

(中表紙)

## 学位論文 博士 (工学)

核燃料再処理における化学的・電気化学的物質  
変換過程、物質分離過程およびそれらのプロセス化

2013 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

土方 孝敏



## 主 論 文 要 旨

|   |       |     |       |
|---|-------|-----|-------|
| 報告番号  | 乙 第 号 | 氏 名 | 土方 孝敏 |
| 主論文題目：<br>核燃料再処理における化学的・電気化学的物質変換過程、物質分離過程<br>およびそれらのプロセス化  |       |     |       |
| <p>(内容の要旨)</p> <p>使用済み原子炉核燃料からウラン (U) とプルトニウム (Pu) を採取し再利用することは、燃料資源の有効利用につながる。また、長半減期のマイナーアクチノイド (MA、ネプツニウムなど) も回収して原子炉内で核種変換すれば、廃棄物の環境負荷低減につながる。本研究では、このような核燃料再処理過程で不可欠な化学的・電気化学的な物質変換過程、物質分離過程を検討するとともに、関係する高温融体 (LiCl-KCl 系溶融塩、液体カドミウム (Cd) など) の最適輸送法を確立し、連続プロセスの構築につなげることを目的とした。</p> <p>第1章では、本研究の背景と目的として、酸化物燃料や金属燃料の再処理に関わる課題のうち、とくに物質変換と分離の過程、さらにそれらのプロセス化で要求される事項を整理して述べた。</p> <p>まず第2章では、高レベル廃液から導かれる MA 酸化物から MA 塩化物への転換を、反応装置の腐食抑制が期待できる、より低温で行う可能性を検討した。この結果、<math>C + Cl_2</math> を用いる従来法に比べ 200 K 以上低い温度域でも、実用的な速度で塩化物転換が可能で、五塩化モリブデン (<math>MoCl_5</math>) 法を新たに提案できた。また <math>ZrO_2</math> あるいは <math>Nd_2O_3</math> を模擬酸化物として、Mo 副生物を目的塩化物から揮発分離する可能性なども示した。</p> <p>第3章では、アクチノイド金属 (AN : U, Pu および少量の MA) 種に対する一連の物質変換 (酸化物→塩化物→金属) 過程に伴う、希土類金属 (中性子を吸収する燃料毒) の除去を目的として、塩化物→金属の還元過程における分別を検討した。塩化物溶融塩   液体 Cd-Li 合金の二相界面における酸化還元反応を利用して、希土類よりも選択的に AN を Cd-Li 合金相側へ抽出できた。また、このような還元・抽出操作に対する NaCl (AN 塩化物のさらなる随伴物) の影響も検討し、LiCl-KCl 系溶融塩に混入する NaCl の影響は小さいことを示した。</p> <p>第4章では、U と Pu 金属の同時回収にあてる一連の電解精製・蒸留精製プロセスを検証した。ここでは <math>UO_2</math> や <math>PuO_2</math> を出発物質として、U や Pu を金属として回収でき、酸化物のリチウム還元→電解精製→蒸留精製の3ステップを連続プロセスとして成立させた。</p> <p>第5章では、まず高温融体 (溶融塩、液体 Cd、さらに陽極からの脱落粉体が混入する溶融塩スラリー) の輸送に関する詳細な検討を行った。それらの知見に基づいて、ガドリニウム金属を使用済み金属燃料の模擬陽極とし、電解で液体 Cd 陰極内へ移動させたのち、Cd を揮発除去する工学規模 (想定実機の約 1/8 スケール) の連続プロセス装置を設計・構築した。さらに、これを最適化条件で運転し、迅速かつ高収率な金属燃料再処理の可能性を示した。</p> <p>第6章には、本研究のまとめと今後の課題を述べた。</p> <p style="text-align: right;">以上</p> |       |     |       |

## SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

|  |                               |  |
|--|-------------------------------|--|
| School<br>Integrated Design Engineering  | Student Identification Number | First name Surname<br>Takatoshi Hijikata |
| Title<br>Chemical and electrochemical material conversion, material separation, and their consecutive processes for the reprocessing of spent nuclear fuels  |                               |  |
| Abstract<br><p>After reprocessing spent nuclear fuels, recovered U and Pu can be used again as new fuels to save the natural U resources. At the same time, it reduces the long-term radioactivity of high-level wastes to remove the minor actinoids (MA) and to lead their nuclear fission by neutrons. In the present study, various material conversion steps by chemical/electrochemical reactions and the material separation steps required for the reprocessing of spent oxide or metal (next generation) nuclear fuel have been investigated. The consecutive multistep processes, furthermore, have been demonstrated in a safely closed space based on the optimum transport of various high temperature melts: liquid Cd and LiCl–KCl binary molten salts including their slurries.</p> <p>In Chapter 1, the background and the object of this work have been described in detail, where the attention was focused on chemical and electrochemical material conversion, the material separation, and the construction of their consecutive processes for the improved reprocessing.</p> <p>In Chapter 2, a new low-temperature reaction using MoCl<sub>5</sub> has successfully been proposed for the chlorination of MA oxides, which come from high-level wastes. The chlorination of ZrO<sub>2</sub> and Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (as simulants) by MoCl<sub>5</sub> can proceed at over 200 K lower temperature than conventional C + Cl<sub>2</sub> method, which might suppress the corrosion damage.</p> <p>In Chapter 3, the reductive extraction of actinoid (AN) chlorides at the molten salt liquid Cd–Li alloy interface has been studied in order to separate rare-earth (RE) chlorides contained as the fuel-poison from upstream materials. After redox reactions at the interface, AN metals have been extracted in Cd phase more selectively than RE. The effects of another impurity of NaCl contaminating the LiCl–KCl salts were small on the AN–RE separation factors.</p> <p>In Chapter 4, metallic U and Pu could be recovered successfully from their oxides by the consecutive [Li reduction] → [electrorefining] → [distillative purification] process.</p> <p>In Chapter 5, the various transport methods for high-temperature melts (liquid metals, molten salts including their slurry) have been studied extensively in order to optimize the required setup for the above various operations. The obtained knowledge was useful to construct a consecutive [electrorefining] → [distillative purification] small plant, which demonstrated highly efficient and rapid operation for Gd as an simulant of U/Pu.</p> <p>In Chapter 6, the summary of this work has been described in addition to further subjects.</p> |                               |  |



## 目次

|  |    |
|--|----|
| 第 1 章 緒言   | 1  |
| 1-1 核燃料と核燃料サイクル  | 1  |
| 1-1-1 天然ウラン資源と核燃料  | 1  |
| 1-1-2 原子炉内での核燃料の変化と再処理による核燃料リサイクル  | 3  |
| 1-1-3 原子力長期計画における核燃料サイクル   | 6  |
| 1-2 長半減期マイナーアクチノイドの分離と核種変換   | 7  |
| 1-3 長半減期マイナーアクチノイドの回収：湿式法と乾式法  | 7  |
| 1-4 MA の乾式分離法  | 9  |
| 1-5 金属核燃料の乾式再処理  | 11 |
| 1-6 乾式分離と乾式再処理における課題と本研究の目的  | 14 |
| 1-7 本論文の構成   | 15 |
| 第 1 章の参考文献   | 17 |
| <br>   |    |
| 第 2 章 アクチノイド酸化物から塩化物への低温変換   | 28 |
| 2-1 背景：アクチノイド酸化物から塩化物への転換  | 28 |
| 2-2 塩化物への転換反応に関する熱力学的検討  | 30 |
| 2-3 $\text{ZrO}_2$ から $\text{ZrCl}_4$ への転換反応に関する報告例                            | 34 |
| 2-4 $\text{MoCl}_5$ を用いる $\text{ZrO}_2$ から $\text{ZrCl}_4$ への転換反応              | 34 |
| 2-4-1 実験方法: $\text{MoCl}_5$ を用いる $\text{ZrO}_2$ から $\text{ZrCl}_4$ への転換反応      | 34 |
| 2-4-1-1 用いた試薬と試料の調製  | 34 |
| 2-4-1-2 示差熱分析による反応開始温度の検討  | 34 |
| 2-4-1-3 定温反応実験   | 35 |
| 2-4-1-4 X 線粉末回折による反応生成物の同定   | 36 |
| 2-4-1-5 反応生成物の定量分析   | 36 |
| 2-4-2 実験結果および考察： $\text{MoCl}_5$ を用いる $\text{ZrO}_2$ から $\text{ZrCl}_4$ への転換反応 | 37 |

---

|                          |   |    |
|--------------------------|---|----|
| 2-4-2-1                  | 反応開始温度に関する検討  | 37 |
| 2-4-2-2                  | 反応生成物の特定  | 38 |
| 2-4-2-3                  | 反応速度の温度依存性  | 40 |
| 2-4-2-4                  | 他の塩化物転換反応との比較   | 42 |
| 2-4-3                    | まとめ：MoCl <sub>5</sub> を用いる ZrO <sub>2</sub> から ZrCl <sub>4</sub> への転換反応                                   | 43 |
| 2-5                      | MoCl <sub>5</sub> を用いる(1/2)Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> から NdCl <sub>3</sub> への転換反応および Mo 副生成物の除去       | 44 |
| 2-5-1                    | 実験方法: MoCl <sub>5</sub> を用いる(1/2)Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> から NdCl <sub>3</sub> への転換反応および Mo 副生成物の除去 | 44 |
| 2-5-1-1                  | 用いた試薬と試料の調製   | 44 |
| 2-5-1-2                  | 反応熱の示差測定、高温反応および反応生成物の分析  | 44 |
| 2-5-1-3                  | 生成系における揮発性物質の蒸留分離   | 46 |
| 2-5-2                    | 実験結果および考察：MoCl <sub>5</sub> を用いる Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> から NdCl <sub>3</sub> への転換反応および Mo 副生成物の除去 | 46 |
| 2-5-2-1                  | 反応開始温度の検討と反応生成物の特定  | 46 |
| 2-5-2-2                  | 揮発性 Mo 副生物と NdCl <sub>3</sub> との蒸留分離  | 49 |
| 2-5-3                    | まとめ：MoCl <sub>5</sub> を用いる(1/2)Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> から NdCl <sub>3</sub> への転換反応と Mo 副生物の蒸留除去    | 53 |
| 2-6                      | MoCl <sub>5</sub> を用いるアクチノイド酸化物の塩化物変換プロセスに対する期待   | 54 |
| 第2章の参考文献                 |   | 55 |
| 第3章 アクチノイドと希土類金属（燃料毒）の分離 |   | 57 |
| 3-1                      | 還元・抽出分離の背景  | 57 |
| 3-2                      | 実験方法：溶融塩   Cd-Li 合金界面での還元・抽出による AN と RE の分離   | 59 |
| 3-2-1                    | 用いた試薬と試料の調製   | 59 |
| 3-2-2                    | 還元・抽出実験装置   | 60 |
| 3-2-3                    | 実験手順の詳細   | 60 |
| 3-3                      | 結果と考察：溶融塩   Cd-Li 合金界面での還元・抽出による AN と RE の分離  | 61 |
| 3-3-1                    | LiCl-KCl 溶融塩   液体 Cd-Li 二相界面での還元・抽出   | 61 |

---

---

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 3-3-2 | LiCl-NaCl 熔融塩   液体 Cd-Li 二相界面での還元・抽出              | 67 |
| 3-3-3 | LiCl-NaCl   Cd-Li 系と同温度での LiCl-KCl   Cd-Li 系の比較   | 69 |
| 3-4   | まとめ：熔融塩   Cd-Li 合金界面での還元・抽出による AN と RE の分離        | 71 |
| 3-5   | 還元・抽出による金属分離技術としての課題                              | 72 |
|       | 第 3 章の参考文献  | 73 |
|       | 第 4 章 使用済金属燃料の電解精製と蒸留精製                           | 75 |
| 4-1   | 背景：金属核燃料の乾式再処理                                    | 75 |
| 4-2   | 本研究の目的と概要   | 75 |
| 4-3   | 実験方法：アクチノイド金属の調製、電解精製および蒸留精製                      | 76 |
| 4-3-1 | 用いた試薬   | 76 |
| 4-3-2 | 実験装置  | 76 |
| 4-3-3 | 実験手順の詳細   | 79 |
| 4-4   | 結果および考察：アクチノイド金属の電解精製および蒸留精製                      | 80 |
| 4-4-1 | LiCl-KCl 熔融塩中での電解精製                               | 80 |
| 4-4-2 | 陰極析出金属の蒸留精製                                       | 84 |
| 4-4-3 | リチウム還元・電解精製・蒸留精製の連続プロセスにおける金属収支                   | 87 |
| 4-5   | まとめ：アクチノイド金属の電解精製および蒸留精製                          | 89 |
|       | 第 4 章の参考文献  | 90 |
|       | 第 5 章 高温融体の輸送を前提とする電解精製・蒸留精製プロセス                  | 92 |
| 5-1   | 背景：実用プロセスにおける高温融体輸送の優位性                           | 92 |
| 5-2   | 電解精製・蒸留精製プロセスにおける高温融体の輸送                          | 92 |
| 5-2-1 | 対象となる高温融体と輸送区間                                    | 92 |
| 5-2-2 | 高温融体の流量と最高流路揚程：想定される乾式再処理実用プラント                   | 93 |
| 5-2-3 | 高温融体の移送方法   | 94 |
| 5-3   | 工学的規模の電解精製・蒸留精製プラントにおける高温融体の輸送                    | 95 |
| 5-4   | <sup>59</sup> LiCl- <sup>41</sup> KCl 熔融塩の流動特性と輸送 | 96 |

---

---

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 5-4-1   | 熔融塩の重力下降流と流量制御  | 96  |
| 5-4-1-1 | 実験方法：熔融塩の重力下降流と流量制御                                     | 96  |
| 5-4-1-2 | 結果と考察：熔融塩の重力下降流と流量制御                                    | 98  |
| 5-4-2   | 遠心ポンプによる熔融塩の輸送  | 105 |
| 5-4-2-1 | 実験方法：遠心ポンプによる熔融塩の輸送                                     | 105 |
| 5-4-2-2 | 結果と考察：遠心ポンプによる熔融塩の輸送                                    | 107 |
| 5-4-3   | まとめ：高温熔融塩の輸送  | 111 |
| 5-5     | 金属微粉体が混入した $59\text{LiCl}-41\text{KCl}$ 熔融塩スラリーの強制分散と輸送 | 112 |
| 5-5-1   | 背景：金属微粉の熔融塩スラリー   | 112 |
| 5-5-2   | 攪拌下におけるスラリー内金属粒子の強制分散                                   | 113 |
| 5-5-2-1 | 実験方法：攪拌下におけるスラリー内金属粒子の強制分散                              | 113 |
| 5-5-2-2 | 結果と考察：攪拌下におけるスラリー内金属粒子の強制分散                             | 115 |
| 5-5-3   | $59\text{LiCl}-41\text{KCl}$ 熔融塩系金属粉スラリーの重力流下           | 119 |
| 5-5-3-1 | 実験方法： $59\text{LiCl}-41\text{KCl}$ 熔融塩系金属粉スラリーの重力流下     | 119 |
| 5-5-3-2 | 結果と考察： $59\text{LiCl}-41\text{KCl}$ 熔融塩系金属粉スラリーの重力流下    | 120 |
| 5-5-4   | まとめ：金属微粉体が混入した熔融塩スラリーの流動と粒子輸送                           | 127 |
| 5-6     | 液体 Cd の流動特性と輸送  | 127 |
| 5-6-1   | 液体 Cd の重力下降流と流量制御                                       | 127 |
| 5-6-1-1 | 実験方法：Cd の重力下降流と流量制御                                     | 127 |
| 5-6-1-2 | 結果および検討：Cd の重力下降流と流量制御                                  | 129 |
| 5-6-2   | 減圧ポンプを利用した Cd の吸液                                       | 130 |
| 5-6-2-1 | 実験方法：減圧ポンプを利用した Cd の吸液                                  | 130 |
| 5-6-2-2 | 結果と考察：減圧ポンプを利用した Cd の吸液                                 | 132 |
| 5-6-3   | 遠心ポンプによる Cd の揚液   | 136 |
| 5-6-3-1 | 実験方法：遠心ポンプによる Cd の揚液                                    | 136 |
| 5-6-3-2 | 結果と考察：遠心ポンプによる Cd の揚液                                   | 138 |
| 5-6-4   | まとめ：液体 Cd の輸送   | 141 |

---

---

|   |     |
|---|-----|
| 5-7 電解精製-陰極 Cd 合金蒸留精製の連続プロセス化                 | 142 |
| 5-7-1 工学規模をもつ電解精製-陰極 Cd 合金蒸留精製の連続装置           | 142 |
| 5-7-2 Gd を模擬アクチノイドとする工学規模連続装置の構築              | 143 |
| 5-7-3 電解精製-陰極合金蒸留の工学規模連続装置内での純 Cd の循環輸送       | 144 |
| 5-7-3-1 用いた試薬と試料の調製                           | 144 |
| 5-7-3-2 実験手法の詳細：純 Cd の循環輸送                    | 144 |
| 5-7-3-3 結果と考察：純 Cd の循環輸送                      | 145 |
| 5-7-4 Gd を模擬アクチノイドとする電解精製と陰極合金液体の輸送           | 146 |
| 5-7-4-1 用いた試薬と試料の調製                           | 146 |
| 5-7-4-2 実験方法の詳細：Gd を模擬アクチノイドとする電解精製と陰極合金液体の輸送 | 146 |
| 5-7-4-3 結果と考察：Gd を模擬アクチノイドとする電解精製と陰極合金液体の輸送   | 147 |
| 5-7-5 まとめ：電解精製-陰極 Cd 合金蒸留精製の連続プロセス化           | 154 |
| 第 5 章の参考文献                                    | 156 |
| 第 6 章 本研究の総括と今後の課題                            | 158 |
| 6-1 アクチノイド酸化物から塩化物への低温変換                      | 158 |
| 6-2 アクチノイドと希土類金属（燃料毒）の分離                      | 158 |
| 6-3 使用済金属核燃料の電解精製と蒸留精製                        | 159 |
| 6-4 高温融体の輸送を前提とする電解精製・蒸留精製の連続プロセス             | 159 |
| 6-5 本研究の工学的意義                                 | 161 |
| 6-6 今後の課題                                     | 161 |
| 著者の発表業績                                       | 163 |
| 謝辞  | 167 |

---



第 1 章 緒言

1-1 核燃料と核燃料サイクル

1-1-1 天然ウラン資源と核燃料

原子番号 92 のウラン  $^{92}\text{U}$  は地殻の平均 2~3 ppm を占め、地球上に広く分布するが、経済的採鉱は 500 ppm 以上の濃集鉱床で成立するとされている[1]。2007 年の OECD 報告書 [2]を Fig.1-1 に引用したが、130 USD/kg 以下のコストで採鉱できる U 資源は偏在し、オーストラリア、カザフスタン、ロシア、カナダ、米国、ブラジル、ニジェールの順に埋蔵量が多い[2]。経済発展が著しく原子力発電の導入に積極的な中国やインドでの可採埋蔵量は 1%程度しかなく、日本もほぼ全量を輸入に頼っている。中国はじめ新興国の原子力発電需要の増加が予想されるため、天然 U 資源の確保が今後重要になる。

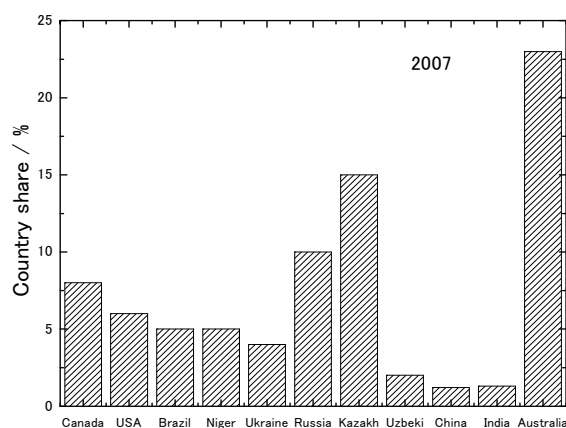


Fig 1-1 Confirmed global distribution of natural U resources available at a lower mining cost than 130 USD/kg. Data taken from [2].

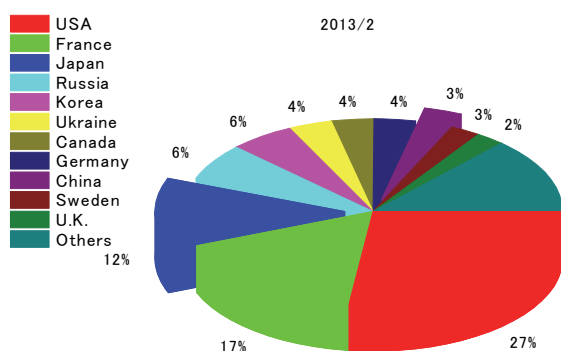


Fig. 1-2 Worldwide share of nuclear power plants . Data taken from [3].

一方、Fig. 1-2 のように、2013 年 2 月時点での日本の原子力発電設備容量は、米国とフランスにつぎ世界第 3 位である[3]。東日本大震災前の日本では、全発電量の約 3 割を原子

力発電が占めており、今後も原子力発電所をさらに安全強化したうえで再稼働することが計画されている。

原子力発電では、Fig. 1-3 のように U 鉱石を処理して、ウラン酸化物の核燃料とする。核分裂を起こしやすい  $^{235}\text{U}$  が天然には U 全量の約 0.7% しか含まれない[1]ので、現在の軽水炉用の核燃料はこれを 2~5% まで濃縮している[4]。

鉱石 1 ton あたり U は数百 g しか含まれない。まず粗精製工程では、重ウラン酸アンモニウムまたは重ウラン酸ナトリウムとして濃縮する。つぎの精製・転換工程では、不純物を化学的に除去したのち、六フッ化ウラン( $\text{UF}_6$ )に転換する。この  $\text{UF}_6$  は融点  $64^\circ\text{C}$  において 1.5 atm の蒸気圧をもつので、ガス拡散法を利用して  $^{235}\text{U}$  を濃縮する。 $^{235}\text{UF}_6$  は  $^{238}\text{UF}_6$  より細孔隔膜を通過しやすいので、隔膜通過にともなって  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  同位体比が増加する。 $^{235}\text{U}$  を天然同位体比から 3% まで濃縮するには、これを数百段も繰り返す必要があり、約  $13000 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$  の電気エネルギーを消費する[4]。これとは別の濃縮法に、高速回転円筒を用いる遠心分離法があり[5]、分子量の小さい  $^{235}\text{UF}_6$  ガスを回転軸付近に濃縮する[6]。遠心分離法では必要電力量をガス拡散法の約 1/10 まで節減できると言われている。

濃縮後の  $\text{UF}_6$  を酸化物  $\text{UO}_2$  にもどし（再転換工程と呼ばれている）てから、短円柱状のペレットに加工し、耐熱性のジルコニウム合金製被覆管内に封入する。この燃料棒数十本を集合体ケース入れ、原子炉内に装荷する。このように核燃料の準備には、 $^{235}\text{U}$  の濃縮工程をはじめとして多量のエネルギーが消費されている。

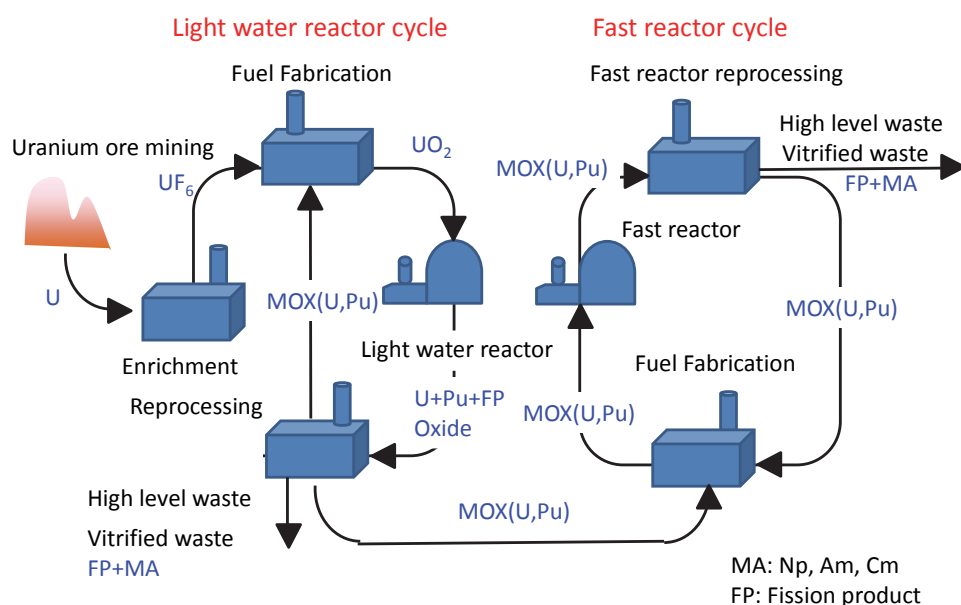


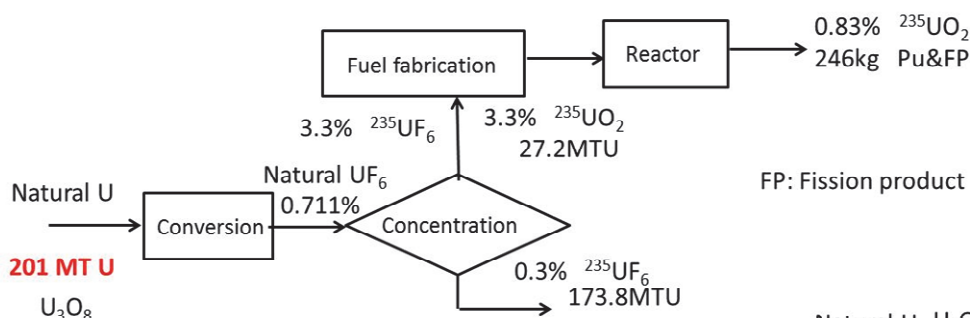
Fig. 1-3 The preparation of  $\text{UO}_2$  nuclear fuels and their recycle use in a light water or fast breeder reactor . Data taken from [4].



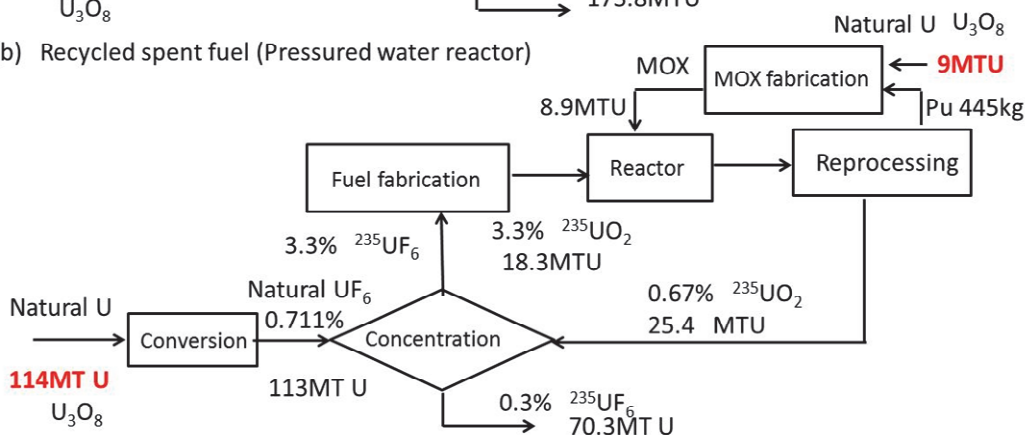
1-1-2 原子炉内での核燃料の変化と再処理による核燃料リサイクル

使用済みとなった核燃料を廃棄するのではなく、原子炉内で起こった変化をふまえたうえで、再利用するために必要な処理（すなわち再処理）を行い、U 資源調達上での問題を軽減することが、安定的な原子力発電の維持には不可欠である。

(a) Non recycled spent fuel (Pressured water reactor)



(b) Recycled spent fuel (Pressured water reactor)



(c) Recycled spent fuel (Fast breeder reactor)

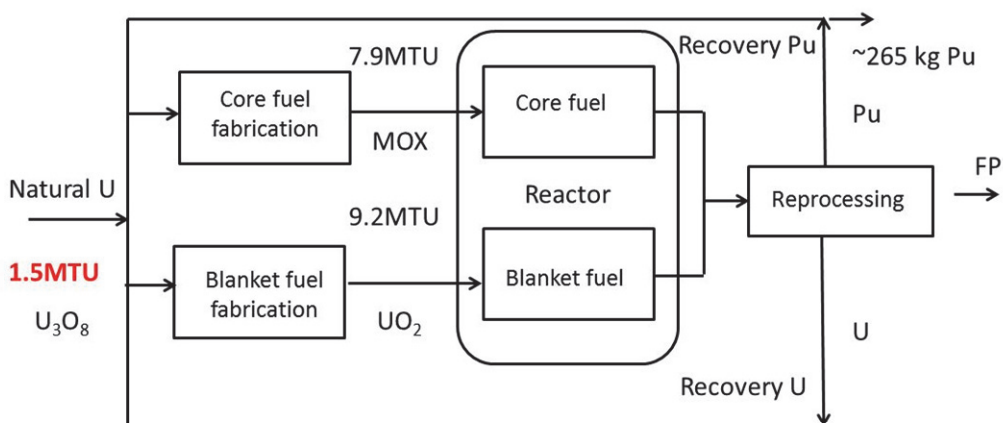


Fig. 1-4 Required amount of nuclear fuels for the one-year operation (80% duty) of 1000 MW output (electric only) in (a) non-recycling PWR, (b) recycling PWR, and (c) expected fast breeder reactor plants . Data taken from [4].

Fig. 1-4 に示したのは、発電出力 1000 MW の原子炉を 1 年間 80 %稼働率で運転するのに必要な天然 U 量を、Benedict らが試算した結果[4]である。1000 kg の天然  $U_3O_8$  を表す単位 MTU で表記すると、(a) 核燃料の再処理をまったく行わずに軽水炉（加圧水型）で発電する場合には、201 MTU が必要である。(b) 未分裂の  $^{235}U$  を濃縮工程にもどし、 $^{238}U$  から生成した  $^{239}Pu$  を核燃料として軽水炉（加圧水型）で併用する場合には、78 MTU 節減でき、必要量は 123 MTU となる。さらに、熱中性子を利用する軽水炉ではなく、(c) 高速中性子を利用する高速増殖炉の場合には、1.5 MTU まで節減できる。この非常に大きな違いは、多量の  $^{238}U$  が新たな核燃料  $^{239}Pu$  へと変わる割合（増殖比と呼ばれる）が、熱中性子炉内より高速増殖炉内の方がはるかに大きいことに起因する。

高速増殖炉ではむしろ  $^{239}Pu$  が主燃料となるので、 $^{235}U$  濃縮用のエネルギー消費を節約できるメリットもある。そこで、次世代の原子炉として高速増殖炉が期待され、わが国では「もんじゅ」の名称で研究開発が進められている[7]。このように天然 U 資源の有効利用を図るのが、Fig. 1-3 にも示した核燃料サイクルである。エネルギー資源をもっぱら輸入に頼る日本では、軽水炉の使用済核燃料に含まれる  $^{239}Pu$  を準国産エネルギー源と位置づけ、電気エネルギーの安定供給につながる核燃料サイクルの実現をめざしている[7]。

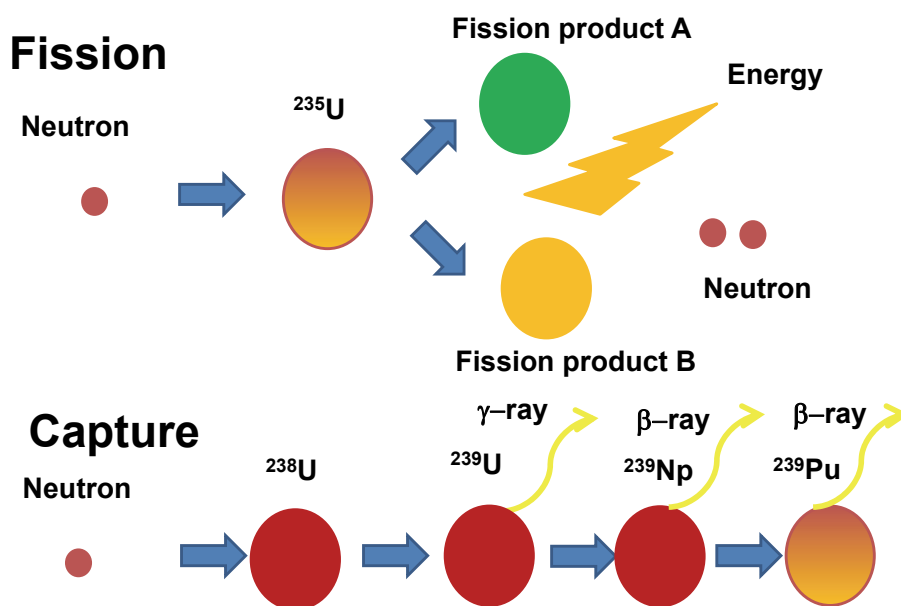


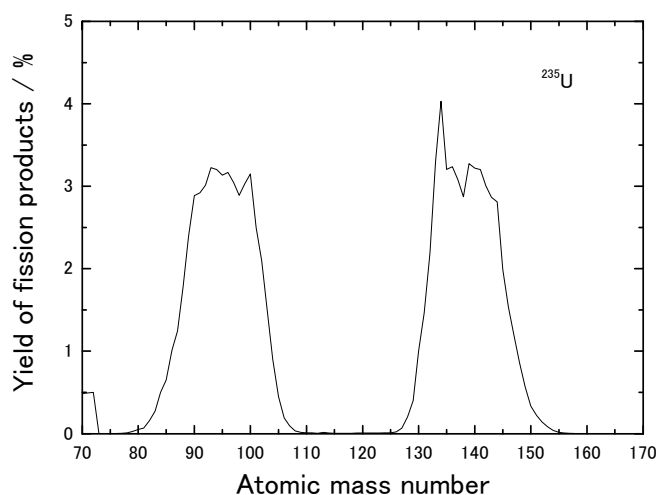
Fig. 1-5 Fission of  $^{235}U$  and neutron capture of  $^{238}U$  to produce  $^{239}Pu$ . Data taken from [8].

原子炉内におかれた  $^{235}U$  と  $^{238}U$  は、Fig. 1-5 のように中性子と反応する[4, 8]。中性子との衝突で起こる  $^{235}U$  の核分裂と、 $^{238}U$  による衝突中性子の捕獲である。一般に核分裂反応では、1 個の中性子を吸収した重い原子核が 2 つに分裂すると同時に、いくつかの中性子も生む。軽水炉中で核分裂するものには、 $^{235}U$  のほか  $^{233}U$ 、 $^{239}Pu$ 、 $^{241}Pu$  などがある[4]。一方の捕獲反応では、1 個の中性子を吸収して質量数が 1 つ多い核種に変化する場合はほとんどで、このとき  $\gamma$  線を放出する。核燃料中で U の大半を占める  $^{238}U$  は、中性子を捕獲して  $\beta$  壊変をして  $^{239}Pu$  に核種変換される。上述のように、この  $^{239}Pu$  も  $^{235}U$  と同様に中性子

が衝突すると核分裂し、エネルギーを放出する燃料として利用できる。連鎖的化学反应にも似た、中性子衝突にもとづく原子核種の変換が原子炉内で引き起こされる。

しかしながら、 $^{235}\text{U}$  の核分裂生成物の中には、中性子を吸収して核分裂しないものもある。これらは原子炉内の中性子を消費することになるので、中性子と核燃料との正常な反応を阻害する燃料毒である。長期間使用してこの燃料毒が蓄積されると、必要な核反応を維持できなくなるため、燃料棒を交換する必要を生じる。

$^{235}\text{U}$  の核分裂反応の生成物は、きわめて多種類である。原子核データ[9-10]にもとづく Benedict らの推算によれば、 $^{235}\text{U}$  から分裂生成する核種の量は、Fig.1-6 のように質量数 90 と 137 付近に 2 つの極大ピークをもつ[4]。とくにこれらのピークにあたる  $^{90}\text{Sr}$  と  $^{137}\text{Cs}$  は多量で、いずれも半減期約 30 y の崩壊に際して、熱を放出する。また、140 前後の質量数をもつ希土類金属(RE; Rare-earth metals)も多い。



**Fig.1-6 Calculated fission yield of various nuclei from  $^{235}\text{U}$ . Data taken from [4].**

原子炉内で中性子を捕獲し、質量数の大きい核種へ変化するものもある。使用済燃料の元素組成は ORIGEN-II を用いて推算でき、Fig. 1-7 にその一例を示した。計算対象は加圧水型軽水炉(PWR)での使用済燃料 1 ton で、発熱履歴 45 GW・day、冷却履歴 5 年と設定されている[11]。この図に見られるように、質量数が 238 より大きい元素として Pu 1.2 %とマイナーアクチノイド (MA; Minor actinoid, Np, Am, Cm) 計 0.1 %程度が含まれ、U がいまだ 94 %を占める。このほか前述の Cs が 0.4 %、Sr が 0.1 %、希土類(RE)が計 1 %、貴金属 (アクチノイドよりも電気化学的に貴な金属群であって、金や白金などの貴重金属と同義ではない) が計 1 %含まれる。使用済核燃料の再利用にあたっては、このような多種の元素群から U と Pu をできるだけ選択的に回収することが求められる。

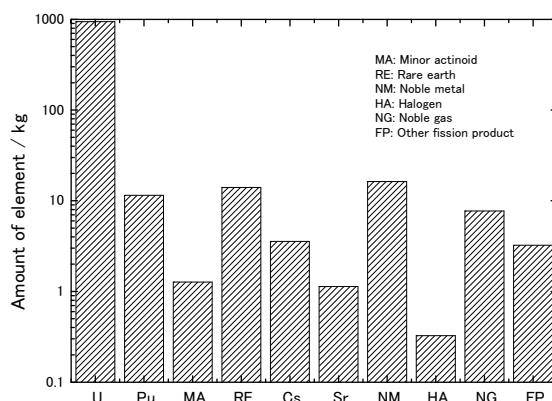


Fig. 1-7 Simulated elemental content in one ton of nuclear fuel spent in a PWR plant ( $45 \text{ GW} \cdot \text{day} \cdot \text{ton}^{-1}$ ) after stored 5 years. Data taken from [11].

1-1-3 原子力長期計画における核燃料サイクル

Fig. 1-3 の核燃料サイクルの実現をめざす原子力長期計画[7]にもとづき、核燃料再処理施設の試運転が青森県六ヶ所村で行われている[5]。PUREX 法と呼ばれているこの再処理では、Fig. 1-8 のように使用済核燃料から U と Pu を別々にとり出す。まず硝酸で使用済核燃料を溶解したのち、硝酸と有機溶媒を用いた数段の抽出で U と Pu を分離する[8]。得られた U と Pu の硝酸溶液を混合・脱硝して酸化物とし、これらを焼結ペレット MOX 燃料に加工して、軽水炉や高速増殖炉で利用する。図中の第一段抽出(Scrub extraction)で U や Pu を採取したのちの高放射能レベル廃液には、MA が含まれる。現行計画では、長半減期をもつこれら MA 核種も核分裂生成物とともにガラス固化体とし、高レベル廃棄物として深地層に埋蔵処分する[12]。すなわち、MA 核種の分離処分は現在のところ想定されていない。

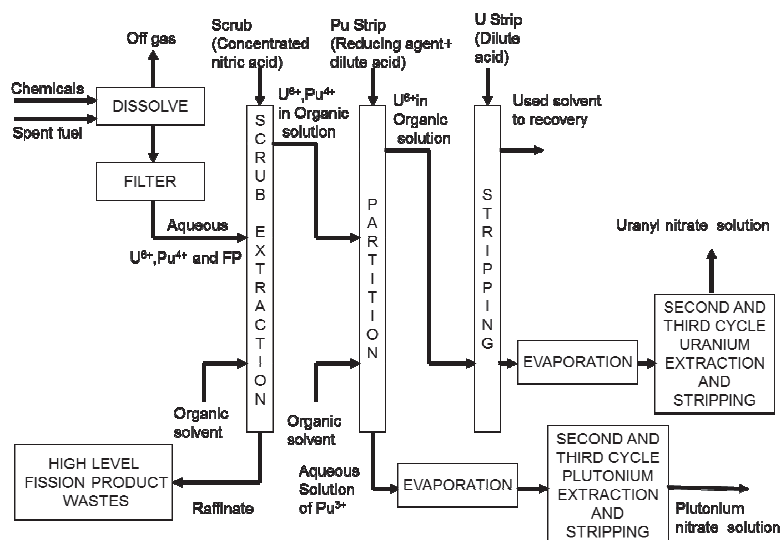


Fig. 1-8 Outline of PUREX processes for the spent-fuel reprocessing. Data taken from [8].

## 1-2 長半減期マイナーアクチノイドの分離と核種変換

北本が提案した指針[13-15]によれば、分離や変換核種を検討すべき高放射能レベル廃液中の対象は、長期的に摂取毒性をおよぼす核種、深層地埋蔵時に地下水へ移行しやすい核種、核変換容易な核種である。

Table 1-1 に主要アクチノイド同位体の半減期を示すが[16]、長半減期をもつ MA を分離後に核種変換することは、以下に述べるいくつかのメリットにつながる。まず、高レベル廃棄物の毒性低下がある。放射性毒の許容限界 ALI (Annual limit on intake)に関する報告[17]によれば、天然 U と同レベルまでの毒性低下に要する時間は、使用済核燃料から 99.5 % の U と Pu を除去した場合は  $10^5$  年程度、これらに加えて 99 % の MA も除去した場合は  $10^3$  年程度となるため、高レベル廃棄物からの MA 除去で放射能毒の影響時間を大幅に短縮できる[17]。

Table 1-1 Half-lives of actinoid element isotopes. Data taken from [16].

| ${}_{92}\text{U}$ |                   | ${}_{93}\text{Np}$ |                   | ${}_{94}\text{Pu}$ |                   | ${}_{95}\text{Am}$ |                   | ${}_{96}\text{Cm}$ |                     |
|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|---------------------|
| <i>m</i>          | $t_{1/2}$ (year)  | <i>m</i>           | $t_{1/2}$ (year)  | <i>m</i>           | $t_{1/2}$ (year)  | <i>m</i>           | $t_{1/2}$ (year)  | <i>m</i>           | $t_{1/2}$ (year)    |
| 233               | $1.6 \times 10^5$ | 236                | $1.1 \times 10^5$ | 238                | 88                | 241                | 433               | 243                | 29                  |
| 235               | $7.0 \times 10^8$ | 237                | $2.1 \times 10^6$ | 239                | $2.4 \times 10^4$ | 243                | $7.4 \times 10^3$ | 244                | 18                  |
| 238               | $4.5 \times 10^9$ |                    |                   | 240                | $6.6 \times 10^3$ |                    |                   | 245                | $8.5 \times 10^3$   |
|                   |                   |                    |                   | 241                | 14                |                    |                   | 246                | $4.7 \times 10^3$   |
|                   |                   |                    |                   | 242                | $3.8 \times 10^5$ |                    |                   | 247                | $1.6 \times 10^7$   |
|                   |                   |                    |                   | 244                | $8.1 \times 10^7$ |                    |                   | 248                | $3.5 \times 10^7$   |
|                   |                   |                    |                   |                    |                   |                    |                   | 250                | $< 1.1 \times 10^4$ |

現在、日本では高レベル廃棄物埋蔵処分の候補地が見つからない状況であるが、必要な処分地面積は以下のように試算されている[18]。使用済  $\text{UO}_2$  燃料から MA を分離しない場合は  $150 \text{ m}^2/\text{TWh}$ 、MA を分離すれば  $100 \text{ m}^2/\text{TWh}$  とわずかに減少する。また、Pu も燃やすプルサーマル軽水炉の使用済核燃料そのままの場合は  $500 \text{ m}^2/\text{TWh}$ 、これから MA を分離すれば  $100 \text{ m}^2/\text{TWh}$  と大幅に減少する。さらに、高速増殖炉の使用済核燃料そのまま場合は  $450 \text{ m}^2/\text{TWh}$ 、これから MA を分離すれば  $100 \text{ m}^2/\text{TWh}$  まで減少する[18]。したがって深層地埋蔵処分の観点からも、とくに今後が期待されるプルサーマル炉や高速増殖炉の使用済燃料から MA を分離すれば、有利である。

さらに、MA の分離は廃棄物処理上の有利性をもつのみならず、MA は高速増殖炉内の中性子で核分裂するので、その回収と燃料としての再利用は資源の有効利用にもつながる。

## 1-3 長半減期マイナーアクチノイドの回収：湿式法と乾式法

以上の背景から、高レベル廃液中の MA 回収を主目的とする湿式溶媒抽出法が広く研究されてきた。日本では、日本原子力研究開発機構 (JAEA：旧原子力研究所のグループ) が 1984 年頃から開発した 3 群分離プロセス[19-20]を進展させ、4 群分離が検討されている[21]。このプロセスでは、MA 群、Tc~白金族群、Sr と Cs 群、その他元素群の 4 つに金属成分を分ける。まず、硝酸をベースとする高レベル廃液にギ酸を加えて、 $\text{NO}_3^-$  を  $\text{NO}_x$  ガスとして除去し、硝酸濃度を  $0.5 \text{ M}$  まで下げる。ついで、MA 群を有機相へ抽出後に水相へ逆抽出

して、分離する。さらに、Tc~白金族群を沈殿させて分離し、Sr と Cs 群をゼオライトなどの無機イオン交換体カラムに吸着・分離する。

このプロセスにおいては、MA 群に混入する希土類 (RE、燃料毒) の分離が課題であり、新規な有機抽出剤の探索[22]などが行われている。また、イオン交換カラムを利用した MA / 希土類の分離[23]も検討されている。

海外においても、MA 分離・核種変換に関する研究が盛んに行われている。

米国では、Oak Ridge National Laboratory (ORNL)が幹事機関となって、群分離・核変換技術に関する総合的な評価が 1980 年になされ[24]、メリット/コストの比が小さいなどの理由で、大きな意義は見いだしがたいと結論された。このためその後は、この分野の研究が縮小されたが、放射性廃棄物処理上のメリットが見直され、Argonne National Laboratory (ANL) [25]や Hanford で続行されている。米国では軍事用の再処理法として、TRUEX (Transuranium extraction)と呼ばれるプロセスも開発されている。しかし米国では、放射能レベルや核分裂生成物濃度が軍事分野廃液の約 100 倍にも達する商用廃液に対して、再処理は実施されていない。

ヨーロッパでは、14ヶ国が参加する ACSEPT プログラム(2008-2012)にしたがって、MA の分離 (乾式も含む)・核種変換が積極的に研究され[26-27]、SACESS プログラム(2012-)に移行後も継続されている[28]。フランスでは、高レベル廃棄物の分離・変換処理および高レベル廃棄物固化処分を 15 年間並行して研究開発することが、1991 年制定の廃棄物管理法で義務づけられたので、積極的な研究が展開された[29]。2006 年にも新廃棄物管理法が制定され、引き続き研究を促進した[30]。DIAMEX (diamide extraction)と呼ばれる MA の溶媒抽出分離プロセスが開発されたが[31]、Zr、Mo、Ru、Fe などの同時抽出抑制が課題となっていた。その後、GANEX (Group actinide extraction)として、MA と希土類(RE)を一括抽出してから RE だけを逆抽出するプロセスに発展させている[32]。

ロシアや中国においても、MA と RE を分離するための有機抽出剤の研究が行われている[33-34]。

湿式分離では、十分な MA/RE 分離性能をもつ最適な抽出剤や、高放射線環境下でも二次廃棄物化しないイオン交換樹脂の探索がいまだに課題となっている。

一方、MA の分離に水溶媒を使用しない乾式分離法も研究されている。一般財団法人電力中央研究所 (以下、電中研) は、湿式再処理で発生する高レベル廃液中の MA を、熔融状態の塩化物と液体 Cd を利用して分離し、これを高速増殖炉内で核種変換することを、1987 年から提案している[35]。これまでに、還元・抽出や電解精製ステップでの分離性能を評価するため、熔融塩や液体 Cd 中におけるアクチノイドや希土類の平衡電位などの基礎データ[36-41]を集積してきた。さらに、熔融塩中での電解精製における MA/RE 分離性能を確認し[42-46]、熔融塩 | 液体 Cd 二相界面での還元・抽出に際しての MA/RE 分離性能も評価した[47-55]。これらの基礎的検討結果を踏まえた乾式分離プロセスの詳細については、次節に述べる。



なお、この他の乾式分離法として、フッ化物の蒸留分離[56]や熔融塩中での選択的電析[27]なども検討されている。

乾式分離法と湿式分離法を Table 1-2 に比較した[57]。乾式分離の特長は、処理対象が広く、溶媒の放射線耐性が高く、二次廃棄物が少なく、臨界到達危険性の少ない小型のプラント設計が可能なことである。一方の湿式分離の特長は、得られる MA の純度が高い、運転温度が低いことである。

**Table 1-2 Comparison of dry (non-aqueous) and aqueous partitioning processes for the high level waste . Data taken from [57].**

|                                    | Dry process   | Aqueous process        |
|------------------------------------|---|------------------------|
| Treatment volume / dm <sup>3</sup> | 50 (as chlorides)   | 400 (as nitrate soln.) |
| Plant size                         | Compact   | Large                  |
| Acceptable substance               | HLW, Insoluble residue,<br>Scrubbing waste,<br>Cladding waste | HLW                    |
| Distribution factor                | > 99 – 99.9   | > 99.5 – 99.9          |
| Product                            | Metal (or oxide)  | Oxide                  |
| Purity of MA                       | Low   | High                   |
| Process temp. / K                  | 773 – 1273  | < 373                  |
| Critical danger                    | Mild  | Severe                 |
| Secondary waste                    | Crucible  | Solvent, IE resin      |
| Radiation resistance of solvent    | High  | Low                    |

分離された MA の核変換には、高速増殖炉[18, 58]または加速器駆動型未臨界専焼炉(ADS) [59]の利用が見込まれている[60]。高速増殖炉の場合は高速中性子で MA を核分裂させ、ADS の場合は加速陽子を核破砕ターゲットに衝突させ、発生した核破砕中性子で MA(窒化物や金属など)を核分裂させる。

分離・核変換に関わる技術上の進展は、日本原子力学会の専門委員会報告書[60]、OECD/NEA の国際会議録（1990～2012年の隔年、計12回）、IAEA の報告書[61]にまとめられている。このように、将来の核燃料サイクルにとって重要な MA の分離・変換技術の研究が、海外も含め積極的に行われている。日本原子力委員会「分離変換技術に関する研究開発の現状と今後の進め方」においても、将来技術としての位置づけで MA の分離・核変換技術の推進が提言されている[62]。

#### 1-4 MA の乾式分離法

加圧水型軽水炉(PWR)での発熱履歴 48 GW・day、冷却履歴 4 年の使用済燃料 1 ton を、PUREX 法で処理したときの高レベル廃液中の推定金属含有量と組成を Table 1-3 に示した。MA は計 2.2 % であるが、PUREX プロセスでは回収できなかった 7.5 % の U や 0.1 % の Pu も含まれるので、U と Pu も MA とともに回収し、再利用する。

Table 1-3 Calculated\* metal content and composition in a high level waste of PUREX treatments for the spent fuel\*\*. Data taken from [35].

| Elements               |                   | Weight / kg | Ratio / wt% |
|------------------------|-------------------|-------------|-------------|
| U                      |                   | 4.7         | 7.5         |
| Pu                     |                   | 0.1         | 0.1         |
| MA                     | Np                | 0.7         | 1.1         |
|                        | Am                | 0.6         | 0.9         |
|                        | Cm                | 0.1         | 0.2         |
| Rare earth metals      |                   | 14.7        | 23.5        |
| Other fission products |                   | 25.7        | 40.9        |
| Fe                     | Corrosion product | 3.5         | 5.6         |
| Na                     | Rinsing solvent   | 12.6        | 20.2        |
| Total                  |                   | 62.7        | 100.0       |

\*Calcd. by ORIGEN-II

\*\* 48 GW · day · ton<sup>-1</sup> in PWR after 4 year cooling

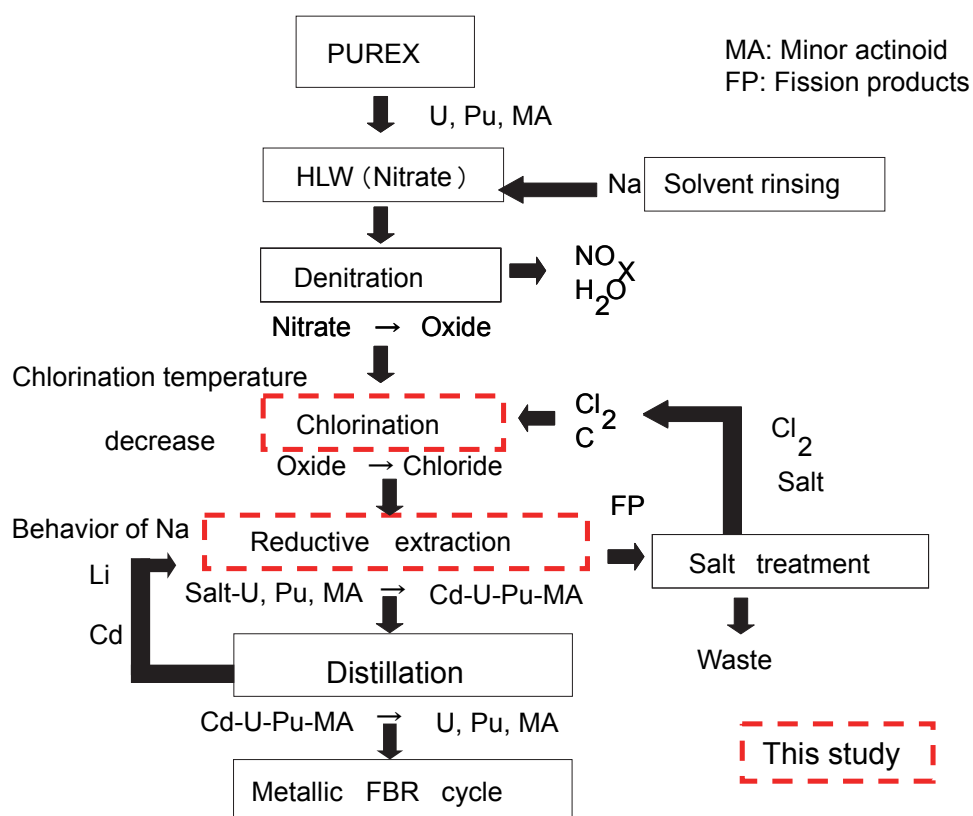


Fig. 1-9 A flow-diagram of the pyro-partitioning process after PUREX treatments for spent nuclear fuels. Data taken from [64].

電中研が提案する乾式分離プロセスを Fig. 1-9 に示すが、硝酸ベースの高レベル廃液を加熱・脱硝して、まず酸化物に転換したのち[63-64]、より低融点の塩化物に転換する（塩素化工程）[64-65]。さらに塩化物を低融点の LiCl-KCl 共晶塩に溶解させてから、MA を Li で還元して Cd 液相中に抽出し、熔融塩中に残る希土類(RE)と分離する（還元・抽出工程）[47-55]。この還元・抽出工程では、MA と化学的性質に近い U と Pu も Cd 液相中に合金化する。最後に Cd を揮発・除去し、MA、U、Pu を回収する。



Table 1-3 のように高レベル廃液中での RE/MA 比は約 10 で、中性子を吸収し燃料毒となる希土類が過多のため、約 1 まで希土類を低減する必要がある。その後、MA (と U、Pu) を金属燃料に混合し、高速増殖炉で燃料として利用しながら、半減期のより短い核種に変換する。

これまでに、還元・抽出の分離ステップや電解槽で分離ステップをロックウェルインターナショナル社 (現ボーイング社) やミズーリ大学と共同で研究し[36-40, 42-45, 53-55]、また実高レベル廃液に対する乾式分離試験も EU 超ウラン元素研究所(ITU)と共同で行ってきた[64]。著者はこれまで、Fig. 1-9 の乾式分離プロセス中の数要素ステップに関与したが、赤色の破線で囲んだ部分に関する研究成果を中心に、本論文をまとめた。

### 1-5 金属核燃料の乾式再処理

使用済核燃料の再処理方法には、湿式 PUREX 法とは異なり、水溶液を使用しない乾式法もある。乾式再処理法としては、フッ化物揮発法 (チェコなど)、酸化物の熔融塩電解法 (ロシア)、金属の熔融塩電解法 (米国・日本など) が知られている[67]。

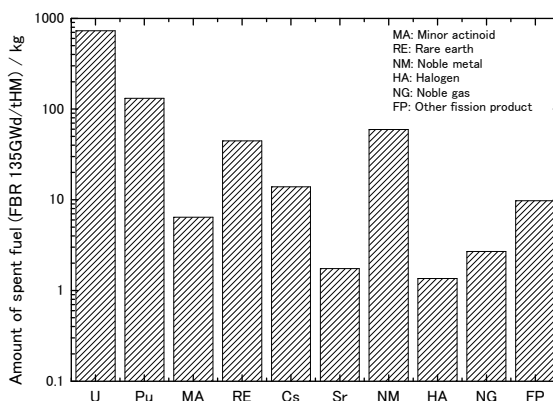
使用済の金属燃料を熔融塩中で電解精製して再生金属燃料とするシステムを、米国の ANL が 1980 年代に IFR 計画として提案した[68-69]。この計画は政権交代の影響で 1994 年に中止されたが[57]、ANL から改編されたアイダホ国立研究所(INL)が、廃棄物処理を主目的として現在も研究を引き継いでいる[70-73]。使用済金属燃料の安定的な処分は乾式再処理は有効との評価が、2000 年に米国科学アカデミーから与えられた[74]。

すでに Fig. 1-3 に示したように、日本の核燃料サイクル計画は軽水炉も高速増殖炉も酸化物核燃料を前提としている。電中研では、乾式再処理と金属燃料高速増殖炉を組み合わせ、Fig. 1-10 のような金属核燃料サイクルを提案してきた[75-78]。ANL [48]、ITU [79-83]、JAEA [41, 84-102]などの機関と 1987 年から共同し、(U+Pu+MA)を用いた試験も行った。

金属燃料の乾式再処理には、以下の利点がある。まず、MA を U や Pu とともに回収するため、廃棄物中の長半減期 MA を減量し、環境負荷低減に寄与する[75]。また、Pu と U を別々に回収する PUREX 法とは対照的に、Pu を U とともに回収するので、核兵器拡散の防止につながる[103]。乾式再処理の溶媒は放射線劣化がほとんどない無機物の塩や Cd であるから、有機溶媒や有機抽出剤を用いる湿式法に比べ、二次廃棄物の発生量が少ない[75]。さらに小型の装置設計も可能で、バッチプロセスを主体とする小規模施設でも高い経済性が見込める[104]。しかし、英国やフランスで軽水炉燃料の商業的再処理[105]に実用されている PUREX 法に比べて実績が少なく、高速増殖炉でも酸化物燃料の研究例が多い現状である。そのため、日本では「高速増殖炉サイクルの実用化戦略研究 フェーズ II 技術検討書 (2)燃料サイクルシステム」において、湿式再処理・酸化物燃料高速増殖炉サイクルが主流とされ、Fig. 1-10 の乾式再処理・金属燃料高速増殖炉サイクルは副概念として位置づけられている[104]。



る。したがって、ことに金属燃料の再処理では、核分裂生成物とアクチノイド (U、Pu、MA) との高い分離能が要求される。



**Fig. 1-11 Simulated elemental content in one ton of nuclear metal fuel spent in an FBR plant (135 GW·day·ton<sup>-1</sup>) after stored 4 years. Data taken from [104].**

電中研が提案する乾式再処理プロセスを、Fig. 1-12 に示した [75-78]。使用済金属燃料棒を機械的に切断して、電解精製の陽極バスケットに入れ、熔融塩の電解浴中へ酸化溶解させる。溶解しない金属成分はそのまま金属粉として集め、溶解成分のうち U 種の大部分は鉄の固体陰極上へ選択的に金属として電着・回収する。また Pu 種や MA 種を一部の U 種とともに液体 Cd 陰極内に合金として回収する。このとき、溶出した核分裂生成物種はそのまま浴中に残す。

固体陰極上で回収した金属 U には電解液塩が付着し、Cd 陰極は電解液塩が混入した Cd-Pu-U-MA 合金に変化するため、電解液塩や Cd を揮発・除去する。このように使用済燃料から回収された金属 U と Pu-U-MA を、金属燃料組成に調製して石英ガラス (モールド) に射出鑄造し、高速増殖炉の再生金属燃料棒とする。

電解精製浴中には崩壊熱の多い <sup>137</sup>Cs や <sup>90</sup>Sr もしだいに蓄積され、温度制御が困難となる。そこで、電解浴塩をリフレッシュするため、アクチノイド (U、Pu、MA) を Cd 中へ還元・抽出したのち、核分裂生成物の希土類、Cs、Sr をゼオライトに吸着・除去する。電解精製浴中アクチノイド濃度低下を避けるため、Cd 相からアクチノイドを塩化カドミニウムで酸化溶出させ、電解浴へもどす。核分裂生成物が吸着したゼオライトは、ソーダガラス化して固体廃棄物とする。

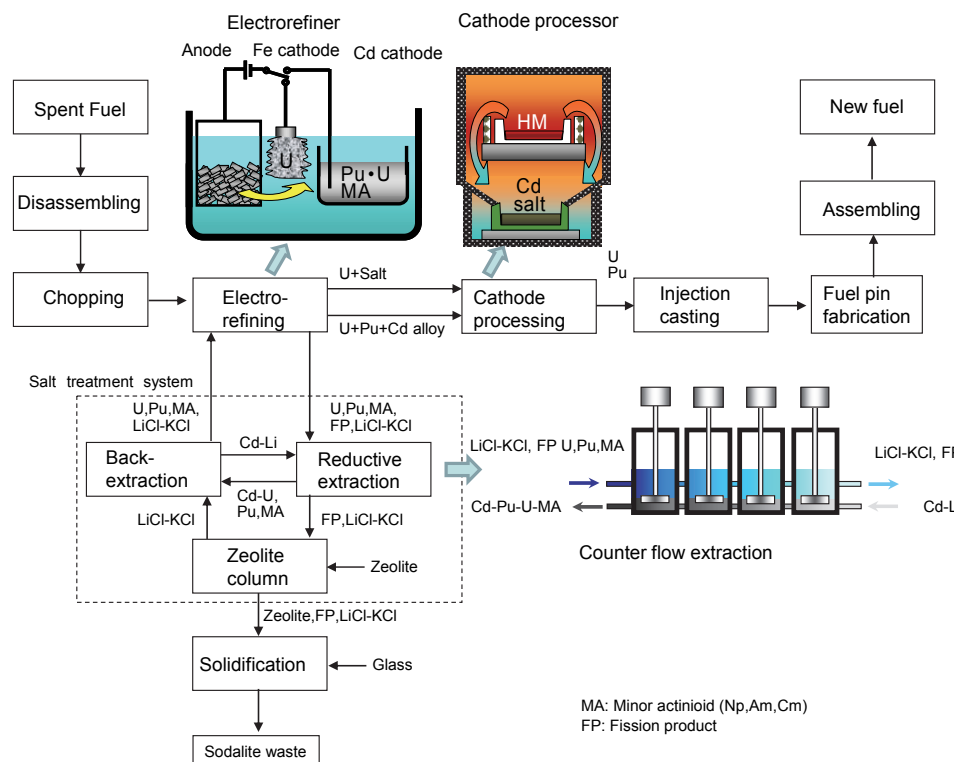


Fig. 1-12 The CRIEPI plan for pyrometallurgical reprocessing of spent nuclear metal fuels. Data taken from [78].

#### 1-6 乾式分離と乾式再処理における課題と本研究の目的

Fig. 1-9 に示した乾式分離プロセスを確立するまでには、さまざまな課題が残っているが、そのうち塩素化工程と還元・抽出工程については、以下の問題点がある。まず塩素化工程は 973 K の高温塩素雰囲気中の化学反応[64-65]のため、塩素による材料腐食が障害となる。酸化物から塩化物への転換反応温度を低下できれば、使用する金属材料などの腐食抑制にもつながる[109]。一方、還元・抽出工程については、混入するナトリウム(Na)の影響を評価する必要がある。この Na 源は湿式再処理での洗浄に使用されたもので、高レベル廃液から導いたアクチノイドなどの塩化物中に、NaCl として混入する[63]。本研究では、乾式分離プロセスにおける以上 2 つの課題に取り組んだ。

一方、これまでの乾式再処理に関わる研究では、電解をはじめとする個々の工程がおもな検討対象とされ[79-81, 84, 87-88, 110-111]、一連の工程を連続プロセスとして実証した例はほとんどない。そこで本研究では、小規模な連続プロセス試験を行い、その実現可能性を検証した。

さらに、プロセスの確立に求められるのは、化学的あるいは電気化学的な物質変換ばかりではない。日本原子力委員会の「分離変換技術に関する研究開発の現状と今後の進め方」では、熔融塩や液体 Cd の輸送技術の開発が乾式分離の課題とされている[62]。また、「高

速増殖炉サイクルの実用化戦略研究 フェーズII 技術検討書 (2)燃料サイクルシステム」でも、装置工学的技術が乾式再処理の課題にあげられている[104]。

大量の熔融塩や熔融金属を扱う乾式分離や乾式再処理を実用プロセス化するには、冷却・再加熱や凝固体ハンドリングの煩雑さを避けるため、これら高温融体を液体のまま次のステップに移送することが望まれる。これまでに大規模（～数  $\text{m}^3/\text{min}$ ）な高温融体輸送については、高速増殖炉内の液体 Na [112]や熔融塩原子炉内の熔融塩[113]、太陽光発電システム用の熔融塩熱媒体[114-117]などの研究例がある。しかし、再処理プラントで要求される少流量かつ高揚程での高温融体輸送を検討した例は多くない[118-125]。そこで本研究では、高温融体（LiCl-KCl 熔融塩、金属粉が分散した熔融塩スラリー、液体 Cd）の流動特性を把握したうえで、少量輸送手法を検討した。さらに、これらの知見をもとに実用に近い規模のプロセス装置を構築し、高効率かつ迅速な乾式再処理を検証した。

以上の課題解決は、再処理金属燃料の高速増殖炉での利用を前提として、Pu の燃料利用（かつ単離 Pu の拡散防止）、長半減期 MA の燃料利用（かつ核種変換による廃棄物環境負荷の低減）、さらに需要に応じて増設可能な経済的小規模再処理施設の準備にもつながる。

#### 1-7 本論文の構成

第2章では、乾式分離の塩素化工程における材料腐食を抑制するため、従来より低温で酸化物を塩化物に転換する可能性を検討した。酸化物から O が脱離し、代わりに Cl が侵入すれば塩化物となるが、一般的にはカーボンなどの還元剤で脱酸素したのち、 $\text{Cl}_2$  ガスと反応させる。この場合、とくに酸化物 | カーボン固相間の反応速度を上げるには、どうしても高温が要求される。そこで本研究では、脱酸素と塩素付加の二重機能が期待できる五塩化モリブデン( $\text{MoCl}_5$ )に注目し、低温度で塩化物に変える可能性を検討した[126]。模擬酸化物として二酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )や三酸化ネオジム( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ )を選び、 $\text{MoCl}_5$  による塩化物転換反応の速度や反応機構を調べ、副生成物の分離についても検討した。

第3章では、乾式分離の還元・抽出工程に与える混入 Na の影響を調べるため、LiCl-KCl 共晶二元系と LiCl-NaCl 二元系の2種の熔融塩について、熔融塩 | 液体 Cd 二相間の希土類 / アクチノイド分配比を比較・検討した[127]。

第4章では、乾式再処理における電解精製・蒸留精製ステップの連続性を実証するため、小規模な連続プロセス試験を実施した。U や Pu 金属（調達不能のため各酸化物を還元して調製）を陽極にして電解し、固体 Fe 陰極上と液体 Cd 陰極中に U や Pu を回収した。さらに、回収物に混在する電解液塩や Cd を蒸留で除去して純金属を得る連続プロセスについて、物質収支などを検討して実現性を評価した[128]。

第5章では、乾式分離や乾式再処理のプロセス設計に不可欠な要素技術として、高温の熔融塩[129]や液体 Cd[130]の少量輸送を検討した。融体の温度（したがって粘性率）、ポンプ出力、配管の抵抗など輸送に関わるパラメータに注目し、最適化も図った。また、電解精製の陽極に含まれる不溶性の貴金属（Zr や白金族）の一部が粉末として陽極バスケットから落ち、電解液塩中に混入する。この粉末を熔融塩とともに輸送することが望ましい

ため、熔融塩中での粒子の分散挙動と配管内での流動についても検討した[131]。これらの結果をふまえて、熔融塩や液体 Cd の輸送機能を備えた電解精製システムを実用に近い規模で構築し、物質収支や輸送時間などの評価にもとづいて、このシステムの有効性を実証した[132]。



## 第1章の参考文献

- [1] W. Marshal 編, 内藤奎爾監訳, “原子力の技術 燃料サイクル上”, 筑摩書房 (1987).
- [2] A Joint Report by the OECD NEA and IAEA, “Uranium 2007: resource, production, and demand”, OECD/NEA (2008).
- [3] 資源エネルギー庁, “エネルギー白書 2013” (2013).
- [4] M. Benedict, T. H. Pigford, and H. W. Levi, 清瀬量平訳, “原子力化学工学第 I 分冊核燃料サイクルの化学工学”, 日刊工業新聞社 (1983).
- [5] 日本原燃株式会社ホームページ: <http://www.jnfl.co.jp/>.
- [6] M. Benedict, T. H. Pigford, and H. W. Levi, 清瀬量平訳, “原子力化学工学第 VII 分冊ウラン濃縮の化学工学”, 日刊工業新聞社 (1983).
- [7] 日本原子力委員会, “原子力の研究、開発および利用に関する長期計画”, 平成 12 年 11 月 (2000).
- [8] S. Glasstone and A. Sesonske, “Nuclear Reactor Engineering (third ed.)”, Krieger Publishing, Malabar, Florida, USA (1981).
- [9] L. L. Bennett, “Recommended fission product chain for use in reactor evaluation studies”, No. ORNL/TM-1658 (1966).
- [10] W. H. Walker, “Fission product data for thermal reactors”, AECL-3037, Part I&II (1973).
- [11] 日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門燃料・材料工学ユニット 湿式分離プロセス化学グループ, “再処理プロセス・化学ハンドブック 第 2 版”, *JAEA-Review-2008-037* (2008).
- [12] 資源エネルギー庁, 日本原子力研究開発機構, “高レベル放射性廃棄物及び TRU 廃棄物の地層処分基盤研究開発に関する全体計画”, (2010).
- [13] 北本朝史, “消滅処理技術の現状”, 日本原子力学会編, 72 (1994).
- [14] A. Kitamoto, “Grouping in partitioning of HLW for burning and/or transmutation by nuclear reactors”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **32**, 6, 565 (1995).
- [15] A. Kitamoto, “Grouping of HLW in partitioning for B/T (burning and/or transmutation) treatment with neutron reactors based on three criteria”, *Ann. Nucl. Energy*, **22**, 697 (1995).
- [16] G. Friedlander, J. W. Kennedy, E. S. Macias, and J. M. Miller, “Nuclear Radiochemistry (third ed.)”, John Wiley & Sons, New York, USA (1981).
- [17] 井上 正, 坂田昌弘, 宮代 一, 松本俊一, 日下部 武, 倉田正輝, 坂村義治, 松村哲夫, 笹原昭博, 八田 洋, “長半減期核種の乾式分離, 消滅処理基礎技術の開発”, 電力中央研究所総合報告, T15 (1990).
- [18] H. Oigawa, K. Nishihara, and T. Yokoo, “Partitioning and transmutation technology in Japan and its benefit on high-level waste management”, *Proc. GLOBAL 2007*, September 9-13, Boise, USA, 434 (2007).

- 
- [19] 久保田益充, “高レベル廃液の群分離の研究開発”, 日本原子力学会誌, **29**, 9,775 (1987).
- [20] 久保田益充, “高レベル放射性廃棄物の群分離技術の開発の現状”, 原子力工業, **31**, 4, 51 (1985).
- [21] M. Kubota, I. Yamaguchi, Y. Morita, Y. Kondo, K. Shirahashi, I. Yamagishi, and T. Fujiwara, “Development of a partitioning process for the management of high-level waste”, *Proc. GLOBAL 1993*, September 12-17, Seattle, Washington, USA, 588 (1993).
- [22] K. Nomura, Y. Koma, M. Ozawa, and T. Kawata, “Japanese experience in application of the TRUEX process to high-level waste from reprocessing”, *ibid.*, 595 (1993).
- [23] S. Watanabe, T. Suzuki, A. Shibata, Y. Koma, and Y. Nakajima, “MA recovery experiments from genuine HLLW by extraction chromatography”, *Proc. GLOBAL 2011*, December 11-16, Makuhari, Japan, 387433 (2011).
- [24] A. Croff, J. O. Blomeke, and B. C. Finney, “Actinide partitioning-transmutation final report I overall assessment”, *No. ORNL-5566* (1980).
- [25] E. P. Hoewitz, D. G. Kalina, H. Diamond, and G. F. Vandegrift, “The TRUEX process – a process for the extraction of the transuranic elements from nitric acid waste utilizing modified PUREX solvent”, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **3**, 1&2, 75 (1985).
- [26] S. Bourg, E. Touron, C. Caravaca, C. Ekberg, E. Gaubert, and C. Hill, “ACSEPT: a new FP7-Euratom Collaborative Project in the field of partitioning processes for advanced fuel cycles”, *Proc. ATALANTE 2008*, May 19-22, Montpellier France, 01-02 (2008).
- [27] S. Bourg, S. Bouvet, C. Caravaca, L. Cassayre, G. de Angelis, C. Ekberg, A. G. Espartero, A. Geist, Ph. Guilbaud, M. Harrison, F. Klaassen, R. Malmbeck, G. Modolo, N. Ouvrier, C. Rhodes, and R. Taylor, “ACSEPT – the current European project on actinide recycling”, *Proc. GLOBAL 2011*, December 11-16, Makuhari, Japan, 357353 (2011).
- [28] D. Haas, “Fuel cycle back-end and recycling strategies in Europe and related EURATOM research”, *Proc. 12<sup>th</sup> Information Exchange Meeting on Partitioning and Transmutation 2012*, September 24-27, Prague, Czech Republic, OECD/NEA, 23 (2013).
- [29] J. Y. Barre, J. Bouchard, “French R & D strategy for the back end of the fuel cycle”, *Proc. GLOBAL 1993*, September 12-17, Seattle, Washington, USA, 27 (1993).
- [30] C. Chabert, A. Leudet, A. Saturun, G. Mathonnier, G.-M. Gautieri, B. Boulli, C. C-Pascal, S. Gabriel, E. Gagnier, R. Gireud, J.-L. Giroto, H. Hancock, F. Jasserand, F. Legee, M. Meyeri, J. F. Milot, C. P. Salanon, P. Sarrat, L. V. D. Durpel, T. Duquesny, M. C. Charles, B. Carrier, J.-C. Lefevre, C. Garzenne, P.
-



- Barbrault, F. Laugier, and B. Ganne, “Comparison of different options for minor actinide transmutation in the frame of the French law for waste management”, *Proc. GLOBAL 2011*, December 11-16, Makuhari, Japan, 387490 (2011).
- [31] C. Madic, J. Bourges, and J. F. Dozol, “Overview of the long-lived radionuclide separation process developed in connection with CEA’s SPIN program”, *Proc. 3<sup>rd</sup> Information Exchange Meeting on Partitioning and Transmutation 1994*, December 12-14, Cadarache, France, OECD/NEA, Section 5.1 (1994).
- [32] M. Miguirditchian, L. Chareyre, X. Heres, C. Hill, P. Baron, and M. Masson, “GANEX: adaptation of the DIAMEX-SANEX process for the group actinide separation”, *Proc. GLOBAL 2007*, September 9-13, Boise, USA, 550 (2007).
- [33] B. F. Myasoedov, M. K. Chutova, I. V. Smirov, and A. Y. Shadrin, “Isolation of actinides and separation from rare earth elements and selected fission products by bidentate neutral organophosphorous compound”, *Proc. GLOBAL 1993*, September 12-17, Seattle Washington USA, 581 (1993).
- [34] Y. Zhu and R. Jiao, “Chinese experience on the removal of actinide from highly active waste by trialkyl phosphine oxide extraction”, *ibid.*, 44 (1993).
- [35] T. Inoue, M. Sakata, H. Miyashiro, T. Matsumoto, A. Sasahara, and N. Yoshiki, “Development of partitioning and transmutation technology for long-lived nuclides”, *Nucl. Technol.*, **93**, 206 (1991).
- [36] C. L. Krueger, T. S. Storvick, J. J. Roy, L. F. Grantham, L. R. MaCoy, T. Inoue, H. Miyashiro, and N. Takahashi, “Measurement of the standard potential of the Np(III)/Np(0) couple in LiCl–KCl eutectic”, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 4, 1186 (1991).
- [37] J. J. Roy, L. F. Grantham, L. R. MaCoy, C. L. Krueger, T. S. Storvick, T. Inoue, H. Miyashiro, and N. Takahashi, “Standard potentials of lanthanide and actinide trichlorides in molten eutectic LiCl–KCl electrolyte”, *Materials Science Forum*, **73-75**, 547 (1991).
- [38] D. L. Grimmett, J. J. Roy, L. F. Grantham, C. L. Krueger, T. S. Storvick, P. R. Sharp, D. A. Sorrel, J. W. Cooper, T. Inoue, Y. Sakamura, and N. Takahashi, “Cyclic voltammetry of lanthanide and actinide chlorides in LiCl–KCl eutectic”, *Proc. Electrochem. Soc.*, Honolulu, Hawaii, USA (1993).
- [39] J. J. Roy, L. F. Grantham, D. L. Grimmett, S. P. Fusselman, C. L. Krueger, T. S. Storvick, T. Inoue, Y. Sakamura, and N. Takahashi, “Thermodynamic properties of U, Np, Pu, and Am in molten LiCl–KCl eutectic and liquid cadmium”, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 8, 2487 (1996).
- [40] S. P. Fusselman, J. J. Roy, D. L. Grimmett, L. F. Grantham, C. L. Krueger, C. R. Nabelek, T. S. Storvick, T. Inoue, T. Hijikata, K. Kinoshita, Y. Sakamura, K. Uozumi, T. Kawai, and N. Takahashi, “Thermodynamic properties for rare earths

- and americium in pyropartitioning process solvents”, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 7, 2573 (1999).
- [41] Y. Sakamura, O. Shirai, T. Iwai, and Y. Suzuki, “Thermodynamics of neptunium in LiCl–KCl eutectic / liquid bismuth systems”, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2, 642 (2000).
- [42] Y. Sakamura, T. Inoue, T. S. Storvick, and L. F. Grantham, “Development of pyropartitioning process separation of transuranium elements from rare elements in molten chlorides solution: electrorefining experiments and estimation by using the thermodynamic properties”, *Proc. GLOBAL 1995*, September 11-14, **2**, Versailles, France, 1185 (1995).
- [43] D. L. Grimmett, S. P. Fusselman, J. J. Roy, R. L. Gay, C. L. Krueger, T. S. Storvick, T. Inoue, T. Hijikata, and N. Takahashi, “Separation of actinides from lanthanides utilizing molten salt electrorefining”, *Proc. Light Metals 1996*, ed. by Wayne Hale Minerals, Metals & Materials Society, 1215 (1996).
- [44] Y. Sakamura, T. Hijikata, K. Kinoshita, T. Inoue, T. S. Storvick, C. L. Krueger, L. F. Grantham, S. P. Fusselman, D. L. Grimmett, and J. J. Roy, “Separation of actinides from rare earth elements by electrorefining in LiCl–KCl eutectic salt”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **35**, 1, 49 (1998).
- [45] Y. Sakamura, T. Hijikata, K. Kinoshita, T. Inoue, T. S. Storvick, C. L. Krueger, J. J. Roy, D. L. Grimmett, S. P. Fusselman, and R. L. Gay, “Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in LiCl–KCl eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining”, *J. Alloys. Compd.*, **271-273**, 592 (1998).
- [46] T. Kato, Y. Sakamura, and T. Inoue, “Development of pyrometallurgical partitioning technology for TRU in high level radioactive wastes –recovery of rare-earth elements from molten salt by reductive extraction and electrorefining–”, *Proc. GLOBAL 1997*, October 5-10, **2**, Yokohama, Japan, 806 (1997).
- [47] M. Sakata, M. Kurata, T. Hijikata, and T. Inoue, “Equilibrium distribution of rare earth elements between molten KCl–LiCl eutectic salt and liquid cadmium”, *J. Nucl. Mater.*, **185**, 56 (1991).
- [48] T. Koyama, T. R. Johnson, and D. F. Fischer, “Distribution of actinides in molten salt / cadmium metal system”, *J. Alloys. Compd.*, **189**, 37 (1992).
- [49] M. Kurata, Y. Sakamura, and T. Inoue, “Pyrometallurgical partitioning of minor actinides and lanthanides in LiCl–KCl eutectic molten salt / liquid metal system”, *Proc. 3rd International Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation 1994*, December 12-14, Cadarache, France (1994).

- 
- [50] K. Kinoshita, M. Kurata, K. Uozumi, and T. Inoue, “Estimation of material balance in pyrometallurgical partitioning process for TRUs from HLLW”, *5th International Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*, Mol, Belgium, OECD/NEA (1998).
- [51] K. Kinoshita, M. Kurata, and T. Inoue, “Estimation of material balance in pyrometallurgical partitioning process of transuranic elements from high-level liquid waste”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **37**, 1, 75 (2000).
- [52] M. Kurata, Y. Sakamura, “Thermodynamic assessment of actinide–Cd or Bi systems”, *J. Nucl. Sci. Technol., Supplement 3 (Proc. Actinide 2001)*, 607 (2002).
- [53] K. Kinoshita, T. Inoue, S. P. Fusselman, R. L. Gay, C. L. Krueger, T. S. Storvick, and N. Takahashi, “Separation of TRUS from rare earth elements by multistage extraction in LiCl–KCl/Bi System”, *Proc. GLOBAL 1997*,. October 5-10, **2**, Yokohama, Japan, 820 (1997).
- [54] K. Kinoshita, T. Inoue, S. P. Fusselman, D. L. Grimmer, J. J. Roy, R. L. Gay, C. L. Krueger, C. R. Nabelek, and T. S. Storvick, “Electrorefining experiments to recover uranium with a cadmium–lithium anode and their theoretical evaluation”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **36**, 3, 288 (1999).
- [55] K. Uozumi, K. Kinoshita, T. Inoue, S. P. Fusselman, D. L. Grimmer, J. J. Roy, T. S. Storvick, C. L. Krueger, and C. R. Nabelek, “Pyrometallurgical partitioning of uranium and transuranic elements from rare earth elements by electrorefining and reductive extraction”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **38**, 1, 36 (2001).
- [56] J. Uhliř, “Progress in R&D on pyrochemical partitioning technology in the Czech Republic”, *Proc. 12th Information Exchange Meeting on Partitioning and Transmutation 2012*, September 24-27, Prague, Czech Republic, OECD/NEA, 46 (2013).
- [57] 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—その現状と将来の見通し—”, 日本原子力学会 (1995).
- [58] L. Buiron, B. Fontaine, and M. Pelletier, “Transmutation abilities of a 3600 MWth SFR core”, *Proc. GLOBAL 2011*, December 11-16, Makuhari, Japan, 357351 (2011).
- [59] 高野秀機, “高レベル廃棄物処分としての加速器駆動核変換技術の現状と展望”, *RST ニュース*, **35**, 2 (2003).
- [60] 分離核変換工学専門委員会, “総説分離変換工学”, 日本原子力学会, (2004).
- [61] IAEA, “Implications of partitioning and transmutation in radioactive waste management”, *Technical Report Series No. 430*, Vienna, Austria (2004).
- [62] 日本原子力委員会, “分離変換技術に関する研究開発の現状と今後の進め方”, 平成 21 年 4 月 (2009).
-

- 
- [63] 井上 正, 倉田正輝, 坂村義治, 土方孝敏, 木下賢介, 魚住浩一, 加藤徹也, “超ウラン元素の乾式分離技術の開発—分離プロセスの改良と実証—”, 電力中央研究所総合報告, T57 (1998).
- [64] K. Uozumi, M. Iizuka, M. Kurata, T. Inoue, T. Koyama, M. Ougier, R. Malmbeck, and J.-P. Glatz, “Demonstration of pyropartitioning process to recover TRUs from genuine high-level liquid waste”, *Proc. GLOBAL 2009*, September 6-11, Paris, France, 9086 (2009).
- [65] M. Kurata, K. Kinoshita, T. Hijikata, and T. Inoue, “Conversion of simulated high-level liquid waste to chloride for the pretreatment of pyrometallurgical partitioning process”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **37**, 682 (2000).
- [66] T. Hijikata, M. Kurata, and T. Inoue, “Low temperature chlorination of lanthanide oxide by using molybdenum chloride”, *CIMTEC 2000, Mass and Charge Transport in Inorganic Materials*, Lido di Jesolo, Venice, Italy 1395 (2000).
- [67] OECD/NEA, “Pyrochemical separations in nuclear applications”, A Status Report, No. 5427 (2004).
- [68] Y. I. Chang, “The integral fast reactor”, *Nucl. Technol.*, **88**, 129 (1989).
- [69] C. E. Stevenson, “The EBR-II fuel cycle story”, La Grange Park, IL, American Nuclear Society (1987).
- [70] K. M. Goff, R. W. Benedict, K. L. Howen, G. M. Teske, and T. A. Johnson, “Pyrochemical treatment of spent nuclear fuel”, *Proc. GLOBAL 2005*, October 9-13, Tsukuba, Japan, 364 (2005).
- [71] R. W. Benedict, C. Solbrig, B. Westphal, T. A. Johnson, S. X. Li, K. Marsden, and K. M. Goff, “Pyroprocessing progress at Idaho National Laboratory”, *Proc. GLOBAL 2007*, September 9-13, Boise, USA, 741 (2007).
- [72] K. M. Goff and M. F. Simpson, “Dry processing of used nuclear fuel”, *Proc. GLOBAL 2009*, September 6-11, Paris, France, 9516 (2009).
- [73] M. Simpson, “Developments of spent nuclear fuel pyroprocessing technology at Idaho National Laboratory”, INL/EXT-12-25124 (2012).
- [74] National Research Council, “Electrometallurgical techniques for DOE spent fuel treatment: final report”, National Academy Press, Washington DC (2000).
- [75] 小山正史, 尾形孝成, “変化する将来に柔軟に対応するリサイクルオプション乾式サイクル技術・金属燃料 FBR”, シリーズ解説 21, 日本原子力学会誌, **52**, 28 (2010).
- [76] T. Inoue, “Actinide recycling by pyro-process with metal fuel FBR”, *Prog. Nucl. Energy*, **40**, 3-4. 547 (2002).
- [77] T. Koyama, Y. Sakamura, T. Ogata, and H. Kobayashi, “Pyroprocess and metal fuel development for closing actinide fuel cycle with reduced waste burden”, *Proc. GLOBAL 2009*, September 6-11, Paris, France, 9247 (2009).
- [78] T. Koyama, T. Ogata, M. Myochin, and Y. Arai, “Japanese programs in development of pyro-processing fuel cycle technology for sustainable energy
-

- supply with reduced burdens”, *Proc. GLOBAL 2011*, December 11-16, Makuhari, Japan, Pa-II-3 (2011).
- [79] T. Koyama, K. Kinoshita, T. Inoue, M. Ougier, J.-P. Glatz, and L. Koch, “Study of electrorefining of U–Pu–Zr alloy fuel”, *J. Nucl. Sci. Technol., Supplement 3 (Proc. Actinide 2001)*, 765 (2002).
- [80] T. Koyama, K. Kinoshita, T. Hijikata, T. Inoue, M. Ougier, R. Malmbeck, J.-P. Glatz, and L. Koch, “Demonstration of pyrometallurgical processing for metal fuel and HLW”, *Proc. GLOBAL 2001*, September 8-11, Paris, France, 170 (2001).
- [81] K. Kinoshita, T. Koyama, T. Inoue, M. Ougier, and J.-P. Glatz, “Separation of actinides from rare earth elements by means of molten salt electrorefining with anodic dissolution of U–Pu–Zr alloy fuel”, *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 619 (2005).
- [82] M. Kurata, T. Inoue, J. Serp, M. Ougier, and J.-P. Glatz, “Electrochemical reduction of MOX in LiCl”, *J. Nucl. Mater.*, **328**, 97 (2004).
- [83] M. Iizuka, T. Inoue, M. Ougier, and J. P. Glatz, “Electrochemical reduction of (U, Pu)O<sub>2</sub> in molten LiCl and CaCl<sub>2</sub> electrolytes”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **44**, 5, 801 (2007).
- [84] Y. Sakamura, T. Inoue, O. Shirai, T. Iwai, Y. Arai, and Y. Suzuki, “Studies on pyrochemical reprocessing for metallic and nitride fuels: behavior of transuranium elements in LiCl–KCl/liquid metal systems”, *Proc. GLOBAL 1999*, August 29-September 3, Jackson Hole, Idaho, USA (1999).
- [85] M. Iizuka, K. Uozumi, T. Inoue, T. Iwai, O. Shirai, and Y. Arai, “Behavior of plutonium and americium at liquid cadmium cathode in molten LiCl–KCl electrolyte”, *J. Nucl. Mater.*, **299**, 32 (2001).
- [86] O. Shirai, K. Uozumi, T. Iwai, and Y. Arai, “Recovery of U by electrolysis of UN in LiCl–KCl eutectic melts”, *J. Nucl. Sci. Technol., Supplement 3 (Proc of Actinide 2001)*, 745 (2002).
- [87] T. Kato, K. Uozumi, T. Inoue, O. Shirai, T. Iwai, and Y. Arai, “Recovery of plutonium and uranium into liquid cadmium cathodes at high current densities”, *Proc. GLOBAL2003*, November 16-20, New Orleans, USA, 1591 (2003).
- [88] K. Uozumi, M. Iizuka, T. Kato, T. Inoue, O. Shirai, T. Iwai, and Y. Arai, “Electrochemical behaviors of uranium and plutonium at simultaneous recoveries into liquid cadmium cathodes”, *J. Nucl. Mater.*, **325**, 2, 34 (2004).
- [89] O. Shirai, K. Uozumi, T. Iwai, and Y. Arai, “Electrode reaction of the Np<sup>3+</sup>/Np couple at liquid Cd and Bi electrode in LiCl–KCl eutectic melts”, *J. Appl. Electrochem.*, **34**, 32, (2004).
- [90] O. Shirai, T. Kato, T. Iwai, Y. Arai, and T. Yamashita, “Electrochemical behaviors of PuN and (U, Pu)N in LiCl–KCl eutectic melts”, *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 456 (2005).

- 
- [91] Y. Sakamura, T. Inoue, T. Iwai, and H. Moriyama, “Chlorination of  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$  and rare earth oxides using  $\text{ZrCl}_4$  in  $\text{LiCl-KCl}$  eutectic melt”, *J. Nucl. Mater.*, **340**, 39 (2005).
- [92] T. Kato, M. Iizuka, T. Inoue, T. Iwai, and Y. Arai, “Distillation of cadmium from uranium–plutonium–cadmium alloy”, *J. Nucl. Mater.*, **340**, 219 (2005).
- [93] T. Hijikata, T. Koyama, T. Usami, S. Kitawaki, T. Shinozaki, and T. Kobayashi, “Integrated experiments to demonstrate electrometallurgical pyroprocess of metal and oxide fuel”, *Proc. GLOBAL2003*, November 16-20, New Orleans, LA, USA, 763 (2003).
- [94] S. Kitawaki, T. Shinozaki, M. Fukushima, T. Hijikata, T. Usami, T. Koyama, “Recovery test of metal product from oxide fuel by electrometallurgical pyroprocess”, *Proc. GLOBAL2005*, October 9-13, Tsukuba, Japan, 395 (2005).
- [95] T. Koyama, T. Hijikata, T. Usami, T. Inoue, S. Kitawaki, T. Shinozaki, M. Fukushima, and M. Myochin, “Integrated experiments of electrometallurgical pyroprocessing using plutonium oxide”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **44**, 382 (2007).
- [96] S. Kitawaki, M. Fukushima, N. Yahagi, and M. Kurata, “Mass balance and separation factor of actinides through series process test on pyroprocess”, *Proc. Global 2007*, September 9-13, Boise, Idaho, USA, 165 (2007).
- [97] S. Kitawaki, T. Shinozaki, M. Fukushima, T. Usami, N. Yahagi, and M. Kurata, “Recovery of U–Pu alloy from MOX using a pyroprocess series”, *Nucl. Technol.*, **162**, 118 (2008).
- [98] M. Kurata, N. Yahagi, S. Kitawaki, A. Nakayoshi, and M. Fukushima, “Electrochemical reduction of MOX pellets in molten lithium chloride based on a practical operating condition”, *Nucl. Technol.*, **164**, 433 (2008).
- [99] M. Kurata, N. Yahagi, S. Kitawaki, A. Nakayoshi, and M. Fukushima, “Sequential electrolysis of U–Pu alloy containing a small amount of Am to recover U– and U–Pu–Am–products”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **46**, 2, 175 (2009).
- [100] M. Kurata, T. Murakami, S. Kitawaki, A. Nakayoshi, and M. Fukushima, “Sequential electrolysis in a  $\text{LiCl-KCl-(U, Pu, Am)Cl}_3$  molten salt bath, simulating practical operation conditions”, *Proc. NuMat2010*, ZKM, Karlsruhe, Germany (2010).
- [101] T. Murakami, Y. Sakamura, N. Akiyama, S. Kitawaki, A. Nakayoshi, and M. Fukushima, “Anodic behaviour of a metallic U–Pu–Zr alloy during electrorefining process”, *J. Nucl. Mater.*, **414**, 194 (2011).
- [102] T. Murakami, Y. Sakamura, N. Akiyama, S. Kitawaki, A. Nakayoshi, and M. Fukushima, “Electrochemical measurement of diffusion coefficient of U in liquid Cd”, *Proc. Molten Salt Chemistry and Technology MS9*, June 5-9, Trondheim, Norway (2011).
-



- 
- [103] USDOE, TOPS Task Force of the Nuclear Energy Research Advisory Committee (NERAC), “Technological opportunities to increase the proliferation resistance of global civilian nuclear power systems”, January (2001).
- [104] 日本原子力研究開発機構 次世代原子力システム研究開発部門 FBR 燃料サイクルユニット FBR サイクル総括ユニット “高速増殖炉サイクルの実用化戦略研究 フェーズII 技術検討書 (2)燃料サイクルシステム”, *JAEA-Research* 2006-043 (2006).
- [105] 高橋啓三, “再処理技術の誕生から現在に至るまでの解析および考察”, 日本原子力学会和文論文誌, **5**, 2, 152 (2006).
- [106] J. J. Laidler, “Advanced spent fuel processing technologies for the united states GNEP programs”, *Proc. 9th Information Exchange Meeting on Partitioning and Transmutation 2006*, September 25-29, Nimes, France, OECD/NEA, 156 (2006).
- [107] H. Lee, J. Hur, D. Ahn, I. Kim, and J. Lee, “Development of pyroprocessing technology at KAERI”, *Proc. GLOBAL2009*, September 6-11, Paris, France, 9144 (2009).
- [108] K. V. Govindan, P. R. Vasudeva, and R. Baldev, “Current status of the development of the fast reactor fuel cycle in India”, *Proc. GLOBAL2009*, September 6-11, Paris, France, 9547 (2009).
- [109] B. D. Craig and D. S. Anderson, “Handbooks of Corrosion Data” ASM International, Metals Park, OH (1983).
- [110] T. Koyama, M. Iizuka, Y. Shoji, R. Fujita, H. Tanaka, T. Kobayashi, and M. Tokiwai, “An experimental study of molten salt electrorefining of uranium using solid iron cathode and liquid cadmium cathode for development of pyrometallurgical reprocessing”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **34**, 384 (1997).
- [111] M. Iizuka, T. Koyama, N. Kondo, R. Fujita, and H. Tanaka, “Actinides recovery from molten salt/liquid metal system by electrochemical method”, *J. Nucl. Mater.*, **247**, 183 (1997).
- [112] I. J. Karassik, W. C. Krutzsch, W. H. Fraser, and J. P. Messina, “Pump handbook”, MacGraw-Hill Inc., New York (1976).
- [113] W. R. Huntley and M. D. Silverman, “System design description of forced-convection molten-salt corrosion loops MSR-FCL-3 and MSR-FCL-4”, *No. ORNL/TM-5540* (1976).
- [114] J. E. Pacheco, S. Shower, and W. J. Kolb, “Development of a molten-salt thermocline thermal storage system through plants”, *Proc. Solar Forum 2001*, April 21-25, Washington DC, USA (2001).
- [115] D. L. Barth, J. E. Pacheco, W. J. Kolb, and E. E. Rush, “Development of a high-temperature, long-shafted, molten-salt pump for power tower applications”, *J. Sol. Energy Eng.*, 124, 170 (2002).
- [116] E. E. Rush, J. M. Chavez, and C. W. Matthews, “An interim report on testing the molten salt pump and valve loops”, *SAND-89-2964* (1990).
-

- 
- [117] G. H. Egger and J. R. Schuster, “Solar molten salt heat transfer loop final report”, *GA-A-1573* (1981).
- [118] E. L. Carls, R. J. Blaskovitz, T. R. Johnson, and T. Ogata, “Tests of prototype salt stripper system for IFR fuel cycle”, *Proc. GLOBAL1993*, September 12-17, Seattle, USA (1993).
- [119] B. Hanson, P. Hopins, and N. Donaldson, “Pyrochemistry: a program for industrialization”, *Proc. GLOBAL2003*, November 16-20, New Orleans, USA (2003).
- [120] H. Hashimoto, K. Amagai, Y. Hosono, and M. Takahashi, “Evaluation of molten-salt flow rate measurement”, *Modern Techniques and Measurement in Fluid Flow*, Academic Press, 418 (1989).
- [121] H. Hashimoto, K. Anagai, H. Hiyama, and K. Yamamoto, “Design and performance of simplified test loop for molten-salt flow” *Proc. 7<sup>th</sup> Int. Symp. Molten Salts*, The Electrochem. Soc., 671 (1990).
- [122] 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).
- [123] 橋本弘之, 佐藤六郎, 檜山浩国, “垂直振動管による揚液効果に関する研究”, 日本機械学会論文集 B, **53**, 491, 2041 (1987).
- [124] 橋本弘之, 渡辺英夫, 庵原昭夫, 森山貴幸, 檜山浩国, 天谷啓児, “空気アクチュエータ駆動による高温融体用ポンプの試作”, 日本機械学会論文集 B, **60**, 579, 318 (1994).
- [125] 渡辺英夫, 橋本弘之, 片岡一成, 湯 白敏, “溶融塩振動ポンプの高温性能向上”, 日本機械学会論文集 B, **62**, 602, 3649 (1996).
- [126] T. Hijikata and M. Kurata, “Novel chlorination of zirconium dioxide at low temperature, *Electrochemistry*”, **77**, 702 (2009).
- [127] T. Hijikata, M. Sakata, H. Miyashiro, K. Kinoshita, T. Higashi, and T. Tamai, “Development of pyrometallurgical partitioning of actinides from high level radioactive waste using a reductive extraction step”, *Nucl. Technol.*, **115**, 114 (1996).
- [128] T. Hijikata, T. Koyama, T. Usami, S. Kitawaki, T. Shinozaki, and M. Fukushima, “Recovery of uranium and plutonium metals through cathode processing of electrodeposits from reduced oxide fuel anodes”, *The Royal Society of Chemistry ‘Recent Advances in Actinide Science’*, 650 (2006).
- [129] T. Hijikata and T. Koyama, “Development of high temperature molten salt transport technology for pyrometallurgical reprocessing”, *J. Power Energy Syst.*, **3**, 170 (2009).
- [130] T. Hijikata and T. Koyama, “Development of high temperature transport technologies for liquid cadmium in pyrometallurgical reprocessing”, *J. Eng. Gas Turbines Power*, **141**, 042902/1 (2009).
-



- [131] T. Hijikata and T. Koyama, “Development of high-temperature transport technologies of molten salt slurry in pyrometallurgical reprocessing”, *J. Power Energy Syst.*, **4**, 202 (2010).
- [132] T. Hijikata, T. Murakami, and T. Koyama, “Development of high-temperature transport technologies for liquid Cd cathode of pyro-reprocessing”, *Proc. FR 09*, December 7-11, Kyoto, Japan, (2009).

## 第2章 アクチノイド酸化物から塩化物への低温変換

## 2-1 背景：アクチノイド酸化物から塩化物への転換

使用済の酸化物核燃料を湿式再処理して U と Pu を取り出すと、長半減期核種の MA (Minor actinoid: Np, Am, Cm)を含む高レベル廃液が残る。現行の計画では、この廃液成分をホウ珪酸ガラスの固化体として深地層に廃棄処分することになっている。電中研では将来の技術として、高レベル廃液中の MA を熔融塩と液体金属を用いる乾式法で分離・回収し、高速増殖炉用の金属核燃料に混合して MA をより短半減期の核種に変換し、核燃料サイクル内に閉じ込めることを提案している[1]。

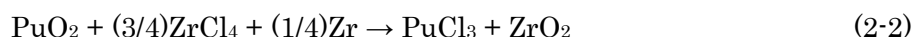
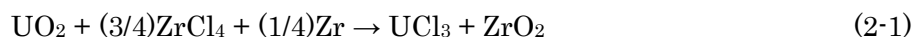
Fig. 1-9 に示した乾式分離プロセスでは、硝酸溶液である高レベル廃液を加熱して MA の酸化物にまず転換する（核燃料再処理の分野では、脱硝工程と呼ばれている）。塩化物熔融塩 (LiCl-KCl 系共晶塩) 中での還元・抽出工程へ移す前に、MA 酸化物を塩化物に変える必要があり（核燃料再処理の分野では、塩素化工程と呼ばれている）、塩素と炭素を用いる熔融塩中での塩化物転換がこれまで検討されてきた[2-3]。

高レベル廃液の脱硝で得られる MA の混合酸化物を模擬した固体試料を、973 K の熔融 LiCl-KCl 系共晶熔融塩中に入れ、そこに炭素チューブから Cl<sub>2</sub> ガスを吹き込めば、塩化物に転換できることが知られている[2]。しかし 973 K の高温では、蒸気圧の比較的高いモリブデン塩化物やジルコニウム塩化物などが蒸発するため、それらの回収も必要となる[2]。

また、高レベル実廃液から得た酸化物を対象とした ITU における試験でも、グラフアイトるつぼ内の熔融塩に脱硝酸化物を投入して 923 K の Cl<sub>2</sub> ガス雰囲気曝すことで、MA 塩化物に転換できた[3]。これらの報告から、炭素と Cl<sub>2</sub> を用いる熔融塩中での高温 (923~973 K) 反応によって、高レベル廃液からの脱硝酸化物を塩化物に転換できる（反応時間は 10~32 時間程度）ことが示された。

一方、高温の Cl<sub>2</sub> 雰囲気中における金属材料の腐食が懸念されている。Fig. 2-1 のように、mm・year<sup>-1</sup> 単位で表記した各種金属表面の後退速度は、Cl<sub>2</sub> 中で高温になるほど上昇する。許容上限の腐食速度は、容器（赤実線）で 0.76 mm・year<sup>-1</sup>、配管系（赤点線）で 0.50 mm・year<sup>-1</sup> とされているため[4]、高耐食性の Ni 系材料を使用した装置内において 773 K 以下で塩化物転換することが要求される。

MA 塩化物への転換法として、これとは別の化学反応も利用できる。たとえば四塩化ジルコニウム(ZrCl<sub>4</sub>)との以下の反応を利用して、773 K の LiCl-KCl 共晶系熔融塩中で二酸化ウラン(UO<sub>2</sub>)や二酸化プルトニウム(PuO<sub>2</sub>)を塩化物に転換した報告例がある[5]。



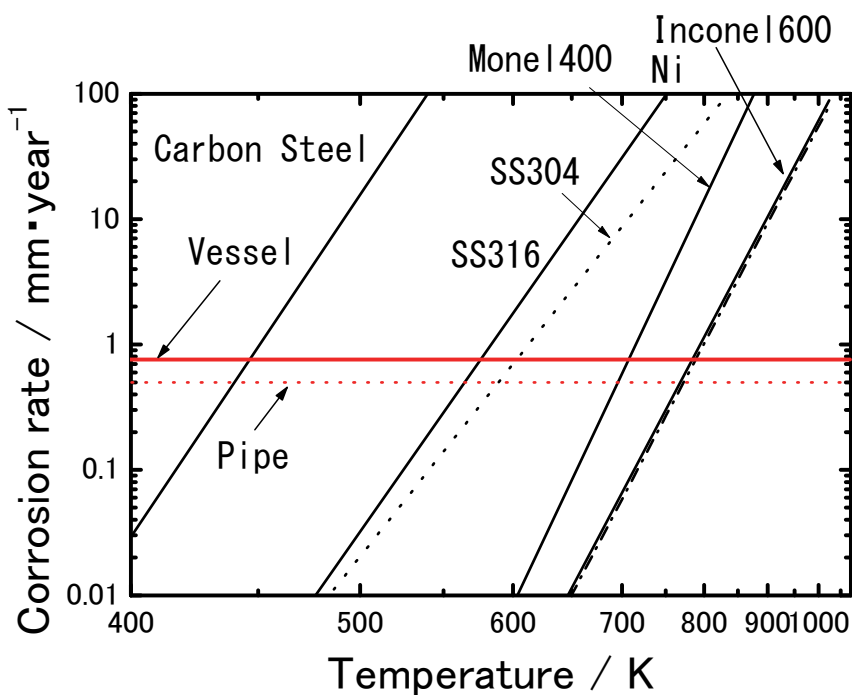


Fig. 2-1 Corrosion rate of various metals in chlorine gas. Data taken from [4].

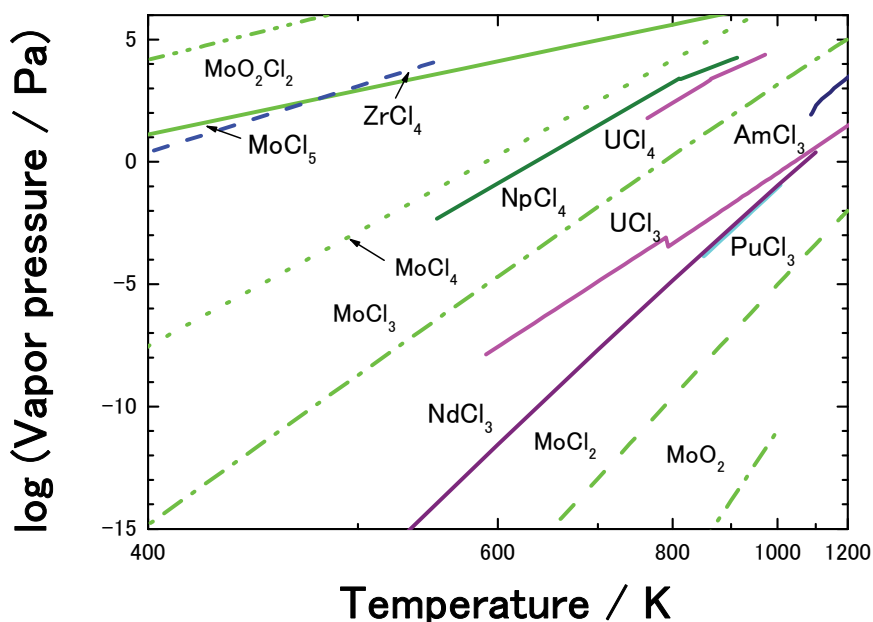


Fig. 2-2 Vapor pressures of various Mo-O-Cl compounds compared with actinoid chlorides . Data taken from [6-9].

しかしこの反応では、 $ZrCl_4$  から副生する二酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )と主生成物であるアクチノイド塩化物との分離が容易ではない。Fig. 2-2 に関する化合物群の蒸気圧曲線[6-9]

を示すが、 $ZrCl_4$  とほぼ同等の蒸気圧をもつ五塩化モリブデン( $MoCl_5$ )も、塩化物転換剤としての利用が見込める。さらに、モリブデンオキシクロライド( $MoO_2Cl_2$ )が副生する反応条件を確立できれば、その蒸気圧がアクチノイド塩化物より高いため、蒸留法で主生成物・副生成物を容易に分離できる。以上のことから、 $MoCl_5$  を用いる MA 酸化物から塩化物への転換を検討した。

本研究では、転換対象酸化物を模擬する物質として、アクチノイド酸化物より反応の進行が困難な  $ZrO_2$  をあえて選び、 $MoCl_5$  との反応でこれを  $ZrCl_4$  に転換する過程を調べた。さらに、反応後における目的塩化物の単離にも注目して、 $PuCl_3$  と同程度の蒸気圧をもつ塩化ネオジム( $NdCl_3$ )が主生成物となる反応系を選び、生成系に混入する Mo 副生物の揮発除去について検討した[10]。

## 2-2 塩化物への転換反応に関する熱力学的検討

まず予備的調査として、 $MoCl_5$  を利用した各酸化物の塩化物転換反応や副生 Mo 種を  $MoCl_5$  に再生する化学反応に対して、標準ギブズ自由エネルギー変化  $\Delta G$  を検討した。各化学種の標準生成ギブズ自由エネルギーをもとに、熱力学データベース Malt-2 [11] で算出された各化学反応の 500 K での  $\Delta G_{500}^\circ$  を、Table 2-1~2-5 にまとめた。これらの値から反応進行の可能性を判定した。

**Table 2-1 Standard Gibbs free energy changes of various reactions in the  $UO_2$ - $MoCl_5$  system at 500 K. Data taken from [11].**

| No.  | Reactions   | $\Delta G_{500}^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|------|---|--|
| U-1  | $UO_2[s] + (2/5)MoCl_5[l] = UOCl_2[s] + (1/5)MoO_2[s] + (1/5)MoO_3[s]$      | -32.5  |
| U-2  | $UO_2[s] + (2/5)MoCl_5[g] = UOCl_2[s] + (1/5)MoO_2[s] + (1/5)MoO_3[s]$      | -40.5  |
| U-3  | $UO_2[s] + (1/2)MoCl_5[l] = UOCl_2[s] + (1/5)MoO_2[s] + (1/4)MoO_2Cl_2[g]$  | -42.0  |
| U-4  | $UO_2[s] + (1/2)MoCl_5[g] = UOCl_2[s] + (1/5)MoO_2[s] + (1/4)MoO_2Cl_2[g]$  | -52.0  |
| U-5  | $UO_2[s] + MoCl_5[l] = UOCl_2[s] + (1/2)MoCl_4[s] + (1/2)MoO_2Cl_2[g]$      | -61.3  |
| U-6  | $UO_2[s] + MoCl_5[g] = UOCl_2[s] + (1/2)MoCl_4[s] + (1/2)MoO_2Cl_2[g]$      | -81.4  |
| U-7  | $UOCl_2[s] + (2/5)MoCl_5[l] = UCl_4[s] + (1/5)MoO_2[s] + (1/5)MoO_3[s]$     | -7.3   |
| U-8  | $UOCl_2[s] + (2/5)MoCl_5[g] = UCl_4[s] + (1/5)MoO_2[s] + (1/5)MoO_3[s]$     | -1.3   |
| U-9  | $UOCl_2[s] + (1/2)MoCl_5[l] = UCl_4[s] + (1/4)MoO_2[s] + (1/4)MoO_2Cl_2[g]$ | -10.8  |
| U-10 | $UOCl_2[s] + (1/2)MoCl_5[g] = UCl_4[s] + (1/4)MoO_2[s] + (1/4)MoO_2Cl_2[g]$ | -20.8  |
| U-11 | $UOCl_2[s] + MoCl_5[l] = UCl_4[s] + (1/2)MoCl_4[s] + (1/2)MoO_2Cl_2[g]$     | -30.1  |
| U-12 | $UOCl_2[s] + MoCl_5[g] = UCl_4[s] + (1/2)MoCl_4[s] + (1/2)MoO_2Cl_2[g]$     | -50.1  |
| U-13 | $UO_2[s] + (4/5)MoCl_5[l] = UCl_4[s] + (2/5)MoO_2[s] + (2/5)MoO_3[s]$       | -33.8  |
| U-14 | $UO_2[s] + (4/5)MoCl_5[g] = UCl_4[s] + (2/5)MoO_2[s] + (2/5)MoO_3[s]$       | -49.8  |
| U-15 | $UO_2[s] + MoCl_5[l] = UCl_4[s] + (1/2)MoO_2[s] + (1/2)MoO_2Cl_2[g]$        | -52.7  |
| U-16 | $UO_2[s] + MoCl_5[g] = UCl_4[s] + (1/2)MoO_2[s] + (1/2)MoO_2Cl_2[g]$        | -72.8  |
| U-17 | $UO_2[s] + 2MoCl_5[l] = UCl_4[s] + MoCl_4[s] + MoO_2Cl_2[g]$                | -91.4  |
| U-18 | $UO_2[s] + 2MoCl_5[g] = UCl_4[s] + MoCl_4[s] + MoO_2Cl_2[g]$                | -131.5   |

[s]: solid state, [l]: liquid state, [g]: gas state

**Table 2-2 Standard Gibbs free energy changes of various reactions in the  $\text{NpO}_2\text{-MoCl}_5$  system at 500 K. Data taken from [11].**

| No.   | Reactions  | $\Delta G_{500}^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|-------|--|--|
| Np-1  | $\text{NpO}_2[\text{s}] + (2/5)\text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{NpOCl}_2[\text{s}] + (1/5)\text{MoO}_2[\text{s}] + (1/5)\text{MoO}_3[\text{s}]$             | -48.8  |
| Np-2  | $\text{NpO}_2[\text{s}] + (2/5)\text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{NpOCl}_2[\text{s}] + (1/5)\text{MoO}_2[\text{s}] + (1/5)\text{MoO}_3[\text{s}]$             | -56.8  |
| Np-3  | $\text{NpO}_2[\text{s}] + (1/2)\text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{NpOCl}_2[\text{s}] + (1/5)\text{MoO}_2[\text{s}] + (1/4)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$  | -58.3  |
| Np-4  | $\text{NpO}_2[\text{s}] + (1/2)\text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{NpOCl}_2[\text{s}] + (1/5)\text{MoO}_2[\text{s}] + (1/4)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$  | -68.3  |
| Np-5  | $\text{NpO}_2[\text{s}] + \text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{NpOCl}_2[\text{s}] + (1/2)\text{MoCl}_4[\text{s}] + (1/2)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$      | -77.6  |
| Np-6  | $\text{NpO}_2[\text{s}] + \text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{NpOCl}_2[\text{s}] + (1/2)\text{MoCl}_4[\text{s}] + (1/2)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$      | -97.7  |
| Np-7  | $\text{NpOCl}_2[\text{s}] + (2/5)\text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{NpCl}_4[\text{s}] + (1/5)\text{MoO}_2[\text{s}] + (1/5)\text{MoO}_3[\text{s}]$            | -6.0   |
| Np-8  | $\text{NpOCl}_2[\text{s}] + (2/5)\text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{NpCl}_4[\text{s}] + (1/5)\text{MoO}_2[\text{s}] + (1/5)\text{MoO}_3[\text{s}]$            | -14.0  |
| Np-9  | $\text{NpOCl}_2[\text{s}] + (1/2)\text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{NpCl}_4[\text{s}] + (1/4)\text{MoO}_2[\text{s}] + (1/4)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$ | -15.4  |
| Np-10 | $\text{NpOCl}_2[\text{s}] + (1/2)\text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{NpCl}_4[\text{s}] + (1/4)\text{MoO}_2[\text{s}] + (1/4)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$ | -25.4  |
| Np-11 | $\text{NpOCl}_2[\text{s}] + \text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{NpCl}_4[\text{s}] + (1/2)\text{MoCl}_4[\text{s}] + (1/2)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$     | -34.7  |
| Np-12 | $\text{NpOCl}_2[\text{s}] + \text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{NpCl}_4[\text{s}] + (1/2)\text{MoCl}_4[\text{s}] + (1/2)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$     | -54.8  |
| Np-13 | $\text{NpO}_2[\text{s}] + \text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{NpCl}_3[\text{s}] + \text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$   | -62.9  |
| Np-14 | $\text{NpO}_2[\text{s}] + \text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{NpCl}_3[\text{s}] + \text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$   | -83.0  |
| Np-15 | $\text{NpO}_2[\text{s}] + (4/5)\text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{NpCl}_4[\text{s}] + (2/5)\text{MoO}_2[\text{s}] + (2/5)\text{MoO}_3[\text{s}]$              | -54.8  |
| Np-16 | $\text{NpO}_2[\text{s}] + (4/5)\text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{NpCl}_4[\text{s}] + (2/5)\text{MoO}_2[\text{s}] + (2/5)\text{MoO}_3[\text{s}]$              | -70.8  |
| Np-17 | $\text{NpO}_2[\text{s}] + \text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{NpCl}_4[\text{s}] + (1/2)\text{MoO}_2[\text{s}] + (1/2)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$        | -73.7  |
| Np-18 | $\text{NpO}_2[\text{s}] + \text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{NpCl}_4[\text{s}] + (1/2)\text{MoO}_2[\text{s}] + (1/2)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$        | -93.7  |
| Np-19 | $\text{NpO}_2[\text{s}] + 2\text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{NpCl}_4[\text{s}] + \text{MoCl}_4[\text{s}] + \text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$                | -112.4   |
| Np-20 | $\text{NpO}_2[\text{s}] + 2\text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{NpCl}_4[\text{s}] + \text{MoCl}_4[\text{s}] + \text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$                | -152.5   |

[s]: solid state, [l]: liquid state, [g]: gas state

**Table 2-3 Standard Gibbs free energy changes of various reactions in the  $\text{PuO}_2\text{-MoCl}_5$  system at 500 K. Data taken from [11].**

| No.   | Reactions   | $\Delta G_{500}^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|-------|---|--|
| Pu-1  | $\text{PuO}_2[\text{s}] + (1/3)\text{MoCl}_3[\text{l}] = \text{PuOCl}[\text{s}] + (1/3)\text{MoO}_3[\text{s}]$  | -5.9   |
| Pu-2  | $\text{PuO}_2[\text{s}] + (1/3)\text{MoCl}_3[\text{g}] = \text{PuOCl}[\text{s}] + (1/3)\text{MoO}_3[\text{s}]$  | -49.7  |
| Pu-3  | $\text{PuO}_3[\text{s}] + (1/2)\text{MoCl}_4[\text{l}] = \text{PuOCl}[\text{s}] + (1/2)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$   | +2.1   |
| Pu-4  | $\text{PuO}_2[\text{s}] + (1/2)\text{MoCl}_4[\text{g}] = \text{PuOCl}[\text{s}] + (1/2)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$   | -13.6  |
| Pu-5  | $\text{PuOCl}[\text{s}] + (2/5)\text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{PuCl}_3[\text{s}] + (1/5)\text{MoO}_2[\text{s}] + (1/5)\text{MoO}_3[\text{s}]$                           | -78.4  |
| Pu-6  | $\text{PuOCl}[\text{s}] + (2/5)\text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{PuCl}_3[\text{s}] + (1/5)\text{MoO}_2[\text{s}] + (1/5)\text{MoO}_3[\text{s}]$                           | -86.4  |
| Pu-7  | $\text{PuOCl}[\text{s}] + (1/2)\text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{PuCl}_3[\text{s}] + (1/4)\text{MoO}_2[\text{s}] + (1/4)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$                | -87.9  |
| Pu-8  | $\text{PuOCl}[\text{s}] + (1/2)\text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{PuCl}_3[\text{s}] + (1/4)\text{MoO}_2[\text{s}] + (1/4)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$                | -97.9  |
| Pu-9  | $\text{PuOCl}[\text{s}] + \text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{PuCl}_3[\text{s}] + (1/2)\text{MoCl}_4[\text{s}] + (1/2)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$                    | -107.2   |
| Pu-10 | $\text{PuOCl}[\text{s}] + \text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{PuCl}_3[\text{s}] + (1/2)\text{MoCl}_4[\text{s}] + (1/2)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$                    | -127.3   |
| Pu-11 | $(1/2)\text{Pu}_2\text{O}_3[\text{s}] + (3/5)\text{MoCl}_5[\text{s}] = \text{PuCl}_3[\text{s}] + (3/10)\text{MoO}_2[\text{s}] + (3/10)\text{MoIO}_3[\text{s}]$          | -201.4   |
| Pu-12 | $(1/2)\text{Pu}_2\text{O}_3[\text{s}] + (3/5)\text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{PuCl}_3[\text{s}] + (3/10)\text{MoO}_2[\text{s}] + (3/10)\text{MoIO}_3[\text{s}]$          | -213.4   |
| Pu-13 | $(1/2)\text{Pu}_2\text{O}_3[\text{s}] + (3/4)\text{MoCl}_5[\text{s}] = \text{PuCl}_3[\text{s}] + (3/8)\text{MoO}_2[\text{s}] + (3/8)\text{MoIO}_2\text{Cl}_2[\text{s}]$ | -215.6   |
| Pu-14 | $(1/2)\text{Pu}_2\text{O}_3[\text{s}] + (3/4)\text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{PuCl}_3[\text{s}] + (3/8)\text{MoO}_2[\text{s}] + (3/8)\text{MoIO}_2\text{Cl}_2[\text{s}]$ | -230.6   |
| Pu-15 | $(1/2)\text{Pu}_2\text{O}_3[\text{s}] + (3/2)\text{MoCl}_5[\text{s}] = \text{PuCl}_3[\text{s}] + (3/4)\text{MoCl}_4[\text{s}] + (3/4)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$ | -244.6   |
| Pu-16 | $(1/2)\text{Pu}_2\text{O}_3[\text{s}] + (3/2)\text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{PuCl}_3[\text{s}] + (3/4)\text{MoCl}_4[\text{s}] + (3/4)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$ | -274.7   |
| Pu-17 | $\text{PuO}_2[\text{s}] + \text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{PuCl}_3[\text{s}] + \text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$  | -105.1   |
| Pu-18 | $\text{PuO}_2[\text{s}] + \text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{PuCl}_3[\text{s}] + \text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$  | -125.2   |

[s]: solid state, [l]: liquid state, [g]: gas state

(1)  $\text{UO}_2$ - $\text{MoCl}_5$ 系での化学反応

$\text{MoCl}_5$  と  $\text{UO}_2$  間の反応としては、U-1~U-18 が想定される。 $\text{UOCl}_2$  が生成する U-1~U-6 の部分的塩化物化反応およびそれにつづく U-7~U-12 の  $\text{UCl}_4$  までの塩化物化反応の  $\Delta G_{500^\circ}$  はすべて負で、二段階での塩化物転換も熱力学的には 500 K で進行可能である。 $\text{UO}_2$  から  $\text{UCl}_4$  が直接生成する U-13~U-18 いずれの反応も  $\Delta G_{500^\circ} < 0$  となるが、U-18 の反応が自由エネルギー的にもっとも有利である。U-13~U-16 の反応副生物に含まれる  $\text{MoO}_2$  の分離は容易でないため、 $\text{MoCl}_4$  への反応 (U-17 と U-18) を選択することが望ましいと判断された。この場合の副生成物である  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  や  $\text{MoCl}_4$  は、 $\text{UCl}_4$  より蒸気圧が高いので蒸留で分離できる。

(2)  $\text{NpO}_2$ - $\text{MoCl}_5$ 系での化学反応

$\text{MoCl}_5$  と  $\text{NpO}_2$  間の反応としては、Np-1~Np-20 が想定される。 $\text{UO}_2$  の場合と同様に、Np-1~Np-6 の部分的塩化物化と Np-7~Np-12 で  $\text{NpOCl}_2$  から  $\text{NpCl}_4$  が生成する反応の  $\Delta G_{500^\circ}$  はすべて負であり、二段階で  $\text{NpCl}_4$  に転換することも可能と判断される。一方、四塩化ネプツニウム ( $\text{NpCl}_4$ ) を直接生成する Np-15~Np-20 の反応や、三塩化ネプツニウム ( $\text{NpCl}_3$ ) を直接生成する Np-13~Np-14 の反応も  $\Delta G_{500^\circ} < 0$  負となり、Np-20 の反応で  $\Delta G_{500^\circ}$  の減少が最多となった。分離困難な  $\text{MoO}_2$  が副生する Np-15~Np-18 の反応を避け、 $\text{MoCl}_4$  への反応 (Np-19~Np-20) や  $\text{MoCl}_3$  への反応 (Np-13~Np-14) を選択することが望ましいと判断された。この場合の副生成物である  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  や  $\text{MoCl}_4$  は、 $\text{NpCl}_4$  より蒸気圧が高いので蒸留で分離できる。

(3)  $\text{PuO}_2$ - $\text{MoCl}_5$ 系および  $(1/2)\text{Pu}_2\text{O}_3$ - $\text{MoCl}_5$ 系での化学反応

$\text{MoCl}_3$ 、 $\text{MoCl}_4$  または  $\text{MoCl}_5$  を用いるプルトニウム酸化物 ( $(1/2)\text{Pu}_2\text{O}_3$  および  $\text{PuO}_2$ ) の塩化物転換反応に関しては、Pu-1~Pu-18 の反応が想定される。 $\text{PuOCl}$  までの部分塩化物化は  $\text{MoCl}_3$  や  $\text{MoCl}_4$  でも可能で (Pu-1~Pu-2, Pu-4)、その後  $\text{MoCl}_5$  を用いて  $\text{PuCl}_3$  までの二段階塩化物転換がこの場合も可能と判断される。一方、 $\text{MoCl}_5$  を用いる  $(1/2)\text{Pu}_2\text{O}_3$  から  $\text{PuCl}_3$  への直接転換 (Pu-11~Pu-16) や  $\text{PuO}_2$  から  $\text{PuCl}_3$  への直接転換 (Pu-17~Pu-18) も可能で、前者では Pu-16 後者では Pu-18 の  $\Delta G_{500^\circ}$  減少が著しい。 $\text{PuCl}_3$  よりも蒸気圧が高く分離容易な  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  や  $\text{MoCl}_4$  が副生物となるよう、Pu-15~Pu-18 の反応を選択すべきである。

(4)  $\text{ZrO}_2$ - $\text{MoCl}_5$  模擬系での化学反応

$\text{ZrCl}_4$  を用いて  $\text{UO}_2$  や  $\text{PuO}_2$  の酸化物を塩化物に転換する際、 $\text{ZrO}_2$  が生成する [5]。したがって、Zr-O 間の親和力はアクチノイド-O 間の親和力より大きい。そこで、 $\text{MoCl}_5$  を用いる酸化物から塩化物への転換反応の検討にあたって、アクチノイド酸化物より O を引き抜きにくい  $\text{ZrO}_2$  を模擬物質に選んだ。

$\text{MoCl}_5$  と  $\text{ZrO}_2$  間には、Zr-1~Zr-10 の反応が想定される。このうち Zr-1, Zr-5, Zr-7 の反応はこの温度で進行しない。これら以外の反応では  $\Delta G_{500^\circ} < 0$  となるが、熱力学的には

Zr-10 の選択が望まれた。また、主生成物と分離しにくい  $\text{MoO}_2$  や  $\text{MoO}_3$  が副生する反応は選択できない。

**Table 2-4 Standard Gibbs free energy changes of various reactions in the  $\text{ZrO}_2$ - $\text{MoCl}_5$  system at 500 K. Data taken from [11].**

| No.   | Reactions  | $\Delta G_{500}^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|-------|--|--|
| Zr-1  | $\text{ZrO}_2[\text{s}] + (4/5)\text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{ZrCl}_4[\text{s}] + (2/5)\text{MoO}_2[\text{s}] + (2/5)\text{MoO}_3[\text{s}]$        | +14.7  |
| Zr-2  | $\text{ZrO}_2[\text{s}] + (4/5)\text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{ZrCl}_4[\text{s}] + (2/5)\text{MoO}_2[\text{s}] + (2/5)\text{MoO}_3[\text{s}]$        | -1.3   |
| Zr-3  | $\text{ZrO}_2[\text{s}] + \text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{ZrCl}_4[\text{s}] + (1/2)\text{MoO}_2[\text{s}] + (1/2)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$  | -4.2   |
| Zr-4  | $\text{ZrO}_2[\text{s}] + \text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{ZrCl}_4[\text{s}] + (1/2)\text{MoO}_2[\text{s}] + (1/2)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$  | -24.3  |
| Zr-5  | $\text{ZrO}_2[\text{s}] + (4/3)\text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{ZrCl}_4[\text{s}] + (1/3)\text{MoCl}_2[\text{s}] + \text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$ | +4.7   |
| Zr-6  | $\text{ZrO}_2[\text{s}] + (4/3)\text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{ZrCl}_4[\text{s}] + (1/3)\text{MoCl}_2[\text{s}] + \text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$ | -22.0  |
| Zr-7  | $\text{ZrO}_2[\text{s}] + (3/2)\text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{ZrCl}_4[\text{s}] + (1/2)\text{MoCl}_3[\text{s}] + \text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$ | +2.5   |
| Zr-8  | $\text{ZrO}_2[\text{s}] + (3/2)\text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{ZrCl}_4[\text{s}] + (1/2)\text{MoCl}_3[\text{s}] + \text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$ | -24.7  |
| Zr-9  | $\text{ZrO}_2[\text{s}] + 2\text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{ZrCl}_4[\text{s}] + \text{MoCl}_4[\text{s}] + \text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$          | -42.9  |
| Zr-10 | $\text{ZrO}_2[\text{s}] + 2\text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{ZrCl}_4[\text{s}] + \text{MoCl}_4[\text{s}] + \text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$          | -83.0  |

[s]: solid state, [l]: liquid state, [g]: gas state

(5) モリブデン副生成物から  $\text{MoCl}_5$  への再生反応

**Table 2-5 Standard Gibbs free energy changes (at 500 K) for the  $\text{MoCl}_5$  reforming reactions from possible byproducts upon chloride conversion. Data taken from [11].**

| No.  | Reactions   | $\Delta G_{500}^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|------|---|--|
| R-1  | $\text{MoCl}_2[\text{s}] + (3/2)\text{Cl}_2[\text{g}] = \text{MoCl}_5[\text{l}]$  | -144.6   |
| R-2  | $\text{MoCl}_2[\text{s}] + (3/2)\text{Cl}_2[\text{g}] = \text{MoCl}_5[\text{g}]$  | -124.5   |
| R-3  | $\text{MoCl}_3[\text{s}] + \text{Cl}_2[\text{g}] = \text{MoCl}_5[\text{l}]$   | -91.8  |
| R-4  | $\text{MoCl}_3[\text{s}] + \text{Cl}_2[\text{g}] = \text{MoCl}_5[\text{g}]$   | -71.8  |
| R-5  | $\text{MoCl}_4[\text{s}] + (1/2)\text{Cl}_2[\text{g}] = \text{MoCl}_5[\text{l}]$  | -0.6   |
| R-6  | $\text{MoCl}_4[\text{s}] + (1/2)\text{Cl}_2[\text{g}] = \text{MoCl}_5[\text{g}]$  | +19.5  |
| R-7  | $\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}] + \text{C}[\text{s}] + (3/2)\text{Cl}_2[\text{g}] = \text{MoCl}_5[\text{l}] + \text{CO}_2[\text{g}]$ | -256.3   |
| R-8  | $\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}] + \text{C}[\text{s}] + (3/2)\text{Cl}_2[\text{g}] = \text{MoCl}_5[\text{g}] + \text{CO}_2[\text{g}]$ | -157.8   |
| R-9  | $\text{MoO}_2[\text{s}] + \text{C}[\text{s}] + (5/2)\text{Cl}_2[\text{g}] = \text{MoCl}_5[\text{l}] + \text{CO}_2[\text{g}]$            | -177.8   |
| R-10 | $\text{MoO}_2[\text{s}] + \text{C}[\text{s}] + (5/2)\text{Cl}_2[\text{g}] = \text{MoCl}_5[\text{g}] + \text{CO}_2[\text{g}]$            | -236.3   |
| R-11 | $\text{MoO}_3[\text{s}] + (3/2)\text{C}[\text{s}] + (5/2)\text{Cl}_2[\text{g}] = \text{MoCl}_5[\text{l}] + (3/2)\text{CO}_2[\text{g}]$  | -222.4   |
| R-12 | $\text{MoO}_3[\text{s}] + (3/2)\text{C}[\text{s}] + (5/2)\text{Cl}_2[\text{g}] = \text{MoCl}_5[\text{g}] + (3/2)\text{CO}_2[\text{g}]$  | -313.6   |

[s]: solid state, [l]: liquid state, [g]: gas state

上記(1)~(4)での検討から、 $\text{MoCl}_5$  によるアクチノイド酸化物から塩化物への転換反応での副生成物として  $\text{MoCl}_2$ 、 $\text{MoCl}_3$ 、 $\text{MoCl}_4$ 、 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{MoO}_2$  および  $\text{MoO}_3$  が想定される。炭素や  $\text{Cl}_2$  ガスを利用してこれらを  $\text{MoCl}_5$  に再生する反応として、R-1~R-12 が考えられるが、R-6 の例外を除いて  $\Delta G_{500}^\circ < 0$  となり、自発的な進行が期待できる。 $\text{MoCl}_2$  からの再生反応は、 $\text{MoCl}_3$  や  $\text{MoCl}_4$  からの再生に比べて熱力学的に有利である。また、 $\text{C} + \text{Cl}_2$  を用いてオキシ塩化物  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  を  $\text{MoCl}_5$  に再生することも、 $\text{MoO}_2$  や  $\text{MoO}_3$  の酸化物を  $\text{MoCl}_5$



に再生することも可能である。以上の結果、アクチノイド酸化物の塩化物転換で予想されるいずれの Mo 生成物も、MoCl<sub>5</sub> に再生可能と熱力学的には判断された。

### 2-3 ZrO<sub>2</sub> から ZrCl<sub>4</sub> への転換反応に関する報告例

ジルコニウムの精錬と関連して、ZrO<sub>2</sub> から ZrCl<sub>4</sub> への転換反応は広く研究され、エネルギーコストや装置コストの低減を図るため、低温での反応速度向上がおもに注目された[12]。炭素などの還元剤共存下で ZrO<sub>2</sub> を ZrCl<sub>4</sub> に転換する反応の速度論的研究をはじめ[13-14]、ZrO<sub>2</sub> [12-15]やジルコン(ZrSiO<sub>2</sub>) [16-17]から ZrCl<sub>4</sub> への転換反応が、各種還元剤（炭素、CO、CCl<sub>4</sub> など）の共存下で検討された。

ZrO<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> 系の直接反応を十分な反応速度で進行させるには、1000 K 以上の高温が必要とされている[13-14]。塩化物への転換温度を下げるには、炭素を利用し、金属酸化物-炭素間の固体接触を向上させることが有効とされている[13]。また、Cl<sub>2</sub> に代わる塩素源として CCl<sub>4</sub> を利用する反応は、650 K 以下でも進行することが報告されている[12]。

### 2-4 MoCl<sub>5</sub> を用いる ZrO<sub>2</sub> から ZrCl<sub>4</sub> への転換反応

#### 2-4-1 実験方法: MoCl<sub>5</sub> を用いる ZrO<sub>2</sub> から ZrCl<sub>4</sub> への転換反応

##### 2-4-1-1 用いた試薬と試料の調製

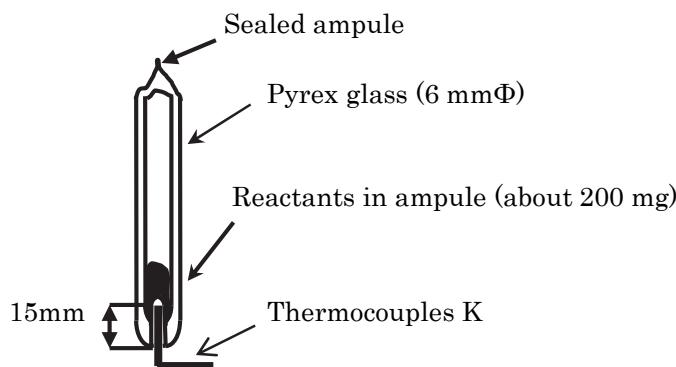
MoCl<sub>5</sub> と ZrO<sub>2</sub> の粉末はレアメタリック社から購入した。MoCl<sub>5</sub> の純度は 99 % 以上、ZrO<sub>2</sub> の純度は 99.9 % 以上が保証された。水分濃度 2 ppm 以下かつ酸素濃度 2 ppm 以下に保ったアルゴンガス雰囲気（以下、アルゴン雰囲気）中において、ZrO<sub>2</sub> 粉末を 573 K で約 5 時間加熱・脱水した。一方、ZrO<sub>2</sub> の焼結体として、YSZ（5 wt% イットリア (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 安定化ジルコニア）の球（直径 1.5 mm）をニッカト社から購入した。X 線回折分析の比較試料として、モリブデンオキシクロライド (MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) をアルドリッチ社から購入した。

すべての反応実験は、MoCl<sub>5</sub> と ZrO<sub>2</sub> の混合粉末 200~300 mg をパイレックス管内に真空封入してから行った。MoCl<sub>5</sub> の潮解性が高いため、試薬粉末の混合や充填はすべてアルゴン雰囲気中で行った。MoCl<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> の反応物モル比  $R_F$  を次式で定義する。

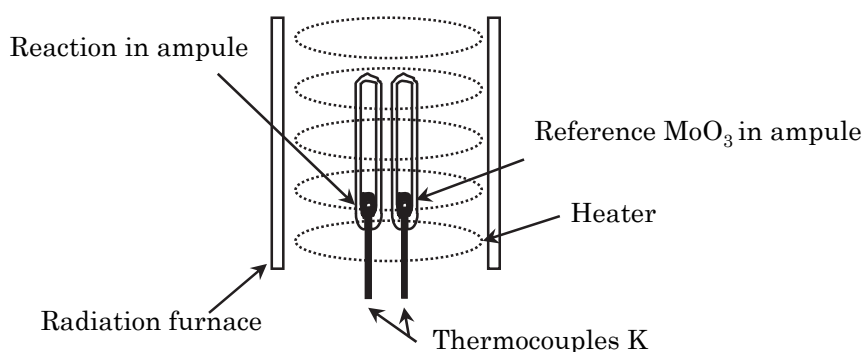
$$R_F = \frac{\text{moles of MoCl}_5}{\text{moles of ZrO}_2} \quad (2-3)$$

##### 2-4-1-2 示差熱分析による反応開始温度の検討

示差熱分析(DTA)に用いた装置の概要を Fig. 2-3 に示す。参照物質は三酸化モリブデン (MoO<sub>3</sub>) とした。反応試料を封入したパイレックス管および参照物質を封入したパイレックス管を Fig. 2-3(b) の輻射式電気炉内に置いた。このとき、各ガラス封管の底部にくぼみを設け、そこに熱電対（呼称 K）の先端を挿入した (Fig. 2-3(a) 参照)。室温と 673 K 間の加熱・冷却サイクルを 2 回繰り返す、反応試料と参照物質間の温度差を測定した。昇降温の速度は 2 K・min<sup>-1</sup> に設定した。



(a) Cross-section of reaction ampoule



(b) Two ampoules in DTA furnace

**Fig. 2-3 Differential thermal analysis for the  $ZrO_2$ - $MoCl_5$  system (reference substance:  $MoO_3$ ) [18 by permission].**

2-4-1-3 定温反応実験

$MoCl_5/ZrO_2$  の反応物モル比  $R_F$  を 0.2~4.0 に設定し、468~781 K 間の一定温度に保った電気炉内で反応させた。また、 $ZrO_2$  の単位面積当たりの反応速度を評価するため、 $ZrO_2$  粉末の代わりに焼結  $ZrO_2$  球 (厳密には YSZ の焼結球) を対象酸化物とする実験も行った。このときには、焼結球 2~3 個とともに  $R_F = 3$  程度に相当する量の  $MoCl_5$  粉末をガラス管に封入した。一連の定温反応の実験条件を Table 2-6 にまとめた。

**Table 2-6 Various reaction conditions for the  $ZrO_2$ - $MoCl_5$  system [18 by permission].**

| Run   | Form of $ZrO_2$ | $MoCl_5/ZrO_2$ molar ratio $R_F$              | Reaction temp. (K) | Reaction time (h)                 |
|-------|-----------------|---|--------------------|-----------------------------------|
| ZC-1  | Powder          | 0.2, 0.5, 1.5, 2.5, 5.3                       | 468                | 91                                |
| ZC-2  | Powder          | 0.2, 0.4, 0.6, 1.2, 2.3, 2.8, 4.1             | 571                | 17                                |
| ZC-3  | Powder          | 0.1, 0.5, 0.6, 2.0, 2.6, 3.7                  | 685                | 21                                |
| ZC-4  | Powder          | 0.05, 0.15, 0.3, 0.4, 1.0, 1.1, 1.9, 3.0, 3.5 | 781                | 20                                |
| ZC-5  | Powder          | 2.6   | 473                | 0.5, 1.0, 2.0, 7.7, 91            |
| ZC-6  | Powder          | 2.6   | 561                | 0.5, 2.2, 3.9, 7.8, 24            |
| ZC-7  | Powder          | 2.6   | 668                | 0.5, 1.0, 4.0, 7.6, 24            |
| ZC-8  | Powder          | 2.6   | 773                | 0.5, 1.0, 2.0, 4.2, 7.8, 24, 32   |
| ZC-9  | Sphere          | 2.3 - 3.0                                     | 640                | 0.3, 4.0, 7.8, 8.0, 16.4          |
| ZC-10 | Sphere          | 2.8 - 2.9                                     | 674                | 2.0, 2.5, 3.7, 6.3, 7.8           |
| ZC-11 | Sphere          | 2.5 - 3.1                                     | 723                | 0.3, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 3.6, 5.0 |

## 2-4-1-4 X線粉末回折による反応生成物の同定

反応生成物を X 線回折装置（リガク社製、RINT-2500V）で調べた。定温反応後の試料を封入管から X 線分析ホルダーへアルゴン雰囲気中で移し、ホルダーごとポリエチレンフィルムでカバーすることによって、試料の潮解を防止した。また一部の実験では、封入管の下部を 760 K に加熱しながら上部の冷却を 7 時間続け、蒸気圧の高い生成物を蒸留でアンプル上部に分離・回収したのち、同様に X 線回折で調べた。実測された回折ピーク群から、JCPDS (Joint Committee of the Powder Diffraction Standard) データをもとに物質同定した。

## 2-4-1-5 反応生成物の定量分析

上述したように、この反応後の試料中には未反応物も含めて  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZrCl}_4$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoCl}_2$ 、 $\text{MoCl}_3$ 、 $\text{MoCl}_4$ 、 $\text{MoCl}_5$ 、 $\text{MoOCl}_3$ 、 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  の混在が予想される。このうち  $\text{MoOCl}_3$  は、熱力学データベース (Malt-2) に収録されていないが、モリブデンオキシ塩化物の一種として報告されている[6]。

定温反応後の試料を Fig. 2-4 に示す手順で定量分析した。一連のモリブデン化合物はすべて水溶性のため分別困難であるが、ジルコニウムについては、 $\text{ZrO}_2$  が水に難溶なのに対して  $\text{ZrCl}_4$  は水溶性のため、水溶液中で  $\text{ZrCl}_4$  を定量分析できる。したがって、 $\text{ZrO}_2$  から  $\text{ZrCl}_4$  への転換効率も決定できる。

そこで、反応後の試料を封入管から取り出し、質量測定してから、純水中に投入した。これを  $0.45 \mu\text{m}$  のフィルタで固液分離し、ろ過液には硝酸を加えて  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$  溶液とした。一方、フィルタ上の溶解残渣に硝酸を滴下して一部を溶解させ、同様にフィルタでろ過したのち  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$  溶液とした。硝酸でも溶解しなかったフィルタ上の残渣を乾燥後、質量を測定して未反応  $\text{ZrO}_2$  量とした。さらに、第一ろ過液および第二ろ過液に含まれる Zr を ICP-発光分析装置（島津製、ICP-1000）でそれぞれ定量した。生成系から検出された全 Zr 量は、封管中に入れた  $\text{ZrO}_2$  反応物の量とおおむねつりあった（しかし一部の实验では、アンプル溶封点より吸引ポンプ側に反応試薬が残ったため、生成系/反応系での Zr 物質質量比が 60~80 %程度まで低下した）。

このため、 $\text{ZrO}_2$  反応物量ではなく生成系で検出された全 Zr 量をベースとして、 $\text{ZrO}_2$  から  $\text{ZrCl}_4$  への転換率  $\alpha$  を次式のように算出した。

$$\alpha_{\text{Zr}} \text{ (molar fraction)} = \frac{\text{Zr (water soluble)}}{\text{Zr (water soluble)} + \text{Zr (acid soluble)} + \text{Zr (residue)}} \quad (2-4)$$

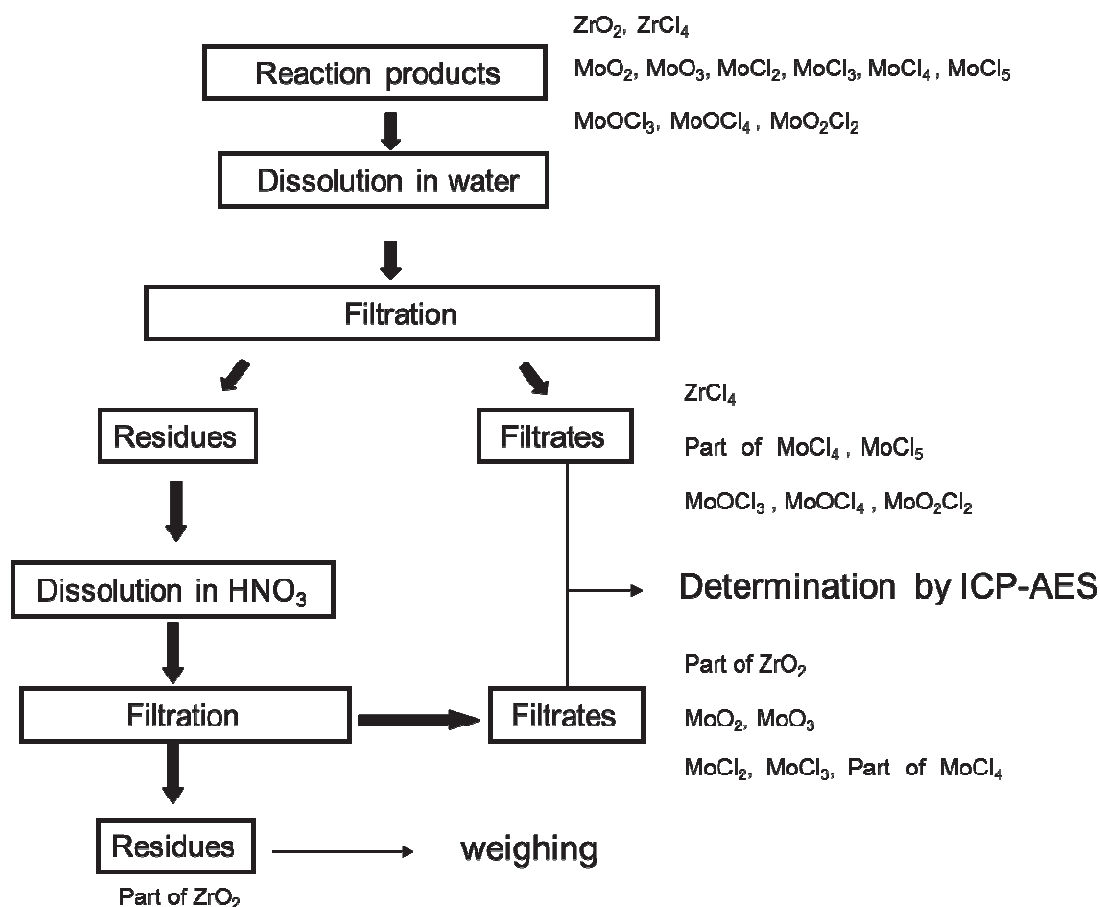


Fig. 2-4 Flow-chart of quantitative analysis for the reaction products ( $ZrO_2$ - $MoCl_5$  system) [18 by permission].

2-4-2 実験結果および考察： $MoCl_5$ を用いる  $ZrO_2$  から  $ZrCl_4$  への転換反応

2-4-2-1 反応開始温度に関する検討

Fig. 2-5(a)のように、塩化物転換剤に使用した  $MoCl_5$  (m.p. 463 K [19])を単独で示差熱分析すると、融解に伴う吸熱ピークが 470 K 付近から認められた。一方、混合比  $R_F = 1.1$  の反応物の DTA 曲線(Fig. 2-5(b))では、 $MoCl_5$  融解の吸熱が同様に現れたのち、500 K 付近から発熱が開始された。これらの吸熱・発熱は同じ試料を 2 回目に昇温した場合には認められないことから、1 回目の昇温過程で不可逆的な変化が起こると判断される。1 回目昇温時の 500 K 付近からの発熱は、 $MoCl_5$  と  $ZrO_2$  間の反応熱と推定され、Table 2-5 中で  $\Delta G_{500}^\circ < 0$  を与えた反応 (Zr-2、Zr-3、Zr-4、Zr-6、Zr-8、Zr-9、Zr-10) が予想された。以上の結果から、 $MoCl_5$  と  $ZrO_2$  間の反応は、約 500 K で始まることがわかった。

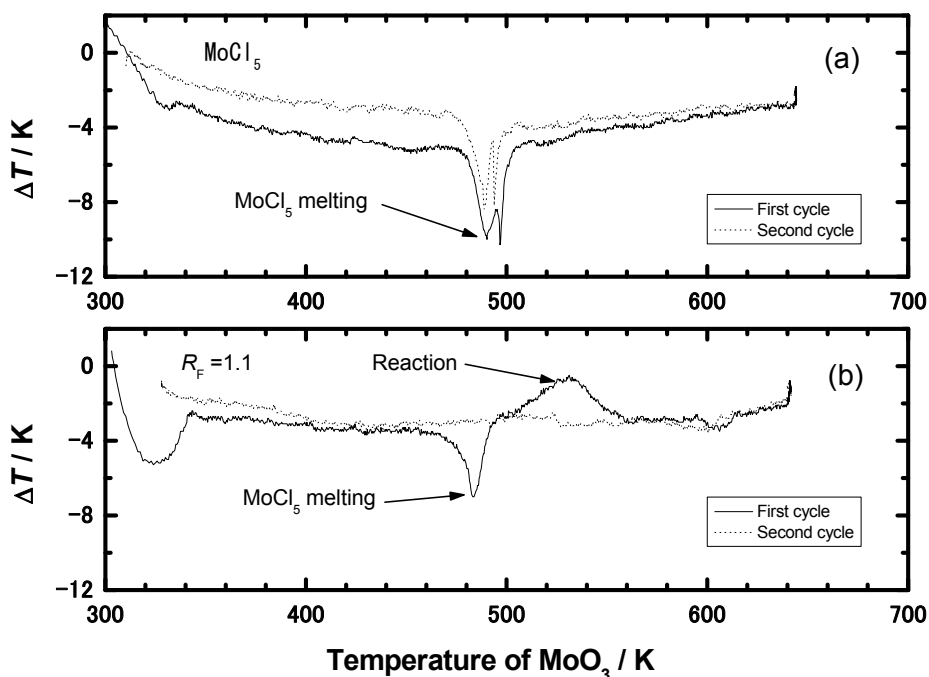


Fig. 2-5 DTA curves for (a)  $\text{MoCl}_5$  and (b)  $\text{MoCl}_5$ - $\text{ZrO}_2$  mixture ( $R_r = 1.1$ ) [18 by permission].

#### 2-4-2-2 反応生成物の特定

反応物、生成物 ( $R_r = 1.1$  の混合物を 781 K、20 h 反応後)、さらにこの生成物を蒸留 (760 K、7 h) 後に残った物質の X 線回折図を、Fig. 2-6 に比較した。ここには  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  試薬の回折図(a)も加えた。生成物の回折図(c)では、 $\text{MoCl}_5$  の消失とともに、 $\text{MoCl}_4$  と  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  の生成が確認できる。一方、(c)でははっきり確認できないが、生成物から揮発した成分(d)は、 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  と  $\text{ZrCl}_4$  が主体であった。これらの結果から、 $\text{MoCl}_5$  を用いる  $\text{ZrO}_2$  から  $\text{ZrCl}_4$  への転換反応(781 K)では、 $\text{MoCl}_4$ 、 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{ZrCl}_4$  が生成すると判断された。

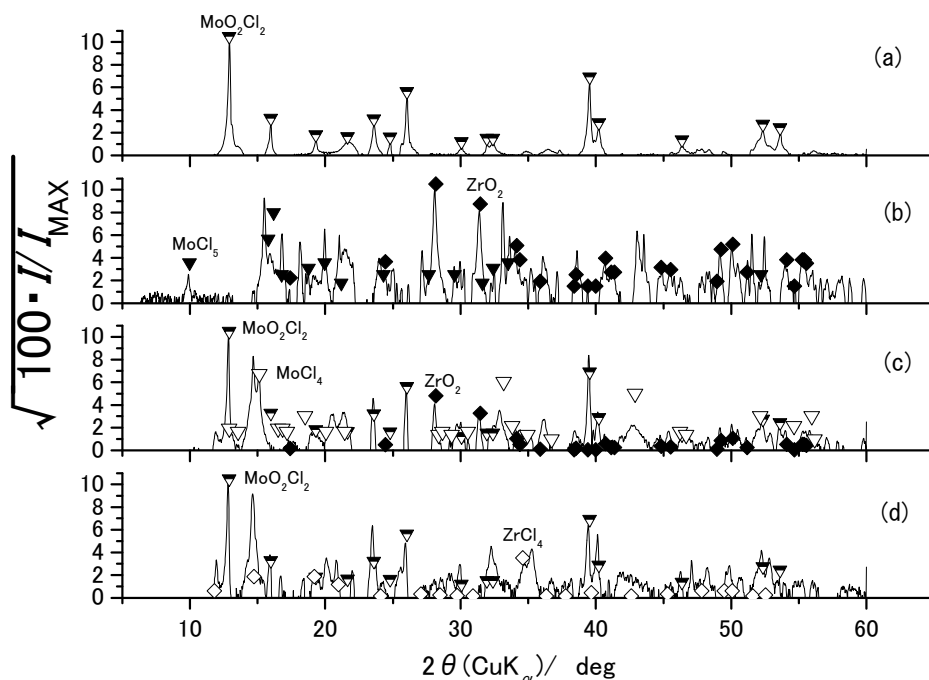


Fig. 2-6 XRD patterns of (a) reagent  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , (b) reactant mixture ( $R_F = 1$ ), (c) reaction products after 20 h at 781 K, and (d) the volatile products after distilled at 750 K for 7 h 18 [by permission]. The maximum intensity of each XRD pattern is denoted by  $I_{\text{MAX}}$ .

生成物の定量分析結果をもとに算出した  $\text{ZrO}_2$  から  $\text{ZrCl}_4$  への転換率  $\alpha$  を Fig. 2-7 に示す。これらのデータは Table 2-6 中 ZC-1~ZC-4 の反応条件下で得られたもので、図の横軸は  $\text{MoCl}_5/\text{ZrO}_2$  混合比  $R_F$  とした。 $R_F$  の上昇にしたがい  $\text{ZrO}_2$  から  $\text{ZrCl}_4$  への転換率  $\alpha$  も増加するが、 $R_F = 2$  以上では  $\alpha = 1$  の完全転換が実現された。また、この関係は 468~781 K の範囲で反応温度に依存しなかった。 $\text{MoCl}_5$ [l] が 543 K で蒸発する[19]ことを考慮すると、 $\text{ZrO}_2$  と反応するのが  $\text{MoCl}_5$ [l] でも  $\text{MoCl}_5$ [g] でも同じ転換率を与えることが示唆された。

そこで、 $\text{ZrO}_2$  と  $\text{MoCl}_5$  との反応を、あらたに式 2-5~2-11 のように記述した。

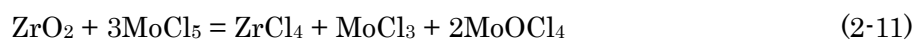
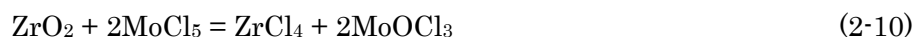
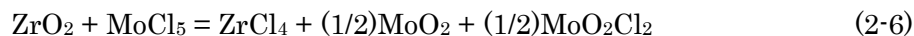


Fig.2-7 において  $R_F = 2$  以上の反応物混合比で  $\alpha = 1$  の完全転換が達成された結果は、反応式 2-9 または 2-10 を支持する。一方、生成物の X 線回折で  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  の生成が確認されたことから、ここでの反応式としては式 2-9 が妥当と考えられた。

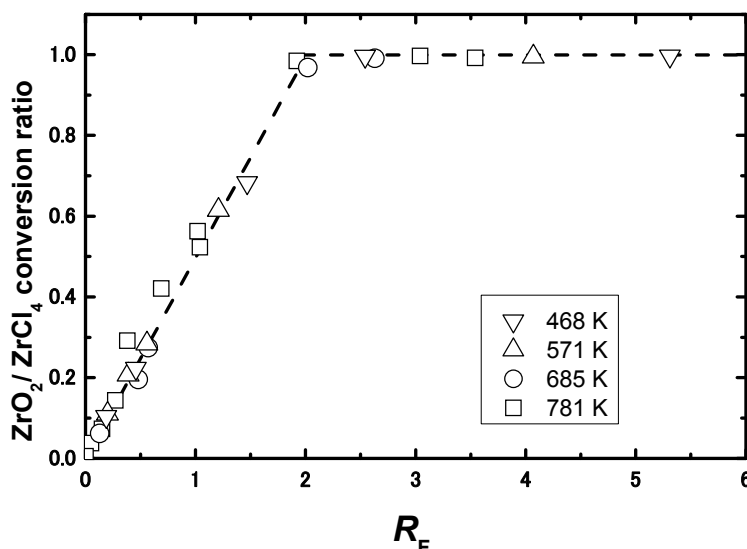


Fig. 2-7 Relationship between the starting  $\text{MoCl}_5/\text{ZrO}_2$  ratio  $R_F$  and the conversion ratio  $\alpha$  of  $\text{ZrO}_2$  to  $\text{ZrCl}_4$  at various reaction temperatures [18 by permission].

#### 2-4-2-3 反応速度の温度依存性

$\text{MoCl}_5/\text{ZrO}_2$  反応物モル比  $R_F = 2.6$  一定の条件下において、 $\text{ZrO}_2$  から  $\text{ZrCl}_4$  への転換率の経時的上昇を種々の反応温度で比較し、Fig. 2-8 に示した。 $\text{ZrCl}_4$  への完全転換  $\alpha = 1$  までに要する反応時間は 473 K で約 100 h、668 K では約 0.5 h となった。 $\text{MoCl}_5$  の沸点 543 K [19] をまたぐ温度区間で見られた反応速度の温度変化は、単なる活性化ばかりではなく、 $\text{MoCl}_5[\text{g}]$  と  $\text{ZrO}_2$  との反応が  $\text{MoCl}_5[\text{l}]$  と  $\text{ZrO}_2$  との反応よりも速いことを示唆した。また、 $\text{C} + \text{Cl}_2$  を用いた  $\text{ZrO}_2$  の塩化物転換反応よりも  $\text{MoCl}_5[\text{g}]$  と  $\text{ZrO}_2$  との反応が極めて速く、668 K では温度が安定する時間等の実験条件の制約により 0.5 h 以下での実験は困難であった。

$\text{ZrO}_2[\text{s}] - \text{C}[\text{s}]$  のような固体間接触を必要としない  $\text{CCl}_4$  を用いる  $\text{ZrO}_2$  から  $\text{ZrCl}_4$  への転換反応の場合、固相内での拡散が反応速度を支配し、650~675 K の温度範囲では Jander の式に従うことが報告されている [12]。Jander の式 2-12 は、反応物粒子を球とみなし、その内部へ向かう拡散が律速する場合の反応速度式である [20]。

$$\left(1 - (1 - X)^{1/3}\right)^2 = kt \quad (2-12)$$

$X$ : 反応時間  $t$  における反応物のモル分率

$k$ : 反応速度定数 (時間<sup>-1</sup>)



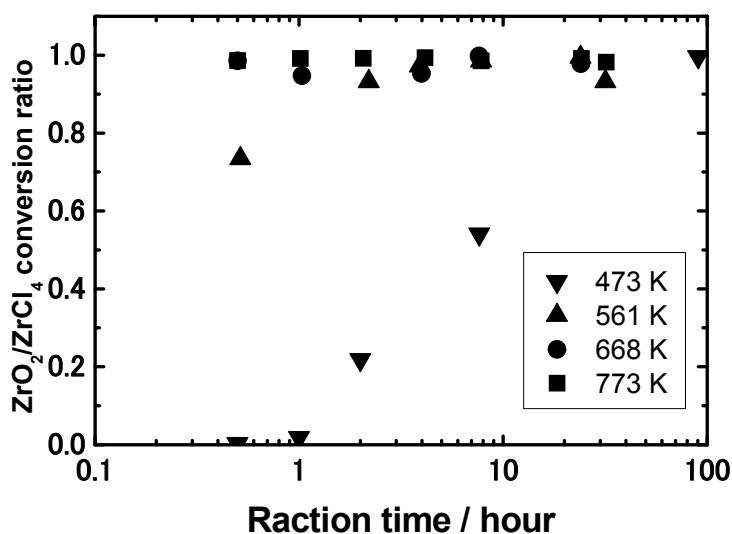


Fig. 2-8 Producing of  $\text{ZrO}_2$  conversion to  $\text{ZrCl}_4$  with the reaction time at various temperatures ( $R_p = 2.6$ ) [18 by permission].

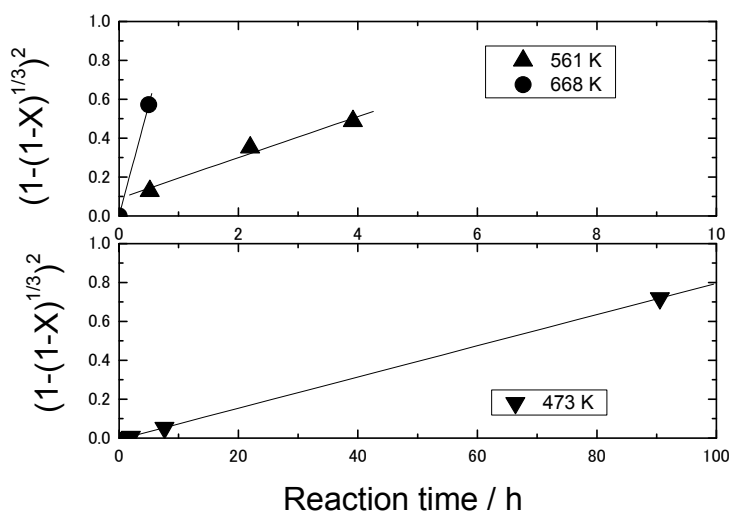


Fig. 2-9 Kinetic Jander's plots at various reaction temperatures ( $R_p = 2.6$ ) [18 by permission].

そこで、本実験で得た反応速度論的データを Fig. 2-9 に Jander プロットしたが、反応温度 473 K については原点を通る直線関係を満たし、561~668 K の反応温度についてはデータの点数が少ないものの原点を通る直線関係が成立すると判断した。この結果から、 $\text{ZrCl}_4$  への転換反応の律速過程は、 $\text{ZrO}_2$  反応物粒子の表面から内部へ向かう球面拡散と推論された。

さらに、Fig. 2-9 の直線の傾きから各反応温度での速度定数  $k$  を算出し、Fig. 2-10 に Arrhenius プロットした。3つのプロットは一直線に並び、その傾きから反応の活性化エネルギーを計算したところ、 $67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。

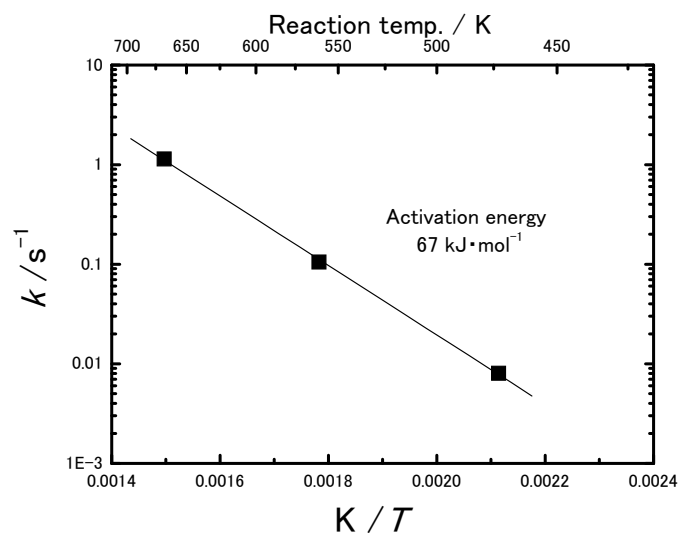


Fig. 2-10 Arrhenius plots for the heterogeneous rate constant determined from Jander's equation ( $R_F = 2.6$ ) [18 by permission].

2-4-2-4 他の塩化物転換反応との比較

ZrO<sub>2</sub> から ZrCl<sub>4</sub> へのいくつかの転換反応について、活性化エネルギーなどを Table 2-7 に比較した。本研究で対象とした MoCl<sub>5</sub> を用いる反応の活性化エネルギーは、CCl<sub>4</sub> を用いる同反応温度域での反応や、C + Cl<sub>2</sub> を用いる反応に比べて小さいことがわかる。また、MoCl<sub>5</sub> を用いる反応は、他の反応に比べもっとも低温で進行することもわかる。

Table 2-7 Comparison of proposed conversion reactions of ZrO<sub>2</sub> to ZrCl<sub>4</sub> [18 by permission].

| Reactions  | ZrO <sub>2</sub> reactant | Reagents            | Kinetic equation           | Reaction temp. (K) | Activation energy (kJ · mol <sup>-1</sup> ) | Ref.      |
|--|---------------------------|---------------------|----------------------------|--------------------|---|-----------|
| ZrO <sub>2</sub> + C + Cl <sub>2</sub> =                                 | Powder                    | C + Cl <sub>2</sub> | $kt = 1 - (1-X)^{1/3}$     | 943-1103           | 231   | [15]      |
| ZrCl <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub>                                      | Powder                    | C + Cl <sub>2</sub> | $kt = \ln(1-X)$            | 1400-1700          | 93  | [14]      |
| ZrO <sub>2</sub> + CCl <sub>4</sub> =                                    | Powder                    | CCl <sub>4</sub>    | $kt = (1 - (1-X)^{1/3})^2$ | 650-675            | 278   | [12]      |
| ZrCl <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub>                                      |                           |                     | $kt = 1 - (1-X)^{1/3}$     | 700-750            | 154   | [12]      |
|  |                           |                     | $kt = X$                   | 775-825            | 54  | [12]      |
| ZrO <sub>2</sub> + MoCl <sub>5</sub> =                                   | Powder                    | MoCl <sub>5</sub>   | $kt = (1 - (1-X)^{1/3})^2$ | 473-668            | 67  | This work |
| ZrCl <sub>4</sub> + MoCl <sub>4</sub> + MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                           |                     |                            |                    |   |           |

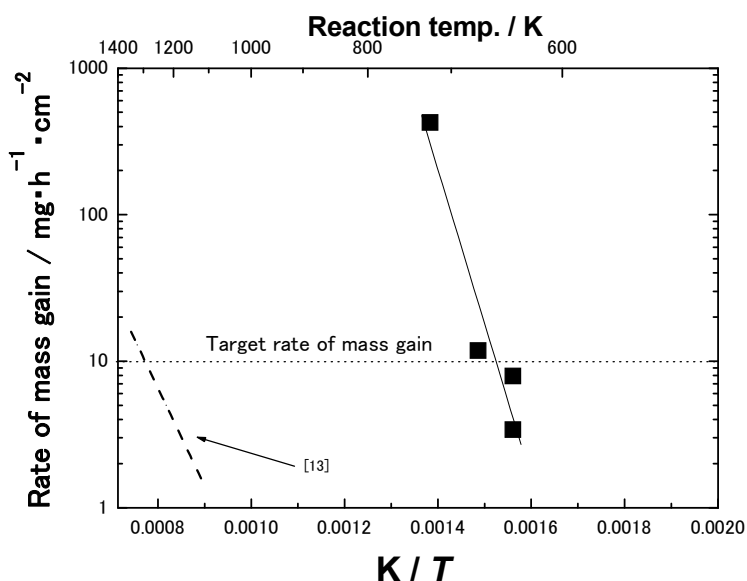


Fig. 2-11 The mass gain rates upon  $ZrCl_4$  conversion of  $ZrO_2$  spheres at high temperatures. Broken; with  $C + Cl_2$  (325 mesh)[13], Solid; this work with  $MoCl_5$ [18 by permission].

さらに、焼結  $ZrO_2$  (YSZ で模擬) 球体と  $MoCl_5$  間の反応実験 (Table 2-6 中の ZC-9～ZC-11) の結果を、焼結  $ZrO_2$  球体と  $C + Cl_2$  間での反応報告例[13]と比較、検討した。ここでは、単位  $ZrO_2$  表面積あたりの反応速度を  $ZrO_2/ZrCl_4$  変換時の質量増加速度に換算し、Fig. 2-11 に比較した。この速度の目標を  $10 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  に設定すると、 $C + Cl_2$  との反応では 1300 K 程度の高温が要求されるのに対して、 $MoCl_5$  との反応ではずっと低い約 700 K であった。したがって、 $MoCl_5$  による塩化物転換反応は、 $ZrO_2[s]-C[s]$  のような固体間接触を必要としないため、速度論的優位性をもつ。

#### 2-4-3 まとめ : $MoCl_5$ を用いる $ZrO_2$ から $ZrCl_4$ への転換反応

$MoCl_5$  を用いる  $ZrO_2$  から  $ZrCl_4$  への転換反応に関して、以下の結論を得た。

- (1) この反応は 500 K 付近から始まり、668 K では約 30 分間で  $ZrO_2$  粉末を  $ZrCl_4$  に全面転換できた。
- (2)  $ZrCl_4$  への全面転換には、 $MoCl_5/ZrO_2$  の反応物モル比として 2 以上が必要である。転換反応は、主として次式で表せる。



- (3) 反応速度の時間依存性は、反応物固体表面から内部へ向かう球面拡散を律速とした Jander の式にしたがい、活性化エネルギーは  $67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  と決定された。 $MoCl_5[l]$  または  $MoCl_5[g]$  が  $ZrO_2[s]$  に作用するこの反応は、固体反応物間の接触が要求されないため、比較的低温でも実用的な反応速度が期待できた。

以上により、 $\text{MoCl}_5$ を用いる  $\text{ZrO}_2$ から  $\text{ZrCl}_4$ への転換反応は、従来より低温度域において平衡論的要件と速度論的要件をともに満足することがわかった。

## 2-5 $\text{MoCl}_5$ を用いる $(1/2)\text{Nd}_2\text{O}_3$ から $\text{NdCl}_3$ への転換反応および Mo 副生成物の除去

### 2-5-1 実験方法: $\text{MoCl}_5$ を用いる $(1/2)\text{Nd}_2\text{O}_3$ から $\text{NdCl}_3$ への転換反応および Mo 副生成物の除去

#### 2-5-1-1 用いた試薬と試料の調製

$\text{MoCl}_5$ と  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ の粉末は、レアメタリック社から購入した。 $\text{MoCl}_5$ の純度は99%以上、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ の純度は99.9%以上が保証された。 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 粉末は、酸素濃度と水分濃度が2 ppm以下のアルゴン雰囲気中で約5時間加熱(573 K)・脱水してから用いた。すべての実験は、所定比の  $\text{MoCl}_5$ と  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ の混合粉末(計200~300 mg)をパイレックス管内に真空封入して行った。 $\text{MoCl}_5$ の潮解性が高いため、試薬粉末の混合や充填はすべてアルゴン雰囲気中で行った。 $\text{MoCl}_5/\text{Nd}_2\text{O}_3$ の反応物モル比  $R_F$ を次式で定義した。

$$R_F = \frac{\text{moles of MoCl}_5}{\text{moles of Nd}_2\text{O}_3} \quad (2-13)$$

#### 2-5-1-2 反応熱の示差測定、高温反応および反応生成物の分析

$\text{ZrO}_2$ を対象酸化物とした前述の2-4-1-2および2-4-1-3とまったく同様に、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ に対しても一連の実験を行った。封管内での示差熱分析(DTA)、高温反応、反応生成物の同定と分離定量のいずれについても、同じ実験手法で行った。主生成物の  $\text{NdCl}_3$ に混入した揮発性 Mo 副生成物の除去は Fig.2-12 に示す蒸留装置で行ったが、その詳細は後述する。

Fig.2-13に示すように、この場合の生成系には未反応物も含めて  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NdOCl}$ 、 $\text{NdCl}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoCl}_2$ 、 $\text{MoCl}_3$ 、 $\text{MoCl}_4$ 、 $\text{MoCl}_5$ 、 $\text{MoOCl}_3$ 、 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ の混在が予想される。一連のモリブデン化合物はすべて水溶性のため分別困難であるが、ネオジムについては、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ と  $\text{NdOCl}$ が水に難溶なのに対して  $\text{NdCl}_3$ は水溶性のため、水溶液中で  $\text{NdCl}_3$ を ICP 定量分析でき、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ から  $\text{NdCl}_3$ への転換率  $\alpha$ を次式で同様に算出した。

$$\alpha_{\text{Nd}} (\text{molar fraction}) = \frac{\text{Nd (water soluble)}}{\text{Nd (water soluble)} + \text{Nd (acid soluble)} + \text{Nd (residue)}} \quad (2-14)$$

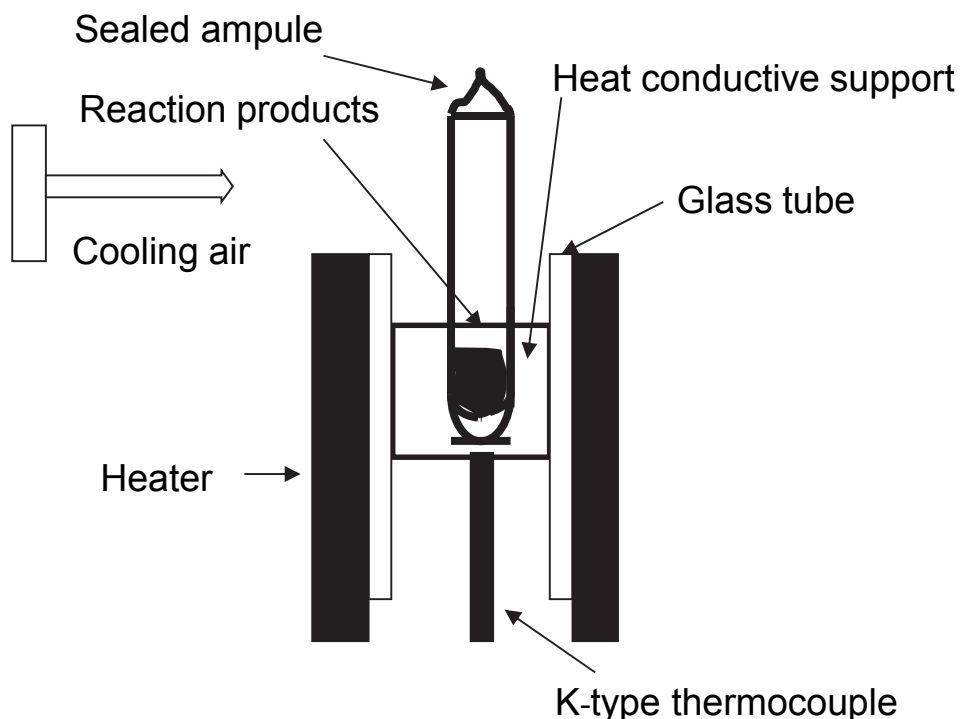


Fig. 2-12 Distillative separation of volatile reaction byproducts in a sealed ampule.

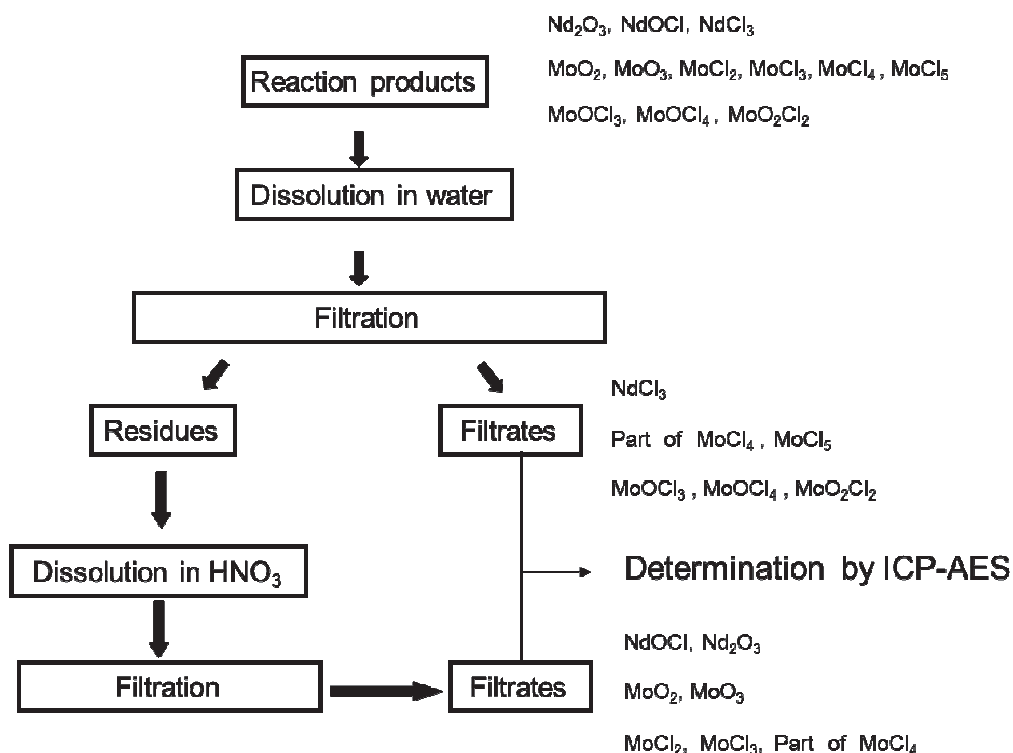


Fig. 2-13 Flow-chart of quantitative analysis for the reaction products ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ - $\text{MoCl}_5$  system).

## 2-5-1-3 生成系における揮発性物質の蒸留分離

NdCl<sub>3</sub> への完全転換が期待される MoCl<sub>5</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比  $R_F = 3.2$  の混合物（合計約 100 mg）をアンプル中に封入して 473 K で 1 時間反応させた後、生成系内の揮発性成分を Fig. 2-12 によりしてアンプル上部に蒸留分離した。Table 2-8 に示す一連の実験では、アンプル下部の加熱温度、加熱時間に加えて、反応物封入時の圧力も変化させた。さらにアンプル上部・下部の Mo をそれぞれ ICP で定量し、Mo 副生成物の揮発除去率  $S_V$  を次式で計算した。

$$S_V \text{ (molar fraction)} = \frac{\text{Mo (topampule)}}{\text{Mo (topampule)} + \text{Mo (bottomampule)}} \quad (2-15)$$

**Table 2-8 Distillation conditions for the reaction products in the Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoCl<sub>5</sub> system.**

| Run   | $R_F$ | Pressure at reactant loading (kPa) | Distillation temp. (K) | Distillation time (h) |
|-------|-------|------------------------------------|------------------------|-----------------------|
| NRb-1 | 3.2   | 0.5                                | 482,574,678,749,823    | 7.7                   |
| NRb-2 | 3.2   | 0.4, 4.2, 7.5, 14.1, 27.3, 53.5    | 664                    | 3.7                   |
| NRb-3 | 3.2   | 0.5                                | 574                    | 0.9, 2.0, 8.0         |
| NRb-4 | 3.2   | 0.5                                | 669                    | 0.4, 1.1, 5.3, 7.5    |
| NRb-5 | 3.2   | 0.5                                | 821                    | 3.0, 3.9, 7.4         |

2-5-2 実験結果および考察：MoCl<sub>5</sub> を用いる Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から NdCl<sub>3</sub> への転換反応および Mo 副生成物の除去

## 2-5-2-1 反応開始温度の検討と反応生成物の特定

混合比  $R_F = 3.2$  の反応物の DTA 曲線(Fig. 2-14(b))では、MoCl<sub>5</sub> の融点(444 K) [19]を下回る 433 K 付近から発熱が認められた。同一試料を 2 回目に昇温した場合にはこの発熱が認められないことから、1 回目の昇温過程で不可逆的な変化が起こったと判断される。1 回目昇温時の 433 K 付近からの発熱は、MoCl<sub>5</sub> と Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 間の反応熱と推定される。

MoCl<sub>5</sub> と Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 間で予想される化学反応の  $\Delta G_{500}^\circ$  を熱力学データベース Malt-2[11]で計算し、Table 2-9 に示した。O と Cl の部分置換体にあたる NdOCl の生成反応 Nd-1~Nd-2、この部分置換体と完全置換体 NdCl<sub>3</sub> の両方が生成する反応 Nd-3~Nd-4、さらに完全置換体のみが生成する反応 Nd-5~Nd-8 の  $\Delta G_{500}^\circ$  はすべて負で、熱力学的には 500 K で進行可能である。433 K をピークとする発熱は、Nd-1~Nd-8 いずれかの反応熱であるが、この段階で反応の特定は困難である。MoCl<sub>5</sub> の融点以下から発熱が認められたので、MoCl<sub>5</sub>[s]と Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[s]の両固相間で反応が開始されると判断できる。

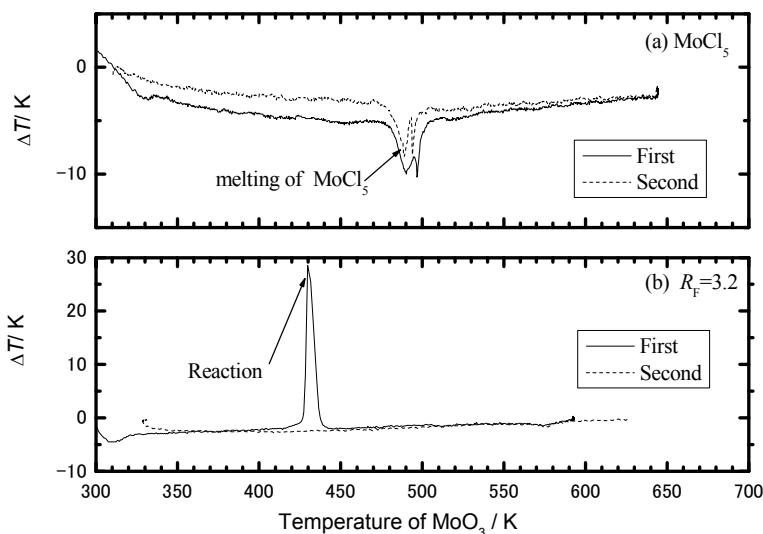


Fig. 2-14 DTA curves of (a) MoCl<sub>5</sub> and (b) MoCl<sub>5</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixture ( $R_F = 3.2$ ).

Table 2-9 Standard Gibbs free energy changes of various reactions in the Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoCl<sub>5</sub> system at 500 K. Data taken from [11].

| No.  | Reactions   | $\Delta G_{500}^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|------|---|--|
| Nd-1 | $(1/2)\text{Nd}_2\text{O}_3[\text{s}] + (1/5)\text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{NdOCl}[\text{s}] + (1/10)\text{MoO}_2[\text{s}] + (1/10)\text{MoO}_3[\text{s}]$  | -113.6   |
| Nd-2 | $(1/2)\text{Nd}_2\text{O}_3[\text{s}] + (1/5)\text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{NdOCl}[\text{s}] + (1/10)\text{MoO}_2[\text{s}] + (1/10)\text{MoO}_3[\text{s}]$  | -117.6   |
| Nd-3 | $(1/2)\text{Nd}_2\text{O}_3[\text{s}] + (1/2)\text{MoCl}_5[\text{l}] = (1/2)\text{NdCl}_3[\text{s}] + (1/2)\text{NdOCl}[\text{s}] + (1/4)\text{MoO}_3[\text{s}] + (1/4)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{s}]$ | -165.8   |
| Nd-4 | $(1/2)\text{Nd}_2\text{O}_3[\text{s}] + (1/2)\text{MoCl}_5[\text{g}] = (1/2)\text{NdCl}_3[\text{s}] + (1/2)\text{NdOCl}[\text{s}] + (1/4)\text{MoO}_3[\text{s}] + (1/4)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{s}]$ | -175.8   |
| Nd-3 | $(1/2)\text{Nd}_2\text{O}_3[\text{s}] + (3/5)\text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{NdCl}_3[\text{s}] + (3/10)\text{MoO}_2[\text{s}] + (3/10)\text{MoO}_3[\text{s}]$   | -199.3   |
| Nd-4 | $(1/2)\text{Nd}_2\text{O}_3[\text{s}] + (3/5)\text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{NdCl}_3[\text{s}] + (3/10)\text{MoO}_2[\text{s}] + (3/10)\text{MoO}_3[\text{s}]$   | -211.1   |
| Nd-5 | $(1/2)\text{Nd}_2\text{O}_3[\text{s}] + (3/4)\text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{NdCl}_3[\text{s}] + (3/8)\text{MoO}_2[\text{s}] + (3/8)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$                                    | -213.2   |
| Nd-6 | $(1/2)\text{Nd}_2\text{O}_3[\text{s}] + (3/4)\text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{NdCl}_3[\text{s}] + (3/8)\text{MoO}_2[\text{s}] + (3/8)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$                                    | -228.3   |
| Nd-7 | $(1/2)\text{Nd}_2\text{O}_3[\text{s}] + (3/2)\text{MoCl}_5[\text{l}] = \text{NdCl}_3[\text{s}] + (3/4)\text{MoCl}_4[\text{s}] + (3/4)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$                                   | -244.0   |
| Nd-8 | $(1/2)\text{Nd}_2\text{O}_3[\text{s}] + (3/2)\text{MoCl}_5[\text{g}] = \text{NdCl}_3[\text{s}] + (3/4)\text{MoCl}_4[\text{s}] + (3/4)\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{g}]$                                   | -272.3   |

[s]: solid state, [l]: liquid state, [g]: gas state

$R_F = 0.14 \sim 2.3$  の MoCl<sub>5</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物を 2 K · min<sup>-1</sup> の速度で 640 K まで昇温して反応させた後、773 K で 5 時間蒸留して揮発成分を除去した試料の X 線回折図を Fig. 2-15 に比較した。 $R_F = 0.14$  の場合(a)には未反応 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および NdOCl が、また  $R_F = 0.50$  の場合(b)には NdCl<sub>3</sub> と NdOCl が検出された。 $R_F = 1.6$  の場合(c)には NdCl<sub>3</sub> 生成量が増加し、NdOCl のピークは小さくなった。さらに  $R_F = 2.3$  の場合(d)には NdCl<sub>3</sub> だけとなり、NdOCl は検出されなかった。したがって、 $R_F = 2.3$  の混合物を 640 K で反応させれば、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から NdCl<sub>3</sub> への完全転換が可能と判断された。

生成系から揮発成分を除去後に残った物質群中では、Mo 化合物を特定できなかった。そこで、 $R_F = 3.2$  の場合の生成物を蒸留分別することなくそのまま X 線回折測定したところ (Fig.2-16)、NdCl<sub>3</sub> の他に MoCl<sub>4</sub> と MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の存在が確認された。以上の結果から、MoCl<sub>5</sub>



を用いる  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  から  $\text{NdCl}_3$  への完全転換反応 ( $R_F = 3.2$ , 640 K) では、少なくとも  $\text{MoCl}_4$  と  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  が副生することがわかった。

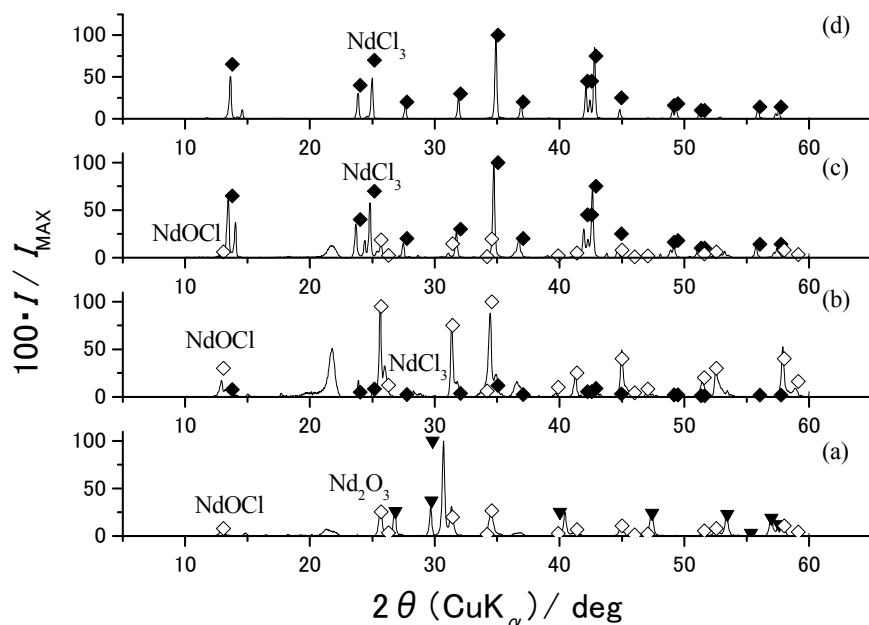


Fig. 2-15 XRD patterns of  $\text{MoCl}_5$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$  reaction products with starting molar ratios of  $R_F =$  (a) 0.14, (b) 0.5, (c) 1.6, and (d) 2.3 after removing volatile components by distillation at 773 K for 5 h. The reaction temperature was elevated to 640 K at a rate of  $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . The maximum intensity of each XRD pattern is denoted by  $I_{\text{MAX}}$ .

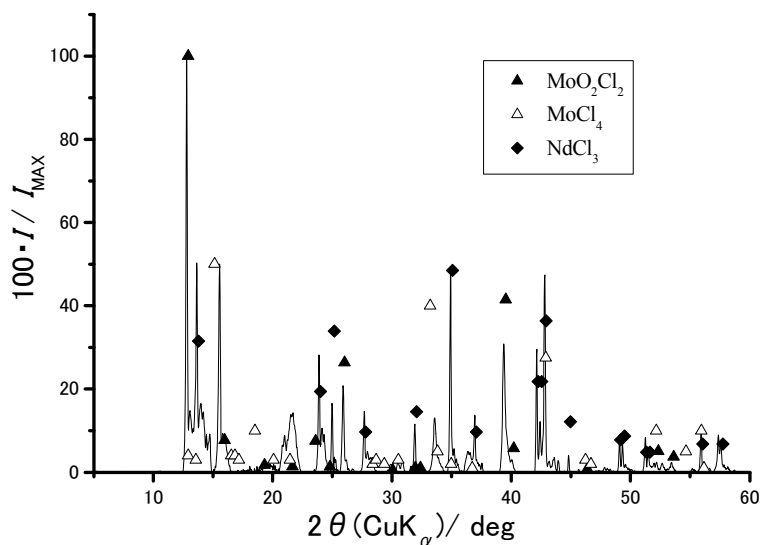
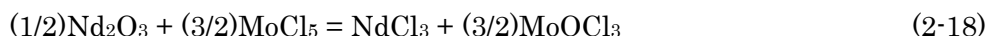
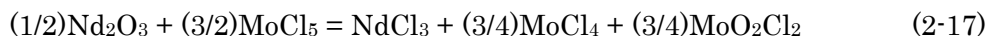
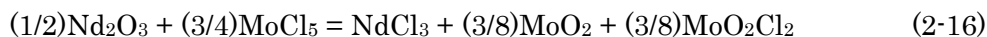


Fig. 2-16 XRD pattern of the as-obtained reaction products in the  $\text{MoCl}_5$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$  system ( $R_F = 3.2$ ) before distillation. The maximum intensity of each XRD pattern is denoted by  $I_{\text{MAX}}$ .

生成物の定量分析結果をもとに算出した  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  から  $\text{NdCl}_3$  への転換率  $\alpha$  を Fig. 2-17 に示す。ここでも、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  に対する転換剤  $\text{MoCl}_5$  のモル比  $R_F$  を図の横軸とした。 $R_F$  の上昇にしたがい  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  から  $\text{NdCl}_3$  への転換率  $\alpha$  も増加するが、 $R_F = 1.5$  以上では  $\alpha = 1$  の完全転換が実現された。 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  と  $\text{MoCl}_5$  との反応を、あらたに式 2-16～2-19 のように記述した。



$\text{NdCl}_3$  への完全転換だけを考えれば、 $R_F = 1.5$  の転換剤混合比で充分であるが、その場合の反応式 2-16 では、蒸気圧の低い  $\text{MoO}_2$  が副生する。さらに、揮発分離の際に一部の  $\text{MoO}_2$  と  $\text{NdCl}_3$  の間で再酸化して  $\text{NdOCl}$  を形成(Fig.2-16 (c) :  $R_F=1.6$ )が推定されたので、 $R_F = 3$  とさらに多量の転換剤を必要とするが、反応式 2-17 を利用すれば、 $\text{MoCl}_5$  から生成するのは蒸気圧の高い  $\text{MoCl}_4$  と  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  となり、蒸留で目的生成物  $\text{NdCl}_3$  と分離できる。 $\text{MoCl}_4$  と  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  の生成は、 $R_F = 3.2$  で反応させたアンプル中で実際に確認された(Fig.2-16)。以上から、 $R_F = 3$  以上の転換剤混合比で  $\text{MoCl}_4$  と  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  を副生する条件を選ぶことが、もともと目的にかなうと判断された。

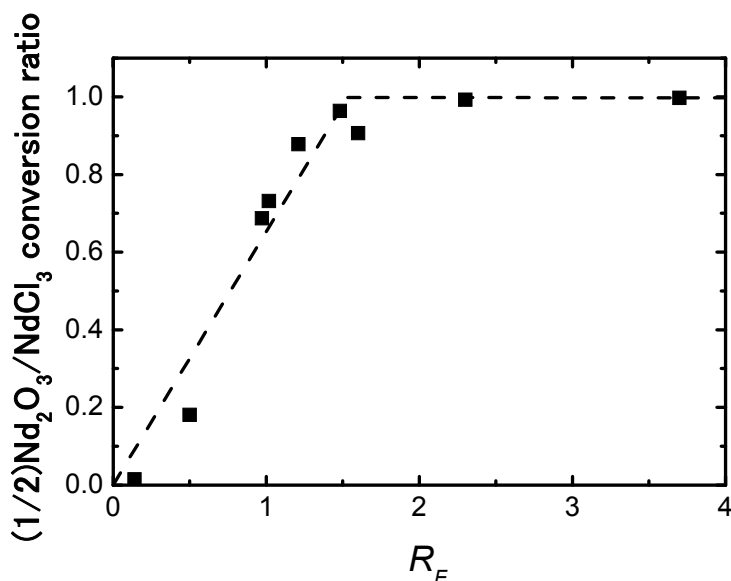


Fig. 2-17 Increases in the conversion ratio  $\alpha$  from  $(1/2)\text{Nd}_2\text{O}_3$  to  $\text{NdCl}_3$  with the starting  $\text{MoCl}_5/\text{Nd}_2\text{O}_3$  ratio  $R_F$  at 640 K.

#### 2-5-2-2 揮発性 Mo 副生物と $\text{NdCl}_3$ との蒸留分離

##### (1) 蒸留温度の影響

以下では、 $R_F = 3.2$ 、473 K、1 h の反応条件で得たアンプル内の生成物に対して、揮発性 Mo 副生物の蒸留除去を検討した。蒸留温度に相当するアンプル下部の加熱温度を 482～824 K の範囲に設定し、約 8 h 蒸留した。Fig. 2-18 に見られるように、加熱温度 482 K

では Mo 化合物はほとんど揮発しなかったのに対して、574 K 以上ではほとんどすべての Mo 種がアンプル上部へ移動した。

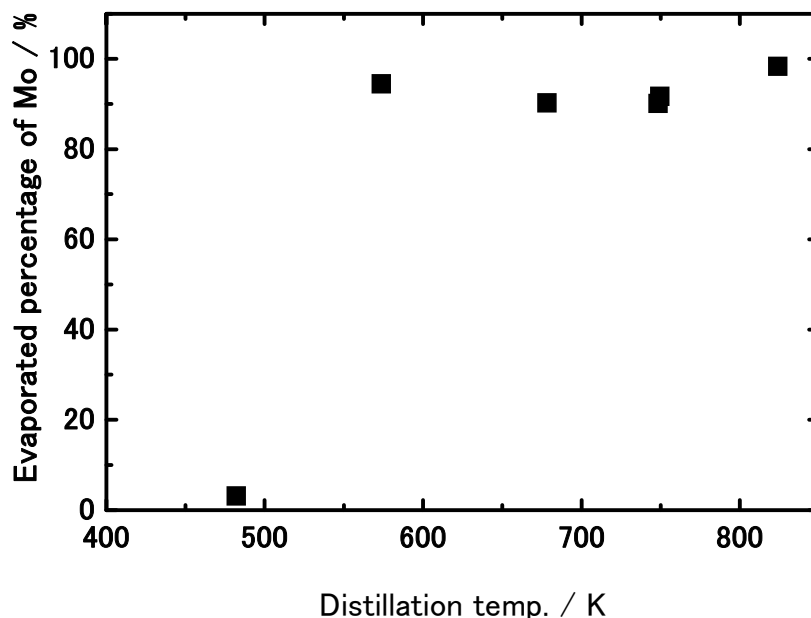


Fig. 2-18 Distillatory separated percentage of Mo components from the reaction products ( $R_F = 3.2$ , 773 K) at various evaporation temperatures.

アンプル上部へ移動した物質中およびアンプル下部に残留した物質中の Mo と Nd の分布を Table 2-10 に示す。蒸留温度によらずアンプル下部では水溶性の Nd が 97~99 % を占め、主生成物  $\text{NdCl}_3$  と考えられる。一方の Mo は、482 K の加熱ではほとんど揮発せず、97 % がアンプル下部に残留した。蒸留温度を 574 K 以上にすると、Mo の 90~98 % 程度は揮発してアンプル上部に移行し、最多 10 % がアンプル下部に残留した。Mo 残留物の大部分は水に難溶で硝酸には溶解したことから、 $\text{MoCl}_3$  または  $\text{MoCl}_2$  のいずれかと推定される。

Table 2-10 Distribution of Mo and Nd after distillation for 7.7 h at various temperatures.

| Temp. (K) | Mo            |      |                  |     | Total (%) | Nd            |     |                  |     | Total (%) |
|-----------|---------------|------|------------------|-----|-----------|---------------|-----|------------------|-----|-----------|
|           | Top of ampule |      | Bottom of ampule |     |           | Top of ampule |     | Bottom of ampule |     |           |
|           | W             | N    | W                | N   |           | W             | N   | W                | N   |           |
| 482       | 2.5           | 0.6  | 93.0             | 3.9 | 100.0     | 1.6           | 0.0 | 98.1             | 0.3 | 100.0     |
| 574       | 73.5          | 21.0 | 0.4              | 5.1 | 100.0     | 1.4           | 0.1 | 97.9             | 0.6 | 100.0     |
| 678       | 65.0          | 25.0 | 0.5              | 9.5 | 100.0     | 2.2           | 0.5 | 97.0             | 0.3 | 100.0     |
| 750       | 58.2          | 33.5 | 0.3              | 8.0 | 100.0     | 0.9           | 0.8 | 97.4             | 0.8 | 100.0     |
| 824       | 65.6          | 32.8 | 0.4              | 1.2 | 100.0     | 0.6           | 0.2 | 99.0             | 0.2 | 100.0     |

W: water soluble, N: nitric acid soluble

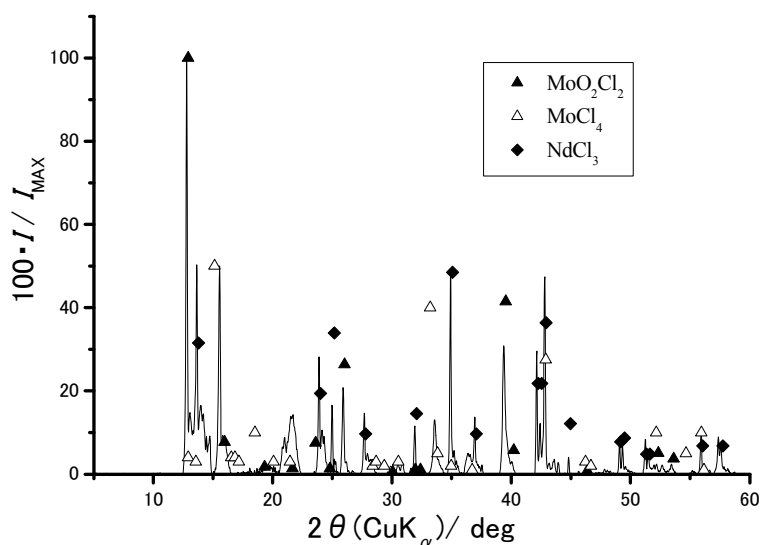


Fig. 2-16 XRD pattern of the as-obtained reaction products in the  $\text{MoCl}_5$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$  system ( $R_F = 3.2$ ) before distillation. The maximum intensity of each XRD pattern is denoted by  $I_{\text{MAX}}$ . The maximum intensity of each XRD pattern is denoted by  $I_{\text{MAX}}$ .

793 K で 4 時間蒸留後のアンフル底部残留物 X 線回折を Fig. 2-19 に示す。蒸留前の反応生成物中でのモリブデン種の大部分は  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  と  $\text{MoCl}_4$  であった (Fig. 2-16) が、蒸留後の Fig. 2-19 からは  $\text{MoCl}_3$  が主体と判断される。蒸留に際して  $\text{MoCl}_3$  が生ずる原因としては、 $\text{MoCl}_4$  の不均化反応 2-20 が予想され、 $\text{MoCl}_4$  より蒸気圧の低い  $\text{MoCl}_3$  が蒸留後のアンフル底部に残ったと考えられる。



塩化物転換反応式 2-17 を前提として、生成したすべての  $\text{MoCl}_4$  が蒸留時に揮発することなく不均化すると仮定した場合には、Mo 全量の 25 % が  $\text{MoCl}_3$  としてアンフル底部に残るはずである ( $\text{MoCl}_5$  は揮発)。しかし、574~824 K での蒸留後に実測された Mo 残留率はこれよりかなり低かったことから、蒸留時に  $\text{MoCl}_4$  の過半が揮発、残部が不均化したものと考えられる。また、最高蒸留温度 824 K で最低 Mo 残留率 1.6 % を与えた結果は、高温ほど  $\text{MoCl}_4$  の不均化が進まない [21] ことに関連している。

## (2) アンフル内圧力の影響

反応物をアンフル内に封入する際の圧力だけを変化させた (0.4~53.5 kPa) 一連の生成系を、一定蒸留条件 (664 K, 3.7 時間) で分別した。これらの実験で求めた Mo 種の揮発率  $S_V$  を封入圧力に対して Fig. 2-20 に示した。この図に見られるように、Mo 種の揮発率は約 90 % で、封入圧力による有意差はない。また、揮発しなかった約 10 % の Mo 種の大部分は、硝酸溶解性の  $\text{MoCl}_3$  ( $\text{MoCl}_4$  の不均化反応で生じた) である。

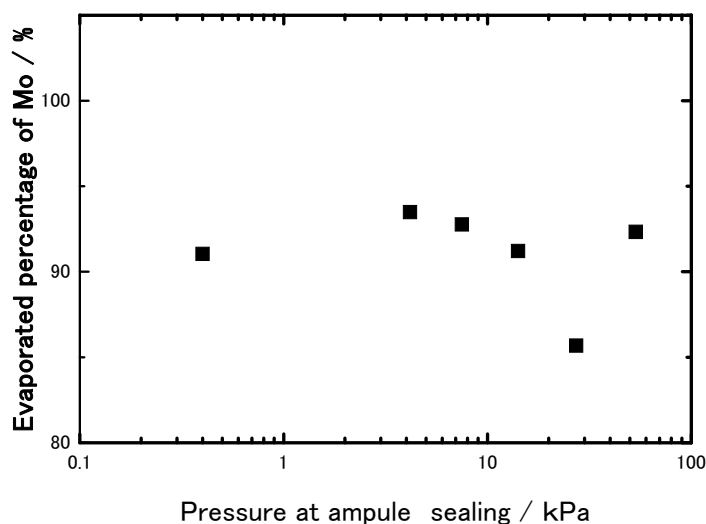


Fig. 2-20 Effects of the pressure at ampule sealing on the distillative separation of Mo products at 664 K for 3.7 h.

(3) 蒸留時間の影響

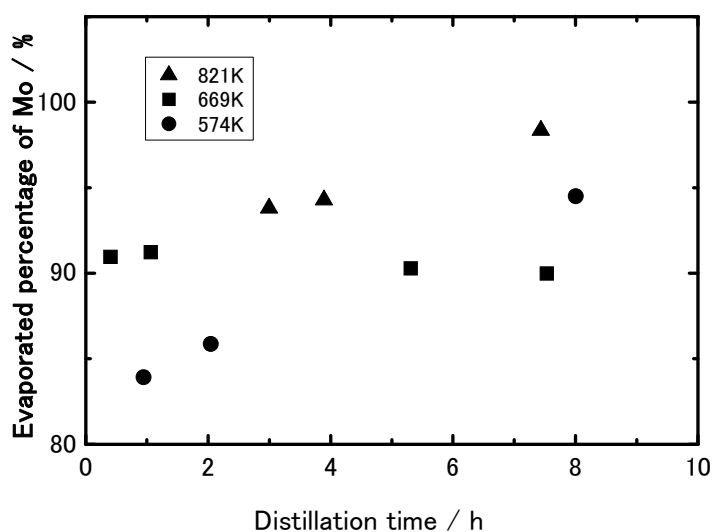


Fig. 2-21 Effects of the distillation time on the evaporation of Mo products at 664 K.

さらに、Mo 種の揮発率に対する蒸留時間の影響も調べ、Fig. 2-21 に示した。574 または 821 K で蒸留した場合には Mo 種の揮発率が経時的にわずかに上昇するのに対して、669 K 蒸留では時間によらず約 90 % で一定となった。669 K で蒸留後の不揮発性 Mo 種は、蒸留時間によらず硝酸溶解性の  $\text{MoCl}_3$  がほとんどあった。Fig. 2-21 の実験結果は、Mo 生成物の一つである  $\text{MoCl}_4$  の揮発/不均化に関わる速度論的バランスを反映したものと推論され

る。また、高い温度（820 K 程度）で 8 時間程度蒸留すれば、主生成物  $\text{NdCl}_3$  に混入する Mo 種の 98 % を分離除去可能であることがわかった。

673 K で 8 時間蒸留後のアンプルの写真を Fig. 2-22 に示した。空冷された管上部(A)の内壁面には、下部から揮発した Mo 化合物と推定される黒色の凝集物が認められる。一方、蒸留時加熱ブロック内に挿入されていた部分は、赤褐色の最下部(C)と白色の中部(B)とに分かれた。これらの各領域から採取した物質を分析し、Table 2-11 に結果を示した。上部(A)では水溶性の  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  と硝酸溶解性の  $\text{MoCl}_4$  が共存し、両者で 99 % 以上を占めた。中部(B)では水溶性の主生成物  $\text{NdCl}_3$  が 99 % を占めた。下部(C)でも、水溶性の主生成物  $\text{NdCl}_3$  が 92 % を占め、残部の大半は硝酸溶解性の  $\text{MoCl}_3$  であった。 $\text{MoCl}_3[\text{s}]$  は熔融することなく熱分解することが知られている[6]ので、不均化で生じた  $\text{MoCl}_3$  が固体として下部(C)に残ったと推定される。

管中部(B)では、99 % を上回る純度で  $\text{NdCl}_3$  を回収できた。アンプル底面に近いほど、 $\text{MoCl}_4$  の揮発が阻害されて不均化が優勢になり、下部(C)に  $\text{MoCl}_3$  が混在したと推論できる。したがって、塩化物転換反応後の生成物を蒸発面積が大きく薄い粉体層になるよう工夫すれば、副生成物  $\text{MoCl}_4$  をほとんど不均化させることなく揮発除去可能と期待できる。

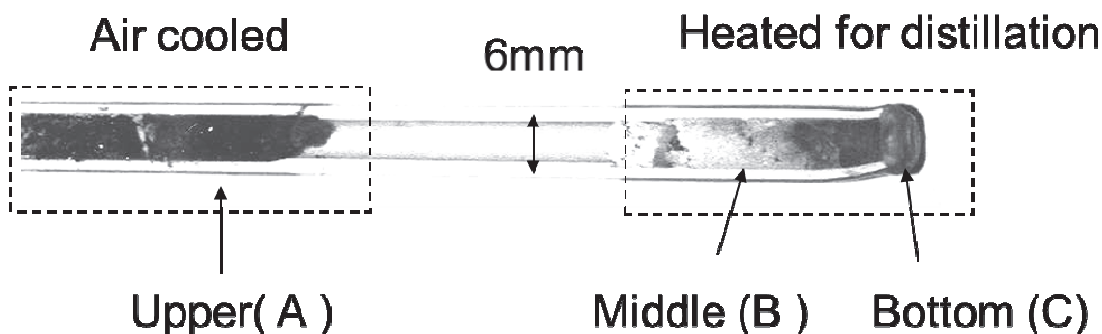


Fig. 2-22 A photograph of an ampoule after distillation at 673 K for 8 h .

Table 2-11 Distributions of Mo and Nd in sample after distillation at at 673 K for 8 h.

|            | Mo   |      | Nd   |     | Total (%) |
|------------|------|------|------|-----|-----------|
|            | W    | N    | W    | N   |           |
| Upper (A)  | 72.1 | 27.1 | 0.7  | 0.1 | 100.0     |
| Middle (B) | 0.3  | 0.1  | 99.6 | 0.1 | 100.0     |
| Bottom (C) | 0.4  | 7.7  | 91.9 | 0.1 | 100.0     |

W: water soluble, N: nitric acid soluble

2-5-3 まとめ :  $\text{MoCl}_5$  を用いる  $(1/2)\text{Nd}_2\text{O}_3$  から  $\text{NdCl}_3$  への転換反応と Mo 副生物の蒸留除去

$\text{MoCl}_5$  を用いる  $(1/2)\text{Nd}_2\text{O}_3$  から  $\text{NdCl}_3$  への転換反応を検討し、以下の結論を得た。

(1) 433 K 付近から開始されるこの反応で、 $(1/2)\text{Nd}_2\text{O}_3$  から  $\text{NdCl}_3$  へ完全転換できる。

(2) 塩化物転換反応として、



を利用すれば、 $\text{MoCl}_5/\text{Nd}_2\text{O}_3$  モル比 1.5 で完全転換できるが、蒸気圧の低い  $\text{MoO}_2$  が副生し、目的生成物  $\text{NdCl}_3$  との分離が容易ではない。

一方、塩化物転換反応として、



を利用すれば、 $\text{MoCl}_5/\text{Nd}_2\text{O}_3$  モル比 3 以上が必要となるが、副生物はともに揮発性の  $\text{MoCl}_4$  と  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  に限定できる。

(3)  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  は 673 K、0.5 h 程度の蒸留で、目的塩化物  $\text{NdCl}_3$  から揮発分離できる。一方の  $\text{MoCl}_4$  も揮発分離可能だが、 $\text{MoCl}_3$  と  $\text{MoCl}_5$  への不均化も並行して進行し、不揮発性の  $\text{MoCl}_3$  は蒸留で分離できない。 $\text{MoCl}_4$  不均化の抑制には高い蒸留温度 (820 K 以上) が適する。

以上により、 $\text{MoCl}_5$  を用いる  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  から  $\text{NdCl}_3$  へ完全転換が可能であるが、副生成物の一つである  $\text{MoCl}_4$  の不均化の抑制が、 $\text{NdCl}_3$  の単離には不可欠と結論された。

#### 2-6 $\text{MoCl}_5$ を用いるアクチノイド酸化物の塩化物変換プロセスに対する期待

$\text{C} + \text{Cl}_2$  を利用する既存の塩化物転換法と比べて、本研究における  $\text{MoCl}_5$  を用いた  $\text{ZrO}_2$  から  $\text{ZrCl}_4$  への転換反応は、より低温でも進行可能で、低温でもある程度の速度を維持した。アクチノイド-O 間の親和力は  $\text{Zr-O}$  より弱いと予測される。このため、 $\text{MoCl}_5$  を用いる酸化物から塩化物への転換反応については、模擬対象とした  $\text{ZrO}_2$  よりアクチノイド酸化物( $\text{UO}_2$ 、 $\text{PuO}_2$ 、 $\text{NpO}_2$ )の方が熱力学的に有利と期待できる。

$\text{Nd}_2\text{O}_3$  を模擬対象にした  $\text{MoCl}_5$  による塩化物転換では、副生する  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  と  $\text{MoCl}_4$  を揮発分離することで、純度 99% 以上の生成物  $\text{NdCl}_3$  を得た。 $\text{NdCl}_3$  と比べて一連のアクチノイド塩化物は同程度の蒸気圧をもつので、アクチノイド塩化物の蒸留精製も可能と見込まれる。

本章で提案した  $\text{MoCl}_5$  を用いる酸化物から塩化物への転換反応は、低温でも十分な速度で進行する要件を満足し、さらに主生成物に混入する  $\text{Mo}$  副生物の大部分を揮発分離できたことから、既報の方法より優れたアクチノイド酸化物( $\text{UO}_2$ 、 $\text{PuO}_2$ 、 $\text{NpO}_2$ )の塩化物転換プロセスとして期待できる。

本章に関わる著者の原著論文

T. Hijikata and M. Kurata, "Novel chlorination of zirconium dioxide at low temperature", *Electrochemistry*, **77**, 702 (2009).



## 第2章の参考文献

- [1] T. Inoue, M. Sakata, H. Miyashiro, T. Matsumoto, A. Sasahara, and N. Yoshiki, "Development of partitioning and transmutation technology for long-lived nuclides", *Nucl. Technol.*, **93**, 206 (1991).
- [2] M. Kurata, K. Kinoshita, T. Hijikata, and T. Inoue, "Conversion of simulated high-level liquid waste to chloride for the pretreatment of pyrometallurgical partitioning process", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **37**, 682 (2000).
- [3] K. Uozumi, M. Iizuka, M. Kurata, T. Inoue, T. Koyma, M. Ougier, R. Malmbeck, and J. -P. Glatz, "Demonstration of pyropartitioning process to recover TRUs from genuine high-level liquid waste", *Proc. Global 2009*, Paris, France, Sept. 6-11, Paper 9086 (2009).
- [4] B. D. Craig and D. S. Anderson, "Handbooks of Corrosion Data" ASM International, Metals Park, OH (1983).
- [5] Y. Sakamura, T. Inoue, T. Iwai, and H. Moriyama, "Chlorination of  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$  and rare earth oxides using  $\text{ZrCl}_4$  in  $\text{LiCl-KCl}$  eutectic melt", *J. Nucl. Mater.*, **340**, 39 (2005).
- [6] I. Haas, S. Jäger, H. Katscher, D. Schneider, J. Wagner, "Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry (8<sup>th</sup> Ed.) Mo Molybdenum", **B6**, Springer-Verlger, New York (1980).
- [7] O. K. Kubachewski and C. B. Alcock, "Metallurgical thermochemistry (5<sup>th</sup> Ed.)", Pergamon Press (1979).
- [8] L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Dilles, and N. L. Lofgren, "The chemistry and metallurgy of miscellaneous materials: thermodynamics", *Natl. Nucl. Energy Ser. Div. IV*, **B19** (1950).
- [9] R. P. Burns, G. Demaria, J. Drowart, and R. T. Grimely, "Mass spectrometric investigation of sublimation of molybdenum dioxide", *J. Chem. Phys.*, **32**, 1363 (1960).
- [10] 土方孝敏, 倉田正輝, "五塩化モリブデンを用いた低温塩素化技術の開発(II)ーネオジウム酸化物の塩素化最適条件と副生成物(モリブデンオキシクロライド)の分離ー", 電中研研究報告, T99084 (1997).
- [11] MALT-2 : "Materials-oriented Little Thermodynamic Database for Personal Computers, Ver.2", Kagaku-Gijutsusha (1990).
- [12] P. K. Jena, E. A. Brochhi, and T. F. Villela, "Studies on kinetics of low-temperature chlorination of  $\text{ZrO}_2$  by gaseous carbon tetrachloride", *Metall. Mater. Trans.*, **B26**, 235 (1995).
- [13] A. Landsberg, C. L. Hoatson, and F. E. Block, "The chlorination kinetics of zirconium dioxide in the presence of carbon and carbon monoxide", *Metall. Trans.*, **3**, 517 (1972).
- [14] O. Bicerolu and W. H. Gauvin, "The chlorination kinetics of zirconium dioxide in the presence of carbon", *Can. J. Chem. Eng.*, **58**, 357 (1980).

- [15] A. J. Oreilly I. D. Doig and J. S. Ratcliffe, “The kinetics of the chlorination of zirconium dioxide in static bed with carbon and chlorine”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 2487 (1972).
- [16] A. A. Manieh, D. S. Scott, and D. R. Spink, “Electrothermal fluidized bed chlorination of zircon”, *Can. J. Chem. Eng.*, **52**, 507 (1974).
- [17] A. A. Manieh and D. R. Spink, “Chlorination of zircon sand”, *Can. Metal. Q.*, **12**, 331 (1973).
- [18] T. Hijikata and M. Kurata, “Novel chlorination of zirconium dioxide at low temperature”, *Electrochemistry*, **77**, 702 (2009).
- [19] 佐伯雄造, 松崎糸両子, “五塩化モリブデンの二、三の熱化学的性質”, *電気化学および工業化学*, **33**, 155 (1965).
- [20] A. Khawam and D. R. Flanagan, “Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals”, *J. Phys. Chem., B*, **110**, (35) 17315 (2006).
- [21] R. Matsuzaki and Y. Saeki, “Chemical properties of gaseous molybdenum tetrachloride”, *J. Less Common Met.*, **29**, 427 (1972).

第3章 アクチノイドと希土類金属（燃料毒）の分離

3-1 還元・抽出分離の背景

Fig. 3-1 に高レベル廃液中での金属組成(wt%)を示したが、MA (Minor actinoid: Np, Pu, Am, Cm) 総計の 10 倍にも相当する 23 %の希土類 (RE: Y, La, Ce など) が含まれる[1]。したがって再処理の過程で、希土類を除去することなくアクチノイド (AN: U, Np, Pu, Am, Cm) 酸化物から塩化物への転換を行うと、多量の RE 塩化物が混入する。

原子炉内の中性子との衝突で核分裂してエネルギーを放出する AN に対して、中性子を吸収する RE が多くなりすぎると、核燃料としての性能が低下する。したがって、AN と RE を分離する技術が、不可欠なものとして要求される。

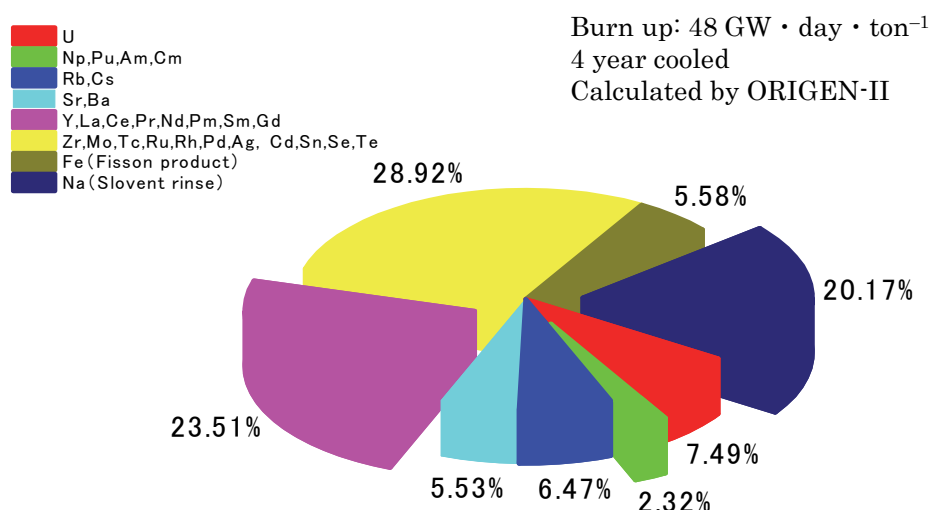


Fig. 3-1 Metal composition (wt%) in the high level waste. Data taken from [1].

これまで検討された分離技術には、溶融塩中に溶解した金属イオン種を電解還元析出で固体電極上や液体電極内へ選択的にとり出す方法や、リチウム還元で生成する金属 M を第二の液相へ選択的に抽出する方法などがある。溶融塩中に溶解した金属イオンの還元をとまうこれらの分離法では、金属種による  $M|M^{z+}$  間平衡電極電位の相違（還元されやすさの相違）がまず重要な指標となる。LiCl-KCl 系共晶溶融塩(773 K)中の  $M^{z+}$  と M の間の平衡電位を、AN と RE について Fig. 3-2 に示した[2-3]。電位の基準は  $Ag|Ag^+$  である。  $M^{z+}$  の溶融塩中での活量( $a_{M^{z+}}$ )によっても平衡電位は変化するが、 $a_{M^{z+}} = 0.001$  で比較すると、U; 約-2.0 V、Np; 約-2.2 V、Pu; 約-2.3 V、Am; 約-2.4 V に対して、希土類は Gd; 約-2.5 V 以下 La; 約-2.7 V まで並ぶ。

もっとも卑な AN である Am と RE との電位差は最大でも 200 mV とわずかで、実際の分離に際しては RE/AN の濃度比が 1 よりかなり大きくなるため、平衡電位差はさらに小さ

くなる。このため、相対的に貴な AN だけをめっきのように固体電極上に電着させて、RE と分離することは容易でない。そこで、熔融塩中の AN 種を酸化数 0 の金属までリチウムで還元し、第二の液相（金属 Cd）内へ選択的に抽出する分離法が注目されている[1]。Cd 以外にも第二の液相に用いる金属は亜鉛やビスマスなどがあるが、亜鉛は鉄の溶解度が大きく容器材料として鉄系金属が使用できず、ビスマスは蒸気圧が低く揮発分離によるアクチノイド金属の精製回収が難しい。したがって、鉄の溶解度が小さく、蒸気圧の高い Cd は第二の液相の溶媒として最も適している。

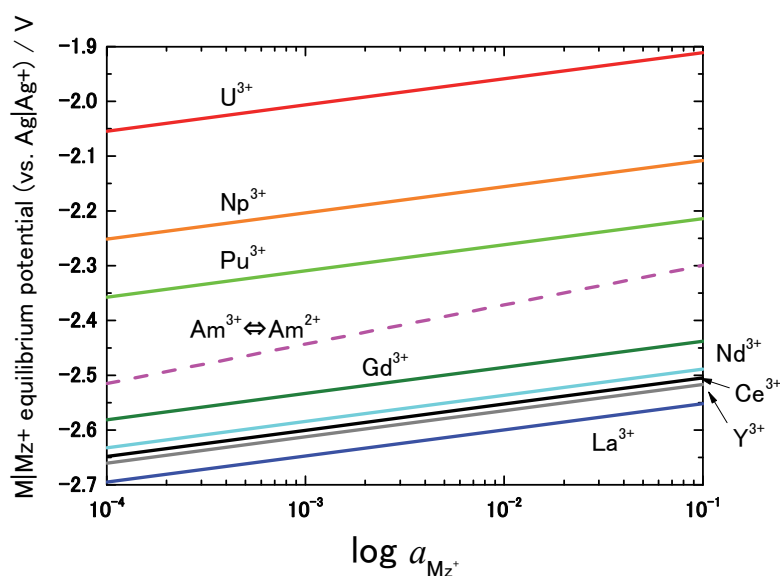


Fig. 3-2 Equilibrium potentials of  $M|M^{z+}$  in 59LiCl–41KCl binary melt at 773 K. Data taken from [2-3].

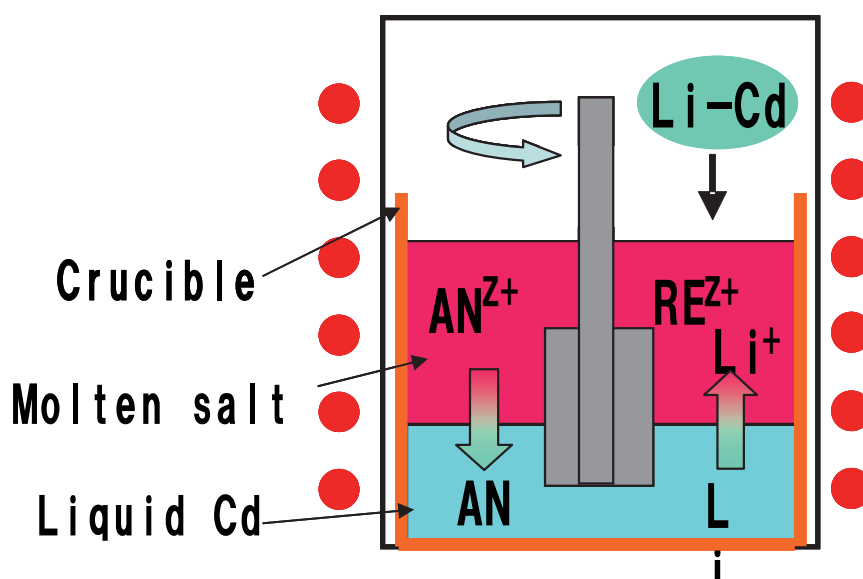


Fig. 3-3 Fundamental concepts for the AN/RE separation by reductive extraction in a molten salt | molten Cd two-phase system.

この分離法の概略を Fig. 3-3 に示した。まず、分離対象とする塩化物群を熔融塩に溶解させる。これを Cd-Li 系合金の第二液相と接触させ、攪拌で液 | 液界面を広げながら、熔融塩中の対象金属種を 0 価の金属までリチウム還元する。このとき、界面での酸化還元反応によって生成する金属は、Cd-Li 液相内に合金化して抽出される（厳密には、一部は熔融塩相中に金属粒子として分散し、三相系となる可能性も考えられる）。リチウム還元の容易さが金属の種類によって異なることを利用して、AN と RE の分離をはかる。

一方、湿式再処理プロセス中に  $\text{NaCO}_3$  や  $\text{NaOH}$  による洗浄が含まれるため、高レベル廃液には Na が混入し、Fig. 3-1 のように約 20 wt% にもものぼる。その後の酸化物転換や塩化物転換の上流工程では、この Na がほぼそのまま随伴される。したがって、AN と RE の分離を主目的とする還元・抽出過程でも、系内に混入する  $\text{NaCl}$  の影響を検討する必要がある。

このような還元・抽出分離法に関連して、これまで多くの基礎的検討が  $\text{LiCl-KCl}$  熔融塩 | 液体 Cd の系で行われてきた[4-8]が、 $\text{LiCl-KCl-NaCl} | \text{Cd}$  の現実的な系での報告例はほとんどない。そこで本研究においては、 $\text{LiCl-NaCl} | \text{Cd}$  系で還元・抽出を行ったのち、両液相に対する AN の分配比と RE の分配比を調べ、 $\text{LiCl-KCl} | \text{Cd}$  系での結果と比較することによって、混入  $\text{Na}^+$  イオンの影響を考察した。

### 3-2 実験方法：熔融塩 | Cd-Li 合金界面での還元・抽出による AN と RE の分離

#### 3-2-1 用いた試薬と試料の調製

##### (1) 塩化物

ポーラログラフィックグレードの 59LiCl-41KCl (mol%) 共晶組成塩、LiCl、NaCl、希土類塩化物、塩化カドミウム( $\text{CdCl}_2$ )は、すべて APL (Anderson Physics Laboratories) 社から購入した。これらの純度は 99.9 % が保証された。全率固溶の LiCl-NaCl 二元系でも、最低融点を与える 71LiCl-29NaCl 組成を選んだ。これらの塩化物は潮解性が高いため、アルゴン雰囲気（水、酸素ともに 1 ppm 以下）のグローブボックス内で取り扱った。

##### (2) 金属

金属 Cd は和光純薬から購入し、純度 99.999 % が保証された。金属 Li は高純度化学研究所から購入し、純度 99.9 % が保証された。金属 U は、表面の酸化物を研磨除去してから用いた。また、金属 U を中性子照射（京大原子炉、フラックス  $2 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、照射時間 1 h）したものを  $^{239}\text{Np}$  として用いた。

##### (3) 還元剤 Cd-Li 合金

アルゴングローブボックス内において、90Cd-10Li 合金を以下のように準備した。金属 Cd をアルミナるつぼ(SSA-S)中で融解してから（約 773 K）、所定量の金属 Li を投入した。この液状合金をパイレックス管(6 mmφ)内に吸い上げてから冷却し、90Cd-10Li の合金棒とした。

3-2-2 還元・抽出実験装置

水分の混入や金属の酸化を防止するため、アルゴングローブボックス内の電気炉に Fig. 3-4 の還元・抽出実験装置をセットした。実験雰囲気は、 $H_2O$  も  $O_2$  も濃度 1 ppm 以下となるよう維持した。銅の均熱ブロックで囲んだアルミナ製のつぼ (SSA-S、内径 24 mm) 中に塩と Cd を入れ、所定の温度で熔融した。ピアレックス製吸引管の先端位置を調節することで、塩液と Cd 液を分別採取した。還元剤の Cd-Li 棒や酸化剤の  $CdCl_2$  粉末は、アルミナ製 (SSA-S) 導入管から系内に投入した。必要に応じて攪拌羽根 (軸: 鉄またはアルミナ製、羽根: 鉄または Ta 製) で系内を攪拌 (95 rpm) した。アルミナ製 (SSA-S) 保護管に入れた K 熱電対で、系の温度を計測・制御した。

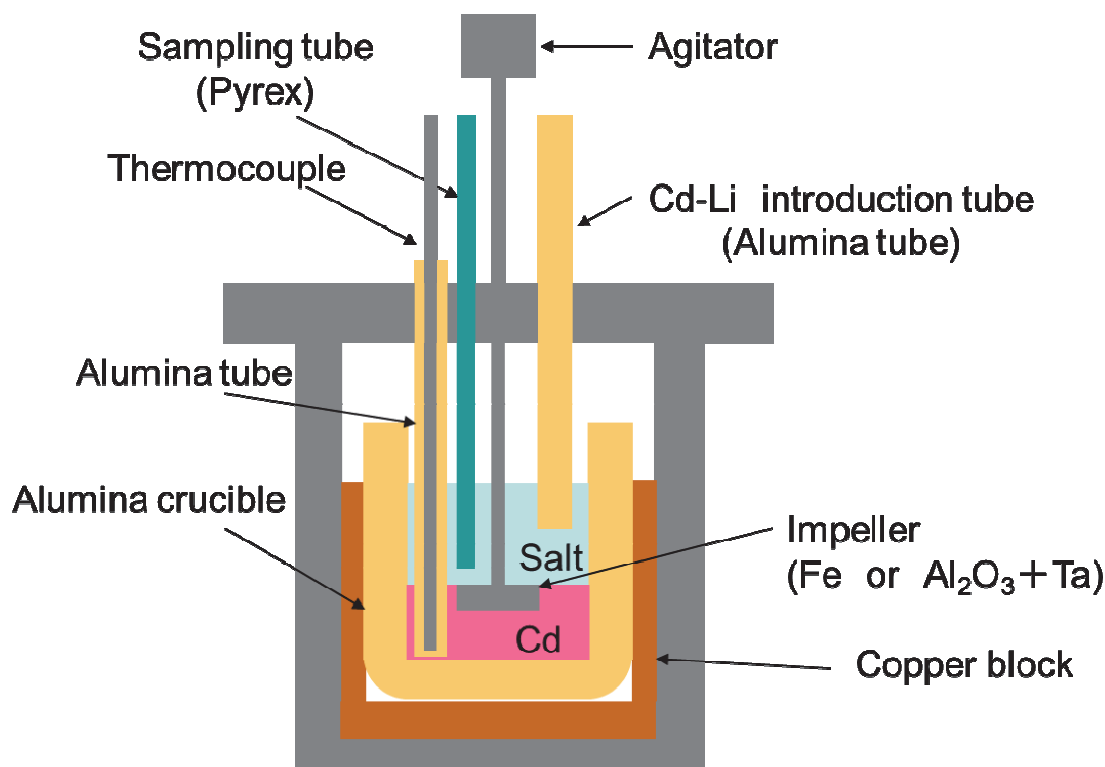


Fig. 3-4 Reductive extraction experiments in an alumina crucible [9 by permission].

3-2-3 実験手順の詳細

実験条件の詳細を Table 3-1 にまとめた。71LiCl-29NaCl 組成の混合塩計 74 g (あるいは 59LiCl-41KCl 組成の混合塩 70 g (PEx-1)、95 g (PEx-2)) に対して、0.5~2 g の AN 塩化物と RE 塩化物を加えた。これをアルミナ製のつぼ中に入れ、所定温度まで昇温した。均一な熔融塩相となったのち、つぼ内に金属 Cd を投入し、熔融した。

PEx-1 と PEx-2 では LiCl-KCl|Cd 系での分配を、また SEx-1 と SEx-2 では LiCl-NaCl|Cd 系での分配を調べた。PEx-1 の実験温度は 59LiCl-41KCl 共晶組成での報告データが豊富な 723 K に、また PEx-2、SEx-1~SEx-2 の実験温度は、LiCl-NaCl 系の

熔融温度が高いため 873 K 付近を選んだ。さらに、分離対象に U と Np も加える PEx-1 と SEx-2 の場合には、これらの塩化物が入手できないため、金属 U や金属 Np を Cd 液相に合金化したのち、熔融塩相側に酸化溶解（酸化剤として熔融塩相中に CdCl<sub>2</sub> を添加）させた。

以上の初期状態に対して、所定量の Cd-Li 合金を系内に加え、還元剤となる Li を Cd 液相に導入した。その後、4 h 以上攪拌下（SEx-2 を除く）で、熔融塩相と Cd 相を接触させた。静置後の両相から試料をそれぞれ採取した。これらを純水溶解性と硝酸溶解性の成分に分けた（硝酸でも難溶な残査はほとんど認められなかった）。溶解したウラン種と希土類種は、ICP-AES（誘導プラズマ発光分析装置）で定量した。また、<sup>239</sup>Np をガンマースペクトロメトリーで定量した。さらに、Li<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、および Na<sup>+</sup> を原子吸光分析装置で定量した。

**Table 3-1 Experimental conditions for reductive extraction experiments [9 by permission].**

| Run   | Amount of salt (mol) | Amount of Cd (mol) | Initial composition of the salt mixture (molar fraction)   | Temperature (K) |
|-------|----------------------|--------------------|--|-----------------|
| PEx-1 | 1.26                 | 2.23               | LiCl-KCl / [UCl <sub>3</sub> , NpCl <sub>3</sub> , LaCl <sub>3</sub> , CeCl <sub>3</sub> ]<br>0.9964 / [0.0020, 4.7×10 <sup>-13</sup> , 0.0016, 0.0016]  | 724             |
| PEx-2 | 1.71                 | 1.78               | LiCl-KCl / [YCl <sub>3</sub> , LaCl <sub>3</sub> , CeCl <sub>3</sub> , NdCl <sub>3</sub> ]<br>0.9815 / [0.0048, 0.0045, 0.0046, 0.0046]  | 857             |
| SEx-1 | 1.58                 | 1.78               | LiCl-NaCl / [YCl <sub>3</sub> , LaCl <sub>3</sub> , CeCl <sub>3</sub> , NdCl <sub>3</sub> ]<br>0.9815 / [0.0050, 0.0050, 0.0051, 0.0052]   | 865             |
| SEx 2 | 1.58                 | 1.96               | LiCl-NaCl / [UCl <sub>3</sub> , NpCl <sub>3</sub> , YCl <sub>3</sub> , LaCl <sub>3</sub> , CeCl <sub>3</sub> , NdCl <sub>3</sub> ]<br>0.9810 / [0.0004, 2.03×10 <sup>-13</sup> , 0.0049, 0.0047, 0.0046, 0.0044] | 863             |

### 3-3 結果と考察：熔融塩 | Cd-Li 合金界面での還元・抽出による AN と RE の分離

#### 3-3-1 LiCl-KCl 熔融塩 | 液体 Cd-Li 二相界面での還元・抽出

##### (1) 二相接触系における酸化還元平衡

CdCl<sub>2</sub> を用いて LiCl-KCl 熔融塩中に導入される U 種や Np 種は +3 の酸化状態が安定であり [4-5]、希土類 (Y、La、Ce、Nd) も酸化数 +3 の塩化物として熔融塩に加えた。これらを Cd 相内の金属リチウムで還元する。この二液相接触系の平衡状態は、熔融塩中の全酸化体と Cd 相中の全還元体が関与する酸化還元平衡で規定される。

考慮の対象とすべき還元 | 酸化対は、Li | Li<sup>+</sup>、U | U(III)、Np | Np(III)、Y | Y(III)、La | La(III)、Ce | Ce(III)、および Nd | Nd(III) である。Cl<sup>-</sup> | (1/2)Cl<sub>2</sub> は Cd 相が Cl<sub>2</sub> に対する溶解度をもたないため、K | K<sup>+</sup> は K が Cd 相中で検出されなかったため、Cd | Cd(II) は Cd(II) が熔融塩相中で検出されなかった（ただし、U(III) や Np(III) を熔融塩相に導入するために CdCl<sub>2</sub> を加えた場合を除く）ため、それぞれ無関係とみなした。つまり Cl<sup>-</sup>、K<sup>+</sup>、Cd は安定な成分として両相中に存在するが、酸化還元には関わらないとした。これらの還元体 | 酸化体はすべて混合物中の成分であるので、厳密には平衡電位を活量で議論する必要がある。この場合、それぞれの平衡電位は

$$E_{\text{Li}} = E_{\text{Li}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Li(I,MS)}}}{a_{\text{Li(0,Cd)}}} \quad (3-1\text{-Li})$$



$$E_U = E_U^\circ + \frac{RT}{3F} \ln \frac{a_{U(\text{III,MS})}}{a_{U(0,\text{Cd})}} \quad (3-1-U)$$

$$E_{\text{Np}} = E_{\text{Np}}^\circ + \frac{RT}{3F} \ln \frac{a_{\text{Np}(\text{III,MS})}}{a_{\text{Np}(0,\text{Cd})}} \quad (3-1-Np)$$

$$E_Y = E_Y^\circ + \frac{RT}{3F} \ln \frac{a_{Y(\text{III,MS})}}{a_{Y(0,\text{Cd})}} \quad (3-1-Y)$$

$$E_{\text{La}} = E_{\text{La}}^\circ + \frac{RT}{3F} \ln \frac{a_{\text{La}(\text{III,MS})}}{a_{\text{La}(0,\text{Cd})}} \quad (3-1-La)$$

$$E_{\text{Ce}} = E_{\text{Ce}}^\circ + \frac{RT}{3F} \ln \frac{a_{\text{Ce}(\text{III,MS})}}{a_{\text{Ce}(0,\text{Cd})}} \quad (3-1-Ce)$$

$$E_{\text{Nd}} = E_{\text{Nd}}^\circ + \frac{RT}{3F} \ln \frac{a_{\text{Nd}(\text{III,MS})}}{a_{\text{Nd}(0,\text{Cd})}} \quad (3-1-Nd)$$

のように表すことができ、各式右辺の第一項はそれぞれの標準電位である。これらの平衡電位がすべて同一となったとき、全酸化還元種についての平衡状態が成立する。

したがって、還元・抽出を開始する前の平衡状態において、 $a_{\text{Li}(0,\text{Cd})}$ 、 $a_{\text{U}(0,\text{Cd})}$ 、 $a_{\text{Np}(0,\text{Cd})}$ 、 $a_{\text{Y}(0,\text{Cd})}$ 、 $a_{\text{La}(0,\text{Cd})}$ 、 $a_{\text{Ce}(0,\text{Cd})}$ 、 $a_{\text{Nd}(0,\text{Cd})}$ は有限で、厳密にゼロではない。この初期平衡状態に対する外乱として、Li-Cd合金をCd相に加えた。以下では、新たな平衡状態が還元・抽出操作終了時に成り立つものとして、還元・抽出後における各化学種*i*の物質量的変化を検討する。

Cd-Li合金がCd相に添加され、Li(0,Cd)が増加すると、



の酸化還元平衡は右に片寄り、新たな平衡状態へと向かう。なお、熔融塩相中の還元対象金属種M(III,MS)はM<sup>3+</sup>の単独イオンではなく、MCl<sub>3</sub>とCl<sup>-</sup>イオンの間で形成される錯イオン（例：MCl<sub>6</sub><sup>3-</sup>）として溶存する。

## (2) 酸化還元反応前後の物質収支と二液相への分配

還元・抽出の前後で、全元素について[MS相内 + Cd相内]合計の存在量が保存されるべきである。また各酸化還元種*i*のモル数を  $n_i$  と表記すれば、Li投入前後における酸化還元反応のバランスとして、

$$\Delta n_{\text{U}(0,\text{Cd})} + \Delta n_{\text{Np}(0,\text{Cd})} + \Delta n_{\text{Ce}(0,\text{Cd})} + \Delta n_{\text{La}(0,\text{Cd})} = -3\Delta n_{\text{Li}(0,\text{Cd})} \quad (3-3)$$

の化学量論的關係が成り立つ。

各化学種*i*の活量  $a_i$  は、そのモル分率濃度  $X_i$  と活量係数（モル分率ベース） $\gamma_i$  との積  $X_i\gamma_i$  で表せるので、式 3-2 の平衡状態を活量ベースの平衡定数  $K_M$  と見かけの平衡定数  $K_{M,\text{app}}$  の關係は

$$K_{M,\text{app}} = K_M \frac{\gamma_{\text{M}(\text{III,MS})} \gamma_{\text{Li}(0,\text{Cd})}^3}{\gamma_{\text{M}(0,\text{Cd})} \gamma_{\text{Li}(\text{I,MS})}^3} = \frac{X_{\text{M}(0,\text{Cd})} X_{\text{Li}(\text{I,MS})}^3}{X_{\text{M}(\text{III,MS})} X_{\text{Li}(0,\text{Cd})}^3} \quad (3-4)$$

によって記述できる。ここで、Cd液相側への抽出に注目して、MとLiの二相間分配比 $D$ を

$$D_M = \frac{X_{M(0,Cd)}}{X_{M(III,MS)}}, \quad D_{Li} = \frac{X_{Li(0,Cd)}}{X_{Li(I,MS)}} \quad (3-5)$$

のように定義すれば、 $K_{M,app}$ を以下のように書き換えられる。

$$\log K_{M,app} = \log D_M - 3 \log D_{Li} \quad (3-6)$$

活量係数 $\gamma_i$ がモル分率 $X_i$ によらず一定であるかぎり、 $K_{M,app}$ は温度で決まる定数である。

しかし、とくに U (や Np) も含む系の最終状態では、 $X_{Li(0,Cd)}$ がかなり小さく、高い分析精度で第二項の  $D_{Li}$  を決定できなかった。このため、 $D_U$  と  $D_{Li}$  の実測値から式 3-6 で計算された  $K_{U,app}$  の値はかなりばらついた。

そこで、いずれの実験系内にも共存する Ce に対して、種々の最終状態で決定された  $D_{Ce}$  をもとに、

$$\log K_{Ce,app} = \log D_{Ce} - 3 \log D_{Li} \quad (3-7)$$

が一定と仮定して計算された  $D_{Li}$  を、その条件下での  $D_{Li}$  とした。これは、

$$\log \frac{D_M}{D_{Ce}} = \frac{K_{M,app}}{K_{Ce,app}} \quad (3-8)$$

の関係を仮定したことに他ならない。

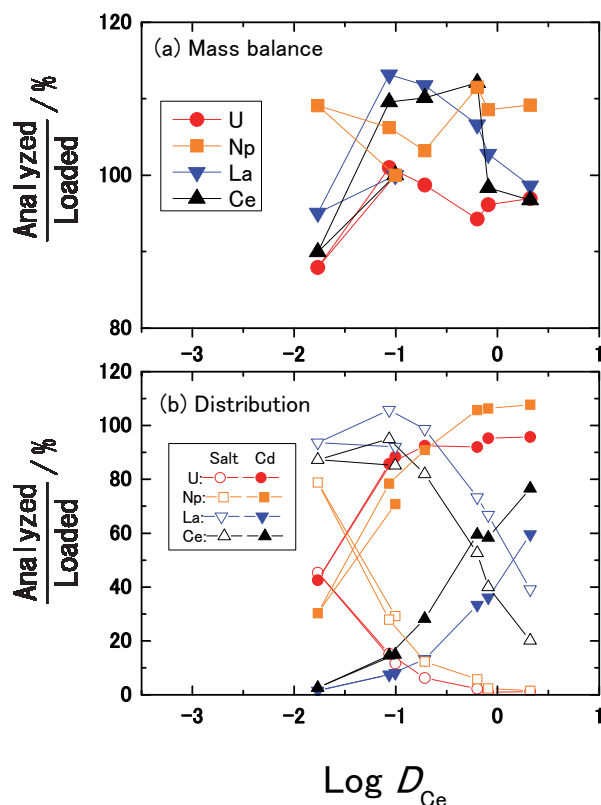


Fig. 3-5 Amounts of target metals determined in LiCl-KCl and Cd phases after reductive extraction at various Li loads to Cd at 724 K ((a); in total, (b); separate phase) [9 by permission].

還元・抽出ののち、Cd相とLiCl-KCl相に分配された分離対象金属Mの定量結果をFig. 3-5に示した。(b)では各相別のM量、(a)では両相合計のM量をそれぞれ、Mの初期仕込み量との比として縦軸にとった。横軸には還元進行度の尺度として、Ceの分配比 $D_{Ce}$ をとった。Mの総和に対するLi投入量を多くしたほど、最終状態の還元進行度が上がり、 $D_{Ce}$ も大きくなった。

Fig. 3-5(a)のように、還元・抽出前後における各金属の物質収支は100%に近く(85~115%程度)、一連の実験データが有意であることを保証した。またFig. 3-5(b)のように、いずれの金属量も還元進行度とともに熔融塩相では減少し、ほぼその分だけCd相で増加した。

$D_U$ 、 $D_{Np}$ 、 $D_{La}$ と同一実験条件での $D_{Ce}$ を、両対数プロットでFig. 3-6に示した。最小二乗近似直線はそれぞれ

$$\log D_U = 1.051 \log D_{Ce} + 1.748 \quad (3-9-U)$$

$$\log D_{Np} = 0.984 \log D_{Ce} + 1.320 \quad (3-9-Np)$$

$$\log D_{La} = 0.906 \log D_{Ce} + 0.906 \quad (3-9-La)$$

で表され、いずれも傾き1と近似できる。したがって、 $(D_M/D_{Ce})$ の比は還元進行度にはよらず、Mの種類で決まると判断できる。これらの直線の上下関係から、すなわち同一条件下での $D_M$ の値から、 $U > Np > Ce > La$ の順にCd相側への移行が進んでいることがわかる。これはFig. 3-2に示した標準電位が高い順であり、平衡論的により還元されやすい貴な金属ほど、酸化数0への還元と同時にCd側への抽出が進んだと推論できる。

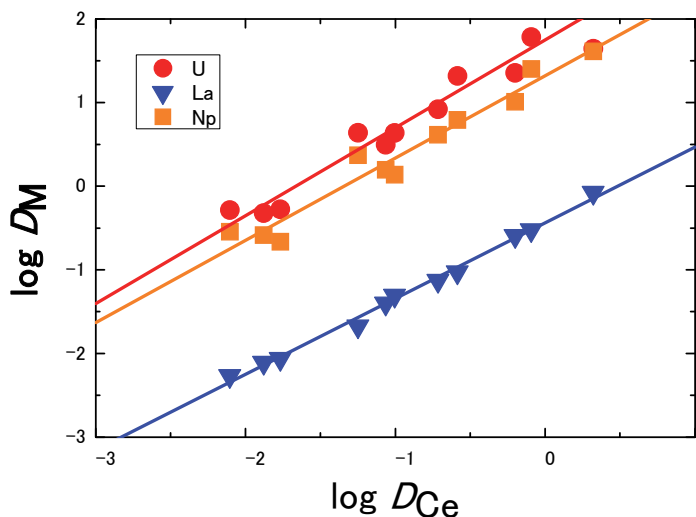


Fig. 3-6  $D_U$ ,  $D_{Np}$  and  $D_{La}$  compared with  $D_{Ce}$  after various reductive extraction conditions at LiCl-KCl|Cd-Li interface at 724 K [9 by permission].

さらに、この還元・抽出操作における各元素の二相分配能の指標として、Ce基準の分離係数をTable 3-2に比較した。ここでは $D_{Ce} = 1$ 、すなわちCeの50%がCd液相側へ移行

する条件下での  $D_M$  を、M の分離係数と定義した。なお、これら  $D_M$  の値は Fig. 3-6 で傾き 1 のフィッティング直線を引き直し、 $D_{Ce} = 1$  での切片とした。また、酸化還元平衡の成立を前提として、これらの値から計算された  $K_{M,app}$  も表中に記した。この表からも明らかのように、この還元・抽出操作では、 $U > Np \gg Ce > La$  の順に Cd 側への回収が進むので、アクチノイドと希土類金属との分離への応用が期待された。

**Table 3-2 The separation factors (Ce basis) for U, Np, and La upon reductive extraction at the LiCl–KCl|Cd–Li interface at 724 K with concerned apparent equilibrium constants  $K_{M,app}$  [9 by permission].**

| M  | $\log K_{M,app}$ | Separation factor |
|----|------------------|-------------------|
| U  | 12.2             | 49                |
| Np | 11.8             | 22                |
| La | 10.1             | 0.41              |
| Ce | 10.5 [2]         | 1.00              |

### (3) $D_M$ の実測値と熱力学的推算値の比較

いま、すべての金属種に対して反応 3-2 の平衡が同時に成立しているので、Li に関する項は共通である。したがって、 $K_{M,app}$  の比は M に関する項だけとなり、Ce を基準に選べば、

$$\frac{K_{M,app}}{K_{Ce,app}} = \frac{X_{M(III,MS)} X_{Ce(0,Cd)}}{X_{M(0,Cd)} X_{M(III,MS)}} = \frac{K_M \gamma_{M(III,MS)} \gamma_{Ce(0,Cd)}}{K_{Ce} \gamma_{M(0,Cd)} \gamma_{M(III,MS)}} \quad (3-10)$$

と書ける。反応 3-2 に対する活量ベースの平衡定数  $K_M$  は、その標準ギブズ自由エネルギー変化  $\Delta G_M^\circ$  と

$$-RT \ln K_M = \Delta G_M^\circ \quad (3-11)$$

の関係にあるので、 $K_M/K_{Ce}$  の比は

$$-RT \ln \frac{K_M}{K_{Ce}} = \Delta G_M^\circ - \Delta G_{Ce}^\circ \quad (3-12)$$

で与えられる。Li に関する項はふたたび共通なので、M による  $\Delta G_M^\circ$  の相違は

$$\Delta G_M^\circ - \Delta G_{Ce}^\circ = (\Delta G_{M(III,MS)}^\circ - \Delta G_{M(0,Cd)}^\circ) - (\Delta G_{Ce(III,MS)}^\circ - \Delta G_{Ce(0,Cd)}^\circ) \quad (3-13)$$

で表せる。ここで、右辺における  $\Delta G_i^\circ$  は化学種 i の標準化学ポテンシャル（つまり標準生成ギブズ自由エネルギー）であり、すべての温度において  $\Delta G_{M(0)}^\circ$  をゼロと定める熱力学データベース[10]を用いたので、すべての温度で

$$\Delta G_M^\circ - \Delta G_{Ce}^\circ = \Delta G_{M(III,MS)}^\circ - \Delta G_{Ce(III,MS)}^\circ \quad (3-14)$$

となる。

以上の関係式を整理すると、

$$\log \frac{D_M}{D_{Ce}} = -\log \frac{\gamma_{M(0,Cd)}}{\gamma_{Ce(0,Cd)}} + \log \frac{\gamma_{M(III,MS)}}{\gamma_{Ce(III,MS)}} + \frac{\Delta G_{M(III,MS)}^\circ - \Delta G_{Ce(III,MS)}^\circ}{2.303RT} \quad (3-15)$$

が導ける。右辺第3項分子の $\Delta G^\circ$ は、各 $MCl_3[l]$ の標準生成ギブズ自由エネルギーであるが、これらは融点における $MCl_3[s]$ のそれをデータベース[10]で調べ、 $MCl_3[l]$ を任意温度まで変える際の変化分を加えて算出した。

また文献[11]にならって、種々のモル分率 $X_{M(0,Cd)}$ で電気化学セル



の可逆起電力 $U_{3-16}$ を測定し、

$$U_{3-16} = \frac{RT}{3F} \ln \frac{\gamma_{M(0,Cd)} X_{M(0,Cd)}}{1} \quad (3-17)$$

の関係式からCd相内の各金属Mの活量係数 $\gamma_{M(0,Cd)}$ を決定した。

さらに、種々のモル分率 $X_{M(III,MS)}$ で電気化学セル



の可逆起電力 $U_{3-18}$ を測定し、 $X_{M(III,MS)} = 1$ まで外挿した。この外挿値 $U_{X_{M(III,MS)}=1}$ と熱力学データから計算される標準起電力 $U^\circ$  (すなわち $U_{a_{Cl}=1}$ )との差から、熔融塩相内の各M(III)の活量係数 $\gamma_{M(III,MS)}$ を次式で概算した (ここでは、 $X_{M(III,MS)} = 1$ において $a_{Cl(-1,MS)} = 1$ との仮定をおいた)。

$$U_{X_{M(III,MS)}=1} - U^\circ = \frac{RT}{3F} \ln \frac{\gamma_{M(III,MS)}}{1} \quad (3-19)$$

Table 3-3 にこれらの熱力学的データ(723 K)をまとめた。また、これらの値を用いて式3-15から算出される $\log D_{Ce} - \log D_M$ 直線を、( $D_{Ce}, D_M$ )の実測値プロットとFig. 3-7で比較した。

UとLaについてこれらは、推算された直線上に実験値プロットがほぼ重なり、式3-15による予測が可能と考えられた。一方、Npについての実測値は推算値よりかなり小さかった。本研究では微量のNpを使用し、 $X_{Np(III,MS)} = 10^{-13}$ 程度の低濃度域で分配比を決定したため、実験値のばらつきが大きく、測定誤差も大きくなった。

**Table 3-3 Standard Gibbs free energies of formation of  $MCl_3$  [l], the activity coefficient of  $MCl_3$  in LiCl-KCl eutectic salt, and the activity coefficient of M in liquid Cd at 723 K [9 by permission].**

| M  | $\Delta G_{MCl_3}^\circ$<br>(kJ·mol <sup>-1</sup> ) | $\gamma_{M(III,MS)}$ | $\gamma_{M(0,Cd)}$    |
|----|---|----------------------|-----------------------|
| U  | -687.8  | $1.4 \times 10^{-2}$ | $7 \times 10^1$       |
| Np | -721.7  | $3.5 \times 10^{-4}$ | $7.3 \times 10^{-3}$  |
| La | -875.7  | $2.6 \times 10^{-2}$ | $5.1 \times 10^{-10}$ |
| Ce | -858.1  | $1.5 \times 10^{-2}$ | $2.7 \times 10^{-9}$  |

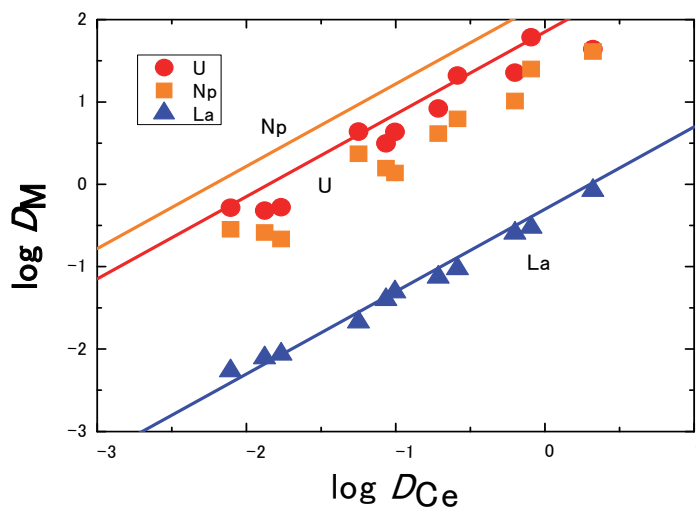


Fig. 3-7 Thermodynamically predicted  $\log D_M - \log D_{Ce}$  lines (slope = 1) compared with observed ( $D_{Ce}, D_M$ ) plots after reductive extraction at the LiCl–KCl|Cd–Li interface at various Li loads at 723 K [9 by permission].

3-3-2 LiCl–NaCl 溶融塩 | 液体 Cd–Li 二相界面での還元・抽出

Table 3-1中のSEx-1とSEx-2の実験から得られたデータを、それぞれFig. 3-8とFig. 3-9にまとめた。これらの図の横軸はLi金属の投入量とした。

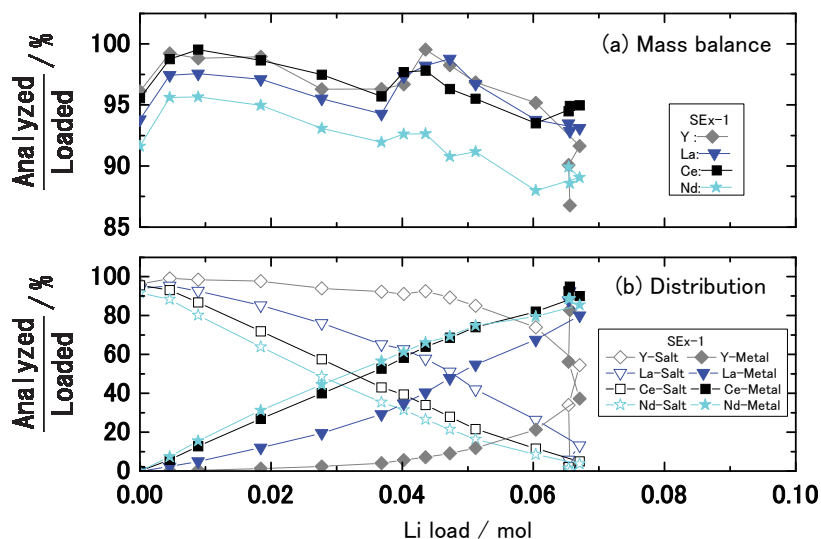


Fig. 3-8 Amounts of target metals determined in LiCl–NaCl and Cd phases after reductive extraction at various Li loads to Cd at 865 K (SEx-1, (a); in total, (b); separate phase) [9 by permission].

Fig. 3-8(a)、Fig. 3-9(a)に見られるように、Uを除くNp、Y、La、Ce、Ndについては、還元・抽出前後での物質収支は、80%以上のほぼ満足できるレベルであった。これに対して、

とくに還元剤Liを少量加えた場合、Uの収率は60%近いレベルまで低下した。この主因は、ICP-AES 分析のU測定波長(345 nm)におけるNdとの干渉誤差と推定される。

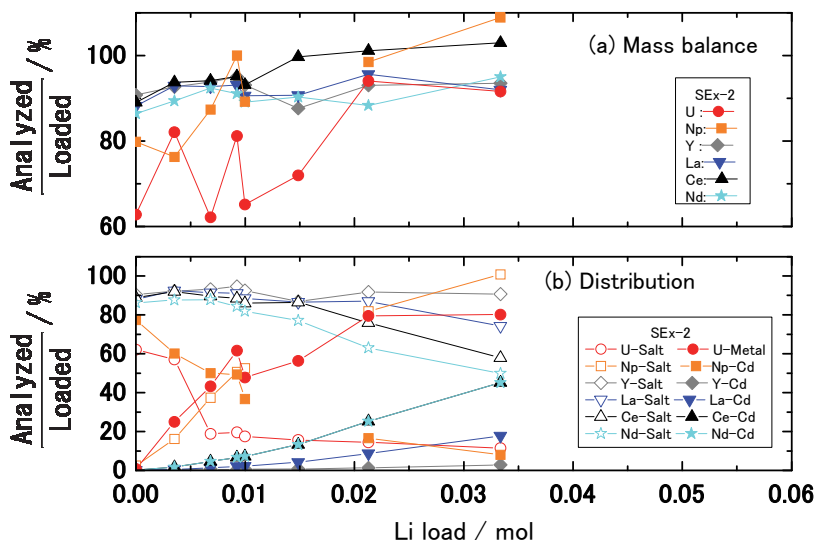


Fig. 3-9 Amounts of target metals determined in LiCl-NaCl and Cd phases after reductive extraction at various Li loads to Cd at 863 K (SEx-2 (a); in total, (b); separate phase) [9 by permission].

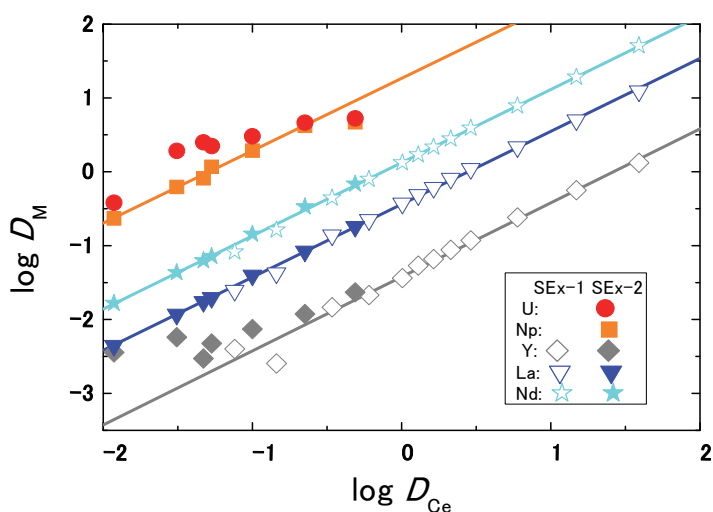


Fig. 3-10  $D_U$ ,  $D_{Np}$ ,  $D_Y$ ,  $D_{La}$  and  $D_{Nd}$  compared with  $D_{Ce}$  after various reductive extraction conditions at LiCl-NaCl|Cd-Li interface at 863-865 K [9 by permission].

$D_U$ ,  $D_{Np}$ ,  $D_Y$ ,  $D_{La}$ ,  $D_{Nd}$ と同一実験条件下での $D_{Ce}$ を、両対数プロットでFig. 3-10に示した。希土類のY, La, Ndについては、UやNp不在下のSEx-1でのデータと、UとNp共在下のSEx-2でのデータとがほぼ一致している。つまり、希土類の二相分配に対して、UやNp共存の影響はないと判断できる。各金属に対する最小二乗近似直線は、それぞれ

$$\log D_{Np} = 0.981 \log D_{Ce} + 1.261 \quad (3-20-Np)$$



$$-\log D_Y = 1.003 \log D_{Ce} - 1.423 \quad (3-20-Y)$$

$$\log D_{La} = 0.998 \log D_{Ce} - 0.441 \quad (3-20-La)$$

$$\log D_{Nd} = 0.991 \log D_{Ce} + 0.125 \quad (3-20-Nd)$$

で表され、いずれも傾き1と近似できた（前述の分析誤差のため、 $D_U$ に対する同様の整理は困難と判断した）。したがって、LiCl–NaCl|Cd系においても( $D_M/D_{Ce}$ )の比は還元進行度にはよらず、Mの種類で決まると判断できる。これらの直線の上下関係から、すなわち同一条件下での $D_M$ の値から、 $Np > Nd > Ce > La > Y$ の順にCd相への移行が進んでいることがわかる。

そこで、この還元・抽出操作における各元素の二相分配能の指標として、Ce基準の分離係数をTable 3-4に比較した。なお、これら $D_M$ の値はFig. 3-10で傾き1のフィッティング直線を引き直し、 $D_{Ce} = 1$ での切片とした。また、酸化還元平衡の成立を前提として、これらの値から計算された $K_{M,app}$ も表中に記した。この表からも明らかなように、この還元・抽出操作では $Np \gg Nd > Ce > La > Y$ の順にCd側への回収が進むので、LiCl–NaCl|Cd系の場合もアクチノイドと希土類金属との分離に応用できる。

**Table 3-4 The separation factors (Ce basis) for Np, Y, La, and Nd upon reductive extraction at the LiCl–NaCl|Cd–Li interface at 863 K with concerned apparent equilibrium constants  $K_{M,app}$  [9 by permission].**

| Element | $\log K_{M,app}$ | Separation factor |
|---------|------------------|-------------------|
| Np      | 10.73            | 19.5              |
| Y       | 8.04             | 0.04              |
| La      | 9.00             | 0.37              |
| Ce      | 9.44             | 1.00              |
| Nd      | 9.57             | 1.34              |

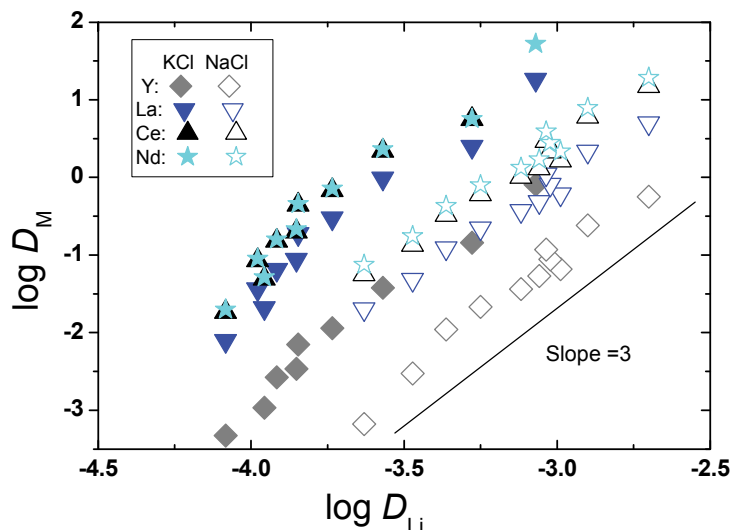
### 3-3-3 LiCl–NaCl|Cd–Li系と同温度でのLiCl–KCl|Cd–Li系の比較

上述ではLiCl–KCl|Cd系とLiCl–NaCl|Cd系の実験温度が異なっていたので、ほぼ同じ温度で比較するため、LiCl–KCl|Cd系での還元・抽出を860 K付近でも行った。Fig. 3-11はほぼ同温度の両系における( $D_{Li}$ ,  $D_M$ )データを両対数プロットで比較したものである。UやNpを含む系では還元進行度がさらに高く、 $D_{Li}$ を直接決定できなかったため、図中の対象金属種は希土類のみである。

この図に見られるように、いずれの金属種に対する $\log D_M$ も $\log D_{Li}$ とともに直線（傾き3）的に上昇する傾向が認められ、式3-6の関係にはほぼしたがった。またいずれの熔融塩系でも、希土類のCd相側への移行は $D_{Nd} \geq D_{Ce} > D_{La} > D_Y$ の順に進み、分離選択性の序列は変わらないが、LiCl–KCl|Cd系に比べLiCl–NaCl|Cd系での $D_M$ の方が1桁程度小さい値となった。このことは、UやNpのアクチノイドだけをCd相に抽出するという観点からは、LiCl–KCl|Cd系の方が有利であることを示唆している（ただし、同じ温度での還元・抽出を比較した場合）。

以上の結果を式3-6から考えると、( $K_{M,app}/(K_{Li,app}^3)$ )の比を同温度で比較した場合、LiCl–NaCl|Cd系の方が小さいことを示している。熔融塩中の $Na^+$ や $K^+$ が酸化還元反応に直

接関わることは考えにくく、LiCl-KCl塩とLiCl-NaCl塩でM種の活量係数の違いによる。塩の組成により活量係数が変化した要因としては、たとえばカチオンサイズの相違により、 $MCl_3^{2-}$ などのM(III)アニオンとの相互作用の強弱に差が生じた可能性などを考慮すべきであろうが、本研究の視野からははずれる。



**Fig. 3-11  $D_Y$ ,  $D_{La}$ ,  $D_{Ce}$  and  $D_{Nd}$  compared with  $D_{Li}$  after various reductive extraction conditions at LiCl-NaCl|Cd-Li (865 K) or LiCl-KCl|Cd-Li (857 K) interface [9 by permission].**

$D_{Li}$  の実測値は0.002~0.0001の領域にあり、とくに $X_{Li(0,Cd)}$ の値にあまり高い精度は期待しにくい。そこで、ふたたびCeを基準として、両系での選択分離性を同温度で比較した。LiCl-NaCl系についてのTable 3-4の比較対象として、860 K域のLiCl-KCl|Cd系におけるCe基準の分離係数と $K_{M,app}$ をTable 3-5に示した。これらの表から、どちらの熔融塩系でもCe基準の分離係数はほぼ同程度で、大きな相違はないことがわかる。 $D_M$  の実測値が1から大きくはずれる場合には、 $X_{M(0,Cd)}$ （とくに $X_{Y(0,Cd)}$ ）や $X_{M(III,MS)}$ の値に分析誤差を見込む必要がある。

以上の検討から、二相界面での還元・抽出における金属種（少なくとも熔融塩相中に残したい希土類種）の二相分配比に対して、熔融塩 $Na^+$ 、 $K^+$ の相違はほとんど影響しないと結論した。

**Table 3-5 The separation factors (Ce basis) for Nd, Y, La and Nd upon reductive extraction at the LiCl-KCl|Cd-Li interface at 853 K with concerned apparent equilibrium constants  $K_{M,app}$  [9 by permission].**

| Element | $\log K_{M,app}$ | Separation factor |
|---------|------------------|-------------------|
| Y       | 9.10             | 0.02              |
| La      | 10.45            | 0.43              |
| Ce      | 10.87            | 1.00              |
| Nd      | 10.90            | 1.07              |

最後に、本研究で求められたCe基準の分離係数を整理し、類似の二相界面における報告例とTable 3-6に比較した。このうち59LiCl-41KClをMCl<sub>3</sub>の溶媒とした773 Kのデータは、本著者の所属研究機関からの報告[6]で、本研究で得た値ときわめて近い（なお文献[6]は、この学位論文に関わる原著論文に含まれていない）。また、多元系熔融塩溶媒での報告値[5]も773 Kにおけるもので、一方は23LiCl-10NaCl-32CaCl<sub>2</sub>-35BaCl<sub>2</sub>系、他方はLiCl-KCl-7<sub>max</sub>NaCl-5<sub>max</sub>CaCl<sub>2</sub>-5<sub>max</sub>BaCl<sub>2</sub>系である（wt%を使用して報告されているため、斜体数字で組成表記を区別した）。

この表から、熔融塩 | Cd-Liの液相界面における金属Mの還元・抽出では、Ce基準で判断するかぎり、Cd側への抽出選択性がMの種類でおおむね決定され、熔融塩組成や温度の影響はあまり受けないものと考えられる。

**Table 3-6 Comparison of experimentally determined separation factors (Ce basis) for AN and RE elements at various molten salts | Cd-Li interface.**

| Temp. | 59LiCl-41KCl |              |       | 71LiCl-29NaCl | 23LiCl-10NaCl<br>-32CaCl <sub>2</sub> -35BaCl <sub>2</sub> | LiCl-KCl-NaCl<br>-CaCl <sub>2</sub> -BaCl <sub>2</sub> |
|-------|--------------|--------------|-------|---------------|--|--|
|       | 724 K        | 773 K<br>[6] | 857 K | 863 K         | 773 K<br>[5]   | 773 K<br>[5]   |
| U     | 49           | 49           |       |               | 45   | 48   |
| Np    | 22           | 26           |       | 20            | 21   |  |
| Pu    |              | 26           |       |               | 24   | 36   |
| Am    |              | 45           |       |               | 15   | 17   |
| Cm    |              |              |       |               | 13   | 21   |
| Y     |              | 0.01         | 0.02  | 0.04          |  |  |
| La    | 0.41         | 0.37         | 0.43  | 0.37          |  |  |
| Ce    | 1            | 1            | 1     | 1             | 1  | 1  |
| Nd    |              | 1.09         | 1.07  | 1.34          | 1.15   | 1.45   |

### 3-4 まとめ：熔融塩 | Cd-Li 合金界面での還元・抽出による AN と RE の分離

熔融塩 | 液体 Cd-Li 界面での還元・抽出に関わる金属種の選択性を検討し、以下の結論を得た。

- (1) 熔融塩相中の複数の酸化体金属種 M(III,MS)と Cd 相中の還元体リチウム Li(0,Cd)とが界面で接触し、これらすべての酸化還元種に対する電子授受平衡が同時に成り立つ。標準電位が高く貴な金属 M であるほど、 $(a_{M(III,MS)}/a_{M(0,Cd)})$ の活量比は小さく、M(0,Cd)として Cd 側へ抽出分配される割合が多くなる。したがって、比較的貴なアクチノイドを Cd 側へ抽出し、比較的卑な希土類を熔融塩側に残す分離が原理的に可能である。
- (2) M の二相分配比である  $(X_{M(III,MS)}/X_{M(0,Cd)})$  のモル分率比は、標準生成ギブズ自由エネルギーおよび活量係数の熱力学データをもとに、計算で予測できる。
- (3) 溶媒熔融塩を構成する NaCl と KCl の違い、また還元・抽出温度の違いは、M の二相分配比にほとんど影響を与えなかった。したがって、アクチノイドと希土類の塩化物に随伴する NaCl（および報告例にあったアルカリ土類塩化物も含めて）は、LiCl-KCl 共晶塩を用いる還元・抽出において、金属分離性能を低下させることはない判断される。

### 3-5 還元・抽出による金属分離技術としての課題

希土類の中でもとくに比較的貴なものは、Cd 側への移行がかなり並行するため、現状の操作条件では、単段の還元・抽出でアクチノイドと希土類を十分に分離できない。したがって、還元・抽出の多段化が不可欠であり、単段分離係数を用いたシミュレーションで多段プロセスの分離能を推算した報告[7]がある。また、金属 Li に対する溶媒は異なるが、LiCl-KCl|Bi-Li 系で 6 回操作を繰り返し、AN/RE = 2/1 まで分離した報告もある[8]。

高い金属最終分離能と高い効率を期待できるのは、熔融塩と Cd の二流体を向流で接触させる装置であり、著者の所属機関で開発が現在進められている[14-15]。本論文の第 5 章では高温融体の流動と少量輸送をとり上げたが、そこで得られた知見は、向流方式の還元・抽出装置の設計にも有用である。

#### 本章に関する投稿論文

T. Hijikata, M. Sakata, H. Miyashiro, K. Kinoshita, T. Higashi, and T. Tamai, "Development of pyrometallurgical parttioning of actinides from high level radioactive waste using a reductive extraction step", *Nucl. Technol.*, **115**, 114 (1996).

第3章の参考文献

- [1] T. Inoue, M. Sakata, H. Miyashiro, T. Matsumoto, A. Sasahara, and N. Yoshiki, "Development of partitioning and transmutation technology for long-lived nuclides", *Nucl. Technol.*, **93**, 206 (1991).
- [2] Y. Sakamura, T. Hijikata, K. Kinoshita, T. Inoue, T. S. Storvick, C. L. Kruger, J. J. Roy, D. L. Grimmett, S. P. Fusselman, and R. L. Gay, "Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in LiCl–KCl eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining", *J. Alloys. Compd.*, **592**, 271, (1998).
- [3] S. P. Fusselman, J. J. Roy, D. L. Grimmett, L. F. Grantham, C. L. Kruger, C. R. Nabelek, T. S. Storvick, T. Inoue, T. Hijikata, K. Kinoshita, Y. Sakamura, K. Uozumi, T. Kawai, and N. Takahashi, "Thermodynamic properties for rare earths and americium in pyropartitioning process solvents", *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2573 (1999).
- [4] M. Sakata, M. Kurata, T. Hijikata, and T. Inoue, "Equilibrium distribution of rare earth elements between molten KCl–LiCl eutectic salt and liquid cadmium", *J. Nucl. Mater.*, **185**, 56 (1991).
- [5] T. Koyama, T. R. Johnson, and D. F. Fischer, "Distribution of actinides in molten salt / cadmium metal system", *J. Alloys. Compd.*, **189**, 37 (1992).
- [6] K. Kurata, Y. Sakamura, T. Hijikata, and K. Kinoshita, "Distribution behavior of uranium, neptunium, rare-earth elements (Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd) and alkaline-earth metals (Sr, Ba) between LiCl–KCl eutectic salt and liquid cadmium or bismuth", *J. Nucl. Mater.*, **227**, 110 (1995).
- [7] K. Kinoshita, M. Kurata, and T. Inoue, "Estimation of material balance in pyrometallurgical paratitioning process of transuranic elements from high-level liquid waste", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **37**, 75 (2000).
- [8] K. Uozumi, K. Kinoshita, T. Inoue, S. P. Fusselman, D. L. Grimmett, T. S. Storvick, C. L. Kruger, and C. R. Nabelek, "Pyrometallurgical partitioning of uranium and transuranic elements form rare earth elements by electrorefining and reductive extraction", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **38**, 36, (2001).
- [9] T. Hijikata, M. Sakata, H. Miyashiro, K. Kinoshita, T. Higashi, and T. Tamai, "Development of pyrometallurgical parttioning of actinides from high level radioactive waste using a reductive extraction step", *Nucl. Technol.*, **115**, 114 (1996).
- [10] L. B. Pankratz, "Thermodynamic properties of halides", Bulletin 674, U.S. Bureau of Mines, Albany, OR(PB84-233329).
- [11] J. J. Roy, L. F. Grantham, D. L. Grimmett, S. P. Fusselman, C. L. Krueger, T. S. Storvick, T. Inoue, Y. Sakamura, N. Takahashi, "Thermodynamic properties of U, Np, Pu, and Am in Molten LiCl–KCl eutectic and liquid cadmium", *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 8, 2487 (1996).

- [12] L. Martinot and G. Duyckaerts, “Measure du potential standard du couple Np(III)/Np(0) dans l'eutecique LiCl–KCl entre 400 et 550 °C”, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **78**, 495 (1969).
- [13] J. A. Plambeck, “Electromotive force series in molten salts”, *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 77 (1967).
- [14] K. Kinoshita, T. Tsukada, and T. Ogata, “Single-stage extraction test with continuous flow of molten salt LiCl–KCl salt and liquid Cd for pyro-reprocessing of metal FBR fuel”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **44**, 1557 (2007).
- [15] K. Kinoshita and T. Tsukada, “Countercurrent extraction test with continuous flow of molten salt LiCl–KCl salt and liquid Cd for pyro-reprocessing of metal FBR fuel”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **47**, 211 (2010).

## 第4章 使用済金属燃料の電解精製と蒸留精製

### 4-1 背景：金属核燃料の乾式再処理

Fig. 1-10 のように乾式分離では湿式再処理から発生する高レベル廃液中から MA (Minor actinoid: Np, Am, Cm) を乾式分離で塩化物に転換した後に、希土類と分離・回収して、乾式再処理で金属燃料に混ぜて燃料に加工するが、本章ではその使用済金属燃料から U と Pu および MA を回収して再生燃料とする乾式再処理について研究を行った。

使用済核燃料から核分裂生成物を分離後に回収される U と Pu は、原子炉燃料として再利用できる。このような核燃料サイクルは、原子力発電による安定かつ持続的なエネルギー供給には欠かせない。現在商業的に行われている湿式再処理では、使用済酸化物→硝酸塩→〈精製、核分裂生成物除去〉→酸化物の化学的プロセスで U や Pu が回収されている。

酸化物核燃料を対象とする湿式再処理サイクルに対して、金属核燃料の乾式再処理サイクルも将来技術として注目されている[1]。水ではなく熔融塩を溶媒に使用する乾式再処理では、使用済金属陽極→〈熔融塩中で電解精製、核分裂生成物一部除去〉→陰極上または陰極内の析出金属→〈揮発分離法で精製〉→金属の化学的・電気化学的プロセスで U や Pu を回収する。その特長としては、① 装置の小型化が比較的容易、② Pu を単離しにくいので、核兵器拡散の抑制につながる、③ 長半減期核種の MA を廃棄することなく U や Pu とともに原子炉内に再度導き、より短半減期の核種に変換できるので、廃棄物の放射能レベル低下に有効、などがあげられている[2]。

すでに Fig. 1-12 に示したように、現在検討されている乾式再処理においては、高速増殖炉の使用済金属燃料を陽極とし、核分裂生成物を熔融塩電解液中に残しながら、U を選択的に固体(鉄)陰極上に電着させる。Pu は一部の U とともに液体(Cd)陰極内の合金成分として回収する。固体陰極上の電析物に付着する電解液塩を揮発分離し、U 金属を得る。また、電解後の液体陰極から合金母体でもある Cd と混入した電解液塩とを揮発分離し、Pu-U 合金を得る。このようにして回収された U 金属と U-Pu 合金から高速増殖炉用の金属燃料棒をつくる(熔融してから石英ガラスに射出 casting) [2]。この乾式再処理に関しては、電解をはじめ個々の工程を中心にこれまで研究が展開されており[3-4]、電解から蒸留までを連続プロセスとして検討した報告例はほとんど見あたらない。

### 4-2 本研究の目的と概要

本研究では、上記の電解→蒸留の操作がひとつの連続プロセスとして成立することを実証しようとした。

使用済金属燃料を模擬するには、AN (Actinoid : U, Np, Pu, Am, Cm) の金属が不可欠だが、金属 Pu は入手困難である。このため、金属 Li を用いて AN 酸化物を金属まで還元する方法を選択した。Fig. 4-1 のように調製した金属 AN 混合物を模擬再処理対象として、電解精製から蒸留にいたる間の物質収支などを検討した。



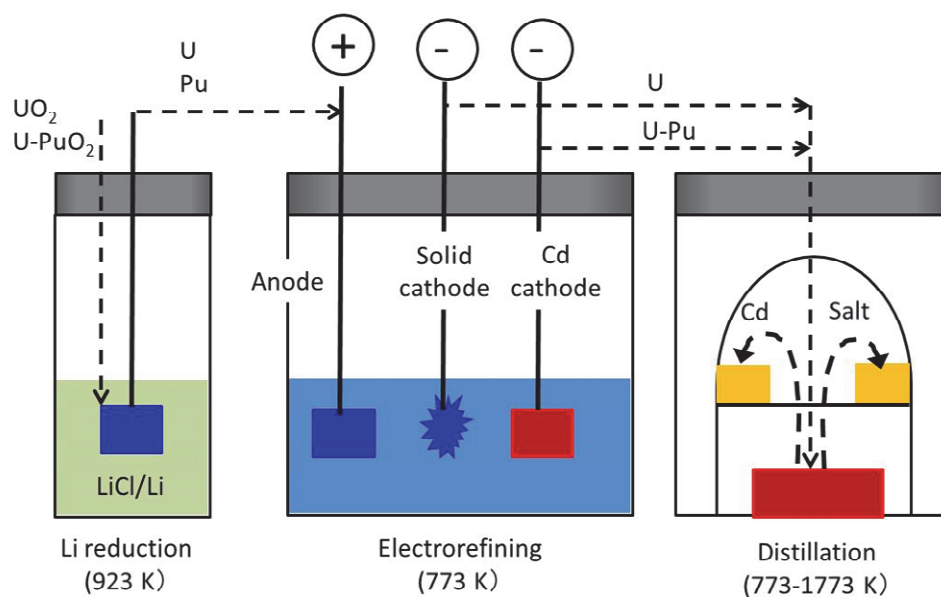


Fig. 4-1 A series of material handling for U and Pu; (i) preparation of metallic U and Pu from their oxides, (ii) electrorefining of metals, and (iii) distillative purification of recovered metals. Data taken from [5].

#### 4-3 実験方法：アクチノイド金属の調製、電解精製および蒸留精製

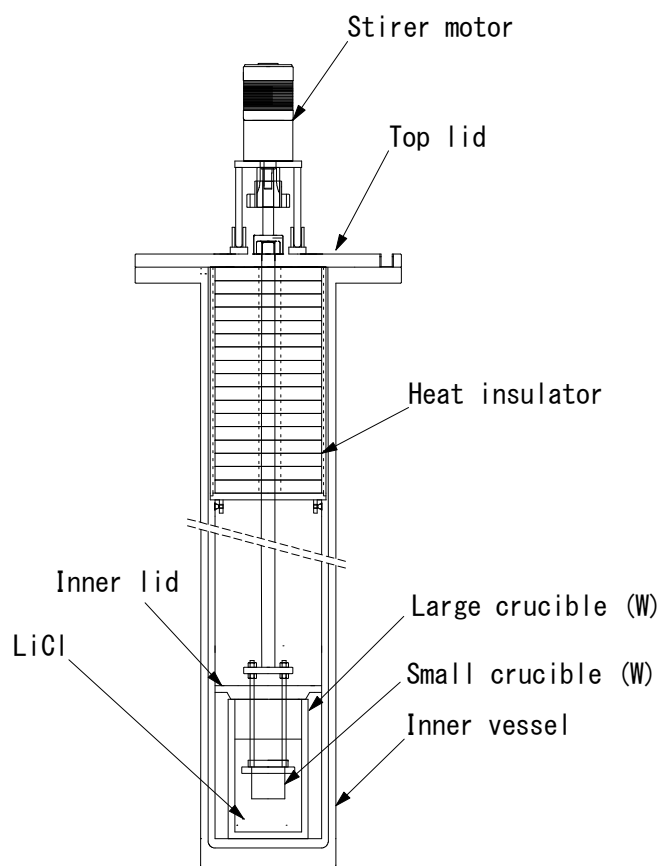
##### 4-3-1 用いた試薬

59LiCl-41KCl (mol%)共晶組成塩、LiClはAPL(Anderson Physics Laboratories)社から購入し、いずれも純度 99.9 %が保証された。Li 金属はレアメタリックから購入し、純度 99.9 %が保証された。UO<sub>2</sub> および PuO<sub>2</sub> は日本原子力研究開発機構から供給された。実験に用いた塩化物は潮解性が高く、Li 金属も活性であるため、すべての操作をアルゴン雰囲気（水分、酸素 < 1 ppm）のグローブボックス内で行った。

##### 4-3-2 実験装置

###### (1) アクチノイド酸化物から金属への還元装置

熔融 LiCl 中での Li 還元によって、UO<sub>2</sub> や PuO<sub>2</sub> から金属 U や Pu が得られると報告されている[6-8]が、それらの実験規模は 10 g 以下であった。そこでさらに多くの金属 AN 収量をめざして、Fig. 4-2 に示すような大小二重のタングステンるつぼ装置を構築し、アルゴングローブボックス内で Li 還元を行った。数十 g の出発酸化物を入れた小るつぼを、大るつぼ内の LiCl 熔融塩中に浸漬したのち、金属 Li を熔融塩中に投入した。還元終了後、生成金属の入った小るつぼを引き上げた。大るつぼ内の融液を攪拌し、酸化還元反応の促進を図った。

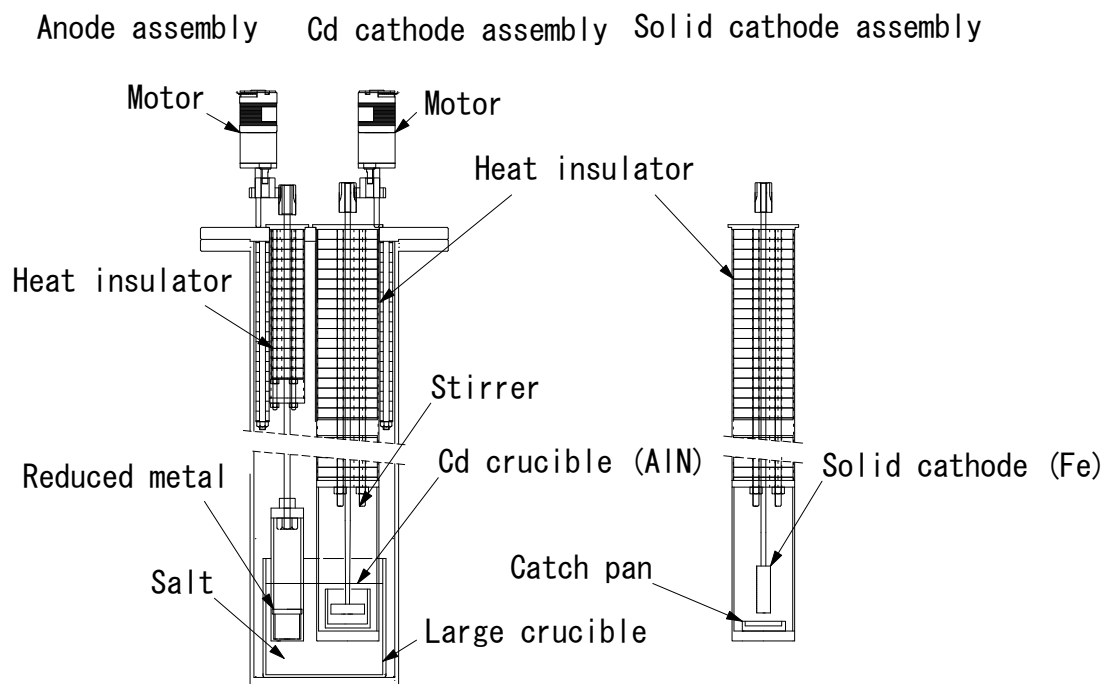


**Fig. 4-2 Chemical reduction of  $\text{UO}_2$  and  $\text{PuO}_2$  by Li metal in an LiCl molten salt [5 by permission].**

(2) 電解精製装置

Fig. 4-3 に示す電解精製装置を、アルゴン雰囲気下の電気炉内にセットした。この装置では、固体鉄陰極と液体 Cd 陰極を切り替えることができ、AN 金属が生成した W 小るつぼをそのまま陽極に使用できる。有効電極表面積約  $9 \text{ cm}^2$  の鉄棒を固体陰極とし、陰極面上に電着せずに落下した電析物を、ジルコニア製キャッチパンに回収した。また、窒化アルミニウム製のつぼに入れた液体 Cd 陰極の有効電極表面積は、 $8.5 \text{ cm}^2$  であった。Cd 表面上への電析を防止するため、Cd を攪拌(50 rpm)した。さらに、酸化溶出した U 種や Pu 種の濃度が陽極面付近で高くなるのを抑制するため、陽極るつぼを回転(100 rpm)させた。

Ag | [AgCl, Cl<sup>-</sup>] (59LiCl-41KCl 共晶塩に 1 wt% の AgCl を加えた三元系熔融塩中の Cl<sup>-</sup>) の可逆電極を熔融塩電解液に挿入し、電解中の陽極・陰極と Ag との電位差を測定した。以下に示す電極電位は、すべてこの参照電極を基準としたものである。



**Fig. 4-3 Electrorefining equipments with exchangeable solid Fe and liquid Cd two cathodes [5 by permission].**

(3) 蒸留精製装置

乾式再処理における蒸留装置としては、下部加熱－上部回収のラボスケール装置[9-10]と、上部加熱－下部回収の工学スケール装置[11]がすでに検討されている。本実験では約300 gを揮発の対象とすることから、前者の下部加熱－上部回収方式を採用した。

Fig. 4-4に示したように、蒸留精製装置を真空容器内にセットした。揮発用の加熱部は誘導方式（10 kW、9.8 kHz）で、1870 Kまでの昇温能力をもつものを準備した。万一冷却水が漏れて高温部と接触すると危険なため、無冷却で誘導コイルを使用した。誘導コイルの温度は最高実験温度でも773 K以下に維持され、熱的損傷のおそれは回避できた[6]。この装置の本体は①揮発部、②凝縮部、および③揮発部と凝縮部をつなぐ連結管の三つで構成される。①では陰極析出物（固体鉄陰極上析出物と液体Cd陰極内析出物）をWるつぼに入れ、誘導加熱の対象となる黒鉛で囲んだ。②では揮発上昇してきた塩やCdを凝縮させるコンデンサと、凝縮物を回収する底部のコレクターを配置した。揮発部、コンデンサ頂上、およびコレクター部の温度を、それぞれK熱電対で計測した。

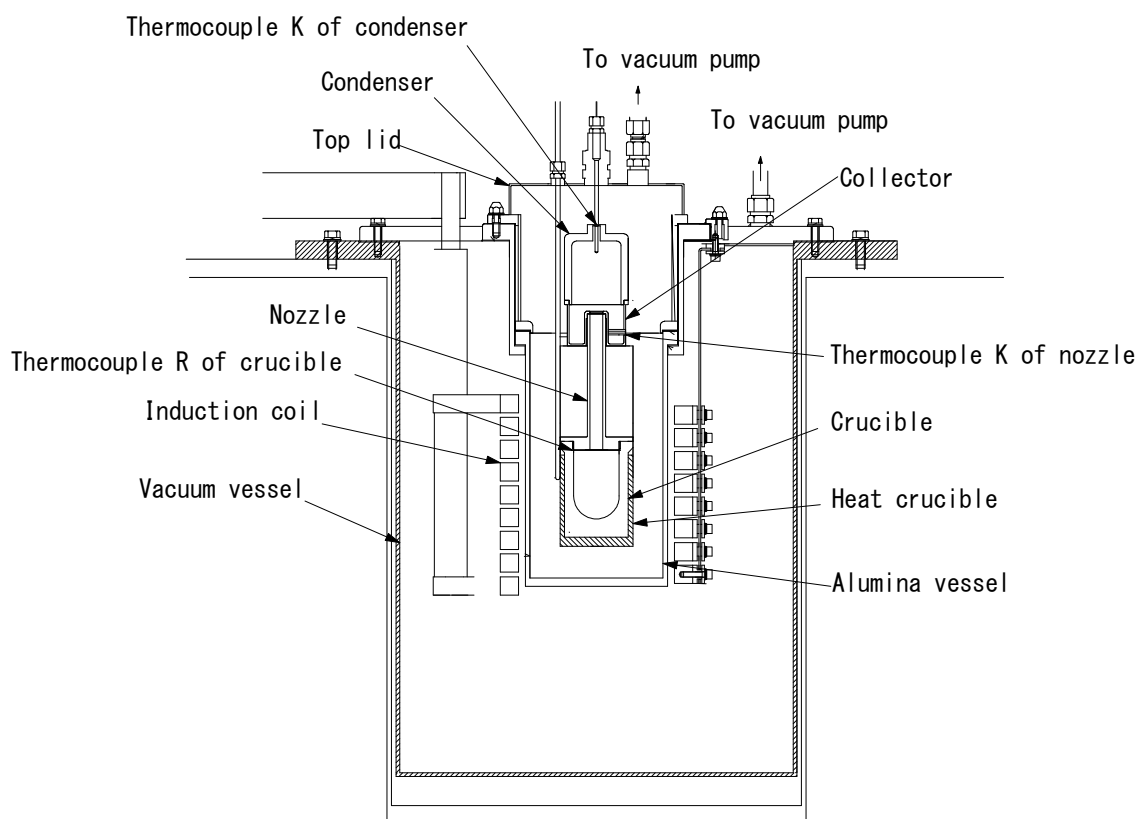


Fig. 4-4 Distillative purification system [5 by permission].

#### 4-3-3 実験手順の詳細

##### (1) アクチノイド金属の調製

Fig. 4-2 に示したように、10~20 g の  $\text{UO}_2$  や  $\text{PuO}_2$  を入れた小 W るつぼを、大 W るつぼ内の 150 g の熔融  $\text{LiCl}$  中にしずめた。つぎに  $\text{Li}$  金属を  $\text{LiCl}$  中に入れて 10~30 時間反応させたが、 $\text{Li}$  量は  $\text{AN}$  酸化物全量の還元に必要な量の 110% とした。 $\text{UO}_2$  と  $\text{PuO}_2$  の  $\text{Li}$  還元反応はつぎの反応式で記述できる。



反応中の熔融塩をときどきサンプリングし、生成した  $\text{Li}_2\text{O}$  を定量することによって、反応進行度を経時的にモニターした。熔融塩中には  $\text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{Li}$  金属が溶解しているため、まず  $\text{Li}$  金属と水との反応で発生した水素ガスをガスビュレットで定量した。また、この水相中の  $\text{OH}^-$  イオンを塩酸標準溶液で中和滴定した。1 mol の  $\text{Li}$  金属から 0.5 mol の  $\text{H}_2$  と 1 mol の  $\text{OH}^-$  が、また 0.5 mol の  $\text{Li}_2\text{O}$  から 1 mol の  $\text{OH}^-$  が生成するので、 $[\text{H}_2, \text{OH}^-]$  の分析データからサンプリング時点での  $\text{Li}_2\text{O}$  の物質量を計算した。

熔融塩中で  $\text{Li}_2\text{O}$  が増加しなくなった時点で反応終了と判断し、小るつぼを熔融塩から引き上げた。

## (2) 電解精製

59LiCl-41KCl 共晶塩に約 1 wt%の  $\text{UCl}_3$  を加えた三元系熔融塩約 1 kg を、電解精製の電解液に用いた。AN 金属の調製から電解精製にいたる実験の条件を Table 4-1 にまとめた。UEd-1 から UEd-4 は  $\text{UO}_2$  の Li 還元から U 金属の電解精製(773 K)である。Fig. 4-3 に示した固体鉄陰極を電解液中に浸漬し、陽極から酸化溶出した U 種を電気化学的に還元・析させた。1 A の一定電流で電解したが、陽極電位が上昇（鉄の溶解開始電位を目安とした）してからは、50 mA まで徐々に電流を減少させた。

PEd-1 は  $\text{PuO}_2$  を対象としたもので、第一段階の電解では Pu を陽極溶出させると同時に、溶存 U 種を固体鉄陰極上に選択的に電析した。U 種約 0.05 wt%、Pu 種約 0.8 wt% でスタートする第二段階の電解では、Pu の陽極溶出を続けると同時に、切り替えた液体 Cd 陰極内に Pu を（一部の U とともに）に還元・収容した。陽極電位 -1.3 V で 500 mA の電解条件から陽極電位 -0.7 V で 50 mA まで徐々に速度を下げながら、電流規制で精製を行った。

**Table 4-1 Consecutive experiments from AN oxides to AN metals. Data taken from [12].**

| Run   | Starting oxide          | Theoretical amount of metal | Required amount of electricity (kC) |
|-------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| UEd-1 | $\text{UO}_2$ , 10.3 g  | U, 9.1 g                    | 14.7                                |
| UEd-2 | $\text{UO}_2$ , 10.3 g  | U, 9.1 g                    | 10.5                                |
| UEd-3 | $\text{UO}_2$ , 10.0 g  | U, 8.9 g                    | 12.4                                |
| UEd-4 | $\text{UO}_2$ , 10.4 g  | U, 7.4 g *                  | 11.8                                |
| UEd-5 | $\text{UO}_2$ , 20.7 g  | U, 18.3 g                   | —                                   |
| PEd-1 | $\text{PuO}_2$ , 18.4 g | Pu, 16.2 g                  | 10.3                                |

\*: removed partially for analysis

## (3) 蒸留精製

固体鉄陰極上の析出物を機械的に剥がし、蒸留用の W るつばに移した。Fig. 4-4 に示したように、このるつばを黒鉛の発熱体内に置いて、連結管・コレクター・コンデンサを順に積み上げた。蓋を取り付け、チャンバー内を 1 kPa 以下まで減圧した。減圧状態を維持しながら、揮発部を 1273 K まで昇温し、蒸発した塩を凝縮・回収した。電着した U 金属はデンドライト構造のため、内部に包含された塩も除去するため、1673 K（または 1573 K）まで昇温し、30 分間保持してから降温した。W るつば、連結管、コンデンサ、およびコレクターの蒸留前後での重量変化から、揮発量や不揮発残留量を求めた。

一方、電解精製時に AlN るつば内に収めた Cd 陰極は、熔融状態で蒸留用 W るつばに移した。以後の操作は上と同様の手順で行った。

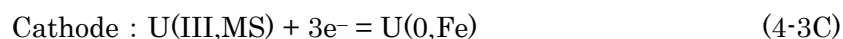
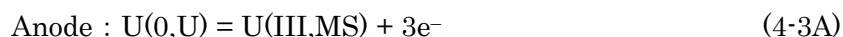
## 4-4 結果および考察：アクチノイド金属の電解精製および蒸留精製

## 4-4-1 LiCl-KCl 熔融塩中での電解精製

## (1) U の電解精製

UEd-2 の電解精製中における陽極電位と陰極電位の経時変化を Fig. 4-5 に示した。陰極電位は比較の変動せず、 $-1.54 \sim -1.39$  V の範囲にあった。この熔融塩中で  $\text{UCl}_3$  濃度が 1 wt% のとき、 $\text{U}|\text{U}^{3+}$  平衡電位は約  $-1.4$  V と報告されている[13]ことから、鉄陰極上では  $\text{U(III)}$  から  $\text{U(0)}$  への還元が進行していると判断できる。一方、陽極電位は  $-1.4 \sim -0.8$  V まで変動している。本実験では、陽極の W りつぼを 18-8 ステンレス鋼製の治具で固定しており、ステンレスも電解液に直接触れている。U の酸化溶解が困難となり、陽極電位が上昇する状況では、鉄の酸化溶解が並行するおそれがあるため、陽極電位が  $-0.8$  V まで上昇した時点で設定電解電流を小さくした (Fig. 4-5 上図)。さらに、開始 4 時間以降では陽極電位が上下しているが、これらは電解を一時的に中断したことに起因する。酸化溶解した  $\text{U(III)}$  が陽極表面近くにとどまり、W りつぼ内の熔融塩でその濃度勾配が大きくなっているおそれがあった。そこで、陽極電位が  $-0.8$  V まで上昇した時点で電解を中断し、陽極りつぼを回転させながら陽極開回路電位が  $\text{U}|\text{U}^{3+}$  の平衡電位付近までもどるのを待ってから、電解を再開した。このように陽極電位の変動が大きいのは、リチウム還元で用いた W りつぼをそのまま陽極としているために W りつぼ内と電解の浴塩と間に U の濃度勾配が生じることや持ち込まれた  $\text{Li}_2\text{O}$  からの酸素により一部 U の酸化によるものと推定された。陽極 U の初期量すべてが溶解・回収されたと判断できるまでに要した合計の通電電気量は、 $10.5$  kC であった。

U の陽極溶解・陰極析出反応は次式のように表せる。



このような 3 電子反応を前提に電解精製の合計通電電気量から陰極上への U 回収量を計算すると、UEd-2 では  $8.63$  g となる。他の Run でもほぼ同様に電解精製を行った。

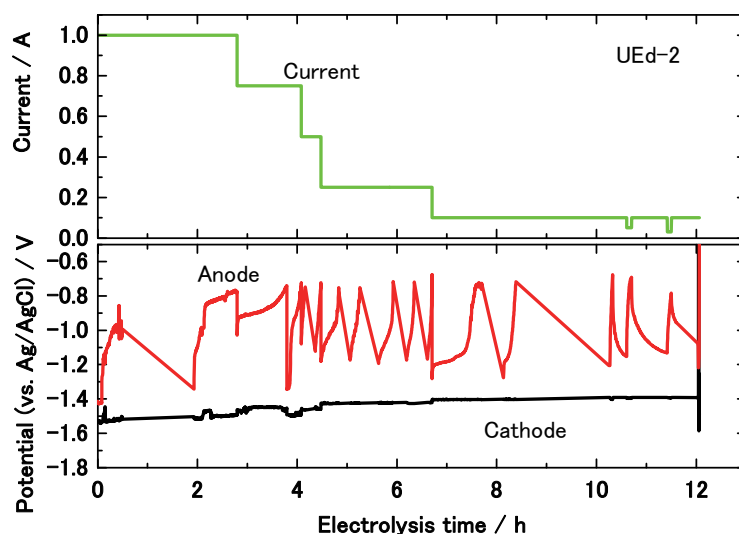


Fig. 4-5 Anode and cathode potentials during controlled-current electrorefining in an  $\text{LiCl-KCl}$  molten salt at  $773$  K (UEd-2).

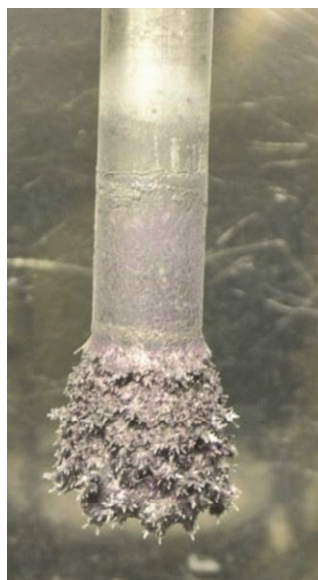
Fig. 4-6 に示したように、鉄陰極上に得られた U 電析物はデンドライト状で、紫色や白色の塩が付着していた。Table 4-2 に示すように、陰極上に付着した物質の質量は、電解電気量から計算される U 析出量をかなり上回った。そこで、電解液塩を揮発除去したのち（蒸留精製の詳細は 4-4-2 に述べる）、U だけの析出量を調べ、電解精製における U(III)種の還元電着の電流効率を決定した。

この結果、陰極反応式 4-3C の電流効率は最低でも 68 %が確保されており、充分ではないがほぼ満足できるレベルにあった。また、電着 U 金属とほぼ同質量の電解質塩が陰極に付着していたが、付着塩／電着 U の比を下げるためには、電着する U 粒子群の形態に注目する必要がある。本研究の電解条件下では、陰極に析出した U はすべてデンドライト形状であったが、電解精製浴中の U 濃度を高く設定電圧を低くするほど、そのサイズは大きくなる傾向が認められた。U 析出物が粗大化するほど、その内部への電解質塩の巻き込みも少なくなった。

**Table 4-2 Summary of electrorefining experiments for U and Pu. Data taken from [12].**

| Run   | Theoretical deposit (g)* | Cathode mass gain (g) | Found deposit (g) | Cathode current efficiency (%) | Adhered salt on cathode (mass %) |
|-------|--------------------------|-----------------------|-------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| UEd-1 | 12.1                     | 15.5                  | 8.6               | 71                             | 45                               |
| UEd-2 | 8.6                      | 16.6                  | 7.1               | 83                             | 57                               |
| UEd-3 | 10.2                     | 17.7                  | 6.9               | 68                             | 61                               |
| UEd-4 | 9.7                      | 20.9                  | 9.1               | 94                             | 56                               |
| PEd-1 | 8.5                      | 11.7                  | 6.5               | 76                             | -                                |

\* based on total amount of electrorefining charge

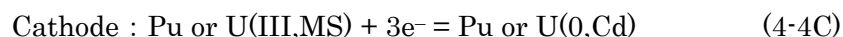
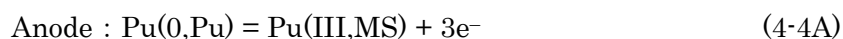


**Fig. 4-6 A photograph of the obtained deposits on cylindrical iron cathode in UEd-1. Data taken from [12].**



## (2) Puの電解精製

PEd-1の電解精製中における陽極電位と陰極電位の経時変化をFig. 4-7に示した。金属Pu回収前の処理として、電解液中に陽極からPu(III)種を供給(約0.8 wt%)すると同時に、すでに溶存したU(III)種を鉄陰極上に還元・析出させて除去した。開始から約15 min後に切り替えたCd陰極の電位は比較的変動せず、 $-1.36 \sim -1.28$  Vの範囲にあった。これはPu(III)からPu(0)への還元電位とされている $-1.35$  V[13]に近く、Pu(0)がCd中に侵入していると判断された。一方、陽極電位の上昇に対しては、Uの電解精製の場合と同様の電流調整を行った。陽極が限界電位 $-0.7$  Vに到達した時点で、電解電流を段階的に電流を小さくした。また7~9時間後では、陽極電位 $-0.7$  V到達時点で電解中断・陽極るつぼ回転、 $-1.30$  V回復時点で電解再開、の操作を繰り返した。電解精製完了までの積分電気量は、 $10.3$  kCであった。この場合、電解精製の陽極、陰極反応はそれぞれ以下のように表せる。



積分電気量から計算される金属Pu(ごく一部Uが随伴)の陰極回収量は $8.5$  g程度であるが、電解精製前後の陰極質量増加はこの値をかなり上回り、付着した電解質塩を除去しないと定量的議論は困難であった。

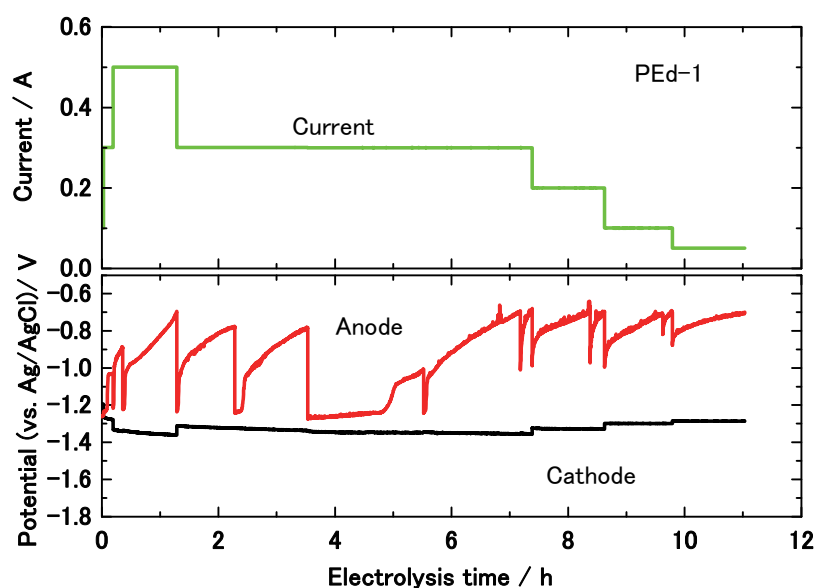


Fig. 4-7 Anode and cathode potentials during controlled-current electrorefining in a LiCl-KCl molten salt at 773 K (PEd-1).

電解精製後に冷却・固化したCd陰極ユニットの写真を、Fig. 4-8に示した。AIN陰極るつぼ内部をさらに解体して調べると、デンドライト状の析出物は認められず、電解還元で生成したPuやUはCd中に合金化していると考えられる。このCd陰極合金と付着塩を一部サンプリングし、硝酸で溶解後、ICP-AES分析で定量した。Cd合金中のU濃度は0.8 wt%、Pu濃度は6.1 wt%で、(U/Pu)比は0.13となった。一方、電解液中の(U/Pu)金属比は0.063

(= 0.05 wt%/0.8 wt%)であったので、Cd 陰極内への回収に際して U(III)の優先性が認められる。金属原子のみの質量  $m$  を用いて Pu(III)に対する U(III)の選択的還元回収性を

$$F_{U/Pu} = \frac{m_{U(0,Cd)} / m_{U(III,MS)}}{m_{Pu(0,Cd)} / m_{Pu(III,MS)}} \quad (4-5)$$

のように表記すれば、この PEd-1 では 2.1 となる。類似の LiCl-KCl|Cd 系における U と Pu の競争的電析でも、これに近い 1.9~2.4 の値が報告されている[15]。このように、Pu より貴な U が優先的に Cd 陰極面で還元されたと判断される。

PEd-1 終了後、Cd 陰極中に電析・収容された金属の質量は、Table 4-2 のように 6.5 g であった (Cd 合金母体や付着塩の除去については 4-4-2 に後述する)。この大半(88 %)は Pu であるので、Pu 電析の電流効率を電解精製の合計電気量から概算すると、75 %程度であった。この値は UEd-1 から UEd-4 で求めた U 電析の電流効率 (68~94 %) と同程度で、電解精製に実用可能なレベルと判断される。

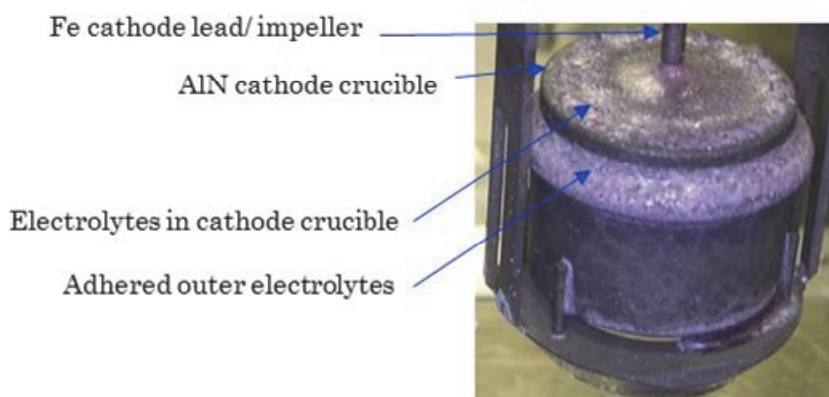


Fig. 4-8 A photograph of the pulled-up Cd cathode unit in PEd-1 after cooling. Data taken from [12].

#### 4-4-2 陰極析出金属の蒸留精製

##### (1) 鉄陰極上の析出金属 U の蒸留精製

UEd-1 から UEd-4 の電解精製後、鉄陰極から剥ぎとった析出物を蒸留した。また、UEd-5 で  $UO_2$  を金属 Li で還元したのちの W るつぼを、そのまま蒸留装置に置いた。

Fig. 4-9 に揮発るつぼ温度、ノズル温度、内部圧力の経時変化の一例を示した。ここでの対象は UEd-4 の電析物である。上図のように、間欠的な排気で圧力を 1 kPa 以下に維持した。陰極析出物の場合は、るつぼ温度 1250 K 付近でノズル温度の急上昇が起こった。これは LiCl-KCl 共晶塩の揮発温度に近いので、るつぼがこの温度に達した時点で熔融塩成分の揮発が始まったと判断される。金属 U の融点 1405 K [16] より高い 1673 K に保持し、U 粒子を融解させた。

このほか、UEd-1~UEd-3、UEd-5 の蒸留でも、ほぼ同じ温度で塩が揮発し、U を 1573 ~1673 K で融解させた。

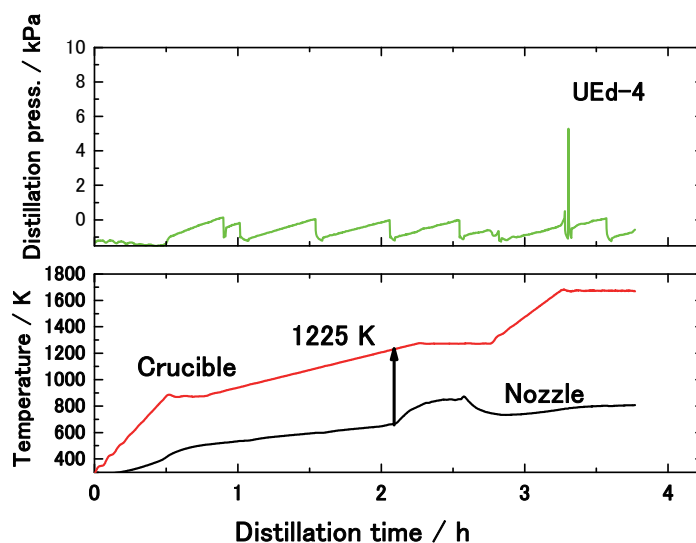


Fig. 4-9 Distillative purification of the cathode deposits in UEd-4; temperature at the evaporation crucible, temperature at the nozzle, and the regulated chamber pressure by intermittent evacuation. Data taken from [12].

蒸留精製後の揮発るつぼの写真を Fig. 4-10 に示した。るつぼを U の融点 1405 K 以上まで昇温したにもかかわらず、融解していない金属が認められた。とくに UEd-4 のるつぼでは、上部がスポンジ状の金属で覆われていた。この原因としては、 $\text{UO}_2$  の混入による融解温度の上昇が疑われる。U- $\text{UO}_2$  二元系の相図[17]によれば、 $\text{UO}_2$  が 0.02 mol% 混入すると融解温度は 2073 K まで、2 mol% の場合は 2673 K まで高くなる。したがって、0.01 mol% 程度であっても、最高るつぼ温度 1673 K では融解しない可能性がある。

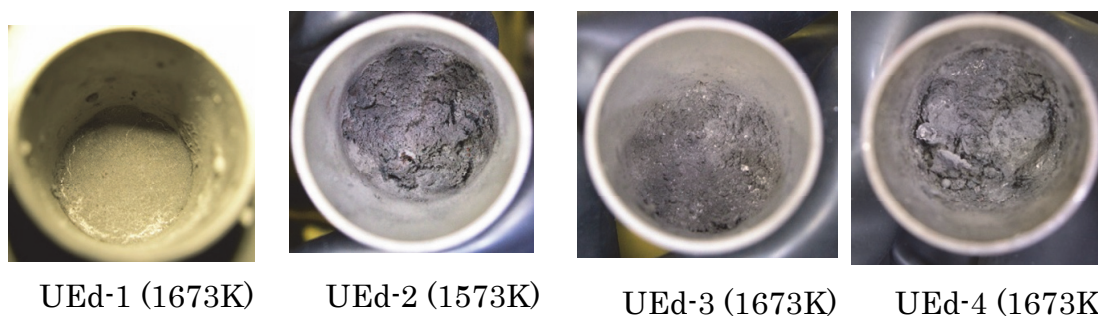
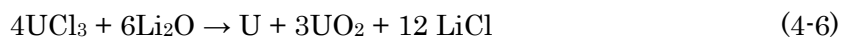


Fig. 4-10 The appearance of an evaporation W crucible after distillative purification in UEd-1, 2, 3 and 4. [12 by permission].

$\text{UO}_2$  混入の原因を以下のように推論した。 $\text{UO}_2$  を出発物とする一連の本実験では、Li 還元で調製した U 金属を洗浄することなく電解精製陽極に用いた。このため、Fig. 4-11 に示すように、Li 還元時の副生成物  $\text{Li}_2\text{O}$  が陽極に随伴し、電解精製の電解浴塩に溶解する。この  $\text{Li}_2\text{O}$  が電解精製浴中で  $\text{O}^{2-}$  源となり、 $\text{UO}_2$  の生成をとまなう U(III) の不均化



を促進した可能性がある。

とくに本研究では、電解精製の溶融塩浴を実験ごとに更新することなく用いたので、UEd-1 から UEd-4 へと精製を進めるたびに、電解精製浴中に  $\text{Li}_2\text{O}$  が持ち込まれ、 $\text{UO}_2$  の量は増加すると推論される。Fig. 4-10 の写真で右側のものほど融解しない金属粒子が顕著に見られたことは、以上の推論を支持している。したがって、もしも U 酸化物→U 金属→電解精製→蒸留精製を連続プロセスとして考えるならば、Li 還元時に生成する  $\text{Li}_2\text{O}$  を何らかの方法で除去し、最終的に U 金属のインゴットを得ることが望ましい。

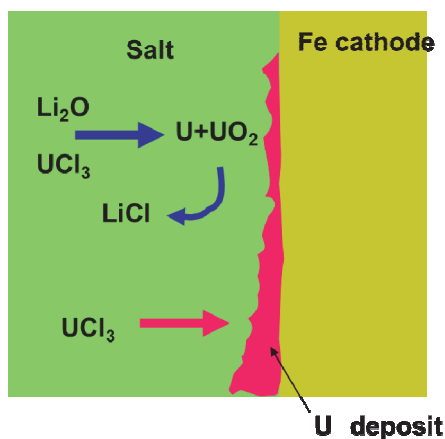


Fig. 4-11 Proposed mechanisms of  $\text{UO}_2$  formation in the electrorefining bath.

(2) Cd 陰極内の析出金属 Pu の蒸留精製

PEd-1 の蒸留精製過程における諸条件を Fig. 4-12 に示した。この場合には、るつぼ温度 730 K 付近からノズル温度の上昇が始まった。Cd の沸点は 1040 K と知られているが[16]、減圧条件下であるため、このるつぼ温度で Cd が揮発し始めたと判断した。るつぼ温度 1230 K 付近からノズル温度が再度上昇したが、これは上述の場合と同様に溶融塩成分の揮発に起因する。Pu の融点 913 K [16]と U の融点 1405 K [16]より充分高い 1673 K で、揮発るつぼを 30 min 保持した。

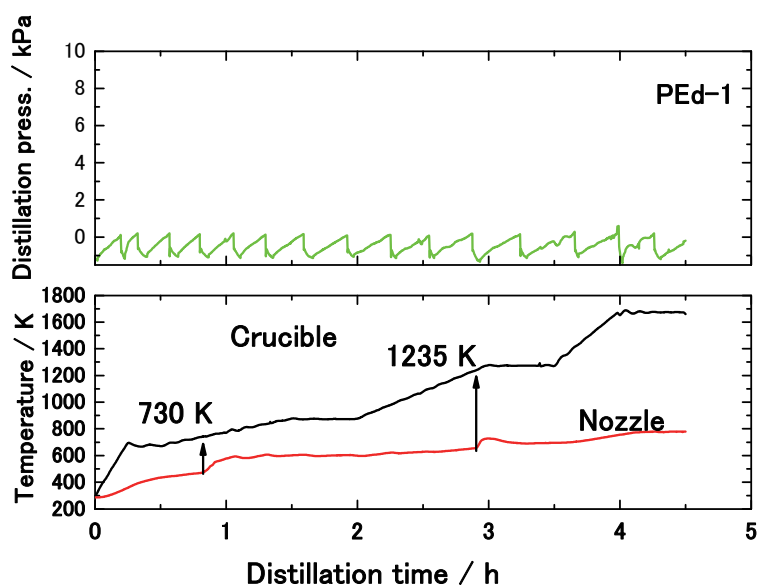


Fig. 4-12 Distillative purification of the Cd cathode in PEd-1; temperature at the evaporation crucible, temperature at the nozzle, and the regulated chamber pressure by intermittent evacuation. Data taken from [12].

Fig. 4-13(a)のように、蒸留後の揮発るつぼ内面は金属でぬれており、金属塊の表面も平滑であったことから、回収された合金 5.0 g は完全に融解したと判断できる。しかし、Fig.4-13(b)のように、1.5 g の合金がノズル下面にも付着した。ノズルの位置まで合金が跳ね上がった原因としては、誘導加熱で揮発るつぼを急激に昇温したため、溶融合金の突沸が推定される。したがって、揮発るつぼからの目的金属の散逸は、蒸留精製条件の最適化によって抑制できると予想される。

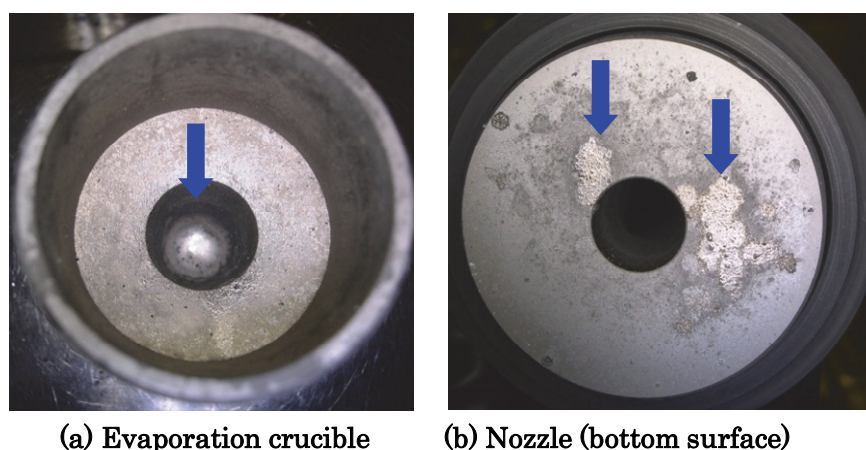


Fig. 4-13 The appearance of (a) evaporation crucible and (b) nozzle surface in PEd-1, blue arrows indicate Pu-U alloy.

#### 4-4-3 リチウム還元・電解精製・蒸留精製の連続プロセスにおける金属収支

酸化物のリチウム還元、電解精製、蒸留精製の一連プロセスにおける物質収支を Table 4-3 にまとめた。このうち UEd-5 のみでは、リチウム還元の生成物を電解精製せず、そのまま



蒸留精製した。Uについては、出発酸化物中の約80%以上を揮発するつば内に残る金属として回収できた。各ステップごとのU収率は実験的に求めていないが、UEd-5の総合収率を見ると、リチウム還元ステップも蒸留精製ステップもほぼ100%のU収率を期待できる。一方、電気量ベースで算出される電解精製ステップ以降の金属U収率は、Table 4-2のように70~95%前後であった。したがって、Uの総合収率が100%に達しない原因は、おもに電解精製ステップでのロスと推測される。とりわけ陽極電位の上昇が著しかったことは、電解精製完了の判定条件の見直しを含めて、さらに今後の検討が必要である。なお、UEd-4での総合収率が100%を大幅に超えてしまったが、リチウム還元生成物の分析に際して取り出したサンプル量を過大に見積もったおそれが考えられる。以上の結果から、 $UO_2$ から精製U金属にいたる一貫プロセスを、80%近いU総合収率で実証することができた。

一方、 $PuO_2$ から出発したPEd-1では、Pu総合収率が40%にも低下した。この主因も電解精製ステップにあり、Pu電析には電解浴中の塩組成を59LiCl-41KCl- $UCl_3$ から59LiCl-41KCl- $UCl_3$ - $PuCl_3$ にするが必要があり、Cd陰極の前電解においてUを固体鉄陰極上に析出させ、塩中のPu(III)濃度を上げた。したがって、陽極から溶出したPu(III)の全量がCd陰極内に収容されたわけではない。前電解分を除いた電気量ベースで算出された電解精製ステップ以降の金属Pu収率は、Table 4-2のように75%程度であった。この原因としては、電解精製完了の判定条件とは別に、陰極Cd合金を移動する際のロスがある。

**Table 4-3 Material balance in Integrated experiment of reduced  $UO_2$  and  $PuO_2$ .  
Data taken from [12].**

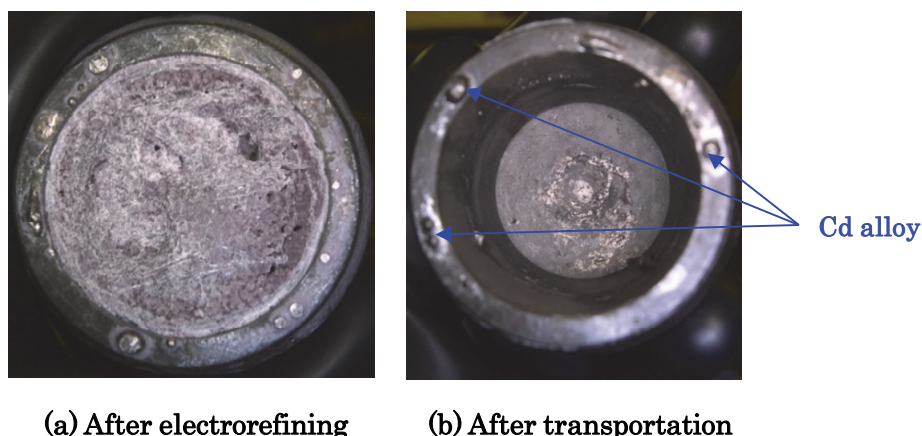
| Run      | Starting oxide (g) | Metal, initial* (g) | Metal, after distillation (g) | Metal recovery in whole process (%) |
|----------|--------------------|---------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| UEd-1    | $UO_2$ , 10.3      | U, 9.1              | U, 8.6                        | 95                                  |
| UEd-2    | $UO_2$ , 10.3      | U, 9.1              | U, 7.1                        | 78                                  |
| UEd-3    | $UO_2$ , 10.0      | U, 8.9              | U, 6.9                        | 78                                  |
| UEd-4    | $UO_2$ , 10.4      | U, 7.4**            | U, 9.1                        | 123                                 |
| UEd-5*** | $UO_2$ , 20.7      | U, 18.3             | U, 19.5                       | 106                                 |
| PEd-1    | $PuO_2$ , 18.4     | Pu, 16.2            | Pu, 6.5                       | 40                                  |

\* calcd. based on complete reduction

\*\* partially removed for analysis

\*\*\* chemically reduced products were distilled directly

Cd合金を電解精製の陰極AINるつばから蒸留用のW揮発するつばに移したが、全量の移動は困難で、Fig. 4-14のようにAINるつばに合金の一部が残留した。また比較的少量ではあるが、鉄製の陰極リード兼攪拌羽根の表面にも合金が付着した。固体鉄陰極、AIN陰極るつば、さらに陰極リードからPuの回収を図れば、Pu総合収率の向上を期待できるが、現状では困難である。また本研究では、 $PuCl_3$ の入手が困難なため、 $UCl_3$ 塩と前処理用鉄陰極を利用してPuの電解精製を開始したが、この点にも改良の余地が残っている。以上の結果から、 $PuO_2$ から精製Pu金属にいたる一貫プロセスを、実用レベルには達しないPu総合収率ではあるが、実証することができた。



**Fig. 4-14 The appearance of AlN cathode crucible before and after Cd alloy transportation to an evaporation crucible.**

#### 4-5 まとめ：アクチノイド金属の電解精製および蒸留精製

金属核燃料の再処理を主目的として、アクチノイド金属の電解精製と蒸留精製の連続プロセス化を検討した。アクチノイド金属も酸化物から調製・準備したため、アクチノイド酸化物のリチウム還元→電解精製→蒸留精製の三連続プロセスでの実験となった。したがって本章で得た以下の結論は、酸化物核燃料の再処理にも適用できる可能性がある。

- (1) リチウム還元→電解精製→蒸留精製の連続プロセスにより  $\text{UO}_2$  や  $\text{PuO}_2$  から金属 U や Pu を回収できることを実証できた。本実験における金属の総合収率は、U に対して 75 % 以上、Pu に対して 40 % 程度であった。
- (2) 金属の総合収率が 100 % に達しない主因は、電解精製ステップでのロスと考えられ、陽極での完全溶解と熔融塩電解液から鉄陰極上 (U の場合)、Cd 陰極内 (Pu の場合) への完全回収とを含めて、電解条件や電解精製完了の判定条件を見直す必要がある。なお Pu の場合には、実験上の都合で一部を固体鉄陰極上にまず析出させたため、今回は低収率となったが、電解精製浴の前処理を必要としない定常運転では、電解精製ステップ以降の金属収率として 75 % 程度が期待できる。
- (3) 電解精製 U に付着した電解質塩を揮発除去することで、蒸留精製 U を得たが、それを融解させてインゴットとすることは一部困難であった。その原因は  $\text{UO}_2$  の混入による融点上昇と推定された。
- (4) 電解精製後の Cd-Pu-U 陰極合金を蒸留精製用揮発るつばに移す過程でロスが発生し、改善の必要がある。

#### 本章に関する原著論文

T. Hijikata, T. Koyama, T. Usami, S. Kitawaki, T. Shinozaki, and M. Fukushima, "Recovery of uranium and plutonium metals through cathode processing of electrodeposits from reduced oxide fuel anodes", *The Royal Society of Chemistry 'Recent Advances in Actinide Science' 650* (2006).



第4章の参考文献

- [1] Y. I. Chang, “The integral fast reactor”, *Nucl. Technol.*, **88**, 129 (1989).
- [2] T. Koyama, T. Ogata, Y. Sakamura, and H. Kobayashi, “Pyroprocess and metal fuel development for closing cycle with reduced waste burden”, *Proc. Global 2009*, September 6-11, Paris, France, 1261 (2009).
- [3] T. Koyama, M. Iizuka, Y. Shoji, R. Fujita, H. Tanaka, T. Kobayashi, and M. Tokiwai, “An experimental study of molten salt electrorefining of uranium using solid iron cathode and liquid cadmium cathode for development of pyrometallurgical reprocessing”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **34**, 384 (1997).
- [4] M. Iizuka, T. Koyama, N. Kondo, R. Fujita, and H. Tanaka, “Actinides recovery from molten salt/liquid metal system by electrochemical method”, *J. Nucl. Mater.*, **247**, 183 (1997).
- [5] T. Hijikata, T. Koyama, T. Usami, S. Kitawaki, T. Shinozaki, and T. Kobayashi, “Integrated experiments to demonstrate electrometallurgical pyroprocess of metal and oxide fuel”, *Proc. Global 2003*, November 16-20, New Orleans, LA, USA, 763 (2003).
- [6] T. Usami, M. Kurata, H. E. Sims, S. A. Beetham, and J. A. Jenkins, “Pyrochemical reduction of uranium dioxide and plutonium dioxide by lithium metal”, *J. Nucl. Mater.*, **300**, 15 (2002).
- [7] 宇佐見剛, 加藤徹也, 倉田正輝, 井上正, H. E. Sims, and J. A. Jenkins, “リチウム還元工程におけるアクチノイド元素の挙動(2) –Am, Npを還元できる条件の定量とMOXペレットの還元挙動の評価–”, 電力中央研究所報告書, T00020, 4月 (2001).
- [8] T. Usami, T. Kato, M. Kurata, T. Inoue, H. E. Sims, S. A. Beetham, and J. A. Jenkins, “Lithium reduction of americium dioxide to generate americium metal”, *J. Nucl. Mater.*, **304**, 50 (2002).
- [9] M. A. Vest, E. F. Lewandowski, R. D. Pierce, and J. L. Smith, “Development of a bench-scale metal distillation furnace”, *Nucl. Technol.*, **120**, 232, (1997).
- [10] M. A. Vest, G. K. Johnson, R. D. Pierce and E. J. Wesolowski, “Operation of a bench-scale metal distillation furnace”, *Nucl. Technol.*, **120**, 243 (1997).
- [11] A. R. Brunsvold, P. D. Roach, and B. R. Westphal, “Design and development of a cathode processor for electrometallurgical treatment of spent nuclear fuel”, *Proc. ICONE-8*, April 2-6, Baltimore, MD. USA (2000).
- [12] T. Hijikata, T. Koyama, T. Usami, S. Kitawaki, T. Shinozaki, and M. Fukushima, “Recovery of uranium and plutonium metals through cathode processing of electrodeposits from reduced oxide fuel anodes”, The Royal Society of Chemistry ‘Recent Advances in Actinide Science’, 650 (2006).
- [13] Y. Sakamura, T. Hijikata, K. Kinoshita, T. Inoue, T. S. Storvick, C. L. Kruger, J. J. Roy, D. L. Grimmett, S. P. Fusselman, and R. L. Gay, “Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in LiCl–KCl eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining”, *J. Alloys. Compd.*, **592**, 271, (1998).

- [14] T. Koyama, T. Hijikata, T. Usami, T. Inoue, S. Kitawaki, T. Shinozaki, M. Fukushima, and M. Myochin, “Integrated experiments of electrometallurgical pyroprocessing using plutonium oxide”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **44**, 382 (2007).
- [15] K. Kinoshita, T. Koyama, T. Inoue, M. Ougier, and J. P. Glatz, “Separation of actinides from rare earth elements by means of molten salt electrorefining with anodic dissolution of U–Pu–Zr alloy fuel”, *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 619 (2005).
- [16] O. K. Kubachewski and C. B. Alcock, “Metallurgical thermochemistry (5<sup>th</sup> Ed.)”, Pergamon Press (1979).
- [17] A. E. Martin and R. K. Edwards, “The uranium-uranium dioxide phase diagram at high temperatures”, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1778 (1965).

---

## 第5章 高温融体の輸送を前提とする電解精製・蒸留精製プロセス

### 5-1 背景：実用プロセスにおける高温融体輸送の優位性

第4章では、金属核燃料の乾式再処理プロセスが成立することを、LiCl-KCl系溶融塩中での電解精製ステップと蒸留精製ステップを連続したラボスケール試験で示した。一方、乾式再処理を実用的に行うには、各ステップやステップ間における各種装置の最適化が必要となる。このため、「高速増殖炉サイクルの実用化戦略研究 フェーズII技術検討書(2)燃料サイクルシステム」においても、乾式再処理の課題として装置工学的技術の確立があげられている[1]。

すでに Fig. 1-12 に示したように、使用済金属燃料を電解精製の陽極とすると、U や Pu のほかに希土類をはじめとする多種類の核分裂生成物も電解浴中へ酸化溶解し、白金族は溶解せずに粒子として脱落する。溶解した U と Pu は陰極に回収されるが、多くの核分裂生成物は電解浴中に蓄積されるので、微粒子が分散した電解浴塩スラリーをリフレッシュループに回す必要がある。とりわけ  $^{137}\text{Cs}$  や  $^{90}\text{Sr}$  濃度が上昇すると、それらの自己崩壊熱で電解浴温度の制御が困難となる。

ラボスケールの電解精製・蒸留精製では溶融塩や陰極 Cd 合金をいったん凝固させ、次のステップに移してから再溶解することもできる。しかし、大量の溶融塩や Cd 合金を対象とする実用プロセスでは、冷却・再加熱の煩雑さや凝固体のハンドリングが容易ではないことから、溶融塩や Cd 合金を高温融体のまま次のステップに移送することが望まれる。ここでは、溶融塩(およびそのスラリー)や溶融 Cd 合金の流動特性を検討し、最適な高温融体輸送条件を見いだすことが、実用装置設計上で不可欠となる。

これまで、原子力発電に関わる高温融体輸送の研究例としては、溶融塩原子炉における溶融塩循環ループ[2]や高速増殖炉における Na 循環ループ[3]がある。しかしこれらの研究は、原子炉冷却用の液体を対象とするもので、乾式再処理装置で求められる流量より桁違いに多い。また、乾式再処理プロセス機器は密閉空間(ホットセルと呼ばれる)内への収容が必要なため、ポンプなどの輸送補機の小型化も要求され、原子炉冷却用の高温融体大量輸送技術をそのまま転用するのは困難である。

### 5-2 電解精製・蒸留精製プロセスにおける高温融体の輸送

#### 5-2-1 対象となる高温融体と輸送区間

乾式再処理プロセスにおいて高温融体の輸送が望まれるステップを、Fig. 5-1 に示した。上下向きの青矢印のように、電解精製浴中に蓄積された核分裂生成物を除去するため、溶融塩電解液を還元・抽出部に導き、液体 Cd-Li と向流にしてアクチノイド(AN: U、Np、Pu、Am、Cm)を液体 Cd 内に還元・抽出する。その後、溶融塩をゼオライトカラムに導き、核分裂生成物を吸着・除去する。この溶融塩を電解精製浴にそのままもどすとアクチノイド濃度を低下させるため、液体 Cd 内に採取した AN をこの溶融塩中に再度酸化溶解

---

(CdCl<sub>2</sub> を用いる酸化反応で、逆抽出工程と呼ばれている) させてから、電解精製浴にもどす。

一方、赤矢印のように、陰極で得られる AN-Cd 合金を液体のまま蒸留精製部に導き、揮発後凝縮した液体 Cd を電解精製陰極るつぼにもどす。また左向き青矢印のように、鉄陰極上の電析 U に随伴して蒸留精製部に持ち込まれた(これらは固体状態で輸送)電解浴塩は、揮発分離後に凝縮させ、熔融塩として電解精製浴へ逆流する。このように、高温融体輸送を前提とした陰極回収金属の蒸留精製ループと電解精製浴塩からの核分裂生成物除去ループを設けることによって、固体の搬送をほとんど必要としない乾式再処理の電解精製・蒸留精製一貫プロセスの実現が期待されている。

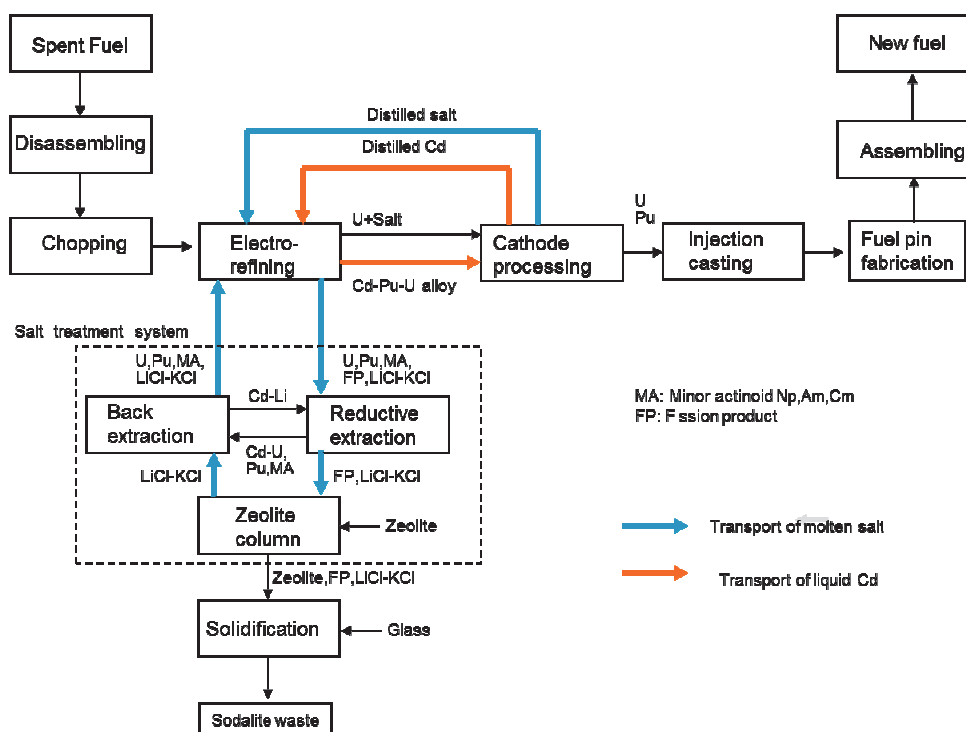


Fig. 5-1 A flow-diagram of pyrometallurgical reprocessing [4 by permission].

5-2-2 高温融体の流量と最高流路揚程：想定される乾式再処理実用プラント

「高速増殖炉サイクルの実用化戦略研究 フェーズⅡ技術検討書(2)燃料サイクルシステム」[1]で想定されている乾式再処理実用施設の規模をもとに、単位時間あたりの処理量から高温融体の必要流量を概算し、Table 5-1 に示した。電解精製部から核分裂生成物除去ループへ、また核分裂生成物除去ループから電解精製部からへと 6 日に 1 回ずつ浴熔融塩全量の 3.5%にあたる 67 L を輸送するが、これを 1 h で完了するには、流量 1.1 L・min<sup>-1</sup>が必要となる。また、蒸留精製部では陰極 Cd 合金から毎日 AN 5.6 kg を回収するが、2 wt% の AN を含む陰極 Cd 合金 330 kg (35 L) を電解精製部から 1 h で搬出完了するには、流量 0.6 L・min<sup>-1</sup>が必要となる。さらに、鉄陰極上の析出物を毎日 150 kg 蒸留精製するが、20

wt%の付着熔融塩 30 kg (18 L)を電解精製部へ 1 h で還流完了するには、流量  $0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  が必要となる。

一方、19 h の時間をかける向流還元・抽出ステップでは  $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 、5 回繰り返し各 1 h のゼオライトカラム吸着ステップでは  $0.04 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  の熔融塩流量と概算される。したがって、液 | 液間や固 | 液間の長時間接触を前提とする還元・抽出ステップや吸着ステップを除き、高温融体輸送に求められる流量は  $10^{-1}\sim 10^0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  のオーダーと見積られる。

なお、密閉空間内への設置を前提に現在想定されている実装置は最高 3 m であるため、高温融体輸送に求められる最高流路揚程も 3 m に設定した。

**Table 5-1 Required flow-rate of liquid Cd and molten LiCl-KCl in a proposed pyrometallurgical reprocessing plant.**

| Output          | Input                 | Fluid       | Capacity (L)    | Transport time (min) | Flow-rate ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) |
|-----------------|-----------------------|-------------|-----------------|----------------------|--|
| Electrorefining | Reductive extraction  | Salt        | 67 (each 6 day) | 60                   | 1.1  |
| Back extraction | Electrorefining       | Salt        | 67(each 6 day)  | 60                   | 1.1  |
| Electrorefining | Distillation          | Cd-AN alloy | 35              | 60                   | 0.6  |
| Distillation    | Electrorefining       | Cd          | 35              | 60                   | 0.6  |
| Distillation    | Electrorefining       | Salt        | 18              | 60                   | 0.3  |
|                 | Reductive extraction  | Salt/Cd     | 67              | 1140                 | 0.06   |
|                 | Adsorption on zeolite | Salt        | 56              | 1440                 | 0.04   |

### 5-2-3 高温融体の移送方法

流体の移送にあたっては、流体と接触するすべての流路壁面や輸送機器の表面の耐久性がまず求められる。本研究でとりあげる高温熔融状態の金属や塩の場合は、耐熱性のほか高温での化学的安定性も求められる。

Table 5-2 に示すように、液体輸送用ポンプは液体に直接接触することなく流動させる間接駆動型と、液体に機械的外力を与えて流動させる直接駆動型に大別される。前者には液体上部を減圧にして液体を鉛直上向きに引き上げる吸引ポンプや、ファラデーの電磁誘導原理にもとづく電磁ポンプが知られている。液体の密度で決まる吸引ポンプの理論揚程は、熔融 Cd で 130 cm、LiCl-KCl 共晶熔融塩で 650 cm であり、液体 Cd にはポンプ揚程がやや不足ぎみながら、検討対象となり得る。他方の電磁ポンプは、イオン伝導体である熔融塩には原理上の理由（流体を駆動するための直流電流で熔融塩が電気分解される）から使用できない。また電磁ポンプによる液体 Cd の駆動は可能だが、ここで要求されている少流量域の輸送には必ずしも適さない。

直接駆動型としては、往復運動ピストンによるレシプロ式と回転運動羽根などによる遠心式がある。レシプロ式ポンプによる高温熔融塩の輸送例もある[5]が、バルブの設置が不可欠であり、高温で耐久性に富むバルブの調達や保守は容易ではない。遠心式ポンプによる高温熔融塩の輸送では、熔融塩原子炉での大規模なもの[2]から少流量のもの[6]まで報告例があり、乾式再処理プロセスへの応用が期待される。

一方、液体のポンプアップは不可能だが、重力落下による下降流動も補機を必要としない高温融体の移送手段の一つである。

以上のことから、本研究では高温 Cd 液体と高温 LiCl-KCl 熔融塩の移送手段として、間接駆動型の吸引ポンプ、直接駆動型の遠心ポンプ、および重力下降流の利用の 3 つを選択した。

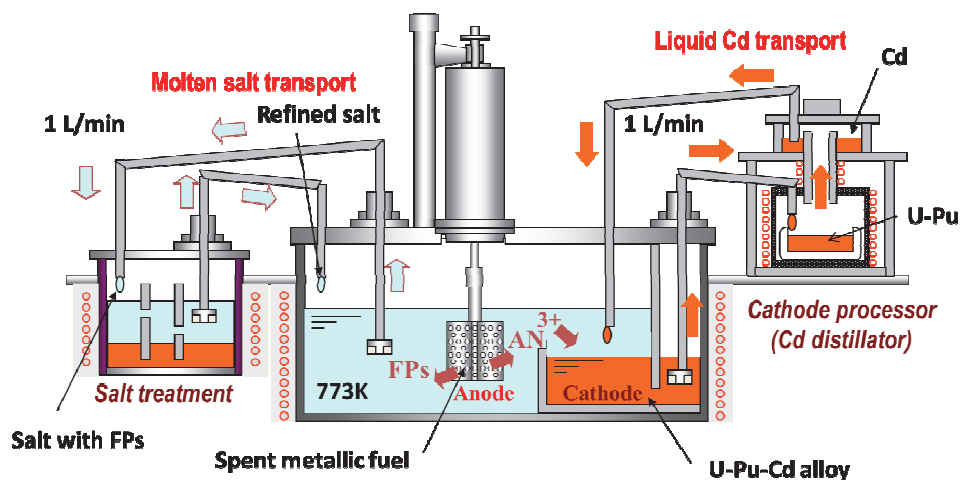
**Table 5-2 Comparison of various pumps for high-temperature liquids [4 by permission].**

| Pump types       |                  | Fluid           | Flow-rate                   | Max. head or driving pressure |
|------------------|------------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Indirect driving | Suction          | Liquid Cd       | —                           | < 130 cm*                     |
|                  |                  | Molten salt     | —                           | < 650 cm*                     |
|                  | Electromagenetic | Liquid Na [3]   | < 227 L·min <sup>-1</sup>   | 1.7 MPa                       |
|                  |                  | Molten salt     | unapplicable                | unapplicable                  |
| Direct driving   | Centrifugal      | Liquid Cd       | —                           | —                             |
|                  |                  | Molten salt [2] | 4.0–5.5 L·min <sup>-1</sup> | 150 cm                        |
|                  | Reciprocal       | Liquid Cd       | —                           | —                             |
|                  |                  | Molten salt [5] | 2–14 L·min <sup>-1</sup>    | 0.02–0.07 MPa                 |

\*Maximum head based on the density of liquid.

### 5-3 工学的規模の電解精製・蒸留精製プラントにおける高温融体の輸送

以上の視点から著者の所属機関では、陰極析出金属に随伴する Cd の回帰ループ、および電解精製浴塩のリフレッシュループを設けた、Fig. 5-2 のような電解精製・蒸留精製プラントを設計・構築しようとしている [8]。



**Fig. 5-2 An electrorefining–distillative purification–RE removal plant for the pyrometallurgical reprocessing of spent metal fuels (engineering scale). Data taken from [8].**

このためには高温熔融状態にある物質の輸送条件を最適化する必要があるので、本章では LiCl-KCl 熔融塩、LiCl-KCl 熔融塩を分散媒とするスラリー、熔融 Cd の 3 種類について、流動特性を実験的に調べるとともに流動制御法も検討した。

また、これらの知見をもとに、想定実機の約 1/8 スケールで電解精製・陰極 Cd 熔融合金送出ユニットを組み立てた。さらに、アクチノイド模擬金属として Gd を用いる実験を行い、蒸留精製部での Gd の回収と陰極への液体 Cd の回流が迅速かつ高効率で可能であることを実証した。



## 5-4 59LiCl-41KCl 熔融塩の流動特性と輸送

## 5-4-1 熔融塩の重力下降流と流量制御

## 5-4-1-1 実験方法：熔融塩の重力下降流と流量制御

## (1) 用いた試薬と試料の調製

LiCl と KCl は高純度化学研究所から購入し、それぞれ純度 99 %以上が保証された。アルゴングローブボックス内で 59LiCl-41KCl 組成(mol%)となるよう混合し、いったん熔融・凝固させたものを粉砕して用いた（以後、組成表記は省略する）。この熔融塩は吸湿性が高いため、すべての操作は Fig. 5-3 の大型アルゴングローブボックス内で行った。



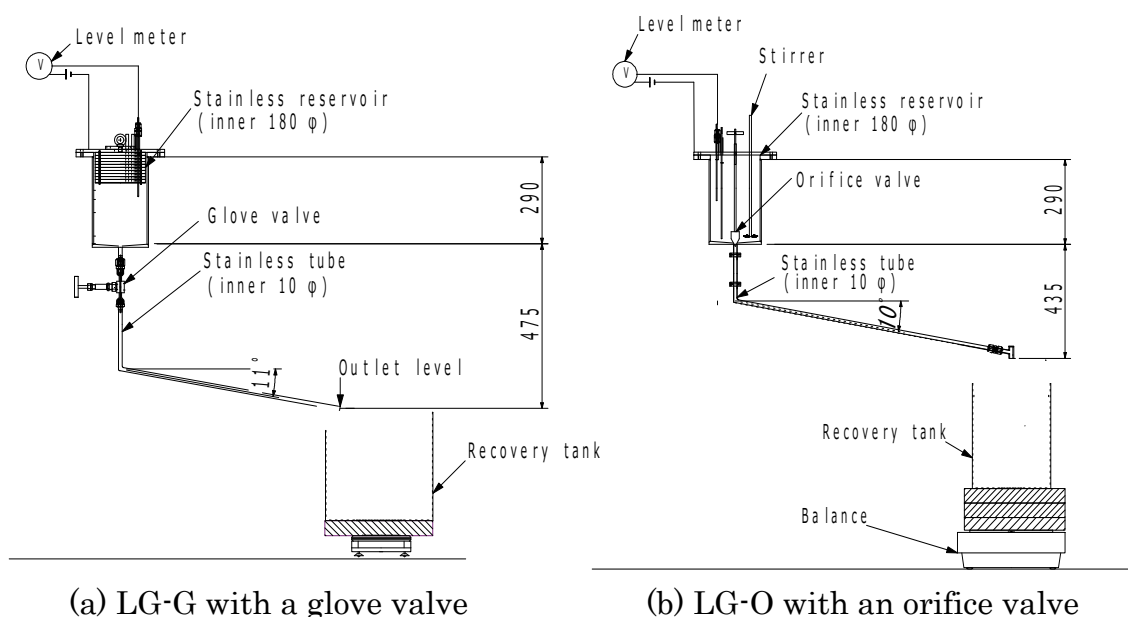
Fig. 5-3 A big-scaled Ar glove box [7 by permission].

## (2) 実験装置：熔融塩の重力下降流と流量制御

Fig.5-4 に実験装置を示すが、流量制御弁として装置 LG-G ではグローブバルブ、装置 LG-O ではオリフィスバルブを使用した。装置 LG-O では、熔融塩液だめ内の攪拌も行った。

ステンレス製の上部液だめとステンレス製の流路管は、断熱材で囲いヒータで所定温度に保った（図中では省略）。内径 180 mm、深さ 290 mm の上部液だめの底部中央出口に流路管を接続した。LG-G での流路管は内径 10.1 mm、傾斜角 11°、長さ 859 mm、管頂と管底での液位差 475 mm であり、LG-O での流路管は内径 10.1 mm、傾斜角 10°、長さ 1200 mm、管頂と管底での液位差 435 mm である。LG-G の流路管の途中にはグローブバルブ（Swagelok 社製 U シリーズ）を設置した。LG-O では上部液だめの底部中央出口にオリフィスバルブ（自作品）を設置し、熔融塩を直径 60 mm のステンレス製羽根で攪拌（0~3000 rpm）した。流路下端から落ちた熔融塩をステンレス製容器に回収し、デジタル天秤（A&D 社製 HV-60GL）でその質量を測定した。上部液だめ内の液位低下は電位差式レベル計で検知した。





**Fig. 5-4 Two types of gravitational downstream experiments for molten salts. Data taken from [7].**

(3) 実験手順の詳細：熔融塩の重力下降流と流量制御

実験条件の詳細を Table 5-3 にまとめたが、実験 LG-G0~LG-G2 は装置 LG-G で、また実験 LG-O1~LG-O18 は装置 LG-O で行った。実験 LG-O1~LG-O10 ではオリフィスバルブによる流量制御性、実験 LG-O11~LG-O18 では温度による流動性の変化を検討した。なお装置 LG-G のグローブバルブは 2.5 回転、装置 LG-O のオリフィスバルブは 14 回転がそれぞれ弁開閉操作ねじの回転限界である。

LiCl-KCl 混合塩 7~10 kg を上部液だめに入れてから昇温し、所定温度の熔融塩とした。流路管は約 823 K に保った。その後、バルブを所定開度でオープンし、熔融塩の流動を開始した。下部回収パンの質量増加をもとに、落下した熔融塩の体積と流量を計算した。また、上部液だめ内における所定高さの液面通過時刻から、熔融塩の平均流量を概算した。下部で回収した塩は凝固後に粉碎し、繰り返し用いた。

Table 5-3 Gravitational downstream experiments for molten LiCl–KCl by means of apparatus LG-G or LG-O.

| Run    | Liquid   | Supplied volume (L) | Temperature (K) | Fin rotation (rpm) | Valve opening (turn) |
|--------|----------|---------------------|-----------------|--------------------|----------------------|
| LG-G0  | Water    | 4.6                 | 282             | –                  | 2.5                  |
| LG-G1  | LiCl–KCl | 4.1                 | 758             | –                  | 2.5                  |
| LG-G2  | LiCl–KCl | 4.1                 | 758             | –                  | 2.5                  |
| LG-O1  | LiCl–KCl | 5.4                 | 761             | 2500               | 1                    |
| LG-O2  | LiCl–KCl | 5.5                 | 761             | 2500               | 1                    |
| LG-O3  | LiCl–KCl | 5.2                 | 763             | 2500               | 2                    |
| LG-O4  | LiCl–KCl | 5.2                 | 763             | 2500               | 4                    |
| LG-O5  | LiCl–KCl | 5.3                 | 763             | 2500               | 6                    |
| LG-O6  | LiCl–KCl | 5.6                 | 763             | 2500               | 6                    |
| LG-O7  | LiCl–KCl | 5.5                 | 759             | 2500               | 8                    |
| LG-O8  | LiCl–KCl | 5.7                 | 760             | 2500               | 10                   |
| LG-O9  | LiCl–KCl | 5.5                 | 759             | 2500               | 12                   |
| LG-O10 | LiCl–KCl | 5.7                 | 761             | 2500               | 14                   |
| LG-O11 | LiCl–KCl | 5.6                 | 689             | 0                  | 6                    |
| LG-O12 | LiCl–KCl | 6.0                 | 709             | 0                  | 6                    |
| LG-O13 | LiCl–KCl | 5.7                 | 768             | 0                  | 6                    |
| LG-O14 | LiCl–KCl | 6.5                 | 818             | 0                  | 6                    |
| LG-O15 | LiCl–KCl | 5.1                 | 665             | 2500               | 1                    |
| LG-O16 | LiCl–KCl | 5.1                 | 714             | 2500               | 1                    |
| LG-O17 | LiCl–KCl | 5.4                 | 761             | 2500               | 1                    |
| LG-O18 | LiCl–KCl | 5.5                 | 814             | 2500               | 1                    |

## 5-4-1-2 結果と考察：溶融塩の重力下降流と流量制御

## (1) 常温の水と高温溶融塩の下降流

Fig. 5-5に見られるように、758 Kの溶融塩は無色透明の液体である。装置 LG-G における溶融塩と水の実験結果を、流量の経時変化として Fig. 5-6 に比較した。バルブを全閉から全開に手動操作したため、開弁初期の数秒間については定常的流動と見なしにくい。また、水の流量は回収パンに落下した質量を時間微分して求めたものであるが、バルブの設置位置が管下端より高いので、開弁初期約 10 s まではバルブ通過水の一部しかパンに到達していない。4.1 L の溶融塩が落下を完了するまでの時間は、同一条件下の LG-G1 と LG-G2 でいずれも約 100 s であった。また、この溶融塩とほぼ同等の動粘度をもつ 282 K の水（後述）4.6 L も、約 100 s で落下を完了した(LG-G0)。ここでの実験精度を考えると、758 K の溶融塩と 282 K の水はおおむね同等な流動特性をもつと見なせる。一方、溶融塩の定常流動が期待される時間域での流量は、数段階の液位に低下するまでの経過時間をもとに不連続的に決定したもので（この実験の時点で、落下溶融塩の連続的質量計測が困難であった）、プロット数も少なくばらついている。



Fig. 5-5 A picture of the molten LiCl-KCl stream from the tube end at 758 K (red arrow indicates the tube end).

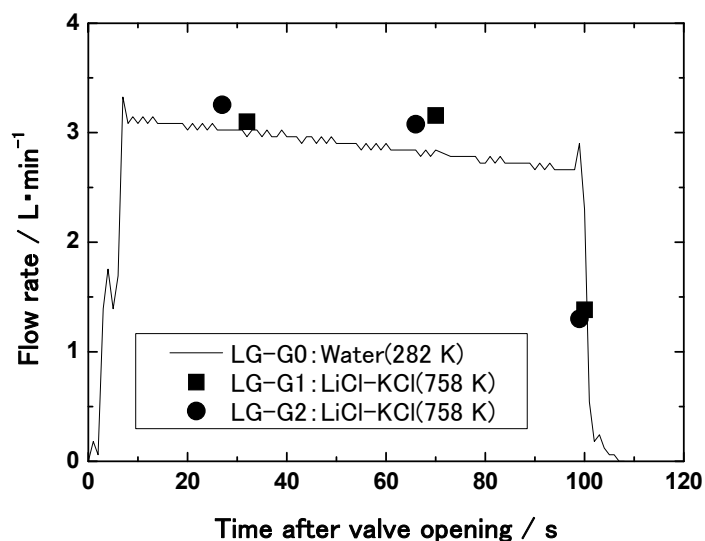


Fig. 5-6 Changes in the flow rate during gravitational downstream in the apparatus LG-G.

流体が円管内を隙間なく流動する場合、無次元レイノルズ数( $Re$ )を以下のように表すことができる[9]。

$$Re = \frac{vd\rho}{\mu} \quad (5-1)$$

$v$ : 平均流速 /  $\text{m s}^{-1}$

$d$ : 流路の内直径 /  $\text{m}$

$\rho$ : 流体の密度 /  $\text{kg m}^{-3}$

$\mu$ : 流体の粘度 /  $\text{Pa s} (= \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1})$

**Table 5-4 Characteristics of gravitational downstream of molten LiCl–KCl and water in the apparatus LG-G and the related liquid properties.**

|   | 59LiCl–41KCl salt [10] | Water [11] |
|---|------------------------|------------|
| Temperature / K   | 758                    | 282        |
| Melting point / K   | 625                    | 273        |
| Density, $\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$                         | 1.6                    | 1.0        |
| Viscosity, $\mu / \text{mPa} \cdot \text{s}$                            | 2.4*                   | 1.4        |
| Kinematic viscosity, $(\mu/\rho) / 10^6 \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | 1.5                    | 1.4        |
| Mean velocity, $v / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$                       | 0.7                    | 0.6        |
| Reynolds number ( $Re$ ) / dimensionless                                | 4500                   | 4600       |
| Experimental pressure loss coefficient ( $\xi$ ) / –                    | 25                     | 30         |
| Friction coefficient of straight pipe ( $\lambda$ )                     |                        | 0.04       |
| Loss coefficient of straight pipe ( $\xi_s$ ) / dimensionless           |                        | 4.1        |
| Loss coefficient of bend ( $\xi_b$ ) / dimensionless                    |                        | 0.3        |
|   | $\theta = 45^\circ$    |            |
|   | $\theta = 90^\circ$    | 0.5        |
|   | $\theta = 180^\circ$   | 0.6        |
| Loss coefficient of valve ( $\xi_v$ ) / dimensionless                   |                        | 17         |
| Total loss coefficient ( $\xi_T$ ) / dimensionless                      |                        | 22         |

\*Extrapolated from literature data at 890–1070K [10] by assuming Arrhenius eq.

水と熔融塩の各実験温度における液物性を Table 5-4 に比較した。ここで、758 K における熔融塩の粘度  $\mu$  は、890~1070 K 間の文献値[10]をアレニウスプロットして外挿した。熔融塩／水の比で考えると、密度  $\rho$  で 1.6、粘度  $\mu$  で 1.7 である。したがって粘度／密度の比にあたる動粘度は、熔融塩で  $1.5 \times 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、水で  $1.4 \times 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  とほとんど等しい。

また装置 LG-G での液流に対するレイノルズ数を式 5-1 で計算すると、熔融塩で 4500、水で 4600 となり、いずれも限界レイノルズ数をわずかに超えた乱流領域にあると判断された。

ここで、液だめ上面から流路入口までの鉛直距離（液柱高）を  $h_L$ 、重力加速度を  $g$  とすれば、流路入口と流路出口（開放端）間での圧力差は  $\rho g h_L$  で与えられる。この圧力差が非圧縮性流体に対して平均流速  $v$  に相当する運動エネルギーを与える場合、流路全体の特性値としての無次元の総圧力損失係数  $\zeta_T$  は式 5-2 のように与えられる[9]。

$$h_L = \zeta_T \frac{v^2}{2g} \quad (5-2)$$

$h_L$ : 液柱高 / m

$g$ : 重力加速度 /  $\text{m s}^{-2}$

$\zeta_T$ : 圧力損失係数 / dimensionless

この式にしたがい、実験 LG-G0~LG-G2 で得たデータを Fig. 5-7 に図示した。図中で定常流動状態にある左下がりの直線部分の傾きが、流路全体に対する圧力損失係数  $\zeta_T$  を与え、水に対する実験値は約 30、熔融塩に対する実験値 (LG-G2 の場合) は約 25 と近くなった。熔融塩については液面の経時低下の実測データが少なく、やや信頼性を欠いている。いずれにしても、動粘度  $1.5 \times 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  程度の流体に対して、装置 LG-G の流路はグローブバ

ルブ全開にもかかわらず、30に近い $\zeta_T$ を与えている。以下では、758 Kの溶融塩と282 Kの水が同等の流動特性をもつものと近似した。

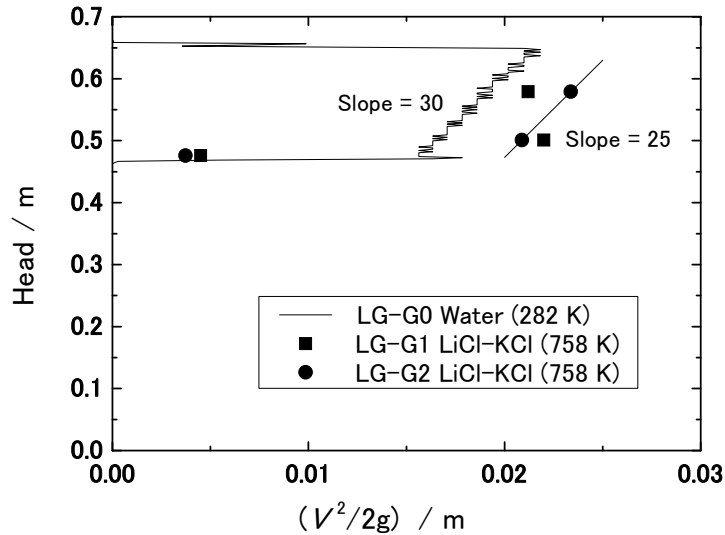


Fig. 5-7 Decreasing mean velocity and fluid head during gravitaional downstream in the apparatus LG-G.

この総圧力損失係数 $\zeta_T$ は、流路を構成する直管部、曲管部、さらにグローブバルブの通過に際する圧力損失の総和であり、

$$\zeta_T = \zeta_S + \zeta_B + \zeta_V \quad (5-3)$$

- $\zeta_T$ : 総圧力損失係数 / dimenonless
- $\zeta_S$ : 直管部の圧力損失係数 / dimenonless
- $\zeta_B$ : 曲管部の圧力損失係数 / dimenonless
- $\zeta_V$ : バルブの圧力損失係数 / dimenonless

と表せる。

このうち、直管部の圧力損失係数 $\zeta_S$ は

$$\zeta_S = \lambda \frac{l}{d} \quad (5-4)$$

- $l$ : 直管の長さ / m
- $d$ : 直管の内直径 / m
- $\lambda$ : 直管の摩擦係数 / dimenonless

と書け、ムディー図[12]をもとにレイノルズ数から直管の摩擦係数 $\lambda$ を0.04と見積もれるので、装置LG-Gでは $\zeta_S = 4.1$ と算出される。

また、曲管部の圧力損失係数 $\zeta_B$ は

$$\zeta_B = 0.00515 \theta \alpha Re^{-0.2} \left( \frac{r}{d} \right)^{0.9} ; \text{if } Re \left( \frac{d}{r} \right)^2 < 364 \quad (5-5)$$

$$\theta = 45^\circ : \alpha = 1 + 5.13 \left( \frac{r}{d} \right)^{-1.47} \quad (5-5-45)$$

$$\theta = 90^\circ : \alpha = 0.95 + 4.42 \left( \frac{r}{d} \right)^{-1.96} : \left( \frac{r}{d} \right) < 9.85 \quad (5-5-90)$$

$$\theta = 180^\circ : \alpha = 1 + 5.06 \left( \frac{r}{d} \right)^{-4.52} \quad (5-5-180)$$

$d$ : 曲管の内直径 / m

$r$ : 曲率半径 / m

$\theta$ : 曲がり角 / °

で表せる[9]。装置 LG-G におけるサイズパラメータ  $d/m = 0.0101$ 、 $r/m = 0.045$  を代入し、曲がり角 45、90、120°での $\zeta_B$ を式 5-5 から計算したところ、それぞれ 0.3、0.5、0.6 ときわめて小さい値であった。

さらに、グローブバルブの圧力損失係数 $\zeta_V$ は、製造元 Swagelok 社のカタログ[13]から全開状態で $\zeta_{V,\min} = 17$  と算出された。

以上三つの圧力損失係数の和として、装置 LG-G における流路全体の総圧力損失係数 $\zeta_T$ を約 22 と見積もることができ、この値は実験的に求めた値約 30 と近い。つまり、液体の物性値と各流路要素に対する流体力学的推算にもとづき、流路全体の総圧力損失係数 $\zeta_T$ をある程度の精度で見積もることができる。この流路ではグローブバルブ全開状態でも $\zeta_T$ の大部分をバルブでの圧力損失 $\zeta_{V,\min}$ が占め、開閉調節を行っても $\zeta_T > 30$  (流体力学的計算では 22) の範囲でしか、熔融塩の重力落下流を制御できない。

## (2) オリフィスバルブによる重力下降流量の制御

とくに還元・抽出ステップやゼオライト吸着ステップでは、少流量域での制御も求められる。オリフィスバルブを設置した装置 LG-O で、熔融塩流量の制御性を検討し、まずバルブ開度による平均流速  $v$  の変化を Fig. 5-8 に示した。この平均流速  $v$  はパンに落下した熔融塩の質量にもとづき、落下率 5~90 %間の所要時間から算出した。この図からわかるように、バルブ開度の調節により、平均流速域 0.1~1.2  $m \cdot s^{-1}$  でおおむねニアな制御が可能であった。これをレイノルズ数に換算すると 700~8900 の区間に相当し、層流域から乱流域までわたる。

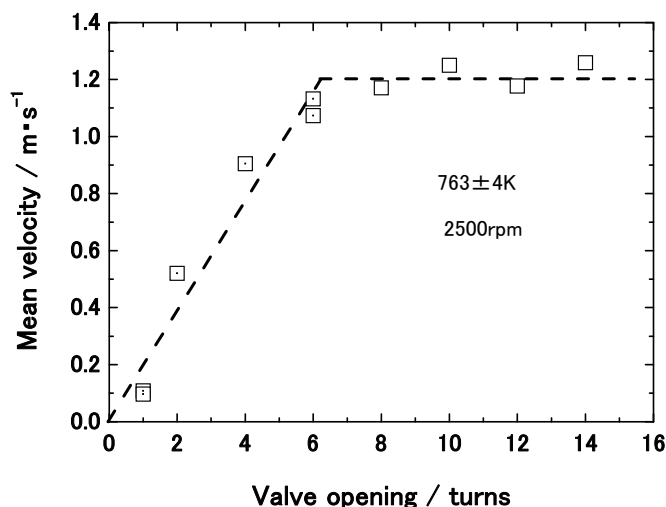


Fig. 5-8 Changes in the mean velocity of molten LiCl-KCl with valve opening in the apparatus LG-O [7 by permission].

また、バルブ開度 6 回転以上で平均流速は一定となっているので、操作ねじの機械的回転限界以前の 6 回転でオリフィスが全開状態に達したと考えられる。同一バルブ開度で設定した[LG-O1/LG-O2]および[LG-O5/LG-O6]の実験で、それぞれほぼ同じ熔融塩平均流速が確認され、オリフィス弁の開閉で再現性高い流量調節が可能であった。また、この自作バルブは 89 回繰り返し使用しても正常な弁機能を保ったので、高温熔融塩の流量調節弁として十分な耐久性が期待できた。

上述のように曲管部の圧力損失係数は小さい( $\zeta_B < 1$ )ので無視し、以下では総圧力損失係数 $\zeta_T$ を直管部の寄与 $\zeta_S$ とバルブ部の寄与 $\zeta_V$ のみで近似する。

$$\zeta_T = \zeta_S + \zeta_V = \lambda \frac{l}{d} + \zeta_V \quad (5-3A)$$

直管の摩擦係数 $\lambda$ は以下のように、層流領域では式 5-6L で、また乱流領域ではブラジウスの式 5-6T で算出される[9]。

$$\lambda = \frac{64}{Re} \quad ; \text{laminar } Re < 2000 \quad (5-6L)$$

$$\lambda = 0.3164Re^{-0.25} \quad ; \text{turbulent } 3000 < Re < 10000 \quad (5-6T)$$

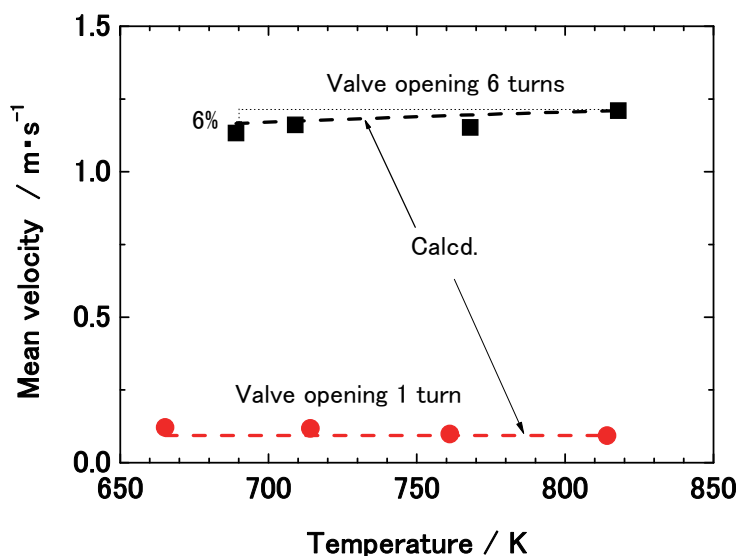
装置 LG-O での実測データから式 5-2 によって算出された $\zeta_T$ は、バルブ開度とともに 868 ~ 7.4 の範囲で変化した。一方、直管の摩擦係数 $\lambda$ をもとに式 5-6L、式 5-6T から計算される $\zeta_S$ は、平均流速（レイノルズ数）の増加とともに 11 ~ 3.9 の区間で変化した。したがって、近似式 5-3A から概算されるこのオリフィスバルブの圧力損失係数 $\zeta_V$ は、バルブ開度とともに 857 ~ 3.5 の範囲で減少すると見積もれる。



つまり、装置 LG-O のオリフィス弁を全開にしたときのバルブの圧力損失係数 $\zeta_{V,\min}$ は 3.5 であり、装置 LG-G の全開グローブ弁に対する 17 より小さい。したがって、装置 LG-O でオリフィス弁の開度調節を利用すれば、 $\zeta_T > 7.4$  の範囲で熔融塩の重力下降流れ（つまり流量）を制御できることがわかった。理想的な流量調整弁には $\zeta_{V,\min} = 0$ 、 $\zeta_{V,\max} = \infty$  ともに弁開放操作量と $\zeta_V$ との線形性が要求される。少なくとも $\zeta_{V,\min}$ で判定するかぎり、自作したオリフィス弁はグローブ弁より優れた流量制御性を期待できる。

### (3) 熔融塩の流速への温度の影響

バルブ開度が 6 回転または 1 回転で一定の条件下で実測された、熔融塩平均流速  $v$  の温度依存性を Fig. 5-9 に示した。バルブ開度 6 回転でのデータを直線近似すると、平均流速の温度係数は $+0.05 \text{ \%} \cdot \text{K}^{-1}$ であった。これに対して、バルブ開度 1 回転でのデータには有意な温度依存性は認められなかった。



**Fig. 5-9 Changes in the mean velocity of molten LiCl-KCl with temperature in the apparatus LG-O; broken lines were calculated hydrodynamically.**

流体力学的に推算される平均流速  $v$  と上の実測データとを、以下でふたたび比較する。まず液物性に注目すると、689 K から 818 K への温度変化に際して、熔融塩密度 $\rho$ の変化は $-4 \text{ \%}$ にすぎない[10]が、前述の外挿法で求めた粘度 $\mu$ は $-77 \text{ \%}$ も変わる。バルブ開度 1 回転ではレイノルズ数 542~793 の層流領域にあったので、式 5-6L で $\lambda$ を求め、これと $\zeta_V = 857$ を式 5-3A、式 5-2 に代入して平均流速  $v$ を計算した。また、バルブ開度 6 回転ではレイノルズ数 10500~5700 の乱流領域にあったので、式 5-6T で $\lambda$ を求め、これと $\zeta_V = 3.5$ を式 5-3A、式 5-2 に代入して平均流速  $v$ を計算した。これら二種類のバルブ開度で推算された  $v$ を、計算温度に対して Fig. 5-9 中の破線で示した。

いずれのバルブ開度に対しても、流体力学的に予測された平均流速  $v$  は実測値とよく一致している。なお、バルブ開度 6 回転の方が平均流速の温度依存性が大きい理由は、直管

部での圧力損失係数 $\zeta_s$ がより支配的になっているため、つまり $\zeta_{V,\min}$ より $\zeta_s$ 方が大きく温度変化するためと推論される。

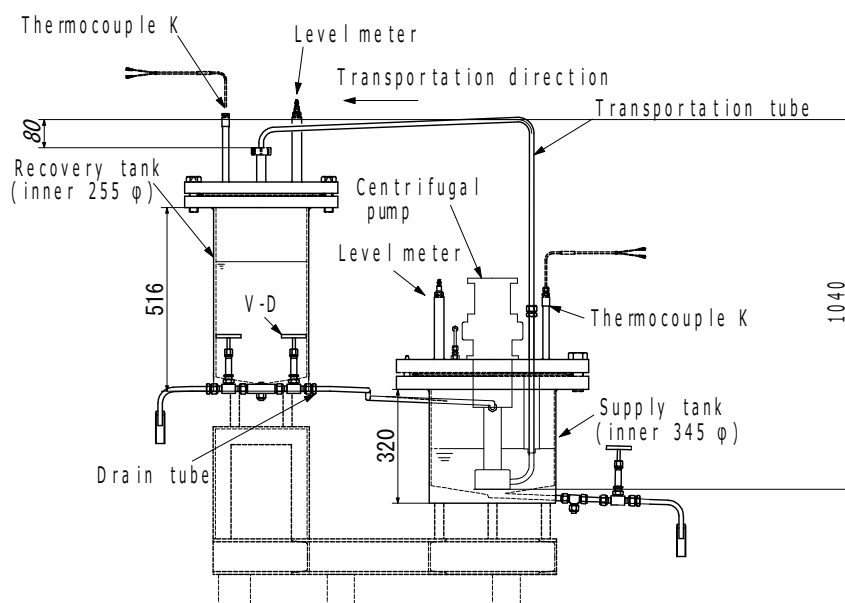
以上の検討から、直管部での圧力損失の温度依存性が、装置 LG-O における熔融塩流速の温度変化をおもに左右するが、689 K から 818 K への温度上昇でも平均流速の上昇は最大 6 %程度にとどまることが明らかとなった。

#### 5-4-2 遠心ポンプによる熔融塩の輸送

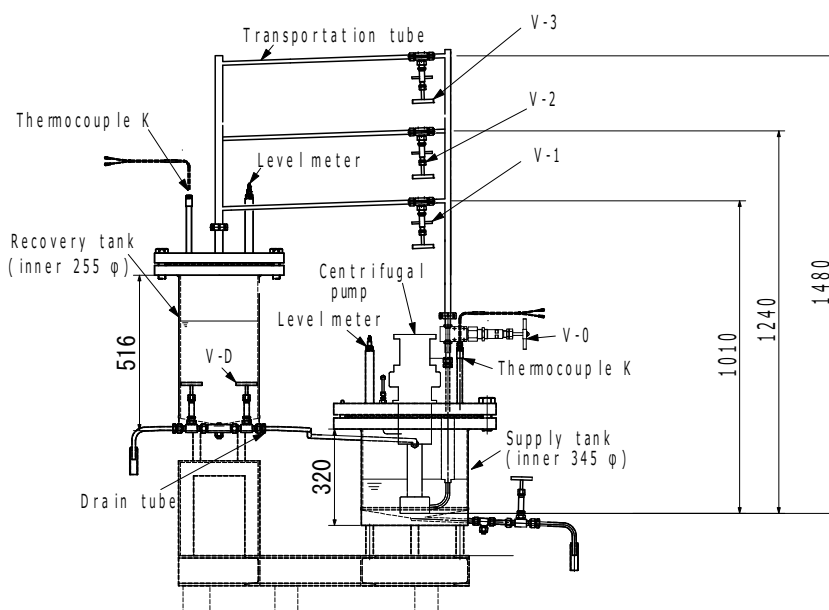
##### 5-4-2-1 実験方法：遠心ポンプによる熔融塩の輸送

###### (1) 実験装置

遠心ポンプによる LiCl-KCl 系熔融塩（組成は同上）の輸送を、二種類の実験装置 LC-0、LC-B を用いて検討した。Fig. 5-10 上図の装置 LC-0 では、注目する熔融塩流路中にバルブはなく、最大高さ 104 cm（流路入口・出口間の高さ 96 cm）で一定である。また装置 LC-B ではベローズバルブ操作によって最大高さ 101、124、148 cm をもつ三流路に変更できる。これら二種類の装置では、遠心ポンプ（サンワハイドロテック社製 MAE-V、回転羽根 50 mm、回転速度 1800~3000 rpm）や液送流路（内直径 10.1 mm、水平部分の傾斜角 2°）をはじめ、供給タンク（内直径 345 mm、深さ 320 mm、容量 25 L）、回収タンク（内直径 255 mm、深さ 516 mm、容量 25 L）、ドレーン管（内直径 10.1 mm、水平部分の傾斜角 2°）も同一規格である。装置 LC-B ではベローズシールバルブ（Swagelok 社製 SS-8UW）を V-0、V-1、V-2、V-3、V-D の 5 箇所を設置した。図中では省略したが、すべてのタンクと配管は断熱材で保温し、マイクロヒータで 673~873 K に温度制御した。供給タンクと回収タンク内には液面検知計を設置した。



(a) LC-0 with a valve-less path of fixed maximum head



(b) LC-B with exchangeable three paths having different maximum heads

Fig. 5-10 Two types of transport experiments for molten LiCl–KCl using a centrifugal pump [7 by permission].

(3) 実験手順の詳細：遠心ポンプによる熔融塩の輸送

輸送対象の熔融塩は、まず回収タンク内で塩を熔融させてから、供給タンクへ重力移動させた。

実験 LC-B では、まずバルブ V-1、V-2、V-3 のいずれか 1 つだけを開き、熔融塩の流路を選択した。バルブ V-0 を全開にしてから、遠心ポンプをで作動させ、輸送を開始した。供給タンクと回収タンク内における所定液面通過シグナルと輸送経過時間にもとづき、流量を決定した。実験終了後、バルブ V-D を開いて回収タンクから供給タンクへ熔融塩をもどした。一連の輸送実験の詳細を Table 5-5 にまとめた。

**Table 5-5 Transport experiments for molten LiCl-KCl using the centrifugal pump [7 by permission].**

| Run   | Volume (L) | Temperature (K) | Pump rotation (rpm) | Max. head (m) | Repetition times |
|-------|------------|-----------------|---------------------|---------------|------------------|
| LC-01 | 20         | 773             | 3000                | 0.96          | 3                |
| LC-02 | 20         | 773             | 2700                | 0.96          | 3                |
| LC-03 | 20         | 773             | 2400                | 0.96          | 3                |
| LC-04 | 20         | 773             | 2100                | 0.96          | 3                |
| LC-05 | 20         | 773             | 1800                | 0.96          | 3                |
| LC-B1 | 10         | 775             | 3000                | 1.01          | 3                |
| LC-B2 | 10         | 775             | 3000                | 1.24          | 3                |
| LC-B3 | 10         | 775             | 3000                | 1.48          | 3                |
| LC-B4 | 10         | 775             | 2700                | 1.48          | 3                |
| LC-B5 | 10         | 775             | 2400                | 1.48          | 3                |
| LC-B6 | 10         | 775             | 2100                | 1.48          | 3                |
| LC-B7 | 10         | 748             | 3000                | 1.24          | 3                |
| LC-B8 | 10         | 773             | 3000                | 1.24          | 3                |
| LC-B9 | 10         | 817             | 3000                | 1.24          | 3                |

#### 5-4-2-2 結果と考察：遠心ポンプによる熔融塩の輸送

##### (1) 遠心ポンプの流量制御性

装置 LC-0 における流量の経時変化を Fig. 5-11 に示した。同一の遠心ポンプ回転速度で 3 回ずつ行った流量の測定結果は良い再現性を示している。初期の流量が少ないのは、遠心ポンプが所定の定常回転速度に達するまでに約 10 秒かかるためである。また流量が時間とともに減少するのは、供給タンク内の液位がしだいに下がり、流路入口での圧力が低下するためと考えられる。

Fig. 5-12 には、遠心ポンプの回転速度による平均流量の増加を示した。バルブレス流路 LC-0 の場合は、ポンプ回転速度 1800~3000 rpm の調節で平均流量を 2.5~8.0 L・min<sup>-1</sup> の領域でほぼニアに制御できた。またもっともきびしい熔融塩輸送にあたる、2 バルブ通過で揚程 1.48 m の流路を選択した LC-B の場合も、ポンプ回転速度 2400~3000 rpm の調節で平均流量を 2.3~4.4 L・min<sup>-1</sup> の領域でほぼニアに制御できた。しかし、ポンプ回転速度を 2100 rpm に設定した実験 LC-B6 では、熔融塩を回収タンクまで輸送することが不可能であった。

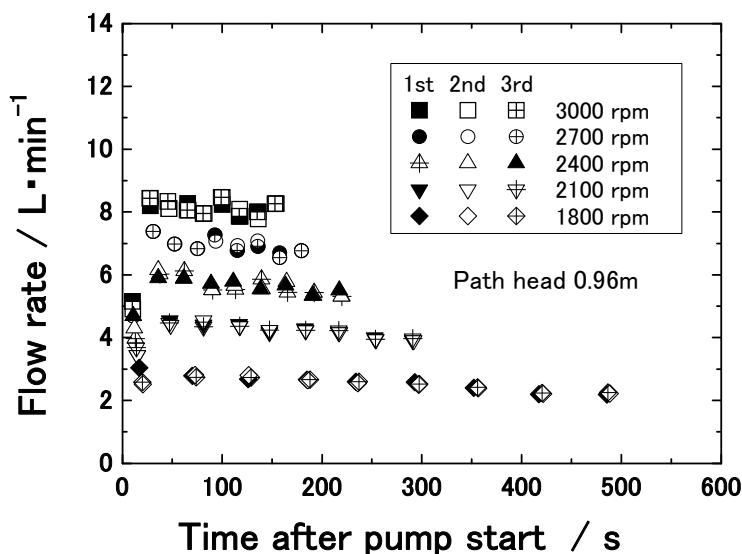


Fig. 5-11 Changes in a flow rate of molten LiCl-KCl with time at various rotation speed of centrifugal pump in the apparatus LC-0 [7 by permission].

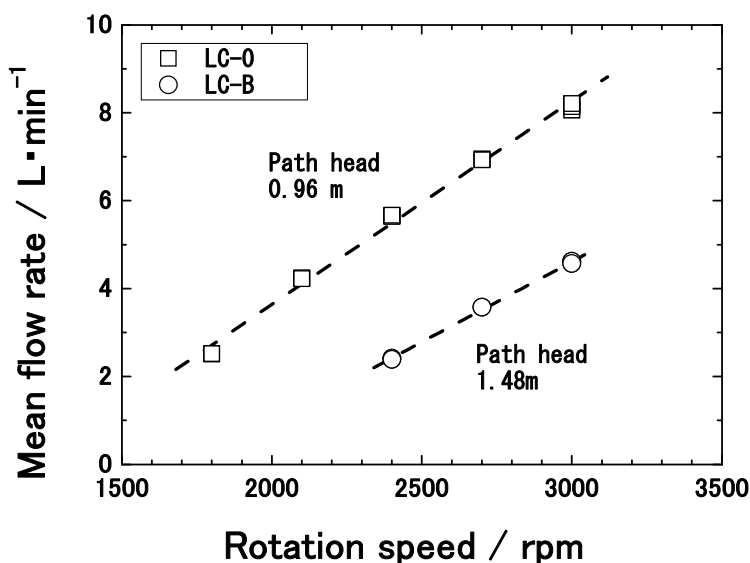


Fig. 5-12 The flow rate of molten LiCl-KCl in the apparatus LC-0 or LC-B increasing with the rotation speed of the centrifugal pump [7 by permission].

輸送の実現には、流路の最高位置まで液体を押し上げることがまず必要であり、そのためにはポンプ出口（流路出発点）での圧力として $\rho gh_M$  ( $h_M$ はポンプ出口を基準とする流路最高点の高さ)が求められる。これは充分条件ではなく、有限の流量で液送する際には、流管内壁との摩擦やバルブ通過抵抗による圧力損失も発生する。これらの圧力損失は流量とともに増加するため、ポンプに要求される最低出口圧力は、 $\rho h_M$ と設定したい流量によって変動する。

遠心ポンプの吐出能力は、回転系に対するベルヌーイ式をもとにして、出口・入口間の圧力差として次のように表せる[12]。

$$P_2 - P_1 = \frac{\rho}{2} \left\{ (v_{r,2}^2 + v_{a,2}^2) - (v_{r,1}^2 + v_{a,1}^2) \right\} - P_i \quad (5-7)$$

$P_2$ : 出口圧力 / Pa、  
 $P_1$ : 入口圧力 / Pa  
 $v_{r,2}$ : 出口の半径方向流速 /  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、  
 $v_{r,1}$ : 入口の半径方向流速 /  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $v_{a,2}$ : 出口の回転軸方向流速 /  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、  
 $v_{a,1}$ : 入口の回転軸方向流速 /  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $P_i$ : 羽車内部の圧力損失 / Pa  
 $\rho$ : 液体の密度 /  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

両辺は圧力の次元で、右辺第1項は入口・出口間での流体の運動エネルギー差にもとづく項、第2項は羽車内部での圧力損失項である。第2項が無視できる遠心ポンプでは、 $v_{r,2}$ 、 $v_{r,1}$ 、 $v_{a,1}$ 、 $v_{a,2}$ のすべてが軸回転速度  $n$  に正比例するので、吐出圧力（したがってポンプ揚程）は  $n^2$  に比例する。一方、流量は  $n^3$  に比例するので、微小流量をポンプ低回転数で実現しようとする、式5-7で決まるポンプ揚程、すなわち液送できる限界流路揚程も低くなる。

Fig. 5-12に見られたように、ここで使用した遠心ポンプの場合、流路揚程 1.48 m に対しても  $2.5 \sim 4.6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ での流量制御が可能であった。この下限流量は向流還元・抽出装置やゼオライトカラム用には多すぎるが、その他の熔融塩輸送には利用が見込まれる。

## (2) 遠心ポンプの揚液性能

遠心ポンプの一定軸回転数における動的特性の指標として、流路揚程と流量の関係を示すポンプ性能曲線が知られている。3000 rpm で定常回転するこの遠心ポンプについて、熔融塩(775 K)と水(288 K、熔融塩/水の密度比で揚程を補正済み)に対する性能曲線を Fig. 5-13 で考察した。図中の点線は水に対する性能曲線であり、バルブレス流路での熔融塩輸送 LC-0 の実測データ (●プロット) は、この曲線の延長上に近かった。

一方、流路に2つのバルブを含む実験 LC-B1~LC-B3 でのデータ (□プロット) に対しては、バルブ通過に要する圧力損失を考慮する必要がある。バルブ製造元 Swagelok 社の開示データ[13]から、各流量におけるバルブでの圧力損失を見積もったところ、熔融塩の液柱高に換算して 0.9~1.2 m であることがわかった。これらの値を加算・補正した流路揚程と流量の関係 (■プロット) は、水に対するポンプ性能曲線上に近かった。これらの結果から、775 K の熔融塩と 288 K の水に対する性能曲線はほぼ重なった。

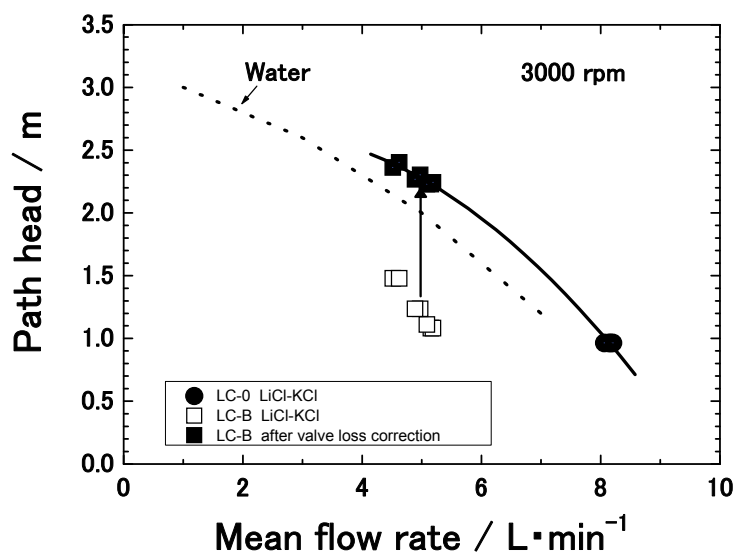


Fig. 5-13 The path head–flow rate relationships for molten LiCl–KCl (775 K) and water (288 K) in the centrifugal pump operating at 3000 rpm (the path head for water has been converted to that for LiCl–KCl) [7 by permission].

(3) 遠心ポンプの揚液性能に対する熔融塩温度の影響

送液粘度の上昇とともに、遠心ポンプの性能は一般に低下することが知られている[3]。遠心ポンプの回転速度を 3000 rpm で一定とした場合、揚程 1.24 m の流路における熔融塩流量は、Fig. 5-14 のように温度低下とともにやや減少した。812 K から 748 K への温度変化を比較すると、この遠心ポンプ輸送の流量変化は-4 %であり、前述した重力輸送の流量変化-3 %とほとんど同等であった。液体物性値としての動粘度が同温度区間で +30 %も上昇することを考えると、輸送論的には動粘度上昇にともなう流動性の低下が流路壁面との摩擦を少なくすることによって、流量の温度変化を緩和しているものと推論される。

本研究の対象プロセスで想定されている熔融塩の操業温度は 773 K であり、若干の温度制御ずれが発生したとしても、遠心ポンプ輸送に対する影響はきわめて小さいものと判断できる。



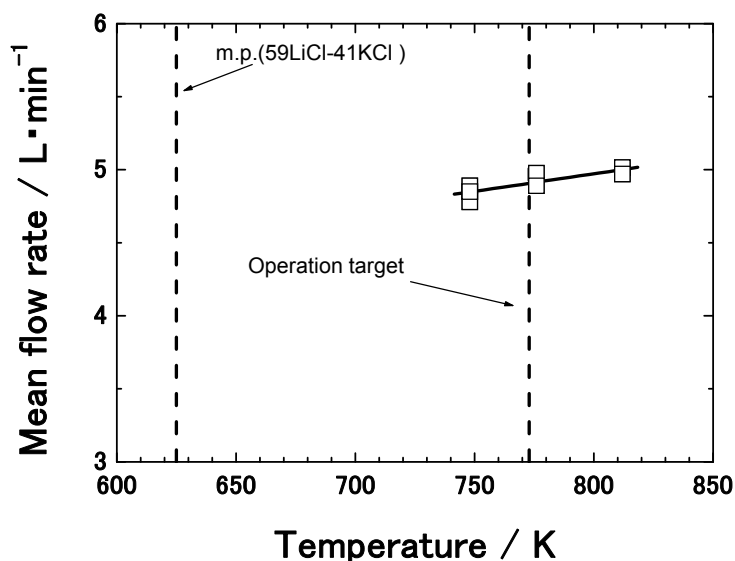


Fig. 5-14 The effects of temperature on the flow rate of molten LiCl-KCl through a 1.24 m head path by the centrifugal pump (3000 rpm) [7 by permission].

#### 5-4-3 まとめ：高温溶融塩の輸送

高温溶融塩の輸送に関して、以下の結論を得た。

- (1) ほぼ同等の動粘度をもつ 758 K の 59LiCl-41KCl 溶融塩と 288 K の水は、きわめて近い流動特性を示した。流路通過にともなう圧力損失も 288 K の水に対するもので代用できる。
- (2) 自作した圧力損失係数の小さいオリフィスバルブを操作することによって、溶融塩（約 773 K）の重力落下流量を広範囲に制御できた。これは、とくに少流量域での制御が要求される向流還元・抽出装置やゼオライト吸着カラムでの補機レス輸送に応用が期待される。
- (3) 羽根直径 50 mm の小型遠心ポンプを利用した溶融塩の輸送では、回転速度を下げて少流量を実現しようすると、ポンプ揚程が不足し、高い流路揚程には対応できなかった。ここで用いた遠心ポンプは、比較的多流量での電解精製浴塩などの揚送に適している。
- (4) 溶融塩の動粘度は温度低下とともに上昇するが、本研究対象プロセスの想定温度 773 K から±40 K 程度の温度制御ミスが発生した場合でも、溶融塩の重力輸送も遠心ポンプ輸送も大きな影響は受けない。

以上により、電解精製・蒸留精製プロセスにおける高温溶融塩の流量制御に関して、重要となる特性を把握できた。

## 5-5 金属微粉体が混入した 59LiCl-41KCl 熔融塩スラリーの強制分散と輸送

## 5-5-1 背景：金属微粉の熔融塩スラリー

使用済金属燃料を電解精製の陽極とすると、酸化溶解しない貴な金属や Zr は粉末として陽極から脱落する。比較的粗大な粉末は陽極バスケット内に回収されるが、微粉化した一部は Fig. 5-15 のように脱落し、電解精製浴中に混入する。繰り返し使用した電解精製浴塩のリフレッシュに際しては、これら金属微粉末の除去も不可欠である。

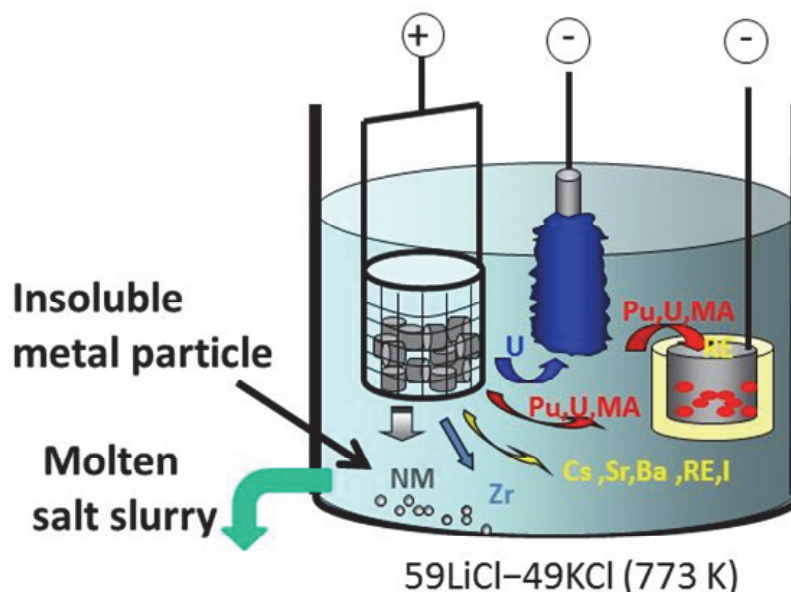


Fig. 5-15 An electrorefining cell with two exchangeable cathodes (one solid Fe and another liquid Cd) coupled with an anode basket for the pyro-reprocessing of spent metal fuels [15 by permission]./ Insoluble metal particles.

使用済(135,000 MW・day・ton<sup>-1</sup>)金属燃料の典型的な化学組成[4]を Table 5-6 に示した。アクチノイドの酸化電位ではアノード溶解しない 40Zr、42Mo、43Tc、44Ru、45Rh、46Pd、47Ag、48Cd のような貴な金属（化学で定義する貴金属と同義ではない）が、合計約 6 wt%（1 ton あたり 59 kg）含まれる。これらの多くは陽極バスケット内で回収できるが、米国アイダホ国立研究所(INL)の報告[14]によると、651 kg の使用済燃料を電解精製したのちの浴塩には、約 0.03 wt%の金属粒子が混入する（熔融塩量は非公開のため、金属粒子の全量は不明）[14]。したがって、電解精製浴塩に混入する金属粉末の最多量は合計 0.5 wt%程度と想定すれば充分と考えられる。

また Table 5-6 に示すように、アノード溶解しないこれらの金属の結晶密度は 6.5~12.4 g・cm<sup>-3</sup>（単純平均は 10.4 g・cm<sup>-3</sup>）と 59LiCl-41KCl 熔融塩の密度(1.6 g・cm<sup>-3</sup>、773 K)より高いので、静置状態では重力沈降する。このような高温スラリーを二相混合物のまま輸送した報告例は、ほとんど見あたらない。そこで本研究では、不溶解性金属の模擬物質と

して密度が  $7.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  と比較的近く、773 K の 59LiCl-41KCl 塩に接しても安定な 18-8 ステンレス粒子を選び、粒子の強制分散挙動と流動を実験的に検討した。

**Table 5-6 Elemental composition of typical spent metal fuel (135,000 MW·day·ton<sup>-1</sup>) and the density of insoluble metal crystals . Data taken from [5, 10].**

| Group / Elements       | Weight / kg [5] | Crystal density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [10] |      |
|------------------------|-----------------|--|------|
| Actinoid metals        | U               | 729  |      |
|                        | Pu              | 131  |      |
|                        | MA (Np, Am, Cm) | 6  |      |
| Insoluble noble metals | Zr              | 10   | 6.52 |
|                        | Mo              | 12   | 10.2 |
|                        | Tc              | 11   | 11   |
|                        | Ru              | 11   | 12.1 |
|                        | Rh              | 3  | 12.4 |
|                        | Pd              | 10   | 12.0 |
|                        | Ag              | 1  | 10.5 |
|                        | Cd              | 1  | 8.69 |
| Rare earth metals      | 45              |  |      |
| Alkali metals          | 15              |  |      |
| Alkaline earth metals  | 8               |  |      |
| Chalcogen              | 3               |  |      |
| Halogen                | 1               |  |      |
| Rare gas               | 3               |  |      |
| Total                  | 1000            |  |      |

### 5-5-2 攪拌下におけるスラリー内金属粒子の強制分散

#### 5-5-2-1 実験方法：攪拌下におけるスラリー内金属粒子の強制分散

##### (1) 用いた試薬と試料の調製

59LiCl-41KCl 共晶塩(mol%)には 5-4-1 と同じものを用いた。18-8 ステンレスの粒子は高純度化学研究所と Alfa Aesar 社から購入し、3つの粒径にふるい分けした。以下では P1 (53~106  $\mu\text{m}$ 、代表径 80  $\mu\text{m}$ )、P2 (250~300  $\mu\text{m}$ 、代表径 275  $\mu\text{m}$ )、P3 (300~415  $\mu\text{m}$ 、代表径 358  $\mu\text{m}$ ) と表記する。

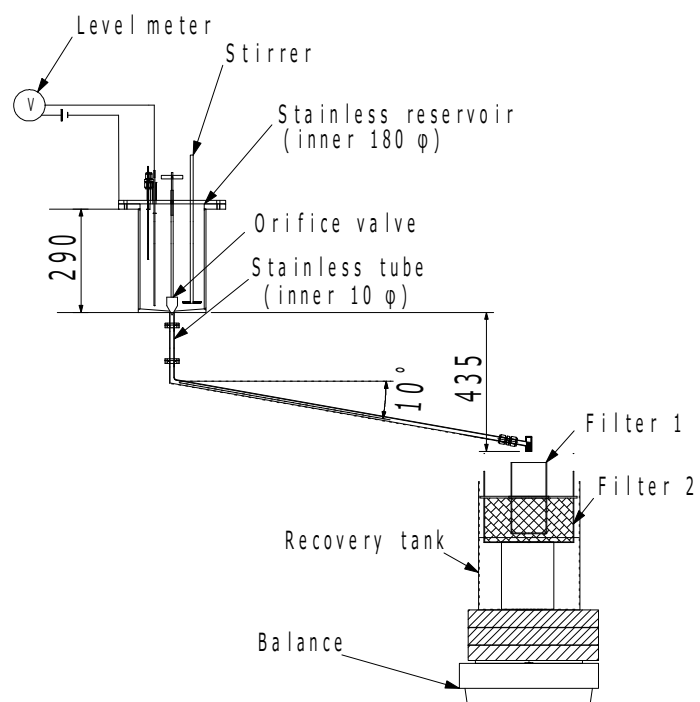
##### (2) 実験装置

強制分散状態にある熔融塩スラリーの重力流下実験を Fig. 5-16 に示す装置で行った。上部スラリーだめから流下管までは、Fig. 5-4 の熔融塩の重力流下実験に用いたオリフィスバルブ流路 LG-O と同一である。水系スラリーの重力流下に関する報告[16]によれば、円管流路の下降角  $15^\circ$  以下では、管底に粒子が堆積する可能性がある[16]。そこで、流路内壁への粒子沈着も検討するため、この装置の流路勾配を  $10^\circ$  に設定した。

スラリーをステンレス製羽根（直径 60 mm、3枚プロペラ）で攪拌し、金属粒子を強制分散させた。流下した粒子を熔融塩と分けて回収するため、回収パンの上部に二重フィルタを設置した。オールステンレス製の円筒フィルタ 1（内径 100 mm $\phi$ 、高さ 200 mm）の底に円筒状金網（300 または 100 メッシュ）、その下段のフィルタ 2（内径 252 mm $\phi$ 、高さ 200 mm）の底に円筒状金網（300 メッシュ）を張った。デジタル天秤（A&D 社製 HV-60GL）

による質量測定で流路下端から落下したスラリー量を決定した。上部液だめ内の液位低下は電位差式レベル計で検知した。

さらに、流下中の粒子を視認できるアクリル樹脂製の装置も同様に準備し、ステンレス粒子の水系スラリーに対する流下実験を行った。



**Fig. 5-16 An experimental setup for the gravitational downstream of molten LiCl-KCl slurries containing 18-8 stainless particles under forced dispersion [15 by permission].**

### (3) 実験手順の詳細

Table 5-7 に実験条件をまとめたが、ここではスラリー中粒子の強制分散を調べるため、ステンレス粒子のサイズ、体積分率、スラリー攪拌回転速度をパラメータとし、オリフィス弁開度は満開状態に保った。約 10 kg の LiCl-KCl 熔融塩 (約 765 K) を上部スラリーだめに準備し、800~2500 rpm で攪拌しながら、25~200 g のステンレス粉を加えた。その後、オリフィス弁を開き、流下したスラリー中の粒子をフィルタで分離・回収した。粒子に付着した熔融塩を水で洗い落とし、乾燥後に粒子質量を測定した。回収した熔融塩は凝固・粉砕して次の実験に用いた。また、ステンレス粒子の水系スラリーに対しても、アクリル樹脂製の装置で重力流下実験を行った。

**Table 5-7 Experimental conditions for the gravitational downstream of hydrodynamically dispersed LiCl-KCl slurries containing 18–8 stainless particles [15 by permission].**

| Run     | Stainless particles* | LiCl-KCl volume (L) | Particle fraction (vol%) | Impeller (rpm) | Temperature (K) | Orifice opening (turn) |
|---------|----------------------|---------------------|--------------------------|----------------|-----------------|------------------------|
| LsG-O11 | P1                   | 6.1                 | 0.2                      | 800            | 767             | 6                      |
| LsG-O12 | P1                   | 6.6                 | 0.2                      | 1200           | 770             | 6                      |
| LsG-O13 | P1                   | 6.0                 | 0.3                      | 1200           | 768             | 6                      |
| LsG-O14 | P1                   | 6.3                 | 0.3                      | 2500           | 769             | 6                      |
| LsG-O21 | P2                   | 6.0                 | 0.3                      | 800            | 766             | 6                      |
| LsG-O22 | P2                   | 5.9                 | 0.3                      | 1200           | 766             | 6                      |
| LsG-O23 | P2                   | 6.4                 | 0.3                      | 1800           | 764             | 6                      |
| LsG-O24 | P2                   | 6.0                 | 0.3                      | 2100           | 766             | 6                      |
| LsG-O31 | P3                   | 6.3                 | 0.3                      | 800            | 762             | 6                      |
| LsG-O32 | P3                   | 5.9                 | 0.4                      | 800            | 763             | 6                      |
| LsG-O33 | P3                   | 6.2                 | 0.4                      | 1200           | 762             | 6                      |
| LsG-O34 | P3                   | 6.1                 | 0.04                     | 2100           | 761             | 6                      |

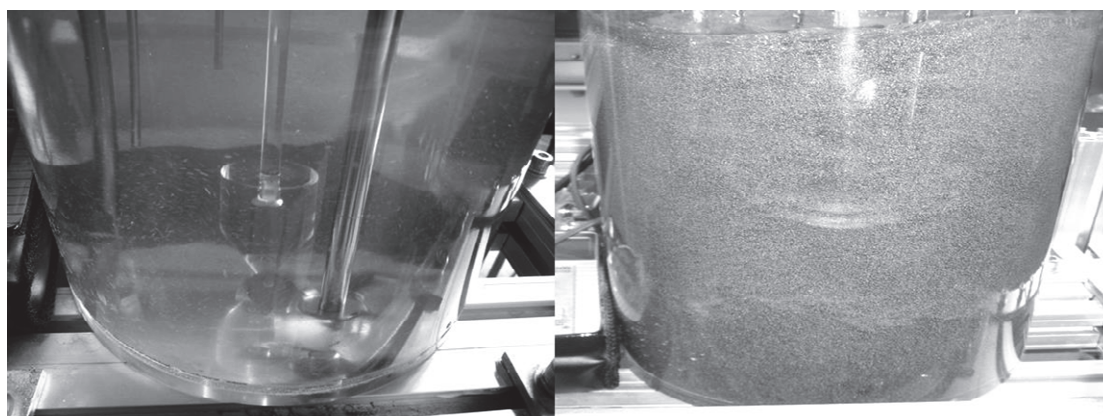
\* P1: 53–106  $\mu\text{m}$ , P2: 250–300  $\mu\text{m}$ , P3: 300–415  $\mu\text{m}$

### 5-5-2-2 結果と考察：攪拌下におけるスラリー内金属粒子の強制分散

#### (1) 水系スラリーの強制分散

まず、水中におけるステンレス粒子の強制分散挙動を検討した。Fig.5-17 に見られるように、500 rpm の攪拌条件下では P2 粒子が底部に定在したが、2100 rpm では粒子が水中に舞い上がった。攪拌回転速度の上昇とともに底部に定在する粒子は減少し、容器底面に定在粒子が認められなくなる分散限界攪拌回転速度を  $n_{\text{crit}}$  と定義した。これはあくまでも強制攪拌水流があつての粉体の浮遊であり、コロイド科学的な安定分散ではない。

オリフィス弁開度を満開 6 回転に設定した場合の水系スラリーの重力流下では、流路中に残留した粒子はほとんど認められず、粒子は流路壁面に捕捉されることなく水流で押し流されることがわかった。



500 rpm

2100 rpm

**Fig. 5-17 Blown up (2100 rpm) or precipitated (500 rpm) P2 particles in the stirred water phase by a rotating impeller [15 by permission].**

## (2) 熔融塩系スラリーの強制分散

熔融塩系スラリーでは粒子を観察できないため、水中での実験結果をもとに流体力学的に粒子挙動を考察した。レイノルズ数は流体に働く慣性力と粘性力の比を示す無次元数であるが、回転インペラーで攪拌されている液体には、攪拌レイノルズ数が適用される[9]。

$$Re_{rot} = \frac{nd_1^2 \rho_L}{\mu} \quad (5-8)$$

$Re_{rot}$  : 攪拌レイノルズ数 / dimensionless

$d_1$  : インペラー直径 / m

$n$  : インペラー回転速度 / rps

$\rho_L$  : 液体の密度 /  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$\mu$  : 液体の粘度 /  $\text{Pa} \cdot \text{s}$

[流下・回収された金属粉 / 上部スラリーだめに入れた金属粉] の質量比を粒子輸送率 $\beta$ と定義し、熔融塩系スラリーで実測されたデータを Fig. 5-18 に示した。横軸は攪拌回転速度とし、上の横軸には式 5-8 で算出される  $Re_{rot}$  をとった。いずれの実験条件においても  $Re_{rot} > 30000$  であり、スラリーだめ内部での強制攪拌液流はかなり乱れている。

P2 粒子の輸送率 $\beta$ は、攪拌回転速度 1200 rpm 以上でほぼ 1 まで達した。したがって、1200 rpm の強制攪拌下において、すべての P2 粒子は底面にとどまることなく、熔融塩相中ですでに完全分散状態にあると考えることができる。より粗大な P3 粒子の場合には、2100 rpm で輸送率 1 が実験的に確認された。攪拌回転速度と粒子輸送率の関係を輸送率 1 まで直線的に外挿した約 1390 rpm において、P3 粒子が完全分散状態に入るものとは予想した。

これに対して、最小の P1 粒子の場合には輸送率が 1 まで到達せず、約 0.9 が上限であった。この原因は上部スラリーだめでの残留ではなく、約 10 % の粒子が回収側の二段フィルタを通過したことにある。P1 粒子群の SEM 写真を Fig. 5-19 に示したが、球形ではないため、鉛直方向から見たサイズが金網の開口径より小さい場合には通り抜ける。実際に、P1 粒子の水系スラリーの流下実験では、約 10 % が下部の回収パンまで落下した。したがって、800~1200 rpm の中間攪拌速度において、P1 粒子が完全分散状態に入るものと推定した。



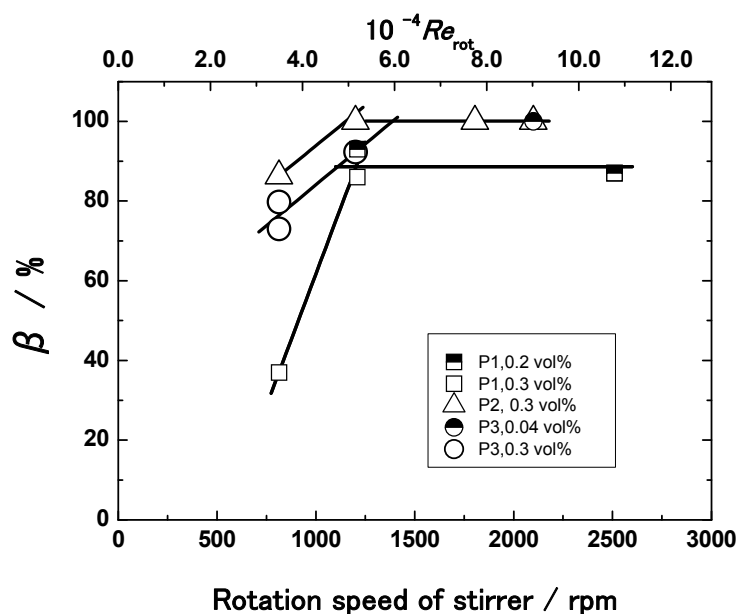


Fig. 5-18 Transported fraction of fine (P1), medium (P2) and coarse (P3) particles at various dispersion conditions in the slurry reservoir [15 by permission].

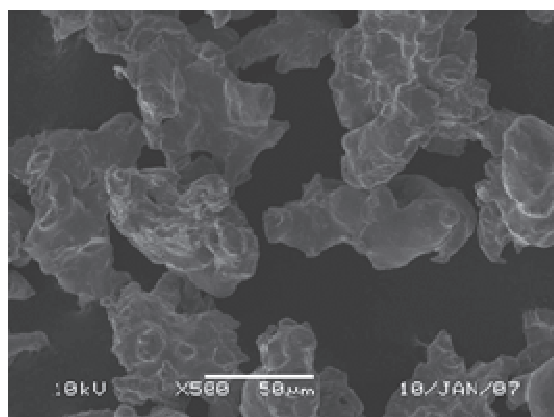


Fig. 5-19 An SEM image of 18-8 stainless P1 particles (53–106  $\mu\text{m}$ , from Kojundo Chemical Laboratory).



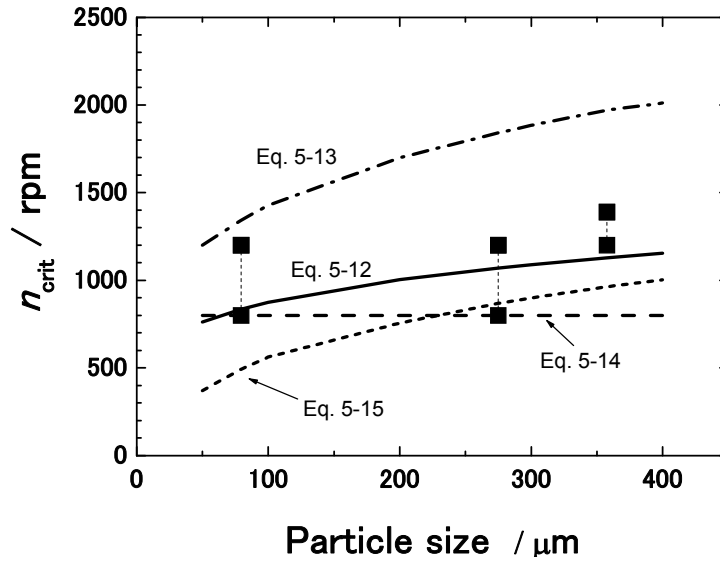


Fig. 5-20 Critical impeller rotation rate,  $n_{crit}$ , for the complete forced dispersion of various sized particles in a slurry reservoir as in Fig. 5-16 [15 by permission].

溶融塩中の P1、P2、P3 粒子に推定された分散限界攪拌回転速度  $n_{crit}$  を、平均粒子径に対して Fig. 5-20 にプロットした。横軸量、縦軸量ともかなりの誤差を見込む必要があるが、おおむね右上がりの傾向にあると判断できる。攪拌下の水系スラリーに対しては、粒子の完全分散条件を記述する多くの実験式が、これまでに提案されている。これらのうち、本実験装置と類似の攪拌プロペラを使用したものには、実験式 5-9～5-13 が知られている [17]。

Zwietering;

$$n_{crit} = 6.0 d_I^{-0.85} d_p^{0.2} v^{0.1} \left( g \frac{\rho_p - \rho_L}{\rho_L} \right)^{-0.45} \left( 100 \frac{\rho_p}{\rho_L} \frac{\phi_p}{1 - \phi_p} \right)^{0.13} \quad (5-9)$$

Hobler-Zablocki;

$$n_{crit} = 10.325 g^{0.45} d_I^{-0.9} d_p^{0.25} v^{0.1} \left( \frac{\rho_p - \rho_L}{\rho_L} \right)^{0.6} \left( \frac{\rho_p}{\rho_L} \right)^{0.17} \left( \frac{h_{IB}}{d_I} \right)^{0.19} \left( \frac{d_V}{d_I} \right) \left( \frac{\phi_p}{1 - \phi_p} \right)^{0.17} \quad (5-10)$$

Kneule-Weinspach;

$$n_{crit} = 1.75 \left( \frac{g}{d_I} \frac{\rho_p - \rho_L}{\rho_L} \right)^{0.5} \left( 1 + \frac{\rho_L}{\rho_p} \frac{1 - \phi_p}{\phi_p} \right)^{-0.25} \left( \frac{d_V}{3.25 d_I} \right)^{5/3} \quad (5-11)$$

Einenkel-Mersmann;

$$n_{\text{crit}} = 24.93 \frac{v^{0.0826}}{d_1^{0.7768}} \left( g \omega_{\text{ss}} \phi_P \frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_L} \right)^{0.3058} \left( \frac{d_V}{3.175 d_1} \right)^{5/3} \quad (5-12)$$

- $n_{\text{crit}}$ : 分散限界攪拌回転数 /  $\text{s}^{-1}$  (rps)       $g$ : 重力加速度 /  $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$   
 $d_V$ : 容器の内直径 / m       $\phi_P$ : 粒子の体積分率 / dimensionless  
 $d_1$ : インペラーの直径 / m       $h_{\text{IB}}$ : インペラーと容器底面の距離 / m  
 $d_P$ : 粒子の直径 / m       $\rho_P$ : 粒子の密度 /  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$   
 $v$ : 液体の動粘度 /  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$        $\rho_L$ : 液体の密度 /  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$   
 $\omega_{\text{ss}}$ : 粒子の定常沈降速度 /  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

本実験における諸パラメータをそれぞれの実験式に代入し、計算された  $n_{\text{crit}}$  の粒子径依存性を、Fig. 5-20 に描き入れた。実測された  $n_{\text{crit}}$  のデータにもっともよくフィットするのは、Zwietering の実験式 5-11 であった。

### 5-5-3 59LiCl-41KCl 熔融塩系金属粉スラリーの重力流下

#### 5-5-3-1 実験方法：59LiCl-41KCl 熔融塩系金属粉スラリーの重力流下

流路のパラメータとしてオリフィスバルブの開度、また流下スラリーのパラメータとしてステンレス粒子の体積分率と粒径を選び、Table 5-8 に示す諸条件下で熔融塩系スラリーの重力流下実験を、Fig. 5-16 の装置で行った。このとき、上部スラリーだめ内の粒子を強制完全分散状態におくため、5-5-2 で得た知見をもとに、P1、P2、P3 粒子スラリーに対する攪拌回転速度をそれぞれ 1200、1800、2100 rpm に設定した。平均流速が低い場合には、流路壁に堆積した粒子群についても調査した。

実験手順は、水系スラリーも含めて 5-5-2-1 と同様である。

**Table 5-8 Experimental conditions for the gravitational downstream of completely dispersed LiCl-KCl slurries containing 18-8 stainless particles [15 by permission].**

| Run     | Stainless particles* | LiCl-KCl volume (L) | Particle fraction (vol%) | Impeller (rpm) | Temperature (K) | Orifice opening (turn) |
|---------|----------------------|---------------------|--------------------------|----------------|-----------------|------------------------|
| LsG-O15 | P1                   | 6.1                 | 0.3                      | 1200           | 765             | 9/8                    |
| LsG-O16 | P1                   | 6.1                 | 0.3                      | 1200           | 763             | 2                      |
| LsG-O17 | P1                   | 6.1                 | 0.3                      | 1200           | 761             | 4                      |
| LsG-O18 | P1                   | 6.0                 | 0.3                      | 1200           | 768             | 6                      |
| LsG-O25 | P2                   | 6.1                 | 0.4                      | 1800           | 766             | 1                      |
| LsG-O26 | P2                   | 6.0                 | 0.3                      | 1800           | 766             | 5/4                    |
| LsG-O27 | P2                   | 6.3                 | 0.4                      | 1800           | 765             | 5/4                    |
| LsG-O28 | P2                   | 6.4                 | 0.3                      | 1800           | 764             | 2                      |
| LsG-O29 | P2                   | 6.9                 | 0.3                      | 1800           | 761             | 6                      |
| LsG-O2a | P2                   | 6.3                 | 0.4                      | 1800           | 765             | 6                      |
| LsG-O35 | P3                   | 5.9                 | 0.4                      | 2100           | 763             | 5/4                    |
| LsG-O36 | P3                   | 5.9                 | 0.3                      | 2100           | 761             | 3/2                    |
| LsG-O37 | P3                   | 5.5                 | 0.4                      | 2100           | 763             | 2                      |
| LsG-O38 | P3                   | 5.5                 | 0.3                      | 2100           | 761             | 3                      |
| LsG-O39 | P3                   | 6.1                 | 0.4                      | 2100           | 761             | 4                      |
| LsG-O3a | P3                   | 6.1                 | 0.04                     | 2100           | 761             | 6                      |

\* P1: 53-106  $\mu\text{m}$ , P2: 250-300  $\mu\text{m}$ , P3: 300-415  $\mu\text{m}$

5-5-3-2 結果と考察：59LiCl-41KCl 熔融塩系金属粉スラリーの重力流下

(1) 水系スラリーの重力流下

熔融塩系スラリーの実験に先だって、水系スラリー中の粒子の流れを観察し、既報[18-19]と比較した。Fig. 5-21のように、分散媒の流れにともなう粒子輸送よりも粒子の重力沈降が優勢になるにしたがって、(a) 底面付近に非対称サスペンション領域が生まれ、(b) 底面上で粒子が押し流される移動床（摺動層）が形成され、さらに、(c) 流路底面に粒子が捕捉される定在床を形成すると考えられている[18]。流路入口・出口間の圧力損失と分散媒液体の流速の関係は、不均一浮遊流から移動床形成へ遷移する流速  $v_{a/b}$ 、移動床形成から定在床形成へ遷移する流速  $v_{b/c}$  の2つで区切られる。

水を分散媒とする鉱石や砂スラリーの  $v_{a/b}$  については、実験式 5-13 が報告されている[18]。この式中の定常沈降速度  $\omega_{ss}$  は、式 5-15、5-16、5-17、5-18 から収束計算で求めた[9]。また、同じスラリーの  $v_{b/c}$  については、実験式 5-19 が提案されている[19]。

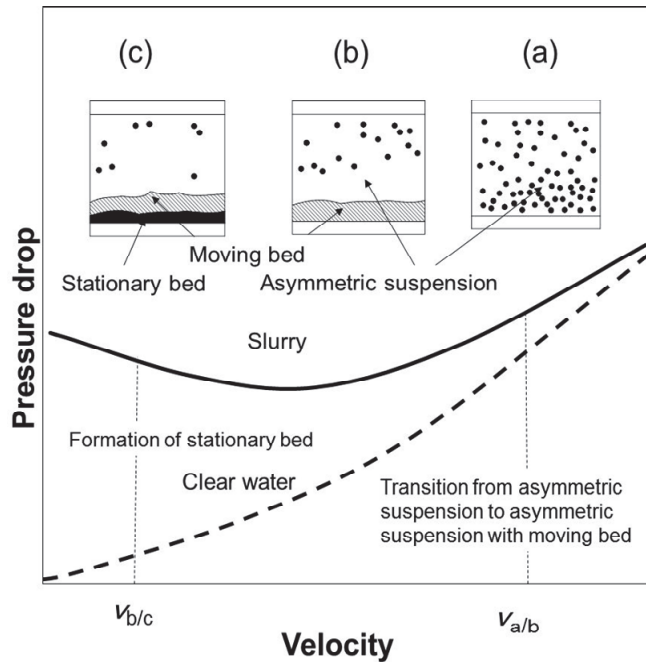


Fig. 5-21 Flow models of slurry particles competing with gravitational precipitation and a typical hydrodynamic curve of the mean velocity of disperse liquid vs. pressure drop . Data taken from [18].

$$v_{a/b} = 1.06 \left( gd_T \frac{\rho_P}{\rho_L - 1} \right)^{0.5} \left( \frac{d_P}{d_T} \right)^{-0.35} \frac{\omega_{ss}^{0.5}}{\left( gd_T \frac{\rho_P}{\rho_L - 1} \right)^{0.25}} \phi_P^{0.2} \quad (5-13)$$

$$\omega_{ss} = \left( \frac{4gd_p}{3\rho_L C_D} (\rho_P - \rho_L) \right)^{0.5} \quad (5-14)$$

$$C_D = \frac{24}{Re_p} \quad (Re_p < 1) \quad (5-15)$$

$$C_D = \frac{24}{Re_p}(1 + 0.125 Re_p^{0.72}) \quad (1 < Re_p < 10^3) \quad (5-16)$$

$$Re_p = \frac{\omega_{ss} d_p \rho_L}{\mu} \quad (5-17)$$

$$v_{b/c} = \left( 40 g d_T \phi_P \frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_L} \right)^{0.5} C_D^{-0.25} \quad (5-18)$$

- |  |                                      |
|--|--------------------------------------|
| $Re_p$ : 粒子レイノルズ数 / dimensionless            | $g$ : 重力加速度 / $m \cdot s^{-2}$       |
| $d_T$ : 流管の内直径 / m                           | $\phi_P$ : 粒子の体積分率 / dimensionless   |
| $d_I$ : インペラーの直径 / m                         | $C_D$ : 抵抗係数 / dimensionless         |
| $d_P$ : 粒子の直径 / m                            | $\rho_P$ : 粒子の密度 / $kg \cdot m^{-3}$ |
| $\mu$ : 液体の粘度 / $Pa \cdot s$                 | $\rho_L$ : 液体の密度 / $kg \cdot m^{-3}$ |
| $\omega_{ss}$ : 粒子の定常沈降速度 / $m \cdot s^{-1}$ |                                      |

水を分散媒とする P2 粒子スラリーが管路を移動する際の様子を、Fig. 5-22 の写真で示した。オリフィス弁の開度を調節することによって、水の平均流速  $v_{w,av}$  が変化する。また異なるオリフィス弁開度で経時的に実測された、水流速  $v_w$  と流路圧力損失（水柱高  $h_w$ ）との関係を Fig. 5-23 に示した。ここで水柱高は、流路出口からスラリーだめ液面までの鉛直距離とした。

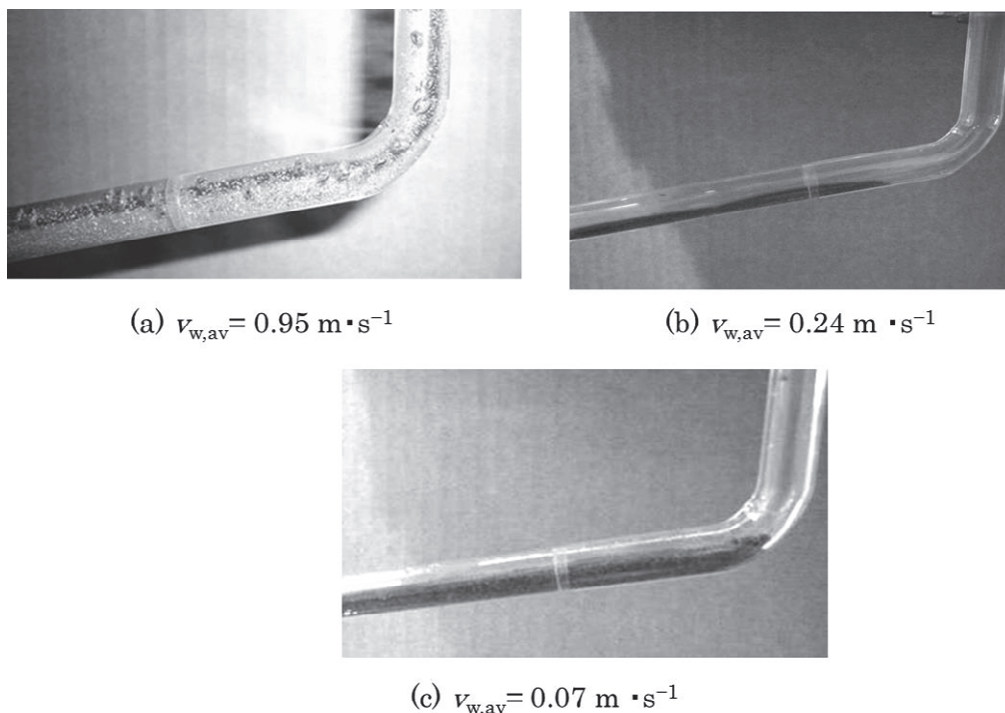


Fig. 5-22 Depositing P2 slurry particles on the flow tube bottom at various velocities of flowing water [15 by permission].

Fig. 5-23 に見られるように、オリフィス弁が 6 回転で満開の場合は、流下経過時間とともに減少する水柱高  $h_w$  と水流速  $v_w$  の関係は、粒子の有無に依存しなかった。前述の  $v_{a/b}$  を式 5-13 から見積もると  $0.32 m \cdot s^{-1}$  となるので、この場合  $v_w = 0.7 m \cdot s^{-1}$  以上の流速域での

スラリー流は不均一浮遊流と予測される。実際に観察されたスラリー流も、Fig.5-22(a)のように不均一浮遊流であった。

オリフィス弁を 1.15 回転まで絞った場合には、水系スラリーと純水の流動に差が認められた。純水に対する  $\log v_w$  対  $h_w$  直線は、オリフィス弁満開時とほぼ同じ傾きを保ったまま、低水流速側へ移動し、オリフィス弁以降の流路での圧力損失に変化はないことを示唆した。一方、水系スラリーに対する  $\log v_w$  対  $h_w$  直線は、 $v_w = 0.29 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  を超える領域では純水と同じ傾きであったが、 $v_w = 0.29 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  以下では傾きが大きくなった。この境界水流速は式 5-16 で推算された  $v_{a/b} = 0.32 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  ときわめて近い。低水流速側の  $v_{w,av} = 0.24 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  で実際に観察されたスラリー流も、Fig.5-22(b)のように移動床を形成していた。さらに、固定床形成の境界流速  $v_{b/c}$  は式 5-18 から  $0.25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  と求められた。これよりもかなり低水流速側の  $v_{w,av} = 0.07 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  で実際に観察されたスラリー流は、Fig.5-22(c)のように固定床と移動床を形成していた。このように、水系スラリー系の流動は 2 つの境界水流速、 $v_{a/b}$  と  $v_{b/c}$ 、で特徴づけられることが、実験的に確認された。

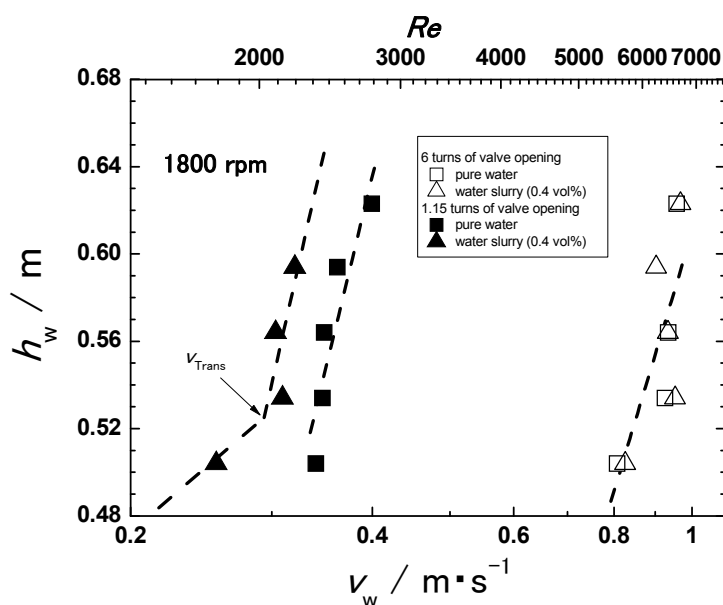


Fig. 5-23 The  $(v_w, h_w)$  plots for time-dependent downstream of P2 slurry or pure water through the path as shown in Fig. 5-21 ; reservoir agitation 1800 rpm [15 by permission].

つぎに粒子の輸送率 $\beta$ を考察する。熔融塩を分散媒とする P2 スラリーとは異なり、水を分散媒とする P2 スラリーは攪拌回転速度を 3000 rpm まで上げてても完全分散しなかった。攪拌回転速度 1800 rpm、オリフィス弁 6 回転全開で流下させたのち、約 30 % の粒子がスラリーだめ底面上に残留した。そこで便宜上、オリフィス弁以降の流路を輸送されるべき粒子は、攪拌回転速度 1800 rpm の場合、スラリーだめに入れた全量の 70 % とした。この仮定にもとづいて 0.1~0.5 vol% の P2 粒子水系スラリーに対する粒子輸送率 $\beta$ を算出し、平均水流速  $v_{w,av}$  との関係として Fig. 5-24 に示した。また推算された境界水流速  $v_{a/b}$  と  $v_{b/c}$  を

この図中に描き入れると、水流速の低下とともに  $v_{a/b}$  付近で粒子輸送率  $\beta$  が急落していることがわかる。したがって、高い粒子輸送率を確保するためには、移動床の発生を抑制し、不均一浮遊流の状態を維持することが重要と判断された。

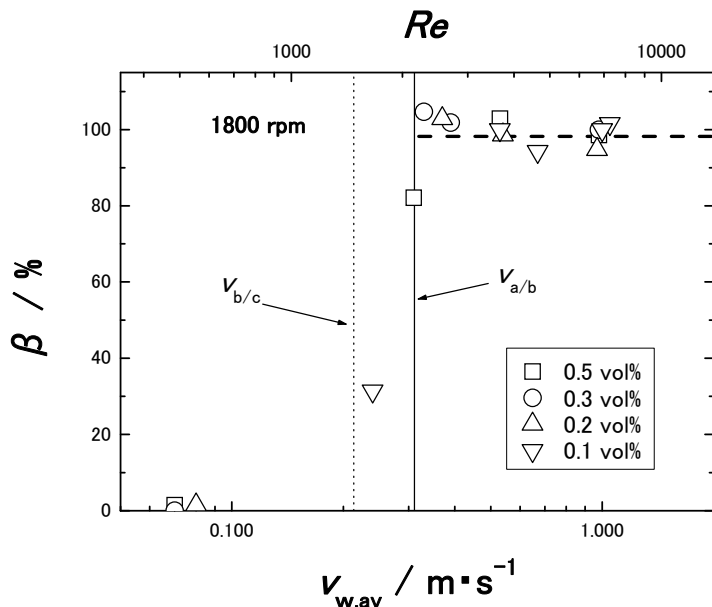


Fig. 5-24 Transported fraction of P2 particles increasing with the mean velocity of water [15 by permission].

(2) 溶融塩系スラリーの重力流下

溶融塩系スラリーでは粒子を観察できないため、水中での実験結果をもとに流体力学的に粒子挙動を考察した。Fig. 5-25 に示したのは、2 種類のバルブ開度（6 回転と 2 回転）で重力流下させた場合の液流速  $v_L$  と液高  $h_L$  の関係であり、溶融塩系 P2 スラリー（0.4 vol%）と純溶融塩の結果を比較してある。

Fig. 5-25 に見られるように、オリフィス弁が 6 回転で満開の場合は、液流速と液柱高の関係は粒子の有無にほとんど影響されない。式 5-1 で計算されるレイノルズ数は 6800～8400 で、乱流領域にあると判断される。式 5-13 から見積もられる前述の  $v_{a/b}$  は  $0.28 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  であるから、0.4 vol% の P2 溶融塩系スラリーは約  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  以上の液流速域で不均一浮遊流状態にあると考えられる。

これに対して、オリフィス弁を 2 回転まで絞った場合は、P2 スラリーの液流速は同一液柱高に対する純溶融塩の液流速よりかなり低くなった。純溶融塩に対する  $\log v_L$  対  $h_w$  直線は、オリフィス弁満開時とほぼ同じ傾きを保ったまま、低流速側へ移動し、オリフィス弁以降の流路での圧力損失に変化はないことを示唆した。式 5-1 で計算されるレイノルズ数は 4200～4800 で、乱流領域にある。一方、P2 スラリーの場合は、 $0.28 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  付近を境界として、 $\log v_L$  対  $h_L$  直線の勾配が変化した。高流速側では純溶融塩と同じ傾きで、低流速側ではこれより傾きが大きくなった。この境界流速に対応するレイノルズ数は 1300～2300 で層流領域にある。またこの境界流速は式 5-13 で推算された  $v_{a/b} = 0.24 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  ときわめて

近い。したがって、P2 熔融塩系スラリーの流れは液流速  $0.28 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  付近を下回ると、不均一浮遊流から移動床形成流れに遷移したと推定される。

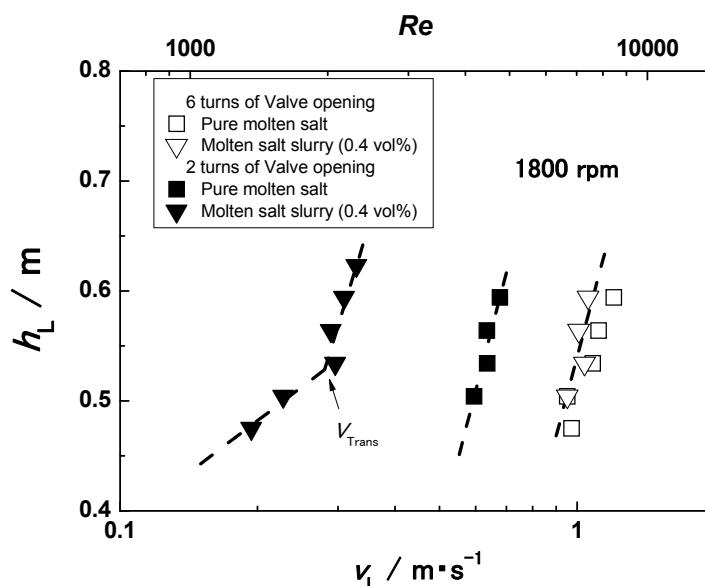


Fig. 5-25 The  $(v_L, h_L)$  plots for time-dependent downstream of P2 slurry or pure LiCl-KCl through the path as shown in Fig. 5-21; reservoir agitation 1800 rpm [15 by permission].

同様の検討を P1 スラリーに加えると、 $v_{a/b}$  の計算値  $0.16 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  に対して、観察された境界液流速は約  $0.14 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  であった。また P3 スラリーの場合、 $v_{a/b}$  の計算値  $0.25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  に対して、観察された境界液流速は約  $0.35 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  であった。このように P1、P2 粒子の熔融塩系スラリーでは、水系スラリーの不均一浮遊流／移動床流の遷移流速に関する実験式 5-13 をそのまま適用できた。

体積分率 0.2~0.4% の P2 スラリー中の粒子輸送率  $\beta$  を Fig. 5-26 に示した。水系スラリーでの測定結果とよく類似しており、平均流速  $v_{L,av}$  が  $0.01 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  では 0%、 $1.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  ではほぼ 100% となった。これらの中間の流速域  $0.15\sim 0.3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  付近で、 $\beta$  が大きく変化している。

P1 および P3 スラリーの粒子輸送率をそれぞれ Fig. 5-27、Fig. 5-28 に示した。粒子輸送率の急変は、P1 スラリーの場合  $0.03\sim 0.16 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  付近の流速域、P3 スラリーの場合  $0.18\sim 0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  付近の流速域で認められた。なお、高流速域で P1 粒子輸送率が 90% までしか到達しないのは、一部の粒子が捕集フィルタを通過したためである。



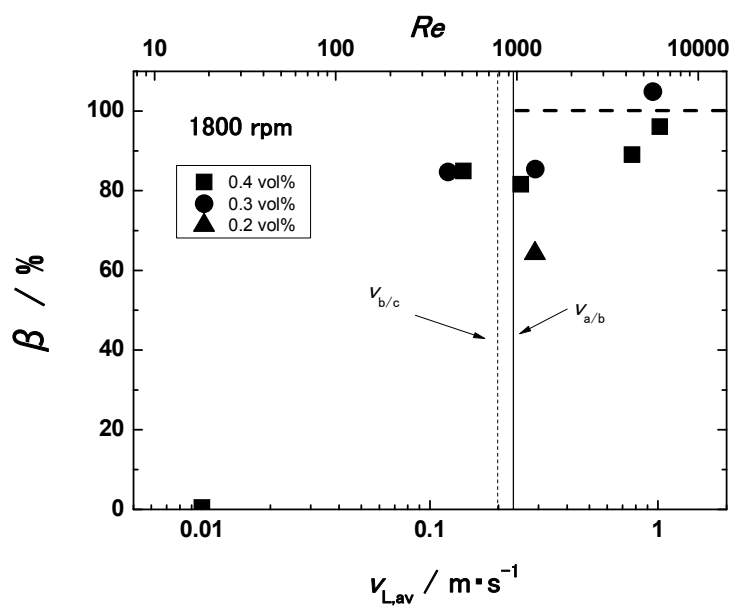


Fig. 5-26 Transported fraction of P2 particles increasing with the mean velocity of molten LiCl-KCl [15 by permission].

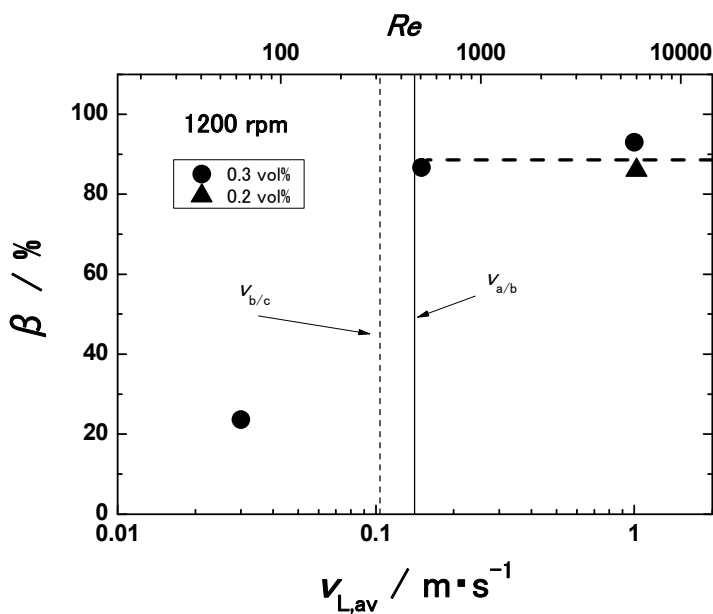


Fig. 5-27 Transported fraction of P1 particles increasing with the mean velocity of molten LiCl-KCl [15 by permission].

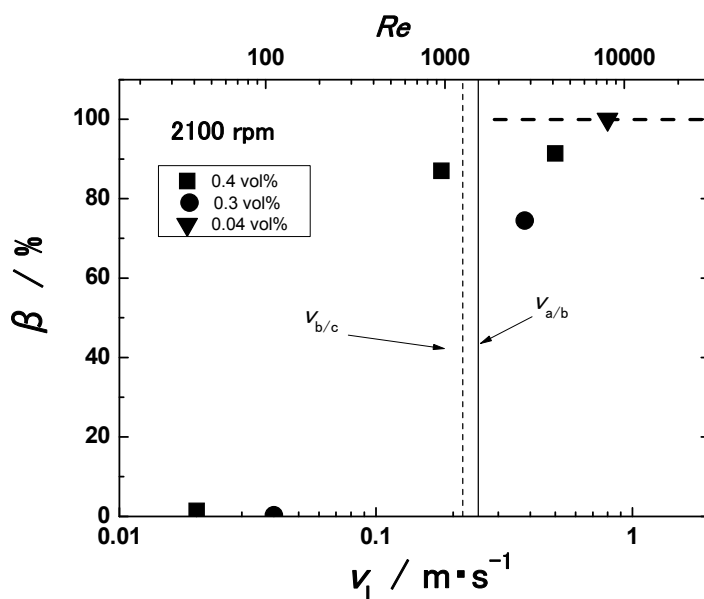


Fig. 5-28 Transported fraction of P3 particles increasing with the mean velocity of molten LiCl-KCl [15 by permission].

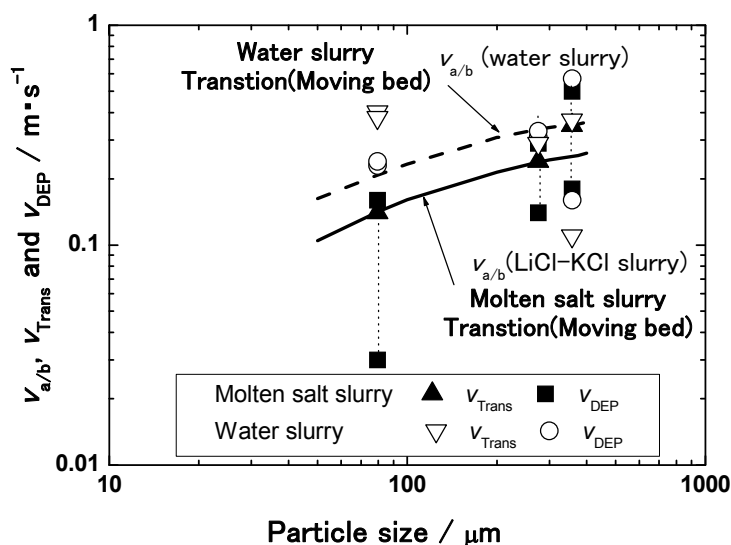


Fig. 5-29 Calculated  $v_{a/b}$ , observed transition velocity of disperse liquid ( $v_{Trans}$ ), and observed velocity for particle deposition ( $v_{DEP}$ ) at the fluidity change of LiCl-KCl or water slurry [15 by permission].

Fig. 5-29 には、各粒径のステンレス粒子に対して重力流下実験で決定された不均一浮遊流／移動床流間の遷移液流速  $v_{Trans}$ 、および粒子輸送率の急落をまねいた下限液流速  $v_{DEP}$  をプロットした。また、実験式 5-13 で算出される境界液流速  $v_{a/b}$  を曲線で描き入れた。本研究ではステンレス粒子の熔融塩系および水系スラリーに対して、混合物スラリーとしての流動性が急落する下限液流速および粒子輸送率の急落をまねく下限液流速  $v_{DEP}$  を、ある程度の精度で決定できた。

## 5-5-4 まとめ：金属微粉体が混入した熔融塩スラリーの流動と粒子輸送

使用済金属核燃料の電解精製に関連して、不溶性金属の微粒子と LiCl-KCl 熔融塩の二相混合物である劣化電解精製浴の輸送を、ステンレス粒子を模擬微粉とするスラリーで検討し、以下の結論を得た。

- (1) 熔融塩中の粒子を強制浮上させるための攪拌条件は、水系スラリーに対して提案された **Zwietering** の実験式で整理でき、粒径の増加とともに完全分散に要する攪拌条件も厳しくなった。
- (2) 流路底面上で粒子を摺動させることなく、不均一浮遊流の状態を維持することが、粒子の完全輸送に必要である。不均一浮遊流／移動床流間の遷移液流速は、都田らの水系スラリーに関する実験式 5-13 で整理できた。
- (3) 最大（粒径 415  $\mu\text{m}$ ）のステンレス粒子を下降角 10°の流路で完全輸送するためには、熔融塩流速として約 0.8  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $Re$  換算で 5900) 以上が必要であった。

以上により、不溶性金属の微粉を含む高温熔融塩を、電解精製装置からリフレッシュ装置まで二相混合物のまま移送するために必要な条件を把握できた。

## 5-6 液体 Cd の流動特性と輸送

## 5-6-1 液体 Cd の重力下降流と流量制御

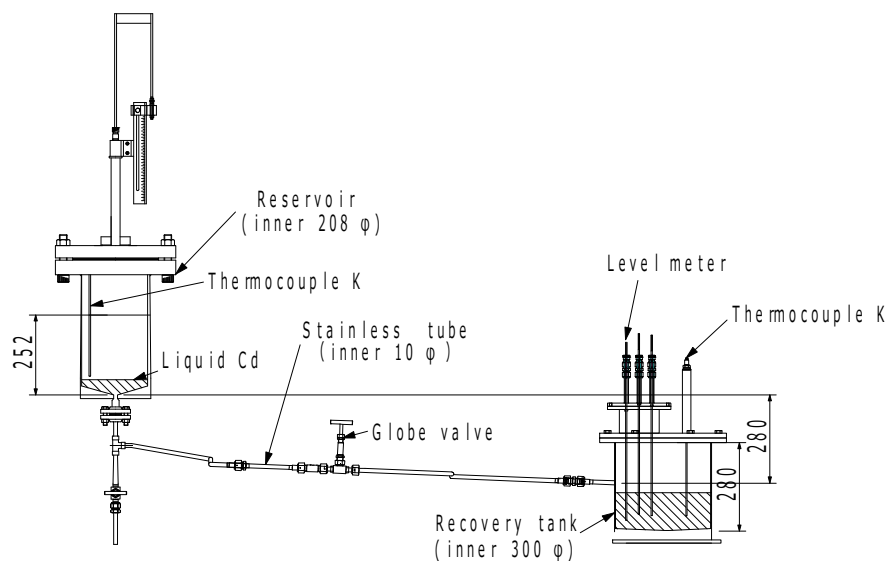
## 5-6-1-1 実験方法：Cd の重力下降流と流量制御

## (1) 試薬と試料の調製

Cd金属は日本鋳業金属から購入し、99.99%の純度が保証された。

## (2) 実験装置

Fig. 5-30に示した装置で液体Cdの重力下降流の実験を行った。ステンレス製の上部液だめ、下部レシーバ、さらにステンレス製の流路管は断熱材で囲い、ヒータで所定温度に保った（図中では省略）。なお、Cd（融点594 K）の凝固を防止するため、流路管外壁の設定温度は820 Kとした。内径208 mm、深さ252 mmの上部液だめの底部中央に流路管を接続した。流路管は内径10 mm、傾斜角2°、管頂・管底間の液位差280 mm（長さ2200 mm）で、途中にグローブバルブ（Swagelok社製Uシリーズ）を設置した。流下したCdはレシーバで回収した。上部液だめの温度を測定し、下部レシーバ内の液位をレベル計で検知した。



**Fig. 5-30 Experimental apparatus for the gravitational downstream of liquid Cd [4 by permission].**

(3) 実験手順の詳細：Cdの重力下降流と流量制御

実験条件の詳細をTable 5-9にまとめたが、バルブ開度をパラメータとして重力流下する液体Cdの流量制御性を検討した。流下開始前の上部液だめ内Cd量は3.9~6.2 Lとした。各部の温度を確認後、バルブを所定開度でオープンし、液体Cdの流動を開始した。下部レシーバに設置した4本のセンサで液面通過を検知し、時間間隔と液量からその区間での平均流量 $q_{Cd}$ を算出した（本節では流量ベースでの実験式で検討するため、流速ではなく流量を用いた）。下部レシーバに回収したCdは上部液だめに回送した。

**Table 5-9 Gravitational downstream experiments for liquid Cd [4 by permission].**

| Run    | Total volume (L) | Cd temperature (K) | Valve opening (turn) |
|--------|------------------|--------------------|----------------------|
| CG-G1  | 6.1              | 763                | 0.5                  |
| CG-G2  | 4.5              | 741                | 0.5                  |
| CG-G3  | 5.8              | 752                | 1.5                  |
| CG-G4  | 5.2              | 756                | 2.0                  |
| CG-G5  | 4.6              | 753                | 2.0                  |
| CG-G6  | 4.2              | 749                | 2.0                  |
| CG-G7  | 4.4              | 756                | 2.0                  |
| CG-G8  | 4.3              | 742                | 2.0                  |
| CG-G9  | 5.0              | 749                | 2.0                  |
| CG-G10 | 5.2              | 698                | 2.0                  |
| CG-G11 | 5.1              | 749                | 2.0                  |
| CG-G12 | 5.6              | 748                | 2.0                  |
| CG-G13 | 5.2              | 756                | 2.0                  |
| CG-G14 | 5.5              | 747                | 2.0                  |
| CG-G15 | 5.8              | 760                | 2.5                  |
| CG-G16 | 4.9              | 750                | 2.5                  |
| CG-G17 | 3.9              | 751                | 2.5                  |

5-6-1-2 結果および検討：Cdの重力下降流と流量制御

(1) グローブバルブによるCd流量の制御

液体Cdの重力降下流量とグローブ弁開度の関係をFig. 5-31にプロットしたが、満開2.5回転の弁を2.0回転以下の開度に調整することで、0.8~2.6 m<sup>3</sup>・min<sup>-1</sup>の平均流量域に制御できた。この流量域をレイノルズ数域に換算すると、8000~25000の乱流領域に入る。59LiCl-49KCl熔融塩の場合には、同一グローブ弁開度の調節でほぼ層流領域で流量制御が可能であった。この相違は、液体Cdが熔融塩より高い流動性をもつことに起因する。動粘度で比較すると、液体Cd (2.1×10<sup>-7</sup> m<sup>2</sup>・s<sup>-1</sup>, 773 K) は59LiCl-49KCl熔融塩 (1.4×10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>・s<sup>-1</sup>, 773 K) の約1/7しかない。弁構造の特徴からもともと中流量域制御用とされているグローブ弁は、とくに高い流動性をもつ液体Cdの少流量制御にはあまり適さない。

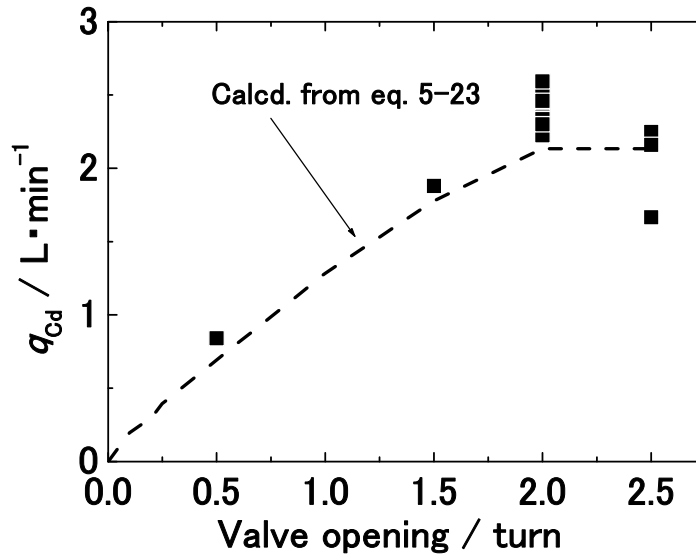


Fig. 5-31 Mean gravitational downflow rate of liquid Cd increasing with globe valve opening [4 by permission].

バルブでの圧力損失と流量の間には、つぎの関係が知られている[3]。

$$q = \frac{C_V}{11.56} \left( \frac{P_V}{\rho_{sp}} \right)^{0.5} \quad (5-19)$$

$q$ : 流量 / m<sup>3</sup>・h<sup>-1</sup>

$C_V$ : バルブ流量係数 / dimensionless

$\rho_{sp}$ : 液体の比重 / dimensionless

$P_V$ : バルブ圧力損失 / kPa

バルブ開度で決まる流量係数 $C_V$ を製造元Swagelok社の開示データ[13]から求め、Cdを通過流体として計算した流量とバルブ開度の関係を、Fig. 5-31に破線で描き入れた。実測値のプロットはほぼこの曲線上にあるとみなせる。

向流還元・抽出装置のようにさらに低流量域での制御が必要な場合には、ここで利用したグローブ弁よりもオリフィス弁の方が適している。

## (2) Cd 流量に対する温度の影響

バルブ開度2.0回転の条件で実測されたCd平均流量 $q_{Cd}$ を、温度に対してFig. 5-32にプロットした。 $q_{Cd}$ はばらつきの範囲内で一定であり、698~756 Kの区間では温度の影響は認めがたい。バルブ開度2.0回転では、直管部での圧力損失がバルブ圧力損失より支配的と推定されるが、 $q_{Cd}$ の測定精度を上回る有意な温度変化はいずれにもない。したがって、773 Kから数十K程度の温度低下は、重力輸送される液体Cdの流量に大きな影響は与えないと判断できる。

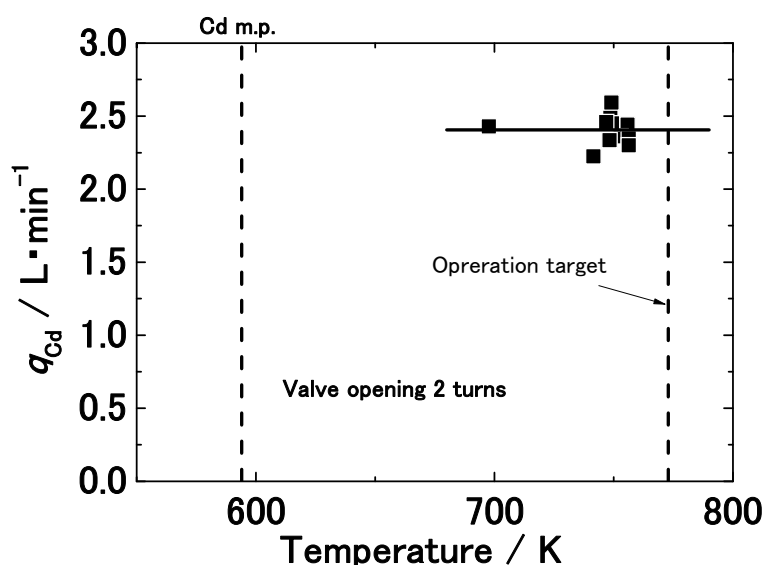


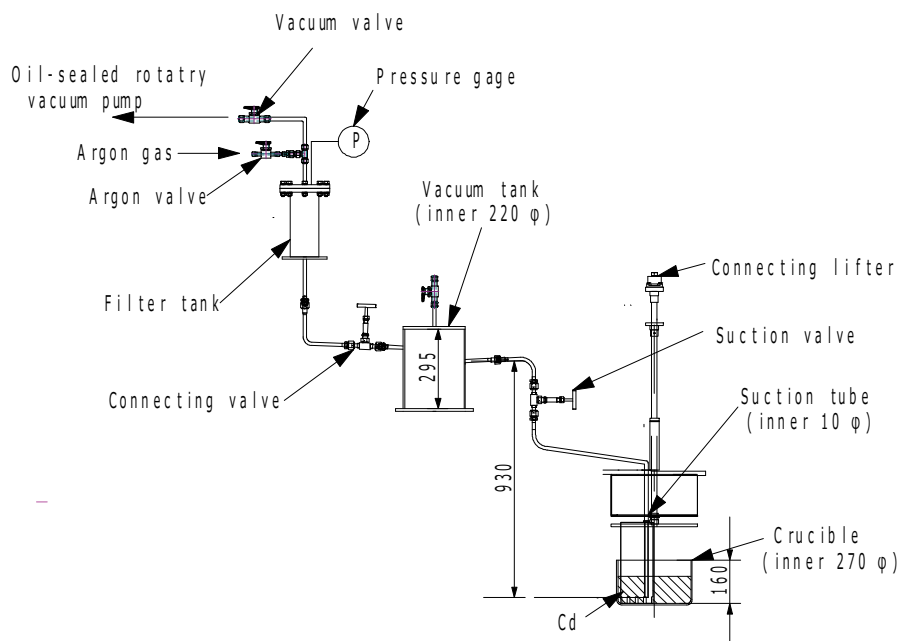
Fig. 5-32 Effects of temperature on the mean gravitational downflow rate of liquid Cd [4 by permission].

### 5-6-2 減圧ポンプを利用した Cd の吸液

#### 5-6-2-1 実験方法：減圧ポンプを利用した Cd の吸液

##### (1) 実験装置

Fig. 5-33の実験装置を用い、アルミナ製るつぼ（内径270 mm、深さ160 mm）中の液体Cdを、吸液管（内直径10 mm）を經由してステンレス製吸液タンク（内径220 mm、高さ295 mm）まで吸引輸送した。油回転真空ポンプ（佐藤真空社製 DW-360）がCd蒸気を吸い込まないように、真空ポンプと吸液タンクの中に室温のフィルタタンクを設置し、Cdを固体として回収した。吸液管の途中にはグローブバルブ（Swagelok社製のUシリーズ）を設置した。吸液管の入口から出口までの鉛直距離は930 mmで一定としたまま、液面から吸液管入口までの深さを吸液開始前になるつぼリフターで調節した。るつぼから吸液タンクまでは所定温度に制御した。吸液にともなうるつぼ内の液面低下をレベルセンサで検知した。



**Fig. 5-33 Transport experiment for liquid Cd using suction pump [4 by permission].**

(2) 実験手順の詳細：減圧ポンプを利用した Cd の吸液

実験条件の詳細をTable 5-10にまとめたが、吸液管入口とるつぼ底面との鉛直距離をパラメータとして、Cd輸送量の制御性を検討した。吸液管の外壁は約823 Kに保温した。まず、フィルタタンクと吸液タンクを1 kPa以下まで減圧した。その後、減圧バルブと接続バルブを閉めた直後に吸液バルブを全開（2.5回転）にし、Cdを吸液タンクへ吸い上げた。るつぼ内のCd液面高さの経時変化から流量を決定した。吸液タンクまで輸送されたCdは、るつぼに回送してつぎの実験に用いた。



**Table 5-10 Vacuum suction experiments for liquid Cd [4 by permission].**

| Run     | Volume (L) | Cd temp. (K) | Suction tank temp. (K) | Evacuation time<br>before suction (min) | $h_{VB}$ (mm)* |
|---------|------------|--------------|------------------------|---|----------------|
| CV-G1   | 1.9        | 723          | 723                    | 88                                      | 8              |
| CV-G2   | 2.4        | 720          | 723                    | 67                                      | 8              |
| CV-G3   | 3.0        | 723          | 723                    | 65                                      | 8              |
| CV-G4   | 6.7        | 693          | 773                    | 93                                      | 8              |
| CV-G5   | 6.4        | 723          | 773                    | 12                                      | 23             |
| CV-G6   | 5.1        | 726          | 773                    | 18                                      | 23             |
| CV-G7   | 5.8        | 730          | 773                    | 21                                      | 23             |
| CV-G8   | 6.6        | 739          | 773                    | 29                                      | 23             |
| CV-G9   | 5.8        | 726          | 745                    | 37                                      | 23             |
| CV-G10  | 5.2        | 730          | 723                    | 98                                      | 23             |
| CV-G11  | 7.0        | 734          | 723                    | 116                                     | 23             |
| CV-G12  | 6.3        | 740          | 723                    | 170                                     | 23             |
| CV-G13  | 6.3        | 735          | 673                    | 54                                      | 23             |
| CV-G14  | 3.3        | 718          | 723                    | 47                                      | 23             |
| CV-G15  | 6.6        | 734          | 773                    | 12                                      | 33             |
| CV-G16a | 6.5        | 737          | 723                    | 40                                      | 33             |
| CV-G16b | 6.8        | 735          | 723                    | 41                                      | 33             |
| CV-G17  | 2.9        | 719          | 723                    | 46                                      | 33             |
| CV-G18  | 3.2        | 728          | 723                    | 53                                      | 33             |
| CV-G19a | 7.0        | 739          | 723                    | 57                                      | 33             |
| CV-G19b | 6.8        | 739          | 723                    | 299                                     | 33             |
| CV-G20  | 6.3        | 737          | 723                    | 74                                      | 33             |
| CV-G21  | 6.2        | 730          | 673                    | 124                                     | 33             |
| CV-G22  | 6.4        | 741          | 773                    | 127                                     | 33             |
| CV-G23  | 4.1        | 723          | 723                    | 87                                      | 33             |
| CV-G24  | 2.5        | 723          | 723                    | 88                                      | 33             |
| CV-G25  | 5.3        | 739          | 723                    | 139                                     | 33             |
| CV-G26  | 2.7        | 724          | 723                    | 84                                      | 43             |
| CV-G27  | 5.3        | 741          | 723                    | 63                                      | 43             |
| CV-G28  | 6.3        | 739          | 673                    | 68                                      | 43             |
| CV-G29  | 6.4        | 739          | 723                    | 45                                      | 43             |
| CV-G30  | 6.6        | 740          | 773                    | 62                                      | 43             |
| CV-G31  | 7.0        | 729          | 723                    | 74                                      | 43             |

\* Height of suction tube inlet from crucible bottom

### 5-6-2-2 結果と考察：減圧ポンプを利用した Cd の吸液

#### (1) 減圧タンクによる理論吸液揚程

液体Cdと59LiCl-41KCl溶融塩の物理的性質をTable 5-11に比較した。Cdは溶融塩の約5倍の密度をもつが、粘度は溶融塩の約0.7倍でありあまり変わらない。また、両者の融点も近いが、CdはLiClやKClより600 K以上も沸点が低く、蒸発しやすい。

Table 5-11 Physical properties of liquid Cd and molten 59LiCl–41KCl.

|   | Cd [20] | 59LiCl–41KCl [10,21]    |
|---|---------|-------------------------|
| Melting point / K                       | 594     | 625                     |
| Boiling point / K                       | 1040    | 1655 (LiCl), 1710 (KCl) |
| Density / g·cm <sup>-3</sup> (at 773 K) | 7.8     | 1.6                     |
| Viscosity / mPa·s (at 773 K)            | 1.6     | 2.2                     |

$$h_{th} = \frac{10.2}{\rho_{Cd}} \left( 101 - \frac{P_V V_V + 101 V_T}{V_V + V_T} + P_{Cd} \right) \quad (5-20)$$

$h_{th}$ : 理論吸液揚程 / cm

$\rho_{Cd}$ : Cdの密度 / g·cm<sup>-3</sup>

$P_V$ : 吸液前のタンク内圧 / kPa

$P_{Cd}$ : Cdの蒸気圧 / kPa

$V_V$ : 吸液タンクの内容積 / L

$V_T$ : 吸液管の内容積 / L

減圧タンクによる液体Cdの理論揚程 $h_{th}$ （地球表面上の場合）は、式5-20で与えられる。吸液前の吸液タンク内圧 $P_V$ による $h_{th}$ の変化をいくつかの温度でこの式から計算し、Fig. 5-34に示した。本研究で目標とするCd揚程930 mmを確保するためには、773 Kでは吸液タンク内圧を約25 kPa以下とする必要があるが、973 Kまで温度が上がると1 kPaをはるかに下回る減圧が要求される。そこで、923 K以下の温度域でCdの吸液輸送を検討した。

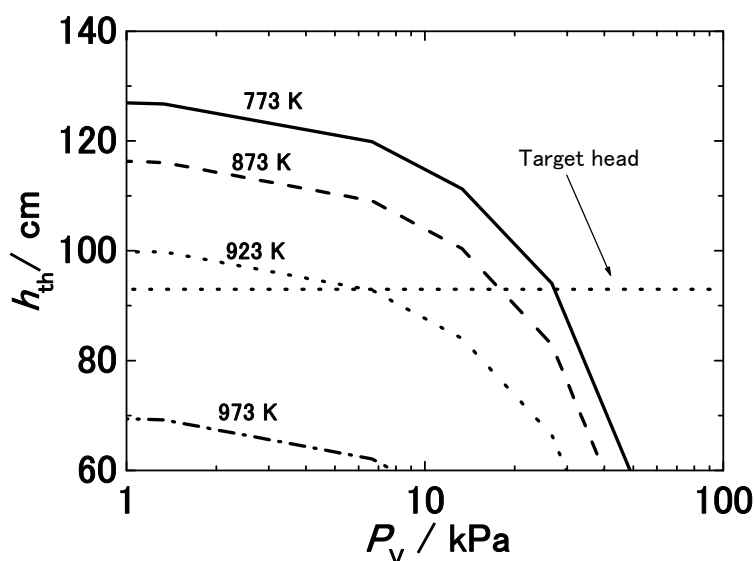


Fig. 5-34 Increasing theoretical suction head  $h_{th}$  with decreasing pressure in vacuum tank at various Cd temperatures [4 by permission].

(2) 吸液タンクの必要排気時間

前の実験終了後に除去しきれなかったCdが、吸液タンク内などに残留した。このため、残留Cdがすべてフィルタタンクまで運ばれて凝固するまで、吸液タンクの内圧はCdの平衡蒸気圧 $P_{Cd}$ より下がらない可能性があった。Cd蒸気を含む吸液タンク内の気圧は実測しがたいため、吸液開始前の吸液タンク排気時間がその後の吸液に与える影響をまず検証した。

この結果をFig. 5-35に示したが、約45分間以上排気してから吸液を開始すれば、吸液口より高いレベルにあったすべての液体Cdを吸液タンクまで輸送できることがわかった。

したがって、吸液タンク内を吸液開始前に45分間以上排気すれば、残留Cdの影響を受けることなく、真空ポンプの固有到達真空度と吸液タンク内容積で決まるCdの吸引輸送が可能と判断した。なお、接続バルブを閉じた状態で排気すると、1 kPaまでの減圧にこの真空ポンプは10分程度を要した。

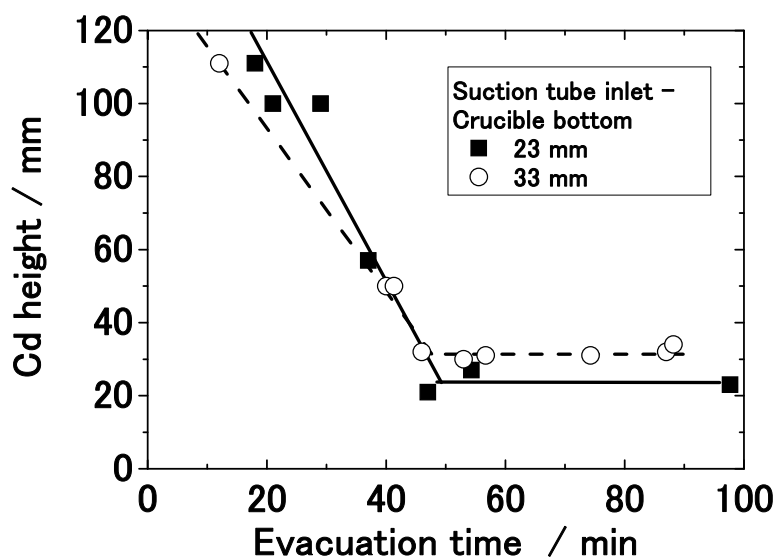


Fig. 5-35 Effects of the evacuation time before suction on the final residual height of liquid Cd in a crucible at 730 K [4 by permission].

### (3) Cdの輸送量と輸送率

Fig. 5-36に示したように、吸液タンクまで輸送されるCd量はるつぼに入れたCd量とともにほぼ直線的に増加した。吸液管を浅く挿入したほど（吸液管入口をるつぼ底面から高く置いたほど）これらの直線の横軸切片が大きいのは、吸液の途中で液面が吸液口より低くなってしまったためである。吸液管をもっとも深く（るつぼ底の8 mm上まで）挿入した場合には、最高の輸送率約90 %が実現された。切片だけが吸液管入口位置に依存し、勾配は同一のこれらの直線関係は、現在のところ輸送論的に定式化できていないが、吸液口における液だめ静液圧が高いほど輸送率が高くなることを、定性的に示すものと推論している。

工学的見地からは、供給側容器底面を基準としたCd液高と吸液口高さを調節することによって、輸送量を約1~7 Lの範囲で制御することができ、電解精製のCd陰極合金の輸送には適している。

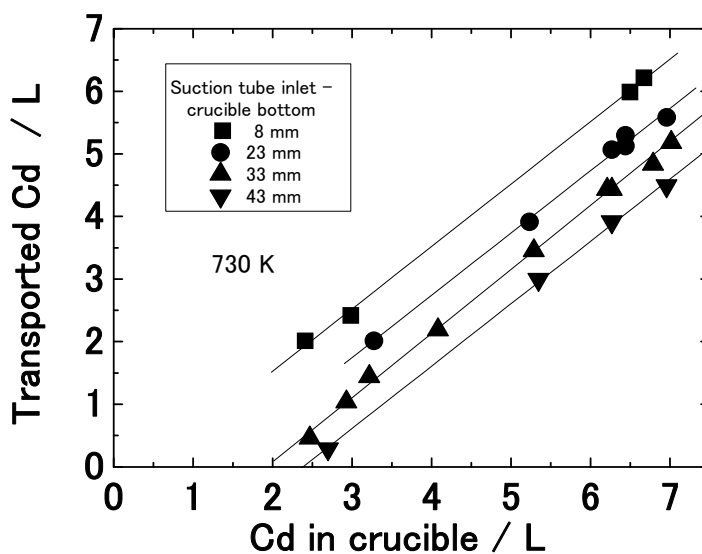


Fig. 5-36 Changes in the transported amount of Cd with the initial amount of Cd in a crucible depending on the immersion depth of suction tube inlet [4 by permission].

#### (4) Cd 流量の制御

これまで重力降下流による輸送では、バルブ開度による流量制御を検討してきた。そこで、グローブバルブ開度一定 (2.5回転) の条件下で、Cd吸引流量とろつぽ投入Cd量の間をFig. 5-37に示した。Cdの輸送量と吸液開始から完了までの所要時間から算出したCd流量は、バルブ開度一定にもかかわらず0.8~3.5 L・min<sup>-1</sup>まで大きくばらついた。この最大の理由は、吸液完了までの所要時間が最短2 min弱であるのに対して、吸液バルブの手動操作に要する時間が無視できないことにあると推定された。したがって、吸液バルブをより短時間で操作できないかぎり、Cdの吸引流量をバルブ開度によって制御するのは困難と考えた。

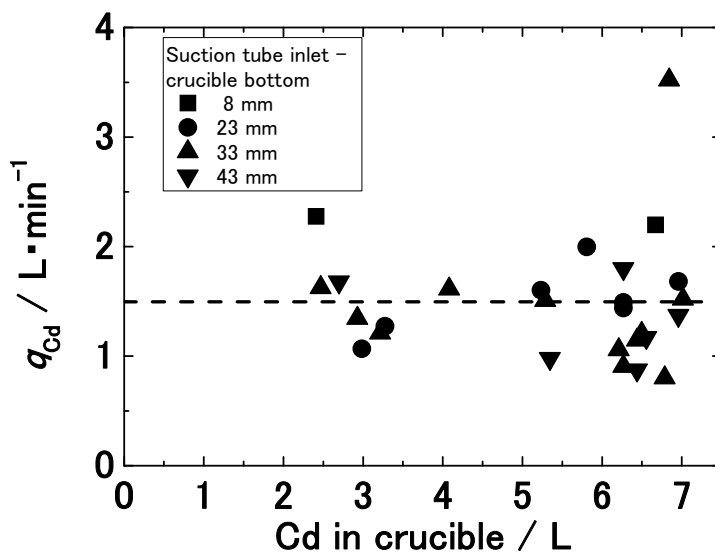


Fig. 5-37 Flow rate of pulled up liquid Cd at various loads in a crucible at 730 K [4 by permission].

### 5-6-3 遠心ポンプによる Cd の揚液

#### 5-6-3-1 実験方法：遠心ポンプによる Cd の揚液

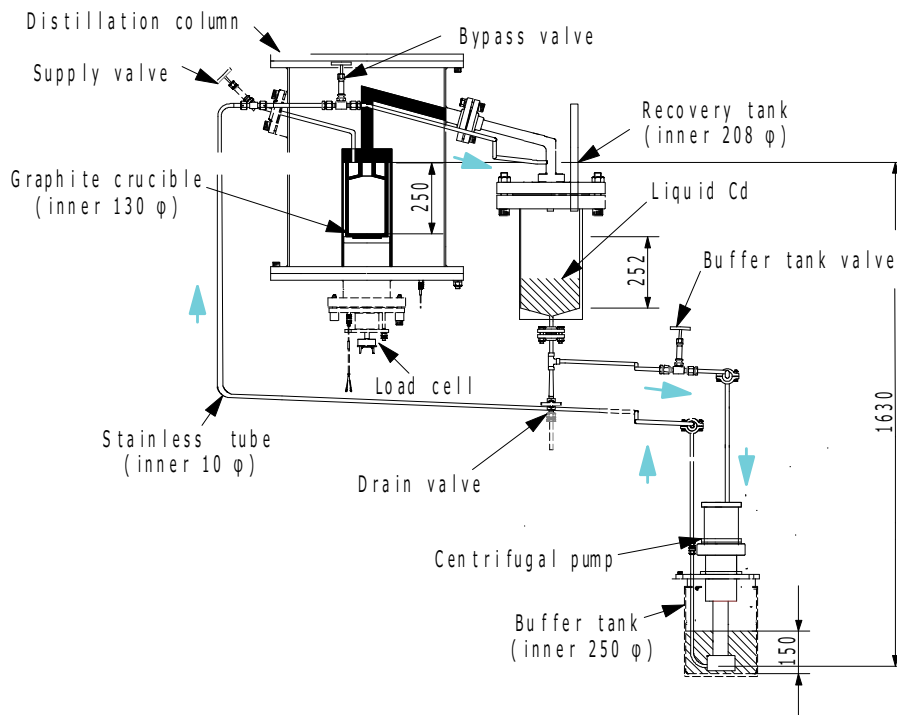
##### (1) 実験装置：遠心ポンプによる Cd の揚液

実験装置の概略をFig. 5-38に示した。液体Cdの輸送先としてはもともと蒸留器を想定しているが、ここでは遠心ポンプによるCdの揚液輸送をおもな検討対象とするため、回収タンクまでの輸送と供給タンクへの回送によって、繰り返し輸送実験の便宜を図った。なお、Cdの供給源は供給タンクと呼ぶべきところであるが、本研究対象のプロセス中ではCdの一時的な液だめに相当するため、以下ではバッファタンクと呼ぶ。

遠心ポンプ(サンワ hidroテック社製MAE-V、回転羽根50 mm、制御可能回転速度1600～3000 rpm)は、5-4-2で熔融塩輸送に用いたものと同型である。バッファタンク(内直径250 mm、深さ150 mm)内に設置したポンプの出口を起点とするステンレス管液流路(内直径10 mm)の長さは、回収タンク(内直径252 mm、深さ208 mm)内の出口まで約5.8 m、蒸留るつぼ(内直径130 mm、深さ150 mm)上の出口まで約5.0 mである。流路途中に設置した供給バルブおよびバイパスバルブの操作により、輸送先を回収タンクまたは蒸留器に切り替えた。遠心ポンプ出口からの最高流路揚程はいずれの輸送先に対しても1.63 mである。

バッファタンク、回収タンクおよび流路管は断熱材で囲ったうえ、ヒータで所定温度に保った。バイパスバルブおよび供給バルブにはいずれもグローブ弁(Swagelok社製のUシリーズ)を用いた。バッファタンク内のCd温度を熱電対で測定した。バッファタンクと回

収タンク内にはレベルセンサを設置し、蒸留るつぼへの輸送量は下部のロードセルで決定した。



**Fig. 5-38 Pump up experiments of liquid Cd to the recovery tank or distiller by a centrifugal pump [4 by permission].**

(2) 実験手順の詳細：遠心ポンプによるCdの揚液

30～60 kgのCdをバッファタンク中で溶融したのち、遠心ポンプを起動し、バイパスバルブまたは供給バルブを所定開度として揚液を開始した。バッファタンクと回収タンク内における所定液面通過シグナルと輸送経過時間にもとづき、流量を決定した。回収タンクへ輸送したCdは、実験終了後バッファタンクへもどした。蒸留器へ輸送したCd量は実測された質量変化で決定し、体積と流量に換算した。一連の実験条件をTable 5-12にまとめた。

**Table 5-12 Pump up conditions of liquid Cd by a centrifugal pump[4 by permission].**

| Run    | Destination | Cd volume (L) | Temperature (K) | Pump rotation (rpm) | Valve opening (turns) | Repetition (times) |
|--------|-------------|---------------|-----------------|---------------------|-----------------------|--------------------|
| CC-G1  | Recov. tank | 5.7–7.5       | 676–719         | 3000                | 0.25                  | 7                  |
| CC-G2  | Recov. tank | 5.2–7.7       | 678–755         | 3000                | 0.5                   | 13                 |
| CC-G3  | Recov. tank | 7.1–7.4       | 689–732         | 3000                | 1.0                   | 4                  |
| CC-G4  | Recov. tank | 7.0–7.4       | 716–735         | 3000                | 1.5                   | 3                  |
| CC-G5  | Recov. tank | 7.2–7.5       | 700–720         | 3000                | 2.0                   | 3                  |
| CC-G6  | Recov. tank | 7.0–7.5       | 690–730         | 3000                | 2.5                   | 3                  |
| CC-G7  | Recov. tank | 7.4           | 735             | 2700                | 0.5                   | 2                  |
| CC-G8  | Recov. tank | 7.1–7.4       | 725–737         | 2700                | 1.0                   | 3                  |
| CC-G9  | Recov. tank | 7.1–7.3       | 728–737         | 2700                | 1.5                   | 2                  |
| CC-G10 | Recov. tank | 7.4           | 718–729         | 2700                | 2.0                   | 2                  |
| CC-G11 | Recov. tank | 7.4           | 712             | 2700                | 2.5                   | 1                  |
| CC-G12 | Recov. tank | 7.3           | 726             | 2400                | 1.0                   | 1                  |
| CC-G13 | Recov. tank | 7.1–7.2       | 730–733         | 2400                | 1.5                   | 2                  |
| CC-G14 | Recov. tank | 7.2–7.3       | 727–738         | 2400                | 2.0                   | 2                  |
| CC-G15 | Recov. tank | 7.3–7.4       | 722–740         | 2400                | 2.5                   | 2                  |
| CC-G16 | Recov. tank | 7.3           | 748             | 2100                | 2.5                   | 1                  |
| CC-G17 | Distiller   | 3.8           | 693             | 3000                | 0.25                  | 1                  |

### 5-6-3-2 結果と考察：遠心ポンプによるCdの揚液

#### (1) バルブ開度による流量制御

まず遠心ポンプの回転速度を一定として、バイパスバルブ開度によるCd流量制御の可能性を検討した。遠心ポンプ回転速度を3000 rpmで一定とした場合の結果を、Fig. 5-39にプロットしたが、バルブ開度約2.0回転以下の範囲でCd流量 $q_{Cd}$ を制御できる（バイパスバルブ以外での圧力損失が相対的に小さい）と期待された。0.5～2.5 L・min<sup>-1</sup>の流量は流路管内でのレイノルズ数3700～24000に相当し、乱流領域での管内流動調節となった。

液体Cdの重力下降流の場合と同様に、バルブ固有の流量係数 $C_v$ をもとに式5-19から計算されるバルブ開度と流量の関係を破線で描き入れた。遠心ポンプ輸送での実験値プロットはおおむねこの曲線上にあると見なせる。



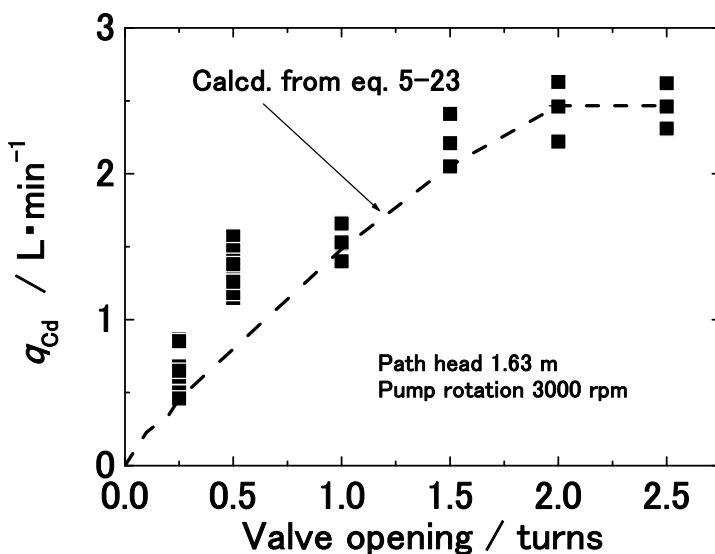


Fig. 5-39 Mean flow rates of liquid Cd increasing with bypassing globe valve opening at a constant rotation rate of the centrifugal pump [4 by permission].

実用をめざしている蒸留器への輸送では、黒鉛製蒸留るつぼの機械的強度があまり充分ではないため、高密度の液体Cdを多流量で投入すると、衝撃（黒鉛るつぼ底面から流路出口までの高さは約200 mm）で破損するおそれがあるため、少流量域での液送制御が必要となる。遠心ポンプ回転速度を3000 rpmとした場合、供給バルブ開度を0.25回転まで絞ると、 $1.3 L \cdot min^{-1}$ の平均流量となり、Fig. 5-40に見られるように、るつぼは損傷することなく液体Cdを受け入れることができた。この結果から、1.5 m超の揚程も可能で少流量制御も比較的容易な遠心ポンプ輸送法は、電解精製後のCd陰極合金を蒸留器まで移送するのに適したものとして期待できる。



Fig. 5-40 A photograph of the graphite distillation crucible after receiving liquid Cd (Run CC-G17).

(2) 遠心ポンプ回転速度調節も併用した少流量制御

5-4-2での溶融塩輸送と同様に、遠心ポンプ回転速度と流路中のバルブ開度の調節を併用することによって、少流量制御の可能性を検討した。バイパスバルブ開度をパラメータとし、遠心ポンプ回転速度によるCd平均流量 $q_{Cd}$ の変化をFig. 5-41にプロットしたが、バルブ開度2.0回転以上と1.0回転の2グループに分けて考察できる（バルブ開度1.5回転のデータはいずれのグループに含めるべきか判定しがたい）。各グループ内では、平均流量 $q_{Cd}$ がポンプ回転速度に対して直線的に増加する。この原因は、開度1.0と2.0の間でこのグローブバルブの流量係数 $C_v$ が大きく変化することによって、流路全体の圧力損失が大幅に変わることであると推定された。

Fig. 5-41にプロットしたのはポンプ揚液が可能であったデータのみで、バイパスバルブを満開（2.5回転）にしても、遠心ポンプの回転速度を2100 rpmまで下げると揚液できなかった。一方、バルブ開度が1.0回転を下回ると、遠心ポンプの回転速度を3000 rpm以上としないかぎり揚液できなかった。ポンプ回転速度 $n$ を下げることで少流量送液を実現しようとすると、式5-7のように $n^2$ に比例するポンプ揚程も必然的に減少し、これが流路揚程を下回ると揚液輸送そのものが不可能となる。

Fig. 5-41に見られるようにバルブ開度だけの調節より、ポンプ回転数とバルブ開度の調節を併用した方が少流量域の制御性が向上する。しかし、還元・抽出用の向流多段装置で要求される少流量をなお超える範囲にある。遠心ポンプによる液体Cd輸送は、これを除く多くのCd移送ステップへの応用が期待される。

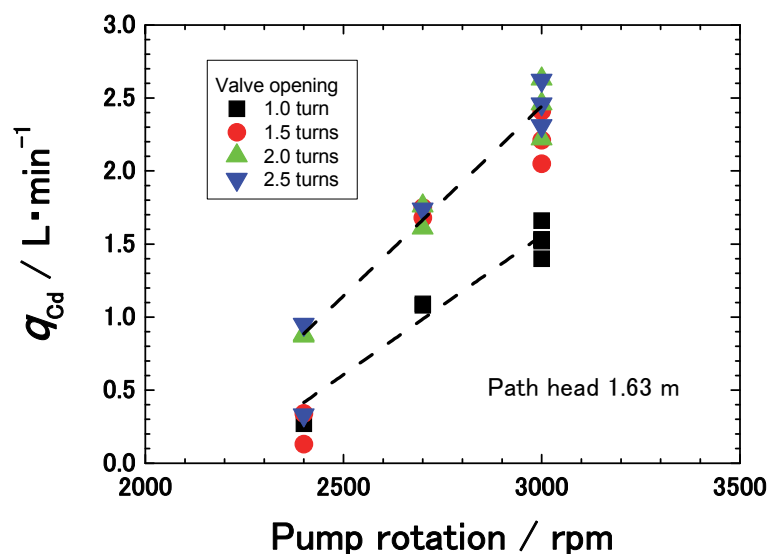


Fig. 5-41 Mean flow rates of liquid Cd increasing with pump rotation rate [4 by permission].

## (3) 遠心ポンプ揚液におよぼす Cd 温度の影響

送液粘度の上昇とともに、遠心ポンプの性能は一般に低下することが知られており[3]、Cdについても温度の影響を検討した。遠心ポンプ回転速度3000 rpm、バルブ開度0.5回転の条件下において、Cd平均流量 $q_{Cd}$ の温度変化をFig. 5-42に示した。温度低下にともなう流量減少が認められるが、755 Kから683 Kまでの温度低下に対する流量変化率は約-4%にすぎないことがわかった。

5-6-1の重力降下流の場合に比べて流量の温度変化率が大きいのは、流路長が約2倍で、温度に敏感な直管部での圧力損失の寄与が大きくなっているためと推論される。一方、5-4-2の59LiCl-49KCl塩の場合と比較すれば、ほぼ同程度の流量温度変化率である。本研究の対象プロセスで想定されている電解精製の運転温度は773 Kであり、若干の温度降下が発生したとしても、Cdの遠心ポンプ輸送に与える影響はきわめて小さいものと判断できる。

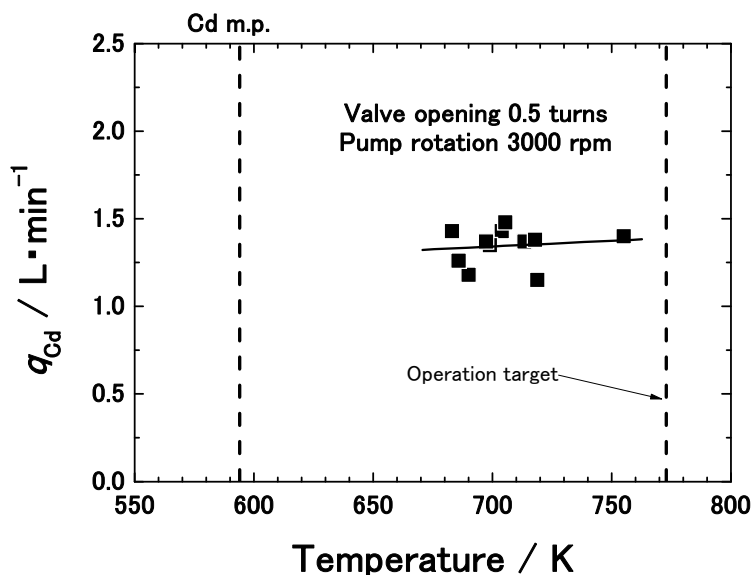


Fig. 5-42 The effects of temperature on the mean pump flow rate of liquid Cd through a 1.63 m head path [4 by permission].

## 5-6-4 まとめ：液体 Cd の輸送

液体Cdの輸送を三つの方法で検討し、以下の結論を得た。

- (1) 重力下降による Cd 流量をグローブ弁開度で調節でき、弁での圧力損失を支配的にすれば、弁固有の流量係数をもとに流量を予測できる。熔融塩よりも流動性が高い液体 Cd の場合、輸送管内は乱流状態になるが、流量制御が比較的容易なため、ポンプアップの必要がない移送には適する。
- (2) 減圧ポンプを利用した Cd の吸引輸送を、揚程 930 mm まで実証できた。この場合、吸液口の高さを変えることによって、Cd の限界輸送量を調節できるが、バルブ開度を瞬時に変更できないため、流量の制御は困難である。

(3) 遠心ポンプによる Cd 輸送を揚程 1.63 m まで実証できた。遠心ポンプ回転速度とグローブ弁開度の調節を併用し、比較的少流量で Cd を輸送できた。流量制御に与える温度変動の影響はきわめて小さかった。

以上により、電解精製槽陰極から蒸留装置への Cd 合金の輸送、蒸留された純 Cd の電解精製槽陰極への回送などのステップで必要となる、高温液体金属の移送方法を把握することができた。

### 5-7 電解精製-陰極 Cd 合金蒸留精製の連続プロセス化

#### 5-7-1 工学規模をもつ電解精製-陰極 Cd 合金蒸留精製の連続装置

使用済金属燃料の電解精製と両陰極（固体 Fe および液体 Cd の陰極）析出物の蒸留精製を連続プロセス化する構想については、Fig. 5-2 ですすでに述べた。このうち、Cd 陰極内へのアクチノイド回収と合金化した Cd の更新に関わる高温液体金属の輸送（陰極で生成した Cd-アクチノイド合金の蒸留精製部への搬出と蒸留精製部から陰極への純 Cd の補給）に相当する部分を取りあげ、ここでは工学規模の連続プロセス実験で検討した[23]。

目標とした工学規模装置の電解精製部の諸元を、Table 5-13 に実規模装置[4, 22]と比較した。臨界事故防止のため、実規模 Cd 陰極中に回収する U と Pu 量の上限は 4.8 kg に規制されている。一方、これらを液相で輸送するためには、Cd との固体金属間化合物が析出する濃度（773 K において U では 2.3 wt% [24]、Pu では 3.6 wt% [25]）以下に保つ必要がある。そこで、U と Pu の上限濃度を 2.0 wt% に設定すると、実規模装置の陰極 Cd 量は 240 kg と算定される。これに対して、工学規模の陰極 Cd は 30 kg としたので、陰極は 1/8 スケールである。また、実規模陽極は使用済金属燃料約 26 kg であるが、工学規模では 2 kg としたので、陽極は 1/13 スケールである。工学規模の電解精製槽は内直径 780 mm、高さ 800 mm としたので、固体鉄陰極を 4 本も装備する実規模電解精製槽に対して約 1/13 スケールである。以上のように、工学規模での電解精製部のスケールファクターは主要部位で 1/8~1/13 の範囲にあり、実規模での電解精製をほぼ模擬できるものと期待される。

**Table 5-13 Proposed engineering scaled electrorefiner compared with an expected full scaled plant.**

|  | Engineering scale | Full scale | Scale factor |
|--|-------------------|------------|--------------|
| Electrolytic cell / m<br>D×H or W×L×H      | 0.78φ×0.8         | 2×1.9×1.2  | ca. 1/13     |
| Salt / kg                                  | 150               | 1920       |              |
| Cd crucible / m<br>D×H                     | 0.27φ×0.16        | 0.4φ×0.32  | ca. 1/8      |
| Cd amount / kg                             | 30                | 240        |              |
| (U+Pu) in cathode / kg·bacth <sup>-1</sup> | 0.6*              | 4.8        |              |
| Anode spent fuel / kg                      | 2                 | 25.9       | ca. 1/13     |

\* 30 kg×0.02

陽極として金属 U や Pu を調達することが困難なため、金属ガドリニウム(Gd)を模擬陽極に使用した。Fig. 3-2 ですでに示したように、59LiCl-41KCl 塩中における M|M(III)の平衡電極電位が U や Pu にもっとも近い希土類金属が Gd である。

### 5-7-2 Gd を模擬アクチノイドとする工学規模連続装置の構築

液体 Cd および Cd-Gd 合金の輸送を前提として、電解精製-陰極合金蒸留の連続装置を工学規模で構築した。そのフロー図を Fig. 5-43 に示す。5-6 で得た知見をもとに、ここでの装置設計にあたっては高温液体金属の最適輸送法をつぎのように選択した。

Fig. 5-44(a)の陽極バスケットに模擬使用済燃料としてディスク状の Gd 金属を入れる。また、Fig. 5-44(b)のアルミナ製陰極のつばへ液体純 Cd を供給タンクから重力輸送(TR1)する。溶融塩浴中で電解を行い、陽極から酸化溶出した Gd(III)を陰極 Cd 内に Gd(0)として還元・回収する。

電解精製終了後、Fig. 5-45(c)の吸引タンクまで陰極 Cd-Gd 合金を吸引輸送(TR2)する。この吸引タンクから遠心ポンプを設置したバッファタンクまでは、Cd-Gd 合金を重力輸送(TR3)する。さらに、バッファタンクから Fig. 5-45(c)の蒸留器まで Cd-Gd 合金を遠心ポンプ輸送(TR4)する。

黒鉛製蒸留るつばから揮発した純 Cd を Fig. 5-45(c)のコンデンサ内で凝縮させたのち、Cd 供給タンクまで重力輸送(TR5)する。

以上のように、重力下降流、減圧吸引流さらにポンプ揚液流を併用し、液体金属輸送にもとづく電解精製-陰極合金蒸留の連続プロセスを構成した。この工学規模装置の運転状況や各ステップでの物質収支を検証し、連続装置としての性能を評価・検討した。

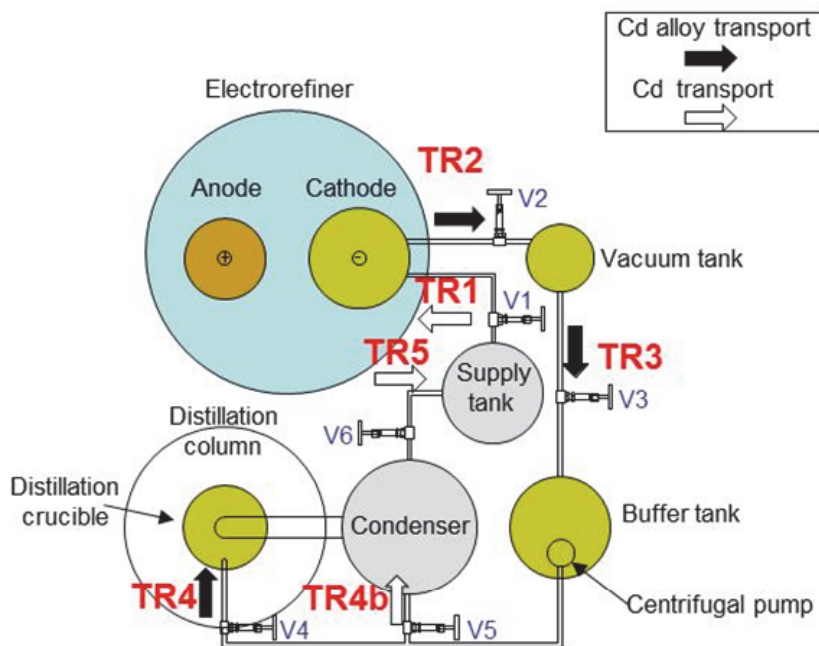
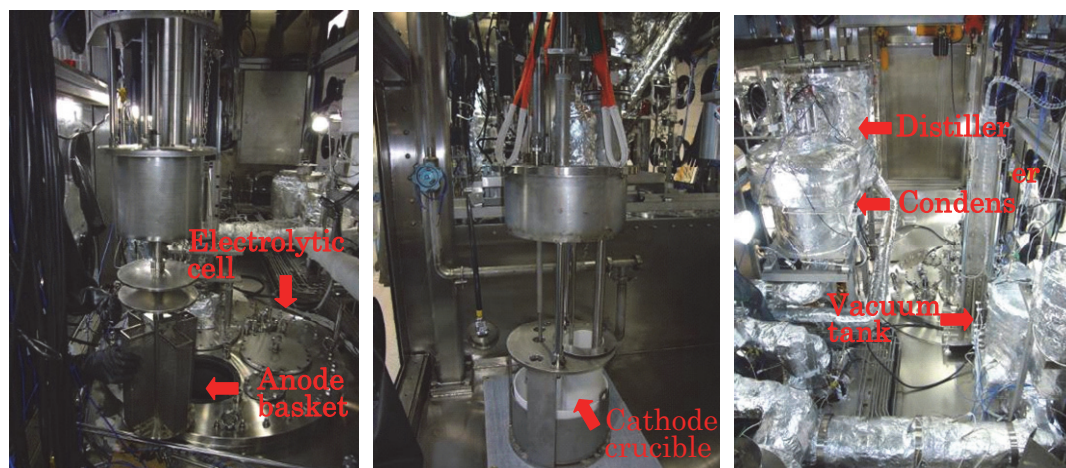


Fig. 5-43 A consecutive electrorefining-distillation plant based on liquid Cd (and Cd-Gd) transport . Data taken from [23].





**Fig. 5-44 Prepared anode and cathode assemblies in addition to a part of liquid metal transport paths . Data taken from [23].**

### 5-7-3 電解精製-陰極合金蒸留の工学規模連続装置内での純 Cd の循環輸送

#### 5-7-3-1 用いた試薬と試料の調製

金属 Cd は日本鋳業金属から購入し、純度 99.99 %が保証された。

#### 5-7-3-2 実験手法の詳細：純 Cd の循環輸送

Fig. 5-43 のフロー図に示したとおり、【供給タンク -(TR1)→ 陰極るつぼ -(TR2)→ 吸引タンク -(TR3)→ バッファタンク -(TR4b)→ コンデンサ -(TR5)→ 供給タンク】の順に液体の純 Cd を循環輸送した。熔融 Cd の移送を検証する本実験では、蒸留器への液送 (TR4)からコンデンサへの Cd 蒸気輸送・凝縮にいたるステップを省略し、バッファタンクからコンデンサに直接 Cd を輸送 (TR4b)した。

電解精製装置、タンクおよび液送管の温度を、すべて 773 K を目標に制御した。

TR1 では、バルブ V1 を開度 0.5 回転とし、供給タンクから陰極るつぼへ Cd を重力輸送した。供給タンク内液面と陰極るつぼ底面の高低差は約 580 mm である。

TR2 では、バルブ V2 を閉じ、吸引タンク内圧力が 1 kPa 以下に到達するよう 45 分間以上排気した。吸引管入口は陰極るつぼ底面の上方 23、33、または 43 mm に配置した。排気完了終了直後にバルブ V2 を全開し、吸引タンクに Cd を吸い上げた。この流路区間の最高揚程は 930 mm である。

TR3 では、バルブ V3 を開度 2.5 回転とし、吸引タンクからバッファタンクへ Cd を重力輸送した。吸引タンク内液面とバッファタンク内液面の高低差は約 630 mm である。

TR4b では、遠心ポンプ回転速度を 3000 rpm、バルブ V5 を開度 0.25 回転とし、バッファタンクからコンデンサへ Cd を輸送した。この流路区間の最高揚程は 1630 mm である。

TR5 では、バルブ V6 を開度 2.5 回転とし、コンデンサから供給タンクへ Cd を重力輸送した。コンデンサ内液面と供給タンク内液面の高低差は約 280 mm である。

陰極るつぼに入れた 6.3 L の液体 Cd を出発点として、以上の循環液送を 5 サイクル繰り返した。すべての液体 Cd 容器中にそれぞれ複数設置したレベルセンサによって、所定高さの液面通過を検知し、Cd の液量・輸送量・流量を算出した。

### 5-7-3-3 結果と考察：純 Cd の循環輸送

#### (1) 循環輸送サイクルにおける Cd の物質収支

各 Cd 容器における流入量、流出量および流入完了時点での液量をサイクルごとにまとめ、Table 5-14 に示した。陰極るつぼから吸引タンクへの輸送(TR2)量は、るつぼ底面からの吸引口高さ 33 mm で規制すると再現性が高く、 $4.5 \pm 0.2$  L となった（この場合、TR2 完了時点で陰極るつぼに残留する Cd 量は約 1.7 L である）。バッファタンクの流入(TR3)量と流出(TR4b)量はほとんど等しく、吸引タンクから重力輸送された Cd はすべてコンデンサへポンプ排出された。なおこのバッファタンク内には、遠心ポンプ吸い込み口以下のレベルに推定約 1.4 L の Cd がサイクル開始前から残留している。また、バッファタンクからの流出(TR4b)量よりもコンデンサ中の Cd 量が少なく表示されているが、これは大底面積のコンデンサでは液位検知にもとづく Cd 量の測定誤差が大きいためである。実際に、バッファタンクからの流出(TR4b)量は次サイクルにおける陰極るつぼへの流入(TR1)量とほぼ等しいことが確認された。

5 サイクル目 CCy-5 における TR1 完了後でも、陰極るつぼ内で初期投入量と同じ 6.3 L の Cd が確認されたので、ここで構築した循環ループは Cd 損失を生じることなく正常に機能すると判断された。

**Table 5-14 Observed mass balance of liquid Cd during five transport cycles. Data taken from [23].**

| Run   | Cathode crucible |           |             | Buffer tank |            |             | Condenser    | Supply tank |           |
|-------|------------------|-----------|-------------|-------------|------------|-------------|--------------|-------------|-----------|
|       | TR1 in (L)       | Total (L) | Tube*1 (mm) | TR2 out (L) | TR3 in (L) | Total*3 (L) | TR4b out (L) | Total (L)   | Total (L) |
| CCy-1 | –                | 6.3*2     | 23          | 5.1         | 4.9        | 6.3         | 4.9          | 4.6         | 4.9       |
| CCy-2 | 5.1              | 6.3       | 33          | 4.4         | 4.2        | 5.7         | 4.3          | 3.9         | 4.5       |
| CCy-3 | 4.4              | 6.3       | 33          | 4.7         | 4.5        | 5.9         | 4.5          | 4.1         | 4.6       |
| CCy-4 | 4.7              | 6.2       | 33          | 4.5         | 4.2        | 5.7         | 4.3          | 3.9         | 4.5       |
| CCy-5 | 4.5              | 6.3       | 43          | 3.9         | 3.3        | 4.6         | 3.2          | 3.7         | 4.4*4     |

\*1 Height of suction tube inlet from crucible bottom

\*2 Cycle start

\*3 Including initial deposit of 1.4 dm<sup>3</sup>

\*4 Cycle end

#### (2) 循環輸送サイクルにおける Cd 流量

液体 Cd 合金の移送にあたっては、輸送量のみならず流量にも配慮する必要がある。そこで、各流路の中間に設置したバルブの開度と流量（平均値）の関係を Table 5-15 にまとめた。



TR1 では、アルミナ製陰極るつぼへの熱的衝撃を緩和するため、バルブ V1 の開度を 0.5 回転に設定し、 $0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  の少流量移送を実現した。瞬間最多流量は約  $0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  と見積もられた。

TR2 では、陰極るつぼから吸引タンクへの流量は  $1.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  であった。

TR3 では、バルブ V3 満開 (2.5 回転) の重力輸送で十分な流量  $3.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  が達成された。

TR4b では、黒鉛製蒸留るつぼに対する機械的衝撃の緩和 (TR4 の場合) をめざし、遠心ポンプ回転速度 3000 rpm とバルブ V5 開度 0.25 回転の条件下で、 $0.7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  の少流量移送を実現した。

TR5 では、バルブ V6 を満開 (2.5 回転) として、十分な重力下降流量  $2.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  を確保できた。

移送先を黒鉛製あるいはアルミナ製のるつぼとする高温液体 Cd 輸送 (TR1 および TR4) では、液受け入れ時のるつぼ破損を防ぐためになるべく少流量が、それ以外では輸送時間短縮のため逆になるべく多流量が望ましい。ここで構築した工学規模の Cd 逐次移送装置では、これらの流量条件をほぼ満足することができた。

**Table 5-15 Required low or high flow rate of Cd in each transport step. Data taken from [23].**

|  | TR1     | TR2            | TR3     | TR4b             | TR5     |
|--|---------|----------------|---------|------------------|---------|
| Driving force                                | Gravity | Vacuum suction | Gravity | Centrifugal pump | Gravity |
| Valve opening (turns)                        | 0.5     | 2.5            | 2.5     | 0.25             | 2.5     |
| Flow rate ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) | 0.3     | 1.5            | 3.0     | 0.7              | 2.5     |

#### 5-7-4 Gd を模擬アクチノイドとする電解精製と陰極合金液体の輸送

##### 5-7-4-1 用いた試薬と試料の調製

Cd は日本鉱業金属から購入し、純度 99.99 % が保証された。59LiCl-41KCl 共晶組成塩および  $\text{GdCl}_3$  は APL (Anderson Physics Laboratories) 社から購入し、いずれも純度 99.9 % が保証された。ディスク状金属 Gd ( $20\phi\times 5 \text{ mm}$ ) は Rare Metallic 社から購入し、純度 99.9 % が保証された。

##### 5-7-4-2 実験方法の詳細 : Gd を模擬アクチノイドとする電解精製と陰極合金液体の輸送

Table 5-16 に実験条件の詳細を示したが、第一回目の電解精製 (GEr-1) は以下のように行った。59LiCl-41KCl 塩約 150 kg を電解精製槽中で熔融 ( $753 \text{ K}$ ) したのち、所定量の  $\text{GdCl}_3$  を加え、Gd 濃度 1 wt% の電解精製浴とした。ステンレス製陽極バスケットには金属 Gd 約 2 kg を入れ、バスケットごと 50 rpm で回転させた。供給タンク内で熔融した金属 Cd 約 27 kg を、アルミナ製陰極るつぼへ移送 (TR1) した。アルミナ管で側面を被覆したステンレス棒を、通電用リードとして Cd 液面下に沈めた。またステンレス製攪拌羽根を挿入し、陰

極液体金属を 50 rpm で攪拌した。陰極液体金属 | 電解精製浴塩界面の面積は 459 cm<sup>2</sup> であった。

電解精製は 20.0~44.7 A の電流規制条件下で行った。電解精製中の陽極・陰極電位は、Ag | [AgCl, Cl<sup>-</sup>] (59LiCl-41KCl 共晶塩に 1 wt% の AgCl を加えた三元系溶融塩中の Cl<sup>-</sup>) の可逆電極を基準として測定した。所定時間で電解精製を中断し、浴塩を少量採取して純水に溶解した。また陰極金属を少量採取し、1 mol・L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 水溶液に溶解した。これらに含まれる Gd および Li を、ICP-AES (誘導プラズマ発光分析装置) で定量した。

**Table 5-16 Controlled current electrorefining conditions for Gd with partially refreshed Cd cathode. Data taken from [26].**

| Run                                 | GEr-1       | GEr-2       | GEr-3        |
|-------------------------------------|-------------|-------------|--------------|
| Cd cathode / kg                     | 27.0        | 27.0        | 28.1         |
| Gd in Cd (start/end) / wt%          | 0.04 / 0.43 | 0.55 / 1.24 | 0.69* / 1.17 |
| Gd in salt (start/end) / wt%        | 1.04 / 1.18 | 2.47 / 2.49 | 3.93 / 3.86  |
| Current / A                         | 20.0        | 20.8        | 20.3 – 44.7  |
| Blade rotation rate in Cd / rpm     | 50          | 50          | 50           |
| Rotation rate of anode basket / rpm | 50          | 50          | 50           |
| Total amount of electricity / kC    | 213         | 231         | 448          |

\* Based on mass balance at refreshing

第二回目の電解精製(GEr-2)では、第一回目の電解精製(GEr-1)終了後の陰極をそのまま用いた。GEr-1 終了時よりも GEr-2 開始時の陰極中 Gd 濃度が高いのは、電解電流遮断下で進行する陰極からの Li 溶解と Gd 析出(後述)のためである。第三回目の電解精製(GEr-3)開始前には、GEr-2 終了後の陰極金属を以下のように更新した。GEr-2 終了後の陰極合金を吸引タンクへ搬出(TR2)し、供給タンクからほぼ同量の純 Cd を補給輸送(TR1)した。また、第三回目の電解精製(GEr-3)終了後も、陰極合金を吸引タンクへ搬出(TR2)した。この合金搬出時には、十分な流路を確保するため、陰極るつぼ底面から上方 42 または 52 mm に吸引管入口を配置した。このプロセス実験ではバッファタンクから蒸留るつぼへの合金輸送(TR4)も行い、蒸留るつぼの重量変化から輸送量と流量を算出した。蒸留るつぼまで輸送された合金も、上述の手順で分析した。この他の操作は 5-7-3 における純 Cd の循環輸送と同様の手順で行った。

#### 5-7-4-3 結果と考察：Gd を模擬アクチノイドとする電解精製と陰極合金液体の輸送

##### (1) 工学規模における Gd の電解精製

アクチノイドの模擬物質とした Gd の電解精製では、



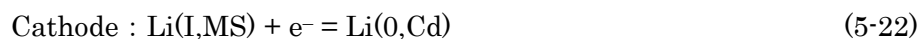
の変化が進行し、陽極の Gd が陰極の液体 Cd 相内へ合金成分として移動する。これ以外の電極反応が進行しなければ、通過する電流の大きさがそのまま電解精製の速度に対応する。理想的な電解精製における最大電流は、陽極または陰極における競争反応の開始によって規制され、陽極は競争反応開始電位以下、また陰極も競争反応開始電位以上の両条件を満

足する必要がある。不均一系電極反応では、反応場への（反応場からの）関与物質の輸送過程も速度に関わるため、Gd(III,MS)やGd(0, Cd)の濃度分布が反応電位を支配する。さらに、反応場の面積（電極有効表面積）まで反応電位を左右するため、電解精製槽の幾何学的構造にも影響される。

そこで、構築した工学規模電解槽の最大運転電流を評価するため、異なる Gd(III,MS)濃度で電解精製した場合の陽極電位、陰極電位、陰極電流効率を、Fig. 5-45～5-47 に比較した[26]。なお、これらの図の横軸は一定電解電流を印加した積分経過時間であり、陰極電流効率は電解前後における Gd(0, Cd)量と通電電流量から算出し、プロットした。電流 20 A は同一で Gd(III,MS)濃度が異なる GER-1 (Fig. 5-45)と GER-2 (Fig. 5-46)の結果を比較すると、約-1.6 V でほとんど電解時間によらない陽極電位は、両者共通であった。また、GER-2 での陰極電位も-2.0 V でほとんど経時変化しないが、GER-1 の陰極電位は電解時間とともに-2.1 V まで低下する傾向が認められた。さらに、GER-2 では陰極電流効率が 100 %近いのに対して、GER-1 では約 60 %と低かった。Gd(III,MS)濃度が低い GER-1 の場合、Gd 析出以外の還元反応が関与していることが、この結果からわかった。

主反応物 Gd(III,MS)の陰極面近傍での欠乏が競争反応の開始につながったと推測されるため、つぎの電解精製 GGr-3 では Gd(III,MS)濃度を 3.9 wt%まで上げ、電流値の影響を調べた。Fig. 5-47 に見られるように、陰極電位は電流の増加とともに-2.5 V 付近まで低下した（同時に、陽極電位も-1.4 V 付近まで上昇し、両極の電位差である電解電圧が増加した）。陰極電流効率は電流 35 A まで 100 %に近いレベルを維持したが、それより大電流では低下した。大電流での電解精製で陰極電位が低下し、陰極電流効率も下がる原因は、明らかに競争反応の進行である。

この電解精製槽の陰極で考え得る唯一の競争反応は、Li(I, MS)から Li(0, Cd)へ還元反応、式 5-22 である。そこで、GER-1 から GER-3 の電解精製後に実測された陰極 Cd 中の Li/Gd のモル比を Fig. 5-48 に示した。Gd(III,MS)濃度の高い GER-2 では Li/Gd 比が 0.25 以下であるのに対して、Gd(III,MS)濃度の低い GER-1 では Li/Gd 比が 1.5 と大きい。実験 GER-3 でも、小電流域では Li/Gd が小さいが、電流 40 A になると Li/Gd 比が 2.0 を超えた。



このように、Gd 電析の電流効率が低下する電解精製条件では、陰極で Li 電析が競争的に進行することが確認された（反応電子数をもとにすれば、Li/Gd 比 1.5 は Li 電析の電流効率 33.3 %、Cd 電析の電流効率 66.7 %に相当する）。以上の結果から、電解浴中の Gd 濃度を 4 wt%以上、電流 35 A 以下で本電解精製槽を運転すれば、陰極における Gd 電析の電流効率が 100 %近いレベルに維持されると期待できた。

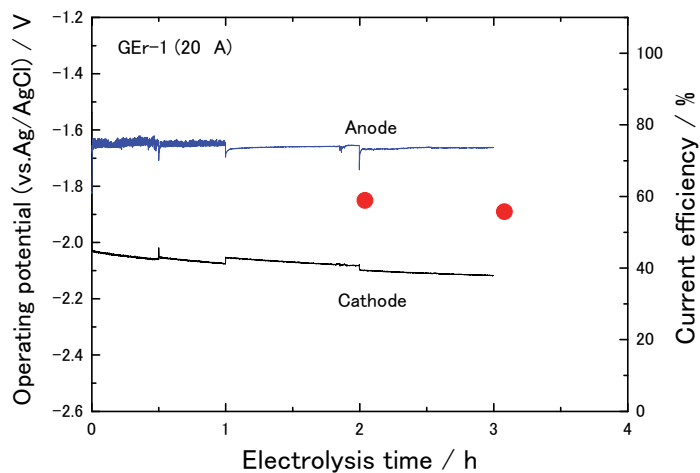


Fig. 5-45 Operating cathode potential, anode potential, and current efficiency (● plots) for Gd depositing during GER-1.

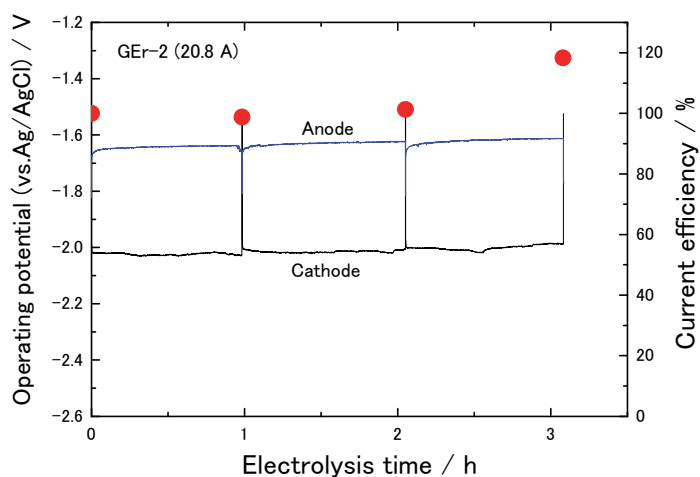


Fig. 5-46 Operating cathode potential, anode potential, and current efficiency (● plots) for Gd depositing during GER-2. Data taken from [26].

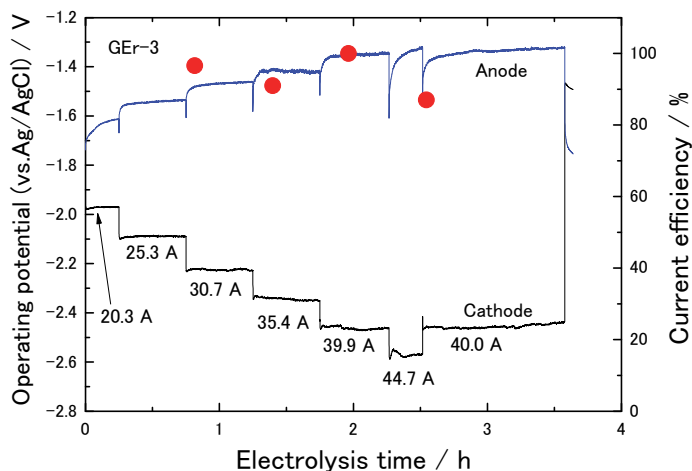


Fig. 5-47 Operating cathode potential, anode potential, and current efficiency (● plots) for Gd depositing during GER-3 . Data taken from [26].

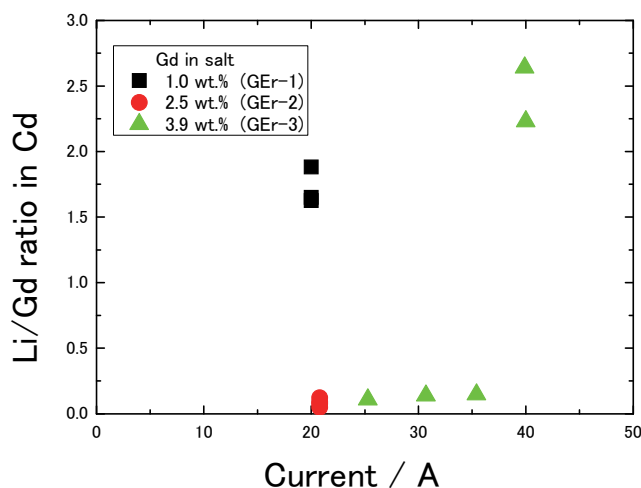
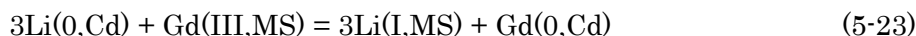


Fig. 5-48 Analyzed Li/Gd molar ratios in cathode Cd immediately after various electrorefining. Data taken from [26].

この電解精製槽での最大運転電流 35 A は、陰極電流密度  $77 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  にあたる。GER-3 における陰極作動電位と陰極電流密度の関係を、Gd 析出に対する Cd 陰極の分極曲線として Fig. 5-49 に示したが、これより Li 析出を生じない陰極下限電位は  $-2.2 \text{ V}$  と見積もられる。U 析出、Pu 析出に対する Cd 陰極の分極曲線は不明のため、Gd 析出に対するものを平衡電位差分だけ平行移動させたものと仮定して、それぞれ Fig. 5-49 に描き加えた (すでに Fig. 3-2 に示したように、Pu|Pu(III)、U|U(III)の平衡電位は Gd|Gd(III)のそれより、それぞれ  $0.28, 0.58 \text{ V}$  高い)。Cd 陰極電位  $-2.2 \text{ V}$  において Fig. 5-49 から予測される Pu、U 単独の析出電流密度はそれぞれ  $105, 163 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  となる。一方、U と Pu の同時析出に関するラボスケール試験では、Cd 中に Li 析出を生じない陰極最高電流密度は、これらの

値の中間にあたる  $156 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  と報告されている[27]。多くの仮定にもとづくが、Li 析出をともなわず Pu と U が Cd 中に共析する下限電位も、 $-2.2 \text{ V}$  付近であることが示唆される。

なお、還元電流の一部を消費して Cd 中に生成した Li は、電解電流遮断後の陰極合金 | 浴塩界面において自発的な酸化還元反応



を起こした。G<sub>Er</sub>-2 および G<sub>Er</sub>-3 終了後に十分な時間をおいてから陰極合金を輸送したところ、いずれも Gd 濃度 1.2 wt%、Li 濃度 0.2 wt% の Cd 合金であることがわかった。

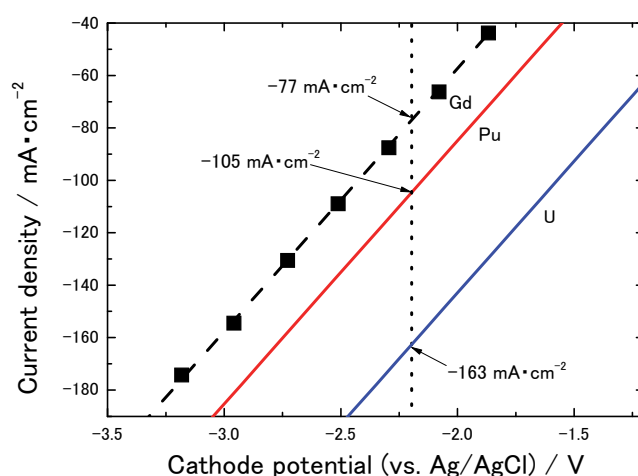


Fig. 5-49 Plots of Cd cathode potential at various electrorefining current for Gd and assumed (cathode potential, electrorefining current) relationships for Pu and U.

(2) 工学規模連続装置における陰極合金の蒸留精製器への移送

5-7-3 の純 Cd 循環輸送実験と同様の方法 (TR2~TR4) で、電解精製後の Cd-Gd 合金を蒸留るつぼまで輸送した。GCon-1 と GCon-2 の陰極合金輸送では、陰極るつぼ底面からの吸引口高さを変えた。TR2 での搬出量、TR4 での搬入量、それらの流量および合金中の Gd 濃度を Table 5-17 にまとめた。なお、バッファタンク内レベル計の作動不良により、TR3 では輸送量と流量を決定できなかった。

(i) 陰極から蒸留器への輸送量

陰極るつぼ底面からの吸引口高さを 42 mm に設定した GCon-1 では、陰極からの搬出量が 1.6 L となった。またそれより上方の 52 mm に設定した GCon-2 では、1.1 L に搬出量が減少した。5-6-2 における純 Cd の吸引輸送のデータから、上と同じ条件で純 Cd を吸引した場合の輸送量はそれぞれ 1.5、1.1 L と見積もられ、Cd 合金の輸送量はこれにほぼ一致

する。したがって、Cd-Gd 合金に対しても純 Cd と同様に、吸引口高さを利用した TR2 吸引輸送量の制御が可能と期待できる。

TR2 完了時点で陰極るつぼに残留する Cd 量は、吸引口高さ 42、52 mm でそれぞれ 2.2、2.9 L であった。吸引口は、吸い込み流路を確保する目的でなるべく底面から浮かし、また液面低下時にも浴塩の吸引を回避する目的でなるべく底面に近づけているが、合金搬出量に比べて陰極るつぼ内残留量が多い現状である。吸引口をるつぼ底面にさらに近づけるよう改良し、陰極合金の搬出率を上げる必要がある。

蒸留装置の容量が小さいため、バッファタンクから蒸留るつぼへの輸送(TR4)はそれぞれ 4 回に分けて行った。GCon-2 における蒸留るつぼへの合計搬入量は 1.1 L であり、陰極るつぼからの搬出量と等しかった。また GCon-1 での合計搬入量は 1.3 L で、陰極るつぼからの搬出量の 81 % となった。

**Table 5-17 Transport of liquid Cd-Gd alloys from electrorefining cathode to distillation crucible; transported amount, flow rate, and Gd content. Data taken from [23].**

| Run    | TR2 (Vacuum suction) |                 |                                  |                   | TR4 (Centrifugal pump) |       |                                  |                   |      |                   |     |
|--------|----------------------|-----------------|----------------------------------|-------------------|------------------------|-------|----------------------------------|-------------------|------|-------------------|-----|
|        | Total (L)            | Transported (L) | Flow rate (L·min <sup>-1</sup> ) | Gd in alloy (wt%) | Transported (L)        |       | Flow rate (L·min <sup>-1</sup> ) |                   |      | Gd in alloy (wt%) |     |
|        |                      |                 |                                  |                   | Each                   | Total | V4 open. (turn)                  | Each              | av.* | Each              | av. |
|        |                      |                 |                                  |                   |                        |       |                                  |                   |      |                   |     |
| GCon-1 | 3.8                  | 1.6             | 0.9                              | 1.2               | 0.35                   | 1.3   | 0.25                             | 0.36              | 0.3  | -                 | ±   |
|        |                      |                 |                                  |                   | 0.54                   |       | 0.25                             | 0.38 <sup>3</sup> |      | 0.45              |     |
|        |                      |                 |                                  |                   | 0.24                   |       | 0.25                             | 0.03              |      | ~                 |     |
|        |                      |                 |                                  |                   | 0.13                   |       | 1.00                             | 0.004             |      | 0.46              |     |
|        |                      |                 |                                  |                   | 0.39                   |       | 0.25                             | 0.32              |      | 0.08              |     |
| GCon-2 | 4.0                  | 1.1             | 1.4                              | 1.2               | 0.26                   | 1.1   | 0.25                             | 0.22              | 0.3  | 0.66              | ±   |
|        |                      |                 |                                  |                   | 0.32                   |       | 0.50                             | 0.16              |      | ~                 |     |
|        |                      |                 |                                  |                   | 0.09                   |       | 1.00                             | 0.009             |      | 0.74              |     |
|        |                      |                 |                                  |                   | 0.79                   |       | 0.78                             | 0.79              |      | 0.75              |     |
|        |                      |                 |                                  |                   | 0.79                   |       | 0.78                             | 0.79              |      | 0.79              |     |

\*Average only for V4 opening 0.25 turns

GCon-1 電解終了直後の陰極中における Gd 濃度は 1.2 wt% であったが、蒸留るつぼまで運ばれた合金中の Gd 濃度はこれよりも低かった。前もって行った純 Cd 輸送実験の終了後、バッファタンク内の遠心ポンプ吸い込み口以下のレベルに約 1.4 L (実測不可能なため推定値) 残留していた純 Cd により、Cd-Gd 合金が希釈されたことが、この原因である。GCon-1 で蒸留るつぼまで輸送された合金の分析結果は、Gd 濃度 0.08~0.88 wt% と大きくばらつ



いたが、GCon-2 の場合にはどのバッチの分析結果も Gd 濃度  $0.75 \pm 0.09$  wt% で再現性が高かった。そこで、GCon-1 終了後のバッファタンク内に Gd 濃度 0.47 wt% の合金 1.4 L が残留していると仮定したうえで、つぎの GCon-2 における陰極るつぼから蒸留るつぼまでの Gd のみの輸送率を概算したところ、96 % と高い値であった。

また、Fig. 5-50 に写真を示したが、蒸留るつぼに運ばれた合金には、浴塩の付着が小さい認められなかった。したがって本工学規模装置では、溶融塩を随伴することなく陰極合金を輸送できることが確認され、黒鉛製蒸留るつぼの溶融塩による腐食損傷の防止に寄与する。



**Fig. 5-50** A photograph of Cd–Gd alloy (Gd 0.75 wt%) after removed from the distillation crucible.

(ii) 陰極から蒸留器への平均流量と輸送時間

陰極るつぼから吸引タンクへの平均流量は  $1.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  で、吸引タンクまでの TR2 輸送の所要時間は 2 分以内であった。

吸引タンクからバッファタンクへの流量は実測できなかったが、純 Cd 輸送時と同流量  $3.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  を仮定すると、バッファタンクまでの TR3 重力輸送の所要時間は 1 分以内と期待された。

バッファタンクから蒸留るつぼへのポンプ輸送流量は  $0.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  で、蒸留るつぼまでの TR4 輸送の所要時間は 5 分以内と計算された。また、同一遠心ポンプによるバルブ V4 同一開度 0.25 回転で、純 Cd の流量  $0.7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  に対して Cd–Gd 合金(0.75 wt%)の流量は約 50 %弱まで低下していた。この原因は、Gd 合金化による液体金属の粘度上昇と推定されるが、現在のところ Cd–Gd 二元合金液体の粘度データはない。

陰極るつぼから蒸留るつぼに至る合金輸送 (TR2~TR4) の所要時間は、工学規模の本装置で合計 8 分以内と試算された。一方、実規模装置では約 30 L の陰極合金輸送が想定されており、もしも上の流量をそのまま仮定すると、TR2 で 26 分、TR3 で 10 分、TR4 で 100 分、合計 136 分と概算される。

TR4 では流路バルブ V4 を絞ったため、 $0.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  の少流量となったが、5-3 の純 Cd 輸送では  $1.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  流量でも蒸留るつぼが破損しなかったので、バルブを開いてこの流量まで上げれば、輸送時間を 23 分まで短縮できる可能性がある。したがって、実規模の電解精製槽陰極から蒸留るつぼまでの 1 バッチ約 30 L の合金輸送は、合計 60 分程度で完了できるものと予測される。

#### 5-7-5 まとめ：電解精製-陰極 Cd 合金蒸留精製の連続プロセス化

すでに 5-6 に示した液体 Cd の流動と輸送に関する知見をもとに、電解精製後の陰極 Cd 合金を蒸留装置まで液送する工学規模の連続装置を構築し、Gd を模擬アクチノイドとする電解精製と陰極合金の蒸留器までの輸送を連続して行った。これらより、以下の結論を得た。

- (1) 工学規模電解精製槽の陰極では、電流密度が  $77 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  を超え、作動電位が  $-2.2 \text{ V}$  を下回ると、浴塩中の  $\text{Li}^+$  イオンの還元と Cd 内への収容が競争的に開始された。実際に U や Pu を電解精製した報告と比べると、これらが Li 収容と競争しないための陰極下限電位も約  $-2.2 \text{ V}$  と推測された。
- (2) 電流遮断後の陰極合金 | 浴塩界面での自発的酸化還元反応により、電解時に Cd 内へ収容された Li が酸化溶出し、代わりに Gd が還元析出した。
- (3) 工学規模の装置内で損失なく液体金属を輸送できることを、純 Cd の 5 サイクル循環輸送で実証した。
- (4) 工学規模の装置内で約 1.5 L の陰極合金を蒸留装置まで輸送するための所要時間は 8 分程度であり、さらに短縮も可能と期待された。また、陰極から蒸留器までの合金輸送率や Gd のみの輸送率も高いレベルにあった。
- (5) 工学規模の連続装置によって、電解精製後の陰極 Cd 合金を高温液体金属のまま、しかも電解精製浴塩を随伴することなく、蒸留精製部まで輸送できた。

陰極るつぼをバッチごとに引き上げ、陰極合金を冷却・凝固させてから蒸留装置まで搬送する従来法に比べ、本研究で製作した工学規模の連続装置では、蒸留るつぼまでの輸送時間の短縮と電解精製浴塩の随伴防止を実現できた。Gd を模擬アクチノイドとしたこれらの実証実験の結果は、使用済金属核燃料の実規模での再処理プロセスを開発する上でも、高温液体金属のままでの輸送が装置工学的に有利であることを示している。

本章に関する原著論文

T. Hijikata and T. Koyama, "Development of high temperature molten salt transport technology for pyrometallurgical reprocessing", *J. Power Energy Syst.*, **3**, 170 (2009).

T. Hijikata and T. Koyama, “Development of high-temperature transport technologies of molten salt slurry in pyrometallurgical reprocessing”, *J. Power Energy Syst.*, **4**, 202 (2010).

T. Hijikata and T. Koyama, “Development of high-temperature transport technologies for liquid cadmium in pyrometallurgical reprocessing”, *J. Eng. Gas Turbines Power*, **141**, 042902 /1 (2009).

## 第5章の参考文献

- [1] 日本原子力研究開発機構 次世代原子力システム研究開発部門 FBR 燃料サイクルユニット FBR サイクル総括ユニット “高速増殖炉サイクルの実用化戦略研究 フェーズII 技術検討書- (2)燃料サイクルシステム”, *JAEA-Research*, 2006-043 (2006).
- [2] W. R. Huntley and M. D. Silverman, “System design description of forced-convection molten-salt corrosion loops MSR-FCL-3 and MSR-FCL-4”, *ONRL/TM 5540* (1976).
- [3] I. J. Karassik, W. C. Krutzsch, W. H. Fraser, and J. P. Messina, “Pump Handbook”, MacGraw-Hill Inc., New York (1976).
- [4] T. Hijikata and T. Koyama, “Development of high temperature transport technologies for liquid cadmium in pyrometallurgical reprocessing”, *J. Eng. Gas Turbines Power*, **141**, 042902/1 (2009).
- [5] 渡辺英夫, 橋本弘之, 片桐一成, 湯伯敏, “溶融塩用振動ポンプの高温性能向上”, 機械学会論文集, **63**, 117 (1996).
- [6] E. L. Carls, R. J. Blaskovitz, T. R. Johnson, and T. Ogata, “Tests of prototype salt stripper system for IFR fuel cycle”, *Proc. GLOBAL93*, September 12-17, Seattle, USA, (1993).
- [7] T. Hijikata and T. Koyama, “Development of high temperature molten salt transport technology for pyrometallurgical reprocessing”, *J. Power Energy Syst.*, **3**, 170 (2009).
- [8] T. Koyama, T. Hijikata, T. Yokoo, and T. Inoue, “Development of engineering technology basis for industrialization of pyrometallurgical reprocessing”, *Proc. GLOBAL2007*, September 9-13, Boise, USA (2007).
- [9] 化学工学便覧 6 版, 2 章, 日本化学工学会, 丸善 (1999).
- [10] J. J. George, “Thermodynamic and transport properties for molten salts: correlation equation for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance, and viscosity data”, The American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards (1988).
- [11] 化学便覧—基礎編, 3 版, 日本化学会, 丸善 (1984).
- [12] 機械工学便覧 5 版, 日本機械学会, 丸善 (1990).
- [13] Swagelok Company Catalog, Bellows sealed valve U-series (2003).
- [14] 塚田毅志, “金属燃料の乾式再処理プロセスの合理化に関する技術開発—(18)電解精製槽からのアクチニドおよび核分裂生成物の移行評価—” O19, 日本原子力学会 2007 秋の大会 (2007).
- [15] T. Hijikata and T. Koyama, “Development of high-temperature transport technologies of molten salt slurry in pyrometallurgical reprocessing”, *J. Power Energy Syst.*, **4**, 202 (2010).
- [16] 野田佳六, “沈降性粒子の管内流動について”, 浮選, **26**, 4, 25-33 (1979).
- [17] M. Bohnet and G. Niesmak, “Distribution of solid in stirred suspensions” *Ger. Chem. Eng.*, **3**, 57 (1980).

- [18] 都田昌之, 米原潤, 木村恒夫, 前田四郎, “水平固液混相流の遷移流速について”, 化学工学論文集, **3**, 497 (1977).
- [19] I. Zandai, M. Scec, and G. Govatos, “Heterogeneous flow of solids in pipelines”, *Proc. Amer. Soc. Civ. Engr. Hy.*, **93**, 145 (1967).
- [20] E. A. Brandes and G. B. Brook Smithhells, “Metals Reference Book”, Seventh Ed., Butterworth Heinemann Ltd, Oxford (1992).
- [21] O. K. Kubachewski and C. B. Alock, “Metallurgical Thermochemistry, Fifth Ed.,” Pergamon Press (1979).
- [22] T. Koyama, T. Ogata, Y. Sakamura, and H. Kobayashi, “Pyroprocess and metal fuel development for closing cycle with reduced waste burden”, *Proc. Global 2009*, September 6-11, Paris, France, 1261 (2009).
- [23] T. Hijikata, T. Murakami, and T. Koyama, “Development of high-temperature transport technologies for liquid Cd cathode of pyro-reprocessing”, *Proc. FR 09*, December 7-11, Kyoto, Japan, (2009).
- [24] I. Johson, “Solubilities in liquid metals”, *Report No. ANL-HMF-SL-1747*(1960).
- [25] A. Shunk, “Constitution of binary alloys”, Second Supplement, McGraw-Hill, New York (1969).
- [26] T. Murakami, T. Hijikata, and T. Koyama, “Engineering-scale demonstration of electrorefining process”, *Proc. MS-8*, October 19-23, Kobe, Japan (2008).
- [27] T. Kato, K. Uozumi, T. Inoue, O. Shirai, T. Iwai, and Y. Arai, “Recovery of plutonium and uranium into liquid cadmium cathodes at high current densities”, *Proc. Global 2003*, November 16-20, New Orleans, USA, 1591 (2003).

## 第 6 章 本研究の総括と今後の課題

## 6-1 アクチノイド酸化物から塩化物への低温変換

現行の湿式再処理法で使用済酸化物核燃料から U と Pu を回収すると、分離しきれなかった U (および少量の Pu) とマイナーアクチノイド (MA: Np, Am, Cm) などが残る。長半減期をもつ MA は、直接廃棄することなく核種変更することが望ましく、金属核燃料と混合して原子炉中で核分裂させる構想がある。

このためには、MA 酸化物をまず塩化物に変える必要があるが、実際には MA よりも多量の U が混在するため、これはアクチノイド (AN: U, Np, Pu, Am, Cm) 塩化物への転換反応である。従来は、炭素と塩素ガスを用いる  $59\text{LiCl}-41\text{KCl}$  溶融塩中での反応で AN 塩化物に転換しているが、高温(973 K)の  $\text{Cl}_2$  雰囲気中での材料腐食が課題であった。ここでは、脱酸素と塩素付加の二重機能が期待できる五塩化モリブデン( $\text{MoCl}_5$ )に注目し、より低温度で進行可能な新しい塩化物転換法として提案した。

そこで、AN 酸化物よりも塩化物変換が困難と推定されるジルコニウム酸化物( $\text{ZrO}_2$ )を模擬物質とし、高温反応過程を調べた。 $\text{MoCl}_5$  による  $\text{ZrO}_2$  から  $\text{ZrCl}_4$  への反応は約 500 K で始まり、668 K では約 30 分間で全面転換できた。気体または液体の  $\text{MoCl}_5$  が  $\text{ZrO}_2[\text{s}]$  に作用する反応は、固体反応物間の接触が不要なため、炭素と  $\text{Cl}_2$  を利用する従来法より低い反応温度でも、実用的な反応速度が期待できた。

また生成塩化物の単離にも注目し、模擬生成物の塩化ネオジム( $\text{NdCl}_3$ )に混入した Mo 副生物の揮発除去も検討した。 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  と  $\text{MoCl}_5$  との反応で副生するモリブデンオキシクロライド( $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ )と四塩化モリブデン( $\text{MoCl}_4$ )を蒸留法で分離し、純度 99 %以上の  $\text{NdCl}_3$  を得た。 $\text{NdCl}_3$  と同程度の蒸気圧をもつ一連の AN 塩化物も、同様に蒸留精製が可能と見込める。

ここで提案した  $\text{MoCl}_5$  を用いる酸化物から塩化物への転換反応は、700 K 以下でも十分な速度で進行する要件を満足し、さらに主生成物に混入するモリブデン副生物の大部分を揮発分離できたことから、従来法よりすぐれた AN 塩化物への転換法として期待できる。

さらに、この低温塩化物転換の今後の応用としては、Zr (軽水炉用燃料棒の被覆管材料) や希土類金属などの精錬分野が考えられる。また、福島第一原子力発電所の原子炉事故による核燃料溶融物 (デブリと呼ばれる) は、Zr、U、Pu の金属とそれら酸化物の混合物と予測され、硝酸などには不溶とされているが、 $\text{MoCl}_5$  を用いて塩化物転換できれば、その後の処理が可能となると期待されている。

## 6-2 アクチノイドと希土類金属 (燃料毒) の分離

現行の湿式再処理で発生する高放射能レベル廃液中は、MA 総計の 10 倍にもものぼる 23 wt%の希土類 (RE: Y, La, Ce など) を含む。MA を金属核燃料に加える場合には、中性子を吸収する燃料毒の RE を分離除去し、燃料性能の低下を防ぐことが必要である。



これらの酸化還元電位の差を利用して、LiCl-KCl 溶融塩中に導入した AN、RE 種のうち、より貴な AN を選択的に還元・回収し、RE は溶融塩中に残す。このような選択的還元を電解法ではなく、溶融塩 | Li (Cd-Li 液体合金) の二液相界面で行い、AN 金属を選択的に Li 還元して Cd 相内へ回収するステップを検討した。

この場合、実際の分離対象である AN と RE の塩化物には、上流の洗浄工程などで NaCl が約 20 wt% も混入する。このため、LiCl-NaCl | Cd-Li 系での実験もあわせて行い、Cd 相への AN の選択的回収に NaCl 混入はほとんど影響しないことを明らかにした。また、この界面反応の温度で AN と RE の二相分配比はほとんど変化しないことを示した。

溶融塩中への NaCl 混入の影響を検討すべき事例としては、使用済金属燃料の電解精製もある。もともと金属 Na とともに被覆管内に封入された金属核燃料を、使用後に電解精製陽極とすれば、浴塩中の NaCl 濃度が上昇する。上述の二相界面での実験結果は、使用済金属燃料の電解精製で浴塩中の NaCl 濃度が上昇した場合も、AN と RE との分離性能が低下しないことを示唆した。

### 6-3 使用済金属核燃料の電解精製と蒸留精製

酸化物核燃料を対象とする湿式再処理に対して、金属核燃料の再処理も将来的に期待されている。ここでは使用済金属燃料を陽極とし、陰極に U や Pu を回収するが、電解精製やその後の U、Pu 精製など、個々のステップごとに研究が展開されてきた。ここでは、固体 Fe 陰極上への U 回収と液体 Cd 陰極内への U+Pu 回収を前提として、電解精製→Fe 陰極上析出物の蒸留精製、および電解精製→陰極 Cd 合金の蒸留精製を連続プロセスとして検証した。実験は AN 金属の調製から開始したので、AN 酸化物のリチウム還元→電解精製→附着浴塩と Cd の揮発除去、の三連続プロセスであった。したがって、ここでの知見は酸化物核燃料の再処理にも適用できるが、上述の連続プロセスで  $UO_2$  や  $PuO_2$  から金属 U や Pu を回収できることを実証した。

### 6-4 高温融体の輸送を前提とする電解精製・蒸留精製の連続プロセス

核燃料の化学的処理プロセスを実用化するためには、装置工学的技術も重要である。とくに高温の溶融塩や溶融金属も関わる物質変換・物質分離過程では、これら融体を凝固させずに液体のまま移送することは、プロセス構成上で大きなメリットを生む。

しかし、これら高温融体の少量輸送法はほとんど未確立のため、ここでは三種類の融体 (LiCl-KCl 溶融塩、この溶融塩に金属粉末が混在するスラリー、溶融 Cd) の流動特性をまず把握した。また、液送の駆動力として重力流下、減圧吸引、電動ポンプ排出の三つを利用し、工学的規模のプラント内で想定される各融体の流路区間を目標に、輸送量、流量などの制御性も検討した。これらから得た知見は以下のとおりである。

#### (1) 59LiCl-41KCl 溶融塩の流動特性と輸送

59LiCl-41KCl 溶融塩 (758 K) は水 (288 K) とほぼ同等の動粘度で、きわめて近い流動特性を示すので、流路区間での圧力損失も水の測定結果で代用できた。圧力損失係数の小さい



自作オリフィスバルブの調節で、重力下降流量を広範囲に制御できた。これは、とくに少流量域での制御が要求される熔融塩の補機レス輸送に応用できる。一方、小型遠心ポンプ輸送は比較的多流量での電解精製浴塩の揚液などに適する。温度低下とともに動粘度が上昇するが、プロセス想定温度 773 K から $\pm 40$  K 程度の温度ぶれは、液送に大きな影響を与えない。

### (2) 金属微粉体が混入した 59LiCl-41KCl 熔融塩スラリーの強制分散と輸送

使用済金属燃料を電解精製の陽極とした場合、核分裂生成物のうちアクチノイドより酸化還元電位の高い Pd、Zr などは、酸化溶解されずに粒子として脱落する。その一部はバスケットで回収できず、浴塩中にしだいに蓄積される。浴塩の更新にあたっては、これら金属微粒子ごとスラリーとして搬出することが望ましい。

そこで、分級したステンレス粒子の熔融塩スラリーについて、スラリーだめ内の攪拌による強制粒子分散を調べ、均一分散に要求される攪拌条件を究明した。また、スラリー輸送時の流路内粒子沈降も検討し、流路底に粒子移動床や固定床を形成させることなく、不均一浮遊流を保つための条件も明らかにした。

### (3) 液体 Cd の流動特性と輸送

グローブ弁での圧力損失を支配的にすれば、重力下降流量は弁の流量係数で決まり、弁開度で容易に調節できた。また、減圧タンクへの吸引輸送を揚程 930 mm まで実証でき、容器底面から吸液口までの高さで輸送量を制限できた。さらに、遠心ポンプを利用して揚程 1.63 m まで送液でき、ポンプ回転速度とグローブ弁開度の調節を併用して、比較的小流量まで制御できた。液体 Cd の場合も、プロセス想定温度 773 K から数十 K 程度の温度ぶれは、液送に大きな影響を与えなかった。

さらに、高温融体の輸送を前提とした乾式再処理の連続化プロセスの一つとして、使用済金属燃料の電解精製と陰極 Cd 合金の蒸留器までの輸送を連続で行うプラントを設計・製作した。これは現在想定されている実機の約 1/13 スケールをもつ工学規模で、Cd 合金輸送には重力降下流、減圧吸引流、ポンプ押し出し流を併用し、巨大なアルゴングローブボックス内に組み立てた。

この工学規模装置内において、アクチノイドに代わる模擬使用済燃料として、金属 Gd を陽極から溶出させ、陰極で生成した Cd-Gd 合金を蒸留器まで輸送した。蒸留操作そのものは省いたが、凝縮器から陰極るつぼへの純 Cd 輸送は行った。試験運転では、Gd が陽極から陰極を経由して蒸留るつぼまで移動し、陰極るつぼから蒸留るつぼへの Cd-Gd 合金液送ロスもなかった。

陰極合金を凝固させてから搬出する従来法では、アルミナ製陰極るつぼへの熱的衝撃を緩和するため、冷却凝固だけでも数時間を要したが、ここでは高温液体金属のまま蒸留器まで移送でき、時間の大幅短縮を可能とする装置工学上の有利性を示すことができた。

さらに、LiCl-KCl 熔融塩や熔融塩スラリーの液送をとり入れた乾式再処理の連続プロセス化については、これらの流動特性の解明にあたって本著者も加わって、別プロジェクト

での検討が進んでいるが、公開許諾を得がたい未発表データも一部含まれるため、本論文中には記述しない。

#### 6-5 本研究の工学的意義

現状の原子力発電では、全Uの約2%にすぎない $^{235}\text{U}$ だけを利用している。期待されている金属核燃料サイクルがもし実現されれば、 $^{238}\text{U}$ からも新たな核燃料 $^{239}\text{Pu}$ が生まれるため、Uの利用率を90%超まで高められる。また、これまで廃棄処分されてきたMAを、この燃料サイクル内で短半減期核種に変換すれば、廃棄物の放射能毒を大幅に短期化できる。本技術は高速増殖炉だけでなく、MAの変換に用いる加速器のターゲット製造にも応用ができる。さらに、金属核燃料再処理は小規模なバッチ法も可能で、高速増殖炉などの需要に応じて施設を比較的容易に準備できる。一方、金属核燃料サイクルではPu単離が容易でないため、核兵器拡散の抑制につながる。また、福島第一原子力発電所の事故で発生した熔融燃料(デブリ)から、本技術を適用してアクチノイドを回収できると期待されている。

本研究で得られた成果は、このように多くの利点をもつ金属燃料サイクルの実現にむけて、とくに核燃料再処理に関わる物質化学形態の変換法、物質分離法、およびそれらの連続プロセス化のための高温融体輸送法を確立に貢献した。さらに一部の連続プロセスで、工学規模プラントの稼働を実証できたことは、工学的に寄与するところが大きい。

#### 6-6 今後の課題

本研究でとりあげた課題については、それぞれ以下の検討を今後進めることが望まれる。

##### (1) アクチノイド酸化物から塩化物への低温変換

アクチノイド酸化物から塩化物への転換反応が、 $\text{MoCl}_5$ 存在下で実際に進行することをまず確認する必要がある。また、副生成物の $\text{MoCl}_4$ や $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ を $\text{MoCl}_5$ に再生するための化学反応についても、検討が必要である。さらに、アクチノイド酸化物には種々の不純物が混入する可能性があり、それらが塩化物転換反応に悪影響を及ぼさないか調べる必要がある。

##### (2) アクチノイドと希土類金属(燃料毒)の分離

バッチ法によって決定されたANとREの分離係数は、他の報告例も含めてあまり大きくないので、ANとREの分離能を向上させるには、 $\text{LiCl-KCl}$ 熔融塩と $\text{Cd-Li}$ 合金を向流のフロー系で接触させることが望ましい。それには、これら単独の管内流動ではなく、高温融体どうしの二相界面で互いを逆流させることが求められ、このような液送法の確立から始める必要がある。

##### (3) 使用済金属核燃料の電解精製と蒸留精製

電解精製ステップでは、電解条件をさらに最適化し、固体Fe陰極上あるいは液体Cd陰極内へのアクチノイド回収率をさらに向上させる必要がある。また、Fe陰極上の電着物を蒸留精製するステップでは、付着塩の揮発除去完了後、U金属を熔融できないケースがあった。この原因としては、 $\text{UO}_2$ を $\text{LiCl}$ 中のLiで還元した生成物を、そのまま電解精製陽

---

極としたので、浴塩中に O が侵入して U 種と結合し、Fe 陰極上の電着物に U 酸化物が混入したことが推定される。今後、これを実験で確認するとともに、O 源となる酸化物やオキシクロライド等を浴塩から除去する必要がある、 $\text{MoCl}_5$  による塩化物転換法がこれに応用できる可能性もある。

#### (4) 高温融体の輸送を前提とする電解精製・蒸留精製の連続プロセス

熔融塩、熔融塩スラリー、および液体 Cd の輸送方法を把握したことで、これら高温融体の液送を前提とする乾式再処理連続プロセスの実現にある程度寄与できた。しかし現実系では、熔融塩や Cd 合金の組成が（したがって、液物性も）液送途中で変化する流路区間も含まれるため、その影響を検討しておく必要もある。今回とりあげた電解精製と蒸留精製の工学規模連続プラントは、陰極るつぼから蒸留るつぼまでの Cd 合金輸送に 3 ステップを要し、その一部は途中のタンク内に残留した。陰極るつぼから蒸留るつぼへ直接移送する方式に改良することが望まれる。

また、高放射線環境下におかれる実プロセスでは、流路全体の耐久性やメンテナンス性への配慮も重要である。一方、狭い密閉空間内で運転するため、ポンプなどの装置もコンパクト化が求められる。

## 著者の発表業績

## I. 主論文に関連した発表

## 定期刊行誌掲載論文（主論文に関連する原著論文）

1. T. Hijikata, M. Sakata, H. Miyashiro, K. Kinoshita, T. Higashi, and T. Tamai, “Development of pyrometallurgical partitioning of actinides from high level radioactive waste using a reductive extraction step”, *Nucl. Technol.*, **115**, 114 (1996).
2. T. Hijikata and T. Koyama, “Development of high temperature molten salt transport technology for pyrometallurgical reprocessing”, *J. Power Energy Syst.*, **3**, 170 (2009).
3. T. Hijikata and T. Koyama, “Development of high temperature transport technologies for liquid cadmium in pyrometallurgical reprocessing”, *J. Eng. Gas Turbines Power*, **141**, 042902/1 (2009).
4. T. Hijikata and M. Kurata, “Novel chlorination of zirconium dioxide at low temperature”, *Electrochemistry*, **77**, 702 (2009).
5. T. Hijikata and T. Koyama, “Development of high-temperature transport technologies of molten salt slurry in pyrometallurgical reprocessing”, *J. Power Energy Syst.*, **4**, 202 (2010).

## 定期刊行誌掲載論文（その他の論文）

1. T. Koyama, T. Hijikata, T. Usami, T. Inoue, S. Kitawaki, T. Shinozaki, M. Fukushima, and M. Myochin, “Integrated experiments of electrometallurgical pyroprocessing using plutonium oxide”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **44**, 382 (2007).

## 国際会議論文（査読付きの full-length papers）

1. T. Hijikata\*, T. Koyama, T. Usami, S. Kitawaki, T. Shinozaki, and M. Fukushima, “Recovery of uranium and plutonium metals through cathode processing of electrodeposits from reduced oxide fuel anodes”, The Royal Society of Chemistry ‘Recent Advances in Actinide Science’, 650 (2006).

## その他の国際会議発表

1. T. Hijikata\*, T. Koyama, T. Usami, S. Kitawaki, T. Shinozaki, and T. Kobayashi, “Integrated experiments to demonstrate electrometallurgical pyroprocess of metal and oxide fuel”, *Proc. Global 2003*, November 16-20, New Orleans, LA, USA, 763 (2003).
2. T. Hijikata\*, T. Murakami, and T. Koyama, “Development of high-temperature transport technologies for liquid Cd cathode of pyro-reprocessing”, *Proc. FR 09*, December 7-11, Kyoto, Japan (2009).

## 国内会議発表

1. 土方孝敏\*, 坂田昌弘, 井上 正, 玉井忠治, “長半減期核種の乾式分離技術の開発 融塩-液体 Cd 系におけるアクチノイドおよびランタニド元素の分配挙動”, 第 4 回素材開発研究交流会, 東北大学 (1991).
2. 土方孝敏\*, 坂田昌弘, 松本俊一, 玉井忠治, “長半減期核種の乾式分離技術の開発 融塩-液体 Cd 系における U の活量係数の測定”, 日本原子力学会 1991 年秋の大会, 九州大学 (1991).

3. 土方孝敏\*, 坂田昌弘, 木下賢介, 玉井忠治, “長半減期核種の乾式分離技術の開発 熔融塩-液体 Cd 系における U, Np, La, Ce の分配係数の測定”, 日本原子力学会 1992 年春の大会, 東海大学 (1992).
4. 土方孝敏\*, 坂村義治, 井上 正, T.S.Storvick, L.F.Grantham, “TRU の乾式分離技術の開発 : 熔融塩電解法による TRU と希土類元素の分離”, 日本原子力学会 1996 年春の大会, 大阪大学 (1996).
5. 土方孝敏\*, 中村協正, 倉田正輝, 小長谷秀明, “TRU 乾式分離技術の開発 LiCl-KCl 共晶塩中から Mo の塩化物の揮発速度の測定”, 日本原子力学会 1998 年春の大会, 近畿大学 (1998).
6. 土方孝敏\*, 倉田正輝, “MoCl<sub>5</sub> を用いた酸化物の塩素化技術の開発(I) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の LaCl<sub>3</sub> への転換試験”, 日本原子力学会 1999 年春の大会, 広島大学 (1999).
7. 土方孝敏\*, 倉田正輝, “酸化物の塩素化技術の開発 MoCl<sub>5</sub> による ZrO<sub>2</sub> の塩化物転換反応”, 電気化学会第 31 回熔融塩化学討論会, 東北大学 (1999).
8. 土方孝敏\*, 小山正史, 宇佐見剛, 北脇慎一, 篠崎忠宏, 明珍宗孝, “CPF における金属電解法乾式再処理プロセス試験(3) 陰極処理装置の開発と蒸留試験”, 日本原子力学会 2003 年春の大会, アルカス佐世保 (2003).
9. 土方孝敏\*, 小山正史, 宇佐見剛, 北脇慎一, 篠崎忠宏, 明珍宗孝, “CPF における金属電解法乾式再処理プロセス試験(5) 希土類元素を用いた陰極析出物の蒸留試験”, 日本原子力学会 2003 年秋の大会, 静岡大学 (2003).
10. 土方孝敏\*, 小山正史, 宇佐見剛, 北脇慎一, 篠崎忠宏, 明珍宗孝, “CPF における金属電解法乾式再処理プロセス試験(8) 電解析出ウラン陰極処理試験”, 日本原子力学会 2004 年秋の大会, 京都大学 (2004).
11. 土方孝敏\*, 小山正史, “金属電解法乾式再処理プロセス機器の実用化要素技術の開発(4) 熔融 LiCl-KCl 共晶塩の輸送試験”, 日本原子力学会 2006 年秋の大会, 北海道大学 (2006).
12. 土方孝敏\*, 小山正史, “熔融 LiCl-KCl 共晶塩の輸送における圧力損失に関する基礎的検討”, 電気化学会 2006 秋の大会, 同志社大学 (2006).
13. 土方孝敏\*, 小山正史, “金属電解法乾式再処理プロセス機器の実用化要素技術の開発(5) 不溶性残渣模擬粉末が共存する LiCl-KCl 共晶塩輸送試験”, 日本原子力学会 2007 年秋の大会, 北九州国際会議場 (2007).
14. 土方孝敏\*, 小山正史, “金属電解法乾式再処理プロセス機器の実用化要素技術の開発(7) 不溶性残渣模擬粉末が共存する LiCl-KCl 熔融塩の輸送挙動”, 日本原子力学会 2008 年秋の大会, 高知工科大学 (2008).
15. 土方孝敏\*, 木下賢介, 小山正史, “実用化に向けた金属燃料サイクルの工学技術実証に関する研究開発(8) 工学的規模 Cd 陰極処理装置の開発”, 日本原子力学会 2011 年秋の大会, 北九州国際会議場 (2011).



## II. 主論文と関係しない発表

## 定期刊行誌掲載論文

1. T. Miura, T. Hijikata, Y. Muranushi, and T. Kishi, "The instability of  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  xerogels in a propylene carbonate solution", *Denki Kagaku*, **57**, 7, 740 (1989).
2. M. Sakata, M. Kurata, T. Hijikata, and T. Inoue, "Equilibrium distribution of rare earth elements between molten KCl–LiCl eutectic salt and liquid cadmium", *J. Nucl. Mater.*, **185**, 56 (1991).
3. K. Kurata, Y. Sakamura, T. Hijikata, and K. Kinoshita, "Distribution behavior of uranium, neptunium, rare-earth elements (Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd) and alkaline-earth metals (Sr, Ba) between LiCl–KCl eutectic salt and liquid cadmium or bismuth", *J. Nucl. Mater.*, **227**, 110 (1995).
4. Y. Sakamura, T. Hijikata, K. Kinoshita, T. Inoue, T. S. Storvick, C. L. Krueger, L. F. Grantham, S. P. Fusselman, D. L. Grimmett, and J. J. Roy, "Separation of actinides from rare earth elements by electrorefining in LiCl–KCl eutectic salt", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **35**, 1, 49 (1998).
5. Y. Sakamura, T. Hijikata, K. Kinoshita, T. Inoue, T. S. Storvick, C. L. Krueger, J. J. Roy, D. L. Grimmett, S. P. Fusselman, and R. L. Gay, "Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in LiCl–KCl eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining", *J. Alloys. Compd.*, **271-273**, 592 (1998).
6. S. P. Fusselman, J. J. Roy, D. L. Grimmett, L. F. Grantham, C. L. Krueger, C. R. Nabelek, T. S. Storvick, T. Inoue, T. Hijikata, K. Kinoshita, Y. Sakamura, K. Uozumi, T. Kawai, and N. Takahashi, "Thermodynamic properties for rare earths and americium in pyropartitioning process solvents", *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 7, 2573 (1999).
7. M. Kurata, K. Kinoshita, T. Hijikata, and T. Inoue, "Conversion of simulated high-level liquid waste to chloride for the pretreatment of pyrometallurgical partitioning process", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **37**, 682 (2000).

## その他の国際会議発表

1. T. Hijikata\*, T. Higashi, and H. Miyashiro, "An evaluation and preparation of lithium-Antimony reference electrode in molten LiCl–KCl eutectic salt", *Proc. The Fourth Japan-China Conference on Molten Salt Chemistry and Technology*, Kyoto, Japan (1992).
2. T. Hijikata\*, M. Kurata, and T. Inoue, "Low temperature chlorination of lanthanide oxide by using molybdenum chloride", *Proc. CIMTEC 2000, Mass and Charge Transport in Inorganic Materials*, Lido di Jesolo, Venice, Italy 1395 (2000).
3. T. Hijikata\*, and T. Koyama, "Development of high temperature transport technologies for molten salt and liquid cadmium in pyrometallurgical reprocessing", *Proc. ICONE-16*, Orlando, USA (2008).
4. T. Hijikata\*, K. Kinoshita, K. Uozumi, and T. Koyama, "Development of transport technologies for high-temperature fluids of pyroreprocessing", *Proc. The 3rd International Pyroprocessing Research Conference*, Dimitrovgrad, Russia (2010).
5. T. Hijikata\*, K. Uozumi, T. Tsukada, T. Koyama, K. Ishikawa, S. Ono, S. Suzuki, M. Denton, and J. Raymont, "Small zeolite column tests for removal of cesium from high radioactive contaminated water in Fukushima Daiichi nuclear power station", *Proc. Global 2011*, Makuhari, Japan, 519943 (2011).

6. T. Hijikata\*, K. Kinoshita, K. Uozumi, and T. Koyama, “Development of transport technologies for hightemperature fluid in pyrometallurgical reprocess”, *Proc. Asian Nuclear Prospects 2012*, Beijing, China (2012).

国内会議発表

1. 世界孝二, 土方孝敏\*, 村主欣久, 美浦 隆, 岸 富也, “スピネル型  $ZnNi_xCo_{1-x}Mn_{2-x}O_4$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) 上での酸素発生”, 電気化学会 55 回大会, 東京工業大学 (1988).
2. 土方孝敏\*, 村主欣久, 美浦 隆, 岸 富也, “炭酸プロピレン溶液中における三酸化タングステンキセロゲル薄膜正極挙動”, 電気化学会 56 回大会, 横浜国立大学 (1989).
3. 土方孝敏\*, 村主欣久, 美浦 隆, 岸 富也, “非水溶液中における三酸化タングステン水和物の電気化学的性質”, 電気化学会第 30 回電池討論会, 名古屋 (1989).
4. 土方孝敏\*, 倉田正輝, 中村協正, “LiCl-KCl 熔融塩中での揮発塩化物 ( $UCl_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $ZrCl_4$ ,  $MoCl_5$ ) の挙動”, 第 46 回 質量分析総合討論会, 高崎市民文化会館 (1998).
5. 土方孝敏\*, 飯塚政利, 塚田毅志, 高橋恵樹, “金属燃料の熔融塩電解精製における陰極/陽極の処理に関する研究開発 (3) 陽極残留物を対象とした金属廃棄物の熔融固化試験”, 日本原子力学会 2009 秋の大会, 東北大学 (2009).
6. 土方孝敏\*, 飯塚政利, 塚田毅志, 高橋恵樹, “金属燃料の熔融塩電解精製における陰極/陽極の処理に関する研究開発 (6) 金属廃棄物熔融固化条件の検討と浸出挙動評価”, 日本原子力学会 2010 秋の大会, 北海道大学 (2010).
7. 土方孝敏\*, 魚住浩一, 塚田毅志, 小山正史, 石川敬司, 小野昇一, 鈴木俊一, Mark Denton, John Raymont, “福島第一原子力発電所放射性滞留水処理システムに関する研究開発 (2) 小型ゼオライトカラム吸着特性試験”, 日本原子力学会 2012 春の年会, 福井大学 (2012).
8. 土方孝敏\*, 魚住浩一, 塚田毅志, 小山正史, 石川敬司, 小野昇一, 鈴木俊一, Mark Denton, Rich Kean, Gaëtan Bonhomme, “福島第一原子力発電所放射性滞留水処理システムに関する研究開発 (5) ゼオライトタイプ吸着剤の Cs 吸着影響因子の評価”, 日本原子力学会 2012 秋の年会, 広島大学 (2012).
9. 土方孝敏\*, 魚住浩一, 稲垣健太, 塚田毅志, 小山正史, 石崎英司, 松倉 実, “福島第一原子力発電所放射性滞留水処理システムに関する研究開発 (7) チャバサイトとケイチタン酸塩吸着剤の Cs 吸着性能評価”, 日本原子力学会 2013 春の年会, 近畿大学 (2013).
10. 土方孝敏\*, 稲垣健太, 塚田毅志, 小山正史, 石崎英司, 松倉 実, “福島第一原子力発電所放射性滞留水処理システムに関する研究開発 (9) ゼオライトタイプ吸着剤の Sr 吸着速度定数の評価”, 日本原子力学会 2013 秋の年会, 八戸工業大学 (2013).

### III. 受賞

1. 2008 年 第 40 回日本原子力学会論文賞. 小山正史, 土方孝敏, 北脇 慎一. 対象論文タイトル“Integrated experiments of electrometallurgical pyroprocessing using plutonium oxide”.



## 謝辞

本論文は、1990年から2011年までの研究成果をまとめたもので、その間、私の研究を支えて下さった多くの方に感謝の意を表したいと思います。

本論文の審査および完成において、主査をお引き受けくださり、貴重なご助言とご鞭撻を賜った慶應義塾大学理工学部美浦 隆教授に心から御礼申し上げます。美浦教授のご助言がなければ、本論文の多岐にわたる分野の研究をまとめることはできなかったと思います。

また、本論文の審査を通じて御指導、御示唆を賜りました慶應義塾大学理工学部磯部徹彦教授、畑山明聖教授、並びに片山 靖准教授に心より感謝いたします。慶應義塾大学理工学部栄長泰明教授には貴重なご助言を頂きました。慶應義塾大学在籍中から研究を温かく見守りご指導頂きました慶應義塾大学理工学部岸 富也名誉教授に深く感謝いたします。

本研究の遂行に当たり、(一財)電力中央研究所小山正史副研究参事には、研究の計画・実施・成果の発表に際して懇切なるご指導、ご鞭撻を賜りまして心より感謝いたします。

本研究では、(一財)電力中央研究所をはじめ、京都大学原子炉実験所、日本原子力研究開発機構の CPF 施設等で行われたものであり、その間に多くの方に研究を支えて頂きました。本研究の一部には、文部科学省からの受託事業として、(一財)電力中央研究所が実施した平成16年度から平成19年度「金属電解法乾式再処理プロセス機器の実用化要素技術の開発」の成果を含みます。

静岡県立大学の坂田昌弘教授、日本原子力研究開発機構の倉田正輝博士、川崎重工株式会社東 達弘氏、松本俊一氏には(一財)電力中央研究所在籍中にご協力を頂きまして感謝いたします。京都大学原子炉実験所の故玉井忠治教授にはアクチノイドの分配実験に多大なご協力を頂きました。日本原子力研究開発機構の CPF 施設では、明珍宗孝氏、北脇慎一博士、篠崎忠宏氏、福島峰夫氏のご協力を得て、アクチノイドを用いた貴重な研究を遂行することができました。(一財)電力中央研究所の井上 正研究アドバイザーには、米国ミズーリ大学派遣などの際に有益な意見を頂きました。(一財)電力中央研究所の宮代 一上席研究員、原子力技術研究所塚田毅志領域リーダー、木下賢介主任研究員、宇佐見剛上席研究員、坂村義治上席研究員、飯塚政利上席研究員、魚住浩一主任研究員、加藤徹也主任研究員、村上 毅主任研究員には、ご協力を頂き心より感謝します。

また、実験の分析に当たり、(株)電力テクノシステムズ矢作 昇氏、大畑 薫氏、釘宮和夫氏、佐川 亮氏にはご協力頂きました。心より謝意を表します。

最後に私事になりますが、妻理香子をはじめ家族により、精神的な協力を得ることができました。

以上の方々には深く感謝いたします。

2014年1月  
土方孝敏