

# 乾式再処理における電解挙動解析コードの開発

(研究報告)



2001年4月

核燃料サイクル開発機構  
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001

## 乾式再処理における電解挙動解析コードの開発 (研究報告)

岡村信生\* 田中博\*

### 要旨

乾式再処理システムの中には、溶融塩を用いた電解精製工程を採用しているものがある。しかし、実験データや運転経験が少ないとことから、電解中の物質挙動については十分に把握されていない。本研究は、この物質挙動を解析するためのコードの開発を目的とした。

一般的な電解を取り扱う計算コードには、以下の2種類のものがある。電極間の電位から電解槽内の電位分布と電流密度分布を求め、これらをもとに陰極表面に空間分布を持った析出物を析出させるというマクロ的なモデルに基づくものと、陰極電位からNernstの式を用いて陰極表面における物質の濃度を求め、溶液中の濃度との勾配から拡散方程式を解いて析出物量を算出するミクロ的なモデルに基づくものである。

本研究では、マクロ的なモデルとミクロ的なモデルを結合し、さらに溶融塩の流動も考慮することが可能な解析コードの開発を行った。解析の結果、溶融塩を攪拌することで、電流密度分布により生じる析出物の偏在が解消されることやO<sub>2</sub>ガスによるPu<sup>4+</sup>の酸化(Pu<sup>4+</sup>→PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>)と電析(PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>→PuO<sub>2</sub>)を同時にMOX電解で効率よくPuO<sub>2</sub>を回収できることが確認された。

---

\* 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

## Development of the Electrorefining Analysis Code in the Dry Reprocessing

Nobuo Okamura\*, Hiroshi Tanaka\*

### Abstract

The electrorefining using molten salt is employed in some pyrochemical reprocessing systems. The material behavior in this process, however, is not sufficiently clarified because of the lack of experimental data. The objective of this study is to develop the analysis code of the material behavior.

There are two kinds of codes for the analysis of electrorefining process. One is based on the model of material behavior in macroscopic region, which calculates the electrical potential distribution and the current density distribution from electrical potential difference between anodes and cathodes, and obtain the amount of deposited material with spatial distribution on cathode surface. The other is based on the model of material behaviors in microscopic region, which calculates material concentrations on cathode surface with the Nernst's equation from cathode electrical potential, and estimates deposition yields to solve the diffusion equation with material concentrations in molten salt and on cathode surface.

In this study, the analysis code, that is able to treat material behaviors with the model of ones in macroscopic and microscopic region and consider molten salt flow, has been developed. As a result, it is confirmed that the segregation of the deposit on cathod caused by the current density distribution is disappeared by stirring molten salt and  $\text{PuO}_2$  is efficiently recovered in the MOX electrolysis in which  $\text{Pu}^{4+}$  is oxidized to  $\text{PuO}_2^{2+}$  by  $\text{O}_2$  and  $\text{PuO}_2^{2+}$  is reduced by electrochemical reaction.

---

\* O-arai Engineering Center System Engineering Technology Division  
Reprocessing System Engineering Group

## 目次

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 1 緒論                             | 1  |
| 2 乾式再処理における電解挙動解析コード開発の概要        | 2  |
| 2.1 解析コードの概要と特徴                  | 2  |
| 2.2 解析対象                         | 3  |
| 3 解析モデル                          | 5  |
| 3.1 電解槽内の電位分布・電流密度分布と流動(バルク領域)   | 5  |
| 3.2 電極(陰極)近傍における電解反応プロセス(電極近傍領域) | 6  |
| 4 解析コードの計算手順                     | 10 |
| 4.1 バルク領域の計算                     | 10 |
| 4.1.1 電流密度の計算(ステップ1)             | 10 |
| 4.1.2 流体の速度ベクトルの計算(ステップ2)        | 11 |
| 4.1.3 バルク領域での濃度分布の計算(ステップ3)      | 11 |
| 4.2 電極近傍領域の計算                    | 12 |
| 4.2.1 電極表面の分割(ステップ4)             | 12 |
| 4.2.2 モル濃度の計算(ステップ5)             | 12 |
| 4.2.3 陰極電流の計算(ステップ6)             | 13 |
| 5 入力項目とデータ                       | 16 |
| 5.1 系の設定                         | 16 |
| 5.2 運転条件の設定                      | 17 |
| 5.3 使用済燃料組成の設定                   | 18 |
| 5.4 物性値の設定                       | 19 |
| 5.5 電解槽の配置の設定                    | 22 |

|              |    |
|--------------|----|
| 6 モデルの試計算    | 23 |
| 6.1 同時電解工程   | 25 |
| 6.1.1 計算条件   | 25 |
| 6.1.2 計算結果   | 26 |
| 6.2 U 電解工程   | 28 |
| 6.2.1 計算条件   | 28 |
| 6.2.2 計算結果   | 30 |
| 6.3 MOX 電解工程 | 32 |
| 6.3.1 計算条件   | 32 |
| 6.3.2 計算結果   | 34 |
| 7 結論         | 62 |
| 参考文献         | 63 |

## 図表リスト

|  |      |
|--|------|
| 表 2.1 電解工程一覧                                   | — 4  |
| 表 5.1 系の設定項目                                   | — 16 |
| 表 5.2 運転条件の設定項目                                | — 17 |
| 表 5.3 使用済燃料組成の設定項目                             | — 18 |
| 表 5.4 FP 元素の分類                                 | — 18 |
| 表 5.5 グループの物性値                                 | — 19 |
| 表 5.6 溶融塩物性の設定項目                               | — 19 |
| 表 5.7 融点とパラメータ                                 | — 20 |
| 表 5.8 溶質物性の設定項目                                | — 20 |
| 表 5.9 溶質の物性値                                   | — 21 |
| 表 6.1 計算条件                                     | — 23 |
| 表 6.2 坪堀形状                                     | — 23 |
| 表 6.3 溶融塩物性(at T=823[K])                       | — 23 |
| 表 6.4 運転条件(同時電解工程)                             | — 25 |
| 表 6.5 使用済燃料組成(同時電解工程)                          | — 26 |
| 表 6.6 電極形状(同時電解工程)                             | — 26 |
| 表 6.7 運転条件(U 電解工程)                             | — 29 |
| 表 6.8 使用済燃料組成(U 電解工程)                          | — 29 |
| 表 6.9 電極形状(U 電解工程)                             | — 29 |
| 表 6.10 析出物組成(設定電流 60A)                         | — 31 |
| 表 6.11 析出物組成(設定電流 10A)                         | — 32 |
| 表 6.12 運転条件(MOX 電解工程)                          | — 33 |
| 表 6.13 使用済燃料組成(MOX 電解工程)                       | — 33 |
| 表 6.14 電極形状(MOX 電解工程)                          | — 33 |
| <br>図 3.1 電極反応プロセス                             | — 9  |
| 図 4.1 解析コードのフローチャート                            | — 15 |
| 図 6.1 電解槽の垂直断面の取り方                             | — 24 |
| 図 6.2 電解槽モデル(同時電解工程)                           | — 37 |
| 図 6.3 90-270 断面の電位分布(同時電解工程)                   | — 38 |
| 図 6.4 90-270 断面の電流ベクトル(同時電解工程)                 | — 38 |
| 図 6.5 90-270 断面の $UO_2^{2+}$ モル濃度(同時電解工程、攪拌無し) | — 39 |
| 図 6.6 析出量の時間変化(同時電解工程、攪拌無し)                    | — 40 |
| 図 6.7 陰極の高さ方向の析出量分布(同時電解工程、攪拌無し)               | — 40 |
| 図 6.8 0-180 断面の溶融塩の速度ベクトル(同時電解、攪拌有り)           | — 41 |
| 図 6.9 90-270 断面の溶融塩の速度ベクトル(同時電解、攪拌有り)          | — 41 |

|   |     |
|---|-----|
| 図 6.10 90-270 断面の $\text{UO}_2^{2+}$ モル濃度(同時電解工程、攪拌有り)        | —42 |
| 図 6.11 高さ 7cm の水平断面の $\text{UO}_2^{2+}$ モル濃度および速度ベクトル         | —42 |
| 図 6.12 陰極の高さ方向の析出量分布(同時電解工程、攪拌有り)                             | —43 |
| 図 6.13 電解槽モデル(U 電解工程)   | —44 |
| 図 6.14 90-270 断面の電位分布(U 電解工程、設定電流 60A)                        | —45 |
| 図 6.15 90-270 断面の電流ベクトル(U 電解工程、設定電流 60A)                      | —45 |
| 図 6.16 0-180 断面のガスの体積分率(U 電解工程、設定電流 60A)                      | —46 |
| 図 6.17 0-180 断面の溶融塩の速度ベクトル(U 電解工程、設定電流 60A)                   | —46 |
| 図 6.18 90-270 断面の溶融塩の速度ベクトル(U 電解工程、設定電流 60A)                  | —47 |
| 図 6.19 0-180 断面の $\text{UO}_2^{2+}$ モル濃度(U 電解工程、設定電流 60A)     | —47 |
| 図 6.20 90-270 断面の $\text{UO}_2^{2+}$ モル濃度(U 電解工程、設定電流 60A)    | —48 |
| 図 6.21 電流の時間変化(U 電解工程、設定電流 60A)                               | —49 |
| 図 6.22 陰極電位の時間変化(U 電解工程、設定電流 60A)                             | —49 |
| 図 6.23 析出量の時間変化(U 電解工程、設定電流 60A)                              | —50 |
| 図 6.24 $\text{PuO}_2^{2+}$ 濃度の時間変化(U 電解工程、設定電流 60A)           | —50 |
| 図 6.25 電流の時間変化(U 電解工程、設定電流 10A)                               | —51 |
| 図 6.26 陰極電位の時間変化(U 電解工程、設定電流 10A)                             | —51 |
| 図 6.27 $\text{PuO}_2^{2+}$ 濃度の時間変化(U 電解工程、設定電流 10A)           | —52 |
| 図 6.28 電解槽モデル(MOX 電解工程)                                       | —53 |
| 図 6.29 0-180 断面の溶融塩の速度ベクトル(MOX 電解工程、攪拌無し)                     | —54 |
| 図 6.30 0-180 断面の $\text{UO}_2^{2+}$ モル濃度(MOX 電解工程、攪拌無し)       | —54 |
| 図 6.31 0-180 断面の $\text{PuO}_2^{2+}$ モル濃度(MOX 電解工程、攪拌無し)      | —55 |
| 図 6.32 90-270 断面の $\text{PuO}_2^{2+}$ モル濃度(MOX 電解工程、攪拌無し)     | —55 |
| 図 6.33 電流の時間変化(MOX 電解工程、攪拌無し)                                 | —56 |
| 図 6.34 陰極電位の時間変化(MOX 電解工程、攪拌無し)                               | —56 |
| 図 6.35 析出量の時間変化(MOX 電解工程、攪拌無し)                                | —57 |
| 図 6.36 $\text{PuO}_2$ の析出量の時間変化(MOX 電解工程、攪拌無し)                | —57 |
| 図 6.37 高さ 20cm の水平断面の溶融塩の速度ベクトル                               | —58 |
| 図 6.38 高さ 7cm の水平断面のガスの体積分率(MOX 電解工程、攪拌有り)                    | —58 |
| 図 6.39 0-180 断面の $\text{UO}_2^{2+}$ モル濃度(MOX 電解工程、攪拌有り)       | —59 |
| 図 6.40 0-180 断面の $\text{PuO}_2^{2+}$ モル濃度(MOX 電解工程、攪拌有り)      | —59 |
| 図 6.41 高さ 20cm の水平断面の $\text{PuO}_2^{2+}$ モル濃度(MOX 電解工程、攪拌有り) | —60 |
| 図 6.42 $\text{PuO}_2$ の析出量の時間変化(MOX 電解工程、攪拌有り)                | —61 |

## 1 緒論

現在、実用化されている軽水炉とは異なり FBR(Fast Breeder Reactor)では、高手中性子を利用するという特性から、炉心に装荷される新燃料中への FP(Fission Products)含有率の制限が緩和される。そのため、FBR 再処理システムとして、湿式再処理だけではなく、除染係数は低いが高い経済性が期待できるといわれている乾式再処理も検討されている。

商用化されている湿式再処理と比較して乾式再処理は、実績が少なく、核燃料物質の回収率や廃棄物発生量の評価に必要となる各工程内における物質挙動について十分に把握されている訳ではないので、システム検討を行うためには、実験により工程単位の物質収支を押さえていくことが必要となる。しかし、核物質を取り扱う以上、実験の条件や数が限られてくるため、計算機を用いたシミュレーションによって実験を補完していくことは有効な手段である。

実用化戦略調査研究<sup>(1)</sup>では、乾式再処理として酸化物電解法、金属電解法、フッ化物揮発法という 3 種類のプロセスを対象としている。前の二者は、電解という技術を軸として構成されているプロセスである。適応範囲の広さと重要性から本研究では、電解における物質挙動を解析するためのコードの開発を目的とした。本コードは、物質収支評価だけではなく、電解槽の設計への適用や電解工程の運転シミュレータにも発展させていくことが可能である。

## 2 乾式再処理において電解挙動解析コード開発の概要

### 2.1 解析コードの概要と特徴

電解を取り扱う計算コードの多くのものは、以下の2種類に分類される。電極間の電位から電解槽内の電位分布と電流密度分布を求め、これらをもとに陰極表面に空間分布を持った析出物を析出させるというマクロ的なモデルに基づくものと、陰極電位から Nernst の式を用いて陰極表面における物質の濃度を求め、溶液中の濃度との勾配から拡散方程式を解いて析出物量を算出するミクロ的なモデルに基づくものである。マクロ的なモデルでは、析出物の空間分布を知ることが出来るが、析出物としては単一物質しか扱えない。また、ミクロ的なモデルでは、析出物の空間分布は求められないが、複数の物質が存在する系においても標準電位の相違を考慮できるため、物質毎の挙動を求めることが可能である。例えば、電解中に陰極電位を変化させた時の、析出物の組成への影響等である。

ここでは、上述のマクロ的なモデルとミクロ的なモデルを結合させた計算モデルを利用し、さらに電解質である溶融塩の流動を考慮して、複数の物質が存在する系で空間分布を持った析出物を求めることが可能である解析コードを作成した。この解析コードでは、電解槽内をバルク領域(電場と流れ場が支配する電極から離れた電解質中)と、電極近傍領域(ミクロ的なモデルで表わされる電極表面)に分割し、次の手順で物質挙動を計算する。

- ① 電極間電位から電位分布と電流密度分布を計算して電流ベクトルを、また溶融塩の攪拌による流動計算から速度ベクトルを求める。
- ② 電場と流れ場は相互に干渉せずに独立していると仮定して、電流ベクトルと速度ベクトルからバルク領域での物質(イオン)の挙動を追跡し、濃度の空間分布を算出する。
- ③ ②で得られた電極(陰極)付近における溶液中の物質の濃度と、電極電位をもとに求められる電極表面の濃度の勾配から、陰極に析出する物量を算出する。

バルク領域の物質挙動を求めるために行われる電場と流れ場の計算においては、本解析で必要とされている情報を得るには十分な機能を有しているコードが市販されているため、それらのコードの一つである汎用熱流体解析コード PHOENICS Ver.3.2 を利用した。電極近傍領域における電解反応プロ

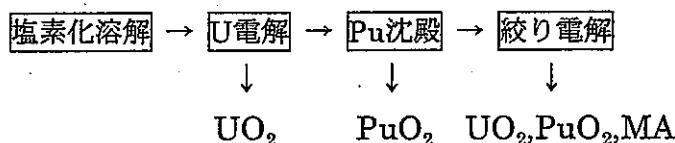
セスについては、プログラム(以下、電極反応コードと呼称。)を作成した。PHOENICS は、熱流体、化学反応、電流密度、電位分布等を取り扱うモジュールを自由に組み合わせることが可能であり、またユーザーサブルーチンを使用することで、電極反応コードのようにユーザーが作成したプログラムとのリンクも容易に行うことができる。

本解析コードのその他の特徴として、溶媒として使用する溶融塩の種類、電極の形状・形態、電解時の溶融塩中における使用済燃料の化学形態等について自由に組み合わせを選択できるようにしたことが挙げられる。

## 2.2 解析対象

本解析コードを作成する上で考慮した乾式再処理プロセスは、酸化物燃料の再処理を目的とした以下の 4 つのものである。各プロセスにおいて、溶融塩を用いて処理が行われる主要工程のフローとその回収物(MA:Minor Actinide,NM:Noble Metal,RE:Rare Earth)を示す。

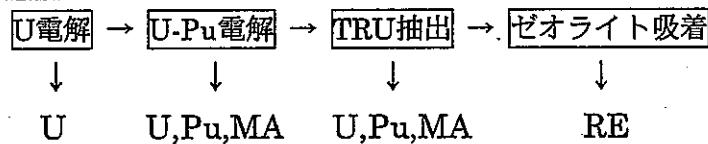
プロセス①:RIAR(Research Institute of Atomic Reactors)で開発された方法<sup>(2)</sup>。



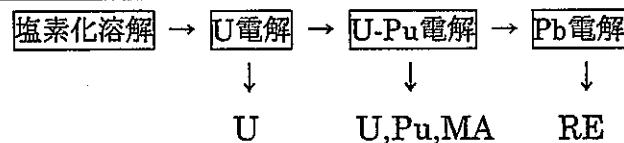
プロセス②:RIAR で開発されたもの<sup>(2)</sup>をもとに改良した方法<sup>(1)</sup>。



プロセス③: ANL(Argonne National Laboratory)で開発された方法<sup>(3)</sup>。



プロセス④:ANL で開発されたもの<sup>(3)</sup>をもとに改良した方法<sup>(1)</sup>。



電解の対象となる使用済燃料は、①と④では電解開始前に  $\text{Cl}_2$  ガスにより溶融塩中に溶解させる(塩素化溶解)。②と③においては、使用済燃料を陽極とすることにより電解操作の中で溶解と析出を同時に行う。但し、②では  $\text{UO}_2$  の回収を目的とした同時電解の後は、塩素化溶解で残りの使用済燃料を全て溶解させる。プロセス間のその他の大きな相違点として、溶解する物質の化学形態がある。①と②では、U は溶融塩中に  $\text{UO}_2^{2+}$  という酸化物の形態で溶解するため、回収物も酸化物である。Pu は  $\text{Pu}^{4+}$  として溶解するが、 $\text{O}_2$  ガスを吹き込むことにより、Pu 沈殿工程または MOX 電解工程で  $\text{PuO}_2$  として回収される。③と④では、U と Pu は共に金属イオン( $\text{U}^{3+}$ 、 $\text{Pu}^{3+}$ )として溶解し、回収物の形態も金属である。

本解析コードが対象としている上述のプロセス中の電解工程で使用される溶融塩や陰極等について、表 2.1 に示す。

表 2.1 電解工程一覧

| プロセス | 工程      | 溶融塩        | 陰極    | 主な析出物                                    | 主な溶質   |
|------|---------|------------|-------|--|--|
| ①    | U 電解    | NaCl-KCl   | 固体    | $\text{UO}_2$ 、Np、NM                     | $\text{UO}_2$ 、Pu、MA、NM、その他 FP               |
|      | 絞り電解    |            |       | $\text{UO}_2$ 、 $\text{PuO}_2$ 、Am、Cm、RE | $\text{UO}_2$ 、 $\text{PuO}_2$ 、Pu、MA、その他 FP |
| ②    | 同時電解    | NaCl-2CsCl | 固体    | $\text{UO}_2$ 、Np、NM                     | $\text{UO}_2$                                |
|      | NM 除去電解 |            |       | $\text{UO}_2$ 、Np、NM                     | $\text{UO}_2$ 、Pu、MA、NM、その他 FP               |
|      | MOX 電解  |            |       | $\text{UO}_2$ 、 $\text{PuO}_2$           | $\text{UO}_2$ 、 $\text{PuO}_2$ 、Pu、MA、その他 FP |
|      | 絞り電解    |            |       | $\text{UO}_2$ 、 $\text{PuO}_2$ 、Am、Cm、RE |  |
|      | U 電解    | LiCl-KCl   | 固体    | U  | U、Pu、MA、RE、その他 FP                            |
| ③    | U-Pu 電解 |            | 液体 Cd | U、Pu、MA、RE                               |  |
|      | U 電解    |            | 固体    | U  |  |
| ④    | U-Pu 電解 |            | 液体 Cd | U、Pu、MA、RE                               |  |
|      | Pb 電解   |            | 液体 Pb | ALE、RE、U、Pu、MA                           |  |

本報告書では、解析コードを作成することに重点を置き、解析対象をプロセス①の U 電解工程とプロセス②の同時電解工程、MOX 電解工程の 3 工程に絞った。

### 3 解析モデル

本章では、解析コードで用いた理論について説明する。バルク領域の解析では、計算対象を簡略化するために設定した仮定と、電場と流れ場による物質の輸送モデルについて、また電極近傍領域の解析では、電解反応プロセスのモデルについて述べる。

#### 3.1 電解槽内の電位分布・電流密度分布と流動(バルク領域)

バルク領域における物質挙動を計算するために、以下の仮定を設けて現象を簡略化した。

- 電解槽内の温度は、一様で一定として取り扱う。
- 溶融塩の体積変化および密度変化は無視する。
- 電解析出物の成長にともなう、溶融塩液面(自由表面)の高さの変化は考慮しない。
- 流動により電荷を持つイオンが移動するが、それによる電場への影響は考慮しない。
- 電場は、幾何学的に定常とする。
- 流れ場は、定常とする。

これらの仮定をもとに、電場<sup>(4)</sup>および流れ場は次の方程式で表される。

##### ①電位および電流密度

$$\operatorname{div} \cdot \operatorname{grad} \phi = 0 \quad \text{式 (3-1)}$$

$$\mathbf{j} = -\sigma \cdot \operatorname{grad} \phi \quad \text{式 (3-2)}$$

$\phi$  : 電位ポテンシャル [V m<sup>-1</sup>]

$\mathbf{j}$  : 電流密度(電流ベクトル) [C s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>]

$\sigma$  : 電気伝導度 [S m<sup>-1</sup>]

電極間に負荷された電圧を初期条件として、式(3-1)、(3-2)から電位分布、電流密度が求められる。

②流体の質量保存

$$\operatorname{div} \mathbf{u}_k = 0 \quad \text{式(3-3)}$$

$\mathbf{u}$  : 流体の速度ベクトル [ $\text{m s}^{-1}$ ]

③流体の運動方程式

$$\operatorname{div} (\mathbf{R}_k \rho_k \mathbf{u}_k \mathbf{u}_k) = -\mathbf{R}_k \operatorname{grad} p + \operatorname{div} \cdot \mathbf{R}_k \boldsymbol{\tau}_k + \mathbf{F}_{\text{int}} \quad \text{式(3-4)}$$

$$\boldsymbol{\tau}_k = \mu_k (\operatorname{grad} \mathbf{u}_k + \operatorname{grad} \mathbf{u}_k^T) \quad \text{式(3-5)}$$

$\mathbf{R}$  : 相体積分率 [ $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$ ]

$\rho$  : 溶融塩の密度 [ $\text{kg m}^{-3}$ ]

$p$  : 圧力 [Pa]

$\boldsymbol{\tau}$  : 粘性応力テンソル [Pa]

$\mathbf{F}_{\text{int}}$  : 相界面を通して各相に単位体積あたり作用する力 [ $\text{N m}^{-3}$ ]

$\mu$  : 粘性係数 [ $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]、

吹き込みガス、攪拌器により誘起された流れを初期値として、式(3-3)～(3-5)から流体の速度ベクトルを求める。

④物質の輸送方程式

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = -\operatorname{div} (C_1 \mathbf{u}) - \operatorname{div} (C_1 \frac{\mathbf{j}}{\rho_e}) + \operatorname{div} (D_1 \operatorname{grad} C_1) \quad \text{式(3-6)}$$

$C_1$  : 第 1 種の物質のモル濃度 [ $\text{mol m}^{-3}$ ]

$\rho_e$  : 電荷密度 [ $\text{C m}^{-3}$ ]

$D_1$  : 第 1 種の物質の拡散係数 [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]

①～③で得られた電流ベクトル  $\mathbf{j}$  と速度ベクトル  $\mathbf{u}$  をもとに、式(3-6)よりバルク領域における物質の濃度分布を計算する。④の右辺の第 1、3 項は流れ場による物質の輸送を、第 2 項は電場による物質の輸送を表している。

### 3.2 電極(陰極)近傍における電解反応プロセス(電極近傍領域)

電極近傍領域における電解反応のプロセスは、図 3.1 に示すように、

①電極表面での電子授受

②反応物質輸送(Fick の第 2 法則)

によって構成される<sup>(6)</sup>。陰極を流れる電流の大きさは、この二つの要素のうち反応速度が遅い方によって決定される。多くの場合、①の電極表面における電子授受は反応速度が大きく常に平衡状態になっているため、電流の大きさは②の反応物質(イオン)の拡散速度に依存すると考えられる。これら二つの要素の反応は、以下のように表わされる。

### ①電子授受

化学反応式



Nernst の式

$$E = E_p^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Pn+}}{a_p} \quad \text{式(3-8)}$$

P : 元素記号(反応物質)

E : 陰極電位[V]

$E_p^0$  : 元素 P の標準電極電位[V]

R : 気体定数[J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>]

T : 温度[K]

F : ファラデー定数[C mol<sup>-1</sup>]

a : 活量

### ②物質輸送

$$J = -D \frac{dC}{dx} = -D \frac{C_b - C_{surf}}{\delta} \quad \text{式(3-9)}$$

J : 反応物質のモルフラックス[mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>]

D : 拡散係数[m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>]

C : モル濃度[mol m<sup>-3</sup>]

$C_b$  : バルク領域でのモル濃度[mol m<sup>-3</sup>]

$C_{surf}$  : 電極表面のモル濃度[mol m<sup>-3</sup>]

$\delta$  : 拡散層の幅[m]

式(3-8)は次のように表すことができる。

$$a_{Pn+} = a_p \exp \left\{ - \frac{nF}{RT} (E_p^0 - E) \right\} \quad \text{式(3-10)}$$

陰極に析出した反応物質 P は固体であるため、活量は 1 ( $a_p=1$ ) である。また、活量係数  $\gamma$  とモル分率 X を用いて活量を  $a_{Pn+} = \gamma_{Pn+} X_{Pn+}$  とすれば、式(3-

10)は、

$$X_{Pn+} = \frac{1}{\gamma_{Pn+}} \exp \left\{ - \frac{nF}{RT} (E_p^0 - E) \right\} \quad \text{式(3-11)}$$

となる。このモル分率を用いて、電極表面のモル濃度  $C_{surf}$  は式(3-12)のように表される。

$$C_{surf}^{Pn+} = \frac{C_{surf}^{salt} X_{Pn+}}{1 - X_{Pn+}} \quad \text{式(3-12)}$$

以上より、陰極電位が決定されると電極表面における反応物質(イオン)のモル濃度が求まり、さらに Fick の第 2 法則に従った物質輸送の式(3-9)から電極表面の反応物質(イオン)のモルフラックス  $J$  が計算できる。そして全電流(陰極電流)EC は、

$$EC = - JSnF \quad \text{式(3-13)}$$

EC : (陰極)電流[A]

S : 陰極の表面積[cm<sup>2</sup>]

n : イオンの価数

により求めることができる。

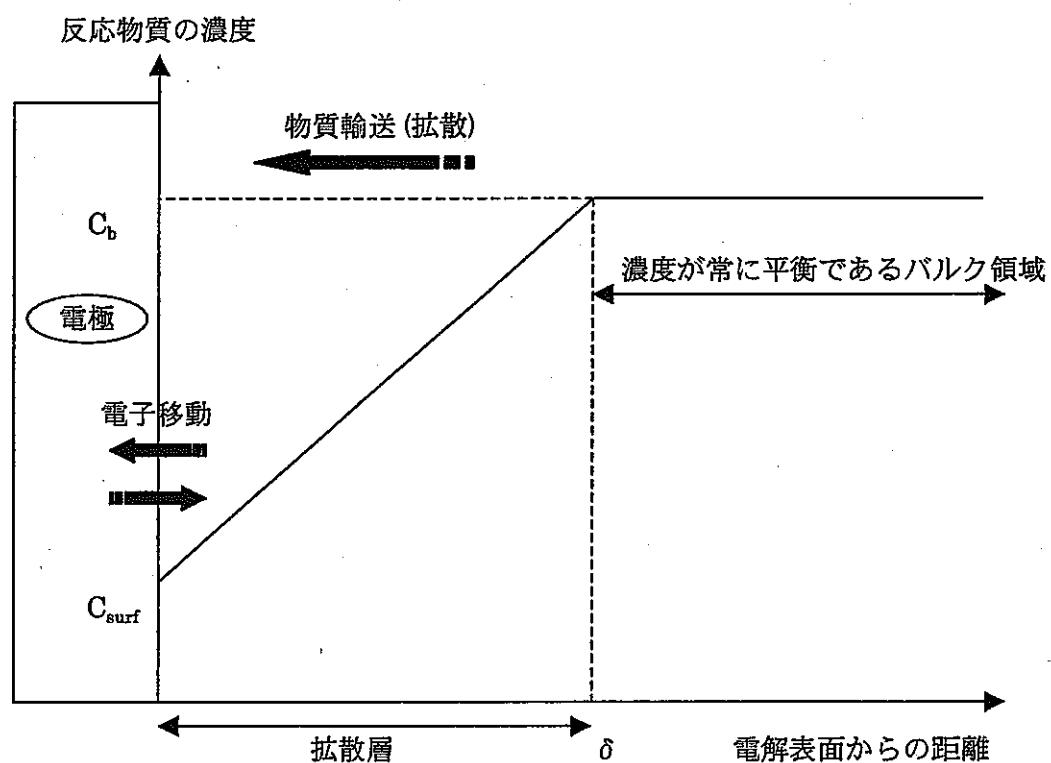
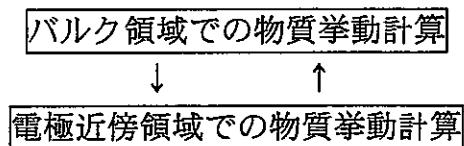


図 3.1 電極反応プロセス

## 4 解析コードの計算手順

乾式再処理プロセスにおける電解は、数時間かそれ以上の処理時間を必要とする。一般に非定常の流体運動方程式を数値計算で解く場合、計算の時間ステップは1秒以下であり、



というサイクルを繰り返しながら数時間以上にわたる現象をシミュレーションすることは困難である。

本解析コードでは、長い時間を要するバルク領域での物質挙動計算は、濃度分布の初期状態を求めるために実行した後、電極近傍領域での物質挙動計算中に陰極電位にある一定値以上の変化が生じたときのみ、再度行うこととした。この再計算においては、電場が線形方程式で表わされることと、電解を行っている間、攪拌等による流れ場が常に一定であるということから、陰極電位が低下する前後の電極間電位の比をかけた電流ベクトルと、初期状態の流体の速度ベクトルを用いて非定常物質輸送を取り扱う。以下で、解析コードの計算手順について具体的に述べる。フローチャートは図4.1に示す。

### 4.1 バルク領域の計算

バルク領域の計算に用いる PHOENICS は、有限体積法により支配方程式(微分方程式)を離散化して解いている。有限体積法は、計算対象となる空間領域を規則的に並んだ多数のセルに分割し、各セル内で物理量が保存されるように定式化されている。圧力等のスカラー変数は各セルの中心で定義され、流速ベクトルの成分は、隣り合ったセルの界面中心で定義されている。従つて、計算される物理量(速度、モル濃度等)は、分割されたセル毎に値が求められる。

#### 4.1.1 電流密度の計算(ステップ1)

ステップ1では、ある電極電位を仮定して、それを境界条件として式(3-1)、(3-2)から電位分布および電流密度を求める。

塩素化溶解で使用済燃料を溶解してから行う電解工程では、陽極で  $\text{Cl}_2$

が発生するため陽極電位を  $E(Cl/Cl)$  に設定する。使用済燃料を陽極とする同時電解等では、溶解される主要物質に合わせて陽極電位を決定する(例えば、 $E(UO_2^{2+}/UO_2)$  等)。ここで得られた電流密度  $j$  をもとに、以下の式に従って陰極表面にわたって積分を行い、系を流れる電流  $j_{TOT}$  を求める。

$$j_{TOT} = \int j \cdot n dA \quad \text{式 (4-1)}$$

$n$  : 陰極表面の外向き単位法線ベクトル

$dA$  : 面積要素 [ $\text{cm}^2$ ]

この  $j_{TOT}$  が、電解を実施する電流として与えられている設定電流  $j_{SET}$  に等しくなければ、陰極の電位を修正して、再度  $\phi$  と  $j$  を求め直す。これを  $j_{TOT} = j_{SET}$  になるまで繰り返し行い、次のステップに進む。このステップの計算は、溶融塩の電気伝導度と、電解槽や電極の幾何学的配置や形状をもとに行い、電極における電流効率は考慮しない。

#### 4.1.2 流体の速度ベクトルの計算(ステップ 2)

ここでは、電解槽や電極の幾何学的配置や形状、及び攪拌器の作動条件とガス吹き込み条件をもとに熱流体解析を行い、流れ場を求める。溶融塩を電気的に中性な流体と考えて式(3-3)～(3-5)を解くことにより、流体中の圧力場と速度場を計算する。

#### 4.1.3 バルク領域での濃度分布の計算(ステップ 3)

ステップ 1 で得られた電流密度  $j$  とステップ 2 で得られた液相の速度ベクトル  $u$  を用いて式(3-6)の物質の輸送方程式により、溶融塩中の各物質のモル濃度分布を計算する。この時、式(3-6)で使用されている単位体積当たりの電荷を表す電荷密度  $\rho_e$  は、以下の式で計算する。

$$\rho_e = F \sum_i C_i Z_i \quad \text{式 (4-2)}$$

$Z_i$  : 第  $i$  種の物質(イオン)の荷数

$\rho_e=0$  となることを防ぐために、和は電荷が正のものに対してのみとるものとする。このステップでは、陰極表面近傍においてある程度顕著な濃度分布が得られるまで、非定常物質輸送の計算を実施する。

## 4.2 電極近傍領域の計算

ステップ 1~3 で PHOENICS を使用して求めた濃度分布を用いて、次の手順に従い電極反応コードによる電解析出物の生成量の計算を行う。

### 4.2.1 電極表面の分割(ステップ 4)

PHOENICS で設定した単位セルの内、電極に隣接しているものが電極表面に接している面を基準にして、電極表面を分割する。分割数を  $N$  とおいて、以下では分割した電極表面を面要素と呼ぶことにし、第  $k$  番目の単位セルまたは面要素を添え字  $k$  を用いて識別する。この時、単位セルとそれに接する面要素の添え字番号が一致するように、面要素に番号を割り当てている。PHOENICS が電解槽全体を  $G$  個の単位セルに分割しているとすると、 $1 \sim g$ 、 $g+N+1 \sim G$  番目のセルは、バルク領域のセルか電解槽または陽極表面に接したセルの何れかであり、 $g+1 \sim g+N$  番目のセルは陰極表面に接したセルである。これより添え字  $k$  は、単位セルでは  $k=1 \sim G$ 、面要素では  $k=g+1 \sim g+N$  の値をとることとなる。

これらの  $N$  個の面要素毎に、電極反応コードを用いて電解析出物の生成量を計算することにより、陰極表面に分布を持った析出物を求めることができる。

### 4.2.2 モル濃度の計算(ステップ 5)

電極反応コードでは、拡散計算により析出成分の溶融塩からの移動量を求めるため、事前に電極表面と拡散層に接するバルク領域での析出成分のモル濃度を知る必要がある。

電極表面における各成分のモル濃度  $C_{surf}$  は、陰極電位をもとに式(3-11)、(3-12)から求める。ここでは、ステップ 1 で得られた陰極の電位を初期値とする。

拡散層に接するバルク領域での濃度は、PHOENICS で求められた  $g+1 \sim g+N$  番目のセルの値を初期値として用いる。ここで、PHOENICS で求めた第  $k$  番目のセルにおける第 1 種の成分のモル濃度を  $C_l^{(k)}$  として、 $\beta_l^{(k)}$  を次のように定義する。

$$\beta_l^{(k)} = \frac{C_l^{(k)} \times V_{salt}^{(k)}}{\sum_{k=1}^G (C_l^{(k)} \times V_{salt}^{(k)})} \quad \text{式 (4-3)}$$

$V_{salt}^{(k)}$ : 第 k 番目のセルの体積

$\beta_i^{(k)}$ は、電解槽全体における第 i 種の成分のモル分布を表す指標と解釈できる。本解析コードでは、陰極電位のある一定幅以上の低下によりバルク領域での物質挙動を再計算しない限り、この  $\beta$  は保存されるものとする。溶融塩中の物質が電解析出物となっていく過程では、 $\beta$  を維持するように溶融塩に溶解している量が減少するものとした。

以上より、時刻  $t$ において溶融塩に溶解している第 i 種の成分の全モル数を  $n_i(t)$  とすると、第 k 番目の面要素の拡散層に接するバルク領域でのモル濃度は次式によって求められる。

$$C_i^{(k)}(t) = \frac{n_i(t) \times \beta_i^{(k)}}{V_{salt}^{(k)}}, (k = g + 1 \sim g + N) \quad \text{式 (4-4)}$$

#### 4.2.3 陰極電流の計算(ステップ 6)

ステップ 5 で求めた電極表面とバルク領域でのモル濃度をもとに、式(3-9)、(3-13)を拡張した次式で陰極電流  $j_{e,TOT}$  を求める。

$$j_{e,TOT} = \sum_{k=g+1}^{g+N} \sum_{l=all} m_l^{(k)} Z_l FS^{(k)} \quad \text{式 (4-5)}$$

$$m_l^{(k)} = -D_l \frac{(C_l^{(k)}(t) - C_{surf}^{(k)})}{\delta} \quad \text{式 (4-6)}$$

$m_l^{(k)}$ : 第 k 番目の面要素における第 l 種の成分の  
モルフラックス [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]

この結果、(陰極電流値  $j_{e,TOT}$ ) < (設定電流値) × (陰極の電流効率)となる場合には、陰極の電位を変化させてステップ 5 に戻る。但し、電極間電位が制限値を超えた場合は、それ以後、定電流電解から定電位電解へ切り替えるためこの条件判断を実施しない。

陰極電流の値が上述の条件を満たした場合には、 $\Delta t$  後の時刻  $t=t+\Delta t$  における第 l 種の成分の全モル数を計算する。

$$n_l(t + \Delta t) = n_l(t) - \sum_{k=g+1}^{g+N} |m_l^{(k)}| A^{(k)} \Delta t \quad \text{式 (4-7)}$$

$A^{(k)}$ : 第 k 番目の面要素の面積 [ $\text{cm}^2$ ]

但し、使用済燃料を陽極として電解を行うときには、溶融塩中に溶出する量と陰極に析出する量が等しいと考えて、陽極として用いられている使

用済燃料等が全て溶解するまでは、

$$n_i(t + \Delta t) = n_i(t) \quad \text{式(4-8)}$$

とする。t を  $t + \Delta t$  と置き換えてステップ 5 へ戻る。

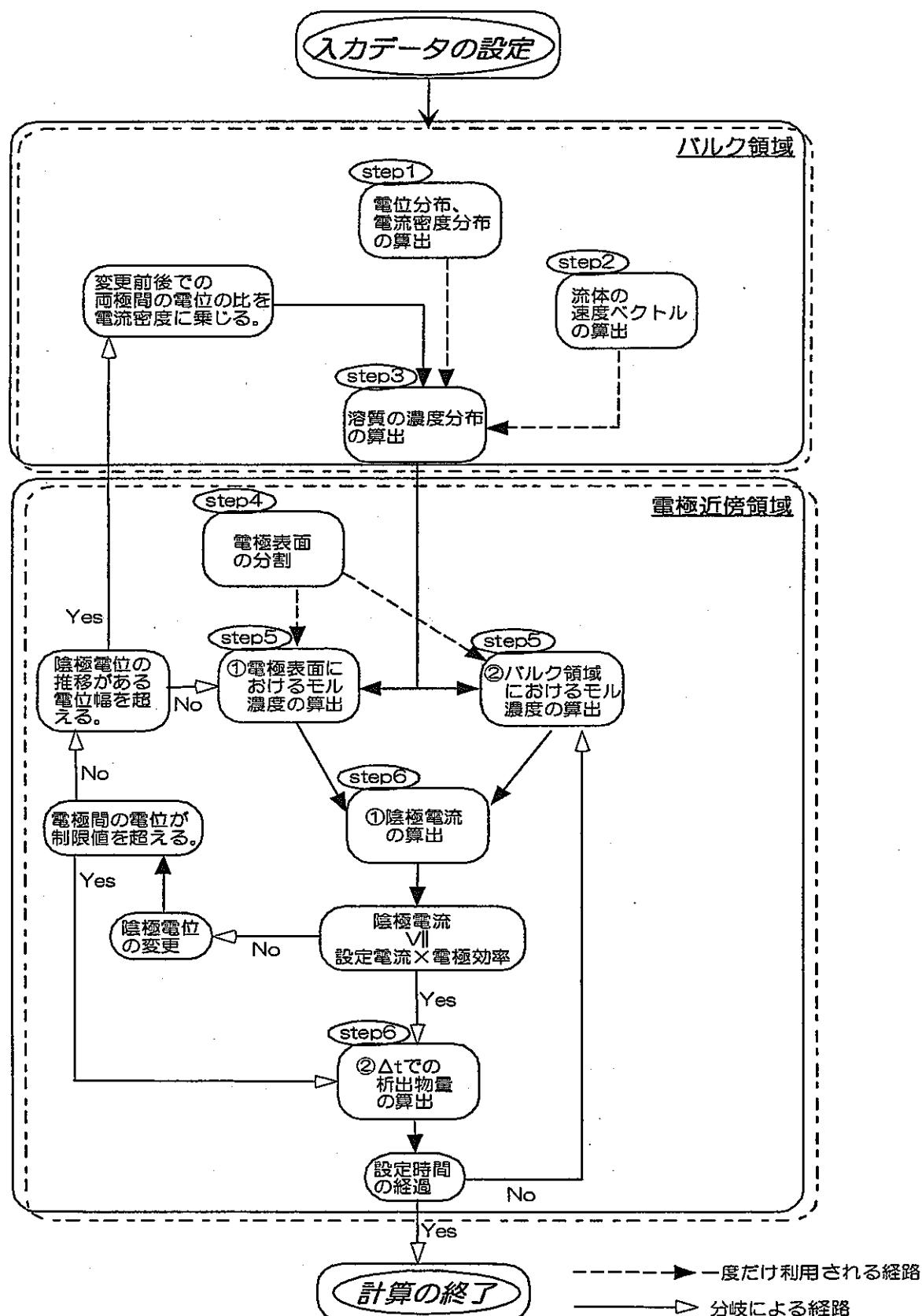


図 4.1 解析コードのフローチャート

## 5 入力項目とデータ

本章では、解析コードの入力項目と使用している物性値データについて述べる。5.1～5.4までは、設定条件が記載されたテキスト形式のファイルを事前に作成して、解析コードに入力データとして読み込ませる。5.5の計算体系の幾何学的な配置に関しては、具体的な図面をもとに PHOENICS の入力形式に従って設定を行う。

### 5.1 系の設定

解析対象とする系は、以下の表 5.1 に示す各項目についてオプションの中から付合する条件を選択して決定する。オプションの中で抹消してある条件は、本報告書ではモデル化を行っていないため有効ではないものである。

表5.1 系の設定項目

| 項目                    | 手法                | 溶融塩                                   | 電極材質                  |  | 幾何学形状 |              |                        |
|-----------------------|-------------------|---------------------------------------|-----------------------|--|-------|--------------|------------------------|
|                       |                   |                                       | 陰極                    | 陽極   | 電解槽   | 陰極           | 陽極                     |
| オ<br>プ<br>シ<br>ヨ<br>ン | ・酸化物電解法<br>・金属電解法 | ・NaCl-2CsCl<br>・NaCl-KCl<br>・LiCl-KCl | ・固体<br>・液体Cd<br>・液体Pb | ・坩堝<br>・グラファイト<br>・使用済燃料(沈殿)<br>・使用済燃料<br>(バケット) | ・円筒型  | ・円筒型<br>・坩堝型 | ・坩堝内面<br>・坩堝底面<br>・円筒型 |

電極材質に関わる陽極のオプションの「使用済燃料(沈殿)」では、使用済燃料が均等の高さで坩堝に沈殿しているものとする。この沈殿物の表面が陽極表面となる。同項目において、使用済燃料以外のオプションを選択した場合は、電解の対象となる使用済燃料等の全量が溶融塩中に溶解しているものとする。この場合、酸化物電解法では、Uは $UO_2^{2+}$ 、Puは $Pu^{4+}$ の形態で溶解し、金属電解法では、Uは $U^{3+}$ 、Puは $Pu^{3+}$ の形態で溶解する。

## 5.2 運転条件の設定

運転条件を設定するための入力項目を表 5.2 に示す。

表5.2 運転条件の設定項目

| 項目名                                  | 設定形式      | 備考   |
|--------------------------------------|-----------|--|
| 溶融塩重量                                | 数値[kg]    | 電解で使用する溶融塩の常温での量。  |
| 使用済燃料重量                              | 数値[HMkg]  | 電解槽に投入する使用済燃料の量。   |
| 使用済燃料の冷却期間                           | 数値[y]     | 溶融塩中の溶質や電解析出物の発熱量、放射能を算出するときに使用。   |
| 温度                                   | 数値[K]     | 運転時の溶融塩の温度。  |
| 設定時間                                 | 数値[h]     | 電解操作を行う時間。   |
| 濃度分布計算時間                             | 数値[h]     | バルク領域における物質の濃度分布を求めるために行う非定常計算の実行時間。   |
| 時間変化幅                                | 数値[h]     | 電極近傍領域計算の時間ステップ。   |
| 設定電流                                 | 数値[A]     | 電解操作時の設定電流。  |
| 初期電圧                                 | 数値[V]     | バルク領域の計算で、電位分布・電流密度分布を求めるときに使用する電極間電圧の初期値(初期の境界条件)。通常は、溶質中で標準電位が最も高い物質に合わせて設定。   |
| 電極近傍領域計算電圧変化幅                        | 数値[V]     | 設定電流を満たすように陰極電位を下げていくときの電位幅(電極近傍領域計算時)。  |
| バルク領域計算電圧変化幅                         | 数値[V]     | 設定電流を満たすように陰極電位を下げていくときの電位幅(バルク領域計算時)。   |
| 変動制限電圧                               | 数値[V]     | 電極近傍領域計算における電位の変化幅がこの値を超えたときに、バルク領域計算を再試行する。   |
| 制限電圧                                 | 数値[V]     | 電解操作時の電極間電圧の上限値。これを超えたときには、電極の電位を固定して電流を変動させながら設定時間まで電解を継続させる。   |
| 陰極回転                                 | 有無        | 回転が有る時には、析出物計算時に周方向で平均化する。   |
| 陰極の電流効率                              | 数値        | 陰極電流の内、析出反応に使用される割合。   |
| 陽極の電流効率                              | 数値        | 陽極電流の内、溶解反応またはCl <sub>2</sub> ガス発生に使用される割合。  |
| 拡散層幅                                 | 数値[m]     | 電極表面の拡散層の幅。  |
| 巻き込み塩/総析出物重量比                        | 数値        | 析出物中の溶融塩重量割合。この時の析出物重量は、HMではなく化合物として算出。  |
| O <sub>2</sub> +Cl <sub>2</sub> ガスの量 | 数値[l/min] | 常温での体積で入力。Pu <sup>4+</sup> →PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> 反応に関わるPu <sup>4+</sup> の量を決める指標となる。                                   |
| O <sub>2</sub> /Cl <sub>2</sub> mol比 | 数値        | 常温での体積で入力。Pu <sup>4+</sup> →PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> 反応でPu <sup>4+</sup> からPuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> になるの割合を決める指標となる。 |
| 攪拌速度                                 | 数値[l/min] | 攪拌器による溶融塩の攪拌能力を決める。  |

### 5.3 使用済燃料組成の設定

本解析コードでは、電解時の物質挙動を知ることを目的としているため、溶融塩に溶解している時の化学状態を基本に物質を区別する。例えば、Uについては $U^{3+}$ 、 $U^{4+}$ 、 $UO_2^{2+}$ の3者は異なる物質として取り扱い、それぞれに物質番号を割り当てて識別する。化学的な性質が明らかではない場合等は、代用する物質の番号を記入することにより指定した代用物質の物性値を用いて計算を行うことが可能である。使用済燃料組成を設定するための入力項目を表5.3に示す。

表5.3 使用済燃料組成の設定項目

| 種別 | 溶質  | 組成比 | 物性値の代用 |
|----|---|-----|--------|
| FP | H,Li,Be,C,Cu,Zn,Ga,Ge,As,Se,Br,Kr,Rb,Sr,Y,Zr,Nb,Mo,Tc,Ru,Rh,Pd,Ag,Cd,In,Sn,Sb,Te,I,Xe,Cs,Ba,La,Ce,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb | 数値  | 代用物質番号 |
| AC | U(III),U(IV), $UO_2$ ,Np, $NpO_2$ ,Pu(III),Pu(IV), $PuO_2$ ,Am,Cm   | 数値  | 代用物質番号 |

組成比は、FPとACを合計したものが1となるように設定する。FPに関しては、元素毎ではなく一括した組成比が指定された場合には、予め解析コードに与えられている使用済燃料中のFP元素組成表に基づき各FP元素の量を決定する。

熱流体解析を行うバルク領域の計算では、全FP元素を区別して扱うと解くべき変数の数が膨大になり計算時間が長期化するため、特に指定されたFP元素以外は表5.4に示す10個のグループに分けて、各グループを一つの元素と見なして計算を行う。

表5.4 FP元素の分類

| グループ No. | 元素  |
|----------|---|
| 1        | H,C,Br,Kr,I,Xe                              |
| 2        | Li,Rb,Cs                                    |
| 3        | Be,Sr,Ba                                    |
| 4        | Cu,Zn,Zr,Nb,Mo,Tc,Cd                        |
| 5        | Ga,In                                       |
| 6        | Ge,Sn                                       |
| 7        | As,Sb                                       |
| 8        | Se,Te                                       |
| 9        | Y,La,Ce,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb |
| 10       | Ru,Rh,Pd,Ag                                 |

グループ分けした FP の原子量等は、次のように取り扱う。元素 A と元素 B をまとめて 1 つのグループ AB とした場合には、グループ AB の原子量等は、表 5.5 のように構成元素のモル比で重み付けしたものとする。

表 5.5 グループの物性値

| 物質名 | 元素 A | 元素 B | グループ AB               |
|-----|------|------|-----------------------|
| モル数 | NA   | NB   | NA+NB                 |
| 原子量 | MA   | MB   | (MA×NA+MB×NB)/(NA+NB) |
| 価数  | VA   | VB   | (VA×NA+VB×NB)/(NA+NB) |

標準電位や拡散係数は、そのグループの中で最もモル数が多い元素の値を代表値として用いる。

#### 5.4 物性値の設定

溶融塩の物性で、設定する項目を表 5.6 に示す。

表 5.6 溶融塩物性の設定項目

| 項目  | 密度 | 融点 | 電気伝導率 | 熱伝導率 | 粘性 |
|-----|----|----|-------|------|----|
| 物性値 | 数式 | 数値 | 数式    | 未設定  | 数式 |

本報告書ではヒータからの加熱や溶融塩中の熱分布を考慮しないため、熱伝導率については項目は設けるが具体的な設定は行わない。密度、電気伝導率、粘性は温度依存であり、以下の数式と運転時の溶融塩温度 T[K] をもとに算出する。

$$(密度[\times 10^3 \text{ kg m}^{-3}]) = a - b \times 10^{-3} \times T$$

$$(電気伝導率[S \cdot m^{-1}]) = a \times e^{\frac{b}{8.314510 \times T}}$$

$$(粘性[\times 10^{-3} Pa \cdot s]) = a \times e^{\frac{b}{8.314510 \times T}}$$

a、b はパラメータであり、ここで用いた値<sup>(6)~(33)</sup>を融点と一括して表 5.7 に示す。

表 5.7 融点とパラメータ

| 溶融塩        | 密度[ $\times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ] |         | 融点[K] | 電気伝導率[S $\cdot \text{m}^{-1}$ ] |          | 粘性係数[ $\times 10^{-8} \text{Pa} \cdot \text{s}$ ] |          |
|------------|---|---------|-------|---------------------------------|----------|---|----------|
|            | a   | b       |       | a                               | b        | a   | b        |
| NaCl-2CsCl | 3.4953  | 0.9853  | 770   | 586.9                           | 11702.43 | 0.040057  | 27070.93 |
| NaCl-KCl   | 2.1314  | 0.56793 | 920   | 812                             | 10056.41 | 0.028   | 33500.59 |
| LiCl-KCl   | 2.0768  | 0.5612  | 810   | 1321                            | 13995.71 | 0.07793   | 22330.38 |

溶融塩に溶解させる物質の物性で、設定する項目を表 5.8 に示す。

表5.8 溶質物性の設定項目

| 項目  | 物質番号 | 原子・分子量 | イオン価数 | 揮発率 | 標準電位 | 拡散係数 | 活量 | 単位重量当たりの放射能 | 単位重量当たりの発熱量 |
|-----|------|--------|-------|-----|------|------|----|-------------|-------------|
| 物性値 | 数値   | 数値     | 数値    | 数値  | 数値   | 数値   | 数値 | 数値          | 数値          |

揮発率は、蒸気圧が高く揮発しやすい物質を考慮するためのもので、この値を操作して、電解時に溶融塩中へ残留している量を調整する。放射能と発熱量は、各物質の単位重量当たりの値を入力項目として設定し、実際に電解析出物等の放射能や発熱量を求めることが必要な場合には、解析コードにおいて重量のデータから算出できるようにした。現在の解析コードには、炉心平均燃焼度が 15 万 MWD/t、冷却期間が 4 年のデータ<sup>(1)</sup>のみが入力されている。

表 5.9 に、本解析で準備した物性値<sup>(6)~(8)</sup>を物質毎、溶融塩毎に示す。解析において必要なデータがない場合には、その物質について別の系(溶融塩中)で測定されたものがあればその値を、何れの系においてもデータがない物質については基本的に同じ族に属する他の物質の値を代用した。実際に代用する値を表中に暫定値として示してある。

表5-9 溶質の物性値

| 種別 | 溶質番号 | 溶質   | 原子・分子量[-] | イオン価数 | 揮発率[-]                   | 標準電荷電位[V(KCl)/Cl基準電位] |           |           | 拡散係数[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ] |           |           | 活量[-]      |           |           | 単位重量当たりの放射能[Bq/kg] | 単位重量当たりの発熱量[W/kg] |           |           |  |
|----|------|------|-----------|-------|--------------------------|-----------------------|-----------|-----------|---------------------------------------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|--------------------|-------------------|-----------|-----------|--|
|    |      |      |           |       |                          | 暫定値                   |           |           | NaCl-20e01                            |           |           | NaOH-K01   |           |           |                    |                   |           |           |  |
|    |      |      |           |       |                          | NaCl-20e01            | NaOH-K01  | LiOH-K01  | NaCl-20e01                            | NaOH-K01  | LiOH-K01  | NaCl-20e01 | NaOH-K01  | LiOH-K01  |                    |                   |           |           |  |
| P  | 10   | H    | 1.0       | 1     | 1.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           | 3.570E+17          | 3.251E+02         |           |           |  |
|    | 30   | Li   | 6.9       | 1     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           | 0.000E+00          | 0.000E+00         |           |           |  |
|    | 40   | Ba   | 8.0       | 2     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 4.380E-09                             | 4.360E-09 | 7.940E-09 | 1.000E+00  |           |           | 7.178E+11          | 2.340E+02         |           |           |  |
|    | 60   | C    | 12.0      | 4     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-08                             |           |           | 1.000E+00  |           |           | 1.655E+14          | 1.307E+00         |           |           |  |
|    | 280  | Cu   | 63.5      | 1     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           | 0.000E+00          | 0.000E+00         |           |           |  |
|    | 300  | Zn   | 65.4      | 2     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           | 0.000E+00          | 0.000E+00         |           |           |  |
|    | 310  | Ga   | 69.7      | 1     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           | 0.000E+00          | 0.000E+00         |           |           |  |
|    | 320  | Ge   | 72.6      | 2     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           | 0.000E+00          | 0.000E+00         |           |           |  |
|    | 330  | As   | 74.9      | 3     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           | 0.000E+00          | 0.000E+00         |           |           |  |
|    | 340  | Se   | 78.0      | 4     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           | 3.577E+11          | 2.402E+03         |           |           |  |
|    | 350  | Br   | 80.0      | 1     | 1.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           | 0.000E+00          | 0.000E+00         |           |           |  |
|    | 360  | Kr   | 83.8      | 0     | 1.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           | 6.717E+14          | 2.728E+01         |           |           |  |
|    | 370  | Rb   | 85.5      | 1     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           | 2.237E+06          | 5.060E-08         |           |           |  |
|    | 380  | Sr   | 87.6      | 2     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           | 2.810E+15          | 8.799E+01         |           |           |  |
|    | 390  | Y    | 88.9      | 3     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 1.950E-09                             | 1.860E-09 | 4.500E-06 | 4.500E-06  | 4.500E-06 | 4.500E-06 | 4.921E+15          | 7.365E+02         |           |           |  |
|    | 400  | Zr   | 91.2      | 4     | 0.00-2.080E+00-2.170E+00 | -1.980E+00-2.080E+00  | 4.180E-09 | 4.180E-09 | 4.180E-09                             | 1.000E+00 |           |            |           |           |                    | 1.880E+10         | 1.971E-04 |           |  |
|    | 410  | Nb   | 92.9      | 5     | 0.00-1.350E+00           | -1.130E+00-1.350E+00  | 5.000E-09 |           |                                       | 1.000E+00 |           |            |           |           |                    | 5.721E+15         | 2.980E+02 |           |  |
|    | 420  | Mo   | 95.9      | 3     | 0.00-8.000E-01-8.700E-01 | -8.230E-01-9.000E-01  | 5.000E-09 |           |                                       | 1.000E+00 |           |            |           |           |                    | 0.000E+00         | 0.000E+00 |           |  |
|    | 430  | Tc   | 99.0      | 4     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           | 6.275E+11          | 6.511E-03         |           |           |  |
|    | 440  | Ru   | 101.1     | 3     | 0.00-4.300E-01-4.100E-01 | -4.300E-01-4.100E-01  | 5.000E-09 |           |                                       | 1.000E+00 |           |            |           |           |                    | 3.729E+14         | 5.876E-01 |           |  |
|    | 450  | Rh   | 102.9     | 3     | 0.00-5.100E-01-4.400E-01 | -5.100E-01-4.400E-01  | 5.000E-09 |           |                                       | 1.000E+00 |           |            |           |           |                    | 1.282E+15         | 3.327E+02 |           |  |
|    | 460  | Pd   | 106.4     | 2     | 0.00-5.400E-01-4.800E-01 | -3.700E-01-5.400E-01  | 1.880E-09 | 1.680E-09 | 1.680E-09                             | 1.000E+00 |           |            |           |           |                    | 3.212E+09         | 0.000E+00 |           |  |
|    | 470  | Ag   | 107.9     | 1     | 0.00-1.060E+00-9.320E-01 | -9.380E-01-1.060E+00  | 6.840E-09 | 6.940E-08 | 2.400E-09                             | 1.000E+00 |           |            |           |           |                    | 2.528E+13         | 1.137E+01 |           |  |
|    | 480  | Cd   | 112.4     | 2     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 1.600E-09                             | 1.600E-08 | 1.000E+00 |            |           |           |                    |                   | 2.003E+13 | 9.115E-01 |  |
|    | 490  | In   | 114.8     | 3     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           |                    |                   | 1.139E+05 | 9.398E-08 |  |
|    | 500  | Sn   | 118.7     | 2     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-08                             |           |           | 1.000E+00  |           |           |                    |                   | 1.414E+12 | 4.887E-02 |  |
|    | 510  | Sb   | 121.8     | 3     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           |                    |                   | 5.758E+15 | 4.858E+02 |  |
|    | 520  | Ta   | 127.6     | 2     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           |                    |                   | 9.804E+13 | 2.226E+00 |  |
|    | 530  | I    | 126.9     | 2     | 1.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           |                    |                   | 4.755E+09 | 5.038E-05 |  |
|    | 540  | Xe   | 131.3     | 0     | 1.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           |                    |                   | 4.687E-03 | 2.322E-16 |  |
|    | 550  | Cs   | 132.9     | 1     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           |                    |                   | 1.239E+15 | 1.125E+02 |  |
|    | 560  | Ba   | 137.3     | 2     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           |                    |                   | 1.825E+15 | 2.050E+02 |  |
|    | 570  | La   | 138.9     | 3     | 0.00-3.070E+00           | -3.070E+00            | 5.000E-09 | 5.000E-09 | 5.000E-09                             | 1.000E+00 |           |            |           |           |                    | 5.000E-03         | 1.218E+00 | 2.419E-13 |  |
|    | 580  | Ca   | 140.1     | 3     | 0.00-3.040E+00-3.060E+00 | -3.040E+00-3.060E+00  | 5.000E-09 | 5.000E-09 | 5.000E-09                             | 1.000E+00 |           |            |           |           |                    | 2.600E-03         | 2.015E+14 | 3.613E+00 |  |
|    | 580  | Pr   | 140.9     | 3     | 0.00-3.110E+00           | -3.110E+00            | 5.000E-09 | 5.000E-09 | 5.000E-09                             | 1.000E+00 |           |            |           |           |                    | 8.400E-03         | 9.871E+14 | 7.797E+01 |  |
|    | 600  | Nd   | 144.2     | 3     | 0.00-3.020E+00           | -3.020E+00            | 5.000E-09 | 5.000E-09 | 5.000E-09                             | 1.000E+00 |           |            |           |           |                    | 1.000E-03         | 1.041E+01 | 3.700E-06 |  |
|    | 610  | Pm   | 145.0     | 3     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           |                    |                   | 3.426E+18 | 3.335E+02 |  |
|    | 620  | Sm   | 150.4     | 3     | 0.00-3.580E+00           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           |                    |                   | 8.054E+13 | 3.081E-01 |  |
|    | 630  | Eu   | 152.0     | 3     | 0.00-3.390E+00           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           |                    |                   | 4.351E+15 | 4.780E+02 |  |
|    | 640  | Gd   | 157.3     | 3     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 2.300E-04  | 2.300E-04 |           |                    |                   | 1.339E+12 | 8.278E-02 |  |
|    | 650  | Tb   | 158.8     | 3     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           |                    |                   | 1.153E+10 | 2.539E-03 |  |
|    | 660  | Dy   | 162.5     | 3     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           |                    |                   | 0.000E+00 | 0.000E+00 |  |
|    | 670  | Ho   | 164.9     | 3     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           |                    |                   | 1.198E+12 | 3.595E-01 |  |
|    | 680  | Er   | 167.3     | 3     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           |                    |                   | 5.614E+09 | 3.017E-04 |  |
|    | 690  | Tm   | 168.9     | 3     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           |                    |                   | 9.165E+13 | 2.576E-01 |  |
|    | 700  | Yb   | 173.0     | 3     | 0.00-1.000E+02           |                       |           |           | 5.000E-09                             |           |           | 1.000E+00  |           |           |                    |                   | 0.000E+00 | 0.000E+00 |  |
|    | 820  | U    | 238.0     | 3     | 0.00-2.310E+00-2.380E+00 | -2.190E+00-2.310E+00  | 2.990E-09 | 2.916E-10 | 3.000E-03                             | 1.000E+00 |           |            |           |           |                    | 3.000E-03         | 3.821E+07 | 2.621E-05 |  |
|    | 821  | U    | 238.0     | 4     | 0.00-2.310E+00           |                       |           |           | 2.140E-09                             | 2.140E-09 | 1.230E-09 | 1.000E+00  |           |           |                    |                   | 3.821E+07 | 2.621E-05 |  |
|    | 822  | UO2  | 270.0     | 2     | 0.00-5.000E-01-6.500E-01 | -4.000E-01-5.000E-01  | 1.900E-09 | 1.800E-09 | 1.540E-09                             | 1.000E+00 |           |            |           |           |                    | 3.821E+07         | 2.621E-05 |           |  |
|    | 830  | Np   | 237.0     | 3     | 0.00-2.315E+00           | -2.315E+00            | 2.024E-09 | 1.058E-09 | 3.100E-05                             | 1.000E+00 |           |            |           |           |                    | 3.100E-05         | 2.610E+10 | 2.308E-02 |  |
|    | 831  | NpO2 | 269.0     | 1     | 0.00-3.200E-01           | -3.200E-01            | 2.000E-08 |           |                                       | 1.000E+00 |           |            |           |           |                    |                   | 2.610E+10 | 2.308E-02 |  |
|    | 840  | Pu   | 240.0     | 3     | 0.00-2.830E+00-2.830E+00 | -2.640E+00-2.820E+00  | 2.088E-09 | 1.004E-09 | 2.000E-03                             | 1.000E+00 |           |            |           |           |                    | 2.600E-03         | 4.458E+14 | 9.565E+00 |  |
|    | 841  | Pu   | 240.0     | 4     | 0.00-2.820E+00           |                       |           |           | 2.253E-09                             | 1.056E-09 | 1.000E+00 |            |           |           |                    |                   | 1.458E+14 | 9.565E+00 |  |
|    | 842  | PuO2 | 272.0     | 4     | 0.00-2.800E-01           | 1.200E-01             | 3.400E-01 | 2.800E-01 | 2.000E-08                             |           |           | 1.000E+00  |           |           |                    |                   | 1.458E+14 | 9.565E+00 |  |
|    | 850  | Am   | 243.0     | 3     | 0.00-1.650E+00           |                       |           |           | -1.850E+00                            | 2.028E-09 |           | 9.797E-10  | 1.000E+00 |           |                    |                   | 1.014E+14 | 7.817E+01 |  |
|    | 860  | Cm   | 245.0     | 3     | 0.00-1.730E+00           |                       |           |           | -1.730E+00                            | 2.244E-09 | 1.008E-09 | 1.000E+00  |           |           |                    |                   | 2.528E+15 | 2.397E+03 |  |

## 5.5 電解槽の配置の設定

解析体系の幾何学的な配置の設定に際して、

● 埋堀

容量、内径

● 陰極

表面積、半径、本数、設置座標

● 陽極

表面積、半径、本数、設置座標

●攪拌器

長さ、半径、設置座標

●ガス吹込管

長さ、半径、設置座標

の情報が必要となる。これらは、具体的な図面をもとに PHOENICS の入力形式に従って設定を行う。

## 6 モデルの試計算

作成した解析コードを使用して、3つのモデルに対して2ケースづつ、合計6ケースについて計算を行った。各ケースの主な計算条件を表6.1に示す。

表 6.1 計算条件

| No. | モデル      | 主な条件                                |
|-----|----------|-------------------------------------|
| 1   | 同時電解工程   | 攪拌器による攪拌無し。設定電流 60A。                |
| 2   |          | 攪拌器による攪拌有り。設定電流 60A。                |
| 3   | U 電解工程   | Cl <sub>2</sub> ガスによる攪拌有り。設定電流 60A。 |
| 4   |          | Cl <sub>2</sub> ガスによる攪拌有り。設定電流 10A。 |
| 5   | MOX 電解工程 | 攪拌器による攪拌無し。設定電流 60A。                |
| 6   |          | 攪拌器による攪拌有り。設定電流 60A。                |

6ケースで共通する入力項目(坩堝形状、溶融塩物性)を以下に示す。使用した溶融塩は、Hanford Laboratories の試験<sup>(34)</sup>と同じ LiCl-KCl である。

表 6.2 坩堝形状

| 容量     | 材質     | 形状 | 内径   | 高さ   |
|--------|--------|----|------|------|
| 20リットル | グラファイト | 円柱 | 23cm | 76cm |

表 6.3 溶融塩物性(at T=823[K])

| 密度[kg m <sup>-3</sup> ] | 電気伝導率[S m <sup>-1</sup> ] | 粘性係数[kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] |
|-------------------------|---------------------------|---|
| 1614.9                  | 170.86                    | 2.037×10 <sup>-3</sup>                    |

ここで行った計算は、Hanford Laboratories から出されている文献<sup>(34)～(44)</sup>を参考にして条件を設定した。しかし、公開文献の中には装置の詳細な形状や実験の条件等が記載されているものが無いため、不明確な点については条件を設定した。なお、陽極では Cl<sub>2</sub>ガスを発生させるケースを多く取り扱うため、本章では電極電位、標準電位等は全て E(Cl/Cl<sup>+</sup>)を基準にして表す。

電位分布、電流密度分布、濃度分布等の計算結果については、PHOENICS で作図したものを見ている。断面図の取り方を図6.1に示す。

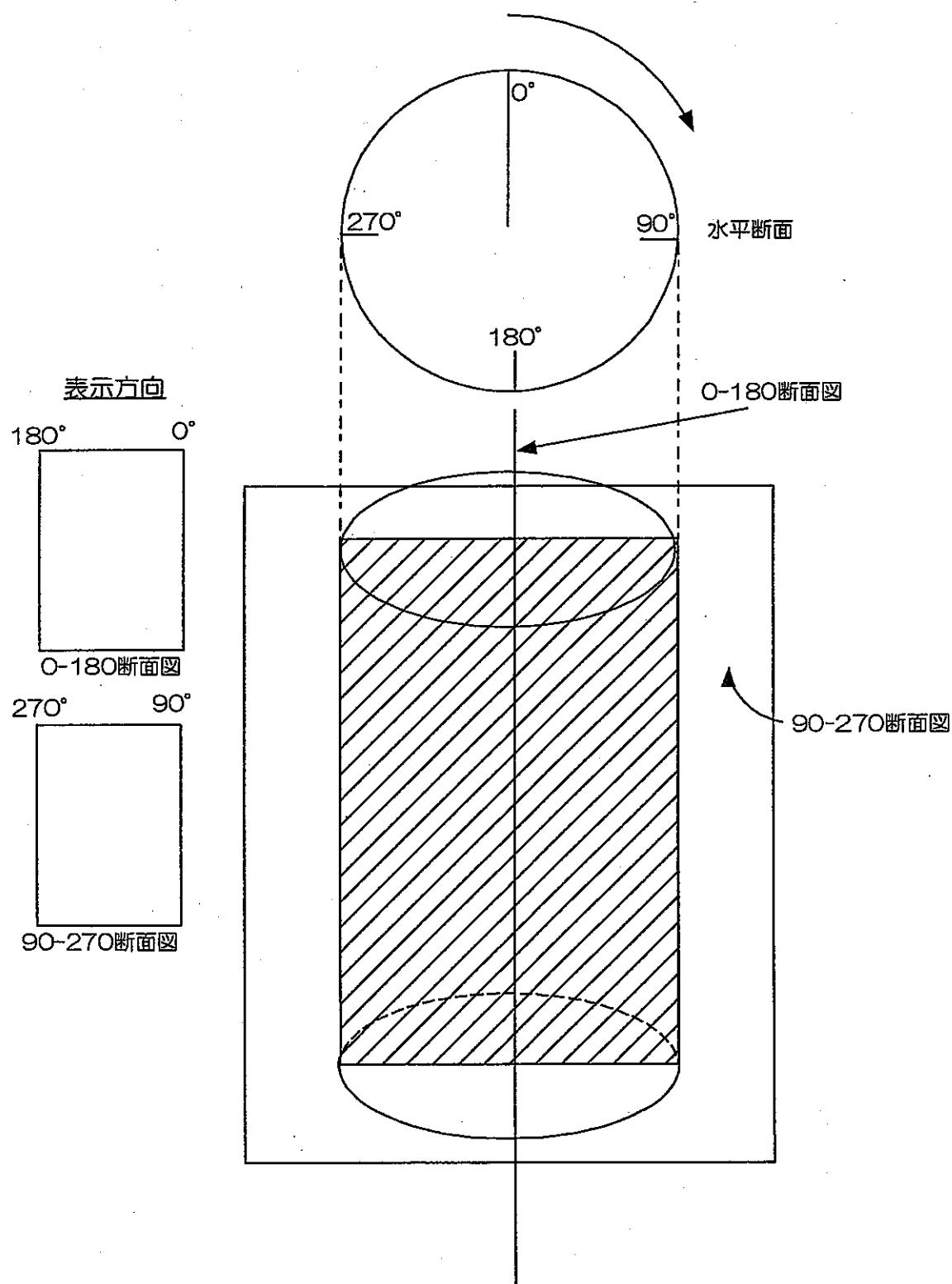


図 6.1 電解槽の垂直断面の取り方

## 6.1 同時電解工程

本工程は、電解槽の底部に沈殿している使用済燃料を陽極として電解を行うため、析出物が陰極の下部に偏在する。陰極表面に析出する  $\text{UO}_2$  の分布に対する溶融塩の攪拌の影響を解析した。

### 6.1.1 計算条件

運転条件、使用済燃料組成、電極の形状等、本章の冒頭で記載した以外の入力条件を表 6.4~6.6 に示す。

表 6.4 運転条件(同時電解工程)

| 項目名                                  | 設定値                    |
|--------------------------------------|------------------------|
| 溶融塩重量[kg]                            | 30                     |
| 使用済燃料重量[HMkg]                        | 30                     |
| 使用済燃料の冷却期間[y]                        | 4                      |
| 温度[K]                                | 823                    |
| 設定時間[h]                              | 60                     |
| 濃度分布計算時間[h]                          | 0.1667                 |
| 時間変化幅[h]                             | $2.778 \times 10^{-4}$ |
| 設定電流[A]                              | 60                     |
| 初期電圧[V]                              | 0.1                    |
| 電極近傍領域計算電圧変化幅[V]                     | 0.0001                 |
| バルク領域計算電圧変化幅[V]                      | 0.1                    |
| 変動制限電圧[V]                            | 0.3                    |
| 制限電圧[V]                              | 4                      |
| 陰極回転                                 | 有                      |
| 陰極の電流効率                              | 0.6                    |
| 陽極の電流効率                              | 1                      |
| 拡散層幅[m]                              | $2.5 \times 10^{-4}$   |
| 巻き込み塩/総析出物重量比                        | 0.1                    |
| $\text{O}_2+\text{Cl}_2$ ガスの量[l/min] | 0                      |
| $\text{O}_2/\text{Cl}_2$ mol比        | 0                      |
| 攪拌速度[l/min]                          | 0                      |

表 6.5 使用済燃料組成(同時電解工程)

| 元素 | 重量割合   |
|----|--------|
| U  | 1.0000 |
| Pu | 0.0000 |
| Np | 0.0000 |
| Am | 0.0000 |
| Cm | 0.0000 |
| FP | 0.0000 |

表 6.6 電極形状(同時電解工程)

| 種別 | 材質        | 形状 | 数量 | 表面積                | 直径   | 高さ   |
|----|-----------|----|----|--------------------|------|------|
| 陽極 | 使用済燃料(沈殿) | 円  | 1面 | 415cm <sup>2</sup> | 23cm | -    |
| 陰極 | グラファイト    | 円柱 | 1本 | 515cm <sup>2</sup> | 4cm  | 40cm |

以上が、攪拌がないケース 1 の入力データである。攪拌があるケース 2 では、攪拌器を 30rpm.で回転させることとした。モデルの幾何学的形状を図 6.2 に示す。使用済燃料の沈殿物は、密度を 10g/cc と仮定して厚さを 0.7cm とした。

また、バルク領域の計算を行うときには、坩堝内を周方向 28 分割、半径方向 17 分割、軸方向 31 分割とした不等間隔メッシュを用いた。

### 6.1.2 計算結果

#### ①電位分布・電流密度分布

陽極の電位は、溶解する  $\text{UO}_2$  の標準電位  $E(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2)$  に合わせて -0.5V に設定した。陰極電位は、-0.6V を初期値として電流値が 60A になるまで変化させた。その結果、電位は-1.5754V となった。等電位図と電流ベクトルを図 6.3、6.4 に示す。陰極の下方領域で電位の勾配が急になり電流ベクトルも大きくなっていることから、電流はこの領域に集中して流れ、陰極の上部では殆ど流れていません。

#### ② $\text{UO}_2^{2+}$ の濃度分布(攪拌無し)

溶融塩の攪拌がないため、電流ベクトルのみを用いて輸送方程式を解いた。陽極の溶解が終了するまでは、溶融塩中における  $\text{UO}_2^{2+}$  濃度は 10wt%となるように設定した。電解操作による影響がない場合には、 $\text{UO}_2^{2+}$  は均一に溶解しているものとする。陽極表面では電流効率が 1 で

あることから、60A の設定電流が流れるように  $\text{UO}_2^{2+}$  を発生させた。この計算は、電極反応を取り扱うものではなくバルク領域の濃度分布を求めるためのものであることから、陰極表面での物質( $\text{UO}_2^{2+}$ )の消滅は起こらないこととした。計算結果の濃度分布を図 6.5 に示す。電流密度が高い陰極下部の表面に、 $\text{UO}_2^{2+}$  の分布が集中していることが分かる。

### ③ $\text{UO}_2$ の電解析出物(攪拌無し)

②までの結果をもとに、電極反応コードを用いて析出物量を求めた。60 時間の操作では、初期に投入した 30kg の  $\text{UO}_2$  の内、10.9kg しか回収されないため、電流は 60A、陰極電位は -1.58V と一定値を維持した。析出物量は、定電流、定電位で電解が行われたので図 6.6 に示す様に一様に増加している。図 6.7 に、陰極の軸に沿った析出物の重量分布を示す。横軸は燃料沈殿物の表面を基準とした高さ方向の座標であり、陰極の底面は 6cm の所にある。電流密度が大きい陰極の下部で  $\text{UO}_2^{2+}$  が多く析出しており、上部にいくほど析出量が減少している。

### ④ $\text{UO}_2^{2+}$ の濃度分布(攪拌有り)

攪拌器を 30rpm. で回転させて溶融塩の攪拌したときの流れ場の計算を行った。攪拌器の羽がある最下部周辺の溶融塩のセルに、回転速度に応じた値を持つ速度ベクトルを定常的に与えることによって、攪拌を取り扱った。図 6.8、6.9 に、求められた溶融塩の速度ベクトルを示す。溶融塩が攪拌器の羽の上下から巻き込まれ、坩堝内壁を伝って攪拌されていく様子が分かる。この速度ベクトルと電流ベクトルをもとに、輸送方程式を解いた結果を図 6.10、6.11 に示す。攪拌がないケースとの大きな相違点は、陰極の表面付近全体に  $\text{UO}_2^{2+}$  の濃度が高い層が存在することであるが、これは攪拌で生じた対流により陰極上部の表面にも  $\text{UO}_2^{2+}$  が供給されるためである。また、攪拌がない状態では陰極表面で濃度が高くなるため、攪拌を行った時には、陰極近傍を通過した流れにおいて  $\text{UO}_2^{2+}$  の濃度が高くなっていることが水平断面図から分かる。同図の周方向 90° ~ 180° 付近では、攪拌により生じる流速が小さいため溶融塩が淀み、 $\text{UO}_2^{2+}$  の濃度が低くなっている。

### ⑤UO<sub>2</sub>の電解析出物(攪拌有り)

①と④の結果をもとに、電極反応コードを用いて析出物量を求めた。設定電流が同じであるため、電流、陰極電位、析出物量の時間変化は、攪拌がないケースと同じであった。図 6.12 に、陰極の軸方向に沿った析出物の重量分布を示す。攪拌がないケースでは、陰極下部で最大値 1.4kg、上部で最低値 0.2kg となり両者で 7 倍の差があったが、攪拌を行ったときには全ての高さで約 0.43kg という均等な厚さの UO<sub>2</sub>析出物を得ることができた。

## 6.2 U 電解工程

本工程では、電解により精製する使用済燃料を予め溶融塩に溶解しておくので、電解回収の対象となる UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>は初期状態において溶融塩中に均質に存在している。電解の進行と共に UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>が濃度分布を持たないように、吹込みガス(Cl<sub>2</sub>)により溶融塩中に上昇流を起こして電解槽内全体を攪拌する。

大部分の Pu は Pu<sup>4+</sup>として溶解しているが、一部は PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>として存在している。標準電位の比較から PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>は UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>よりも析出しやすいため、UO<sub>2</sub>析出物の中に PuO<sub>2</sub>が混入することは不可避である。析出物中の UO<sub>2</sub>の純度を向上させるために、設定電流を低く維持した状態で電解を行い、工程初期において選択的に PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>を析出させる方法について解析した。

### 6.2.1 計算条件

運転条件、使用済燃料組成、電極の形状等、本章の冒頭で記載した以外の入力条件を表 6.7~6.9 に示す。

表 6.7 運転条件(U 電解工程)

| 項目名   | 設定値                    |
|---|------------------------|
| 溶融塩重量[kg]                                   | 30                     |
| 使用済燃料重量[HMkg]                               | 9                      |
| 使用済燃料の冷却期間[y]                               | 4                      |
| 温度[K]                                       | 823                    |
| 設定時間[h]                                     | 60                     |
| 濃度分布計算時間[h]                                 | 0.1667                 |
| 時間変化幅[h]                                    | $2.778 \times 10^{-4}$ |
| 設定電流[A]                                     | 60 or 10               |
| 初期電圧[V]                                     | 0.1                    |
| 電極近傍領域計算電圧変化幅[V]                            | 0.0001                 |
| バルク領域計算電圧変化幅[V]                             | 0.1                    |
| 変動制限電圧[V]                                   | 0.3                    |
| 制限電圧[V]                                     | 4                      |
| 陰極回転  | 有                      |
| 陰極の電流効率                                     | 0.6                    |
| 陽極の電流効率                                     | 1                      |
| 拡散層幅[m]                                     | $2.5 \times 10^{-4}$   |
| 巻き込み塩/総析出物重量比                               | 0.1                    |
| O <sub>2</sub> +Cl <sub>2</sub> ガスの量[l/min] | 3                      |
| O <sub>2</sub> /Cl <sub>2</sub> mol比        | 0                      |
| 攪拌速度[l/min]                                 | 0                      |

表 6.8 使用済燃料組成(U 電解工程)

| 元素 | 重量割合   |        |
|----|--------|--------|
| U  | 0.8313 |        |
| Pu | 0.0956 |        |
| Np | 0.0004 |        |
| Am | 0.0030 |        |
| Cm | 0.0010 |        |
| FP | Ce     | 0.0413 |
|    | Rh     | 0.0275 |

表 6.9 電極形状(U 電解工程)

| 種別 | 材質     | 形状 | 数量  | 表面積                | 直径  | 高さ   |
|----|--------|----|-----|--------------------|-----|------|
| 陽極 | グラファイト | 円柱 | 2 本 | 509cm <sup>2</sup> | 2cm | 40cm |
| 陰極 | グラファイト | 円柱 | 1 本 | 515cm <sup>2</sup> | 4cm | 40cm |

Puについては、 $(\text{PuO}_2^{2+}\text{のモル数})/(\text{Pu}^{4+} \text{と } \text{PuO}_2^{2+}\text{のモル数})=0.1$  という状態で溶融塩中に溶解しているものと設定した。モデルの幾何学的形状を図 6.13 に示す。陰極の両側に、陽極を配置することにより左右対称の系となっている。

また、バルク領域の計算を行うときには、坩堝内を周方向 34 分割、半径方向 17 分割、軸方向 31 分割とした不等間隔メッシュを用いた。

## 6.2.2 計算結果

### ①電位分布・電流密度分布(設定電流 60A)

陽極で発生するのが  $\text{Cl}_2$  ガスであることから、陽極電位は  $E(\text{Cl}/\text{Cl})$  に合わせて 0.0V に設定した。陰極電位は、-0.1V を初期値として電流値が 60A になるまで変化させた。その結果、陰極電位は -0.06056V となった。等電位図と電流ベクトルを図 6.14、6.15 に示す。陽極が左右対称に設置されているため、電位分布、電流密度分布も対象となっている。また、陰極側面では電流ベクトルが規則正しく平行となっている。

### ②吹込ガスによる流動(設定電流 60A)

吹込ガスによる、溶融塩の速度ベクトル分布を求めた。図 6.16 のガス体積分布を見ると、ガスの吹込管に沿ってガスを含む層が存在し、溶融塩の上昇流を発生させている。速度ベクトルを示した図 6.17 から、上昇した溶融塩は、吹込管と点対称にある領域で下降することにより対流していることが分かる。この対流に対して垂直方向では、電解槽壁面の下降流の影響により、陽極の電解槽側の側面で上昇流が生じている(図 6.18)。本解析では計算時間を短縮化させるため、影響が小さい陽極で発生する  $\text{Cl}_2$  ガスによる攪拌の効果については考慮していない。

### ③濃度分布(設定電流 60A)

①、②の結果をもとに、輸送方程式を解いて濃度分布を求めた。 $\text{UO}_2^{2+}$  の濃度分布の結果を図 6.19、6.20 に示す。図 6.19 では、下降流の影響により陰極のガス吹込管側で濃度が高くなっている。また、図 6.20 から、陰極と陽極に挟まれた領域では電流ベクトルが大きく、溶融塩の流れが淀んでいるため濃度が低くなっていることが分かる。

④電解析出物(設定電流 60A)

③までの結果をもとに、電極反応コードを用いて析出物の組成を求めた。電流、陰極電位、析出物量の時間変化を図 6.21～6.23 に示す。56.7 時間経過したときに、電極間電位を制限電圧の 4V まで変化させても 60A という設定電流を維持することができなくなり、定電流制御から定電位制御へと移行した。陰極に流れる電流を担っている物質毎に示してある図 6.21 からは、陰極電位が卑となるにつれて Rh、Pu、Ce 等の析出が開始されていく様子が分かる。Np、Am、Cm は量が少ないので図では見えづらくなっているが、本解析では何れも金属イオンとして溶融塩中に存在するものとしたため、Pu と同様の挙動を示した。図 6.24 に溶融塩中の  $\text{PuO}_2^{2+}$  の濃度を示す。 $\text{PuO}_2^{2+}$  の濃度が 1/10 になるまでに、29.2 時間が経過した。この時の析出物中の組成を表 6.10 に示す。

表 6.10 析出物組成(設定電流 60A)

| 種類      | $\text{UO}_2$ | $\text{PuO}_2$ | Rh   |
|---------|---------------|----------------|------|
| 析出量[kg] | 4.67          | 0.09           | 0.14 |
| 割合[wt%] | 95.44         | 1.80           | 2.76 |

⑤電位分布・電流密度分布(設定電流 10A)

設定電流が 60A の時と同様に、陽極電位を  $E(\text{Cl}/\text{Cl})$  に合わせて 0.0V とした。陰極電位は、-0.1V を初期値として電流値が 10A になるまで変化させた結果、-0.049V となった。等電位図と電流密度分布は、モデルの幾何学形状を変更していないため①と同じ傾向を示した。

⑥電解析出物(設定電流 10A)

⑤で得られた電流ベクトルと②の結果をもとに、輸送方程式を解いて濃度分布を求めた。流れ場は電場とは独立であるため、再度、計算を行う必要はない。得られた濃度分布をもとに、電極反応コードを用いて析出物の組成を求めた。電流、陰極電位の時間変化を図 6.25、6.26 に示す。図 6.25 より、電解の初期では陰極電流の 25%を  $\text{PuO}_2^{2+}$  が担い、設定電流が 60A のケースと比較して  $\text{PuO}_2^{2+}$  が選択的に析出されていることが分かる。陰極電位は単調に低下しているが、変化幅は小さく新たな物質の析出が開始される程は変化していない。定電流制御であることから析出量は、一様に増加した。

図 6.27 に溶融塩中の  $\text{PuO}_2^{2+}$  の濃度を示す。 $\text{PuO}_2^{2+}$  の濃度が  $1/10$  になるまでに必要な時間は、29.7 時間であった。電極反応は拡散律速で進行するため、設定電流の変化が最も標準電位が高い  $\text{PuO}_2^{2+}$  の析出速度に及ぼす影響は小さい。陰極電位が 0.1V 高い方へ推移したことにより、 $\text{UO}_2^{2+}$  の析出量が減少した。この時の析出物中の組成を表 6.11 に示す。

表 6.11 析出物組成(設定電流 10A)

| 種類      | $\text{UO}_2$ | $\text{PuO}_2$ | Rh   |
|---------|---------------|----------------|------|
| 析出量[kg] | 0.81          | 0.09           | 0.00 |
| 割合[wt%] | 90.21         | 9.79           | 0.00 |

設定電流が 60A の時に比較して、 $\text{PuO}_2$  割合が 5 倍以上になっている。ここで陰極を交換して④と同じ 4.67kg まで U の回収を行うとすると、残留している  $\text{PuO}_2^{2+}$  が全て析出物中に混入したとしても U/Pu 比は、 $0.0088\text{kg}/(4.67\text{kg}-0.81\text{kg})=2.28 \times 10^{-3}$  となる。これは④の時の U/Pu 比の  $0.088\text{kg}/4.67\text{kg}=1.88 \times 10^{-2}$  よりも 1 術小さくなっている。

### 6.3 MOX 電解工程

本工程は、電解により  $\text{UO}_2$  と  $\text{PuO}_2$  を MOX として同時に回収するものである。 $\text{Pu}^{4+}$  を  $\text{O}_2$  ガスにより  $\text{PuO}_2^{2+}$  に酸化させながら電解を行うが、酸化が過度に進行すると  $\text{PuO}_2$  として沈殿することから、攪拌することで  $\text{PuO}_2^{2+}$  に酸化されたものを  $\text{O}_2$  ガスから分離する必要がある。また、 $\text{PuO}_2^{2+}$  は  $\text{UO}_2^{2+}$  よりも標準電位が高く析出しやすいので均質な MOX 製品を得るために、攪拌により適量の  $\text{PuO}_2^{2+}$  を連続して陰極に供給することが必要となる。本工程で重要な制御因子となる攪拌について、 $\text{PuO}_2^{2+}$  の析出への影響を解析した。

#### 6.3.1 計算条件

攪拌器による攪拌がないケース 5 について、運転条件、使用済燃料組成、電極の形状等、本章の冒頭で記載した以外の入力条件を表 6.12～6.14 に示す。

表 6.12 運転条件(MOX 電解工程)

| 項目名   | 設定値                    |
|---|------------------------|
| 溶融塩重量[kg]                                   | 30                     |
| 使用済燃料重量[HMkg]                               | 9                      |
| 使用済燃料の冷却期間[y]                               | 4                      |
| 温度[K]                                       | 823                    |
| 設定時間[h]                                     | 60                     |
| 濃度分布計算時間[h]                                 | 0.1667                 |
| 時間変化幅[h]                                    | $2.778 \times 10^{-4}$ |
| 設定電流[A]                                     | 60                     |
| 初期電圧[V]                                     | 0.1                    |
| 電極近傍領域計算電圧変化幅[V]                            | 0.0001                 |
| バルク領域計算電圧変化幅[V]                             | 0.1                    |
| 変動制限電圧[V]                                   | 0.3                    |
| 制限電圧[V]                                     | 4                      |
| 陰極回転  | 有                      |
| 陰極の電流効率                                     | 0.6                    |
| 陽極の電流効率                                     | 1                      |
| 拡散層幅[m]                                     | $2.5 \times 10^{-4}$   |
| 巻き込み塩/総析出物重量比                               | 0.1                    |
| O <sub>2</sub> +Cl <sub>2</sub> ガスの量[l/min] | 3                      |
| O <sub>2</sub> /Cl <sub>2</sub> mol比        | 0.5                    |
| 攪拌速度[l/min]                                 | 0                      |

表 6.13 使用済燃料組成(MOX 電解工程)

| 元素 | 重量割合   |        |
|----|--------|--------|
| U  | 0.5346 |        |
| Pu | 0.2741 |        |
| Np | 0.0002 |        |
| Am | 0.0078 |        |
| Cm | 0.0025 |        |
| FP | Ce     | 0.1085 |
|    | Rh     | 0.0723 |

表 6.14 電極形状(MOX 電解工程)

| 種別 | 材質     | 形状 | 数量  | 表面積                | 直径  | 高さ   |
|----|--------|----|-----|--------------------|-----|------|
| 陽極 | グラファイト | 円柱 | 2 本 | 509cm <sup>2</sup> | 2cm | 40cm |
| 陰極 | グラファイト | 円柱 | 1 本 | 515cm <sup>2</sup> | 4cm | 40cm |

ケース 6 では、攪拌器を 30rpm.で回転させることにより、吹込ガスと攪拌器により溶融塩を攪拌した。その他の条件はケース 5 と同じである。モデルの幾何学的形状を図 6.28 に示す。

Pu については初期状態では全量が  $\text{Pu}^{4+}$  であり、吹き込まれた  $\text{O}_2$  ガスにより  $\text{PuO}_2^{2+}$  に酸化されるものとした。この反応により生成される  $\text{PuO}_2^{2+}$  の量は Arrhenius の式により求める必要があるが、活性化エネルギー等の物性値が明らかでないため、本解析コードでは次式に従って反応量を決定した。

$$(\text{PuO}_2^{2+} \text{の生成量[mol]}) = R_g \times R_l \times C_{\text{Pu}^{4+}} \times V_{\text{cell}} \times Z$$

$R_g$  : セル中のガスの体積分率

$R_l$  : セル中の溶融塩の体積分率

$C_{\text{Pu}^{4+}}$  : セル中の  $\text{Pu}^{4+}$  のモル濃度 [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]

$V_{\text{cell}}$  : セルの体積 [ $\text{m}^3$ ]

Z : 比例係数

本計算では  $Z=0.05$  とした。

また、バルク領域の計算を行うときには、坩堝内を周方向 36 分割、半径方向 17 分割、軸方向 31 分割とした不等間隔メッシュを用いた。

### 6.3.2 計算結果

#### ①電位分布・電流密度分布

陽極で発生するものは  $\text{Cl}_2$  ガスであることから、陽極電位は  $E(\text{Cl}/\text{Cl}^-)$  に合わせて 0.0V に設定した。陰極電位は、-0.1V を初期値として電流値が 60A になるまで変化させた。その結果、陰極電位は -0.06045V となった。等電位図と電流密度分布は、U 電解工程のモデルに攪拌器を追加しただけであるため、図 6.14、6.15 と同じ傾向を示した。

#### ②吹込ガスによる流動(攪拌無し)

攪拌器による攪拌がなくても吹込ガスによる流動が生じるため、溶融塩の速度ベクトル分布を求めた。計算結果を図 6.29 に示す。対流等の特徴は、幾何学形状が殆ど同じであることから、U 電解工程と変わらない。相違点は攪拌器が溶融塩中に挿入されているため、攪拌器と電解槽壁面の間の狭い領域で下降流の速度が速くなっているということである。本解析では計算時間を短縮化させるため、U 電解工程と同様に陽極

で発生する  $\text{Cl}_2$  ガスによる攪拌の効果については考慮していない。

### ③濃度分布(攪拌無し)

①、②の結果をもとに、輸送方程式を解いて濃度分布を求めた。 $\text{UO}_2^{2+}$  の濃度分布を図 6.30 に、 $\text{PuO}_2^{2+}$  の濃度分布を図 6.31、6.32 に示す。 $\text{UO}_2^{2+}$  については、攪拌器挿入により電解槽壁との間に生じた狭い空間での下降流の速度が大きくなっていることから、陰極下部に濃度の高い領域が広がっている。 $\text{PuO}_2^{2+}$  は、 $\text{Pu}^{4+}$  からの生成が行われるガスの吹込管周辺で高い濃度分布を持つ。特に、ガスの吹込管上部と電解槽壁面との間に、最も高い濃度領域が存在する。また、図 6.31 で攪拌器の下方に比較的濃度が高い領域が生じていることも、大きな特徴である。図 6.32 では、電極に挟まれた領域で濃度が低くなり、 $\text{UO}_2^{2+}$  と同じ挙動を示している。

### ④電解析出物(攪拌無し)

③までの結果をもとに、電極反応コードを用いて析出物量を求めた。電流、陰極電位、析出物量の時間変化を図 6.33～6.35 に示す。U 電解工程と比較して使用済燃料中の  $\text{UO}_2$  の量が少ないため電解開始時の陰極電位が低くなり、開始直後から Rh が析出する。30 時間を経過した辺りで溶融塩中の Rh 量の減少にともない、陰極電位が大きく低下して  $\text{Pu}^{4+}$  の析出が始まる。U 電解工程と同様に、Np、Am、Cm の析出もこの時点から開始される。電解操作の終了時には、卑な元素である Ce の析出も見られる。定電流制御ではあるが陰極電流を担う物質が偏っていないため、原子量の差の影響が大きくなり析出物重量の増加量は一定とはならない。図 6.36 に  $\text{PuO}_2^{2+}$  の析出量の時間変化を示す。陰極電位が大幅に低下した後、 $\text{PuO}_2^{2+}$  の析出物の増加量は少なくなっている。

### ⑤攪拌器による流動(攪拌有り)

吹込ガスだけではなく、攪拌器による攪拌を考慮した流動計算を行った。30 rpm. で回転させた攪拌器の影響は、同時電解工程と同様の方法で考慮した。溶融塩の速度ベクトル分布は、②の吹き込みガスによる流動と同時電解工程で求めた攪拌器による流動の特徴を併せ持つものとなった。吹き込みガスのみによる流動との相違は、図 6.37 に示す様に水平断面において電解槽全体に一定方向の還流が生じたことである。図 6.38 に示した溶融塩中での吹き込みガスの体積分布から、U 電解工程のようにガスは吹込管表面に均一に層を形成せず、還流の影響により

流されていることが分かる。

#### ⑥濃度分布(攪拌有り)

⑤で得られた速度ベクトルと①の結果をもとに、輸送方程式を解いて濃度分布を求めた。 $\text{UO}_2^{2+}$ の濃度分布を図 6.39 に、 $\text{PuO}_2^{2+}$ の濃度分布を図 6.40、6.41 に示す。 $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{PuO}_2^{2+}$ はともに、還流の影響により陰極表面近傍に濃度の高い領域が発生し、同心円上に濃度分布が生じる。さらに、 $\text{PuO}_2^{2+}$ については、上昇流を誘起する吹込ガスにより生成されたため高さ方向にも濃度分布を持つ。

#### ⑦電解析出物(攪拌有り)

①と⑥の結果をもとに、電極反応コードを用いて析出物量を求めた。電流、陰極電位、析出物量の時間変化は、攪拌器による攪拌を行わないケースと同じ傾向であった。図 6.42 に、時間経過とともに  $\text{PuO}_2^{2+}$  の析出量の変化を示す。陰極電位が大幅に低下した後、 $\text{PuO}_2^{2+}$  の析出物の増加量は少なくなるという傾向は変わらないが、攪拌をすることで陰極上部に  $\text{PuO}_2^{2+}$  の濃度が高い領域が生じることと  $\text{PuO}_2^{2+}$  の生成反応が進行して濃度が高くなったことにより、陰極電位が低下する 30 時間までの析出量は 1.3 倍になった。

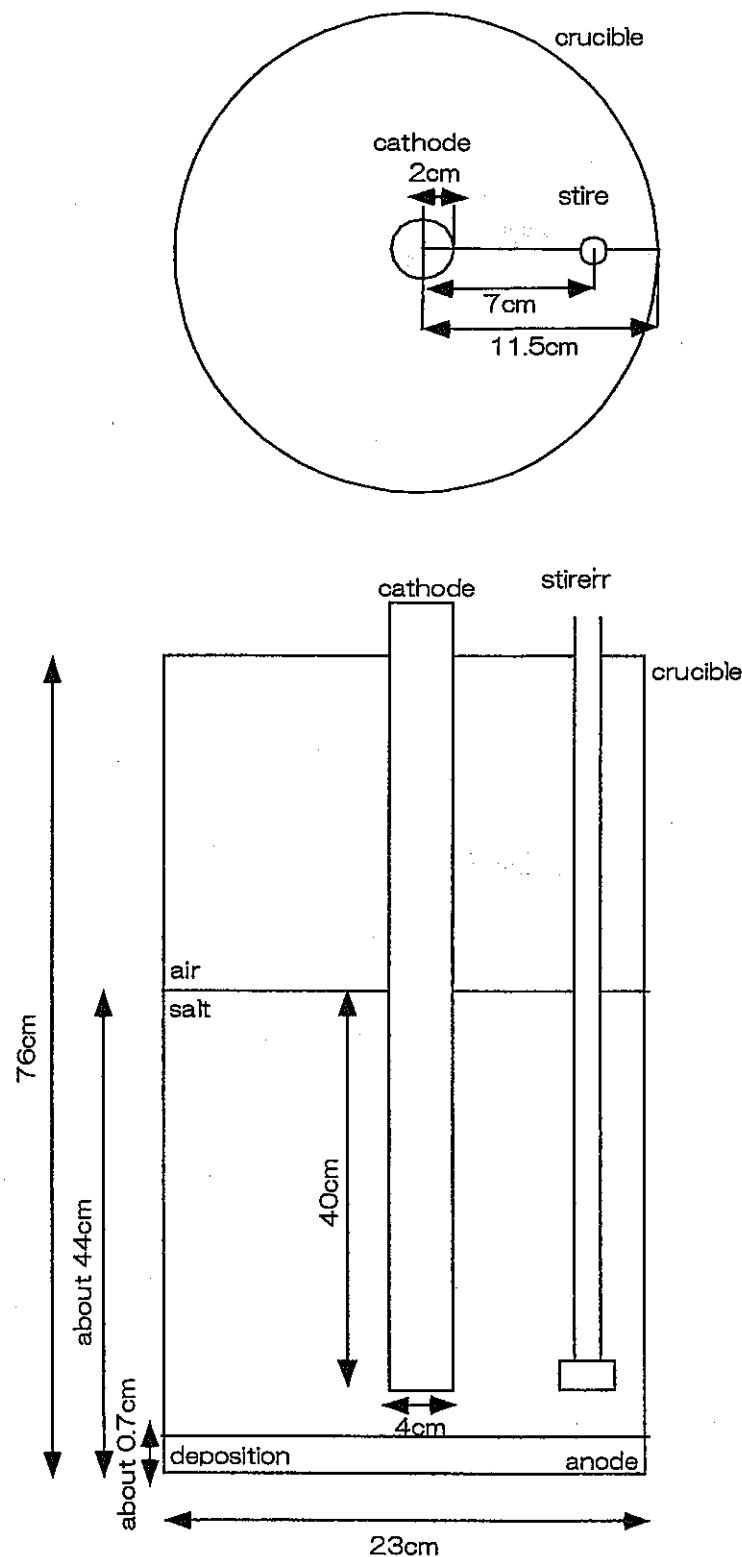


図 6.2 電解槽モデル(同時電解工程)

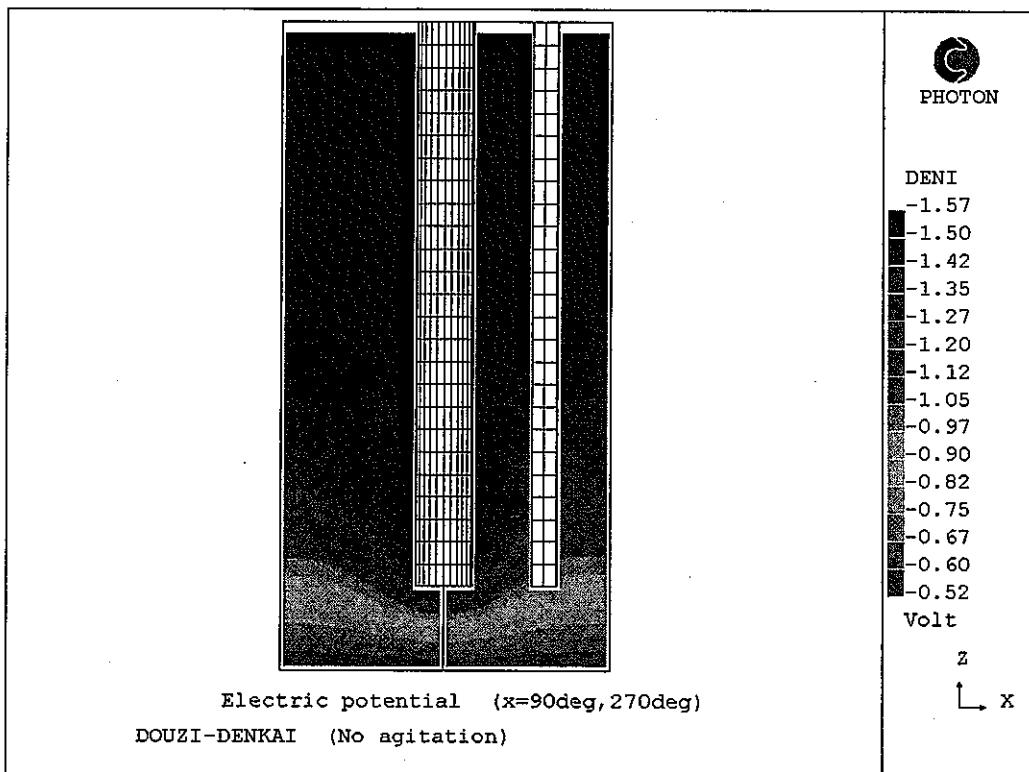


図 6.3 90-270 断面の電位分布(同時電解工程)

—目盛りの DENI は電位[V]を示す。—

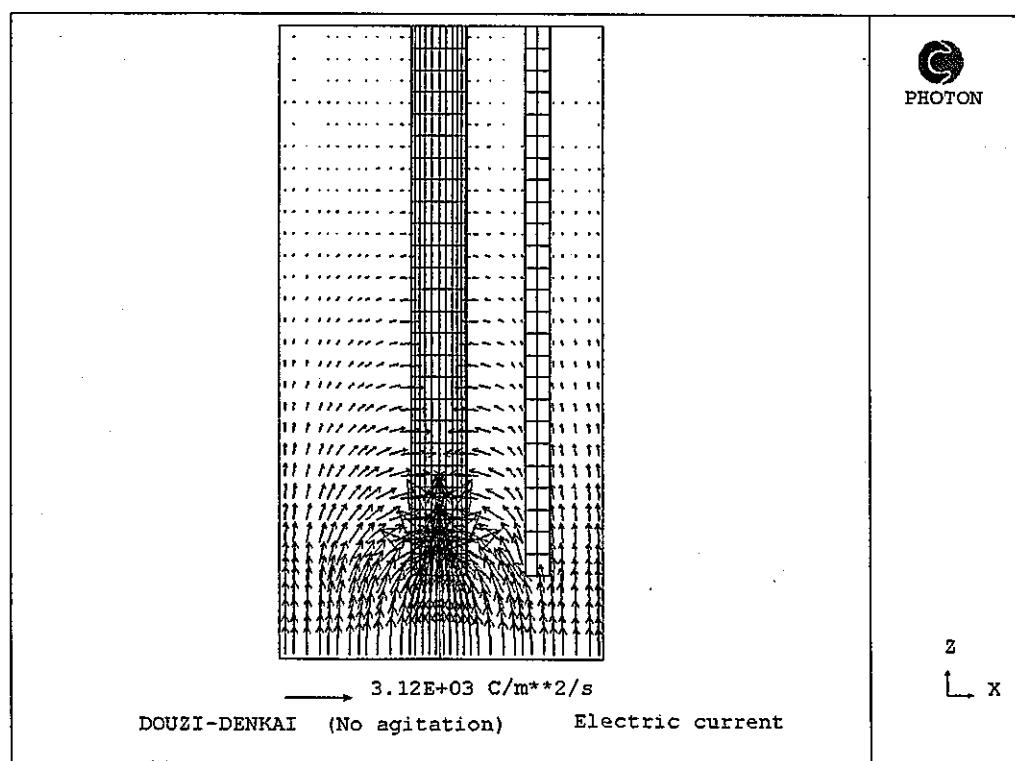


図 6.4 90-270 断面の電流ベクトル(同時電解工程)

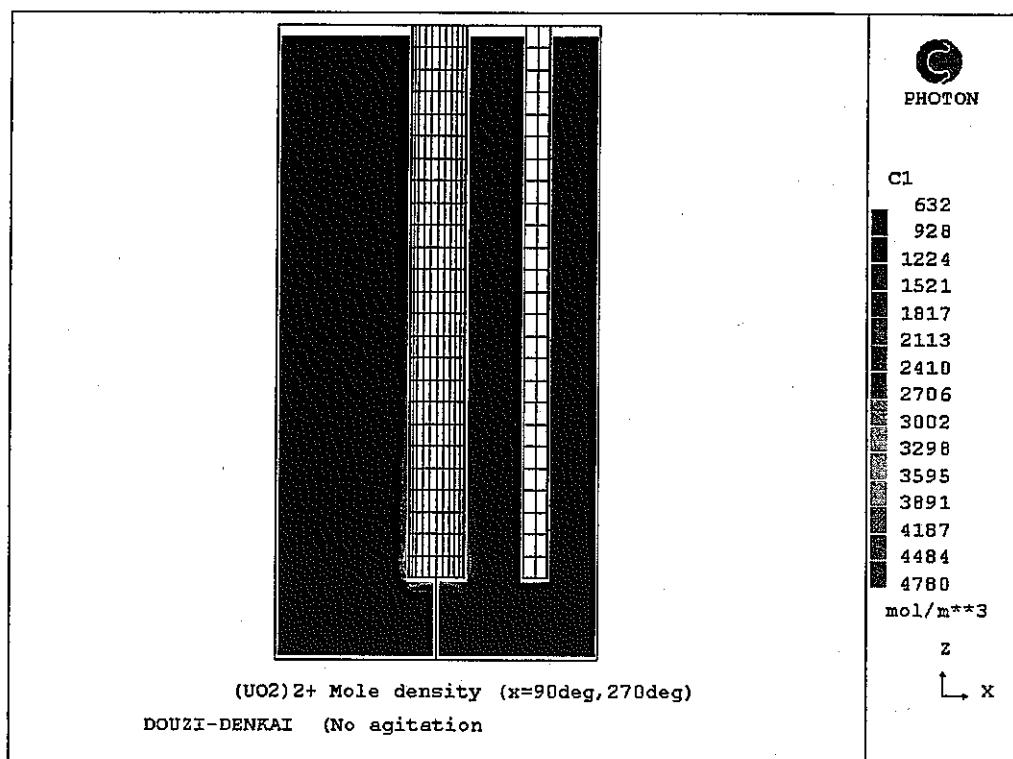


図 6.5 90-270 断面の  $\text{UO}_2^{2+}$  モル濃度分布(同時電解工程、攪拌無し)  
一目盛りの C1 は濃度[mol/m<sup>3</sup>]を示す。—

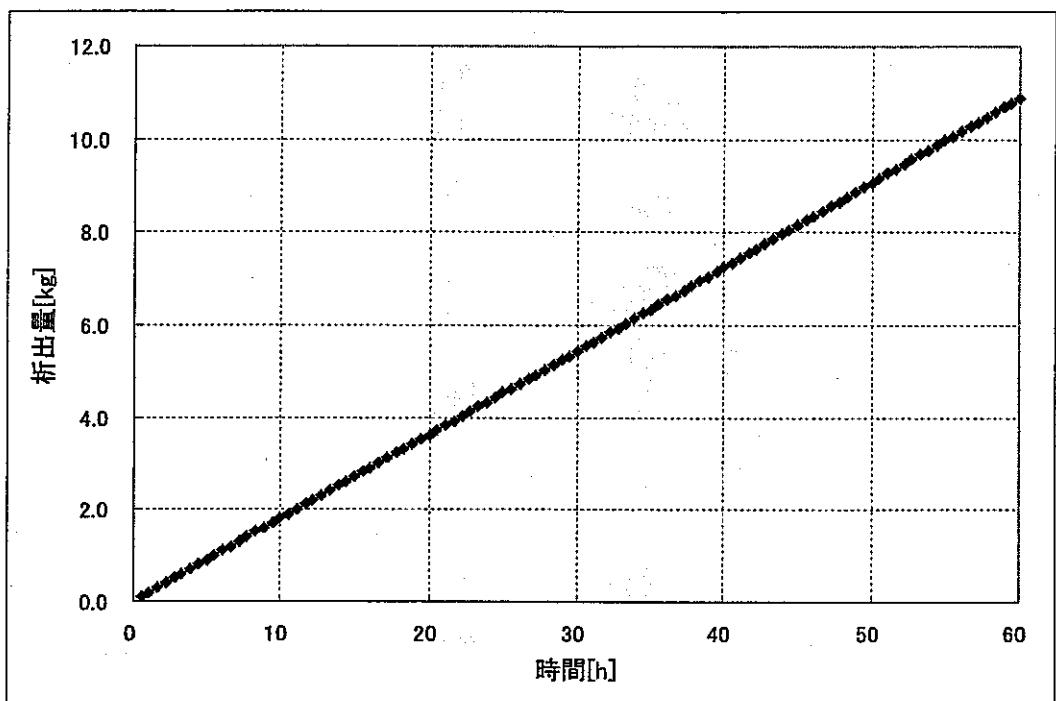


図 6.6 析出量の時間変化(同時電解工程、攪拌無し)

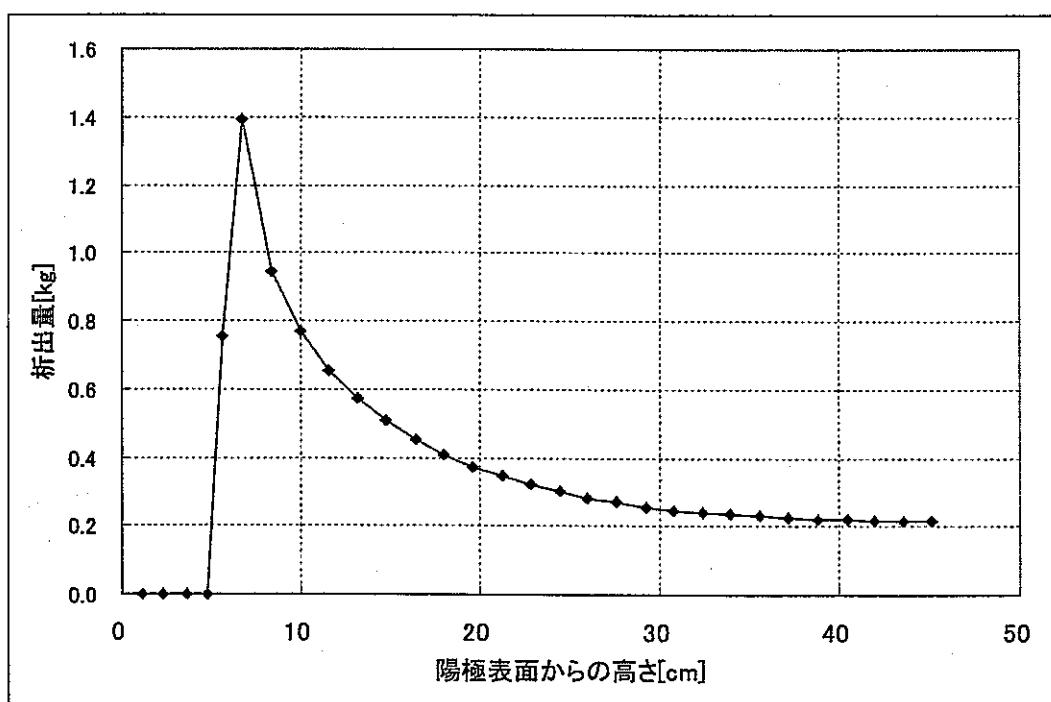


図 6.7 陰極の高さ方向の析出量分布(同時電解工程、攪拌無し)

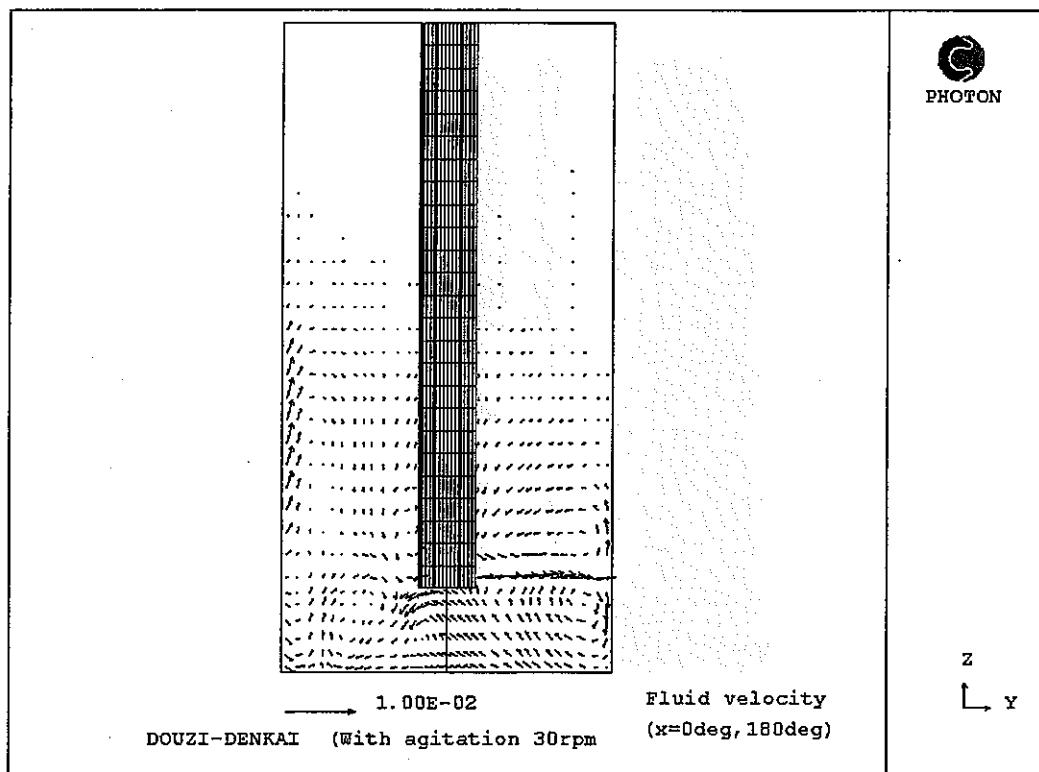


図 6.8 0-180 断面の溶融塩の速度ベクトル(同時電解、攪拌有り)

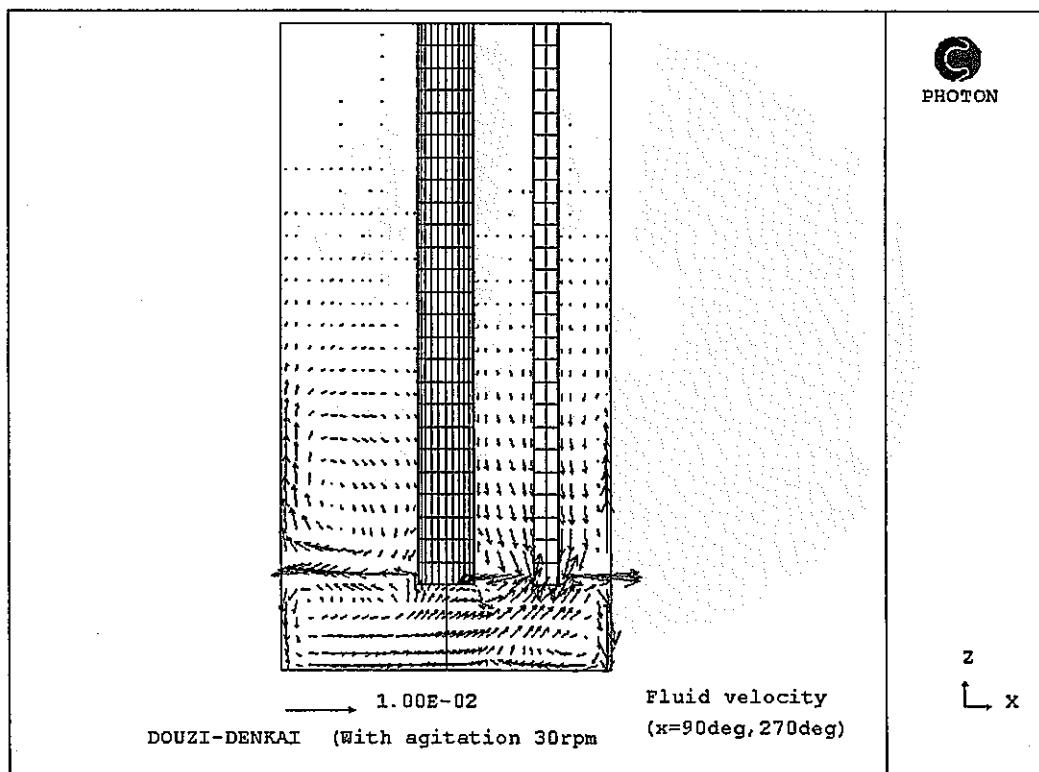


図 6.9 90-270 断面の溶融塩の速度ベクトル(同時電解、攪拌有り)

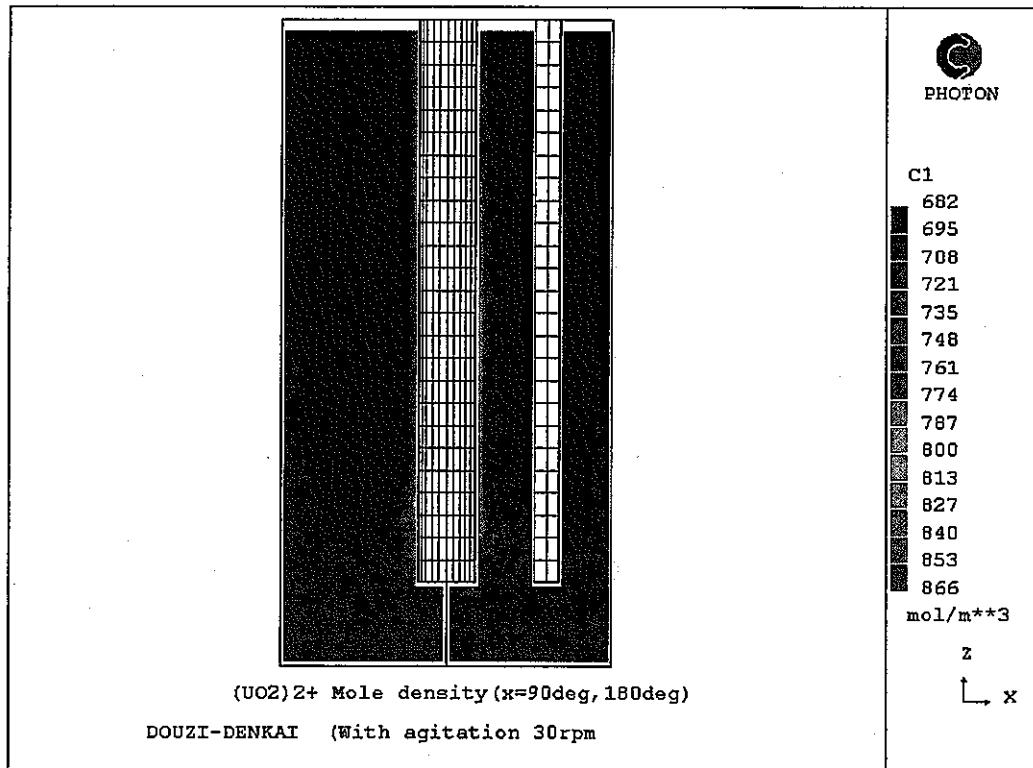


図 6.10 90-270 断面の UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>モル濃度(同時電解工程、攪拌有り)  
一目盛りの C1 は濃度[mol/m<sup>3</sup>]を示す。—

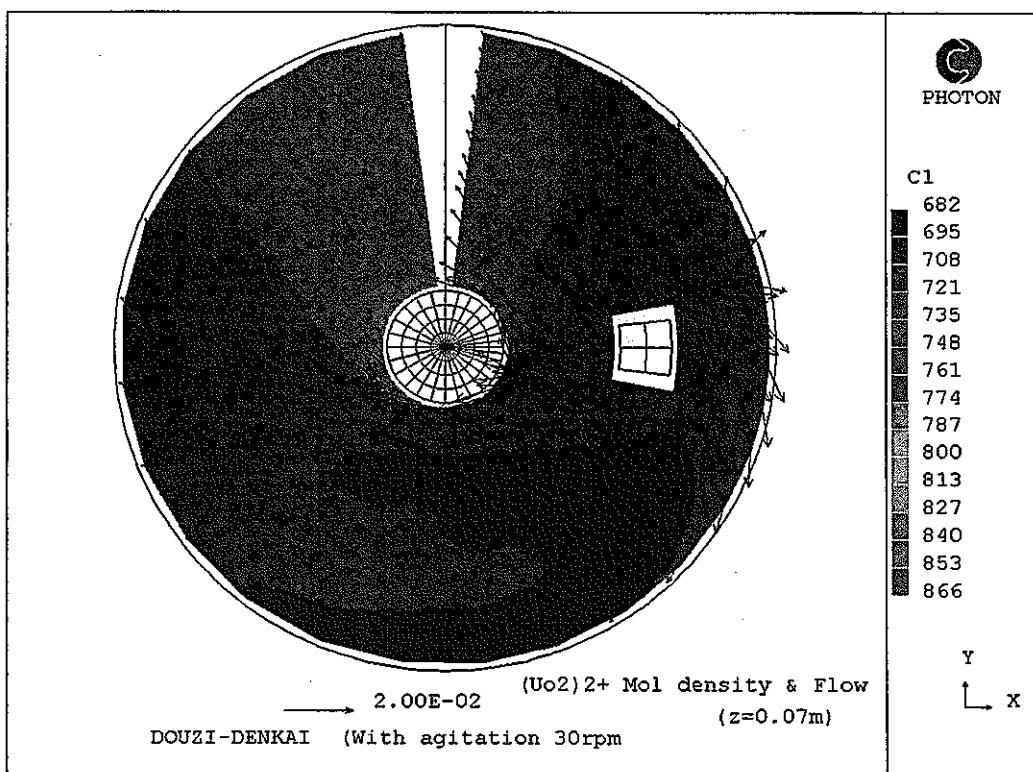


図 6.11 高さ 7cm の水平断面の UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>モル濃度および速度ベクトル  
(同時電解工程、攪拌有り)  
一目盛りの C1 は濃度[mol/m<sup>3</sup>]を示す。—

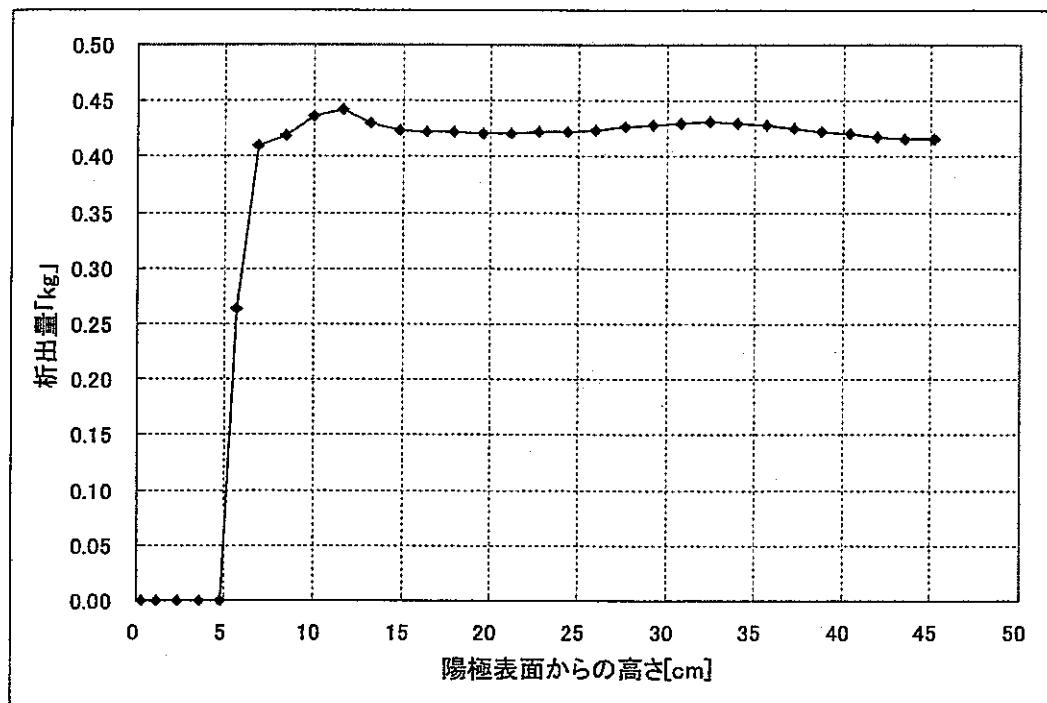


図 6.12 陰極の高さ方向の析出量分布(同時電解工程、攪拌有り)

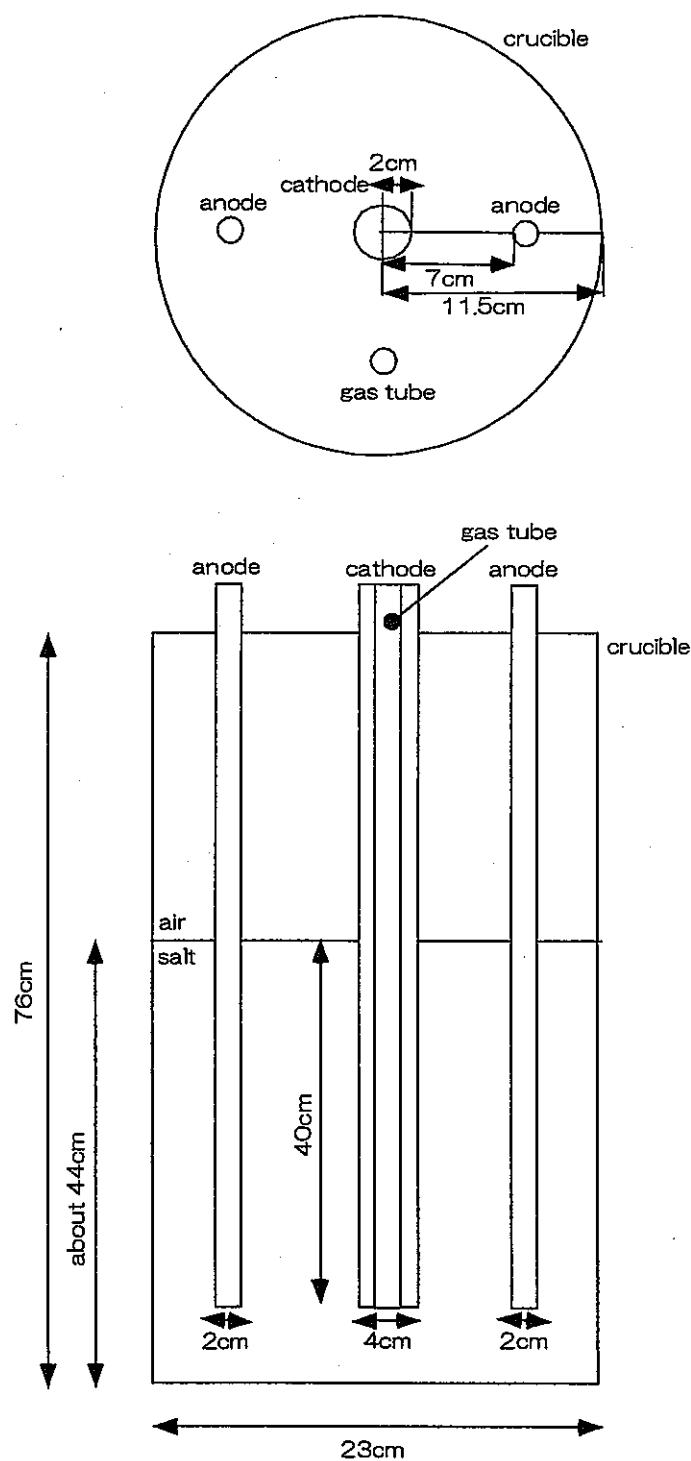


図 6.13 電解槽モデル(U 電解工程)

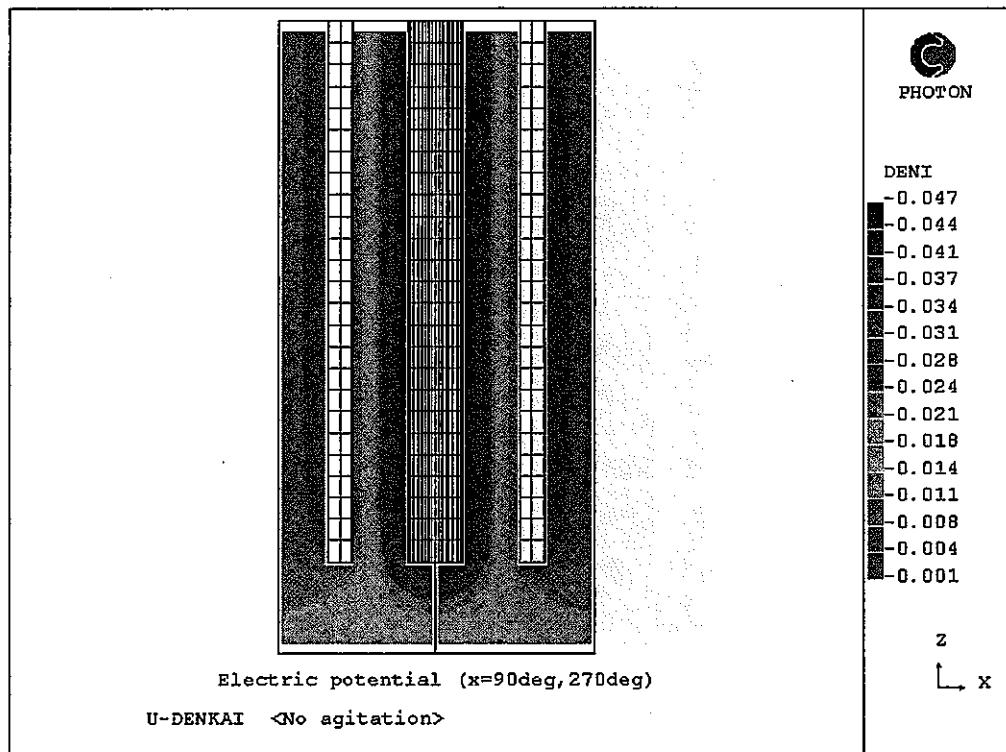


図 6.14 90-270 断面の電位分布(U 電解工程、設定電流 60A)  
一目盛りの DENI は電位[V]を示す。—

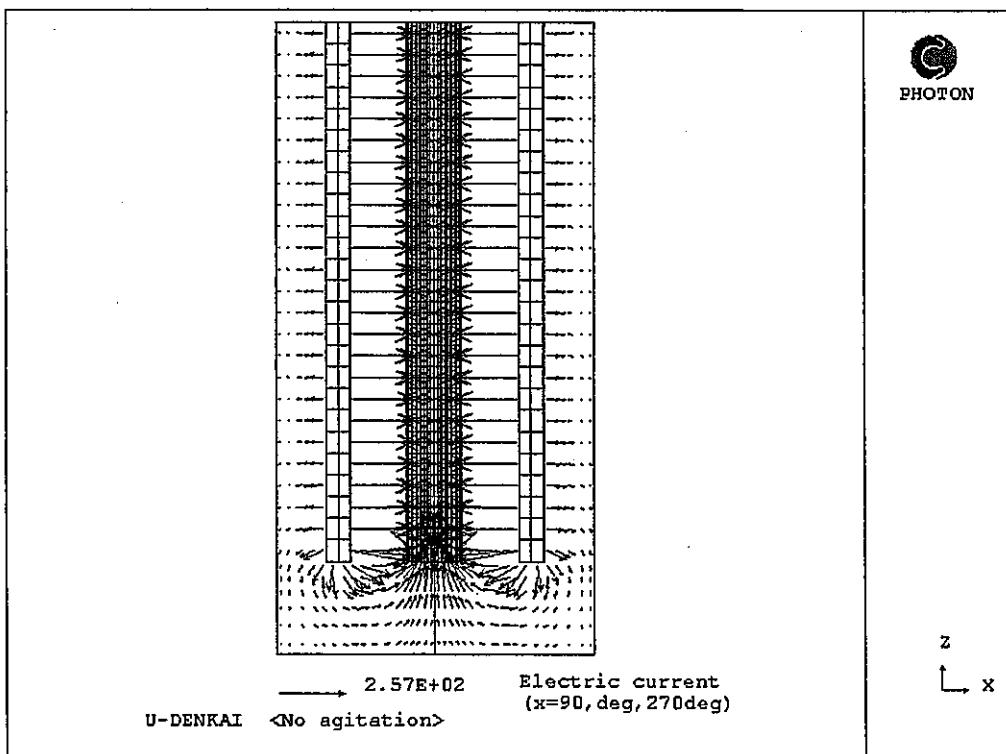


図 6.15 90-270 断面の電流ベクトル(U 電解工程、設定電流 60A)

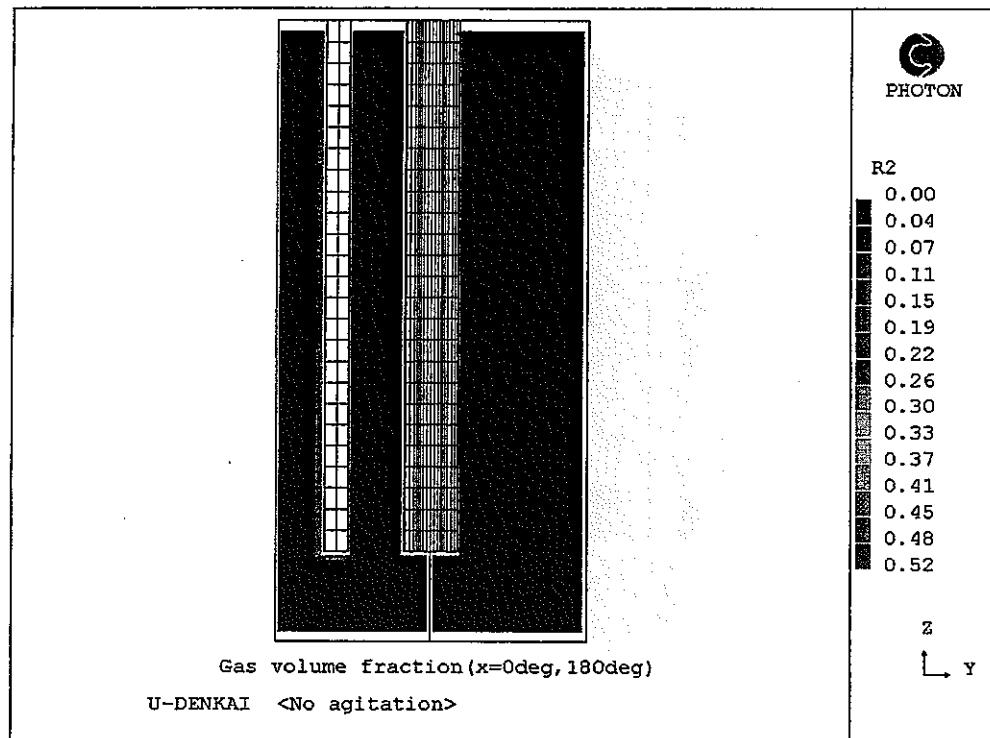


図 6.16 0-180 断面のガスの体積分率(U 電解工程、設定電流 60A)  
一目盛りの R2 はガスの体積分率を示す。—

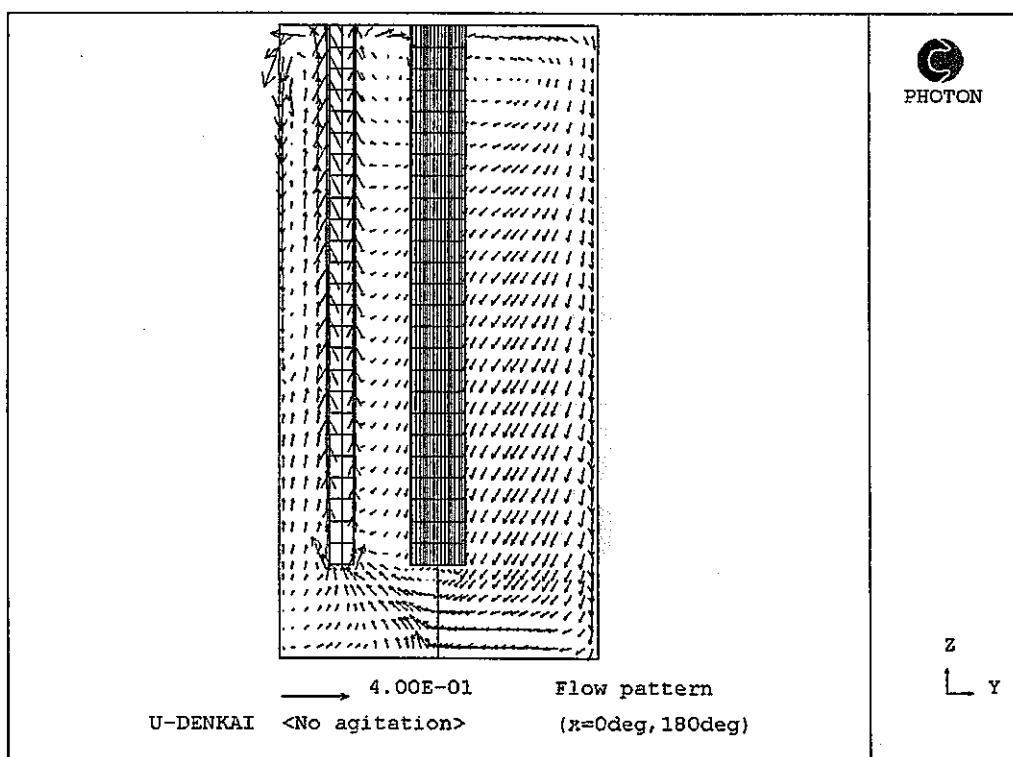


図 6.17 0-180 断面の溶融塩の速度ベクトル(U 電解工程、設定電流 60A)

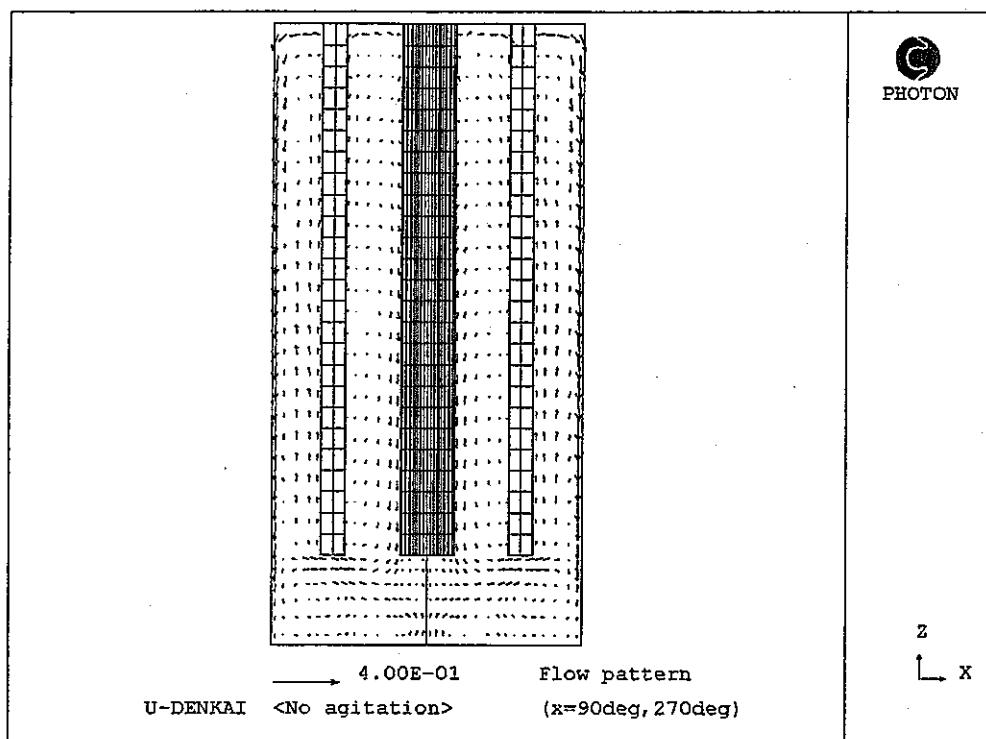


図 6.18 90-270 断面の溶融塩の速度ベクトル(U 電解工程、設定電流 60A)

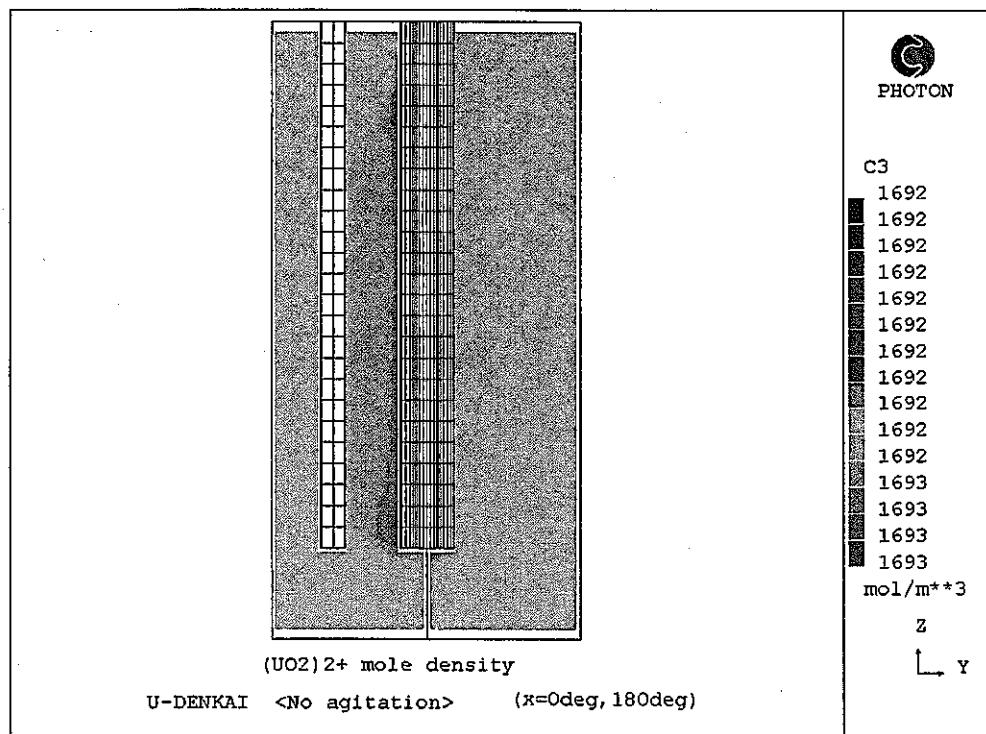


図 6.19 0-180 断面の  $\text{UO}_2^{2+}$  モル濃度(U 電解工程、設定電流 60A)

一目盛りの C3 は濃度 [ $\text{mol/m}^3$ ] を示す。—

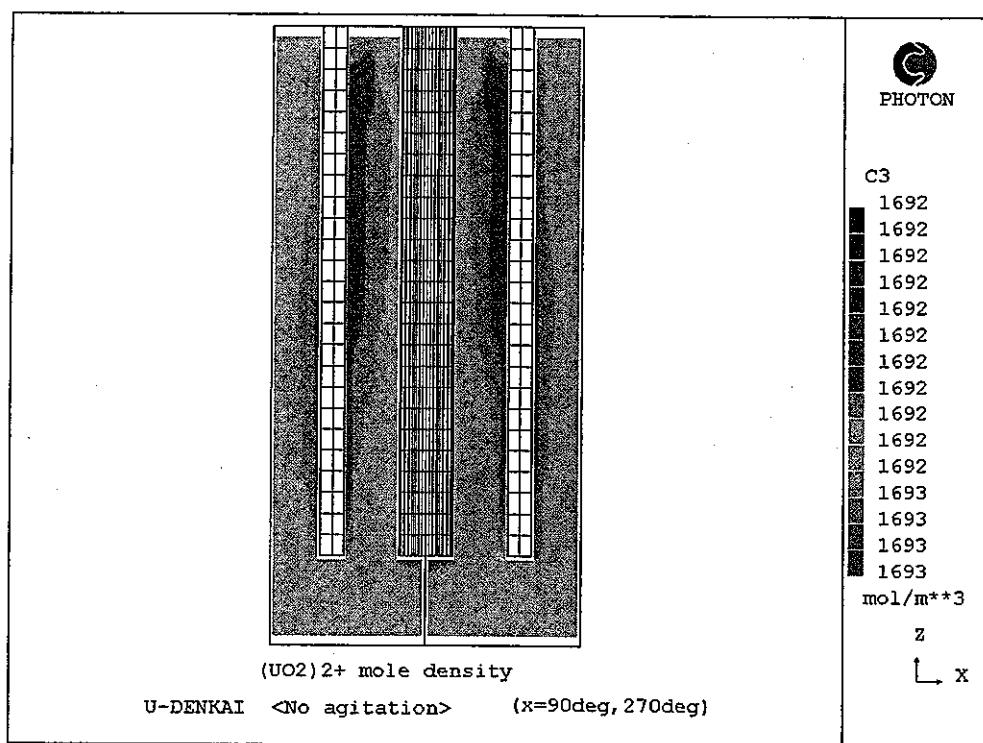


図 6.20 90-270 断面の UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>モル濃度(U 電解工程、設定電流 60A)  
一目盛りの C3 は濃度[mol/m<sup>3</sup>]を示す。—

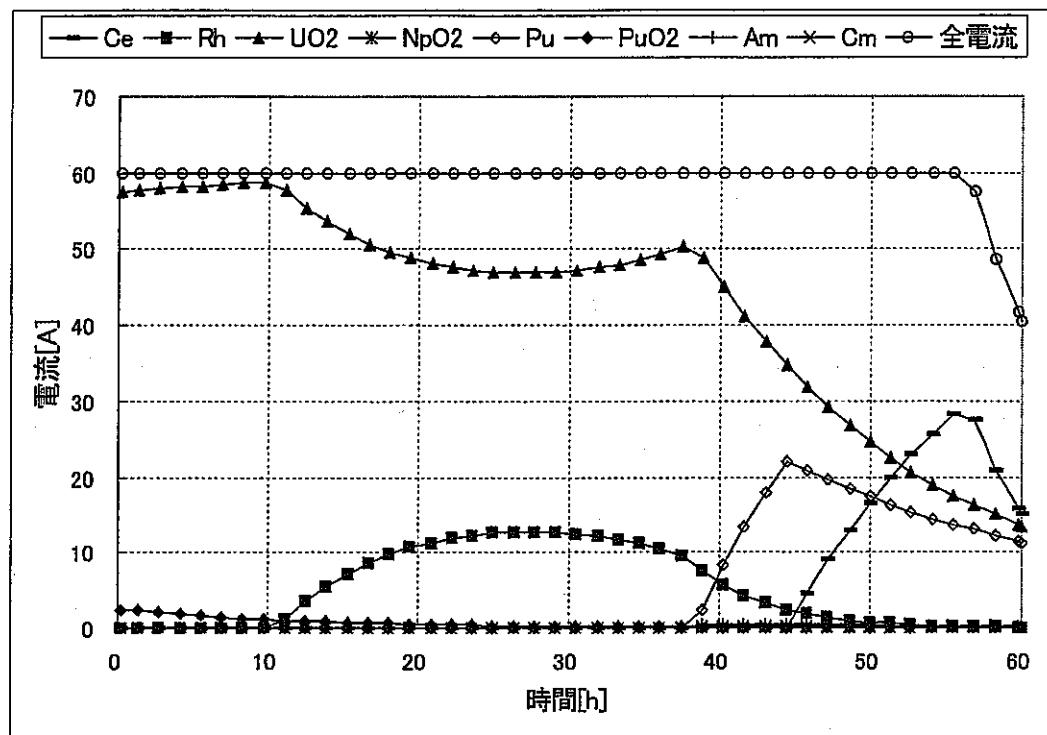


図 6.21 電流の時間変化(U 電解工程、設定電流 60A)

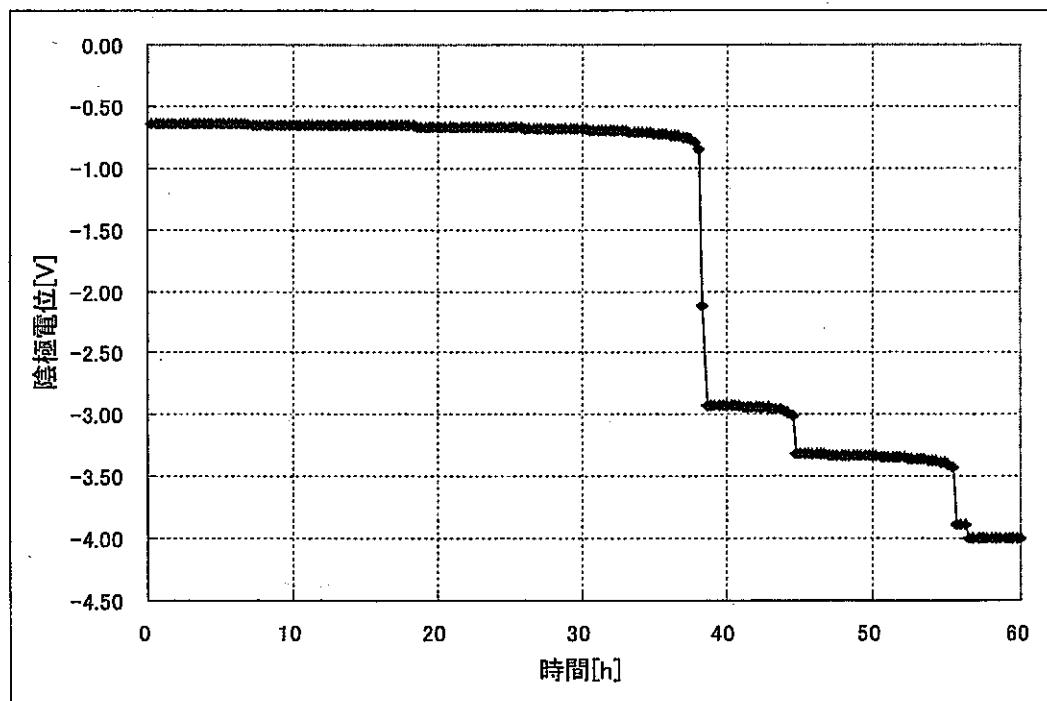


図 6.22 陰極電位の時間変化(U 電解工程、設定電流 60A)

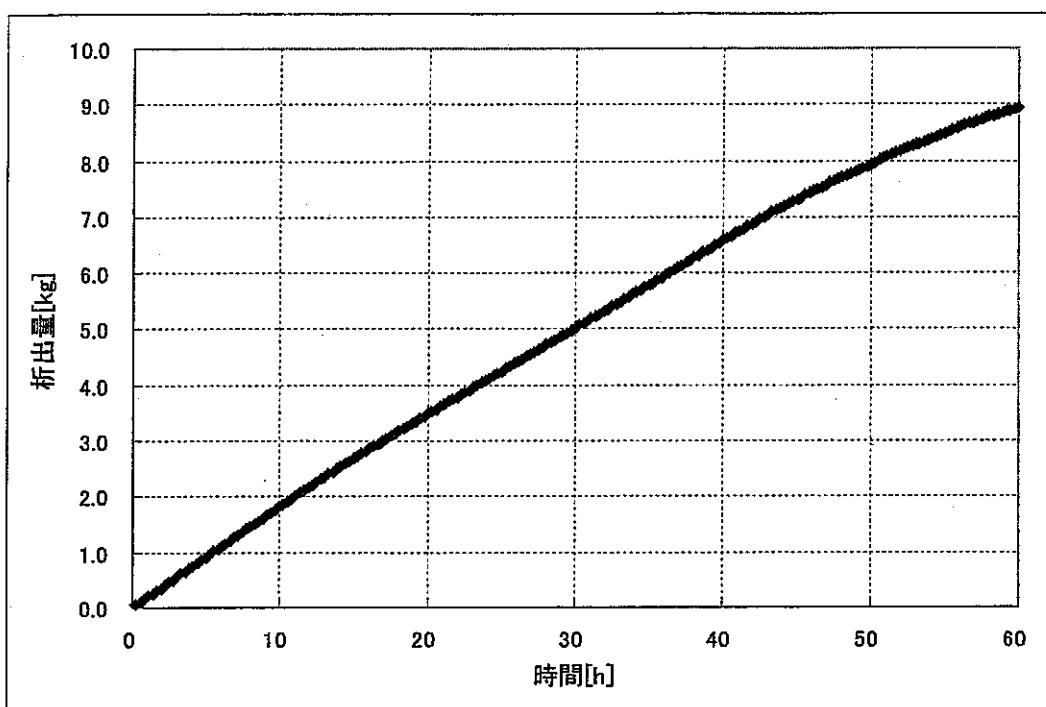


図 6.23 析出量の時間変化(U 電解工程、設定電流 60A)

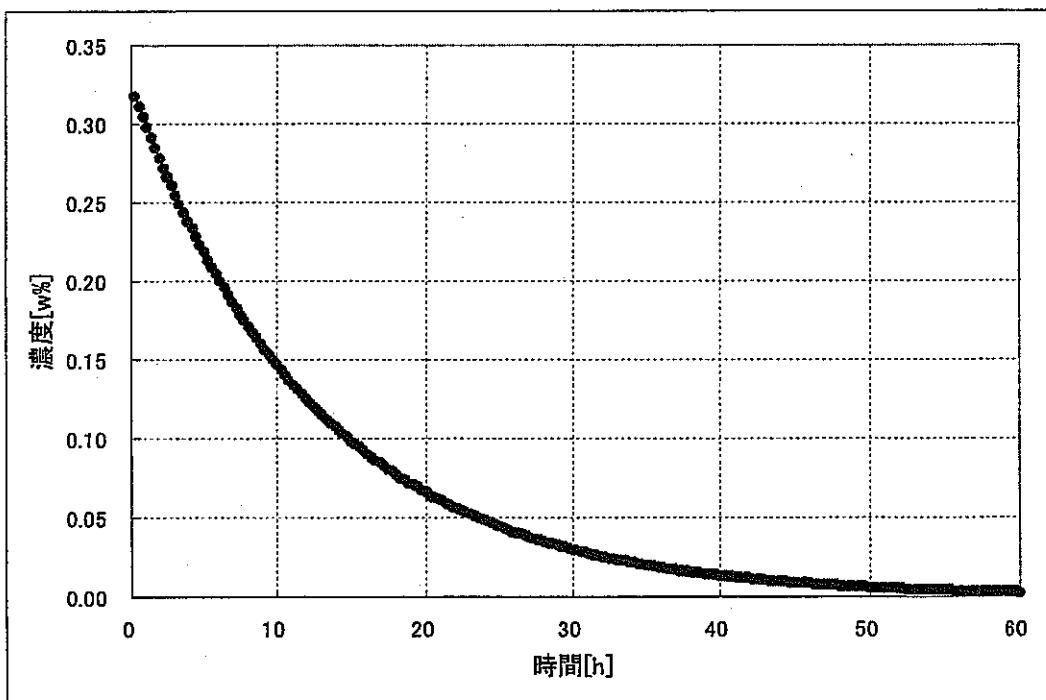


図 6.24  $\text{PuO}_2^{2+}$ 濃度の時間変化(U 電解工程、設定電流 60A)

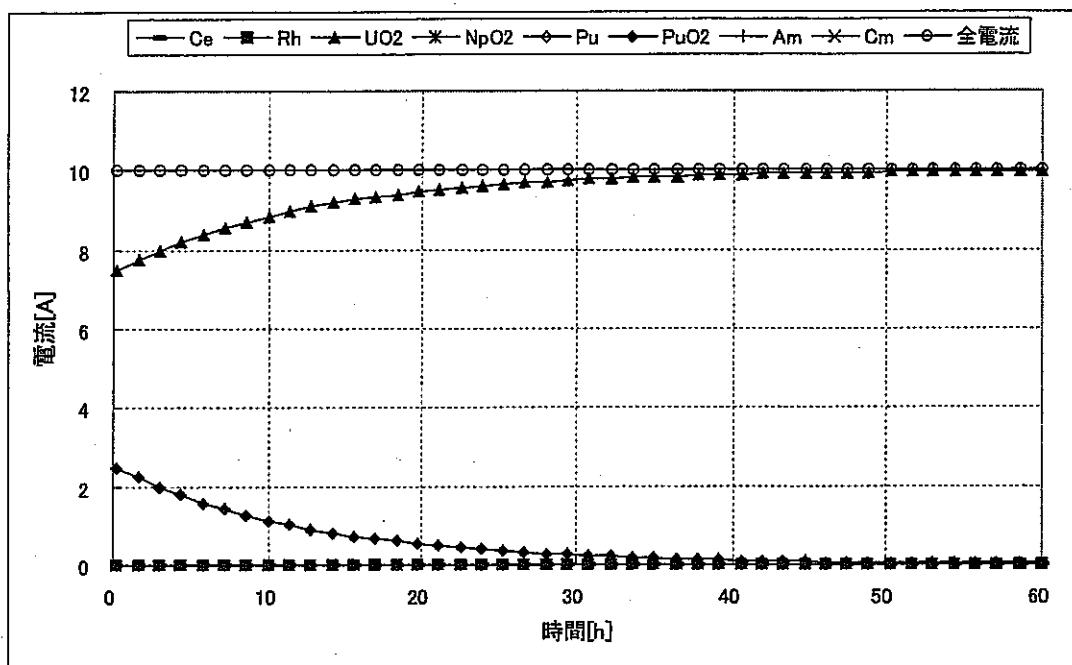


図 6.25 電流の時間変化(U 電解工程、設定電流 10A)

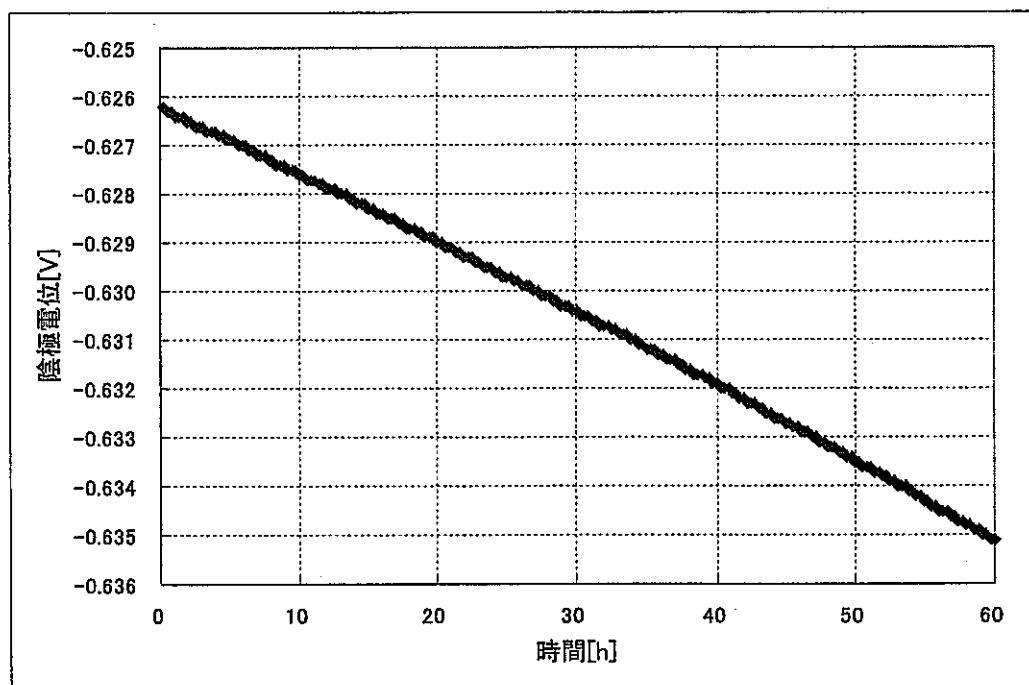


図 6.26 陰極電位の時間変化(U 電解工程、設定電流 10A)

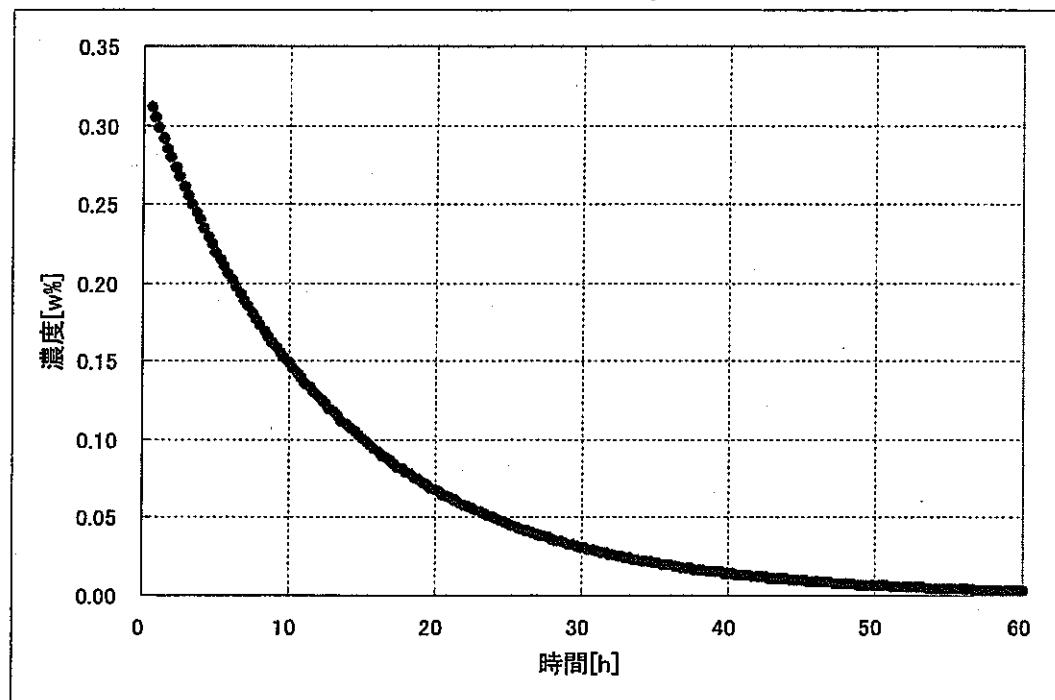


図 6.27  $\text{PuO}_2^{2+}$ 濃度の時間変化(U 電解工程、設定電流 10A)

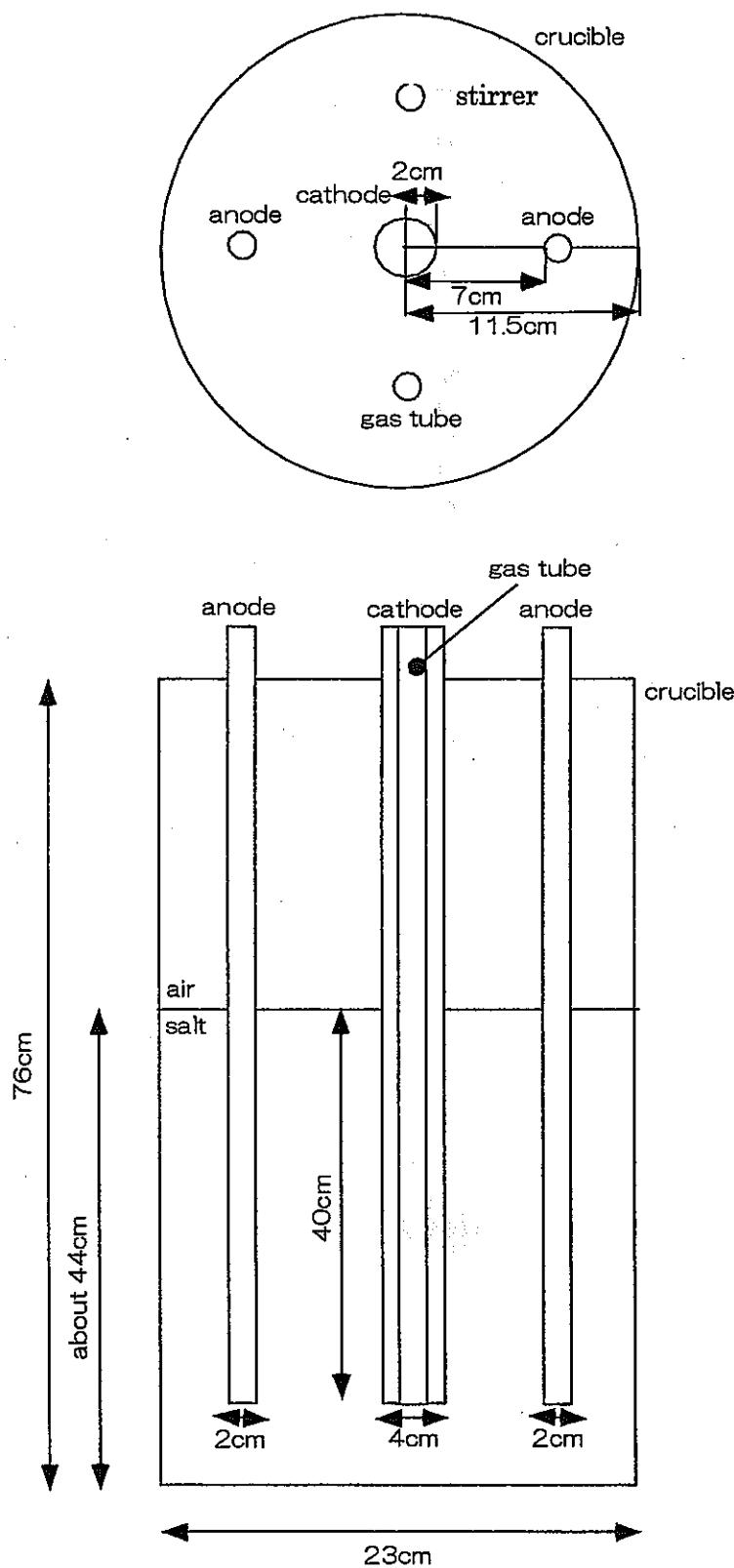


図 6.28 電解槽モデル(MOX 電解工程)

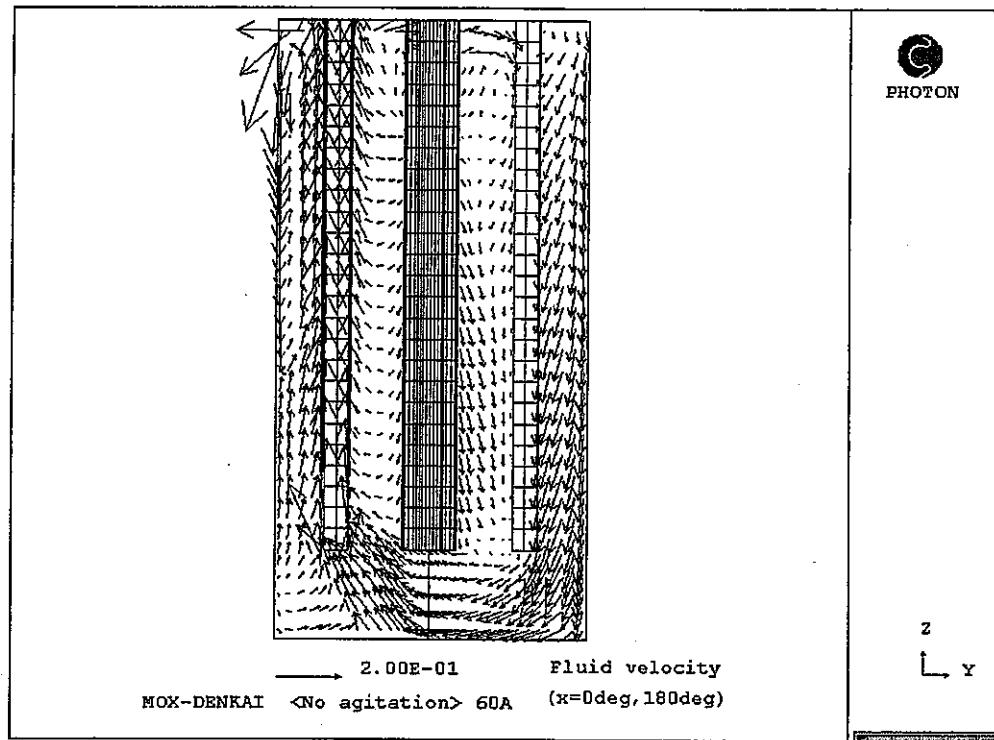


図 6.29 0-180 断面の溶融塩の速度ベクトル(MOX 電解工程、攪拌無し)

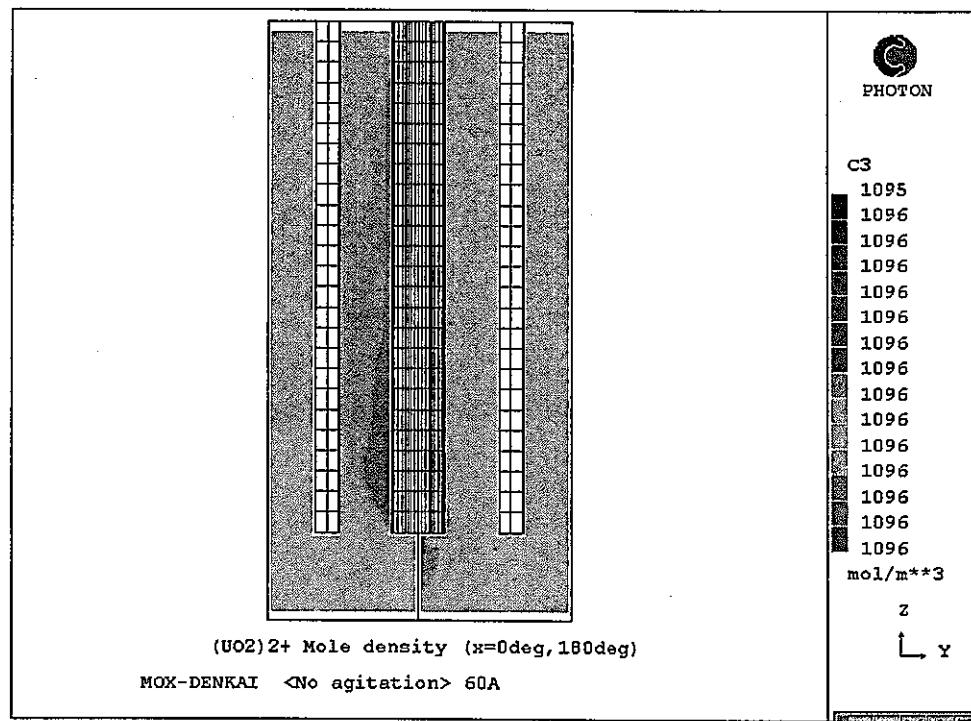


図 6.30 0-180 断面の  $\text{UO}_2^{2+}$  モル濃度(MOX 電解工程、攪拌無し)  
一目盛りの C3 は濃度[mol/m<sup>3</sup>]を示す。—

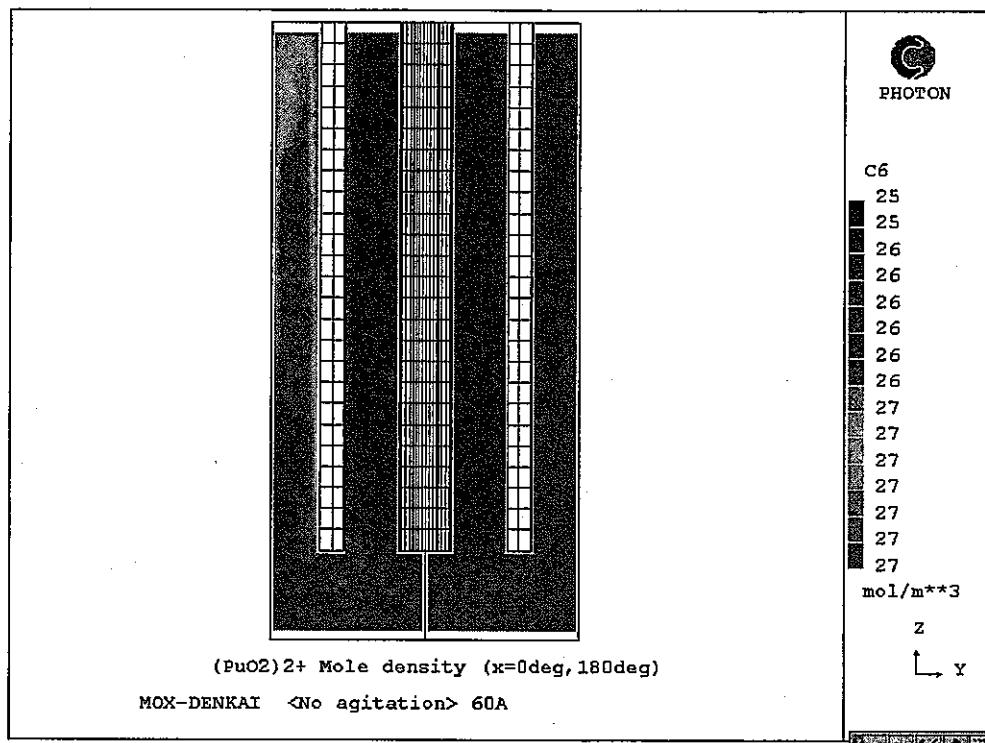


図 6.31 0-180 断面の  $\text{PuO}_2^{2+}$  モル濃度(MOX 電解工程、攪拌無し)  
一目盛りの C6 は濃度 [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ] を示す。—

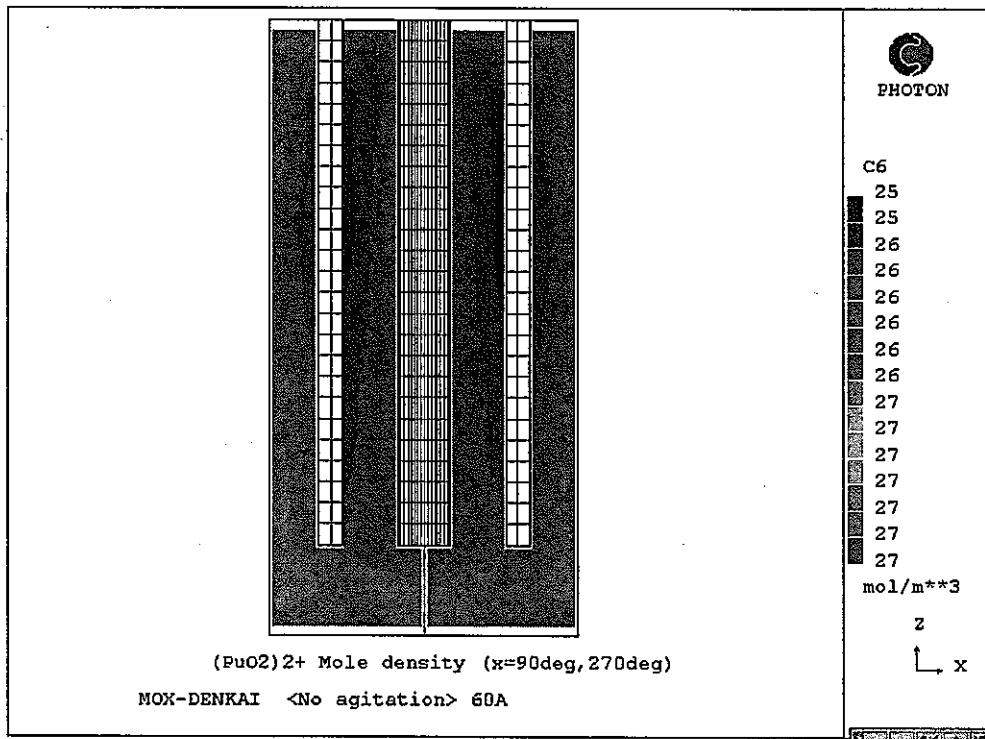


図 6.32 90-270 断面の  $\text{PuO}_2^{2+}$  モル濃度(MOX 電解工程、攪拌無し)  
一目盛りの C6 は濃度 [mol/m<sup>3</sup>] を示す。—

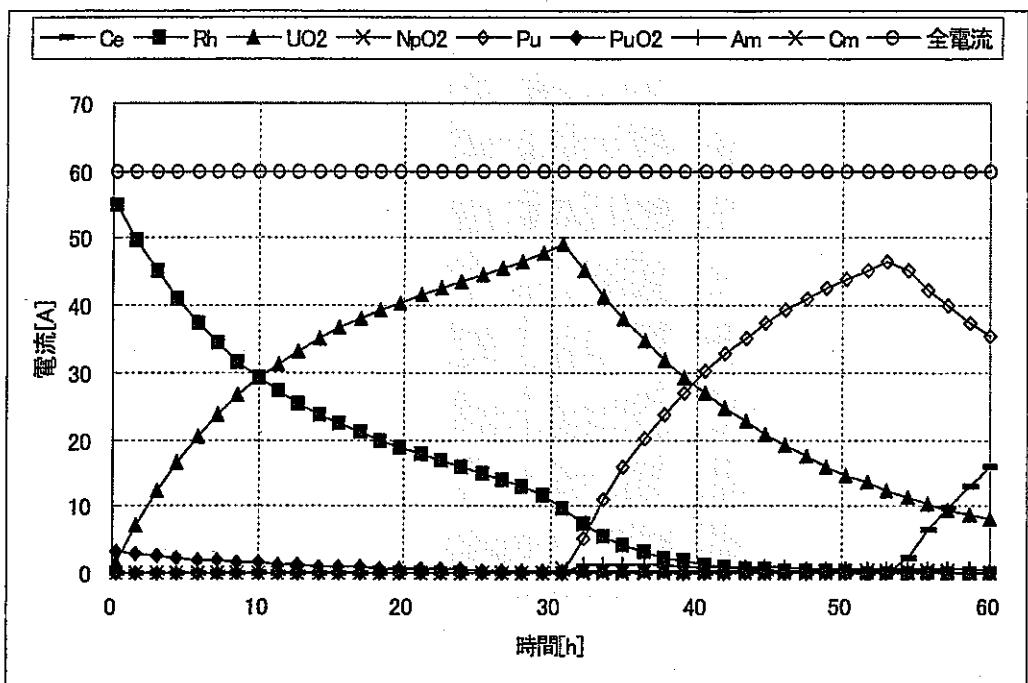


図 6.33 電流の時間変化(MOX 電解工程、攪拌無し)

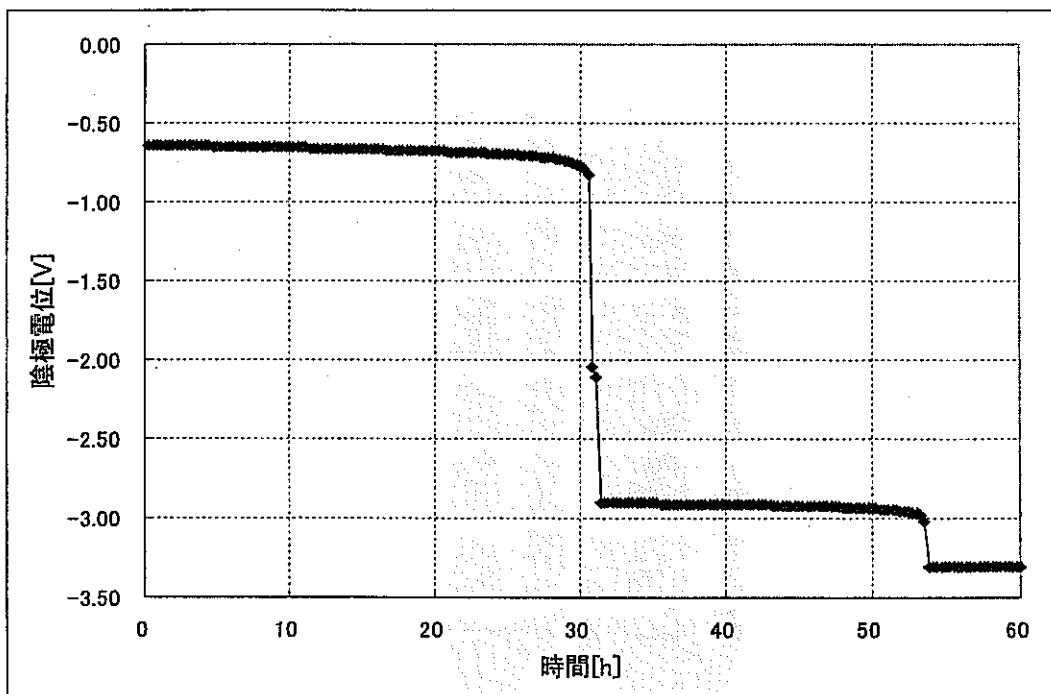


図 6.34 陰極電位の時間変化(MOX 電解工程、攪拌無し)

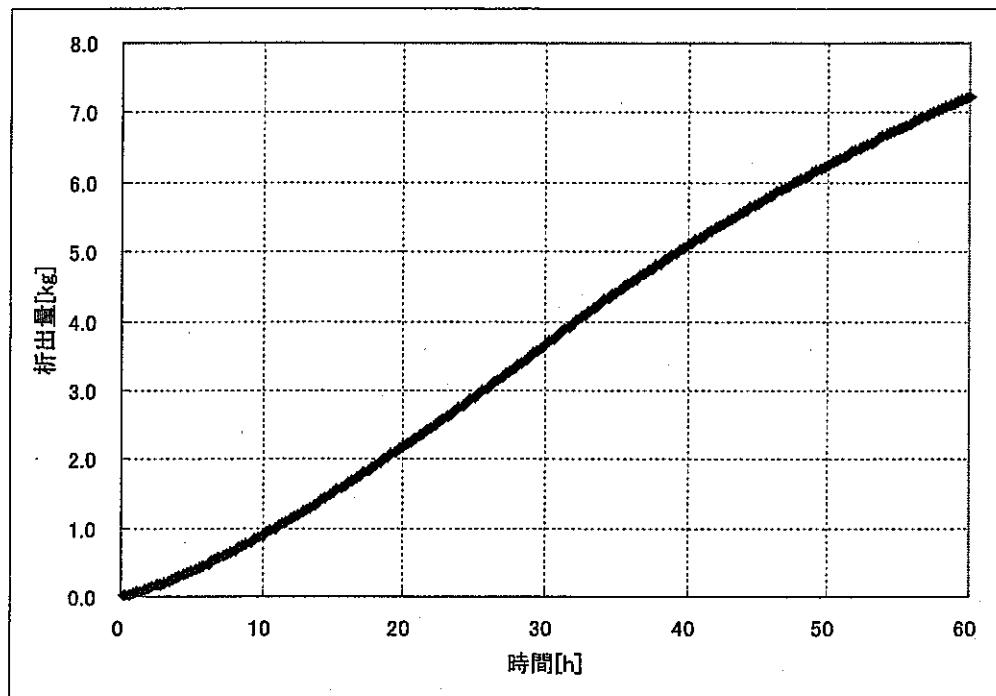


図 6.35 析出量の時間変化(MOX 電解工程、攪拌無し)

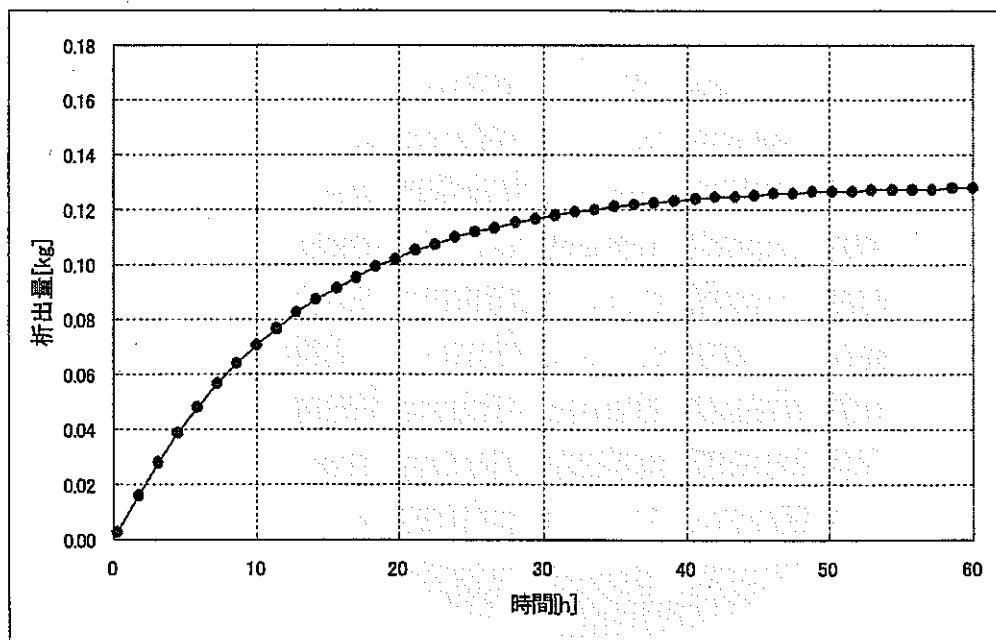


図 6.36  $\text{PuO}_2$  の析出量の時間変化(MOX 電解工程、攪拌無し)

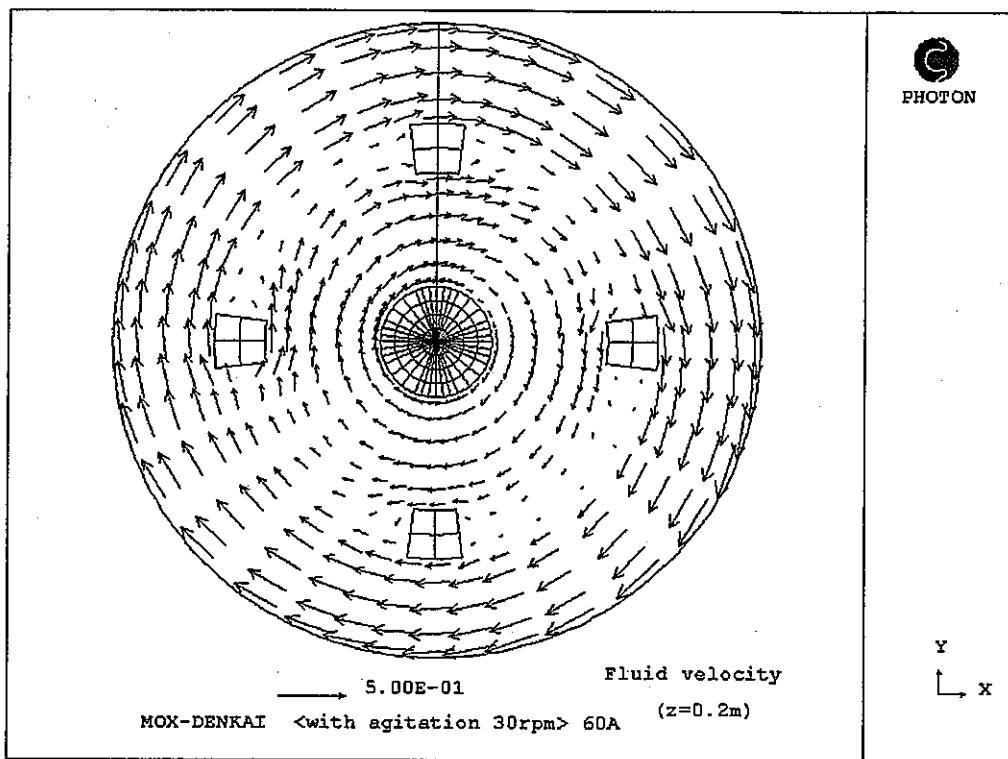


図 6.37 高さ 20cm の水平断面の溶融塩の速度ベクトル  
(MOX 電解工程、攪拌有り)

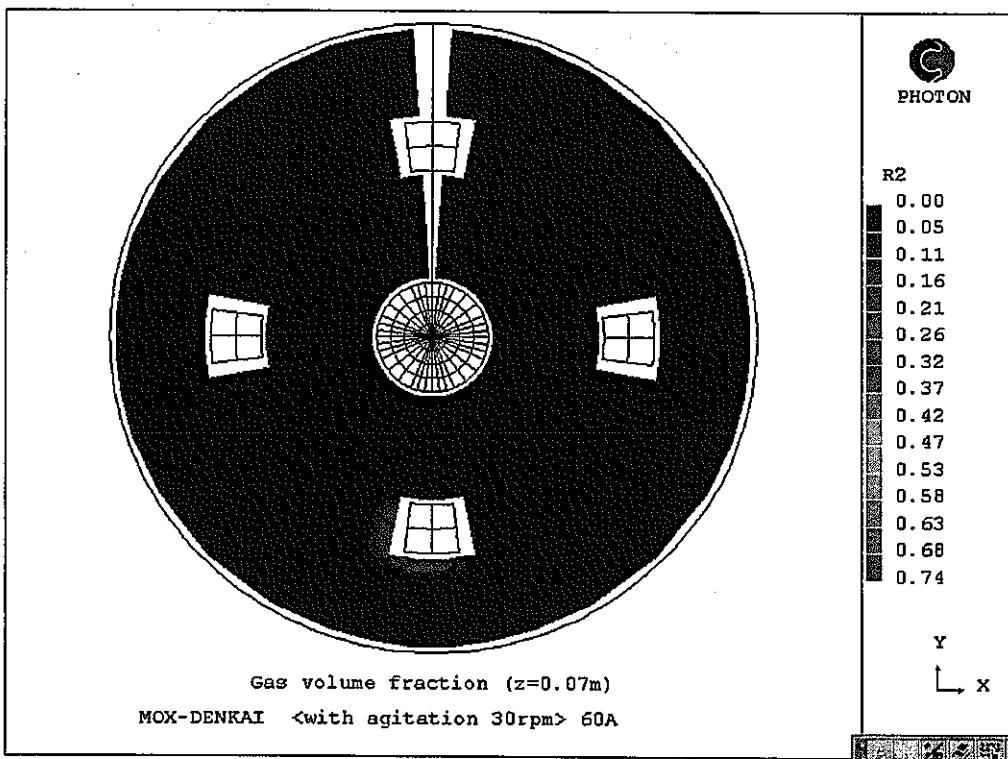


図 6.38 高さ 7cm の水平断面のガスの体積分率(MOX 電解工程、攪拌有り)  
一目盛りの R2 はガスの体積分率を示す。-

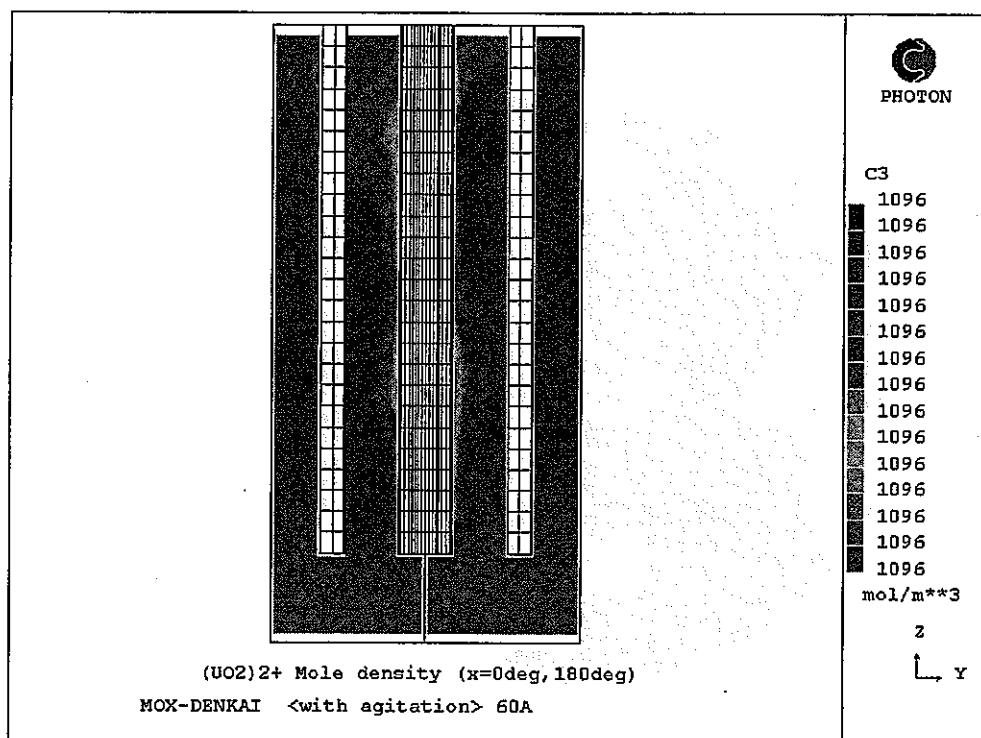


図 6.39 0-180 断面の  $\text{UO}_2^{2+}$  モル濃度(MOX 電解工程、攪拌有り)  
一目盛りの C3 は濃度 [mol/m<sup>3</sup>] を示す。—

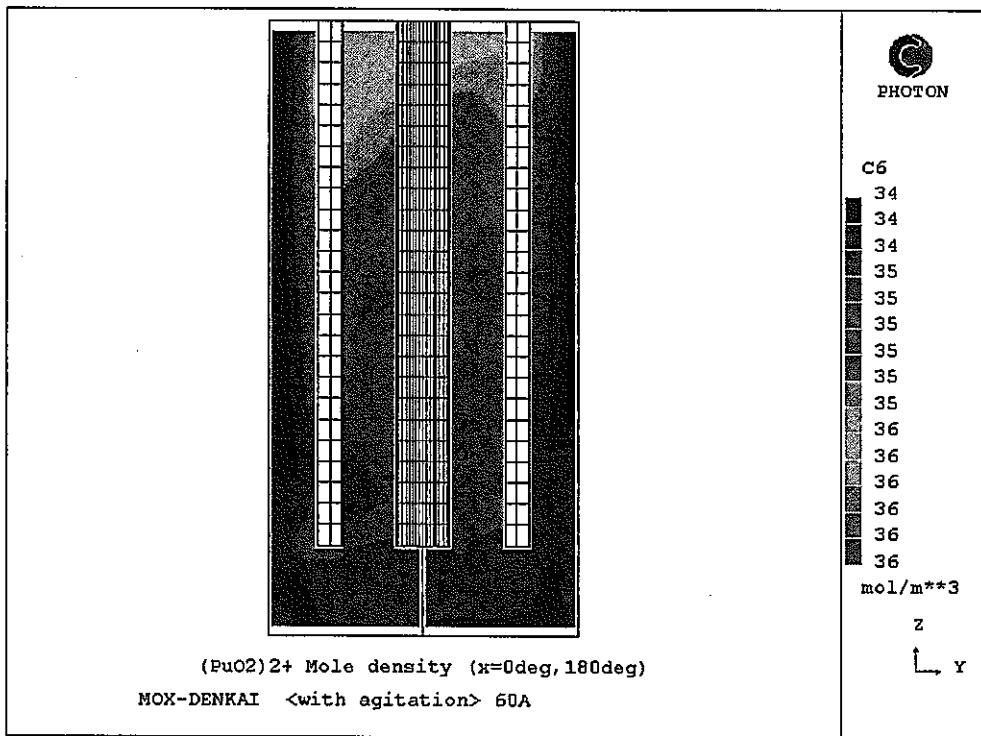


図 6.40 0-180 断面の  $\text{PuO}_2^{2+}$  モル濃度(MOX 電解工程、攪拌有り)  
—目盛りの C6 は濃度 [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ] を示す。—

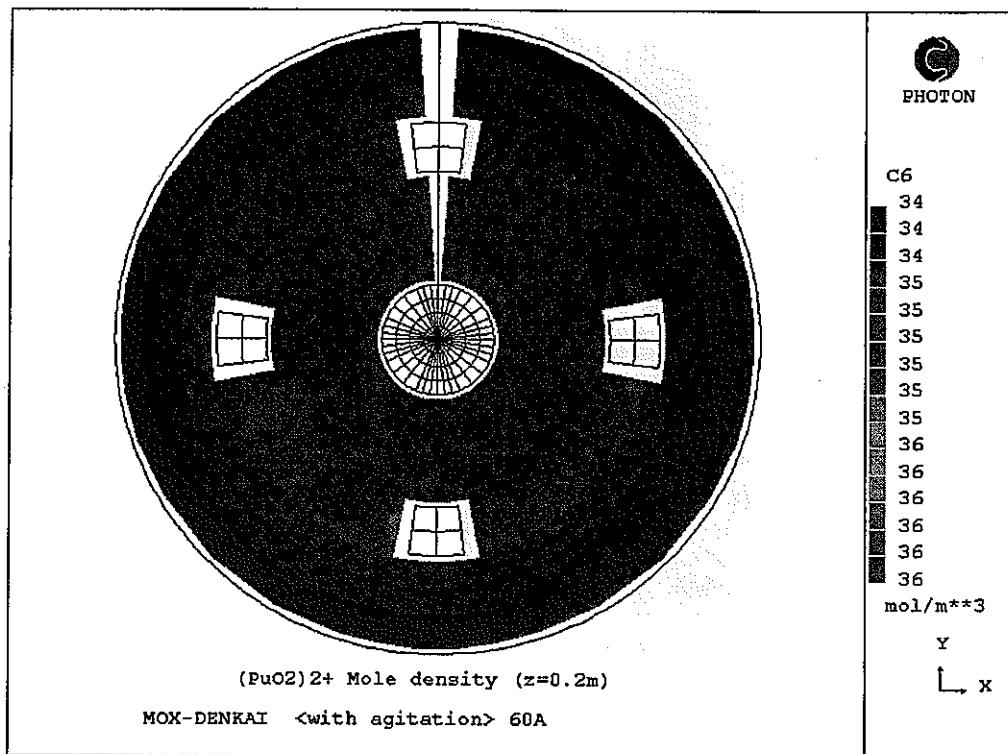


図 6.41 高さ 20cm の水平断面図の  $\text{PuO}_2^{2+}$  モル濃度(MOX 電解工程、攪拌有り)  
一目盛りの C6 は濃度[mol/m<sup>3</sup>]を示す。—

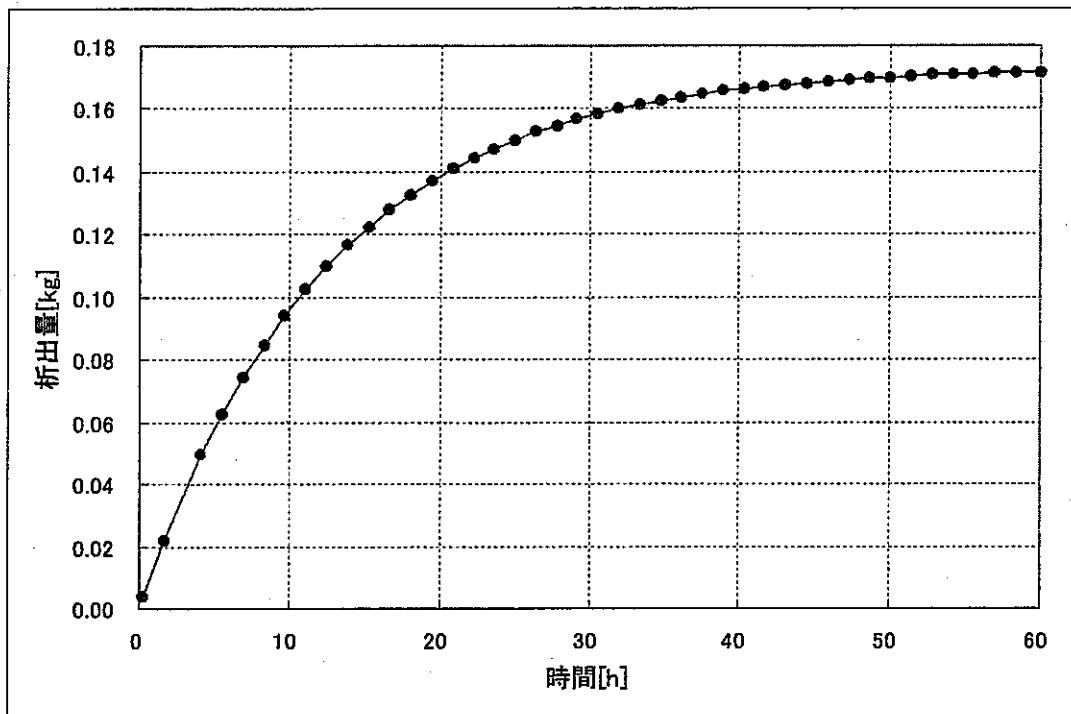


図 6.42  $\text{PuO}_2$  の析出量の時間変化(MOX 電解工程、攪拌有り)

## 7 結論

### [まとめ]

本報告書では、電解槽内を電場と流れ場が支配するバルク領域と拡散法則のみで表わされる電極近傍領域に分けて、電解中の物質挙動を取り扱う解析コードの開発を行った。領域を分割することにより、複数の物質が混在する系において空間分布を考慮した析出物を求めることができた。RIARで開発されたプロセスとその改良プロセスで採用されている同時電解工程、U電解工程、MOX電解工程について実施した解析結果をまとめると、以下の通りである。

- ① 使用済燃料を陽極として電解を行うときには、溶融塩を攪拌することにより電流密度が高い陽極側の陰極表面だけではなく、全体に均一な析出物が得られた。
- ②  $\text{UO}_2^{2+}$  と  $\text{PuO}_2^{2+}$  が混在する系では、設定電流を 60A から 10A に下げて前処理をすることによって、標準電位が高く析出しやすい  $\text{PuO}_2^{2+}$  を電解初期に選択的に回収して  $\text{UO}_2$  から分離することが可能であった。 $\text{UO}_2$  析出物中の  $\text{PuO}_2$  濃度は、1/10 以下になった。
- ③  $\text{O}_2$  ガスを吹き込んで  $\text{Pu}^{4+}$  を  $\text{PuO}_2^{2+}$  に酸化しながら電解を行う場合には、吹き込みガスによる攪拌では対流により吹込管の上部と電解槽底部に  $\text{PuO}_2^{2+}$  の濃度が高い領域が生じるが、攪拌器によって水平方向に還流を起こすことで電解槽の中央にある陰極表面に  $\text{PuO}_2^{2+}$  を移送することができた。また、反応を起こさせる  $\text{O}_2$  ガス以外によって流動を誘起することで  $\text{Pu}^{4+} \rightarrow \text{PuO}_2^{2+}$  の反応量も増加した。

本解析コードを用いて電解中の物質挙動を求めた結果、以上のような定性的に予測される現象を再現することができた。これにより、仮定したモデルや計算フローが妥当であったと考えられる。

### [今後の展開]

今後は、物性値等を充実させ、定量的に評価できるように本解析コードを改良し、検証していく必要がある。また、電解槽の形状、電極配置等の電解精製装置の設計に、本解析コードの結果を反映させていく。

参考文献

- (1) 田中他,"再処理システムの技術検討書", JNC TY9400 2000-025(2000)
- (2) A. V. Bychkov, et al., "Pyroelectrochemical Reprocessing of Irradiated Uranium-Plutonium Oxide Fuel For Fast Reactors", Global '93, p1351(1993)
- (3) 「金属燃料サイクル技術」研究専門委員会,"金属燃料サイクル技術", 日本原子力学会, p156-165(1995)
- (4) 日根文男,"電気化学反応操作と電解槽工学", 化学同人(1979)
- (5) 渡辺正, 中林誠一郎,"電子移動の化学", 朝倉書店(1999)
- (6) 小山正史等,"高温冶金物性値集", 電中研報告書 T93033(1994)
- (7) Progress in Nuclear Energy Series III, 4, 429(1970)
- (8) 河本薰明,"塩化揮発法によるウランの回収", 動燃技報, 67, p101-105(1988)
- (9) R. K. Steunenberg, R. C. Vogel, "Reactor Handbook Vol.2 fuel reprocessing", Interscience Publishers, Chapter 6(1960)
- (10) 改訂3版化学便覧基礎編2,"日本化学学会編", 丸善(1984)
- (11) W. R. Grimes, D. R. Cuneo, "Reactor Handbook Vol.1 Materials ", Interscience Publishers , Chapter 17(1960)
- (12) M. Taube,"Plutonium Fused Salts Fuels for Fast Breeder Reactor Nuclear and Chemical Criterion", Kukleonika, Tom VI, p565-585(1961)
- (13) G. Scatchard et al., "Chemical Problems of Non-aqueous Fluid-fuel Reactors", MIT-5001, 18(1952)
- (14) T. Ishihara et al., "Processing of Uranium Dioxide Fuel by Chloride Fractional Distillation", 日本原子力学会, 4, 4, p231-239(1962)
- (15) Yuji Hsoya, Takayuki Terai et al., "Phase equilibria of NdCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl", J. Nucl. Mater, 247, p304-308(1997)
- (16) M. Taube,"Fast reactor using molten chloride salts as fuel", Swiss Fed. Inst. Reactor Res. Report 332(1978)
- (17) J. J. Bulmer et al., "Fused Salt Fast Breeder Reactor Design and Feasibility Study", CF-56-8-204,25(1956)
- (18) ア・エム・スホーチン他,"電気化学データブック", 日・ソ通信社(1982)
- (19)"第4版理化学事典", 岩波書店(1987)
- (20) "CRC Handbook of chemistry and physics 58th edition", CRC

Press(1977-78)

- (21) 溶融塩・熱技術研究会,"溶融塩・熱技術の基礎", アグネ技術センター(1993)
- (22) 溶融塩委員会,"溶融塩物性表", 化学同人(1963)
- (23) George J. Janz,"Thermodynamic and Transport Properties for Molten Salts: Correlation Equations for Critically Evaluated Density, Surface Tension, Electrical Conductance, and Viscosity Data.", American Chemical Society and American Institute of Physics(1988)
- (24) L. Martinot and F. Caligary, "Electrochemistry of Actinides in Molten Salt", At. Energy Rev., 11, p3-61(1973)
- (25) L. Martinot et al., Analytical Letters, 6(4), p321-326(1973)
- (26) L. Martinot et al., Analytical Letters, 8(4), p233-239(1975)
- (27) A. V. Bychkov,"Pyroelectrochmical Reprocessing of Irradiated Uranium-Plutonium Oxide Fuel for Fast Reactors", Global '93, p1351-1356(1993)
- (28) R. Lysy, Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 11, 2, p79-88(1975)
- (29) L. Martinot, Anal. Chim. Acta., 66, 3, p474-476(1973)
- (30) R. Lysy, Bull. Soc. Chim. Bleg., 83, 7-8, p227-233(1974)
- (31) R. Lysy, Anal. Chim. Acta., 94, 2, p385-394(1977)
- (32) L. Martinot, Bull. Soc. Chim. Bleg., 81, 11-12, p449-455(1974)
- (33) L. Martinot, Bull. Soc. Chim. Bleg., 84, 6, p657-662(1975)
- (34) G. Jansen, et al., "Engineering Development of The Salt Cycle Process", BNWL-354(1966)
- (35) W. R. Bond, et al., "Demonstration of The Salt Cycle Process in a High-level Radiochemical Facility", BNWL-355(1966)
- (36) W. L. Lyon, et al., "The Preparation of Uranium Dioxide from A Molten Salt Solution of Uranyl Chloride", HW-62431(1959)
- (37) J. E. Morrissey,"Preliminary Study on The Application of A frozen Wall and Electrolytic Heating to Molten Salt Baths", HW-72572(1962)
- (38) G. E. Benedict, et al., "Status of The Salt Cycle Process for Processing Oxide Fuels", BNWL-SA-205(1965)
- (39) G. E. Benedict, et al., "Production of Reactor Fuel Oxides from Molten Chloride Salt Solutions", BNWL-SA-2915(1963)
- (40) G. E. Benedict, et al., "Hanford Salt Cycle Process I. Plutonium Chemistry", HW-SA-3622(1964)
- (41) W. R. Bond, et al., "Hanford Salt Cycle Process II. Engineering Development in A High Level Radiochemical Facility", HW-SA-3527(1964)

- (42) G. E. Benedict, et al., "Production of Reactor Fuel Oxides from Molten Chlorides Salt Solutions", New Materials Including Non-Metallic Fuels, Vol.1, p21-36, IAEA, Vienna(1963)
- (43) J. R. Chalkley, "The Pilot Plant Production of Electrolytic Uranium Dioxide", Journal of The Less-Common Metals, Vol.3, p98-109(1961)
- (44) R. G. Robins, "Uranium Dioxide Single Crystals by Electrodeposition", Journal of Nuclear Materials, Vol.3, No.3, p294-301(1961)