ショート・ノート

水蒸気と酸化ホウ素を用いた塩化物の
酸化物への転換乾式再処理から発生する塩廃棄物の
処理への適用佐藤 史紀^{1,*}, 明珍 宗孝¹, 照沼 仁², 新井 修²*Conversion of Alkali Metallic Chloride to Oxide using
Water Vapor and Boron Oxide**Application of Treatment of Molten Salt Waste from
Dry Reprocessing*Fuminori SATO, Munetaka MYOCHIN,
Hitoshi TERUNUMA and Osamu ARAI**KEYWORDS:** dry reprocessing, salt waste, oxide conversion

I. 緒 言

核燃料サイクル開発機構(JNC)では、高速増殖炉(FBR)サイクルの実用化候補概念の構築を目的に、関係機関の参画を得ながら、FBRサイクルの実用化戦略調査研究(FS)を進めている¹⁾。JNCでは、このFSにおける再処理技術の候補として、溶融塩を用いた乾式再処理法に関する研究開発を実施している。

乾式再処理法は、原子炉より発生する使用済燃料をアルカリ金属塩化物の溶融塩(温度: 500~650℃)へ溶解し、この溶融塩を電解してU, Pu等を回収する技術である^{2~8)}。U, Pu等を回収した後の溶融塩は、再び使用済燃料を溶解して再利用されるが、処理を繰り返した溶融塩には核分裂生成物(FP)が蓄積することとなる。FPの中には、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たU-Pu回収量の比)を低下させる、溶融塩自体の融点を上昇させる等、U, Puの電解回収を難しくする性質を持つ元素が含まれることから^{9,10)}、ある程度のFPが蓄積した溶融塩については、使用済み溶融塩として適切に安定化処理される必要がある。この使用済み溶融塩の安定化技術については、現在種々の方法が検討されているが^{11~13)}、その一手法として、溶融塩をガラス固化する方法が報告されている。

Fig. 1 Flow of spent molten salt treatment

豊原らが報告した使用済み溶融塩の処理フローを Fig. 1 に示す¹³⁾。処理フローでは、まずFPを含む溶融塩へNa₃PO₄およびCs₃PO₄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した後、これをNa₃PO₃, AlF₃等と混合しフツリン酸ガラスへ固化する。例として、3価の希土類FPとNa₃PO₄の沈殿反応を(1)式に示す。

ここで、RE: 3 価の希土類 FP

(1)式の沈殿反応では、FPの沈殿に伴い下線部に示すアルカリ金属塩化物が生じ、その分溶融塩が増加する。また処理後の溶融塩には、Na₃PO₄では除去できない¹³⁵Cs, ¹³⁷Cs等のアルカリ金属類FPが残留する。このため、この溶融塩の増加分については、ホウ酸(H₃BO₃)を導入して(2)式に従い酸化物へ転換した後、SiO₂, Al₂O₃等と混合してホウケイ酸ガラスへ固化する。

ここで、M: アルカリ金属

このホウ酸を用いた酸化転換処理については、豊原らや池田らにより基礎試験が報告されている^{13,14)}。池田らは、LiCl, CsCl, CeCl₃等を試料とし、1~3倍 molのホウ酸を混合して1,000℃程度に加熱することで、CsClを除く試料が90%以上酸化物へ転換できることを報告している。またCsClについては、処理温度1000℃では揮発により処理系外へ移行することを指摘している。

豊原らは、実際の乾式再処理に用いられる溶融塩を模擬したNaCl-1.6CsCl混合塩(Na: Cs=1: 1.6 mol比)を用い、同様の実験を行っている。実験では、先に指摘されたCsClの揮発について、導入するホウ酸を増量することで対処しており、最終的に溶融塩の酸化転換に最適なホウ酸導入量として、以下の値を報告している。

¹ 核燃料サイクル開発機構(Japan Nucl. Cycle Develop. Inst.)

² 株式会社(Eng. Develop. Dept., KAKEN Co.)

(2004年 1月13日 受理; 2004年 6月2日 査読通過)

* 著者連絡先: Tel. 029-283-0783, Fax. 029-282-9098,
E-mail: fsato@tokai.jnc.go.jp

$$([\text{H}_3\text{BO}_3 \text{ 導入量}]_{\text{mol}} = [\text{NaCl 量}]_{\text{mol}} + [\text{CsCl 量}]_{\text{mol}} \times 7 \sim 10)$$

このように, CsCl を含む熔融塩を酸化転換する場合に, 化学量論的に必要なホウ酸量に対して, 過剰量を導入する必要があるが, このホウ酸量の増加は転換後の生成物量の増加に直結し, 最終的に発生するガラス固化体を増加させる。このため, 転換後の生成物量を可能な限り抑えることが, ホウ酸を用いる方法の課題であった。

本報では, まずホウ酸を用いた熔融塩の酸化物への転換反応について, 熱力学計算コードを用いた検討を行った。続いて, この検討結果に基づき転換後の生成物量を抑制するべく, 模擬廃熔融塩を用いた基礎試験を実施した。

II. 熱力学計算コードによる検討

熔融塩とホウ酸の化学反応に関して, 熱力学計算コード HSC Chemistry を用い検討を行った¹⁵⁾。HSC Chemistry は, コードに掲載される約15,000種類の化学種のデータベースをもとに, 導入する化学種, 温度および圧力条件から, 熱力学的に最も安定な平衡組成を求めるものである。今回の計算では, NaCl-H₃BO₃ 系および CsCl-H₃BO₃ 系について, おおの検討を行った。

計算条件および結果を Fig. 2 に示す。計算結果に見られるように, 一般にホウ酸は300℃以上に加熱された場合, B₂O₃ と H₂O に分解することが知られている¹⁶⁾。このため熔融塩の酸化物への転換反応は, 実際には熔融塩-B₂O₃-H₂O の混合系で生じていることが推測される。

まず NaCl-H₃BO₃ の混合系については, 温度が300℃を超えた時点で熱力学的には Na-B-O の化合物を生成し, それに伴い HCl が発生することがわかった。これに対し CsCl-H₃BO₃ 混合系については, 温度が約700℃を超えた場合に HCl を発生し, 徐々に Cs-B-O の化合物を形成す

ることがわかった。さらに800℃を超える温度域では, CsCl(g) [気相] が徐々に増加するため, CsCl の揮発が活発化する状況も予測される。

CsCl の揮発を抑制するため, ホウ酸量を増加させる効果については, CsCl : 1.6 mol へ H₃BO₃ : 12.2 mol を導入した場合 (Fig. 2②) と, 2 倍の24.4 mol を導入した場合 (Fig. 2③) を比較することで, ホウ酸量の増加に伴い HCl 発生温度が600℃程度に低下することがわかった。このため, ホウ酸を増加させた場合には, CsCl が揮発する前に酸化物へ転換されることが予想される。

以上の検討から, ホウ酸による熔融塩の酸化転換反応は, 熔融塩-B₂O₃-H₂O の混合系において, (4) 式に従い進行すると考えた。

ここで, M : Na および Cs (アルカリ金属)

(4) 式中の $[x : \text{B}_2\text{O}_3 \text{ 量}]$ については, これを大きくした場合に, CsCl の酸化転換反応がより進行すると考えられる。

化学平衡の考え方から, (4) 式の反応をより促進させる, つまり反応を右辺へ移行させるためには, 次の3つの方策が適当と考えられる。

- (1) 熔融塩-B₂O₃ 混合物へ多量の H₂O を導入する。
- (2) 反応により生成した HCl を積極的に排除する。
- (3) 熔融塩へ導入する B₂O₃ の量を増量する。

以上の検討をもとに, 熔融塩へ B₂O₃ を混合した後に Ar-H₂O 混合ガスを吹込み, 熔融塩を酸化物へ転換する実験を行った。

ホウ酸を用いる従来法では, ホウ酸の分解で生じる H₂O が酸化転換反応に寄与していたため, 反応に関わる H₂O 量に上限があったが, 本法では Ar-H₂O ガスにより H₂O が多量に供給されることとなる。さらに, 反応によ

Fig. 2 Thermodynamic calculation of H₃BO₃-MCl system (M: Alkali Metal)

り生成した HCl についても, Ar ガスの流れにより処理系外へ強制的に排除される。これらの工夫により, 熔融塩の酸化転換に必要な B_2O_3 量を低減し, 転換後の生成物量を抑えることができると考えた。

III. 実 験

実験装置の概要を Fig. 3 に示す。実験に用いる熔融塩は, 乾式再処理法の一つである酸化物電解法⁴⁾に用いる NaCl-2CsCl 共晶塩 (Na : Cs = 1 : 2 mol 比) とした。実験では, 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) を下記比率にて混合した。

$$\text{NaCl} : \text{CsCl} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 2 : 5.5 (\text{mol 比}) \quad (5)$$

$([\text{H}_3\text{BO}_3 \text{ 導入量}]_{\text{mol}} = [\text{NaCl 量}]_{\text{mol}} + [\text{CsCl 量}]_{\text{mol}} \times 5 \text{ に相当})$

この試料をアルミナるつぼ (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, 縦型環状炉にて所定の温度まで加熱した。試料が所定温度に到達後, 純水を装荷した恒温槽内を通過させ所定の湿度分を含んだ Ar-H₂O ガスを, アルミナ管 (ニッカ

トー製 : SSA-H 材) を用いて試料内へ吹き込んだ。

実験では, 試料重量 25 g, Ar-H₂O ガス流量 162 cc/min および H₂O 濃度 69.2 vol% (90℃の飽和水蒸気圧より算出) を固定条件とした。試験パラメータとしては, 試料の処理温度および Ar-H₂O ガス吹込み時間の 2 つを選定した。

IV. 結果および考察

実験結果として, 投入試料のるつぼ外への揮発等によるロス率および実験後の生成物の酸化率を, おおの (6) 式および (7) 式により計算した。

$$\text{ロス率}(\%) = (1 - A/B) \times 100 \quad (6)$$

$$\text{酸化率}(\%) = (A - C)/A \times 100 \quad (7)$$

ここで, A : 実験後の生成物中の Na + Cs 量 (mol)

B : 装荷試料中の NaCl + CsCl 量 (mol)

C : 実験後の生成物中の Cl 量 (mol)

なお, 実験後の生成物には Na₂O, Cs₂O, NaCl, CsCl が混在するため, (7) 式では生成物中の全 Na + Cs 量から Cl 量 (NaCl + CsCl 量) を差引き, Na₂O + Cs₂O 量を算出している。

Fig. 4 に処理温度と酸化率およびロス率との関係を示す。酸化率については, 処理温度を 750℃ → 800℃ → 850℃ と上昇させるにつれて, 約 70% から 80% 程度まで増加する傾向が見られた。また処理温度が 800℃ を越えた場合に, 増加傾向が徐々に弱まることも明らかとなった。ロス率については, 処理温度 750℃ で約 15% となったが, 処理温度の上昇に伴い低下する傾向が見られた。

これらの結果から, 各処理温度でのるつぼ内部の状況を次のように推測した。処理温度 750℃ では試料の酸化物への転換反応が遅く, 吹き込んだ Ar-H₂O ガスに随伴して, 徐々に熔融塩がるつぼ外部へ移行したと考えられる。熔融塩の揮発挙動については, 熱力学計算コードにより 800℃ を境に CsCl(g) [気相] が徐々に発生するとの結果を得ているが, 実験では 800℃ 以下での熔融塩のロス量が多いことから, 単純な揮発によるロスではなく, ミスト (霧) 状態でのるつぼ外へ移行したことによるロスの可能性が予想される。処理温度 800~850℃ では事前の熱力学計算による検討のとおり, 試料の塩化物から酸化物への転換反応が活発に進むことがわかった。

今回の実験では, 試験範囲を処理温度 750~850℃ としているが, 800℃ と 850℃ の条件で酸化率に差が見られないこと, 熱力学計算の結果より処理温度が 850℃ を超えた場合に CsCl の揮発が危惧されることから, 酸化転換処理の処理温度は 800℃ が適切と考えた。

次に, さらに酸化率を向上させることを目的として, Ar-H₂O ガス吹込み時間を増加させた実験を行った。処理時間と酸化率の関係を Fig. 5 に示す。実験では, Ar-H₂O ガスの流通開始から約 2 時間で酸化率が 8 割程度となること, さらに Ar-H₂O ガスを継続して吹き込むことで酸

Fig. 3 Test equipments for oxide conversion

Fig. 4 Temperature dependence of oxidation ratio and loss ratio

Fig. 5 Relation between oxidation ratio and reaction time

Fig. 6 Reaction product of oxide conversion

Fig. 7 XRD analysis of reaction product

化率は徐々に上昇し、6時間処理で酸化率は約95%に達することがわかった。

実験により得た生成物について、外観およびXRD分析結果をFig. 6および7に示す。生成物は無色透明のガラス状であったが、XRD分析より非晶質に起因するブロードなスペクトルと、数箇所のシャープなピークを確認し

た。このうちシャープなピークについては、データ解析の結果、NaClおよびCsClのものと一致しており、試料中に微量残留した未反応の塩化物に起因すると考えられる。

以上の結果から、NaCl-2CsCl共晶塩に対し、 B_2O_3 を混合した後Ar- H_2O ガスを吹き込むことで、酸化物へ転換できることを確認した。今回の実験では、熔融塩中のCs量に対してCs:B=1:5(mol比)となる B_2O_3 を導入しているが、これは既存のホウ酸を用いる方法の必要量Cs:B=1:7~10(mol比)に比較して小さい。このため、転換後に発生する生成物量の低減が見込まれる。これにより、本手法を廃熔融塩の酸化物への転換処理へ適用した場合には、既存の手法を用いた場合に比較して、最終的に発生するガラス固化体の量を低減できる可能性がある。

V. 結 言

使用済燃料の乾式再処理工程より排出されるFPを含む廃熔融塩をガラス固化体として安定化する方法として、熔融塩を酸化物へ転換する手法についての検討を行った。その結果、以下の結論を得た。

(1) 従来法であるホウ酸(H_3BO_3)を用いる手法について、熱力学計算コードによる解析を行った。解析の結果、従来法の処理温度(1000°C)では、ホウ酸は水蒸気(H_2O)と酸化ホウ素(B_2O_3)に分解しており、実際の反応は、熔融塩- B_2O_3 - H_2O の混合系で生じていることが推測された。

(2) 乾式再処理の一手法である酸化物電解法に用いるNaCl-2CsCl共晶塩について、これと B_2O_3 を混合した試料に対しArと H_2O の混合ガスを吹き込むことにより、酸化物へ転換する実験を行った。実験では、試料重量25g、試料組成NaCl:CsCl: B_2O_3 =1:2:5.5(mol比)、処理温度800°C、Ar- H_2O ガス(H_2O :69.2 vol%)流量162 cc/min、処理時間6hとした条件で、酸化率95%を達成した。

— 参考文献 —

- 1) 野田 宏, 可児吉男, “高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究—フェーズI,” 原子力誌, 43[9], 856 (2001).
- 2) A. V. Bychkov, *et al.*, “Pyroelectrochemical reprocessing of the spent FBR fuel, V; Testing and demonstration of the “ $UO_2 \rightarrow UO_2$ ” and “ $MOX \rightarrow MOX$ ” flow-sheets on the real spent fuel of the BOR-60 reactor,” *Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems, GLOBAL 2001*, (2001).
- 3) R. W. Benedict, *et al.*, “Electrometallurgical treatment of sodium-bonded spent nuclear fuel,” *Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems, GLOBAL 2001*, (2001).
- 4) 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,” 原子力学会「2001秋の大会」予稿集, N11, p. 809 (2001).
- 5) 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*, Vol. 2, p. 1180 (1993).
- 6) R. W. Benedict, *et al.*, “Small-scale irradiated fuel electrorefining,” *Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems*,

- GLOBAL '93, Vol. 2, p. 1331 (1993).
- 7) O. V. Skiba, *et al.*, "Technology of pyroelectrochemical reprocessing and production of nuclear fuel," *Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems, GLOBAL '93*, Vol. 2, p. 1344 (1993).
 - 8) A. V. Bychkov, *et al.*, "Pyroelectrochemical reprocessing of irradiated uranium-plutonium oxide fuel for fast reactors," *Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems, GLOBAL '93*, Vol. 2, p. 1351 (1993).
 - 9) 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," 原子力学会「2001秋の大会」予稿集, N11, p. 810 (2001).
 - 10) 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, 電中研報告, T01061, 電力中央研究所, (2001).
 - 11) J. P. Ackerman, *et al.*, "Waste form development and characterization in pyrometallurgical treatment of spent fuel," *Proc. 3rd Topical Meeting DOE Spent Nuclear Fuel Fissile Mater. Manag. 1998*, Vol. 2, p. 699 (1998).
 - 12) 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," 原子力学会「2003秋の大会」予稿集, I26, p. 511 (2003).
 - 13) 豊原尚実, 他, "乾式再処理から発生する廃溶融塩の固化技術の開発," 原子力と文論文誌, 1[4], 419 (2002).
 - 14) Y. Ikeda, *et al.*, "Conversion reaction of metal chlorides into oxide with boric acid," *J. Nucl. Sci. Technol.*, 32[11], 1138 (1995).
 - 15) 有井 忠, セラミックス誌, 37[2], 119 (2002).
 - 16) 水島三一郎, 他, 化学大辞典, 共立出版社, Vol. 8, p. 603 (1997).
-