

JAERI-Conf

2005-008



JP0550534



## 第4回「溶融塩技術と計算シミュレーション」ワークショップ論文集

2004年12月20日、東海研究所、東海村

2005年9月

アクチノイド科学研究グループ

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、お申し越し下さい。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料  
センター(〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内)で複写による実費  
頒布を行っております。

This report is issued irregularly.

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

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2005

編集兼発行 日本原子力研究所

## 第4回「溶融塩技術と計算シミュレーション」ワークショップ論文集

2004年12月20日、東海研究所、東海村

日本原子力研究所東海研究所物質科学部研究部

アクチノイド科学研究グループ

(2005年6月9日受理)

この報告書は、2004年12月20日に日本原子力研究所(JAERI)の東海研究所で開催された第4回「溶融塩技術と計算シミュレーション」ワークショップの講演報文集である。

このワークショップの目的は、国内の専門家間で溶融塩技術と計算シミュレーションに関する情報及び意見を交換し、この研究分野での現状、将来の研究について議論することにある。

講演発表は14件（基調講演1件含む）であり、ワークショップ参加者は約55名であった。

本報文集はこれら発表論文を収録するとともに、パネルディスカッションの議事録をまとめたものである。

**Proceedings of the 4<sup>th</sup> Workshop  
on Molten Salts Technology and Computer Simulation**

December 20, 2004, JAERI, Tokai, Japan

(Ed.) Research Group for Actinides Science

Department of Materials Science

Tokai Research Establishment

Japan Atomic Energy Research Institute

Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received June 9, 2005)

This report is the Proceedings of the 4<sup>th</sup> Workshop on Molten Salts Technology and Computer Simulation, which was held on December 20, 2004, at Tokai Research Establishment of Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI).

The purpose of this workshop is to exchange information and views on molten salts technology and computer simulation among the specialists from domestic organizations, and to discuss the recent and future research status for this research field. The intensive discussion was made among approximately 55 participants. The presentations were 14 papers including one keynote lecture.

Keywords: Molten Salt, Computer, Simulation, Pyrochemical Process

## 目 次

1.はじめに .....	1
2.講演論文 .....	3
2.1 乾式再処理プロセスのシミュレーション .....	3
2.1.1 分子動力学法による混合系融体のシミュレーションと乾式再処理 シミュレーション .....	5
岡本芳浩、湊 和生 (JAERI)、Paul A. Madden (オックスフォード大、英国)	
2.1.2 乾式再処理シミュレーション技術開発の現状 .....	10
有江和夫、川辺晃寛、藤田玲子 (東芝)	
山村力、佐藤譲 (東北大)、後藤琢也 (京都大)、湊和生 (JAERI)	
登坂郁夫 (東北電力)、天野治 (東京電力)、山本一彦 (日本原子力発電)	
2.1.3 溶融塩電解槽における $U_0$ 偏析挙動の評価 .....	16
岡村信生、小泉健治、鷺谷忠博、青瀬晋一 (JNC)	
2.1.4 シミュレーションによる溶融塩電解除染条件の検討 .....	20
天本一平、佐藤浩司 (JNC)	
川辺晃寛、藤田玲子 (東芝)、寺井隆幸 (東京大)	
2.2 乾式再処理のための基礎 .....	31
2.2.1 Ce-O-Cl および Rh-O-Cl の電気化学挙動 .....	33
山村 力 (東北大)	
2.2.2 溶融塩化物中での窒素電極反応 .....	42
後藤琢也 (京都大)	
2.2.3 ディファレンシャルパルスボルタンメトリーによる NaCl-2CsCl 中の サマリウムイオン濃度測定 .....	48
永井崇之 (JNC)	
2.2.4 溶融 NaCl-2CsCl 系でのプルトニウムの吸光分光測定 .....	53
白井 理、上原章寛、藤井俊行、山名 元 (京都大)	
永井崇之、明珍宗孝 (JNC)	
2.3 乾式再処理プロセス試験の進展 .....	57
2.3.1 FBR サイクルの実用化戦略調査研究における先進再処理技術の 中間評価について .....	59
佐藤浩司 (JNC)	
2.3.2 金属電解法再処理技術開発の現状について .....	67
横尾 健 (CRIEPI)	

2.3.3 酸化物電解法乾式再処理技術開発の現状について	71
明珍宗孝 (JNC)	
2.3.4 フッ化物揮発法を導入した再処理技術開発の現状について	
一次世代高経済性ハイブリッド再処理システム「FLUOREX 法」の開発状況一	76
河村文雄 (日立製作所)	
2.3.5 窒化物燃料の乾式再処理技術開発の現状について	84
荒井康夫 (JAERI)	
<b>2.4 基調講演</b>	
乾式再処理研究開発をどのように進めるか	
— 乾式再処理技術の今日的意義とネットワーク —	89
天野 治 (東京電力)	

**付録**

A.1 プログラム	97
A.2 参加者リスト	99
A.3 パネルディスカッション議事録	101
A.4 講演 OHP 集	109

## Contents

<b>1. Introduction</b>	1
<b>2. Presented Papers</b>	3
<b>2.1 Simulation Study on Pyrochemical Reprocessing</b>	3
2.1.1 Simulations of Mixture Melts by Molecular Dynamics Method and of Pyroehmical Reprocessings	5
Yoshihiro OKAMOTO, Kazuo MINATO (JAERI), Paul A. Madden (Univ. of Oxford,)	
2.1.2 Status of the Development on Simulation Technology for Pyrochemical Reprocessing	10
Kazuo ARIE, Akihiro KAWABE, Reiko FUJITA (TOSHIBA), Tsutomu YAMAMURA, Yuzuru SATO (TOHOKU Univ.), Takuya GOTO (KYOTO Univ.), Kazuo MINATO (JAERI), Ikuo TOSAKA (TOHOKU-EPCO), Osamu AMANO (TEPCO), Kazuhiko YAMAMOTO (JAPC)	
2.1.3 Evaluation of UO <sub>2</sub> Electrolytic Deposit on Cathode in Molten Salt Electrolysis	16
Nobuo OKAMURA, Kenji KOIZUMI, Tadahiro UGUISUDANI, Shinichi AOSE (JNC)	
2.1.4 Study on Operational Condition of Electro-decontamination by Computer Simulation	20
Ippei AMAMOTO, Koji SATO (JNC), Akihiro KAWABE, Reiko FUJITA (TOSHIBA), Takayuki TERAI (Univ. of Tokyo)	
<b>2.2 Basic Study on Pyrochemical Reprocessing</b>	31
2.2.1 Electrochemical Properties of Ce-O-Cl and Rh-O-Cl Systems	33
Tsutomu YAMAMURA (TOHOKU Univ.)	
2.2.2 Nitrogen Gas Electrode Reaction in Molten Chlorides	42
Takuya GOTO (KYOTO Univ.)	
2.2.3 Concentration of Samarium Ion in NaCl-2CsCl Molten Salt by Differential Puls Boltammetory	48
Takayuki NAGAI (JNC)	
2.2.4 Absorbance of Plutonium in NaCl—2CsCl Molten Salt	53
Osamu SHIRAI, Akihiro UEHARA, Toshiyuki FUJII, Hajimu YAMANA (KYOTO Univ.)	
Takayuki NAGAI, Munetaka MYOCHIN (JNC)	
<b>2.3 Advance in Pyrochemical Reprocessing</b>	57
2.3.1 Interim Evaluation of Advanced Reprocessing Technology in the Phase-II of the Feasibility Study on Commercialization of FBR Cycle Systems	59
Koji SATO (JNC)	
2.3.2 R&D Status of Metal Electro-refining Reprocessing Technology	67
Ken YOKOO (CRIEPI)	
2.3.3 R&D Status of Oxide Electro-refning Reprocessing Technology	71

Munetaka MYOCHIN (JNC)

2.3.4 Present Status for the Development of Reprocessing Technology with Fluoride Volatility Method.....	76
---	----

Fumio KAWAMURA (HITACHI)

2.3.5 Status of the Development on Pyrochemical Reprocessing Technology for Nitride Fuels..	84
---	----

Yasuo ARAI (JAERI)

#### 2.4 Keynote Lecture

How to Manage the R&D of Dry Reprocessing ?

- Nowadays Needs and Network Buildings for Dry Reprocessing Technology - .....	89
Osamu AMANO (TEPCO)	

#### Appendix

A.1 Program .....	97
A.2 List of Participants .....	99
A.3 Minutes of Panel Discussion .....	101
A.4 OHP Collection .....	109

## 1.はじめに

日本原子力研究所（原研）は、次世代の燃料リサイクル技術として注目されている乾式再処理技術に関する基礎的研究を実施している。この乾式再処理技術は、湿式法に比較して処理プロセスが単純なため、設備の小型化や分散設置が可能となることから大幅な経済性向上が期待できるほか、使用済み燃料中に含まれる少量のアメリシウム、キュリウム等の高放射性のマイナーアクチノイド元素も同時に回収するため、核拡散抵抗性にも優れた再処理技術として世界各国で盛んにその開発が進められている。将来における、新しい原子力システムに柔軟に対応していくうえで、燃料サイクルにおける複数の選択肢の一つとして、乾式技術の研究開発は重要と言える。

こうした背景の中、この分野の研究を今後より一層発展させ、産学官の連携を効率的に進めるとともに、関連研究者が一堂に会して研究開発の現状を発表し、お互いの研究成果を今後の研究に反映させることを目的として、平成13年7月に第1回「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・東海研にて開催され、本ワークショップは第4回目であり、原研物質科学部アクチノイド科学研究グループ主催、核燃料サイクル開発機構及び日本原子力学会「再処理・リサイクル部会」との共催で、平成16年12月20日に原研・東海研にて開催され、55名の参加者があった。た。本ワークショップでは、「乾式再処理プロセスのシミュレーション」、「乾式再処理のための基礎」及び「乾式再処理プロセス試験の進展」の3つのセッションで13件、また「乾式再処理技術の今日的意義とネットワーク」と題する基調講演1件の計14件の講演があった。さらに、基調講演に引き続いて、「乾式再処理研究開発をどのように進めるか」をテーマにパネルディスカッションがあり、約1時間にわたって横断的かつ忌憚のない議論が行われた。

本ワークショップでは、乾式再処理技術開発に関して基礎から応用までの広範囲な最新の研究成果が示され、この分野における着実な進展が見られた。また、乾式再処理技術開発における産学官の連携の必要性を改めて認識させるとともに、今後における研究のさらなる発展が期待できた。

This is a blank page.

## 2. 講演論文

### 2.1 乾式再処理プロセスのシミュレーション

This is a blank page.



## 2.1.1

# 分子動力学法による混合系融体のシミュレーションと 乾式再処理シミュレーション

(日本原子力研究所) 岡本芳浩、湊 和生  
(オックスフォード大学) Paul A. Madden

乾式再処理における電解挙動を把握するための研究として、分子動力学法を用いたアルカリ混合塩化物融体のシミュレーション、乾式再処理シミュレーションソフト SPR による MOX 共析の電解条件の解析を実施した。分子動力学計算では、アルカリ混合塩化物融体のモデルを確立し、同融体中の金属イオンの挙動解析を実施した。それらの計算から拡散係数などを取得し、乾式再処理シミュレーションソフト SPR による MOX 共析の解析に使用した。

### 1. 緒言

これまで、X 線回折データをもとに主に  $\text{LaCl}_3$  など単体の溶融塩を対象に分子動力学(MD) 計算を行い[1]、構造的特徴と物性の相関関係を調べてきた。最近、混合系融体の構造解析に有効な放射光 XAFS によるデータ取得が進み、混合による構造変化を明瞭に把握できるようになり[2]、単体とは異なる構造を示す系が見られることが分った。そこで、これらの構造情報をもとに MD 計算を単体から混合系融体へと拡張することを試みた。また、将来 MD 計算と密接に組み合わせて使用することを想定して、乾式再処理シミュレーションソフト SPR による解析を進めた。

### 2. 計算方法

#### (1) 分子動力学計算

$\text{LaCl}_3\text{-KCl}$ 、 $\text{LiCl-KCl}$ 、 $\text{LaCl}_3\text{-LiCl-KCl}$  及び  $\text{NaCl-CsCl}$  混合系を対象とした。 $\text{LaCl}_3$  については、我々が提案した相互作用ポテンシャルモデル[3]を使い、他については Tosi と Fumi によるポテンシャルパラメーター[4]を用いた。しかし、 $\text{LiCl}$  については、溶融状態で正しい物性値を与えないことが分っているので、新たに提案されたモデル[5]を使用した。

$\text{LaCl}_3\text{-KCl}$  系は、 $\text{LaCl}_3$  が 100%、50%、25%、15% 及び 5% の各濃度について対象とした。使用した基本セルは、548 個のイオンを立方体に格納したものである。 $\text{LiCl-KCl}$  系は、432 個のイオンを用い、 $\text{LiCl}$  が 75%、58.8%、25% の各濃度について対象とした。 $\text{LaCl}_3\text{-LiCl-KCl}$  系は、 $\text{LiCl-KCl}$  共晶組成に 5% の  $\text{LaCl}_3$  を加えたケースのみを扱った。このほか、 $\text{NaCl-CsCl}$  共晶組成について計算を行った。

計算は、まずランダムに並べられたイオンを、3000K でアニールして、その後目的温度に冷却した。さらに、等圧 MD 計算により系を十分緩和した後に、構造や物性の情報を取得した。構造情報では、動径分布関数、配位数、配位構造の緩和を見る cage 相関関数を算出

した。物性では、拡散係数、電気伝導度、粘性率を求めた。これらの情報は、MD 計算の統計量で 100 万ステップの積算から得た。

## (2)乾式再処理シミュレーション

乾式再処理シミュレーションソフト SPR のバージョン 1.1 (以下 SPR1.1) [6]を使用した。計算の対象は、酸化物燃料の MOX 共析電解とした。電解浴は、NaCl-2CsCl 混合塩、電解温度は 893K とした。SPR1.1 の入力パラメーターを振ることによって、析出量と Pu 富化度の最適条件探索へ利用できるかを試した。定量的な解析が必要になるので、まず SPR1.1 上で適当な条件を見出し、それを標準ケースとして、そこから電解時の電流、ガス流量を変えて計算を行った。拡散係数については、電解浴である NaCl-2CsCl 混合系融体の MD 計算を行い、その値を参考にして決定した。

## 3. 結果

### (1)混合アルカリ塩化物の分子動力学計算

#### (a)LaCl<sub>3</sub>-KCl 系

まず、我々が提案した LaCl<sub>3</sub> の相互作用モデルを使い、構造情報が豊富な KCl との混合系の計算から着手した。図 1 に最近接の La-Cl 対の配位数分布の変化を示す。単体では La の周りに約 8 個の Cl イオンが配位するのに対して、KCl との混合が進むにつれて、明瞭な配位数の減少傾向が見られる。5%濃度では 7 割の La で配位数が 6 になり、6 配位構造が安定化したことを示唆している。図 2 に配位構造の安定性の目安として cage 相関関数を示す。単体では、La に配位している Cl イオンの交換が頻繁に発生するのに対して、5%濃度では数ピコ秒スケールで安定した配位構造を保つことを示している。シミュレーションで得られた 1296K における各濃度の La の拡散係数を図 3 に示す。単体が最も拡散係数は小さく、濃度が低くなるにつれて急激に大きくなる傾向が見られた。

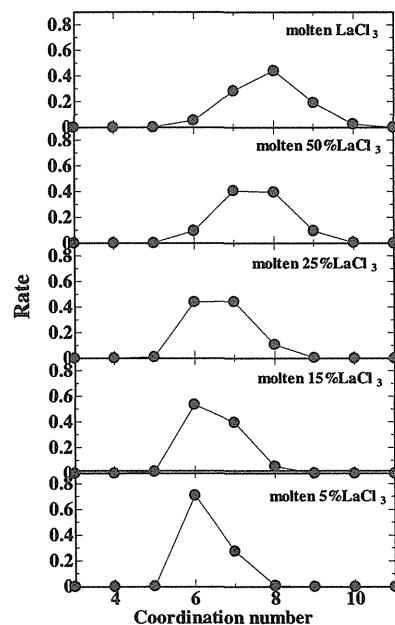


図 1 LaCl<sub>3</sub>-KCl 混合系における La の周りの Cl イオンの数の分布

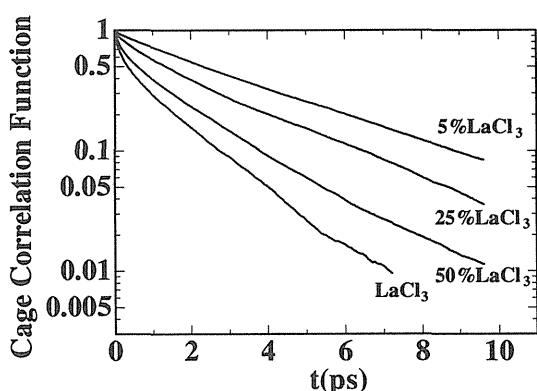


図 2 LaCl<sub>3</sub>-KCl 混合系における La についての cage 相関関数

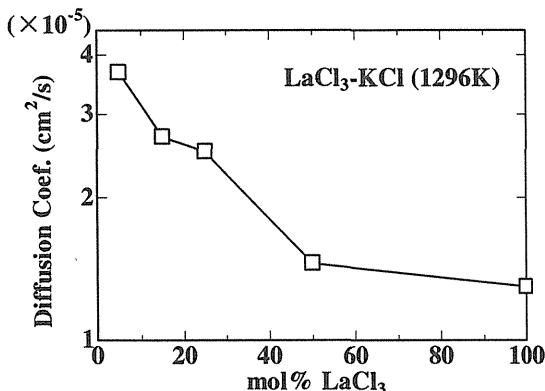


図 3 LaCl<sub>3</sub>-KCl 混合系における La の拡散係数

## (b) LiCl-KCl 系

様々な挙動を計算する上で中心となる電解浴として LiCl-KCl 共晶塩融体を正確に計算するモデルについて検討した。この混合系を計算するためには、Tosi と Fumi による LiCl と KCl のポテンシャルパラメータ[4]を組み合わせる方法がある。しかしながら、Tosi-Fumi モデルは、LiF や LiCl などイオン半径の小さいハライド融体では構造や物性を正しく計算できない傾向がある。実際に LiCl では X 線回折の結果と明らかに違う融体構造をもたらしたので、新たに分子軌道計算から提案された LiCl のモデル[5]を使い、LiCl-KCl 系の計算を実施した。図 4 に LiCl-KCl 共晶塩の電気伝導度と粘性率の計算結果を示す。

(c) LaCl<sub>3</sub>-LiCl-KCl 系

前節で決定した LaCl<sub>3</sub>-KCl と LiCl-KCl 系のポテンシャルモデルを使い、LiCl-KCl 共晶塩中に 5% 溶けた LaCl<sub>3</sub> のシミュレーションを実施した。これと全く同じ条件下において SPring-8 で取得した La-K 吸収端の放射光 XAFS データと比較したものを図 5 に示す。シミュレーションの結果は実験値を良好に再現しており、5% 濃度状態の La イオンの状態を正確にシミュレートできていることを示している。図 6 にシミュレーションから得られた La イオンの拡散係数を示す。ランタノイドやウランの 3 値イオンの拡散係数とほぼ同等の値を示しているのが分る。LiCl-KCl 共晶塩融体中に微量溶けた金属塩化物の XAFS データは、UCl<sub>3</sub>、YCl<sub>3</sub>、GdCl<sub>3</sub>、PbCl<sub>2</sub>、ZrCl<sub>4</sub> など多く取得している。これらの情報を用いて混合系融体の MD 計算を体系化し、現在準備を進めている電極表面の MD 計算の基礎モデルとする予定である。

## (2) 乾式再処理シミュレーション

まず、SPR1.1 の計算結果を大きく左右する拡散係数について検討した。正確には構成されるイオンそれぞれが異なる拡散係数を持つはずであるが、簡便化のためにすべて同じ値を用いることにした。そこで、NaCl-2sCl 混合塩自体が、どの程度の拡散係数を持つのかを

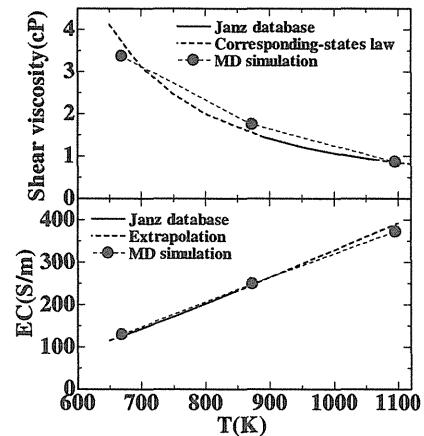


図 4 LiCl-KCl 共晶塩融体の粘性率と電気伝導度

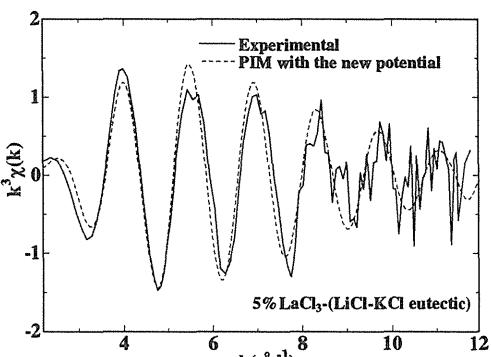


図 5 LiCl-KCl 共晶塩中に 5% 溶けた LaCl<sub>3</sub> の La-K 吸収端の XAFS スペクトル関数

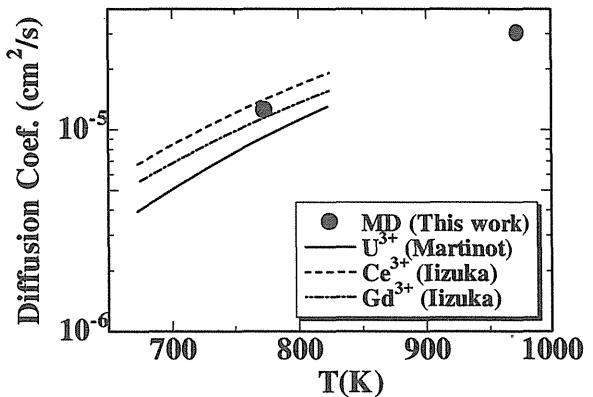


図 6 LiCl-KCl 共晶塩融体中の 3 値金属イオンの拡散係数

MD 計算で調べてみた。その結果を図 7 に示す。電解温度である 893K では、だいたい  $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  であることが分った。そこで、その領域について拡散係数を振って、SPR1.1 を動かしてみた。その結果得られた  $\text{UO}_2$  と  $\text{PuO}_2$  の析出量と Pu 富化度の変化を図 8 に示す。拡散係数の値によって Pu 富化度が大きく変化することが分ったが、MD 計算と近い値である  $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  で富化度 32.1% の値が得られたので、それを拡散係数の入力値とした。

次に、その他の条件を変えずに、電流を 4 ～ 7 A に変えた計算の結果を図 9 に示す。 $\text{PuO}_2$  の析出量は電流値に依存しないが、 $\text{UO}_2$  は大きく依存し、結果として Pu 富化度を下げる結果となつた。

次に、やはり他の条件は一切変えずに、電解中の  $\text{Cl}_2$  ガス流量を流さない条件から量を増やしていく場合の計算結果を図 10 に示す。 $\text{Cl}_2$  ガス流量を多くすると、 $\text{UO}_2$  の析出量は下がり、反対に  $\text{PuO}_2$  の析出量は上がる。その結果、Pu 富化度は上昇する。

次に、同様に  $\text{O}_2$  ガス流量のみを、流さない条件から、多めに流す条件まで変えてみた結果を図 11 に示す。 $\text{O}_2$  ガス流量を多くすると、 $\text{UO}_2$  と  $\text{PuO}_2$  ともに析出量が増える。従って、Pu 富化度に大きな変化は見られない。

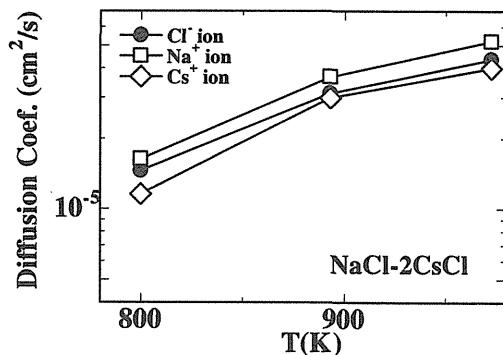


図 7 NaCl-2CsCl 混合系の拡散係数

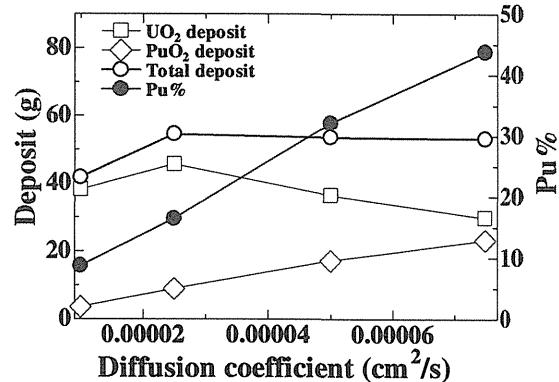


図 8 拡散係数の入力値による、MOX 共析電解の結果の違い

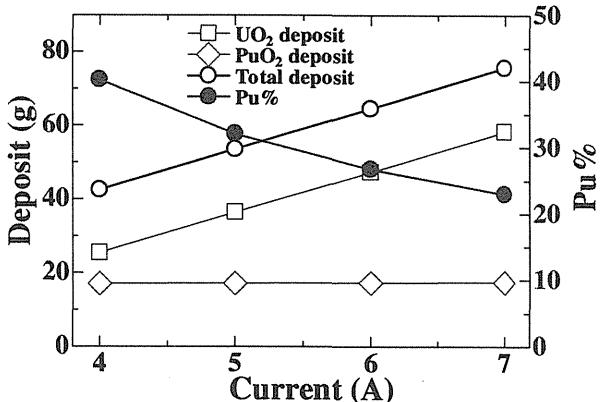


図 9 MOX 共析電解の電流依存性

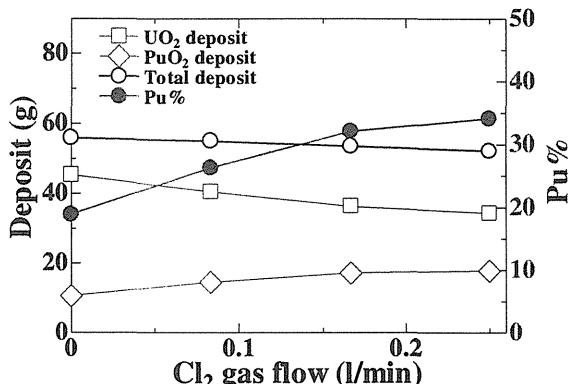


図 10 MOX 共析電解の塩素ガス流量依存性

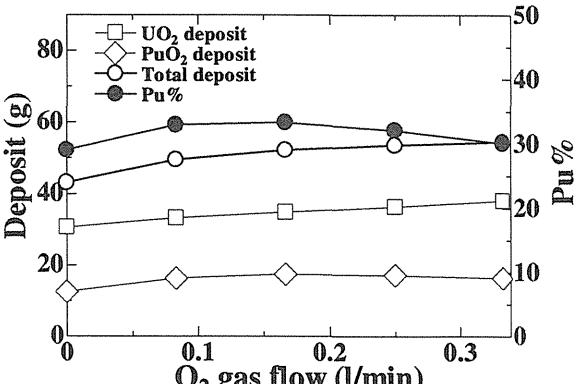


図 11 MOX 共析電解の酸素ガス流量依存性

以上の結果は、一つの計算結果について条件を変えてみた結果であり、このような計算を実際の試験結果の解析に補助的に使用することにより、電解の最適条件探索に役立てられると考えられる。

#### 4. 結論

アルカリ塩化物混合溶融塩の MD 計算を行い、LiCl-KCl 共晶塩のモデルを確立し、同融体中に微量溶けた La イオンの挙動をシミュレートできることを確認した。MD 計算から評価した拡散係数値を利用して、MOX 共析を乾式再処理シミュレーションソフト SPR1.1 を利用して解析し、最適な電解条件の探索に使用できることを示した。

#### 文献

- [1]Y.Okamoto, H.Hayashi, T.Ogawa, Jpn.J.Appl.Phys., **38-1**(1999)156.
- [2]Y.Okamoto, T.Yaita, K.Minato, J.Mol.Structure, (in press).
- [3]Y.Okamoto, P.A.Madden, J.Phys.Chem.Solids, (in press)
- [4]M.P.Tosi, F.G.Fumi, J.Phys.Chem.Solids, **25**(1964)45.
- [5]O.Lanning, オックスフォード大学、学位論文(2003).
- [6]有江和夫、水口浩司、藤田玲子、山村力、佐藤譲、伊藤靖彦、後藤琢也、湊和生、佐藤岳之、天野治、宮本智司 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、p.67, JAERI-Conf 2004-008, 2004 年 4 月



## 2.1.2

### 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、川辺晃寛、藤田玲子  
東北大学 山村力、佐藤譲、京都大学 後藤琢也  
日本原子力研究所 湊和生、東北電力(株) 登坂郁夫  
東京電力(株) 天野治、日本原子力発電(株) 山本一彦

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、将来の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とともに、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やすい希土類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 <sub>2</sub> 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 动	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<sup>1)</sup>の活用が有効である。

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

$E^\circ$	: 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 電気化学反応と化学反応の連成 機能改良、電位分布(2次元)						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
		SPR1.0				
			SPR1.1	SPR2.0		
2. 電気化学基礎データ整備 酸化物系データ 窒化物系データ						Pu、MA等燃料元素のデータ取得が必須
		Ce、Fe等	Rh、Pd、La、Eu等			
		Zr、Sm等	Nd、Gd、Eu等			
				MOX電解模擬実験		
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

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。TRIAS<sup>2)</sup>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-PV<sup>3)</sup>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。

##### (2) SPR コードの開発ステップ

SPR コードの開発ステップを表4に示す。まずははじめに、空間分布を考慮しないポイントモデルの SPR1.0 を作成した。次いで、2004 年度には、電流、電位、ガス流量などを時間依存で指定できるように入力条件を改良した SPR1.1 を作成した。現在は、電位分布を 1 点近似から 2 次元分布に拡張中であり、2005 年度に完成予定である。

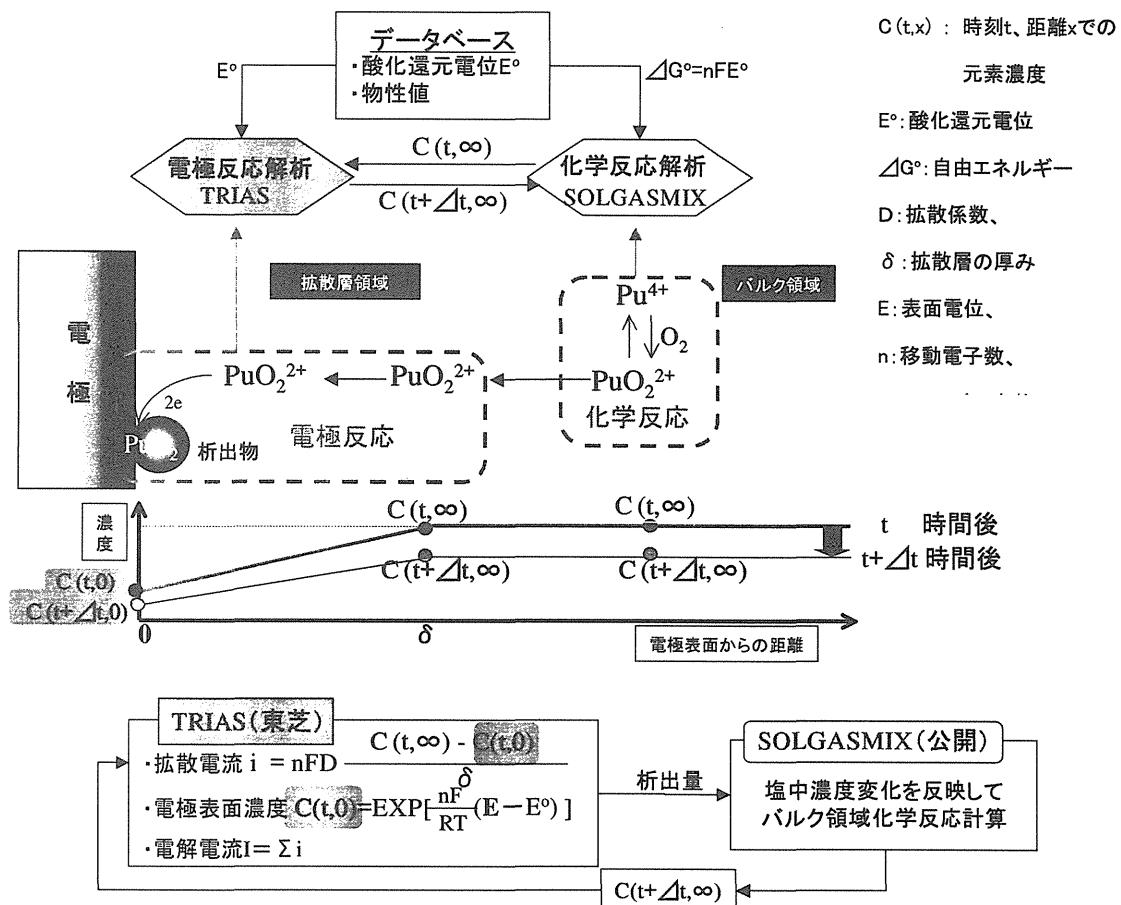


図1 SPRコードの解析概念

表4 SPRコードの開発ステップ

計算コードのバージョン		SPR1.0	SPR1.1	SPR2.0
作成年度		'01～'02年度	'03年度	'04～'05年度
入力条件	電流	初期値にて固定	時間依存にてステップ状入力が可能	
	電位	入力不可	時間依存にてステップ状入力が可能	
	塩素／酸素／Arガス量	初期値にて固定	時間依存にてステップ状入力が可能	
計算機能	電気化学反応	○	○	○
	化学反応	○	○	○
	電位分布	1点近似	1点近似	2次元
	流動分布	—	—	—
	温度分布	—	—	—

## 5. 開発コードの検証

SPR コードは、溶融塩中の化学反応と電極部の電気化学反応を連成させて電解時の挙動を解析シミュレーションするものである。これらは相互に関連しながら起こる挙動あるため、個々の挙動を個別に検証するのは困難であり、また、現実的ではない。したがって、本研究では、それらの”積分値”である電極析出物や溶融塩中の濃度の経時変化などの試験データを解析結果と照らし合わせることによりコードを検証することとした。検証にあたっては、解析と比較する試験での条件や挙動が出来る限り明確となるよう配慮して、U や Pu を用いた試験を行うのではなく、Rh 及び Ce を U 及び Pu の模擬物質とした試験を行う。2004 年度には、MOX 電解時と同様、塩素・酸素ガス制御下での Rh 及び Ce による電解試験を行い、解析との比較評価を行うべく、現在、準備を進めている。更に、2005 年度には、上記に対し、循環電流現象を起こすと考えられる Fe を塩中に混入させた状態での試験を行い、循環電流現象の解析による再現性を確認する予定である。

## 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、SPR1.1 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、電位分布の 2 次元化に向けた SPR の機能拡張とともに、東北大学及び京都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)



## 2.1.3

### 溶融塩電解槽における UO<sub>2</sub> 偏析挙動の評価

(サイクル機構) 岡村 信生、小泉 健治、鷲谷 忠博、青瀬 晋一

サイクル機構では、乾式再処理の酸化物電解法プロセスにおいて使用する装置開発を進めている。酸化物電解プロセスの主要機器である溶融塩電解槽では、塩素ガス等による高腐食条件に対応するために CCIM(Cold Crucible Induction Melting)技術の導入、また、形状管理により臨界安全性を担保するために円環型坩堝の採用等独自の特徴を備えている。然し、形状管理と処理速度の確保という設計要求から、溶融塩電解槽の坩堝形状は幅が狭く深いものとなっている。そのため、本溶融塩電解槽の開発に際しては、析出物の偏析を防ぎ、電極表面を効率的に利用しながら電解することが可能となるような電極配置の検討を実施することが重要である。ここでは、U 試験により UO<sub>2</sub> 析出物の偏析挙動を確認するとともに、計算コードを用いて試験結果の再現を試みた。

#### 1. はじめに

乾式再処理の商業化を見据えた電解槽開発では、経済性向上の見地から高い処理速度を装置に持たせることが重要となる。そこで、プロセス処理、マテハン操作、計量操作により構成されている電解処理工程の効率化のための対応を検討した。

電解プロセスは物理現象に支配されているため処理時間を大幅に改善することはできないが、マテハン操作については、装置を大型化し、基数を減少させることにより、マテハン時間やマテハン機器の待ち時間を短縮化することができる。一方、計量操作は、従来検討されている電解槽のように質量管理によって臨界安全性を担保する場合には、操業の大きな障害となる可能性が危惧されていた。何故ならば、陰極に回収される核物質(析出物)は塩を含んでいるため、蒸留による陰極処理を実施した後でなければ、最も基本的なデータとなる重量すら把握することが困難である。よって、長い時間をかけて析出物の処理と分析が完了した後でなければ、電解槽に次バッチの使用済燃料を装荷することが不可能である。そこで、計量操作に要する時間を削減するために、電解槽に形状管理の概念を導入した。

様々な運転条件の下で臨界解析を実施した結果、大型化した装置で形状管理により臨界安全の担保を実現するためには、円環形状が最も有望であるとの結論を得た。然し、形状管理型電解槽では、核物質の沈殿、析出などの影響を評価したところ、坩堝の厚みは 16cm と可成り狭いものとなり、また、装荷する電極の直径は 10cm 以下に制限されることとなつた。更に、処理速度に直接関係する電極表面積を確保するためには、電極の塩への浸漬深さは 40cm 以上となり、電極は細長い形状となることが分かった。そのため、坩堝底部に配

置された使用済燃料粉を陽極溶解させるプロセスを含む同時電解工程では、電解槽上部に設置した陰極の下部に析出物が偏析する可能性がある。極度の偏析は、析出物の脱落等によりプロセスの処理効率を下げる所以、これを避けるような電極配置を検討することが重要である。

電気伝導度が低い $UO_2$ は金属と比較して偏析し難いという認識があったが、実際に偏析の程度を確認するために本研究では U 試験を実施した。また、商業規模電解槽開発において今後の電極設計を効率的に行うために、計算コードを利用していくことを視野に入れて、解析による試験結果の評価を実施した。

## 2. 解析評価方法について

析出の対象となるイオンは、電極から離れたバルク領域では、濃度差に起因する拡散や溶媒の流動により移動している。イオン濃度が十分に高い場合、または、十分に溶媒が攪拌されている場合にはバルク領域でのイオン濃度は均一であると考えることができる。一方、電極近傍(電極とバルク領域の間)の拡散層と呼ばれる領域では、電極表面のイオン濃度(電極電位に依存)とバルク領域のイオン濃度の差に起因する拡散と密度差による自然対流等によりイオンの挙動は支配される。

析出物の成長を厳密にシミュレーションするためには、拡散層におけるイオンの挙動を詳細にモデル化する必要がある。そこでは、析出物の結晶の生成と成長の評価、更には、析出物の成長に伴う電極表面の形状変化を適切に拡散層の形状に反映しなければならない。しかしながら、このような評価は非常に困難であること、また、本研究の目的がプロセス開発ではなく装置開発であることから、より簡便な解析方法で電解後の析出物の形状を評価することを試みた。

具体的には、副反応や陰極電位低下による多種の元素の同時析出がなければ、析出物の量は電流密度と電流効率の積に比例するものと考えられることから、計算コードにより陰極表面の電流密度を評価し、その分布から析出物の厚みの分布を予測することを試みた。

## 3. U 試験装置

使用した試験装置は、中心部に円柱状の陰極を配置し、坩堝全体を陽極とした非常に対称性の良い形状をしているため、析出物の偏析を観察するには不向きであった。

そこで、坩堝陽極の代わりとなるプレート形状の陽極を別途製作し、陰極と平衡に配置した(Fig. 1 を参照)。この時、両電極を高さ方向にずらすことによって、陰極表面に周方向のみではなく軸方向にも電流密度の分布の偏りが生じるように設定した。電解槽蓋には、陰極及びサンプル採取用の開口部しかなければ、陽極の設置はサンプル採取用閉口部を利用することと

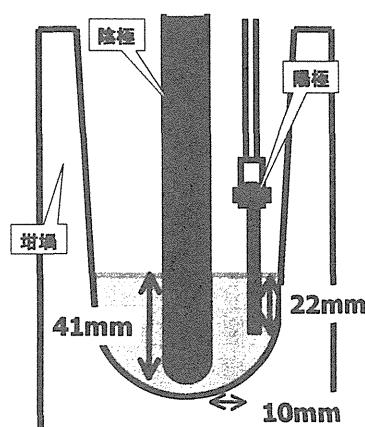


Fig. 1 試験装置図

し、給電と固定を目的とした SUS 製の棒にこれを装着して使用した。また、陽極で発生する塩素ガスによる腐食を防ぐため、SUS 部についてはセラミックコーティングを施した。尚、本装置では、坩堝と電極はパイロコーティンググラファイトを使用した。

実機では核物質の濃度が十分に高い領域で電解操作を実施することから、本試験においても濃度による影響が生じないように電解初期の U 濃度を 13wt%と高く設定した。電解は、試験装置の最大の電流値 1A(陰極表面の平均電流密度 0.04A/cm<sup>2</sup>)で 14 時間行った。

#### 4. $\text{UO}_2$ 析出物の偏析

試験後の析出物の偏析状況を Fig. 2 に示す。電解終了後に、電極を引き上げた状態で溶融塩を凝固させたが、装置構造上、陽極の引き上げ距離が短いため、陰極と陽極の上下配置が Fig. 1 の配置図とは異なった状態となっている。高さ方向の位置関係が分かるように、電解中の溶融塩の液位を Fig. 2 に示した。

析出物は、軸方向、周方向ともに陽極に近い(電流密度が高い)領域で著しく成長している。

一方、陽極から離れている陰極の背面や下部では、析出物は殆ど成長していないことが確認された。

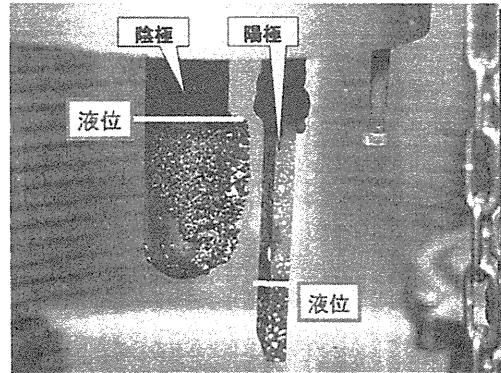


Fig. 2 析出物の形状

#### 5. バイポーラ現象

本試験では、狭い坩堝内で、陰極表面の電流密度分布が大きく偏るよう電極を配置した結果、陰極の下部が坩堝表面に近接した。そのため、本来、電流は陽極→溶融塩→陰極と流れるはずであったが、その一部が陽極→溶融塩→坩堝→溶融塩→陰極と流れた。この坩堝表面の一部でバイポーラ現象が生じたことは、陽極背面の坩堝に U が析出したことからも確認できた。

坩堝から塩を取り出して析出物を確認した時の写真を Fig. 3 に示す。析出物は陽極と同じ幅であり、厚みは 1mm 程度であった。

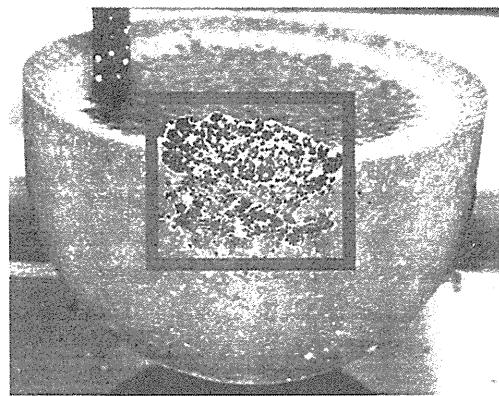


Fig. 3 坩堝表面の析出物

#### 6. 計算コードによる解析評価

計算機を用いて評価した電流密度分布と試験によって得られた析出物の厚みを比較した結果を Fig. 4、5 に示す。比較を容易とするために、軸方向は液面から 1cm の箇所で、周方向は陽極正面(角度 0°)で規格化した。

両者の比較から、計算により求めた電流密度分布は、析出物の厚み分布をよく再現して

いることが分かった。Fig. 4において液面付近で実験値が計算値よりも低い値を示しているが、これは、電解中に  $UO_2$  の析出に伴い液位が低下したためと考えられる。Fig. 5では、陰極表面だけではなく、バイポーラ現象によって析出した堆積表面の  $UO_2$  析出物の厚みとその周辺の電流密度分布についても比較した。その結果、陰極表面だけではなく電解槽全体に亘って、析出物の厚み分布を解析による電流密度分布から推測することが可能であることが分かった。

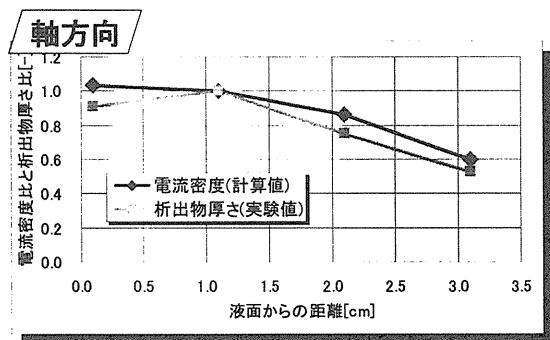


Fig. 4 解析と試験の比較(軸方向)

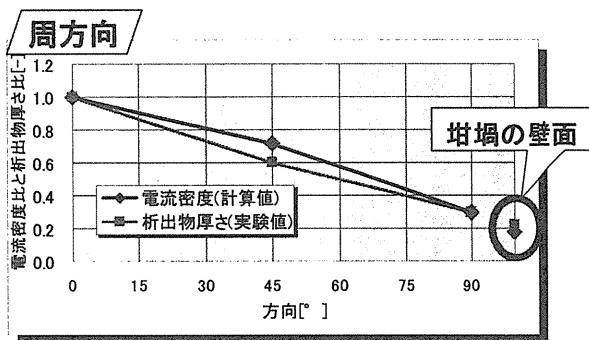


Fig. 5 解析と試験の比較(周方向)

## 7. まとめ

酸化物電解法において、酸化物( $UO_2$ )は金属よりも電気伝導度が低いため、均質に陰極表面へ析出する傾向があると予想されていたが、実際には金属と同様に偏析することが実験により確認された。また、析出物の偏析状況は、計算コードを用いた電流密度分布によりその傾向が予測できることが分かった。

商業規模電解槽のような大型装置では、電極表面の有効利用や析出物の脱落防止等の観点から偏析しないような電極配置とすることが重要となる。本評価により、商業規模電解槽開発において電極配置を検討していく上で、計算コードによる解析が有効であることが確認された。



JP0550538

JAERI-Conf 2005-008

## 2.1.4

### シミュレーションによる溶融塩電解除染条件の検討

(核燃料サイクル開発機構) 天本 一平, 佐藤 浩司  
((株) 東芝電力・社会システム社) 川辺 晃寛, 藤田 玲子  
(東京大学大学院) 寺井 隆幸

フッ化物揮発法を用いた再処理プロセスや転換プロセス・ウラン濃縮の保守・補修によつて発生する金属系被汚染物の除染手法として「溶融塩電解除染法」を挙げることができる。除染方式に乾式技術を採用することにより、二次廃棄物発生量が少なく、湿式法と比較して臨界管理が容易な小型のプロセスが構築可能であり、また電解質を溶融塩とすることにより水溶液系では困難な複雑形状除染対象物内部への電流の回り込みも期待できる。

本報告では、金属材料の除染に対する溶融塩電解除染法の適用性についてシミュレーションを行うことにより、その効果と適切な処理条件を理論的に取得するとともに、得られた結果の妥当性を基礎試験にて確認した。

#### 1.はじめに

FBR サイクル実用化戦略調査研究は、FBR サイクルシステム実用化概念の構築と実用化に向けた研究開発シナリオの策定を目的として、国内関連機関の協力の下に行われている。同調査研究の一環として、溶融塩電解除染法やフッ化物揮発法を用いた乾式再処理法についても開発が進められているが、これと併せて、再処理プロセスから発生する汚染物質の処理や処分法に関する研究も積極的に推進していく必要がある。

フッ化物揮発法を用いた再処理プロセス（以下、フッ化物揮発プロセス）の場合、対象とする物質の蒸気圧やフッ化挙動を利用して、ウラン及び TRU の分離、精製を行うため、長時間の運転において機器や配管内に逆昇華した物質が蓄積していく可能性がある。プロセス機器内の蓄積物については、ハロゲンガスを用いたフッ化洗浄処理<sup>[1]</sup>により除染することも考えられるが、ハロゲンガスによる洗浄効果がみられず、開口部が蓄積物で閉塞してしまった機器や配管については、取り替えが必要となる。また、その他の保守、補修においても部品交換がなされるため、放射性物質（汚染物質）が付着したさまざまな材料が、除染対象物として発生てくるものと考えられる。

このような TRU 放射性廃棄物に分類される汚染物質は、廃棄物発生量低減化の観点から、十分に除染した上で再使用または処分していくべきである。処理法については、二次廃棄物発生量が少なく、小型化でき、また湿式法と比較して臨界管理が容易な乾式法を採用したプロセスを候補のひとつとして挙げることができる。

本報告では、フッ化物揮発プロセスから発生する金属系被汚染物の除染手法として「溶融塩電解除染法」の利用を想定することにより、その成立性について理論解析を行い、得られた結果の妥当性について基礎試験にて確認している。

## 2. 溶融塩電解除染法に係る理論解析

### 2.1 溶融塩電解除染法の原理

溶融塩電解除染法とは、図.2.1-1 に示すように、電解質（溶融塩）中の陽極（被汚染物）に、正の電圧を印加して通電することにより、陽極表面の溶解を行い、汚染物質を除去する技術である。

鉄の配管を陽極とした場合、陽極及び陰極では、それぞれ下記の反応[2-1]及び[2-2]が起こる。



ここで汚染している部位は配管の内側であるため、配管内側に電流を送り込み、内側全表面を溶解する必要があるが、その可能性について、既存の計算コード（DEVON コード\*）を用いて理論計算を行ってみる。

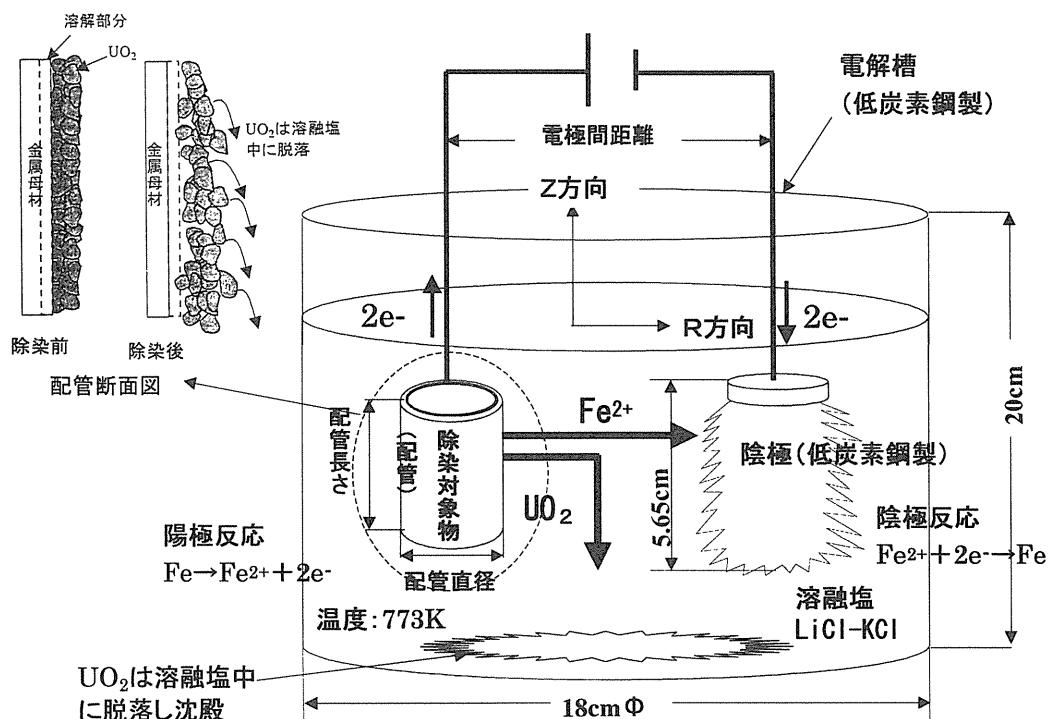


図 2.1-1 溶融塩電解除染基礎試験装置概念図

### 2.2 計算理論

本計算の流れを図.2.2-1 に示す。ここで電極には分極がなく同一の電極においては全て同一の電位  $\phi$  と仮定することにより一次電位分布及び一次電流分布をもとめる。また溶融塩中の電位  $\phi(r)$  は[2-3]式に示すラプラス方程式を電極の電位を境界条件とした二次元の有限要素法により求める。

\* 電極界面の分極を考慮した電解槽内の電流分布と電位分布を得るために、2次元の有限要素法にて解析する(株)東芝が開発した計算コードである。

$$\Delta \phi = 0 \dots [2-3]$$

得られた電位分布から[2-4]に示すオーム則によって電流  $j$  を計算することができる。

$$j = -\sigma \cdot \nabla \phi \dots [2-4]$$

ここで、 $\sigma$  は溶融塩（LiCl-KCl 系）の電気伝導度であり、773Kにおいて  $1.9 (\text{S}^{-1}\text{cm})^{[2]}$  である。電流は溶融塩中のイオンによって運ばれるものと考えられるため、イオンの移動速度が電流となる。なお塩相から電極表面への物質（イオン）の移動速度は、塩相バルクと電極表面との濃度差によるものと仮定する。ここで電極における酸化・還元反応は、十分速く、反応時間は電極電位を求める際に考慮する必要はないものとする。電極反応に関係する元素の電極表面における濃度と溶液のバルク濃度の違いにより拡散が起こるが、このときの元素の拡散速度は電極電位を求める際に考慮する。また陽極溶解によって生じる  $\text{Fe}^{2+}$  と電解質の比重差による物質の移動も考えられるが、前述した濃度差による拡散が電流決定の主たる因子であるようにみなすことができるので、本計算には組み入れなかった。

電極表面の節点  $k$  における濃度と電位の関係は、式[2-5]に示すネルンストの式で表せる。

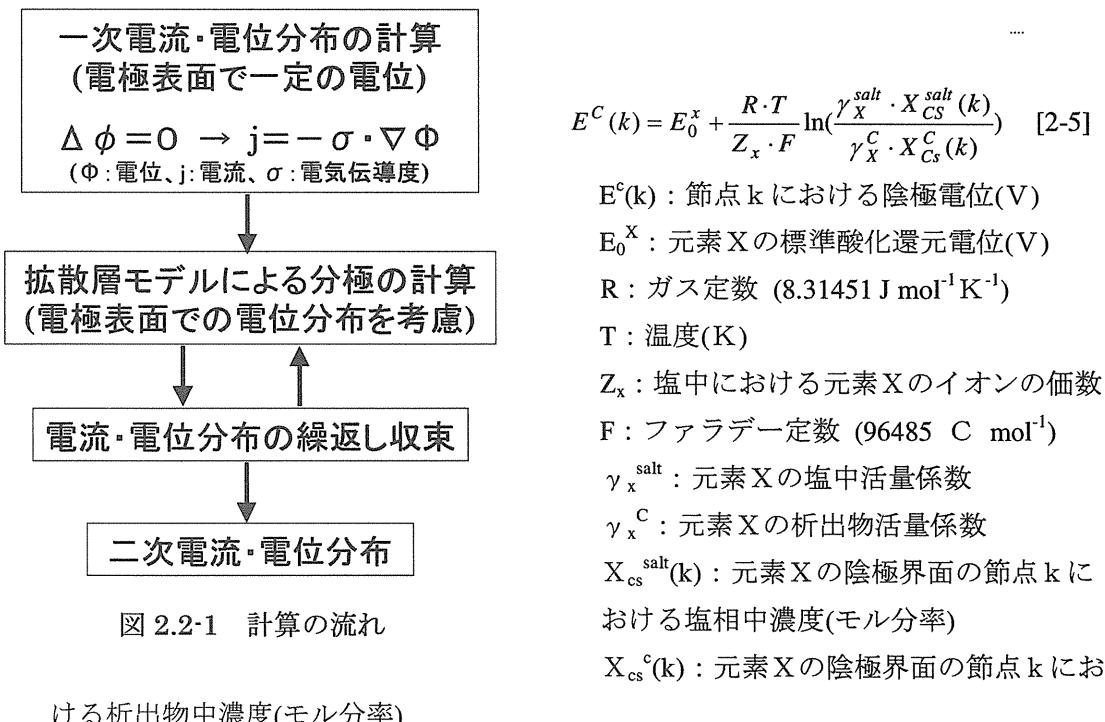


図 2.2-1 計算の流れ

ける析出物中濃度(モル分率)

析出物中の元素 X の活量を 1 とすると、 $X_{CS}^{\text{salt}}(k)$  は式[2-6]のように変形できる。

$$X_{CS}^{\text{salt}}(k) = \frac{1}{\gamma_X^{\text{salt}}} \exp\left\{-\frac{Z_x \cdot F}{R \cdot T} (E_0^x - E^C(k))\right\} \dots [2-6]$$

よって電流は式[2-7]に示す拡散層モデルで近似することができる。

$$\varepsilon_c \cdot j_x^a(k) = S_c \cdot Z_x \cdot F \cdot D_x^{salt} \cdot \frac{(X_b^{salt} - X_{CS}^{salt}(k))}{\delta_c^{salt}} \dots [2-7]$$

$\varepsilon_c$  : 陰極電流効率

$j_x^a(k)$  : 元素Xの還元に使われた節点kにおける電流成分(A)

$S_c$  : 陰極面積(cm<sup>2</sup>)

$D_x^{salt}$  : 元素Xの塩相側拡散係数 (cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>)

$X_b^{salt}$  : 元素Xの塩相側バルク濃度 (molcm<sup>-3</sup>)

$\delta_c^{salt}$  : 陰極界面の塩相側拡散層厚さ(cm)

電極表面上の節点kの陰極電位E°(k)は、電極反応に寄与している元素X, Y・・・の反応によって使われた電流成分  $j_x(k)$ ,  $j_Y(k)$ ・・・の合計が電極界面に垂直な方向に流れる電流J(k)と等しくなることを条件に式[2-8]が成立するまで式[2-6]と式[2-7]の繰返し計算を行うことにより求めることができる。

$$J(k) = \sum j_x(k) \dots [2-8]$$

このようにして求めた各節点kの電位を式[2-9]に示す緩和法により電位を求め、収束した数値が二次電位分布(電極界面の分極を考慮した電位分布)となる。二次電位分布を式[2-4]に代入し二次電流分布を求める。

$$\phi_{m+1}(k) = \phi_m(k) + \alpha(\phi'_{m+1}(k) - \phi_m(k)) \dots [2-9]$$

$\phi_{m+1}(k)$  : m+1回目の収束計算における節点kの電位(V)

$\phi_m(k)$  : m回目の収束計算における節点kの電位(V)

$\alpha$  : 加速因子( $0 \leq \alpha \leq 1$ )

$\phi'_{m+1}(k)$  : m+1回目の電流分布から求めた節点kの電位(V)

なお、陽極における電流及び電位は上記陰極と同様としている。

### 2.3 電解条件

本解析のための電極配置は、図2.1-1に示したとおりである。本解析では、円筒型の溶融塩電解除染装置内における電位分布を算出するため、RZ座標を用いる。陽極となる配管は、配管内側への電流の回り込みがもっとも厳しい条件にすべく、配管内側表面が陰極に面しないように、開口部側をR軸と平行に配置した。この条件において、配管内側の中央部分に電流が流れていれば配管全体が溶解しているものとみなせるため、電解除染が達成できたものと判断した。

使用する電解質は、LiCl(59mol%)-KCl(41mol%)系の塩にFeCl<sub>2</sub>(電解活性物質)を5wt%添加したものと想定する。このとき、標準生成自由エネルギー(Malt2<sup>[3]</sup>使用)から算出した1wt%AgClの酸化還元電位が-1.316Vの場合、鉄(固体)の酸化還元電位は0.0727Vとなる。また拡

散層の厚みを 0.02cm、拡散係数を  $0.0001 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、槽電圧を 1V に設定した。

## 2.4 除染対象物の条件設定

基準とする配管（以下、基準配管）の形状は、設備の保守・補修に伴い発生が予想される金属配管寸法の平均値（長さ 12.5cm、配管外径 3.4cm、肉厚 0.28cm）とした。また電極間距離は 17.5cm に設定した。以下、特にことわらない限りこれらの値を用いることにする。なお除染効果の解析を行うためのパラメータは配管長さ、配管外径及び電極間距離とする。

## 2.5 解析結果

### (1) 配管長さの影響

配管長さと配管中央内側の電位及び電流密度の関係を調べるために、6.25cm, 7.74cm, 9.3cm, 15.6cm 及び 25cm の 5 通りの配管長さを設定して二次電位分布をもとめることにより、基準配管の結果と比較した。

図 2.5-1 は、6.25cm, 25cm 及び 12.5cm（基準）の長さの配管に係る二次電位分布の計算結果であり、短い配管ほど電流が回り込む傾向がみられる。

すなわち、電位  $E(\text{V}) = \text{電流密度 } I_s (\text{A/cm}^2) \times \text{評価部位の面積} (\text{cm}^2) \times \text{抵抗 } R(\Omega)$  が成立し、抵抗が一定であるので、陽極電位が高くなる場合、電流密度である  $I_s$  は大きくなる。

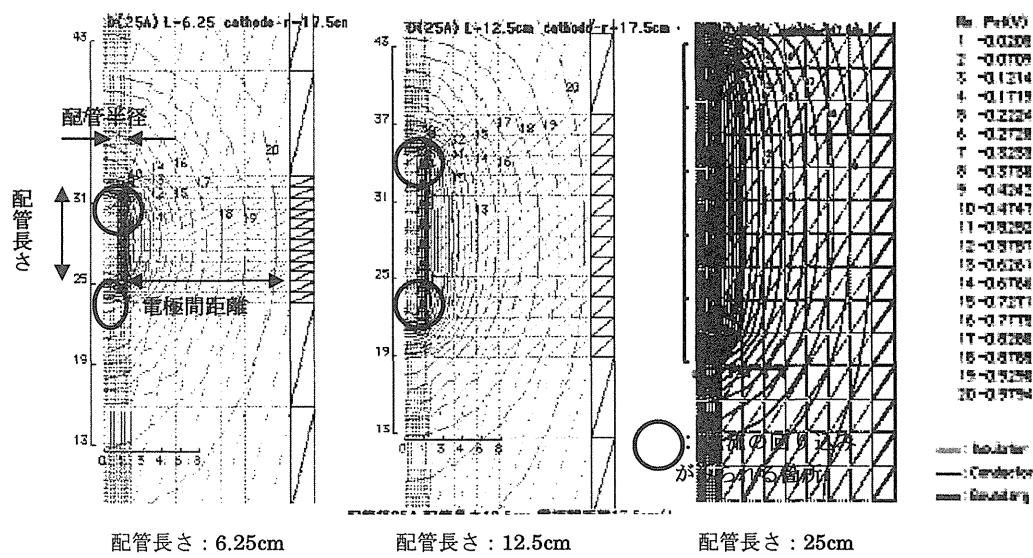


図 2.5-1 配管長さに係る二次電位分布の計算結果

それぞれの長さにおける二種類の配管（直径 1.38cm 及び 3.4cm）の中央内側電流密度を基準配管の中央内側電流密度で除して相対的な電流密度を算出した結果（以下、電流密度相対値）を図 2.5-2 に示す。同図によると配管が短くなるにつれて電流密度が配管長さの  $-4$  乗から  $-5$  乗に比例して増加する。電流は  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$  に起因するものであるから、電流は配管材料である鉄の溶解によるとみなすことができるため、電流密度が大きいほど、単位時間あたりの配管の溶解量が大きく、各配管とも短い方がよい除染効果

が得られる。

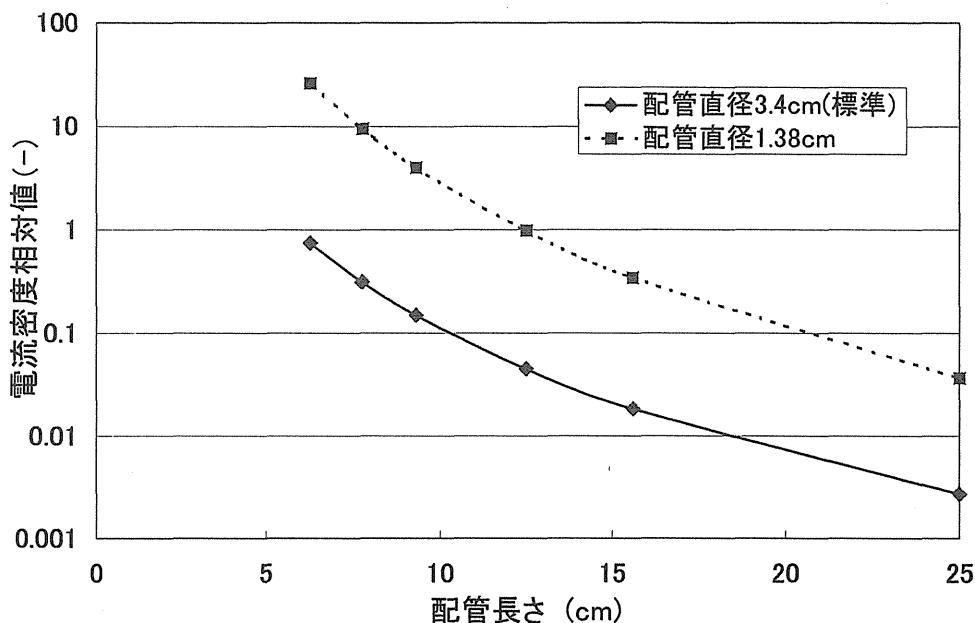


図 2.5-2 配管長さと電流密度相対値との関係

## (2) 配管直径（外径）の影響

配管直径（1.38cm 及び 8.91cm）と二次電位分布の関係について計算した結果を図 2.5-3 に示す。同図によると配管直径が大きなほど、より電流は回り込み易いようである。

図 2.5-4 に配管直径と電流密度相対値との関係を示す。同図から配管直径の変化に伴い、電流密度相対値が配管直径の 3 乗から 4 乗に比例して増加する。すなわち、各配管直径は大きいほど高い除染効果が得られる。

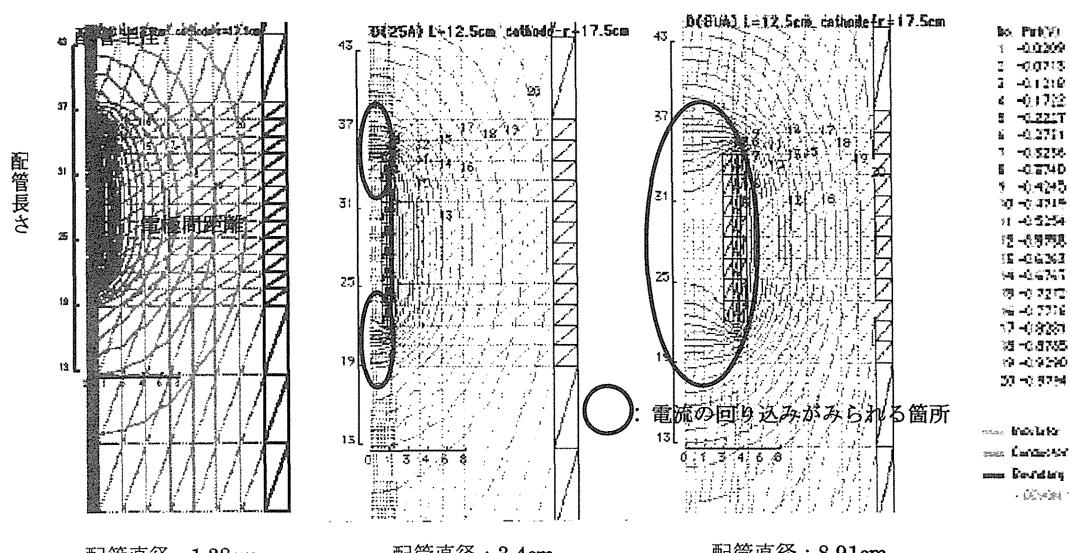


図 2.5-3 配管直径(外径)に係る二次電位分布の計算結果

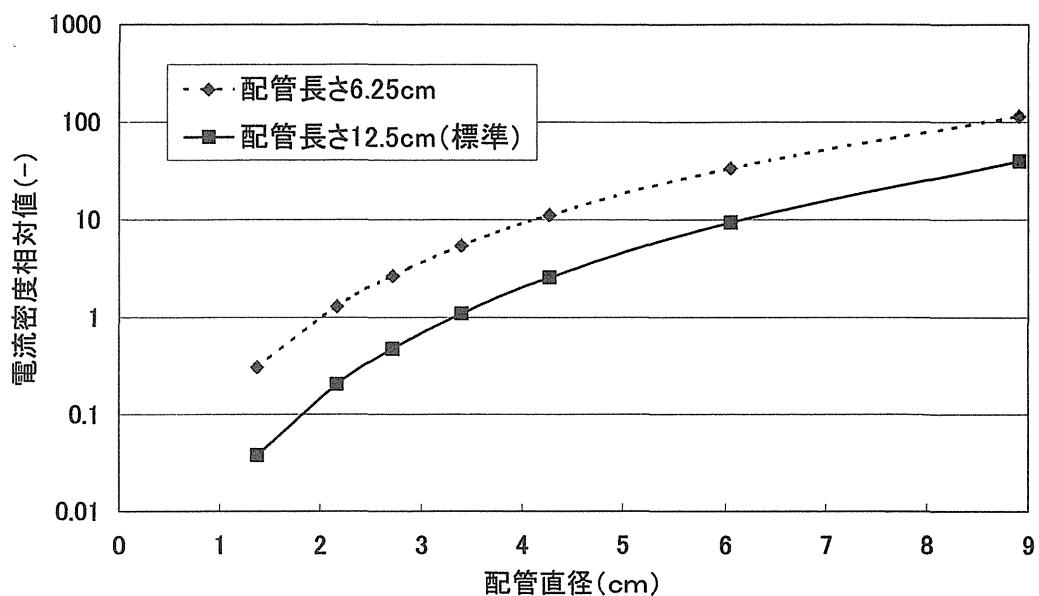


図 2.5-4 配管直径と電流密度相対値との関係

### (3) 電極間距離の影響

図 2.5-5 は、電極間距離を 8.75cm と 35cm に変化させて二次電位分布を算出した結果である。同図によると各電極間距離における電流の回り込みに大きな相違はみられない。また、図 2.5-6 に示す電流密度相対値との関係からも、本解析程度の電極間距離では除染効果に影響はないようと考えられる。

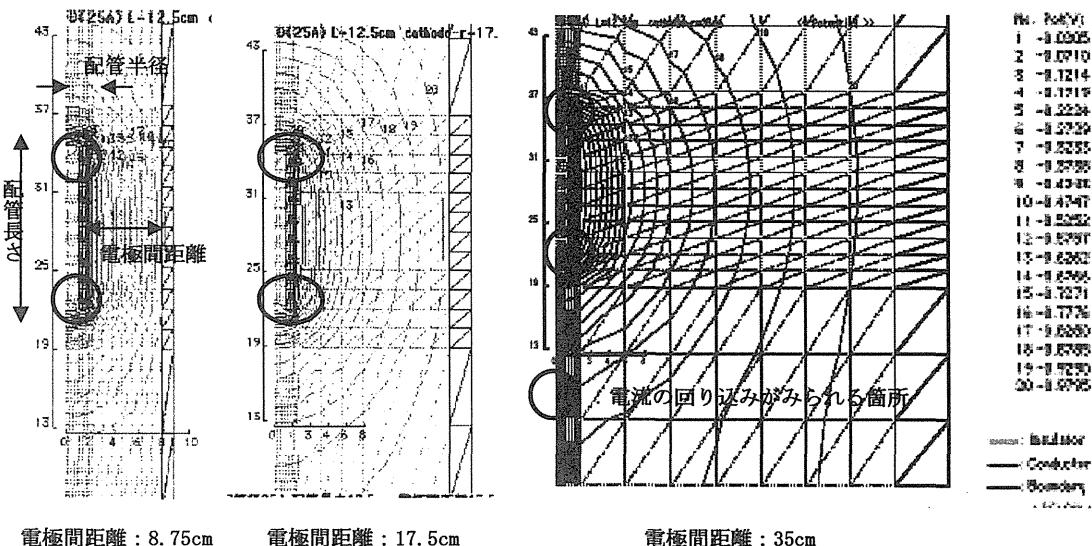


図 2.5-5 電極間距離に係る二次電位分布の計算結果

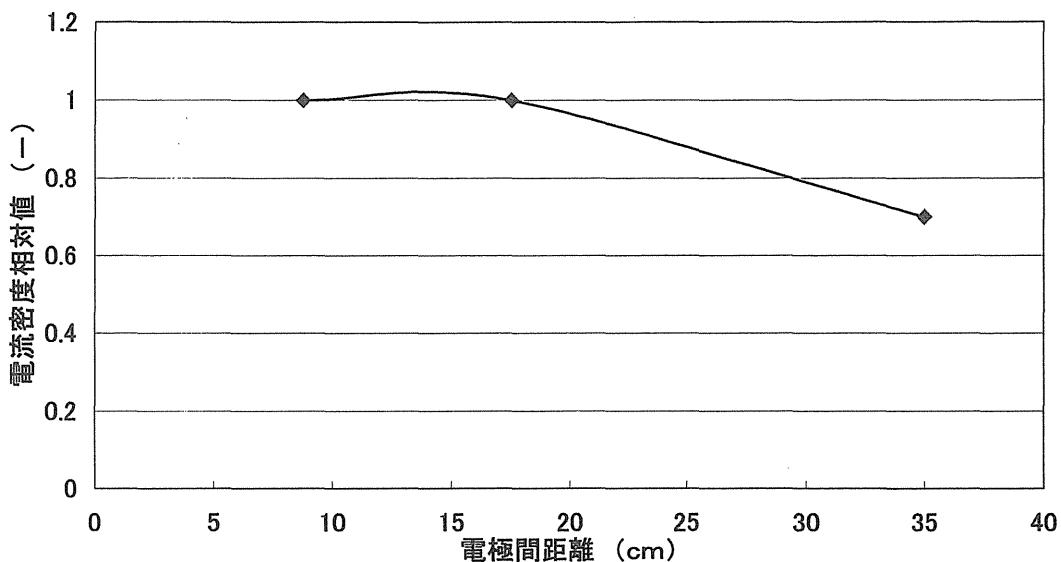


図 2.5-6 電極間距離と電流密度相対値との関係

## 2.6まとめ

溶融塩電解除染法に係る理論解析を行った結果、適切な条件を設定してやることにより配管内への電流の回り込みが発生し、配管内部の除染ができる可能性があることがわかった。ここで汚染材料の除染に影響を及ぼす因子は、配管長さと配管直径であり、電流密度相対値が、配管直径に対して  $10^{3\sim 4}$  で比例しており、また配管長さに対しては  $10^{-4\sim -5}$  に比例していることに鑑みて、特に配管長さの影響を大きく受け易い傾向があることがわかった。

## 3.確認試験

### 3.1 試験条件

前章の電解除染シミュレーションにおいて、配管の長さと直径が適切であれば、電流が配管内部まで回り込むことが判明した。これを確認すべく、ここでは、二種類の形状 ( $2\text{cm}^{\text{ID}} \times 6\text{cm}^{\text{L}} \times 0.2\text{cm}^{\text{t}}$  及び  $5\text{cm}^{\text{ID}} \times 6\text{cm}^{\text{L}} \times 0.2\text{cm}^{\text{t}}$ ) のウラン付着済みステンレス製円筒型試験片(以下、試験片)を準備して、電解除染に係る確認試験を行う。

電解質は、LiCl-KCl の共晶塩に、電解活物質として  $\text{FeCl}_2$  を 5wt% 添加したものをアルゴンガス雰囲気下 773Kで溶融させて使用している。なお除染目標値は IAEA 勧告値である  $0.3\text{Bq/g}^{[4]}$  (ウランに対する想定クリアランスレベル) 以下とした。

### 3.2 試験装置

図 2.1-1 に装置の概念を示す。

#### (1)電解槽

LiCl-KCl に対して使用実績のある低炭素鋼製るつぼ (上部  $20\text{cm}^{\Phi} \times$  底部  $18\text{cm}^{\Phi} \times 20\text{cm}^{\text{H}}$ ) を電解槽として用いた。るつぼは電気炉内に設置し、使用温度は 773Kである。

## (2)陽極

上部をジルコニア保護管により絶縁した低炭素鋼棒に試験片を取り付けたものを用いた。ここで試験に使用した試験片は、試験前に一定量のウランを電着させ、373Kの大気雰囲気で5時間酸化することにより、母材表面にウラン酸化物が付着した状態にしている。

## (3)陰極

上部をジルコニア製保護管により絶縁した低炭素鋼 ( $1.5\text{cm}^{\phi} \times 30\text{cm}^L$ )を用いた。

### 3.3 試験方法

理論解析の章で想定したように、ウランを付着させた試験片を陽極とし、低炭素鋼製陰極を用いて、溶融塩(電解質)中で定電流電解(電解電圧は約1V)により試験片表面を溶解させ、付着ウランの除去を行った。このときの陽極溶解により、被汚染物の表面にある酸化ウラン( $\text{UO}_2$ の密度  $10.96\text{g/cm}^3$ <sup>[5]</sup>)は脱離して溶融塩中( $\text{LiCl-KCl}$ の密度  $1.62\text{g/cm}^3$ <sup>[2]</sup>)に沈殿する。また  $\text{U}^{3+}$ イオンになった一部のウランは、 $\text{Fe}^{2+}$ と共に陰極において、 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ 及び  $\text{U}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{U}$ の還元反応により金属として析出する。このようにウランは化学形態に関係なく、被汚染物表面から分離、回収が可能となる。

電解前後の試験片の汚染状態についてはゲルマニウム検出器(PTG 社製 IGC2519)で $\gamma$ 線測定(U-235の $\gamma$ 線スペクトルピーク:  $185\text{keV}$ <sup>[6]</sup>)することにより確認した。ここで放射能の評価は、除染対象物と同形状の材料に既知の濃度のウラン溶液を添加し、乾燥したものを標準試験片とし、この測定結果との比較により評価した。

### 3.4 試験結果

試験は、陰極側に試験片の開口部を向けた場合と、側面部を向けた場合の2つの条件を設定し、電流の回り込み効果について確認した。陽極電流密度  $0.05\text{A/cm}^2$ にて、各試験片とも配管内外表面積が、表面から  $150\mu\text{m}$ 溶解するのに相当する電気量を通電し、陽極溶解終了後、 $\gamma$ 線測定を行った。除染前後の試験片の除染効果を

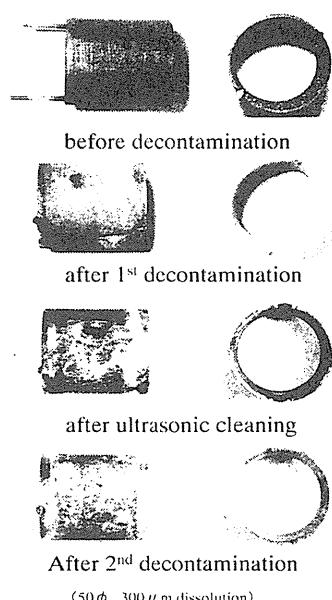


図3.1-1に、また、放射能測定結果を3.1-2に示す。図3.1-1から、除染後の試験片に金属光沢がでてきたことが観察できる。また図3.1-2から、試験は陰極に対する方向に関係な

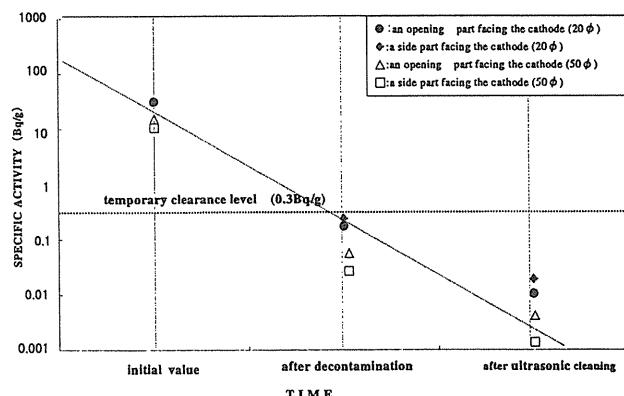


図3.1-2 除染前後の円筒型試験片の放射能測定結果

く、母材表面を  $150 \mu\text{m}$  溶解してやることによりクリアランスレベルまで除染できることがわかった。さらに超音波洗浄を行うと、放射能は電解除染直後と比較して  $1/10$  程度に低下している。

#### 4.結論

金属材料の除染に対する溶融塩電解法の可能性について、シミュレーションにより解析を行った結果、除染対象材料の寸法を適切に設定することにより、電流が材料の内部まで回り込むため、複雑形状のものでも十分な除染効果を得ることができることがわかった。

取得した結果をもとに、小型の電解槽を使用して確認試験をしたところ、 $150 \mu\text{m}$ 程度、被汚染物の表面を溶解することにより、想定クリアランスレベル以下の除染効果があった。今後、本技術を実用化していくためには、さらに取り扱い易い電解質の検討や、臨界管理の考え方も含めた一括大量処理法の開発、及び廃塩処理までを含むシステムの確立を行っていく必要がある。

#### 参考文献

- [1] 栃木善克、天本一平、他，“使用済ウラン吸着剤等フッ化処理技術の検討（II）”，神戸市、2002年3月27日～29日、日本原子力学会2002年（第40回）春の年会要旨集 第III分冊（総論,核燃料サイクルと材料），pp582，2002
- [2] G. J. Janz, “Thermodynamic and Transport Properties for Molten Salts: Correction Equations for Critically Evaluated Density, surface Tension, Electrical Conductance, and Viscosity Data”, American Chemical Society and American Institute of Physics, 1988
- [3] 日本熱測定学会編, “MALT2”, (株)科学技術社, 1992
- [4] IAEA-TECDOC-855, Clearance Levels for Radionuclides in Solid Materials, Application of exemption principles, IAEA, 1996
- [5] 久保亮五編, 岩波理化学辞典第4版, 岩波書店, 1993
- [6] 村上悠紀雄他編, 放射線データブック,(株)地人書館,1982

This is a blank page.

## 2.2 乾式再処理のための基礎

This is a blank page.



JP0550539

JAERI-Conf 2005-008

## 2.2.1

### Ce-O-Cl および Rh-O-Cl の電気化学挙動

東北大学工学研究科 山村力

乾式再処理プロセスにおいては溶融塩中の各元素の化学形態および電解析出電位、酸素イオン濃度の化学形態への影響などの知見が不可欠である。本研究においては、NaCl-2CsCl 溶融塩中の Ce-O-Cl および Rh-O-Cl 系の電気化学相安定性を明らかにすることを目的とした。特に、電位および酸化物イオン ( $O^{2-}$ ) 濃度 を変化させた場合の各化学種の安定領域を示すプールベー図 (Pourbaix 図) を作成するための基礎データの取得を行った。

#### 1. 溶融塩浴中で金属イオンを含む化学種の安定を支配する因子

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



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

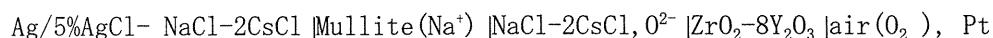


#### 2. 実験方法

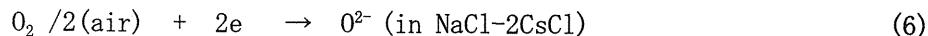
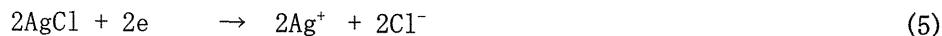
##### 2.1 酸化物イオンセンサーの較正

###### 2.1.1 動作原理、構成、モニタ一方法

Pourbaix 図の作成のためには、酸化物イオンの濃度の計測が欠かせない。本試験では  $ZrO_2$  基固体電解質を用いて電池を構成し、その起電力を測定することにより酸化物イオンを計測することを試た。浴中の酸化物イオン濃度をモニターするために、次式で表される固体電解質  $ZrO_2-8Y_2O_3$  を含む電池を構成し、起電力を測定した。



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



・ $\text{O}^{2-}$ の制御

(1)  $\text{O}_2/\text{Cl}_2$  混合ガス



(2)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の添加



### 2.1.2 測定装置、方法

酸化物イオンモニター装置 (図 1、2)

電圧測定：エレクトロメーター  $R > 10^{14} \Omega$

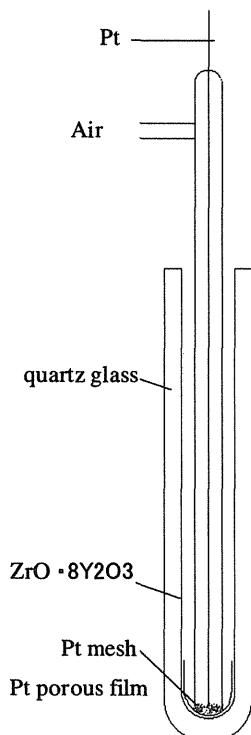
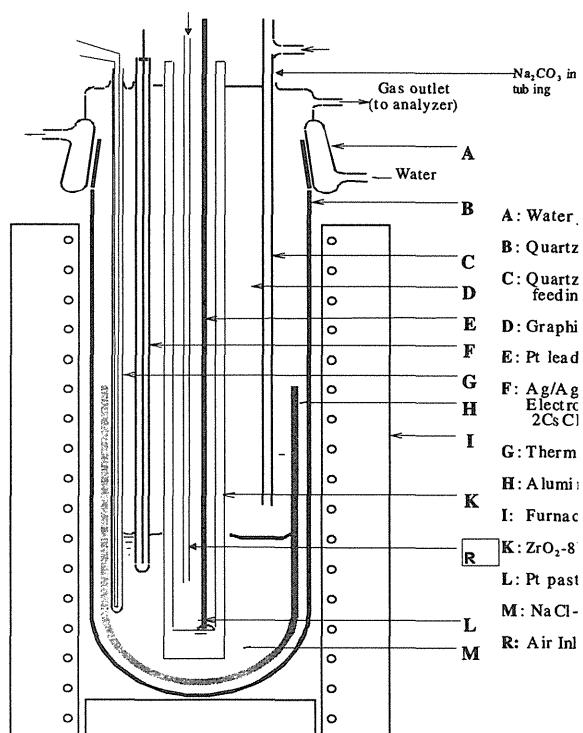


図 1 酸化物イオンセンサー測定系概略図

図 2 酸素イオンセンサーの概略図

### 2.1.3 酸化物イオンセンサーの起電力と応答

(1)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加による電圧応答

$\text{NaCl-2CsCl}$  浴に所定量の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を添加すると 10 秒程度で電位は変化し始めた。約 20

分程度で電位は安定した。電位を  $p_0$  ( $= -\log a_{O_2^-}$ ) に対してプロットし、図 3 に示す。図から明らかなように電位と  $p_0$  の間にはほぼ直線関係が認められた。

この方法では  $p_0 < 5$  の塩基領域で走査が可能である。

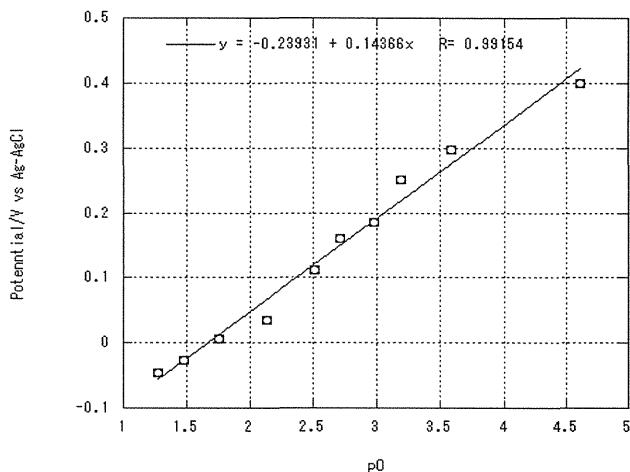


図 3  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加による酸素イオンセンサーの較正

## (2) 塩素および酸素混合ガスによる酸化物イオン活量の走査

### (a) 試験の概要

$\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  浴中の  $p_0 = \log(a_{O_2^-})$  は  $\text{Cl}_2-\text{O}_2$  混合ガスを吹き込むことにより制御することができる。

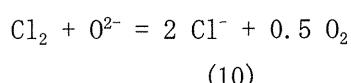
520~650 °C、塩素/酸素混合比 : 0.27~2.46 の範囲

### (b) 実験方法

混合ガスの組成は酸素および塩素のガス生成系に設置したオリフィス型流量計により制御した。塩素および酸素の流量は独立に 10~100 ml/min の範囲で変化させた。酸素および塩素は無水塩化カルシウム、無水五酸化二鉄で水分を除去した後に反応系に供給した。 $O^{2-}$  センサーには乾燥空気を供給した。

### (c) 電位 E、 $p_0$ 、塩素/酸素混合比の関係

酸素は塩素イオンによって還元されるが、その生成物として酸化物イオン  $O^{2-}$  と過酸化物  $O_2^{2-}$  の 2 種類がある。その反応式は(3)および(4)で表される。



#### 1) 酸化物 $O^{2-}$ が生成する場合 (式(10))

酸素センサーの電位 E と  $O^{2-}$  の濃度  $[O^{2-}]$  の間には式(12)の比例関係がある。

$$E = a - b \log [O^{2-}] \quad (12)$$

ここで  $a$ ,  $b$  は定数である。

この場合、平衡定数は式(13)になる。

$$K = P_{O_2}^{0.5} / [O_2^-] \cdot P_{Cl_2} \quad (13)$$

$$\log K = -\log [O_2^-] + \log (P_{O_2}^{0.5} / P_{Cl_2}) \quad (14)$$

式(12)および(14)から式(15)が導かれる。

$$E = a + b (\log K ? \log (P_{O_2}^{0.5} / P_{Cl_2})) \quad (15)$$

式(15)から式(16)をえる。.

$$E = c + d \cdot \log (P_{Cl_2} / P_{O_2}^{0.5}) \quad (16)$$

したがって、反応式が式(10)に従うなら、電位  $E$  は  $\log (P_{Cl_2} / P_{O_2}^{0.5})$  と直線関係があることになる。

## 2) 過酸化物 ( $O_2^{2-}$ ) が生成する場合 (式(11))

塩素と酸素の反応が式(11)にしたがって過酸化物  $O_2^{2-}$  を生成する場合には、前項と同様の議論により、電位  $E'$  と塩素・酸素混合比の間には式(17)の関係が成立する。

$$E' = a' - b' \log O_2^{2-} \quad (17)$$

$$E' = c' + d' \cdot \log (P_{Cl_2} / P_{O_2}) \quad (18)$$

この場合、電位  $E'$  は式(18)に示すように  $\log (P_{Cl_2} / P_{O_2})$  と直線関係がある。

### (d) 結果と考察

図4に650°Cにおいて測定した電位を  $\log (P_{Cl_2} / P_{O_2}^{0.5})$  に対してプロットした。一方、図5には電位を  $\log (P_{Cl_2} / P_{O_2})$  に対してプロットした。図4および5を比較すると、その差は小さいが図4の方がより直線性を示すと言える。得られた実験結果に基づき、酸素は塩素により酸化物イオンではなく過酸化物イオンに還元される。すなわち、650°Cで、NaCl-2CsCl中では  $Na_2O$  あるいは  $Cs_2O$  よりも  $Na_2O_2$  あるいは  $Cs_2O_2$  の方が化学的に安定であると言うことができる。

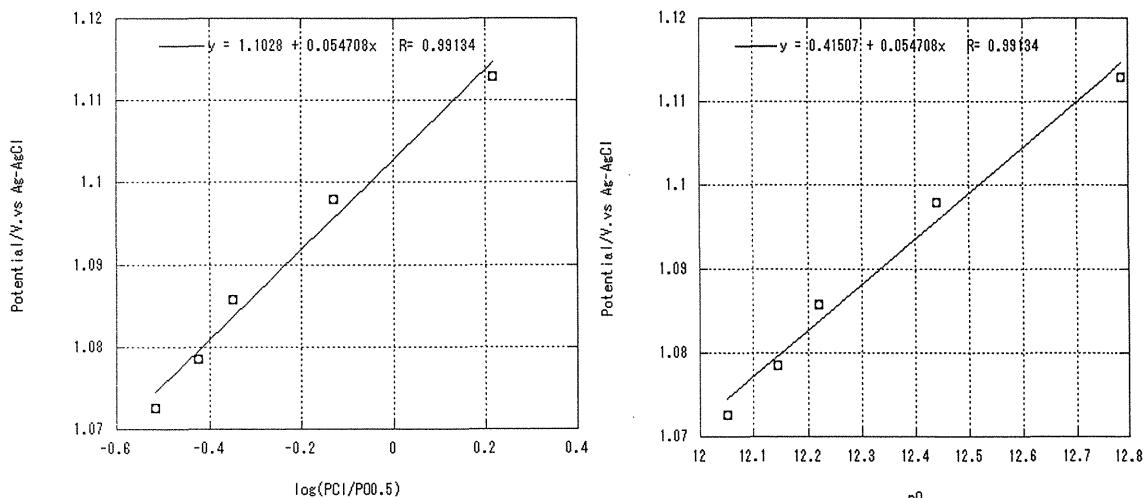


図4,5 混合ガスによる酸素センサーの較正 625.3°C

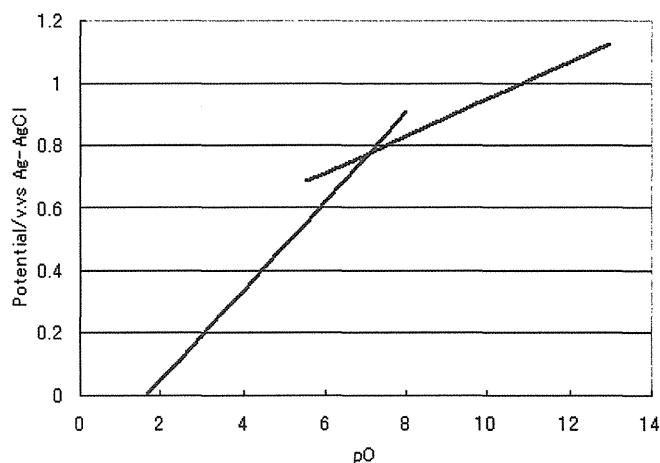


図 6 酸素イオンセンサーの較正

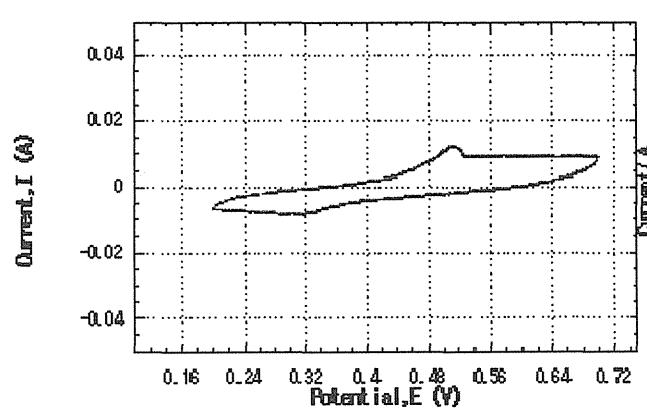
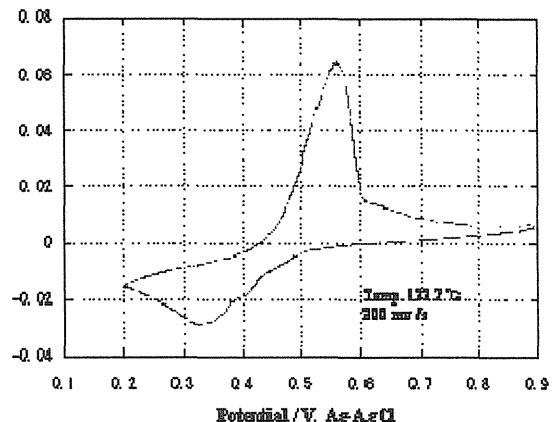
## 2.2 電気化学還元機構の検討

## (1) CV法、

## ・電極材料の選択

貴な電位範囲、アノードとして：パイロカーボン

卑な電位、カソードとして：タングステン

図  $\text{RhCl}_3$  の CV 電極材料の比較図 7 Cyclic voltammogram of  $\text{RhCl}_3$  in  $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  at 898.7 K with graphite working electrode図 8 Cyclic voltammogram obtained with pyro-carbon in  $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ 

## (2) DPV法 (Differential Pulse Voltammetry)、高速電位走査CV法

- ・ピーカ分離性にすぐれる DPV法
- ・感度の高いピーカ検出：高速電位走査法

図  $\text{CeCl}_3$  の還元

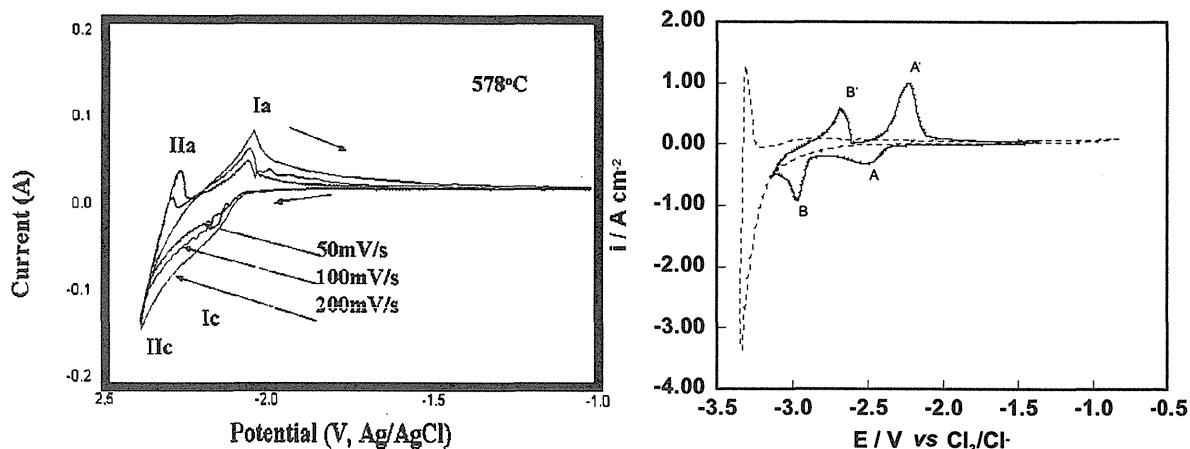


図 9 Cyclic voltammogram of  $\text{CeCl}_3$  in  $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  at  $578^\circ\text{C}$ .

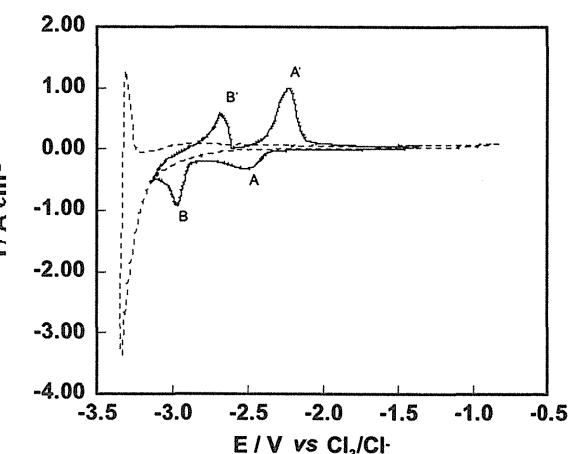


図 10 Cyclic voltammogram for the reduction of  $\text{CeCl}_3$  (280 mM) on a W electrode ( $7.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ ) in the  $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  mixture at 873 K. Sweep rate  $0.6 \text{ V s}^{-1}$ .

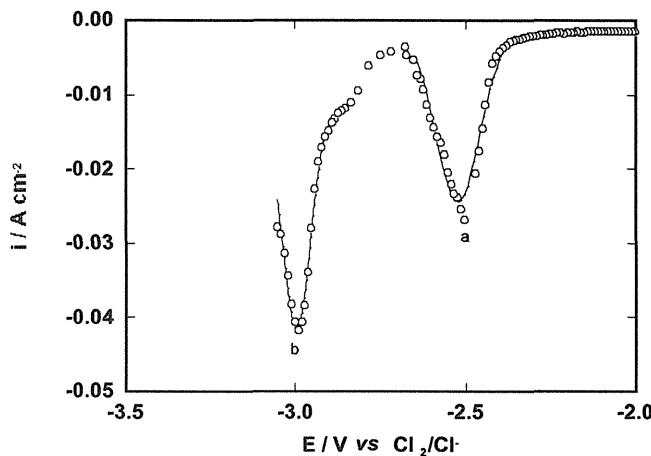
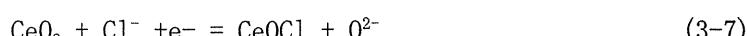
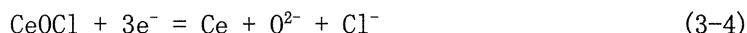
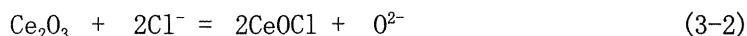


図 11 A typical square wave voltammogram recorded on a tungsten electrode ( $7.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ ) at 873 K.  $\text{Ce(III)}$  ion concentration 63mM. Square wave amplitude 20 mV, frequency 50 Hz.

### 3. 実験結果

#### (1) Ce-O-Cl 系 Pourbaix 図

Ce-O-Cl 系の平衡反応



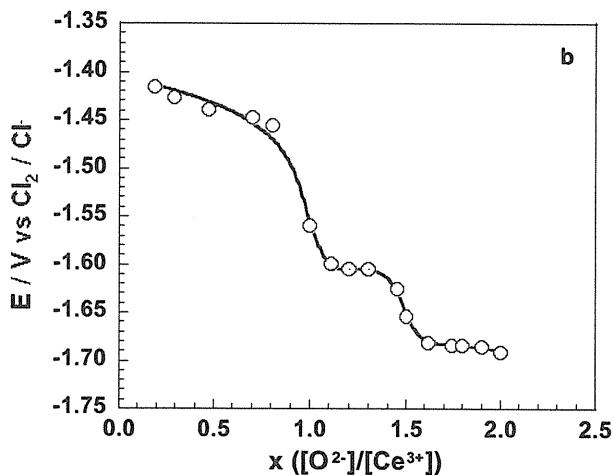


図 12 Potentiometric titration plot of Ce<sup>3+</sup> ion with an initial concentration 280mM in NaCl-2CsCl mixture at a temperature 873K.

表 1 The solubility products of MOCl and M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

	CeOCl	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
pK <sub>s</sub>	5.17	11.02

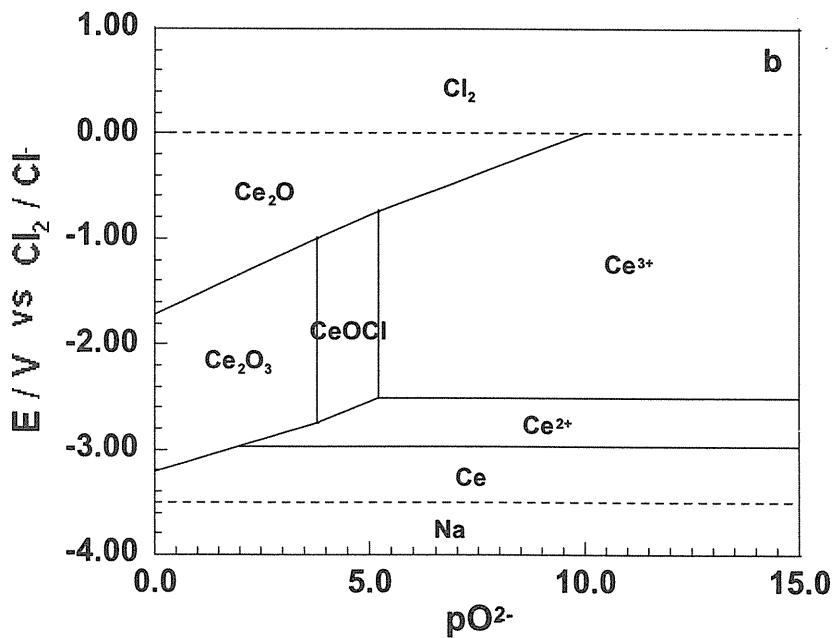


図 13 E-pO<sup>2-</sup> diagrams of Lanthanum (a) and Cerium (b) in NaCl-2CsCl melt

(2) Rh-0-Cl 系 Pourvaix 図

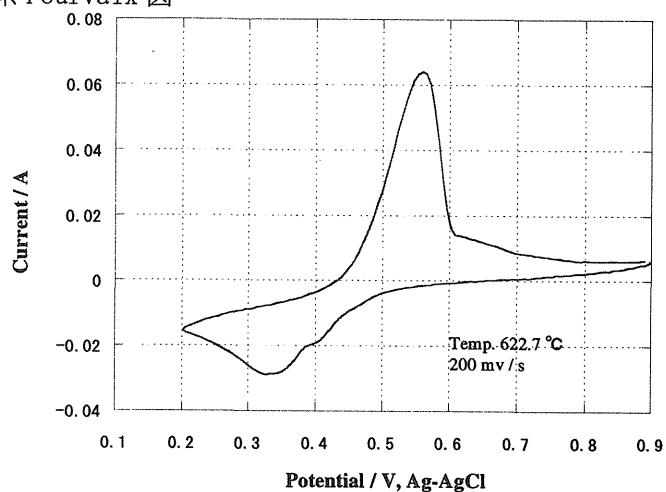


図 14 Cyclic voltammograms obtained pyro-carbon in  
NaCl-2CsCl

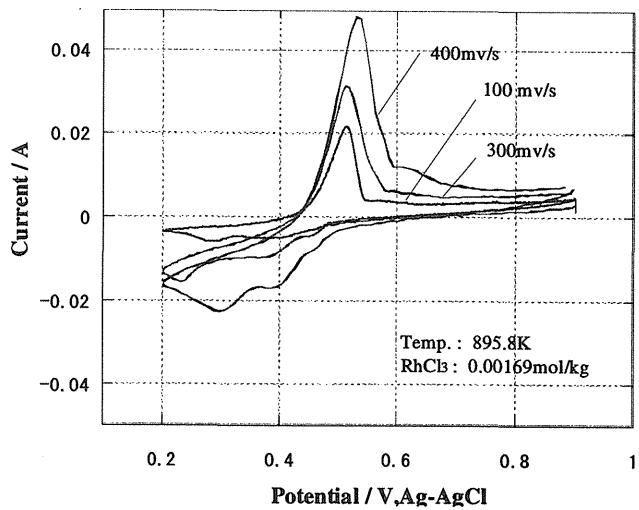


図 15 Cyclic voltammograms obtained pyro-carbon in  
NaCl-2CsCl

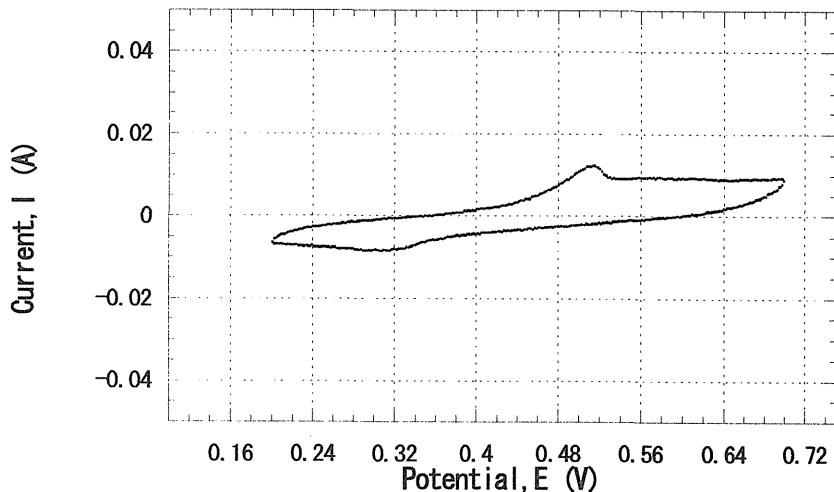


図 16 Cyclic voltammogram of RhCl<sub>3</sub> in NaCl-2CsCl at 898.7 K with a graphite electrode

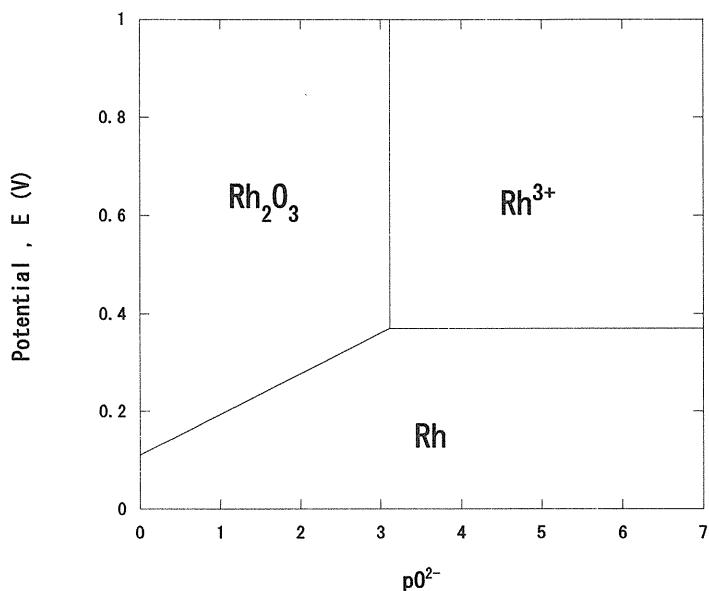


図 17 Pourbaix diagram of Rh at 900 K. ( $[\text{Rh}^{3+}] = 1 \text{ mol.Kg}^{-1}$ )  
Potential is referenced by Ag/AgCl for only this data in this report.

(3)  $\text{RhCl}_3-\text{CeCl}_3$  の  $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  中の電解還元析出

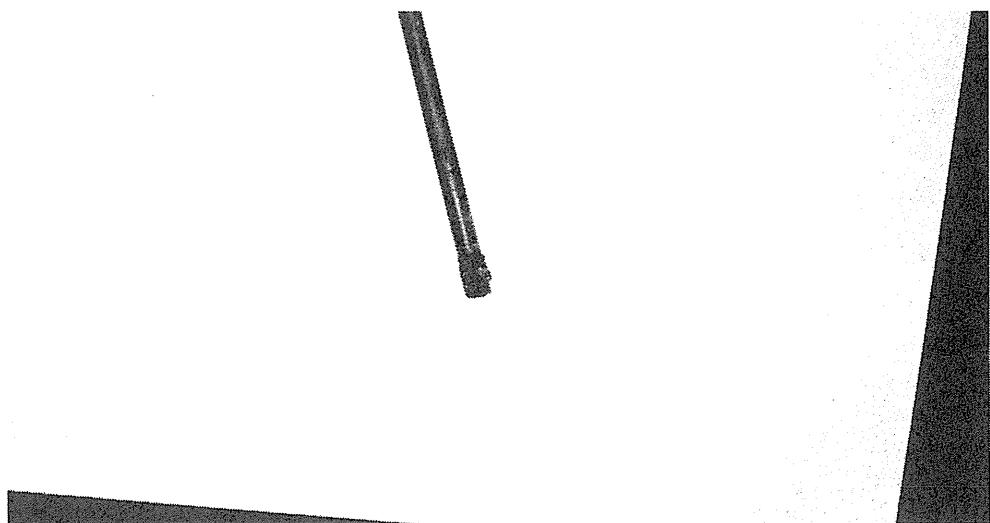


図 18  $\text{CeCl}_3-\text{RhCl}_3$  の  $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  中の陰極析出

#### 4. まとめ

$\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  中の  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{RhCl}_3$  の電気化学相平衡と電解還元析出機構を検討した。

- 1) 浴中の酸化物イオンモニターを  $\text{ZrO}_2-8\text{Y}_2\text{O}_3$  固体電解質で構成し、 $520^\circ\text{C}$ で、比較的早い応答速度（約 20 分で安定）で動作することが分かった。
- 2)  $\text{Ce}-\text{O}-\text{Cl}$  系、 $\text{Rh}-\text{O}-\text{Cl}$  系の Pourbaix 図を作成した。
- 3)  $\text{CeCl}_3-\text{RhCl}_3-\text{NaCl}-\text{CsCl}$  系についてカソード還元を行い、析出を確認した。



## 2.2.2

### 溶融塩化物中での窒素電極反応

(京都大学大学院エネルギー科学研究所・後藤琢也)

溶融 LiCl-KCl 中において、電気化学的に窒化ネオジム ( $\text{NdN}$ ) を形成させ、得られた  $\text{NdN}$  と窒素ガス電極との平衡電位測定から、窒化ネオジムの 723 K における標準化学ポテンシャルを -218 KJ mol<sup>-1</sup> と算出した。また、このデータと窒化物イオン ( $\text{N}^{3-}$ ) の標準化學ポテンシャル、さらに Nd(III)/Nd の標準酸化還元電位を用いることで、Nd の電位-pN<sup>3-</sup>図を作成することができた。さらに、この図より NdN の溶解電位および溶解度積を見積もることが可能となった。

#### 1. はじめに

使用済み窒化物燃料の乾式再処理プロセスの可能性を検討する場合、窒素ガス分圧、窒化物イオン濃度およびプロセスに関わる各金属イオン濃度を考慮した上で、各化学種の平衡電位や溶解度等の熱力学データを正確かつ統一的に把握することが必要不可欠である。これには、系内に必ず存在する窒化物イオンの濃度を指標とした電位-pN<sup>3-</sup>図を利用するこことが有効であると考えられる。この電位-pN<sup>3-</sup>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ため、筆者らは既に、溶融 LiCl-KCl 中で窒素ガス電極を用いて、窒化物イオンの標準生成化学ポテンシャルを 941 KJ mol<sup>-1</sup> (723 K) と求めた。ここで各種窒化物および窒化物中に含まれる金属イオンについての熱化学データが存在すれば、電位-pN<sup>3-</sup>図の作成が可能となる。しかしながら、再処理を考える上で重要な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。このような場合には、電気化学的に窒化物を作成し、特に重要となる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 NdN をモデルケースとして、溶融 LiCl-KCl に窒化物イオン源として  $\text{Li}_3\text{N}$  を添加した系で、Nd 電極を陽分極することにより、窒化物を作成し、得られた窒化物と窒素ガス電極との間で示す平衡電位を測定することにより、NdN の標準化学ポテンシャルを算出した。さらに、得られたデータを用いることで、Nd について電位-pN<sup>3-</sup>図の作成を行い、NdN の溶解度および溶解電位を求めた。これらの検討と並行して、NdN の溶解挙動について、サイクリックボルタメトリによる検討も行った。

#### 2. 実験方法

溶融塩は、共融組成の混合した LiCl-KCl (LiCl:KCl=58.5:41.5 mol%、融点 628 K) を用いた。LiCl (和光純薬工業) KCl (和光純薬工業) を秤量、混合し、水分除去のために

473 Kで数日間真空乾燥した後、Ar雰囲気下で溶融し、用いた。窒化リチウム Li<sub>3</sub>N（ミツワ化学）を実験に応じて適宜添加した。高純度アルミナ製（ニッカトー、SSA-S アルミナ）のるつぼを用いた。温度の測定および制御にはアルミナ製保護管で被覆したクロメル・アルメル熱電対を用い、基準温度が 273 Kになるように冷接点を氷水に浸漬した。実験はすべてアルゴンガスが循環するグローブボックス中で行った。電気化学測定には 3 電極方式を用いた。本実験で用いた対極、参照極の構造を図 3.2.2-2 に示す。対極にはグラッシーカーボンを用い、参照極には(α + β)相共存領域の LiAl 合金を用いた。この電極は、Ni 線上に析出させた LiAl 合金を用いた。この電位は Ni 線上に析出させた Li 金属の示す電位で較正した。以下に示す電位はすべてこの Li の電位を基準に整理してある。作用極として、ネオジム窒化物の形成ではネオジム (Nd) の薄板（フルウチ化学: 99.9 %、10X10X1.0mm)を、サンドペーパ (#400) で研磨した後、蒸留水で洗浄して用いた。

### 3. 結果および考察

#### 3.1. ネオジム上での窒化物イオンの電極挙動

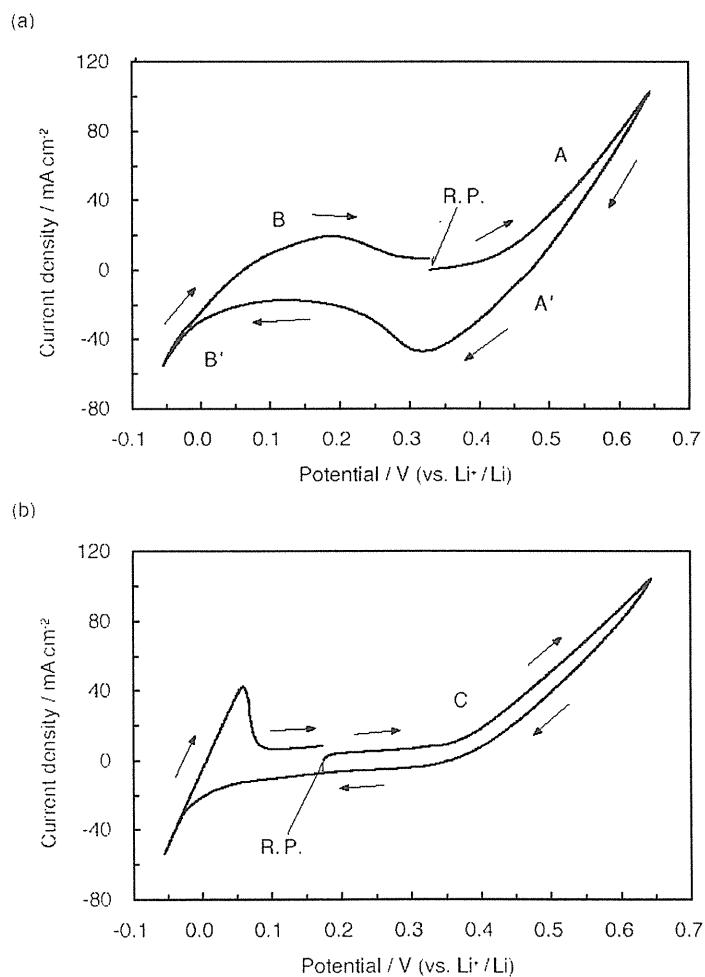


図 1 溶融 LiCl-KCl 中での Nd 電極のサイクリックボルタモグラム a) Li<sub>3</sub>N 添加前および b) Li<sub>3</sub>N 添加後。

溶融塩電気化学プロセスによるネオジム窒化物の形成に際し、サイクリックボルタンメトリを行い、Nd 電極上における  $\text{N}^{3-}$  の電気化学的挙動を調べた。図 1 に、 $\text{Li}_3\text{N}$  (0.75 mol%) 添加前後の溶融塩中で、作用極に Nd 電極を用いて計測したサイクリックボルタモグラムを示す。電位走査は浸漬電位からまずアノード方向に行い、0.65 V でカソード方向へ折り返した。 $\text{Li}_3\text{N}$  添加前のボルタモグラムには、約 0.45 V よりも貴な電位領域で Nd の溶出および析出に起因する酸化電流 A、還元電流  $A'$  が観測される。さらに、Nd と Li の合金化および Li 析出による還元電流  $B'$ 、Li の溶出による酸化電流 B が、観測される。そして、 $\text{Li}_3\text{N}$  0.75 mol% 添加後のボルタモグラムでは、約 0.35 V よりも貴な電位領域において、 $\text{N}^{3-}$  の酸化反応に起因する電流 C が見られる。以上から、0.35 V より貴な電位領域で電解することで、以下の反応式 (1, 2) で表される電極表面でのネオジム窒化物の形成が期待できる。



### 3.2. 電解後の表面分析

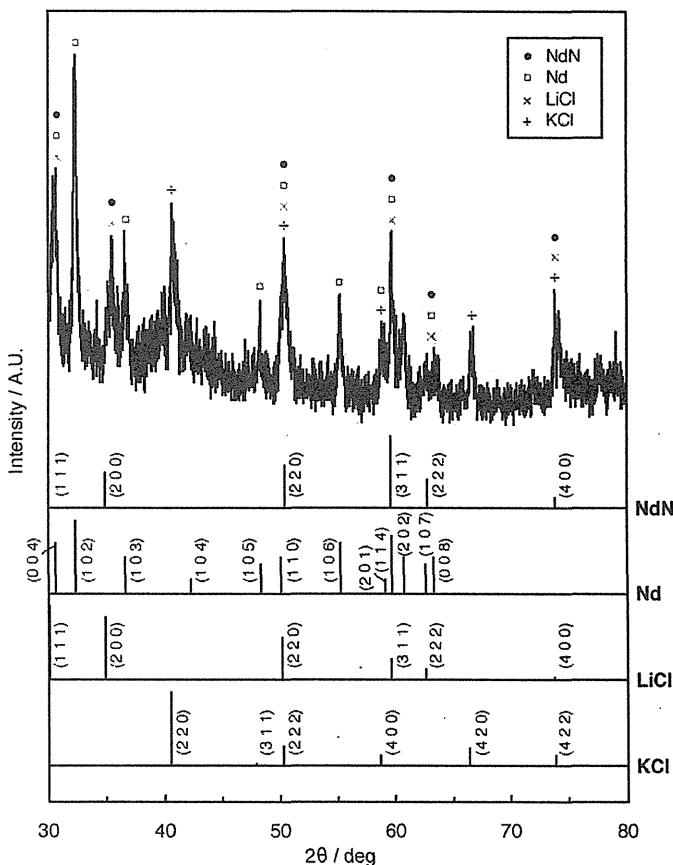
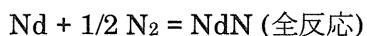


図 2 電解後の Nd 電極の XRD パターン。

前節のボルタモグラムの検討から、 $\text{Li}_3\text{N}$  0.75 mol%添加した溶融塩中において、0.40 V で 16 時間の定電位電解を行った。エチレングリコールを用いて洗浄した電解後の試料表面を XRD で分析した。図 2 は、その測定結果の X 線回折パターンである。この X 線回折パターンには NdN に帰属されるピーク（図中の黒丸印）が見られるが、これらは同時に塩の成分である LiCl に帰属されるピークとも考えられる。両者の結晶構造は、ともに  $\text{NaCl}$  型構造であり、格子定数についても、 $\text{LiCl}$  が  $a = 5.140 \text{ \AA}$ 、NdN が  $a = 5.141 \text{ \AA}$  と近いため、X 線回折パターンからのみの区別は困難である。しかしながら、XPS による元素分析の結果 Li および Cl が検出されなかったことから  $\text{LiCl}$  を十分除去できていると考えられる。したがって、これらのピークは NdN に帰属されるピークであり、この X 線回折パターンから NdN の形成が示唆される。また、Nd と NdN それぞれの回折ピークの強度比から、NdN 層の厚みは  $1 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$  程度と推測された。さらに、XRD 分析した試料の表面（肉眼では黒色）を、SEM および試料表面の数箇所を EPMA により面分析した結果、定量分析には至らないものの、試料表面から Nd や N を検出することができた。XRD、XPS さらに、EPMA の結果から考え合わせると、試料表面は均一に窒化されているものと考えられる。

### 3.3. NdN の化学ポテンシャルの導出

得られた NdN と窒素ガス電極を用い、溶融  $\text{LiCl-KCl-Li}_3\text{N}$  (0.5 mol%) 中で、平衡電位測定を行った。この測定により示される電位は以下の反応式に対応している。



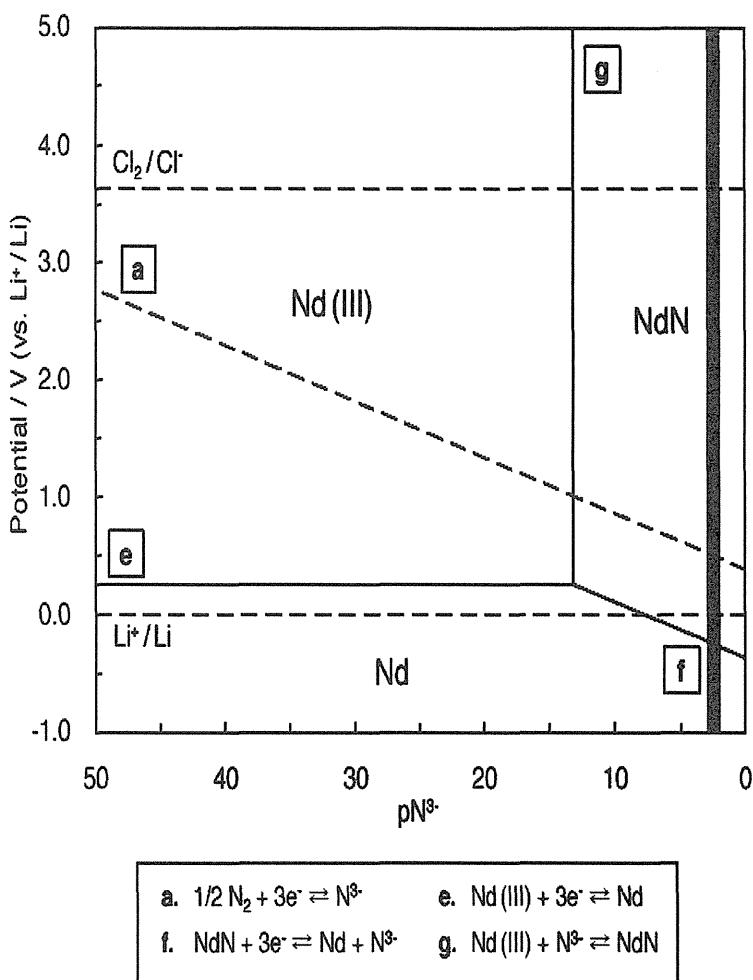
(5)

すなわち、溶融塩中での NdN と窒素ガス電極との平衡電位を測定することにより Nd 金属と窒素ガスから NdN 生成に対応する標準生成化学ポテンシャルの導出が可能となる。得られた結果は、以下の通りである。

$$\Delta E = 0.752 \text{ V} \quad (6)$$

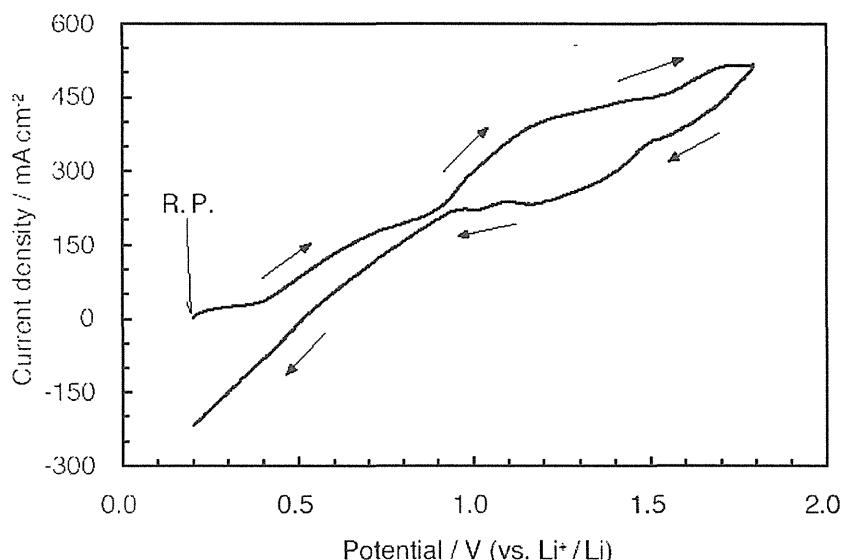
$$\overset{\circ}{\mu}_{\text{NdN}} = -218 \text{ KJ mol}^{-1} \quad (7)$$

この化学ポテンシャルを用いることにより、Nd に関する電位- $p \text{N}^{3-}$  図が可能となる（図 3）。また、図 3 から、NdN の溶解度積 ( $K_{\text{sp}}$ )  $10^{-13.1}$  と見積もられた。

図 3. 溶融 LiCl-KCl (723 K) 中における Nd の電位-pN<sup>3-</sup>図。

### 3.4. サイクリックボルタンメトリによる考察

前節のボルタモグラムの検討から、Li<sub>3</sub>N 0.75 mol% 添加した溶融塩中において、0.40 V で 16 時間の定電位電解を行った。このようにして得られた試料に対し、サイクリックボルタンメトリを行って、NdN の溶解挙動について検討した。図 4 は、電解後の試料を作用極とし、定電位電解に用いた浴中で 723K において測定したサイクリックボルタモグラムである。電位走査は浸漬電位からまずアノード方向に行い、1.80 V でカソード方向に折り返した。このボルタモグラムにおいて、Nd の溶出反応が抑えられている傾向が見られる。また 1.0 V 付近から顕著な酸化電流の立ち上がりが見られる。この電位付近では塩素発生反応 ( $\text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 3.626 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ ) は起こらないことがわかっているので、浴中に存在する他のアニオン種も考慮すると、この電位付近で新たに起こる反応は Nd 電極表面に形成した NdN が窒素ガス発生を伴い溶出する反応に対応することが示唆される。この電位は、Nd の電位-pN<sup>3-</sup>図における直線(a)および(g)との交点に対応していると考えられる。

図 4. 溶融 LiCl-KCl-Li<sub>3</sub>N 中における NdN のサイクリックボルタモグラ

#### 4.まとめ

熱化学データの乏しい窒化ネオジム (NdN) をモデルケースとして、溶融 LiCl-KCl に窒化物イオン源として Li<sub>3</sub>N を添加した系で、Nd 電極を陽分極することにより、NdN を作成した。さらに得られた NdN と窒素ガス電極との間で示す平衡電位を測定することにより、NdN の標準化学ポテンシャルを-218 KJ mol<sup>-1</sup> と算出した。また、得られたデータと窒化物イオン (N<sup>3-</sup>) の標準化学ポテンシャル、および Nd(III)/Nd の標準酸化還元電位を用いることで、Nd について電位-pN<sup>3-</sup>図の作成を行った。さらに、NdN のサイクリックボルタモグラムから、NdN の溶解開始電位が約 1.0 V であることが示唆された。この値は、電位-pN<sup>3-</sup>図から推算される電位と比較的良く一致していることがわかった。



JP0550541

JAERI-Conf 2005-008

## 2.2.3

### ディファレンシャルパルスボルタンメトリーによる

### NaCl-2CsCl 中のサマリウムイオン濃度測定

(核燃料サイクル開発機構) 永井崇之

酸化物電解法プロセスでは、NaCl-2CsCl 溶融塩中の溶存イオン濃度を迅速に測定する技術が望まれている。筆者は、ディファレンシャルパルスボルタンメトリー (DPV) による NaCl-2CsCl 中の溶存イオン濃度測定の可能性について検討を進めており、本報告では NaCl-2CsCl 中のサマリウムイオン ( $\text{Sm}^{3+}$ ) 濃度測定の可能性について述べる。

#### 1. はじめに

現在、NaCl-2CsCl 溶融塩を用いた酸化物電解法による乾式再処理プロセスの研究開発が進められている。酸化物電解法プロセスでは、溶融塩中へ溶解した使用済燃料から U と Pu を混合酸化物 (MOX) 顆粒として電解析出させ、マイナーアクチノイド (MA) を回収した後、溶融塩に残留する核分裂生成物 (FP) イオンを除去し、溶融塩を再利用する<sup>1)</sup>。このプロセスの各工程を適切な条件で制御するには、適宜溶融塩中の溶存イオン濃度を把握する必要があり、溶融塩中の溶存イオン濃度の迅速な測定が求められている。例えば、電解による MOX 析出工程では、溶融塩中に溶存する U, Pu 濃度を基に制御条件を調整するため、溶融塩をサンプリングして U 濃度を吸光光度法、Pu 濃度を  $\alpha$  線測定法により測定することが検討された<sup>2)</sup>。しかし、迅速に溶存イオン濃度を測定するには、サンプリング測定よりもその場測定での対応が望ましい。

溶融塩中の溶存イオンのオンライン測定については、金属電解法プロセスで用いる LiCl-KCl 溶融塩を対象に、ノーマルパルスボルタンメトリー (NPV), DPV 等によるオンライン測定への適用性が検討され、NPV が有望であることが報告されている<sup>3,4)</sup>。これら NPV, DPV は溶媒中の溶存イオンの電気化学反応を検出する感度が高く、DPV の測定電流値の感度は NPV よりも 10 倍程度高い<sup>5)</sup>。しかし、NaCl-2CsCl 中の溶存イオンの濃度測定について、これら手法による検討は報告されていない。

筆者は、酸化物電解法プロセスを対象に NaCl-2CsCl 中の溶存イオン濃度のその場測定手法として、DPV の適用性について検討を進めている<sup>6)</sup>。本報告では、 $\text{SmCl}_3$  が酸化物電解法プロセスの溶融塩中に FP として含まれており、MA 回収後の溶融塩精製工程に残留する FP イオン量を、 $\text{Sm}^{3+}$ 濃度測定によって確認することが期待できることから、 $\text{SmCl}_3$  等を添加した NaCl-2CsCl を用いた DPV 測定実験について紹介する。

## 2. 測定方法

測定実験は、乾燥 Ar ガス雰囲気の電気炉付グループボックス内で、測定試料と電極類を収納した図 1 に示す測定セルを用いた。測定試料は、純度 99.99 % の塩化物試薬を用い、NaCl-2CsCl 共晶塩へ SmCl<sub>3</sub> を添加した。電極は、作用極に 1 mm φ W 棒または 1 mm φ Pt 線、対極に 3 mm φ Graphite 棒または Glassy carbon 棒、参照極に Pyrex 管 / 4.85 mol%AgCl 含有 NaCl-2CsCl / 0.5 mm φ Ag 線を用いた。DPV 測定は、測定試料が 923 K に安定したことを確認後、電気化学測定システム HAG-5001 (北斗電工製) を用いて、貴側から卑側へ電位を掃引し、図 2 に示す波形のパルスを印加してパルス印加 1 ms 前の電流値  $I_{\text{step}}$  とパルス終端 1 ms 前の電流値  $I_{\text{pulse}}$  から、電流値の差  $\Delta I (= I_{\text{pulse}} - I_{\text{step}})$  を求めた。ここで  $\Delta I$  のピーク値  $\Delta I_{\text{peak}}$  は、電気化学反応が可逆であれば(1)式で与えられ、準可逆および非可逆であっても溶融塩中の酸化体濃度  $C_0$  と  $\Delta I_{\text{peak}}$  は比例関係が成り立つ<sup>7</sup>。(1)式の  $R$  は気体定数、 $F$  はファラデー定数、 $D_0$  は酸化体の拡散係数を示し、当該測定では酸化体 Sm<sup>3+</sup> から還元体 Sm<sup>2+</sup>への還元反応による  $\Delta I$  を検出するため、電極反応に関与する電子数  $n$  は 1 となる。

$$\Delta I_{\text{peak}} = nFC_0 \cdot (D_0/\pi t_{\text{pulse}})^{1/2} \cdot (1 - \sigma)/(1 + \sigma) \quad (1)$$

$$\sigma = \exp\{(nF/RT)(V_{\text{pulse}}/2)\}$$

電位掃引速度  $V_{\text{sweep}}$  は、酸化物電解法プロセスへ DPV を適用した場合、溶存イオンが作用極表面に析出することによる測定電流値への影響<sup>5</sup>を抑えるため、 $V_{\text{sweep}} = -0.1 \text{ V/s}$  に設定した。 $V_{\text{sweep}}$  以外の測定条件は、パルス電圧  $V_{\text{pulse}} = 10, 30, 50 \text{ mV}$ 、パルス周期  $t_{\text{cycle}} = 0.1, 0.2 \text{ s}$ 、パルス幅  $t_{\text{pulse}} = 10 \text{ ms}$  で行った。

$t_{\text{cycle}} = 0.1, 0.2 \text{ s}$  とした理由は、 $-0.1 \text{ V/s}$  の電位掃引において 10 mV 間隔で  $\Delta I$  を測定するためであり、 $t_{\text{cycle}} = 0.1 \text{ s}$  と  $0.2 \text{ s}$  との  $\Delta I$  に差はなかった。また、 $t_{\text{pulse}} = 1, 5, 10, 20, 30, 50 \text{ ms}$  で予備実験を行った結果、 $t_{\text{pulse}} = 1, 5 \text{ ms}$  の条件では  $\Delta I$  に充電電流の影響が認められ、 $t_{\text{pulse}} = 10, 20, 30, 50 \text{ ms}$  の条件では  $t_{\text{pulse}}$  が長くなるに従って、 $\Delta I$  が減衰することから、 $t_{\text{pulse}} = 10 \text{ ms}$  を選定した。

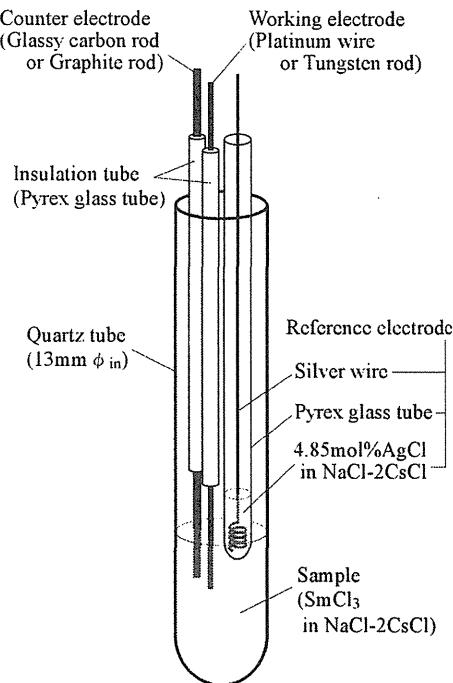


図 1 電気化学測定セル

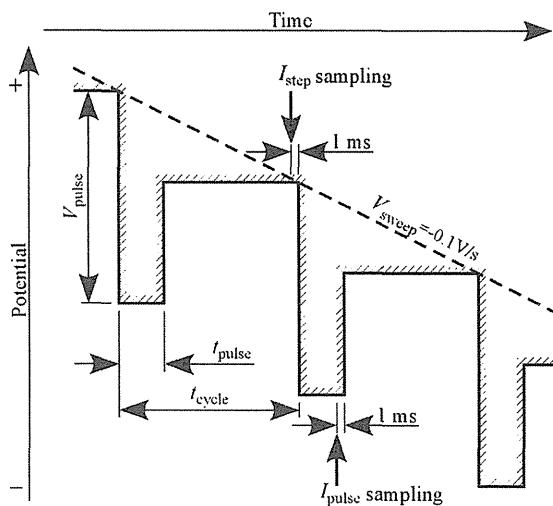


図 2 DPV 測定時の測定電流サンプリング

### 3. 測定結果および考察

#### (1) 溶融塩中 Sm<sup>3+</sup>濃度の測定の可能性

NaCl-2CsCl 中の Sm<sup>3+</sup>濃度をパラメータに、パルス周期  $t_{\text{cycle}} = 0.1$  s、パルス電圧  $V_{\text{pulse}} = 50$  mV で DPV 測定を行った結果を図 3 に示す。△ $I$  は -2.1 V (vs. Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>) 付近で Sm<sup>3+</sup> の還元によるピーク値△ $I_{\text{peak}}$  が現われ、溶融塩中の Sm<sup>3+</sup>濃度が高くなるに従い△ $I_{\text{peak}}$  は負側に増大し、この△ $I_{\text{peak}}$  と溶融塩中の Sm<sup>3+</sup>濃度との関係は、図 4 に示す比例関係が得られた。このことから、△ $I_{\text{peak}}$  を測定することによって、溶融塩中の Sm<sup>3+</sup>濃度を求ることは可能と考えられる。なお、△ $I_{\text{peak}}$  の値は、Tungsten 作用極、Pt 作用極のいずれの場合も同等であり、差は認められなかった。また、パルス電圧  $V_{\text{pulse}}$  を 50 mV から 30, 10 mV と下げていくと、図 3 に示したピーク値△ $I_{\text{peak}}$  は小さくなつた。

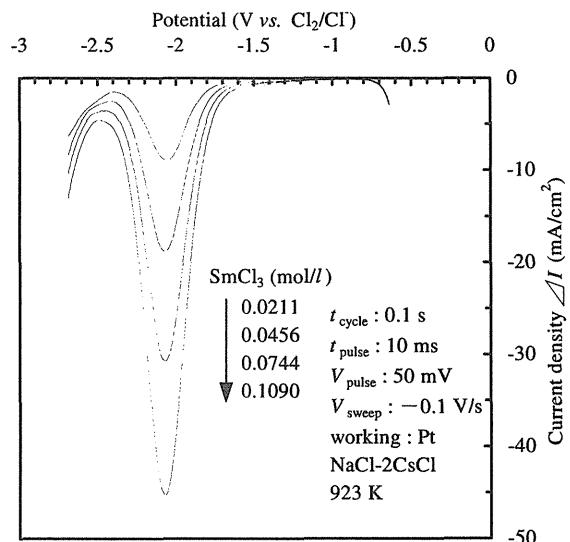


図 3 NaCl-2CsCl 中 SmCl<sub>3</sub> の DPV 結果

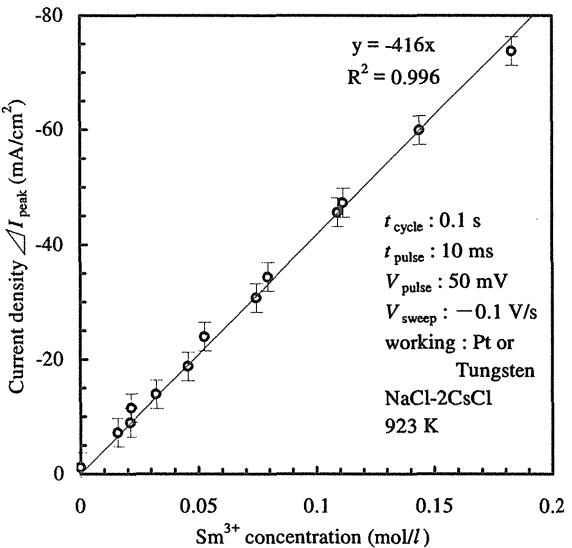


図 4 SmCl<sub>3</sub> 濃度と△ $I_{\text{peak}}$  の関係

#### (2) 複数イオン共存下での Sm<sup>3+</sup>濃度の測定の可能性

NaCl-2CsCl 中に複数のイオンが共存した場合、上記(1)節の△ $I_{\text{peak}}$  測定から Sm<sup>3+</sup>濃度を測定する可能性を確認するため、NaCl-2CsCl 中へ SmCl<sub>3</sub>, EuCl<sub>3</sub> を添加して DPV 測定を行った。その結果、図 5 に示すように、-2.1 V (vs. Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>) 付近に現われる△ $I_{\text{peak(Sm)}}$  は、Sm<sup>3+</sup>濃度が等しい場合、Sm<sup>3+</sup> 単独状態 (図 5 中の A) と Sm<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> 共存状態 (B) に差は認められず、同等の値を示した。また、Sm<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> 共存状態 (B) では、-0.95 V (vs. Ag/AgCl) 付近に Eu<sup>3+</sup> から Eu<sup>2+</sup>への還元による△ $I_{\text{peak(Eu)}}$  が得られた。なお、Sm<sup>3+</sup> 単独状態 (A) で -1.05 V (vs. Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>)

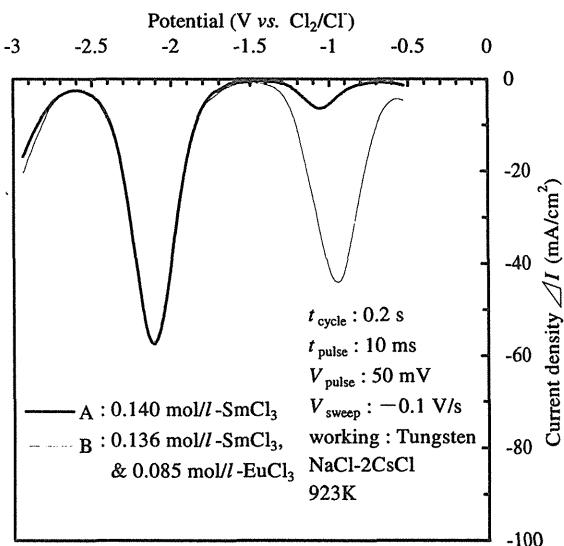


図 5 SmCl<sub>3</sub>, EuCl<sub>3</sub> 共存条件での DPV 結果

付近に幅広な $\Delta I$ のピークを測定したが、これは Tungsten 作用極から溶融塩中へ溶出した Tungsten イオンが還元されたものと考えられる。

また、溶融塩精製工程を想定し、多数のイオン共存による影響を確認するため、酸化物電解法プロセスに含まれる FP イオン ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ 等) を非放射性塩化物試薬の形態で  $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  に添加して、DPV 測定を行った。その結果、図 6 に示すように、 $-2.1 \text{ V}$  (*vs. Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>*) 付近に  $\text{Sm}^{3+}$  の還元による $\Delta I_{\text{peak(Sm)}}$ が得られた。この $\Delta I_{\text{peak(Sm)}}$ の測定値を基に、図 4 に示した比例関係から  $\text{Sm}^{3+}$  濃度を算出すると  $0.037 \text{ mol/l}$  となり、 $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  に添加した  $\text{Sm}^{3+}$  濃度  $0.037 \text{ mol/l}$  と一致した。つまり、測定対象イオンの還元電位が近接していない場合、複数のイオンが共存する状態でも、 $\Delta I_{\text{peak}}$  から測定対象のイオン濃度を求ることは可能と考えられる。

次に、MOX 電解析出工程前に  $\text{UO}_2$  の析出電位が近い  $\text{Pd}^{8+}$  等の白金族元素を除去する必要があることから、 $\text{PdCl}_2$  と  $\text{SmCl}_3$  が共存する条件で DPV 測定を行った。その結果、図 7 に示すように、 $\text{Pd}^{2+}$  を含まない状態（図 7 中の太線）よりも  $\text{Pd}^{2+}$  を含む状態（細線）の方が  $\text{Sm}^{3+}$  濃度が低いにもかかわらず、 $-2.1 \text{ V}$  (*vs. Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>*) 付近の $\Delta I_{\text{peak(Sm)}}$  が大きくなる現象が認められた。これは、文献<sup>5)</sup>で報告されているように、溶存イオンの  $\text{Pd}^{2+}$  が作用極表面に  $\text{Pd}$  金属として析出したことによる作用極表面の増加に伴い、 $\Delta I_{\text{peak(Sm)}}$  の測定値が大きくなったためと考えられる。

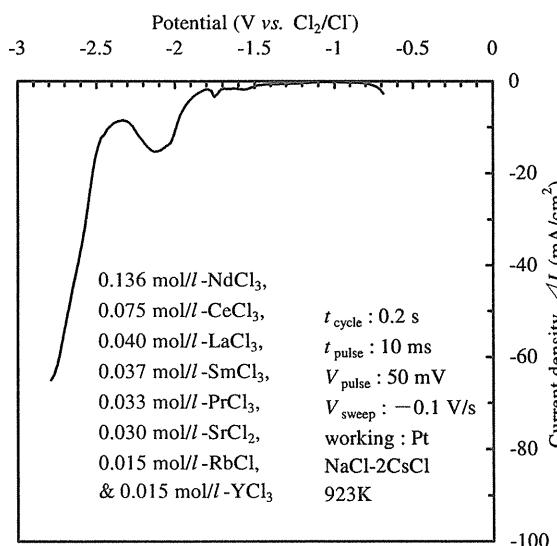
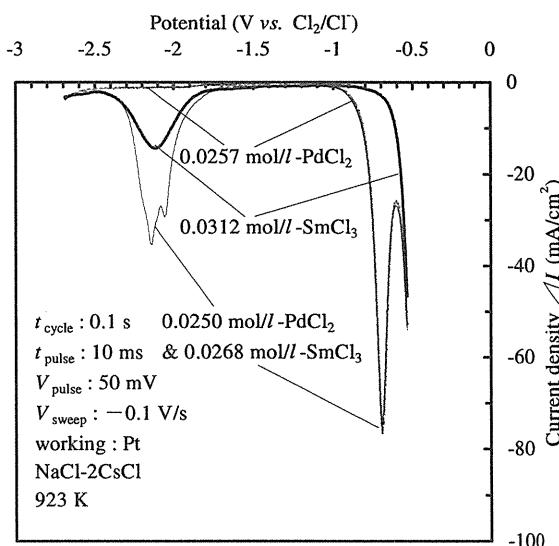


図 6 FP イオン共存条件での DPV 結果

図 7  $\text{SmCl}_3, \text{PdCl}_2$  共存条件での DPV 結果

### (3) $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ 中における $\text{Sm}^{3+}$ 濃度の測定精度

図 4 に示す関係から、 $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  中における DPV による  $\text{Sm}^{3+}$  濃度の測定誤差は、 $\text{Sm}^{3+}$  単独状態で  $\text{Sm}^{3+}$  濃度が  $0.2 \text{ mol/l}$  以下であれば、 $\pm 10 \%$  未満で定量可能と考えられる。また、上記(2)節で述べたように作用極表面に溶存イオンが析出せず、 $\text{Sm}^{3+}$  と還元電位が近接する溶存イオンが存在しない場合、複数のイオンが共存した状態でも  $\text{Sm}^{3+}$  単独状態と同程度の精度が得られると考えられる。

比較として、吸光光度法による測定精度を  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  (673 K) 中での  $\text{Nd}^{3+}$  のモル吸光係

数から推定する。Nd<sup>3+</sup>の波長 589 nm でのモル吸光係数  $11.67 \pm 0.22 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$  から<sup>9)</sup>、吸光光度法による測定誤差は±2%程度と考えられる。しかし、Sm<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup>共存状態を想定すると、LiCl-KCl 中の Sm<sup>3+</sup>と Eu<sup>3+</sup>の吸収帯が 450 nm 以下の波長領域で重複する<sup>10)</sup>ことから、吸光光度法による測定精度は低くなると推定される。

したがって、複数のイオンが溶存する場合、DPV 測定では、測定対象イオンと他のイオンの還元電位が近接しないこと、イオンの析出による作用極表面への影響が少ないことが、測定精度を低下させない条件となる。一方、吸光光度法では、測定対象イオンが検出できるレベルの吸光度を有し、他のイオンの吸収帯と重複しないことが条件となる。

#### 4. まとめ

- (1) Sm<sup>3+</sup>を含む NaCl-2CsCl 溶融塩を用いて、電位掃引速度 -0.1 V/s、パルス周期 0.1~0.2 s、パルス電圧 50 mV、パルス時間 10 ms で DPV 測定を行った結果、パルス印加 1ms 前の電流値  $I_{\text{step}}$  とパルス終端 1 ms 前の電流値  $I_{\text{pulse}}$  の差  $\Delta I (= I_{\text{pulse}} - I_{\text{step}})$  のピーク値  $\Delta I_{\text{peak}}$  から、NaCl-2CsCl 中の Sm<sup>3+</sup>濃度が測定できることを確認した。
- (2) 複数の希土類元素イオン (Nd<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>) が共存する NaCl-2CsCl を用いて、DPV 測定を行った結果、検出される Sm<sup>3+</sup>の還元によるピーク値  $\Delta I_{\text{peak}}$  は、Sm<sup>3+</sup> 単独状態と同等な値が得られることを確認した。
- (3) Sm<sup>3+</sup>および Pd<sup>2+</sup>を含む NaCl-2CsCl を用いて、DPV 測定を行った結果、検出される Sm<sup>3+</sup>の還元によるピーク値  $\Delta I_{\text{peak}}$  は、Sm<sup>3+</sup> 単独条件よりも大きな値を示すことを確認した。

#### 一参考文献一

- 1) 天野治、他、“酸化物電解法の研究開発状況,”「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、JAERI-Conf 2001-016, p.41 (2001).
- 2) 天野治、磯田清、“酸化物燃料乾式再処理技術の開発(7)MOX 共析電解時の U, Pu 濃度の測定技術,”原子力学会「2001 年秋の大会」予稿集, N12, p.811 (2001).
- 3) M.Iizuka, *et al.*, “Application of normal pulse voltammetry to on-line monitoring of actinide concentrations in molten salt electrolyte.” *J. Nuclear Materials*, 297, 43-51 (2001).
- 4) 飯塚政利, “溶融塩中元素濃度オンライン測定への電気化学的方法の適用性評価—希土類元素を用いた実験的検討,”電力中央研究所泊江研究所報告書 No.T96054 (1997).
- 5) 逢坂哲彌、他、“電気化学法—基礎測定マニュアル,”講談社サイエンティフィク, p.141 (1989).
- 6) 永井崇之、“ディファレンシャルパルスボルタンメトリーによる NaCl-2CsCl 溶融塩中 Sm<sup>3+</sup>濃度のその場測定,”日本原子力学会和文論文誌, 2 [4], 580-584 (2003).
- 7) A.J.Bard, L.R.Faulkner, “*Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2nd ed.,” John Wiley & Sons, Inc., p.290 (2001).
- 8) 小杉一正、他、“酸化物電解法ウラン試験における白金族元素の析出挙動,”原子力学会「2003 年春の年会」要旨集, N38, p.813 (2003).
- 9) T.Fujii, *et al.*, “Electronic absorption spectra of lanthanides in a molten chloride, I. Molar absorptivity measurement of neodymium(III) in molten eutectic mixture of LiCl-KCl,” *J. Alloys Compounds*, 351, p.L6-9 (2003).
- 10) C.V.Banks, *et al.*, “Absorption Spectra of the Lanthanides in Fused Lithium Chloride – Potassium Chloride Eutectic,” *Anal. Chem.*, 33 [9], 1235-1240 (1961).



## 2.2.4

### 溶融 NaCl-2CsCl 系でのプルトニウムの吸光分光測定

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

アクチニド化学の基礎研究および乾式再処理プロセスの基礎検討として、溶融塩中でのプルトニウムの溶存状態を明らかにすることは重要である。NaCl-2CsCl 溶融塩中で  $\text{PuO}_2$  を塩素ガス、塩素-酸素混合ガスあるいは四塩化炭素含有アルゴンガスをバブリングさせて、 $\text{PuO}_2^{2+}$ 、 $\text{PuO}_2^{+}$ 、 $\text{Pu}^{4+}$  及び  $\text{Pu}^{3+}$  として溶解した。塩素-酸素混合ガスの分圧を変えることにより、プルトニウムの原子価を調整して、NaCl-2CsCl 溶融塩中におけるプルトニウムイオン ( $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ) およびプルトニルイオン ( $\text{PuO}_2^+$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$ ) の紫外可視近赤外吸光スペクトルを観察した。また、Pu(III)～(VI) の酸化還元反応の可逆性を確認した。

#### 1. はじめに

使用済核燃料の乾式再処理技術開発の基礎として溶融塩中に溶存するプルトニウムの化学形態及び溶存状態は重要な情報である。塩素ガス及び酸素ガスの分圧を制御して、溶融 NaCl-2CsCl 中のプルトニウムの原子価を調整し、プルトニウムイオン ( $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ) およびプルトニルイオン ( $\text{PuO}_2^+$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$ ) の紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定することに成功したので報告する。

#### 2. 実験

水分および酸素濃度が 1 ppm 以下に制御された乾燥アルゴンガス雰囲気の電気炉付グローブボックスを設置し、溶融塩中に溶存したプルトニウムの紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定した（図 1 参照）。分光セルを下部に溶着した全長 350mm、内径 13mm  $\phi$  の石英製測定セルに試料を入れて、879Kにおいて紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定した。

プルトニウム試料は水溶液廃液から回収した  $\text{PuO}_2$  と核燃料サイクル機構から提供された  $\text{PuO}_2$  を用いた。水溶液廃液から回収した  $\text{PuO}_2$  試料の調製および測定は以下の手順で行った。①プルトニウムの塩酸溶液（ほぼ  $\text{Pu}^{4+}$  として存在）を真空下で乾涸した。②アルゴンガス雰囲気グローブボックス内の電気炉に石英製セルを設置し、623~673K に加熱しながら四塩化炭素を含むアルゴンガスを

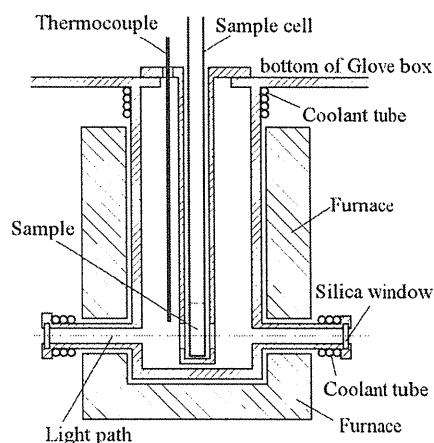


図 1 溶融塩実験用電気炉及び  
溶融塩分光測定用システム

セル内に流した。③NaCl-2CsCl を添加した。④溶融塩中に塩素ガスをバブリングし、プルトニウム試料(沈殿物)を溶解させた。⑤アルゴンガスバブリングによる溶融塩中の溶存塩素を除去した後に紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定した。核燃料サイクル機構から提供された PuO<sub>2</sub> を用いた測定は以下の手順で行った。①二酸化プルトニウム PuO<sub>2</sub> 約 20mg と NaCl-2CsCl 約 8g を石英セルに添加し 923K に加熱した。②溶融塩中に塩素ガスを送気し PuO<sub>2</sub> を溶解した。③塩素と Ar の送気を交互に行い Pu(III)、Pu(IV) のスペクトルを測定した。④塩素と酸素の混合ガスを送気し Pu(V)、Pu(VI) のスペクトルを測定した。

### 3. 結果

図 2 は、879K で観察されたプルトニウムを含む NaCl-2CsCl 溶融塩の紫外可視近赤外吸収スペクトルである。四塩化炭素を含むアルゴンガス及び塩素ガスで溶融塩中をバブリングしたところ、Pu<sup>4+</sup> となり、溶融塩は褐色を呈した。アルゴンガスバブリングにより、溶融塩中の塩素ガスを除去したところ、溶融塩の色が薄くなかった。図 2 に、その際得られた紫外可視近赤外吸収スペクトルを示す。Pu<sup>3+</sup> に起因する吸収が 1060–1160nm および 1300–1600nm に現れ、Pu<sup>4+</sup> に起因する吸収が 620–870nm および 1750–2150nm に観察された。Pu<sup>3+</sup> の存在は、塩素ガスバブリングによって四価となったプルトニウムが、塩素ガスの除去により三価に還元されたことを示唆している。なお、PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> の吸収は観察されなかった。また、NaCl-2CsCl 添加時に沈殿物が生じたが、これは PuCl<sub>4</sub> 試料に残存した結晶水によりプルトニウム酸化物(PuO<sub>2</sub>)あるいは酸塩化物(PuOCl、PuOCl<sub>2</sub>など)が形成されたためと考えられる。

核燃料サイクル機構から提供された PuO<sub>2</sub> を NaCl-2CsCl を入れた石英製分光セルに入れて加熱し、塩を溶解した。塩素ガスで溶融塩中をバブリングしたところ、PuO<sub>2</sub> が溶解して Pu<sup>4+</sup> となり褐色を呈した。このとき、PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 及び PuO<sub>2</sub><sup>+</sup> は塩中に存在しておらず、Pu<sup>4+</sup> のみが生じた。次に、アルゴンガスバブリングにより、溶融塩中の塩素ガスを除去したところ、前述の実験結果と同様に、溶融塩の色が薄くなり、Pu<sup>3+</sup> へ変化した。次に、NaCl-2CsCl 溶融塩中で Pu<sup>4+</sup> として溶存している状態で、塩素–酸素混合ガスで溶融塩をバブリングすると、容易に PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> に酸化されることを確認した。また、この状態にアルゴンガスでセル内ガス雰囲気を置換することによって PuO<sub>2</sub><sup>+</sup> が生成することを確認した。さらに、酸素ガスを溶融塩中に流すと PuO<sub>2</sub> の沈殿が生成した。PuO<sub>2</sub> の沈殿は、塩素–酸素混合ガスを溶融塩中に送気すると PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> として再溶解した。さらに、PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> の状態で、塩素ガスを送気すると Pu<sup>4+</sup> が生成した。また、塩素及び酸素ガスの分圧を変化するこ

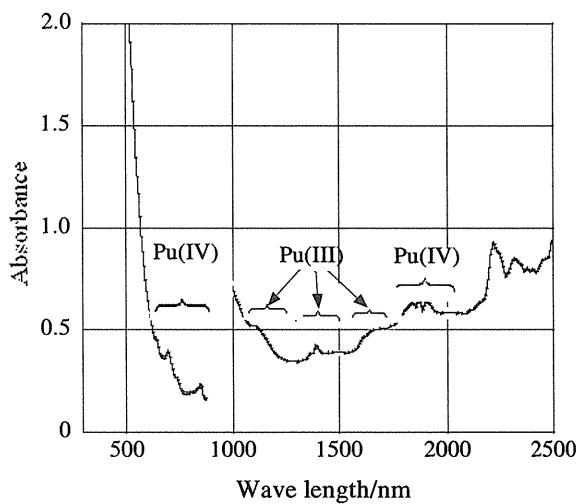


図 2 Pu の紫外可視近赤外吸収スペクトル

とによって、プルトニウムの原子価が Pu(III)～(VI) の範囲で可逆に変化することも確認した。図3は 923K で観察されたプルトニウムを含む NaCl-2CsCl 溶融塩の紫外可視近赤外吸収スペクトルであり、それぞれのスペクトルにおける原子価の同定は、他の溶融塩系で報告されているスペクトルから行った<sup>[1]</sup>。

[1] J. L. Swanson, *J. Phys. Chem.*, 68, 438 (1964).

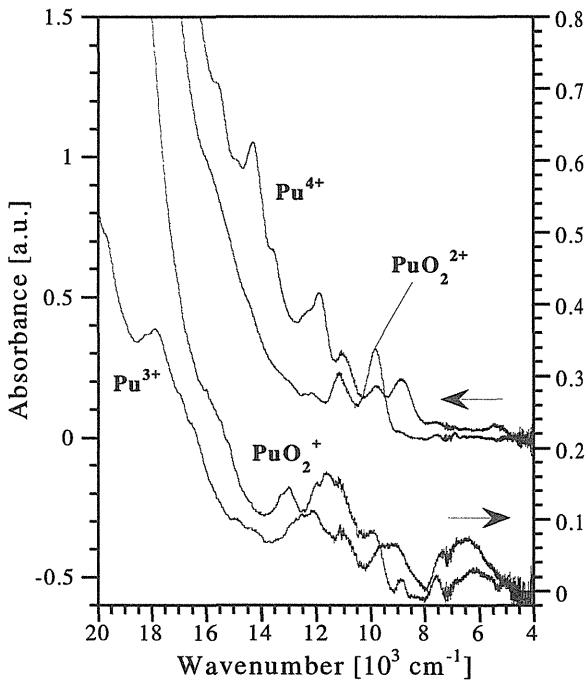


図3 Pu の紫外可視近赤外吸収スペクトル

This is a blank page.

## 2.3 乾式再処理プロセス試験の進展

This is a blank page.



JP0550543

JAERI-Conf 2005-008

### 2.3.1

## FBR サイクルの実用化戦略調査研究における 先進再処理技術の中間評価について

(核燃料サイクル開発機構) 佐藤 浩司

FBR サイクルの実用化戦略調査研究フェーズⅡの前期（2001～2003 年度）において実施した再処理システムの実用化候補概念の構築及び技術評価の結果を以下に示す。

- ① 晶析併用の簡素化溶媒抽出法に抽出クロマトグラフィー法を用いた MA 回収プロセスを付加した先進湿式法（NEXT 法）は、酸化物燃料再処理においてプロセスの技術的成立性が高く、比較的早期の実用化が期待される。一方、溶解、清澄及び抽出工程を直接抽出で代替した超臨界直接抽出法は、経済性向上の可能性があるが、基礎データの充足が必要である。
- ② 酸化物電解法は、回収物を直接、振動充填燃料製造に供するプロセスにより経済性向上の可能性があるが、MA 回収技術等の成立性に関する不確定要素が残っている。
- ③ 金属燃料を対象とした金属電解法は、使用済燃料による TRU 回収技術等の実証が必要であるが、比較的小規模までの経済性が期待できる。
- ④ 窒化物燃料に対しては、各システムとも前処理及び窒素(<sup>15</sup>N)の回収等において技術開発を要する。

### 1. はじめに

サイクル機構は、FBR システムと燃料サイクルシステムとの整合を図った実用化概念の構築と技術体系の整備を行うため、電気事業者、電力中央研究所、日本原子力研究所など関係機関の参画を得て、「FBR サイクル実用化戦略調査研究」を進めている。フェーズⅠ（1999～2000 年度）に引き続き実施しているフェーズⅡは、2006 年 3 月まで実施する計画であるが、2004 年 3 月までの 3 年間をひとつの区切りとして、中間取りまとめを行った。この中間取りまとめでは、これまでに実施した各候補概念に対する設計研究とこれに関連する要素技術開発研究の成果などに基づいて、各候補概念の開発目標に対する適合性の見通しや実用化に向けた技術的課題などを評価した。本研究の展開を図 1 に示す。

### 2. フェーズⅡの開発目標と展開

フェーズⅡの開始に当たっては、フェーズⅠの研究成果及びその後の国内外の原子力開発の動向を踏まえ、フェーズⅠで設定した 5 つの開発目標を見直し表 1 のとおりとした。

フェーズⅡの研究は、FBR、再処理及び燃料製造の各システムについての概念を構築し、それらの開発目標に適合させるためのシステム設計研究、このシステム設計研究へ具体的

データを提供するための要素技術開発研究、並びに FBR システムと燃料サイクルシステムを組み合わせた FBR サイクル全体のシステム概念について、開発目標や将来の多様な社会ニーズ（高レベル放射性廃棄物発生量の低減など）に対する適合度を検討するための多面的評価から成る。

以下に中間取りまとめにおける再処理システムの成果を報告する。

### 3. 再処理システムに関する検討

#### 3.1 設計条件・仕様と設計要求・判断基準

フェーズⅡにおける再処理システムの概念設計検討はフェーズⅠにおいて抽出された先進湿式法（NEXT 法、超臨界直接抽出法）及び酸化物電解法、金属電解法等乾式法の各再処理技術を主対象に実施した。

検討に際しての設計条件、基本仕様は以下に示すとおりである。

①対象炉心・燃料：

- ・150 万 kWe 級 FBR、2 領域均質炉心
- ・炉心取出平均燃焼度 15 万 MWd/t
- ・炉心取り出し後 4 年冷却

②対象燃料形態：酸化物、金属、窒化物

③プラント稼働率：200 d/y

④基準プラント処理容量：

- ・先進湿式法（NEXT 法） : 200tHM/y
- ・超臨界直接抽出法、酸化物電解法、  
金属電解法（金属燃料以外）: 50tHM/y
- ・金属燃料対象金属電解法 : 38tHM/y  
(発電量として酸化物燃料 50tHM/y に等価)

⑤再処理・燃料製造一体化プラント

⑥使用済燃料・新燃料貯蔵設備容量：各 1 年分

基本的な分離性能条件として、使用済燃料からの U/TRU 回収率は 99%以上かつ、新燃料としてのサイクル製品への FP 混入率を 1.2wt%以下に抑えることとした。

基準プラントとして資源重視型炉心（増殖比：約 1.2）の場合での概念設計検討を実施し、上記設計条件を満たすプラント概念について、表 2 に示す分離性能、安全性、経済性、環境負荷低減性、資源有効利用性、核拡散抵抗性、運転・保守補修性及び技術的成立性に係る各設計要求と判断基準への適合性評価を行った。さらに、経済性重視型炉心（増殖比：1.0～）とした場合の経済性評価を行った。

#### 3.2 設計検討・評価の流れ

フェーズⅠで得られたプラント概念をさらに合理化・詳細化するために、以下の手順に従って検討・評価作業を実施した。

①フェーズⅠ課題を踏まえたプロセスフローの再構築及び機器の合理化検討

- ②安全設計、計量管理設計及び運転・保守補修性設計等に対する基本的考え方の検討
- ③主要機器・設備の仕様及び基数の検討
- ④セル内機器配置の検討
- ⑤付帯設備、消耗品、運転人員及び廃棄物物量等の検討
- ⑥建屋、施設配置設計検討
- ⑦経済性等の設計要求に対するシステム評価

### 3.3 技術評価

資源重視型炉心燃料仕様に基づく酸化物燃料及び金属燃料を対象とした各再処理システムに関し、概念設計検討に基づく各設計要求に対する技術評価の結果を、設計要求内容と合わせ表3に示す。各システムともフェーズIIにおける設計要求をおおむね満足した。

高レベル廃棄物に関する設計要求に対する適合性については、NEXT法、超臨界直接抽出法では、MAリサイクルの効果により(固化体へのFP充填量の制限で発生量が決定)発生量が大幅に低減している。乾式法についてもMAリサイクルの効果は同様であるが、金属電解法の場合、固化体当たりのFP充填量の差により、設計要求と同等ないしは若干上回る発生量となっている。(固化体の発熱量が低いため、一概に処分への負荷が大きくなるかは今後の精査が必要。)

経済性については、資源重視型炉心の場合、発電に寄与しない径方向ブランケットの処理量が多くなるため発電単価当たりの経済性が悪化し、50tHM/y以下の小型施設では金属燃料対応の金属電解法のみが概ね設計要求を満足する結果にとどまっており、引き続きコスト低減に向けた検討を続ける必要がある。一方、平均燃焼度が高い経済性重視型炉心の場合、50tHM/y及び200tHM/yのどちらの処理規模においても、各サイクルシステムで設計要求を満足できる見通しを得た。

窒化物燃料対応の再処理システムについては、基本的にNEXT法や金属電解法が適用可能であり、各々酸化物燃料、金属燃料対応のシステムとほぼ同等の性能を有するものと考えられる。なお、窒化物燃料特有の<sup>15</sup>N回収リサイクル、窒化転換等の技術開発が必要であり、被覆粒子燃料の場合は、集合体の解体、脱被覆等の前処理技術の開発が更に必要となる。

なお、フェーズIにおける検討の結果、「フッ化物の安定性確認等の課題があり、そのための国内インフラが未整備である。このため、当面ロシア等における軽水炉再処理への適応性検討等の動向をフォローし、フェーズIIの絞込み段階で再評価する」とされていたフッ化物揮発法については、フェーズIIにおける調査研究として、PuF<sub>6</sub>の特性(生成条件やPuF<sub>4</sub>への分解挙動)に係る机上検討を行い、高温(1,000K以上で1,600K付近が好ましい)で高濃度の過剰フッ素ガスと反応させることにより、PuF<sub>6</sub>を容易に生成できかつ分解抑制にも効果があることがわかった。この結果は国内の研究者が、ロシアの研究所で小型のフレーム炉を用いて実施したPuフッ化試験結果の傾向とも一致しており、今後の設計に反映できるものと考えられる。

### 3.4 再処理システム技術見通し

以上を踏まえ、主な候補概念の技術見通しと今後の進め方についてまとめる。

#### 3.4.1 NEXT 法

NEXT 法の基本技術は既に豊富な実績を持つ PUREX 法を基盤としているため、プロセスの技術的成立性は高い。晶析工程を中心とした前処理工程の最適化、MA 分離に用いる抽出クロマトグラフィーに関する技術開発等の課題はあるものの、比較的早期に実用化が可能と期待される。経済性に関しては、処理規模の拡大に伴うスケールアップ効果が非常に顕著で、数百 tHM/y クラスの大規模処理においては高い経済性を有するシステムである。

今後は、最新の実験データを反映した運転操作条件の見直しと、主工程の最適化を中心検討を深めるとともに、軽水炉から高速炉への移行期における適用性の検討を進める。

#### 3.4.2 超臨界直接抽出法

NEXT 法を上回る高い経済性を実現しうるポテンシャルを持つが、まだ初期のプロセス開発段階にあり、確実な見通しを得るために基礎データ等のより一層の充実が必要である。

今後は、基礎研究の進展に伴い得られるデータを適時設計に反映していくと共に、機器設計等を具体化していくことで、期待されている経済性向上等の可能性を明らかにしていく。

#### 3.4.3 酸化物電解法

基本プロセスが簡素であるという特徴から経済性の高いシステムの構築が可能である反面、MA 回収技術等のいくつかのプロセスについて技術的成立性に関する不確定要素が残っている。従って、成立性を明確に判断するためのプロセス基礎データの取得が必要である。

今後はこれらの技術的課題の克服に向けた基礎研究の進展に合わせて一部プロセスの再検討を行い、技術的成立性に関する見通しを明らかなものとする。

#### 3.4.4 金属電解法

金属燃料を対象とする金属電解法は、小規模プラントに対しては最も高い経済性見通しを得ており、かつ、プロセスの基本的な技術的成立性も確認されている。今後、プラント成立性の観点から、金属電解法特有の環境下における工学規模機器の具体化を進める。また、計量管理技術や安全設計手法の確立に向けた検討が必要であり、かつ、実際の使用済燃料を用いたプロセス実証の実施等、継続的な開発進展が望まれる。

一方で、酸化物燃料を対象とした金属電解法は工程の複雑化によって経済性向上等のメリットが低下することが明らかになった。なお、酸化物燃料処理技術自体は、軽水炉からの移行期に必要となるため、金属還元技術の研究については継続が必要である。

#### 3.4.5 フッ化物揮発法

フェーズ I で指摘された技術的懸念についての確認が進み、技術的な克服の見通しが得られたことから、これら最新の知見に基づいたシステム設計の再検討が望まれる。

## 参考文献

- 1) 大野勝巳, 難波隆司, 他：“サイクル機構技報 高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究の概要”, No24 別冊 2004. 11, JNC TN1340 2004-003 (2004).
- 2) 佐藤浩司, 天本一平, 他：“サイクル機構技報 再処理システムに関するプラント設計評価”, No24 別冊 2004. 11, JNC TN1340 2004-003 (2004).
- 3) 佐藤浩司, 滑川卓志, 他：“高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究 フェーズⅡ中間報告 一燃料サイクルシステム技術検討書ー”, JNC TN9400 2004-036 (2004).

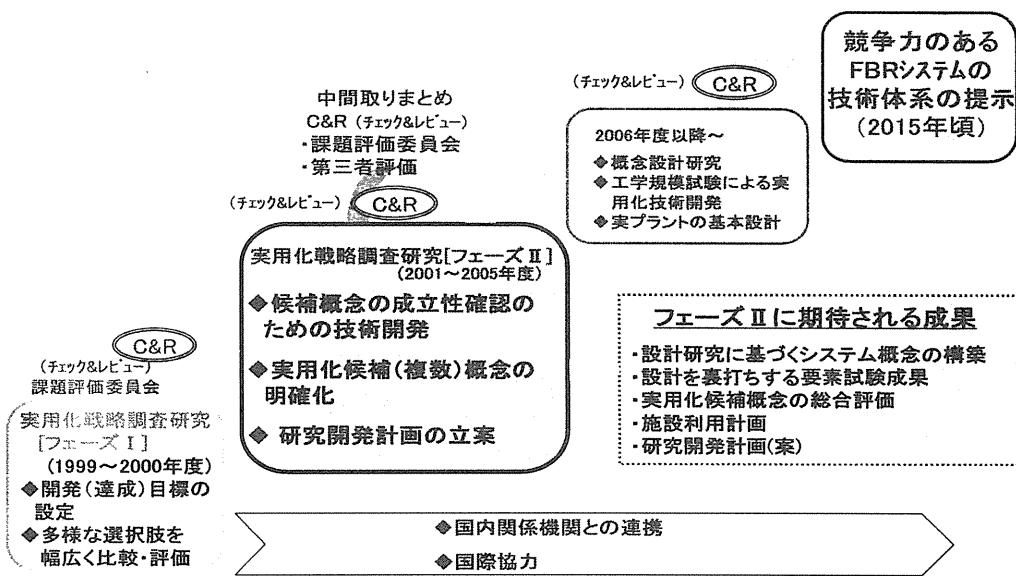


図1 FBRサイクル実用化戦略調査研究の展開

表1 実用化戦略調査研究フェーズⅡの開発目標

- |           |  |
|-----------|--|
| ● 安全性     | ■ 取り扱い物質の特性(化学的活性度、毒性など)やプロセス条件(運転温度など)を踏まえた安全対策   |
|           | ■ FBRサイクルの導入リスクが、社会にすでに存在するリスクに比べて十分小さい<br>FBRシステム<br>・炉心損傷に至る恐れのある事象の発生を防止するとともに、その発生<br>を仮定しても炉容器または格納施設内で終息 |
| ● 経済性     | ■ 将来、競合するエネルギー源と比肩する発電単価の達成<br>■ 世界に通用するコスト競争力の確保<br>・より一層の物量削減<br>・海外調達、等                                     |
| ● 環境負荷低減性 | ■ 長寿命核種(TRUおよびLLFP)の燃焼または分離変換による地層処分への負荷軽減<br>■ 運転・保守および廃止措置に伴う廃棄物の発生量低減                                       |
| ● 資源有効利用性 | ■ 優れた中性子経済を活用し持続的に核燃料を生産<br>・TRU燃料の多重リサイクル<br>・軽水炉TRUのリサイクル<br>■ エネルギー源としての多様なニーズへの対応<br>・水素製造、海水淡化、熱供給、分散電源、等 |
| ● 核拡散抵抗性  | ■ 核物質防護および保障措置への負荷軽減(純粋なプルトニウムが単体で存在しないこと等)<br>■ 核不拡散性制度の運用の効率化(遠隔保守・監視、自動化技術、等)                               |

表2 再処理技術の判断基準

要求項目	判断基準
分離性能	★サイクル製品への FP 混入率: 1.2wt%以下
安全性	<p>★技術的に想定される異常事象を抽出。        ★決定論的安全性評価        (既存施設と同等の定量的基準)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・平常時の線量目標: <math>50 \mu \text{Sv}/\text{y}</math> 以下</li> <li>・周辺公衆の被ばく線量: <math>5 \text{mSv}/\text{event}</math> 以下</li> </ul> <p>★確率論的安全性評価</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・「施設内での大規模放出事象」発生時における周辺公衆の死亡リスクの目標値: <math>10^{-6} \text{ 死}/\text{人}/\text{年}</math> 以下</li> <li>・放射性核種閉じ込め機能の喪失確率を十分低く(1/100 以下)維持する。</li> </ul>
経済性	<p>燃料サイクル費(建設費、操業費)        →設計検討で明らかになった物量評価から積算。</p> <p>★燃料サイクル費        (再処理+燃料製造、廃止措置費含む): 0.8 円/kWh 以下        上記内、再処理分の費用: 0.5 円/kWh 以下(目安)        ※輸送、廃棄物処分等にかかる経費は上記費用とは別途に +0.3 円/kWh</p>
環境負荷低減性	<p>★通常運転時の環境放出放射能量／廃棄体発生量:        「単位発電量当たりの放出量あるいは発生量が LWR 再処理施設及び MOX 燃料製造施設の承認申請書・許可申請書記載値に対して同等以下」</p> <p>★廃止措置→接近性・除染性・搬出入性の観点から定性的に判断。  <u>目標値(目指すべき数値)</u></p> <p>★通常運転時の廃棄体発生量: 上記値に対してさらに 1/10 以下        ★U/TRU の廃棄物への移行率: 0.1~0.01%        ★分離回収 FP → I/Tc: 1~0.1%、Cs/Sr: 1%</p>
資源有効利用性	★U/TRU 回収率: 各 99%以上
核拡散抵抗性	<p>★技術レベルの判断: 既存施設の設計を参考として定性的に判断。        ★既存技術・システムの応用が困難もしくは非合理的な場合、代替となる技術、手法及び考え方とそれらの課題を明確化。それらの妥当性に関しては個別に判断。</p>
運転・保守補修性	<p>★年間稼働日数 200 日以上を確保でき、所定の処理能力を満足</p> <p>★以下の項目の妥当性について定性的に判断:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・自動制御／搬送システム、遠隔監視システム</li> <li>・保守に必要な設備及び機器の具備</li> <li>・保守作業を想定した動線と機器配置</li> <li>・セル内機器のモジュール化及びユニット化</li> </ul>
技術的成立性	<p>中間評価においては有望な実用化候補概念の見通しをつけることが主目的。</p> <p>★潜在的な技術的可能性を考慮。</p> <p>★「2015年技術体系確立」達成の難易度を目安。</p>

表3 技術評価のまとめ(1/2)  
(資源重視型炉心燃料)

MOX-酸化物燃料対応、M-金属燃料対応

評価項目	主な設計要求事項	NEXT法 (MOX: 200tHM/y)	超臨界直接抽出法 (MOX:50tHM/y)	酸化物電解法 (MOX: 50tHM/y)	金属電解法 (M:38tHM/y、 MOX:50tHM/y)
分離性能	サイクル製品へのFP混入率:1.2wt%以下	・U/TRU 製品: 0.06 wt% ・U 製品 : 0.05 wt%	・U/TRU 製品: 0.5 wt% ・U 製品 : 0.5 wt%	・MOX 共析物中: 0.6wt% ・U 析出物中: 0.4wt%	・U/TRU 製品: 0.8wt%以下(*) ・U 製品 : ~0wt%
安全性	先行 LWR 再処理施設と同等以上	・先行の LWR 再処理施設の安全設計手法を踏襲。 ・臨界設計は形状管理。	・超臨界圧力機器等の取扱を考慮したシステム構築。 ・臨界設計は形状管理。	・臨界設計は質量管理。 ・高温融体、塩素ガス等の取扱いを考慮したシステム構築。	・臨界設計は基本的に質量管理。電解精製槽では質量管理と化学形態管理の組合せ。 ・高温融体、金属 HM 等の取扱を考慮したシステム構築。
		・先行の LWR 再処理施設と同等以上の安全性を確保できる見通し。			
経済性	サイクル費(再処理費+燃料製造費): 0.8 円/kWh 以下	・ペレット法との合算で、 0.48(0.26+0.22) 円/kWh。	・ペレット法との合算で、 1.06(0.60+0.46) 円/kWh。	・振動充填法との合算で、 0.89(0.55+0.34) 円/kWh。	・M-射出成型法との合算で、 0.75(0.47+0.28) 円/kWh。 ・MOX-振動充填法との合算で、 0.99(0.61+0.38) 円/kWh。
環境負荷低減性	環境放出放射能、廃棄物発生量等に関し、先行サイクル施設と同等以下 (環境放出放射能の線量目標: 50 μSv/y /サブ)	・6.6 μSv/y /サブ ・ホウケイ酸ガラス固化体: 36m³/y ・先行サイクル施設と同等以下。	・1.7 μSv/y /サブ ・ホウケイ酸ガラス固化体: 9m³/y ・先行サイクル施設と同等以下。	・1.7 μSv/y /サブ ・リン酸ガラス固化体: 6.7m³/y ・先行サイクル施設と同等以下。	・0.6 μSv/y/サブ (M 及び MOX) ・人工鉱物固化体: M- 18.6m³/y MOX- 16.4m³/y ・人工鉱物固化体は先行サイクル施設を上回る可能性有(処分体中の比放射能が低いので、一概に処分への負荷が大きくなるかは今後の精査が必要)。
資源有効利用性	U/TRU 回収率: 各 99%以上	・各 99%以上回収可能。 ・不溶解残渣からの U/TRU の回収工程付加で更なる向上可能。	・各 99%以上回収可能。	・各 99%以上回収可能。 (絞り電解での MA 回収成立が前提)	・各 99%以上回収可能。

(\*)再処理製品である U/TRU 合金(Pu 富化度 70%)中の FP 混入率は約 2wt%であるが、燃料製造時の U 添加による成分調整により低減。

表 3 技術評価のまとめ(2/2)

(資源重視型炉心燃料)

## MOX-酸化物燃料対応、M-金属燃料対応

評価項目	主な設計要求事項	NEXT 法 (MOX: 200tHM/y)	超臨界直接抽出法 (MOX:50tHM/y)	酸化物電解法 (MOX: 50tHM/y)	金属電解法 (M:38tHM/y、 MOX:50tHM/y)
核拡散抵抗性	核物質の目的外転用の困難化及び保障措置の考慮	<ul style="list-style-type: none"> <li>全ての工程において Pu は U との混合物として存在し、Pu の単離なし。</li> <li>先行の LWR 再処理施設等を参考とした計量管理システム構築。</li> <li>NRTA に対応</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>既存サイクル施設の設計例を参考に KMP、MBA を設定。</li> <li>主たる計量管理手法は秤量とサンプリング。</li> </ul>	
運転・保守補修性	年間稼働日数 200 日以上及び保守補修性の考慮	<ul style="list-style-type: none"> <li>所定の処理能力を満足するシステムを構築。</li> <li>必要なアクセスルート及び保守補修スペースを確保。</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>マテリアルハント・リンクによるバッヂ処理を基本とした遠隔自動化システムとして、所定の処理能力を満足するシステムを構築。</li> </ul>	
技術的成立性	設計根拠の明確化信頼性の向上	<ul style="list-style-type: none"> <li>基本は実績のある PUREX 法を参考として構成。</li> <li>各プロセスとも原理確認済。</li> <li>晶析装置等の機器開発が必要。</li> <li>比較的早期に技術体系確立の見通し。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>原理的な成立性の実証途上(直接抽出、MA 回収等)で、基礎データの充足が必要。</li> <li>主要機器の開発が必要。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>原理的な成立性の実証途上(MOX 共析、MA 回収等)で、基礎データの充足が必要。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>全般的に実用化の障壁となるようなプロセス上の問題無し。</li> <li>国内及び米国 ANL/FCF にて、原理確認の基礎データ取得済。</li> <li>MOX 特有のプロセス(Li 還元等)に関しても、原理確認済。</li> <li>・移行率等安全評価上のデータの拡充が必要。</li> <li>・遠隔操作、高温融体取扱を考慮した主要機器の開発が必要。</li> </ul>

NRTA: Near Real Time Material Accountancy(ニア・リアルタイム計量管理)

KMP: Key Measuring Point(主要測定点)

MBA: Material Balance Area(物質収支区域)



## 2.3.2

### 金属電解法再処理技術開発の現状について

(電力中央研究所) 横尾 健

金属電解法再処理の技術開発状況をまとめた。この手法では、ウラン(U)および超ウラン元素(TRU)を金属の状態で溶融塩電解精製して回収する。回収した燃料物質は、鋳造法で金属燃料に成型する。一方、溶融塩は、核分裂生成物(FP)を除去して繰り返し使用する。前処理として還元を行うことにより、酸化物燃料もこの手法で処理できる。これらのリサイクルフローの成立性は、米国での EBR-II 燃料処理の実績に加えて、国内での U, TRU を用いた小規模試験などが進められた結果、ほぼ確認されている。さらに、U や模擬物質を用いた数 10kg バッチ規模の試験による機器開発も進展している。今後、実用化をめざすうえでの課題は、使用済燃料を用いた試験によるフローの確認、改良と、マテリアルハンドリングを含む工学化の技術開発である。

#### 1. はじめに

金属電解法再処理は、Fig. 1 に示すように、ウラン(U)および超ウラン元素(TRU)の燃料物質を金属の状態で溶融塩電解精製する工程を中心とした、乾式リサイクル技術である。溶融塩は LiCl-KCl であり、操業温度は 500°C である。溶融 Cd を陰極に用いて、U, Pu, MA(マカーガニド)を一括回収することが、一つの特徴である。

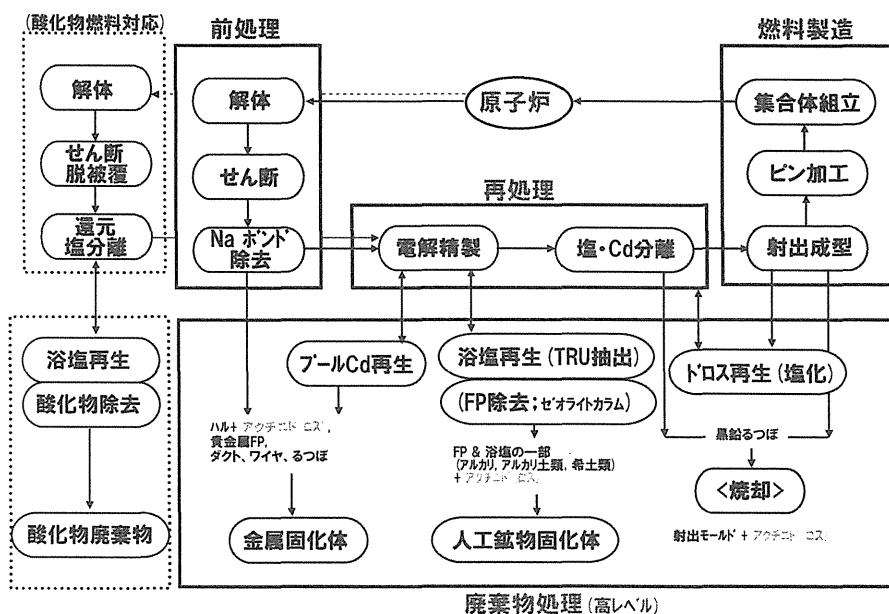


Fig. 1 金属電解法再処理のフローシート

回収した燃料物質は、付着した塩および陰極物質を除去した後に、鋳造法で U-Pu-MA-Zr 合金燃料に成型してリサイクルする。一方、溶融塩中に残る核分裂生成物(FP)は、吸着などにより塩として除去し、人工鉱物などこれに適した固化体として安定化する。貴金属など溶解しない FP は、別途回収してハルなどとともに固化する。前処理として金属への還元を付すことにより、酸化物燃料もこの技術で処理することが可能となる。このような乾式リサイクル技術は、高温のバッチ処理という新しい概念によるために機器・装置がコンパクトなものとなり、比較的小規模の施設でも良い経済性が得られると期待されて、研究開発が行われている。

高温化学法や高温冶金法による再処理技術の研究は古くから行われているが、金属電解法については米国アルゴンヌ国立研究所(ANL)において、金属燃料高速炉サイクル開発のための IFR(Integral Fast Reactor)計画が 1980 年代から進められた(1)。わが国では電中研がこの技術に着目し、1989 年に IFR 計画に参加した。しかし、米国の政策変更により IFR 計画は 1995 年に中止された。その後、ANL では開発した技術、施設を利用して、EBR-II 炉などの使用済燃料を対象に、U を回収し TRU と FP を共に廃棄物として固化する処理を行っている。一方、わが国では電力中央研究所を中心に、原研、サイクル機構が加わって、リサイクル技術としての研究開発が継続してきた。現在、U, TRU を用いた小規模試験によるリサイクルフローシートの開発、実証とともに、U や模擬物質を用いたより大きな規模の試験による工学的な機器の開発が進められている。本稿では、これらの状況を簡単にまとめる。

## 2. 電解精製技術開発の現状

電中研と原研は、1996 年から、Cd 陰極への TRU 回収を効率良く行うための適切な条件の解明を目的として、U, Pu を用いた小規模試験を共同で進めてきている。試験には、Fig. 2 に示す装置を用い、塩中の Pu/U 比、電流密度などをパラメタに、これまでに数 10 回の電解精製を実施した(2)。その結果、Fig. 3 に例を示すように、塩中の Pu/U 比が 2 度以上であれば、飽和量を超えて Cd 陰極中に U, TRU を共に回収できることが明らかとなっている。

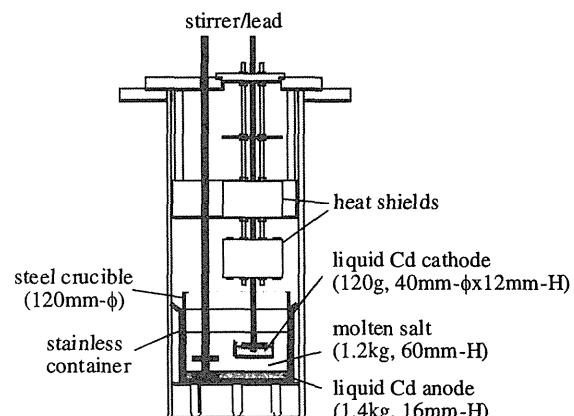
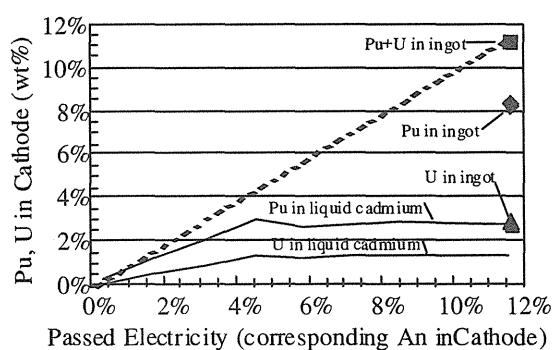
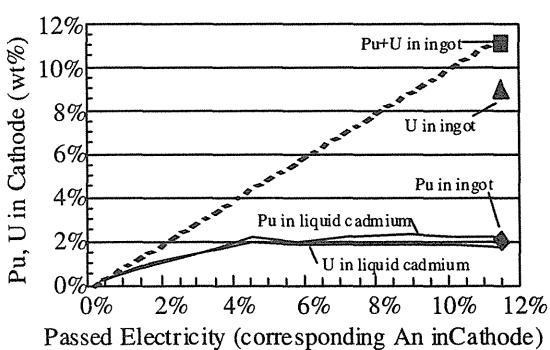


Fig. 2 小規模電解精製試験装置



(a) LCC-28, Pu/U=4.4 in the initial salt



(b) LCC-33, Pu/U=1.7 in the initial salt

Fig. 3 小規模電解精製試験におけるCd陰極中のU, Pu量の推移

上記、LCC-28 試験のように、計約 10wt%の U, Pu を回収した陰極 Cd では、U, Pu ともに MCd6 および MCd11 タイプの化合物を作っている。このように、TRU 回収に関する条件の解明は進んでいるが、工学的な電解精製装置の開発のためには、陰極 Cd の表面および内部での U, TRU のふるまいなどより詳しいデータが必要になると言える。

高速炉燃料の場合でも、Pu 富化度は高々 20–30%であり、使用済燃料中には TRU よりはるかに大量の U が含まれる。したがって、電解精製では、U 回収の高速、効率化も重要である。この点については、Fig. 4 に示すような同心軸の陽極／陰極モジュール型の電極を使う方法の開発が進められている(3)。これは、文科省からの受託研究として、電中研が進めているものである。この方法によれば、従来の棒型陰極への U 回収の 3–4 倍の高速化が可能となることが示されている。電極および析出物のハンドリングも含めた高速化、効率化の工夫を具体化することが今後の課題である。

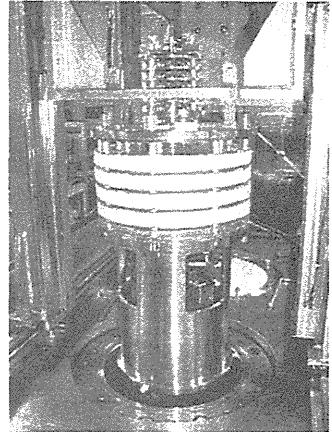
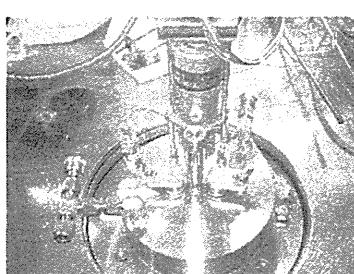


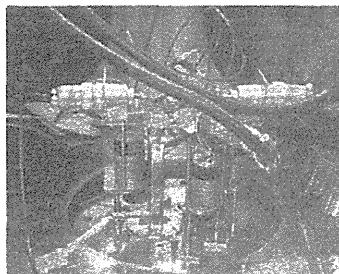
Fig. 4 1 kg 規模陽極／陰極モジュール

### 3. フローシート開発などの状況

電中研とサイクル機構は、2001 年から、Fig. 5 に示す装置を開発して、酸化物の還元に始まり、電解精製、塩分離などの工程からなるフローシートの成立性を実証するための小規模試験を共同で進めしており(4)、今年度に第 1 回目の U, Pu を用いた一連の試験を実施している。今後、種々の条件下での試験を行って目標を達成する計画である。この試験ではまた、工程間の物質の移送や核物質の計量管理などの基盤技術の開発の観点からも、有効なものであると言える。



(a) Li 還元装置



(b) 電解精製装置



(c) 塩蒸留装置

Fig. 5 フローシート実証のための試験装置 (サイクル機構東海 CPF)

電解精製の溶融塩（浴塩）からの FP 除去処理も、重要な開発課題である。FP の除去については、浴塩をゼオライト中に通すことにより、FP 塩を選択性的に吸着させる手法が研究されており、ゼオライトをカラムに組んだ装置の開発も進められている(5)。ただし、浴塩には 5–10wt% の U, TRU 塩も含まれており、このロスを防ぐ観点から、ゼオライト吸着に先立って U, TRU を回収しておくことが必要である。これまでに得られた平衡時の分離係数データから、これは浴塩／溶融 Cd 抽出によれば可能と考えられている。現在、単純な構造の向流接触型多段抽出装置でこれを行うための、開発が進められている(6)。また、除去された FP の安定化については、ゼオライトをソーダライト化する、人工鉱物固化の方法が提案されており、現在、基礎的な実験が実施されている(7)。

#### 4. 燃料開発の現状

金属電解法再処理は、金属燃料のリサイクルに最も適したものである。再処理および燃料の特徴を正しく把握し、相互に的確に反映していくことが不可欠である。現在、Table 1 に示すくらいのもとに、常陽での金属燃料照射試験計画(8)、および、Phenix での MA、希土類添加金属燃料照射試験計画(METAPHIX)が進められている(9)。前者は、世界で初めて溶融塩を用いる方法で得た燃料物質によるものであり、上述の TRU 回収試験で得られた U-Pu 合金を用いた燃料製造試験が進められている。一方、METAPHIX 試験では、本年 8 月に約 2.4at%まで照射済の燃料が取出されており、来年早々照射後分析が開始される。

Table 1 各種の金属燃料照射試験の概要

	ANL 照射実績	常陽照射計画	Phenix 照射計画
目的（実証項目）	高燃焼度・高線出力	高温化	マイ-アチニド変換
組成	U-Pu-Zr	U-Pu-Zr	U-Pu-MA (RE)-Zr
製法	射出成型	射出成型	アーク溶解
ピン数	約 600 本	約 10 本	9 本
被覆管最高温度	600 °C以下	約 650 °C以上	約 580 °C以下
最大燃焼度	約 20 万 MWd/t	約 20 万 MWd/t	約 10 万 MWd/t
期間	実施済(～95)	製造 03-06, 照射 07-15	製造(～94), 照射 03-10

#### 5. まとめ

以上をまとめると、フローシートの開発については、国内の各種小規模試験と海外での実績により、実際的かつ成立性のあるものがきつつあると言える。一方、プロセス・機器の開発については、各工程での主な物質の反応、ふるまいはかなり明らかにされており、それにもとづく、工学技術開発がある程度進んでいる。今後、実用化を指向して研究開発を進める場合には、まず、燃料の特徴、特性に良く適合したフローシートの改良、開発が課題であり、照射済燃料を用いたホット試験やリサイクル試験が不可欠となる。また、工学機器の開発では、プロセスの工学化に加えて、機器への装荷／取出や工程間の移送など各種物質ハンドリングのための工学的な技術と工夫も重要な課題である。

#### <参考文献>

- (1) Y. I. Chang, Nucl. Technol., 88, 273 (1989)
- (2) T. Kato, et al., Proc. of GLOBAL2003 (2003)
- (3) 魚住浩一、他、原子力学会 2004 年秋の大会予稿集、H21
- (4) 北脇慎一、他、原子力学会 2004 年秋の大会予稿集、H24
- (5) 塚田毅志、他、原子力学会 2002 年春の年会予稿集、L11
- (6) 木下賢介、他、原子力学会 2004 年秋の大会予稿集、H22
- (7) 千代亮、他、原子力学会 2004 年秋の大会予稿集、H23
- (8) 尾形孝成、他、原子力学会 2004 年春の年会予稿集、D23
- (9) M. Kurata, et al., Proc. of GLOBAL97 (1997)



### 2.3.3

## 酸化物電解法乾式再処理技術開発の現状について

(核燃料サイクル開発機構) 明珍 宗孝

酸化物電解法乾式再処理は、核拡散抵抗性に優れており、振動充填法による燃料製造技術との相性がよく、酸化物燃料サイクルとの適合性に優れている。このため FBR サイクル実用化戦略調査研究の一環として酸化物電解法乾式再処理システム検討を実施している。システム設計のための基礎データ取得試験結果について概要を示す。

### 1. はじめに

核燃料サイクル開発機構では、電気事業者等と協力して FBR サイクル実用化戦略調査研究 (FS) を進めている。FS における再処理候補概念の一つとして、酸化物電解法が挙げられており、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。

ロシア原子炉科学研究所 (RIAR) においては振動充填法による燃料製造のための酸化物顆粒製造技術が開発されてきている。酸化物電解法はこれに電解制御による MOX 回収工程や FP 分離工程等を追加することで再処理技術としての応用を目指したものであり、振動充填法による燃料製造技術との相性がよく、核拡散抵抗性にも優れた再処理・燃料製造システムの構成プロセスとなることが期待される。

FS においては、工業規模での取り扱いや設計要求を満たす観点から工程の変更・追加によるプロセスの改良を行っており、リファレンスシステムとして図 1 に示すプロセスフロー

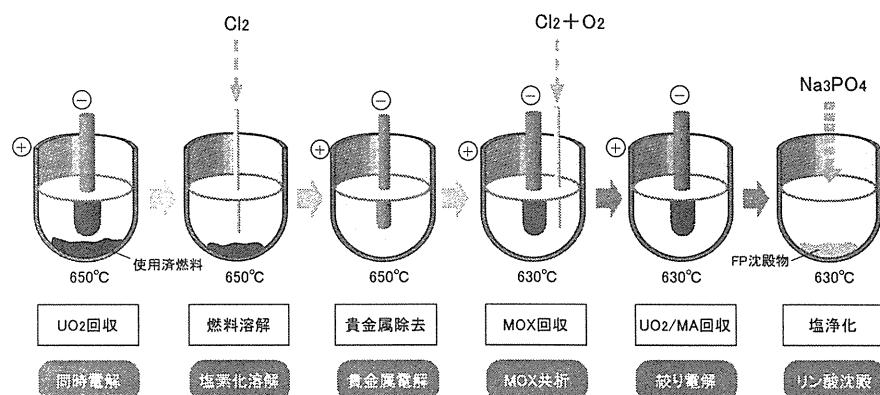


図 1 酸化物電解法乾式再処理プロセス概念フロー

一概念が提案されている。本プロセスフローに対して設計精度を高めるために必要なデータを取得するための要素試験を行っており、それらの結果の一部について以下に概要を示す。

## 2. 各工程毎の試験実施状況

### 2.1 同時電解[1]

FSにおいては、 $UO_2$ 回収法として使用済燃料粉末中の $UO_2$ を陽極で電気的に溶解しつつ陰極に電析させる同時電解法を検討している。これにより処理速度の向上を図るとともに塩素使用量の削減が図れるものと期待される。本プロセスを効率良く進行させるためには、陰極での析出速度と陽極での溶解速度をバランスさせることが重要である。回転陽極によるU、Pu、模擬FP試験により、陽極での $UO_2$ 溶解速度に対して陰極での析出速度が70%以上であることが確認され、Puを含む体系においてもほぼ $UO_2$ の溶解、析出のバランスがとれることがわかった。

### 2.2 塩素化溶解[2]

同時電解後、使用済燃料粉は過剰量の塩素ガスを吹き込むことにより塩素化溶解を行う。未反応の塩素ガス量を低減し利用率をより高めることは、プロセスの経済性向上のために重要である。塩素化溶解工程では、塩素ガスと酸化ウランの接触を保つことにより塩素化反応が進むとされており、塩素ガスの吹込み方法を変更することにより溶解速度が向上し、利用率が変化すると考えられる。塩素ガスと燃料粉との接触状態の違いによる溶解速度の変化を把握するための溶解試験を実施した。

従来の方法ではガス吹込み管を固定し、溶融塩浴の攪拌により燃料粉と塩素ガスを接触させていたため、塩素化反応槽底部に沈殿した燃料粉とガスとの接触状態を良好に保つことに困難があった。この点を改善するために吹込管をベローズにより上下動可能な構造とした反応槽を作成し塩素化溶解試験を行った結果、溶解速度は約5.2g/minとなり、ガス吹込み管を固定した場合に比べて約4倍の速度となった。

### 2.3 貴金属分離回収[3]

溶融塩中におけるRu、Rh、Pd等の白金族元素の酸化還元電位は酸化ウランの析出反応の酸化還元電位に近いため、 $UO_2$ 析出物中に白金族元素FPが同伴する。両者を分離する技術として低電流密度電解による貴金属FPの選択的回収プロセスを検討した。U、Zr及びCe存在下でのRh及びPdの電解挙動を調べた。低電流密度電解試験として、陰極電流密度0.02A/cm<sup>2</sup>で電解を実施したところ、Rhについては選択的回収が可能であることが明らかとなつたが、Pdについては陰極にPdと $UO_2$ が同時に析出していることが観察された。

## 2.4 MOX 共析[4, 5, 6, 7]

MOX 共析技術は元来、振動充填燃料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てきたため、FP 等の不純物が共析電解制御へ与える影響が不明確であった。そこで溶融塩中で複数の価数を取り得、電流効率低下の原因と考えられている Ce に着目し、MOX 共析電解への影響を検討した。

試験では、溶融塩中 ( $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  : 2kg) のプルトニウム濃度は、FS 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。Ce 濃度については塩を 10 回リサイクルする程度の濃度を最大値とした。析出した MOX 顆粒中には 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が明らかとなった。別途実施した  $\text{UO}_2$  析出試験においては、MOX 共析の電解電位付近での  $\text{UO}_2^+$  と  $\text{UO}_2^{2+}$  との酸化還元反応が電流効率低下の要因となっていることが示唆されている。また、Ce が混入した析出顆粒は粒径に変化が見られることから、燃料製造原料としての特性についても検討が必要である。

## 2.5 陰極処理

電解工程で回収した陰極析出物を燃料製造工程へ供給するため、陰極析出物に同伴する塩を除去する陰極処理が必要となる。塩除去の方法としてはプロセス設計の合理化の観点から蒸留方式が有望とされている。模擬顆粒 ( $\text{HfO}_2$ ) を用いた塩蒸留試験においては、顆粒表面の残留塩素量は数十 ppm から 1000ppm 程度となる結果を得ている。今後、 $\text{UO}_2$  顆粒を用いた試験により蒸留方式の性能確認を行って行く予定である。

## 2.6 MA 分離[8]

FS においては、希土類元素 (RE) を含む使用済溶融塩中からマイナーアクチニド (MA) を回収する技術として電解析出法及び炭酸沈殿法を検討している。電解析出法は酸化雰囲気中で電位を制御し、MA を酸化物として陰極に析出回収するものである。一方、炭酸沈殿法は MA を炭酸ソーダと反応させて酸化物で沈殿回収するものである。この場合、RE も沈殿するが、酸素親和力の違いを利用して、MA と RE が弁別回収できることを期待している。炭酸沈殿試験では 99%以上の Am を沈殿回収することができた。また、Pu は Am よりも早く沈殿することが確認された。溶融塩中の RE 濃度が高い場合は、Am 沈殿物中により多くの割合で RE が含まれ、これらの分離方法が課題である。

## 2.7 塩洗浄[9]

U 及び Pu 電解回収後の溶融塩精製技術として、リン酸による残留 FP 希土類元素、FP アルカリ土類元素の沈殿除去法を検討している。

溶融塩精製に必要な  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  量の把握等、リン酸沈殿特性の調査を目的に、 $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  に FP 模擬元素塩化物を添加した溶融塩を用いたリン酸沈殿実験を実施した。 $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  に FP 塩化物（模擬）を添加した溶融塩を加熱溶融（約 630°C）し、所定量の  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  を投入後、① 30 分間攪拌、②30 分間静置、③サンプリングの操作を約 1 時間毎に 5 回繰り返し、FP 元素の沈殿率の経時変化を確認した。その結果、溶融塩中の FP 元素のモル量に対して 1.5 倍モル量の  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  を投入することによって、単一元素（Ce、Nd、Sr）を添加した溶融塩、複数元素（Ce+Nd、Ce+Sr）を添加した溶融塩とも、FP 元素の約 99%が沈殿することを確認した。また、FP 元素の沈殿率が安定する時間は、単一元素添加の場合 1~2 時間、複数元素では 2~3 時間となった。

## 2.8 使用済塩処理[10]

使用済塩の処理方法としては現在種々のものが提案されている。そのひとつとして既存の高レベル廃棄物処理法との整合性のよい酸化物への転換処理方法について検討を行っている。

$\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  溶融塩について酸化ホウ素( $\text{B}_2\text{O}_3$ )及び水蒸気( $\text{H}_2\text{O}$ )を用いた酸化処理試験を行い、これまでに報告されている酸化転換法に比して発生する廃棄物量を約 2 割程度低減できることを確認した。

## 2.9 保障措置技術

乾式再処理法による再処理工程に適合した保障措置システム構築は、今後の大  
きな検討課題のひとつとなっている。

米国ロスアラ莫斯国立研究所との共同研究においては、乾式再処理施設のための保障措置技術（計量管理手法）の検討を行っている。乾式再処理施設の計量管理手法として ARBI (Adjusted Running Book Inventory) 統計量を用いて転用の無いことを保障する概念を適用することを提案している。本概念は、電解槽については槽内の核物質量の測定を実施し、受け入れ量と払い出し量の測定値から計算した値と電解槽内に滞留する核物質量の差が電解槽内を除く工程内滞留量としてほぼ一定の値を示していれば、核物質の転用は発生していないことを表すというものである。ARBI 統計量を計量管理に適用する場合の前提条件や課題について検討を行っている。

## 3. まとめ

酸化物電解法についてシステム設計の精度を高めるための各工程の基礎データ取得試験を実施している。MOX 共析は酸化物電解法の中核技術であり、FS においては特に重点的に検討を行ってきている。溶融塩中における Pu や不純物元素の挙動を検討するための基礎デ

ータを取得しつつ電解制御条件の検討を実施中である。今後、各工程について、2005 年度の FS フェーズⅡの最終取りまとめに向けて、候補概念の明確化の根拠となるデータを着実に得ていく予定である。

#### 引用文献

- [1] 難波他、日本原子力学会「2003 年秋の大会」予稿集 I6
- [2] 福嶋他、日本原子力学会「2001 年秋の大会」予稿集 N5
- [3] 小杉他、日本原子力学会「2003 年春の年会」予稿集 N38
- [4] 難波他、日本原子力学会「2003 年秋の大会」予稿集 I7
- [5] 難波他、日本原子力学会「2003 年秋の大会」予稿集 I8
- [6] 小林他、日本原子力学会「2004 年秋の大会」予稿集 H11
- [7] Sato et al., The 11th Meeting of High Temperature Materials Chemistry, 2003, Tokyo
- [8] 藤井他、日本原子力学会「2004 年秋の大会」予稿集 H9
- [9] 永井他、日本原子力学会和文論文誌、2[3] (2003) 269
- [10] 佐藤他、日本原子力学会「2004 年春の年会」予稿集 B59



## 2.3.4

### フッ化物揮発法を導入した再処理技術開発の現状について 一次世代高経済性ハイブリッド再処理システム「FLUOREX 法」の開発状況一

(株) 日立製作所 河村 文雄

軽水炉サイクルを主対象に、U および MOX を高精製度で回収でき、かつ現行再処理技術を向上出来る方法として、U の分離・精製にフッ化物揮発法、MOX の分離・精製に溶媒抽出法を用いる相補的な優れたハイブリッド再処理法、FLUOREX 法を開発中である。これまでに U、Pu を用いた基礎試験、シミュレーション解析評価により、FLUOREX 法の枢要技術課題について技術的成立性の見通しを得た。引き続き、工学規模試験、実使用済燃料試験等を推進していく予定である。

#### 1. はじめに

近年の原子力界の状況では、高速増殖炉が実用化されるまでには相当の期間が必要と考えられている。このため、近い将来では、U と Pu の混合酸化物である MOX を軽水炉燃料サイクルで利用することでウラン資源の利用率を高めるとともに Pu を消費していくことが必要である。軽水炉サイクルにおける再処理製品である U は、再利用または一時的な貯蔵のため、残留放射能が極微量の高精製度の製品であることが望ましい。また、MOX においても、現行炉による利用や、燃料製造インフラの観点から、高精製度であることが望ましいと考える。

現在の再処理技術の主流は溶媒抽出法(PUREX 法)であるが、この方法は製品である U、MOX (または Pu) は高精製度で回収される。しかし、この PUREX 法は再処理コストが比較的高いという問題が指摘され、経済性の向上を図っていく必要がある。

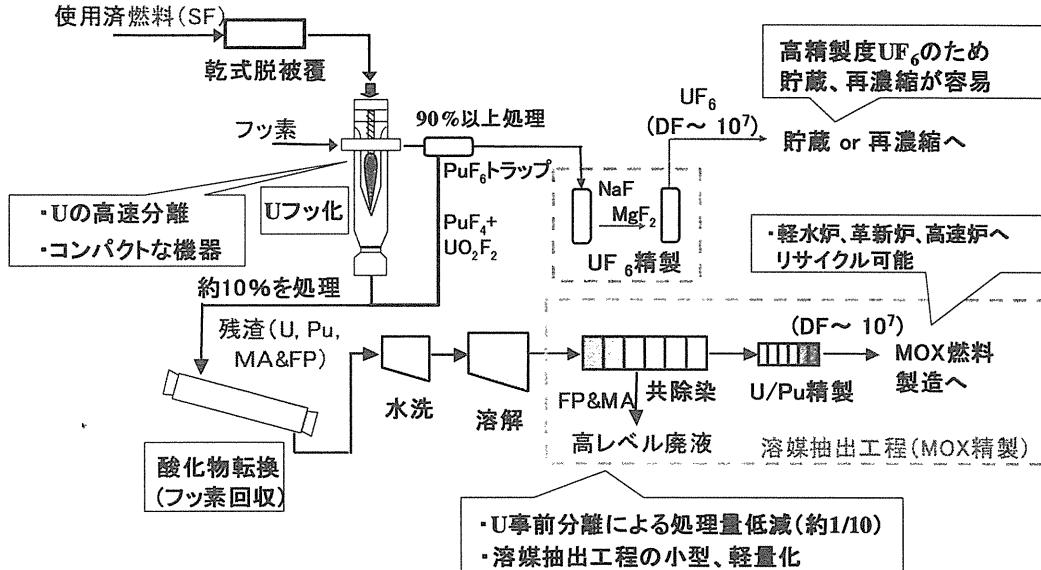
一方、乾式再処理法のひとつに、1980 年代末まで開発が継続されていたフッ化物揮発法がある。この方法は小型の設備で高精製度の U をすみやかに回収できるという利点があるが、Pu の精製が難しいという課題が指摘されていた。

このため、PUREX 法の上流部にフッ化物揮発法による U 分離・精製工程を設け、PUREX 法の軽量化、小型化を、また Pu (MOX) 精製を溶媒抽出法で行うことでフッ化物揮発法の難点を解消するフッ化物揮発法と溶媒抽出法を相補的に組合せたハイブリッド再処理法、FLUOREX 法を提案し、開発中である。

#### 2. FLUOREX 法の概要

FLUOREX 法のフロー概要を図1に示す。FLUOREX 法では軽水炉燃料の大部分を占める U のうち、90% 以上をフッ化反応により気体状の UF<sub>6</sub> に転換して揮発させ、分離する。即ち、脱被覆工程で、粉末状にした使用済燃料 (酸化物) と高濃度のフッ素ガスをフレー

- ・使用済燃料中の大量の U を最適な方法で高速に分離、高純度化 → フッ化処理
- ・U 粗分離後の残余 U+Pu+FP を高精製法で処理 → 溶媒抽出法(処理量負荷大幅低減)
- ・「フッ化物揮発法」と「溶媒抽出法」のハイブリッド再処理システム → 相補的組合せ



\*) FLUOREX : Hybrid Process of Fluoride Volatility and Solvent Extraction

図1 FLUOREX法のコンセプトフロー

ム炉に導入し、燃料中のUを $\text{UF}_6$ に転換する。この $\text{UF}_6$ は固体吸着剤等によってDF10<sup>7</sup>程度まで精製することができる。このU製品は高精製度の $\text{UF}_6$ 形態であるため、再濃縮や貯蔵保管が容易である。Uの大部分を除去した残りのU（10%以下）、Pu、不揮発性のFPのフッ化物は、酸化物に転換した後、硝酸に溶解し、PUREX法の手法を用いて精製し、高精製度のMOXを得るものである。

### 3. 成立性に係わる技術課題

FLUOREX法はフッ化物揮発法と溶媒抽出法を組合せるため、それに伴う技術課題が生じる。技術的成立性を見極める上での枢要技術課題の概要を図2に示す。第一の課題はフッ化反応によるUの選択的分離、第二の課題はフッ化物揮発法と溶媒抽出法のインターフェース、即ち乾式、湿式法の接続部である。フッ化装置から回収したU、Pu、FPはフッ化物であるため、PUREX法で処理できる酸化物に転換する際の転換性である。第三の課題は、このようにして酸化物に転換されたPu等がPUREX法で用いるような硝酸溶解工程で溶解するか否かである。

本開発では、これらについて、シミュレーション解析評価、模擬物質、UおよびPuを用いた基礎試験により解決を図り、その成立性の見通しを得た。

#### 3.1 U の選択フッ化

FLUOREX 法ではフッ化装置として使用済燃料の粉末と高濃度フッ素ガスを反応容器内に噴霧するフレーム炉を用いる。フレーム炉は他装置（例えば流動床炉）に比べフッ化速度が極めて高速であり、機器をコンパクトに出来る利点がある。

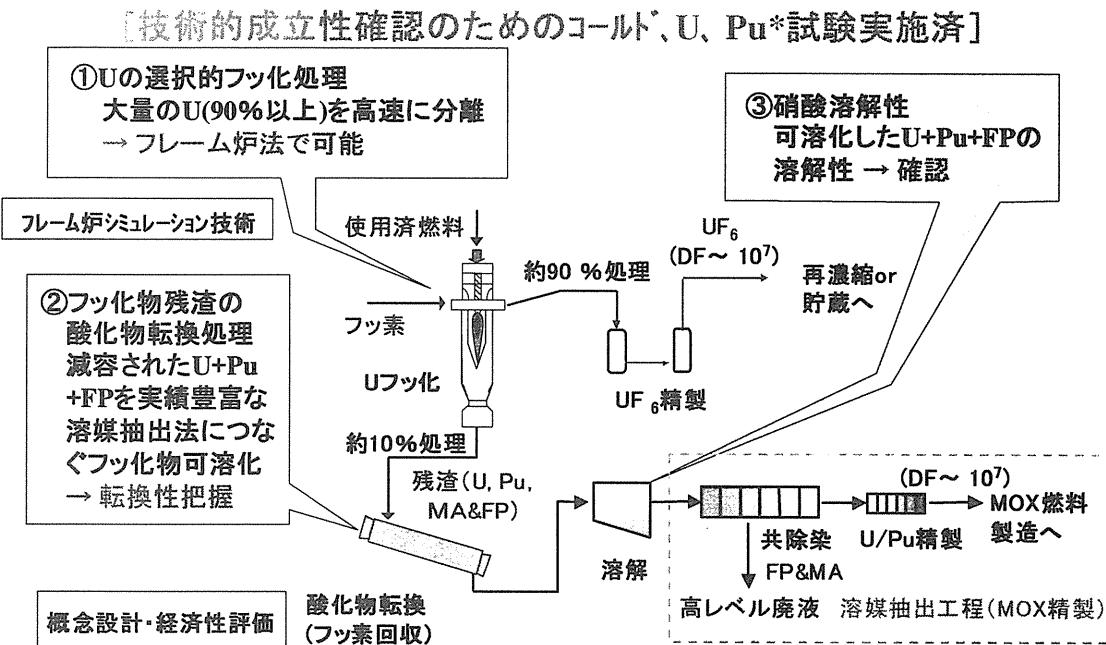
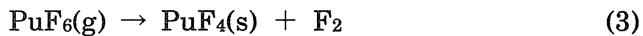
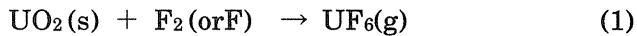


図2 FLUOREX法の枢要技術課題

フレーム炉でのフッ化の際、使用済燃料中の U のみを  $\text{UF}_6$  として揮発させ、分離するが、この際、同時に生成する揮発性の Pu フッ化物の揮発は抑制する必要がある。即ち(2)の反応は抑制する必要がある。



(1) および (2) の反応は発熱反応であるためフレーム炉の反応部分は約 1200°C に達し、反応活性の高い原子状 F が生成するため、(2) の反応を抑制することは困難である。

しかしながら、 $\text{PuF}_6$  は 300°C 程度では (3) の反応により熱分解を生じ、固体の  $\text{PuF}_4$  となり、揮発を抑制することが出来る可能性があることから、フレーム炉でのフッ化反応後、300°C

程度に維持した分解領域を設けることで Pu の揮発を抑制する方法をとることとした。Pu 試験結果を図 3 に示す。この結果、フレーム炉により Pu の揮発を抑制しつつ、使用済燃料中の大部分の U のみを選択的に揮発分離することが出来る見通しを得た。

更に、フレーム炉の設計に役立てるため、フレーム炉でのフッ化反応シミュレーション手法の開発も行った。結果の一例を図 4 に示すが、原子状 F の生成を反映することで試験結果を比較的良好に再現出来る見通しが得られている。

### 3.2 フッ化物の酸化物への転換

FLUOREX 法では使用済燃料にフッ素を作らせた後に Pu、少量の U、FP、MA を含むフッ化物が残る。この残渣を溶解し、溶媒抽出を行うが、Pu と U のフッ化物は水溶液に

はほとんど溶解しないし、フッ素が後続の溶媒抽出系に持ち込まれることは望ましくない。

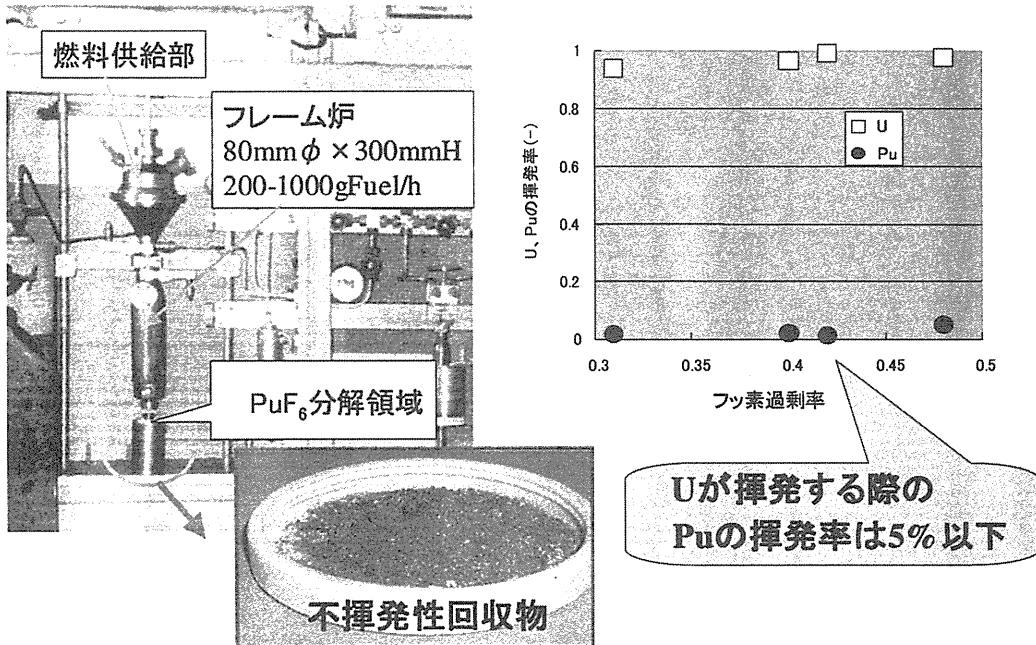


図3 フレーム炉によるU選択フッ化のPu試験結果

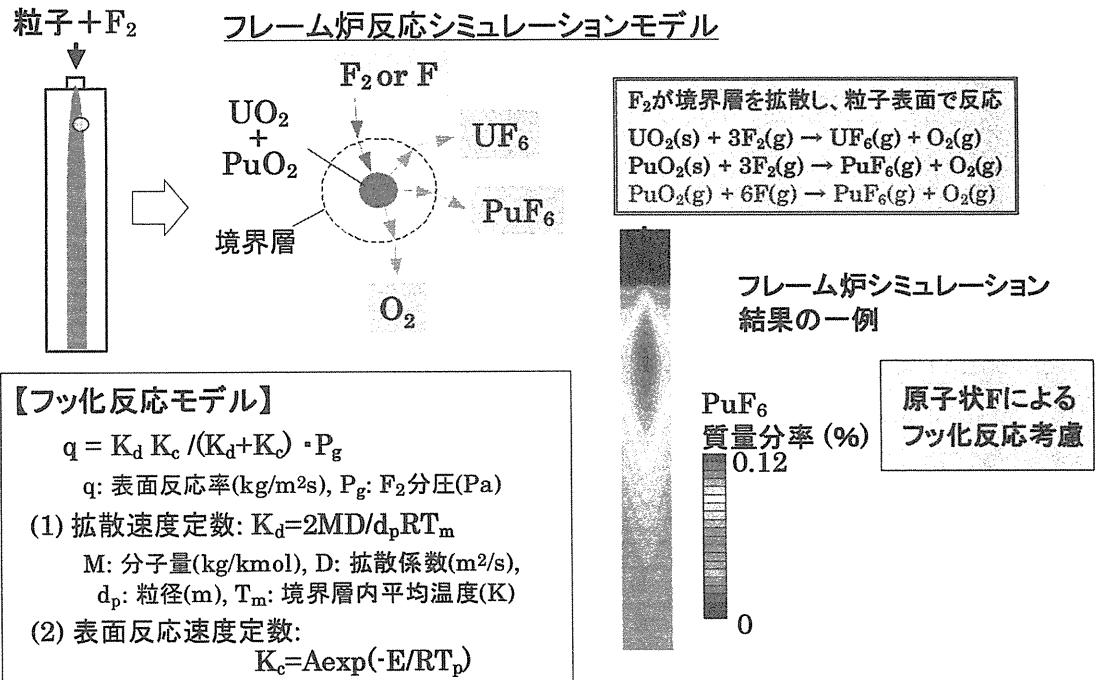


図4 フレーム炉のシミュレーション手法の開発

図5に酸化物転換工程とその周辺のフローを示す。酸化転換法としては高温加水分解法を選択した。フッ化残渣をロータリーキルンなどで水蒸気を作用させ、UとPuの酸化物を得る。高温加水分解による方法は、ウランの再転換工程と同じ反応を利用するため、Puの反応がUと大きく変わらなければ、再転換用装置での知見がそのまま使用できる。本研究では、Puフッ化物およびFPフッ化物の酸化物転換反応をUと比較し、再転換用装置の知見の流用性を検討した。

Pu試験結果の一例を図6に示す。Puフッ化物の酸化物への転換速度はUに比べて若干遅いがPuフッ化物も酸化物に転換できることをわかり、U再転換用装置の設計手法や運転の知見を流用できると考えられる。

管状炉を用いた基礎実験により、U、Pu以外の元素の酸化物への転換挙動も明らかにした。U転換装置の条件では、Zrのような遷移金属類は容易に酸化物に転換されるが、希土類元素、アルカリ、アルカリ土類元素は一部がフッ化物として残る可能性があることがわかった。

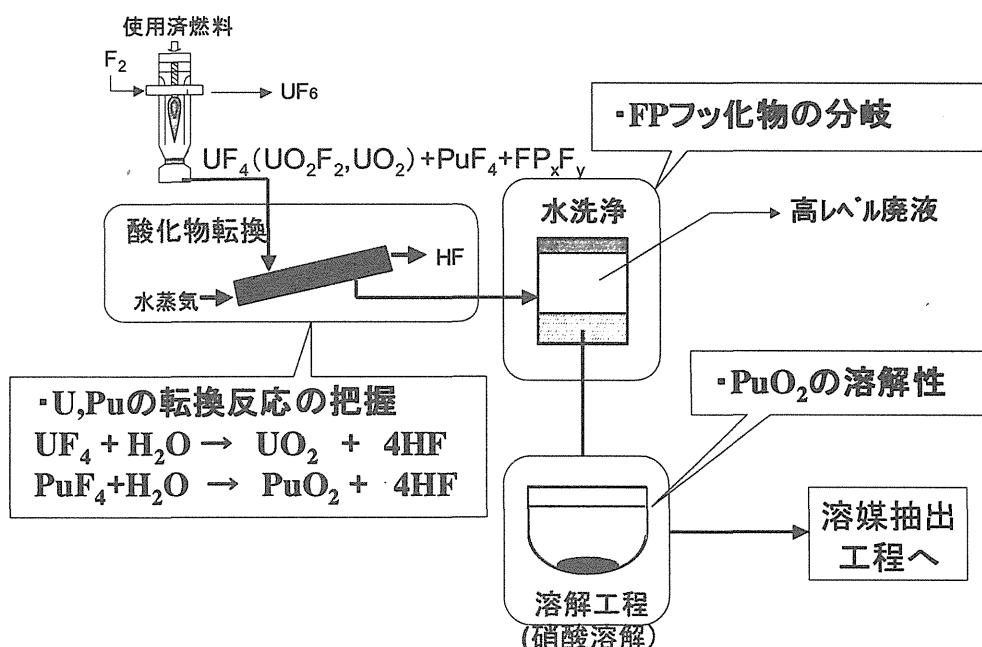


図5 酸化物転換（高温加水分解法）プロセスにおける課題

### 3.3 転換酸化物の溶解性

転換酸化物の溶解性の把握は、特にPuの溶解性に関する事項が重要である。Puの溶解特性に関しては二つの現象の解明が必要である。第一は、単独で焼結された高密度の粒子の $\text{PuO}_2$ は硝酸への溶解速度が著しく遅く、事実上溶解しないと考えられている点である。第二は、Puフッ化物の溶解度積が低いので溶液中にフッ化物イオンが存在すると、一旦溶解したPuが $\text{PuF}_4$ として再沈殿を起こす可能性があることである。

本開発では、第一の点については酸化物に転換したPuの溶解試験によって、溶解性を確

認した。第二の点については、硝酸溶解工程に移行するフッ化物イオン量を評価し、Pu の溶解性は、転換され難い一部のフッ化物が溶解工程でフッ化物イオンを放出するとしても、Pu の再沈澱は生じないことを明らかとした。

酸化物転換によって得られた PuO<sub>2</sub> は、比較的低温（600°C）で転換され、焼結された高密度の粒子ではないので溶解性は高いと考えられる。また酸化転換物は Sr のような、硝酸に溶解するフッ化物を若干含んでいるため、仮に酸化転換時に PuO<sub>2</sub> が焼結したとしても、フッ化物イオンの作用により、容易に PuO<sub>2</sub> が溶解すると考えられる。確認のため、U、Pu、FP のフッ化物の混合物で酸化物転換を行い、硝酸に溶解した結果、不溶解性ではないことが確認された（図 7）。

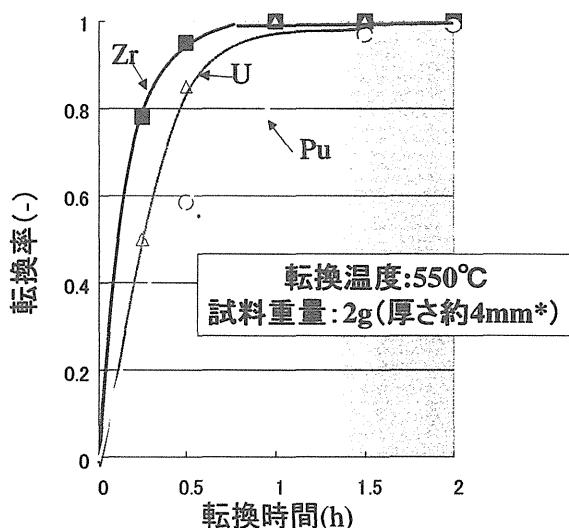


図 6 酸化物への転換速度の比較

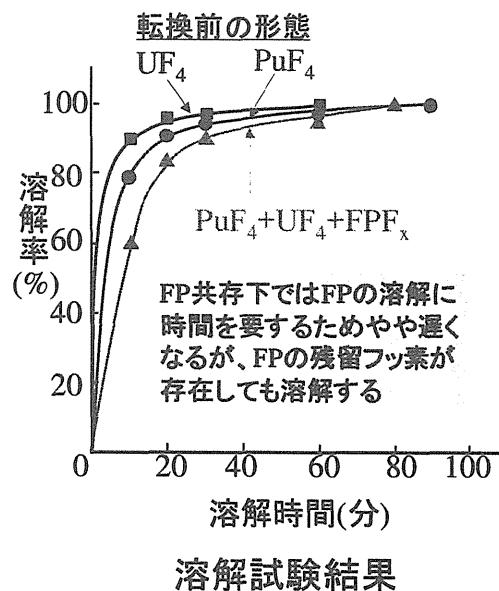


図 7 転換 Pu 酸化物の硝酸溶解特性

#### 4. システム検討

上述の様に、三つの枢要技術課題は基本技術的には解決出来る目途が得られたので、これらを基本に FLUOREX 法の再処理システムフロー（図 8）を構築し、概念設計を試みた。その結果の一例を図 9 に示すが、六ヶ所工場と同規模の年間 800t 处理プラントで建屋容積が約 1/3 以下になる見通しが得られた。

#### 5. まとめと今後の展開

FLUOREX 法の技術的成立性の見通しを得る目的で、枢要技術課題である、U 選択フッ化、フッ化物残渣の酸化物転換、転換酸化物の溶解性に係わる各化学プロセスにつき基礎的な実験を含むフィージビリティースタディを行った。この結果、技術的成立性の見通しを得た。またシステム検討の結果、FLUOREX 法は現行 PUREX 法の 1/3 以下になる見通しを得た。

今後は、実用化を見据えて工学的観点からの検討、実使用済燃料を用いた小規模試験を

推進し、次世代の高経済性再処理技術として見通しを得ていく考えである（図10）。

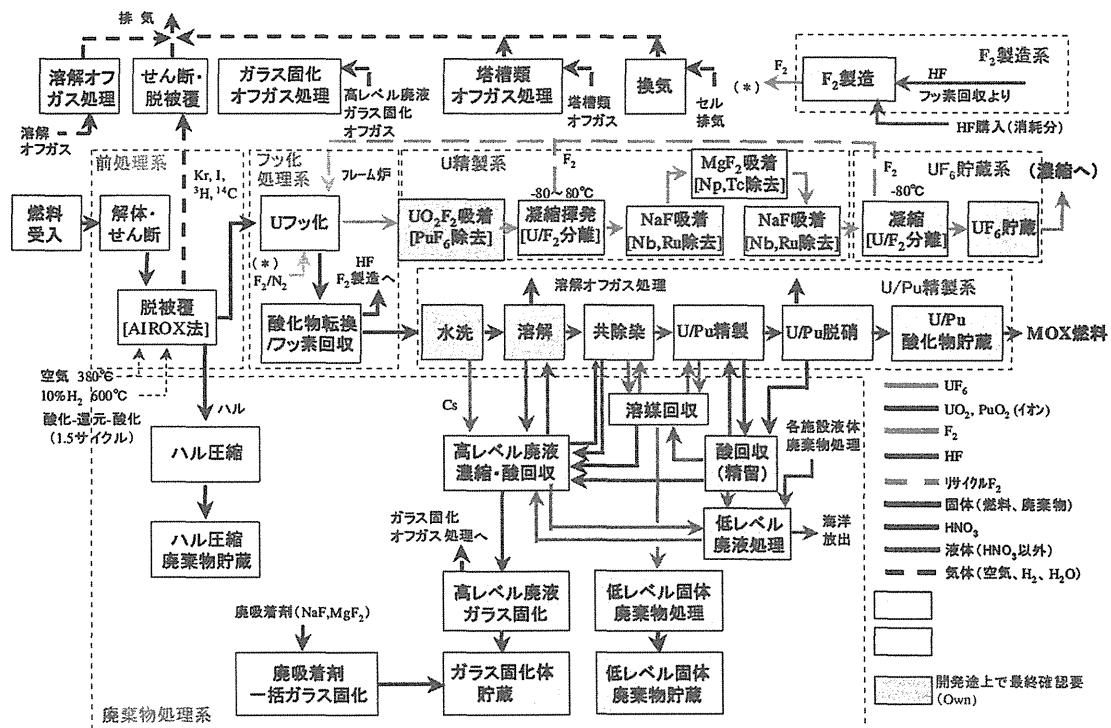


図8 FLUOREX 再処理システムの概略フロー

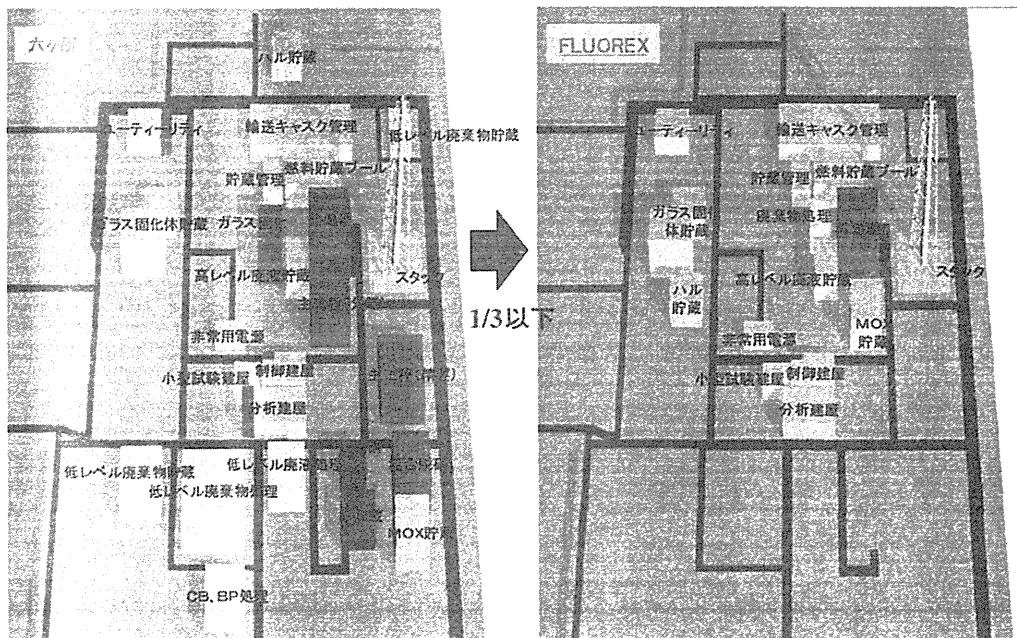


図9 六ヶ所工場と FLUOREX 法工場の規模比較

### FLUOREX法の開発ロードマップ

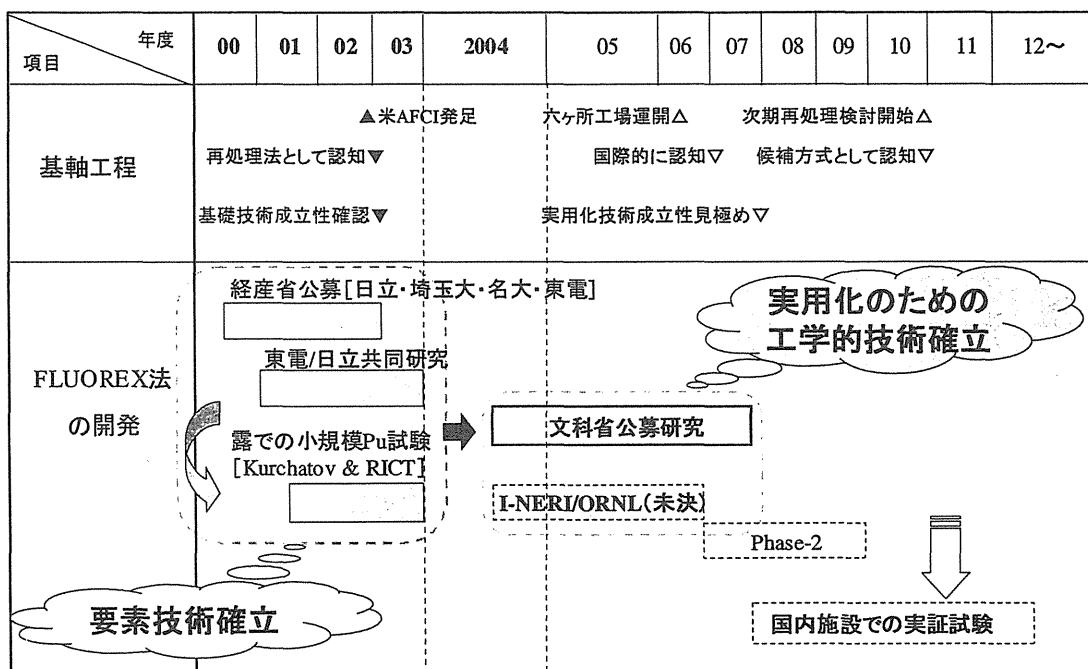


図 10 今後の展開—FLUOREX 法開発のロードマップ

#### 参考文献

1. 河村文雄：エネルギー・資源、23, 417 (2002)
2. 日立製作所他：平成 14 年度革新的実用原子力技術開発提案公募事業「フッ化揮発法と溶媒抽出法のハイブリッド再処理に関する技術開発」成果報告書 (2003/3)
3. 天野治、他：火力原子力発電、54, 1522 (2003)
4. 天野治：埼玉大学学位論文「使用済燃料のハイブリッド再処理システムに関する研究」(2004/3)



JP0550547

JAERI-Conf 2005-008

## 2.3.5

### 窒化物燃料の乾式再処理技術開発の現状について

(日本原子力研究所) 荒井 康夫

高速炉や加速器駆動核変換炉用窒化物燃料の使用済燃料処理技術として、溶融塩電解を主プロセスとする乾式法が提案され、技術開発が進められている。脱被覆などの前処理を経た使用済窒化物燃料は、電解精製により陽極で塩化物溶融塩中に溶解し、核分裂生成物と分離されたアクチノイドは固体あるいは液体陰極に回収された後、再び窒化物に転換される。本稿では、原研で進めているこれら各要素の技術開発の現状を紹介する。また、放射性の炭素-14 の生成を抑制するために使用される窒素-15 の濃縮技術の現状や、再処理工程での回収、再利用について検討する。

#### 1. はじめに

アクチノイド窒化物は、燃料物性として重要な融点と熱伝導度に共に優れ、重金属原子密度も高いなど、特に高速炉用の燃料物質として優れた特性を有している。また、マイナーアクチノイド (MA) を含めて一窒化物相が安定でそれらが相互に固溶体を形成することなどから、近年、長寿命 MA の核変換用燃料としても、国内外で研究開発が進められている。一方、窒化物燃料の課題としては、特に高燃焼度での照射実績が乏しいことに加え、使用済燃料の再処理技術が確立されていない点も挙げられる。また、天然窒素を用いた窒化物燃料では長寿命の放射性核種である炭素-14 が大量に生成すること、炭素-14 の生成を抑制するためには現在は高価な窒素-15 を高濃度に濃縮した窒素を用いる必要がある点も課題である。

原研では、1990 年代の半ばから乾式法を用いた窒化物燃料の再処理に関する研究を実施している。一般的な乾式法の利点である、核拡散抵抗性に優れ、水溶液を用いないため臨界管理が容易である、さらにシステム構成が簡素で機動性に富むなどの点に加えて、乾式法は溶媒の劣化が少なく高 MA 含有燃料や高燃焼度燃料の処理に適している。また、窒化物は硝酸に対する溶解性も有していることから湿式法の適用も考えられるが、窒素-15 濃縮窒素を用いた燃料の再処理で窒素-15 を回収する場合には、硝酸溶液を使用しない乾式法に大きな利点がある。

窒化物燃料の乾式再処理では、次章でも述べるように、米国 ANL で高速炉用金属燃料の再処理を対象に開発された金属電解法の原理が多くの工程で適用できる。原研では、窒化物燃料に特有な窒化物の陽極溶解や陰極回収後のアクチノイドの再窒化に関する研究を行っているほか、金属電解法について豊富な実績を有する（財）電力中央研究所と共同研究を実施している。また、窒素-15 の濃縮技術や燃料サイクルコストへの影響などについても

検討を進めている。

## 2. 窒化物燃料の乾式再処理工程

Fig. 1 に濃縮窒素-15 を使用した高速炉用窒化物燃料を対象とした、乾式再処理工程の概略フロー図を示す。

脱被覆などの前処理を経た使用済窒化物燃料を、電解槽の陽極で LiCl-KCl 系塩化物溶融塩中に溶解し、化学的、電気化学的な性質の差を利用して核分裂生成物と分離したアクチノイドを陰極に回収する。高速炉用燃料の場合、まず U を鉄製の固体陰極に回収し、引続き残りの U と TRU を液体 Cd 陰極に一括回収する。この時に、アクチノイドと化学的性質の類似したランタノイドの一部が随伴する。回収した陰極に含まれるアクチノイドを窒化物に転換して燃料製造に用いるため、陰極回収物は窒化及び Cd 蒸留工程に供される。加速器駆動システム (ADS) などで用いる核変換用窒化物燃料では U を含まないため、固体陰極での U 回収は必要としない。電解精製に繰返し使用された溶融塩中には核分裂生成物が蓄積してくるため、TRU を還元して回収した後、塩廃棄物処理工程に送られる。窒化物燃料の乾式再処理工程から発生する主な高レベル廃棄物は、この塩廃棄物と前処理工程と電解槽の陽極で発生する金属廃棄物である。

乾式再処理では、使用済窒化物燃料中に含まれる窒素-15 を回収して燃料製造のために再利用することが湿式法に比較して工程上容易である。電解精製工程で  $^{15}\text{N}_2$  ガスとして放出された窒素-15 をオフガス処理工程で他の気体成分と分離した後、窒化/蒸留工程で再利用することが考えられている。

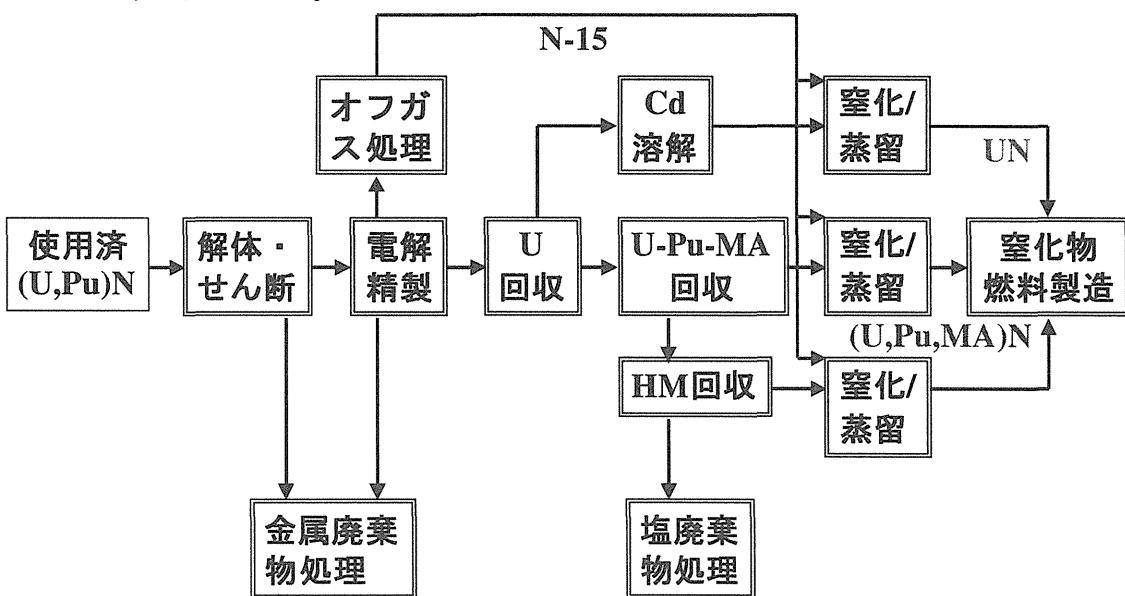


Fig. 1 窒素-15 濃縮高速炉用窒化物燃料の乾式再処理の概略フロー

## 3. 陽極での反応 ( $\text{AnN} = \text{An}^{3+} + 3\text{e}^- + 0.5\text{N}_2$ )

原研ではこれまで、U、Np、Pu の窒化物及びそれらの固溶体を用いて、電解精製工程での

陽極での電極反応を主に電気化学測定で調べてきた。また、金属同様に、窒化物においてもアクチノイドと化学的に性質が類似したランタノイド窒化物を用いた試験も併せて実施している。

Fig. 2 には、500°Cにおける LiCl-KCl 系塩化物溶融塩中の窒化物の Ag/AgCl 参照極 (Ag wire/1.0wt.% AgCl in LiCl-KCl) に対する平衡電位を、金属の 3 値/0 値の酸化還元電位と比較して示した。U(III)/U(0)、Np(III)/Np(0)、Pu(III)/Pu(0) の酸化還元電位は、それぞれ +1.25、-1.49、-1.51V であるのに対し、UN、NpN、PuN の平衡電位の実測値はそれぞれ +0.71、-0.77、-0.87V であり、窒化物を形成することにより安定化して平衡電位が 0.6–0.8V 程正側にシフトしている。この電位のシフトは、500°Cにおけるそれぞれの窒化物の生成自由エネルギー一分にほぼ相当している。同様の傾向はランタノイドにおいても見られた。

これらの窒化物の定電位电解を行った結果、それぞれの窒化物の平衡電位より正側の電位を印可することにより、窒化物中のアクチノイドが 3 値のイオンとして溶融塩中に溶出することを確認した。この中で UN の电解においては、Fig. 2 に示した U<sup>4+</sup>/U<sup>3+</sup> の平衡電位より正側の電位を印可すると、一部の U が 4 値に酸化されることにより固体の窒素塩化物 (UNCl) が生成して电解精製を阻害する要因となることが分かった。一方、Np 及び Pu においては、溶融塩中の 3 値イオンの安定性が相対的に大きく、U で見られたような窒素塩化物の生成は認められなかった。また、不活性雰囲気グローブボックス内に設置した电解槽に流すバージガスを下流側で分析することにより、窒化物の溶解とともに窒素は N<sub>2</sub> ガスとして溶融塩中から速やかに放出されることを確認した。

今後は、模擬核分裂生成物としてランタノイドや白金族元素を含む窒化物を用いて、それらの陽極での反応を調べていく予定である。また、ADS 用燃料で想定されている希釈材として Zr を含む窒化物についての試験も予定している。一方、これまで試験フィールドが無かった、Am や Cm の超プルトニウム元素窒化物の電極反応については、原研東海研の NUCEF に設置した TRU-HITEC の不活性雰囲気セルで試験に着手する予定である。

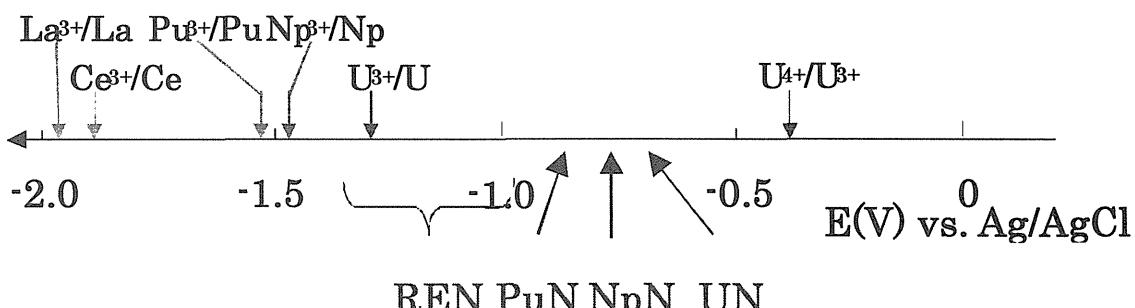


Fig. 2 500°Cにおける LiCl-KCl 系溶融塩中の金属と窒化物の平衡電位

### 3. 陰極での反応 ( $An^{3+} + 3e^- = An(-Cd)$ )

陰極での反応、すなわちアクチノイドの回収については、金属电解法による金属燃料の乾式再処理と技術基盤を共有している。これまでの国内外の試験結果から、固体陰極への U の回収については、原理的、技術的にはほぼ実証されている。原研では、金属电解法につい

て豊富な実績を有する（財）電力中央研究所と共同研究を実施して、主に液体 Cd 陰極への U と TRU の一括回収に関する試験を実施してきている。

液体 Cd 陰極では、Cd と金属間化合物を作るために TRU がウランとほぼ同じ電位で析出する。これまでに、液体 Cd 陰極中に 10wt.%を超える U と TRU（主に Pu）を回収できる電解条件や電解精製時の物質収支に関するデータを取得している。今後は、TRU に随伴するランタノイドを含んだ系での試験や超プルトニウム元素を液体 Cd 陰極に回収する試験を計画しているほか、スケールアップ時の課題についても検討する予定である。

#### 4. 再窒化反応 ( $\text{An}-\text{Cd} + 0.5\text{N}_2 = \text{AnN} + \text{Cd}$ )

窒化物燃料の乾式再処理では陰極に回収したアクチノイドを再び窒化物に転換して燃料製造工程に供給する必要がある。原研では液体 Cd 陰極に回収した U 及び TRU を窒化物に転換するための技術開発を行っている。なお、固体陰極に回収した U も一度液体 Cd に溶解した後、窒化物へ転換する。

まず、液体 Cd 相中に溶解している U 及び Pu を窒化させるために、500°Cにおいて液相中に窒素ガスを吹込む試験を行った。溶解度（500°Cで U は 2.3%、Pu は 3.6%と報告されている）未満の U 及び Pu を含む別々の液体 Cd 相中に 15cm<sup>3</sup>/min の流量で窒素ガスを吹込み、試験中に液相をサンプリングして U 及び Pu 含有量を定量した。その結果、液相中の U 含有量は窒化物の生成に伴い急激に低下したのに対し、液相中の Pu 含有量にはほとんど変化が見られなかった。これは、U に比較して Pu は液体 Cd 相中で熱力学的に安定であり（500°Cにおける液体 Cd 相中での活量係数は、U が 75 であるのに対し Pu は 0.00014 であると報告されている）、行った試験条件下では Pu の窒化反応が進まなかつたためである。従って、窒素ガス吹込み法は、U については有効である一方で、Pu に対しては適用が困難であることが明らかになった。

次に、電解精製で液体 Cd 陰極に回収した Pu を 12wt.%含む Pu-Cd 合金を窒素ガス気流中で 700°Cに加熱することにより、Pu-Cd 合金から Cd を蒸留させながら Pu の活量を上げる反応と、合金中の Pu を窒化させる反応を同時に行う蒸留窒化試験を行った。この場合も窒素ガスの流量は 15cm<sup>3</sup>/min として、反応の進行に伴う試料の重量変化測定と XRD 試験を行った。XRD 試験の結果では、反応開始直後には  $\text{Cd}+\text{PuCd}_6$  の二相であった試料が、反応途中では  $\text{PuCd}_6+\text{Cd}+\text{PuN}$  の三相となり、反応終了時には  $\text{PuN}$  単相となる。このことから、Cd の蒸留とともに、試料中の固相の金属間化合物  $\text{PuCd}_6$ （分解温度は 730°Cと報告されている）と窒素ガスの反応により  $\text{PuN}$  が生成されることが分かった。蒸留窒化試験後に回収されたのは暗褐色系の微粉末であり、試験前後の重量変化は原料に用いた Pu-Cd 合金中の Cd の全量が蒸発し、Pu の全量が窒化したと仮定した場合の物質収支と良く一致した。また、 $fcc$  相の格子定数は 490.57nm であり、この値も不純物の少ない  $\text{PuN}$  の格子定数の報告値と良く一致した。

この蒸留窒化法は、 $\text{PuN}$  に限らず UN あるいは  $(\text{U}, \text{Pu})\text{N}$  の調製法としても有効であると考えられる。今後は、陰極回収物に随伴すると考えられるランタノイドを含んだ系での蒸留窒化試験を行い、各元素の挙動を調べる。また、蒸留窒化法で回収した窒化物粉末からの

ペレット製造試験を実施するほか、得られた燃料ペレットの性状についても調べる予定である。

### 5. 濃縮窒素-15 の使用について

湿式法、乾式法を含めて窒化物燃料サイクルを議論する上で、窒素-15 濃縮の問題は避け通れない。窒素-15 をどこまで濃縮するか、濃縮しない場合には、大量に生成する炭素-14 の処理はどうするか、経済的な濃縮技術が工業規模で実用化できるか、使用済燃料に含まれる窒素-15 は回収して再利用するか、濃縮に伴うコストペナルティはどこまで許容されるか、などについて総合的に検討する必要がある。

濃縮窒素-15 を用いない窒化物燃料では、窒素-14 から大量に生成される炭素-14 の処分に莫大な体積とコストを伴うため、その実用化は困難である。一方、原子力分野の利用が主目的ではないが、現在でも高濃縮窒素-15 は市販されている。これまで実用化されてきた窒素-15 の濃縮法には、低温蒸留法と NITROX 法がある。前者の原理は、液体状態の N-14 と N-15 の混合物の蒸留過程で各同位体成分に分離するものであり、後者は NO と HNO<sub>3</sub> が接触する際の同位体交換反応を利用したものである。しかし、低温蒸留法には NO ガスの安全取扱いに難点があり、NITROX 法には材料や副産物としての硫酸ソーダの大量発生に難点があるため、両者とも大量生産には必ずしも適さない。また、最近研究開発されている方法としては、吸着材への同位体ガスの吸着速度の差を利用する気相吸着法や NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンと NH<sub>4</sub>OH の同位体交換反応に樹脂を用いるクロマトグラフィー法などがあるが、未だ実用化にはいたっていない。

窒化物燃料の乾式再処理工程では、使用済燃料の電解精製時に放出される窒素-15 の回収、再利用が比較的容易であり、これは回収コストが濃縮コストより十分安いという条件をクリアすれば、濃縮窒素-15 使用に伴う燃料サイクルへのコストペナルティの引下げに寄与する。一方、燃料製造工程では、新燃料製造及びリサイクル燃料製造工程とも、窒化物転換時には系をクローズド系にして <sup>15</sup>N<sub>2</sub> ガスを循環再利用することが経済性の観点から必須である。

### 6. まとめ

窒化物燃料の乾式再処理技術開発の現状についてまとめた。実験室規模で原理実証を確認した段階であり、実用化への見通しを議論するためには、今後も一層の基礎データの整備と要素技術開発を進める必要がある。基礎データの整備が進展するという条件の下で、近年進展が著しい計算シミュレーション技術は、窒化物燃料の乾式再処理の技術開発にも大いに貢献することが期待できる。



JP0550548

JAERI-Conf 2005-008

## 2.4 基調講演：

乾式再処理研究開発をどのように進めるか

乾式再処理技術の今日的意義とネットワーク

(東電) 天野 治

(要旨)

石油減耗に気がつき、原子力への期待が高まり、次に高速増殖炉に視点が移るであろう。原子力挑戦国（フランス、中国、米国、ロシア）が大きく動き出そうとしている。世界に恩を返す日本の乾式技術、今後の日本の稼ぎをリードする気概で開発する必要がある。開発費をシェアするため、挑戦国間でのネットワークと次に続く挑戦国の出現と新たなネットワークへの加盟に期待する。世代を超えた開発のため大学との連携も大切である。適切に発信し、研究費用を確保し、成果をまた発信する。このような会議開催も大事、学会での発表も大事、国際会議での発表も大事である。

### 1. はじめに

最近、世界の地質専門家は、安く豊富な原油が手に入る時代の終りを告げるオイルピークが、2004年、あるいは2008年と警告している。石油はなくならないが、質(EPR=得られるエネルギー/取り出すためにかかるエネルギー)が下がり、それだけ価格が高騰する。

天然ガスは、10-20年間遅れるが、油と同様の衰微傾向を追う。一時夢として期待されたメタンハイドレード、オイルサンド、海水ウランなどは存在こそすれ、資源化の意義が不明（要は採掘・精製にエネルギーを使いすぎる）と紹介された。（図1参照）（豊かな石油時代が終わる。人類は何処へ行くのか？（社）日本工学アカデミー・環境フォーラム編丸善）

米国は、それを重々承知であり、2010年の新設原子力復帰を契機として、これをバネに早急に電力需要の50%、輸送燃料の25%、を2025年までに原子力にしたい。

新型炉、再処理システム、高速炉開発プログラムを10-15年前倒し2020-25までに実施する。

ユッカーマウンテン(YM)計画は始まったが、直接処分だけはすぐに満杯になる。いくら広大な米国でもYMクラスの処分場を1世紀に3-4箇所も作る国民合意は取れない、だからYMは一旦貯蔵、冷却を主眼にして1-2世紀の間、資源ストックとして運用し、最終的には減容した処分体置き場として長年使う。（竹内論文 2005より抜粋）

日本でのシナリオ検討はこれからであるが、石油、天然ガスがいずれ使用できなくなれ

ば、石炭、原子力をベースにすることになる。石炭資源、ウラン資源も有限であれば、石油の減耗で気がついた人類は、今度こそ、ウラン資源のリサイクルを基本としたシステムを構築することになるであろう。そのシステムの最終形態は、ロバストなリサイクル技術（炉とサイクルと廃棄物）になると予想され、世界が、相当な労力と費用をかけて開発に当たるはずである。もちろん、本日各組織よりご紹介の乾式技術も有力な候補である。これらの乾式技術は約10年来の各機関の精力的な取り組みにより、システム構築、技術レベルは世界のトップレベルに立ちつつある。また、プロジェクトを支える電位データ、シミュレーション技術などの共通基盤技術も構築されつつある。開発にかかわった各組織の知的財産を保護しつつ、関係機関の連携と世界的なネットワークの中で乾式技術の発展を促す必要がある。

## 2. 乾式再処理の今日的意義

今の文明・社会構造の維持には量的にみては原子力と核燃サイクルが最も近くにあり実現が読める位置、握手できる手の届く救世主である。昔の石炭（国内炭）産業は、国の強い後方支援を受けても3-40年で消えた、資源自体も余りない。しかし、PuとUを含む使用済み燃料（SF）は、今「嫌がられるほどある」「持って行き場所に困るほどある」。「嫌がられる」変じて救世主とは、核燃料サイクル技術はオニをホトケにする技術であり、日本の技術で丸まる作った、生粋国産の自国資源の製造機である。また、石炭の事業の国際競争で敗北消滅と違って、まだ旺盛に続く電源の太宗、軽水炉は発電とサイクル原料の同時生産であり、サイクル事業の先行きは万全、次世紀を跨いで極めて長期の安定産業である。（竹内論文 2005より抜粋）

当社の発電にしめる石油の割合はたかが10%程度で、石炭、天然ガス（LNG, LPG）、原子力がそれぞれ25%程度である。（図2 参照）

原子力が固定分（基底負荷）を一定運転で担当しています。これはベストミックスの観点です。原子力を増やすと、その比率が高まり、停電のリスクが高くなります。しかしそのリスクを許容すれば、増やすことは可能です。また、もっと増やすには、負荷変動運転が必要ですが、50%程度の変動が実績から実現可能範囲です。（図3 参照）

一次エネルギーに占める石油の割合は50%以上です。（図4 参照）

原子力を一定運転にして、その力をなんらか変換して、発電以外の輸送などに使えないか。水素はずいぶん先かも知れませんし、原理的にうまくいかないかもしれません。

電気自動車が、可能性が高いのですが、クラウンなどの大きく、重い車のままでなく、相当合理化が必要です。一方、鉄道などは非常に効率がいいです。その方面的技術開発、適用とあいまって、原子力がベースになることが期待されます。

原子力も長期的視点から、高速炉の導入が早まると予測されます。軽水炉サイクルから、高速炉サイクルへ、原子力挑戦国、特に、中国、ロシア、日本、インドが先行し、その後をフランス、米国、韓国、カナダ、英国が追う展開となると予想されます。スエーデン、ドイツはいつの時点で見直しが入るか不明です。（表1 参照）

高速炉とあわせて、再処理、廃棄物処理がセットで検討されます。Puとウランを取り出し、燃焼させる。MA分離、バーニング技術とあいまって、乾式再処理技術が必要になります。湿式の高度化も当然実施されています。われわれには、選択肢が多いほうが多い。それぞれを効率的に使えるところまで高めることが大事です。

### 3. ネットワーク

石油がなくて困るのは、日本だけではありません。中国も韓国もタイもベトナムすべての国が困ります。原子力発電も、燃料サイクルとセットで必要になります。世界が必要な技術が、ひとつ的方式では困ります。今回発表があったさまざまな方式で備えることが必要です。開発に膨大な費用のかかる方式を一つの国でやるには、限界があります。ネットワークが必要です。開発には、世代を超えた時間がかかります。大学との連携が必要です。

湿式は成熟した技術です。乾式技術は、出来のよい幼稚園、小学校の技術です。やることがたくさんあります。国内の産官学のネットワーク、世界のネットワークを構築して、分担して進めることができます。また、ネットワークをとおして成果を共有することも大事です。また、国際会議などで、情報を交換することも大事です。

開発費用を得るためにも、原子力にかかわる以外の人々にも必要性と、研究開発の目標と進展を分かりやすく発信する必要があります。

### 4. 終わりに

2004年は、オイルピークの年でもあり、数億年かけてできたオイルをたった50年で半分使ったことに気がついた年でもあります。半分残りましたが、それは質が悪い、そして高価なオイルです。資源、エネルギーセキュリティへの視点が変わりつつあります。潮目がかわりつつあります。

高速炉サイクルへの待望が始まりつつあります。世の中は一直線には、行かないのが常です。一次オイルの値段も下がるでしょう。しかし底流では、高速炉サイクルにシフトしていくでしょう。われわれは、それをうまくマネージングしてこれまでの蓄積を生かしながら、世界をよい方向にリードする必要があります。これまで再処理路線を海外から非難されても、耐えてきました。米国など海外が日本に期待しています。お互いにがんばりましょう。

<図一覧>

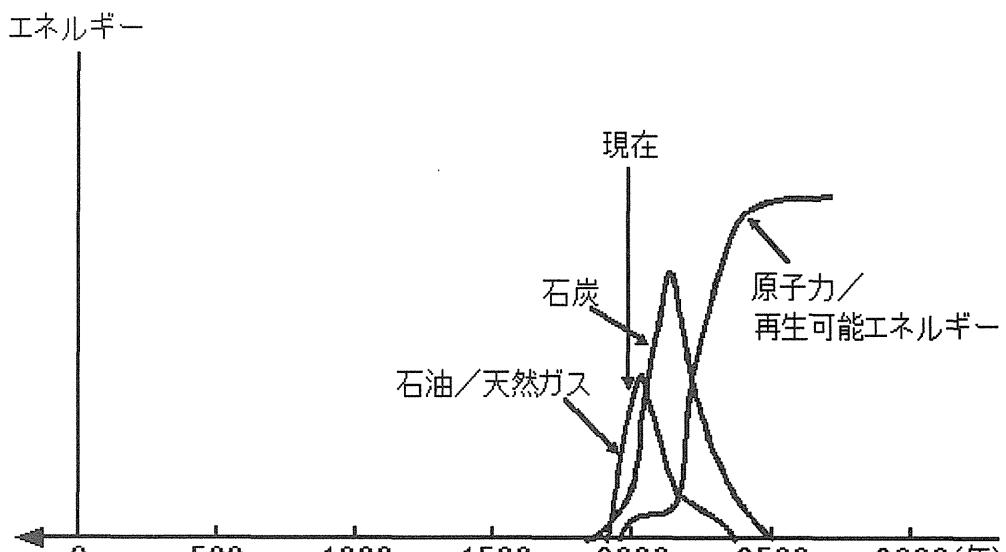


図1：一瞬の化石燃料

[出典]電力中央研究所(編):次世代エネルギー構想－このままでは資源が枯渇する－、  
電力新報社(1998年10月) p43

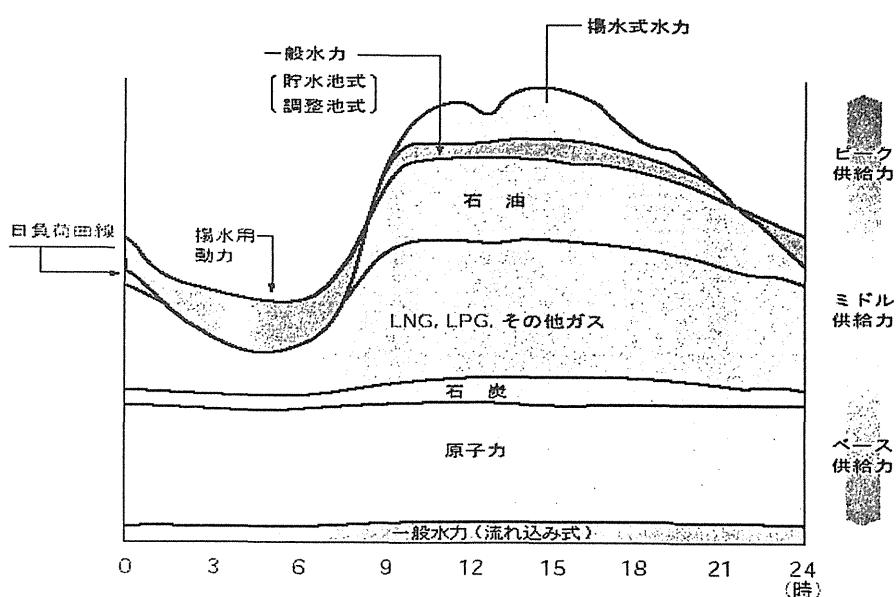


図2：一日の時間帯別

[出所] 東京電力ホームページ  
[\(http://www.tepco.co.jp/corp-com/materials/pdf\\_data/suh03-j.pdf\)](http://www.tepco.co.jp/corp-com/materials/pdf_data/suh03-j.pdf)

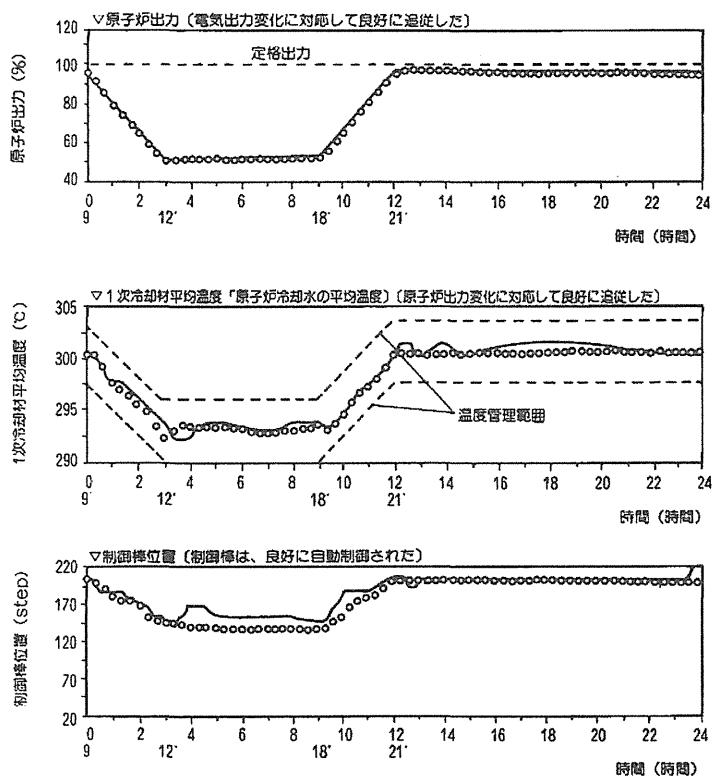


図3：出力調整結果  
(昭和63年2月12日実施分)

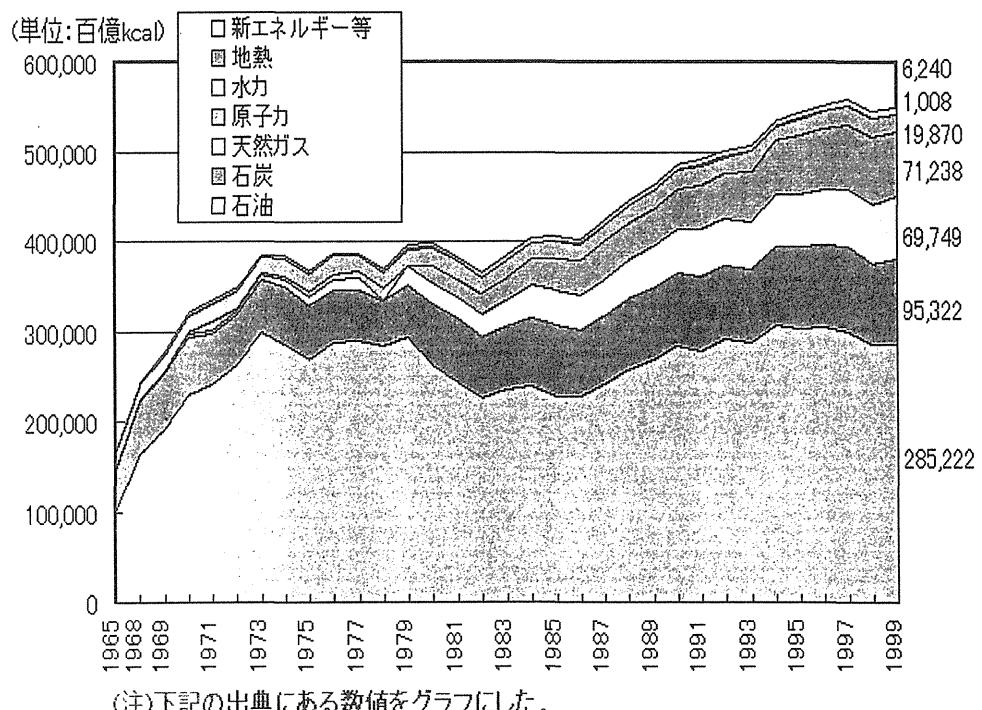


図4：一次エネルギーの推移  
[出典]資源エネルギー庁(編):エネルギー2002、(株)エネルギーフォーラム  
(2001年12月10日)、p.244

This is a blank page.

## 付録

- A.1 プログラム
- A.2 参加者リスト
- A.3 パネルディスカッション議事録
- A.4 講演 OHP 集

This is a blank page.

## A.1 プログラム

第4回「溶融塩技術と計算シミュレーション」ワークショップ  
プログラム

平成16年12月20日（月）9:30-17:30

原研東海研 JRR-1 講義室

[開会挨拶] 9:30-9:35

原研・吉田善行

[乾式再処理プロセスのシミュレーション] 9:35-11:15

(座長) 千葉大・岩館泰彦

・分子動力学法による混合系融体のシミュレーションと乾式再処理シミュレーション  
(原研・岡本芳浩) 9:35-10:00

・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) 10:00-10:25

・溶融塩電解槽におけるUO<sub>2</sub>偏析挙動の評価  
(サイクル機構・岡村信生) 10:25-10:50

・シミュレーションによる溶融塩電解除染条件の検討  
(サイクル機構・天本一平) 10:50-11:15

[乾式再処理のための基礎] 11:15-12:05 & 13:00-13:50

(座長) 電中研・魚住浩一

・Ce-O-ClおよびRh-O-Clの電気化学挙動  
(東北大・山村 力) 11:15-11:40

・溶融塩化物中の窒素電極反応  
(京大・後藤琢也) 11:40-12:05

(昼食) JRR-1 講義室ほか 12:05-13:00  
DVD放映(ユッカマウンテン・分離変換など)

・ディファレンシャルパルスボルタンメトリによるNaCl-2CsCl中のサマリウムイオン濃度測定

(サイクル機構・永井崇之) 13:00-13:25

・溶融NaCl-2CsCl系でのプルトニウムの吸光分光測定  
(京大炉・白井 理) 13:25-13:50

[乾式再処理プロセス試験の進展] 13:50-15:55

(座長) 東芝・藤田玲子

- ・FBR サイクルの実用化戦略調査研究における先進再処理技術の中間評価について  
(サイクル機構・佐藤浩司) 13:50-14:15
  - ・金属電解法乾式再処理技術開発の現状について  
(電中研・横尾 健) 14:15-14:40
  - ・酸化物電解法乾式再処理技術開発の現状について  
(サイクル機構・明珍宗孝) 14:40-15:05
  - ・フッ化物揮発法を導入した再処理技術開発の現状について  
(日立・河村文雄) 15:05-15:30
  - ・窒化物燃料の乾式再処理技術開発の現状について  
(原研・荒井康夫) 15:30-15:55
- [コーヒーブレイク] 15:55-16:20
- [パネルディスカッション] 16:20-17:20  
(座長) 原研・湊 和生  
乾式再処理研究開発をどのように進めるか  
・基調講演：乾式再処理技術の今日的意義とネットワーク  
(東電・天野 治)
- [閉会挨拶] 17:20-17:30  
サイクル機構・船坂英之
- [懇親会] 阿漕ヶ浦クラブ 18:00~

## A.2 参加者リスト

第4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
梶並 昭彦	神戸大学工学部 応用化学科
白井 理	京都大学 原子力炉実験所
高瀬 桂一	新潟大学大学院 自然科学研究科
岩館 泰彦	千葉大学大学院 自然科学研究科
後藤 琢也	京都大学大学院 エネルギー科学研究所
河村 拓己	(株)NESI 大洗事務所
浅葉 信	助川電気工業(株) 技術開発部
広瀬 保男	(財)産業創造研究所
小林 瞳幸	日本原子力発電(株) 研究開発室
土江 保男	日本原子力発電(株) 研究開発室
山本 一彦	日本原子力発電(株) 研究開発室
三浦 信	日本放射線エンジニアリング(株)
山本 隆一	(株)ペスコ エンジニアリング1部
安中 秀雄	ラド・テック・コンサルティング事務所
矢形 朋由	MESCO
川辺 晃寛	(株)東芝 電力・社会システム技術開発センター
有江 和夫	(株)東芝 原子力科学システム設計部
藤田 玲子	(株)東芝 電力・産業システム技術開発センター
横尾 健	(財)電力中央研究所
魚住 浩一	(財)電力中央研究所 原子力技術研究所
天野 治	東京電力(株) 原子力研究所 原子力先端技術グループ
戸田 信一	川崎重工業(株) 新事業部・技術開発部
三角 昌弘	川崎重工業(株) プラントビジネスセンター
近沢 孝弘	三菱マテリアル(株) エネルギー事業センター
天野 裕之	三菱マテリアル(株) エネルギー事業センター
加藤 修	(株)神戸製鋼所
田中 仁	原子力技術(株) 第三技術部 環境技術一課
河村 文雄	(株)日立製作所 原子力事業部
永井 崇之	核燃料サイクル開発機構 社内公募型研究推進室
天本 一平	核燃料サイクル開発機構 システム技術開発部

佐藤 浩司	核燃料サイクル開発機構	システム技術開発部
井上 明	核燃料サイクル開発機構	システム技術開発部
明珍 宗孝	核燃料サイクル開発機構	先進リサイクル研究開発部
内山 軍蔵	核燃料サイクル開発機構	先進リサイクル研究開発部
小泉 健治	核燃料サイクル開発機構	先進リサイクル研究開発部
岡村 信生	核燃料サイクル開発機構	先進リサイクル研究開発部
鷺谷 忠博	核燃料サイクル開発機構	先進リサイクル研究開発部
尾形 孝成	核燃料サイクル開発機構	FBRサイクル開発推進部
中園 祥央	原研	新型燃料燃焼研究グループ
荒井 康夫	原研	新型燃料燃焼研究グループ
岩井 孝	原研	新型燃料燃焼研究グループ
梅野 誠	原研	核変換利用開発グループ
湊 和生	原研	アクチノイド科学研究グループ
赤堀 光雄	原研	アクチノイド科学研究グループ
正木 信行	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
中田 正美	原研	アクチノイド科学研究グループ
白数 淑郎	原研	アクチノイド科学研究グループ
林 博和	原研	アクチノイド科学研究グループ
音部 治幹	原研	アクチノイド科学研究グループ
柴田 祐樹	原研	アクチノイド科学研究グループ
西 剛史	原研	アクチノイド科学研究グループ
佐藤 匠	原研	アクチノイド科学研究グループ

### A.3 パネルディスカッション議事録

#### 溶融塩ワークショップ パネルディスカッションでの発言の記録

##### [パネルディスカッション]

乾式再処理研究開発をどのように進めるか

座長：本日最後のセッションでは技術的なことに加え、どうやって乾式再処理研究開発を進めていくかということについて議論をすすめていきます。乾式再処理の研究者は湿式にくらべ従事する人も少ないという状況にあります。

##### [基調講演]

座長：これからパネルディスカッションを開始したいと思いますが、その前に簡単に討論の題目について整理したいと思います。テーマは、「乾式再処理をいかに進めるか」ですが、最初にそのベースになるものを確認したいと思います。まず、「第二再処理工場と乾式再処理」についてです。第二再処理工場ができる頃には、どんなものを再処理しなければいけないのか、再処理したものがどの炉に対しての燃料供給になるのかがポイントかと思われます。次に、「技術の絞込みと多様性」ですが、FSでフェーズⅡでの絞込みが進んでおりますが、そこで絞りこんでしまい、それ以外のものを止めてもいいのか、選択肢は増やしておくという意味で多様性は残しておくべきであろうという議論もあるかと思います。「分担と競争」ですが、Aさんも基調講演の中でご指摘されていましたが、分担と協調、競争についてです。その中の議論には日本国内での「産官学連携」の問題もあります。ここは、国際的な協力・協調関係なども関わってきます。資金源の乏しい中で、研究開発の資金をどうやってとってくるか、公募の話もあると思われます。「新法人への要望・期待」では、日本で唯一のホット試験ができる機関としての新法人への要望・期待について忌憚の無い意見を伺いたいと思います。まず、「第二再処理工場と乾式再処理」ということで、議論のベースラインをはっきりさせたいと思います。

K氏：FLUOREXは第二再処理工場での採用を目指して研究開発を行っています。では、第二再処理工場はどんな工場になるだろうかということですが、入り口はこの時点ではまだ軽水炉燃料、いわゆる MOX 燃料、プルサーマル MOX 燃料だと思います。再処理で得られるプルトニウムはこの時期は FBR の 1 号基や 2 号基へ供給されるだろうが、すぐに FBR が一気に 5 基も 10 基もできるとは考えられないで、回収したプルトニウムの一部はプルサーマルで利用されると思います。この時点では、燃料製造技術では、現在のきれいな燃料ペレットを作る技術だろうということを考えて、ウランも MOX もきれいに取ったほうがいいでしょう。この時期に乾式再処理になるか湿式再処理になるかは難しい判断で、第一再処理工場である六ヶ所工場と同じものはつくらないでしょうが、その時期に乾式が湿式に勝てるレベルまで来ているというのが一つのポイントだと思います。

座長：まだ乾式ではいわゆるきれいなものを回収できない、高速炉体系への燃料の供給で

あるということになりますね。他にご意見はありますか？

S 氏：第二再処理工場を乾式法にするか湿式法にするかという議論についてですが、今の湿式法が日本で選ばれたのは 1970 年頃で、それまでは乾式法についても精力的に検討されていました。しかし 70 年代初頭に湿式法が選ばれてからは乾式法の研究はスローダウンしてしまいました。当時の乾式技術では PUREX 並みのきれいなプルトニウムの高回収が技術的に難しかったこと等によるものと考えられます。ここで考えなければならぬことは、第二再処理工場で必要とされているのは精製されたものかどうか、つまり Pu の供給先が軽水炉か FBR か、また Pu バランスから必要な処理規模はどの程度なのか。FS では 2015 年頃までに FBR サイクルの技術体系を整備すべく検討を進めていますが、実際に FBR プラントが本格的に導入されるのは 2030 年頃とか 2050 年頃とかという議論もあり、しかも FBR 導入当初は 1 基とか 2 基と少数基だと考えられます。このような状況下では、FBR と軽水炉燃料を両方処理できるハイブリッドシステムが考えられます。第二再処理工場については、現行の原子力長計では 2010 年頃から検討を開始するとしていますが、第二再処理工場の設置時期をいつにするかによって、乾式再処理の技術開発が間に合うかどうかという問題はありますが、FBR はダーティーな燃料でもよいわけですので、乾式再処理というオプションはあると思います。

座長：基調講演要旨中に、高速炉が必要となる時期が早まるのでは、という記述があるが、早まるというのはどの辺のことをおっしゃっているのか説明ください。

A 氏：原子力委員会やその上の方たちがそのように動かそうとしている。時期は 2015 から 2020 頃と考えている。もう一つはサイクル機構の河田さんのレポートにありますが、プルバランスについての問題で、高速炉で使うプルトニウムが足りなくなってしまいます。その際に、六ヶ所が稼動して MOX 燃料を作ります。その MOX 燃料を使用済みにした場合、Pu 濃度は 3% から 5% ぐらいになります。今の軽水炉の Pu 濃度が 1% ですから、それらを使用済みにしておくと相当量の Pu の蓄積ができます。燃料内に閉じ込めておくので、核不拡散性があります。それを続けて中間貯蔵しておくと高速炉が稼動しても Pu バランスは取れるという考えです。このようなことを考えると、シナリオは 1 つにはならない。

座長：これからどのように展開していくかの不確定要素はあります。わかっていることは、六ヶ所工場で再処理しきれないで残るものがありますし、次の再処理工場をつくろうとしている時には軽水炉が全然ないわけではない、高速炉が何機か稼動しているという可能性がある。乾式の出番はないということはないけれども、乾式が湿式に取って代わるわけではないと思います。乾式再処理はそれに向けて地道に準備していくかなければならないと思います。フロアの方もご意見をお願いします。

K' 氏：第二再処理工場をつくった場合に FBR は数が少なくプルトニウムを使い切ること

ができずプルサーマルへまわすということはないと思う。それなら、第二再処理工場はつくらなくてよい。今の分を貯めておいて、将来に FBR へ使うということはプルトニウム貯蔵が伴うので批判があるだろう。徐々に FBR が立ち上がったとき、それに見合った再処理工場をつくっていくというオプションがある。それと、なぜ米国で IFR プロジェクトがあったかを考えるべきではないか。今は、テロの問題もあり、核不拡散について政治的に考える必要がある。そのような点では、乾式再処理はまだ魅力があると思います。

座長：みなさんそういう意見が根底にあると思います。第二再処理工場の規模は、今の大ヶ所と同じ 800t 規模かそれ以上の 2000t 程度のものを作るわけではなく、見合った大きさのものが導入されるでしょう。ともかく、乾式はそういう導入ができるし、そのとき湿式も残るでしょう。こういう位置づけだと思います。乾式の導入方法・使い方のベースラインとしてご理解が一致したとして、次は「技術の絞込みと多様性」についてです。FS のフェーズⅡではいくつかの有望な候補技術が絞り込まれました。そこで落ちた技術があるわけですが、こうした開発をどうすればよいかについて、どなたか意見はありませんか？

K 氏：FS で順繕りに絞っていくということを表すのに、最近障害物競走の絵が使われています。障害、即ち開発バリアが高いものが落ちていく。フェーズⅠでは、乾式法では酸化物電解法、金属電解法、フッ化物揮発法があり、フッ化物揮発法が落とされました。しかし、それでいいのだろうかと思う。FS の性質上、絞り込んでいかなくてはならないのは理解できる。ですから我々も国の公募を活用することに方針転換しました。なんらかの形でサポートを受けられれば、多様性を維持できる。もしフェーズⅢで金属電解法が万が一ダメになってしまっても、酸化物電解法やフッ化物揮発法など別な技術で代用できるようにする必要もある。その意味で、無理に絞込まないで、多様性も残す必要があると思う。

F 氏：FS では技術を絞り込む必要がありましたし、資本や人的資源を集中して進める必要があります。K さんのおっしゃるように進むことを危惧しています。現在は B 部で、酸化物電解法、金属電解法、FLUOREX に協力しており、多様性を残すように期待しています。FS から落ちたという話ですが、落とすということではなく予算のめりはりの違い程度の記載にはならないかと A 部と話しているところです。実際に、FS で基礎基盤に落ちたものが公募の課題になるというのも具合が悪いのではないかと思います。これは、先の長い技術ですから、将来他の技術を取り込むようなフレキシブルなところがあつても良いのではないかと思います。第二再処理工場は六ヶ所の寿命を 40 年と考えると、2047 年くらいに稼動を始める予定になります。原子力分野では早めの工学規模試験、実証などが必要ですから、それを考えるとあまり時間はありません。それでも、いつでも入れ込めるようなチャンスを残しておくべきです。

A 氏：先ほどの河田さんのレポートの話の補足説明をしてから本題に入ります。高速炉が立ち上がったときプルトニウムが足りない場合にどこから持ってくるかという問題に対す

る解答であって、その一つがプルサーマルだったわけです。消極的な意見ではありません。足りないのをどうするかという問題に対する議論です。月刊エネルギー1月号に詳細があります。(本題に入りますが) 私が言いたいのは、1970年代に再処理路線を選択したではないかということです。さらに、考えて欲しいのは、1950年代以降は石油が(電力を)サポートしてきたということ、石油が潤沢にある中で経済性が追求されてきたわけです。それは今でも続いている、経済性の追求がFSの一つのミッションになっています。日本が孤立無援の中、サイクル機構は湿式に固執し、電力はもっと安価な技術として乾式を考えていた時期、国内が二分されていたときに一つにまとめて世界の中にサイクルを認めさせようとFSが走りだしたのは意味があることだった。その後世界ではサイクルの評価が始まり技術の絞込みが始まった。今後は石油がサポートしてくれない中で、状況は変わっていると思う。FSの1999年からの、準備段階を含めてその2年前からのこのミッションの半分は果たしたと考えてよい。今後かたちを変えるなどFSの中身でなくて枠組みについても評価することも必要ではないか。われわれサイクル機構以外の応援団が発信する必要があると思います。

S氏： FSで絞り込みを行うのかという話が出ていますが、フェーズⅡでは（実用化候補概念の明確化とは言っているが）絞込みということは言っていません。今日は乾式再処理関係者の集まりですが、（候補概念の明確化に当たっては）炉、燃料形態、燃料製造と再処理を通して見る必要があると思います。たとえば、酸化物電解法はプロセスが簡素で再処理技術としてコストダウンの可能性があると思いますが、中空ペレットは（酸化物電解法の）振動充填燃料に比べて溶融限界線出力が2割程度高いなど性能に違いがあります。そのため、同一出力を得るには振動充填燃料の方が燃料装荷量を多くする必要があります。この燃料性能の差をサイクル側でカバーできれば良いが、振動充填燃料技術にはまだ不明な点が多い。また、乾式の溶融塩再処理技術を実用化するためは、主工程の開発の他にマテリアルハンドリング、分析、計量管理などの周辺技術の開発も必要となり、FSでは要素技術開発も行っていますが、これらの点がまだまだあります。処理規模については、湿式法に対して乾式法は比較的小型で経済性が成り立つ可能性があるため、処理規模の増大に対しては、改良しながらより良いものを作っていくというメリットがあり、技術継承もやり易いのではと思います。京大名誉教授の大石先生から、各再処理技術のメリットは置いておいてデメリットについて一度徹底的に討論してはどうかとのコメントをもらっています。

座長：乾式の中で、酸化物電解法、金属電解法、窒化物電解法が話題になっています。乾式法は湿式に比べ小学校・幼稚園のレベルで、乾式の中で比べると金属電解法は小学6年生、酸化物電解法は1年生ということでしょうか？ Yさん、金属電解法の立場からコメントをお願いいたします。

Y氏：まず、何のための絞込みかはつきりしない気がします。ナショナルプロジェクトを

行うための絞込みか名目上お墨付けをするためなのか。これまでのところ、絞り込みの結果は、資金や実施機関の見直しにあまり反映されていないと思います。絞り込みというのは何なのか？ということが大事かと思います。また、絞り込んだ結果何をするつもりなのか？後に二法人統合の話も出てきますが、この絞り込んだ結果何をするかの話は重要だと思います。もう一つ、乾式を一からげで扱うよりは、リサイクル技術ということで湿式も含めてスペックを明確にして、新しいリサイクル技術ということで横並びにするほうが良いと思います。湿式が成熟しているということは無いと思います。MAのリサイクル技術は存在しないことを認識して、虚心坦懐にあらゆる技術がまだまだやらなくてはならない、あるいはできないかもしれないぐらいの危機感を持たないと駄目だと思います。その結果としてMAをまわすかどうかの議論をする必要があります。絞込みは重要だと思いますので、それを認識して真剣に技術的にも政策的にもやる必要があると思います。

座長：Yさんのおっしゃられるとおり、湿式再処理も現状のままではいけないと思います。開発も進んでいます。そこで、開発中の将来のサイクルの姿をどのように描くのか技術的につめていくことが必要だと思います。

次に「分担と競争」ですが、絞込みをしても公募で研究しているという話がありました。公募では1機関でやっているわけではなく、産官学の協力の形をとっています。それぞれの力を組み合わせることで、協力してやっているということだと思います。それから国際協力、国際協調についてですが、国内の場合とは話が違うと思います。たとえば、どこまでが協調・協力しているのか、競争ということもあるのか。リサイクル技術については機微情報もあると思います。

A氏：国際協調の中で、2つ考える必要があります。国内だけをマーケットとするのか？国際的なマーケットを考えるかです。石油資源の枯渇に近づいた場合、我々の技術が売れると思いますが、国内では車の問題があります。そちらの技術が進まないと、原則これ以上は入れられません。国際協調では、国内マーケットだけではなく国際マーケットを考えて行う必要があります。

座長：マーケットの位置づけですが、メーカーから何か意見はありませんか？

F' 氏：海外へ出すということを考えるとき、発展途上国へ出すことを考えています。その際には核不拡散を担保する必要があります。

座長：ネットワーク作りということで、国内へ目を向けると、原研、サイクル機構、大学、電力、メーカー等ありますが、今後どのように役割分担を含めて考えるでしょうか？

Y '氏：大学も国立大学法人化が行われましたが、いろいろ特徴があります。大学にも京大炉があり、東北大学がJMTRに入っているなど、ホットを使えるところもあります。大

学の役割は知の創造、継承、蓄積かと思います。私の場合も論文を書く、学会での議論に参加するなどして知の蓄積をしてきたと思います。そういうことからいろいろとアドバイスできることがあると思います。大学は総合大学で文系もあれば経済や工学部もあるわけです。例えば私どもT大学では、最近工学部の中に社会技術システム専攻を設置しましたが、融合型の学科になっています。ある技術が、社会の文化、経済にどのような影響を及ぼすかを議論の対象にしています。他の分野との交流の窓口として大学を使ってほしいと思います。原子力分野が蛸壺化しているという気がします。例えば、腐食の分野など他の分野との交流がなされなかつたのではないかと思います。物に触るということはどこの大学でもやりにくくなっています。今回発表した内容ですが、中国の大学と協力したらよいデータがでてきた。国際交流の良い例だと思います。また、中国のポスドクは出来がよく、日本人学生の見本にもなっています。もう一点、大学では昔から同じテーマでやっています。これは、民間とは違うと思います。たとえば、オークリッジでは溶融塩炉が数年間動いていたのですが、そういうところの技術を用いるなど考えたほうが良いと思います。また、100年先の将来のことを考えると、トリウムの利用も考えるとよいのではないかのか。大学では長いスパンの話を考えるとよいのではないかと思います。

座長：大学はY' 氏のおっしゃったような状況下だと思います。ホット試験が本格的にできる場所としては、施設としてサイクル機構や原研に限られるわけです。A氏のところは、長らくD研との共同研究で基礎的な技術開発をしていますが、どうでしょうか？

A氏：まず、国内と外国の話ですが、幸か不幸か乾式再処理はまだぜんぜん商売になっていない。だから、メーカーも含めて今は協力ができている分野であると思います。これはよいことです。FSでは2010から2015年に実用化できる技術の絞込んでそれに資源を投入しますが、それよりも長期にわたる70から80年かかるものは基盤的研究としてネットワークを利用して研究を続けていくことはよいインフラがあるのではないかと思います。外国との話では、乾式もそうですが第4世代原子炉開発は今はうまくいく研究協力になっています。ところが、例えばその炉をどこに作るかということになると、ITERのようにぎすぎすした関係になるのではないかと思います。その意味で、戦略性をもった外国との付き合い方が必要になると思います。研究協力では、日本だけいろいろな種類の技術研究をしていて、外国にいいとこだけを持っていかれないように、研究面での外国との関係に留意する必要があると思います。

座長：「新法人への要望・期待」これから研究開発を進めるにあたって、いつまでもコールド試験をやっているわけにはいかないので、MA、Pu、照射済燃料を使った試験をやるとき、場所は国内では新法人しかありえないと思います。もちろん、新法人だけで開発ができるわけはありません。そこで、新法人に対するご要望、忌憚のないご意見を伺いたい。

F' 氏：現在、ホットサンプルを扱う試験を行おうとしたとき、公募研究5年間の場合、

国内ではサイクル機構・原研とも許認可の問題で難しい場合が多い。ホットの試験をする場合に、海外の限られた施設を使わざるを得ない。国際的に競争力を持つためには、日本国内で自前のホットのデータをとることが必要であると思います。原研、サイクル機構、電力、メーカーが一致団結して改善することが重要で、この機会をうまく利用するべき。

座長：おっしゃるとおりです。許認可についても自分で自分の首を絞めているところがあると個人的に感じる。許認可の体制、考え方に関しては外国と変わらないはずなのに、最終段階のところで首をしめているのかと思います。

Y' 氏：皆さん言いにくいことですが、大学から言わせていただきます。原研とサイクル機構では文化がまったく違います。動燃がスタートしたいきさつからしてもわだかまりがあると思う。T大でも文系と理系の混合組織をつくる時に大変混乱しましたが、文化の違うものの融合で新しいものができると期待する。むしろその違いを楽しまれるぐらいのほうが良いです。

A氏：ご存知のようにJMOXが動き出そうとしています。このJMOXはサイクル機構の研究開発で、はじめて産業化される国産技術です。これは、新法人において基礎基盤研究も重要なことですが、国が開発されたものが民間に移転される、新法人も自分で稼ぐ、運営資金の何割かを稼ぐのが重要です。国内だけでなく海外にも進出するようなチャレンジングなところがあっても良い。許認可についても、国と対峙して国益は何なのかを議論して、変えるべきものは変える必要があります。

座長：もう終わりに近づきましたが、何か意見がある方はこの機会に何かどうぞ。

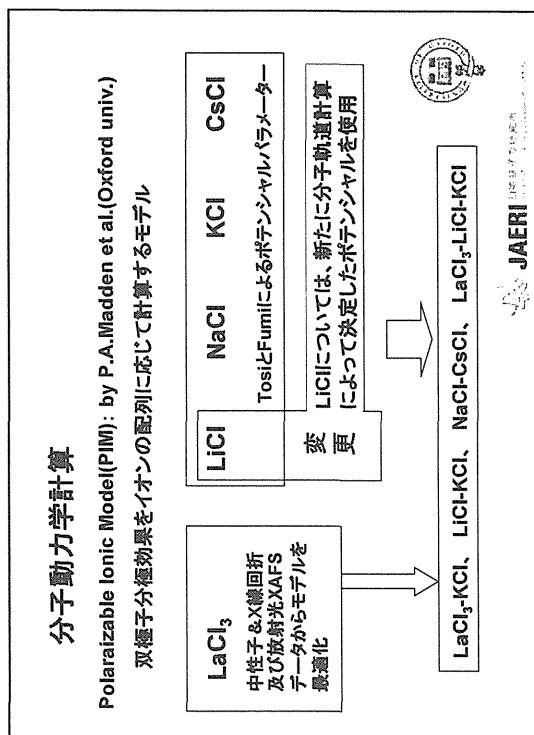
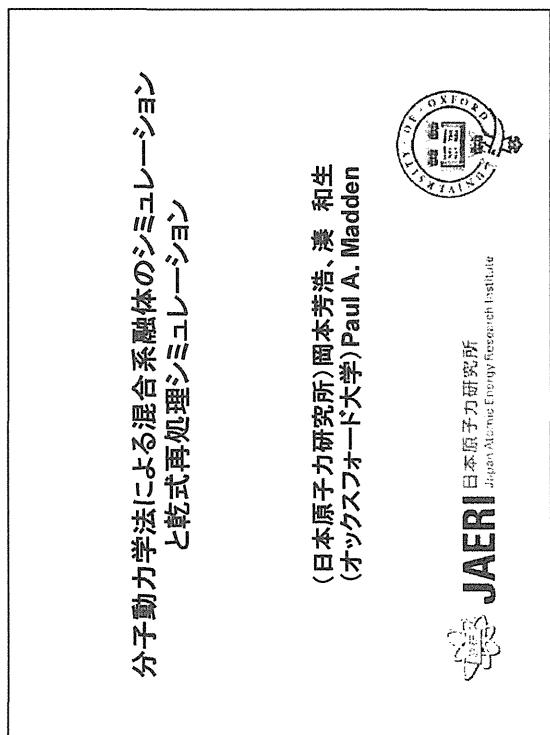
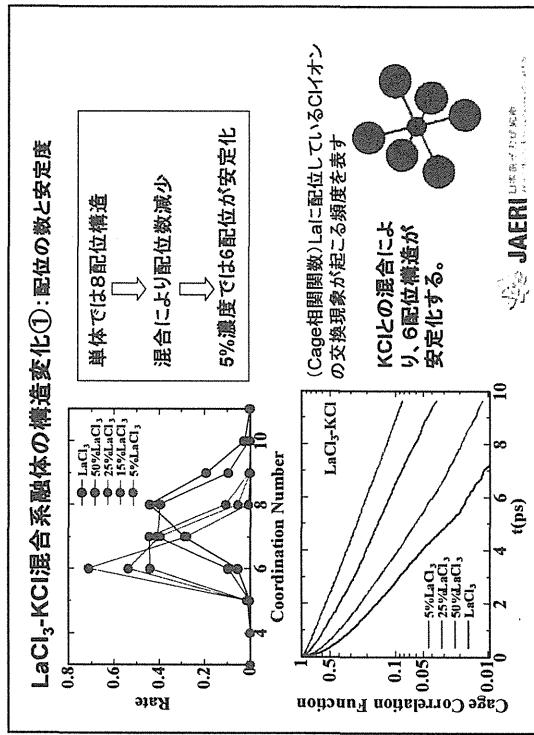
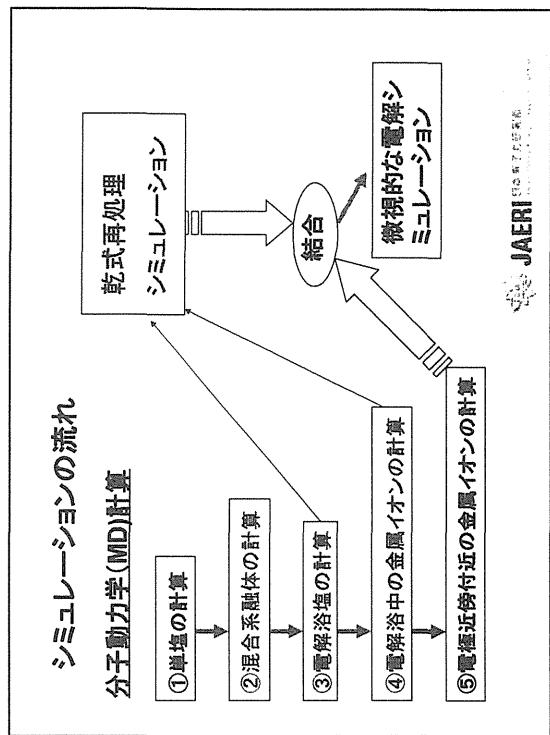
T氏：私は高温ガス炉をやっております。今日の話の中で重要な点は、エネルギーが不足しているということで、FBRをやっていく必要があります。エネルギーそのものの需要はいっぱいあるわけです。改良湿式、乾式とも成り立つようにFBRの需要はあると思います。よほど劣っている技術は自然にすたれていくので、無理して一つにせずにたくさんの技術があってかまわないと思います。競争の中で開発を進めればよいのです。例えば、基調講演の中の表では、中国、インド、韓国、ヨーロッパではFBRのほかに高温ガス炉も印があった。高温ガス炉は発電だけでなく水素をつくるという特徴がありますが、これも最終的にはFBRへ持っていくたいと考えています。資源が足りないということからスタートすると、資源量がウランの何倍もあるトリウムを次世代のテーマとして考えていく必要があります。国全体で戦略を考え、産官学でまとまっていくとよいと思います。

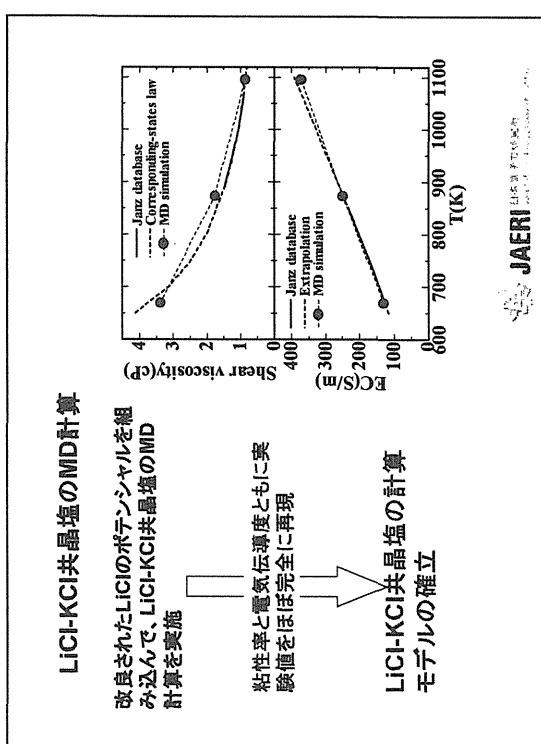
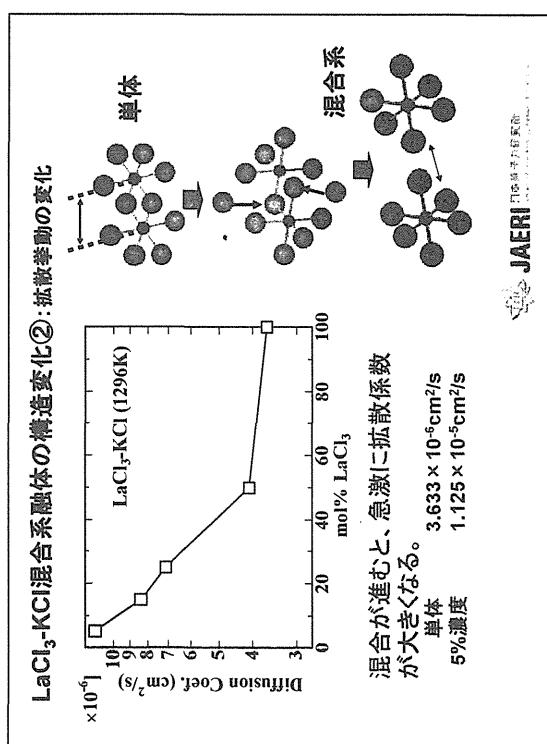
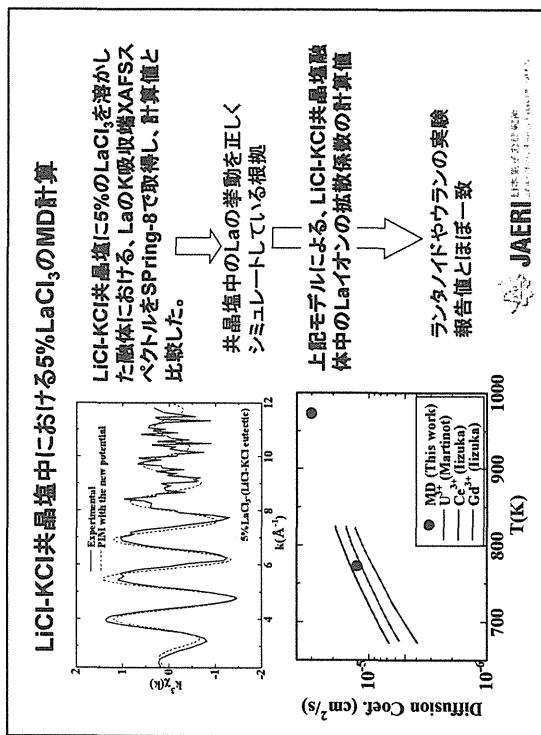
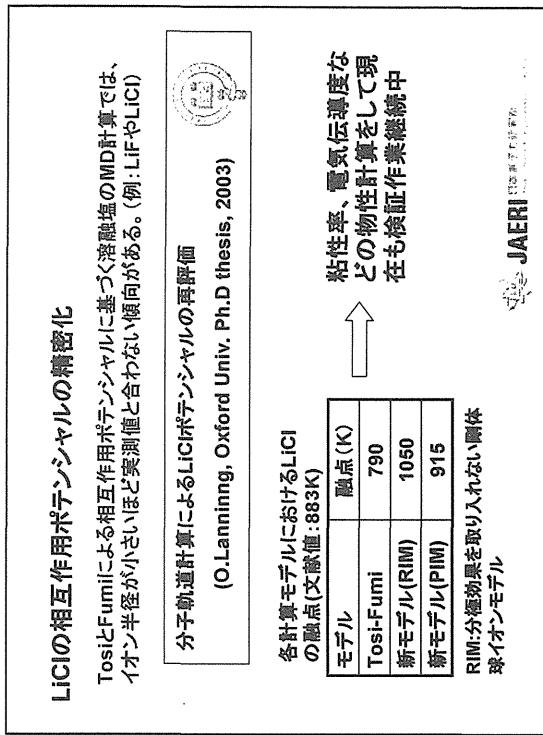
座長：よくまとめました。他にご意見はありませんか？それでは十分な時間がとれずに議論が煮詰まらないところもありましたがこれでこのセッションを閉じます。どうもありがとうございました。

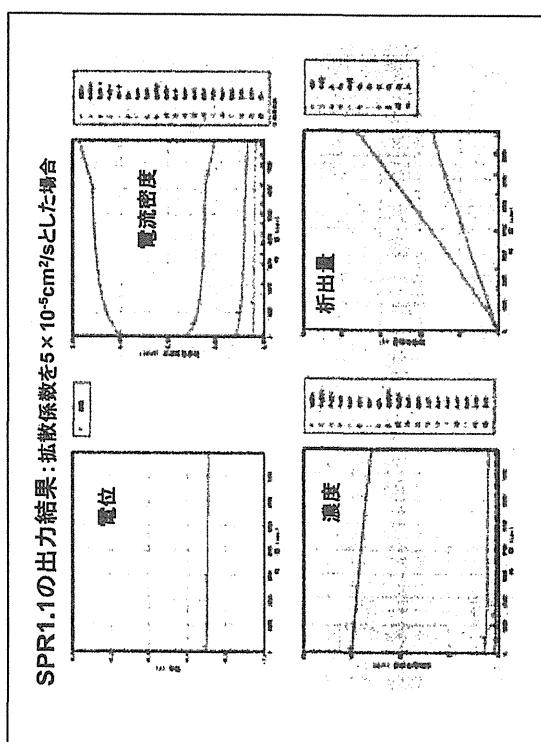
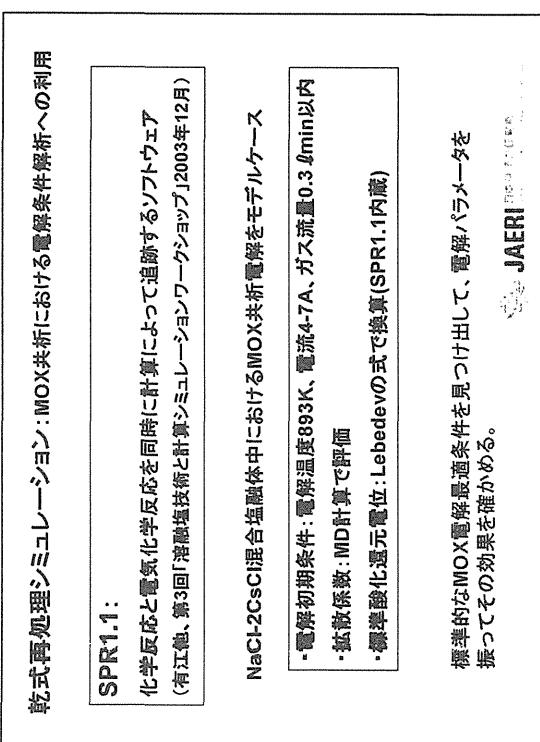
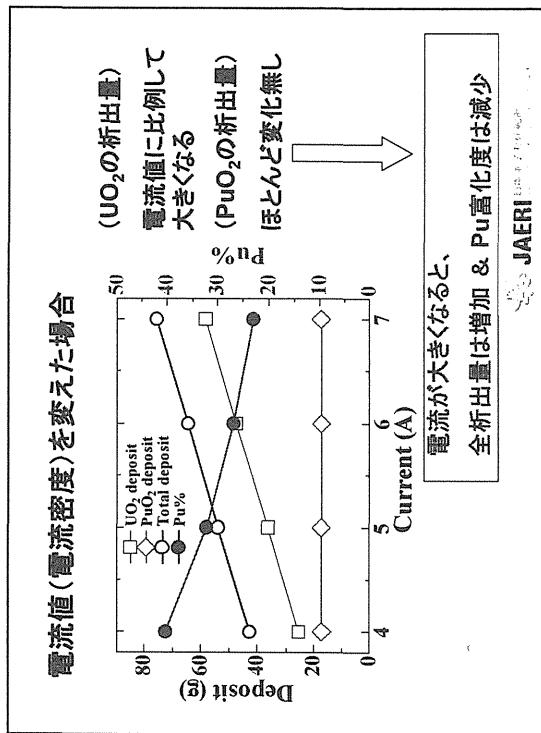
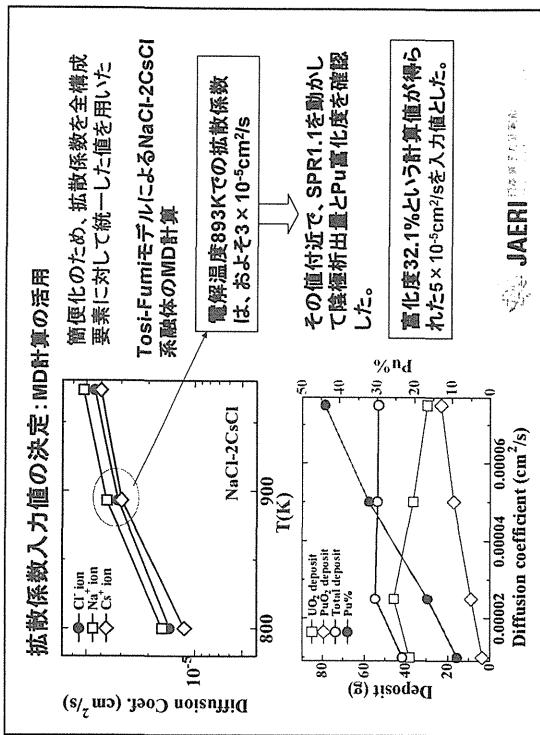
This is a blank page.

#### A.4 講演 OHP 集

This is a blank page.



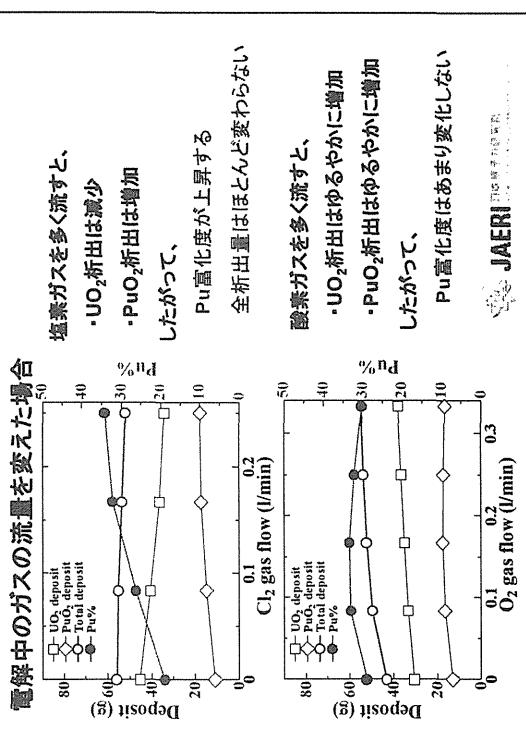




## まとめ

- 分子動力学(MD)計算により、混合塩化物融体のシミュレーションを実施した。
- $\text{LiCl}$ の改良されたモデルを用いて、 $\text{LiCl-KCl}$ 共晶塩融体を正確にシミュレートできることが判明した。
- $\text{LaCl}_3\text{-LiCl-KCl}$ 系融体のMD計算が可能になり、 $\text{LiCl-KCl}$ 共晶塩中のLaイオンの挙動がシミュレートできるようになった。
- MD計算から評価した $\text{NaCl-2CsCl}$ 系融体の拡散係数の値を用いて、MOX電解の乾式再処理シミュレーションを行い、電解条件の探索への応用の可能性を調べた。

JAERI



乾式再処理シミュレーション技術開発の現状

2004年12月20日

(株)東芝 ○有江和夫、川辺晃寛、藤田玲子  
東北大學 山村力、佐藤謙、京都大學 後藤琢也  
日本原子力研究所 渡和生、東北電力(株) 鎌坂郁夫  
東京電力(株) 天野治、日本原子力労働(株) 山本一彦

1

従来の開発スタイルの問題点

溶融塩の運動現象

電解挙動における主な因子

例)  $\text{PuO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PuO}_2^{2-} + \text{Cl}_2$

化学反応

(例)  $\text{PuO}_2^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{PuO}_2$

電気化学反応

(例)  $\text{PuO}_2^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{PuO}$

電位分布

体系に存在する元素  
U, Pu, MA, FP  
溶融塩、ガス等

これまでの電解技術開発は実験が主体 (R&D by test)  
■ これら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

३

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コードの機能改良
4. 開発コードの検証
  - (1) まことゆ

2

## 1. シミュレーション技術開発の意義と長期展望

**(長期)**

**Operation by Analysis**

- 運転管理
- 計量管理 等

**(中期)**

**R&D by Test and Analysis**

- 実験解析による現象把握
- 思考実験
- テスト用機器開発
- 新規プロセス開発等

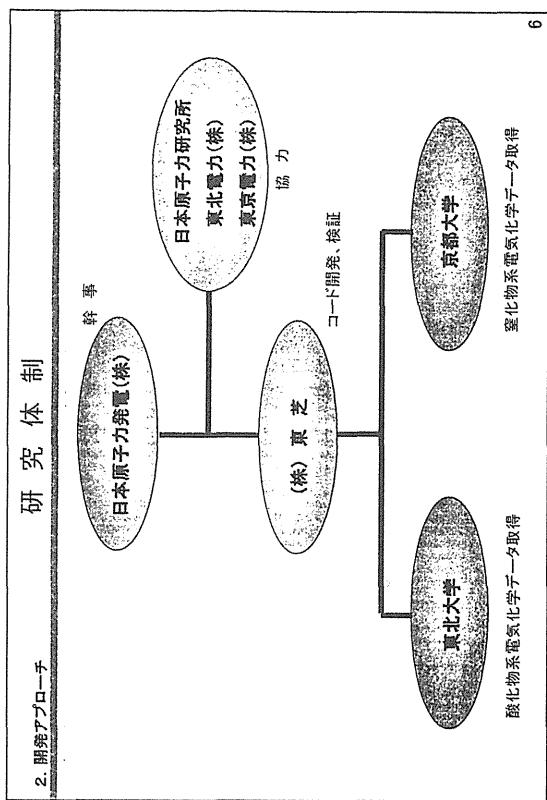
**(現状)**

**R&D by Test**

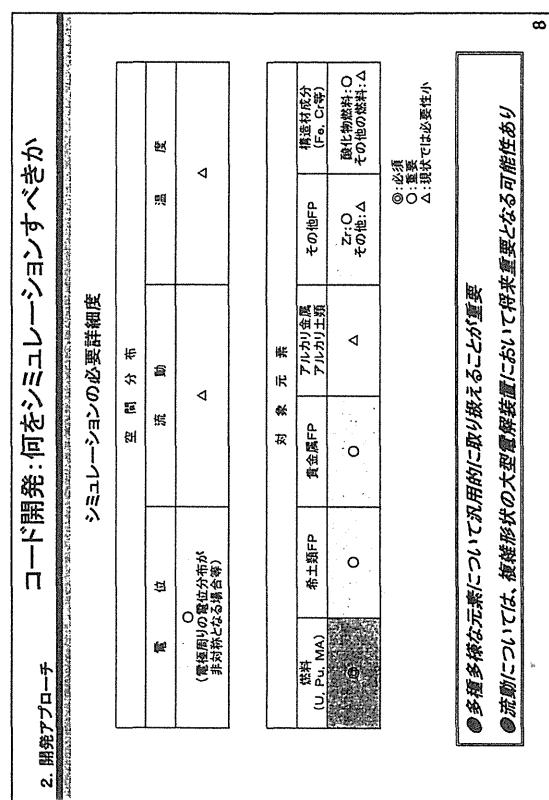
合理的な  
プラント運用

開発効率向上  
(期間、コスト)

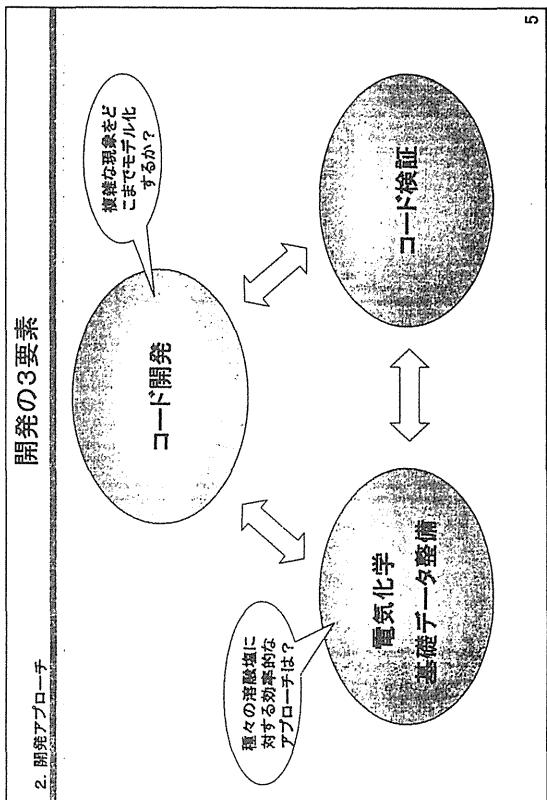
七



6



8



5



電気化学データ整備：プールベ図

各種運動力と電気化学二号の現象

各種溶融塩と電気化学データの現状			
酸化物燃料	: $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$	既存データ 少	○
金屬／塗化物燃料	: $\text{LiCl}-\text{KCl}$	既存データ 豊富	○
電解還元	: $\text{CaCl}_2$ 等	既存データ 少	○
その他	: $X\text{Cl}_2$ 、 ...		

**Lebedev相関式**  $E^0 = a + \frac{b}{r_{\text{H}}} + (c + \frac{d}{r_{\text{H}}}) T$

- *Labeled*の相関式のフィッティング定数範囲により、多様な潜伏期への対応が可能
- 新しい潜伏期の探索にも応用可能

- Lebedev相関式のフィッティング定数
- 新しい潜伏場の探索にも応用可能

本研究のスケジュール

本研究のスケジュール

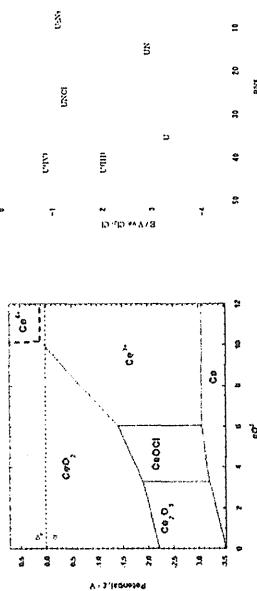
項 目	フェーズ1		フェーズ2		フェーズ2以降(未定)	
	2001	2002	2003	2004		2005
1. コード開発 電気化学反応と化学反応の連成 機能改良、電位分布(2次元)	SPR1.0	SPR1.1	SPR1.2	SPR2.0	SPR2.1	SPR2.2
2. 氧化化学基礎データ整備 酸化物系データ	データ収集	データ収集	データ収集	データ収集	データ収集	データ収集
3. コード検証(実験、評価等)	最終的には実用済燃 料実験による検証が要 求	最終的には実用済燃 料実験による検証が要 求	最終的には実用済燃 料実験による検証が要 求	最終的には実用済燃 料実験による検証が要 求	Pt、MA等燃料元素系の データ取扱が必須	Pt、MA等燃料元素系の データ取扱が必須

SPR : the Simulation code for Pyrochemical Reprocessing

7

電気化学データ整備：プールベル

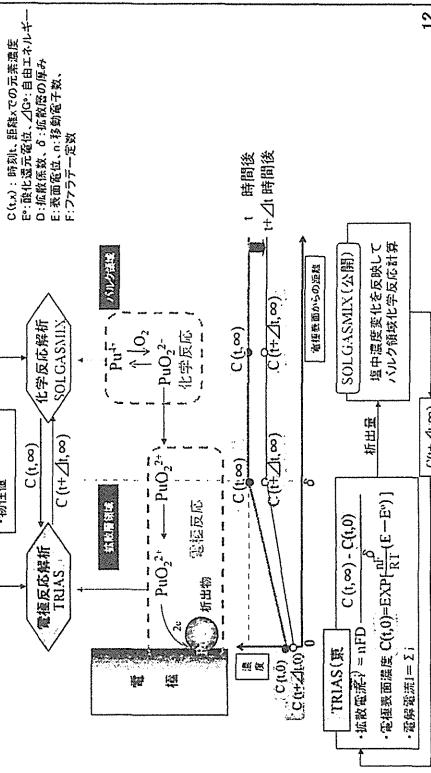
空化物の例



●酸塩化物(鹹化物燃料用)や塗化物(塗化物燃料用)を考慮したプールペ因の整備が重要

9

SPRコードの解析概念



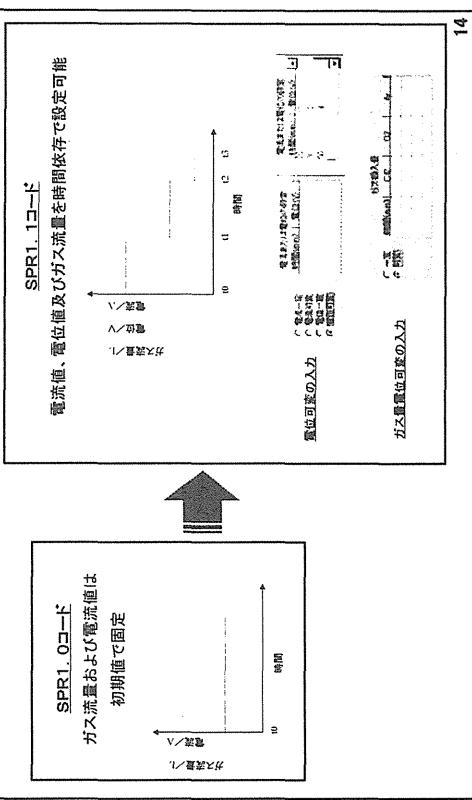
12

### 3. 開発コードの現状 SPRコードの機能改良

計算コードのバージョン	SPR1.0	SPR1.1	SPR2.0
作成年度	'01～'02年度	'03年度	'04～'05年度
入力条件	電流 電位 電素／ガス量	初期値にて固定 時間依存にてステップ状入力が可能 初期値にて固定	時間依存にて固定 時間依存にてステップ状入力が可能 初期値にて固定
計算機能	電気化学反応 化学反応 電位分布 活動分布 温度分布	○ ○ ○ — —	○ ○ 1点近似 — —
		2次元	

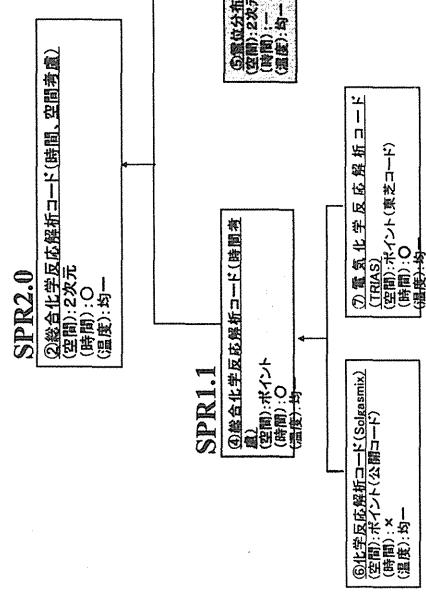
13

### 3. 開発コードの現状 SPRコードの機能改良 — SPR1.0 → SPR1.1 —



14

### 3. 開発コードの現状 SPRコードの機能改良 — SPR1.1 → SPR2.0 —



— 118 —

### 3. 開発コードの現状 SPRコードの機能改良 — SPR1.1 → SPR2.0 —

$$\begin{aligned} \text{div } J &= 0 \\ J &= -kE \end{aligned}$$

→

$$k \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right) = 0$$

J: 電流密度  
k: 電気伝導度  
E: 電場

電流分布Jは、得られた電位分布φと以下の一般化されたオーム則により求められる。

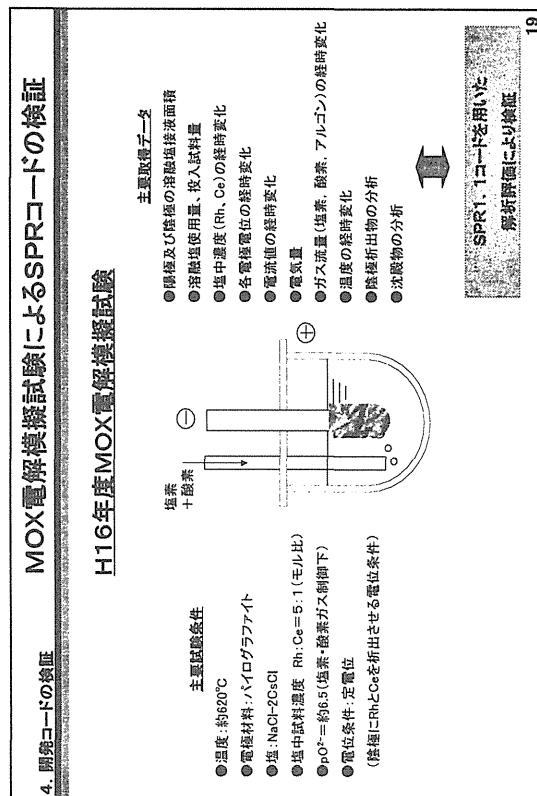
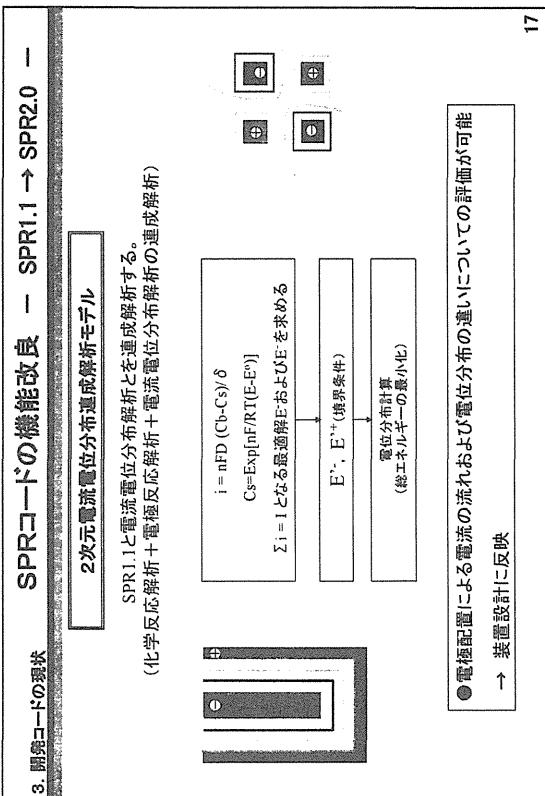
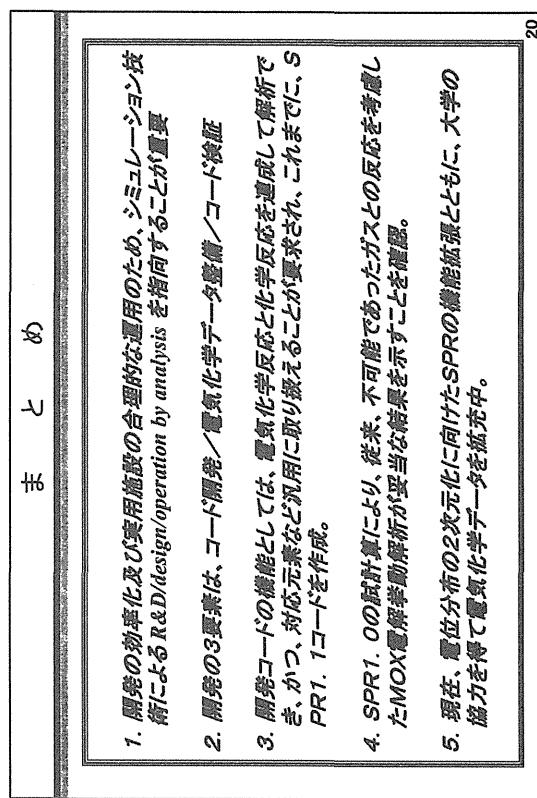
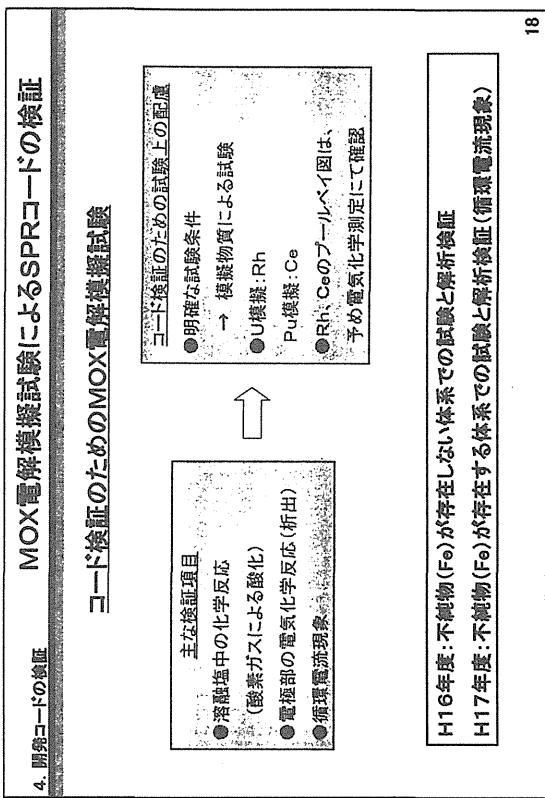
$$J = -k \cdot \nabla \phi$$

⑥ 化学反応解析コード(SolveSim)  
(時間):ボイント(公開コード)  
(時間):×  
(温度):均一

⑦ 統合化学反応解析コード  
(時間):○  
(温度):○  
(時間):均一

15

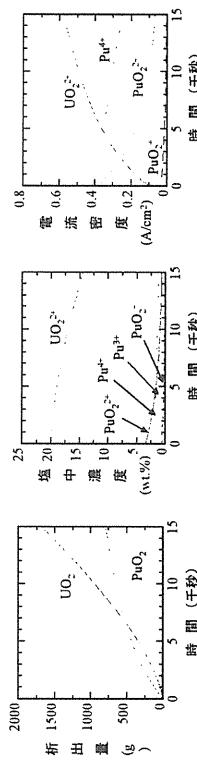
16



## 参考資料

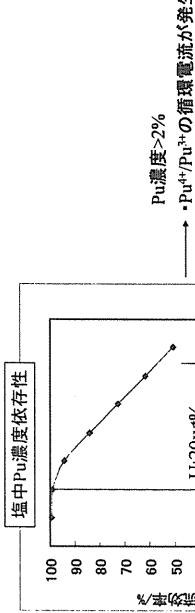
## 3. 陽離コードの現状 SPRコード1. O計算例1: MOX電解挙動の例

計算条件  
 塩中初期濃度  $\text{UO}_2^{2+}$ : 20 wt%,  $\text{PuO}_2^{4+}$ : 4 wt%,  $\text{Pu}^{4+}$ : 3 wt%  
 分子流量  $A_f$ : 1 L/min,  $\text{Cl}^-$ : 0.3 L/min,  $\text{O}_2$ : 0.1 L/min  
 電流密度: 0.9 A/cm<sup>2</sup>, 溫度: 650 °C



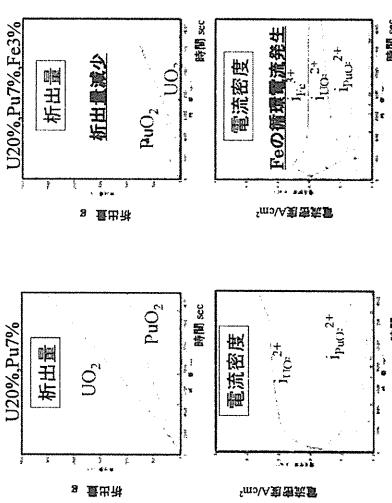
21

## 3. 陽離コードの現状 SPRコード1. O計算例2: 塩中Pu濃度依存性



22

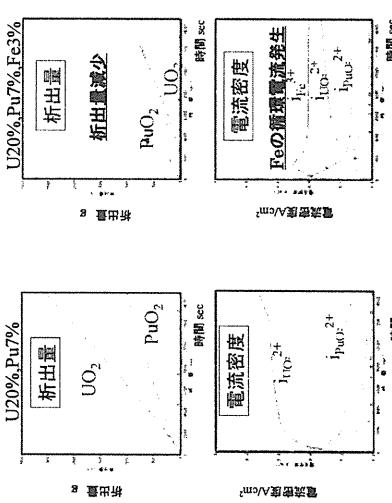
## 3. 陽離コードの現状 SPRコード計算例3: 不純物混入影響



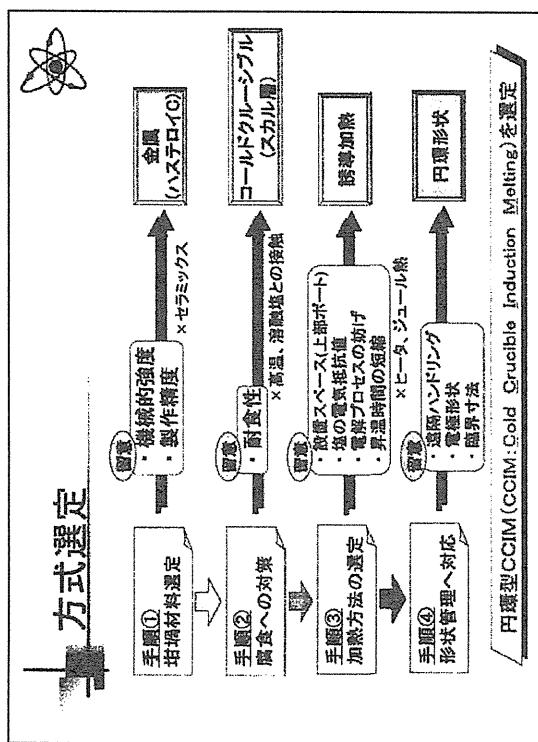
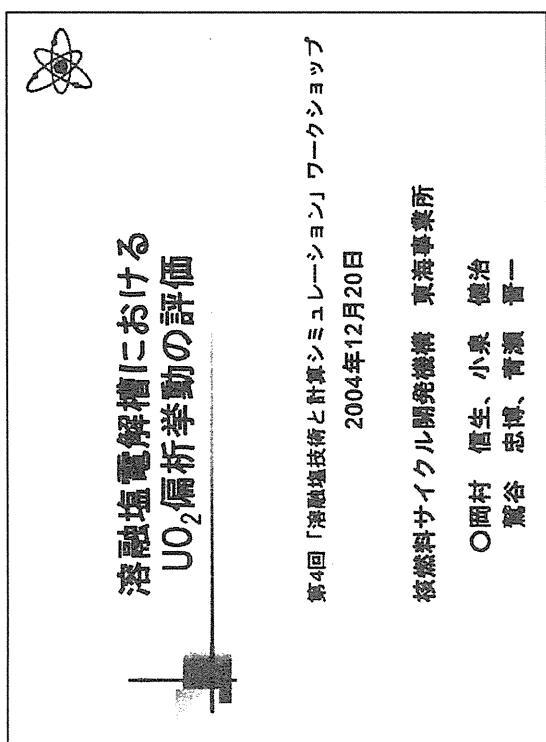
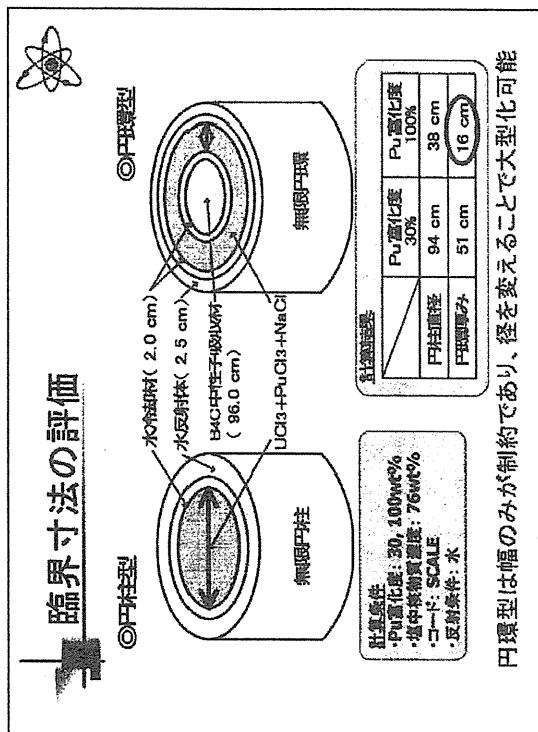
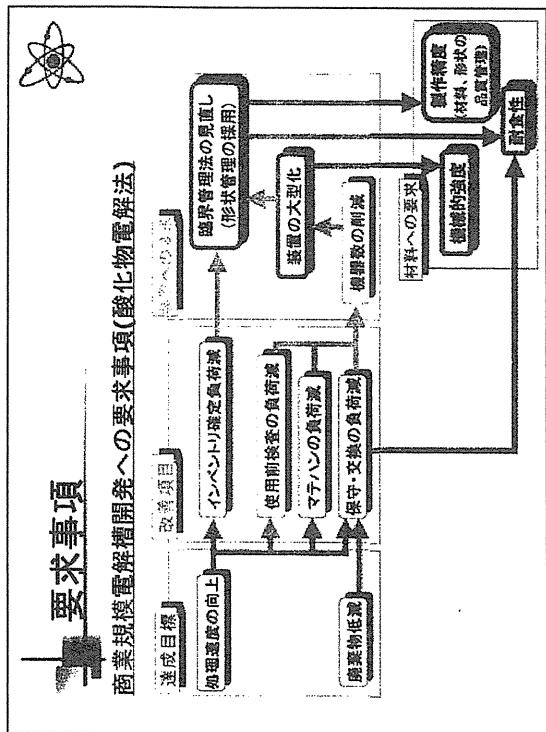
23

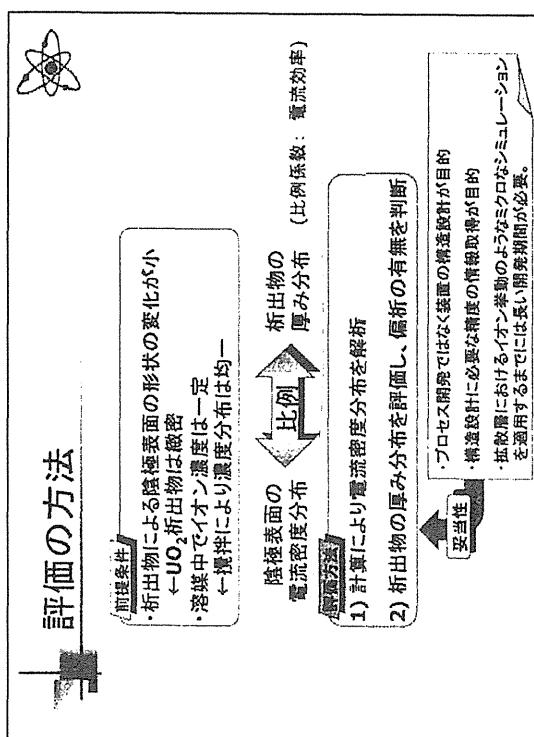
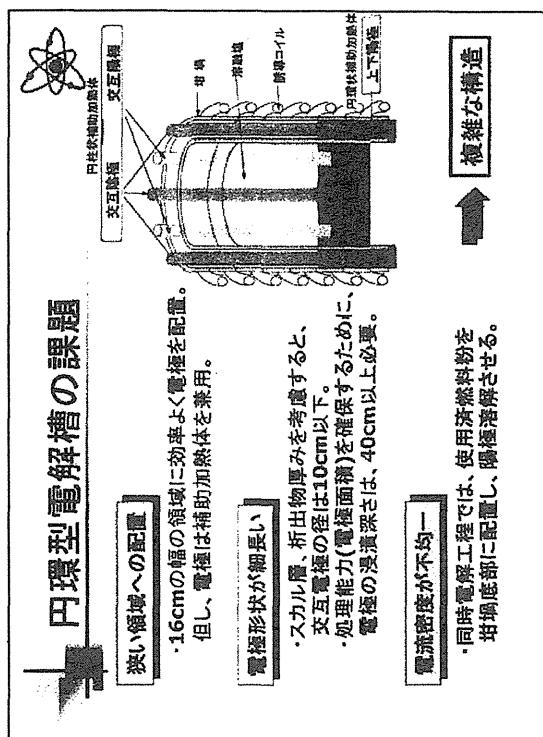
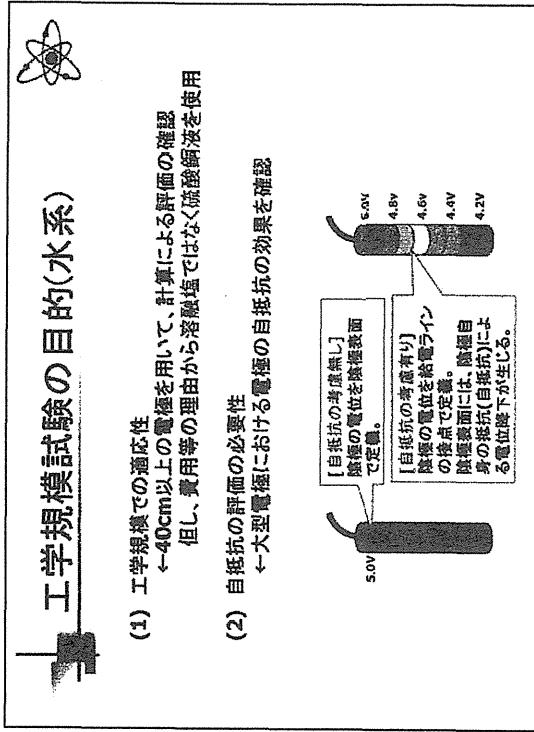
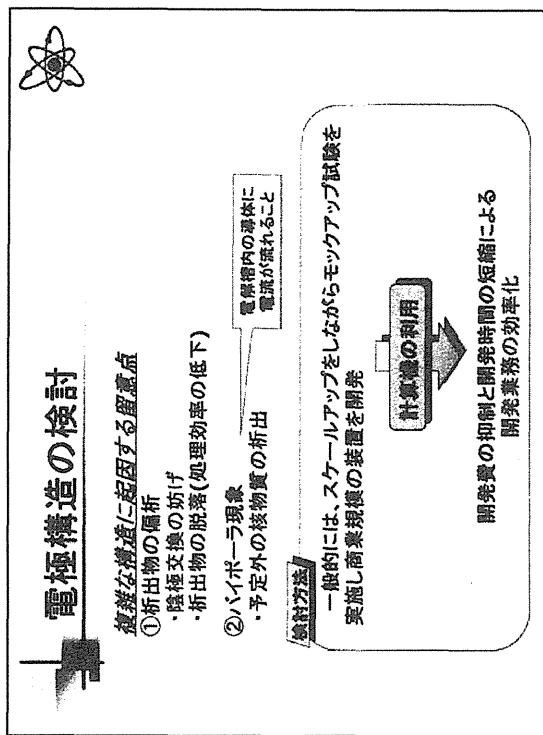
MOX溶解時にはFeの混入により電流密度が低下

## 3. 陽離コードの現状 SPRコード計算例3: 不純物混入影響

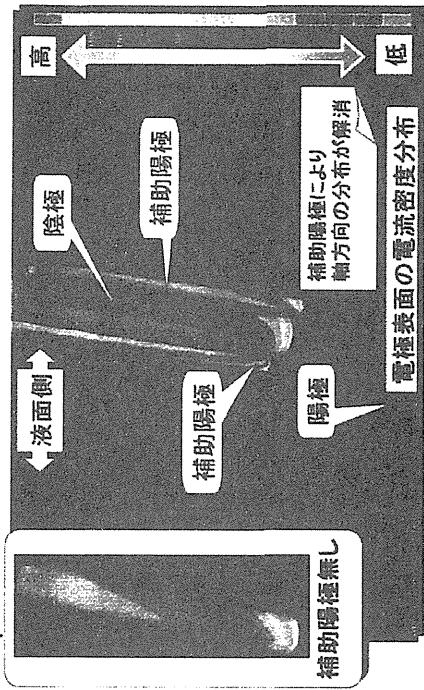


MOX溶解時にはFeの混入により電流密度が低下

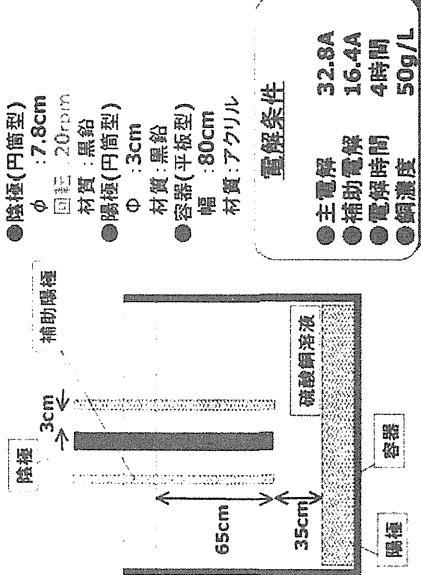




電流密度分布の解析評価(水系)



工学規模試験の条件(水系)



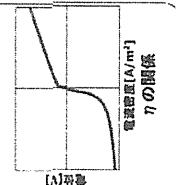
試験の目的

- (1)  $\text{UO}_2$ 析出物の解析の確認  
→電気伝導度が小さい $\text{UO}_2$ 析出物の挙動

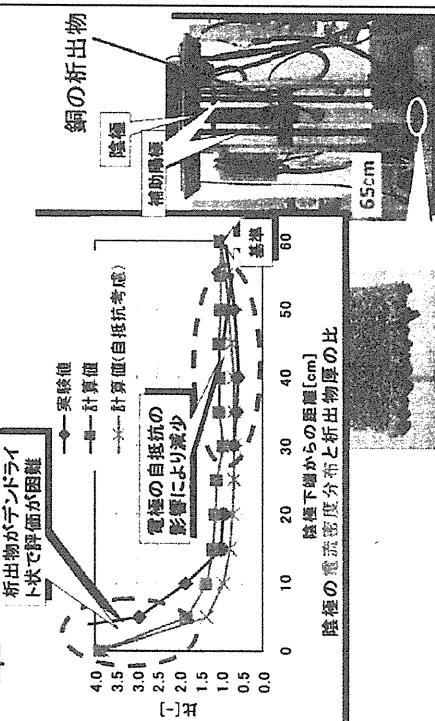
(2) 計算による解析評価の適応性確認  
→過電圧( $\eta$ )をパラメータとした解析結果と試験の比較

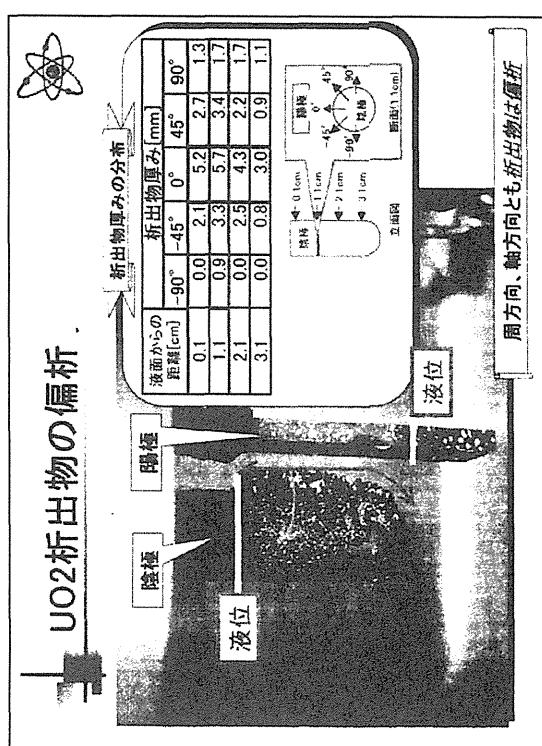
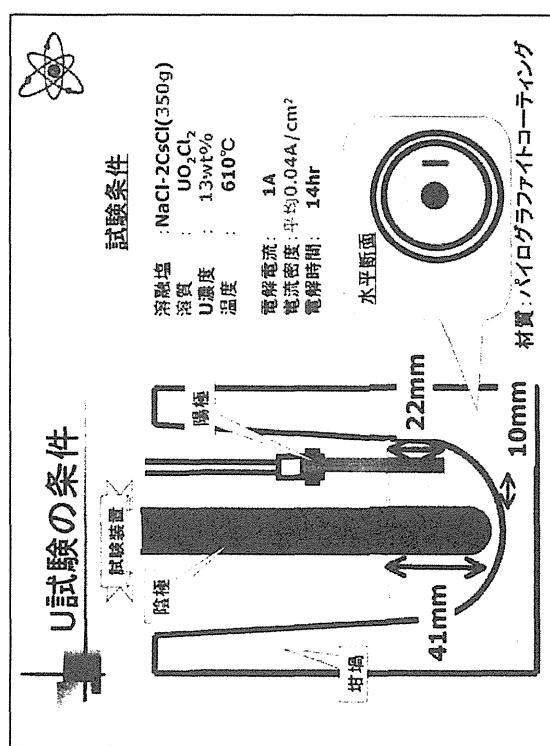
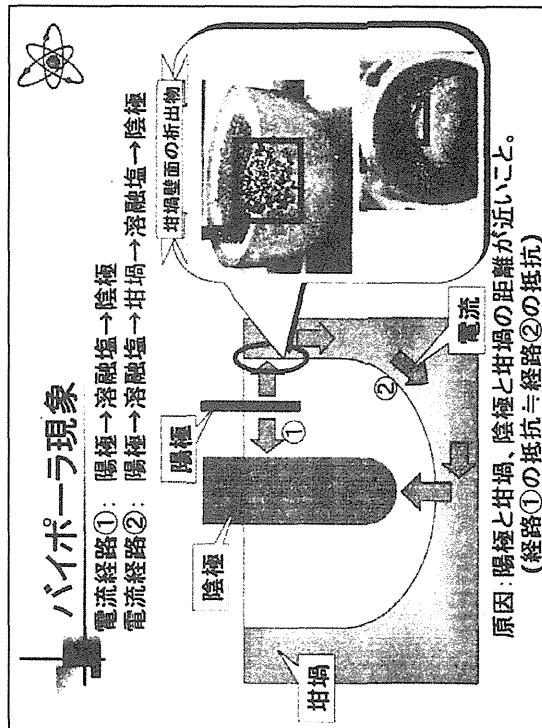
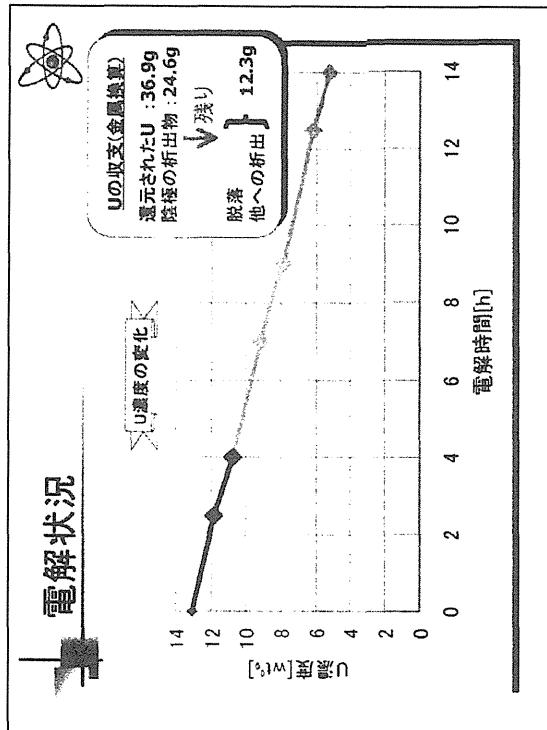
電気伝導度が一定の電解槽内ではバルク領域では、  
 $\nabla^2 \phi = 0$  (φは電位)

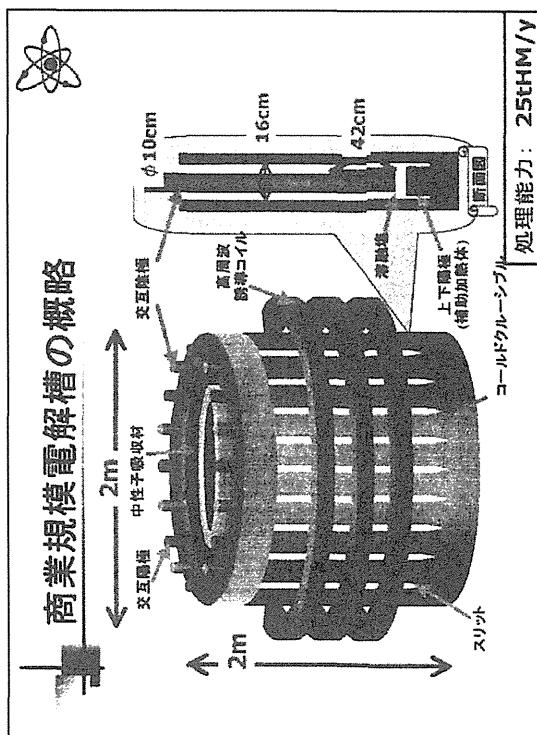
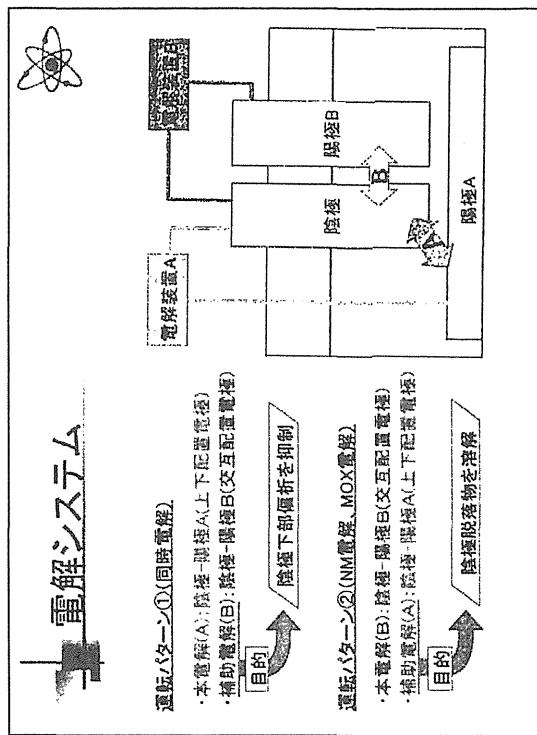
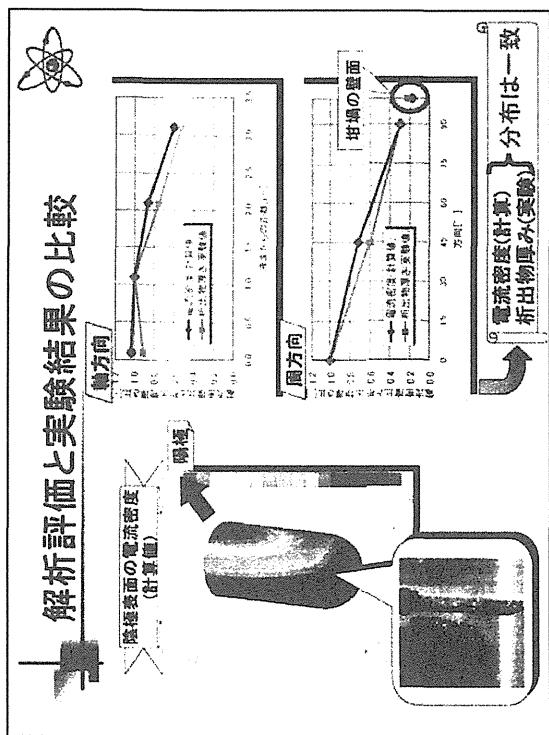
$V = \phi + \eta$  ( $V$ は電極間電位、 $\eta$ は過電圧)



### 評価と実験結果との比較(水系)







## まとめと今後の展開

まとめ

- ・電導度の小さい $\text{UO}_2$ 析出物であっても偏析することを確認
- ・溶融塩系( $\text{UO}_2$ )において、計算コードにより評価される電流密度分布により析出物厚みの分布を予測できることを確認

←電極配置の検討の効率化

- ・電解槽中の導体(掛堀)をモデル化することによりバイボーラ現象を解析することも可能
- ←補助陽極への析出防止対応

今後の展開

- ・計算コードの再現性を確認(異なる電流密度条件下等で実験)
- ・商業規模電解槽の電極構造の詳細検討への計算コードの適用

## 摘要

フッ化物揮発法を用いたプロセス  
(ウラン転換。ウラン濃縮、再処理)  
の保守・補修によって発生する  
金属系被汚染物の除染手法として検討

### 「溶融塩電解除染法」を選択

- \* 二次廃棄物の発生量小、
  - \* 溫式法と比較して臨界管理が容易な
  - 小型のプロセスが構築可能
  - \* 電解質を溶液とするこにより
  - 水溶液系では困難な複雑形状除染対象物内部への
  - 電流の回り込みを期待
  - 》 本報告
  - \* 金属材料の除染に対する浴槽電解法の適用性についての  
シミュレーション結果
  - \* 確認試験結果

# 溶融塩電解除染条件の検討によるシミュレーション

平成16年12月20日

(株)燃科サイクル開発機構) 天本 一平, 佐藤 浩司  
(株)東芝電力・社会システム社) 川辺 見寛, 藤田 端子  
(東京大学大学院) 寺井 隆幸

原理

図 1 溶融塩電解池除染基礎試験装置概念図

2. 計算理論

一次電流・電位分布の計算  
(電極表面で一定の電位)

$$\Delta \phi = 0 \rightarrow j = -\sigma \cdot \nabla \Phi$$

( $\Phi$ : 電位,  $j$ : 電流,  $\sigma$ : 電気伝導度)

電極には分極がなく同一の電極においては全て同一の電位 $\phi$ と仮定

\* 溶融塩中の電位φをた  
ラブラス方程式とし  
て電極の電位を境界条件により求  
める。

二次電流・電位分布

## 2. 計算理論（参考1）

電極には分極がなく同一の電極においては全て同一の電位 $\phi$ と仮定することにより一次電位分布及び一次電流分布をもどめる。また溶液中の電位 $\phi(k)$ は[1]式に示すラプラス方程式を電極の電位を境界条件とした二次元の有限要素法により求める。

$$\Delta \phi = 0 \quad [1]$$

得られた電位分布から[2]に示すオーム則によって電流 $j$ を計算することができる。

$$j = -\sigma \cdot \nabla \phi \quad [2]$$

ここで、 $\sigma$ ：は溶融塩 (LiCl-KCl系) の電気伝導度1.9 ( $S^{-1}cm$ ) at73K

計算条件：

(1) 電流は溶融塩中のイオンによって運ばれるものと考えられるため、イオンの移動速度が電流となる。

(2) 塩相から電極表面への物質（イオン）の移動速度は、塩相パルクと電極表面との濃度差によるものと仮定する。

(3) 電極における酸化・還元反応は、十分速く、反応時間は電極電位を求める際に考慮する必要はないものとする。

(4) 電極に関係する元素の電極表面における濃度と溶液のパルク濃度の違いにより拡散が起るが、このときの元素の拡散速度は電極電位を求める際に考慮する。

(5) 陽極溶解によって生じる $Fe^{2+}$ と電解質の比重量による物質の移動も考えられるが濃度差による拡散が電流決定の主たる因子であると推定できるので、本計算には組み入れない。

## 2. 計算理論（参考2）

電極表面の節点 $k$ における濃度と電位の関係は、式[3]に示すネルソンの式である。

$$E^C(k) = E_0^x + \frac{R \cdot T}{Z_x \cdot F} \ln \left( \frac{\gamma_X^{salt} \cdot X_{CS}^{salt}(k)}{\gamma_X^C \cdot X_{Cs}^C(k)} \right) \quad [3]$$

$E(k)$ ：節点 $k$ における陰極電位(V)

$R$ ：ガス定数 (8.31451 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)

$Z_x$ ：塩中における元素Xのイオンの面数

$\gamma_x^{salt}$ ：元素Xの塩中活量係数

$X_{Cs}^{salt}(k)$ ：元素Xの陰極界面の節点 $k$ における塩相中濃度(モル分率)

$X_C^C(k)$ ：元素Xの陰極界面の節点 $k$ における析出物中濃度(モル分率)

$E_V^N$ ：元素Xの標準酸化還元電位(V)

T：温度(K)

F：フーラデー定数 (96485 C mol<sup>-1</sup>)

$\gamma_x^C$ ：元素Xの析出物活量係数

## 2. 計算理論（参考3）

析出物中の元素Xの電量を1とすると、 $X_{Cs}^{salt}(k)$ は式[4]のように変形できる。

$$X_{CS}^{salt}(k) = \frac{1}{\gamma_x^{salt}} \exp \left\{ - \frac{Z_x \cdot F}{R \cdot T} (E_0^x - E^C(k)) \right\} \quad [4]$$

よって電流は式[5]に示す拡散層モデルで近似することができる。

$$\mathcal{E}_c \cdot j_x^a(k) = S_c \cdot Z_x \cdot F \cdot D_X^{salt} \cdot \frac{(X_b^{salt} - X_{CS}^{salt}(k))}{\delta_c^{salt}} \quad [5]$$

$\mathcal{E}_c$ ：陰極電流効率

$j_x^a(k)$ ：元素Xの遷元に使われた節点 $k$ における電流成分(A)

$S_c$ ：陰極面積( $cm^2$ )

$D_X^{salt}$ ：元素Xの塩相拡散係数 ( $cm^2 s^{-1}$ )

$X_b^{salt}$ ：元素Xの塩相測定パルク濃度 ( $mol cm^{-3}$ )

$\delta_c^{salt}$ ：陰極界面の塩相側拡散層厚さ(cm)

## 2. 計算理論（参考4）

電極表面上の節点 $k$ の陰極電位 $E(k)$ は、電極反応に寄与している元素X, Y, Z, ...の反応によって使われた電流成分 $j_x(k), j_y(k), j_z(k), \dots$ の合計が電極界面に垂直な方向に流れれる電流 $J(k)$ と等しくなることを条件に式[4]が成立するまで式[4]と式[5]の繰返し計算を行うことにより求めることができる。

$$J(k) = \sum j_x(k) \quad [6]$$

このようにして求めた各節点 $k$ の電位を式[2-9]に示す緩和法により電位を求める、収束した数値が二次電位分布電極界面の分極を考慮した電位分布( )となる。二次電位分布を式[2-4]に代入し二次電流分布を求める。

$$\phi_{m+1}(k) = \phi_m(k) + \alpha (\phi'_{m+1}(k) - \phi_m(k)) \quad [7]$$

$\phi_{m+1}(k)$ ： $m+1$ 回目の収束計算における節点 $k$ の電位(V)

$\phi_m(k)$ ： $m$ 回目の収束計算における節点 $k$ の電位(V)

$\alpha$ ：加速度因子(0 <  $\alpha \leq 1$ )

$\phi'_{m+1}(k)$ ： $m+1$ 回目の電流分布から求めた節点 $k$ の電位(V)

### 3. 計算条件

#### (1) 電解条件:

\* 電極配置は、図のとおり  
\* 円筒型の装置内における電位分布を算出するため、  
R-Z 座標を適用

\* 陽極となる配管は、配管内側への電流の回り込みが最も厳しい条件下で、配管内側表面が陰極に見えないよう、開口部側を R 軸と平行に配置

\* 配管内側の中央部分に電流が流れていれば、配管全体が溶解しているものとみせるため、電解除染が達成できなくなるものと判断

\* 電解質 : LiCl(59mol%)・KCl(41mol%)系の塩に

(1 wt%)

EEO<sub>2</sub>(電解活性物質)を 5 wt% 添加

・底液 pH : 7

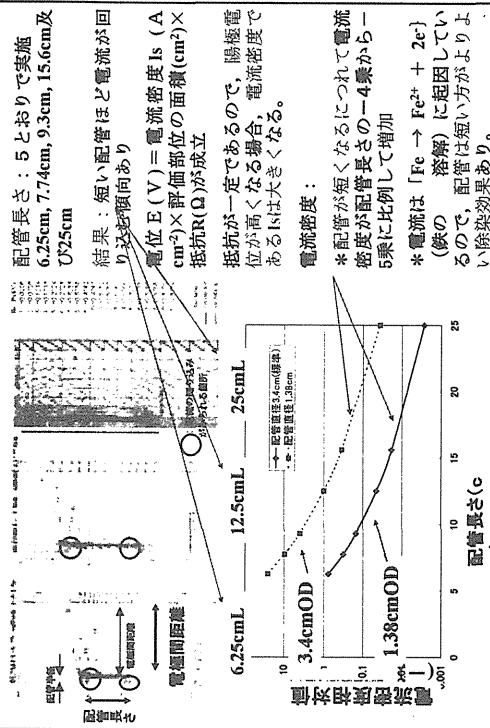
・拡散係数 : 0.0001 cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>

・電位 : 1V

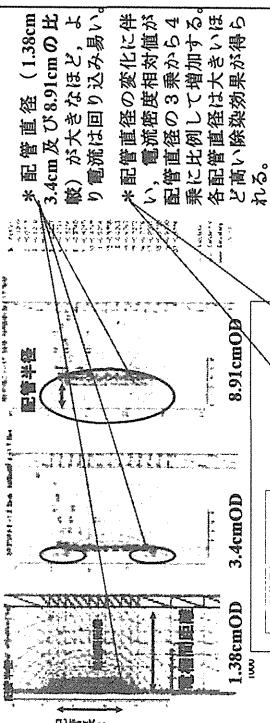
#### (2) 基準配管寸法 :

$$12.5\text{cmL} \times 3.4\text{cmOD} \times 0.28\text{cm t}$$

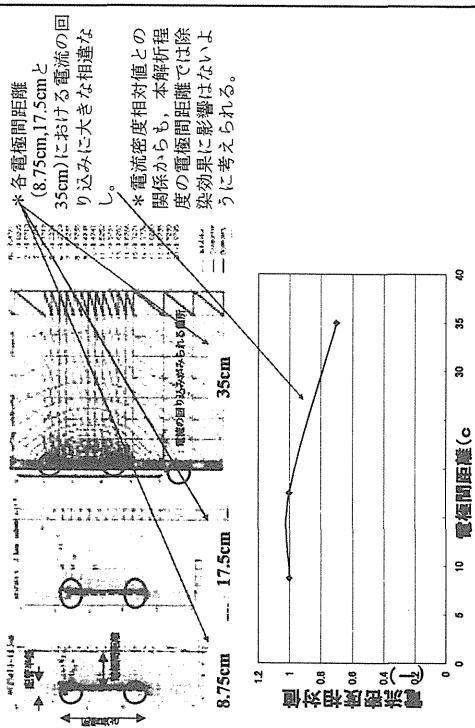
### 3. 解析結果 1(配管長さの影響)



### 3. 解析結果 2(配管直径の影響)



### 3. 解析結果 3(電極間距離の影響)



#### 4. 確認試験 1 (試験条件)

電解除染シミュレーション結果



配管の長さと直徑が適切であれば、電流が配管内部まで回り込む。

##### 1. 試験条件

- \* 試験片：ウラン付着済みステンレス製円筒型試験片
- 形状： $2\text{cm}^D \times 6\text{cm}^L \times 0.2\text{cm}^t$  及び  $5\text{cm}^D \times 6\text{cm}^L \times 0.2\text{cm}^t$
- \* 電解質：LiCl-KClの共晶塩に、電解活性質として $\text{FeCl}_2$ を5wt%添加したもの
- をアルゴンガス雰囲気下773Kで溶融させて使用
- \* 除染目標値：IAEA勧告値 $\rightarrow 0.3\text{Bq/g}$  (ウランに対する想定クリアランスレベル) 以下

#### 4. 確認試験 2 (試験装置)

##### 2. 試験装置

図1のとおり

##### (1)電解槽

低炭素鋼製るつぼ (上部 $20\text{cm}^{\phi} \times$ 底部 $18\text{cm}^{\phi} \times 20\text{cm}^H$ )  
使用温度：773K

##### (2)陽極

上部をジルコニア保護管により絶縁した低炭素鋼棒に試験片を設置  
試験片は、試験前に一定量のウランを電着させ、373Kの大気雰囲気で5時間酸化することにより、母材表面にウラン酸化物が付着した状態にしている。  
(3)陰極

上部をジルコニア製保護管により絶縁した低炭素鋼 ( $1.5\text{cm}^{\phi} \times 30\text{cm}^L$ )を用いた。

#### 4. 確認試験 3 (試験方法)

##### 3. 試験方法

- \* 陽極：ウランを付着させた試験片
- \* 陰極：低炭素鋼製陰極
- \* 溶融塩(電解質)中で定電流電解 (電解電圧は約1V) により試験片表面を溶解させ、付着ウランの除去
- \* 陽極溶解により、被汚染物の表面にある酸化ウラン( $\text{UO}_2$ )の密度 $10.96\text{g/cm}^3$ は脱離して溶融塩中 ( $\text{LiCl-KCl}$  の密度 $1.62\text{g/cm}^3$ ) に沈殿

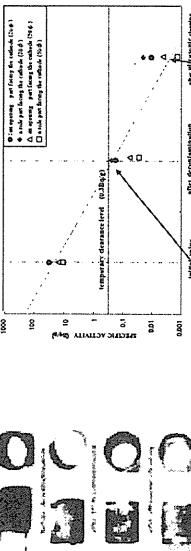
$\downarrow$   
\*  $\text{U}^{3+}$ イオンになつた一部のウランは、 $\text{Fe}^{2+}$ と共に陰極において、  
 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}$  及び  $\text{U}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{U}$  の還元反応により金属として析出

\* ウランは化学形態に関係なく、被汚染物表面から分離・回収可能

\* 分析装置：グランマニウム検出器 (PTG社製GC2519) で $\gamma$ 線測定 (U-235)  
 $\gamma$ 線スペクトルピーク : 185keV することにより確認

なお放射能の評価は、除染対象物と同形状の材料に既知の濃度のウラン溶液を添加し、乾燥したものと標準試験片とし、この測定結果との比較により評価

#### 4. 確認試験 5 (試験結果)



陰極側に試験片の開口部を向けた場合と、側面部を向けた場合の2つの条件を設定し、

電流の回り込み効果について確認  
\* 陽極電流密度 :  $0.05\text{A/mm}^2$

\* 通電量 : 配管内外にて表面から $150\mu\text{m}$ 溶解するのに相当する電気量を通電  
\* 結果 : \* 除染後の試験片に金属光沢がでてきたことが観察可能  
・陰極に対する方向に關係なく、母材表面を $150\mu\text{m}$ 溶解してやることにより  
クリアランスレベルまで除染可能

・超音波洗浄を行うと放射能は電解除染直後と比較して $1/10$ 程度に低下

## 5. 結論

- \* 金属材料の除染に対する溶融塩電解法の可能性について、シミュレーションにより解析を行った結果、除染対象材料の寸法を適切に設定することにより、電流が材料の内部まで回り込むため、複雑形状のものでも十分な除染効果を得ることができることがわかった。
- \* 取得した結果をもとに、小型の電解槽を使用して確認試験をしたところ、 $150\mu\text{m}$ 程度、被汚染物の表面を溶解することにより、想定クリアランスレベル以下の除染効果があつた。今後、本技術を実用化していくためには、さらに取り扱い易い電解質の検討や、臨界管理の考え方も含めた一括大量処理法の開発、及び廃塩処理までのを含むシステムの確立を行っていく必要がある。

2004.12.20 資料番号と計算  
シミュレーションワークショップ

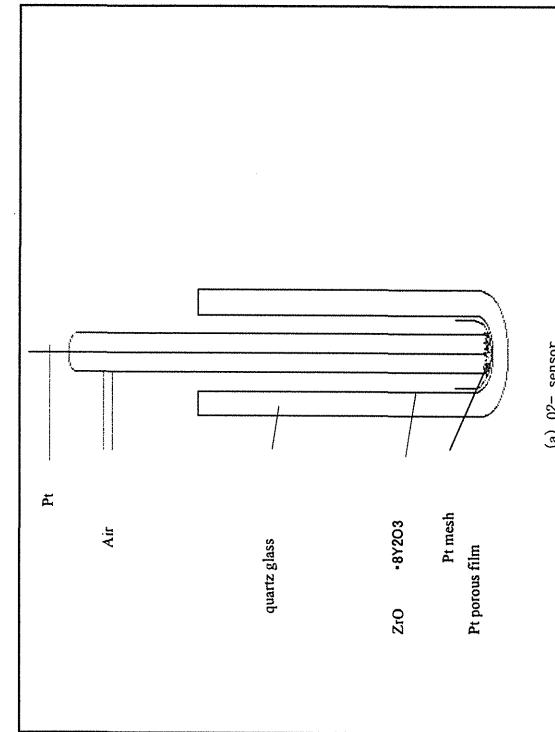
## Ce-O-ClおよびRh-O-Clの電気化学挙動

東北大工学研究科  
山村力

## &lt;目的&gt;

- 乾式再処理プロセスにおいては溶融塩中の各元素の化学形態および電解析出電位、酸素イオン濃度の化学形態への影響などの知見が不可欠である。本研究においては、NaCl-2CsCl溶融塩中のCe-O-ClおよびRh-O-Cl系の電気化学相安定性を明らかにすることを目的とした。特に、電位および酸化物イオン( $O^{2-}$ )濃度を変化させた場合の各化学種の安定領域を示すブルーベー図(Pourbaix図)を作成するための基礎データの取得を行った。

- <内容>
  - 1. M-O-Cl系の相を支配する化学因子
  - 2. 実験方法:
    - 1) 酸化物イオンセンサー、起電力測定
    - 2) 電気化学還元機構の検討
  - CV法、DPV法
  - 3. 実験結果
    - 1) Ce-O-Cl系
    - 2) Rh-O-Cl系
    - 3) 電解析出



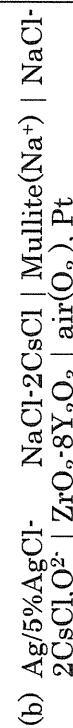
- (a) 溶融塩浴中で金属イオンを含む化学種の安定性を支配する因子  
 $pO = [O^{2-}]$
- 塩化物溶融塩中ににおいて金属を含む酸化物  $MyO_x$  は解離すれば、金属カチオンと酸化物イオン  $O^{2-}$  を生ずる。したがって、浴中では金属カチオン、オキシ塩化物、酸化物などの間に次式で表される平衡が成立する。従って、浴中の  $O^{2-}$  イオンの濃度が平衡の化学種の安定性を左右するパラメータとなる。
- $MyO_x \rightarrow M^{z+} + O^{2-}$  (1)
- $M^{z+} + O^{2-} \rightarrow M_j O^{k-}$  (2)



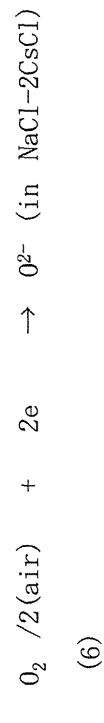
## 2. 実験方法

### 2. 1 酸化物イオンセンサーの校正

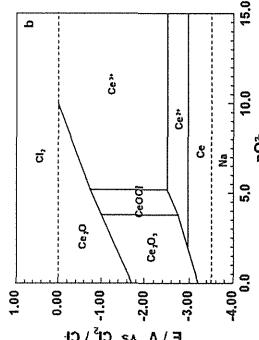
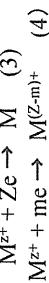
(a) 動作原理、構成、モニター方法



(c) D電池の左および右極での電位決定反応は、それぞれ次式で表される。



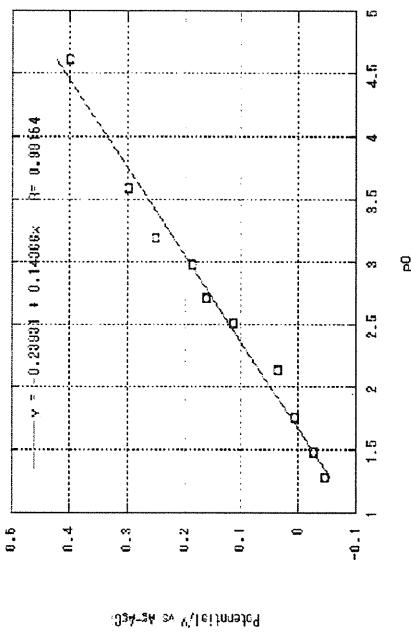
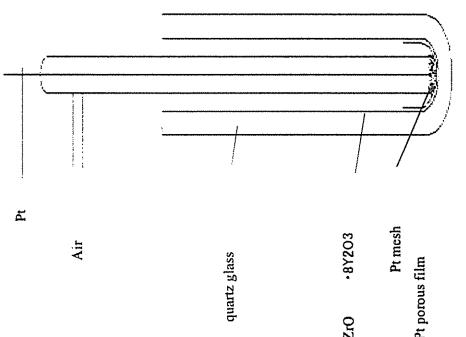
- 電位: 値数を支配



## O<sup>2-</sup>/O制御

- (1) O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> 混合ガス
  - $O^{2-} + Cl_2 = O_2/2 + 2Cl^-$  (7)
  - $Cl_2 + O_2^{2-} = 2 Cl^- + O_2$  (8)
- (2)  $Na_2CO_3$  の添加
  - $Na_2CO_3 = 2Na^+ + CO_2 + O^{2-}$  (9)

- (b) 測定装置、方法  
酸化物イオンモニターラボ装置(装置図)  
電圧測定: エレクトロメーター  
 $R > 10^{14} \Omega$

(C)酸化物イオンセンサーの起電力と応答  
C-1)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 添加による電圧応答図 1  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 添加による酸素イオンセンサーの校正

## C-2) 塩素および酸素混合ガスによる酸化物イオン活性の走査

2) 過酸化物( $\text{O}_2^{2-}$ )が生成する場合(式(10))  
塩素と酸素の反応が式(4)に示すが、 $\text{O}_2^{2-}$ を生成する場合には、前項と同様の議論により、電位 $E'$ と塩素酸素混合比の間に式(11)の関係が成立する。

$$E' = a' - b' \log \text{O}_2^{2-} \dots (16)$$

$E' = c' + d' \log (\text{P}_{\text{Cl}_2} / \text{P}_{\text{O}_2}) \dots (17)$

この場合、電位 $E$ は式(17)に示すよう $\log (\text{P}_{\text{Cl}_2} / \text{P}_{\text{O}_2})$ と直線関係がある。

$$\log K = -\log [\text{O}_2^{2-}] + \log (\text{P}_{\text{O}_2}^{0.5} / \text{P}_{\text{Cl}_2}) \quad (13)$$

式(5)および(7)から式(8)が導かれる。

$$E = a + b (\log K - \log (\text{P}_{\text{oxygen}}^{0.5} / \text{P}_{\text{chlorine}})) \quad (14)$$

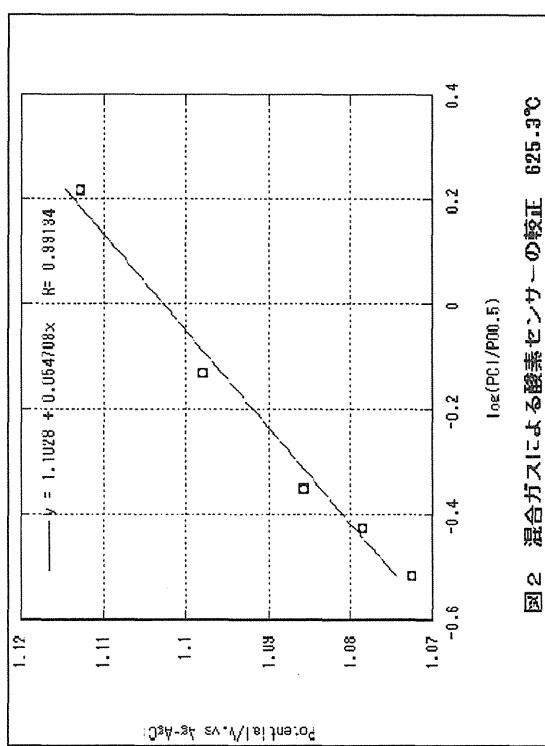


図2 混合ガスによる酸素センサーの較正 625.3°C

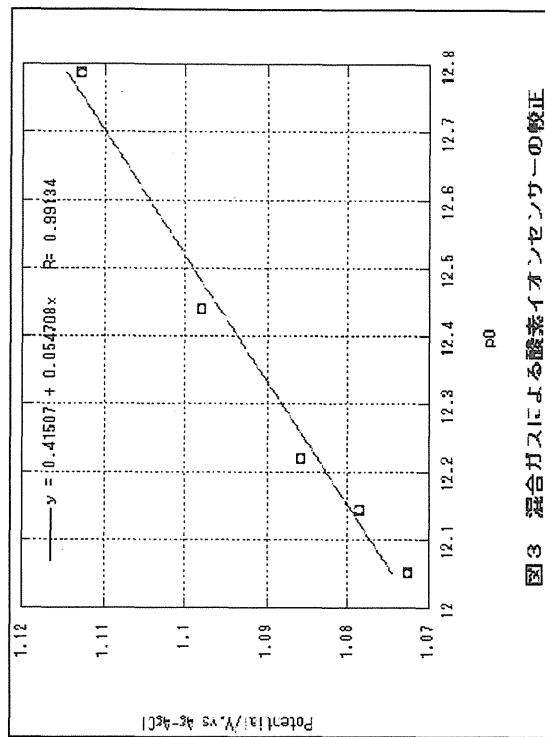


図3 混合ガスによる酸素イオンセンサーの較正

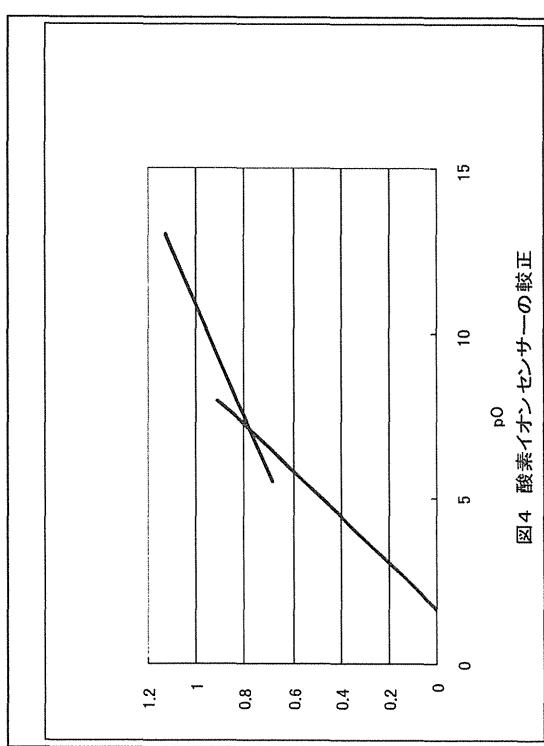
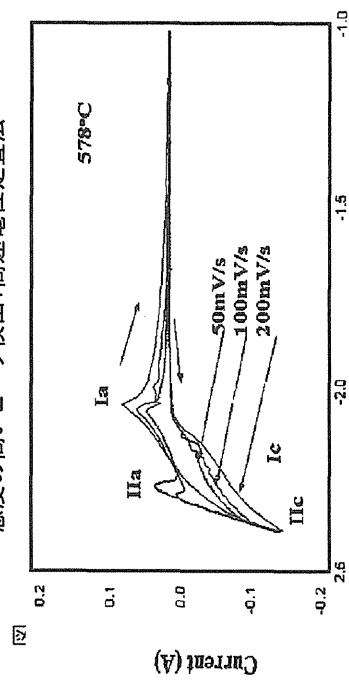
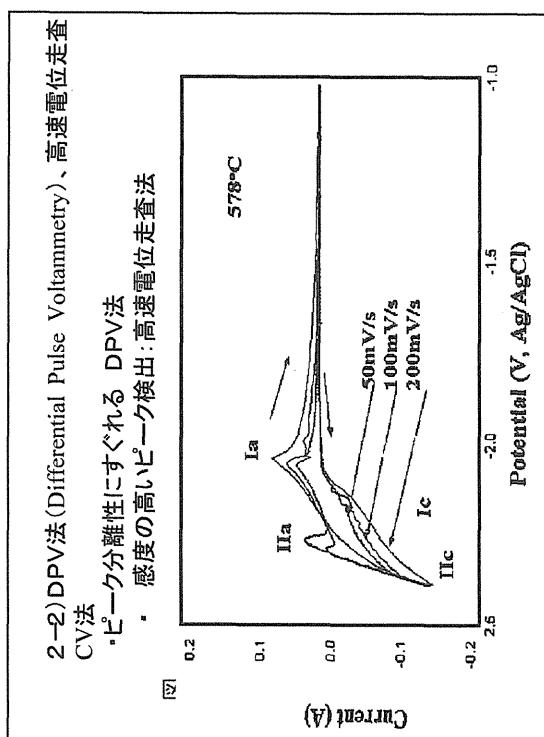


図4 酸素イオンセンサーの較正



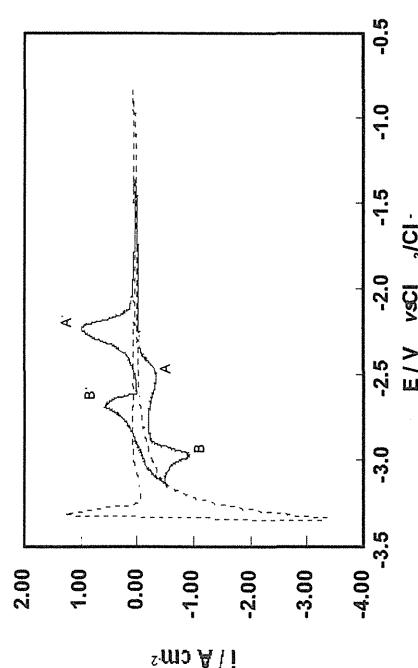


Figure 1 Typical cyclic voltammogram for the reduction of cerium trichloride (280 mM) on a tungsten electrode ( $7.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ ) in the  $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  mixture at 873 K. Sweep rate  $0.6 \text{ V s}^{-1}$ .

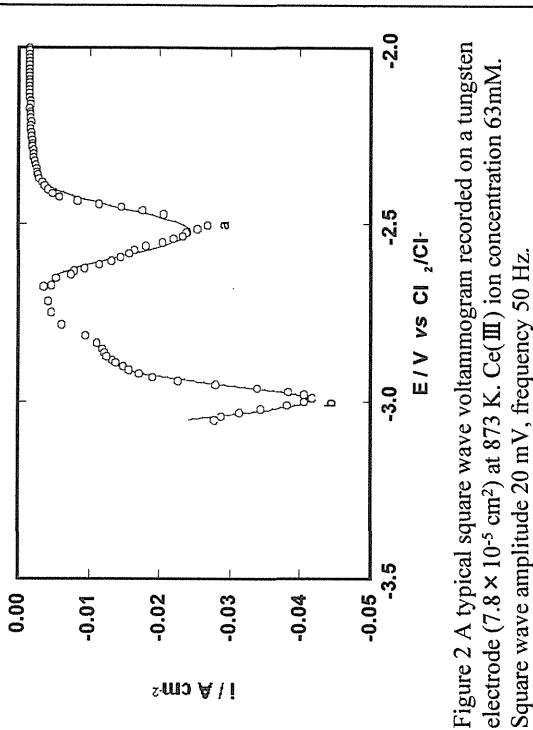


Figure 2 A typical square wave voltammogram recorded on a tungsten electrode ( $7.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ ) at 873 K.  $\text{Ce}(\text{III})$  ion concentration 63 mM. Square wave amplitude 20 mV, frequency 50 Hz.

### 3. 実験結果

#### 1) Ce-O-Cl系Pourbaix図

Ce-O-Cl系の平衡反応

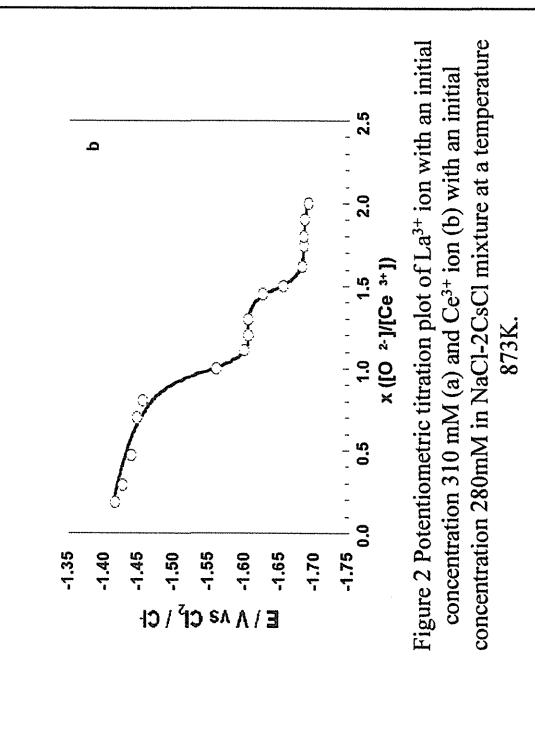
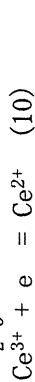
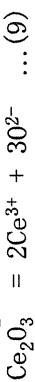
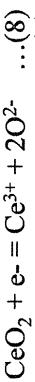
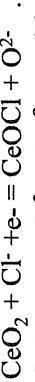
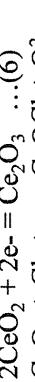
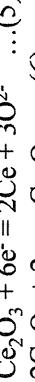
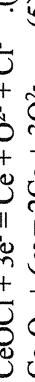
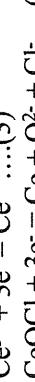
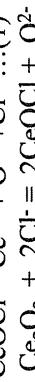
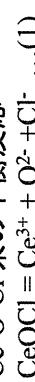
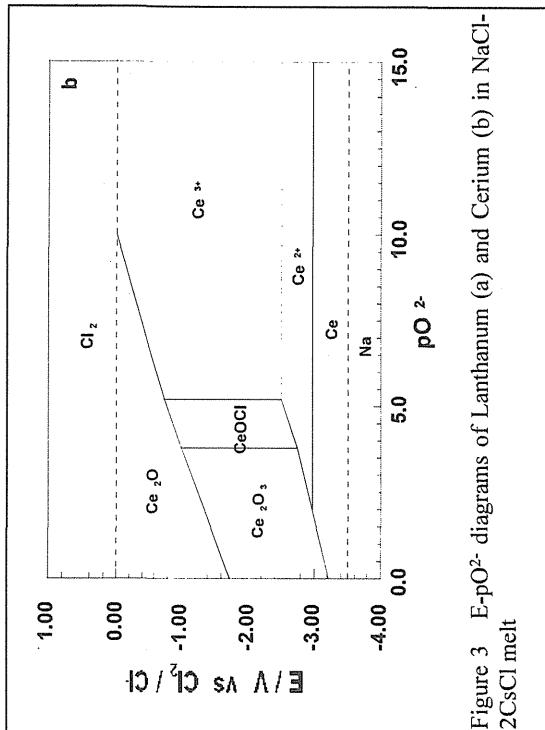


Figure 2 Potentiometric titration plot of  $\text{La}^{3+}$  ion with an initial concentration 310 mM (a) and  $\text{Ce}^{3+}$  ion (b) with an initial concentration 280mM in  $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  mixture at a temperature 873K.

Table 1 The solubility products of MOCl and M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

	CeOCl	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
pK <sub>S</sub>	5.17	11.02

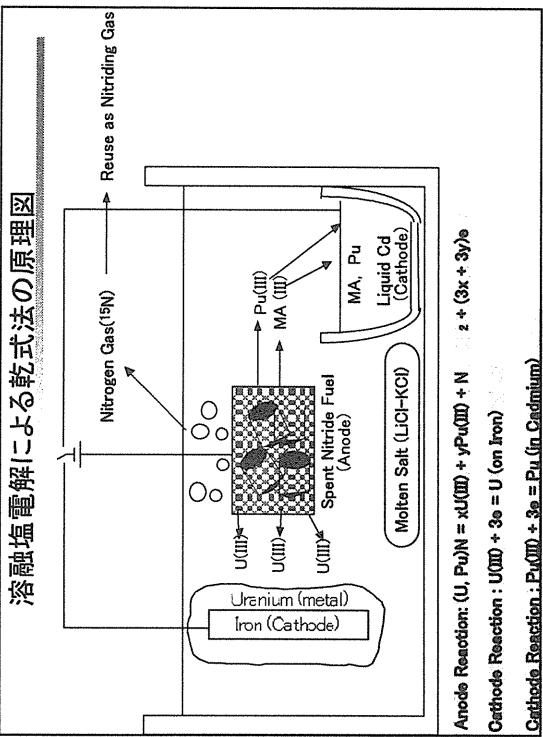
Figure 3 E-pO<sub>2</sub>-diagrams of Lanthanum (a) and Cerium (b) in NaCl-2CsCl melt4.まとめ  
NaCl-2CsCl中のCeCl<sub>3</sub>、RhCl<sub>3</sub>の電気化学相平衡と電解還元析出機構を検討した。

- 1) 溶中の酸化物イオンモニターをZrO<sub>2</sub>-8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固体電解質で構成し、520°Cで、比較的早い応答速度（約20分で安定）で動作することができた。
- 2) Ce-O-Cl系、Rh-O-Cl系のPourbaix図を作成した。

CeCl<sub>3</sub>-RhCl<sub>3</sub>-NaCl-CsCl系についてカソード還元を行い、析出を確認した。

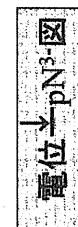
溶融塩化物中の窒素電極反応  
Nitrogen Gas Electrode reaction  
in Molten Chlorides

京都大学 エネルギー科学研究所  
後藤 琢也



溶融塩电解による乾式法の原理:

FP窒化物の平衡電位差の利用  
(プロセスに關わる窒化物の  
電気化学・化学平衡の把握)



\*熱化学データの蓄積が必要  
(溶融塩中のN<sup>3-</sup>, 希土類窒化物等)

Fig. Schematic representation of E-pN3- diagram for metal in molten LiCl-KCl at 450 °C.  
 $pN^3 = -\log [N^{3-}]$  ( $[N^{3-}]$  = anion fraction)

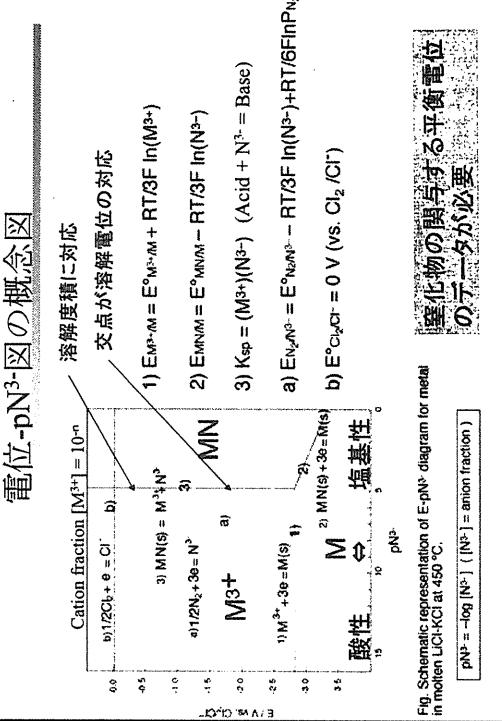
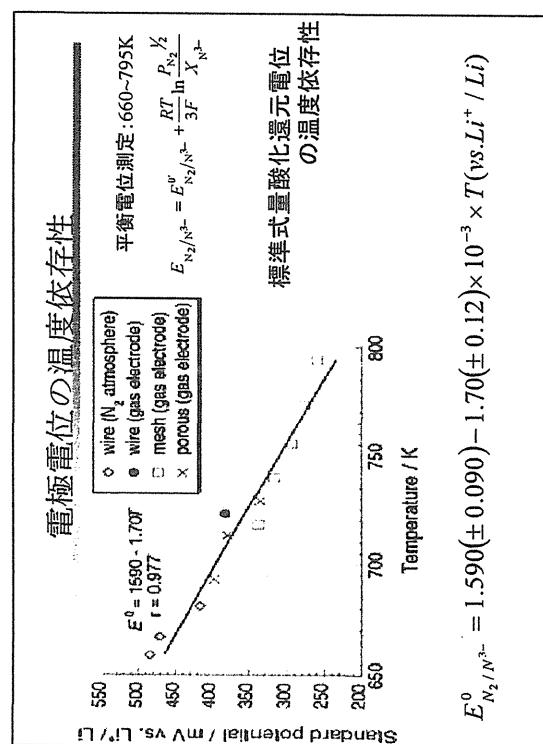
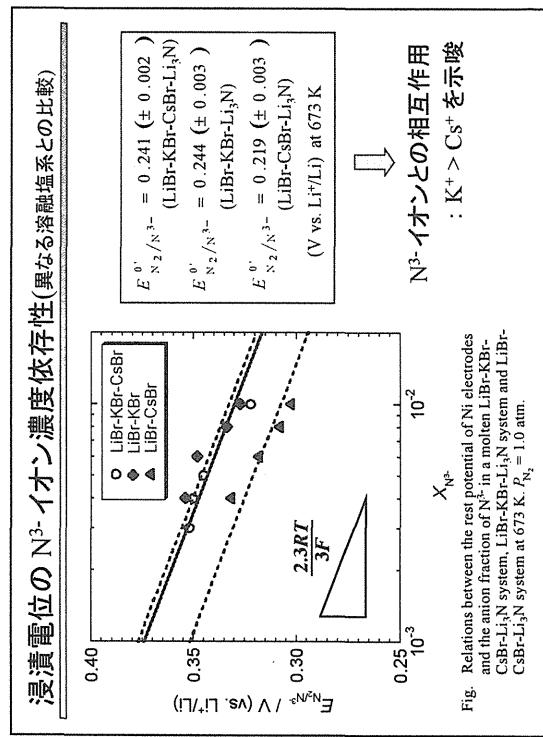
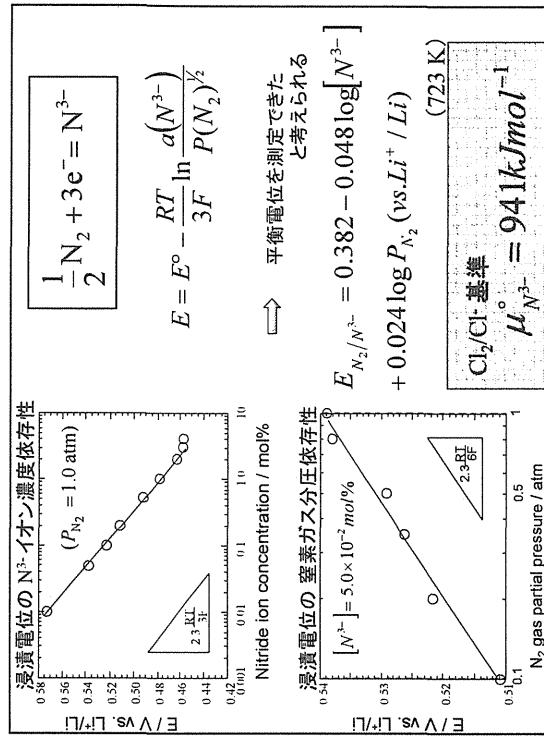
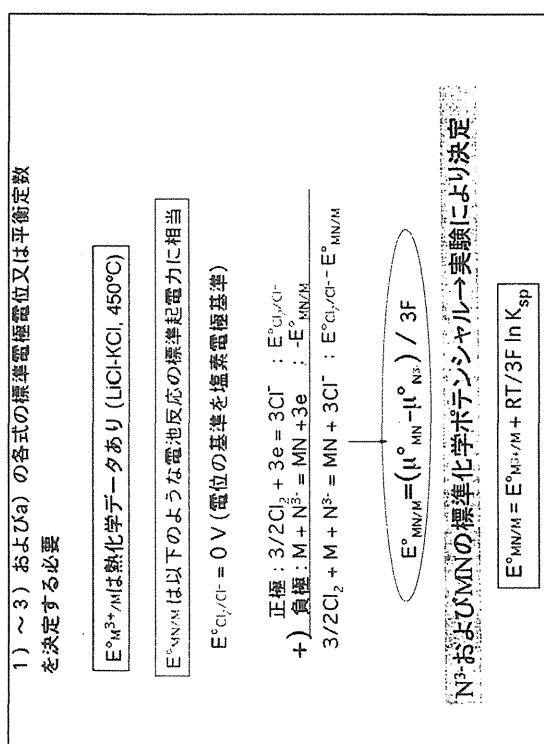
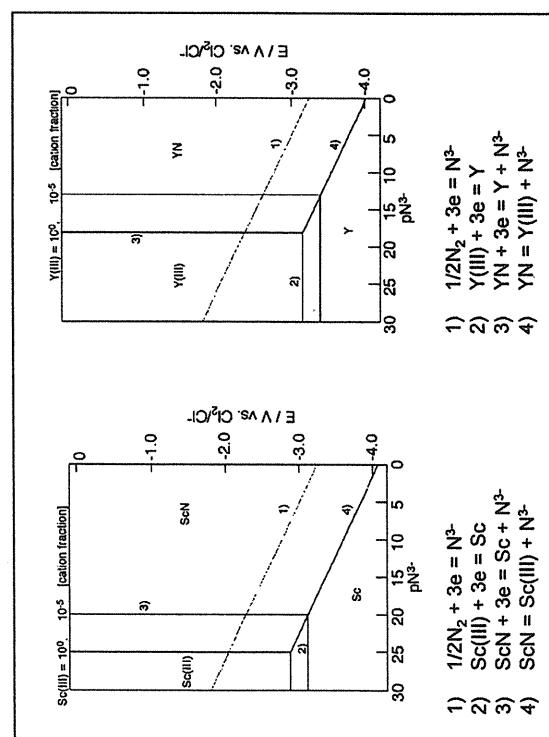
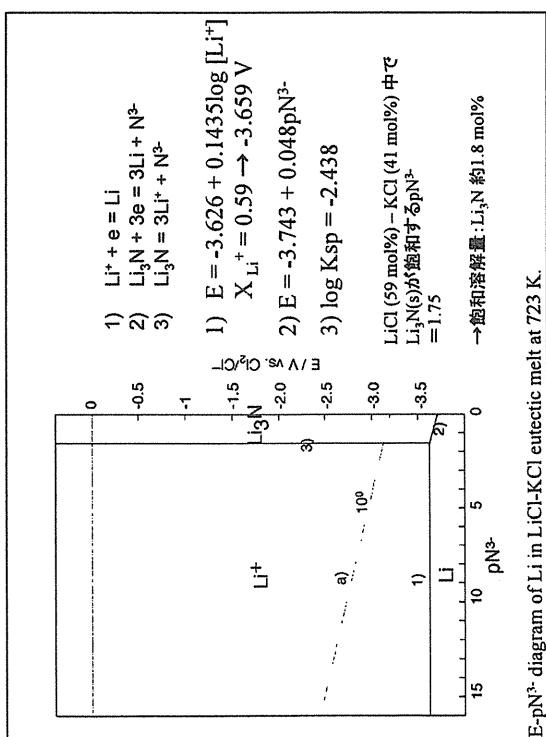
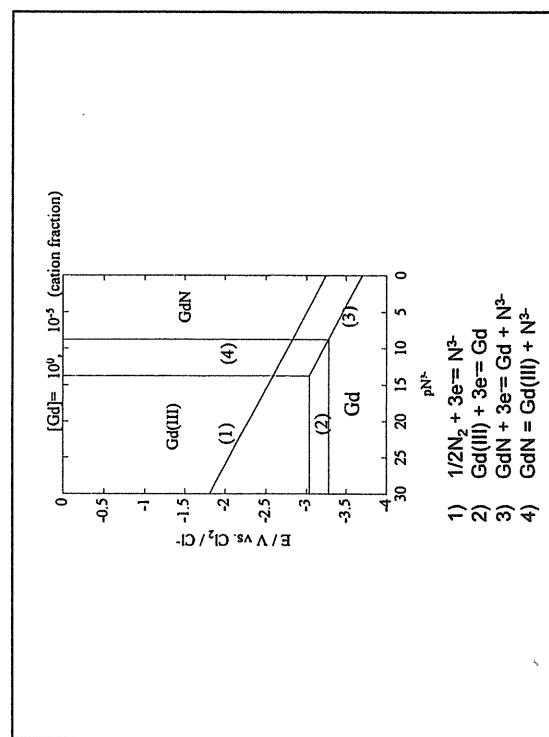
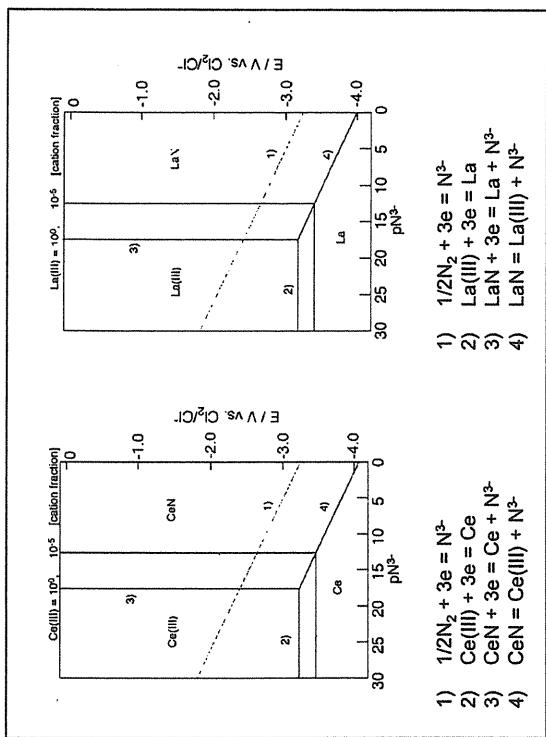
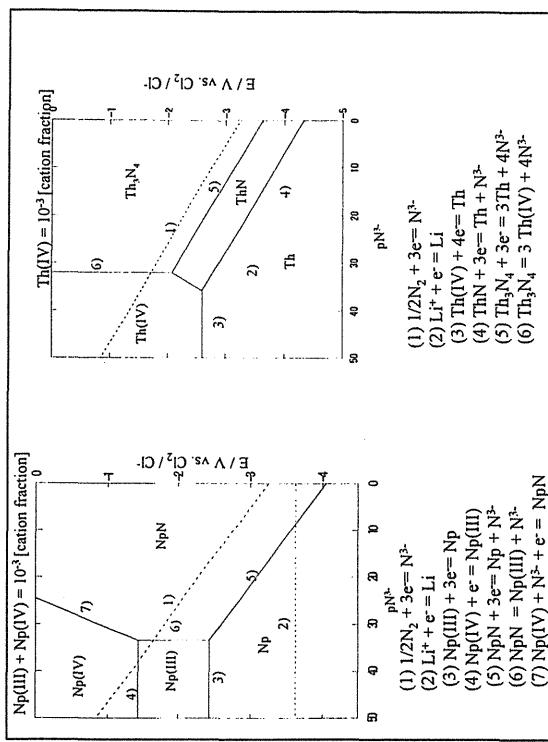


Fig. Schematic representation of E-pN3- diagram for metal in molten LiCl-KCl at 450 °C.  
 $pN^3 = -\log [N^{3-}]$  ( $[N^{3-}]$  = anion fraction)

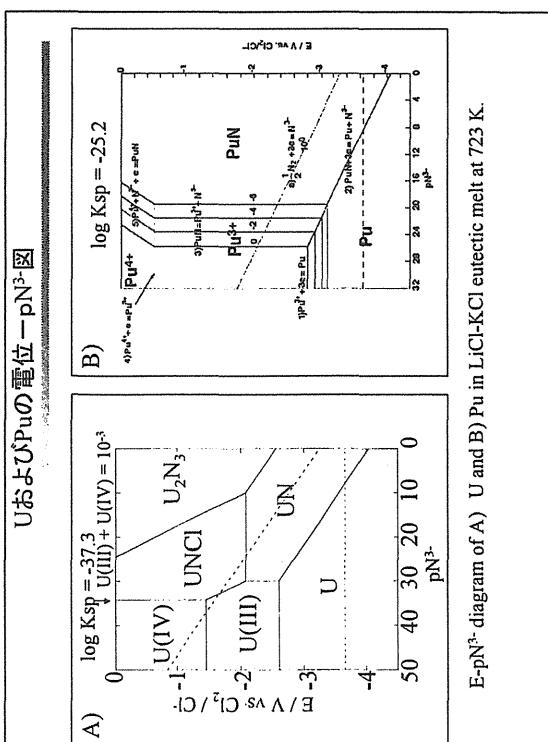




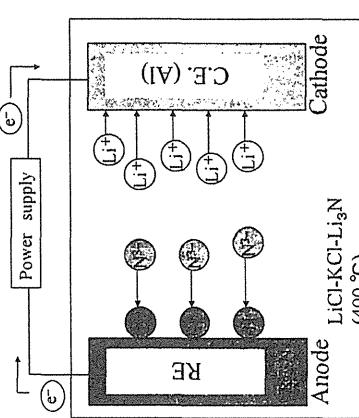


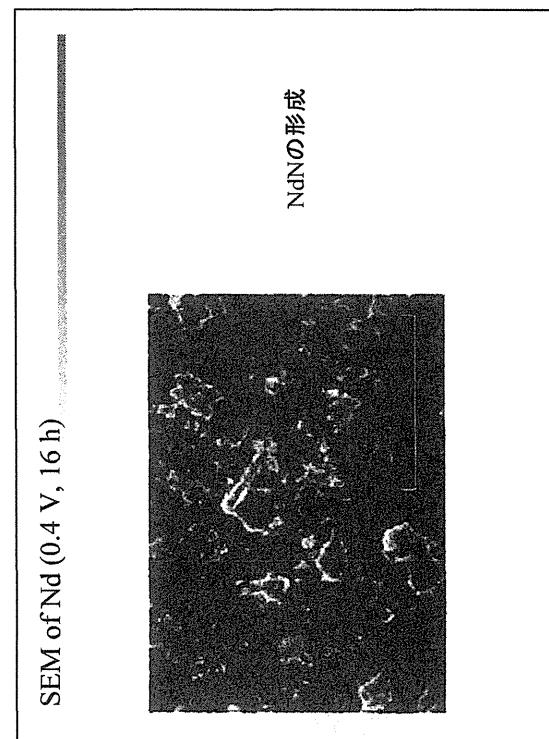
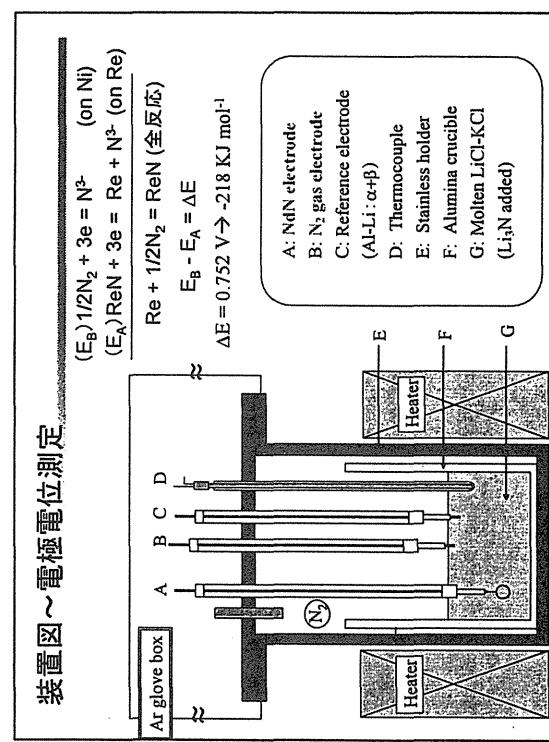
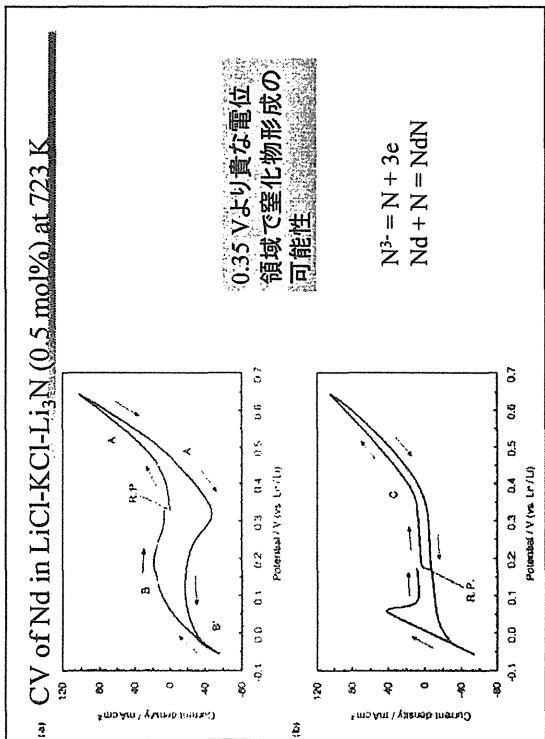
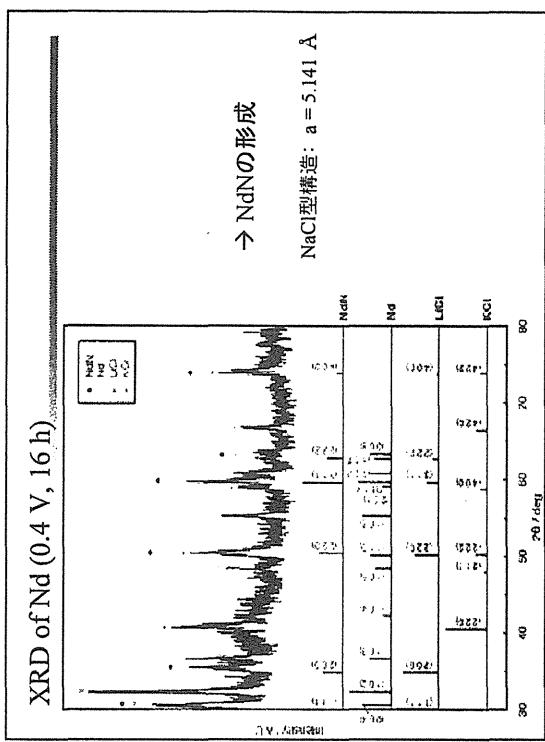
溶融LiCl-KCl中における希土類窒化物の形成とその溶解挙動

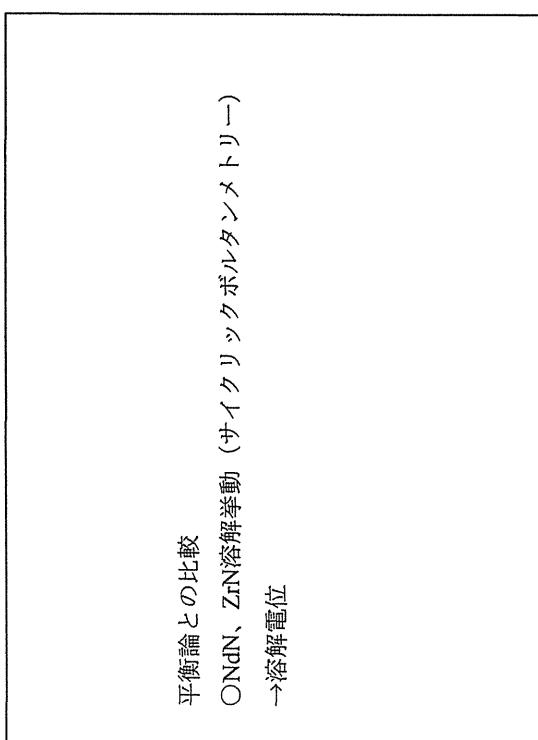
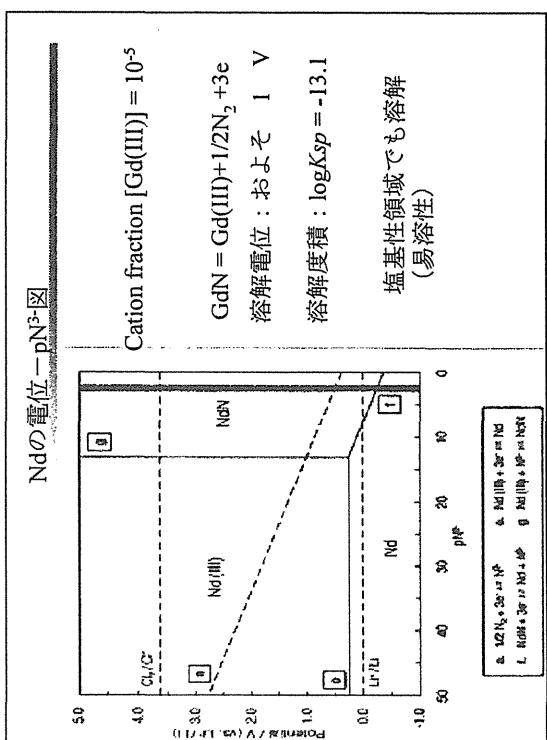
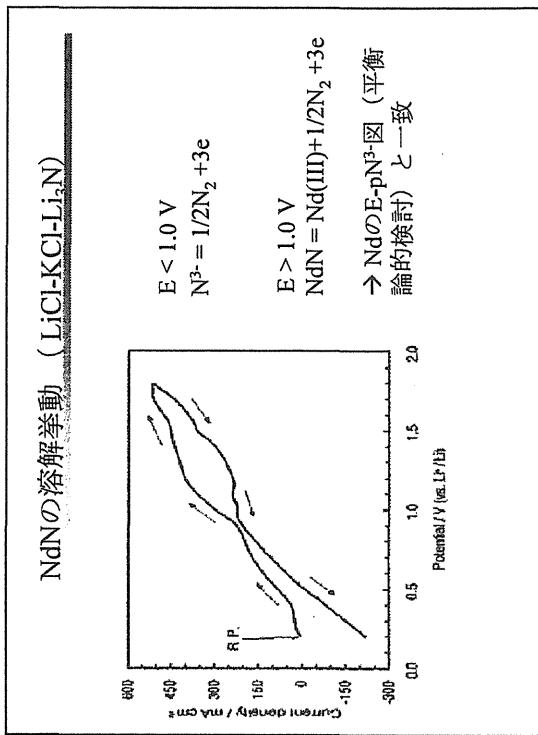
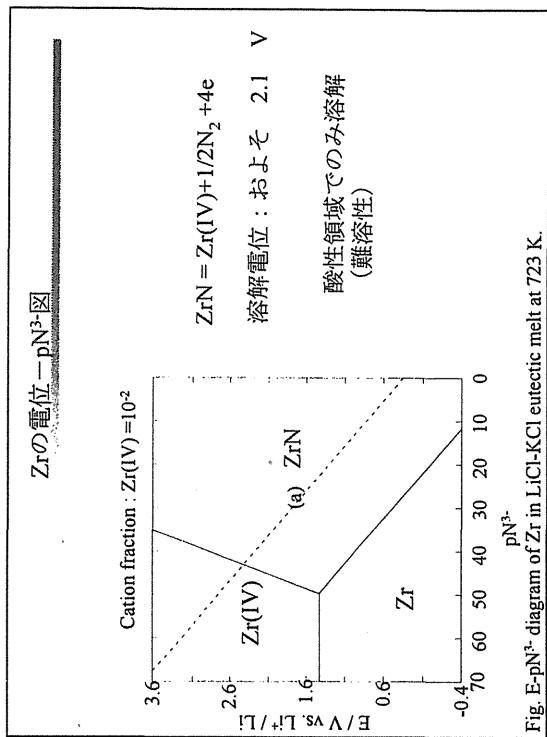
- モデルケース：窒化ネオジム
- 電気化学的窒化物形成（定電位电解）
- 平衡電位測定→NdNの標準化学ポテンシナルの算出
- 電位-pN<sup>3-</sup>図→NdNの溶解電位および溶解度積
- NdN溶解挙動（サイクリックボルタノメトリー）→溶解電位測定



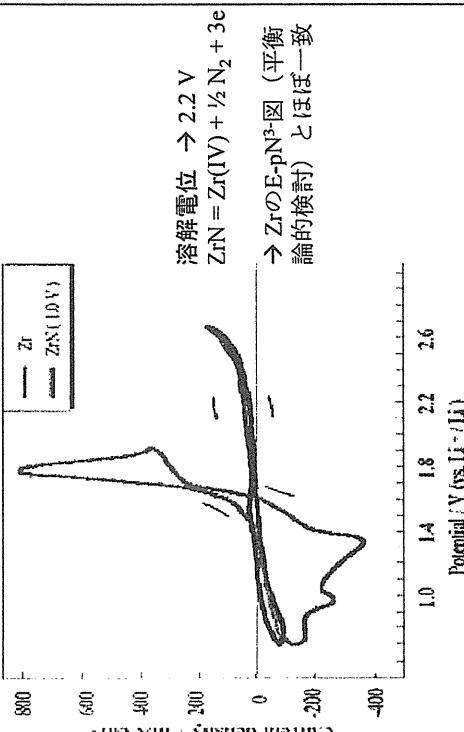
溶融塩電気化学による窒化物形成原理図







## ZrNの溶解挙動 (LiCl-KCl)



## 溶解挙動検討 (平衡論および速度論)

溶解反応 :  $MN = M^{n+} + 1/2 N_2 + ne^-$  ( $P_{N_2} = 1 \text{ atm}$ )

E-pN<sup>3-</sup>図 (平衡論的検討) と CV (速度論的検討) から求められた溶解電位がほぼ一致

E-pN<sup>3-</sup>図から溶解挙動予測可能  
→ 溶解電位、溶解度積から予測可能  
新たな溶解方法の提案

Reaction (LiCl-KCl at 723 K)	(log $K_{sp}$ )	
$Li_3N = 3Li^+ + N^{3-}$	-2.43	塩基性
$NdN = Nd(III) + N^{3-}$	-13.1	
$GdN = Gd(III) + N^{3-}$	-13.8	
$LaN = La(III) + N^{3-}$	-19.1	
$CeN = Ce(III) + N^{3-}$	-19.2	
$YN = Y(III) + N^{3-}$	-19.8	
$PuN = Pu(III) + N^{3-}$	-25.2	
$ScN = Sc(III) + N^{3-}$	-26.6	酸性
$Th_3N_4 = 3Th(IV) + 4N^{3-}$	-32.1	
$UN = U(III) + N^{3-}$	-33.0	
$NpN = Np(III) + N^{3-}$	-37.0	
$UNCl = U(IV) + Cl^- + N^{3-}$	-37.3	
$AlN = Al(III) + N^{3-}$	-56.8	AlCl <sub>3</sub> 添加 → 溶液の酸性維持

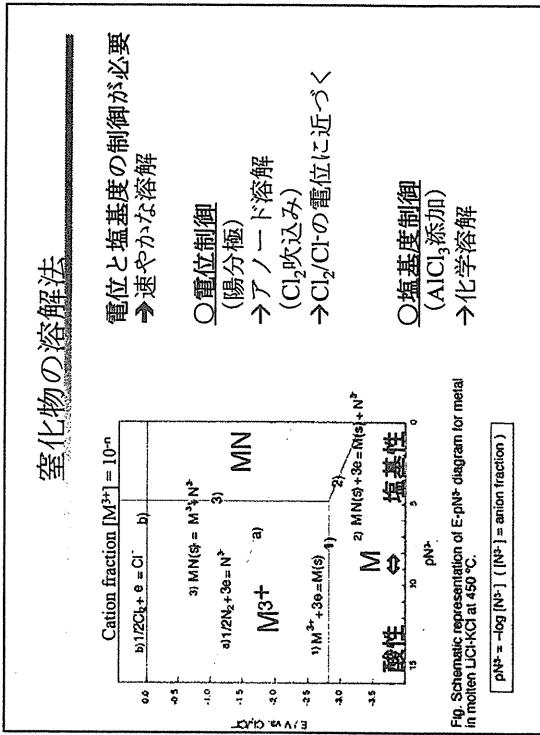


Fig. Schematic representation of E-pN<sup>3-</sup> diagram for metal in molten LiCl-KCl at 450°C.

$$pN^3 = -\log [N^3] \quad [N^3] = \text{anion fraction}$$

## まとめ(LiCl-KCl)

- 塩素電極反応  
 $\mu_{N_2}^o = 941 k/mol^{-1}$  (723 K)  
 $Cl_2/Cl^-$  基準
- 溫度依存性 : 660~795K
- $E_{N_2/N^2}^0 = 1.590(\pm 0.090) - 1.70(\pm 0.12) \times 10^{-3} \times T$  (vs.  $Li^+ / Li$ )
- $N^3\text{-イオン}$ との相互作用 :  $K^+ > Cs^+$  を示唆  
(塩組成の変化による電極電位の変化)
- 希土類窒化物の化学的・電気化学的挙動 ( $NdN$ を例として)
- 電気化学的窒化物形成 (0.4 V)  $NdN$
- 平衡電位測定→ $NdN$ の標準化学ボテンシャル : -218 KJ mol<sup>-1</sup>  
○ 電位-pN<sup>3-</sup> 図→ $NdN$ の溶解電位: 約1.0 V vs  $Li^+/Li$   
溶解度積:  $\log K_{sp} = -13.1$
- 窒化物溶解法  
(陽分極 +  $AlCl_3$ や $Cl_2$ 吹込み)の有効を示唆

## 今後の課題

- 多元系窒化物について種々のデータの蓄積
- $\mu_{N_2}^o = 941 k/mol^{-1}$  (723 K)  
(たとえばZr-Gd-N系)
- $AlCl_3$ 添加の効果について  
→  $Cl_2$ 吹込みの効果について
- 平衡電位測定→ $NdN$ の標準化学ボテンシャル : -218 KJ mol<sup>-1</sup>

## 発表内容

1. はじめに  
酸化物電解法フロセス、濃度測定の必要性、測定対象イオン(紫)  
NaCl-ZCsCl中のサマリウムイオン濃度測定

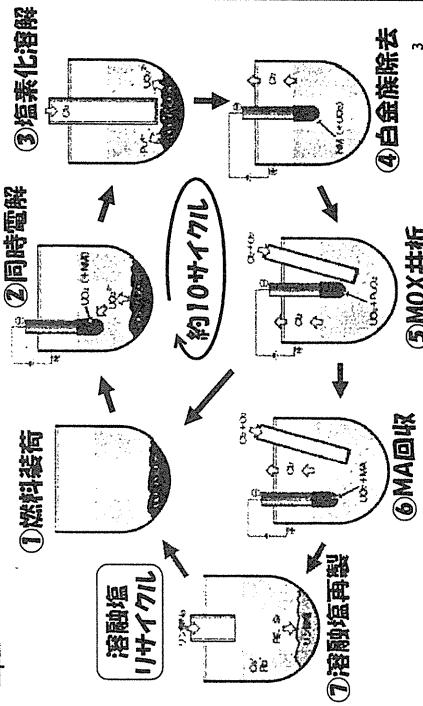
平成16年12月20日  
核燃料サイクル開発機構  
永井 崇之

1

1. はじめに  
酸化物電解法フロセス、濃度測定の必要性、測定対象イオン(紫)
2. 測定方法  
測定装置、DPV測定条件の検討、DPV測定電流の理論式
3. 測定結果および考察
  - (1) 溶融塩中Sm<sup>3+</sup>濃度の測定の可能性
  - (2) 極性イオン共存下での測定の可能性
  - (3) NaCl-ZCsCl中のSm<sup>3+</sup>濃度の測定精度
4. まとめ
  - DPVによるSm<sup>3+</sup>濃度モニタリング
  - 今後の計画

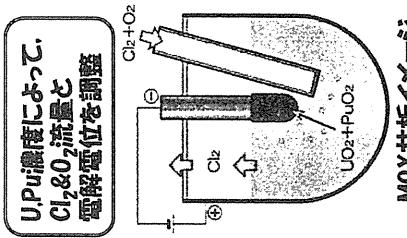
2

## 酸化物電解法フロセス



## 濃度測定の必要性

- ◆ 必要性  
フロセス制御(電解条件等) → NaCl-ZCsCl中のサマリウムイオン濃度  
によって電解条件等を調整 → 迅速なイオン濃度測定に期待
- ◆ 現状(フロセス実験: RIAR)  
溶融塩をサンプル → U濃度 : 吸光度測定  
Pu濃度 : α放射能分析



3

MOX共析イメージ

4

## 測定対象イオン(案)

- ◆各工程で確認を要するイオン種(案)
  - > 同時電解 :  $UO_2^{2+}$ , etc.
  - > 塩素化溶解 :  $UO_2^{2+}$ ,  $Pu^{4+}$ , etc.
  - > 白金族除去 :  $Pd^{2+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ru^{3+}$ , etc.
  - > MOX共析 :  $UO_2^{2+}$ ,  $PuO_2^{2+}$ ( $Pu^{4+}$ ), etc.
  - > MA回収 :  $UO_2^{2+}$ ,  $Am^{n+}$ ,  $Np^{n+}$ , etc.
  - > 溶融塩再製 :  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Sr^{2+}$ , etc.

### ◆想定されるイオン濃度(例)

- > U濃度(恒定) : 約 1 mol/L
- > Sm<sup>3+</sup>濃度 : 0.01~0.02 mol/L
- > Ce<sup>3+</sup>濃度 : 0.1~0.2 mol/L (10+イクル線)
- > Pd<sup>2+</sup>濃度 : 0.02~0.03 mol/L

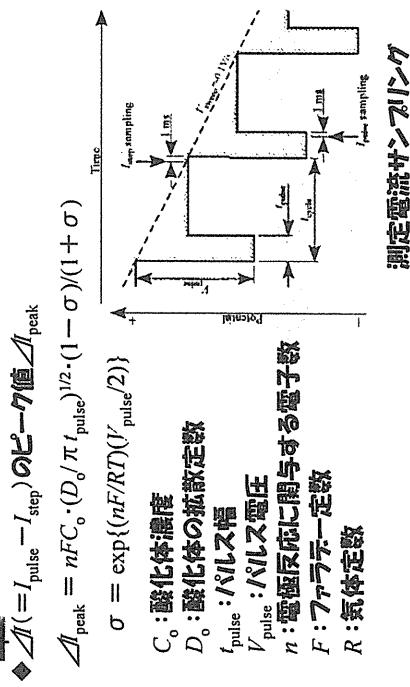
5

## 測定方法

- ◆試薬 (AAPL型: 99.99%):
  - NaCl-2CsCl共晶塩, SmCl<sub>3</sub>
- ◆電極
  - 作用極: Pt線, Tungsten等
  - 対極: Glassy-carbon等, Graphite等
  - 参照極: Ag/4.85mol%AgCl in salt
- ◆測定温度(標準管内):
  - 923K(650°C)
- ◆測定装置: HAG-5001 (北洋電工製) 電気化学測定セル

6

## DPV測定電流の理論式



8

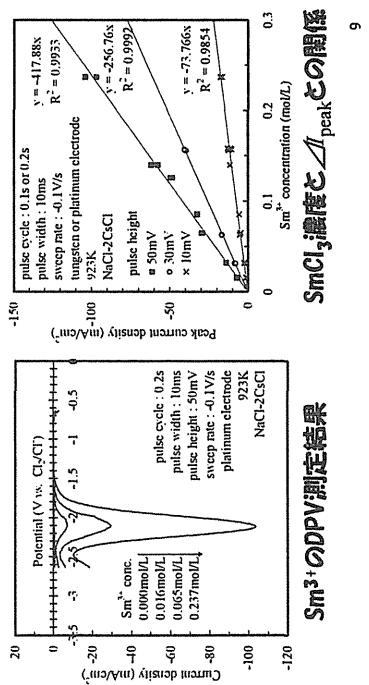
## DPV測定条件の検討

- ◆ パルスを印加しながら、電位を貴側から卑側へ掃引!
- ◆ パルス印加 1ms 前の電流値  $I_{step}$  とパルス終端  $I_{pulse}$  から、電流値の差  $\Delta I (= I_{pulse} - I_{step})$  を算出。
- ◆ 測定条件
  - > 掃引速度  $V_{sweep} = 100 \text{ mV/s}$  (測定時間の短縮)
  - > ピルス周期  $t_{cycle} = 0.1 \sim 0.2 \text{ s}$  (測定点: 10~20 mV間隔)
  - > ピルス幅  $t_{pulse} = 10 \text{ ms}$  (充電電流の影響を回避)
  - > ピルス電圧  $V_{pulse} = 10 \sim 50 \text{ mV}_-$  (測定電流サブノード)

## 溶融塩中 Sm<sup>3+</sup>濃度の測定の可能性(1)

### ◆ Sm<sup>3+</sup>単独条件(1)

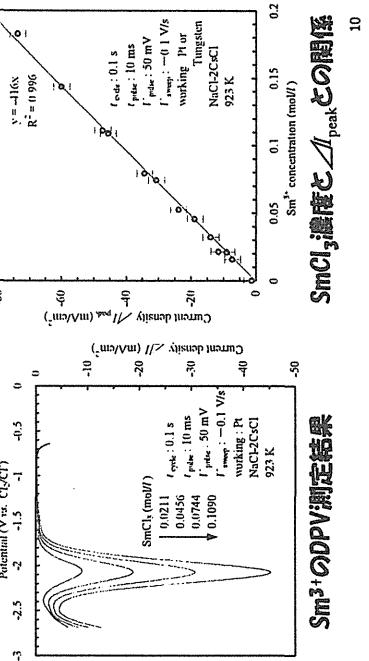
>測定電流と Sm<sup>3+</sup>濃度は良好な比例関係。



## 溶融塩中 Sm<sup>3+</sup>濃度の測定の可能性(2)

### ◆ Sm<sup>3+</sup>単独条件(2)

>NaCl-ZnCl<sub>2</sub>-CsCl中のSm<sup>3+</sup>濃度を、DPV測定により定量可能。

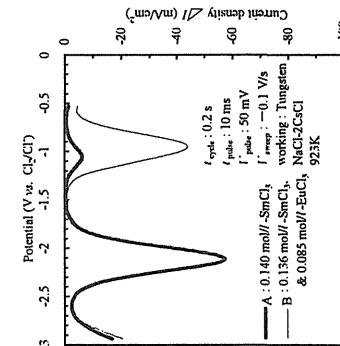


## 複数イオン共存下での測定の可能性(1)

### ◆ Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>共存条件

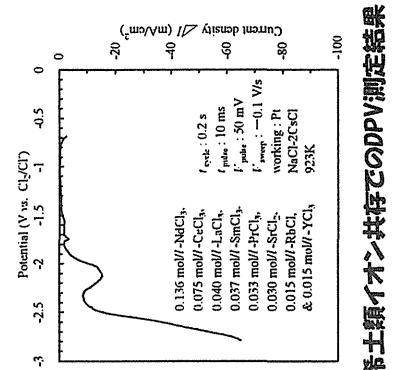
> Sm<sup>3+</sup>単独条件(太線)の  $\Delta I_{\text{peak(Sm)}}$  と Eu<sup>3+</sup>共存条件(細線)の DPV 测定電流ピーカー  $\Delta I_{\text{peak(Sm)}}$  に、差は認められない。

> Eu<sup>3+</sup>共存条件でも、 Sm<sup>3+</sup>濃度の定量は可能。



## Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>共存でのDPV測定結果

11



## 粘土類イオン共存でのDPV測定結果

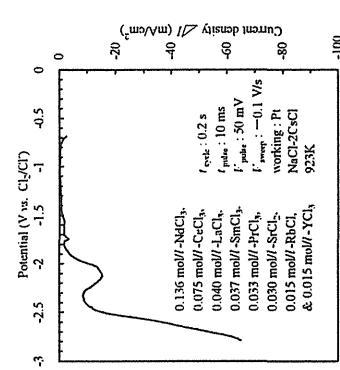
12

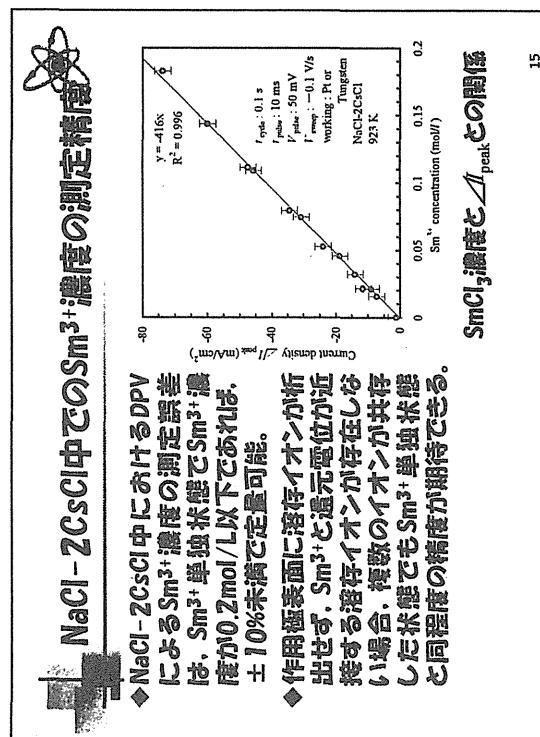
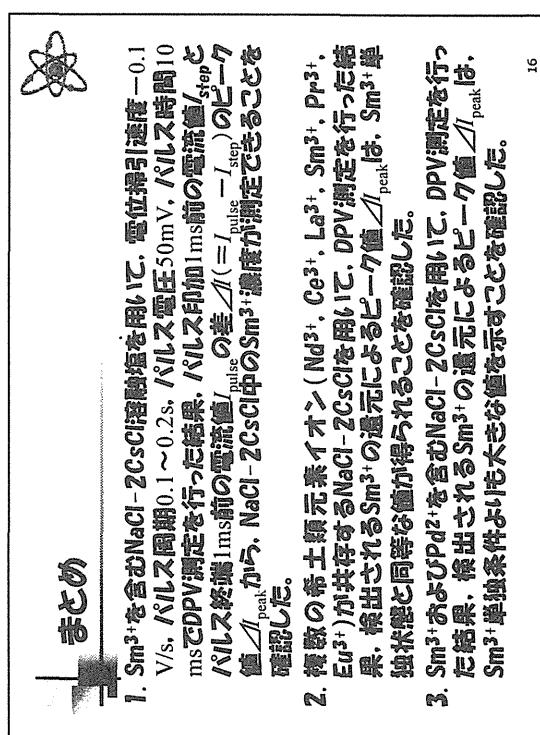
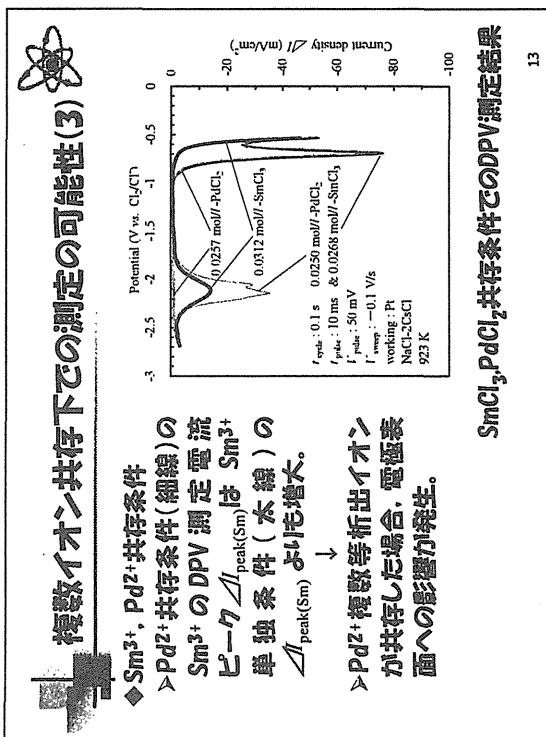
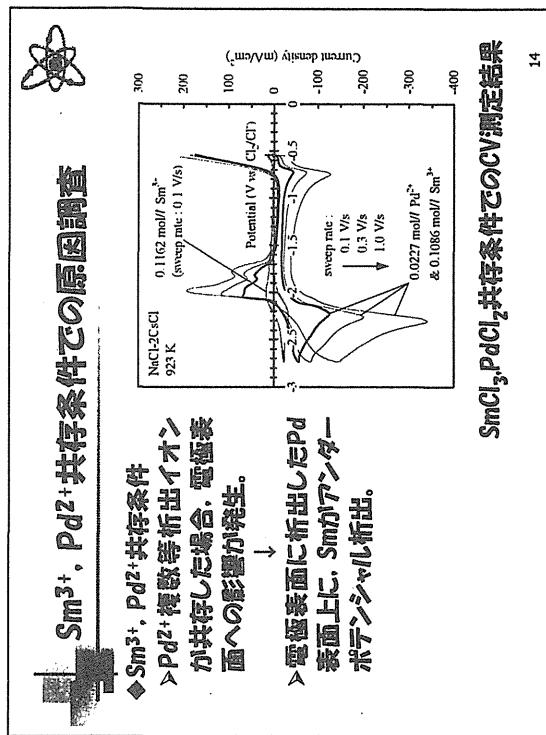
## 複数イオン共存下での測定の可能性(2)

### ◆ FPイオン共存条件

> 溶融塩再製前に溶解する希土類元素等のFPイオンが共存した条件下でも、 Sm<sup>3+</sup>の DPV 测定電流ピーカー  $\Delta I_{\text{peak(Sm)}}$  は Sm<sup>3+</sup>単独条件の  $\Delta I_{\text{peak(Sm)}}$  一致。

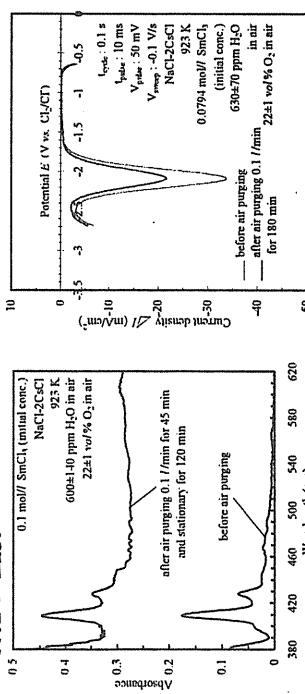
> 稀土類イオン共存条件下で Sm<sup>3+</sup>濃度の定量は可能である。





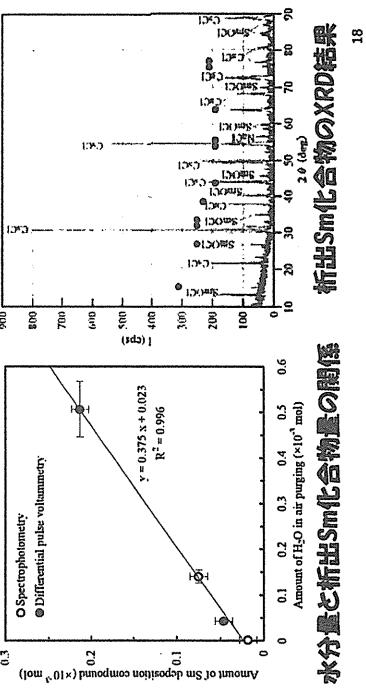
## DPVによるSm<sup>3+</sup>濃度モニタリング(1)

- ◆ SmCl<sub>3</sub>を含むNaCl-2CsCl中へ空気を吹き込み、Sm<sup>3+</sup>濃度の変化を確認。



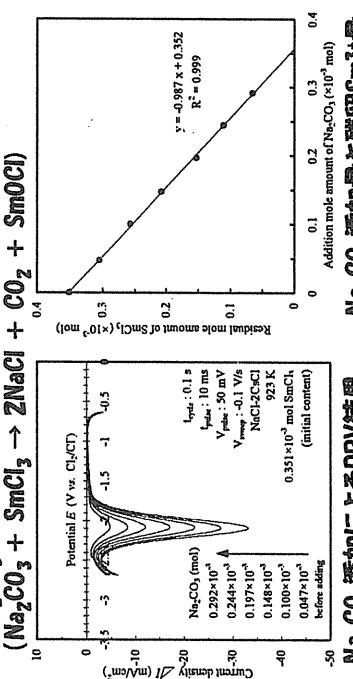
## DPVによるSm<sup>3+</sup>濃度モニタリング(2)

- ◆ 吹込み空氣に含まれる水分量が多いほど、Sm<sup>3+</sup>が減少。
- ◆ 分析したSm化合物、SmOC(オキシ塩化物)。



## DPVによるSm<sup>3+</sup>濃度モニタリング(3)

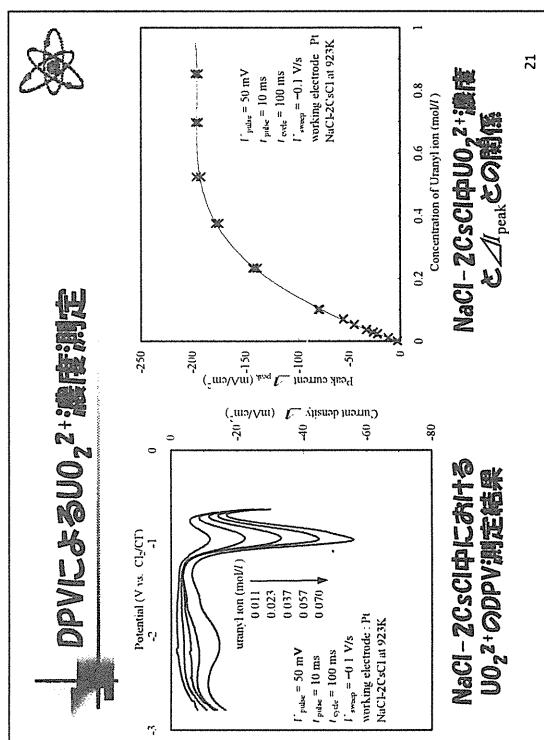
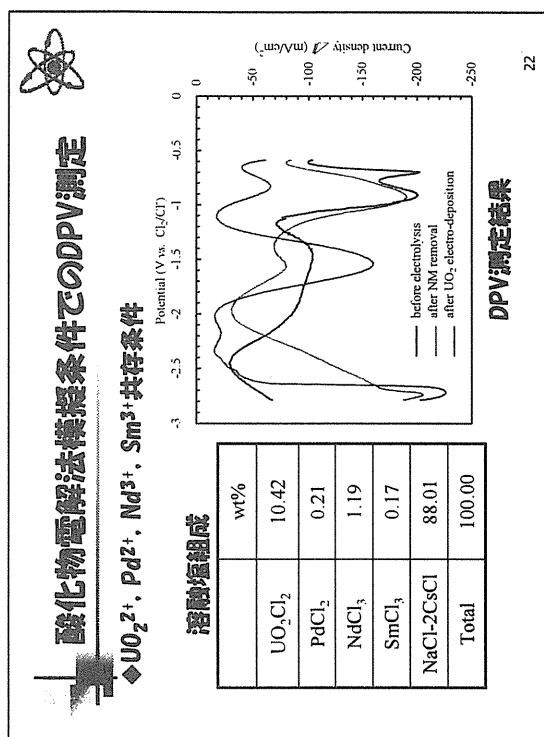
- ◆ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>添加によるSmOC生成。  
(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + SmCl<sub>3</sub> → 2NaCl + CO<sub>2</sub> + SmOC)



## 今後の計画

- ◆ DPVによる潜存イオン濃度との場測定
  - ▷ UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>濃度測定の可能性確認
  - ▷ 潜存イオン濃度の測定精度確認
- ◆ 酸化物電解法プロセス条件での確認

等々



第4回「溶融塩技術と計算シミュレーションワークショップ」  
2004年12月30日  
日本原子力研究所東海研究所

溶融  $\text{NaCl}-\text{CsCl}$  系でのプルトニウムの吸光分光測定

京大原子炉 ○自井 理、藤井俊行、上原章寛、山名 元  
サイクル機構 永井崇之、明珍宗幸

### 背景

使用済燃料の乾式処理技術開発の基礎として、溶融塩中に溶存するプルトニウムの化学形態は非常に重要な情報である。

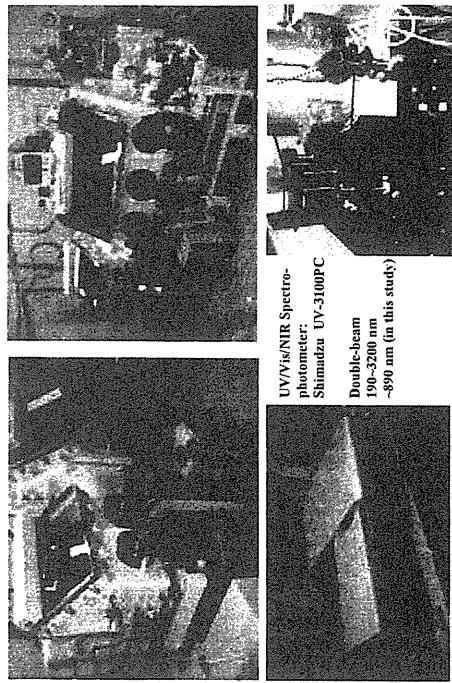
しかしながら、現在国内外において研究されている  $\text{NaCl}-\text{CsCl}$  系において、プルトニウムの吸光スペクトルは公表データがない。

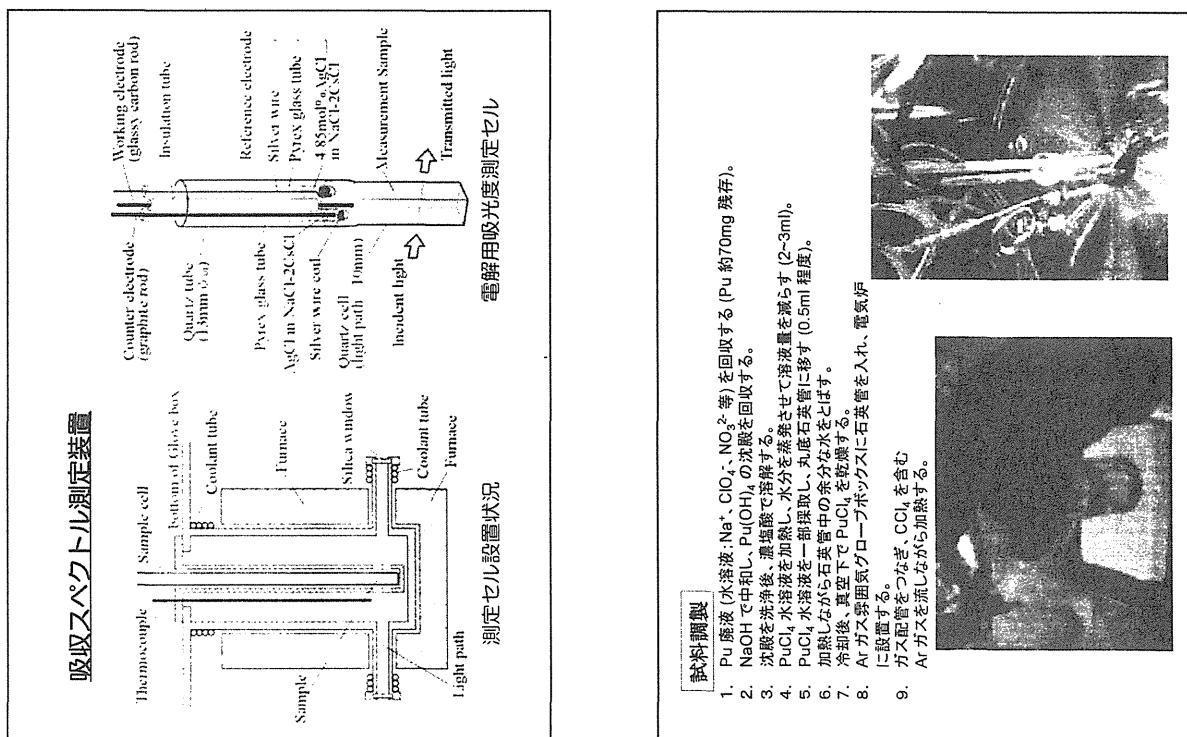
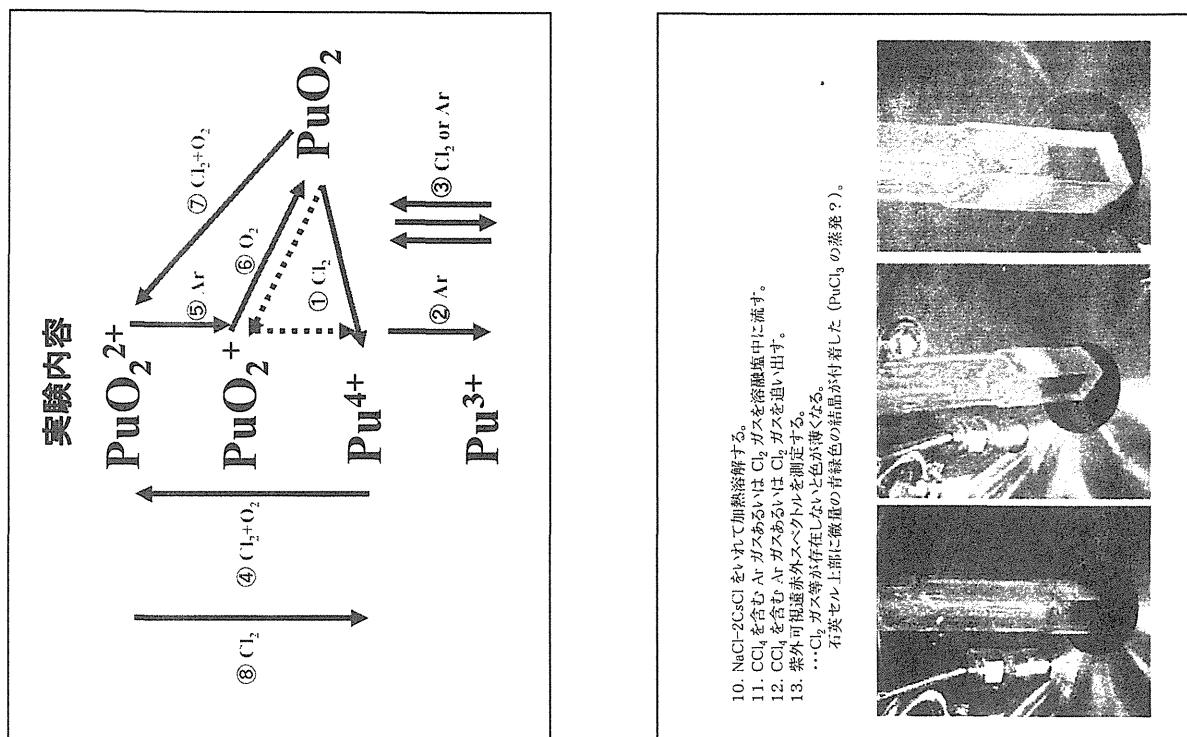
本研究では、 $\text{PuO}_2$  の塩素化溶解を試行し、 $\text{Pu}(\text{III})$ 、 $\text{Pu}(\text{IV})$ 、 $\text{Pu}(\text{V})$ 、 $\text{Pu}(\text{VI})$  の吸光スペクトルを報告する。

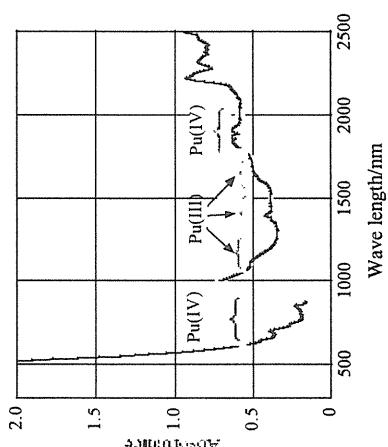
### 実験目的

- ①  $\text{PuO}_2$  を  $\text{CCl}_4$  で  $\text{PuCl}_3$  に還元後、溶融塩中で測定 ( $\text{Cl}_2$  あるいは  $\text{Ar}$  ガスにより価数の調整)
- ②  $\text{PuO}_2$  を溶融塩中で  $\text{Cl}_2$  ガスにより塩素化溶解し、 $\text{PuO}_{2+}$  のスペクトルを測定 ( $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  あるいは  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  を流し、分圧を制御して価数の調整)

### 実験装置





報告例 1  
プルトニウムの紫外可視近赤外スペクトル

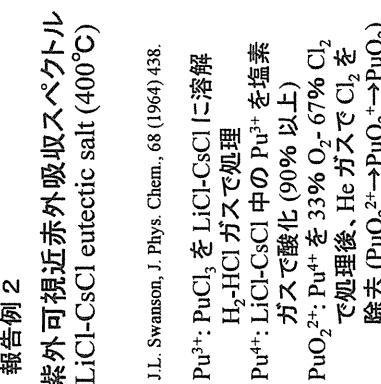
## 報告例 1



Pu(III)のスペクトル

引用文献: Yu. A. Barbanet', V. P. Kotlin, V. V. Kolin, and G. P. Chudinovskaya, Radiokhimiya, 17, 929 (1975), in Russian.

Pu(IV)のスペクトル



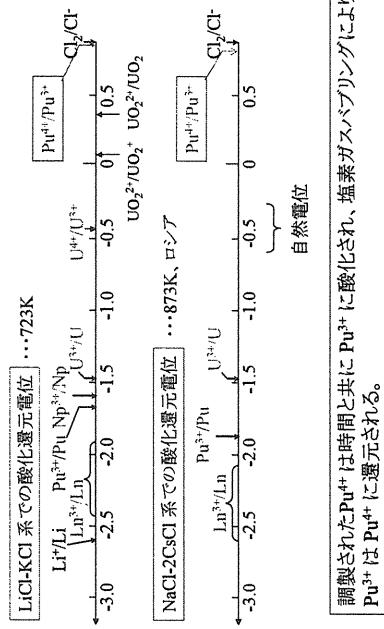
## 報告例 2

紫外可視近赤外吸収スペクトル  
LiCl-CsCl eutectic salt (400°C)

J.L. Swanson, J. Phys. Chem., 68 (1964) 438.

Pu<sup>3+</sup>: PuCl<sub>3</sub>を LiCl-CsCl に溶解  
H<sub>2</sub>-HCl ガスで処理  
Pu<sup>4+</sup>: LiCl-CsCl 中の Pu<sup>3+</sup>を塩素  
ガスで酸化 (90% 以上)  
PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>: Pu<sup>4+</sup>を 33% O<sub>2</sub>-67% Cl<sub>2</sub>  
で処理後、He ガスで Cl<sub>2</sub>を  
除去 (PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>→PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>→PuO<sub>2</sub>)

Figure 1: Absorption spectra of Plutonium in LiCl-CsCl eutectic salt at 400°C. The figure consists of two infrared spectra plots. The top plot is for Pu(IV) and the bottom plot is for Pu(III). Both plots show absorbance (A) on the y-axis (0 to 2.0) and wave length (mm) on the x-axis (500 to 2500). Arrows indicate characteristic peaks at approximately 1100 nm and 1400 nm for Pu(IV), and a peak at approximately 1800 nm for Pu(III). The bottom plot also shows a peak at approximately 1100 nm for Pu(III). The caption indicates the reference is from Radiokhimiya, 17, 929 (1975), in Russian.

報告例 2  
酸化還元電位と存在形態の関係

調製されたPu<sup>4+</sup>は時間と共にPu<sup>3+</sup>に酸化され、塩素ガス曝露により  
Pu<sup>3+</sup>はPu<sup>4+</sup>に還元される。

## 結論(1)

■Pu水溶液(堿液)からPuCl<sub>4</sub>(塩酸溶液)を調製し、乾燥した  
結晶水として、2-3分子の水は残存する可能性があり、乾燥温度及び時間に  
注意した

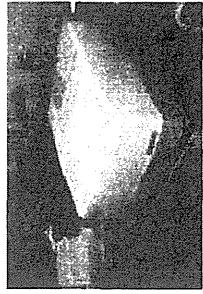
■NaCl-2CsCl中におけるPuの紫外可視近赤外吸光スペクトルを測定した

, Pu<sup>4+</sup>あるいはPu<sup>4+</sup>で存在する

■塩素ガスバーリングでPu<sup>4+</sup>となり、自然にPu<sup>3+</sup>へ変化した  
Pu<sup>4+</sup>/Pu<sup>3+</sup>の離子還元電位と塩素(Cl<sub>2</sub>/Cl)による還元との関係で変化  
ガリウム液体金属相を用いたPu<sup>3+</sup>の調製(湿式→乾式)  
↑  
〔アルミニウム酸化物の溶融塩中の塩素ガスバーリングによる溶解

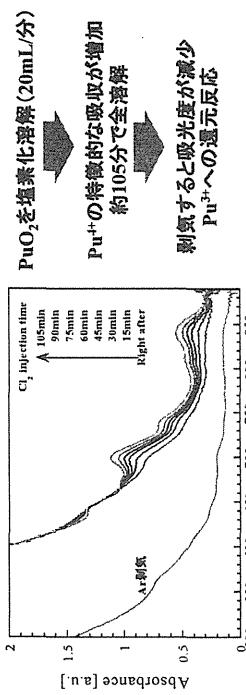
## (2) PuO<sub>2</sub>の溶融塩中の塩素化溶解

- PuO<sub>2</sub>を塩素化溶解し、紫外可視近赤外吸光スペクトルを測定
- ・回折格子が溶融塩分光セルの前にあると熱輻射の影響が大



吸光光度計：日本分光製 V-570 (改造型)  
波長範囲：190-2500nm  
光路：光ファイバ  
試薬：PuO<sub>2</sub>(20mg, NaCl-2CsCl(APL))  
温度：650°C

## PuO<sub>2</sub>の塩素化溶解



PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>ではなくPu<sup>4+</sup>が生成



Ar曝気後

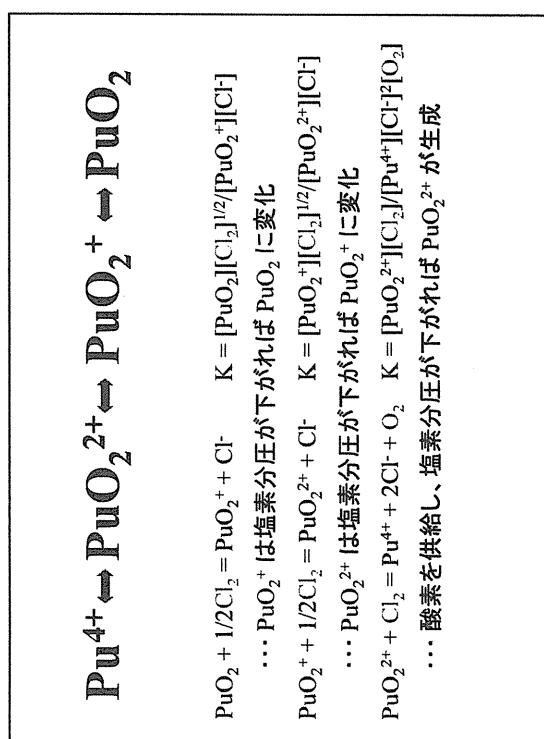
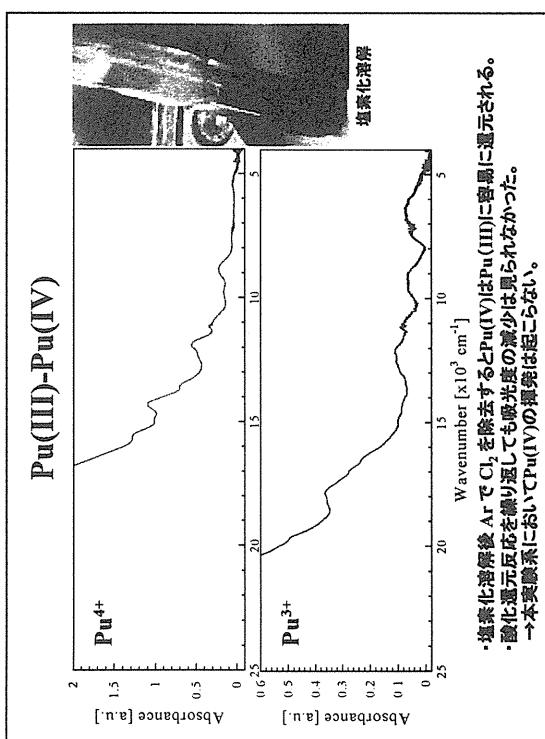
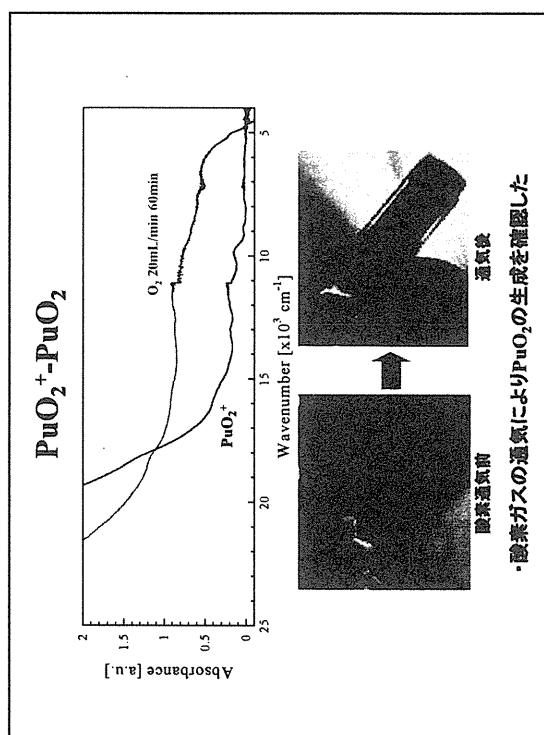
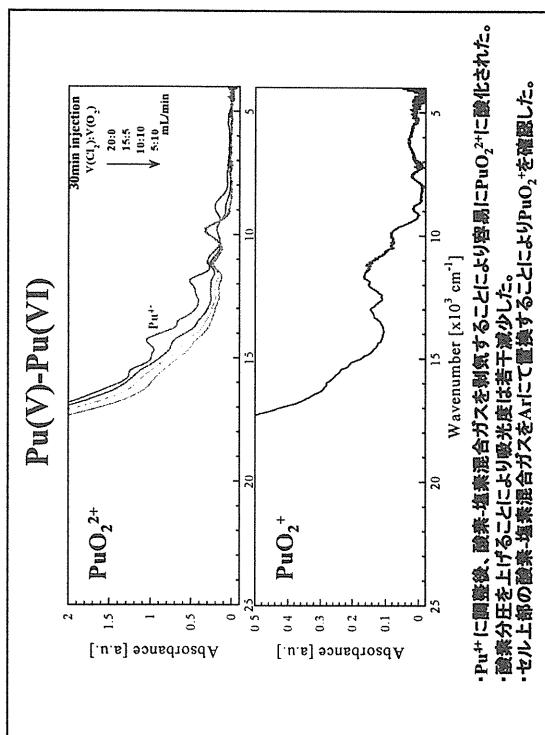
固化したNaCl-2CsCl塩

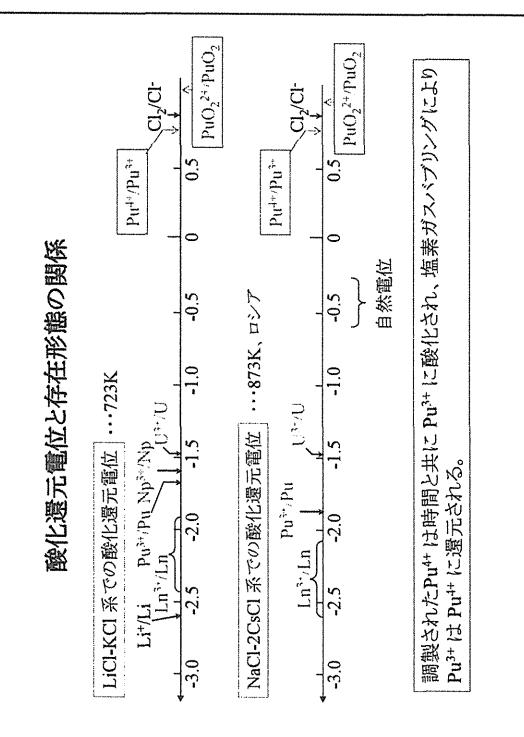
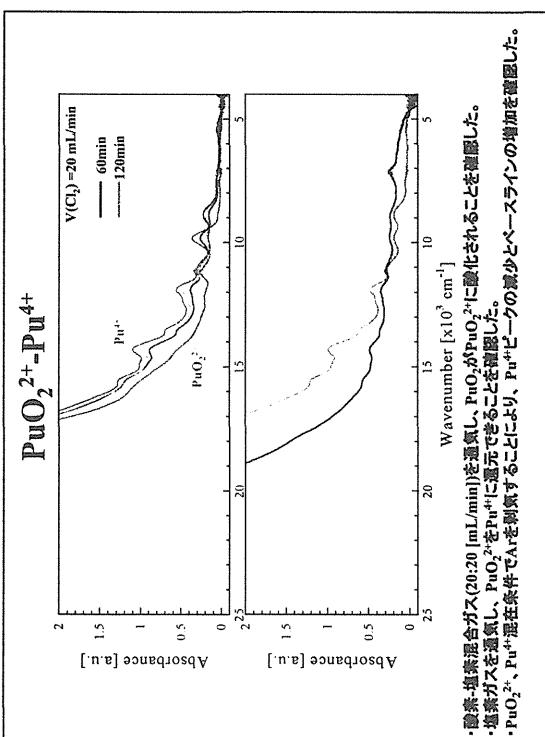
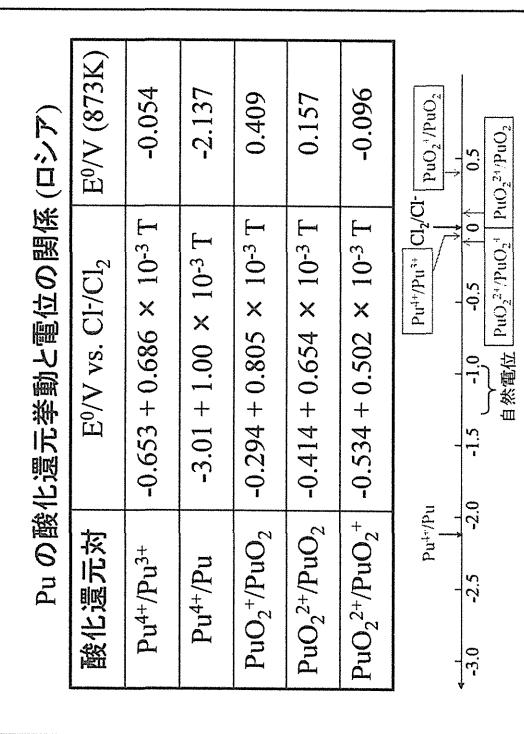
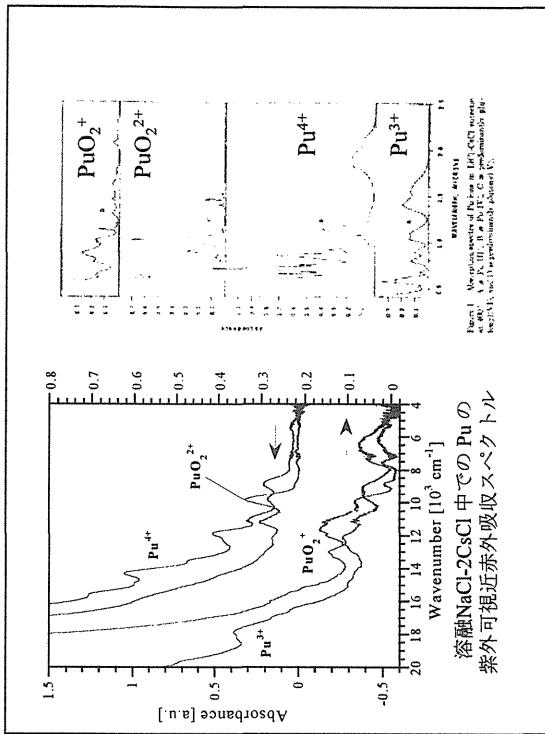
## 反応

予想： $\text{PuO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{PuO}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{Cl}^-$ )  
...  $\text{Pu}^{4+}$ に対するC(+Cl<sub>2</sub>) or CCl<sub>4</sub>が必要

実測： $\text{PuO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{Pu}^{4+} + \text{O}_2 + 2\text{Cl}^- \dots \text{Pu}^{4+}$ に変化

$\text{PuO}_2 + 1/2\text{Cl}_2 = \text{PuO}_2^+ + \text{Cl}^- \quad K = [\text{PuO}_2][\text{Cl}_2]^{1/2}/[\text{PuO}_2^+][\text{Cl}^-]$   
 $\text{PuO}_2^+ + 1/2\text{Cl}_2 = \text{PuO}_2^{2+} + \text{Cl}^- \quad K = [\text{PuO}_2^+][\text{Cl}_2]^{1/2}/[\text{PuO}_2^{2+}][\text{Cl}^-]$   
 $\text{PuO}_2^{2+} + \text{Cl}_2 = \text{Pu}^{4+} + 2\text{Cl}^- + \text{O}_2 \quad K = [\text{PuO}_2^{2+}][\text{Cl}_2]/[\text{Pu}^{4+}][\text{Cl}^-]^2[\text{O}_2]$   
... 酸素がなく塩素が供給され続いているので  $\text{Pu}^{4+}$  が生成





## 結論(2)

- ・NaCl-2CsCl系における、 $\text{PuO}_2$ の塩素化溶解実験を行い、溶存種が  $\text{Pu}(\text{IV})$  であることを確認した。
- ・溶存している塩素を Ar によって追い出し、 $\text{Pu}(\text{IV})$  は容易に  $\text{Pu}(\text{III})$  になることおよび溶存している  $\text{Pu}(\text{III})$  の揮発はほとんど起こらないことを確認した。
- ・酸素-塩素混合ガスを用いて  $\text{Pu}(\text{IV})$  を  $\text{Pu}(\text{V})$  に酸化し、溶存種が  $\text{PuO}_2^{2+}$  であることを確認した。
- ・溶存している塩素を Ar によって追い出すと、 $\text{Pu}(\text{V})$  が支配的にになることを確認した。
- ・ $\text{Pu}(\text{II})$ 、 $\text{Pu}(\text{IV})$ 、 $\text{Pu}(\text{V})$ 、 $\text{Pu}(\text{VI})$  間の酸化還元反応の可逆性を確認した。

JNC

**FBRサイクルの実用化戦略調査研究  
における  
先進再処理技術の中間評価について**

平成16年12月20日

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 再処理システムグループ  
佐藤浩司

報告内容

**FSの目的と検討体制**

21世紀の社会ニーズに適合した重要なエネルギー供給源として、  
FBRサイクル技術の特長\*を活かした実用化像を明確にし、その  
技術体系を2015年頃までに整備する。  
\* 中性子の利用効率が高く、不燃物を含むブリードガス等を燃料として利用可能

目的

**FSの全体計画(展開)**

中間取りまとめ  
Q&R  
・国際評議会委員会  
・第三者評議会  
C&R  
2003年度以降～  
◆概念設計研究  
◆実機試験による  
◆工学化技術開発  
◆実用化技術開発  
◆実証炉の基本設計

**FSフェーズⅡ**  
(2001～2005年度)  
◆候補概念の成立性確認の  
ための技術開発  
◆高開化燃焼(複数)概念の  
明確化  
◆研究開発計画の立案

**FSフェーズⅠ**  
(1999～2000年度)  
◆開発(構成)目標の  
既定  
◆多様な選択肢を  
幅広く比較・評価

**JNC**

競争力のある  
FBRサイクルシステム  
の  
技術体系の提示  
(2015年度)

**フェーズⅡに朝倉される成果**

- ・概念設計研究に基づくシステム概念の  
構築
- ・既定を裏打ちする実験的成果
- ・実用化技術開発の概念評価
- ・施設利用計画  
・研究開発計画

**フェーズⅢに朝倉される成果**

- ・概念設計研究に基づくシステム概念の  
構築
- ・既定を裏打ちする実験的成果
- ・実用化技術開発の概念評価
- ・施設利用計画  
・研究開発計画

◆国内関係機関との連携  
◆国際協力

## FSフェーズⅡでの検討対象技術

JNC

・MOX燃料	・複合物燃料、金属性燃料
・新規燃料	・高燃焼度、低除ガス、TRU含本燃科
・Na冷却炉(大型、中型モジュール炉)	
・He-CO <sub>2</sub> 冷却炉中型モジュール炉	
・ガス冷却炉(He, CO <sub>2</sub> 冷却炉 ⇒ He冷却炉)	
・水冷炉	
・小型炉(Na炉、Pb-B炉)	
【再処理】	・混式法：先進混式法、超臨界直接抽出法 ・乾式法：酸化物電解法、金属電解法 (ワッピング法)
【燃料製造】	・簡素化バウツト法 ・張動ガラス法(スフェアーバック、ババイシック) ・液槽融解法 ・懸浮融解法
【FBRシステム】	・燃料サイクルシステム

4

## FSフェーズⅡの開発目標

JNC

① 安全性	■ 軽水炉燃焼炉の特徴(化学的活性度、毒性が、安全に対するリスクが比べて十分小さい、炉心崩壊に対する事象の発生を防止するとともに、その発生を仮定しても燃料サイクルシステム、臨界安全、削減機能の確保)
② 経済性	■ 併用するエネルギー源と比肩する燃費率の確保 ■ 世界に適用するコスト競争力の確保 ■ 一括炉設置、運転保守および運営費による経済性
③ 運営省荷低減性	■ 運転保守および運営費による経済性
④ 資源有効利用性	■ 他の中性子燃素を活用、種類例に核燃料生産 ■ エネルギー、資源としての多様なニーズへの対応 ■ 水素供給、海水淡化、熱供給、分離膜等
⑤ 核拠点低減性	■ 核物質防護および保護措置への負荷低減(燃料炉内にアルミニウムが液体で存在しないこと等) ■ 核不拠点制度の適用の効率化(漏洩保守・監視、自動化技術)

5

## FSフェーズⅡの主な設計要求

JNC

FBRシステム(基幹電源)	燃料サイクルシステム
・安全性	・軽水炉燃焼炉、毒性が低い 炉心崩壊に対する安全性 ・発電出力：4.04 GWe
・発電量	・資本費(電気費+燃料サイクル費)
・初期投資	・2万円/kWh
・運転許可時間	・15ヶ月以上
・建設工期間	・目標として、大型炉4ヶ月、中型 セミリニアリティ6ヶ月
・燃耗性能	・低燃耗燃料を前提に、LFR技術実証 を経たうえで、燃耗1.0%以上
・運転性能	・LFRの回収率：98%以上(サイクル全体として) 目標として、99.9%
・TEC燃費	・運転許可時間以下 燃料燃焼料を前提に、FBR燃料 リサイクルおよび基幹電源(他用炉 燃料を廃炉したあたり)を考慮 ・FBR燃費 ・燃費指標
・FBR燃費	・運転許可時間以下 燃料燃焼料を前提に、FBR燃料 リサイクルおよび基幹電源(他用炉 燃料を廃炉したあたり)を考慮 ・FBR燃費 ・燃費指標

6

技術要求	ナトリウム炉			MOX			He炉			Pb-B炉		
	1.500MWe	1.24MWe	金屬	高出口 質量型 <sup>①</sup>	低出口 質量型 <sup>②</sup>	金屬	1.01MWe	1.24MWe	金屬化物	710MWe	1.356MWe	MOX
炉心平均	150MW/m以上	116	149	153	146	119	119	119	157	159	88	
炉心平均	600W/m以上	63	110	72	146	58	80	105	143	45		
過熱蒸気温度	187.5°C以上	18	26	20	28	20	19	18	18	18		
出口温度	7°C	550	550	505	550	850	850	850	445	445	267	
能力建築	%	42	42	40	42	47	47	38	38	35		
増殖比	1.0~1.2周	1.16	1.04	1.03	1.17	1.03	1.15	1.04	1.03	1.03		
初期炉内供給時間	年	46	-	39	-	73	-	48	-	300年以上		
初期炉内供給時間	年	4.4	6.9	4.0	6.9	9.6	9.6	5.8	5.6	11		
初期炉内供給時間	20万t/MWe	以降	91			110		106		100個以上		
再燃炉回収炉材	-			高濃度回収燃料燃料供給体 (回収炉内に高濃度 燃料供給体を設置)						燃炉中 (回収炉内に高濃度 燃料供給体を設置)		

\*1 基幹炉の基幹機を除く炉内燃焼炉を意味した記号。  
\*2 燃料サイクル炉の炉内燃焼炉を意味した記号。\*3 燃料サイクル炉の炉内燃焼炉を意味した記号。  
\*4 燃料サイクル炉の炉内燃焼炉を意味した記号。

7

## フェーズⅡの中間取りまとめにおけるFBRシステムの技術総括 JNC

	ナトリウム 冷却炉	鉛スマス 冷却炉	ヘリウムガス 冷却炉	水冷炉炉
概念図				
評価	経済性や炉心性能に関する技術的・経済的能力を有する。ナノレベルの炉心性能を達成するための高い技術実績がある。	重水炉燃料と組み合せるために、ナノレベルの炉心性能を達成するための高い技術実績がある。	炉心性能に対する高い信頼性が期待される。	炉心性能に対する高い信頼性が期待される。
技術 総括	(液化物ペレット燃料) ユーザーにとって扱い易い易燃性のあるシステムとするための技術開発等の基礎的研究者による技術開発が必要。	(液化物ペレット燃料) 炉心性能に対する高い信頼性を有する。燃料技術、耐久性材料開発等の基礎的研究者による技術開発が必要。	(液化物ペレット燃料) 炉心性能に対する高い信頼性を有する。燃料技術、耐久性材料開発等の基礎的研究者による技術開発が必要。	(液化物ペレット燃料) 炉心性能に対する高い信頼性を有する。燃料技術、耐久性材料開発等の基礎的研究者による技術開発が必要。

8

## フェーズⅡで検討対象とした先進再処理技術

先進 再処理	対象技術	燃料形態		MOX	塗化物	金属
		湿式	乾式			
	先進湿式法 (NEXT法*) MA回収 (SETEICS→抽出+クロマト)	◎	○	○	—	
	超臨界直接抽出法	◎	—	—	—	
	酸化物電解法	◎	—	—	—	
	金属電解法	◎	○	◎	—	
	ツバ化物揮発法	△	△	—	—	

\* NEXT: New Extraction System for TRU Recovery  
 ◎: 重点的に検討、○: 検討、△: 必要に応じて再評価

\* NEXT: New Extraction System for TRU Recovery 9

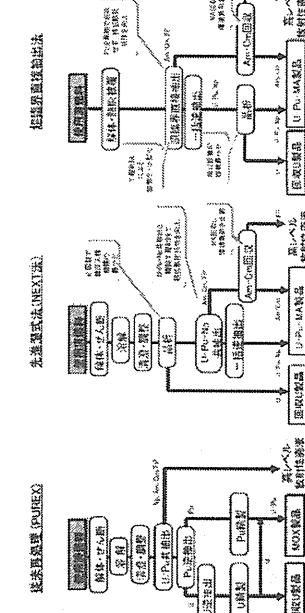
## リファレンス設計における設計条件・基本仕様 JNC

- 处理対象炉心・燃料 :
  - 1500 kW<sub>e</sub>級FBR、均質2錠或3錠
  - 取り出し炉心平均燃焼度 15万MWd/t
  - 増殖比 1.2 (\*)
  - 冷却期間 炉取出し後4年
  - プラント稼働率 : 200日／年
- 基準プラント処理容量: 200 THM／年(湿式)
- 製品純度: FP混入率 1.2 wt%以上
- 燃料サイクル費 (再処理+燃料製造、廃止措置費含む) : 0.8円/kWh以下 (内、再処理分の費用 0.5円/kWh以下を目標とし、輸送、廃棄物処分等の経費は上記費用とは別途に+0.3円/kWh)

## JNC

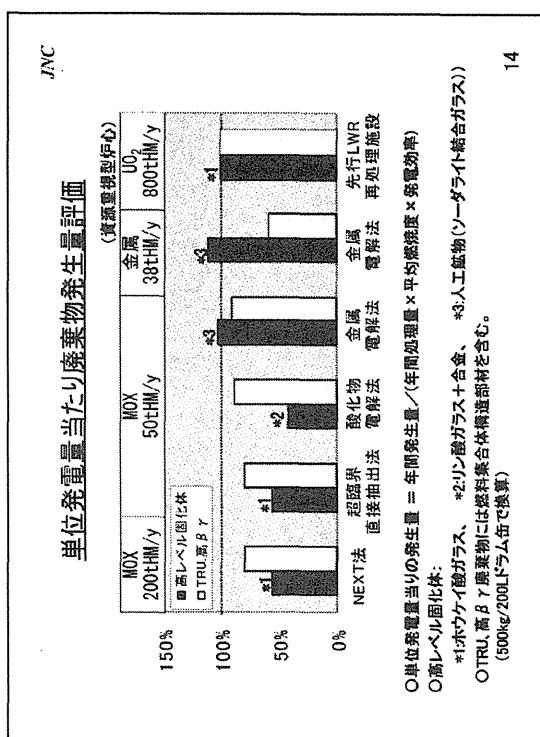
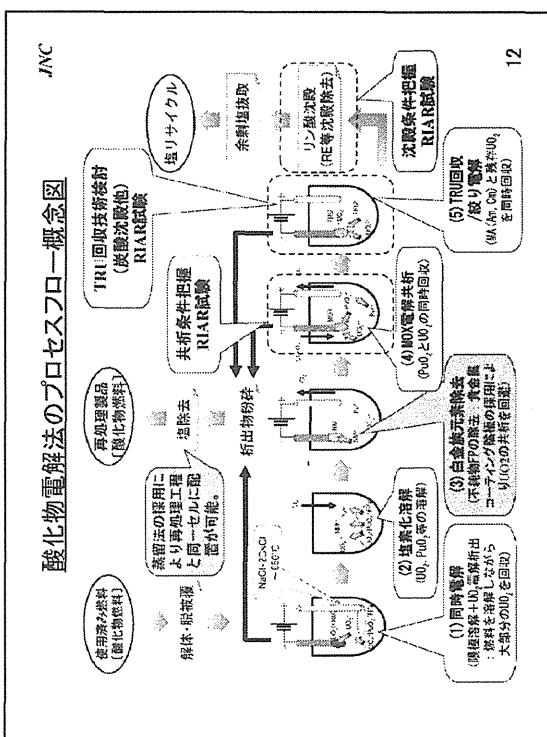
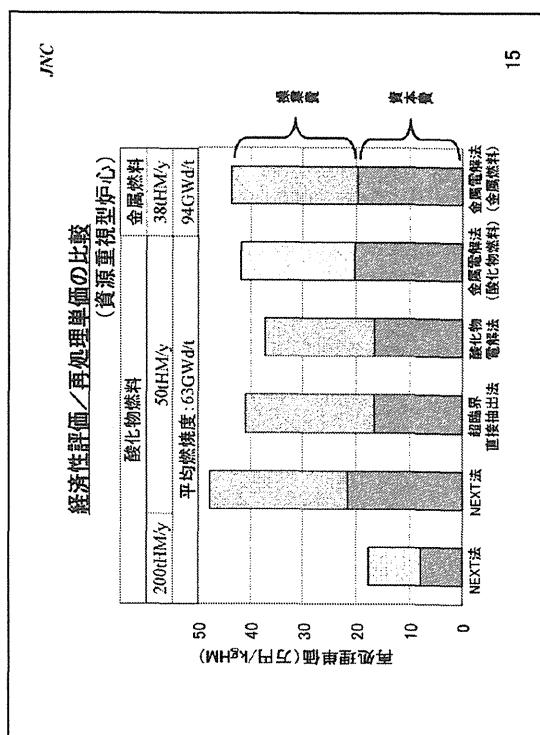
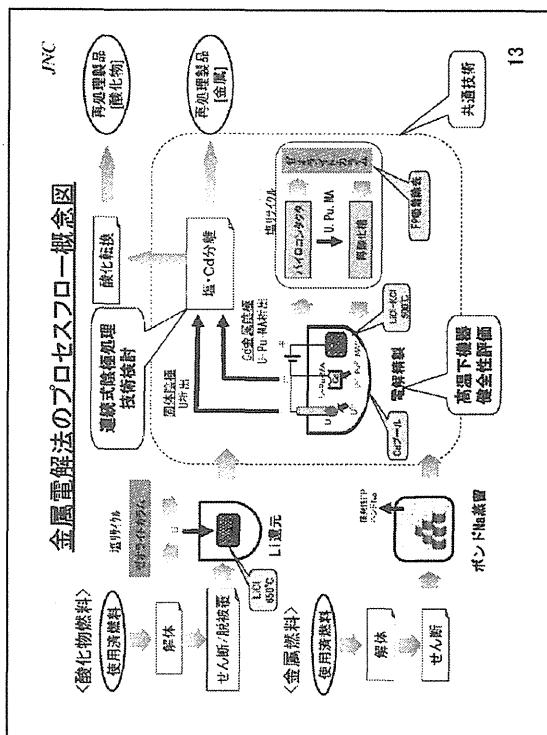
## JNC

## 先進湿式再処理技術と従来型PUREX法



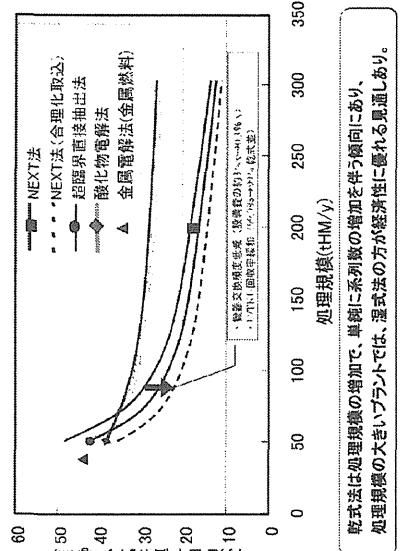
11

先進湿式法(NEXT)  
 従来型PUREX



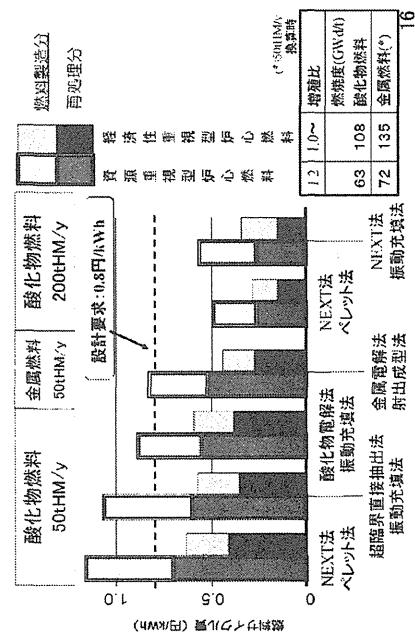
JNC

## 再処理単価の処理規模に対する依存性の評価



JNC

## 経済性評価／サイクル費(再処理十燃料製造)の比較



JNC

## 主要な開発課題（乾式再処理法）

項目	酸化物電解法	金属電解法
前処理工程	・使用済燃料保持技術の開発(リサイクル技術) ・乾燥設備の構造回復技術(粉体化) ・脱液槽のハーフ分離・洗浄技術の開発	・金属燃焼炉の開発 ・酸化物燃焼炉の開発
プロセス開発	・MA回収工程の小分け技術の最適化 ・高金属濃度を達成する溶解操作条件の最適化検討 ・燃料料を粉体化・短尺化せん断による処理高濃度化検討	・MOX共析他におけるプロセス技術の最適化 ・高濃度化及び電解液濃度増加による溶解操作技術の開発 ・強酸ガス貯蔵技術の開発 ・電解プロセスミュレーション技術の開発
MA回収工程	・MA回収技術の実証実験(焼却電解or燃焼法)	
崩壊処理工程	・リソリューション技術の最適化検討 ・放射性廃物回収技術の開発	・セカンドライトの燃焼吸収性能評定
溶解技術開発	・リソリューション技術の最適化評価	・人工試験装置による分離用性評価
安全設計	・実用化に向けた新設設計等の具体化	・電解槽における質量管理と化学形態管理
シミュレーション	・(ノン)質量管理技術のシミュレーション技術の評価	・供用した施設管理システムの開発
計量管理	・測定技術の評価	
△マテリヤル技術	・自動運転・定期保守技術の開発	・運転の改善技術開発
分析技術	・溶融等分析技術の高度化促進化	

JNC

## 主要な開発課題（先進湿式再処理法）

項目	NEXT法	超臨界直接抽出法
前処理工程	・使用済燃料保持技術の開発(リサイクル技術) ・乾燥設備の構造回復技術(粉体化) ・脱液槽のハーフ分離・洗浄技術の開発	
プロセス開発	・溶媒工程における溶解操作条件の最適化 ・燃料料を粉体化・短尺化せん断による処理高濃度化検討	
MA回収工程	・MA回収工程の最適化 ・抽出クロマトライターにおける ・抽出剤の選定 ・フローザートの選定 ・機器開発、実験	・MA回収工程における溶解操作(高圧溶解器としての対応を含む) ・抽出剤の選定 ・溶解操作(高圧溶解器としての対応を含む) ・溶解操作(高圧溶解器としての対応を含む)
溶解工程	・溶液処理・固体燃素物処理工場の最小化 ・崩壊二極化処理の実証	
システム	・入/出量・質量管理技術のサンプリング代替技術等の評価 ・溶解性計量管理技術の構築のためのNTRシステム等の具体化	
マテリヤル技術	・粉末燃素料粉、溶解性	

## 先進湿式再処理技術見通しと今後の進め方

JNC

## NEXT法

- これまでの豊富な実績があり、基本プロセスの技術的成立性も高く、晶析工程を中心とした前処理工程の最適化、MA回収技術（抽出クロマトグラフィ）に関する技術開発等の課題はあるものの、比較的早期に実用化が可能と期待される。
- スケールアップ効果が顕著で大規模処理で高い経済性を有する。
- 最新データを反映した運転操作条件の見直しを行い、主工程の最適化等を図ったシステムを構築する。
- 軽水炉から高速炉への移行期への適用性の検討を進める。

## 超臨界直接抽出法

- 先進湿式法の更なる経済性向上を図れる可能性がある。
- 確実な見通しを得る為にはより一層の基礎データ充足が必要であり、基礎研究の進展に伴い得られるデータを適時設計に反映すると共に、機器設備等を具体化していく事で、期待される経済性向上等の可能性を明らかにしていく。

20

## 乾式再処理技術見通しと今後の進め方

JNC

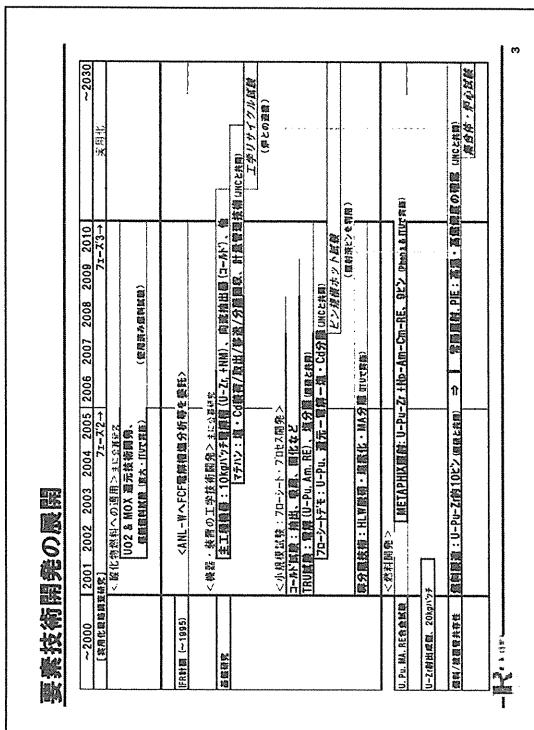
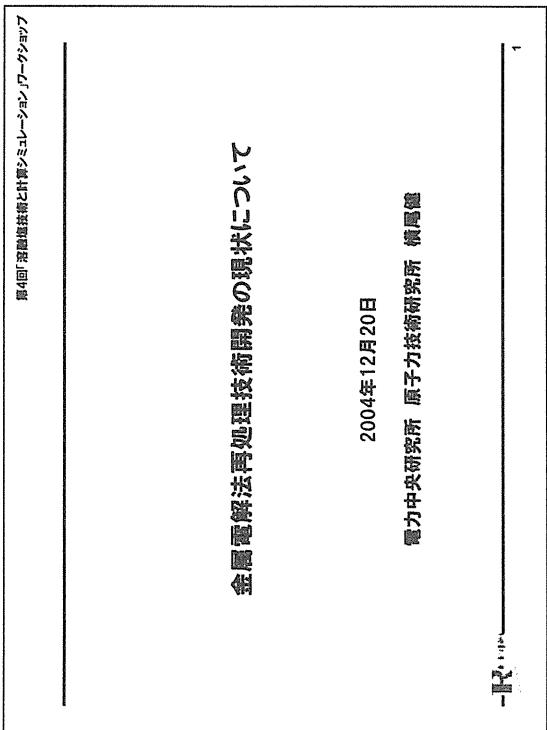
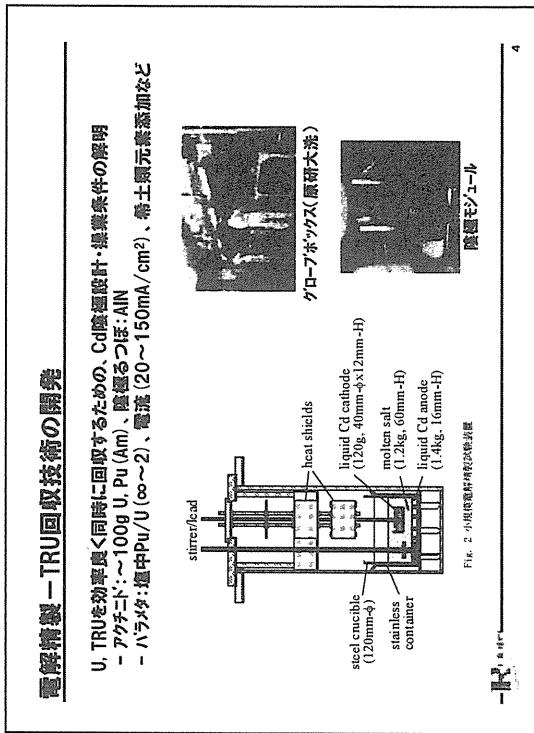
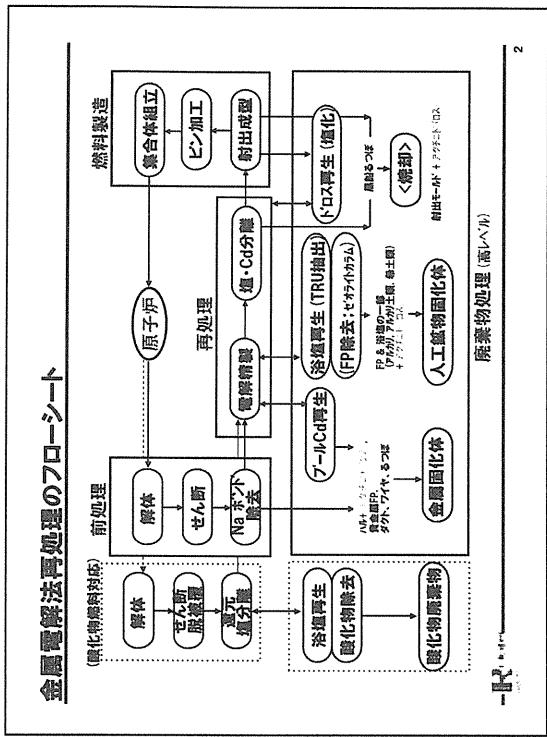
## 酸化物電解法

- 再処理で回収した顆粒をそのまま振動充填燃料として使える等、工程の簡素化により経済性向上が図れる可能性はあるが、MA回収技術等の技術的成立性に関する不確定要素が残っている。
- より一層の基礎データ充足が必要であり、基礎研究の進展に合わせて一部プロセスの再検討を行い、技術的成立性に関する見通しを明らかなものにする。

## 金属電解法

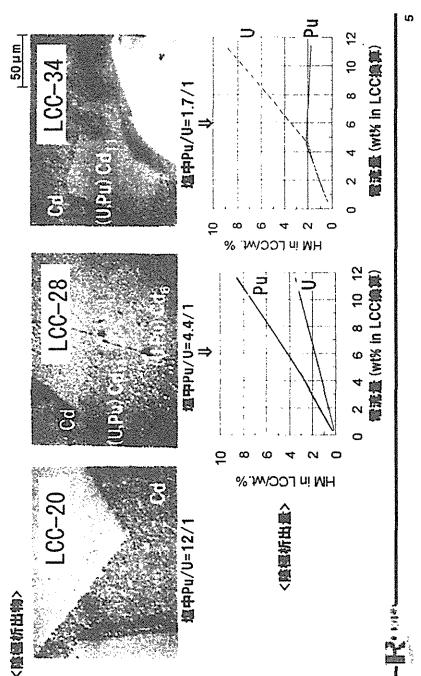
- 金属燃料に対しては、小規模でも高い経済性が期待でき、プロセスの基本的な技術的成立性も確認されている。
- 金属電解法特有の環境下での工学規模機器の具体化を進める。
- 計量管理技術、安全設計手法の確立に向けた検討、使用済燃料を用いたプロセス実証、軽水炉からの移行期の検討が必要である。
- フェーズⅠで指摘された技術懸念の確認が進み、技術的克服に向けた進歩が見られた。

21



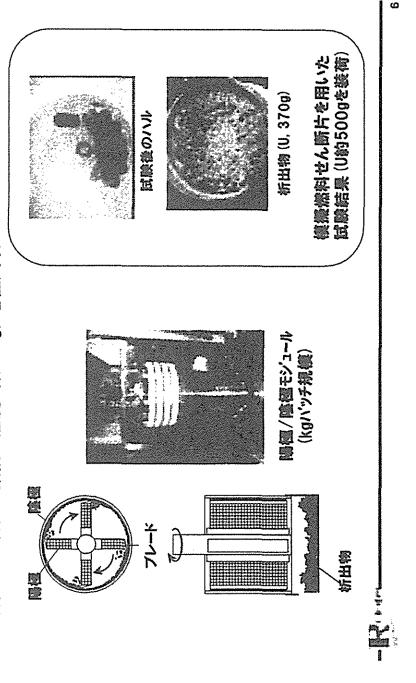
### 電解精製—TRU回収技術の開発、検証

爐中Pu/U比 <2/1では、陰極Cd膜和後にひが選択的に析出



### 電解精製—U回収技術の改良

陽極/陰極モジュール型の燃焼を開始中  
(目標: 構型燃焼の数倍の速度、數10kg/電極/日)

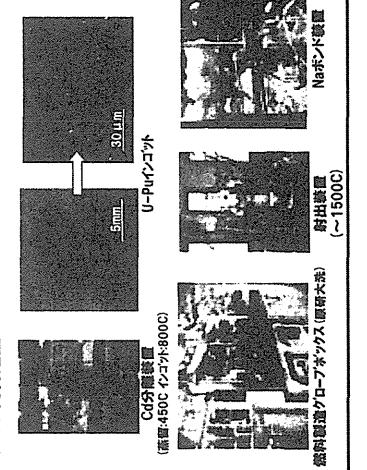


### 常温照射試験用燃料の製造

- 原料: TRU回収技術開発試験の電解精製回取物 ⇒ U-20Pu-Zr燃焼!

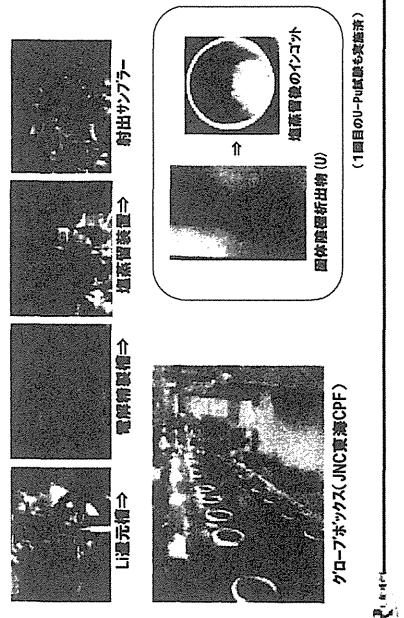
- GBX内装量: Cd分離、单スラグ射出、Naボンド、燃焼溶接

- 褐墨: QA(不純物定量)



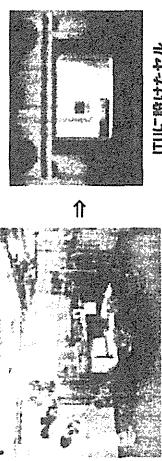
### フローシートデモ試験

各工程機器を備えた施設で、MOX⇒金屬の試験を実施中 (Pu/U=100g, U=200g規模)



### ホットセルでの試験

群分離技術開発を実施(HLW脱硝・堆素化・MA分離)、再処理技術開発も実施

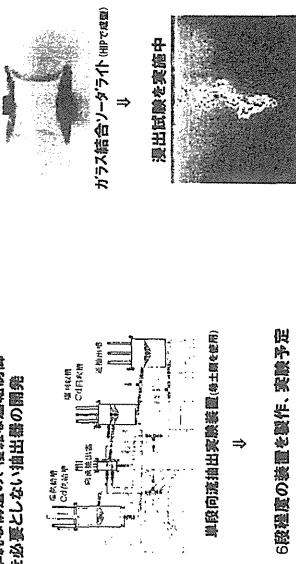


(U-Pu-Zrを用いた電解精製試験も実施)

- 12 -

### 堆処理技術開発等

○TRU抽出  
比較的難やかな操作による、複雑な構造の、複数の濃縮別擋を必要としない抽出器の開発

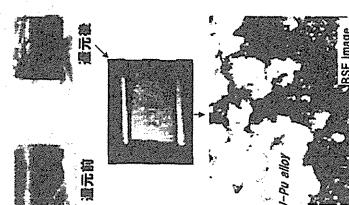


- 13 -

### Li還元技術開発

Liにより、酸化物燃料を金属に還元する手法

MOXヘレット試験 (U, Pu, Np, Am, Cm, +Ce, Nd, Sm, Ba, Pt, Mo, Zr)



$M_2O + 4Li \rightarrow M + 2Li_2O$   
Temperature: 650°C  
 $2Li_2O \rightarrow 2Li + O_2$   
還元  
還元物再生

- 14 -

### 各種元素の還元時のふるまい

Li還元時、LiCl浴中の各種元素のふるまいは以下のようになります  
(○:電中和還元結果によると)

H	Be	C	N	O	F	Ne
Li	Na	Mg	Al	Si	P	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
Rb (SP)	(Zr)	Nb	Mo	Tc	Ru	Cu
Cs (Ba) (La)	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir
F	Ra	Ac <sup>+</sup>				

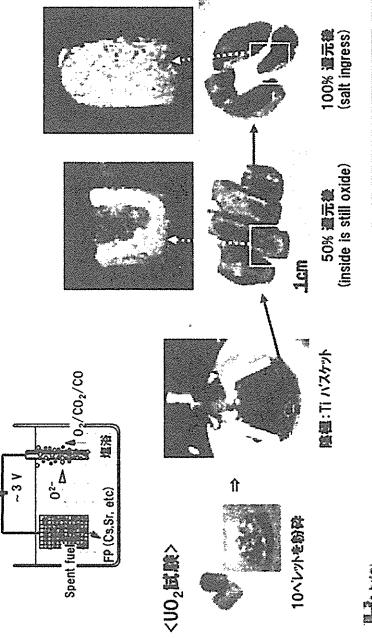
\*  $[Ce] [P]$   $[Nd] [Pm]$   $[Sm] [Eu]$   $[Gd]$   $[Dy]$   $[Ho]$   $[Er]$   $[Tm]$   $[Yb]$   $[Lu]$   
\*\*  $[Th] [Pa] [U] [Dy] [Eu] [Gd] [Dy] [Ho] [Er] [Tm] [Yb] [Lu]$

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

- 15 -

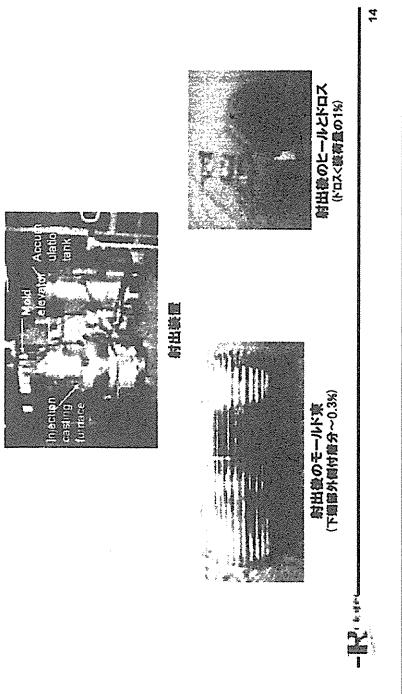
## 電解還元技術開発

酸化物燃料の還元 + 還元剤の再生を1つの槽で行う



## 燃料製造技術開発

- 20kg/パッチ U-Zr射出成形試験装置: ~400mmスラグ × ~100本/パッチ
- 精度、歩留まり向上のための技術データを取得



- 13

## 照射試験による金属燃料実用性実証

実証すべき燃料性能

項目	おらい	目標値	鈍化剤の目標
高燃焼度	サイクロ型底減	約20万MWd/t	約20万MWd/t
高出力密度	屏らシバ外化	約450W/cm <sup>2</sup>	約450W/cm <sup>2</sup>
高温化	燃焼率向上(>40%)	被覆管温度≤650°C	被覆管温度≤675°C
マイナーアクシード変換	環境負荷性減	数%/年	金属の7~8倍速度

各照射試験の概要	ANL照射条件	常陽照射計画	Phenix照射計画
目的(実験項目)	高燃焼度、高線出力	高燃焼度	マイナーアクシード変換
組成	U-Pu-Zr	U-Pu-(MA (RE)-Zr)	U-Pu-(MA (RE)-Zr)
手法	射出成型	射出成型	アーキ溶解
バン数	約600本	約10本	9本
被覆管最高温度	600 °C以下	約650 °C以上	約550 °C以下
最大燃焼度	約20万MWd/t	約20万MWd/t	約10万MWd/t
出力燃焼度	450 ~ 500 W/cm	約500 W/cm	約350 W/cm
時間	実験済 (~95)	燃焼: 03' ~ 06'	燃焼: (~94)
		圧縮: 07' ~ 15'	圧縮: 03' ~ 10'

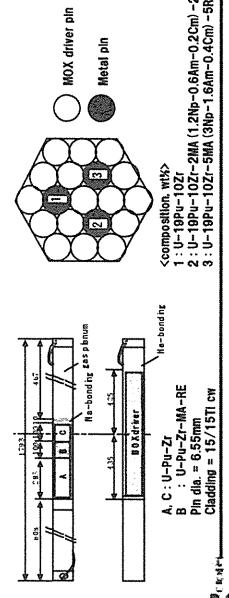
- 15

## METAPHIX - MA金属燃料照射試験

- 燃料開発、Li-U-Pu-Zr-Ma-RE 合金成型、ビン製作: TU
- 下記の集合体3体を組立、Phenix - 2003年10月原燃料開始 (当初は1995年の予定)

2.4 atk	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
7.0 atk	BN	→	PIE	→	PIE	→	PIE	PIE
11.0 atk	BN							

- 2.4at%富合体を8月に取出し → 1月からNDT・Phenix.
- 組成分析等: TUで実施予定



- 16

## 金属電解法技術開発 一まとめ

1. 達成状況
  - フローシート開発: 金属燃料サイクルについては、国内の各種小規模試験と海外での実績により、実験的かつ成立性のあるものができつつある
  - フロセス・機器開発: 各工場での主な物質の反応と動きは明らかになっており、それにもとづく、フロセス・機器の工学技術開発がある程度進んでいる

2. 今後の課題
  - フローシート改良: 実用化に向けたは、燃料の特徴、特性に良く適合したフローの開発が必要 ⇒ 照射清燃料を用いた試験やサイクル試験が不可欠
  - 工学技術開発: 機器への導入／取出や工場間の移送など、各種物質のハンドリングが重要な技術となる ⇒ マテハンの技術と工夫を開発し、これを反映したフロセス・機器設計の改良、合理化を進めていく必要あり

- 17 -

第4回「実用化検討調査研究会議シミュレーション」ワークショッショウク

## 酸化物電解法乾式廃処理技術開発の現状について

△ 内容

核燃料サイクル開発機構  
東海事業所 環境保全・研究開発センター  
先進リサイクル研究開発部

平成16年12月20日

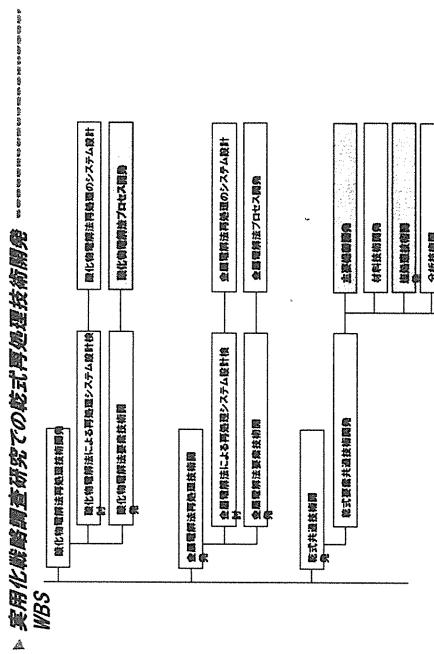
1

1. 概要(経緯、現状、課題等)
2. 工程毎の試験実施状況
3. 関連R&D
4. まとめ

2

1. 概要(経緯、現状、課題等)

1



3

4

## ► RIARプロセスと廃棄・製造実績

回 号	回路数	電解槽	電解槽 (t)	電解槽 内電極
グローブボックス装置	UO <sub>2</sub>	900	1975-1983	BR-40
ボトセル	UO <sub>2</sub> , PuO <sub>2</sub> , (U,Pu) <sub>2</sub> , (U,Pu) <sub>3</sub> , UO <sub>3</sub>	355	1983-1983	BR-40
カットセル(Gem-Hastelloy Container)	UO <sub>2</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>2</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>3</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>4</sub>	550	1983-1987	BR-40
カットセル(Gem-Hastelloy Container) （無酸素室）	UO <sub>2</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>2</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>3</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>4</sub>	120	1988-1989	BR-40
RIARにおける溶融塩電解法での燃料製造実績	UO <sub>2</sub> , PuO <sub>2</sub> , (U,Pu) <sub>2</sub> , (U,Pu) <sub>3</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>2</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>3</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>4</sub>	314	1988-1988	BR-40
RIARにおける溶融塩電解法での燃料製造実績	UO <sub>2</sub> , PuO <sub>2</sub> , (U,Pu) <sub>2</sub> , (U,Pu) <sub>3</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>2</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>3</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>4</sub>	310	1989-2000	BR-40
RIARにおける溶融塩電解法での燃料製造実績	UO <sub>2</sub> , PuO <sub>2</sub> , (U,Pu) <sub>2</sub> , (U,Pu) <sub>3</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>2</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>3</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>4</sub>	111	1989-1999	BR-40
RIARにおける溶融塩電解法での燃料製造実績	UO <sub>2</sub> , PuO <sub>2</sub> , (U,Pu) <sub>2</sub> , (U,Pu) <sub>3</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>2</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>3</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>4</sub>	270	1999-2002	BR-40
RIARにおける溶融塩電解法での燃料製造実績	UO <sub>2</sub> , PuO <sub>2</sub> , (U,Pu) <sub>2</sub> , (U,Pu) <sub>3</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>2</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>3</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>4</sub>	30	2000-2001	BR-40
RIARにおける溶融塩電解法での燃料製造実績	UO <sub>2</sub> , PuO <sub>2</sub> , (U,Pu) <sub>2</sub> , (U,Pu) <sub>3</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>2</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>3</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (U,Pu) <sub>4</sub>	5	2000-2001	BR-40

► 改良型融化物電解法プロセス

一つの電解槽において、全ての処理が可能。

回収した核物質は融化物電解槽で直接利用。

650°C程度のONCl+2CCl<sub>3</sub>溶融塩を用い、遮素ガスと遮熱ガスを適用。

[Pなど]の不純物を含まない体系では振動充填用の初期剤を作るプロセスとしてRIARで十分実績を有する。

INOX電解共析についても不純物を含まない系では効率よく行える。

使用燃料料に対する影響は大きく、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。

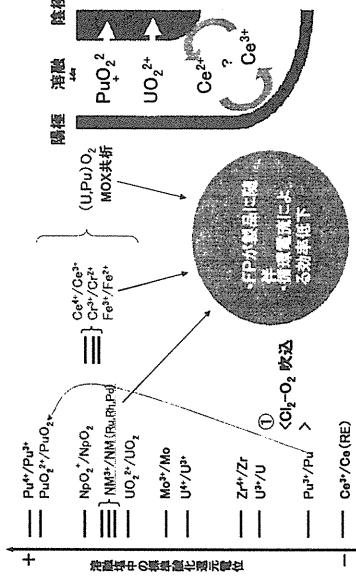
電解法／充填法の選択と対応

不純物を含む系でのMOX

燃料溶解／同種電解槽法の選択と対応

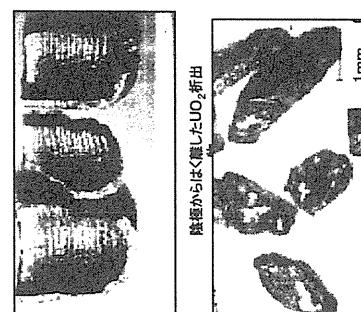
6

## ► RIAR上の主要問題



8

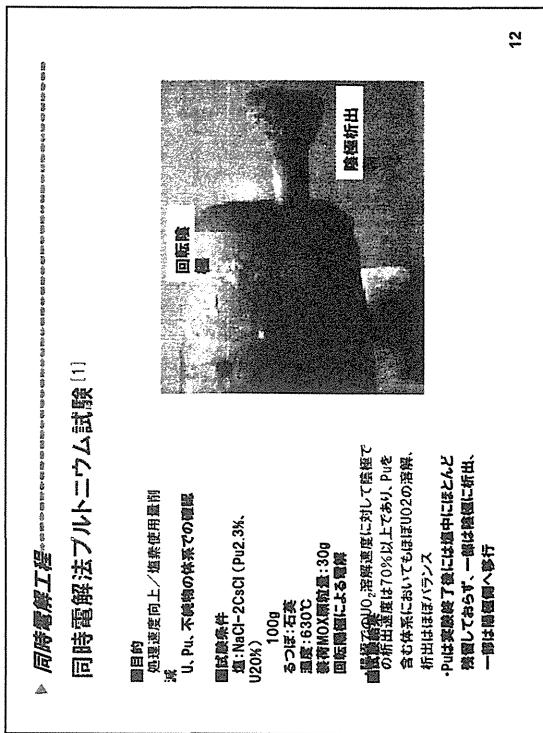
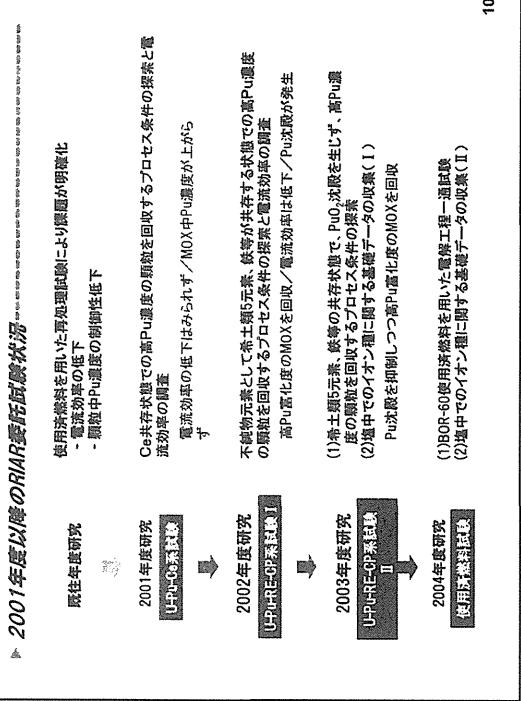
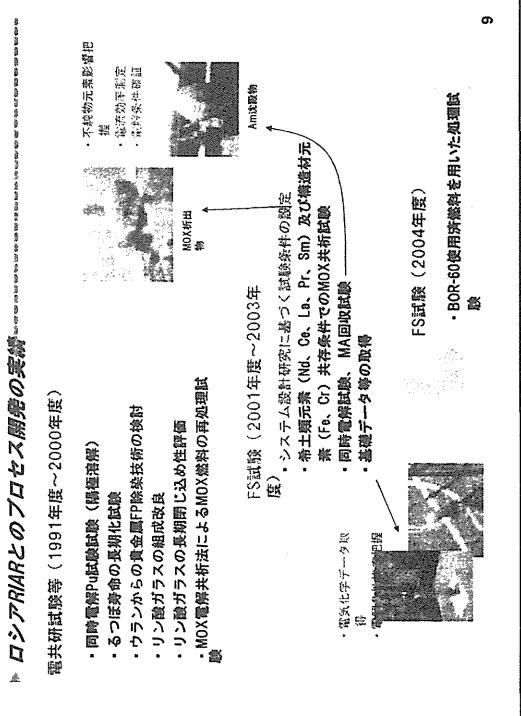
## ► 国内でのウラン試験が汎用の一例



電解槽からの鉱渣の取り出し状況  
洗浄後のUO<sub>2</sub>顆粒

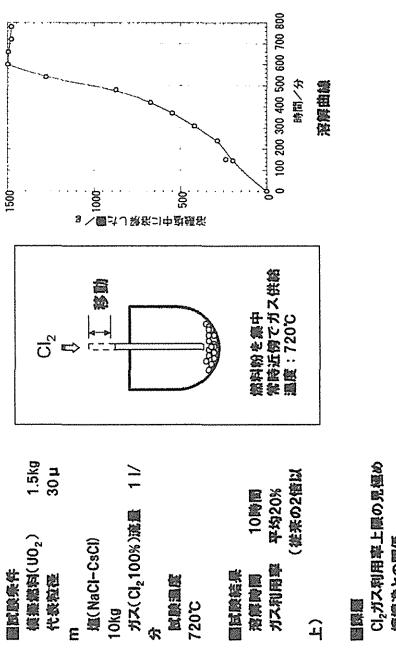


電解槽からの鉱渣の取り出し状況  
洗浄後のUO<sub>2</sub>顆粒



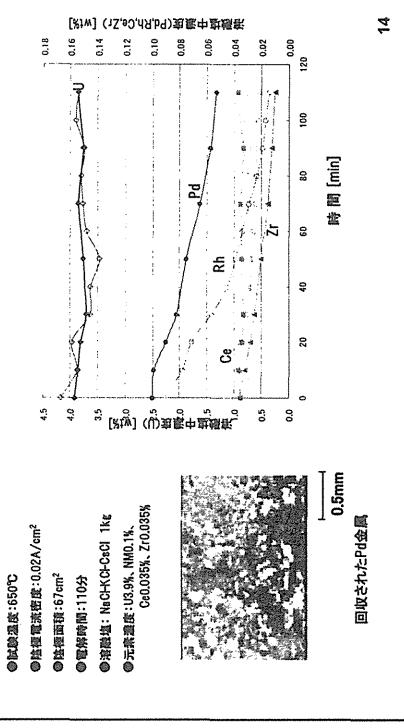
## 2. 工程毎の試験実施状況

► 燃素化溶解工  
U<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>塩素化溶解試験



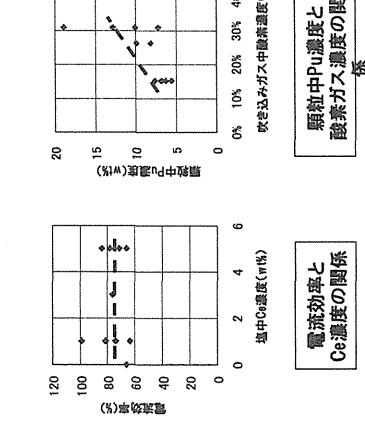
13

► 貴金属除法工  
電流密度电解法による貴金属回収試験



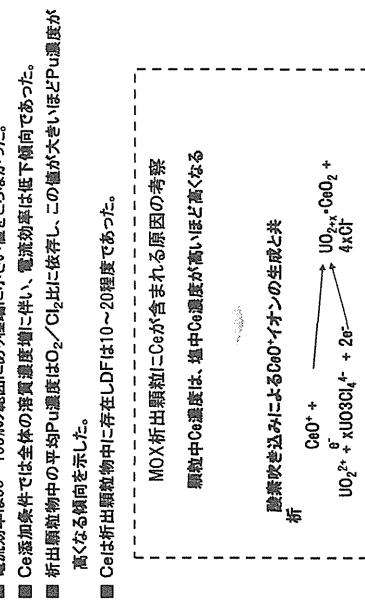
14

► MOX回収工程  
Ce添加条件でのMOX共析試験 [2]



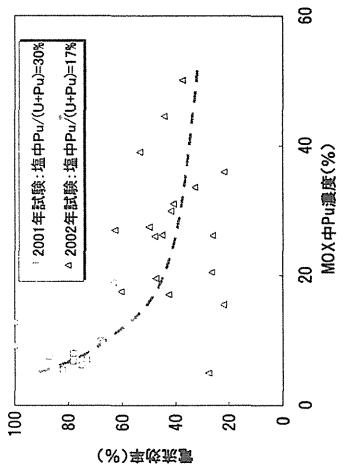
15

► MOX回収工程  
Ce添加条件でのMOX共析試験 [2]



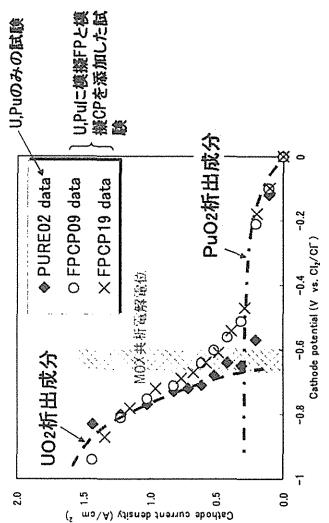
16

► MOX回収工程  
MOX共析試験での電流効率とブルトニウム濃度の関係 [2,3,4]



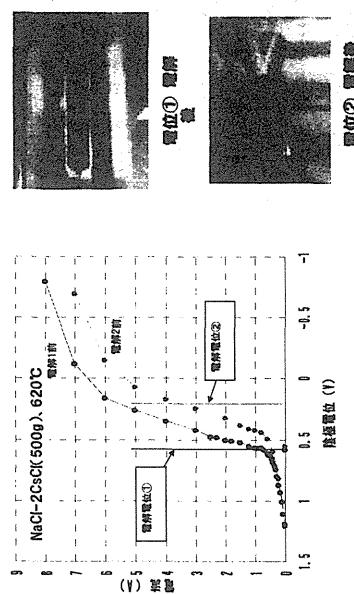
17

► MOX回収工程  
MOX電解共析試験での分極曲線測定 [4]



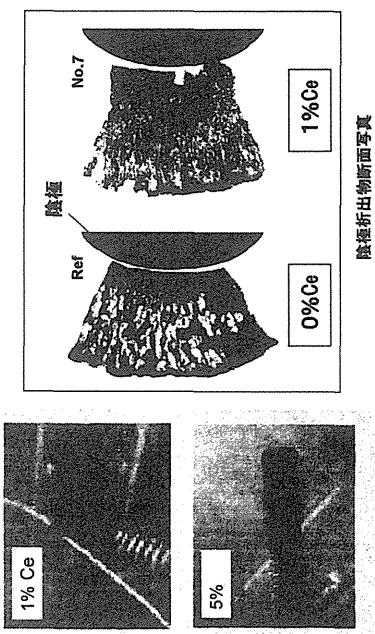
18

► MOX回収工程  
MOX共析電解時の電解電位の影響評価試験



19

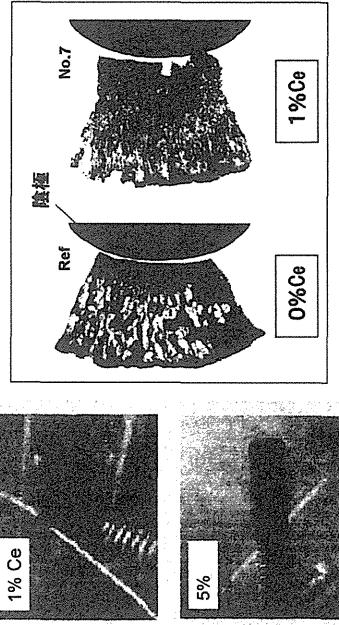
► MOX回収工程  
Ce添加条件でのMOX共析試験 [5]



20

► MOX回収工程

Ce添加条件でのMOX共析試験 [5]



21

▶ 混凝処理工程  
複数顆粒を用いた塩蒸留分離試験

試験条件  
■ 試料: HfO<sub>2</sub> 10g  
■ 塩: NaCl-CeO<sub>2</sub>, 5g  
■ 蒸留温度: 900°C  
■ 真空度: 1 Torr  
参考: 燃料中不純物Cl量  
BdR-60 50~200ppm, BN-600 10ppm  
国外のペレット仕様 25ppm

表面状態	密度	粒径(μm)	粒度分布量
滑らか	9.55	700	33
粗い	8.55	105~850	400~1000

蒸留は燃焼装置  
21

▶ MA分離工程  
炭酸沈殿法試験 [6]

目的  
MAの沈殿回収性とREとの分離性の確認

■ 試験条件  
○ 塩: NaCl-2CaCl<sub>2</sub> (200±2g/run)  
○ 試験温度: T=550°C  
○ 空気: Ar  
○ アクチニウム: Am, Cm(trace), Pu  
○ 希土類元素: Nd, Sm, Ce, La, Pr  
(3:2:1:1)  
○ RE: Ym比=7, 1  
○ 初期Am濃度をパラメータに計6回の沈殿  
■ 沈殿操作  
2段階での沈殿操作を実施  
(1) Ym98%以上の回収(沈殿物1)  
(2) 焙烧REの回収(沈殿物2)

▶ 塩処理工程  
塩蒸留分離フラン試験

■ 目的: 塩蒸留法での廃除去性能を確認する。  
■ 試験条件: UO<sub>2</sub>摩耗約0.5g, 900°C × 2h, 約2Pa  
■ 分析方法: イオンクロマトグラフ

	蒸留前	蒸留後
水洗なし		
水洗あり		

蒸留試験前後の颗粒の外観  
蒸留試験装置  
高純度料耗  
22

▶ 塩処理工程  
リン酸ナトリウムによる希土類元素沈殿試験

■ リン酸沈殿法による塩精製条件の検討  
■ 希土類元素を含む溶液中にリン酸ナトリウムを投入し、希土類元素の沈殿特性的把握  
■ モル当量で5倍のリン酸ナトリウムを添加することにより88%以上の沈殿率が得られるところを確認  
■ 沈殿反応による主な生成物は、Ceが CePO<sub>4</sub>, Nd<sub>5</sub>NdPO<sub>4</sub>, Sr<sub>2</sub>Si<sub>10</sub>Cl<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>

地中 元素濃度 (mol/L)	Na <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 投入量 (cmol)	沈殿率 (%)
CeCl <sub>3</sub> :1	1.4	99.1
NdCl <sub>3</sub> :1	1.5	98.7
SrCl <sub>3</sub> :1	1.5	98.0

24



**まとめ**

- 実用化戦略調査研究として酸化物電解法プロセス開発を実施中。システム設計でリファレンスプロセスとしている改良型酸化物電解法について各工程毎に要素試験を実施し、設計・基礎データを蓄積。
- MOX・共析工程、MA分離工程等については2001年度～2003年度のRIAR委託試験(電共研試験)により、確認と最適条件探索を実施。
- ウラン試験により、電解メカニズム把握のための検討を実施。
- 関連R&Dとして塩処理法検討、保障措置システム検討等を実施。

29

**参考文献**

- [1] 離波他, 日本原子力学会「2003年秋の大会」予稿集 16
- [2] 離波他, 日本原子力学会「2003年秋の大会」予稿集 17
- [3] 離波他, 日本原子力学会「2003年秋の大会」予稿集 18
- [4] 小林他, 日本原子力学会「2004年秋の大会」予稿集 H11
- [5] Sato et al., The 11<sup>th</sup> Meeting of High Temperature Materials Chemistry, 2003, Tokyo
- [6] 他, 日本原子力学会「2004年秋の大会」予稿集 H9

30

## フッ化物揮発法を導入した再処理技術開発の現状について

### 一次世代高経済性ハイブリット再処理システム 「FLUOREX\*法」の開発状況/Phase-1－

=H12～14年度革新的実用原子力技術開発提案公募事業(METI公募)\*  
& H13～14.15年度東京電力一日立共同研究=

Phase-2:H16～19年度革新的原子力システム技術開発公募(MEXT公募)\*\*

2004年12月20日

(株)日立製作所 河村文雄

\* FLUOREX: Hybrid Process of Fluoride Volatility and Solvent Extraction

\*\* (株)日立製作所・東京電力(株)・埼玉大学・名古屋大学との共同開発

\*\*\* (株)日立製作所・東京電力(株)・埼玉大学・東北大学・三菱マテリアル(株)・JNCとの共同開発  
HITACHI Inspire the Next

## 内 容

1. 目的・背景 — 何故、FLUOREX法か
2. FLUOREX法の概要、特徴等
3. 技術課題と技術的成り立つの確認
4. 再処理システムの検討(フロー、概念設計、経済性)
5. 今後の展開、役割・分担への期待

## 内 容

1. 目的・背景 — 何故、FLUOREX法か
2. FLUOREX法の概要、特徴等
3. 技術課題と技術的成り立つの確認
4. 再処理システムの検討(フロー、概念設計、経済性)
5. 今後の展開、役割・分担への期待

HITACHI  
Inspire the Next

## 開発の必要性

・高速炉実用化時期の不明確化、懸水炉時代の長期化

・高速炉サイクル検討(FS)以外に、懸水炉サイクルを主な対象とし、懸水炉サイクルから高速炉サイクル・懸水炉サイクル(併用期)、更に将来的には高速炉サイクル自立期にも技術的に連続性を持ち、両者に適用できる様なフレキシビリティに富んだ再処理システムの検討が必要



○ U高速分離による処理量低減はセールスポイント

○ 米もAFCIの一環として注目しており、ORNLがフッ化物揮発法の開発再開

○ FLUOREX法は今後の技術選択肢の一つと判断

・核燃料サイクルの今後の進展を図るためにには、高コスト傾向といわれるサイクルの経済性向上を図ることができる、かつ核拡散抵抗性の確保、廃棄物発生量低減等が社会的に重要

○ 経済性大幅向上(1/3以下)の見通しあり

HITACHI  
Inspire the Next

## 4

### 必要とされるサイクルフレキシビリティに富むサイクルー

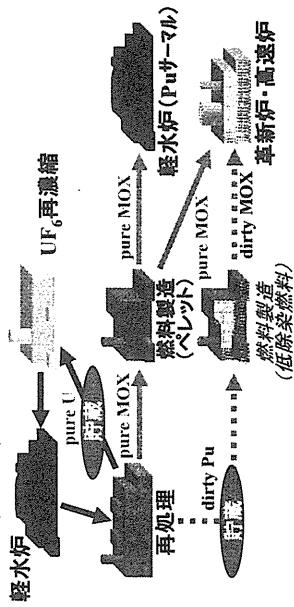
経済性優位・懸水炉&移行期サイクル対応・高速炉サイクルにも発展可能

→ U、MOXを高DFで回収でき、かつ現行法技術を向上できる方法を開発  
= 燃料サイクルの骨牌は、次の三段階で進むこと予想=

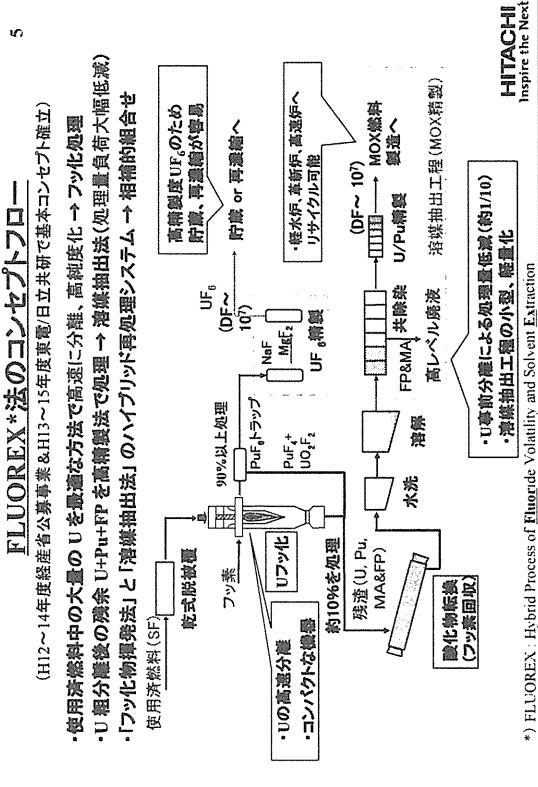
第1段階:懸水炉による発電を主とする時期:懸水炉サイクル

第2段階:懸水炉、革新炉、高速炉の併用期:移行期サイクル

第3段階:高速炉の確立期:自立サイクル



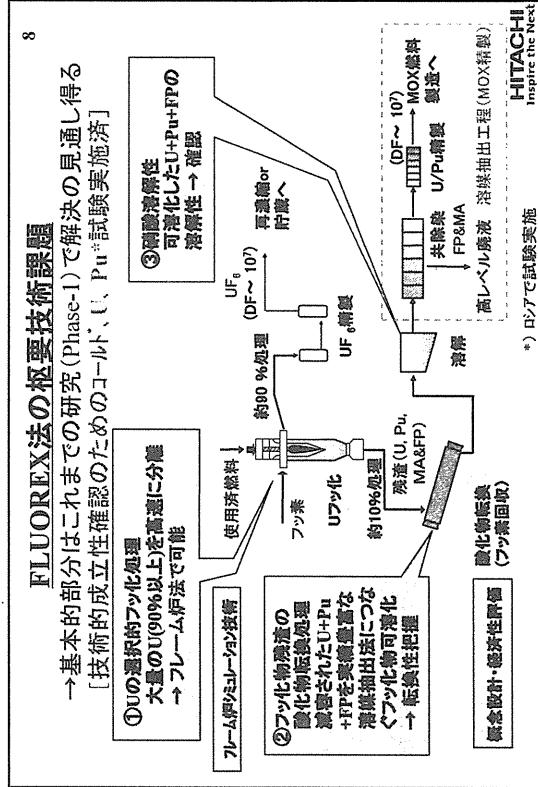
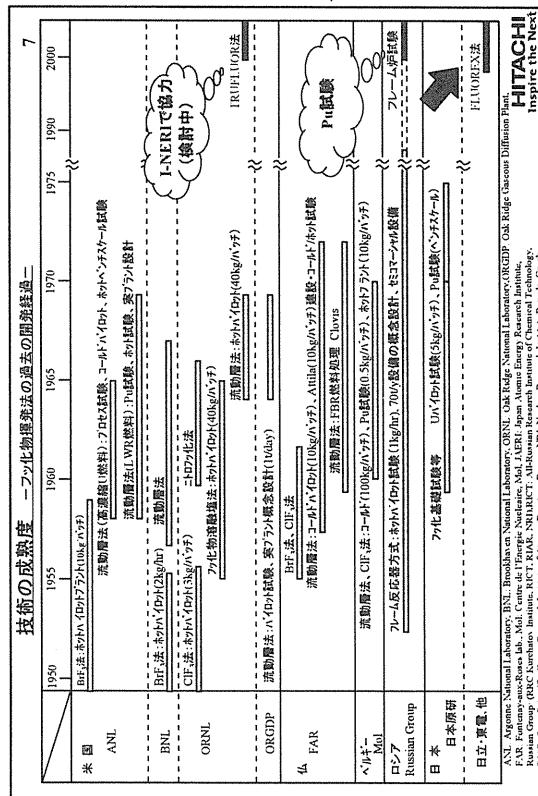
HITACHI  
Inspire the Next



**FLUOREX法の効果 一次世代再処理要求条件への適合性**

6

経済性 (資源の有効利用性)	・サイクル全体の軽量化： 回収率が高純度(10%)で、一時貯蔵、再濃縮が容易 回収MIXは現行MOX燃料製造工場で受入可能 → 軽水炉へのリサイクルも可能(ブルサーマル) ・プラントのコンパクト化：建屋規模はPUREX法の1/3以下
安全性	・フッ化工程部分：Puおよび不揮発性FPは固体で存在 ・温式部分：現行のPUREX法と同等以上
環境負荷低減性	・低レベル廃棄物：現行PUREX法の1/10
核拡散抵抗性	・Pu単独ストリームなし
技術の成熟度	・フッ化は基本的に実証済(U転換、溶媒抽出は既存技術。 開発課題は少い。)
フレキシビリティ	・種々の酸化物燃料(ブルサーマルMOX等)に適用可能 ・基本プロセスはそのまま、FBR再処理へ発展可能 (更に経済的な再処理システム構築可能) ・塗化物燃料、被覆粒子燃料にも適用可能

HITACHI  
Inspire the Next

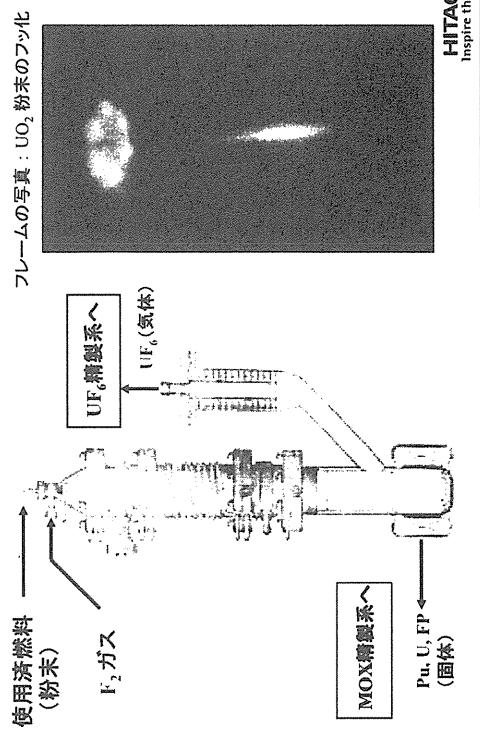
\* ) ハイブリッド処理法 (CSE回取)

\* ) ハイブリッド処理法 (CSE回取)

\* ) ハイブリッド処理法 (CSE回取)

9

## Uフッ化のためのフレーム炉の概要



10

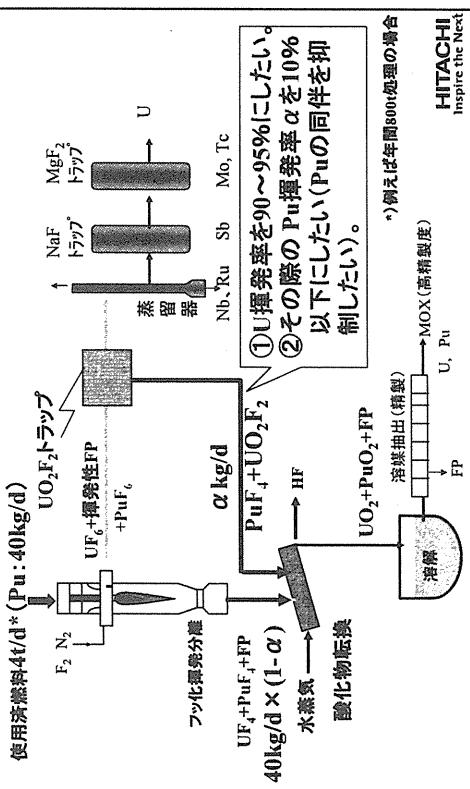
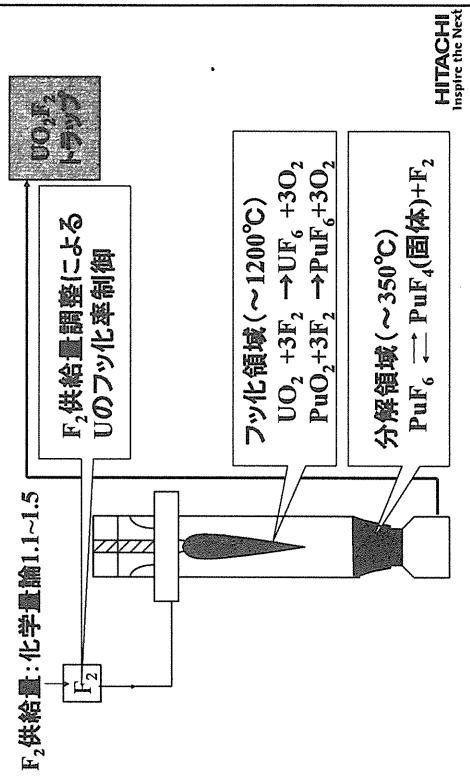
世界のU転換工場 ( $\text{UO}_2/\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UF}_6$ )

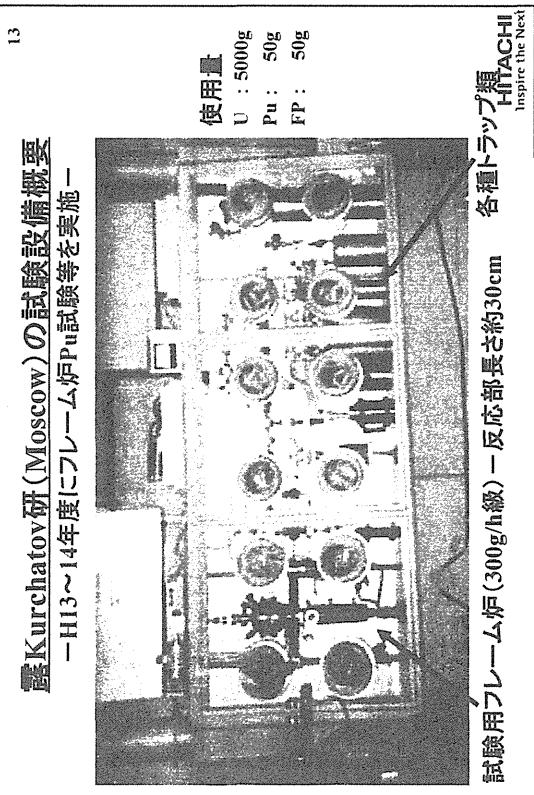
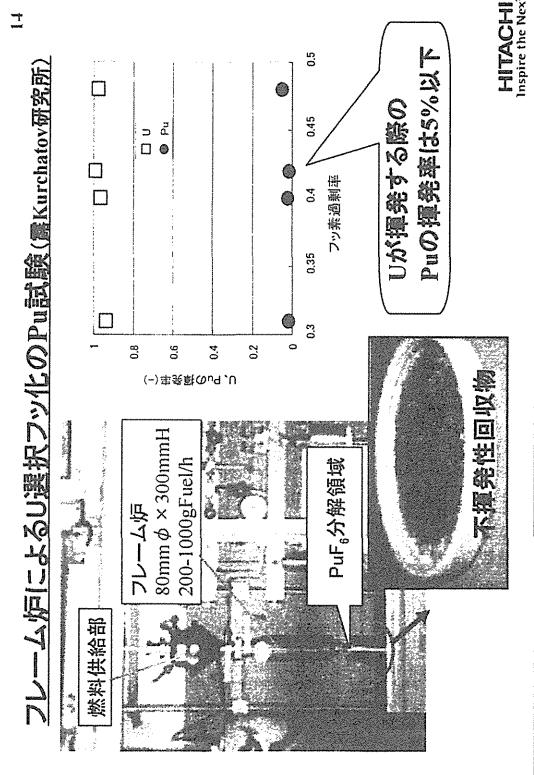
国名	機関 / 工場	能力 (t/yr)	方式
米国	Allied Signal & Sequyan / Conver Dyn	14000	流動床 & フレーム炉
英国	BNFL / Springfields	6000	流動床
仏	COMURHEX / Pierrelatte	14000	フレーム炉
カナダ	CAMECO / Port Hope	10500	フレーム炉
ロシア	ROSATOM / Tomsk	15000 ?	フレーム炉
中国	蘭州	?	?

HITACHI  
Inspire the Next

11

## フッ化工程での技術的要件項目

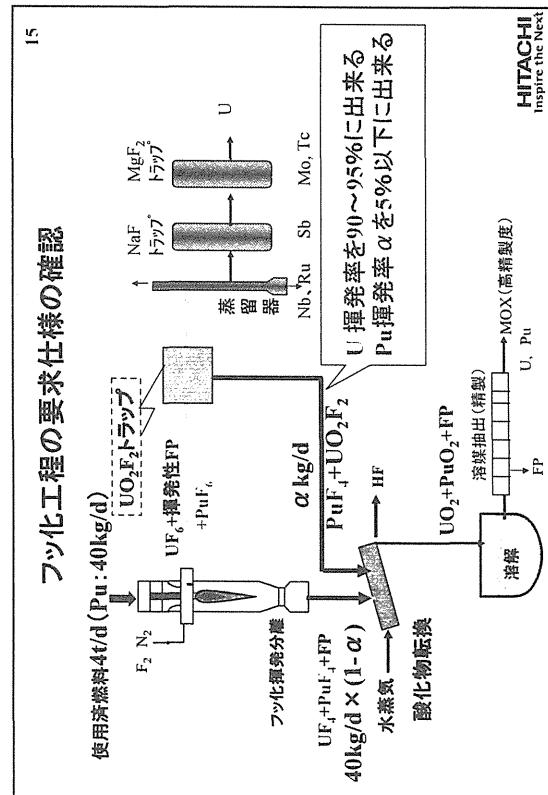
揮発量コントロールの考え方 –  $\text{F}_2$ 供給量低減と  $\text{PuF}_6$ 熱分解<sup>12</sup>



16

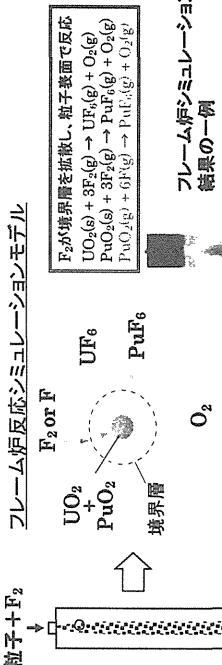
PuF<sub>6</sub>トラップ剤の選定

方法	原 理	特 徴 等
熱分解法	PuF <sub>6</sub> (気) → PuF <sub>4</sub> (固) + F <sub>2</sub>	・露FREGAT-IIで採用 ・Puが単離でき核拡散抵抗性上問題
UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 化合物系吸着剤	PuF <sub>6</sub> (気) + UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (固) → PuF <sub>4</sub> (固)* + UF <sub>6</sub>	・日本原研で予備的検討実施 [JAERI-M6393 (1973)] ・PuとUを一体で扱え(吸着剤から の分離は困難)核拡散抵抗性大 ・基礎物性(吸着容量等)不明確
UF <sub>5</sub> 吸着剤	PuF <sub>6</sub> (気) + UF <sub>5</sub> (固) → PuF <sub>4</sub> (固)* + UF <sub>6</sub>	・検討例あり(詳細不明) ・一般的にはUF <sub>5</sub> は不安定
NaF 吸着剤	PuF <sub>6</sub> (気) + NaF(固) →	・不可逆吸着(核拡散抵抗性大)



17

フレーム炉のシミュレーション手法の高精度化  
ーションにより、U,Puフッ化挙動を評価する  
ーションモデル



## 【フッ化反応モデル】

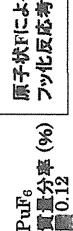
$$q = K_d K_s / (K_d + K_s) \cdot P_e \cdot P_{F_2}^n$$

q: 表面反応率 (kg/m²s), P\_e: F<sub>2</sub>分压 (Pa)

$$(1) \text{拡散速度定数 } K_d = 2M/D \cdot d_F \cdot RT_m$$

M: 分子量 (kg/kmol), D: 拡散係数 (m<sup>2</sup>/s)d<sub>F</sub>: 銛径 (m), T<sub>m</sub>: 境界層内平均温度 (K)

$$(2) \text{表面反応速度定数: } K_s = A_{\text{exp}} \cdot (ERT_p)^{-1}$$

・PuF<sub>6</sub> 分解平衡等の  
質量反応率・PuF<sub>6</sub> 基礎物性測定

→ 高温域での実測が必要

18

## 選択的Uフッ化条件の把握まとめ

- U, Pu試験により選択的フッ化の技術的成り立たせを確認
  - (1) フッ化で、Uの90~95%揮発、Pu揮発の5%以下抑制が可能
  - (2) 当初目標のUフッ化工程の成り立たせ確認
- フレーム炉シミュレーションコードを開発
  - 模擬物質によるフレーム炉燃焼試験、ロシアPu試験と照合
  - フレーム炉の様な高温域では原子状態によるフッ化が主
- 副次的結果として、フレーム炉の様な高温、高フッ素濃度の  
反応系では PuF<sub>6</sub> は安定に生成出来でき、コントロールできる  
(→PuF<sub>6</sub>で回収する方が難しい)
 

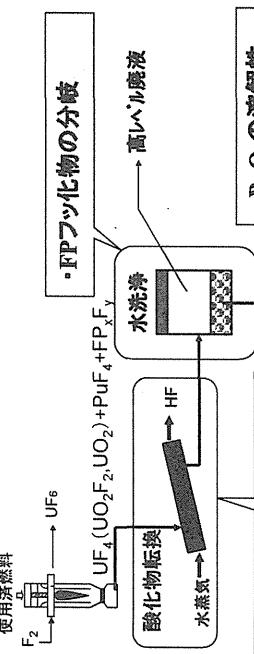
↓

得られた知見のフレーム炉設計への反映

HITACHI  
Inspire the Next

19

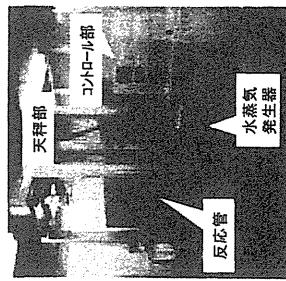
## 酸化物転換(高温加水分解法)プロセスにおける課題

・UF<sub>4</sub>の溶解性溶媒抽出  
工程へ溶解工程  
(硝酸溶解)HITACHI  
Inspire the Next

20

## 転換反応進行性の把握

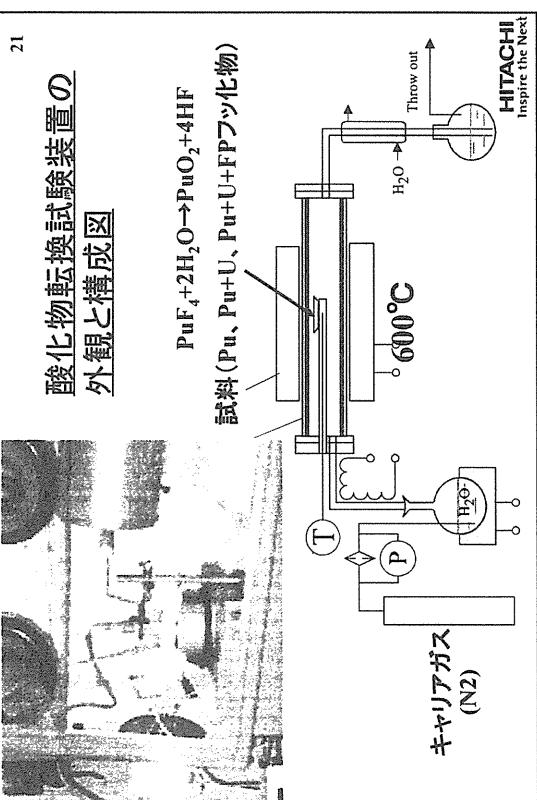
- 反応進行性
  - 熱力学データに基づく評価
  - 試験による確認(管状炉試験)
- 速度論的評価(熱天秤試験)
- 妨害反応の検討(熱天秤試験)



HITACHI  
Inspire the Next

21

### 酸化物転換試験装置の外観と構成図



22

### 転換反応の進行性一試験による確認

分類	試料	熱力学データによる評価	試験結果*
①アルカリ金属	CsF	反応せず	CsF
②アルカリ土類	SrF <sub>2</sub>	反応せず	SrF <sub>2</sub>
③遷移金属	ZrF <sub>4</sub>	酸化物が生成	ZrO <sub>2</sub>
④希土類	LaF <sub>3</sub> CeF <sub>3</sub>	反応せず	LaF <sub>3</sub> CeF <sub>3</sub> +CeO <sub>2</sub>
⑤アケチニド	UF <sub>4</sub> PuF <sub>4</sub>	酸化物が生成	UO <sub>2</sub> * PuO <sub>2</sub> * **

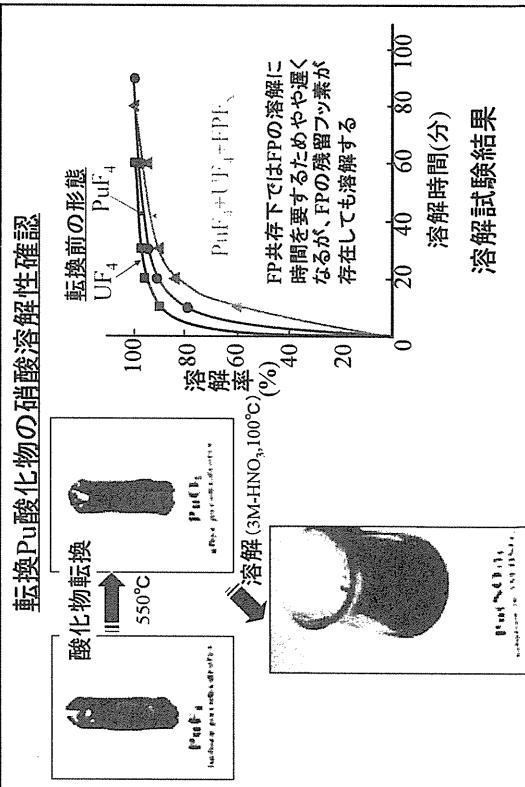
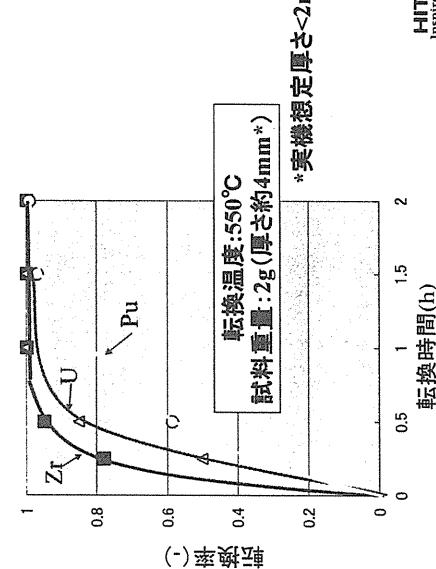
\* 試験条件: 反応温度 600°C, H<sub>2</sub>O 分圧 13気圧 [実プラントの酸化物転換条件]

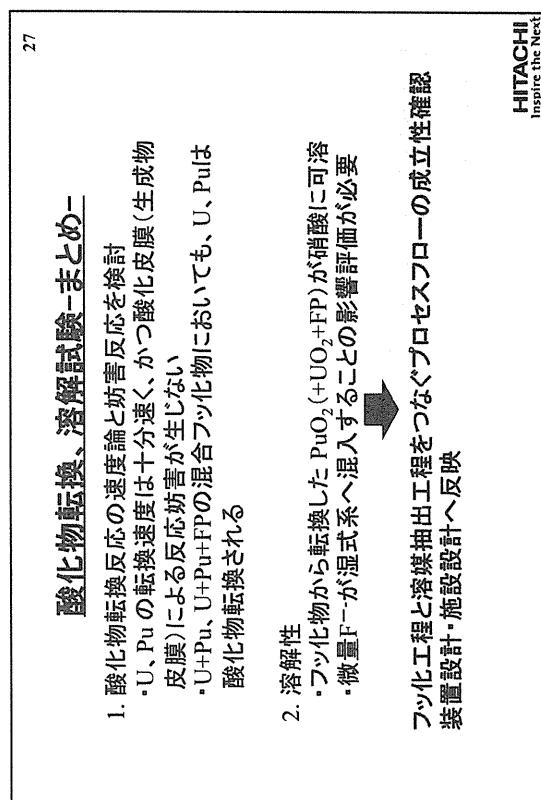
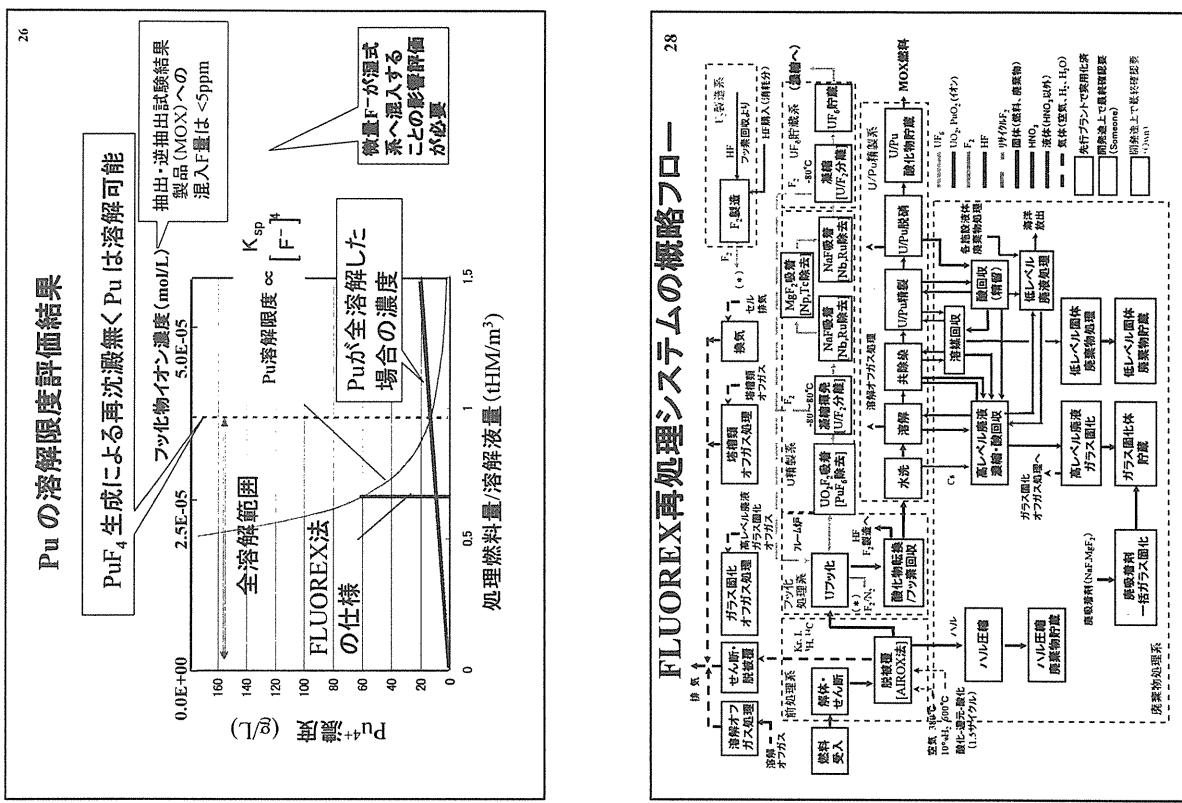
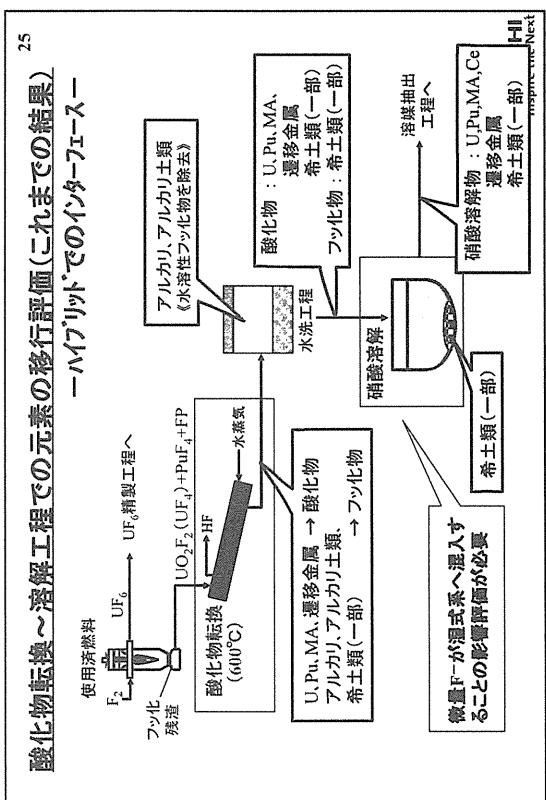
\*\* ロシアで確認試験を実施済

HITACHI  
Inspire the Next

23

### 酸化物への転換速度の比較





□ FLUOREX法再処理プラントの概念設計結果 (Phase-1)

- (1) プラント仕様 800t/a、1WTR燃料 (燃耗度 55GWD/t、4年冷却)
- (2) 建屋配置結果
- (3) 地上3階、地下1階 (130mW-120mD-32.5mH)、約51万m<sup>3</sup>

(3) 現行PUREX法等との比較

\*現行PUREX法工場 \* 約187万m<sup>3</sup> (1.0)

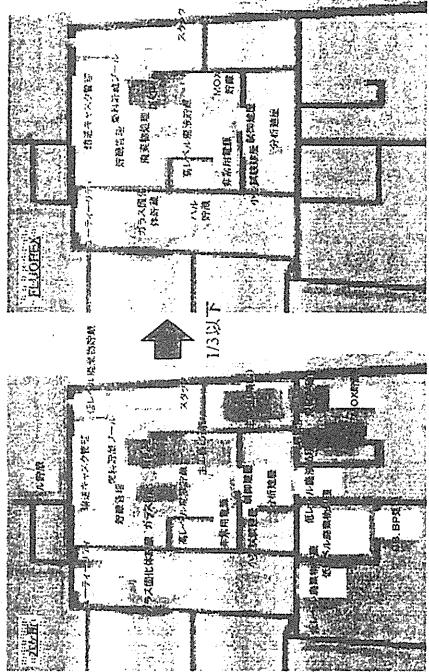
□ FLUOREX法の経済性予備評価

- (1) 経済性評価手法 (CES: Cost Evaluation System) により評価 [米SAIC社開発]
- (2) コストデータ 実績値を公開情報から調査、収集 -米国でのコスト
- (3) コスト評価結果: 800t/a、年間200日稼動 (1\$ = 120円)

再処理コスト 約9,300万円／tHM  
建設費 約2,100億円  
操業費 約100億円／年

- (4) コストの不確実性評価 — コストの不確実性小  
・工程要素技術が地区分野、類似分野で確立されているものの組合せが多い、工程  
シンプルなため、検討から外れる部分が少なく、コスト評価の不確定性が少ない、  
HITACHI  
Inspire the Next

六ヶ所再処理工場とFLUOREX法工場の規模比較



これまでの開発状況まとめ

1. FUOREX法の概要技術、U選択フッ化、フッ化物濁渣の酸化物転換、転換酸化物の溶解性について、国内外調査、解析、基礎試験により、技術的成立性の見通しを得た。

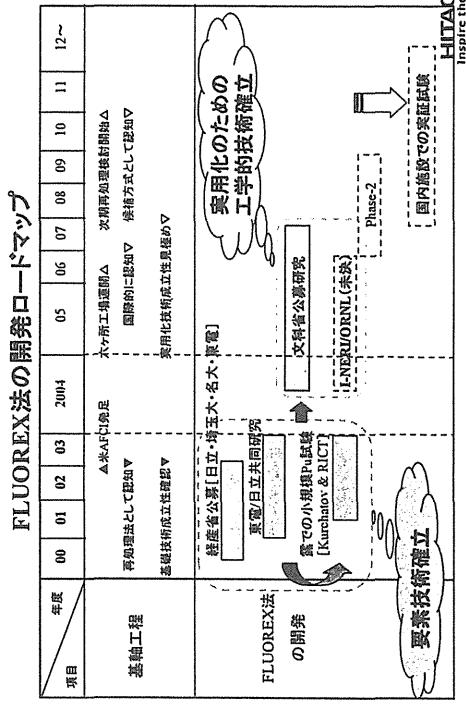
2. システム概念検討により、システム、プラント構成を構築し、経済性評価を実施。  
現行PUREX法の1/3以下となる見通し。

3. これまでの開発の結果、高経済性のFLUOREX法が成立し得る再処理法であるとの見通しを得た。

4. 引き続き、ロシア、米国等のフッ化技術保有海外諸国との協力、国内での転換。  
再転換技術の積極的活用で、実用化技術として確立を図りたい。

HITACHI  
Inspire the Next

今後の展開



文科省公募研究での開発課題と分担

- 実用化を見据えて、FLUOREX法のシステムとしての成立性  
・脱被覆～フッ化～酸化転換～溶解)を実現める
  - 寒天用燃料試験(小規模)によるフッ化工程の成立性確認  
・これまでの単体成分(U,Pu,模擬FP)混合系でなく、複合物を生成している実用済燃料でのフッ化特性の確認
  - 工学的検討(複数物質、Uによる量小工学実験試験)  
・実用化のための工学的技術の確立
  - 乾式法(フッ化物揮発法)と湿式法(溶媒抽出法)のインター  
フェイスでの課題解決  
・湿式系へのフッ素持ち込み問題(材料腐食)の解決
  - 米ORNRLとのJ-NERIで、相互に技術を補完し、国際協力により開発を効率的に推進 → 現在成立時期未定

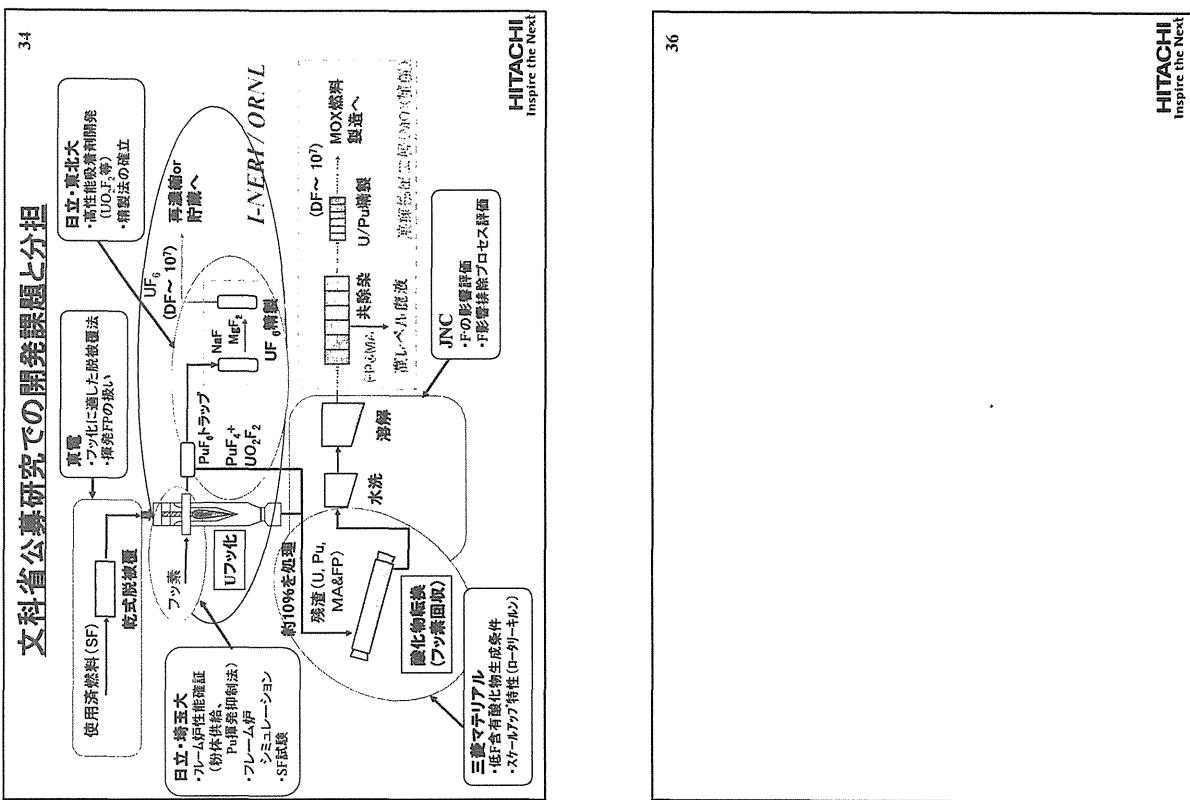
標目開発法のFLUOREX法

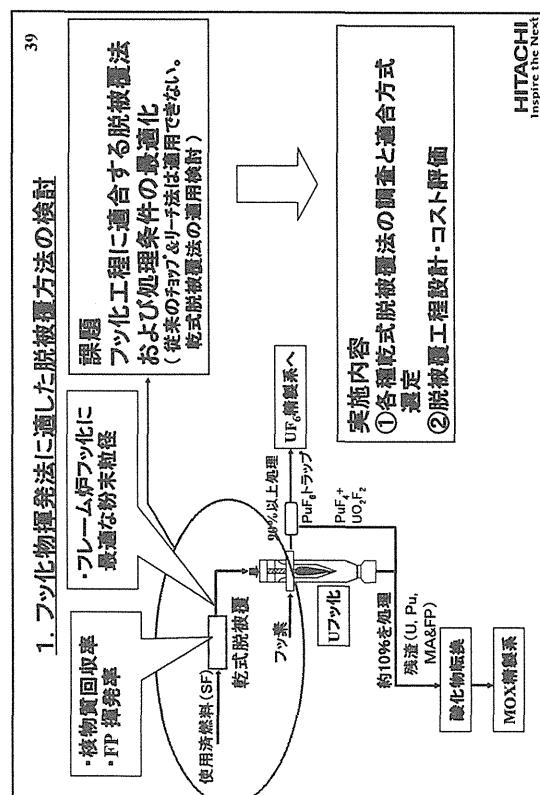
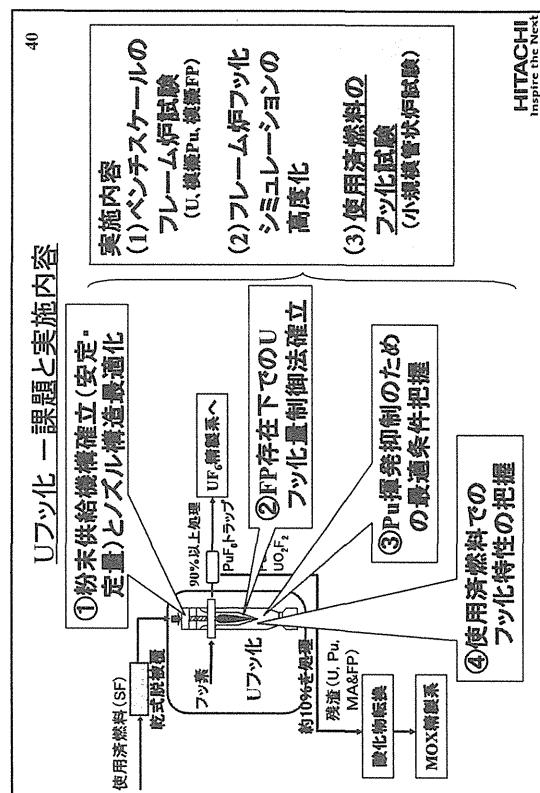
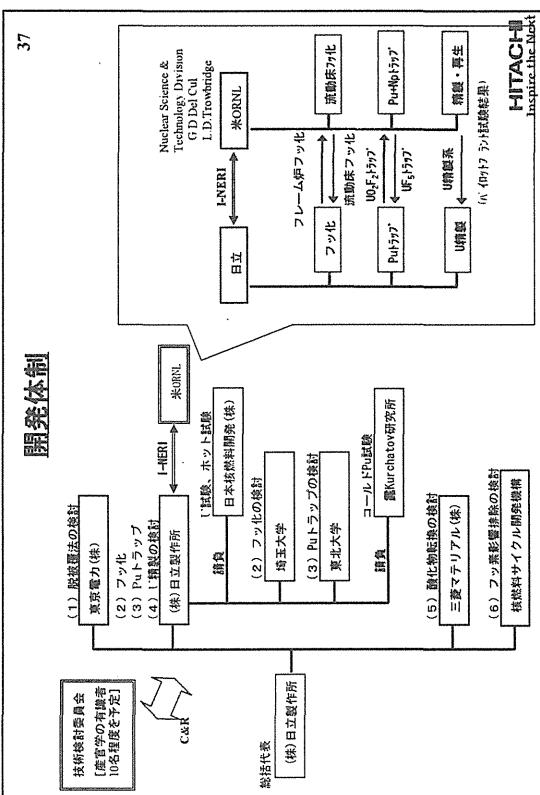
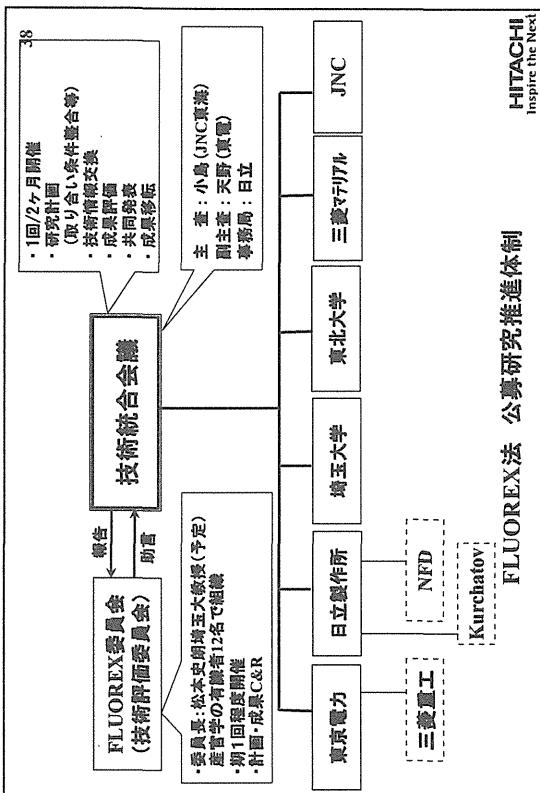
1. 次世代高経済性再処理法としての実用化の見通しを得る
  2. 次期再処理工場(六ヶ所工場に続く再処理工場)へ適用可能な技術選択肢の提供
  3. 軽水炉時代、軽水炉ヒューリンガム・高速炉・高速炉時代までの長期間にわたり適用可能な再処理技術の提供

役割・分担・協力への期待

- ・国内にPu試験、ホット試験が出来る設備を設置したい→新法人?
  - ・移行期(LWR→FBR)サイクルの在り方に關する本格的検討
  - ・大学での試験研究の復活(解析評価だけではなく実験研究も)

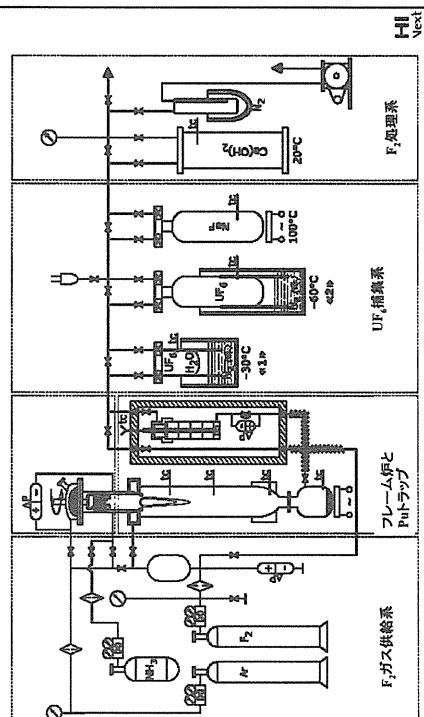
**ATTACH**  
Inspire the Next





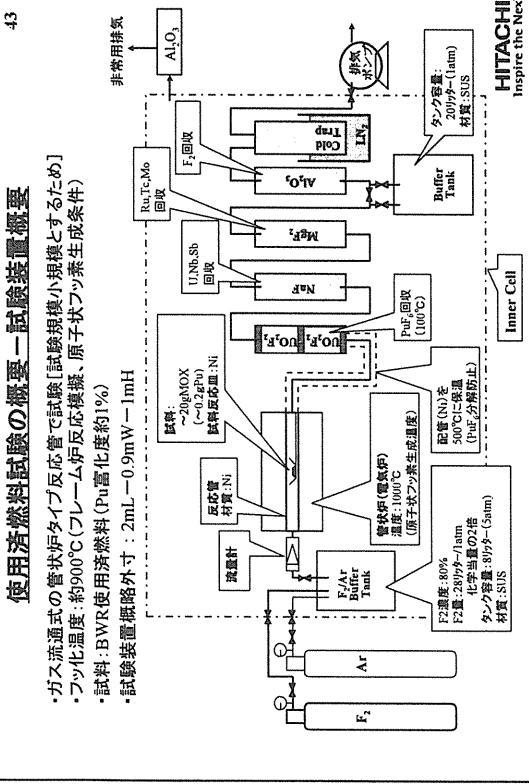
### フレーム炉試験装置(U、模擬Pu、模擬FP系)の概要

500gUO<sub>2</sub>/hr規模小型フレーム炉、試験装置概略寸法: 4mL-2mW-2.5mH



### 使用清燃料試験の一 試験装置概要

- ・ガス流通式の管状炉タイプ反応管で試験[試験規模小規模とするため]
- ・フッ化温度: 約900°C(フレーム炉反応管、原子状フッ素生成条件)
- ・試料: BWR使用清燃料(Pu富化度約11%)
- ・試験装置概略外寸: 2mL-0.9mW-1mH



### 使用清燃料試験の実施について

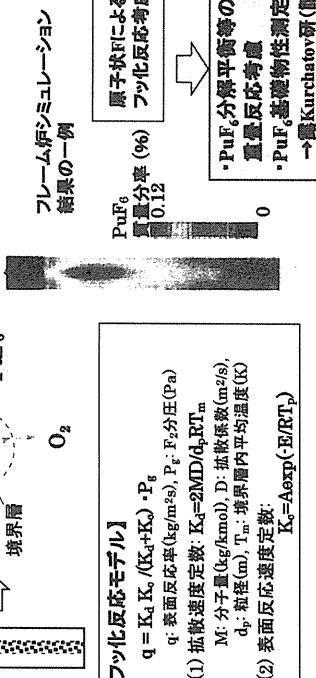
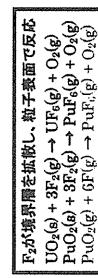
- JNCでの使用清燃料試験—CPF(JNC東海)での実施は不可能
  - ・試験用スペースが現状無し
  - ・解体撤去等でスペースを新たに確保することは、人的、資金的に困難
- 代案検討 → NFD(日本核燃料開発)で実施
  - ・NFDホットセルで、BWR使用清燃料(東電燃料)を用いて小規模試験(約20gSF/batch)を実施
  - ・Puを用いた一部の試験は、露(Kurchatov研)で実施
  - 現有試験設備の活用

HITACHI  
Inspire the Next

### フレーム炉のシミュレーション手法の高度化

—シミュレーションにより、U-Puフッ化挙動を評価—

#### フレーム炉反応シミュレーションモデル



HITACHI  
Inspire the Next

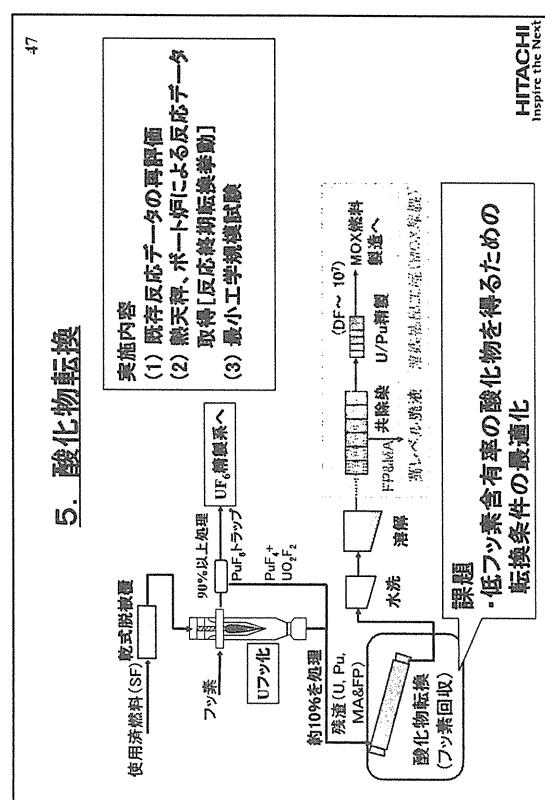
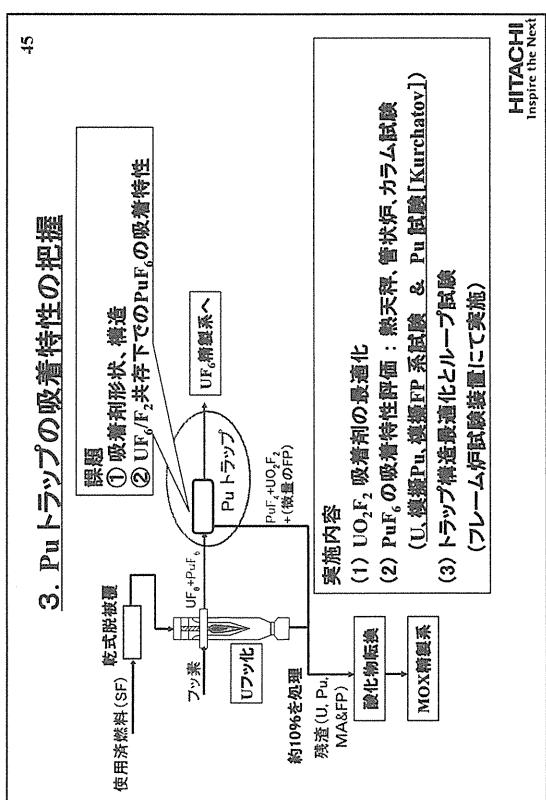
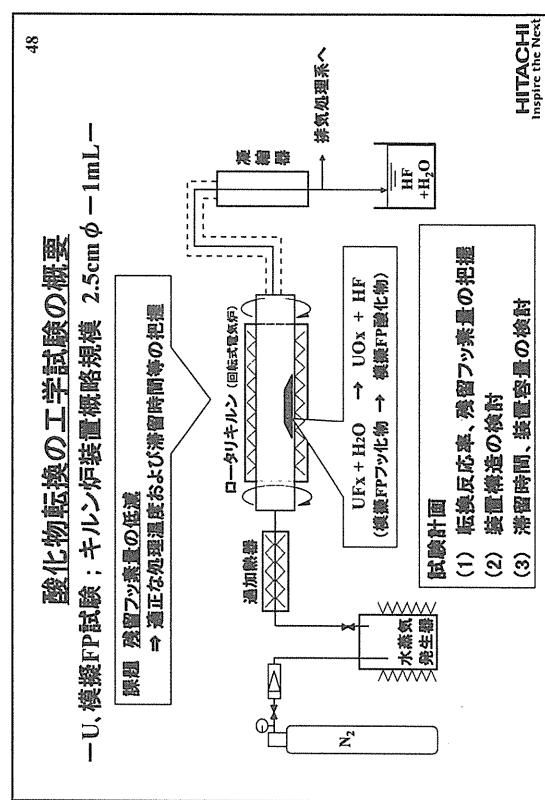
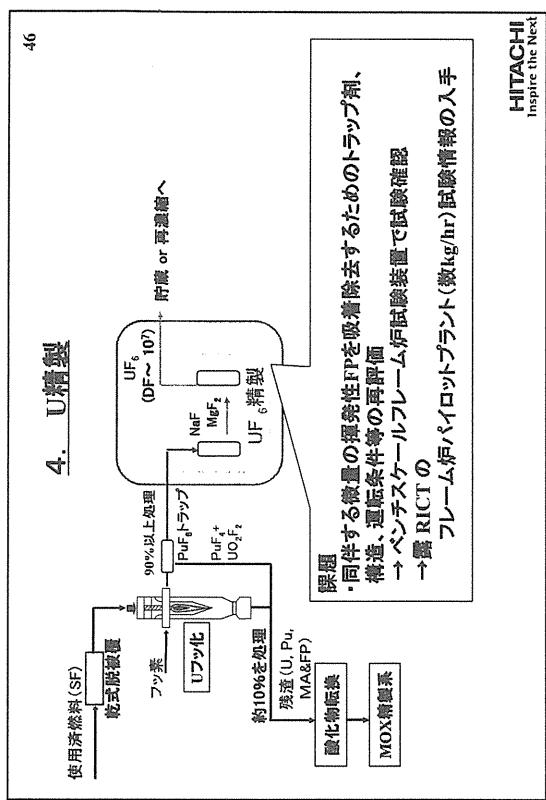
#### 【フッ化反応モデル】

$$q = K_A K_B / (K_A + K_B) \cdot P_F$$

q: 表面反応率 (kg/m<sup>2</sup>s), P<sub>F</sub>: F<sub>2</sub> 分压 (Pa)

- (1) 批散速度定数:  $K_A = 2\pi(D/d_p)RT_m^2$
- M: 分子量 (kg/mol), D: 批散係数 (m<sup>2</sup>/s), d<sub>p</sub>: 粒径 (m), T<sub>m</sub>: 境界層内平均温度 (K)
- (2) 表面反応速度定数:  $K_B = A \exp(-E/RT_p)$

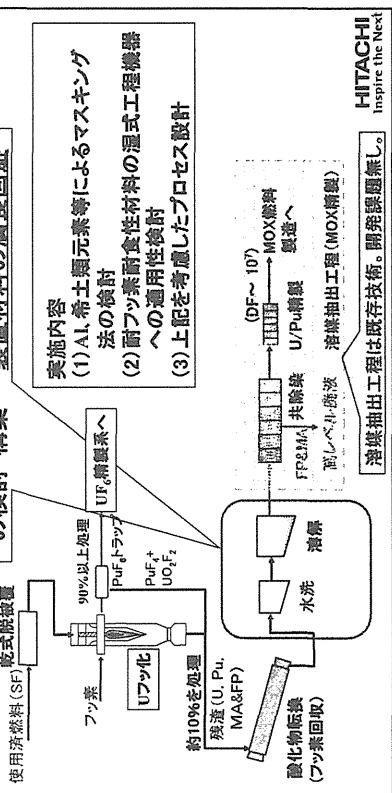
→ Kurchatov研 (論文)



## 6. 湿式工程におけるF-イオンの影響排除

49

### 課題 ・温式工程へのF-イオンの影響排除法 の検討・構築－装置材料の廃棄回収



技術評価委員会 委員 (五十音順)					
氏名	所属・部署	住所	専門分野	専門分野	専門分野
1 田村 俊輔	福井県立原子炉実験所	福井県敦賀市大原町2-22	ユーダーのO2吸着から UF6脱被膜	UF6脱被膜	UF6脱被膜
2 天本 一平	東京工業大学 核融合研究所	〒152-8551 東京都目黒区大岡山2-12-1	リソル化技術 U脱被膜	U脱被膜	U脱被膜
3 沢田 雄久	原子炉安全研究室	〒812-8581 熊本県熊本市南区原島6-10-1	先端開発技術 U脱被膜	U脱被膜	U脱被膜
4 出光 一義	九州大学 工学部原子炉工学科	〒812-8576 熊本県熊本市南区原島6-10-1	底質物処理技術 U脱被膜	U脱被膜	U脱被膜
5 井上 正	電力技術研究所 放射性同位元素分析所	〒210-1111 神奈川県横浜市港北区日吉2-11-1 〒251-0040 神奈川県横浜市港北区日吉2-11-1	乾式再処理工藝 U脱被膜	U脱被膜	U脱被膜
6 佐川 浩	日本原子力研究所 Nuce技術開発部	〒319-1195 茨城県つくば市白石1号館2-4	フッ化物処理法 U脱被膜	U脱被膜	U脱被膜
7 竹下 雄二	東京工業大学 資源化学系研究室	〒226-8503 世田谷区大蔵2-262-6550	プロセス最適化工学 U脱被膜	U脱被膜	U脱被膜
8 中島 陽	愛知工業高等専門学校 工学部応用化学科	〒470-0392 愛知県豊田市千種1247	無機フッ素化学 U脱被膜	U脱被膜	U脱被膜
9 松井 一秋	144+ - 清水工芸研究所	〒05-0003 埼玉県春日部市1-14-2	原料サブカル金板 U脱被膜	U脱被膜	U脱被膜
10 松井 順哉	名古屋市立大学 資源化学系研究室	〒464-8503 名古屋市千種区千種255	再生型金板 U脱被膜	U脱被膜	U脱被膜
11 委員長 松本 実嗣	埼玉大学 工学部応用化学科	〒338-8570 さいたま市浦和区西浦和235	燃料ナノフィル金板 U脱被膜	U脱被膜	U脱被膜
12 長谷川 文雄	京都大学 工学部応用化学科 (他) 日本原子能公团(企画部門)	〒606-8561 京都府宇治市木幡町3-1-1 〒606-8561 京都府宇治市木幡町3-1-1	乾式再処理工藝 U脱被膜	U脱被膜	U脱被膜
13 宮原局	別件文書	093-5514168, FAX0294-559307	合計	199.7	366.8

51

04.11.18

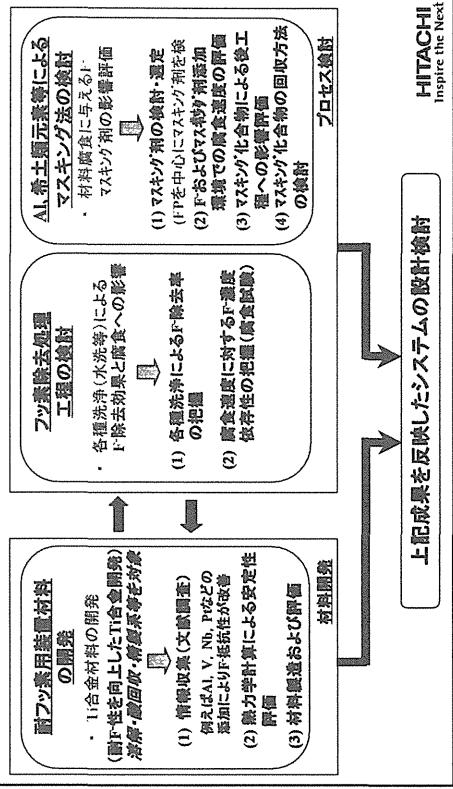
52

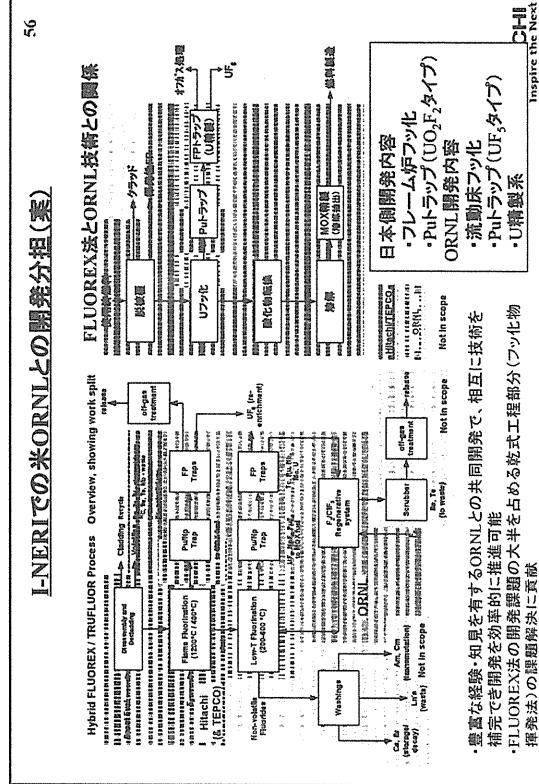
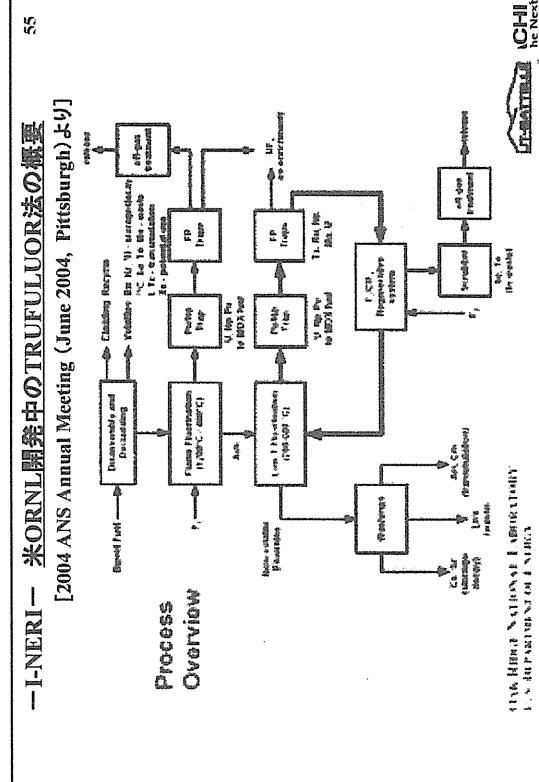
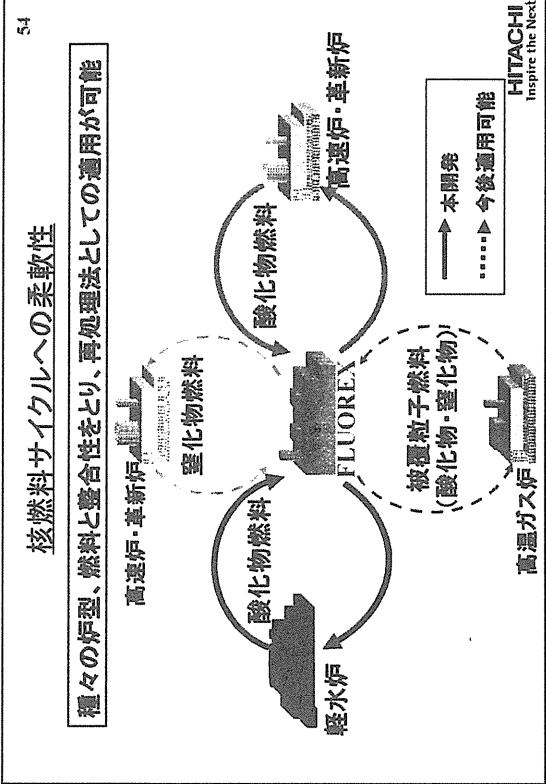
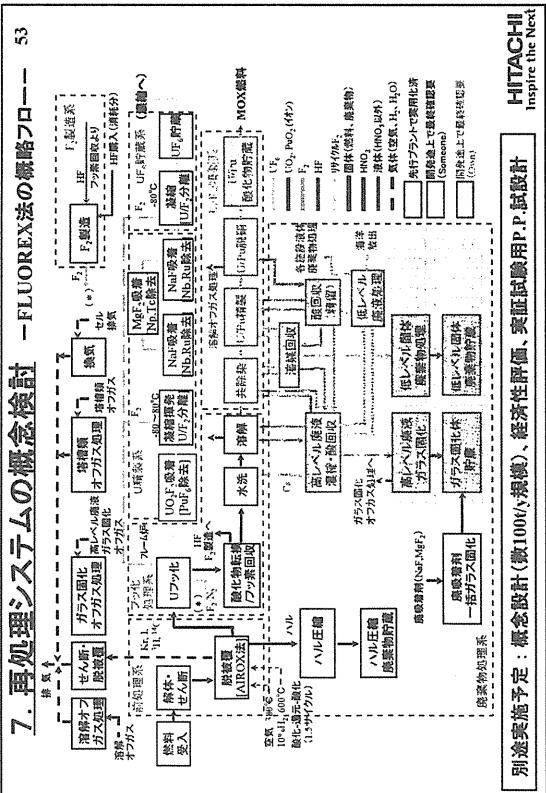
04.11.18

研究開発年次計画と費用					
技術開発項目		平成16年度	平成17年度	平成18年度	平成19年度
1. 乾式脱被膜方法の検討	小計	6.2	6.2	6.2	6.2
2. U脱被膜	小計	15.4	15.4	15.4	15.4
3. Pt-ラップ吸着特性の把握	小計	98.9	98.9	100.6	100.6
4. U精製	小計	30.3	30.3	3.5	3.5
5. 酸化物伝換	小計	100	112.0	118.0	118.0
6. 湿式工程フッ素影響排除システム	小計	31.3	31.3	25.1	25.1
*) 当初予算より10%減で確定					

## 実施内容の概要

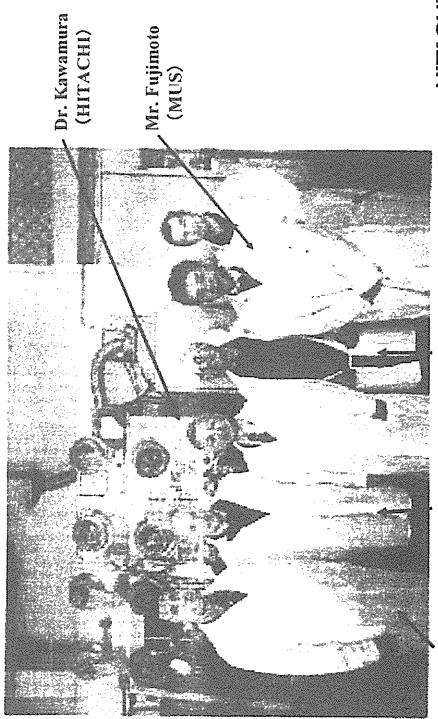
－材料廃食に与えるF-イオンの影響評価とその対策－

HITACHI  
Inspire the NextHITACHI  
Inspire the Next



58

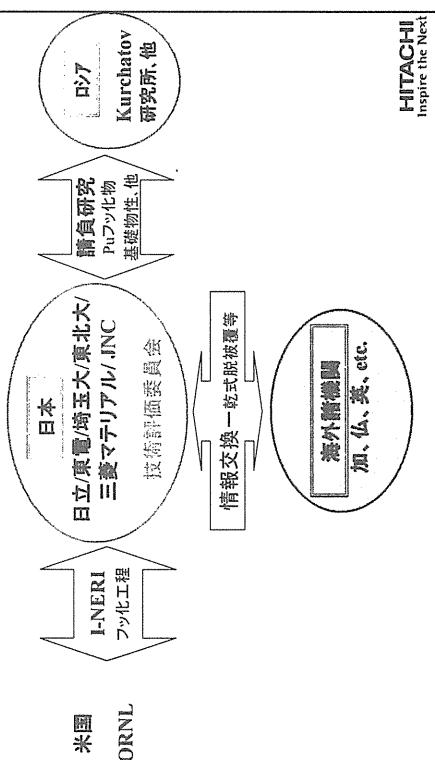
※Kurchatov研究所-フツ化物揮発法の研究者達



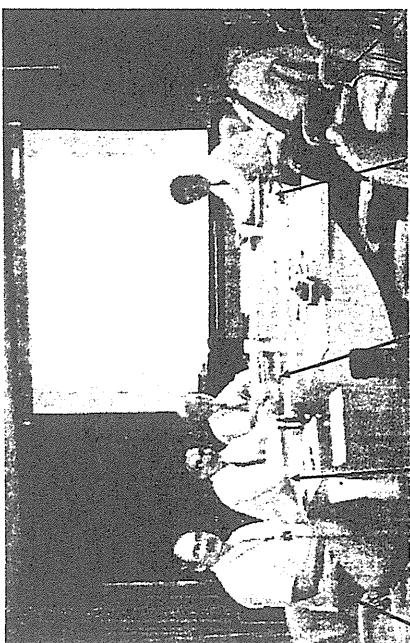
Dr. Kawamura (HITACHI)  
Mr. Fujimoto (MUS)  
Dr. Zakiroy Dr. Prusakov (Leader) Dr. Trotsenko  
Dr. Men'shikov (HITACHI)

59

FLUOREX法開発に関する国際協力



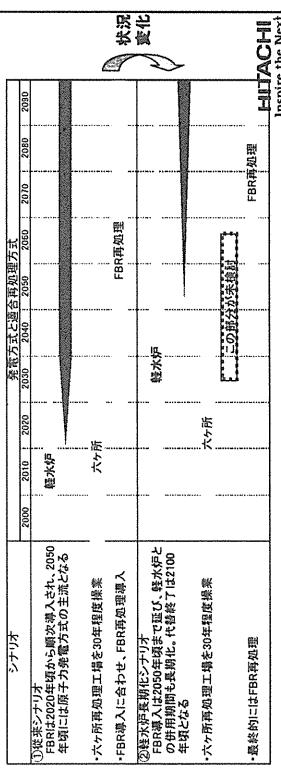
※ORNLのフツ化物揮発法の研究者達



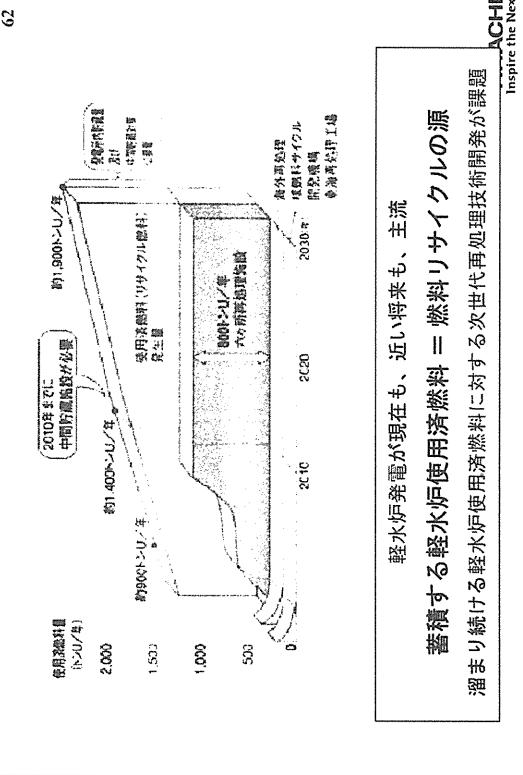
Dr. Spencer Dr. Del Cul Dr. Trowbridge Dr. Sasahira Dr. Kikuchi  
(HITACHI) HITACHI  
Inspire the Next

## 研究開発の必要性—背景—

\*高速炉実用化時期の不明確化、軽水炉時代の長期化  
\*高速炉サイクル検討(FS)以外に、軽水炉サイクルを主な対象とし、軽水炉サイクルから高速炉サイクル移行期(併用期)、更に将来的には高爐炉サイクル自立期に至る技術的に連続性を持ち、両者に適用できる様なフレキシビリティに富んだ再処理システムの検討が必要  
\*新燃料サイクルの今後の進展を図るためにには、サイクルの経済性向上を図ることができ、かつ核拡散抵抗性の確保、廃棄物発生量低減等が社会的・経済的に重要



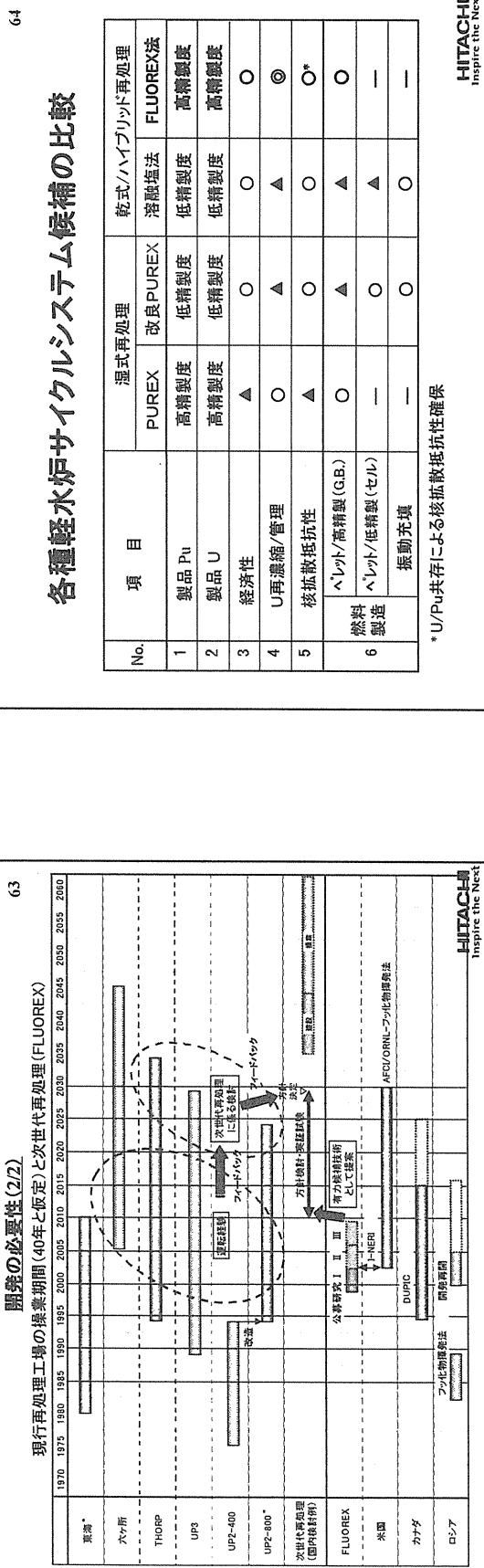
61



軽水炉発電が現在も、近い将来も、主流  
蓄積する軽水炉使用済燃料＝燃料リサイクルの源  
潤まり続ける軽水炉使用済燃料に対する次世代再処理技術開発が課題  
**HITACHI**  
Inspire the Next

## 開発の必要性(2/2)

現行再処理工場の操業期間(40年と仮定)と次世代再処理(FLUOREX)



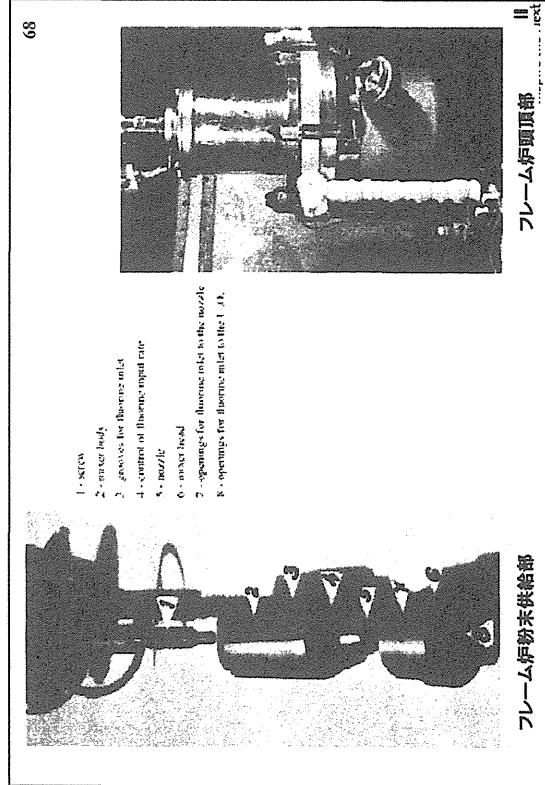
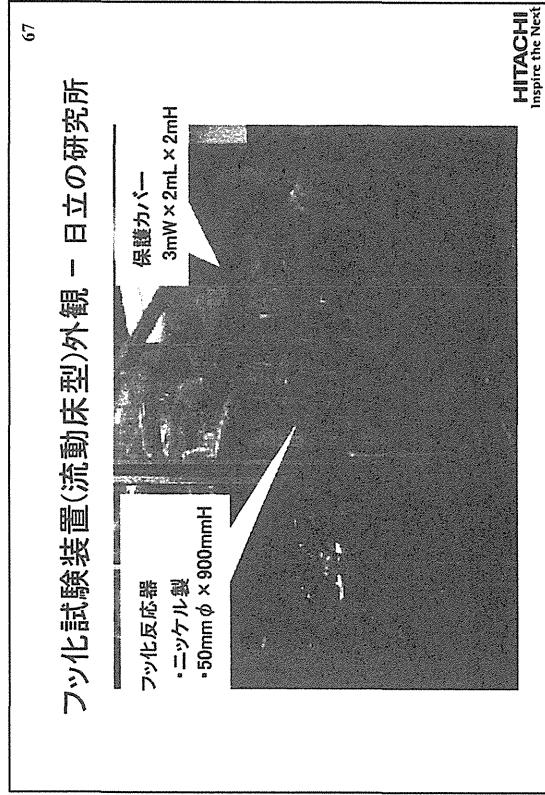
## 技術的成立性(技術の成熟度) (1/2)

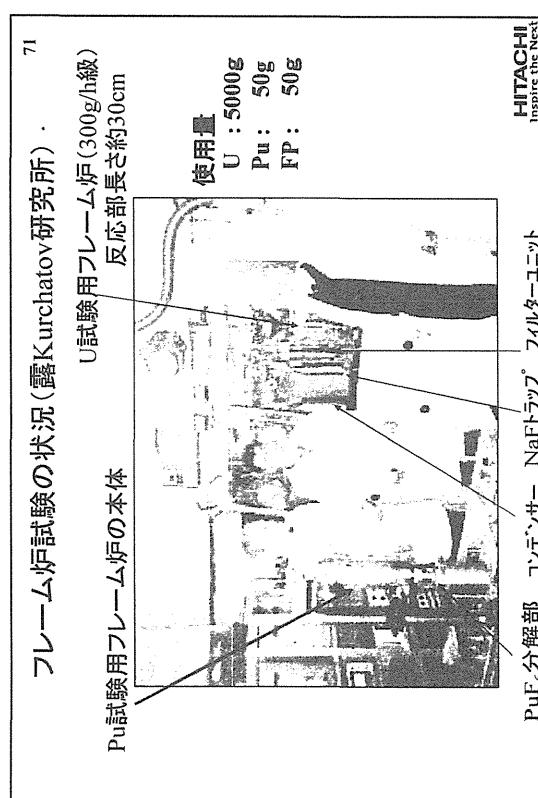
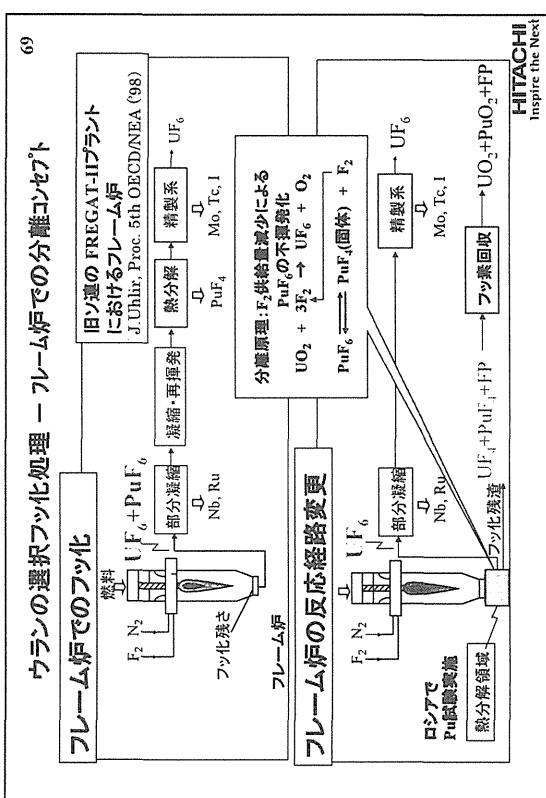
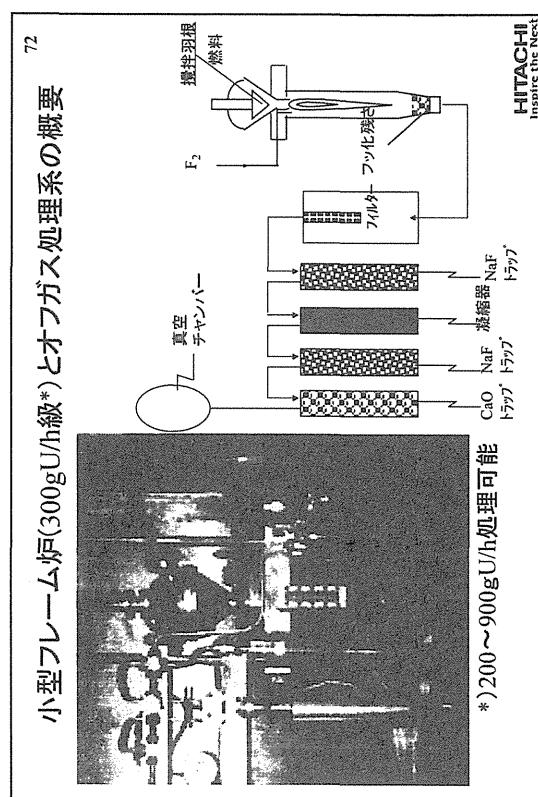
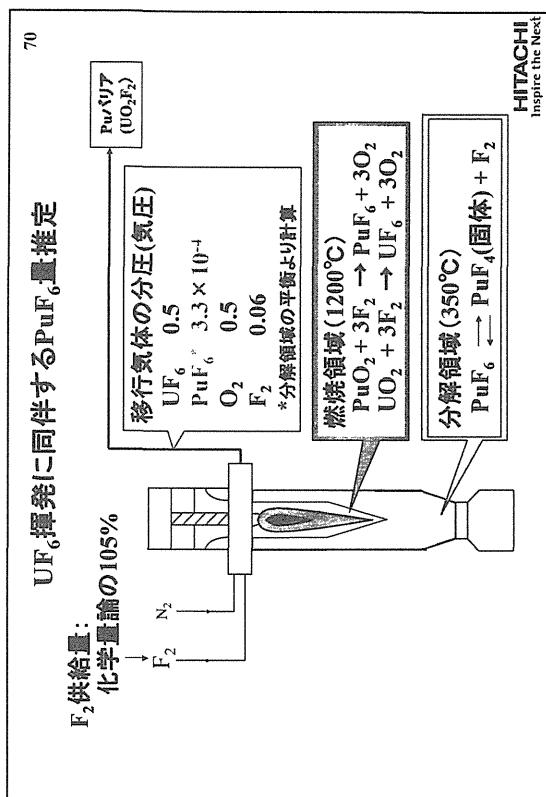
(キー技術の摘出と国内外の從来開発状況)

キー技術	從來の開発状況
脱被覆	ポロキシデーション、AIROX、OREOX、乾式熱処理
Uフッ化	フッ化物揮発法、回収Uのフッ化
U精製	フッ化物揮発法、回収Uフッ化後の精製
酸化物転換	從來研究例はわずか
U/Pu精製	PUREX法、先進的PUREX法
F <sub>2</sub> 製造	フッ化物揮発法、転換時フッ素製造、一般フッ素工業
廃棄物処理	PUREX法、フッ化物揮発法

HITACHI  
Inspire the Next

装置形式	流動床	フレーム炉
概要	<ul style="list-style-type: none"> <li>フッ化速度低速</li> <li>低温、低フッ素濃度でUフッ化</li> <li>高温、高フッ素濃度でPuUフッ化</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・フッ化速度高速</li> <li>・機器コンバクト</li> <li>・UF6換装設備での使用実績多</li> </ul>





74

### フレーム炉試験に用いた試料組成

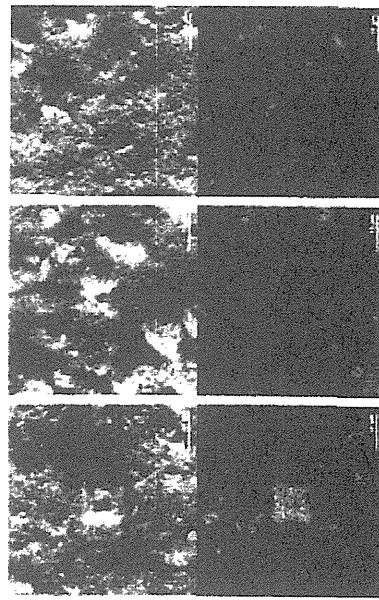
Composition of the mixed oxides used in the experiments

Oxide		Mass (g)			and composition of initial mixed oxides
	1*	2*	3*	4*	5*
SrO	—	1.24	—	—	0.53
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0.71	—	—	0.30
ZrO <sub>2</sub>	—	6.05	—	2.59	2.59
Cs <sub>2</sub> O	—	3.61	—	1.55	1.55
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	1.81	—	—	0.77
CeO <sub>2</sub>	—	3.61	—	—	1.55
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	6.37	—	—	2.73
PuO <sub>2</sub>	—	—	32.864	4.108	4.108
UO <sub>2</sub>	1000.00	676.60	2367.14	291.75	285.86
Mixture mass	1000.00	700.00	2400.00	300.00	300.00

\* - composition of mixtures

HITACHI  
Inspire the Next

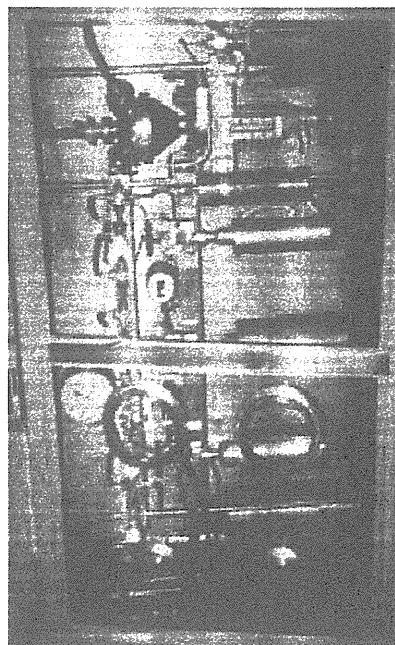
76

PuO<sub>2</sub>とUO<sub>2</sub>の混合状態

外観  
Pu ray

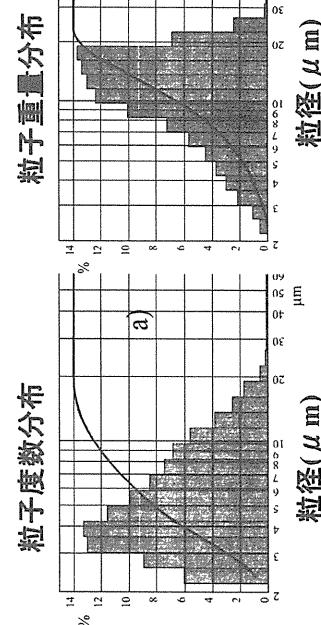
HITACHI  
Inspire the Next

73

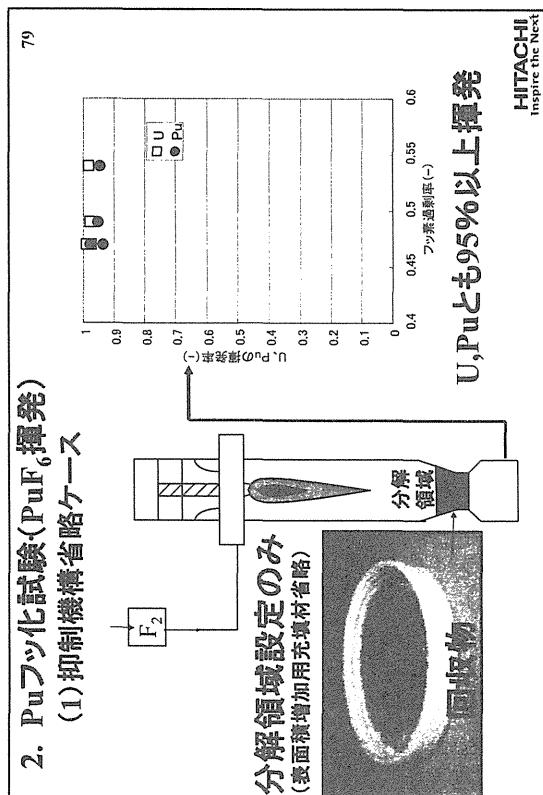
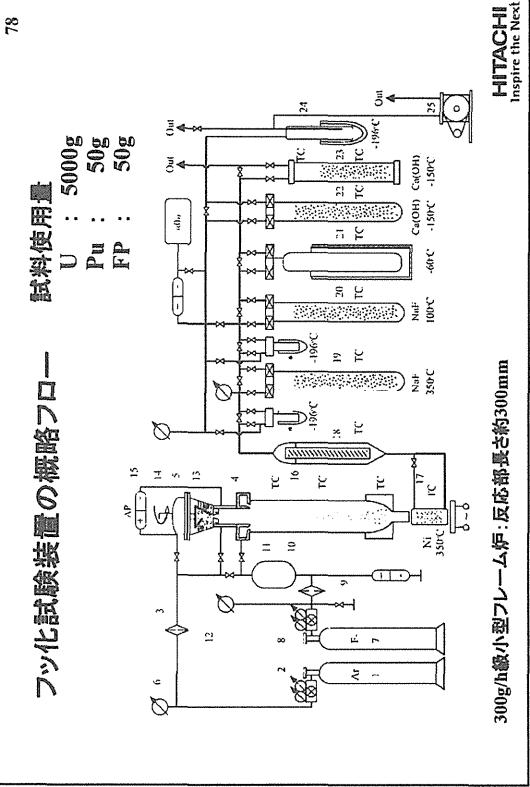
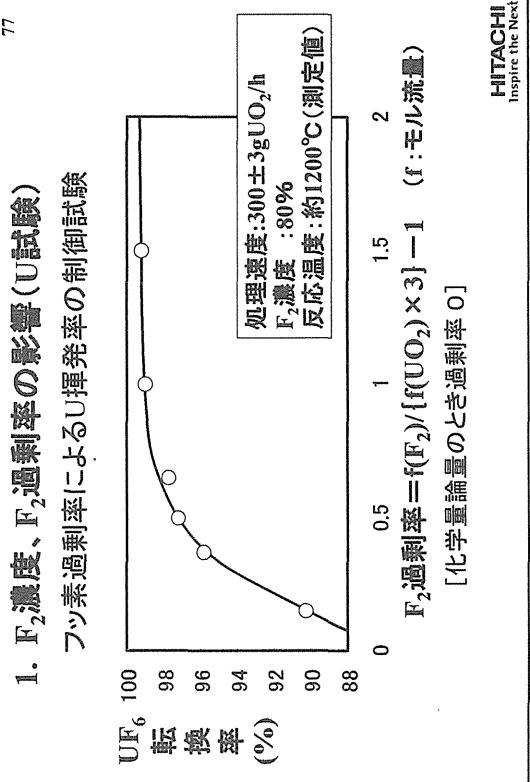


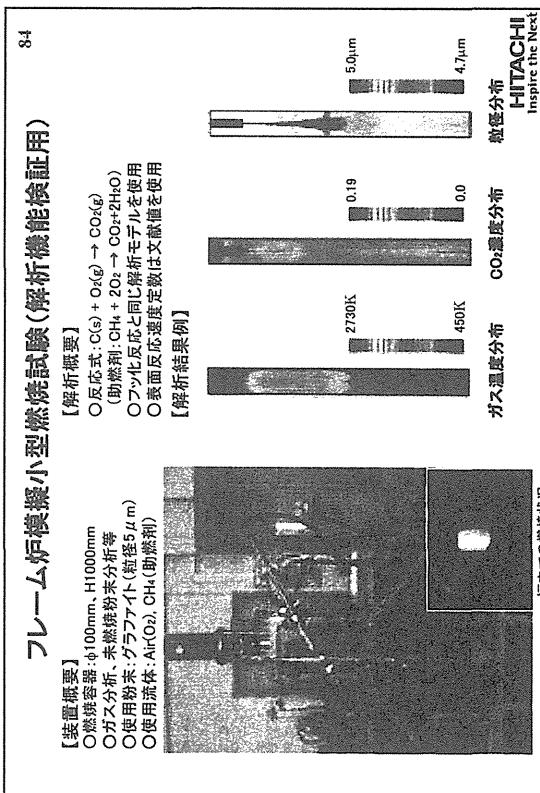
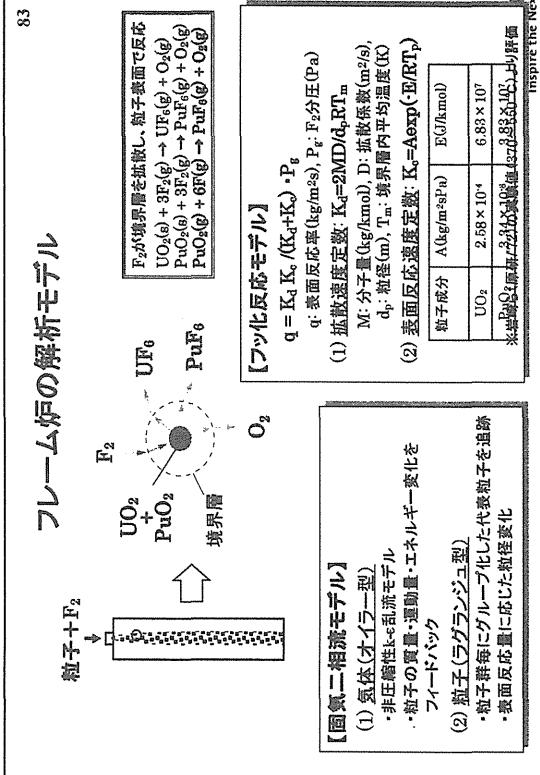
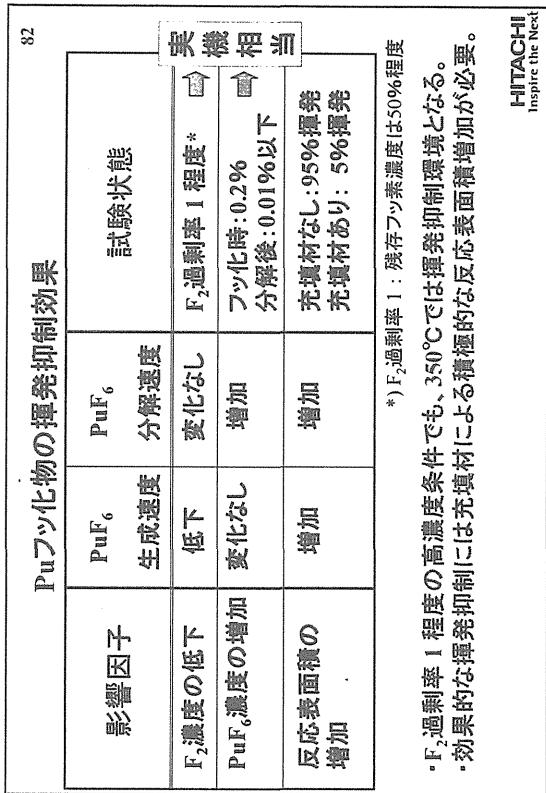
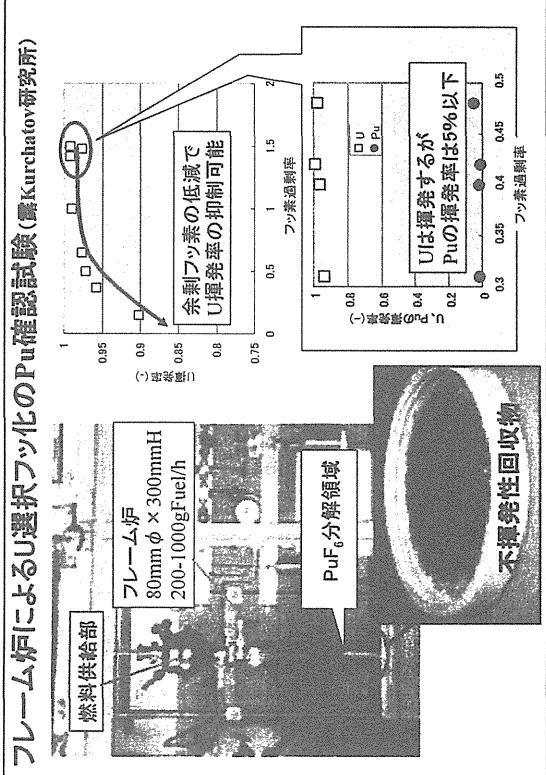
HITACHI  
Inspire the Next

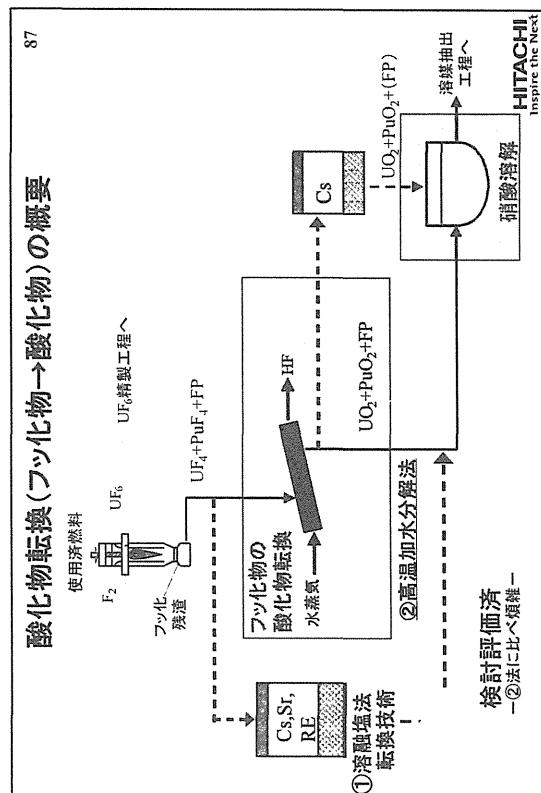
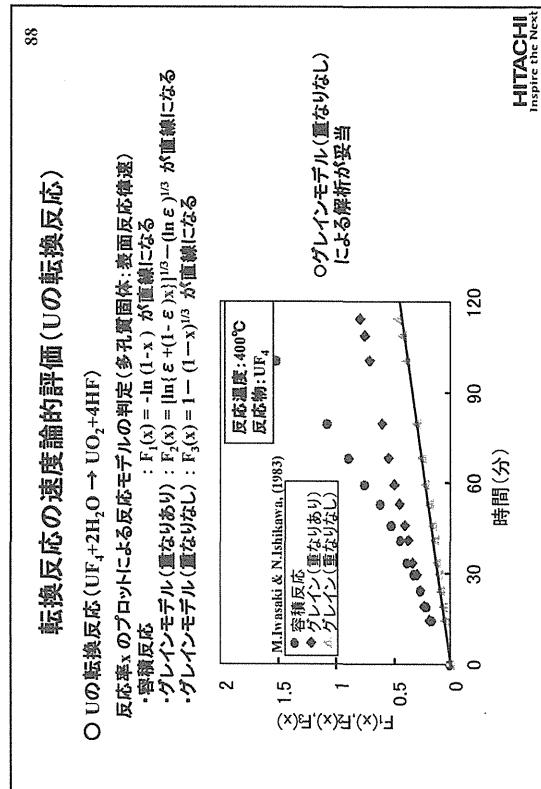
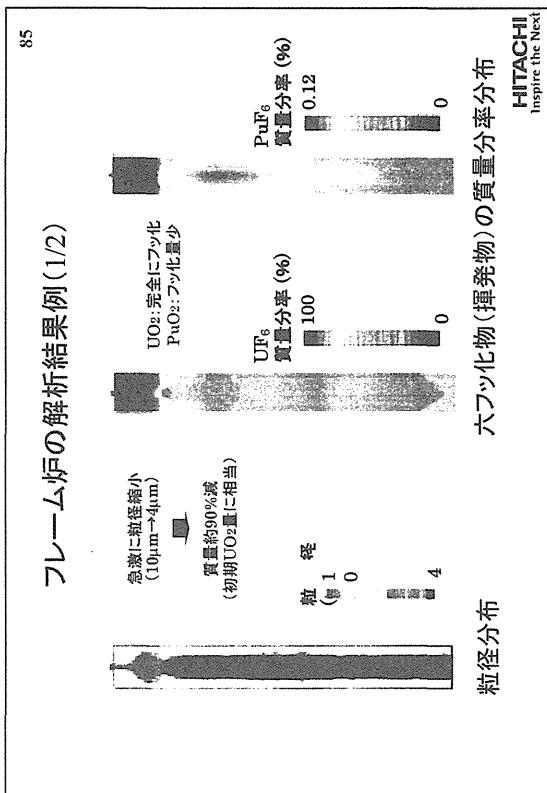
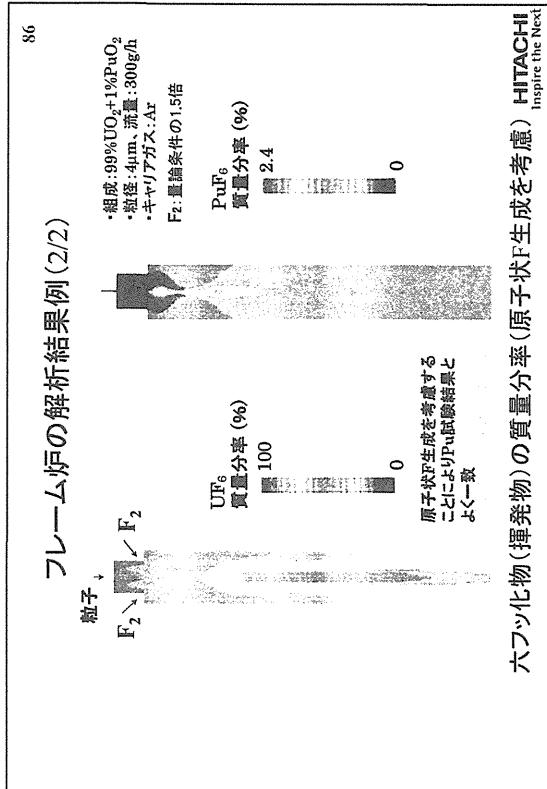
75

UO<sub>2</sub>試料の粒度分布

HITACHI  
Inspire the Next







## 転換反応の進行性把握 一 妨害反応の検討 一

89

## ○固体-固体反応で生成する酸化物皮膜の状態と阻害効果を実験で評価

## ◆ 試験方法

・500~700°Cで攪拌物質に水蒸気を作用

## ◆ 対象物質

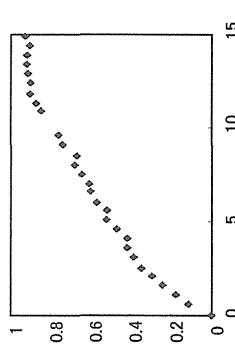
・AlおよびZrのフッ化物

・フッ化物から酸化皮膜に変るとき  
の密度変化がU-Puに近く、酸化  
皮膜の阻害効果が類似する)

## ◆ 試験結果

・ $2\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HF}$  反応  
の反応率は～95%

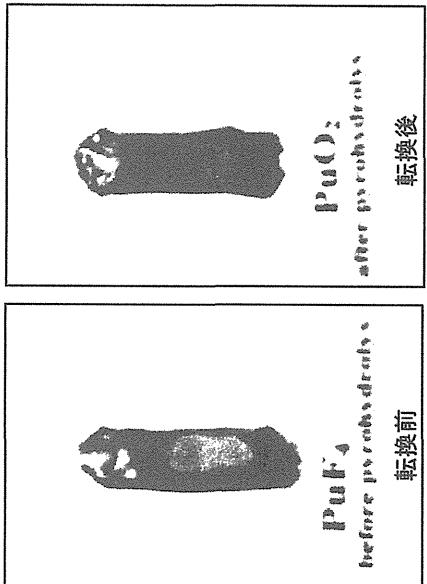
生成物皮膜による反応の妨害なし



(試料: AlF<sub>3</sub>, 反応温度: 500°C)  
HITACHI  
Inspire the Next

## ○酸化物転換前後のPu試料の様子

90

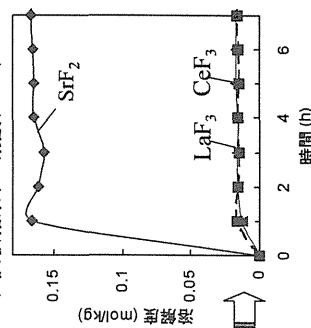


HITACHI  
Inspire the Next

## 溶解性の把握-FPフッ化物の溶解性確認試験一

91

## ◆ 試験結果 (6N硝酸, 80°C)



希土類フッ化物は硝酸に可溶

HITACHI  
Inspire the Next

## フッ化物残渣の酸化物転換、溶解性のまとめ

92

分類	酸化物転換後 の化合物	水への 可溶性	硝酸への 可溶性
①アルカリ金属 (CsF)	フッ化物	可溶	可溶
②アルカリ土類 (SrF2)	フッ化物	難溶	可溶
③遷移金属 (ZrF4)	酸化物 (ZrO2)	難溶	可溶
④希土類 (LaF3, CeF3)	フッ化物 (一部酸化物)	難溶	(一部不溶)
⑤アクチニド (UO2, PuO2)	酸化物 (UO2, PuO2)	難溶	可溶

HITACHI  
Inspire the Next

## PuF<sub>4</sub>沈殿生成の可能性評価

○硝酸溶解工程でのPuF<sub>4</sub>の沈殿生成の可能性有無を検討

### ◆ 前提条件

- ・燃料処理量 : 4 tHM/d
- ・酸化物転換工程での処理量 : 400 kgHM/d (Uの90%がアクチニドで揮発)

分類	(含有量:kg/d)	酸化物転換	水洗浄	硝酸溶解
①アルカリ金属 (18)	Pu化物	全量溶解	—	
②アルカリ土類 (15)	Pu化物			
③遷移金属 (55)	酸化物			
④希土類 (65)	Pu化物	不溶		
⑤アクチニド (400)	HFの酸解離定数 $K_{sp} = [^{144}\text{Pm}] \cdot [^{149}\text{Pu}] = 0.3 \times 10^{-1}$	酸化物		

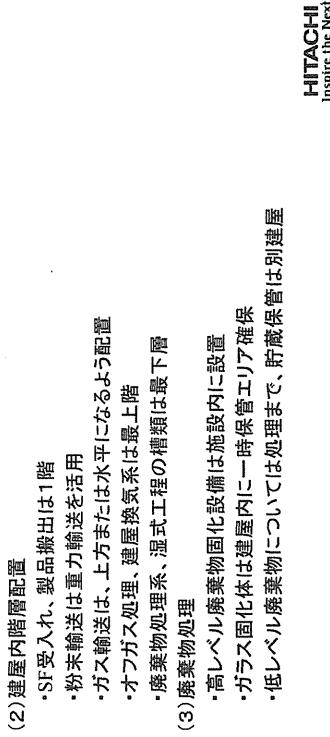
HITACHI  
Inspire the Next

93

## FLUOREX法再処理プラントの概念設計

### 配置にあたっての基本的考え方

- (1) 乾式部(脱液槽～酸化炉転換、UF6精製・回収)と湿式部(溶解～MOX粉末生成)は大きく区画を分け混在させない。別建屋密着隣接。
- (2) 建屋内階層配置
  - ・SF受入れ、製品搬出は1階
  - ・粉末輸送は重力輸送を活用
  - ・ガス輸送は、上方または水平になるよう配置
  - ・オフガス処理、建屋換気系は最上階
  - ・廃棄物処理系、湿式工程の槽類は最下層



## FLUOREXにおける製品のDF

不純物に対する要求基準 → 検査クリア

対象核種	基準値*1	FLUOREX法の結果*2		判定
		FLUOREX法の結果	判定	
U製品 $\beta^- \gamma$	$< 1.88 \times 10^{-7} \text{ Bq/kgU}$	$6.85 \times 10^{-8} \text{ Bq/kgU}$	O	
U製品 $\alpha$	$< 2.50 \times 10^{-5} \text{ Bq/kgU}$	$1.45 \times 10^{-5} \text{ Bq/kgU}$	O	
Pu製品 $\beta^- \gamma$	$< 2.90 \times 10^{-8} \text{ Bq/kgPu}$	$1.06 \times 10^{-8} \text{ Bq/kgPu}$	O	
Pu製品 $\alpha$	—	$3.44 \times 10^{-3} \text{ Bq/kgPu}$	—	
Am	$< 5000 \text{ ppm}$	$3.95 \times 10^{-6} \text{ ppm}$	O	
不純物	$< 4000 \text{ ppm}$	0.14 ppm	O	

\*1 : 六ヶ所再処理工場基準値

\*2 : 本検討で考慮した $\alpha$ 核種 Np, Am, Cm

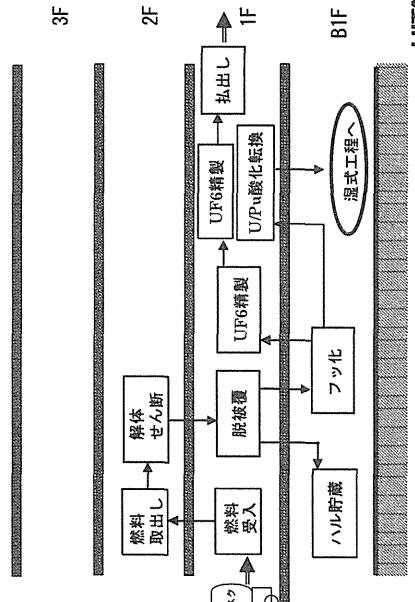
湿式精製工程を3サイクルから2サイクルにした場合\*3 → 2サイクルで可

対象核種	基準値	FLUOREX法の結果		判定
		FLUOREX法の結果	判定	
Pu製品 $\beta^- \gamma$	$< 2.96 \times 10^{-8} \text{ Bq/kgPu}$	$1.06 \times 10^{-8} \text{ Bq/kgPu}$	O	
Pu製品 $\alpha$	—	$3.44 \times 10^{-5} \text{ Bq/kgPu}$	—	

\*3 : 「共除染-精製-精製」 → 「共除染-精製」

95

## 燃料動線(1/3)(乾式部断面)

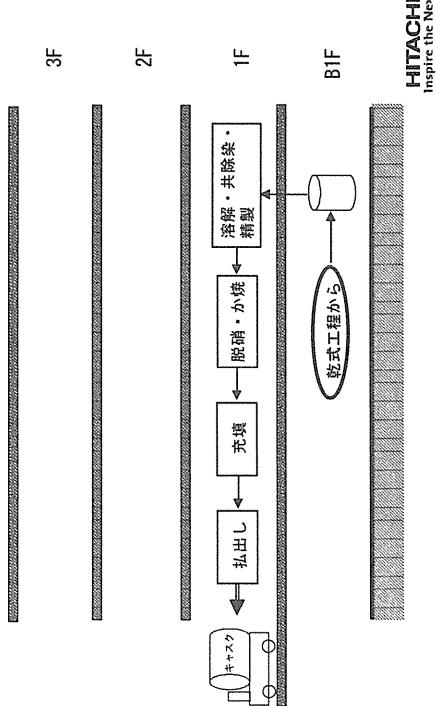


HITACHI  
Inspire the Next

96

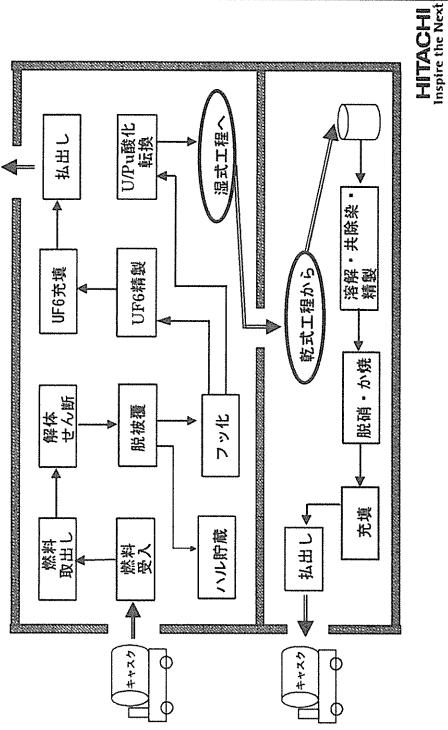
97

## 燃料動線(2/3)(湿式部断面)



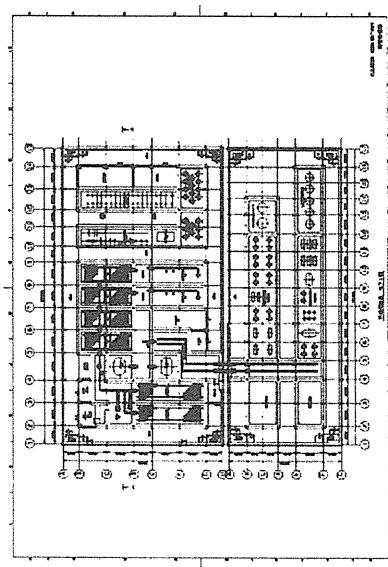
98

## 燃料動線(3/3)(平面投影)



99

## FLUOREX再処理建屋配置(1F)



100

FLUOREX法再処理に関する技術検討委員会でレビュー  
—略称：FLUOREX法委員会—

## [委員会の目的]

- FLUOREX法に関する技術開発の方向性検討と的確な技術評価
- 大学との共同研究推進

## [メンバー]

- |         |         |             |
|---------|---------|-------------|
| 主査：松本史朗 | 増玉大教授   | (再処理全般)     |
| 天野 治    | 東電技開研GM | (ユーフーの立場から) |
| 天本一平    | JNC大洗主幹 | (フッ化技術)     |
| 池田泰久    | 東工大助教授  | (湿式再処理技術)   |
| 出光一哉    | 九大教授    | (廃棄物処理分)    |
| 内山重義    | JNC東海次長 | (再処理全般)     |
| 大石 純    | 京大名誉教授  | (フッ化技術)     |
| 富安 博    | 信州大教授   | (湿式再処理技術)   |
| 中島 隆剛   | 愛知工大客授  | (無機フッ素化学)   |
| 廣瀬保男    | 産創研顧問   | (再処理全般)     |
| 松井恒雄    | 名大教授    |             |

HITACHI  
Inspire the Next

HITACHI  
Inspire the Next

## 成果の発表状況

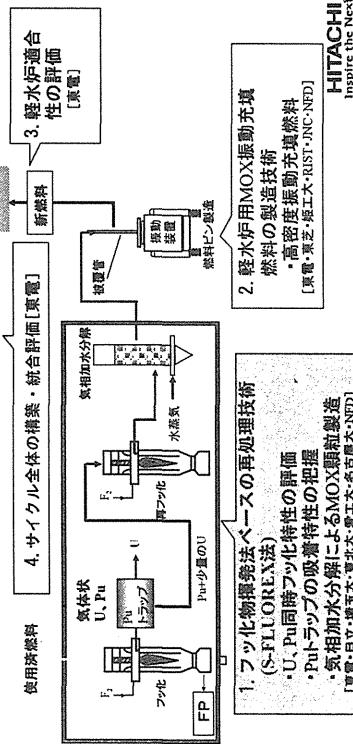
- 海外
    - Global 2001 (IAEA 01/9) (東海 01/10)
    - NUCEF 2001 (東海 01/10)
    - Actinide 2001 (葉山 01/11)
    - 「日韓乾式再処理-S-FLOREX法」 (京都 02/2)
    - Spectrum 2002 (米 02/8)
    - SNFFMM 2002 (米 02/9)
    - Global 2003 (米 03/11)
  - 国内
    - 原子力学会 01春(5)、01秋(1), 02春(3)、02秋(3), 03春(2)、03秋(5)
    - 「日立評論」誌 04春(1)、04秋(1) 第1回 (02/3) 第2回 (03/3)
    - 「EPA」-・資源・誌 02/11月号
    - 「火力原子力発電」 03/12月号
    - 原子力学会英文誌 04/1月号
- HITACHI  
Inspire the Next

## S-FLOREX法

HITACHI  
Inspire the Next

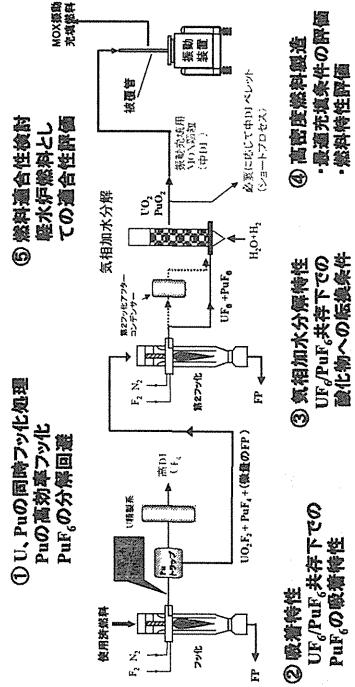
## 次世代高経済性再処理・燃料製造サイクルの構成概要

- 燃料サイクルシステムとしての経済性向上
- 軽水炉燃料サイクル(Puサーマル)への適合性
- FBR燃料サイクルへ展開可能なフレキシビリティ



## 高経済性再処理・燃料製造サイクルの極要技術課題

これまでの諸開発成果をベースに、次世代高経済性燃料サイクル仕様 (mild dirty-MOX/pure-U)にあわせて合理化、低コスト化



106

オフガス処理系

フリーポート部

反応部  
20φ × 200H  
UO<sub>2</sub>約500g

H<sub>2</sub>+水蒸気 → UF<sub>6</sub>

生成顆粒のイメージ

連続抜き出し口

バッチ抜き出し口

**HITACHI**  
Inspire the Next

流動床式気相加水分解炉(100g/h級)の概念図

The diagram illustrates the flow of the modified fluoride volatilization method (HRSS) for Phase I examination. It starts with the use of fuel (Fuel), which reacts with  $\text{UO}_2/\text{PuO}_2$  to produce  $\text{UF}_6$ . This  $\text{UF}_6$  is then processed through a fluorination reactor (FP) and a decomposer (AROX法). The resulting  $\text{UF}_6$  is fed into a spheroid pac reactor (Spheroid Pac 振動炉). Inside the reactor,  $\text{UF}_6$  reacts with  $\text{BF}_3/\text{F}_2$  to produce  $\text{UF}_4/\text{PuO}_2$ , which is then separated. The separated product is sent to a water vaporization tower (水蒸気塔) and an oxides conversion tower (酸化物変換塔). The final products are  $\text{UO}_2/\text{PuO}_2$  (DF  $10 \sim 10^2$ ) and a spheroid pac reactor product (Spheroid Pac 振動炉出力). The spheroid pac reactor product is then sent to a pelletizing reactor (ペレット製造炉) and a fluorination reactor (FP). The fluorination reactor product is sent to a fluorination reactor (FP) and a decomposer (AROX法). The final products are  $\text{UF}_6$  and  $\text{UF}_6$ .

燃料名称	粉末製法	粉末形状	特徴
Spheroid Pac (粉体)			<ul style="list-style-type: none"> <li>調振動充填が可能</li> <li>粉未料耗 : 広範囲</li> </ul>

**【Spheroid Pac 振動炉 先端部構造の特徴】**

(1) 振動充填法  
(2) 気泡充填法  
(3) 液膜充填法

105

## 旧ソ連での気相加水分解の実績 ('80年代)

- 1. RICT (Galkin '82)      2. RIAR (私信)
- \*装置タイプ                  \*装置タイプ
- 二室流動床                  単室流動床
- 加熱分解室                  詳細不明
- (650°C、UF<sub>6</sub>+H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>)          中心温度 ~1500°C
- 脱フッ素室                  \*粒子
- (750°C、H<sub>2</sub>またはN<sub>2</sub>)          密度 max. 10.7 g/cc
- \*粒子                          粒径 max. 1.5mm
- 密度 10.0~10.6g/cc          UO<sub>2</sub>、MOXも製造
- 粒径 0.4mm
- \*振動充填結果                  充填密度 8.51~9.17g/cc

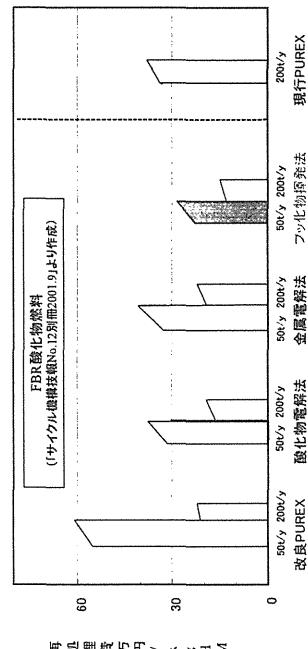



**HITACHI**  
Inspire the Next

109

### 先進再処理技術の経済性

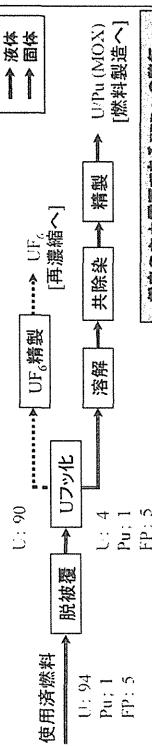
フッ化物処理法再処理技術は、コロケーション型の場合も含め、優れた経済性を有する可能性がある。



HITACHI  
Inspire the Next

111

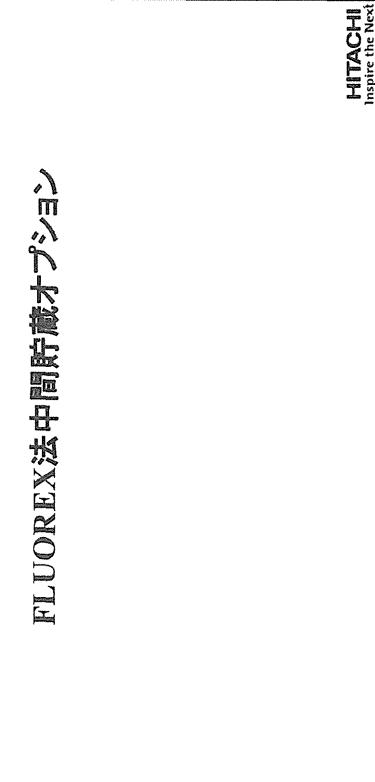
### Pu中間貯蔵オプション



HITACHI  
Inspire the Next

110

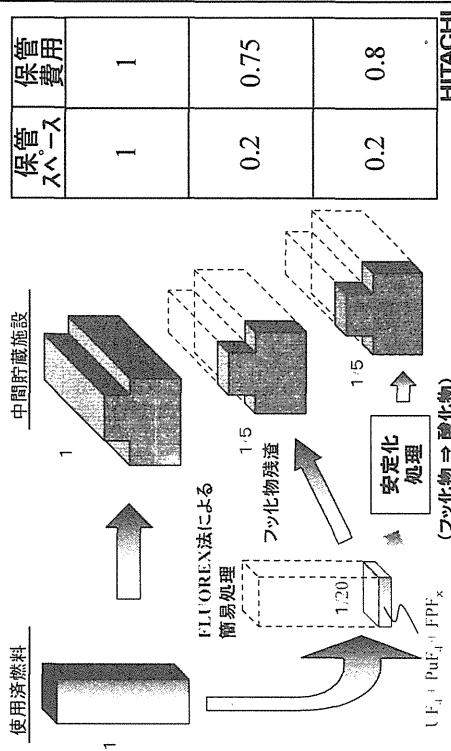
### FLUOREX法中間貯蔵オプション



HITACHI  
Inspire the Next

112

### 使用済燃料貯蔵との比較



HITACHI  
Inspire the Next

113

元素 水分との反応 反応進行性 (600Kでの自由エネルギー変化) 水分との反応の有無 ア化物の水への可溶性

アルカリ金属 Cs	$2\text{Cs} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cs}_2\text{O} + 2\text{HF}$	$\Delta G = 205$	無	O
アルカリ土類 Sr	$\text{SrF}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CsO} + 2\text{HF}$	227	無	△
白金族 Ag	$2\text{AgF} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HF}$	-0.25	有	O
希土類 Ce	$2\text{CeF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + 6\text{HF}$	168	無	x
アクチニド U	$\text{UF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2 + 4\text{HF}$	21(-1.4/900K)	有	x
Pu	$\text{PuF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_2 + 4\text{HF}$	-23.2	有	x
Am	$2\text{AmF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Am}_2\text{O}_3 + 6\text{HF}$	159	無	x

密封容器への水分のインリーフを防止すれば、フッ化物漏洩は予定  
 => 水分が導入すると、一部元素(U, Pu, 白金族)は反応し, HFを生成 => 密封容器  
 => 大量の水分が導入すると、一部元素(アルカリ, 白金族)は溶解

より安定性を確保するためには、酸化物に転換  
 HITACHI  
Inspire the Next

114

## GE/Morrisトラブル、他について

HITACHI  
Inspire the Next

116

## GE 社 Morris 再処理工場 (Midwest Fuel Recovery Plant) のトラブルについて (2/2)

## 2. トラブル

- ・H 脱工器破損(ラニル液体からIO<sub>3</sub>粉末による)の粉末取扱い部分での附着
- ・フッ素化工程での配管ジョイント部のフッ素ガス漏れ。
- ・コールド試験(未固射燃料使用)で正常運転操作が維持できず
- ↓
- ・バイロット試験装置(Valleches)のスケーリング上の問題
- ・伴焼炉上部のケルビング(ケミカルエンジニアリング上の問題)
- 運転式の異常工芸則に適当な燃焼所置換力や子機、保守の容易さを考慮せず燃焼に連携された運転工芸で行なおうとしたことによる
- ※Morrisは保守を容易とする目的で機器間をジョイントで接続する方式をとつていた。

## 3. その他

- ・フッ化物懐免法のプロセス原理特有のものではなく、装置設計上の欠陥によるもので再設計あるいは別設計により解決可能と判断
- ・Morrisを放棄(1974年、受入ベースは使用済燃料貯蔵施設として利用したのは上流技術的理由よりも経済的、政治的理由(米における再処理ニーズの低下、カーダー大統領の登場)が大きかったのではないか)と推定。
- ・当時のGEとの共同への弊社からの参加者(Sandoe駐在)へのヒヤリング結果、GELレポート(NP-20106/1974)等による。

HITACHI  
Inspire the Next

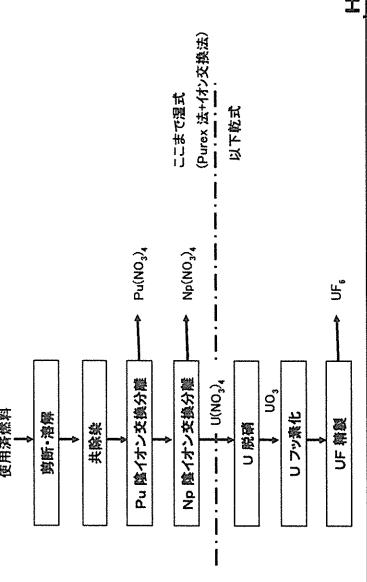
115

## GE 社 Morris 再処理工場 (Midwest Fuel Recovery Plant) のトラブルについて (1/2)

## 1. 再処理方式: 半乾式法 (Aqueous Process)、処理容量300t/yr

・湿式法 (aqueous) | フッ化物懐免法 (fluoride volatility) を付加したもの

## 使用済燃料



HITACHI  
Inspire the Next

117 フッ化物揮発法の従来言われていた問題点<PuF<sub>6</sub>の不安定性>

-Puを①高効率(Purex法並)、②高効率(99%以上)で回収するのが困難-

- PuF<sub>6</sub>(気体)が化学的に不安定。熱分解でPuF<sub>4</sub>(固体)になり、反応炉や配管に残留
- PuF<sub>6</sub>の精製工程(Mar吸着等)での分解、残留
- 実験室規模では分解回遊率(\*)は、ほぼ解明済
- 工学規模での分解回遊率(\*)は、今後確認要
- まだ気体として回収する場合は、丁じるがほぼ無い【将来的FBR用の場合Puは低除ガス】

## FLUOREX法

- PuF<sub>6</sub>の不安定性課題存在せず

・フッ化工程にかけてPuF<sub>6</sub>はハンドリングせず

・PuF<sub>6</sub>は固体のPuF<sub>4</sub>(安定)にし、後段の溶媒抽出工程で処理

・原子状フッ素法で工学規模でも問題解決可能と予想

\* : 分解回遊率

PuF<sub>6</sub>の分解反応は平衡反応 PuF<sub>6</sub> ⇌ PuF<sub>4</sub> + F<sub>2</sub>

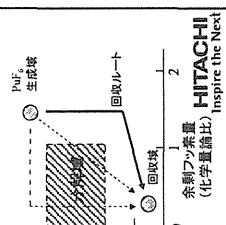
200～400°Cでは分解早いが、100°C以下では極めて遅い

(0.7%/day)

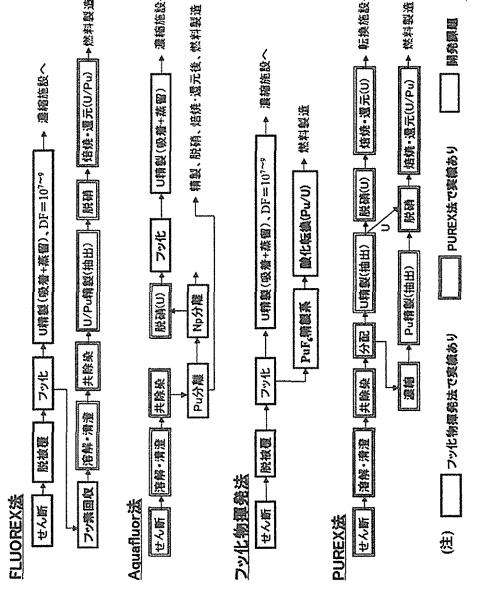
①高温(500°C以上)、余剰フッ素量存在下でPuフッ化

②生成したPuF<sub>6</sub>ガスをすみやかに冷却(200°C以下)

③配管距離の短縮



## 各種軽水炉再処理システムの主要工程比較 118



## 119 米国AFCIにおけるフッ化物揮発法

## 米国AFCIの状況(1/2)

## 1. AFCI(Advanced Fuel Cycle Initiative)の背景と要請

Yucca Mt.の貯蔵容積逼迫(2015年満杯)  
第2 Yucca Mt.は作りたくない、

- 1) HLWの容積削減と処分コスト低減
- 2) エネルギー資源の再利用
- 3) 民生Puの処分サイトへの持込低減
- 4) HLWの毒性低減
- 5) 短期および長期の発熱源元素の分離

2. AFCIの三つのタスク(aとbがYucca Mt.対策)
  - a. 分離技術の開発 Intermediate → LWR, ALWR, HTGR
  - b. 分離技術の開発 Long Term → Gen-JV炉(消滅処理含む)
  - c. EBR-IIの使用済燃料処理

HITACHI  
Inspire the Next

## 米国AFCIの状況(2/2)

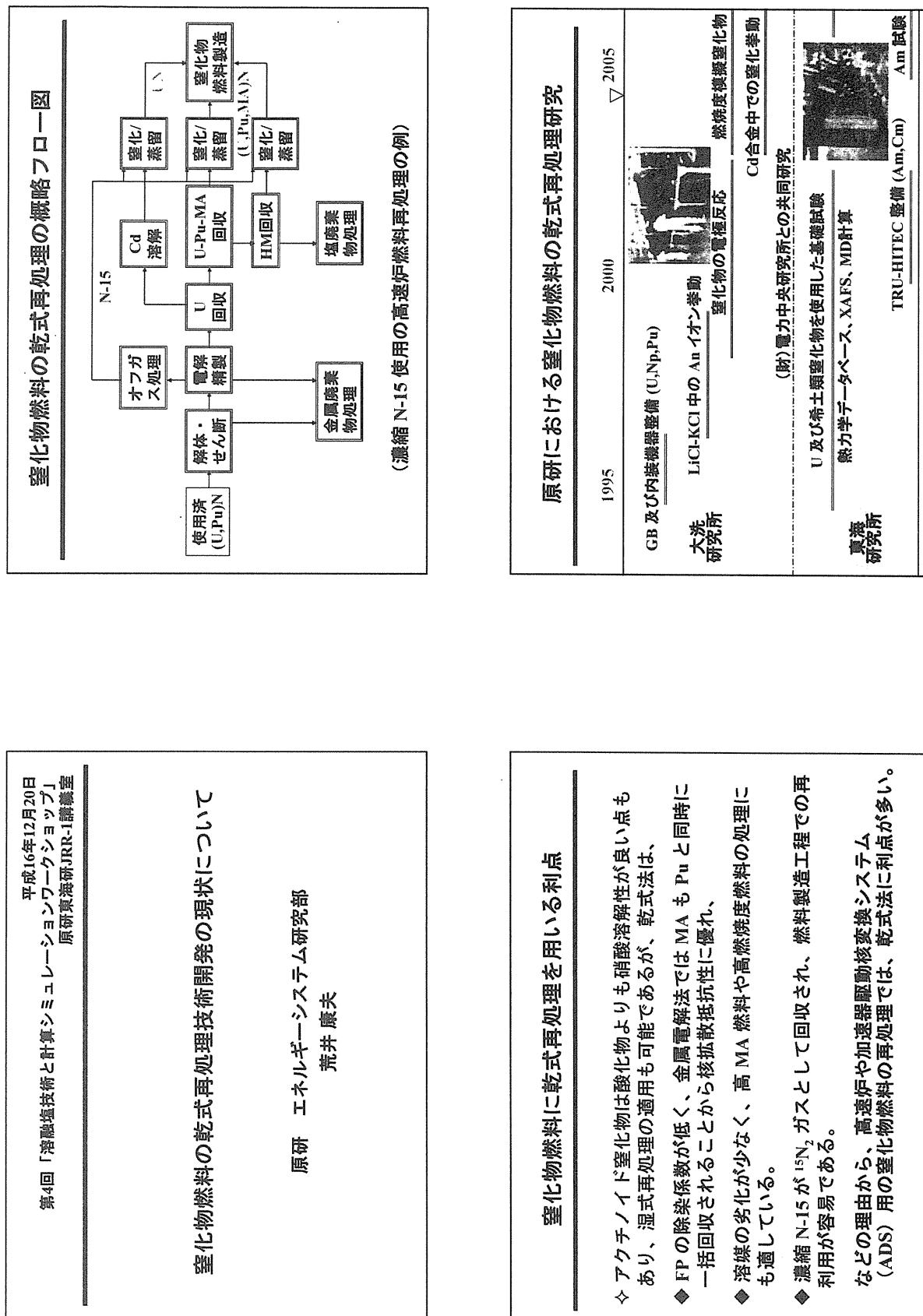
## 3 分離技術の開発 Intermediate 向けの技術

方 式	概 要	長 所	短 所
◎UREX+	PUREX改良法	最も保守的、高信頼性	高コスト
OPYROX	溶融塩電解法	開発が進んでいる	分離性に難
×TRUFLOW	フッ化物揮発法	経済性、分離性良	開発途上

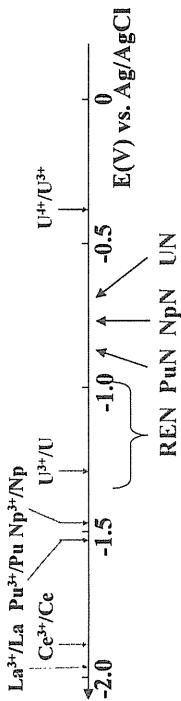
## フッ化物揮発法の潜在能力

AFCI の目標	フッ化物揮発法による解決
1) HLW容量削減	Uの高純度、迅速回収可能
2) エネルギー資源の再利用	→HLW減容ヒュラン再利用
3) Puの処分サイトへの持込低減	Pu+Npで回収し、MOXとして利用
4) HLWの毒性低減	I,Tc,Ru等を分離、回収容易
5) 妨熱源元素の分離	Cs,Sr,Am,Cmの分離、回収可能性有

I-NERIを活用した先行開発によりIntermediateでの採択を目指す



## 塩化物溶融塩への塗化物燃料の陽極溶解 (1)



### 塩化物溶融塩中の平衡電位 (vs. Ag/AgCl 参照電極)

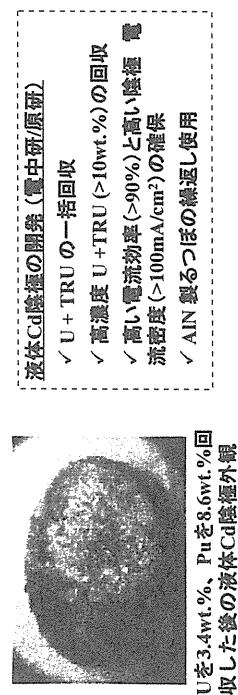
➢ 塩化物溶融塩中の  $\text{An} = \text{An}^{3+} + 3e^-$  の平衡電位に比較して、  
 $\text{AnN} = \text{An}^{3+} + 3e^- + 0.5\text{N}_2(\text{g})$  の平衡電位は 0.7~0.8 V 正側にシフトする。(希土類塗化物の場合と同傾向)

## 塩化物溶融塩への塗化物燃料の陽極溶解 (2)

- 分かってきたこと
  - ✓ 一塗化物 (UN, PuNなど) や塗化物固溶体 ((U,Pu)N, (U,RE)Nなど) の溶出電位
  - ✓ 塗化物の陽極溶解時の  $\text{N}_2$ ガスの速やかな放出
  - ✓ 塗素塗化物 (UNClなど) の生成条件、など
- 分かっていないこと
  - ✓ 陽極溶解の速度論、試料形状や電極形状の影響
  - ✓ UPd<sub>3</sub>型相などの析出相の挙動
  - ✓ 超プルトニウム元素 (Am, Cm) 塗化物の陽極溶解
  - ✓ 混入不可避な不純物 (O, C) の影響と回収率、など

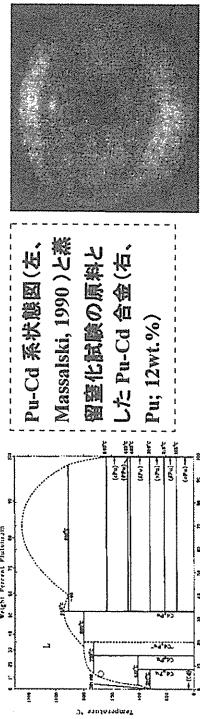
## 固体陰極へのU回収、液体Cd陰極へのU-Pu-MA回収

- 溶融塩中のアクチノイドの陰極への回収については、金属燃料の乾式再処理と技術基盤が共通。
- 国内では(財)電力中央研究所が中心となって、TRUを使つた実験室規模での試験や陰極のつぼ材料の検討、Uや模擬物質を使った工学規模での試験などを精力的に進めている。



## 液体Cd陰極回収物の塗化物への転換 (1)

- 液体 Cd 相への塗化物の吹込み試験 (500°C)
  - ✓ 液体 Cd 相中の U は速やかに塗化されたのに対し、液体 Cd 相中の Pu の塗化は進まず。
- Pu-Cd 金属間化合物を含む合金の蒸留試験 (700°C)
  - ✓ 金属間化合物 (固) と塗素ガス (気) 反応で PuN 生成、
  - ✓ Pu の塗化反応で Cd の蒸留も促進される。



## 液体 Cd 隅極回収物の塹化物への転換 (2)

- 分かってきたこと
  - ✓ 塹素ガス吹込み法では、U は塹化されるが Pu の塹化は困難。U-Pu-Cd 系でも U のみが塹化されると予測。
  - ✓ 塹留塹化法では、Pu-Cd 合金から高純度の PuN 粉末が得られる。U-Pu-Cd 合金にも適用できると予測。
  - ✓ 塹化反応速度は大きく高回収率で塹化物を得ると期待。
  - ✓ 塹留塹化法を用いた場合の随伴する希土類元素の影響
  - ✓ 塹留塹化反応時の MA (Np, Am, Cm) の挙動
  - ✓ 回収した塹化物粉末からの燃料ペレット製造技術と製品の特性

## 塹素-15 の主な濃縮技術

濃縮技術	原 理	研究開発状況
低温蒸留法	液状混合物の蒸留過程で各同位体成分に分離	実用化実績有り (安全性確保に難点)
NITROX法	NO と HNO <sub>3</sub> が接触する際の同位体交換反応を利用	実用化実績有り (材料・副産物に難点)
気相吸着法	吸着材への同位体ガスの吸着速度の差を利用して	(財)産創研ほかで開発中
クロマト クラフィー法	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> と NH <sub>4</sub> OH の同位体交換反応 に樹脂を利用する	欧州ほかで開発中

## シリュレーショント技術への期待

- 使用済塹化物燃料 (FP) を含む多元系塹化物、不純物酸素・炭素含有) における各元素の陽極での挙動
- 平衡論、速度論、界面反応を組み合せた電解精製のシリュレーション
- 溶融塩の物性データ : 表面張力、導電率、粘性率、金属イオンの拡散係数などの予測
- 汎用性と使い易さを備えた計算コード

## 塹素-15 の濃縮度・回収法・コスト評価

- ▷ 現状での濃縮塹素 (99.9% 濃縮塹素-15) の製造コスト ~80€/kg (仮、CEA の試算)
- ▷ 必要な塹素-15 の濃縮度
  - 燃料サイクルシナリオ、炭素-14 許容生成量に依存。
  - ADS (のみに塹化物を用いるケース) では高速炉 (に塹化物を用いるケース) よりも必要濃縮度が低くなるが、濃縮度を数 % (例えば 99% → 95%) 下げても、濃縮コスト自体は大幅には低下しない。
- ▷ 塹化物燃料製造ラインは、塹素-15 循環のクローズド系にすることがコスト評価からは必須。
- ▷ 再処理 (電解精製) 時の塹素-15 回収は、回収コストが濃縮コストより十分安ければ、コストペナルティを引き下げる。

乾式再処理研究開発をどのように進めるか  
「乾式再処理技術の今日的意義とネットワーク」

東京電力 天野 治

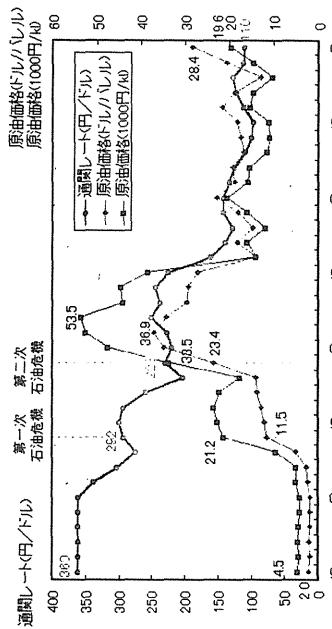


図1 原油輸入価格の推移

[出典]日本エネルギー経済研究所調査部編『EDMC/エネルギー・経済統計要覧』  
2002年版、省エネルギーセンター(2002年2月)、p.43-44

(注)下記の出典の数値をグラフ化した。

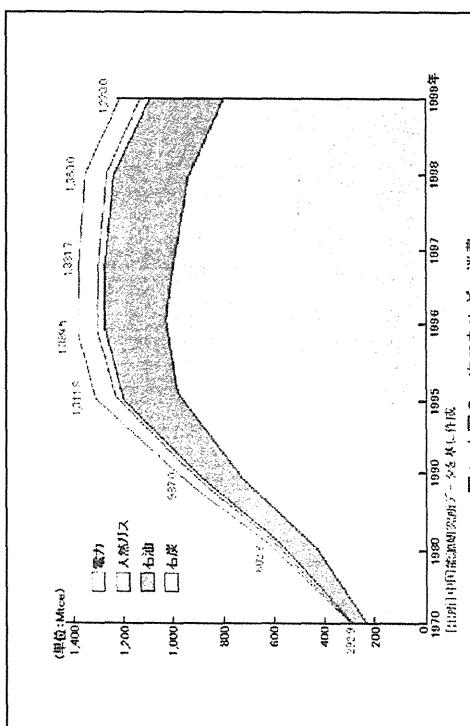


図1 中国の一次エネルギー消費  
〔出典〕済南市研究会編『第三次エネルギー・資源・環境問題』(2001年4月)、p.56

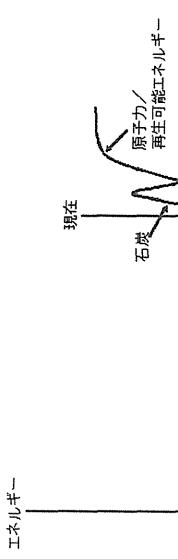


図7 一瞬としての化石エネルギー時代  
[出典]電力中央研究所編『次世代エネルギー構造 このままで資源が枯渇する』、  
電力新報社(1998年10月) p.43

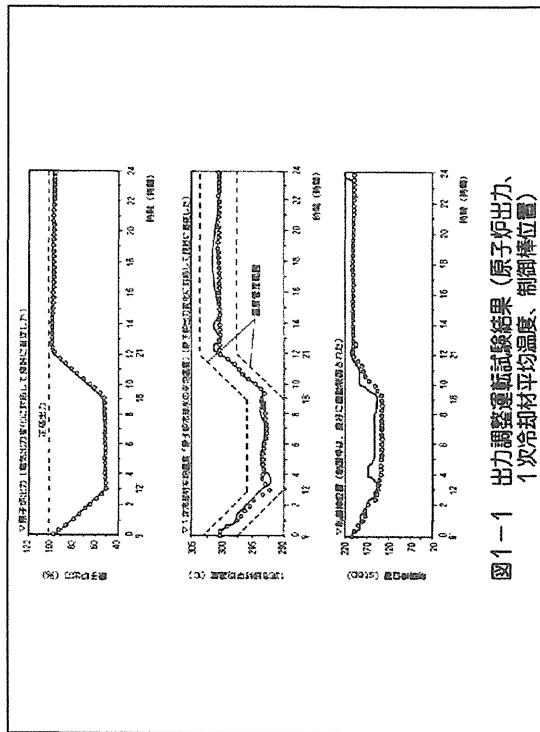
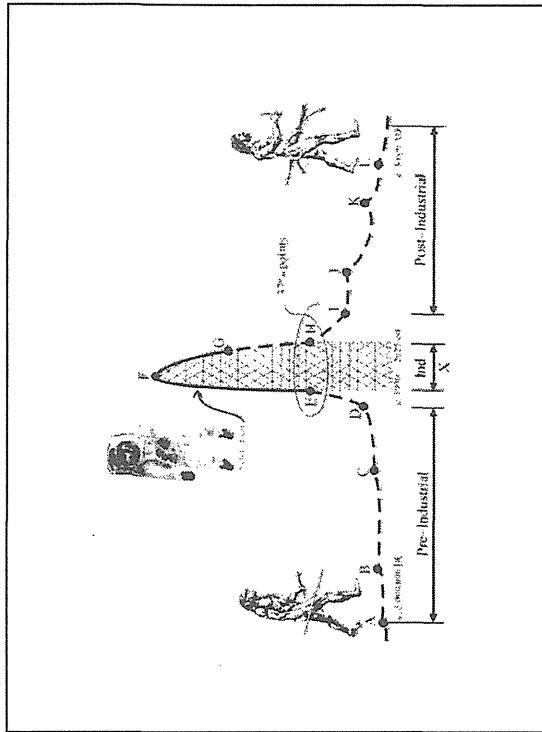


図1-1 出力調整運転試験結果(原子炉出力、  
1次冷却材平均温度、制御棒位置)

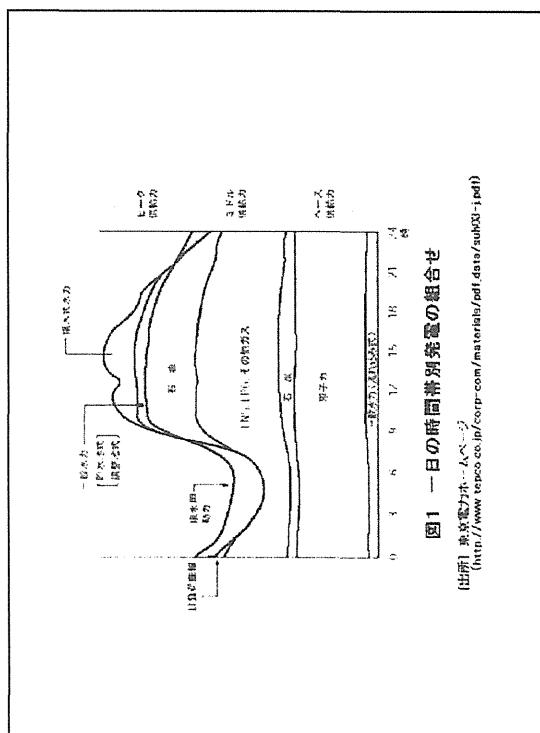
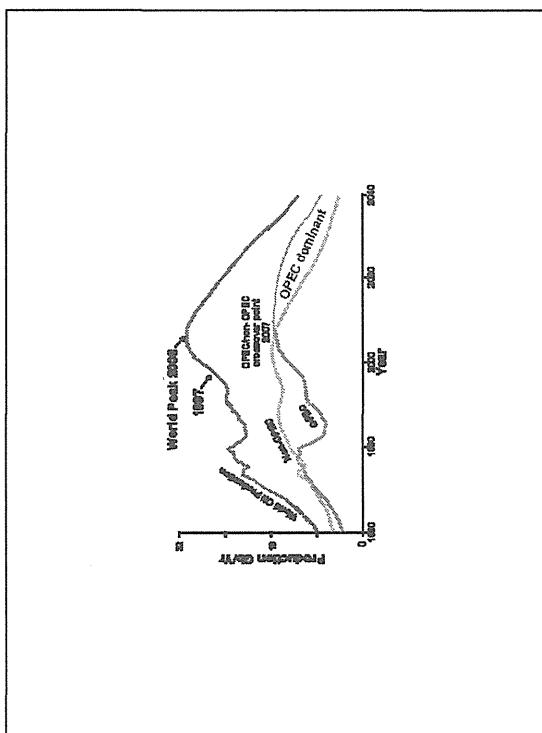


図1 一日の時間帯別発電の組合せ  
(出所) 地球温暖化への取り組み  
<http://www.tepco.co.jp/corp-com/materials/pdf/data/sup03-1.pdf>)

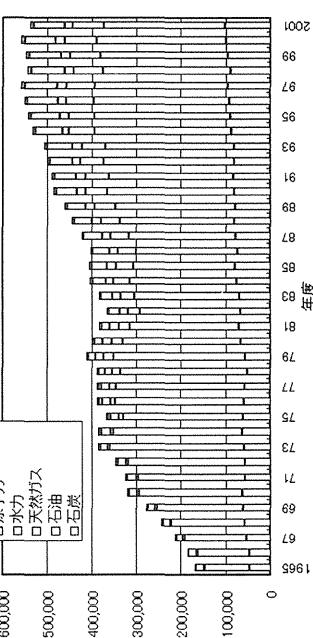


図1 日本の一次エネルギー供給の推移  
〔出典〕(財)日本エネルギー経済研究所計量分析部(編):EDMC/エネルギー・経済統計要覧(2003年版)、(財)省エネルギーセンター(2003年2月5日)、p.30

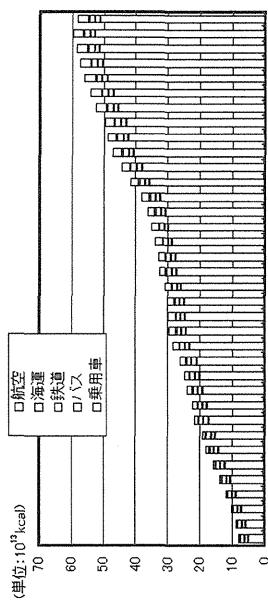
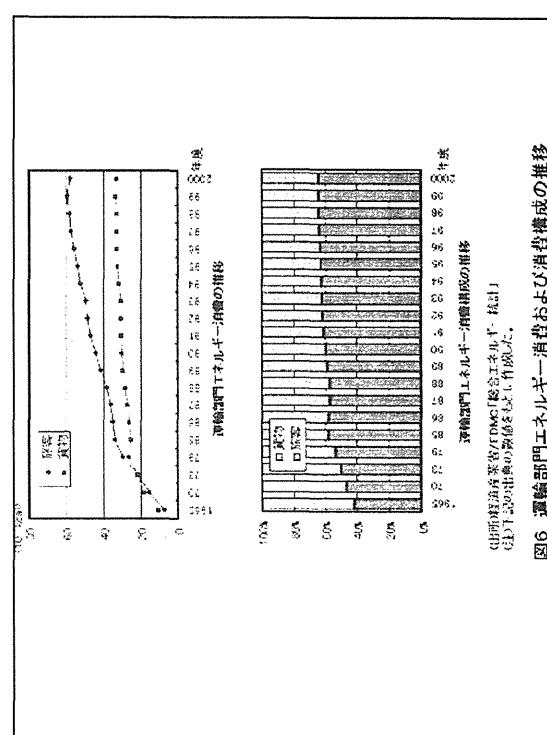
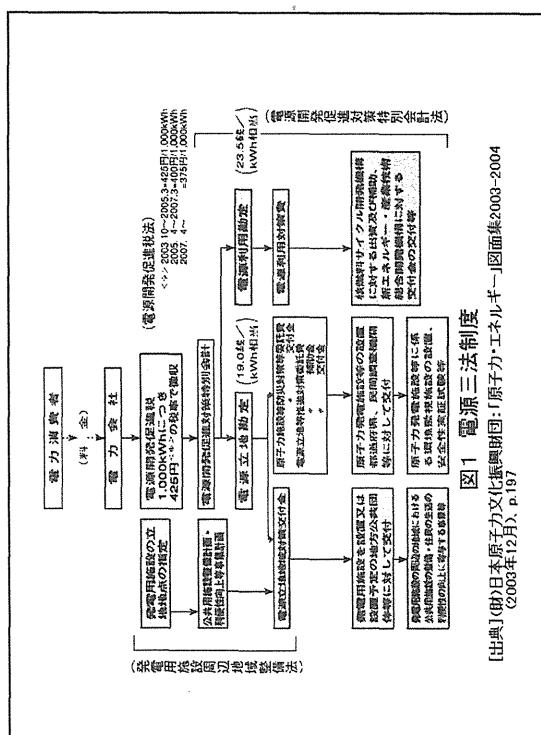
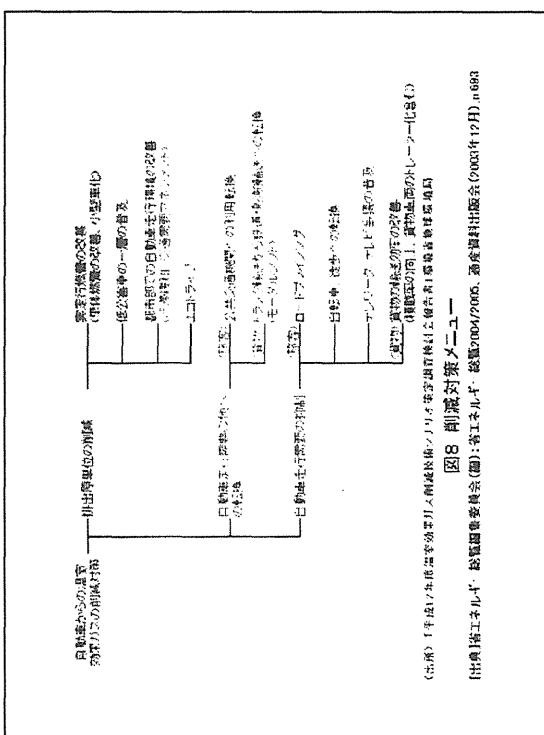
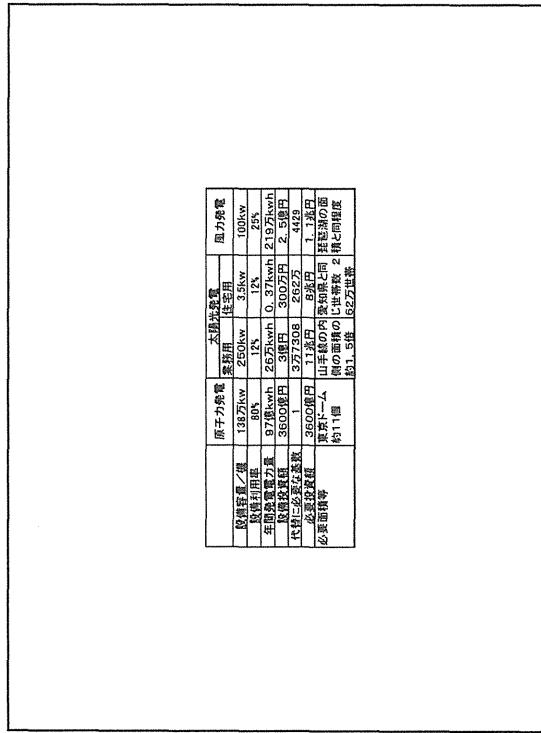
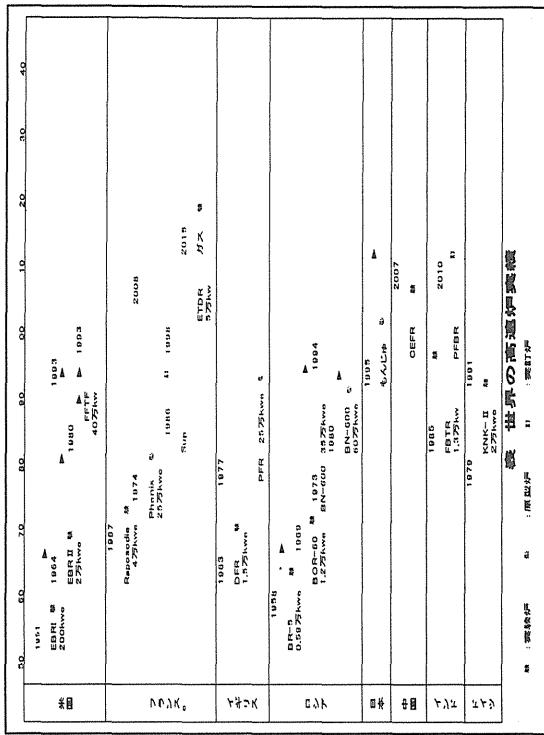


図7 日本の旅客輸送用エネルギー消費量の推移  
〔出典〕財團法人日本エネルギー経済研究所計量分析部(編):EDMC/エネルギー・経済統計要覧(2002年版)、(財)省エネルギーセンター(2002年2月28日)、p.112





## パネル討論での議論のポイント

## 電位データヒュミレーション

1. 何のために、どの時期に、どのような精度が必要か、どこでやるのが適切か
- ① 要素試験段階：数少ない試験を補間するために、一次元あるいは一点近似、コールドは大学？
  - ② システム試験段階：運転パラメータを補完するためには、結果のプロセスを追試するために、計量管理を実現するためには、精度は目的による。
  - ③ . . . . .

	酸化物	金属	フッ化物	晶析	FBR	HTR	他
日本	○	○	○	○	○	○	
米国	○	△			○	○	
フランス	△		△			○	
カナダ			△				
米国				○			
ロシア	○		△		○		
ベルギー							
EU		○					
韓国		○			○		
中国				○		○	
インド					○		

1. 現在のネットワークは、将来のネットワークは、またその戦略は
- ① 学会ベースのオープンのネットワーク
  - ② 2国間の協定ベースのネットワーク
- 国際協調と戦略は

1. 説明、発信は十分か
- ① ロードマップは作成済みか、
  - ② 産官学の連携は
  - ③ その役割なり貢献はそれぞれの機関に発信しているか。
  - ④ 成果だけでなく、目的、期待される成果、現在の結果という形で支援者に発信できているか。
  - ⑤ 国の公募を得ているか。
  - ⑥ 学会、国際会議で発信しているか。

# 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 <sup>-1</sup>
圧力	ニュートン	N	m·kg/s <sup>2</sup>
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	N·m
工率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	A·s
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	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
磁束密度	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>
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 <sup>2</sup>
放射能	ベクレル	Bq	s <sup>-1</sup>
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	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 <sup>18</sup>	エクサ	E
10 <sup>15</sup>	ペタ	P
10 <sup>12</sup>	テラ	T
10 <sup>9</sup>	ギガ	G
10 <sup>6</sup>	メガ	M
10 <sup>3</sup>	キロ	k
10 <sup>2</sup>	ヘクト	h
10 <sup>1</sup>	デカ	da
10 <sup>-1</sup>	デシ	d
10 <sup>-2</sup>	センチ	c
10 <sup>-3</sup>	ミリ	m
10 <sup>-6</sup>	マイクロ	μ
10 <sup>-9</sup>	ナノ	n
10 <sup>-12</sup>	ピコ	p
10 <sup>-15</sup>	フェムト	f
10 <sup>-18</sup>	アト	a

(注)

1. 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。

2. 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。

3. barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。

4. EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

## 換算表

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

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

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

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

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 <sup>7</sup> erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft · lbf	eV	1 cal = 4.18605 J(計量法)		
								1	= 4.1855 J (15 °C)	= 4.1868 J(国際蒸気表)
	1	0.101972	2.77778 × 10 <sup>-7</sup>	0.238889	9.47813 × 10 <sup>-4</sup>	0.737562	6.24150 × 10 <sup>18</sup>			仕事率 1 PS(仏馬力)
	9.80665	1	2.72407 × 10 <sup>-6</sup>	2.34270	9.29487 × 10 <sup>-3</sup>	7.23301	6.12082 × 10 <sup>19</sup>			= 75 kgf·m/s
	3.6 × 10 <sup>6</sup>	3.67098 × 10 <sup>5</sup>	1	8.59999 × 10 <sup>5</sup>	3412.13	2.65522 × 10 <sup>6</sup>	2.24694 × 10 <sup>25</sup>			= 735.499 W
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 <sup>-6</sup>	1	3.96759 × 10 <sup>-3</sup>	3.08747	2.61272 × 10 <sup>19</sup>			
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 <sup>-4</sup>	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 <sup>21</sup>			
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 <sup>-7</sup>	0.323890	1.28506 × 10 <sup>-3</sup>	1	8.46233 × 10 <sup>18</sup>			
	1.60218 × 10 <sup>-19</sup>	1.63377 × 10 <sup>-20</sup>	4.45050 × 10 <sup>-26</sup>	3.82743 × 10 <sup>-20</sup>	1.51857 × 10 <sup>-22</sup>	1.18171 × 10 <sup>-19</sup>	1			

放射能	Bq	Ci	吸収線量	Gy	rad	照射線量	
						1	2.58 × 10 <sup>-4</sup>
	1	2.70270 × 10 <sup>-11</sup>		0.01	1		1
	3.7 × 10 <sup>10</sup>	1					

	C/kg	R
	1	3876

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

(86年12月26日現在)

第4回「溶融塩技術と計算シミュレーション」ワークショップ論文集 2004年12月20日、東海研究所、東海村

R100  
古紙配合率 100%  
白色度 70% 再生紙を使用しています