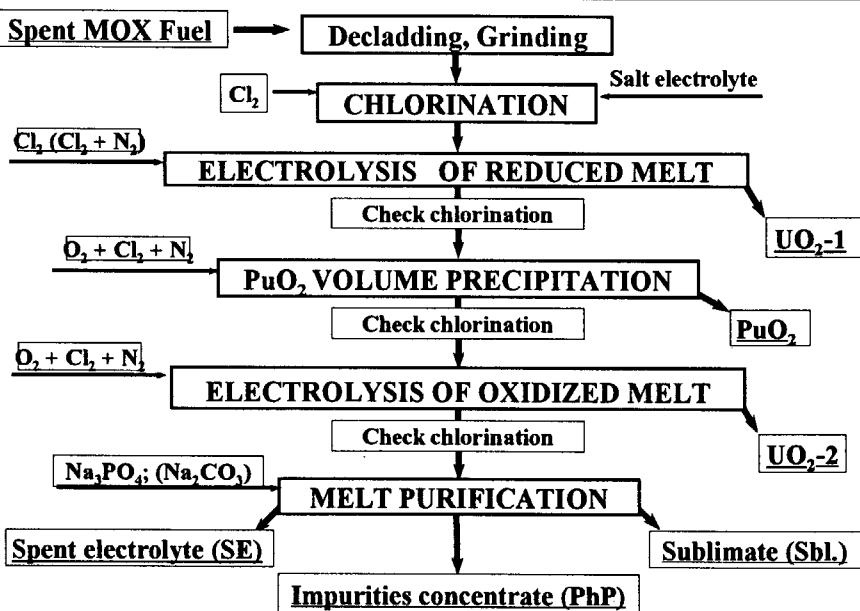
Specific rate of pyrographite interaction with NaCl-2CsCl melt containing 5 wt.% Pu at 650°C depending on oxygen and chlorine partial pressure

27

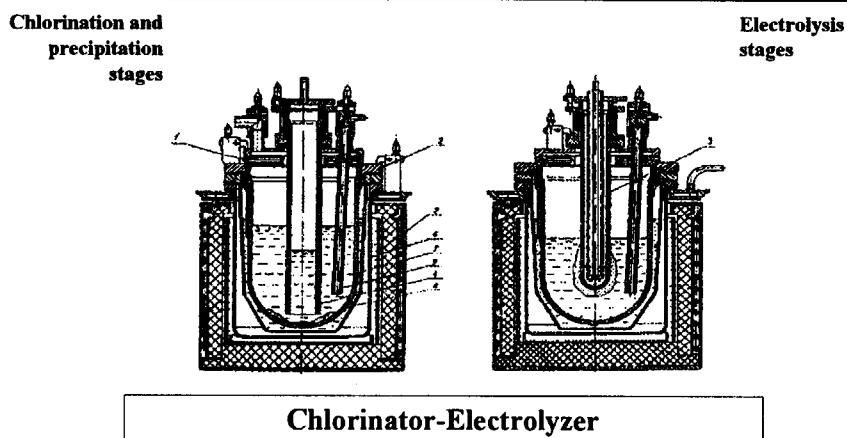
Main processes of OPP, their purpose and application:

Nº	Process	Purpose	Application
1	Chlorination	Fuel dissolution in molten salt electrolyte	MOX→PuO ₂ MOX → MOX
2	Electrolysis of reduced melt	Preliminary extraction of NM and elements of Zr group from melt.	MOX→PuO ₂ MOX → MOX
3	PuO ₂ volume precipitation	PuO ₂ granulate production	MOX→PuO ₂
4	MOX electrodeposition	MOX granulate production	MOX → MOX
5	Electrolysis of oxidized melt	Extraction of U & Pu rests from melt at the end of reprocessing cycle	MOX→PuO ₂ MOX → MOX
6	Phosphate precipitation	Fine cleaning of melt with concentration of impurities in phosphate form	
7	Soda fractional precipitation	Fine cleaning of melt with separation of MA and REs.	

28

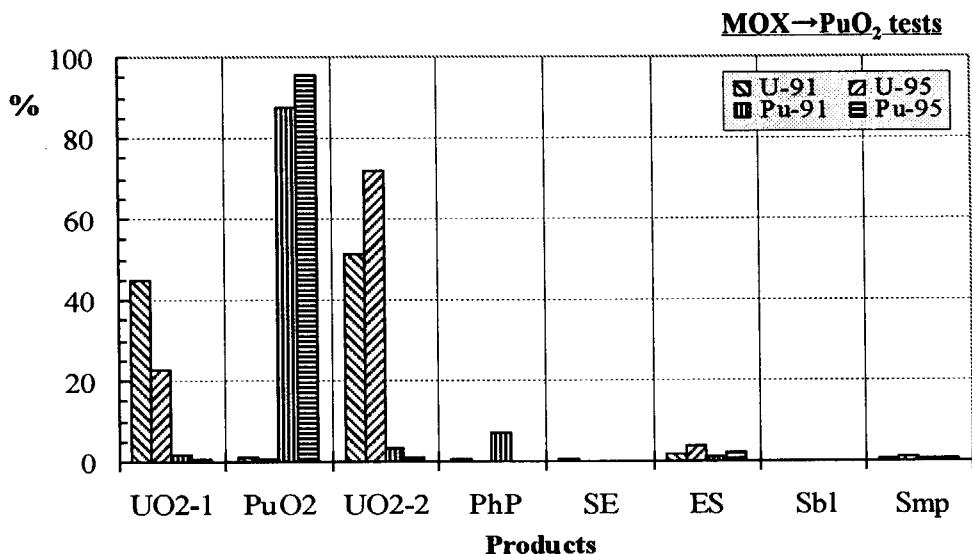
Flow sheet for tests of OPP:

29

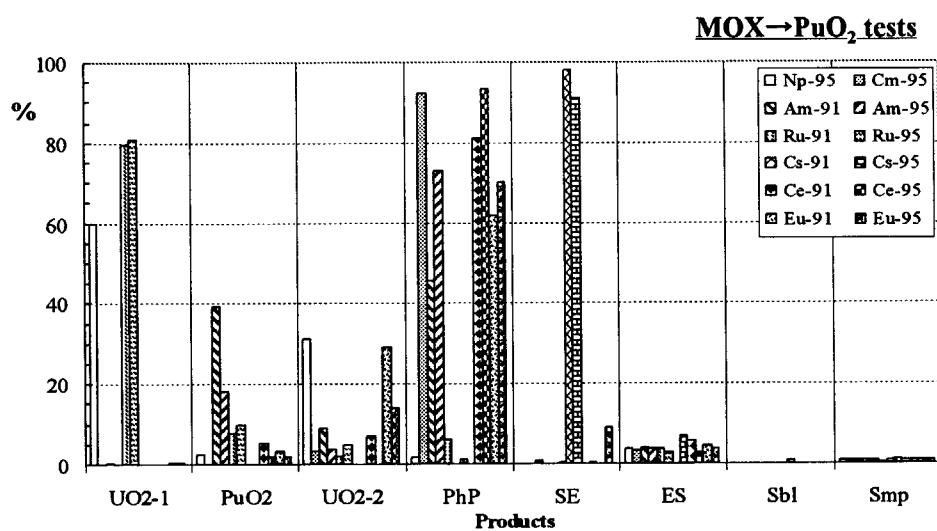
Chlorinator-Electrolyzer is the main apparatus of OPP:

Electrolyte volume is 6-7 liters.
Fuel load is 6 kg (2 FA of BOR-60).
Maximum current load is 350 A.

30

U and Pu distribution among tests products:

31

MA and FP distribution among tests products:

32

Conclusion:

- 1. Principles and hands-on experience with spent MOX fuel of the Oxide Pyroprocess were reviewed and analyzed.**
- 2. It was established that there are enough data for process modeling and preliminary calculations of the main technological stages.**

33

Dec.16, 2003 東海研究所

電気化学手法による塩化物浴中の 安定化学種の検討

山村 力
東北大学工学研究科

〈内容〉

1. 溶融塩の特性:乾式処理操作媒体として
 - ・金属溶解
 - ・電解析出
 - ・化学種の操作:電位と塩基度
2. 電気化学法 原理と要素モニター
 - ・電気化学手法の概要
 - ・O²⁻モニター
 - ・O₂モニター
 - ・参照極
3. 複数荷数を有するイオンを含む化合物の場合の化学種と電極反応の例
 - ・Nd-O-Cl系
 - ・Ce-O-Cl系
 - ・Fe-O-Cl系
 - ・Ta-Ca-O-Cl, Ta-Ca-O-F
4. まとめ

1. 溶融塩の特性

1. 無機化合物荷に対する溶解度が大きい

2. 高温まで化学的に安定

蒸気圧が低い

3. 良好なイオン導電性、流動性

電解精製浴として、各種高性能電池として

4. 金属に対する溶解度が大きい

LiCl-KCl-RareEarthの伝導度

5 レアース特性的

・複数のイオン種の共存

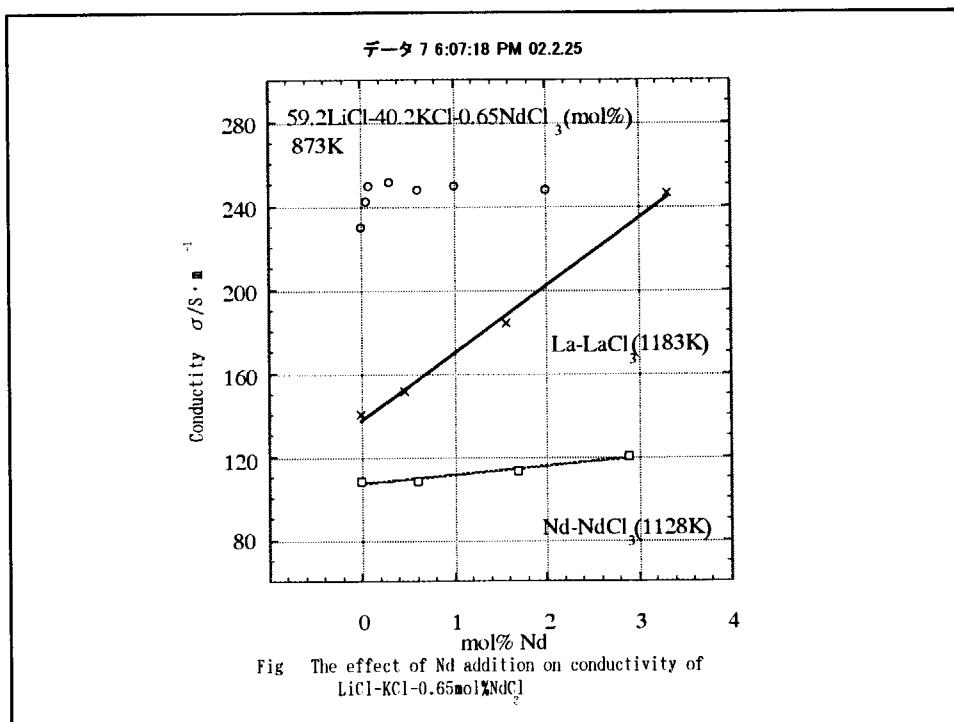
電荷数の異なるイオン、酸塩化物イオン

酸化物イオンなど

・不均等 - 均等化反応

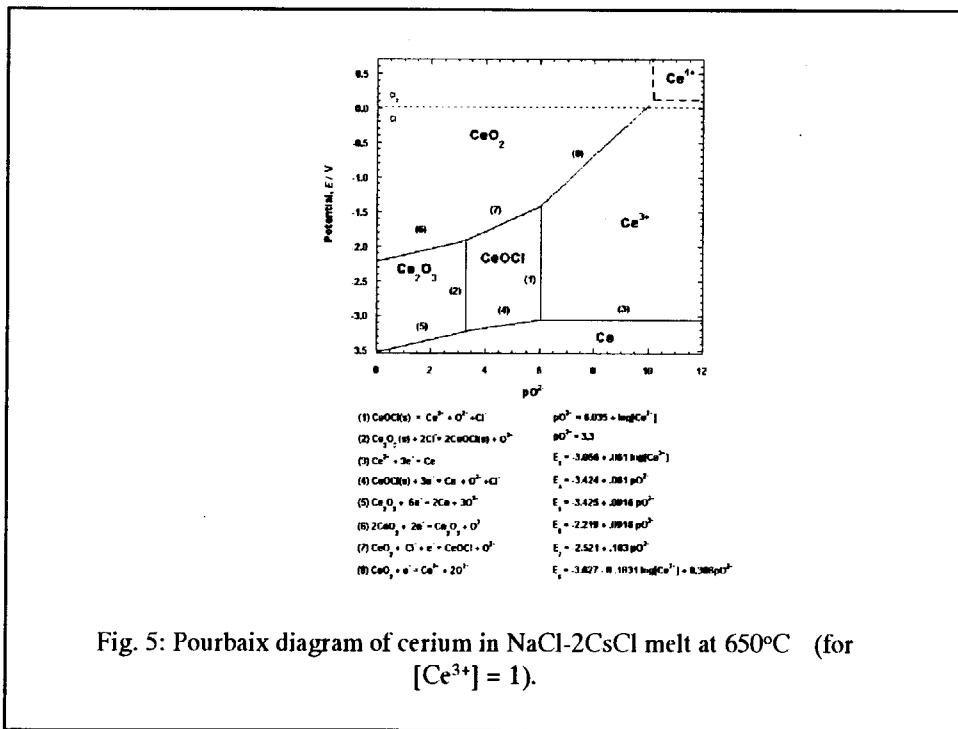
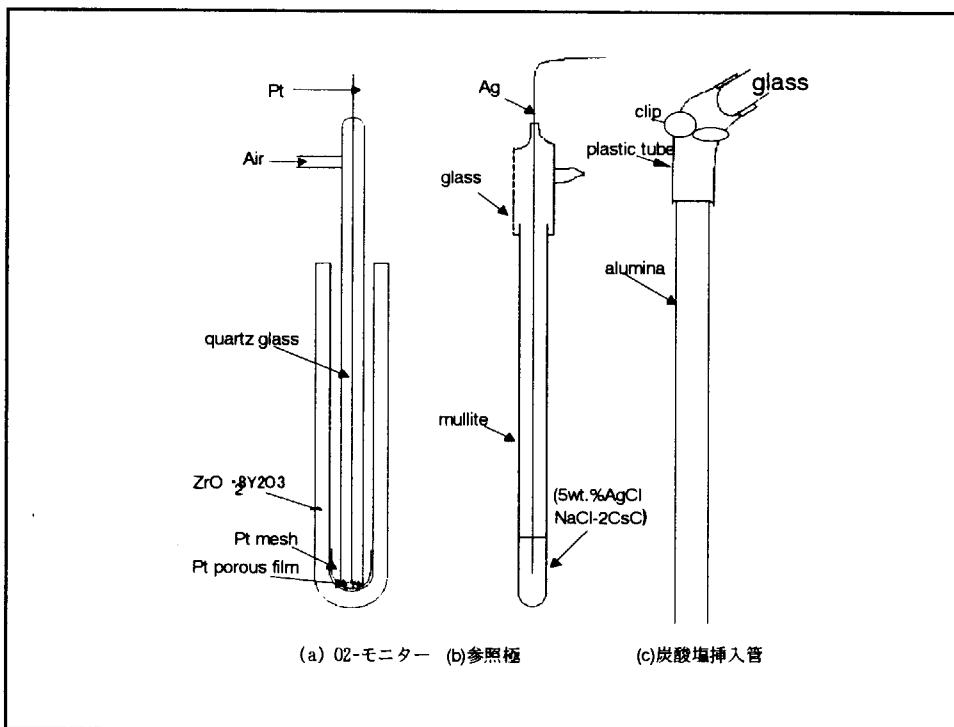
→ 電流効率の低下

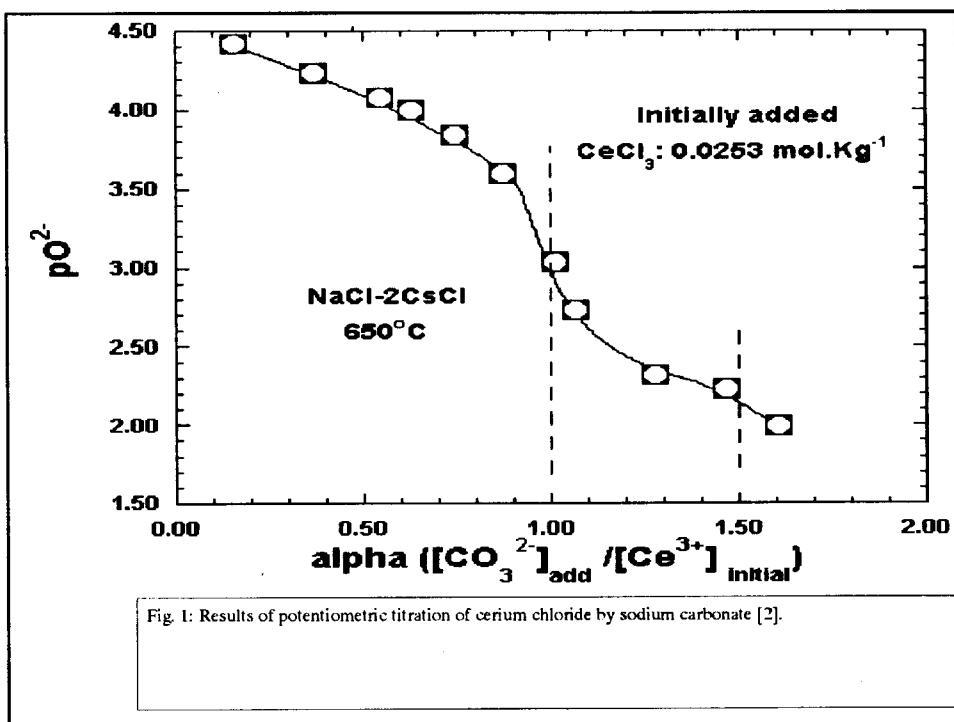
<イオン種の化学、電気化学操作>



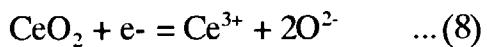
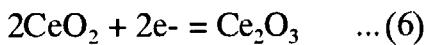
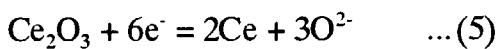
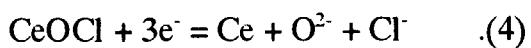
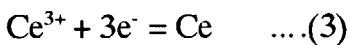
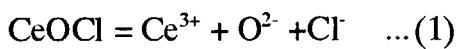
非定常電気化学測定系

- ・サイクリックボルタンメトリー(電位走査)
- ・クロノポテンショメトリー(電流走査)
- ・交流インピーダンススペクトロスコピー
回路要素のインピーダンス測定
- ・(NMR緩和時間測定)



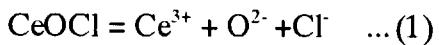


Equilibrium reaction controlling Ce-O-Cl system



3.4 Equilibrium between CeOCl and Ce³⁺

This reaction responsible for this equilibrium is reaction (1).



The free energy change for reaction (1) can be described as follows:

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^* + RT \ln[\text{Ce}^{3+}][\text{O}^{2-}] \quad \dots (a)$$

The standard state:

Ce³⁺ : 1 mole/kg melt, Cl⁻ : X_{Cl} = 1

O²⁻ 1 mole/kg melt in one kilogram of melt; i.e.

When equilibrium is established, i.e., $\Delta G_1 = 0$, we can write as follows:

$$\Delta G_1^* = -RT \ln[\text{Ce}^{3+}][\text{O}^{2-}] = -RT \ln FCeOCl \quad \dots (b)$$

$$[\text{Ce}^{3+}][\text{O}^{2-}] = FCeOCl \quad \dots (c)$$

FCeOCl measurement :

potentiometric titration of CeCl₃ by Na₂CO₃

The data was analyzed for alpha < 1 by using equations (d-f)

assuming that no Ce₂O₃ is formed

$$m(\text{Ce}^{3+}_{\text{add}}) = m(\text{Ce}^{3+}) + m(\text{CeOCl}) \dots (d)$$

$$m(\text{O}^{2-}_{\text{add}}) = m(\text{CeOCl}) + m(\text{O}^{2-}) \dots (e)$$

$$-\log(m(\text{O}^{2-})) = p\text{O}^{2-} \dots (f)$$

3.5 Equilibrium between Ce_2O_3 and CeOCl

Since Ce_2O_3 is also formed as shown in Fig. 1, we need to include both the reactions (1) and (2) in order to analyze the data obtained in Fig. 1 for the complete range of alpha. For this, we can construct following equations

Assuming the concentration of Ce^{3+} and O^{2-} is controlled by reaction (1) only.

$$m(\text{Ce}^{3+}_{\text{add}}) = m(\text{Ce}^{3+}) + m(\text{CeOCl}) + 2m(\text{Ce}_2\text{O}_3) \quad \dots \text{(i)}$$

$$m(\text{O}^{2-}_{\text{add}}) = 0.333m(\text{Ce}_2\text{O}_3) + m(\text{CeOCl}) + m(\text{O}^{2-}) \quad \dots \text{(j)}$$

$$9.22 \times 10^{-7} = m(\text{Ce}^{3+}) \cdot m(\text{O}^{2-}) \quad \dots \text{(k)}$$

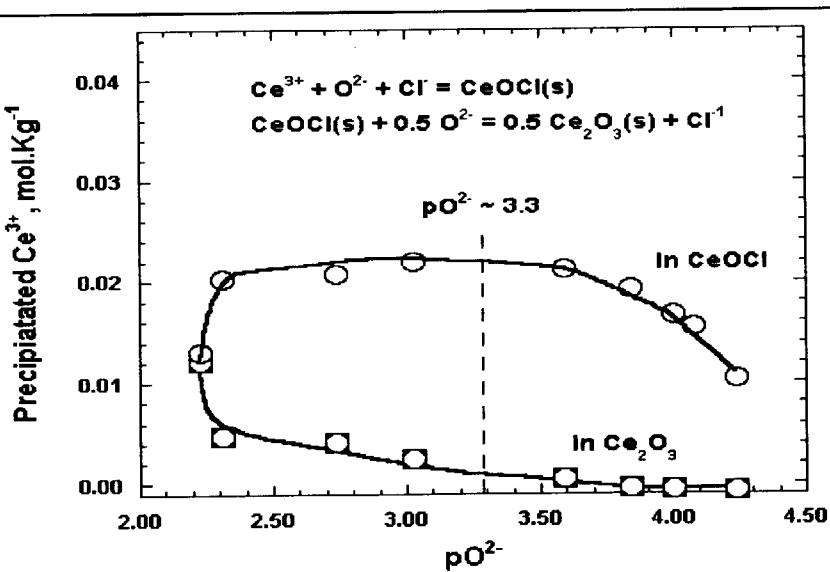
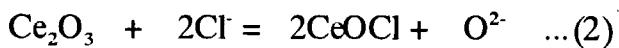


Fig. 3: The form of precipitated cerium (calculated by using equations (i-k))

Ce_2O_3 starts forming at $\text{pO}^{2-} \sim 3.3$ (say $\text{pO}^{2-}_{\text{critical}}$). Hence, this point describes the equilibrium of this reaction (12). Accordingly, we can get the factor F_2 for reaction for the reaction (2)

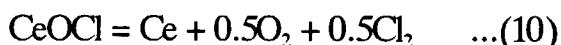


as follows:

$$F_2 = [\text{O}^{2-}] = 10^{3.3} \quad (\text{o r}) \quad \text{pO}^{2-} = 3.3 \quad .(l)$$

3.9 Chemical potential and energy of formation of CeOCl

We can consider the reaction (10) for determining this value:

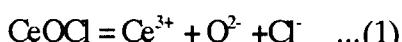


By definition, chemical potential of pure elements in their standard states is zero. Hence,

$$\mu^*\text{CeOCl} = -G_f^*\text{CeOCl} = \Delta G_{10}^* \quad (\text{s})$$

Here $G_f^*\text{CeOCl}$ is the energy of formation of CeOCl .

By comparing equation equations (1) and (10), it may be concluded that:



$$\begin{aligned} \mu^*\text{CeOCl} &= \Delta G_{10}^* = \Delta G_1^* + \mu^*\text{Ce}^3 + \mu^*\text{O}^{2-} = \\ &\quad -P\text{fIn}(\text{FCeOCl}) + \mu^*\text{Ce}^3 + \mu^*\text{O}^{2-} \quad (\text{t}) \end{aligned}$$

In this way the thermodynamic property of CeOCl (at 650°C) has been calculated as:

$$\mu^*\text{CeOCl} = -G_f^*\text{CeOCl} = 822.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3.10 Equilibrium between Ce_2O_3 and Ce

Reaction (5) describes this equilibrium.



The standard energy change can be expressed in terms of chemical potentials

$$\Delta G^* = \mu^* \text{Ce}_2\text{O}_3 - 3\mu^* \text{O}^{2-} \quad (\text{u})$$

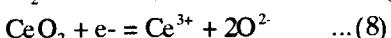
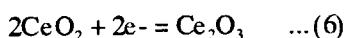
This gives us the value of $E_s^* = -\Delta G^*/6F = -3.42\text{V}$. The methodology of expressing equilibrium potential for reactions like (5) has been explained in other report [2,3].

Accordingly:

$$E_s = 3.425 + 0.091 \text{pO}^{2-} \quad \dots(\text{v})$$

3.11 Equilibrium between CeO_2 & Ce_2O_3 , CeO_2 & CeOCl and CeO_2 & Ce^{3+}

Reactions (6), (7) and (8) define these equilibria, respectively.



The chemical potential of CeO_2 is as follows:

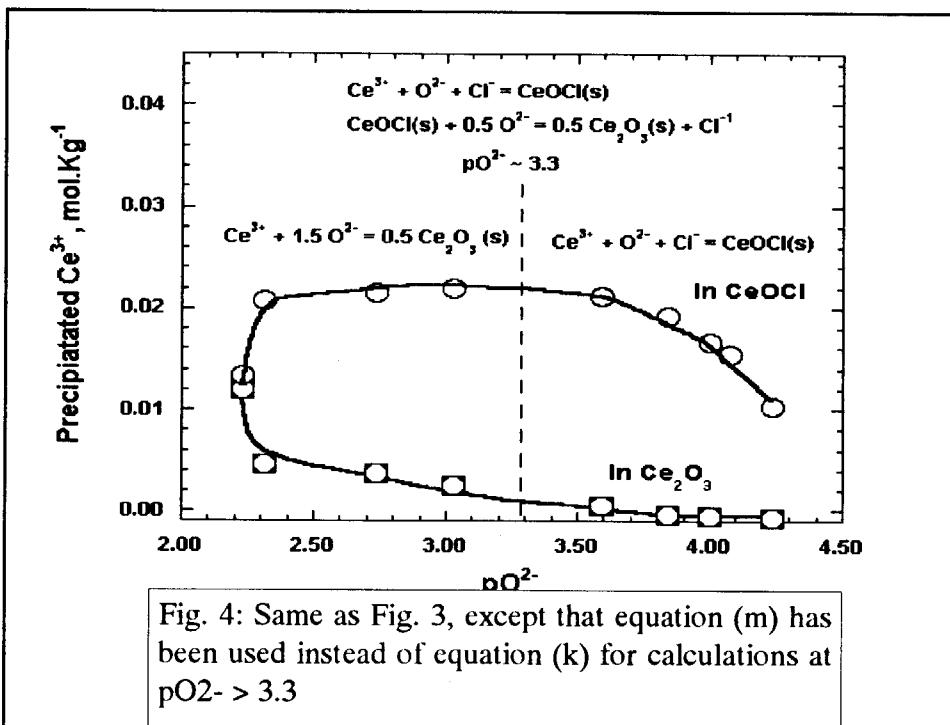
$$\mu^* \text{CeO}_2 = 896.346 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \dots[\text{Bard et al.}]$$

The chemical potentials of other species have been determined in previous sections. Using these properties, we have determined the electrochemical potentials of reactions (6), (7) and (8) as expressed in equations (w), (x) and (y), respectively.

$$E_6 = -2.219 + 0.0916 \text{pO}^{2-} \quad \dots(\text{w})$$

$$E_7 = -2.521 + 0.183 \text{pO}^{2-} \quad \dots(\text{x})$$

$$E_8 = -3.627 + 0.366 \text{pO}^{2-} - 0.183 \log[\text{Ce}^{3+}] \quad (\text{y})$$



3.6 Equilibrium between Ce^{3+} and Ce

Reaction (3) defines equilibrium between Ce^{3+} and Ce. As described in another report [2]:

$$\Delta G_3 = \Delta G^*_3 - RT \ln [Ce^{3+}] \quad \dots (n)$$

Since $\Delta G_3 = -nFE$ for electrode mical reactions, we can re-write equation (15) as follows:

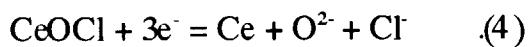
$$E_3 = E^*_3 + (RT/3F) \ln [Ce^{3+}] \quad \dots (o)$$

Under the condition : $[Ce^{3+}] = 1 \text{ mole.Kg}^{-1}$, we can write $E^* = -3.056 \text{ V}$ at 650°C as measured in another report. Hence, we can express the electrode mical potential of Ce^{3+} as follows:

$$E_3 = -3.056 + 0.061 \log [Ce^{3+}] \quad \dots (p)$$

3.7 Equilibrium between CeOCl and Ce

Reaction (4) defines this equilibrium.



The electrochemical potential for reaction (4) is given equation (q).

$$E_4 = -3.424 - (2.303R T/3F) p\text{O}^{2-} \quad ... (q)$$

3.8 Chemical potential of O²⁻ in this system

The fundamental basis for determining the chemical potential has been explained in another report for iron in NaCl-2CsCl [3]. Using similar treatment for reaction (9) provides us

$$\Delta G^*_9 = \mu^*\text{Ce}_2\text{O}_3 - 2\mu^*\text{Ce}^{3+} - 3\mu^*\text{O}^{2-} \quad ..(r)$$

Taking $\Delta G^*_9 = -RT\ln F\text{Ce}_2\text{O}_3$, $\mu^*\text{Ce}^{3+} = -3FE^*$, and $\mu^*\text{Ce}_2\text{O}_3 = G_f \text{Ce}_2\text{O}_3 = 1533 \text{ kJ mol}^{-1}$ [Bardet al.]

we have found the value of $\mu^*\text{O}^{2-}$ for this system as given in equation(s):

$$\mu^*\text{O}^{2-} = -169.1 \text{ kJ mol}^{-1} \quad ... (s)$$

FCeOCl measurements:

potentiometric titration of CeCl_3 by Na_2CO_3

The data was analyzed for $\alpha < 1$ by using equations (d-f)

assuming that no Ce_2O_3 is formed

$$m(\text{Ce}^{3+}_{\text{add}}) = m(\text{Ce}^{3+}) + m(\text{CeOCl}) \dots \text{(d)}$$

$$m(\text{O}^{2-}_{\text{add}}) = m(\text{CeOCl}) + m(\text{O}^{2-}) \dots \text{(e)}$$

$$-\log(m(\text{O}^{2-})) = p\text{O}^{2-} \dots \text{(f)}$$

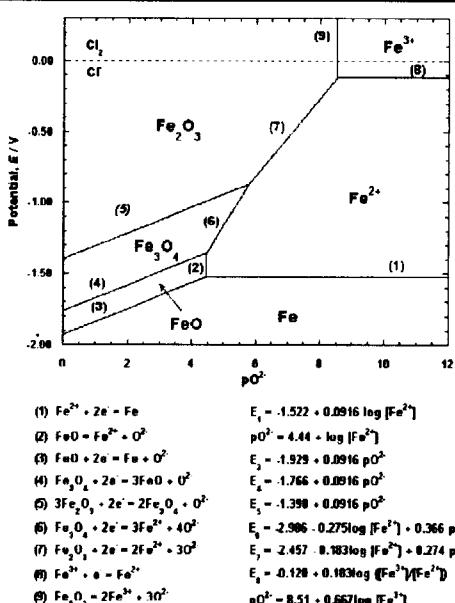


Fig. 1: Pourbaix diagram of iron in standard conditions (1 mol.Kg⁻¹ of Fe^{2+} and Fe^{3+}) in $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ melt at 650°C. The equations describing the equilibria are also shown.

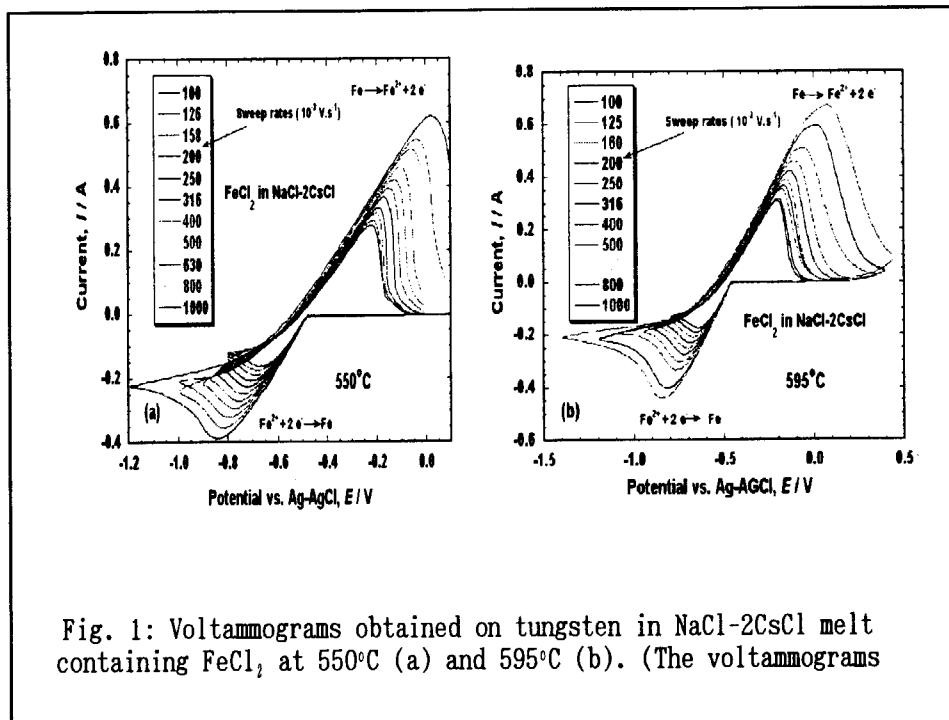
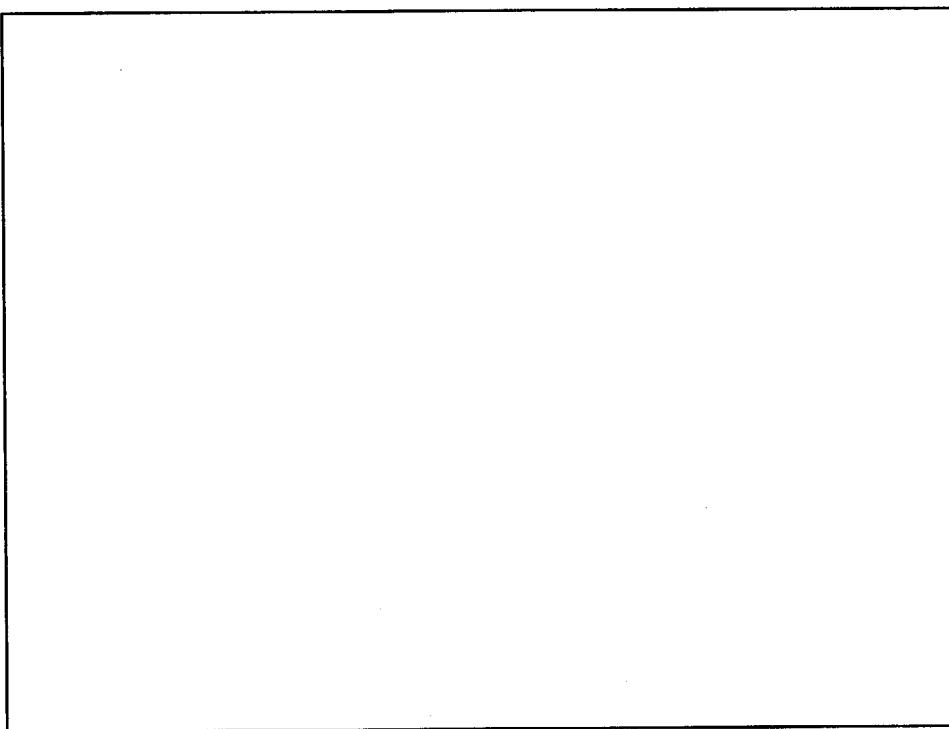


Fig. 1: Voltammograms obtained on tungsten in NaCl-2CsCl melt containing FeCl_2 at 550°C (a) and 595°C (b). (The voltammograms

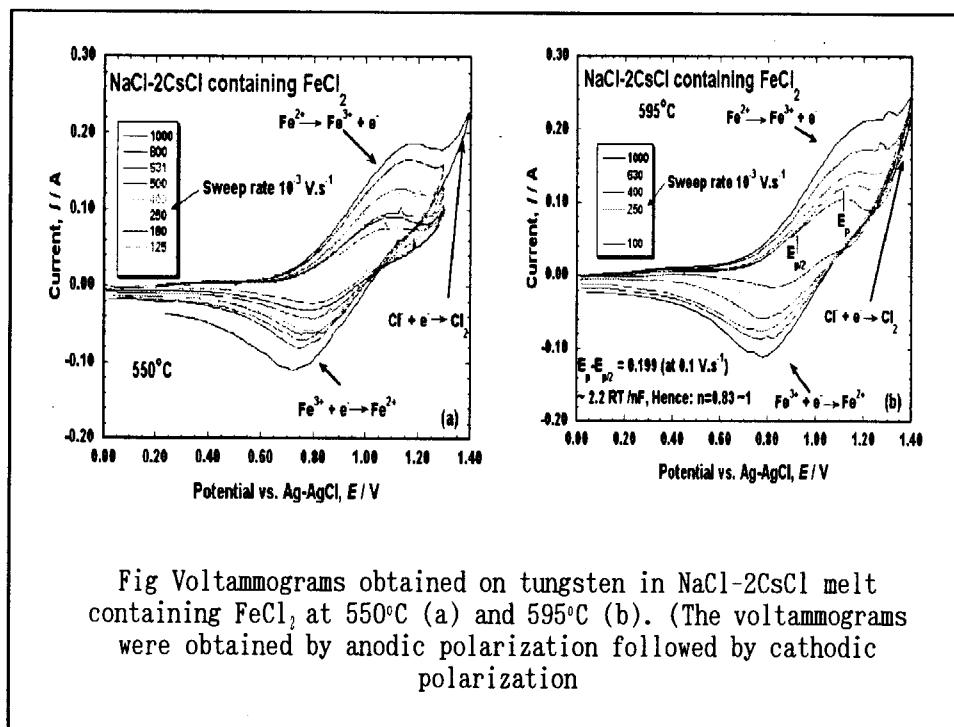
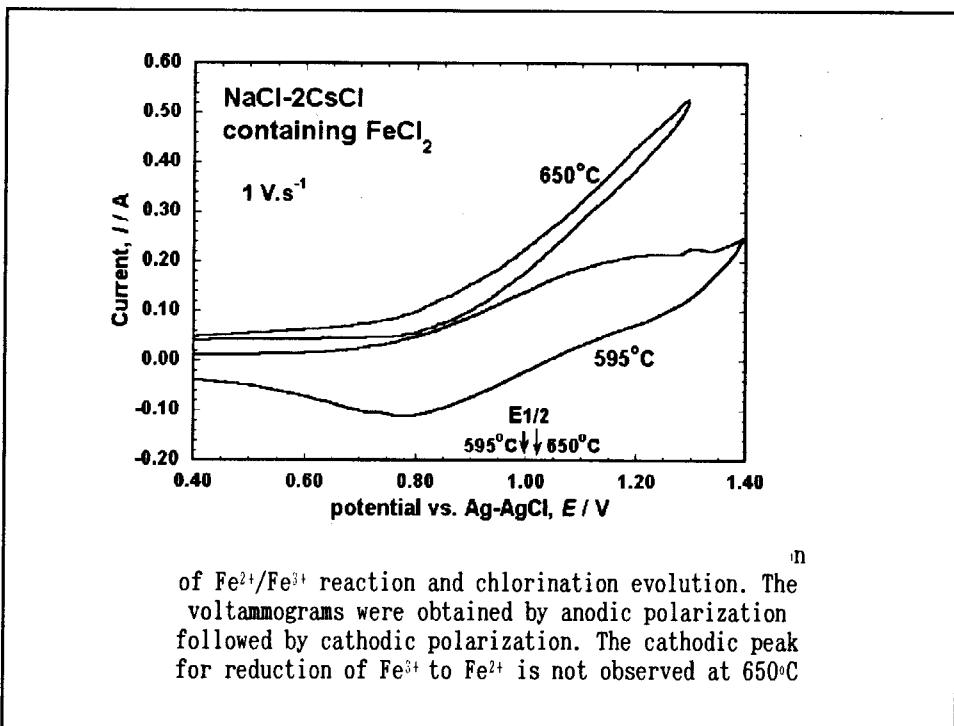
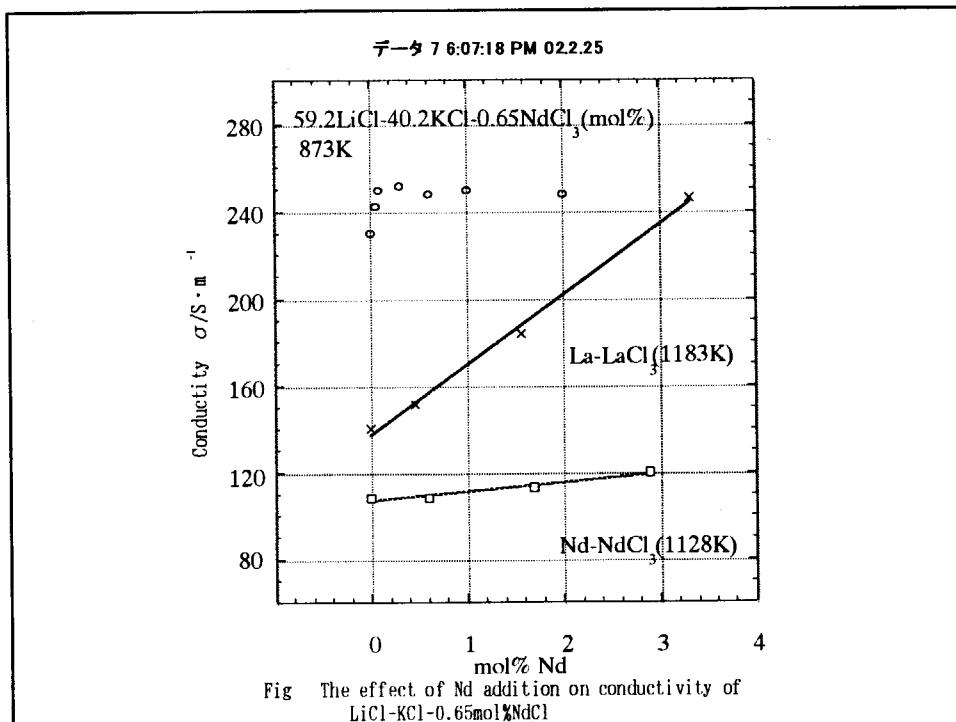


Fig Voltammograms obtained on tungsten in $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ melt containing FeCl_2 , at 550°C (a) and 595°C (b). (The voltammograms were obtained by anodic polarization followed by cathodic polarization)



of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ reaction and chlorination evolution. The voltammograms were obtained by anodic polarization followed by cathodic polarization. The cathodic peak for reduction of Fe^{3+} to Fe^{2+} is not observed at 650°C



<Summary>

1. Characteristics of molten salts with recent application
2. Control of the chemical species in the molten salts: Pourbaix diagram ($E - pO_2$)
Ex. Ce-O-C, Fe-O-Cl systems
3. Difficulties encountered in the electrolyzing in the molten salt bath
ex Nd extraction

溶融塩化物中での希土類金属および その窒化物の電気化学挙動

京都大学 エネルギー科学研究所
伊藤 靖彦, ○ 後藤 琢也

窒化物燃料の期待される用途および特徴

用途

高速増殖炉用新型燃料: $(U_{0.8}Pu_{0.2})N$
(持続可能なエネルギー供給)

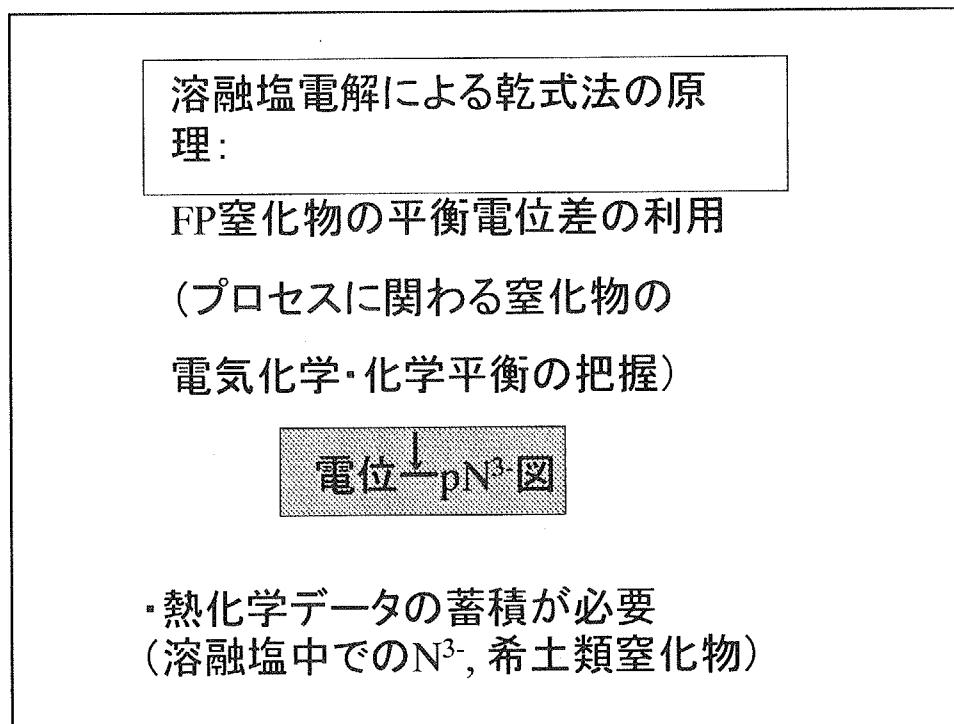
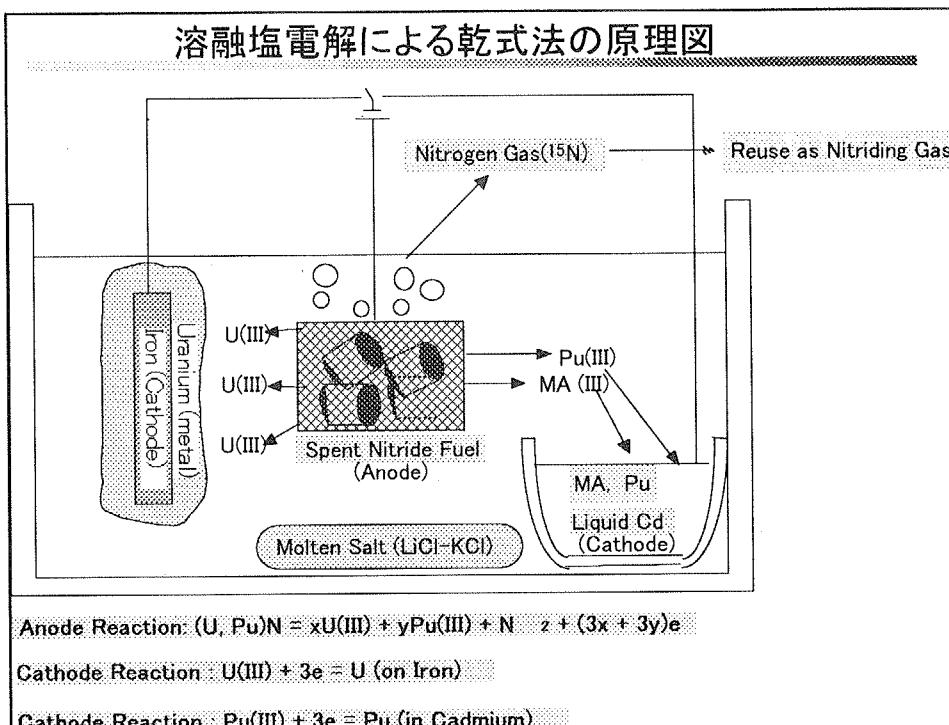
マイナーアクチノイド核変換用燃料: $(MA, Zr)N$
(廃棄物地層処分の負担軽減)

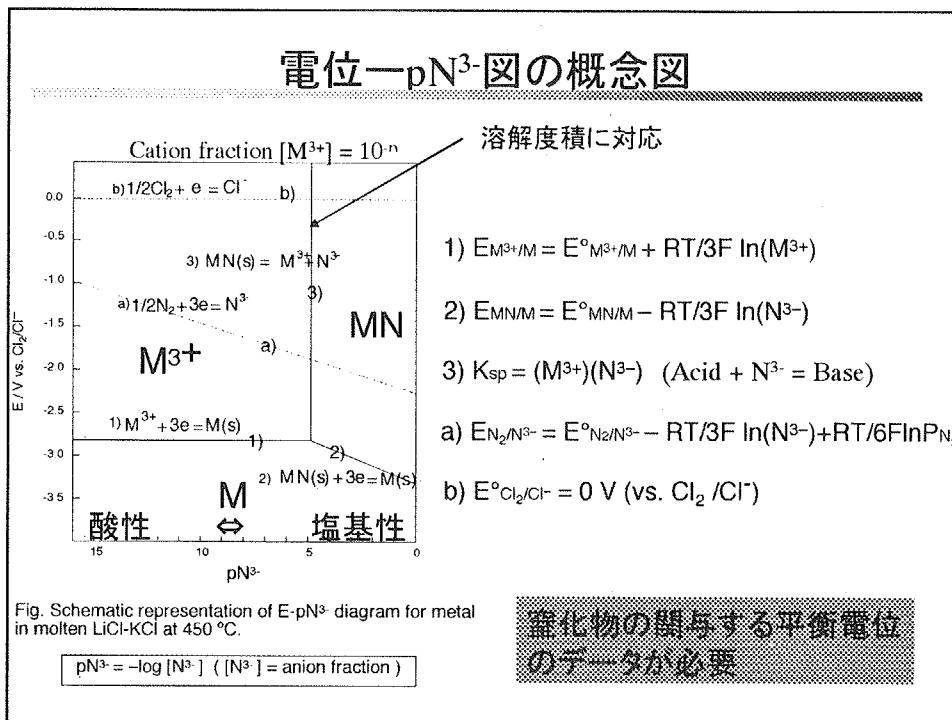
Pu燃焼用高速炉燃料: $PuN, (U_{0.4}Pu_{0.6})N$
(プルトニウムの需給バランス確保)

特徴

高熱伝導度、高融点、高重金属密度、窒化物の相互固溶性

溶融塩還元による乾式法



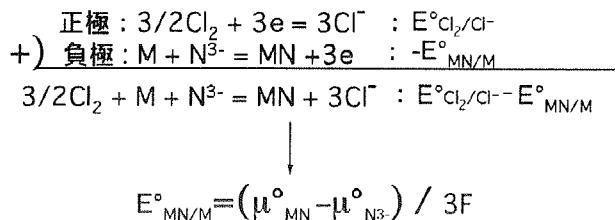


1) ~ 3) および a) の各式の標準電極電位又は平衡定数を決定する必要

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

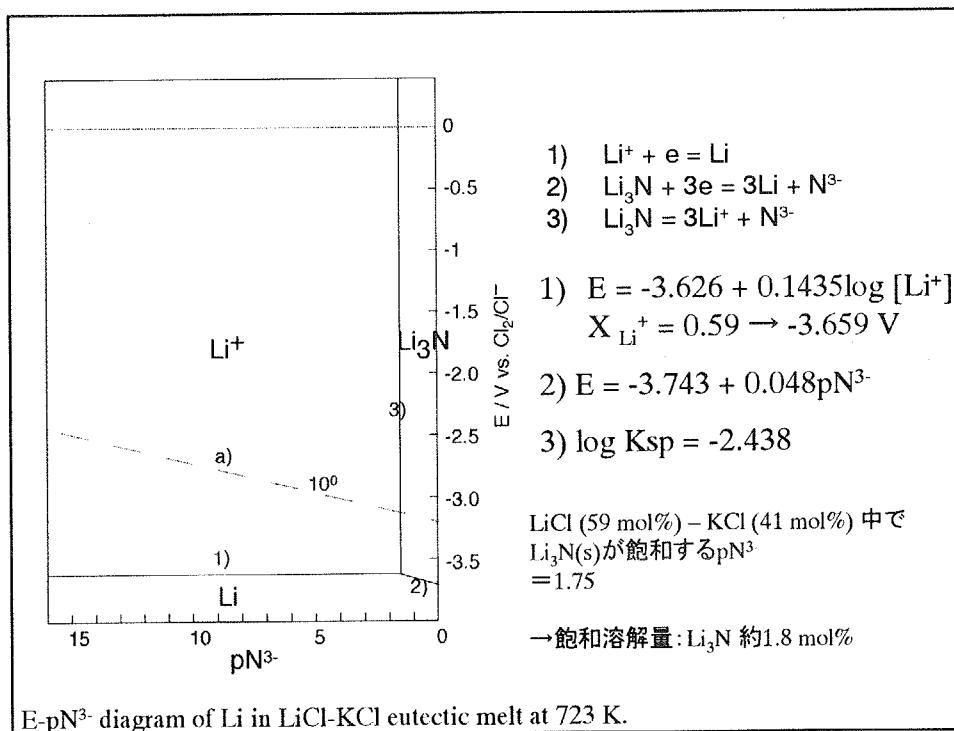
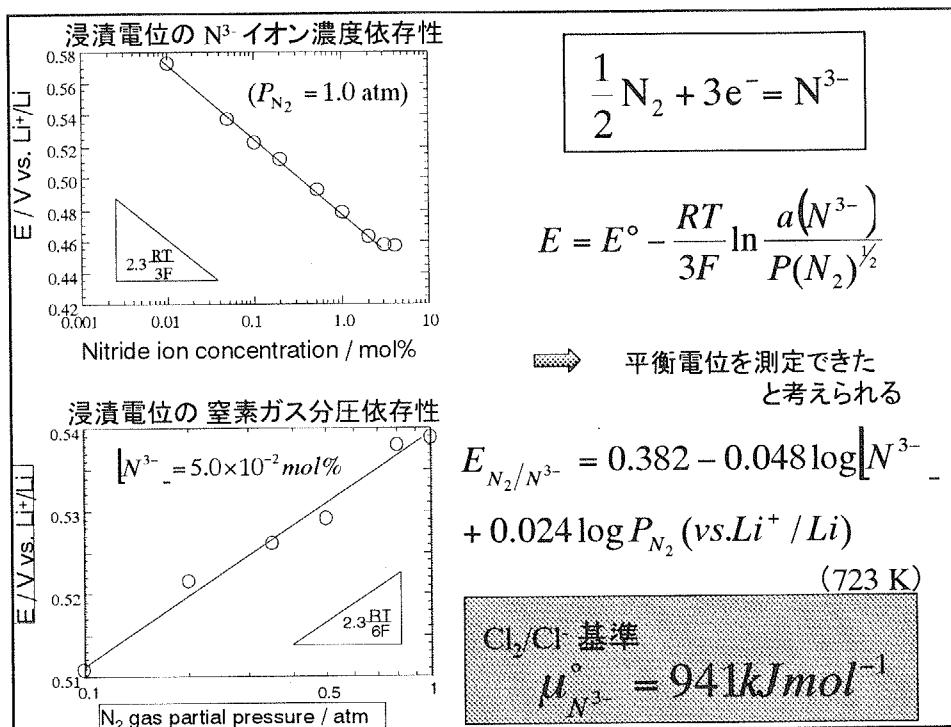
$E^{\circ}_{\text{MN}/\text{M}}$ は以下のような電池反応の標準起電力に相当

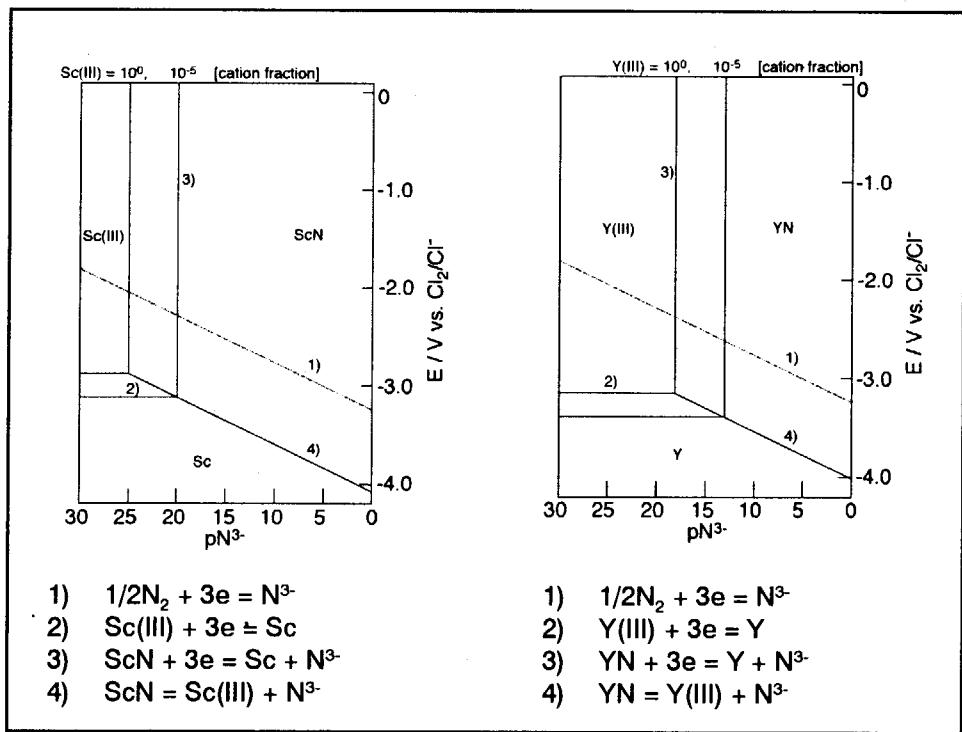
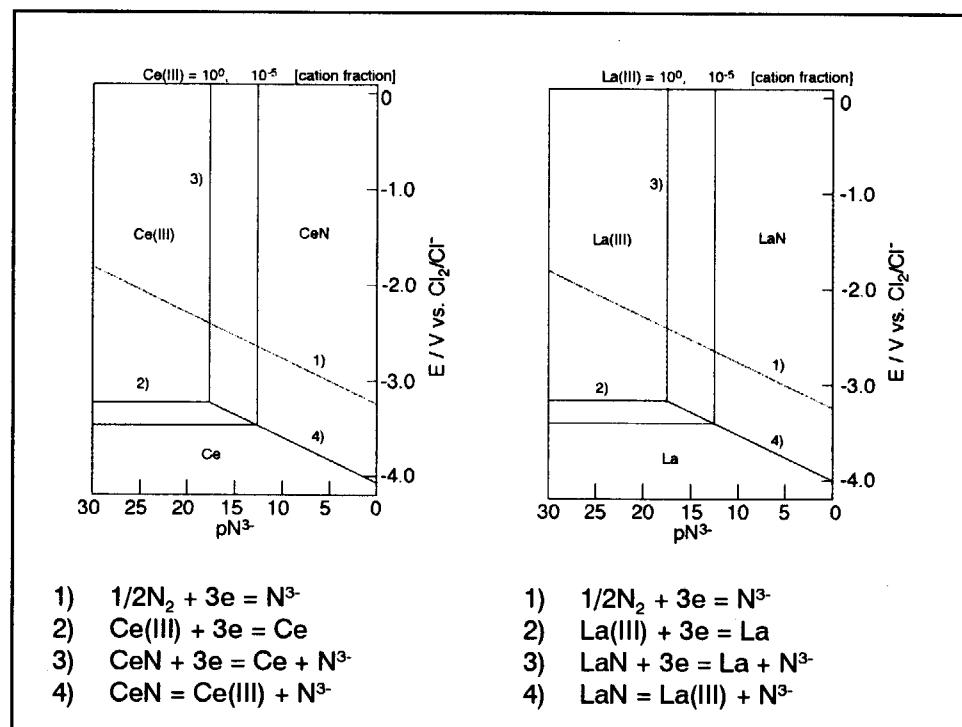
$E^{\circ}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 0 \text{ V (電位の基準を塩素電極基準)}$

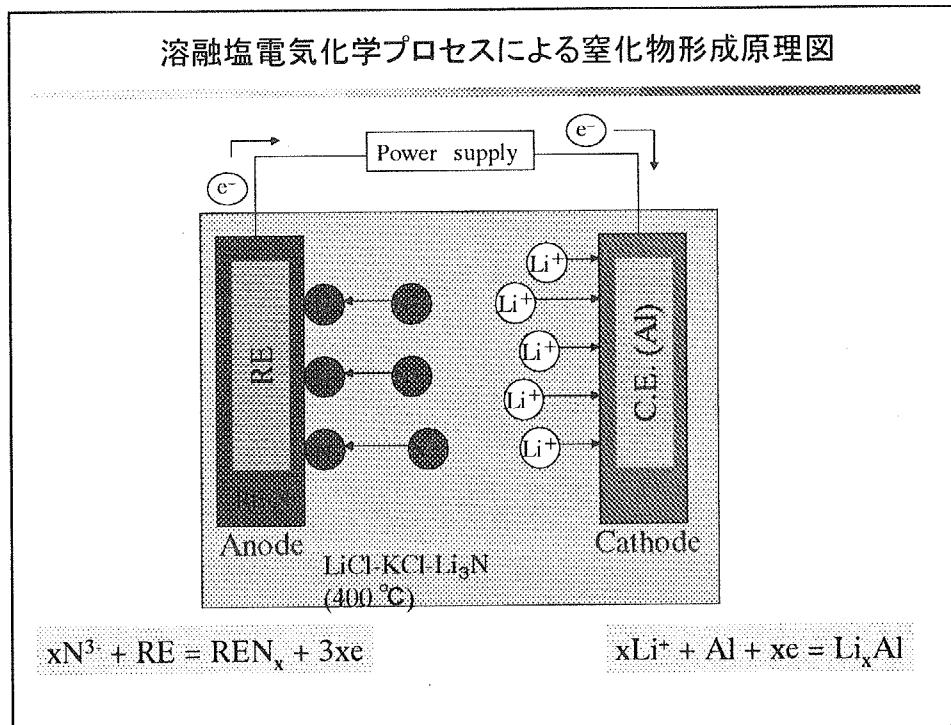
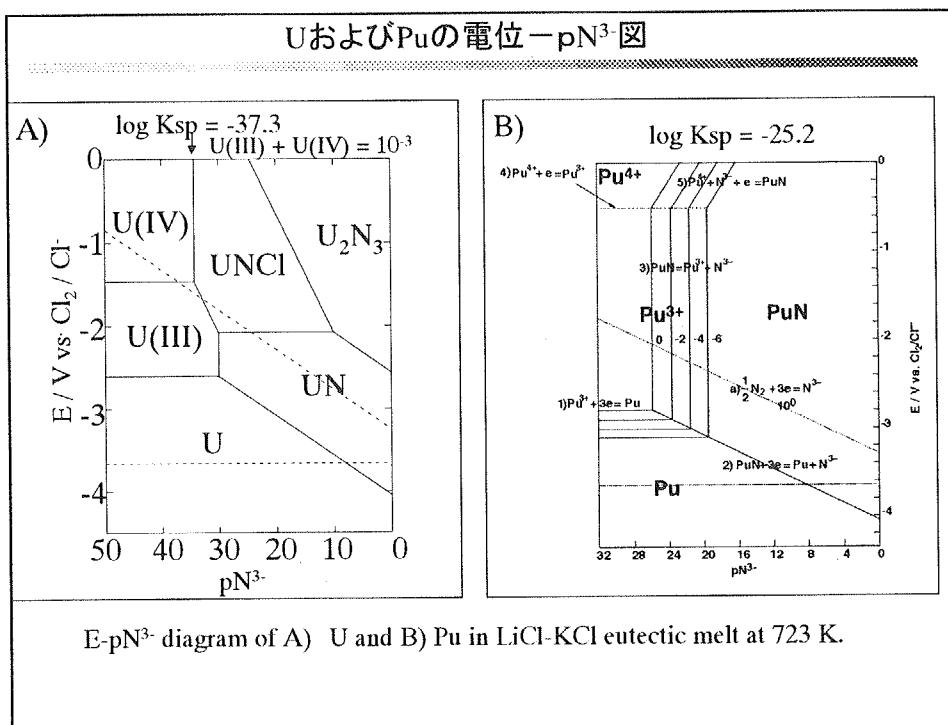


N³⁻ および MN の標準化学ボテンシャル一実験により決定

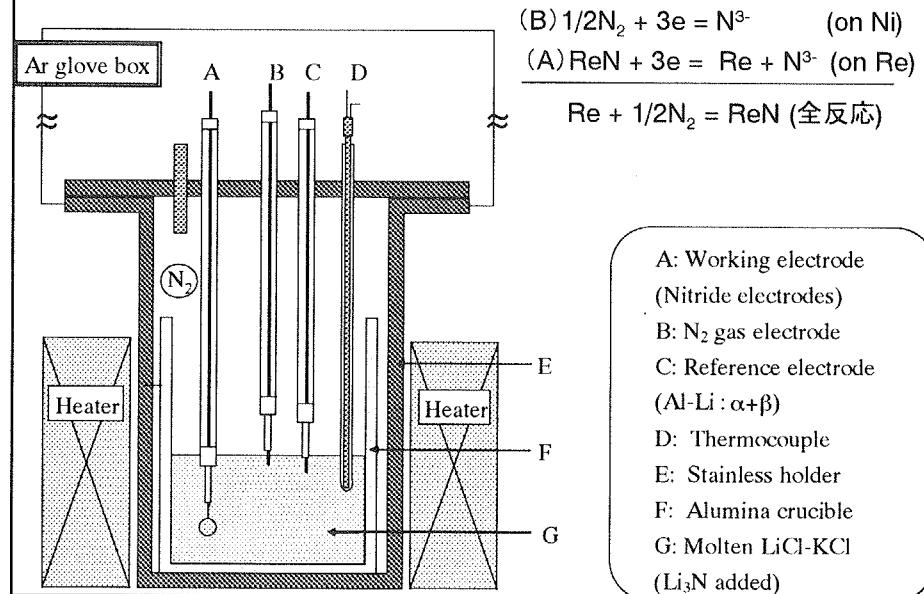
$$E^{\circ}_{\text{MN}/\text{M}} = E^{\circ}_{\text{M}^{3+}/\text{M}} + RT/3F \ln K_{\text{sp}}$$







装置図～電極電位測定



溶融LiCl-KCl中における希土類窒化物の形成とその溶解挙動

モデルケース：窒化ガドリニウム、窒化ユウロピウム

○電気化学的窒化物形成(定電位電解)

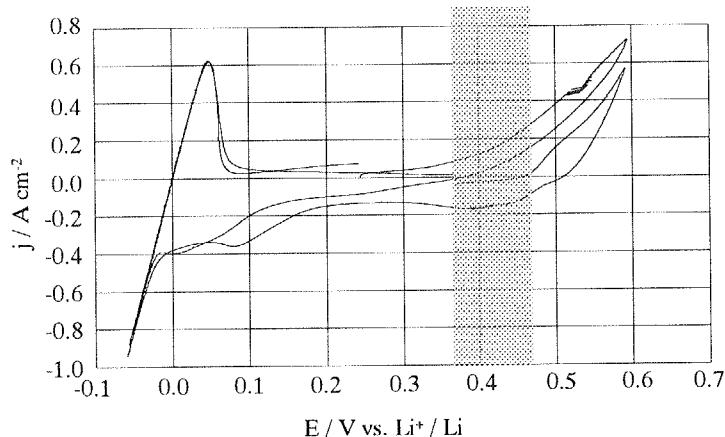
○ガス窒化 873 K (in NH₃)

○平衡電位測定(窒素ガス電極基準)

○溶解挙動(サイクリックボルタメトリー)

○電位-pN³⁻ 図

CV of Gd in LiCl-KCl-Li₃N



0.35 Vより貴な電位領域で窒化物形成の可能性

電解後のGd外観

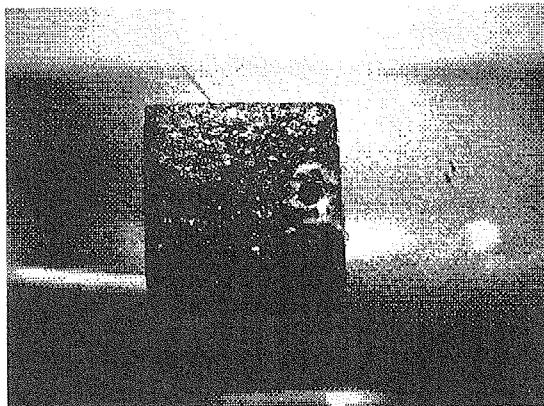


Fig. Surface images of Gd electrode after potentiostatic electrolysis at 0.4 V

Gdの電位-pN³⁻図に必要なデータ

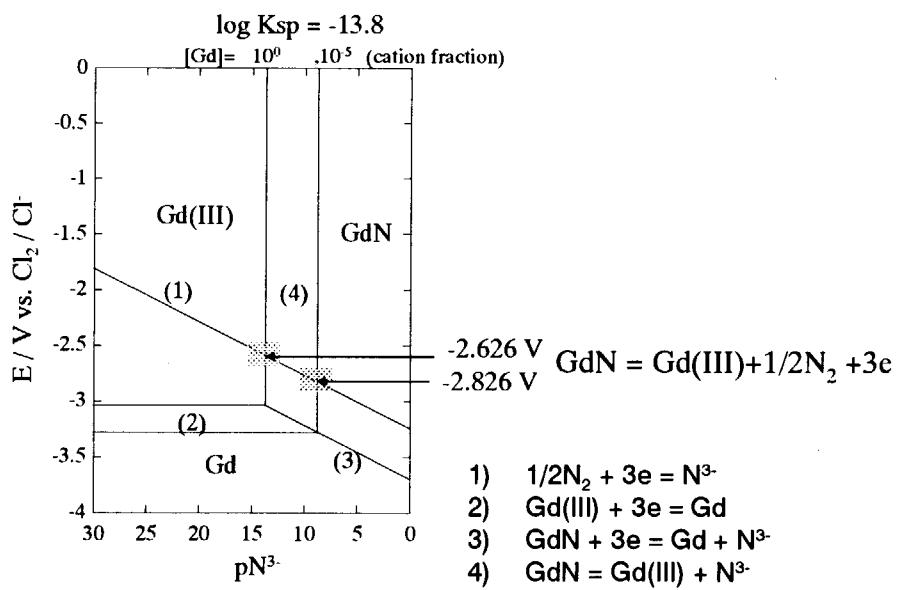
EuNの723Kにおける電位差

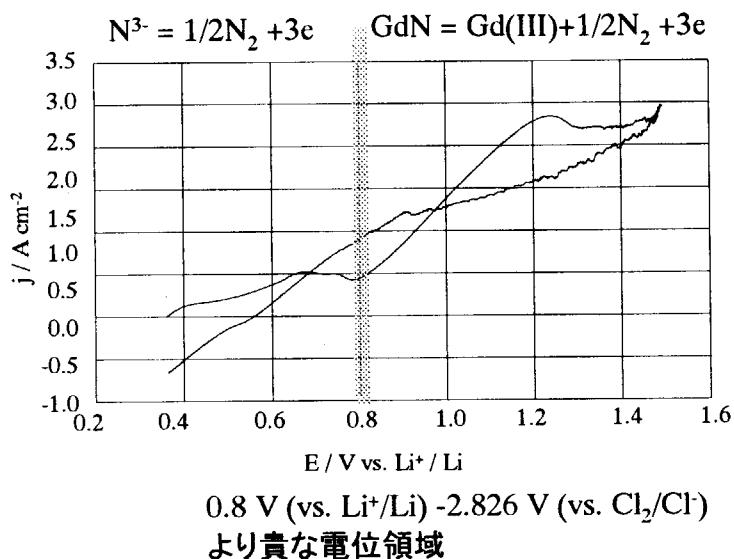
$$\Delta E = 0.46 \text{ V}$$

標準化学ポテンシャル: 約-130 KJ mol⁻¹

$$E_{\text{Gd(III)}/\text{Gd(0)}} = -2.796 \text{ V vs. Cl}_2/\text{Cl}^-$$

Gdの電位-pN³⁻図



CV of GdN in LiCl-KCl-Li₃NEuの電位-pN³-図に必要なデータ

EuNの723Kにおける電位差

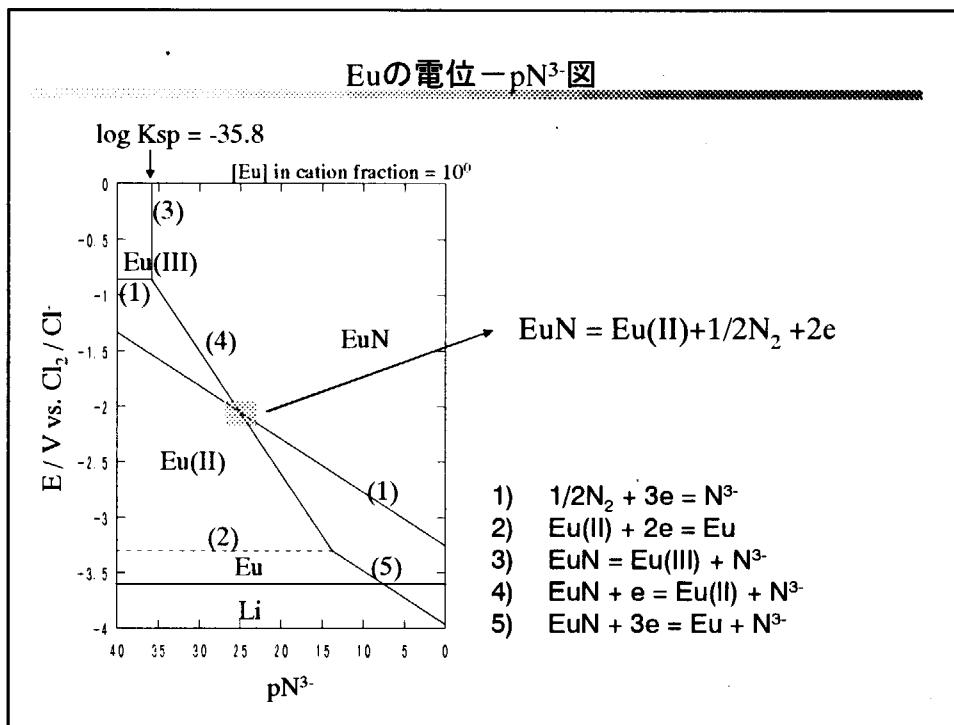
$$\Delta E = 0.69 \text{ V}$$

標準化学ポテンシャル: 約-200 KJ mol⁻¹
(報告値: 約-200 KJ mol⁻¹)

$$E_{Eu(III)/Eu(II)} = -0.86 \text{ V vs. Cl}_2/\text{Cl}^-$$

$$E_{Eu(III)/Eu(O)} = -0.86 \text{ V} (\text{EuCl}_3(\text{s}) \text{の生成自由エネルギーより})$$

$$E_{Eu(II)/Eu(O)} = -3.3 \text{ V} (\text{推算値})$$



窒化物の溶解電位

陽極溶解反応(LiCl-KCl at 723 K)	標準電極電位 (V vs. Cl₂/Cl⁻)
$\text{ScN} = \text{Sc(III)} + \frac{1}{2}\text{N}_2 + 3\text{e}$	-1.973
$\text{CeN} = \text{Ce(III)} + \frac{1}{2}\text{N}_2 + 3\text{e}$	-2.329
$\text{YN} = \text{Y(III)} + \frac{1}{2}\text{N}_2 + 3\text{e}$	-2.302
$\text{LaN} = \text{La(III)} + \frac{1}{2}\text{N}_2 + 3\text{e}$	-2.334
$\text{GdN} = \text{Gd(III)} + \frac{1}{2}\text{N}_2 + 3\text{e}$	-2.626
$\text{SmN} = \text{Sm(III)} + \frac{1}{2}\text{N}_2 + 3\text{e}$	-1.663
$\text{EuN} = \text{Eu(II)} + \frac{1}{2}\text{N}_2 + 2\text{e}$	-2.236

窒化物の溶解度積

溶解反応(LiCl-KCl at 723 K)	溶解度積 ($\log K_{sp}$)
$\text{ScN} = \text{Sc(III)} + \text{N}^{3-}$	-26.6
$\text{CeN} = \text{Ce(III)} + \text{N}^{3-}$	-19.2
$\text{YN} = \text{Y(III)} + \text{N}^{3-}$	-19.8
$\text{LaN} = \text{La(III)} + \text{N}^{3-}$	-19.1
$\text{GdN} = \text{Gd(III)} + \text{N}^{3-}$	-13.8
$\text{SmN} = \text{Sm(III)} + \text{N}^{3-}$	-33.1
$\text{EuN} = \text{Eu(III)} + \text{N}^{3-}$	-35.8
$\text{UNCl} = \text{U(IV)} + \text{Cl}^- + \text{N}^{3-}$	-37.8
$\text{PuN} = \text{Pu(III)} + \text{N}^{3-}$	-25.2
$\text{AlN} = \text{Al(III)} + \text{N}^{3-}$	-56.8

今後の課題

今回のデータの再現性
多元系窒化物等についてデータの蓄積

第3回「溶融塩技術と計算シミュレーション」WS
平成15年12月16日
日本原子力研究所

塩化物溶融塩中のランタニドおよびウランの吸光スペクトル
Electronic Absorption Spectra of Lanthanides
and Uranium in Molten Chlorides

藤井俊行、白井 理、山名 元

京都大学原子炉実験所

永井崇之、佐藤修彰
核燃料サイクル開発機構 東北大学多元物質科学研究所

Victor V. Kolin
Khlopin Radium Institute



Research Reactor Institute
Kyoto University

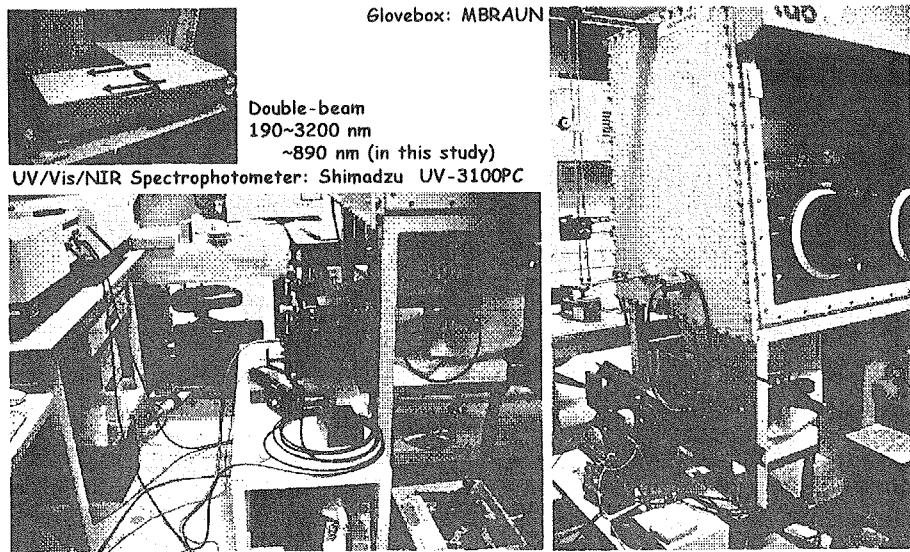
Outline

- ▲ Apparatus for High Temperature Absorption Spectrophotometry
- ▲ Experimental
- ▲ Absorption Spectra of Lanthanides in LiCl-KCl Eutectic
- ▲ Molar Absorptivity Measurement for Nd(III)
- ▲ Temperature Dependence of Nd(III) Spectrum
- ▲ Oscillator Strength of Nd(III) Hypersensitive Transition Bands
- ▲ Absorption Spectra of Pr(III)
- ▲ Absorption Spectra of U(V) and U(VI)
- ▲ Absorption Spectra of U(III) and U(IV)
- ▲ Summary

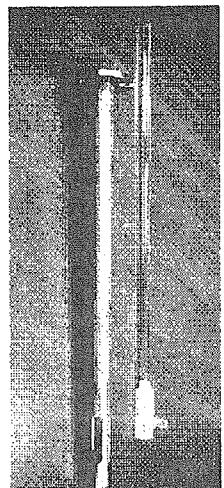


Research Reactor Institute
Kyoto University

Apparatus for High Temperature Absorption Spectrophotometry 1/2

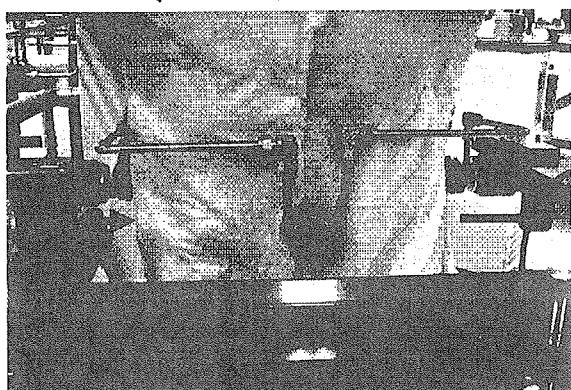


Apparatus for High Temperature Absorption Spectrophotometry 2/2



10mmx10mm Quartz Cell &
SUS316 Cell Holder

Light Paths of Double Beam Spectrophotometer
◆ Reference: Air
◆ Sample: Quartz Fiber, Quartz Window, Ar,
Quartz Cell, Molten Salt



Research Reactor Institute
Kyoto University

Experimental

Reagents

LiCl-KCl: APL (Li/K=59/41)

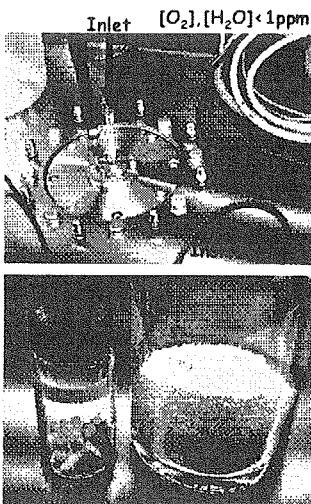
Anhydrous Lanthanide Trichloride:

Kojundo Chemical Laboratory, Co. Ltd. (99.9% purity)

In order to treat small amount of LnCl_3 precisely, a pellet of $\text{LnCl}_3\text{-LiCl-KCl}$ mixture was initially prepared at 723 K. (Conc. of Ln was measured by ICP-AES.)

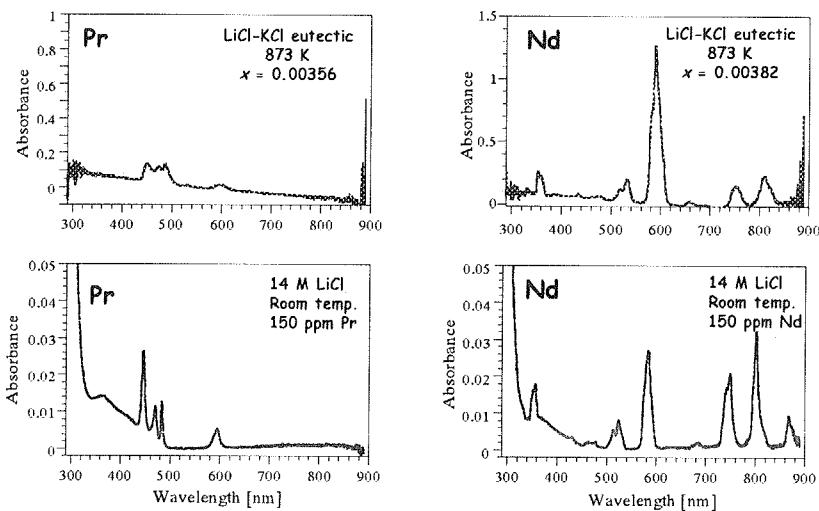
Electronic Absorption Spectra Measurement

- 1) Weighed LiCl-KCl was put into the quartz cell.
- 2) The cell was fixed in the cell holder.
- 3) Warm-up (>673 K)
- 4) Sparging by Ar for removing Ar bubbles on the inner surface of the cell.
- 5) Absorbance measurement (blank spectrum).
-
- 6) Weighed pellet was put into the cell.
- 7) Agitating by Ar.
- 8) Absorbance measurement
- 9) Subtracting the blank spectrum.



Research Reactor Institute
Kyoto University

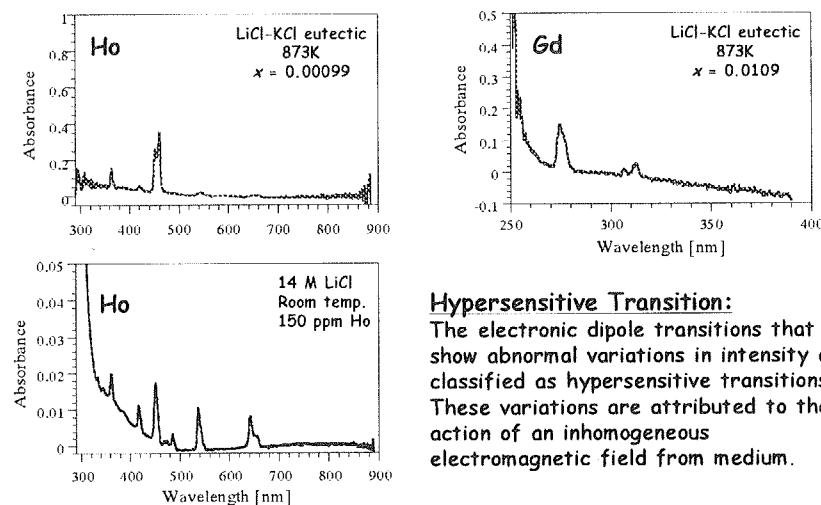
Electronic Absorption Spectra of Pr and Nd



- * Standard solution of $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ was added to 14 M LiCl.
- * Large absorbance at UV region in Aq. system $\leftarrow \text{NO}_3^-$.

Research Reactor Institute
Kyoto University

Electronic Absorption Spectra of Ho and Gd



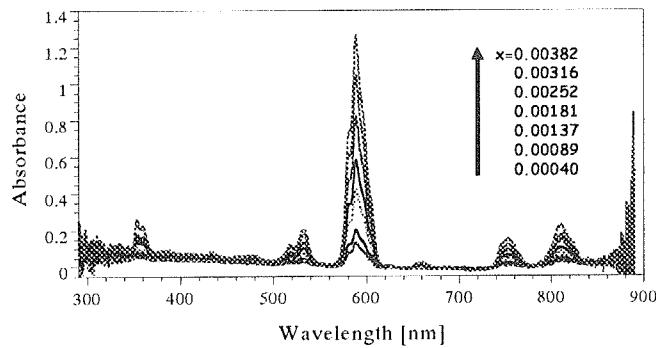
Hypersensitive Transition:

The electronic dipole transitions that show abnormal variations in intensity are classified as hypersensitive transitions. These variations are attributed to the action of an inhomogeneous electromagnetic field from medium.

Electronic Absorption Spectra of Ce, Sm, Eu, Er were also measured. Quantitative analysis is in progress.

Research Reactor Institute
Kyoto University

Molar Absorptivity Measurement for Nd(III) in LiCl-KCl Eutectic (1/2)



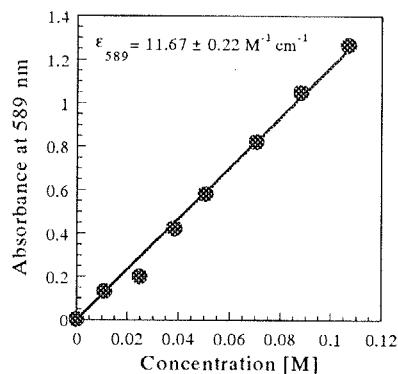
The weighed pellets were sequentially added into the quartz cell.

→ Adding a pellet → Agitation (Ar) → Absorbance measurement

Repeat

Research Reactor Institute
Kyoto University

Molar Absorptivity Measurement for Nd(III) in LiCl-KCl Eutectic (2/2)



Molar absorptivity of neodymium in LiCl-KCl eutectic at 873 K.

Wavelength λ [nm], Molar absorptivity ϵ_λ [$\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	
This work	Banks <i>et al.</i> ^{a)}
353	2.62±0.11
360	2.34±0.10
518	1.19±0.03
533	1.91±0.02
589	11.67±0.22
753.5	1.34±0.04
810	1.98±0.05

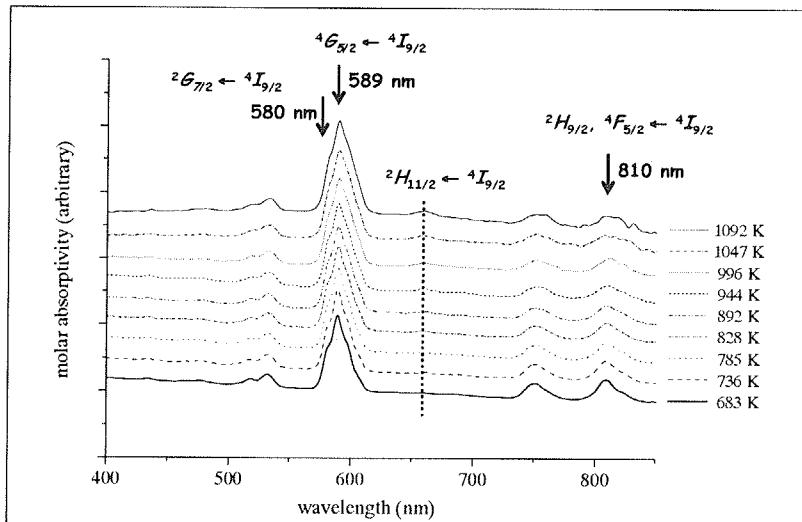
^{a)} $T = 673 \text{ K}$

References

- T. Fujii, H. Moriyama, H. Yamada, *J. Alloys Compounds*, **351**, L6–9 (2003).
C.V. Banks *et al.*, *Anal. Chem.*, **33**, 1235 (1961).

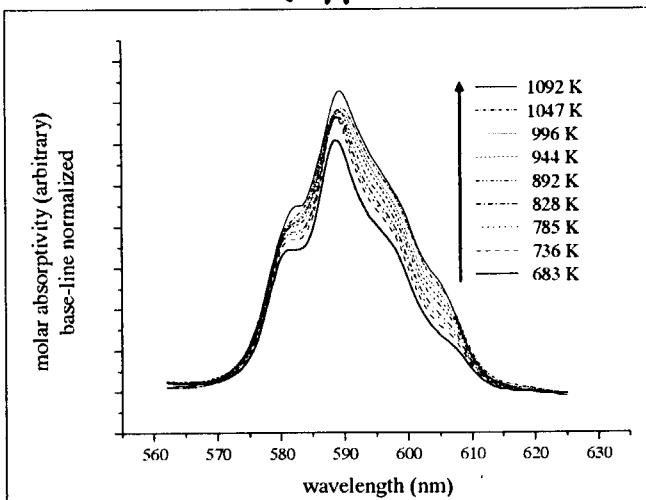
Research Reactor Institute
Kyoto University

Temperature Dependence of Nd(III) Spectra in LiCl-KCl Eutectic



Research Reactor Institute
Kyoto University

Temperature Dependence of Nd(III) Spectra in LiCl-KCl Eutectic (Hypersensitive Transitions)



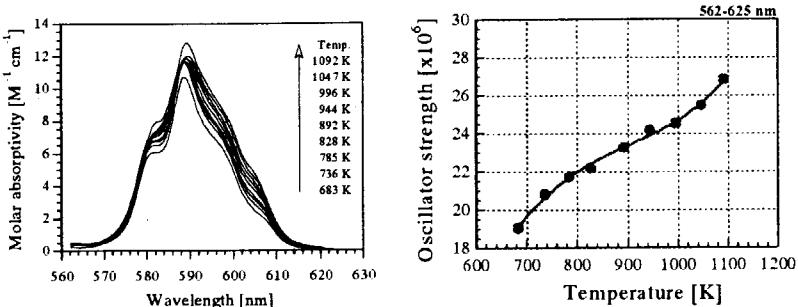
With the increase of temperature, the absorbance of the hypersensitive transitions, $^2G_{7/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$ (580 nm) and $^4G_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$ (589 nm), increased. This is considered to be the result of the change of the coordination status.

Research Reactor Institute
Kyoto University

Temperature Dependence of Oscillator Strength for Absorption Bands at 562-625 nm (LiCl-KCl)

Oscillator strength can be defined:

$$f_{\text{osc}} = 4.319 \times 10^{-9} \int_{16000(625\text{nm})}^{17793.49(562\text{nm})} \frac{9n}{(n^2 + 2)} \cdot \epsilon (\nu [\text{cm}^{-1}]) d\nu$$



Molar absorptivity at 892 K was set as 11.67 which have been determined in our previous study (at 873 K).

Research Reactor Institute
Kyoto University

Electronic Absorption Spectra of Nd(III) in Molten Salts at 1023-1086 K

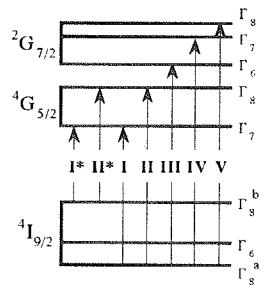
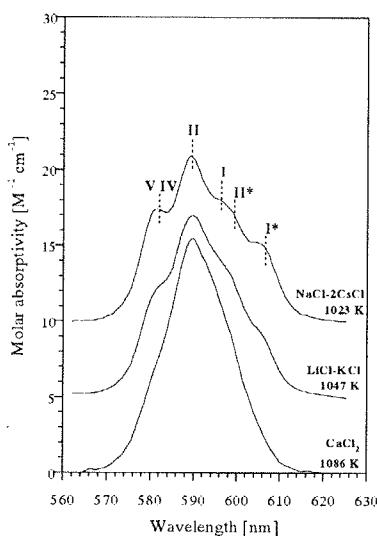
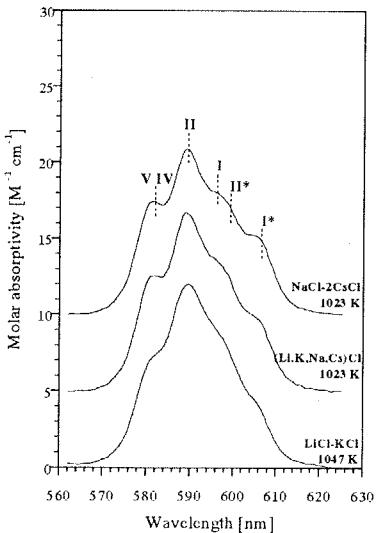


Diagram of hypersensitive transitions.

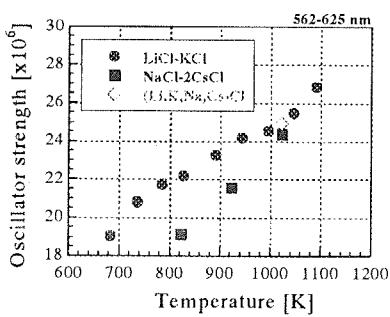
Yu.A. Barbanel', V.V. Kolin, V.P. Kotlin, A.A. Lumpov,
J. Radioanal. Nucl. Chem., 143, 167 (1990).

Research Reactor Institute
Kyoto University

Oscillator Strength for Absorption Bands at 562-625 nm (LiCl-KCl-NaCl-CsCl)

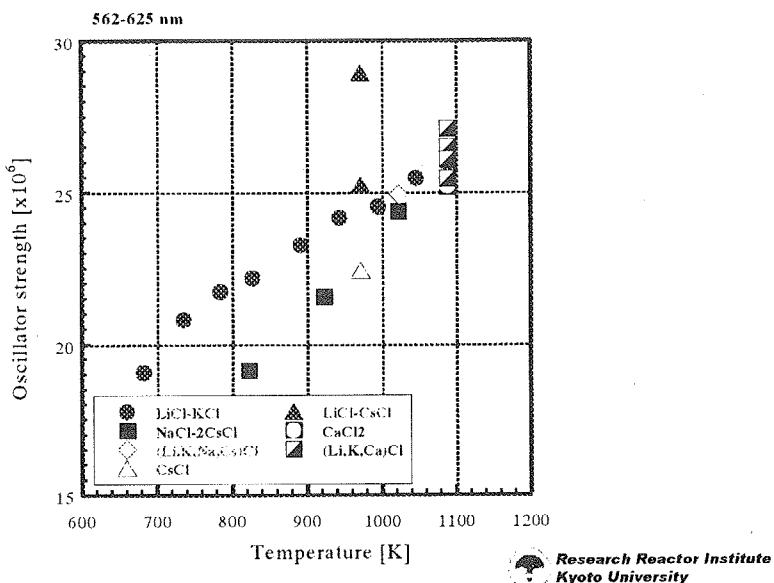


LiCl-KCl eutectic and NaCl-CsCl eutectic were mixed with a ratio, $[\text{LiCl-KCl}]/[\text{NaCl-CsCl}] = 1.1$.
Mole fractions are, 30.9% (LiCl), 21.7% (KCl), 15.8% (NaCl), 31.6% (CsCl).

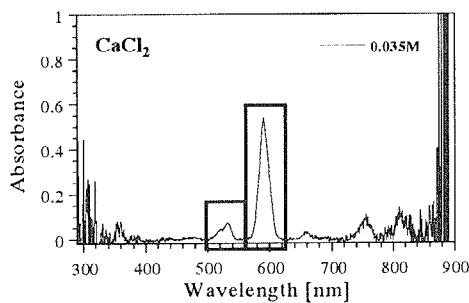


Research Reactor Institute
Kyoto University

Oscillator Strength for Absorption Bands at 562-625 nm

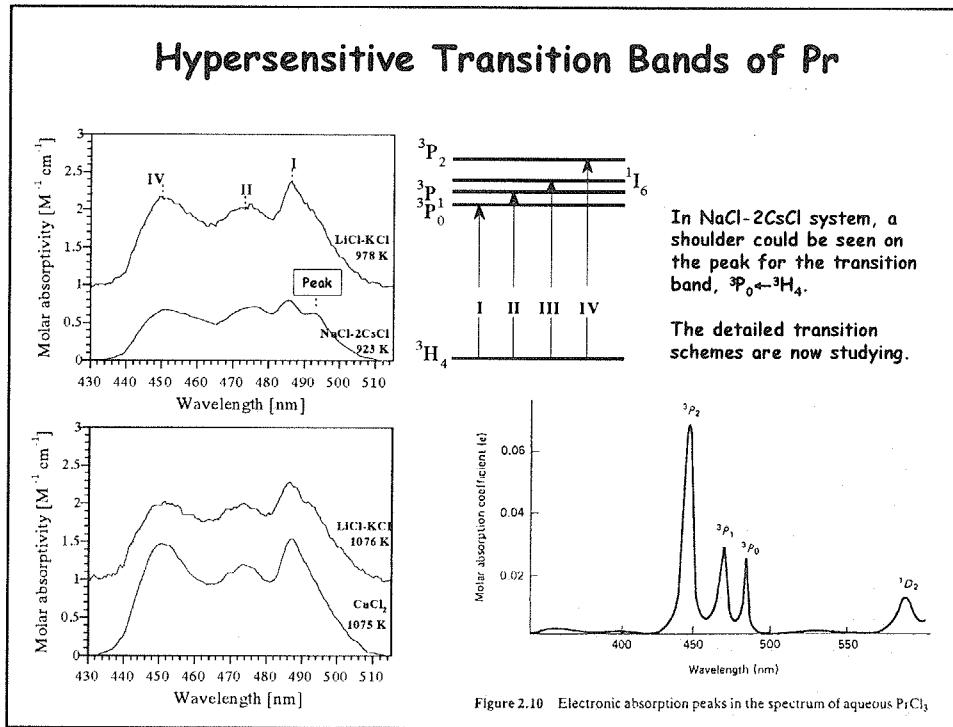
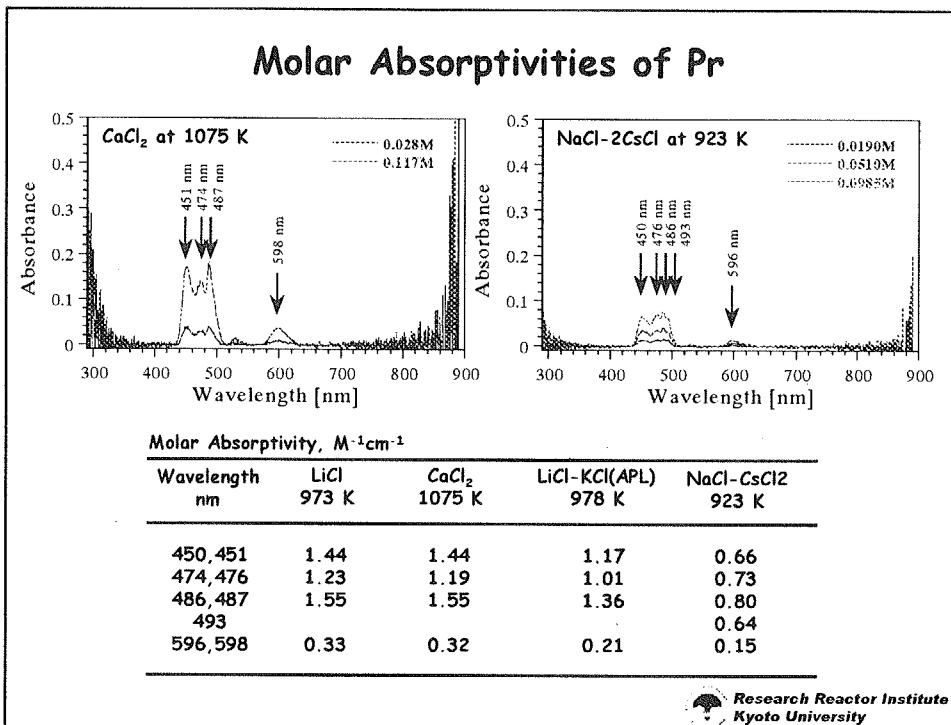


Oscillator Strength for Absorption Bands at 562-625 nm or 500-560 nm

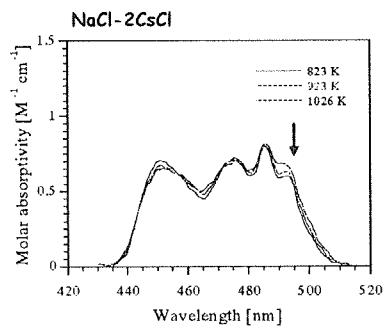


	LiCl-KCl 1092 K	CaCl ₂ 1086 K	CsCl 972 K	Li(60)Cs(40) Mixture 972 K	NaCl-2CsCl 1023 K
562-625 nm	25.8	25.2	22.4	28.9	24.4
500-565 nm	4.75	4.61	3.69	4.22	3.35
Ratio	5.4	5.5	6.1	6.9	7.3

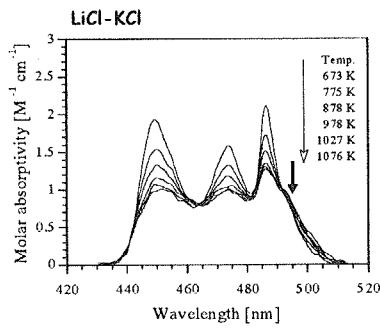
Research Reactor Institute
Kyoto University



Temperature Dependence of Intensity of Unknown Shoulder in NaCl-2CsCl System



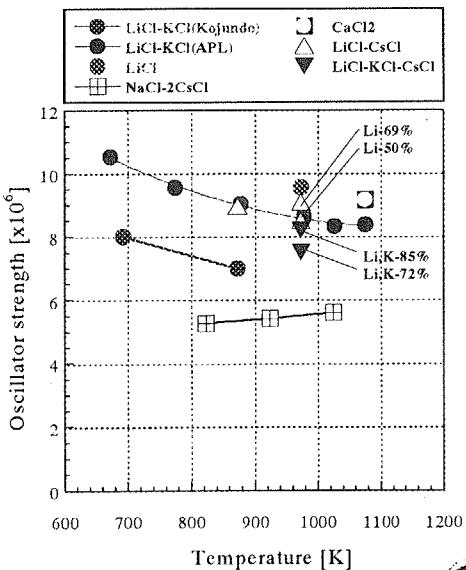
With the increase of temperature,
molar absorptivity at 493 nm
increased.
No change in ϵ 's at 450, 476, 486
nm could be seen.



Unknown shoulder at 493 nm may
exist in the system of LiCl-KCl
system.

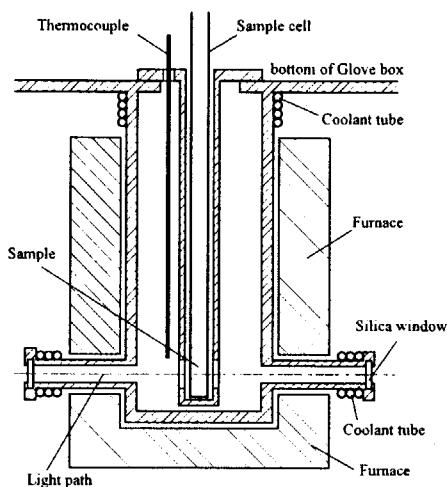
Research Reactor Institute
Kyoto University

Oscillator Strengths for Absorption Bands at 430-515 nm

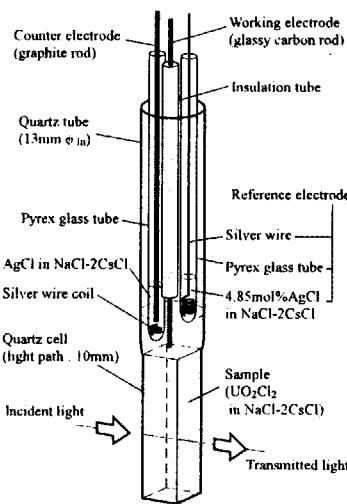


Research Reactor Institute
Kyoto University

Apparatus for Redox Equilibrium Study

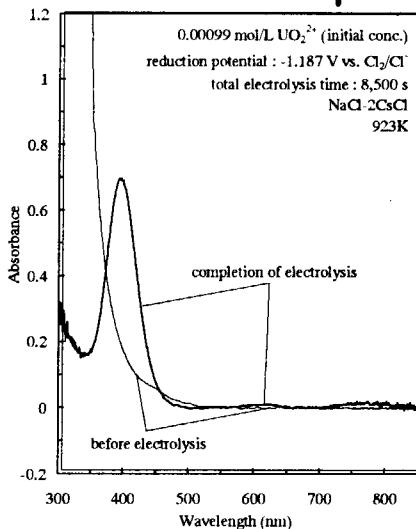


Experimental apparatus.

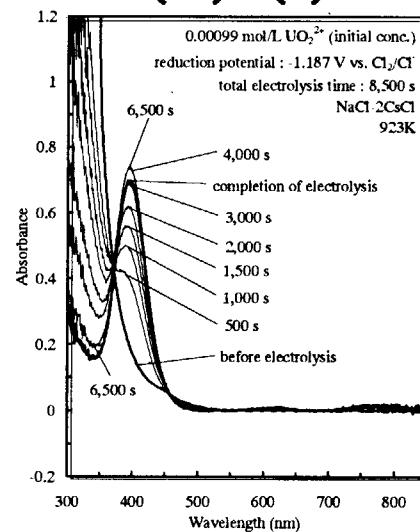


**Measurement cell
for absorption spectrometry
with electrolytic reduction.**

Redox Equilibrium of U(VI)/U(V)

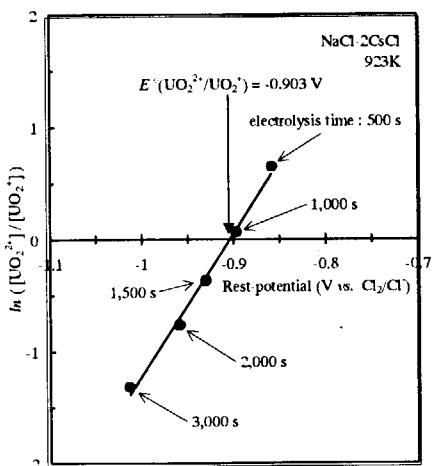


**Absorption spectra of uranyl ions
in molten $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ at 923K
before starting electrolysis and
after the completion of electrolysis.**



**Absorption spectra of uranyl ion
in molten $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ at 923 K
while reducing UO_2^{2+} to UO_2^{+} .**

Standard Redox Potential of $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$



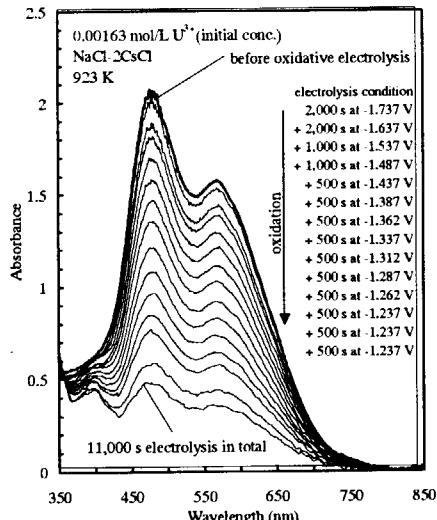
$$E = E^\circ + (RT/nF) \cdot \ln([\text{UO}_2^{2+}]/[\text{UO}_2^+]) \quad (1)$$

Slope of the line was 12.66,
which is in agreement with
the theoretical slope (= 12.57)
of Eq.(1) on $n = 1$

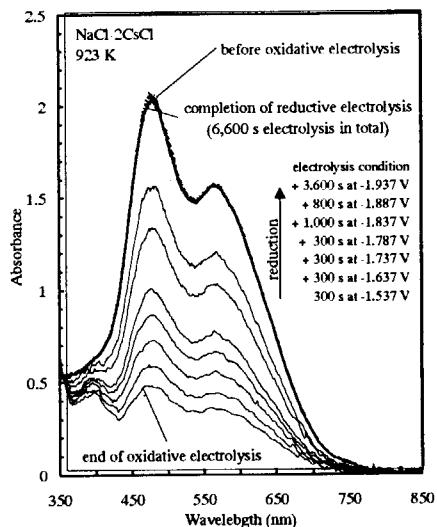
$$E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+) = -0.903 \pm 0.008 \text{ V vs. } \text{Cl}_2/\text{Cl}^-$$

Relation of concentration ratio of UO_2^+ and UO_2^{2+} ,
 $\ln([\text{UO}_2^{2+}]/[\text{UO}_2^+])$, to the rest-potential of
glassy carbon electrode in molten $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ at 923 K.

Redox Equilibrium of U(III)/U(IV)

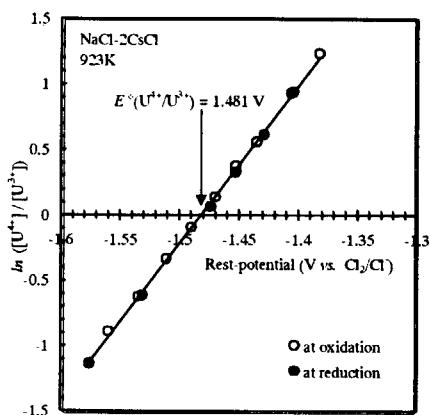


Absorption spectra of uranium ion
in molten $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ at 923K
while oxidizing U^{3+} to U^{4+} .



Absorption spectra of uranium ion
in molten $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ at 923 K
while reducing U^{4+} to U^{3+} .

Standard Redox Potential of $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$



$$E = E^\circ + (RT/nF) \cdot \ln([\text{UO}_2^{2+}]/[\text{UO}_2^+]) \quad (1)$$

Slope of the line was 12.06,
which is in agreement with
the theoretical slope (= 12.57)
of Eq.(1) on $n = 1$

$$\begin{aligned} E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}) \\ = -1.481 \pm 0.004 \text{ V vs. } \text{Cl}_2/\text{Cl}^- \end{aligned}$$

Relation of concentration ratio of U^{4+} and U^{3+} ,
 $\ln([\text{U}^{4+}]/[\text{U}^{3+}])$, to the rest-potential of
glassy carbon electrode in molten $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ at 923 K.

Conclusions

Electronic absorption spectra of lanthanides and uranium in various molten salts were measured.

Molar absorptivities of Ln(III) and U(III,IV,V,VI) in molten chlorides were precisely determined.

Absorption characteristics of Nd(III) and Pr(III) in molten chlorides at varying temperatures were reported.

平成15年12月16日 第3回「溶融塩技術と計算シミュレーション」ワークショップ

溶融塩化物中の希土類イオンの挙動

原研東海 物質科学研究部 アクチノイド科学研究グループ

○林 博和、三角昌弘、湊 和生

乾式再処理の開発に必要な基礎物性データ

➤ 溶融塩浴中で安定に存在する化学種の同定

実験方法：電気化学、分光 等

●酸化還元電位(金属、化合物)

●化合物の溶解度

----- 热力学データの導出

わかりやすい表し方(プルーベ図)

酸化物含有系: E-pO₂-図

➤ イオンの拡散係数(速度論的データ)

希土類での実験 → マイナーアクチノイド元素での実験

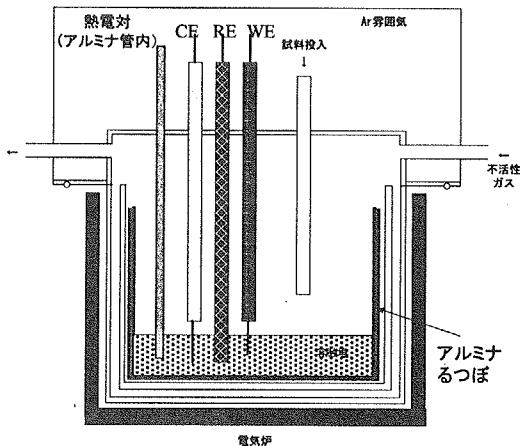
電気化学測定

ポテンシオスタット/ガルバノスタット
電位計

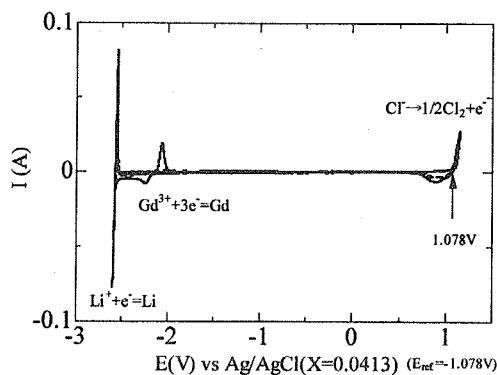
サイクリックボルタンメトリ 電位測定 クロノポテンシオメトリー

$\text{RECl}_3\text{-}(\text{LiCl-KCl})_{\text{eut.}}$

RE= Gd, Sc.....



サイクリックボルタンメトリ



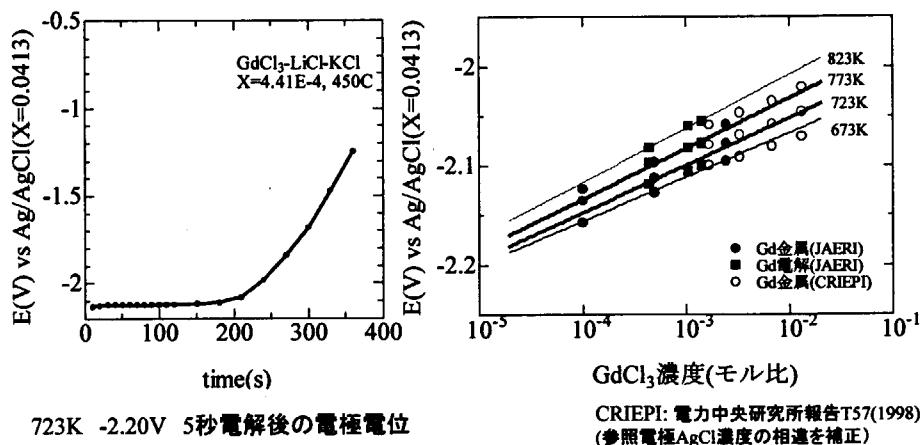
$\text{GdCl}_3\text{-LiCl-KCl系}$
 $X(\text{GdCl}_3): 4.41 \times 10^{-4}$
 温度: 723K
 掃引速度: 100mV/s

➤ 作用極(WE) 1mm ϕ W
 ➤ 参照極(RE)
 AgCl-LiCl-KCl/Ag (ムライト管内)
 9.73wt% (モル比0.0413) AgCl
 ➤ 対極(CE) 1mm ϕ W

平衡電位測定 ($\text{Gd}|\text{Gd}^{3+}, \text{LiCl}-\text{KCl}||\text{LiCl}-\text{KCl}, \text{Ag}^+|\text{Ag}$)

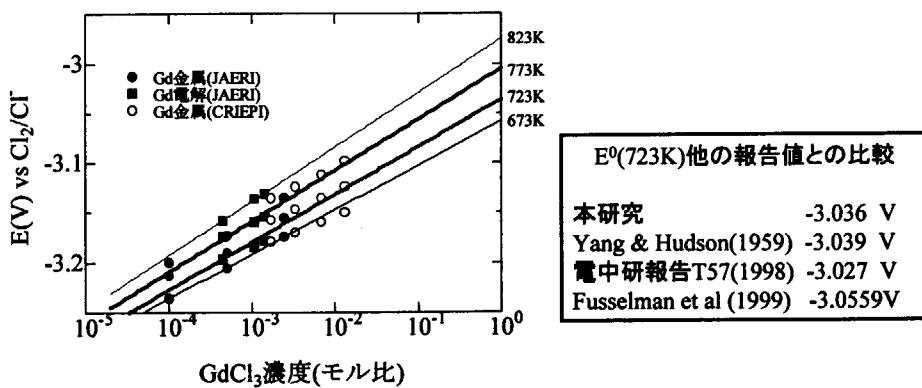
1. Gd金属を使用

2. 定電位電解によって電極上にGd金属を析出



ガドリニウムの酸化還元電位

$$E = E^0 + RT/3F \ln X(\text{GdCl}_3)$$



溶媒和エネルギーの導出

$$E^0 = \mu^0(MCl_3)/3F$$

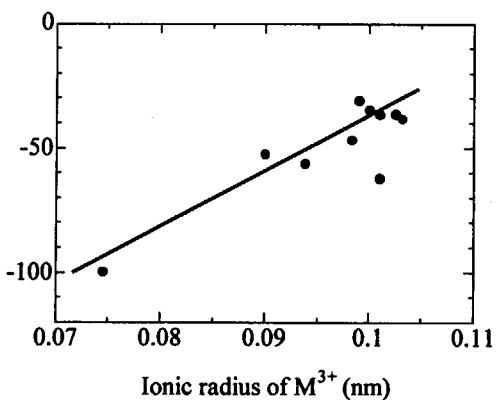
$$\mu^0(GdCl_3) = \Delta G_f(GdCl_3(\text{過冷却液体})) + RT\ln\gamma(GdCl_3)$$

生成自由エネルギー 溶媒和エネルギー

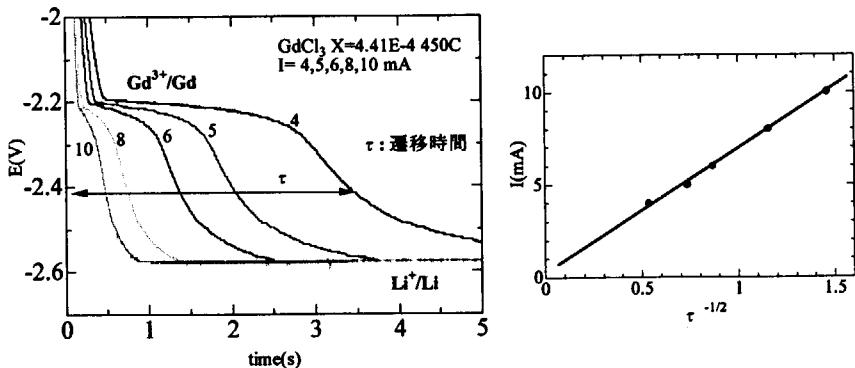
T(K)	$E^0(V)$	$\mu^0(MCl_3)$ (過冷却液体*)	$\Delta G_f(MCl_3)$ (kJ/mol)	$RT\ln\gamma$ (kJ/mol)	γ (活量係数)
673	-3.058	-885.34	-829.08	-56.26	4.29×10^{-5}
723	-3.036	-879.03	-820.33	-58.70	5.72×10^{-5}
773	-3.005	-869.83	-811.58	-58.25	1.15×10^{-4}
823	-2.975	-861.30	-802.83	-58.47	1.94×10^{-4}

*原研小川らの評価値

イオン半径と溶媒和エネルギー(723K)の関係

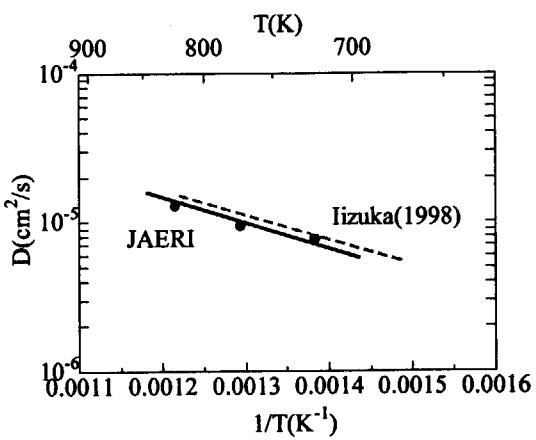


クロノポテンシオメトリによる拡散係数測定



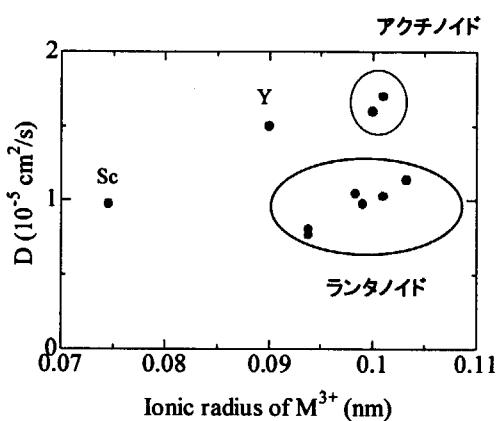
$$\text{Sand equation: } I = nFAD^{1/2}\pi^{1/2}C/2 \tau^{-1/2}$$

Gd^{3+} イオンの拡散係数の温度依存性



(Iizuka: J. Electrochem. Soc. 145, 84(1998))

イオン半径と拡散係数(723K)の関係



塩浴中に希土類酸化物を含む場合

安定な化学種

金属 イオン 酸化塩化物 酸化物

M	Mⁿ⁺ (MCl _n)	MOCl	M₂O₃ MO ₂
----------	--	-------------	--

O²⁻

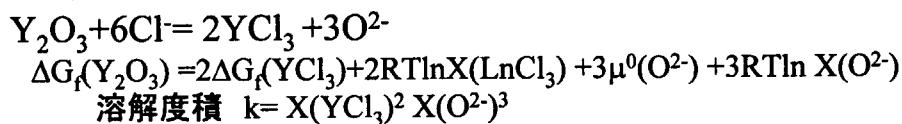
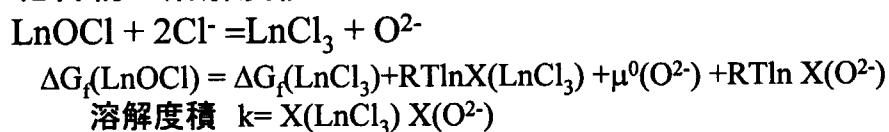
熱力学データが不確定

**O²⁻ イオンの化学ポテンシャル($\mu^0(O^{2-})$)の導出
化学平衡定数から導出する**

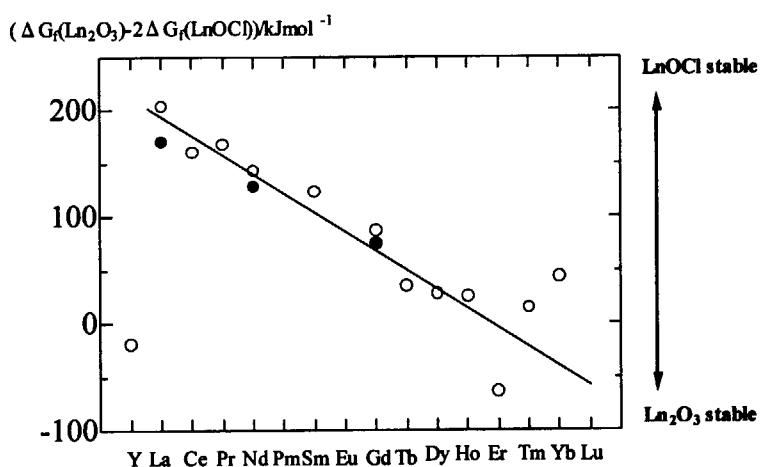
1. 固相間の平衡より

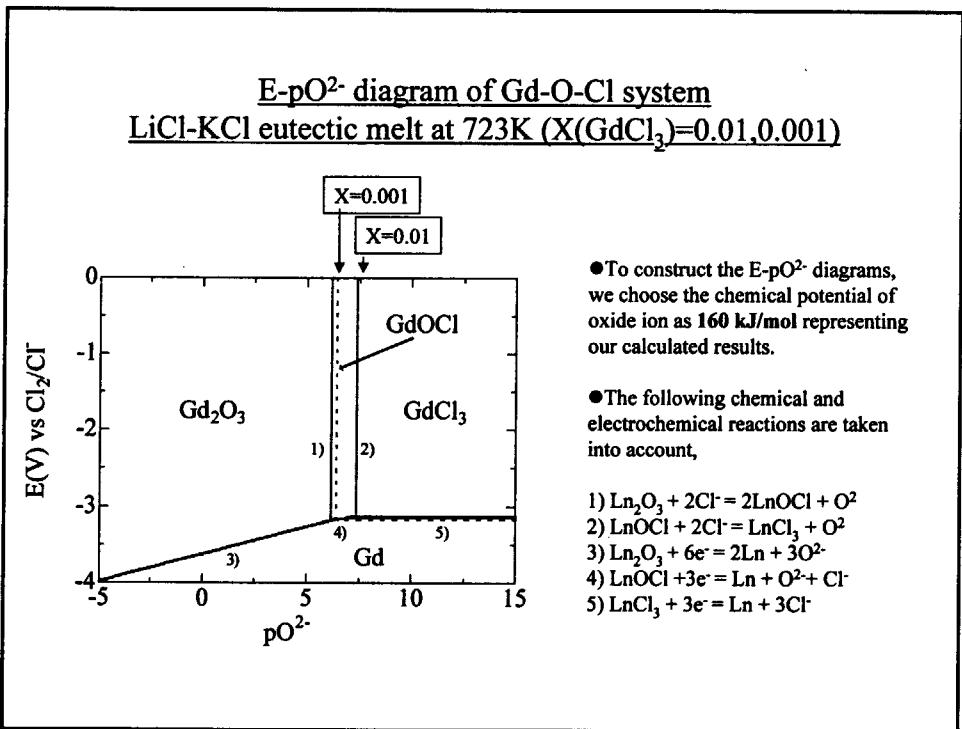
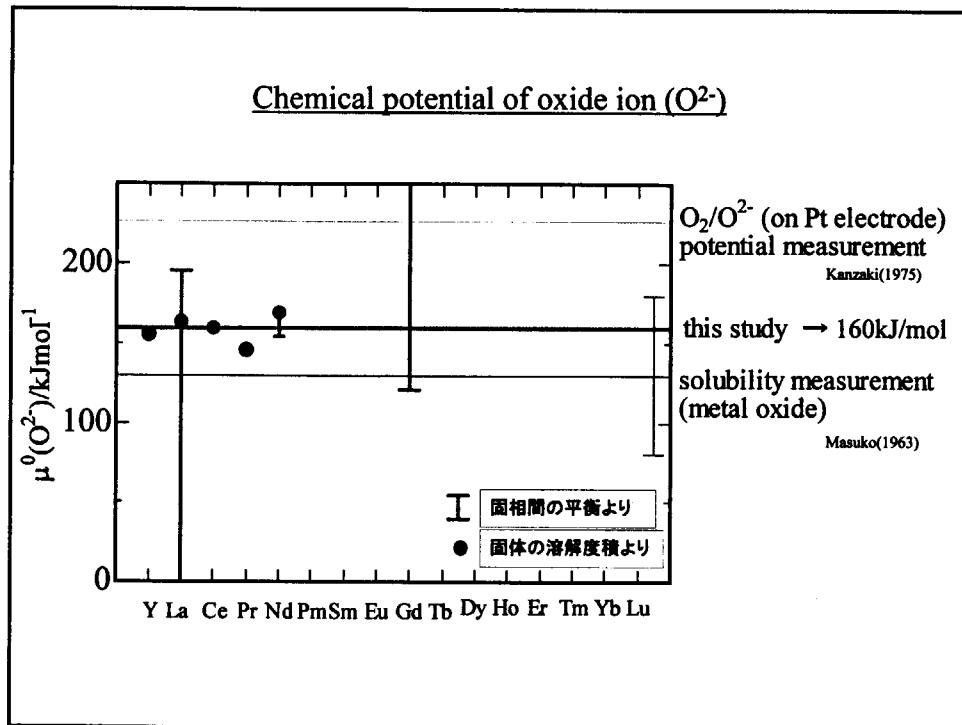


2. 化合物の溶解度積データより



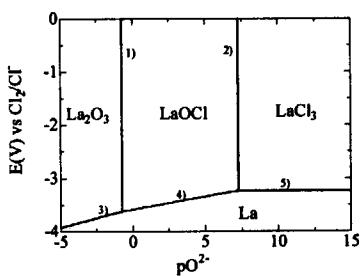
Relative stability between Ln_2O_3 and LnOCl



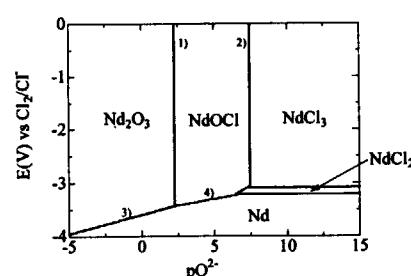


E-pO²⁻ diagram of Ln-O-Cl system

(T=723K, X=0.01)



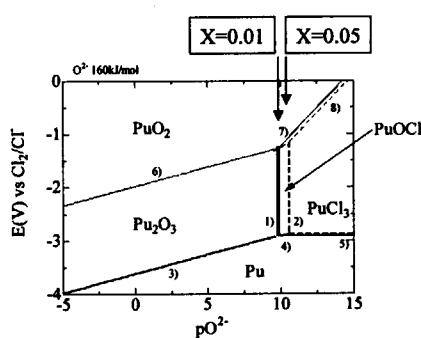
- LaOCl が安定に存在



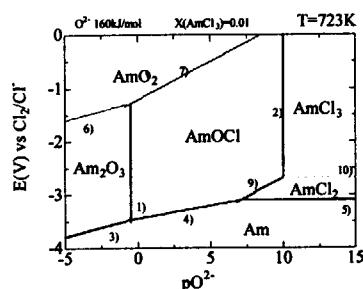
- Nd₂O₃とNdOCl が共存する場合あり

E-pO²⁻ diagram of An-O-Cl system

(T=723K)



- Pu₂O₃ is stable (X~0.01)
- $p_{k_s}(\text{Pu}_2\text{O}_3) = 33.5$
32.8±3 (reported)
(Martinot&Fuger(1986))



- AmOCl is stable
- $p_{k_s}(\text{AmOCl}) = 12$
close to $p_{k_s}(\text{LnOCl})$

まとめ

- 希土類元素の酸化還元電位測定及び熱力学データの導出例を示した。
- 希土類イオンの拡散係数データ測定例を示した。
- 酸化物イオン(O^{2-})の化学ポテンシャルを導出した。
- 溶融塩中に酸化物を含む系について、安定な化学種及び熱力学データをE-pO²⁻図によって示した。

今後の課題 他の塩浴中の希土類元素のデータ取得
マイナーアクチニドのデータ取得

乾式再処理関係シミュレーションの状況と 今後の展開、議論のために

平成15年12月16日

東京電力

小林 広昭

1

乾式再処理関係シミュレーション(例1)

1. 溶融塩電解再処理MOX電解シミュレーション

- 酸化物燃料を溶融塩中で溶解。U,Pu,MAの陰極への析出を検討。
- 電気化学反応計算コードと科学反応計算コードを組み合わせて使用。
- 析出効率に影響を与える要素を再現。実験結果との整合性を確認。

2. 電極設計支援コード

- 商業規模電解槽における電極構造について検討。
- 金属メッキ業界で実績のあるメッキ厚み計算コード、及び流体解析による電解質濃度分布計算コードを使用。
- 実験との対比では、電極回転により溶媒を攪拌した環境下では、計算結果とのよい相関が得られた。
- 濃度分布計算コードにより、攪拌条件で電極近傍への電解質の供給が十分なさることがわかった。

2

乾式再処理関係シミュレーション(例2)

3. 乾式再処理法「FLUOREX」におけるフッ化炉シミュレート

- 粉体化した使用済燃料のフッ化に用いるフレーム炉のフッ化条件を検討。
- 炉内の熱流動現象は粒子と流体を個別にモデル化した分散粒子モデル、フッ化反応はF₂拡散既と表面反応速度を考慮したコンバインドモデル。
- PuF₆生成速度が実験結果と不一致。高温となるフレーム炉内では、フッ素の反応性が増加しているものと推定。

4. 振動充填燃料製造における顆粒充填シミュレーション

- 振動充填燃料製造において、高密度均一充填に必要なパラメータを検討。
- 離散要素法により、顆粒の挙動を模擬。

3

シミュレーションの目的・利点

1. シミュレーションの目的

- 危険を伴う実験の代替
- コスト節約
- 時間節約

2. シミュレーションの利点

- 実物ではできないことをわりのもので実行できる。
- 対象物体の形状、条件が容易に変更できる。
- 時間スケールを自由に変更できる
- 条件を変えたときの影響を即座に知ることができる

4

シミュレーションの方法

1. アナログ法

- スケールモデル、風洞実験、動物実験、防災訓練
→検討しようとする対象と、大きさ、状況等を変更してシミュレート。
- 類推モデル
→検討しようとする対象の、課題と考えられる要素を抽出し、単純な物理システムでシミュレート。

2. 数理シミュレーション法

- デジタルモデル、統計的モデル、解析モデル
→検討しようとする対象を、数値化。計算機による演算でシミュレート。
(例)初期のコンピュータによる砲弾の弾道計算。

ここでは、2.について検討

様々な分野での数理シミュレーション

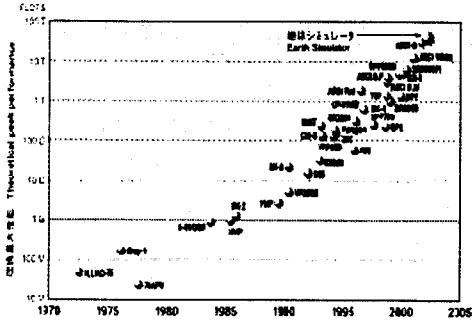
- 気象予測→大気モデルによる現象予測
- 生命化学→遺伝子解析、タンパク質構造解析
- 基礎物理→物質の構造・特性解析(原子100個レベルのシミュレーション)
- 流体解析→複数の理論モデルを統一的に解く連成シミュレーション
- 天体力学→銀河系生成メカニズム等
- 経済予測→数学理論に基づき、多くの事象の相互作用を計算

スーパーコンピュータの演算能力の向上

1976年 Cray社 Cray-1
 1980年代 米国・日本での発展
 1990年代以降 米国ではベクトル型衰退
 スカラー型へ
 日本はベクトル型追求
 2002年 地球シミュレータ

○演算能力は、Cray-1の数百MFLOPS
 (メガフロップス)から、地球シミュレータ
 では40TFLOPS(テラフロップス)へ。
 ○30年弱で約10万倍の向上。

* ベクトル型：科学技術計算用に専用設計されたプロセッサを利用
 * スカラー型：汎用プロセッサを多数並列に結合
 * FLOPS：1秒間にできる浮動小数点演算の回数



7

分散コンピューティング

多数のPCをネットワークで接続
(専用回線やインターネット)

↓
1台の能力は低くとも、高い演算能力

↓
 利点
 ①低コスト
 ②設置場所不要
 ③PC性能向上により全体性能向上
 欠点
 計算単位がPCに収まることが必要

8

分散コンピューティングの発展(1)

- 多数の一般PCに計算プログラムを入れてもらい、大規模計算をインターネットを介して行うプロジェクトが発展
 - ・SETIプロジェクト：電波望遠鏡データからの有意信号の検出→宇宙人の存在確認
 - ・AIDSプロジェクト：HIVウィルスの詳細モデルに対し、薬化合物の候補をテスト

→研究所、大学等以外にも個人で実施しているプロジェクトも多数
 →ただし、参加者を多数集めることが最大の課題



- 2001年、インテル、NTTデータ等は、PC数百万台規模の分散コンピューティングによる演算能力を大規模計算を必要とする顧客に提供し、収益の一部をCPU能力提供者に還元する事業を検討（『Cell Computing』と命名）

→100万台以上の参加を募り、スーパーコンピュータの能力を凌駕することが目標

9

分散コンピューティングの発展(2)

- ゲーム業界でも……

- ➡ 2002年、SCE(ソニー・コンピュータエンターテインメント)はIBM、東芝と共に、プロセッサ『Cell』の開発開始→プレイステーション3のチップ？



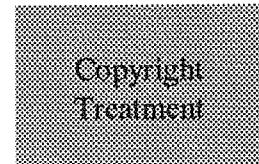
- 100万個でスーパーコンピュータを作ると1PetaFLOPSを実現見込み
 →2004年完成予定
- SCE版Cell(複数プロセッサ構成？)は1個でTeraFLOPS級の演算性能を目指。これを分散コンピューティングに利用→2005年完成予定



- SCEはCellチップを家電にも展開予定。家電との光ネットワークを構築し、膨大な演算能力を利用可能とする。将来的には世界規模のネットワークの構想

…と、思われる

- ➡ 映画『Matrix』の世界の実現も近い？



10

豊富な演算能力が可能とするシミュレーション

○物質シミュレーション

・電子、原子、分子レベルの基本原理(量子力学)を基に、その集合体としての物質の構造・性質をシミュレーション



1. 計算機内に、原子、分子などの仮想粒子を置く
2. 自然科学の原理に従って、勝手に運動させる
3. その過程、結果を見て、有用な情報を得る



- 事前の実験データによるコード化不要。
- 新物質、構造の特性を机上で調べることが可能に。
- 現在のスーパーコンピュータでは原子100個台のシミュレーション。



例えば…

- ①分子が規則的な結晶構造をとる様子
- ②加圧による結晶構造の変化

などがシミュレート可能

11

当面のシミュレーション環境での狙い



スパコンなみの演算能力を、だれもが自由に使えるまで、まだしばらく必要。
その間、シミュレーション開発はどのようなことを目指すべきか。



①効率的な実験計画の指標としての利用

- ・シミュレーションにより、実験パラメータの絞り込みを実施
→小規模基礎実験による、基礎データの収集が不可欠
→基礎データは、物質シミュレーション時においても、検証データとして有用

②再利用性の確保による開発コストの低減

- ・有効性が確認されたプログラムの検索性、接続インターフェースの互換性を確保し、シミュレーション自体のコストを低減
→国際規格HLA(High Level Architecture)が同様の発想
→今後の分散型コンピューティングでは必須となる

③スケール、類推モデルへのフィードバック

- ・シミュレーション結果から、スケールモデル、類推モデルを検討
→地質環境の模擬など
→物質シミュレーション時代への訓練

12

将来のシミュレーション環境に向けて



物質シミュレーションなど、将来的なシミュレーション環境が実現した場合、なに
が重要なこととなるか。



- 机上における実験が可能だが…
 - ・実際に起こっていること、おこりうることが目に見える形になるだけであること
に注意が必要
 - 「何がおこったのか」、「それはどういうことを意味するのか」を常に念頭に



- シミュレーション結果を解釈する想像力が必要
 - ・ここは人間の領域
 - レントゲンになるかクルックスになるか



13

第3回「溶融塩技術と計算シミュレーション」ワークショップ資料

乾式再処理シミュレーション技術開発の現状

2003年12月16日

(株)東芝 ○有江和夫、水口浩司、藤田玲子

東北大学 山村力、佐藤謙、 京都大学 伊藤靖彦、後藤琢也

日本原子力研究所 湊和生、 東北電力(株) 佐藤岳之

東京電力(株) 天野治、 日本原子力発電(株) 宮本智司

1

目 次

1. シミュレーション技術開発の意義
2. 開発アプローチ
 - (1) 研究体制
 - (2) コード開発
 - (3) 電気化学データ整備
 - (4) スケジュール
3. 開発コードの現状
 - (1) SPRコードの概念
 - (2) SPRコード計算例
 - (3) SPRコードの機能改良
4. ま と め

2

従来の開発スタイルの問題点

1. シミュレーション技術開発の意義

電解挙動における主な因子

溶融塩の流動現象

化学反応
(例) $\text{Pu}^{4+} + \text{O}_2 + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PuO}_2^{2+} + \text{Cl}_2$

体系に存在する元素
U, Pu, MA, FP
溶融塩、ガス等

電位分布

電気化学反応
(例) $\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PuO}_2$

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

3

開発の意義と長期展望

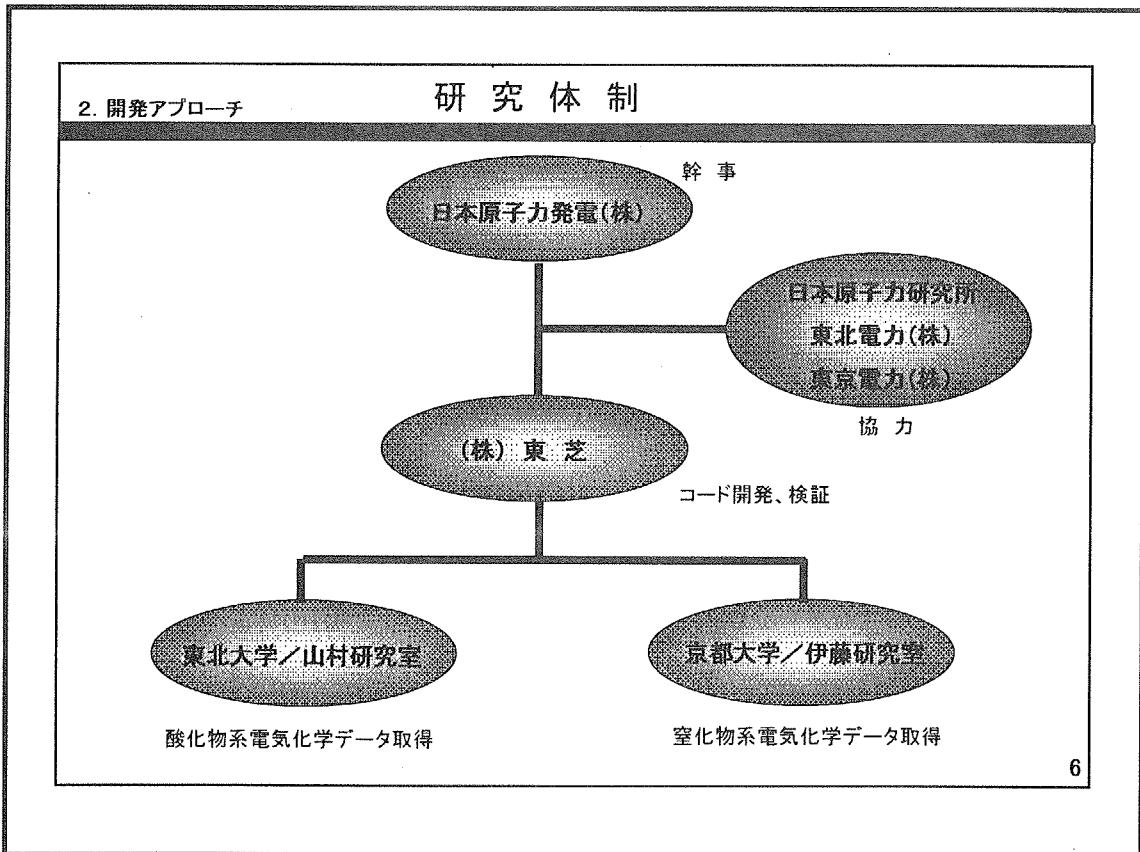
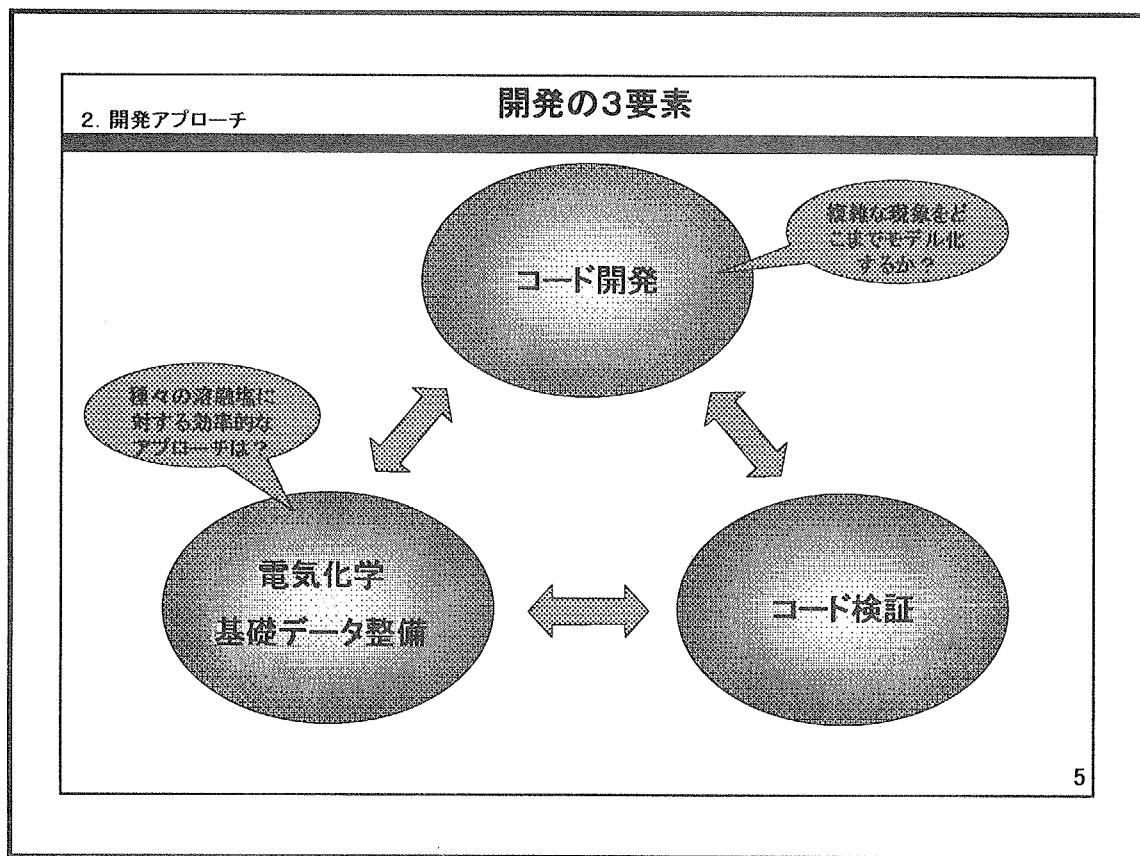
1. シミュレーション技術開発の意義

(長期)
Orientation of analysis
● 運転管理
● 計量管理 等

(中期)
・ 電解槽内での物質輸送
・ 電解槽内での電荷移動
・ 電解槽内での熱移動
・ 電解槽内での物理現象

(現状)
開発目標向上
(期間、コスト)

4



2. 開発アプローチ

コード開発: 何をシミュレーションすべきか

乾式再処理プロセスにおける主な現象

燃料種類	プロセス	陰極領域	溶融塩ハルク領域	陽極領域
酸化物燃料	(UO ₂)電解	電気化学反応 (燃料析出)	(流動)	電気化学反応 (燃料溶解)
	選択溶解 (同様電解)	電気化学反応 (燃料析出)	(流動)	化学反応、電気化学反応 (堆率ガス発生、燃料溶解)
	電解	電気化学反応 (燃料析出)	(流動)	電気化学反応 (堆率ガス発生)
酸化物+金属燃料	Li(還元)	—	化学反応、(流動)	—
	電解還元	化学反応、電気化学反応 (燃料の還元)	(流動)	化学反応、電気化学反応 (酸素ガス発生)
金属燃料	Li電解	電気化学反応 (燃料析出)	(流動)	電気化学反応 (燃料溶解)
	U/TRU電解 (液体Li溶解)	電気化学反応、(流動) (燃料析出)	(流動)	電気化学反応 (燃料溶解)
窒化物燃料	LiN電解	電気化学反応 (燃料析出)	(流動)	電気化学反応、化學反応 (燃料溶解)
	(U/TRU)N電解 (液体Li溶解)	電気化学反応、(流動) (燃料析出)	(流動)	電気化学反応、化學反応 (燃料溶解)

- 電気化学反応のみではなく、化学反応も同時にシミュレーションできることが必須
- 本研究では、酸化物燃料のMOX電解プロセスのシミュレーションに注力

7

2. 開発アプローチ

コード開発: 何をシミュレーションすべきか

シミュレーションの必要詳細度

空間分布		
電位	流動	温度
○ (電極周りの電位分布が 非対称となる場合等)	△	△

対象元素					
燃料 (U, Pu, MA)	希土類FP	貴金属FP	アルカリ金属 アルカリ土類	その他FP	構造材成分 (Fe, Cr等)
○	○	○	△	○ その他△	○ その他△

○: 必須
○: 重要
△: 現状では必要性小

- 多種多様な元素について汎用的に取り扱えることが重要
- 流動については、複雑形状の大型電解装置において将来重要となる可能性あり

8

2. 開発アプローチ

電気化学データ整備:効率的なアプローチ

各種溶融塩と電気化学データの現状

酸化物燃料	: NaCl·2CsCl	既存データ 少
金属／窒化物燃料	: LiCl·KCl	既存データ 豊富
電解還元	: CaCl ₂ 等	既存データ 少
その他	: XCl、...	

● 溶融塩電極上に
付着するためには
効率的なアプローチが重要

↓

Lebedev相関式 $E^\circ = a + \frac{b}{r_M} + \frac{c}{T} + \frac{d}{T^2}$

E° : 酸化還元電位
 r_M : 溶融塩の陽イオン半径
 T : 温度
 a, b, c, d : フィッティング定数

- Lebedev相関式のフィッティング定数整備により、多様な溶融塩への対応が可能
- 新しい溶融塩の探索にも応用可能

9

2. 開発アプローチ

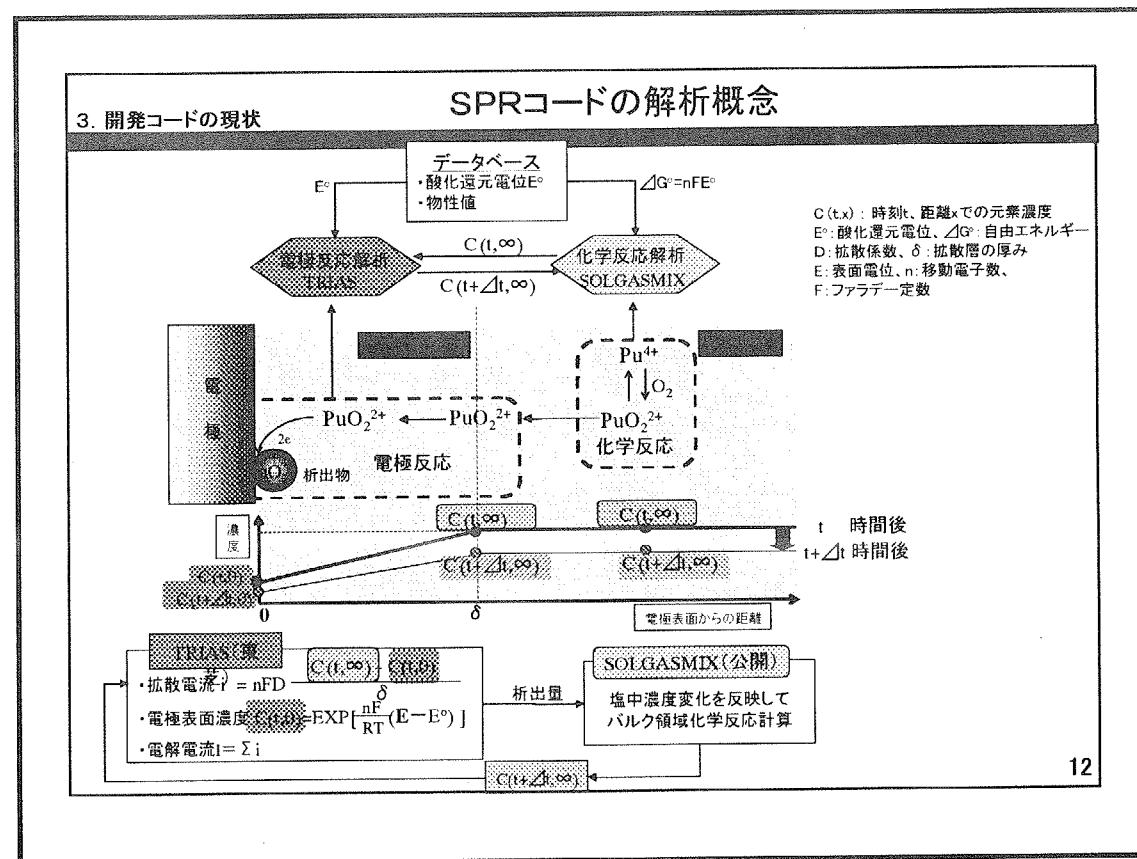
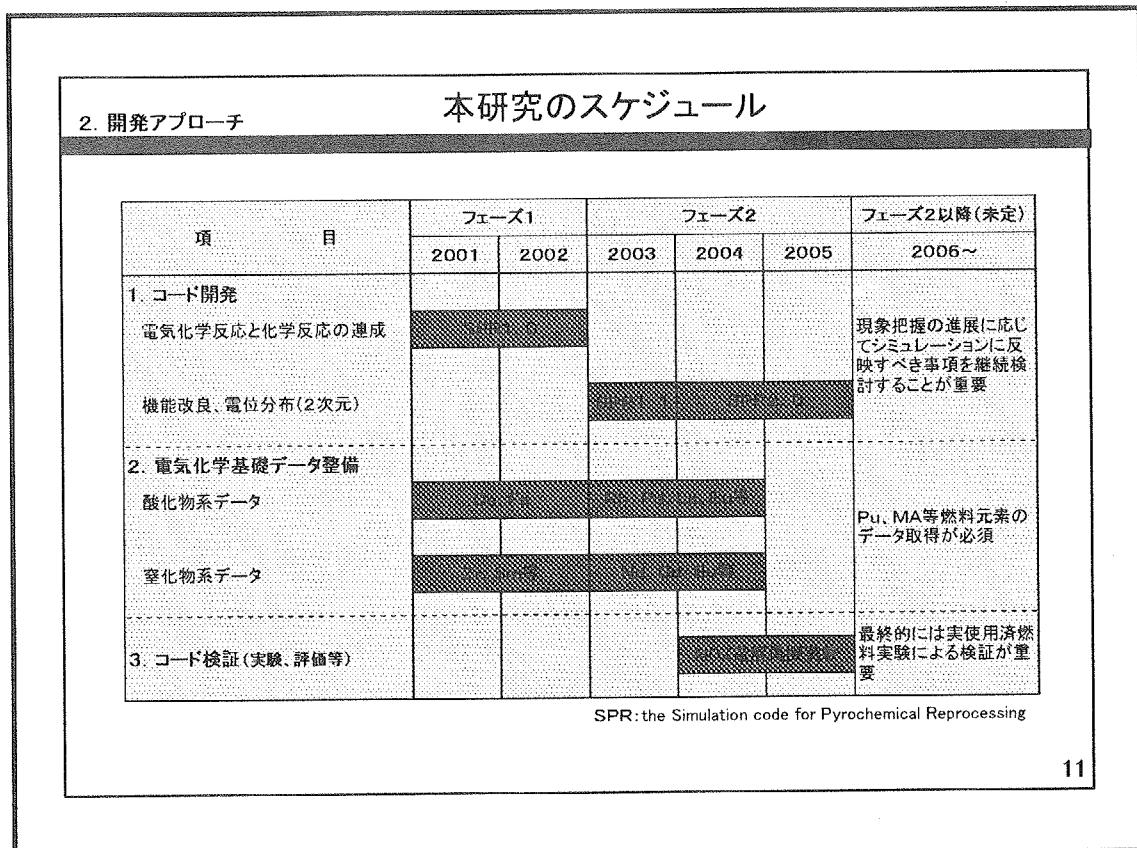
電気化学データ整備: プールベ図

酸塩化物の例
(東北大学／山村研究室)

窒化物の例
(京都大学／伊藤研究室)

- 酸塩化物(酸化物燃料用)や窒化物(窒化物燃料用)を考慮したプールベ図の整備が重要

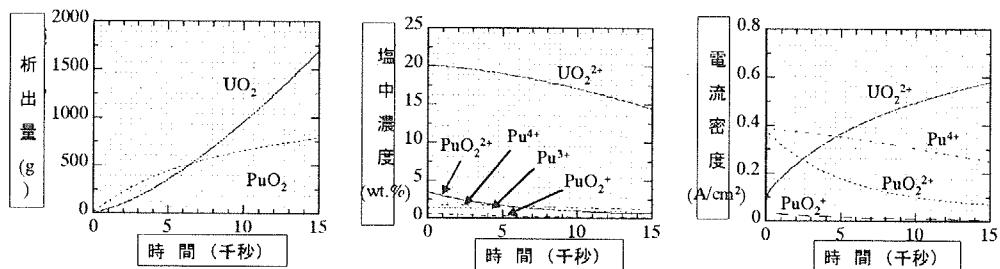
10



3. 開発コードの現状

SPRコード計算例1: MOX電解挙動の例

計算条件
 塩中初期濃度 UO_2^{2+} : 20 wt%、 PuO_2^{2+} : 4 wt%、 Pu^{4+} : 3 wt%
 ガス流量 Ar: 1 L/min、 Cl_2 : 0.3 L/min、 O_2 : 0.1 L/min
 電流密度: 0.9 A/cm²、温度: 650 °C

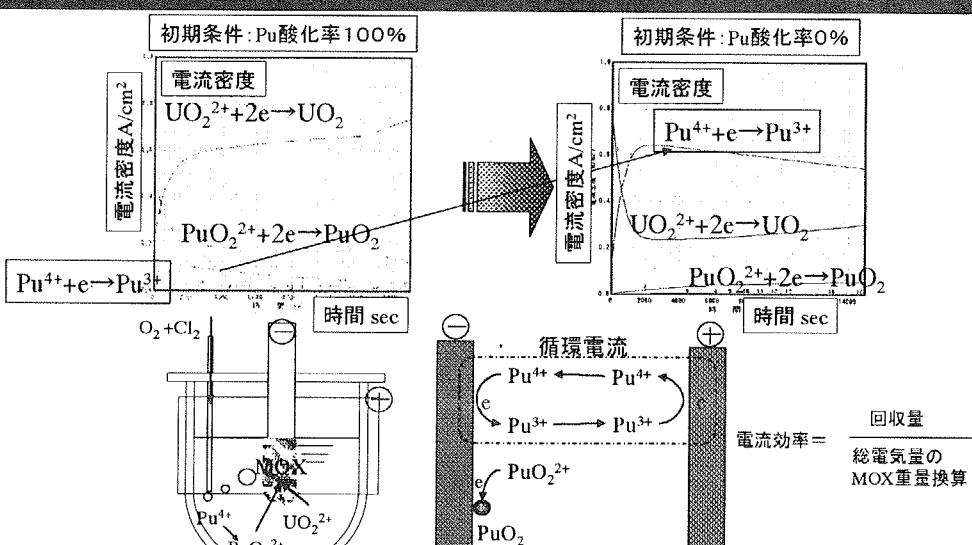


塩中組成とガスとの化学反応と合わせて電解時の挙動が計算可能

13

3. 開発コードの現状

SPRコード計算例2: Pu酸化率の影響

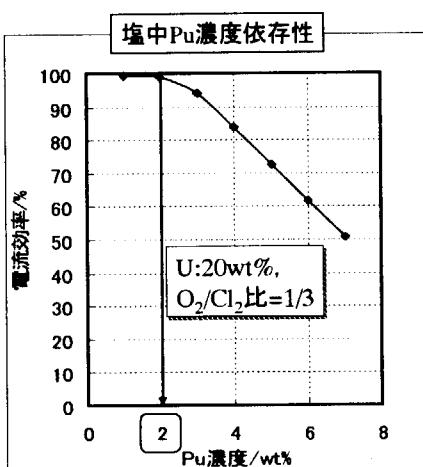


Pu酸化の不足に起因して $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ 循環電流による電流効率が1/2以下に低下

14

3. 開発コードの現状

SPRコード計算例3: 塩中Pu濃度依存性



Pu濃度>2%

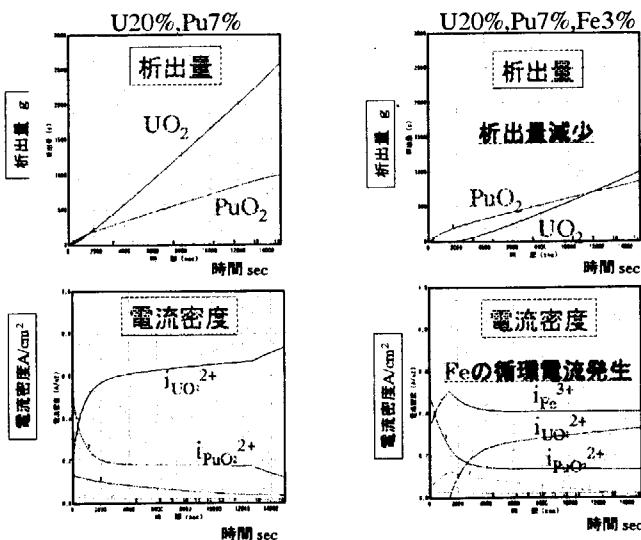
→ Pu⁴⁺/Pu³⁺の循環電流が発生

●Pu濃度2%以上で電流効率は低下

15

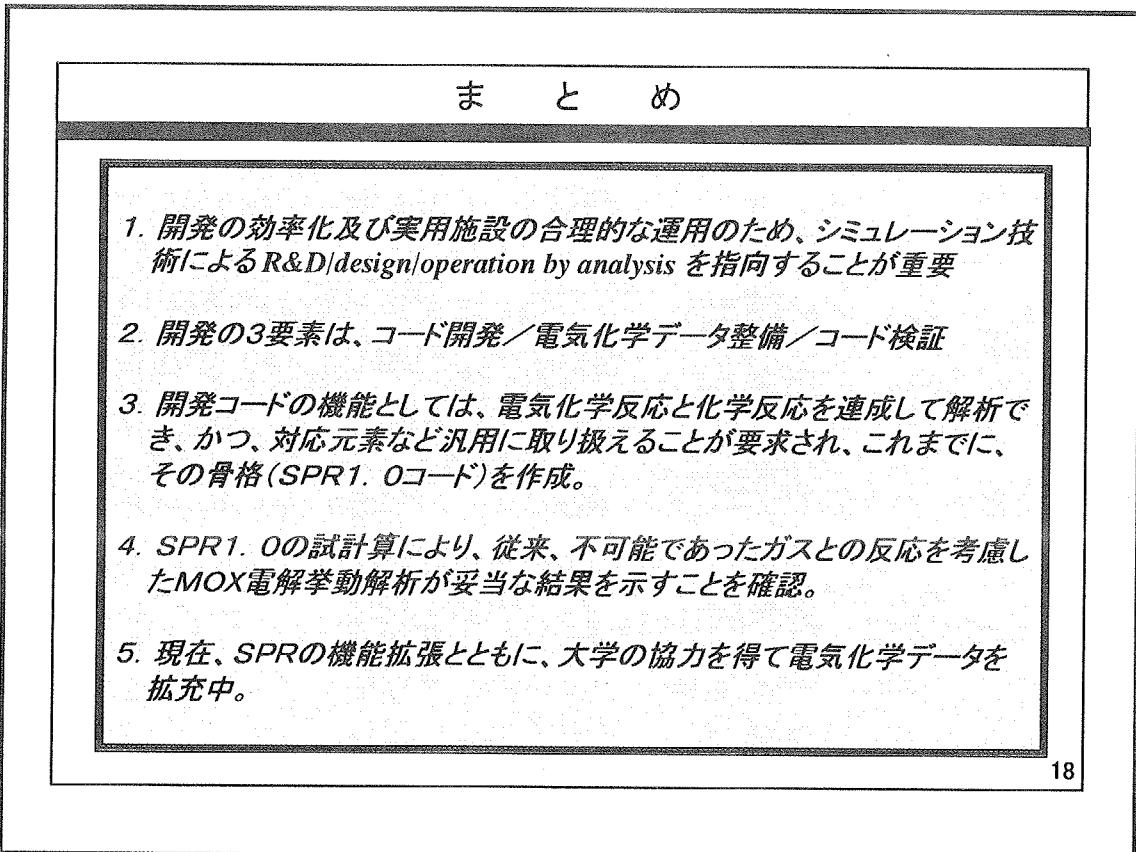
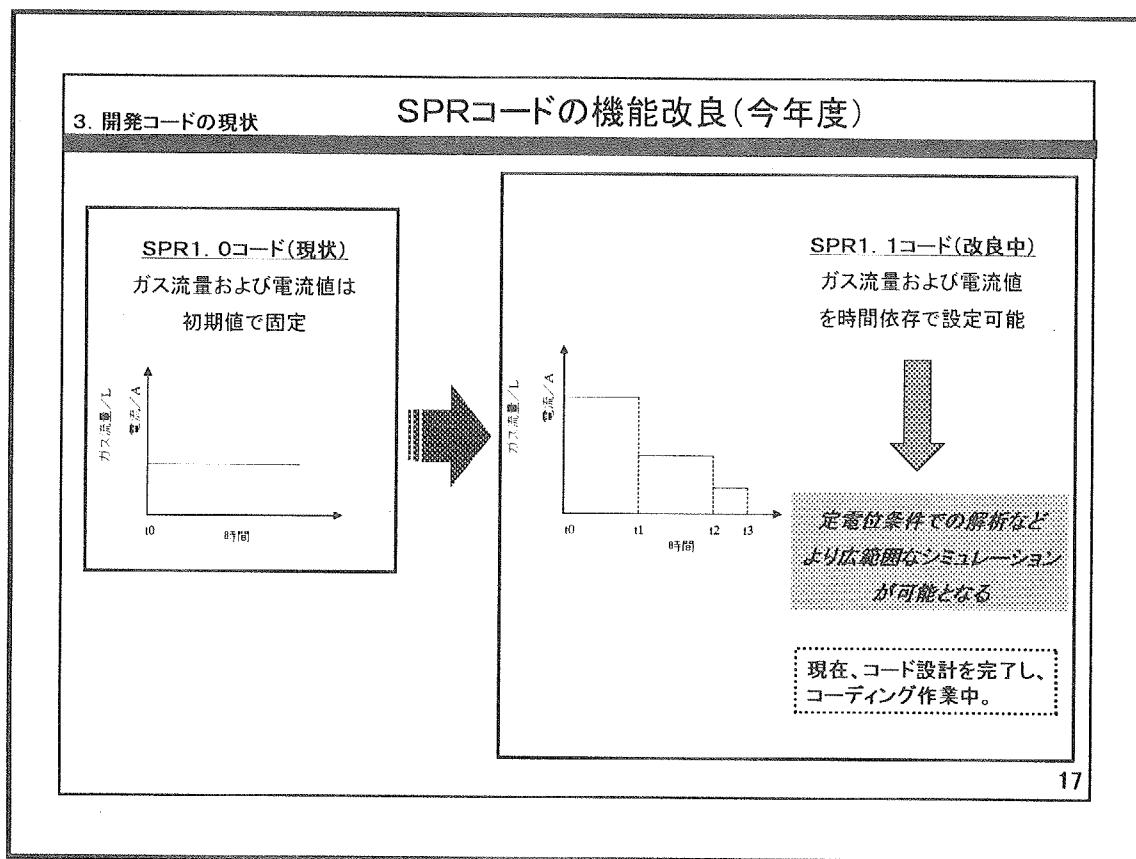
3. 開発コードの現状

SPRコード計算例4: 不純物混入影響



MOX電解時にはFeの混入により電流効率が低下

16



電極境界層内における 析出成分イオン対流拡散の数値解析

Numerical analysis on convective diffusion
of the deposition component cation in a cathode boundary layer

サイル機構・大洗 堀 公明
(株) NESI 河村 拓己

溶融塩技術と計算シミュレーション
(2003.12.16)

1

研究背景

溶融塩技術と計算シミュレーション
(2003.12.16)

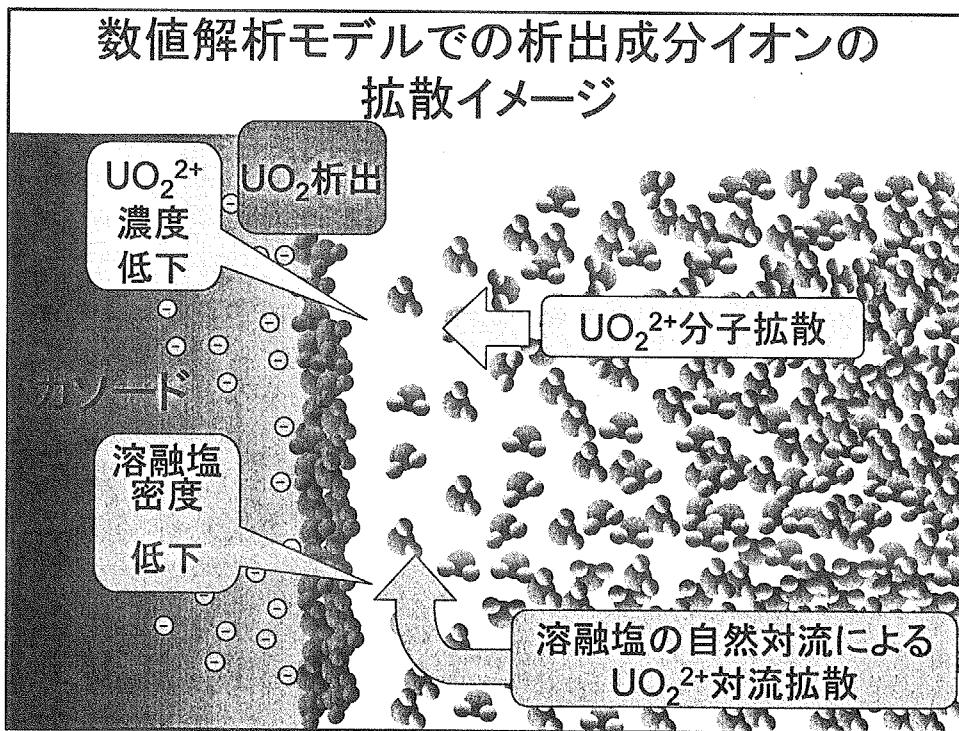
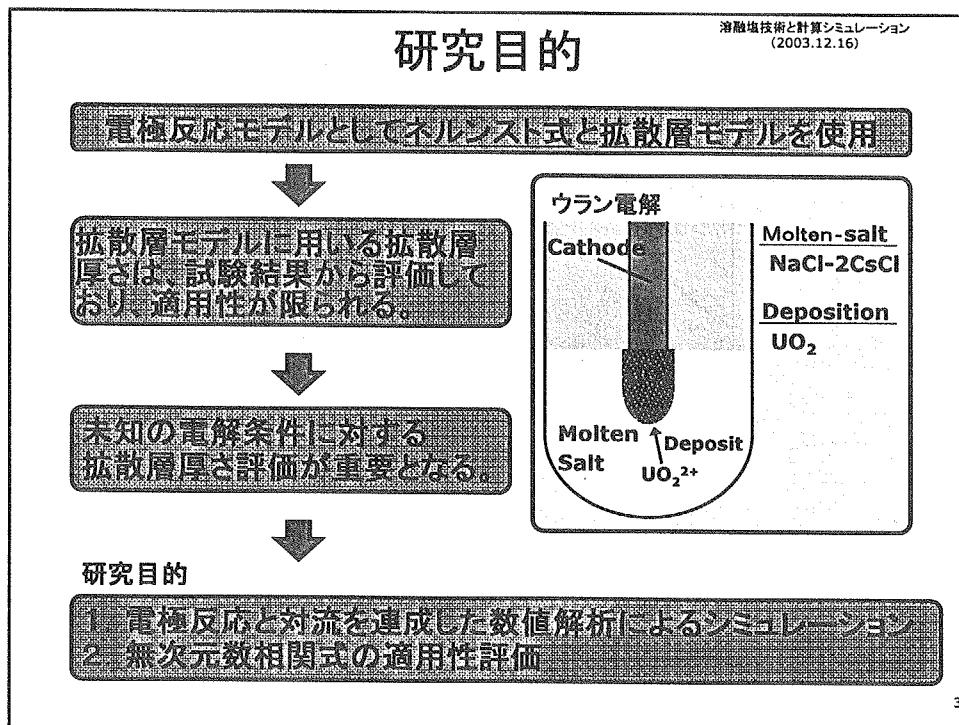
高速増殖炉(FBR)サイクル実用化戦略調査研究における燃料再処理システムの実用化候補概念の一つとして、溶融塩電解を用いた乾式再処理システムの技術的検討が進められている。

電極反応の析出速度は、溶融塩中の析出成分イオンの拡散現象によって律速され、濃度勾配による分子拡散及び溶融塩の流動による対流拡散を考慮した評価が重要。

一方、電極表面近傍の濃度拡散層厚さは数十から数百ミクロン程度と考えられ、濃度分布及び速度分布を測定することは極めて困難である。

詳細なメッシュによる電極反応の数値シミュレーションを実施し、それらの評価手法を検討する。

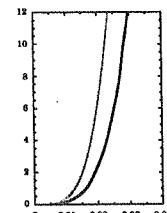
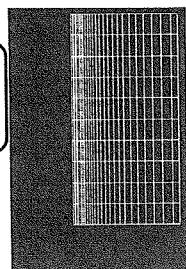
2



本報告のフロー

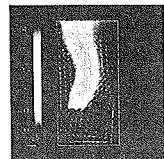
自然対流条件解析

- (1) 電極反応詳細解析モデル
- (2) 自然対流条件解析

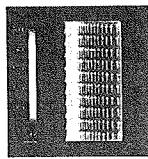


バーリングによる対流条件解析

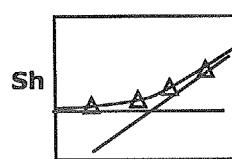
- (1) 修正DFモデルによるバーリング流動解析
- (2) 強制対流を考慮した電極近傍詳細解析



ポイド率&速度分布

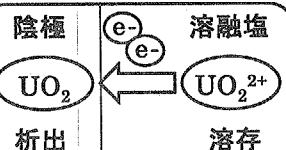


濃度&速度分布



5

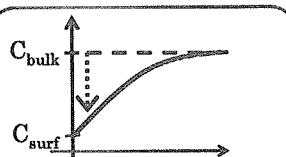
電極反応詳細解析モデルの概要



ネルンスト式

電極反応は析出成分イオンの拡散により律速

電極反応

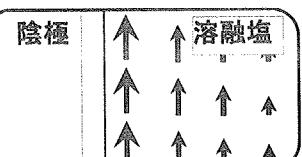


反応成分イオン

濃度拡散

濃度対流拡散方程式

反応成分の濃度分布(分子拡散、対流拡散)を考慮



ナビエ-ストークス方程式

濃度分布に伴う密度差に起因する溶融塩の流動を考慮

自然対流

6

沸騰塩技術と計算シミュレーション
(2003.12.16)

主な構成式

濃度移流拡散方程式

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(uC) + \frac{\partial}{\partial y}(vC) = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) + S$$

ネルンスト式

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_o}{a_r} \rightarrow \gamma_o X_o = \exp \left(\frac{nF}{RT} (E - E^o) \right)$$



陰極電流密度

$$I_d = nF \cdot D \frac{\partial C}{\partial x} = nF \cdot D \frac{C_{surf} - C_{bulk}}{\delta_c}$$

陰極表面反応成分濃度

$$C_{surf} = \frac{X_o}{1 - X_o} \cdot C_{salt}$$

7

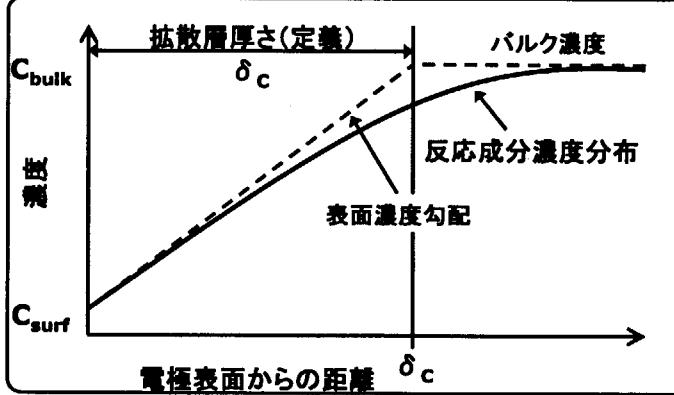
沸騰塩技術と計算シミュレーション
(2003.12.16)

拡散層厚さ(定義)

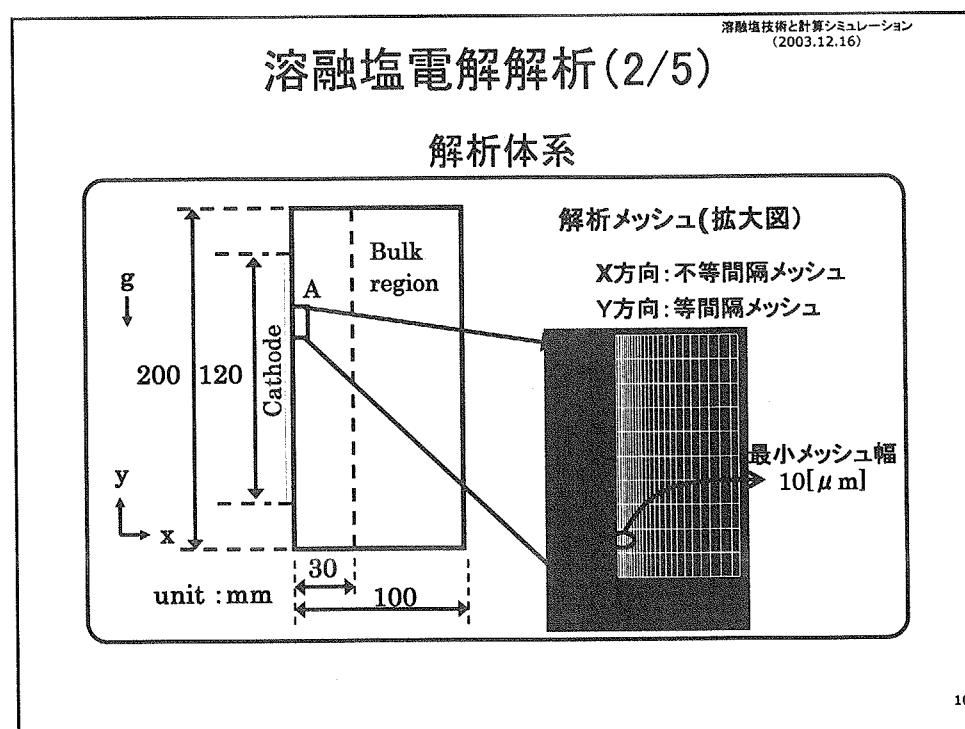
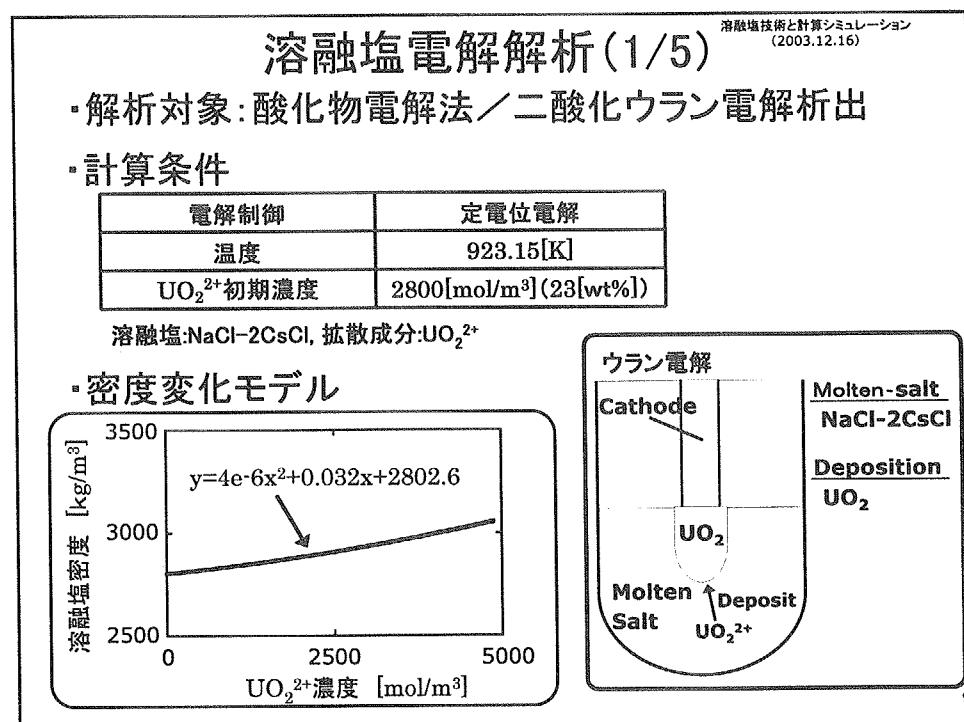
$$I_d = nF \cdot D \frac{\partial C}{\partial x} = nF \cdot D \frac{C_{surf} - C_{bulk}}{\delta_c}$$

数値解析

実験評価等

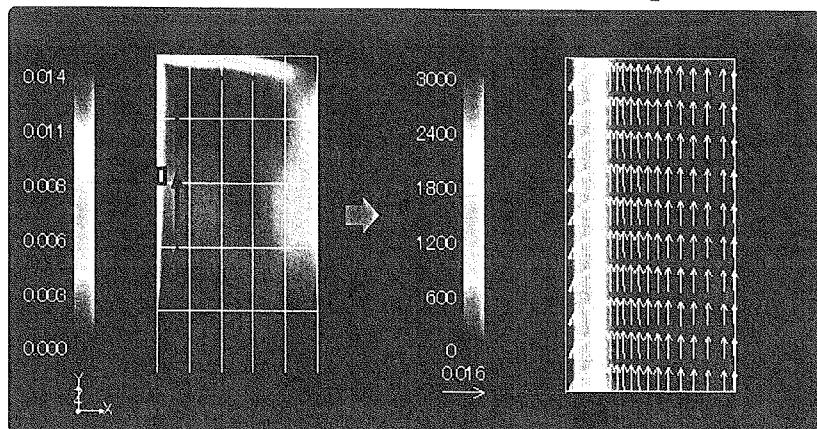


8



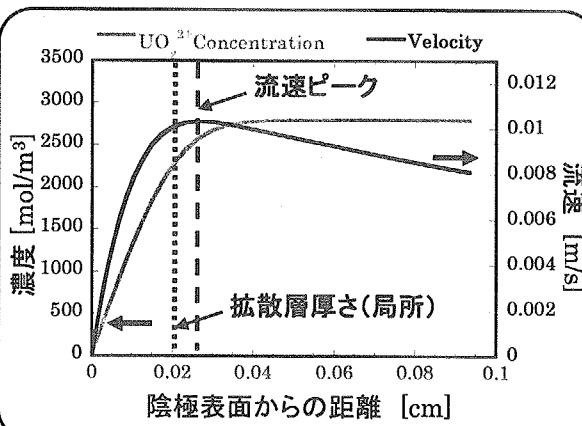
溶融塩電解解析(3/5)

全体の流速分布

局所の流速及び UO_2^{2+} 濃度分布

11

溶融塩電解解析(4/5)

流速と UO_2^{2+} 濃度の水平方向分布

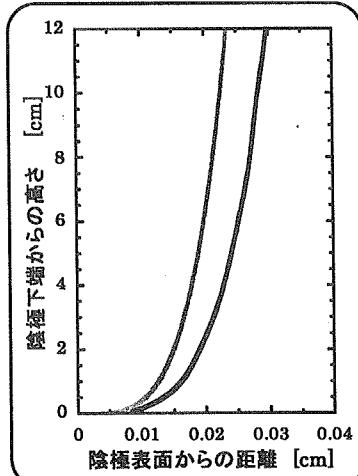
数値解析により、電極反応に伴う陰極表面近傍の詳細な濃度分布を明らかにすることが可能。

拡散層厚さを直接評価

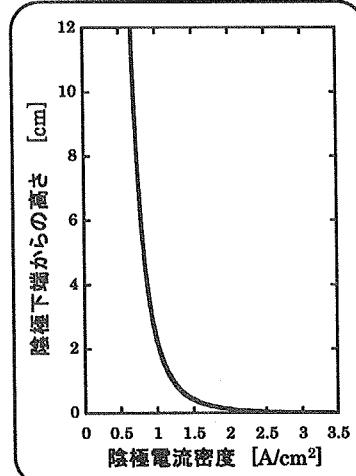
12

溶融塩電解解析(5/5)

拡散層厚さと流速ピーク位置



陰極表面における電流密度分布



13

無次元数評価(1/2)

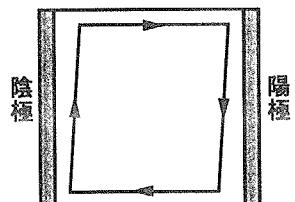
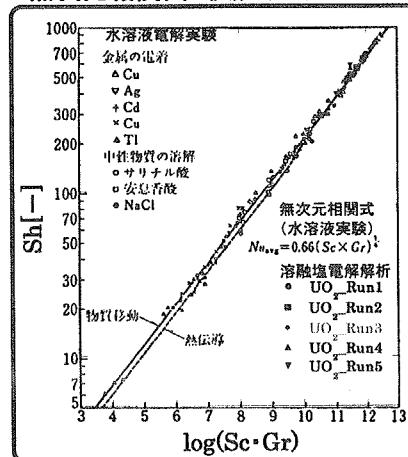
水溶液電解実験と溶融塩電解解析の比較

Sherwood数

$$Sh = \frac{\alpha_D \cdot l}{D} = \frac{l}{\delta_C}$$

無次元相関式 伊藤ら)^{*1}

$$Sh = 0.638 Sc^{1/4} Gr^{1/4}$$

無次元相関図 伊藤ら)^{*1}^{*1}引用:伊藤晴彦、吉沢四郎:電気化学,共立出版(1966-1974)

14

無次元数相関式の適用性評価

一般的に

$$\text{Sherwood数 (Sh)} = \frac{\text{物質伝達係数 } \alpha_D \cdot \text{代表長さ } l}{\text{拡散係数 } D}$$

$$= \frac{\text{代表長さ } l}{\text{拡散層厚さ } \delta}$$

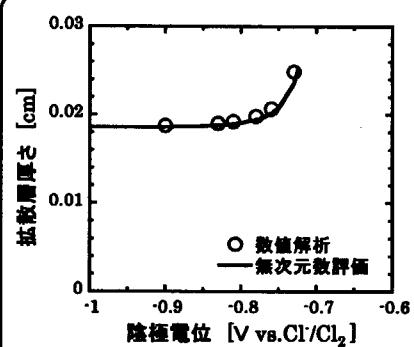
よって、拡散層厚さは、Sh数より算定することができる。

15

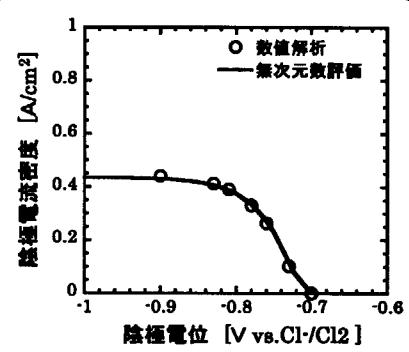
無次元数評価(2/2)

数値解析と無次元数評価モデルの比較

拡散層厚さ



分極曲線



溶融塩数値解析と水溶液無次元数相関式による評価はほぼ一致する。
⇒無次元数相関式による拡散層厚さが可能。

16

溶融塩技術と計算シミュレーション
(2003.12.16)

自然対流条件解析まとめ

電極反応と対流拡散を連成した数値解析による拡散層厚さの評価

- 電極反応と反応成分イオンの対流拡散、溶融塩の自然対流を連成させた詳細解析により、拡散層厚さを評価可能。
- 本条件で拡散層厚さは $100 \mu\text{m} \sim 250 \mu\text{m}$ 程度であり、速度境界層よりも薄く形成され、軸方向に分布を有する。

物質伝達における無次元数による拡散層厚さ評価の検討

- 拡散層厚さについて、数値解析による評価と自然対流物質伝達に関する無次元数相関式による評価が一致することから、無次元数評価モデルの適用性が明らかになった。



拡散層厚さについて解析的な評価が可能な見通しを得た。

17

溶融塩技術と計算シミュレーション
(2003.12.16)

2. バブリングによる対流条件解析

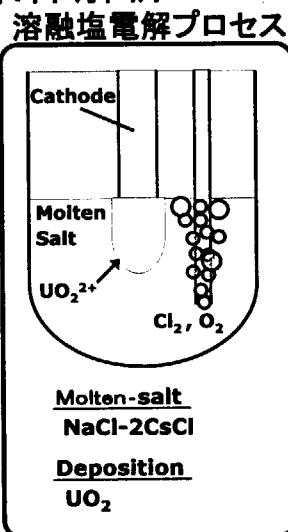
溶融塩電解による析出量を評価する観点から、反応物質の電極表面への物質伝達評価が重要。



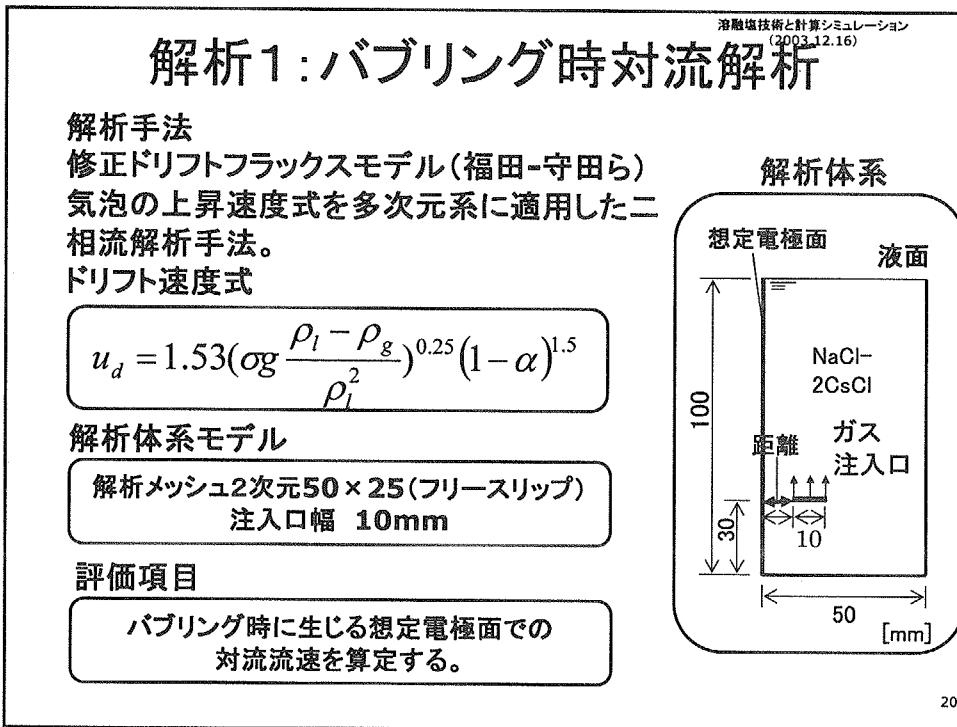
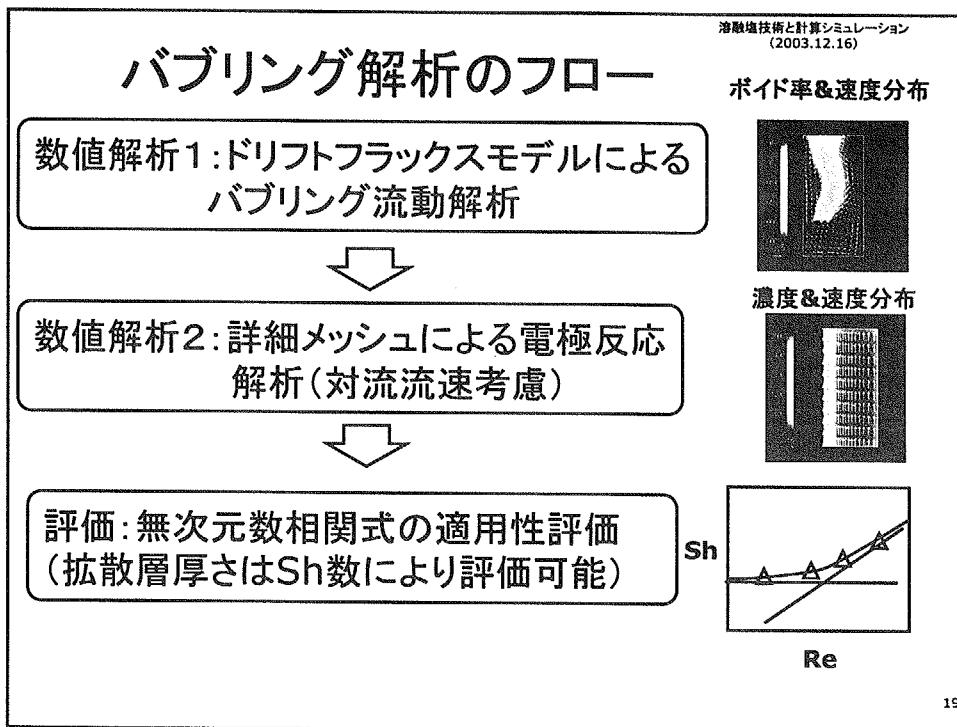
物質伝達は、溶融塩中のイオンの拡散現象が律速しており、溶融塩の対流が影響を及ぼす。



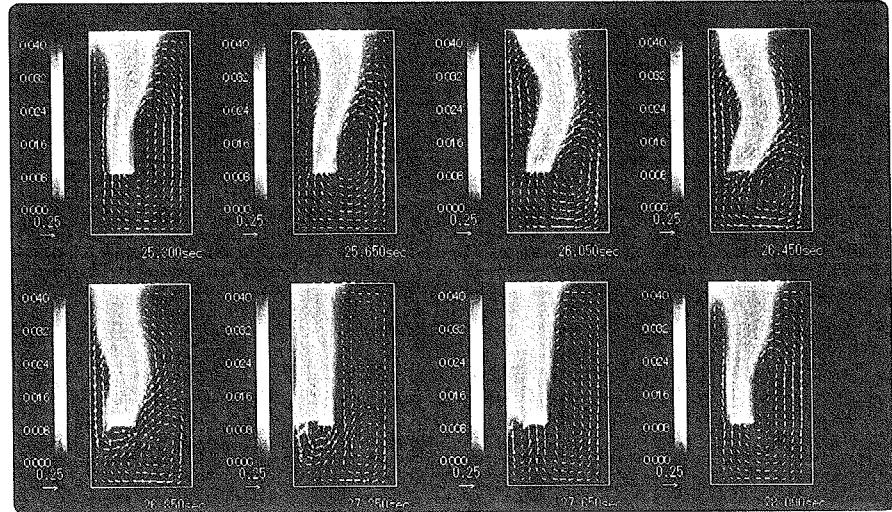
バブリングによる強制対流が存在する場合の電極反応について、数値解析を実施し既存の物質伝達相関式の適用性を検証。



18



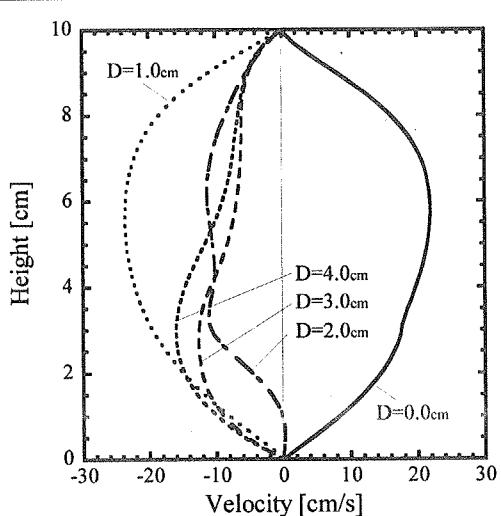
解析1：解析結果

左壁と距離のあるケース($D=1.0\text{cm}$)

21

解析1：解析結果

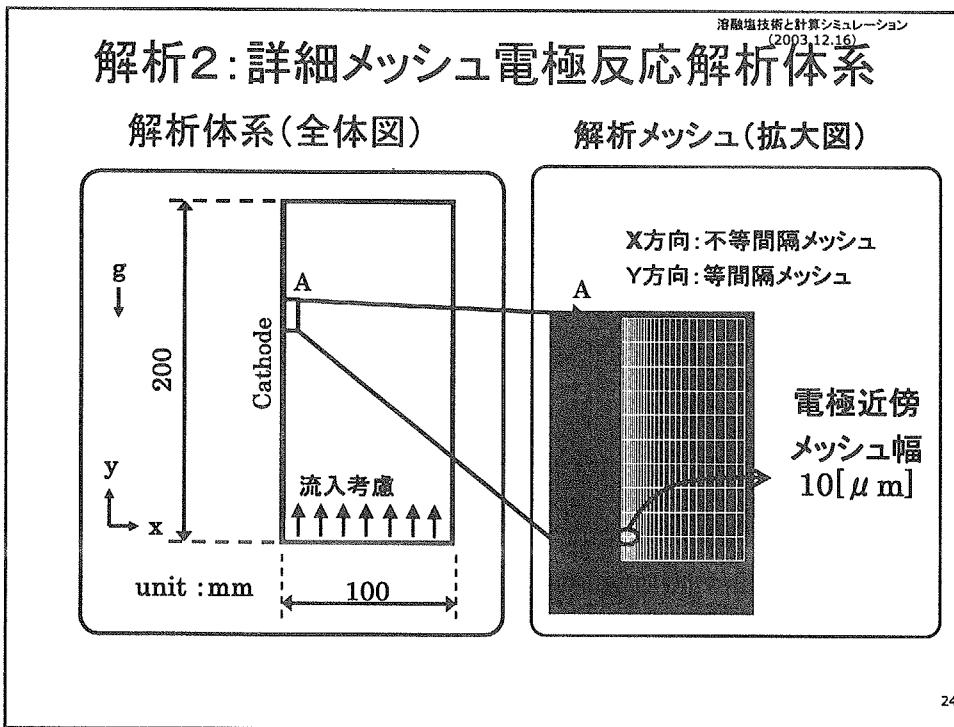
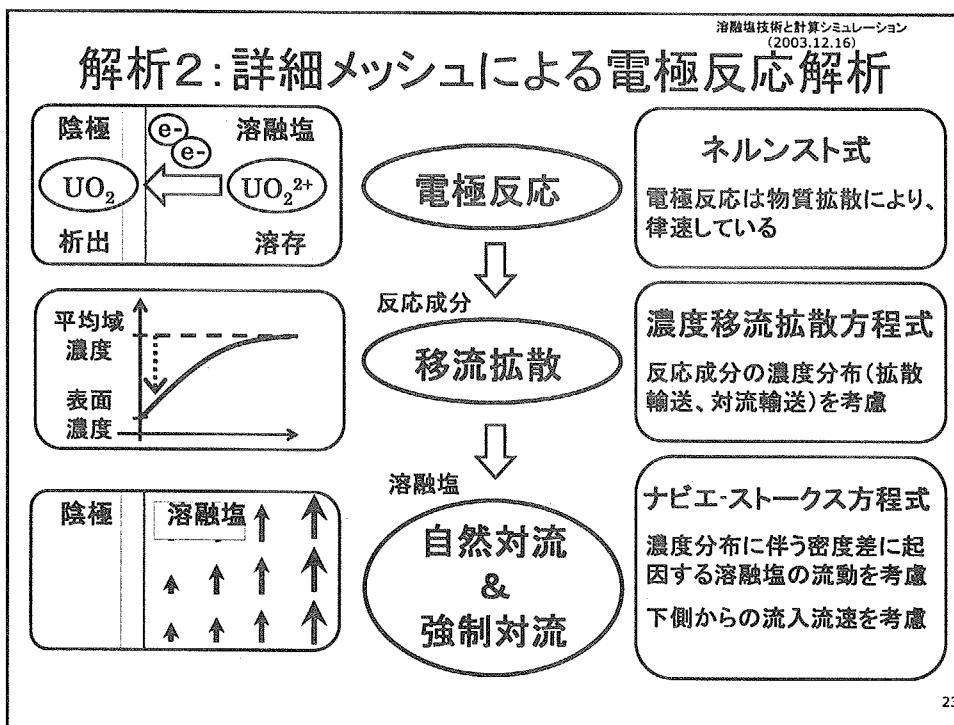
壁面近傍の時間平均流速



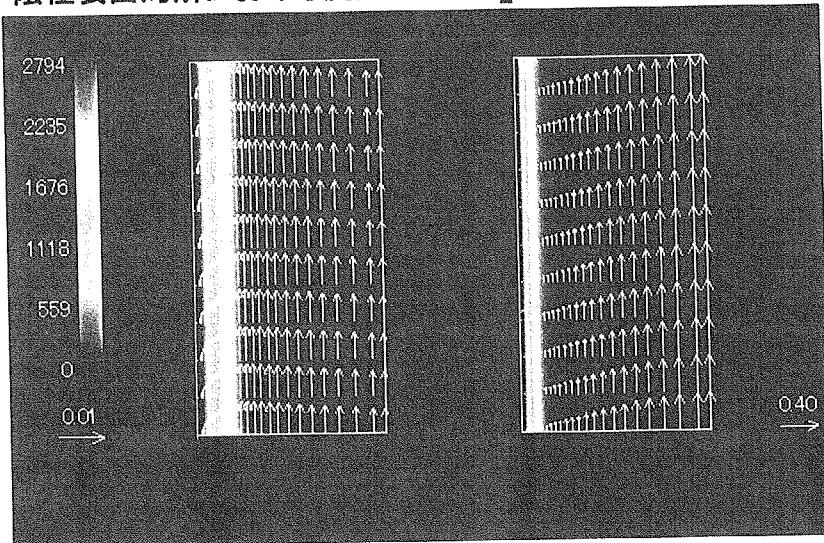
バーリングによって、
概ね $0.1\sim0.3\text{m/s}$ 程度
の対流流速が発生する。

バーリング位置が
電極から離れた場合、
電極表面では下降流速
が生じる。

22



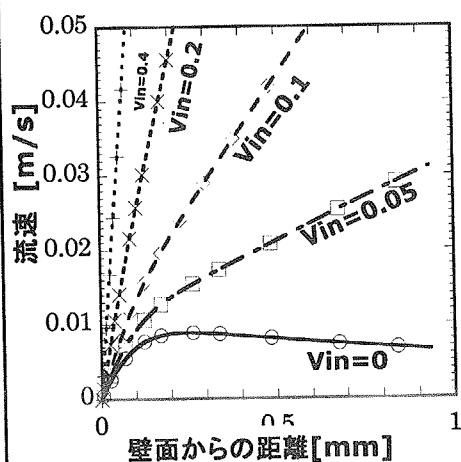
解析2: 解析結果1

陰極表面局所における流速及び UO_2^{2+} 濃度分布例

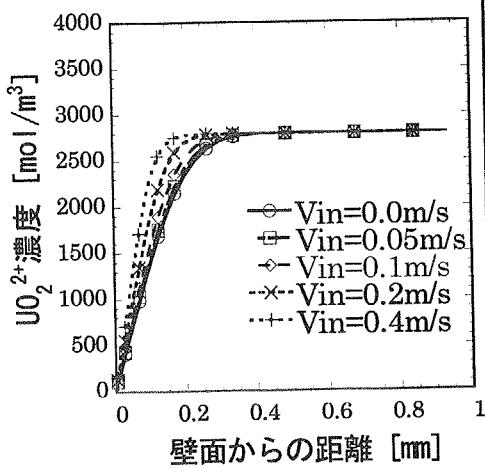
25

解析2: 解析結果2

流速分布



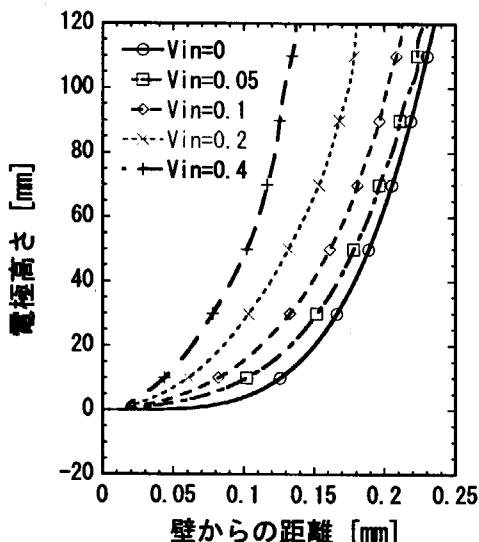
濃度分布



26

解析2: 解析結果3

拡散層厚さ



27

共存対流領域でのSh数

バーリングによる対流流速0.1~0.3m/sは、
自然対流と強制対流が共存する対流領域に相当。

熱伝達とのアナロジから、共存対流領域の
物質伝達に対する無次元数相関式として
以下の適用を提案。

共存対流: $Sh_{Mix} = [Sh_N^3 + Sh_F^3]^{1/3}$

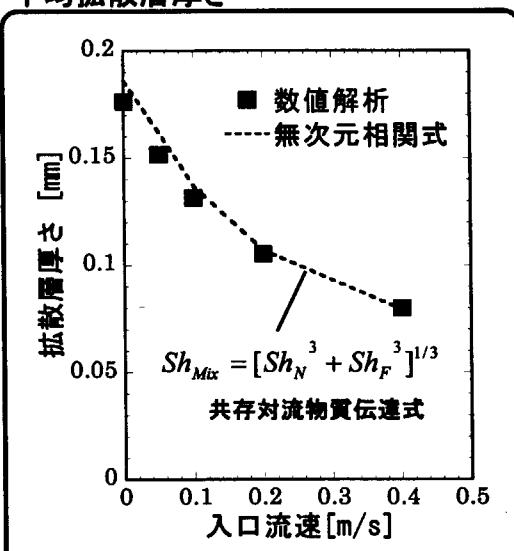
自然対流: $Sh_N = 0.638 Sc^{1/4} Gr^{1/4}$

強制対流: $Sh_F = 0.678 Sc^{1/3} Re^{1/2}$

28

無次元数相関式の適用性評価1

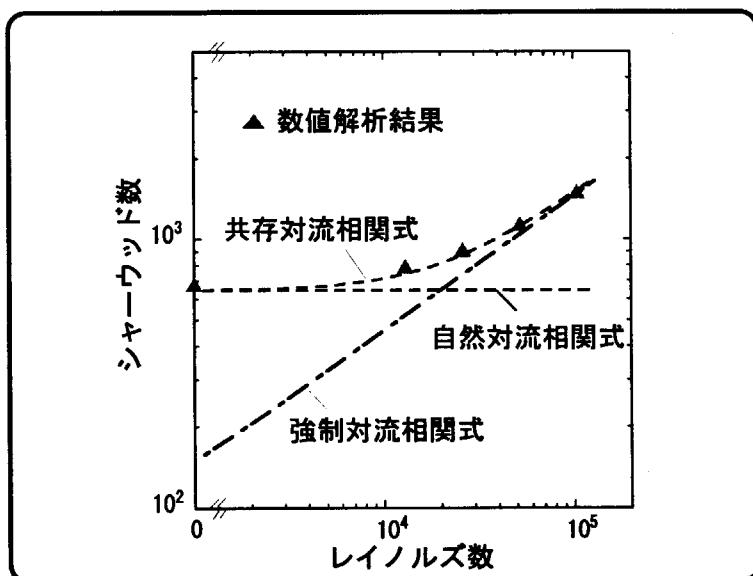
平均拡散層厚さ



無次元数相関式によって得られた拡散層厚さは、数値解析結果の拡散層厚さと概ね一致する。

29

無次元数相関式の適用性評価2



30

バーリング条件解析まとめ

- 溶融塩電解を対象として、修正ドリフトフラックスモデルによるバーリング解析、及び、その対流を考慮した詳細メッシュによる電極反応解析を実施した。その結果、以下の知見が得られた。
 1. バーリングによる対流流速は、0.1~0.3m/s程度である。
 2. 強制的な対流の存在によって拡散層厚さは薄くなり、電解電流密度は大きくなる。
 3. 数値解析結果の拡散層厚さは、提案した共存対流の無次元数相関式によって予測可能である。

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·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
功率、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	ファラード	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	°C	
光束度	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
トントン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

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

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

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

(注)

- 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。
- 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。
- barは、JISでは流体の圧力を表す場合に限り表2のカテゴリに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリに入れている。

換算表

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

$$\text{粘度 } 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}(N\cdot\text{s}/\text{m}^2) = 10 \text{ P(ボアズ)}(\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s}))$$

$$\text{動粘度 } 1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St(ストークス)}(\text{cm}^2/\text{s})$$

圧力	MPa(=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
力	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	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft · lbf	eV	1 cal = 4.18605 J(計量法)
1	0.101972	2.77778 × 10 ⁻⁷	0.238889	9.47813 × 10 ⁻⁴	0.737562	6.24150 × 10 ¹⁸	= 4.184 J(熱化学)	
9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	6.12082 × 10 ¹⁹	= 4.1855 J(15 °C)	
3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵	1	8.59999 × 10 ⁶	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	2.24694 × 10 ²⁵	= 4.1868 J(国際蒸気表)	
4.18605	0.426858	1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	2.61272 × 10 ¹⁹	仕事率 1 PS(仮馬力)	
1055.06	107.586	2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 ²¹	= 75 kgf·m/s	
1.35582	0.138255	3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	8.46233 × 10 ¹⁸	= 735.499 W	
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		

放射能	Bq	Ci	吸収線量	Gy	rad
1	2.70270 × 10 ⁻¹¹		1	100	
3.7 × 10 ¹⁰	1		0.01	1	

照射線量	C/kg	R
2.58 × 10 ⁻⁴	1	3876

線量当量	Sv	rem
0.01	1	100

(86年12月26日現在)

R100

古紙配合率100%
白色度70%再生紙を使用しています