乾式再処理より発生する塩廃棄物の酸化物への転換処理

佐藤 史紀^{1,*}, 照沼 仁², 新井 修², 明珍 宗孝¹

Oxide Conversion of Salt Waste from Dry Reprocessing

Fuminori SATO^{1,*}, Hitoshi TERUNUMA², Osamu ARAI² and Munetaka MYOCHIN¹¹Advanced Nuclear System Research and Development Directorate, Japan Atomic Energy Agency,
2-4 Shirane, Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195, Japan²Engineering Development Department, KAKEN Co., 1044 Hori-machi, Mito, Ibaraki 310-0903, Japan

(Received September 5, 2008 and accepted in revised form November 6, 2008)

Oxide conversion using water vapor and boron oxide (B_2O_3) was studied to treat salt waste from dry reprocessing. Parameter tests using CsCl and NaCl-2CsCl salt were carried out to acquire fundamental data such as the relationship between the oxide conversion of the salts and process conditions. To understand the process behavior, a reaction analysis based on thermodynamic equilibrium calculation considering the molten salt (NaCl, CsCl), molten oxide (Na_2O , Cs_2O , B_2O_3), and gas (H_2O , Ar, HCl, NaCl, CsCl) phases was performed. The validity of results of analysis was confirmed by comparison with results of the experiment. Using these results, the process condition of the oxide conversion (temperature, added amount of H_2O , B_2O_3 , etc.) was discussed.

KEYWORDS: spent fuel reprocessing, dry reprocessing, salt waste, oxide conversion

I. 緒 言

日本原子力研究開発機構(JAEA)では、将来の高速炉サイクルにおける再処理システムの候補概念の1つとして、乾式再処理プロセスの研究開発を実施している¹⁾。乾式再処理では、高速炉より発生する使用済燃料を、アルカリ金属塩化物の熔融塩(温度: 500~650°C)へ溶解し、これを電解処理することでU, Pu等を選択的に回収する^{2~8)}。U, Pu回収後の熔融塩は、再び使用済燃料を溶解し再利用するが、繰り返し使用した熔融塩には核分裂生成物(FP)が蓄積することとなる。FPの一部には、電流効率(電解による実際のU-Pu回収量と通電量から計算されるU-Pu回収量の比)を低下させる、熔融塩自体の融点を上昇させる等、U, Puの回収を難しくする性質があるため^{9,10)}、ある程度FPが蓄積した熔融塩は適宜プロセスより分離し、これを放射性廃棄物として適切に安定化処理する必要がある。この使用済熔融塩の安定化技術としては、現在種々の方法が検討されているが^{11,12)}、その一手法としてこれをガラス固化する方法が報告されている。

豊原らが報告した使用済熔融塩の処理フローをFig. 1に示す¹³⁾。この処理では、まずFPを含む塩化物へ Na_3PO_4 等を投入し、貴金属類、希土類およびアルカリ土類FPをリン酸化合物として沈殿分離する。例として、3価希土類FPの Na_3PO_4 による沈殿反応を(1)式に示す。

RE: 3価の希土類FP

分離した沈殿物は、 Na_3PO_4 , AlF_3 等と混合しフツリン酸ガラス固化体とする。(1)式では、沈殿反応に伴い下線部に示すアルカリ金属塩化物、つまり余剰の熔融塩が発生する(以下、余剰塩)。この余剰塩には、 Na_3PO_4 では除去できないアルカリ金属類FP(^{135}Cs , ^{137}Cs 等)が残留する。これについては、一般に塩化物のガラス(ホウケイ酸ガラス, ホウ酸ガラス)への溶解度が低い(ホウケイ酸ガラス, ホウ酸ガラス)への溶解度が低い(ホウケイ酸ガラス, ホウ酸ガラス)ため、直接ガラス固化できないことが知られている¹⁴⁾。このため、余剰塩へホウ酸(H_3BO_3)を加え1,000°Cまで加熱することで、反応(2)を用いて酸化物へ転換した後、 SiO_2 , Al_2O_3 等と混合してホウケイ酸ガラスへ固化する処理フローが検討されている。

ここで、

 MCl : NaCl, CsCl等のアルカリ金属塩化物 M_2O : Na_2O , Cs_2O 等のアルカリ金属酸化物¹ ㈱日本原子力開発機構 次世代原子力システム研究開発部門² ㈱化研

* Corresponding author, E-mail: sato.fuminori@jaea.go.jp

Fig. 1 Flow of spent molten salt treatment

ホウ酸による酸化転換は、豊原らや池田らにより基礎試験が報告されている^{13,15)}。報告では、アルカリ金属塩化物の処理に際し、(2)式の化学量論に基づくホウ酸量($\text{H}_3\text{BO}_3 : \text{MCl} = 1 : 3$ (mol 比))に比べ過剰量($\text{H}_3\text{BO}_3 : \text{Cl} = 1 : 1 \sim 3 : 1$ (mol 比))が必要となること、特に CsCl については、揮発による損失を抑制しつつ酸化転換を行うため、7~10倍 mol 量を要することが指摘されている。豊原らが報告した、NaCl-CsCl 塩に対する必要ホウ酸量を以下に示す。

CsCl を含む熔融塩を用いたプロセスは、Pu 回収時ににおける電解制御が容易となる利点から、現在、重点的な研究開発が進められている^{16,17)}。しかし、この熔融塩を廃棄する際、上記理由により過剰量のホウ酸が必要となるため、転換後の生成物量が増加し、これが最終的に発生するガラス固化体量を大きくする点に課題があった¹⁸⁾。

前報(ショートノート)¹⁹⁾にて筆者らは、ホウ酸を用いた上記手法の改良を目的に、市販の計算コード(HSC Chemistry)を用いた、熔融塩とホウ酸との化学反応に関する解析を行った。この計算コードは、導入する化学種、温度および圧力条件をもとに、コードに掲載される約15,000種類の化合物のデータベースの中から、熱力学的に最も安定な組成を求めるものである。計算の結果、上記のホウ酸による酸化転換反応が、ホウ酸の水蒸気と酸化ホウ素(B_2O_3)への熱分解と、水蒸気による塩化物の酸化転換の二段反応で生じることが示唆された。前報ではこれをもとに、乾式再処理で用いる NaCl-CsCl 塩に対し、酸化ホウ素を添加後、800°C程度に加熱し水蒸気を吹き込むことで、廃棄物(転換後の生成物)量の増加を避けつつ酸化物へ転換できることを実験的に証明した。酸化ホウ素と水蒸気を用いた塩化物の酸化物への転換反応を以下に示す。

ここで、

MCl : NaCl, CsCl 等のアルカリ金属塩化物

M_2O : Na_2O , Cs_2O 等のアルカリ金属酸化物

本報では、NaCl-CsCl 塩を対象とした実験について、前報で速報した処理温度および H_2O 添加量と、試料量を増加させた場合の影響とをまとめた形で報告する。また、既往研究にて転換処理が困難とされた CsCl 塩を対象とした実験結果とともに報告する。

実用規模の再処理システム(処理量 200 t/年)では、年間 1,000~2,000 kg 程度の使用済熔融塩が発生することから¹⁸⁾、今後は数十 kg 規模の塩処理装置を開発することが必要となる。本報では、今後の機器開発へ適切な処理条件(処理温度、水分添加量等)を提示することを目的に、小規模の実験結果に基づく酸化転換反応の解析を実施したので、合わせて結果を報告する。

II. 実験

1. 実験装置および手順

実験装置の概要を Fig. 2 に示す。処理対象の熔融塩は、上述のとおり、乾式再処理法にて用いる NaCl-2CsCl 共晶塩($\text{Na} : \text{Cs} = 1 : 2$ (mol 比))および CsCl 塩の 2 つとした。用いた試薬は NaCl(関東化学製：純度 99.5% 以上)、CsCl(和光純薬製：純度 99.0% 以上)および酸化ホウ素(関東化学製：純度 95.0% 以上)である。実験手順としては、まず、所定量秤量した試料をアルミナつぼ(ニッカトー製：SSA-H 材)へ装荷し、これを金属容器(材質：インコネル 600)内に設置して、縦型環状炉(アート科学製)で所定温度まで加熱した。試料が所定温度に到達後、純水を装荷した恒温槽内へ Ar ガス(巴商会製：純度 99.999%)を通気して調製した Ar- H_2O ガス(H_2O 濃度：69.2 vol% (90°C 飽和水蒸気))を、アルミナ管(ニッカトー製：SSA-H 材)を用いて一定流量(162 cc/min)で試料内へ吹き込んだ。これにより、(4)式に従い塩化物の酸化転換反応が生じる。反応により発生した HCl および未反応の H_2O は、Ar ガス流にて容器外へ排出され、後段の吸収液(純水および NaOH 溶液)にて吸収中和される。所定時間 Ar- H_2O ガスを吹き込んだ後、バイパスラインよりつぼ内に Ar ガスを吹き込みつつ、加熱炉を放冷して処理を終了した。反応生成物は、NaCl 等の塩化物と Na_2O , B_2O_3 等の酸化物の

Fig. 2 Test equipment

混合物と考えられるが、一般に塩化物は潮解性が高いため、生成物は空気中では周囲の湿分を吸収して徐々に重量が増加することが危惧される。このため、処理後の試料を金属容器ごと Ar 雰囲気グローブボックス（美和製作所製：MDB-2BL）へ導入し、Ar 雰囲気下で容器の開封を行った。回収した生成物は秤量後、一部を分取して希硫酸にて溶解し、化学分析にて組成を確定した。分析には、Na に ICP-AES（パーキンエルマー製：OPTIMA2000）、Cs に原子吸光（日立製作所製：G-6000）、Cl にイオンクロマトグラフィー（横河アナリティカルシステムズ製：IC7000）を各々用いている。化学分析と合わせて、生成物の化学形態を特定するため、一部試料の XRD 分析（理学電機製：RADSYSYSTEM）を行った。この分析は、上記理由により、試料を Ar 雰囲気下で真空ホルダーに装填し、雰囲気を維持した状態で実施している。

以上の分析結果に基づき、実験結果として、投入試料の酸化物への転換割合を示す転換率、投入試料の揮発等による損失割合を示すロス率を、各々下記（5）および（6）式を用いて計算した。なお、筆者らによる前報および豊原らによる既報では、転換後の生成物に残存した Cl 量に対応する「酸化率」を主な結果として示しているが、本報では、処理時の塩揮発によるロス等、全体のマスバランスに関する議論を行うため、塩化物として導入した Na, Cs がどの程度酸化物へ転換されたかを示す「転換率」を結果として示すこととした。

$$\text{転換率}(\%) = (A - B) / C \times 100 \quad (5)$$

$$\text{ロス率}(\%) = (C - A) / C \times 100 \quad (6)$$

ここで、

A：実験後の生成物中のアルカリ金属量(mol)

B：実験後の生成物中の塩素量(mol)

C：装荷試料中のアルカリ金属塩化物量(mol)

Table 1 Test conditions

No.	Na : Cs : B (mol ratio)	Temp. (K)	H : (Na + Cs) (mol ratio)	Weight (g)
1	1 : 2 : 11	1,023	10 : 1	25
2	1 : 2 : 11	1,073	10 : 1	25
3	1 : 2 : 11	1,123	10 : 1	25
4	1 : 2 : 11	1,073	20 : 1	25
5	1 : 2 : 11	1,073	30 : 1	25
6	1 : 2 : 11	1,073	10 : 1	50
7	0 : 1 : 5	1,023	10 : 1	25
8	0 : 1 : 5	1,073	10 : 1	25
9	0 : 1 : 5	1,073	20 : 1	25
10	0 : 1 : 5	1,073	30 : 1	25
11	0 : 1 : 10	1,073	10 : 1	25

実験後の生成物には、 Na_2O 、 Cs_2O 、 NaCl 、 CsCl が混在するため、（5）式では生成物中の全 Na + Cs 量から Cl 量（ NaCl + CsCl 量）を差引き、 Na_2O + Cs_2O 量を算出している。

2. 実験結果

（1）NaCl-2CsCl 共晶塩

今回実施した実験条件をまとめて Table 1 に示す。NaCl-2CsCl 共晶塩を対象とした実験では、まず適切な処理温度を把握すべく、池田らの検討を参考に 750°C、800°C、850°C の 3 ケースを実施した。この際、塩化物へ添加する酸化ホウ素量、 H_2O 吹込量については、各々 B : (Na + Cs) = 11 : 3 (mol 比)、H : (Na + Cs) = 10 : 1 (mol 比) と設定した。ここで設定した酸化ホウ素量は、処理後の生成物量を低減すべく、豊原らが報告した量（（3）式）の半分としたものである（ $1/2[\text{B}_2\text{O}_3]_{\text{mol}} = [\text{NaCl}]_{\text{mol}} + [\text{CsCl}]_{\text{mol}} \times 5$ ）。NaCl-2CsCl 共晶塩の転換反応に対する処理温度の影響

Fig. 3-1 Influence of process temperature (NaCl-2CsCl)

Fig. 3-3 Influence of sample weight (NaCl-2CsCl)

Fig. 3-2 Influence of the amount of H₂O added (NaCl-2CsCl)

響を Fig. 3-1 に示す。実験の結果、750℃では酸化転換反応はあまり促進されず、800℃を超えると活発になることがわかった。この温度増加に伴い反応が進む傾向は、ホウ酸を用いる一連の既報と一致する(ただし、ホウ酸を用いる場合の処理温度は1,000℃)。一方、投入試料のロスについては、750℃の場合が最も大きく、800℃ではほとんどなくなり、850℃で再度若干のロスが生じる結果となった。ホウ酸を用いた既報では、転換処理時に NaCl-2CsCl 共晶塩が揮発して損失するとの報告があるが、一般的には、揮発量は温度増加とともに増すと考えられるため、今回の750℃における結果は単純な塩揮発によるものとは考え難い。これについては、塩がミスト状態でつば外へ移行した等の原因が考えられるが、今後、より詳細に検証することが必要である。ここまでの結果から、揮発による塩ロスを回避しつつ酸化転換が促進される条件として、処理温度800℃を選定した。

次に、処理温度を800℃に固定し、添加する H₂O 量を増加させる実験を行った。具体的には、Ar + H₂O ガスによる H₂O 添加量を H / (Na + Cs) = 10, 20, 30 (mol 比) と増加させ、転換率がどの程度まで上昇するかを確認した。

結果を Fig. 3-2 に示す。実験の結果、H₂O 添加量が10倍 mol の時点で、約8割の塩化物が酸化物へ転換し、20倍、30倍と水分を付加するにつれて、徐々に転換率が上昇していく傾向を確認した。最終的には、Cs に対する添加ホウ素量を既報の半分とした場合でも、30倍 mol の水分を添加することで、同程度の転換率(90%以上)が達成することがわかった。

続けて、試料量の影響に関する実験を実施した。この実験では、試料 25 g の基本条件に対して2倍の50 gを用いたが、これに伴い導入する H₂O 量も2倍とする必要がある。ここでは、ガス流量および H₂O 濃度を固定し、ガスの吹き込み時間を2倍とした。実験結果を Fig. 3-3 に示す。図に示すとおり、試料量が倍化した場合でも、相当する量の水分を吹き込むことで、同様に反応が進行することがわかった。

以上の実験で得られた生成物の XRD 分析結果を Fig. 4 に示す。Figure 4-1 は、Table 1-No. 5 の試料に対応し、転換率の高い生成物のものである(Fig. 3-2 参照)。ここでは、ホウ酸を用いて塩化物を転換処理した場合と同様の、ブロードなピークのみを確認した。この結果から、今回得られた生成物は既報と同様のアルカリ-ホウ酸ガラスと類推される。一方、Fig. 4-2 は Table 1-No. 1 の試料に対応し、転換率が低く塩化物が残存する物である(Fig. 3-1 参照)。この試料からは、NaCl および CsCl の回折ピーク、ならびにブロードなピークの3つを確認した。先に示したとおり、塩化物のホウ酸ガラスへの溶解度は低いことから、転換率が低い場合には、残存した未反応の塩化物は転換後の酸化物と分相し、互いに溶け合わない状態となることがわかった。

(2) CsCl 塩

CsCl 塩を対象とした場合についても、NaCl-2CsCl 共晶塩と同様、適切な処理温度を把握することから着手した(実験条件は Table 1 を参照)。ここでは、NaCl-2CsCl 共晶塩の場合にならない、酸化ホウ素の導入量を(3)式の半

Fig. 4-1 XRD analysis of test No. 5 (NaCl-2CsCl, high conversion yield)

Fig. 4-2 XRD analysis of test No. 1 (NaCl-2CsCl, low conversion yield)

分に設定し ($1/2[B_2O_3]_{mol} = [CsCl]_{mol} \times 5$), 付加する水分量を Cs の10倍 mol とした。CsCl 塩の転換反応に対する処理温度の影響を Fig. 5-1 に示す。処理温度を750°Cおよび800°Cとした結果から、温度上昇に伴い転換率が上昇する傾向が確認できた。CsCl 塩については、処理温度の上昇とともに、NaCl-2CsCl 共晶塩よりも顕著に揮発損失が生じることが予想されるため、ここでは処理温度として800°Cを選定した。

次に、NaCl-2CsCl 共晶塩のケースと同じく、試料へ添加する H_2O 量を増加させる実験を行った。結果を Fig. 5-2 に示す。実験では、10倍 mol の H_2O が添加された時点で転換率が約85%程度に達し、その後は転換率が上昇しないこととなった。一方、Ar- H_2O ガスの吹き込み量を10, 20, 30倍 mol と増加させるに従い、塩のロス率が大きく増加することがわかった。これらの結果から、これ以上 Ar- H_2O ガス吹き込みを行っても転換率は上昇しないこととなった。

以上の結果を受け、CsCl 塩へ添加する酸化ホウ素の量を、豊原らの場合と同様の10倍 mol 量とした実験を実施

Fig. 5-1 Influence of process temperature (CsCl)

した ($1/2[B_2O_3]_{mol} = [CsCl]_{mol} \times 10$)。実験結果を Fig. 5-3 に示す。酸化ホウ素の増量に伴い、転換反応が促進されるとともに、CsCl 塩のロスが低減されることを確認した。これは、ホウ酸による酸化転換の場合と同様の傾向で

Fig. 5-2 Influence of the amount of H₂O added (CsCl) Fig. 5-3 Influence of the amount of B₂O₃ added (CsCl)

Fig. 6 XRD analysis of test No. 11 (CsCl, high conversion yield)

ある。

実験にて得られた生成物(試験 No. 11 の物)の XRD 分析結果を Fig. 6 に示す。分析の結果, CsCl のみを試料とした場合も, NaCl-2CsCl 共晶塩と同様のブロードなピークを確認した。このため, CsCl を酸化転換した生成物も, 先と同様のアルカリ-ホウ酸ガラスとなると考えられる。

III. 解析

上記の実験結果をもとに, 酸化ホウ素と水蒸気を用いた酸化転換反応についての解析を実施した。今回の解析では酸化転換反応を熱力学的に捉え, 処理対象の塩化物, 吹き込み水蒸気, 生成する酸化物および塩化水素の各々がもつ自由エネルギーをもとに, 所定の水蒸気吹き込みによって熱力学的にみて最大どの程度の転換率が得られるかを算出した。この解析結果を実験と比較することにより, 今回の処理方法がどの程度効率的に進んでいるかを考察するとともに, 実用規模の処理装置における処理条件を検討した。以下に, 解析モデルの概要, 解析の方法, 解析結果および

考察を順に示す。

1. 解析モデル

実験では, XRD 分析の結果から, 冷却固化後の生成物には未転換の塩相 (NaCl-CsCl) と酸化物相 (Na₂O-Cs₂O-B₂O₃) が各々独立に存在することがわかった。しかし, 実際の処理条件下(温度: 750~850℃)では, 上記生成物がどのような状況になっているか(液相を形成し互いに溶け合っているか, もしくは溶け合わず液々二層に分離しているか, 等)は現時点では不明である。そこでここでは, 本検討の対象と類似する Na₂O-B₂O₃-NaCl 状態図に関する研究事例^{20,21)}を参考に, 転換反応時の処理試料 (NaCl, CsCl, Na₂O, Cs₂O, B₂O₃) をモデル化することとした。これらの研究では, NaCl, Na₂O, B₂O₃ の三者を 800~1,000℃程度に加熱した場合に, 主に塩化物が含有される相と酸化物が含有される相の, 2 つの液相が形成されることが報告されている。このため, 今回の解析モデルでは, 塩相 (NaCl-CsCl) と酸化物相 (Na₂O-Cs₂O-B₂O₃) が互いに溶け合わない 2 つの液相を形成するとした。ただし, 先の研

究では上記と合わせて、酸化物相中の Na_2O 含有量が増加した場合に、 NaCl の一部が酸化物相へ溶解することが報告されている。これは、酸化転換反応が進展するにつれて、未転換の塩化物 (NaCl - CsCl) が酸化物相 (Na_2O - Cs_2O - B_2O_3) へ徐々に取り込まれることを示唆するため、これについては後段に考察を述べる。

以上をまとめた解析モデルの概要を **Fig. 7** に、用いた

Fig. 7 Model of oxide conversion reaction

物性値を **Table 2** に各々示す^{22,23)}。続けて、塩相、酸化物相、気相の順に詳細を述べる。

(1) 塩 相

実験で用いた CsCl 塩 (融点: 646°C) および NaCl - 2CsCl 共晶塩 (融点: 493°C) は、処理温度 ($750\sim 850^\circ\text{C}$) では熔融塩を形成する。 CsCl については、既存の熱力学データベース²²⁾に融点以上での純物質の自由エネルギーが報告されており、これを直接用いることができるが、 NaCl - 2CsCl 共晶塩については、二塩が互いに溶け合っていることを考慮に加える必要がある。ここでは、 NaCl , CsCl の純物質のデータと NaCl - CsCl 状態図 (**Fig. 8**)²³⁾ をもとに、副格子イオン溶体モデル^{24~26)}を用いて溶体の効果を考慮した。本モデルに基づく、塩相の自由エネルギーを以下に示す。

$$G_{\{\text{Salt}\}}^0 = X_{\text{Na}^+} (G_{\{\text{NaCl}\}}^0 + RT \ln(X_{\text{Na}^+})) + X_{\text{Cs}^+} (G_{\{\text{CsCl}\}}^0 + RT \ln(X_{\text{Cs}^+})) + \Omega_{\text{Na}^+, \text{Cs}^+ : \text{Cl}^-} X_{\text{Na}^+} X_{\text{Cs}^+} \quad (7)$$

ここで、

- $G_{\{\text{Salt}\}}^0$: 共晶塩 {液相} の自由エネルギー (J/mol)
- $G_{\{i\}}^0$: 純物質 i {液相} の自由エネルギー (J/mol)
- X_{i+} : 第一副格子中の陽イオン (i^+ : Na^+ , Cs^+) 分率 (mol%)
- R : 気体定数 ($8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$)
- T : 温度 (K)

Table 2 Thermodynamic data in reaction model

Phase	Comp.	$G^0/\text{kJ/mol}$			m.p./K	Ref.	
		1,023 K	1,073 K	1,123 K			
Salt	NaCl	− 317.05	− 312.67	− 309.63	1,074	[22]	
	CsCl	− 341.60	− 335.03	− 328.54	919		
Oxide	Na ₂ O	− 272.10	− 265.11	− 258.19	1,405		
	Cs ₂ O	− 205.54	− 193.34	− 181.24	768		
	B ₂ O ₃	− 1,013.95	− 1,002.58	− 991.19	723		
Gas	H ₂ O (g)	− 191.45	− 188.69	− 185.91	—		
	HCl (g)	− 100.92	− 101.23	− 101.54	—		
	Ar (g)	0.00	0.00	0.00	—		
	NaCl (g)	− 234.98	− 237.29	− 239.59	—		
	CsCl (g)	− 284.06	− 282.42	− 280.77	—		
$\Omega/\text{J/mol}$		a_0	b_0	a_1	b_1	a_2	b_2
$\Omega_{\text{Na}^+-\text{Cs}^+ : \text{Cl}^-}$		1.84	− 0.64	− 0.61	0.40	0.06	0.75
$\Omega_{\text{Na}^+ : \text{O}^{2-}, \text{B}_2\text{O}_3}$		− 4.68	− 401.39	2.72	− 274.25	− 2.45	− 300.15
$\Omega_{\text{Cs}^+ : \text{O}^{2-}, \text{B}_2\text{O}_3}$		− 116,783.97	− 517.03	0.13	214.22	0.22	211.21
$\Omega_{\text{Na}^+, \text{Cs}^+ : \text{O}^{2-}}$		0	0	0	0	0	0
		$g_i/\text{J/K}\cdot\text{mol}$					
NaCl		− 18.17					
CsCl		− 21.31					
Na ₂ O		0

Fig. 8 Phase diagram of NaCl-CsCl

$\Omega_{\text{Na}^+, \text{Cs}^+ : \text{Cl}^-}$: $\text{Na}^+ - \text{Cs}^+$ 間の相互作用パラメータ (J/mol)

$$= (a_0 + b_0 T) + (a_1 + b_1 T) (X_{\text{Na}^+} - X_{\text{Cs}^+}) + (a_2 + b_2 T) (X_{\text{Na}^+} - X_{\text{Cs}^+})^2$$

上記の内, 融点以下における $G_{\{i\}}^0$ は以下のように定義される。

$$G_{\{i\}}^0 = G_{(i)}^0 + g_i (T - T_{mi}) \quad (8)$$

ここで,

$G_{(i)}^0$: 純物質 i (固相) の自由エネルギー (J/mol)

g_i : 補正パラメータ

T_{mi} : 純物質 i の融点 (K)

上記 2 つのパラメータ ($\Omega_{\text{Na}^+, \text{Cs}^+ : \text{Cl}^-}$ および g_i) は, 下記関係式を用いて, NaCl-CsCl 状態図より求めることができる²⁶⁾。

$$RT_i \ln(X_{i^+}) + \Omega_{\text{Na}^+, \text{Cs}^+ : \text{Cl}^-} (1 - X_{i^+})^2 = -g_i (T - T_{mi}) \quad (9)$$

ここで,

X_{i^+} : 第一副格子中の陽イオン ($i^+ : \text{Na}^+, \text{Cs}^+$) 分率

T_i : 陽イオンを X_{i^+} 含む溶体が固相 i を析出する温度 (K)

具体的なパラメータの求め方を以下に述べる。状態図 (Fig. 8) の $X_{\text{Na}^+} < 0.35$ の範囲では, 熔融塩を冷却すると CsCl 固相が析出するため, 上記 (9) 式の陽イオン i^+ を Cs^+ とみて, X_{Cs^+} と T_{CsCl} の関係が液相線 (図中矢印) と一致するよう解析的に $\Omega_{\text{Na}^+, \text{Cs}^+ : \text{Cl}^-}$ および g_i を求めた。また, $0.35 < X_{\text{Na}^+}$ の範囲についても, NaCl 固相の析出に関する同様の計算を行っている。

(2) 酸化物相

酸化物相 ($\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$) については, これに類似する $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ および $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ の状態図に関する熱力学的な検討を参考とした²⁷⁻²⁹⁾。これらの検討では, 酸化物と B_2O_3 の混合物を, 陽イオン ($\text{Me}^{+, 2+}$) と [陰イオン + 中性粒子] (O^{2-} , BO_3^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, B_2O_3 , $\text{B}_3\text{O}_{4.5}$ 等の組合せ) の副格子として考慮した, 副格子イオ

ン溶体モデルが提案されている。前報では, 熱力学計算コードに登録される $\text{Na}(\text{Cs})-\text{B}-\text{O}$ 化合物を理想溶体とみなした解析を行ったが, 本報では酸化物の混合による影響をより詳細に検討すべく, 上記を参考に第一副格子に (Na^+ , Cs^+) を, 第二副格子に (O^{2-} , B_2O_3) を考慮した副格子イオン溶体モデルを用いた。酸化物相に関する自由エネルギーを以下に示す。

$$\begin{aligned} G_{\{\text{Oxide}\}}^0 &= X_{\text{O}^{2-}} X_{\text{Na}^+} (G_{\{\text{Na}_2\text{O}\}}^0) + X_{\text{O}^{2-}} X_{\text{Cs}^+} (G_{\{\text{Cs}_2\text{O}\}}^0) \\ &\quad + X_{\text{B}_2\text{O}_3} (G_{\{\text{B}_2\text{O}_3\}}^0) \\ &\quad + 2 X_{\text{O}^{2-}} X_{\text{Na}^+} RT \ln(X_{\text{Na}^+}) \\ &\quad + 2 X_{\text{O}^{2-}} X_{\text{Cs}^+} RT \ln(X_{\text{Cs}^+}) \\ &\quad + X_{\text{O}^{2-}} RT \ln(X_{\text{O}^{2-}}) + X_{\text{B}_2\text{O}_3} RT \ln(X_{\text{B}_2\text{O}_3}) \\ &\quad + X_{\text{Na}^+} \Omega_{\text{Na}^+ : \text{O}^{2-}, \text{B}_2\text{O}_3} X_{\text{O}^{2-}} X_{\text{B}_2\text{O}_3} \\ &\quad + X_{\text{Cs}^+} \Omega_{\text{Cs}^+ : \text{O}^{2-}, \text{B}_2\text{O}_3} X_{\text{O}^{2-}} X_{\text{B}_2\text{O}_3} \\ &\quad + X_{\text{O}^{2-}} \Omega_{\text{Na}^+, \text{Cs}^+ : \text{O}^{2-}} X_{\text{Na}^+} X_{\text{Cs}^+} \end{aligned} \quad (10)$$

ここで,

$G_{\{\text{Oxide}\}}^0$: 混合酸化物 {液相} の自由エネルギー (J/mol)

$G_{\{i\}}^0$: 純物質 i {液相} の自由エネルギー (J/mol)

X_{i^+} : 第一副格子中の陽イオン ($i^+ : \text{Na}^+, \text{Cs}^+$) 分率

$X_{\text{O}^{2-}} \text{ (or } \text{B}_2\text{O}_3)$: 第二副格子中の O^{2-} (or B_2O_3) 分率

$\Omega_{i^+ : \text{O}^{2-}, \text{B}_2\text{O}_3}$: i^+ 存在下の第二副格子 ($\text{O}^{2-} - \text{B}_2\text{O}_3$) 相相互作用パラメータ (J/mol)

$\Omega_{\text{Na}^+, \text{Cs}^+ : \text{O}^{2-}}$: O^{2-} 存在下の第一副格子 ($\text{Na}^+ - \text{Cs}^+$) 相相互作用パラメータ (J/mol)

融点以下における $G_{\{i\}}^0$ は, 塩相の場合と同様のパラメータ (g_i) を用いて定義した。以上 3 つのパラメータについては, 先述の塩相の場合と同様の方法を用いて, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ および $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 二元系の状態図 (Fig. 9) より求めている。今回の解析では, 対象が温度 $750 \sim 850^\circ\text{C}$ の $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 混合酸化物であること, NIST-JANAF 等に基づく汎用熱力学データベース²²⁾ に $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ ($\text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 4$ (mol 比)) および CsBO_2 ($\text{Cs}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ (mol 比)) の純物質データが報告されていることを考慮し, 上記パラメータの算出には図中の太線部分の液相線を用いている。

(3) 気相

気相については, 吹き込みガス中の $\text{Ar}(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 反応生成物の $\text{HCl}(\text{g})$ とともに, 塩相からの揮発を考慮し $\text{NaCl}(\text{g})$ および $\text{CsCl}(\text{g})$ を加えて, これらを理想気体として取り扱った。気相の有する自由エネルギーを以下に示す。

$$G_{\{\text{Gas}\}}^0 = \sum_i X_i (G_{(i)}^0 + RT \ln(P_i)) \quad (11)$$

ここで,

$G_{\{\text{Gas}\}}^0$: 溶体 (気相) の自由エネルギー (J/mol)

$G_{(i)}^0$: 純物質 i (気相) の自由エネルギー (J/mol)

i : 考慮した化学種 (Ar , H_2O , HCl , NaCl , CsCl)

P_i : 化学種 i の分圧 (Pa/101325 (= atm))

Fig. 9 Phase diagram of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (left) and $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (right)

2. 解析方法

各相の自由エネルギーより、系全体の自由エネルギーは以下になる。

$$G_{\text{Total}} = (\sum_i N_i) G_{\text{Salt}}^0 + (\sum_j N_j) G_{\text{Oxide}}^0 + (\sum_k N_k) G_{\text{Gas}}^0 \quad (12)$$

ここで、

G_{Total} : 系全体の自由エネルギー (J)

$N_{i,j,k}$: 各相 (塩相: i, 酸化物相: j, 気相: k) 中の物質
量 (mol)

自由エネルギー最小化法に基づく熱力学平衡計算では、系全体に含まれる元素量を一定とした条件で、上記 G_{Total} を最少とする N_i , N_j , N_k の組み合わせを解析的に求める³⁰⁾。今回の計算では、Microsoft Excel に付属する Solver 機能を利用した。

実際の実験では、NaCl 等の試料をるつばへ所定量装荷し、これを所定温度へ加熱した後、所定量の Ar- H_2O ガスを吹き込むことで、(4) 式の酸化転換反応が生じせるとともに、反応で発生した HCl を Ar ガス流 (未反応の H_2O 含む) によって装置外へ連続的に排出している。そこで今回の解析では、この実験手順を反映した計算を行った。具体的には、試料として装荷した NaCl, CsCl, B_2O_3 を各々塩相および酸化物相に設定するとともに、Ar- H_2O ガス吹き込み量を 20 等分した上で、1 ステップで吹き込まれる Ar および H_2O を気相に設定して、 G_{Total} を最小とする平衡組成を数値解析的に求めた。その後、第 1 ステップにて得られた気相 (Ar, 発生 HCl, 未反応 H_2O 等) はガス流にてすべて装置外へ排出されたとみなし、残る塩相および酸化物相の組成と新規に吹き込まれる Ar- H_2O ガスの気相を合わせて第 2 ステップの初期組成として、再び数値解析的に平衡組成を求めた。以上の計算を 20 回繰り返し、最終的に生成する塩相および酸化物相の組成を得ている。

Fig. 10 Viscosity of oxide phase in reaction product

3. 解析結果

(1) NaCl-CsCl 共晶塩

NaCl-2CsCl 共晶塩の処理における処理温度の影響の解析結果を、実験結果 (■) と並べて実線で示す (Fig. 3-1)。図に示すとおり、処理温度が 800~850°C の場合には、解析結果が実験と同様の傾向をもち、処理温度の上昇に伴い転換率が徐々に増加することが確認できた。一方、処理温度が低い 750°C においては、転換率の実験値が解析値を下回る傾向がみられた。これには次のような原因が考えられる。Figure 10 に、熔融アルカリ-ホウ酸ガラスの物性値に基づき推算した、生成物の酸化物相の粘性値を示す^{31~33)}。一般に、熔融ガラスは温度低下に伴い粘性が急激に上昇することが知られており、計算の結果、750°C の酸化物相は火山マグマに相当する高い粘性をもつと推定された³⁴⁾。今回の解析は平衡計算に基づくため、これは試料が十分に混合攪拌された場合にのみなり立つと考えられるが、今回の実験方法では混合攪拌を吹き込みガスに依存するため、試料の粘性が高い場合には十分な攪拌効果が得られず、実験と解析の結果にズレが生じたと考えられる。

次に, H_2O 導入量の影響についての解析結果を, 実験結果と合わせて Fig. 3-2 に示す (図中実線)。計算の結果, 実験と同様に水蒸気の吹き込みに伴い転換率が上昇することがわかった。特に, H_2O を 10 倍 mol 量導入した場合に転換率が約 8 割に到達し, その後徐々に転換率が上昇する傾向が実験と解析で同様となった。この結果から, 処理温度を 800°C 以上とした場合には, 試料 (塩相 + 酸化物相) と吹き込みガスの H_2O が十分に混合して, 試料と H_2O の反応がほぼ化学平衡に達した状態で処理が進行していることがわかった。転換率が先のような上昇傾向を示す理由としては, 反応の初期には酸化物相に Na_2O や Cs_2O が存在しないため (4) 式に従い反応が起きやすいものの, 反応が進み酸化物相へ Na_2O と Cs_2O が取り込まれると, これに伴い酸化物相のもつ自由エネルギーが増加して, 徐々に転換反応が起き難くなるためと考えられる。

試料量の影響については, 2 倍の試料に対し 2 倍の $\text{Ar-H}_2\text{O}$ ガスを吹き込んだ場合に, 解析上は同じ転換率が得られることとなるが (Fig. 3-3 実線), 実際に全条件を 2 倍とした実験を実施し, 解析と同じ転換率が得られることを確認した。この結果から, 試料量を 2 倍程度に増量した場合でも, 試料と H_2O が効率的に反応したことがわかる。

以上の結果より, 実用規模の転換処理装置における処理条件は以下のようになると考えられる。

<NaCl-2CsCl 共晶塩 処理条件>

酸化ホウ素添加量: $\text{B} : (\text{Na} + \text{Cs}) = 11 : 3$ (mol 比)

加熱温度: 800°C

H_2O 吹き込み量*: $\text{H} / (\text{Na} + \text{Cs}) = 30$ (mol 比)

(* $\text{Ar-H}_2\text{O}$ ガス ($\text{H}_2\text{O} : 69.2 \text{ vol}\%$)) による)

ただし, 上記 H_2O 吹き込み量は, 試料と $\text{Ar-H}_2\text{O}$ ガスが十分に混合し反応することを想定。

今回の実験では, 試料に対しガス吹き込みによる混合が十分足りていたため, 試料量を 2 倍程度に増やした場合でも酸化転換反応は効率的に進行したと考えられるが, 本法の実用化に向けてさらに処理量を増大させた場合には, 試料の混合不足が生じて, 上記の H_2O 吹込量では十分な転換率が得られなくなることも予想される。その場合, 吹き込みガス量を増加する対応もあり得るが, ガスの後処理を考慮すると吹き込み量はできるだけ少ない方が望ましい。このため, 今後の処理機器の開発に当たっては, 処理試料の攪拌機能が重要になると考えられる。

(2) CsCl 塩

CsCl 塩の処理における処理温度の影響, H_2O 導入量の影響および酸化ホウ素添加量の影響に関する解析結果を, 実験結果と並べて実線で示す (Fig. 5-1~Fig. 5-3)。

処理温度 750°C の結果では (Fig. 5-1), 酸化物への転換率が 60% 程度, かつ塩ロスは生じないとの実験結果が得られており, ここから試料として投入した Cs の 40% は CsCl として残存していることがわかる。これと解析上の転換率 100% を比較すると, 実際の実験では解析に比べ酸

化転換反応があまり進まないことがわかるが, これは先と同様, 750°C の処理温度では試料 (酸化物相) の粘性が高く, 吹き込みガスによる混合攪拌が不十分となったためと推察される。

次に, 処理温度を 800°C に固定し, H_2O 導入量を増加させた場合 (Fig. 5-2) については, NaCl-2CsCl 共晶塩に比べて, 解析上は少量の H_2O で転換率が 100% へ近づくこととなった。実際には, 少ない H_2O で転換反応が進行する傾向は一致するものの, 実験で到達する転換率は 90% 程度に留まっている。この原因としては, いずれの実験でも塩のロス率が大きいため, CsCl の揮発損失が原因と推測される。今回の解析では, 気相にある $\text{CsCl}(\text{g})$ を理想気体として取り扱ったが, 現状では CsCl の揮発挙動を十分模擬できていないと思われるため, 今後より詳細に検討することが必要である。

(3) 酸化物相への塩溶解について

今回の実験では, NaCl-2CsCl 溶融塩を酸化転換処理することで, 最大 23 mol% の $\text{Na}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}$ を含む酸化物相が生成することがわかった。また, これに対し, NaCl-2CsCl (塩相) と $\text{Na}_2\text{O-Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ (酸化物相) を想定した反応モデルによる解析を実施し, これが実験結果と同様の傾向をもつことを示した。この解析では, 塩相と酸化物相が互いに溶け合わない想定したが, 先に述べたとおり, 現実には酸化物相へ一部の塩化物が溶解することに留意する必要がある。Dunicz らによる $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-NaCl}$ 状態図の研究²¹⁾では, $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 溶融酸化物は, Na_2O 含有率の増加に伴い NaCl を酸化物相へ取り込み, $\text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 3$ (mol 比) の場合に 810°C で最大 16 mol% の NaCl を溶解することが報告されている。塩が酸化物相へ溶解するとした場合, 酸化物相中の NaCl および CsCl の自由エネルギーは以下となる。

$$G_{\{\text{MCl in Oxide}\}} = G_{\{\text{MCl}\}}^0 + RT \ln (\gamma_{\text{MCl}} X_{\text{MCl in Oxide}}) \quad (13)$$

ここで,

$G_{\{\text{MCl in Oxide}\}}$: 酸化物相中の塩化物 ($\text{MCl} : \text{NaCl}, \text{CsCl}$) の自由エネルギー (J/mol)

$G_{\{\text{MCl}\}}^0$: MCl {液相} の自由エネルギー (J/mol)

$X_{\text{MCl in Oxide}}$: 酸化物相中の塩化物モル分率 (mol%)

γ_{MCl} : 酸化物相中の MCl 活量係数

上記のとおり, 酸化物相中の塩化物は溶解に伴い下線分だけ自由エネルギーが小さくなる。反応式 (4) において, 酸化転換される (左辺にある) 塩化物の自由エネルギーが低下するということは, 転換反応が進行し難くなることを示唆する。この傾向は, 酸化転換処理がある程度進行して, 酸化物相中の Na_2O , Cs_2O 含有率が大きくなり, かつ試料に残存する NaCl , CsCl が少なくなった状況で顕著になると考えられる。このため, 今回のような解析手法を用いて, 例えば, 装荷した塩化物から塩素をどこまで完全分離できるかを検討するような場合には, この酸化物相中に溶存する NaCl や CsCl を考慮に加えることが必要になる

と考えられる。

IV. 結 言

乾式再処理より排出される塩廃棄物の処理として、水蒸気と酸化ホウ素を用いてこれを酸化物へ転換する方法について、実験と解析の両面から検討を行った。本研究にて得られた成果を以下に示す。

- 塩廃棄物に酸化ホウ素を添加した上で、加熱しつつ水蒸気を含むガスを吹き込むことで、ホウ酸(H_3BO_3)を混合し加熱する従来法と同様の酸化転換反応が生じることを見出した。
- 既往研究にて転換処理が難しいとされる CsCl を含む塩化物に対し、上記手法の適用性を実験にて確認した。実験では、処理塩(CsCl 単塩, NaCl-2CsCl 共晶塩)、処理温度、処理時間(水蒸気吹き込み時間)、酸化ホウ素量および試料量をパラメータとし、実験結果(酸化物への転換率および塩ロス率)に対するこれらの影響を把握した。実験の結果、従来法に比べ廃棄物量(転換後の生成物量)を抑制しつつ、これを酸化物へ転換できる処理条件を見出した。
- 本処理法による実用規模の機器開発へ、適切な処理条件(処理温度、水分添加量等)を提示することを目的に、今回の実験に基づく酸化転換反応の解析を実施した。検討により得られた処理条件は以下のとおり。

<NaCl-2CsCl 共晶塩 処理条件>

酸化ホウ素添加量: B: (Na+Cs)=11:3(mol 比)

加熱温度: 800°C

H_2O 吹き込み量: H/(Na+Cs)=30(mol 比)

ただし、上記 H_2O 吹き込み量は、試料と Ar- H_2O ガスが十分に混合し反応することを想定しており、今後の機器開発では試料の攪拌機能が重要になると考えられる。

- 上記解析と実験結果が一致しないケースについて原因を考察した。処理温度が800°C以下の場合、試料(酸化物相)の粘性が増加することで、吹き込みガスによる混合攪拌の効果が低下し、酸化転換反応が進み難くなることが推察された。また、今回の解析モデルでは気相を理想気体とみなしたが、処理対象が CsCl 塩の場合には、これの揮発損失を低く見積もる傾向があることがわかった。

本研究を実施する上で、熱力学解析モデルの構築に当たり、京都大学エネルギー科学研究科・エネルギー応用科学専攻の岩瀬正則教授に有益な助言を頂いた。また、熱力学平衡計算の解法に関し、(株)東芝電力システム社の水口浩司博士に有益な助言を頂いた。ここに記し感謝の意を表します。

— 参考文献 —

- 野田 宏, “高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究—フェーズ I—,” 日本原子力学会誌, **43**[9], 856 (2001).
- A. V. Bychkov, et al., “Pyroelectrochemical reprocessing of the spent FBR fuel. V. Testing and demonstration of the $\text{UO}_2 \rightarrow \text{UO}_2$ and $\text{MOX} \rightarrow \text{MOX}$ flow-sheets on the real spent fuel of the BOR-60 reactor,” *Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems, GLOBAL2001*, Paris, France, Sep. 9–13, 2001 (2001).
- R. W. Benedict, et al., “Electrometallurgical treatment of sodium-bonded spent nuclear fuel,” *Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems, GLOBAL2001*, Paris, France, Sep. 9–13, 2001 (2001).
- 天野 治, 他, “酸化物燃料乾式再処理技術の開発(5) MOX 共析電解法による使用済燃料再処理試験,” 日本原子力学会「2001秋の大会」予稿集, 北海道大学, 9/19–9/21, 2001, 第 III 分冊, 809 (2001).
- K. M. Goff, et al., “Simulated first operating campaign for the integral fast reactor fuel cycle demonstration,” *Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems, GLOBAL '93*, Seattle, America, Sep. 12–17, 1993, **2**, 1180 (1993).
- R. W. Benedict, et al., “Small-scale irradiated fuel electrorefining,” *Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems, GLOBAL '93*, Seattle, America, Sep. 12–17, 1993, **2**, 1331 (1993).
- O. V. Skiba, et al., “Technology of pyroelectrochemical reprocessing and production of nuclear fuel,” *Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems, GLOBAL '93*, Seattle, America, Sep. 12–17, 1993, **2**, 1344 (1993).
- A. V. Bychkov, “Pyroelectrochemical reprocessing of irradiated uranium-plutonium oxide fuel for fast reactors,” *Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems, GLOBAL '93*, Seattle, America, Sep. 12–17, 1993, **2**, 1351 (1993).
- 天野 治, 他, “酸化物燃料乾式再処理技術の開発(6) MOX 共析電解効率に影響を与える FP 核種の検討,” 日本原子力学会「2001秋の大会」予稿集, 北海道大学, 9/19–9/21, 2001, 第 III 分冊, 810 (2001).
- 坂村義治, 他, “熔融塩電解による超ウラン元素分離技術の開発—ネオジムの還元反応によるプルトニウム回収効率の低下—, 電力中央研究所報告, T01061, 電力中央研究所 (2001).
- J. P. Ackerman, et al., “Waste form development and characterization in pyrometallurgical treatment of spent fuel,” *Proc. 3rd Top. Meet. DOE Spent Nuclear Fuel Fissile Mater. Manag. 1998*, Charleston, America, Sep. 8–11, 1998, **2**, 699 (1998).
- 千代 亮, 他, “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(4)—塩廃棄物固化体 HIP 製造試験—,” 日本原子力学会「2003秋の大会」予稿集, 静岡大学, 9/24–9/26, 2003, 第 III 分冊, 511 (2003).
- 豊原尚実, 他, “乾式再処理から発生する廃熔融塩の固化技術の開発,” 日本原子力学会和文論文誌, **1**[4], 419 (2002).
- 松原千秋, 他, 乾式再処理における塩廃棄物固化体の開発—最適なソーダライト合成条件の検討—, 電力中央研究所報告, T96057, 電力中央研究所 (1997).
- Y. Ikeda, et al., “Conversion reaction of metal chlorides into oxide with boric acid,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, **32**[11], 1138 (1995).
- H. Kofuji, et al., “Results and evaluation of the Pu tests of

- MOX deposition at RIAR,” *Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems, GLOBAL2005*, Tukuba, Japan, Oct. 9–13, 2005 (2005).
- 17) 小藤博英, 他, “溶融塩電解共析法を用いた乾式再処理技術開発(14) パルス電解試験,” 日本原子力学会「2006春の大会」予稿集, 日本原子力研究開発機構 大洗研究開発センター, 3/24–3/26, 2006, I8, 298 (2006).
 - 18) 佐藤浩司, 他, 高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究フェーズ II 中間報告—燃料サイクルシステム技術検討書—, JNC TN9400 2004–036, 核燃料サイクル開発機構(2004).
 - 19) 佐藤史紀, 他, “水蒸気とホウ酸を用いた塩化物の酸化物への転換 乾式再処理から発生する塩廃棄物の処理への適用,” 日本原子力学会和文論文誌, **3**[3], 307 (2004).
 - 20) M. H. Rowell, *Solute Distribution in the Na₂O–B₂O₃–NaCl System. IV Polyborate Structures and Equilibria*, USNRDL–TR–67–86, U. S. Naval Radiological Defense Laboratory (1967).
 - 21) B. L. Dunicz, et al., “Immiscibility diagrams of molten sodium chloride-sodium polyborates at 810°C and 980°C,” *J. Chem. Eng. Data*, **11**[4], 566 (1966).
 - 22) 日本熱測定学会・熱力学データベース作業グループ, *Thermodynamic data base MALT2*, 科学技術社, 東京 (1992).
 - 23) ACerS–NIST Phase Equilibria for Ceramist Program, *Phase Equilibria Diagrams Version 3.1*, American Ceramic Society, Ohio (2004).
 - 24) 長谷部光弘, “セラミック系熱力学データベースと材料設計,” セラミックス, **37**[7], 502 (2002).
 - 25) J. Yaokawa, et al., “Thermodynamic assessment of the KCl–K₂CO₃–NaCl–Na₂CO₃ system,” *Comput. Coupling Phase Diag. Thermochem.*, **31**, 155 (2007).
 - 26) D. L. Johnson, 他, 材料科学のための熱力学入門 ループ解析による解法, 講談社サイエンティフィク, 講談社, 東京 (1998).
 - 27) H. Yu, et al., “Thermodynamic assessment of the CaO–B₂O₃ System,” *Calphad*, **23**[1], 101 (1999).
 - 28) H. Yu, et al., “Thermodynamic assessment of the lithium-borate system,” *J. Am. Cer. Soc.*, **83**[12], 3082 (2000).
 - 29) C. Wang, et al., “Thermodynamic optimization of the Na₂O–B₂O₃ pseudo-binary system,” *J. Phase Equilibria*, **24**[1], 12 (2003).
 - 30) G. Eriksson, et al., “Chemsage—A computer program for calculation of complex chemical equilibria,” *Metall. Trans. B*, **21B**, 1013 (1990).
 - 31) 作花済夫, ガラスハンドブック, 朝倉書店, 東京 (1975).
 - 32) H. Franz, “Effect of water content on density, refractive index and transformation temperature of alkali borate glasses,” *Mater. Sci. Res.*, **12**, 567 (1978).
 - 33) 大江修造, 設計者のための物性定数推算法, 日刊工業新聞社, 東京 (1985).
 - 34) 藤井敏嗣, “マグマの粘性・密度と上昇速度,” 火山, 第2集, **23**[2], 117 (1978).