

塩廃棄物の処理に関する基礎試験

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2001年2月

株式会社 化研

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

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

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

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

2001年2月

塩廃棄物の処理に関する基礎試験

(契約業務報告)

新井 修* 照沼 仁*

要 旨

使用済み核燃料乾式再処理法の一つである溶融塩電解法から発生する塩廃棄物を、ガラス固化処理に適用することを目的とし、塩廃棄物の主成分である塩化物を溶融し水蒸気と反応させ、塩素を塩化水素の形態で分離し、塩化物をガラスへの溶解度の高い酸化物に転換処理する方法について基礎検討を実施した。

試験は蒸気圧発生法の水分発生器より水蒸気を発生し、模擬塩を溶融、酸化処理する処理容器に通気し、塩化物の酸化転換により発生した塩化水素をガス吸収ビンに湿式回収する試験装置を用いた。模擬塩種、処理温度、水分付加量、酸化促進を目的とした酸化ホウ素の添加の有無をパラメータに試験を実施した。

試験中に溶融塩から揮発する塩蒸気が排気系に移行しさらには配管閉塞の原因となり、試験運転に大きな影響を及ぼした。

酸化ホウ素を添加することにより酸化物転換効率は数%より 50%にまで向上し、処理塩から転換生成した酸化物が確認された。酸化ホウ素添加が塩化物の酸化転換に有効であることが確認できた。しかし酸化ホウ素を模擬塩の塩化物量に対し等モルと大量に添加しているため、処理量の低下、廃棄物の増加を招くこととなり最適添加量の検討が今後の課題となる。

本報告書は、㈱化研が核燃料サイクル開発機構の契約により実施した業務成果に関するものである。

機構担当部課室：東海事業所 環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部

*㈱化研 エンジニアリング開発部

FEBRUARY, 2001

The basis examination for the processing of the salt waste

Osamu Arai[※] Hitoshi Terunuma[※]

Abstract

For a purpose of glassification processing of the salt waste generated from the fused salt electrolysis method, one of the nuclear fuel reprocessing methods, a processing method to convert chloride to oxide which has an ability of high solubility to the glass was examined. Chloride, the main ingredient of the salt waste, was fused and reacted with water steam. Then the chlorine was separated as a form of hydrogen chloride.

The examination was proceeded by an equipment consists of the following compositions. Water steam is generated from the moisture gas generator by the vapor pressure method. The steam is passed through the processing container where the imitation salt is fused and oxidized. Hydrogen chloride generated from the oxidation conversion of chloride is recovered in wet process by the gas scrubber. This examination was implemented under different conditions of imitation salt, processing temperature, water addition amount and presence of boron oxide addition for the stimulation of the oxidation.

Volatile salt steam switched over from the fused salt to the exhaust system, and it caused the plumbing blockade. This phenomenon exerted a big influence on the examination running.

By adding boron oxide, percentage of the oxidation conversion increased from a few % to 50%. The oxide generated from processed salt by conversion could be confirmed. It showed that the addition of boron oxide is effective for oxidation conversion of chloride. However, boron oxide was added as the same amount as a commensurate mole of chloride in the imitation salt, and it causes to decline the processing quantity and to increase the amount of the waste evolution. An investigation of the optimal quantity of boron oxide addition will be a next problem to be solved in the future.

This work was performed by KAKEN CO. under contract with Japan Nuclear Cycle Development Agency.
JNC Liaison : Advanced Fuel Recycle Technology Division Wast Management and Fuel Cycle Research Center Tokai Works
※KAKEN CO. Engineering Development Dept.

目次

1.	はじめに	1
2.	試験方法	1
2. 1	試験手順	1
2. 2	試験装置	2
2. 2. 1	水分発生部	2
2. 2. 2	処理部	2
2. 2. 3	ガス捕集部	2
2. 3	試験条件	2
2. 3. 1	模擬塩	3
2. 3. 2	処理温度	3
2. 3. 3	水分付加量	3
2. 3. 4	付加ガス水分濃度	3
2. 4	評価項目	3
2. 4. 1	試料温度モニタリング	3
2. 4. 2	付加水分量	3
2. 4. 3	処理容器内状態観察	4
2. 4. 4	重量評価	4
2. 4. 5	模擬塩の成分含有量分析	4
2. 4. 6	処理塩化学形態分析	4
2. 4. 7	吸収液の分析	4
3.	試験結果	5
3. 1	試験運転状況	5
3. 2	試験後処理容器内観察結果	5
3. 3	処理塩分析評価結果	6
3. 3. 1	重量評価	6
3. 3. 2	塩成分含有量評価	6
3. 3. 3	形態分析評価	6
3. 4	吸収液分析評価	6
4.	考 察	7
5.	おわりに	8

図・表・写真目次

図1	試験装置フロー図	10
図2	処理容器詳細図	11
表1	主用機器一覧	12
表2	試験条件	13
表3	試験運転状況	14
図3	Run No.1溶融塩温度測定結果	15
図4	Run No.2溶融塩温度測定結果	16
図5	Run No.3溶融塩温度測定結果	17
図6	Run No.4溶融塩温度測定結果	18
図7	Run No.5溶融塩温度測定結果	19
図8	Run No.6溶融塩温度測定結果	20
図9	Run No.7溶融塩温度測定結果	21
図10	Run No.8溶融塩温度測定結果	22
図11	Run No.9溶融塩温度測定結果	23
図12	Run No.10溶融塩温度測定結果	24
図13	Run No.11溶融塩温度測定結果	25
図14	Run No.12溶融塩温度測定結果	26
図15	Run No.13溶融塩温度測定結果	27
図16	Run No.14溶融塩温度測定結果	28
図17	Run No.15溶融塩温度測定結果	29
図18	Run No.16溶融塩温度測定結果	30
図19	Run No.17溶融塩温度測定結果	31
図20	Run No.18溶融塩温度測定結果	32
図21	Run No.1通気ガス水分濃度および水分付加量の経時変化	33
図22	Run No.2通気ガス水分濃度および水分付加量の経時変化	34
表4	水分付加ガス濃度測定結果	35
図23	各 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 状態図	36
表5	処理容器内状態観察結果	38
表6	処理塩重量評価	39
表7	処理塩成分含有量分析結果	40
表8	X線回折結果	44
図24	Run No.1処理塩X線回折スペクトル	45
図25	Run No.2処理塩X線回折スペクトル	46
図26	Run No.7処理塩X線回折スペクトル	47
図27	Run No.8処理塩X線回折スペクトル	48
図28	Run No.9処理塩X線回折スペクトル	49
図29	Run No.11処理塩X線回折スペクトル	50
図30	Run No.12処理塩X線回折スペクトル	51
図31	Run No.13処理塩X線回折スペクトル	52
図32	Run No.14処理塩X線回折スペクトル	53
図33	Run No.15処理塩X線回折スペクトル	54
図34	Run No.16処理塩X線回折スペクトル	55

図35	Run No.17処理塩X線回折スペクトル	56
図36	Run No.18処理塩X線回折スペクトル	57
表9	吸収液分析結果	58
表10	塩化物からの酸化物転換率	59
表11	理論揮発塩発生量計算および処理後装荷塩減少量比較	60
写真1	試験装置	61
写真2	水分発生部	61
写真3	溶融部、ガス捕集部	62
写真4	Run No.1処理容器内状態(上部)	62
写真5	Run No.1るつぼ状態	63
写真6	Run No.1処理塩状態	63
写真7	Run No.2処理容器内状態(上部)	64
写真8	Run No.2処理容器内状態(フランジふた)	64
写真9	Run No.2処理塩状態	65
写真10	Run No.3処理容器内状態(上部)	65
写真11	Run No.3るつぼ設置治具溶融塩噴出痕跡	66
写真12	Run No.3るつぼ、処理塩状態	66
写真13	Run No.4処理容器内状態(上部)	67
写真14	Run No.4処理容器内状態(フランジふた)	67
写真15	Run No.4るつぼ、処理塩状態	68
写真16	Run No.5処理容器内状態(上部)	68
写真17	Run No.5処理容器内状態(フランジふた)	69
写真18	Run No.5るつぼ、処理塩状態	69
写真19	Run No.6吸収ビン配管処理塩堆積状態	70
写真20	Run No.6処理容器内状態(上部)	70
写真21	Run No.6処理容器内状態(フランジふた)	71
写真22	Run No.6るつぼ設置治具溶融塩噴出痕跡	71
写真23	Run No.6るつぼ、処理塩状態	72
写真24	Run No.7処理容器内状態(上部)	72
写真25	Run No.7処理容器内状態(フランジふた)	73
写真26	Run No.7るつぼ状態	73
写真27	Run No.7処理塩状態	74
写真28	Run No.8処理容器内状態(上部)	74
写真29	Run No.8処理容器内状態(フランジふた)	75
写真30	Run No.8るつぼ状態	75
写真31	Run No.8処理塩状態	76
写真32	Run No.9処理容器内状態(上部)	76
写真33	Run No.9処理容器内状態(フランジふた)	77
写真34	Run No.9るつぼ状態	77
写真35	Run No.9処理塩状態	78
写真36	Run No.11処理容器内状態(上部)	78
写真37	Run No.11処理容器内状態(フランジふた)	79
写真38	Run No.11るつぼ状態	79
写真39	Run No.11処理塩状態	80

写真40	Run No.12処理容器内状態(上部)	80
写真41	Run No.12処理容器内状態(フランジふた)	81
写真42	Run No.12るつぼ状態	81
写真43	Run No.12処理塩状態	82
写真44	Run No.13処理容器内状態(上部)	82
写真45	Run No.13処理容器内状態(フランジふた)	83
写真46	Run No.13るつぼ状態	83
写真47	Run No.13処理塩状態	84
写真48	Run No.14処理容器内状態(上部)	84
写真49	Run No.14処理容器内状態(フランジふた)	85
写真50	Run No.14るつぼ状態	85
写真51	Run No.14処理塩状態	86
写真52	Run No.15処理容器内状態(上部)	86
写真53	Run No.15処理容器内状態(フランジふた)	87
写真54	Run No.15るつぼ状態	87
写真55	Run No.15処理塩状態1	88
写真56	Run No.15処理塩状態2	88
写真57	Run No.16処理容器内状態(上部)	89
写真58	Run No.16処理容器内状態(フランジふた)	89
写真59	Run No.16るつぼ状態	90
写真60	Run No.16処理塩状態	90
写真61	Run No.16吸収液状態	91
写真62	Run No.17処理容器内状態(上部)	91
写真63	Run No.17処理容器内状態(フランジふた)	92
写真64	Run No.17るつぼ状態	92
写真65	Run No.17処理塩状態	93
写真66	Run No.18処理容器内状態(上部)	93
写真67	Run No.18処理容器内状態(フランジふた)	94
写真68	Run No.18るつぼ状態	94
写真69	Run No.18処理塩状態	95

1. はじめに

使用済核燃料乾式再処理法の一つである溶融塩電解法は湿式法と比較し水、溶剤を用いないため、燃料を照射後すぐ再処理できる、再処理プロセスが単純である、処理装置が小規模ですむ等の利点がある。

溶融塩電解法は使用済燃料を塩化物溶融塩中で電解し、陰極にウラン、プルトニウムを還元回収する手法である。

溶融塩電解法で用いられる塩化物は最終的には高レベル放射性廃棄物としガラス固化法により処理することが考えられている。しかし塩化物はガラスへの溶解度が低く直接ガラスに混入させるのは不適切である。

現在、この点を解消するため従来のガラス固化に変わるハライドガラス(ハロゲン化物のガラス)、ゼオライト固化体、ソーダライト固化体についての検討、報告がされている。一方では、従来のガラス固化の前処理として、塩化物をガラスへの溶解度の高い酸化物に転換する手法も検討、報告されている。

本件ではガラス固化の前処理として、塩化物溶融塩に水蒸気を反応させ酸化物へ転換する手法について基礎検討を行った。

2. 試験方法

2. 1 試験手順

溶融塩電解プロセスにより発生する塩廃棄物を模擬した塩化物を溶融し水蒸気と反応させ、塩素を塩化水素の形態で分離し、塩化物を酸化物へと転換処理することを目的に試験を実施した。

- ① 模擬塩成分である各塩化物、アルミナるつぼを 110°Cにて 2 時間乾燥後、デシケーター内で放冷した。
- ② 設定量の塩化物を秤量分取、アルミナるつぼ空重量を測定、分取した塩化物をアルミナるつぼに装荷した。処理温度(溶融温度)が融点以下の塩化物を含む条件では模擬塩を乳鉢で粉碎後装荷した。
- ③ るつぼ内にガス通気のできるインコネル製処理容器に模擬塩装荷るつぼを設置した。発生ガス吸収のため純水装荷ガス吸収ピンを 2 段、水酸化ナトリウム(NaOH)溶液装荷吸収ピン 1 段を順に直列に処理容器ガス出口配管に設置した。
- ④ アルゴン(Ar)ガスをマスフローコントローラにより 12.5NmL/min にて処理容器に通気した。処理容器は縦型管状炉にて処理温度まで加熱した。
- ⑤ 模擬塩が設定温度に到達したのを確認後、処理容器を密閉した。Ar ガスを水分発生器に 50NmL/min にて通気し設定温度の安定発生を待機(約 30 分)した。

- ⑥ 濕度安定発生を確認後、処理容器内模擬塩に水分付加 Ar ガスを通気し試験を開始した。
- ⑦ 設定時間、設定量の水分付加後、Ar ガス流路を水分発生器バイパスラインに切替、水分付加を停止した。処理容器は Ar ガス通気下にて加熱を停止し放冷した。
- ⑧ 放冷後 Ar ガス通気を停止し処理容器を密閉。出口ガスを通気した吸収液を回収した。
- ⑨ Ar 雰囲気グローブボックス内にて処理容器を解体。処理容器内状況を観察。処理後模擬塩を回収した。
- ⑩ 吸収液、処理後模擬塩について各種分析評価を実施した。

2. 2 試験装置

図 1 に試験装置フロー図を、図 2 に処理容器詳細図を、表 1 に試験装置を構成する主要機器の一覧表を、写真 1～3 に試験装置外観を示す。

2. 2. 1 水分発生部

マントルヒータ恒温下の純水装荷丸底フラスコに Ar ガスをマスフローコントローラ流量制御下にて通気し水分飽和ガスを発生させた。

<例:水分発生条件>

水分発生温度 80°C、80°C飽和蒸気圧は 355.29mmHg

80°C飽和蒸気水分濃度は

$355.29(\text{mmHg}) / 760(\text{mmHg}) \times 100$

$$=46.7(\text{vol}\%)$$

2. 2. 2 処理部

模擬塩装荷るつぼを設置するインコネル製の処理容器にガス入口、出口配管を設置し、入口配管は容器内で延長しるつぼ内の溶融塩に通気する構造とした。また溶融塩の温度を測定する熱電対を設置した。処理容器加熱には 1200°C昇温可能な縦型管状炉を用いた。

2. 2. 3 ガス捕集部

純水を装荷したガス吸収ビン 2 段と、NaOH 溶液を装荷したガス吸収ビン 1 段を順に直列に配列し処理容器出口配管に接続し、塩化物の酸化物転換により発生する塩化水素(HCl)を捕集した。

2. 3 試験条件

模擬塩の種類、処理温度、水分付加量、付加ガス水分濃度をパラメータ条件とした。試験条件は先行試験(Run No.1, 2)結果をもとに随時条件決定した。

表 2 に最終的に決定した試験条件を示す。

2. 3. 1 模擬塩

模擬塩は塩化リチウム(LiCl)-塩化カリウム(KCl)系、および塩化ナトリウム(NaCl)-塩化カリウム(KCl)-塩化セシウム(CsCl)系の2種と、各模擬塩に酸化ホウ素(B₂O₃)を添加した計4種とした。各塩成分の混合比は以下に示す比率とした。模擬塩装荷量は先行試験 Run No.1 は 50g とし試験結果をもとに以後試験の装荷量を決定した。

<模擬塩>

- ①LiCl-KCl モル比 59:41
- ②NaCl-KCl-CsCl モル比 1:1:1
- ③LiCl-KCl-B₂O₃ モル比 59:41:100
- ④NaCl-KCl-CsCl-B₂O₃ モル比 1:1:1:3

<模擬塩成分試薬>

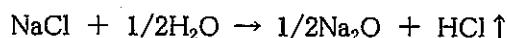
- LiCl 鹿特級試薬 純度>99.0% 関東化学製
- NaCl 特級試薬 純度>99.5% 関東化学製
- KCl 特級試薬 純度>99.5% 関東化学製
- CsCl 特級試薬 純度>99.0% 和光純薬製

2. 3. 2 処理温度

先行試験条件とし、1000°Cにて試験を行い結果をもとに随時条件決定した。

2. 3. 3 水分付加量

先行試験条件とし、下式の反応により模擬塩が酸化物に転換する理論当量の水分を付加する条件(1倍当量条件)を行い結果をもとに随時条件決定した。



2. 3. 4 付加ガス水分濃度

先行試験条件とし、60°Cの水分飽和蒸気 19.7 vol% H₂O にて試験を実施し、結果をもとに随時条件決定した。

2. 4 評価項目

2. 4. 1 試料温度のモニタリング

試験中の溶融塩温度を熱電対によりモニタリングした。

2. 4. 2 付加水分量

水蒸気ガスの相対湿度を温湿度センサによりモニタリングし単位時間あたりの付加水分量、各試験での総付加水分量を求めた。

高温高湿度のため温湿度センサによる測定が不可能な条件は事前に設定条件による模擬運転

を行い、水分吸収剤に塩化カルシウムを用いた重量法により水分濃度を測定した。

<測定機器>

温湿度計 THR-VM 神栄製

2.4.3 処理容器内状況観察

試験後の処理容器内状況、および処理塩を観察し写真に記録した。

2.4.4 重量評価

試験前後の模擬塩重量変化を測定した。

2.4.5 模擬塩の成分含有量分析

処理塩を水に溶解し固液分離し、液相のリチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、セシウム(Cs)、塩素(Cl)濃度を測定し、処理前後の水溶性成分含有量の変化を確認した。固相(不溶解性分)は乾燥後重量測定を行った。

Li、Na、K はプラズマ発光分光法により、Cs は原子吸光光度法により、Cl はイオンクロマトグラフィーにより測定した。

<測定機器>

プラズマ発光分光分析装置 OPTIMA2000 パーキンエルマー製

原子吸光光度計 G-6000 日立製

イオンクロマトグラフ IC7000 横河製

2.4.6 処理塩化学形態分析

処理塩を X 線回折装置により測定しその主要形態の確認を行った。なお転換生成した酸化物は潮解性であり分解しやすいため、不活性(Ar)雰囲気グローブボックス内で試料調製を行い真空ホルダに試料を装填し測定した。

<測定機器>

X 線回折装置 RADSYSTEM 理学製

2.4.7 吸収液の分析

処理容器出口ガスを 2 段通気した吸収液(純水)の酸濃度を pH 計、または中和滴定法により測定し発生した HCl ガス量を求め塩化物の酸化転換率を求めた。

Li、Na、K、Cs、Cl 濃度も「模擬塩の成分含有量分析」と同様の方法により測定した。

<測定機器>

pH 計 pH METER F-14 堀場製

自動滴定装置 COMTIT-101 平沼製

3. 試験結果

3.1 試験運転状況

表 3 に総合的な試験運転状況を示す。

図 3～20 に試験中の溶融塩温度測定結果を示す。

図 21、22 に Run No.1、2 の通気ガス水分濃度および水分付加量の経時変化(温湿度センサ測定)を、表 4 に高温高湿度水分発生条件(Run No.3～5、7～18)での水分付加ガス濃度測定結果(CaCl_2 吸収重量測定)を示す。

Run No.3～5、10、15、18 は試験中に処理容器への通気が不可能となり、予定時間の試験が実施できなかった。他の試験においては設定条件に則した良好な安定運転が実施できた。

図 23 に各 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cs_2O と B_2O_3 混合系での状態図¹⁾²⁾を示す。

B_2O_3 を添加した条件である Run No.15においても試験途中に通気が不可能となった。この原因として LiCl より酸化生成する Li_2O と B_2O_3 が融点の高い化合物を形成することより、この化合物がるつぼ内で固化し入口配管(通気配管)の閉塞を起こしたものと思われた。このため以後試験(Run No.16～18)の処理温度は、各生成酸化物と B_2O_3 の状態図(図 23 参照)を参考に、転換生成する酸化物と B_2O_3 より生成する高融点化合物が液体で存在することを考慮し処理温度を決定した。

3.2 試験後処理容器内観察結果

写真 4～69 に各試験の処理容器内状況を示す。表 5 に処理容器内状態観察結果を示す。

試験後のるつぼ内に残留した塩の状態は B_2O_3 無添加条件では均質な白色固化体であった。 B_2O_3 添加条件ではるつぼ内残留塩が 2 層に分離しており、上部が未反応の塩化物、下部が転換生成した酸化物を含む B_2O_3 と思われた。また一部の試験ではるつぼ内残留塩が黄色、青色、緑色に着色しているのが確認されたが、これは処理容器材料のインコネル成分が腐食により混入したものと推測した。

各試験共にるつぼ外の処理容器内上部に塩が析出付着していた。これは溶融した塩が蒸気となり揮発し、処理容器上部の未加熱部で凝縮し塩が析出したものと推測した。この揮発塩は処理温度の高い条件、試験時間の長い条件において多く発生していた。また Ar ガスのみを通気し水分を付加しないプランク条件(Run No.6)では処理容器出口に設置した吸収ビンに揮発塩粉体が流入しており、従って水分付加条件においても揮発塩の処理容器からの流出はあると判断できた。

Run No.3～5、10、16、18 において試験中に通気不可能になった原因是揮発塩が出口配管に堆積し閉塞したためであった。Run No.3～5、10 は出口配管の閉塞により系内の内圧が上昇し水分発生器の栓が外れ溶融塩の通気配管(入口配管)への逆流が起きた。

3.3 処理塩分析評価結果

3.3.1 重量評価

表 6 に処理塩重量評価結果を示す。

3.2 項「試験後処理容器内観察結果」にも示すように処理温度の高い条件、試験時間の長い条件では揮発塩発生量が多く、るつぼ内に残留する塩は著しく減少していた。

3.3.2 塩成分含有量評価

表 7 に処理塩成分含有量測定結果を示す。

B_2O_3 無添加条件において、処理前後で塩成分含有量に顕著な変化は見られず、処理塩含有量評価からは塩化物の酸化物転換に伴う Cl 含有量の減少は確認できなかった。

一方 B_2O_3 添加条件においては処理後 Cl 含有量の減少が確認され、塩化物の酸化物転換反応に起因すると判断できるデータが取得できた。

3.3.3 形態分析評価

表 8 に X 線回折結果を、図 24～36 に X 線回折スペクトルを示す。

試験中に配管閉塞が起こり溶融塩が逆流し試験中止となった条件(Run No.3～5)は処理塩回収量が微量であるため形態分析には至らなかった。また配管閉塞の原因確認試験となる水分未付加条件(Run No.6)についても形態分析は実施しなかった。

B_2O_3 無添加条件における処理塩の主成分は塩化物であり酸化物は検出されなかった。形態分析からも塩化物からの酸化物転換率は低いと推測された。

B_2O_3 添加条件の一部においては塩化物から転換生成した酸化物である $Li_2B_4O_7$ が同定され、 CsO_2 と思われる回折線が検出された。

3.4 吸収液分析評価

表 9 に吸収液分析結果を、表 10 に塩化物からの酸化物転換率を示す。

B_2O_3 添加条件においては塩化物の酸化物転換反応に由来する HCl 発生量は少なく吸収液を中和滴定法で測定するのは困難であった。このため pH より HCl 発生量を求めた。LiCl-KCl 系模擬塩において、HCl 発生量が最も多い条件は Run No.9 であったが酸化物転換率は 2.6%程度と低い値を示した。

B_2O_3 添加条件においては全ての条件において酸化物転換率が 30%以上に向上し、最高値を示した条件は Run No.18 で 51.6%であった。Run No.16, 17 より水分付加量の増加による酸化物転換率の向上、Run No.15, 18 より処理温度の上昇による酸化物転換率の向上が確認された。

吸収液からは HCl に由来しない Cl と Li、K あるいは Na、K、Cs が検出されており揮発塩が吸収ビンに流入したものと考えられた。また一部の試験(Run No.15～18)においては吸収液が緑色に着色していた。分析より処理容器材料のインコネル成分 Ni、Fe、Cr が検出され、腐食により流出混入したものと判断された。

4. 考 察

B_2O_3 無添加条件において、塩化物からの酸化物転換反応が確認できたのは、酸化物転換に伴う HCl ガスの発生のみであり、処理塩の Cl 含有量の減少は確認できず、X 線回折においても生成酸化物は検出できなかった。

HCl 発生量からの酸化物転換率は LiCl-KCl 模擬塩において最大でも 2.6%程度であり、より高い酸化物転換性能が望まれた。

酸化物転換率を向上させるには水分の大量付加、高温度での処理が考えられた。しかし通気流量の増加、処理時間の長期化、および温度上昇に伴う塩の平衡蒸気圧の上昇を招き、揮発塩が大量に発生しつぼ外、処理容器外へ流出し、さらには配管閉塞を起こし容易に予定条件の水分付加運転が実施できなかった。

表 11 に理論揮発塩発生量および処理後装荷塩減少量比較を示す。理論揮発塩発生量計算例を以下に示す。

<例:Run No.1 理論揮発塩発生量計算>

試験通気量は、通気流量 $6.03E-2NL/min$ 、通気時間 $690min$ より

$$6.03E-2(NL/min) \times 690(min) \\ = 5.79E+1(NL)$$

LiCl の揮発ガス濃度は、処理温度($1000^{\circ}C$)の飽和蒸気圧 $1.29E+1(mmHg)$ より

$$1.29E+1(mmHg)/760(mmHg) \times 100 \\ = 1.70E+0(vol\%) \\ 1.70E+0(vol\%)/100/22.4(NL/mol) \\ = 7.58E-4(mol/NL) \\ 7.58E-4 \times 42.39(g/mol-LiCl) \\ = 3.21E-2(g/NL)$$

LiCl の揮発量は

$$3.21E-2(g/NL) \times 5.79E+1(NL) \\ = 1.86E+0(g)$$

KCl の揮発ガス濃度は、処理温度($1000^{\circ}C$)の飽和蒸気圧 $1.01E+1(mmHg)$ より

$$1.01E+1(mmHg)/760(mmHg) \times 100 \\ = 1.33E+0(vol\%) \\ 1.33E+0(vol\%)/100/22.4(NL/mol) \\ = 5.93E-4(mol/NL) \\ 5.93E-4 \times 74.55(g/mol-KCl) \\ = 4.42E-2(g/NL)$$

KCl の揮発量は

$$4.42E-2(g/NL) \times 5.79E+1(NL)$$
$$=2.56E+0(g)$$

よって LiCl、KCl 総揮発量は

$$1.86E-0(g) + 2.56E-0(g)$$
$$=4.42(g)$$

各試験条件での揮発塩量の理論値と実際の処理後装荷塩減少量を比較すると、実試験では理論値よりも処理塩減少量がはるかに大きな値を示した。

通気による溶融塩噴出の痕跡が見られず良好な試験運転のできた Run No.2、7~12においても同様の傾向であったことからも、溶融塩がミストの形態であるつぼより拡散し損失を招いたと思われた。あるいは成分混合系の塩の融点が、構成成分単独の融点より低下することからも、混合系の溶融塩の平衡蒸気圧は単独溶融塩より上昇すると推測された。

B₂O₃ 添加条件においては HCl 発生量からの酸化物転換率は 30%以上を示しており、処理塩の成分含有量評価からも Cl 含有量の減少が確認され、X 線回折による形態分析からも転換生成した酸化物が確認された。B₂O₃ 添加は酸化転換率の向上に有効であることが確認できた。

今回の試験においては B₂O₃ は模擬塩の塩化物量に対し等モルと大量に添加しており、実機適用時を考えると 1 パッチあたりの処理量が少なく、廃棄物が増加することとなる。

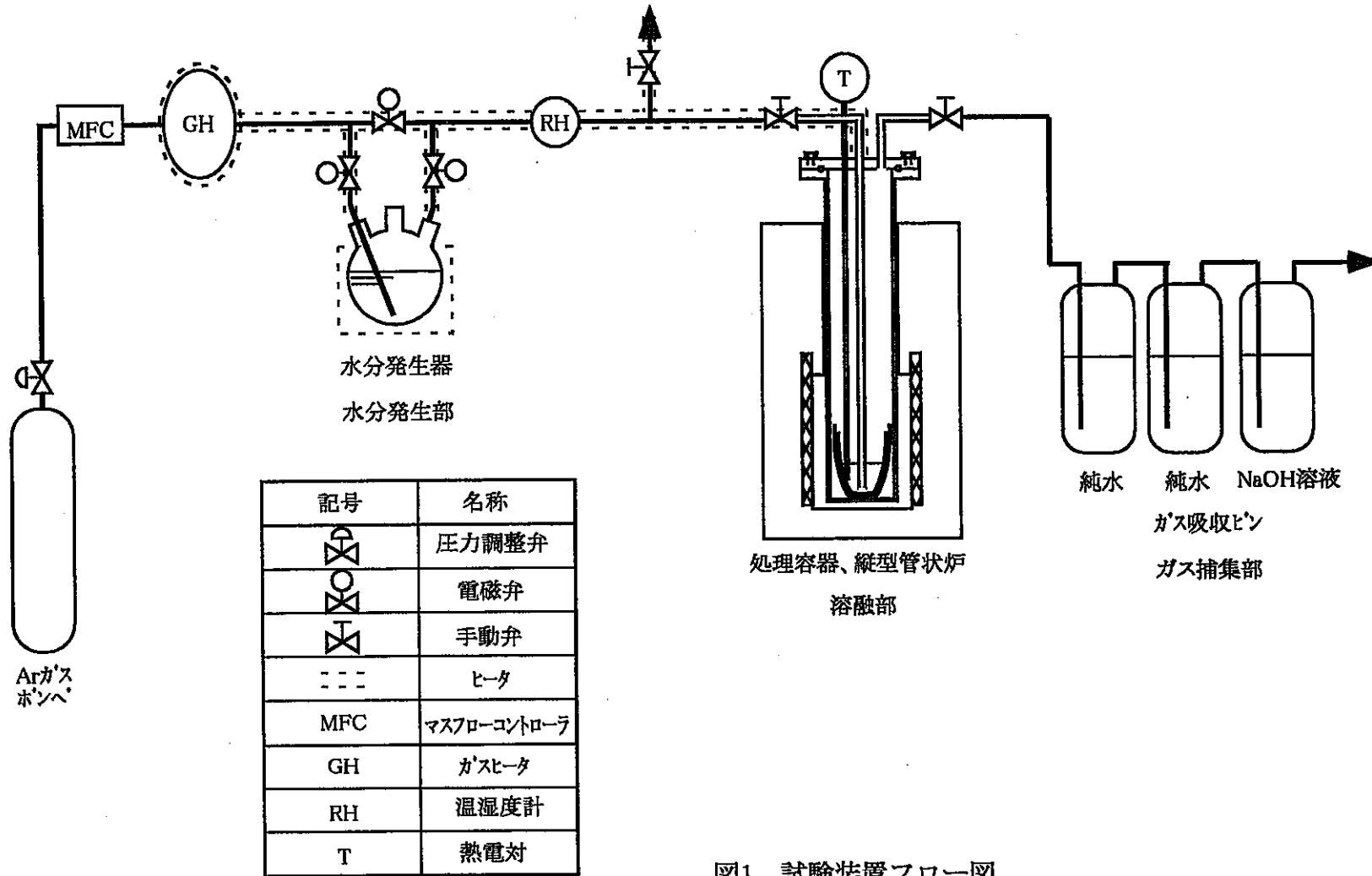
今後は B₂O₃ 添加量を減少した最適条件の検討が必要となる。

5. おわりに

溶融塩電解プロセスより発生する塩廃棄物をガラス固化法にて処理することを目的に、塩化物を溶融し水蒸気と反応させ塩素を塩化水素の形態で分離し塩化物を酸化物に転換処理する手法にて試験検討を実施した。

- ① 溶融状態の塩化物より塩蒸気が揮発し、低温部位に凝縮析出する現象が見られた。この揮発塩は排気系への移行が確認されており、配管閉塞の原因となった。
- ② 挥発塩発生量は模擬塩成分の平衡蒸気圧より算出した理論値より多く発生しており、溶融塩がミスト形態で拡散している。混合系の溶融塩は、その構成塩単独での平衡蒸気圧より上昇すると推測された。
- ③ B₂O₃ 未添加条件では塩化物の酸化転換反応により発生する HCl 量が少なく、また処理塩から酸化物が確認できず酸化物転換率は低い値を示した。
- ④ B₂O₃ を模擬塩に添加し処理することにより酸化物転換率が向上し、処理塩から酸化物が確認できた。酸化物転換率は最大で 51.6%を示した。

- ⑤ 本試験で B_2O_3 添加量は模擬塩の塩化物量に対し等モルとしたがこの条件では 1 バッチあたりの処理量が少なくなり、廃棄物の増加にもつながる。
 B_2O_3 添加量を少なくした最適条件の検討が必要となる。



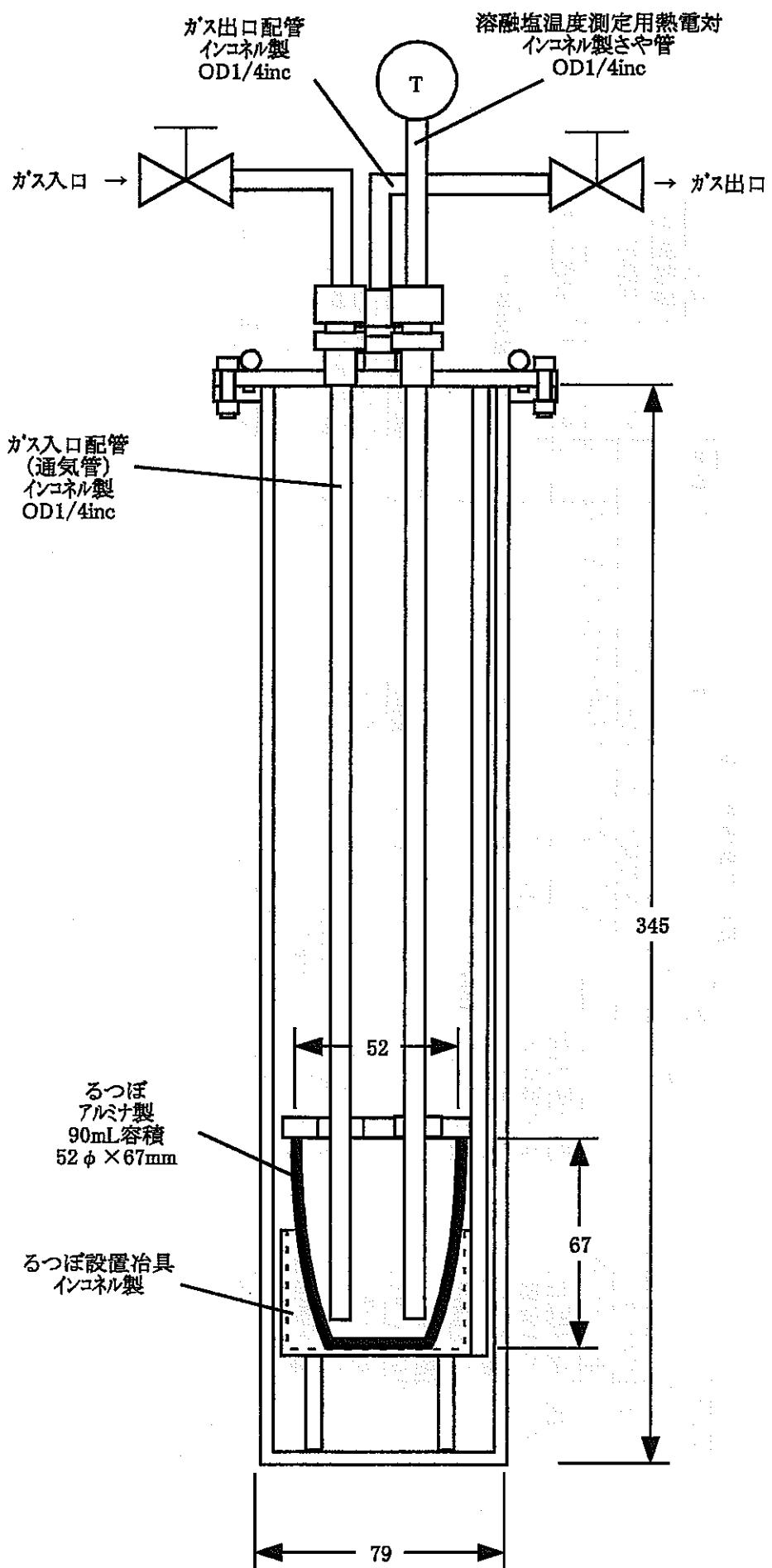


図2 処理容器詳細図

表1 主要機器一覧

No.	使用部位	品名	メーカー・型式	仕様	数量	備考
1	スイープガス供給部	マスフローコントローラ ガスヒータ	リンテック製 MC-100B SUS304 1/4inc×2m コイル	Ar 250SCCM	1	スイープガス流量調整用 スイープガス予加熱用
3	水分発生部	水分発生器		パイレックスガラス 3L丸底フラスコ、マントルヒータ	1	
4	発生部	温湿度計	神栄製 THR-VM		1	水分付加ガス湿度モニター用
5	溶融部	処理容器	設計製作品	インコネル	1	
6		縦型管状炉	設計製作品	最高温度1200°C、常用温度1000°C	1	処理容器加熱用
7		温度調節器	理化工業製 CB900		1	
8		熱電対	サーモテックス製	1/4inc φ × 400mm	1	
9	ガス捕集部	ガス洗浄ビン		パイレックスガラス 250mL	2	純水装荷用
10		ガス洗浄ビン		パイレックスガラス 500mL	1	NaOH溶液装荷用
11	その他	リボンヒータ	テラオカ製 C型	100W	4	配管保温加熱用
12		温度調節器	オムロン製 E5CW-Q1KJ		5	
13		熱電対	オムロン製 E52-CA型	1 φ × 200mm	5	
14		データ収集システム	キーエンス製 NR-250	PCカード型	1	溶融塩温度モニター用

表2 試験条件

Run No.	模擬塩 ^{*1}	塩装荷量 (g)	処理温度 (°C)	水分付加量 ^{*2} (当量 vs. 塩化物)	水分発生 温度 (°C)	通気流量		試験時間 (min)
						(NL/min)	(L/min at処理温度)	
1	①	50	1000	1	60	0.062	0.290	960
2	②	20	1000	1	60	0.062	0.290	220
3	①	20	1000	10	100	0.515	2.404	90
4	①	20	1000	10	90	0.162	0.757	360
5	①	20	1000	10	80	0.094	0.438	930
6	①	20	1000	0	-	0.094	0.438	930
7	①	20	800	10	80	0.094	0.369	930
8	①	20	800	20	90	0.162	0.638	720
9	①	20	900	10	80	0.094	0.403	930
10	①	20	900	20	90	0.162	0.697	720
11	①	20	800	10	100	0.515	2.026	90
12	②	20	700	10	90	0.162	0.579	200
13	②	20	800	10	90	0.162	0.638	200
14	②	20	850	10	90	0.162	0.668	200
15	③	20	800	10	90	0.162	0.638	200
16	④	20	880	10	90	0.141	0.597	145
17	④	20	880	20	90	0.141	0.597	290
18	③	20	930	10	80	0.090	0.398	445

注) *1: 模擬塩 ①LiCl-KCl系 ②NaCl-KCl-CsCl系 ③LiCl-KCl-B₂O₃系 ④NaCl-KCl-CsCl-B₂O₃系

*2: 水分付加量 下式の反応において塩化物に対する水の理論当量を1倍当量とする

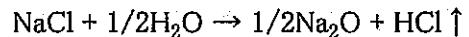


表3 試験運転状況

Run No.	模擬塩 ^{*1}	処理温度 (°C)	水分付加量 ^{*2} (当量 vs. 塩化物)	平均水分付加濃度 (vol%)	平均通気流量 (L/min at 処理温度)	通気時間 (min)	備考
1	①	1000	1.0	17.2	0.281	960	
2	②	1000	0.9	18.7	0.287	220	
3	①	1000	1.2	90.3	2.405	10	中止90min通気予定
4	①	1000	0.9	64.6	0.659	40	中止360min通気予定
5	①	1000	0.9	44.6	0.421	90	中止930min通気予定
6	①	1000	0.0	0.0	0.438	930	
7	①	800	9.3	44.6	0.355	930	
8	①	800	16.3	64.6	0.555	720	
9	①	900	9.3	44.6	0.388	930	
10	①	900	8.1	64.6	0.607	360	中止720min通気予定
11	①	800	10.4	90.3	2.027	90	
12	②	700	8.2	64.6	0.503	200	
13	②	800	8.2	64.6	0.555	200	
14	②	850	8.2	64.6	0.581	200	
15	③	800	6.2	64.6	0.555	122	中止200min通気予定
16	④	880	10.0	64.6	0.597	145	
17	④	880	21.8	64.6	0.597	315	
18	③	930	3.3	44.6	0.398	148	中止445min通気予定

注) *1: 模擬塩 ①LiCl-KCl系 ②NaCl-KCl-CsCl系 ③LiCl-KCl-B₂O₃系 ④NaCl-KCl-CsCl-B₂O₃系

*2: 水分付加量 下式の反応において塩化物に対する水の理論当量を1倍当量とする



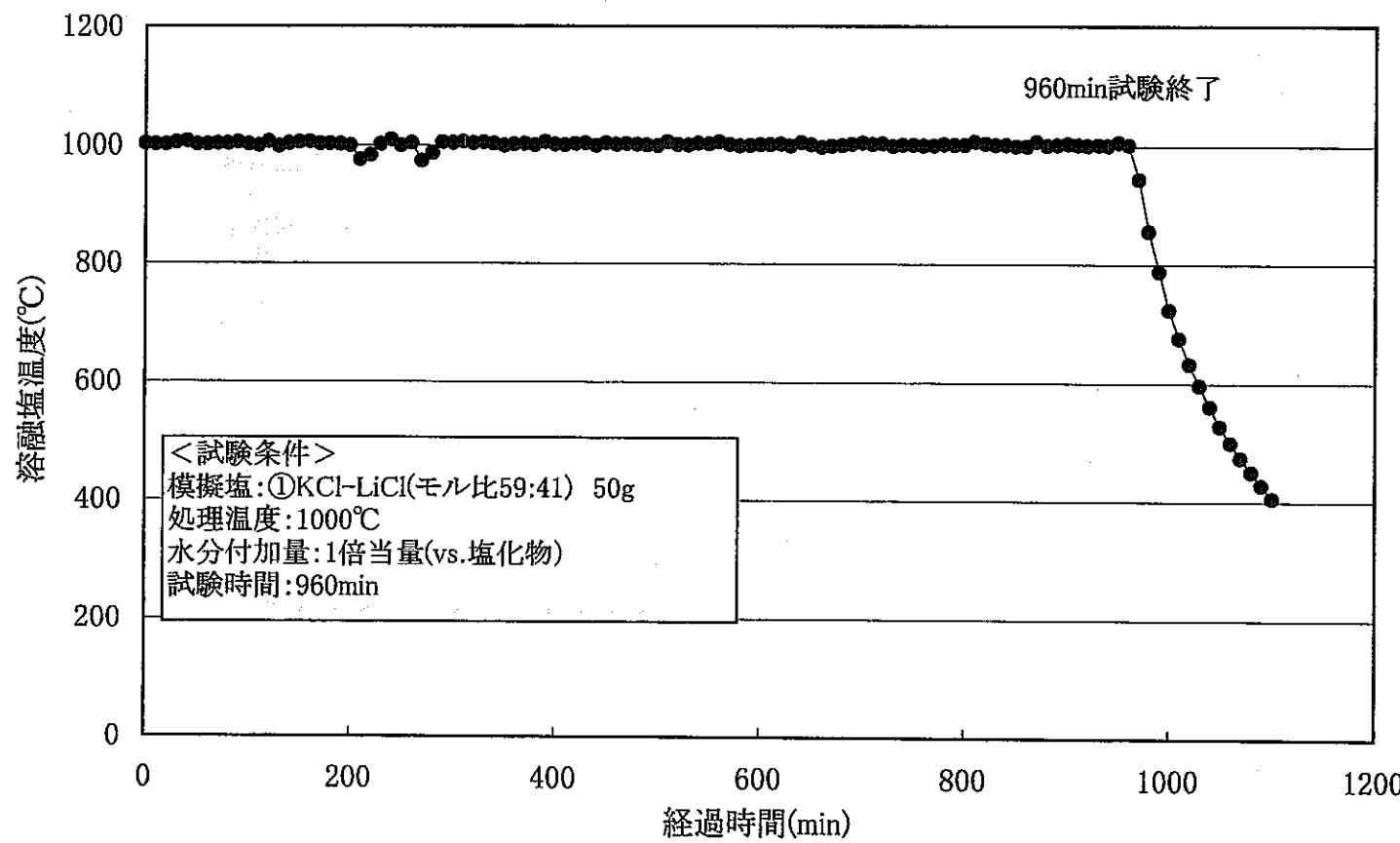


図3 Run No.1 溶融塩温度測定結果

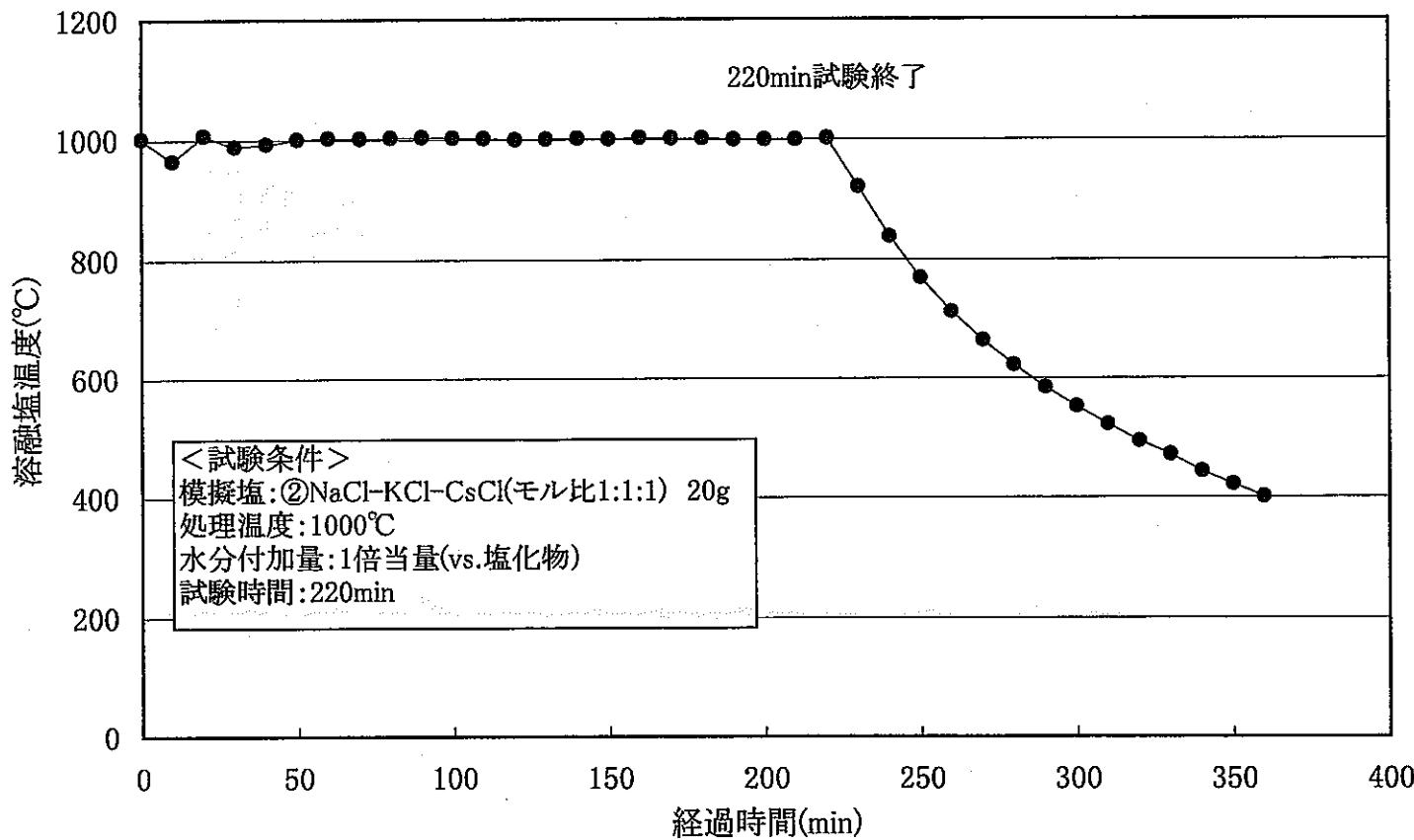


図4 Run No.2 溶融塩温度測定結果

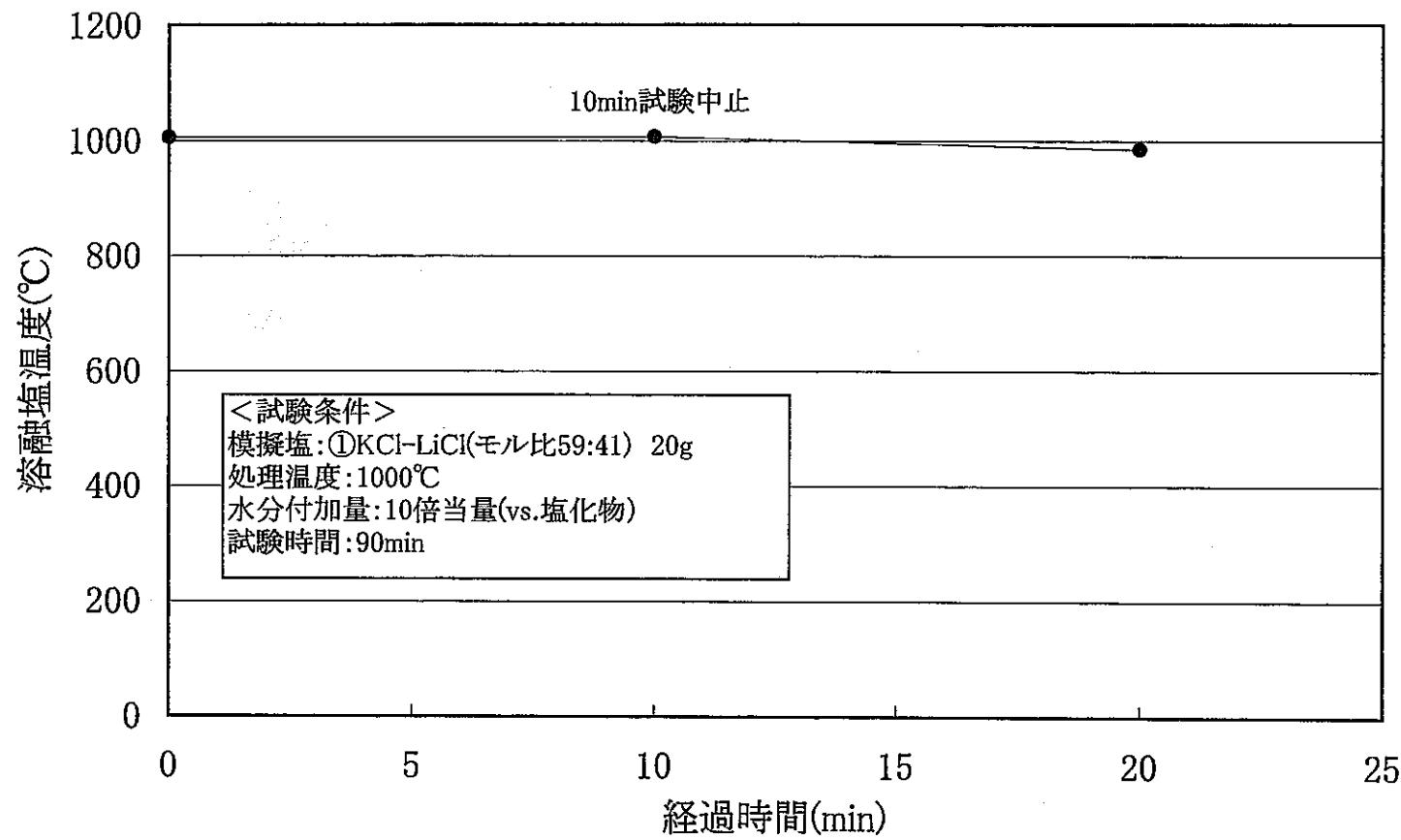


図5 Run No.3溶融塩温度測定結果

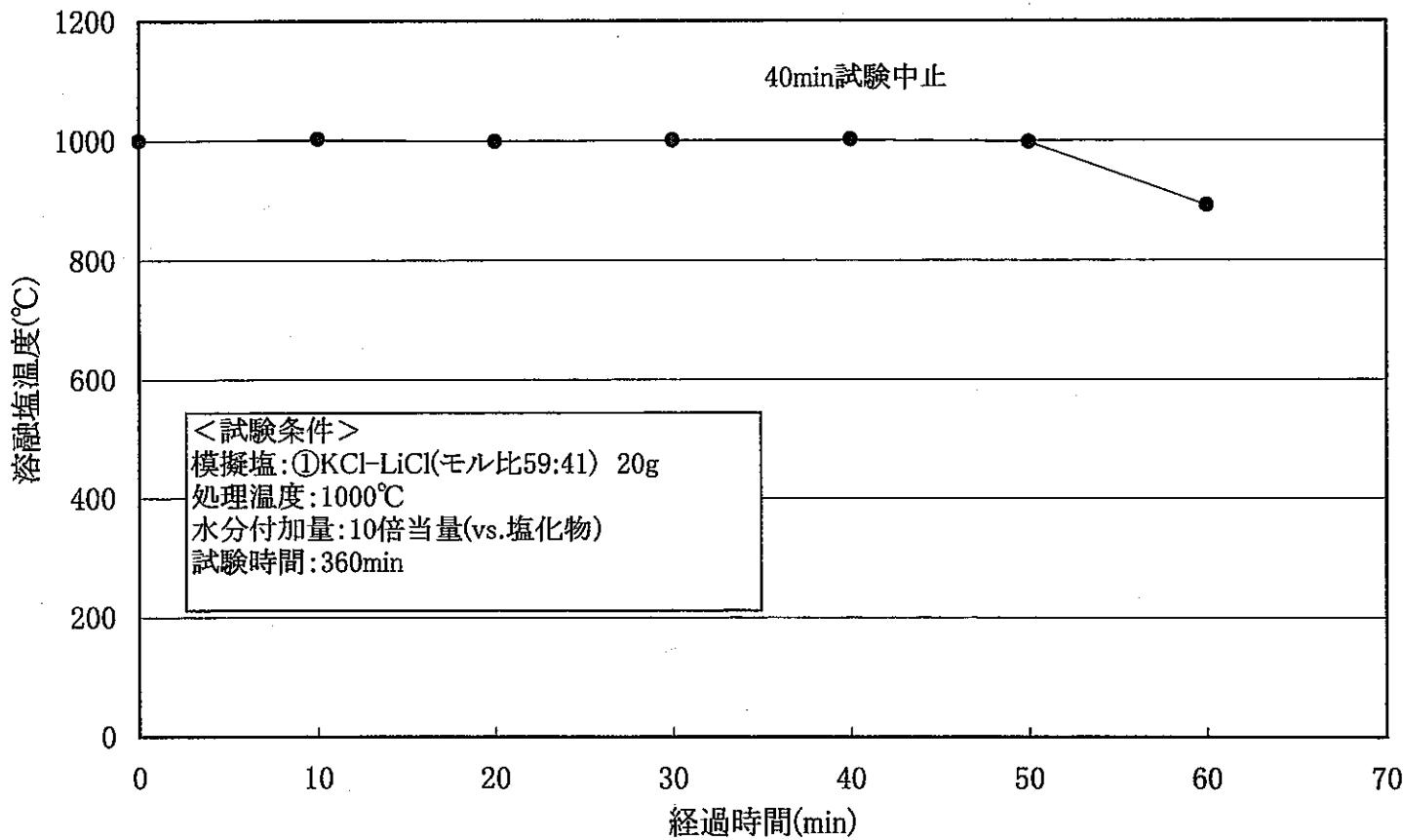


図6 Run No.4 溶融塩温度測定結果

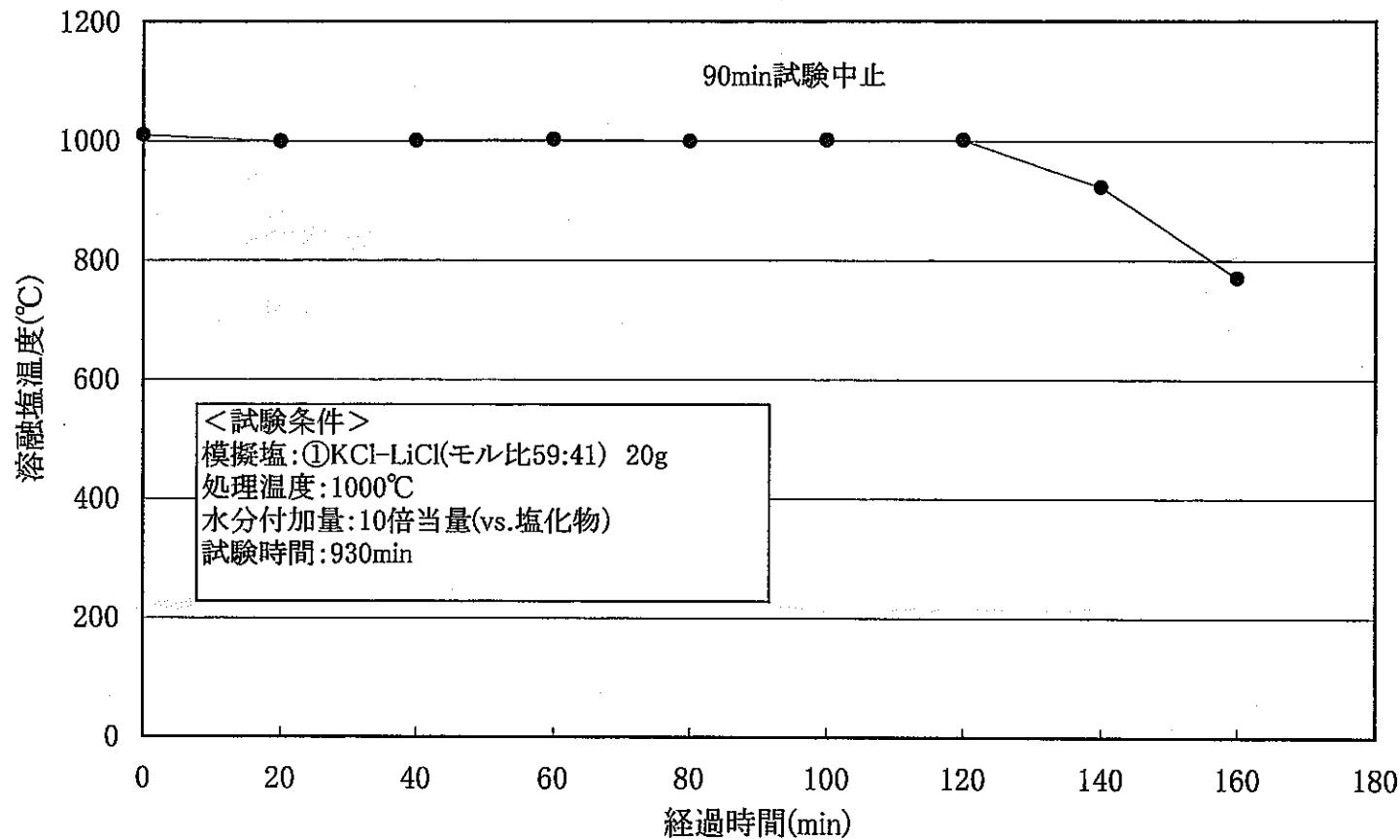


図7 Run No.5 溶融塩温度測定結果

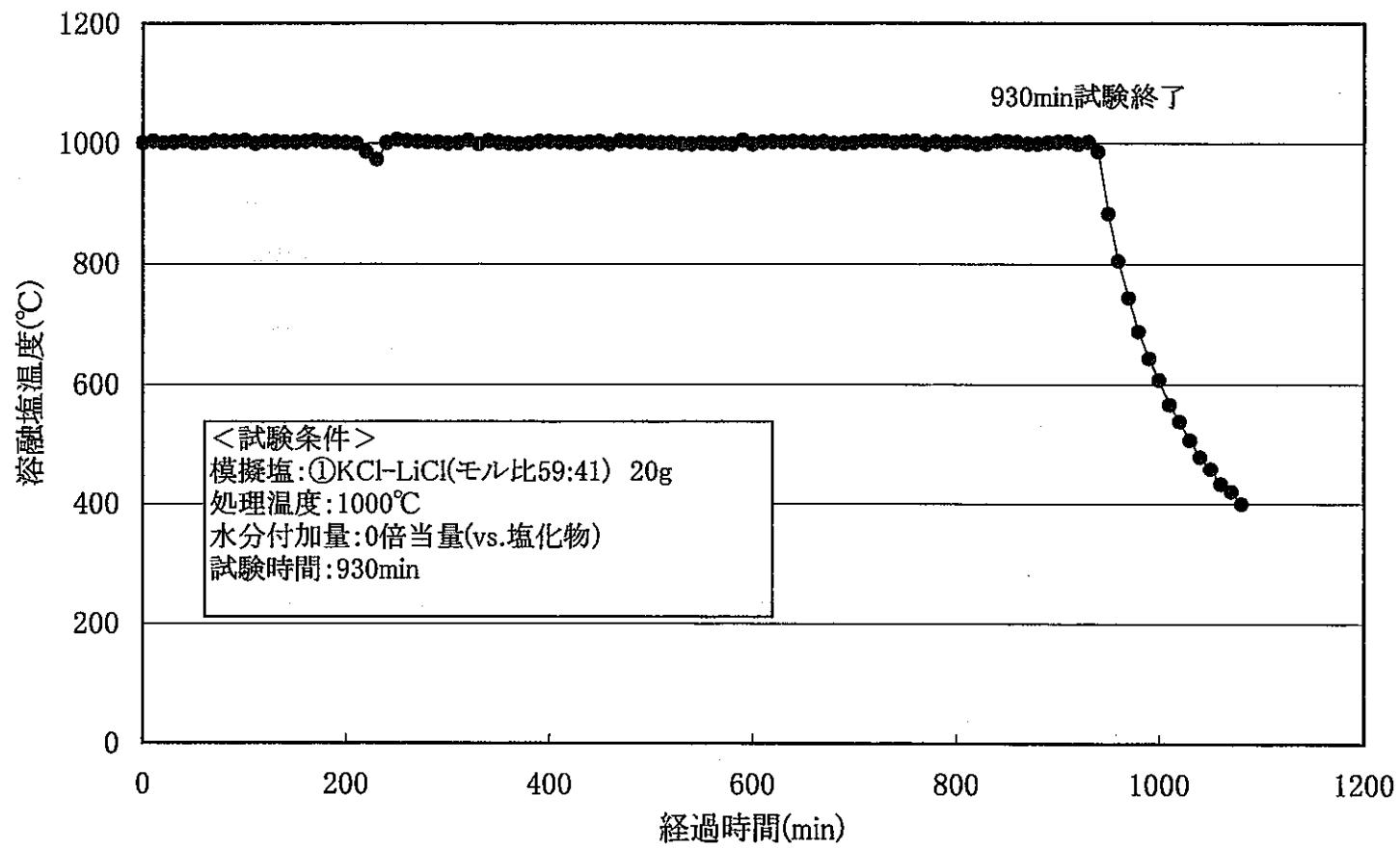


図8 Run No.6 溶融塩温度測定結果

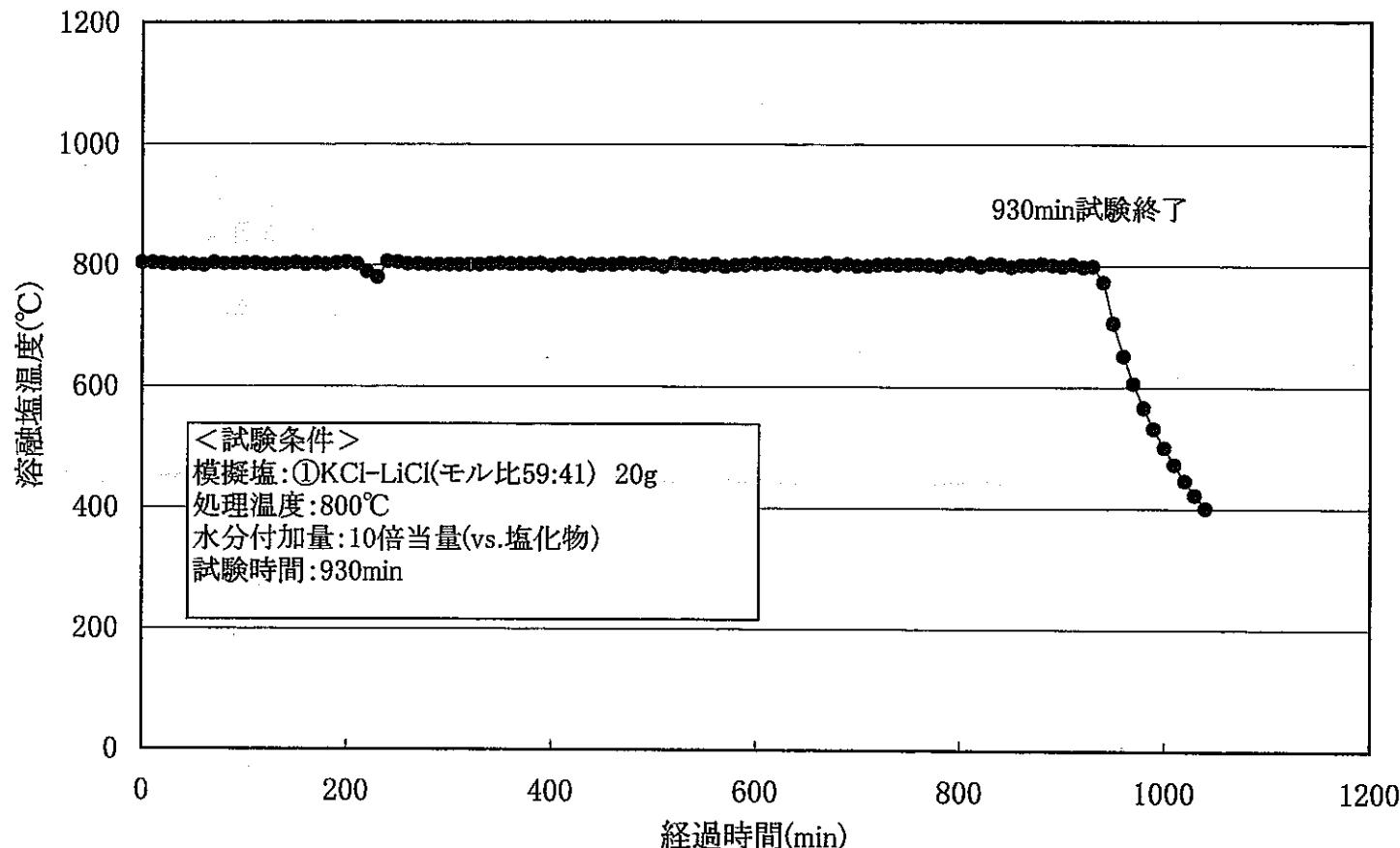


図9 Run No.7 溶融塩温度測定結果

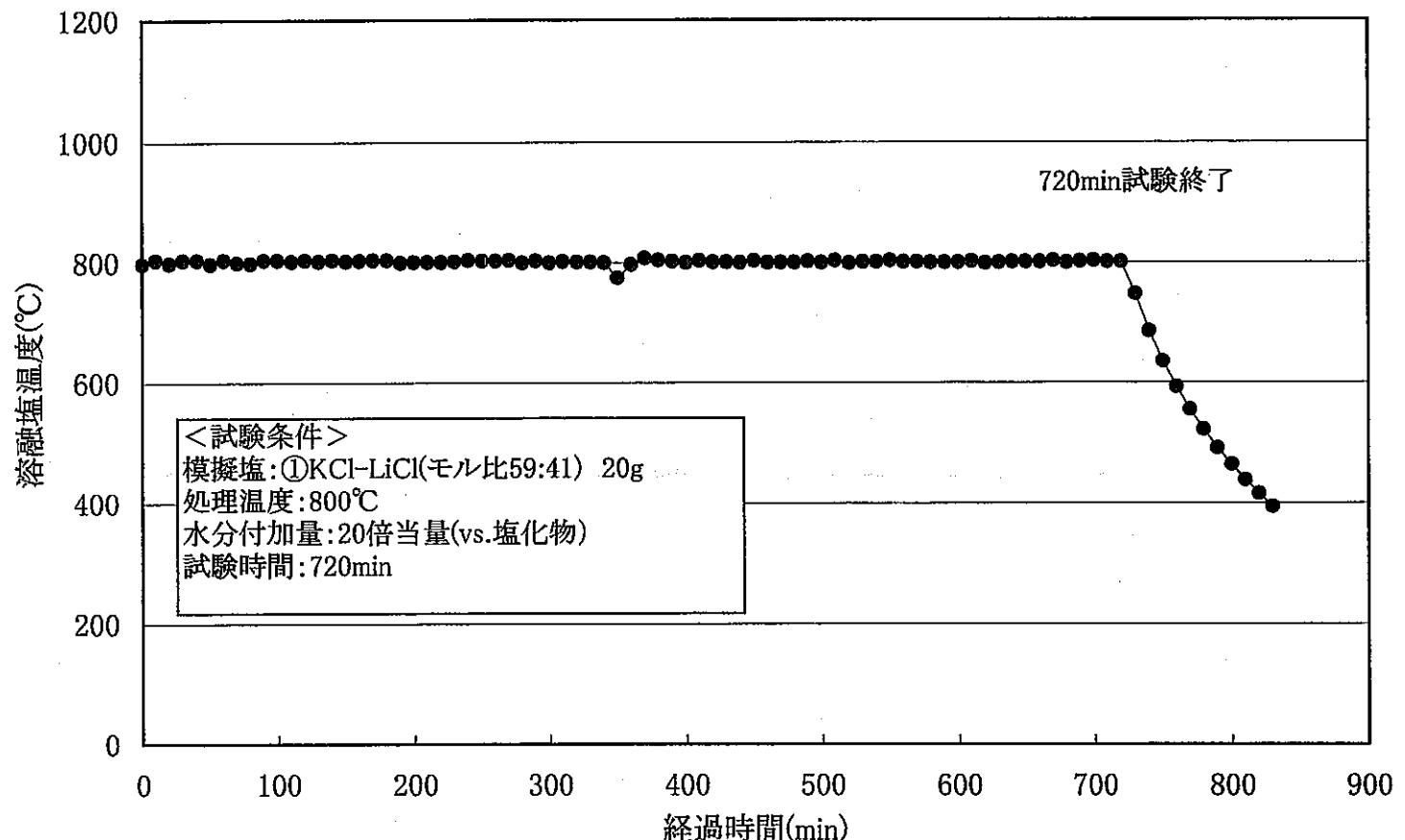


図10 Run No.8溶融塩温度測定結果

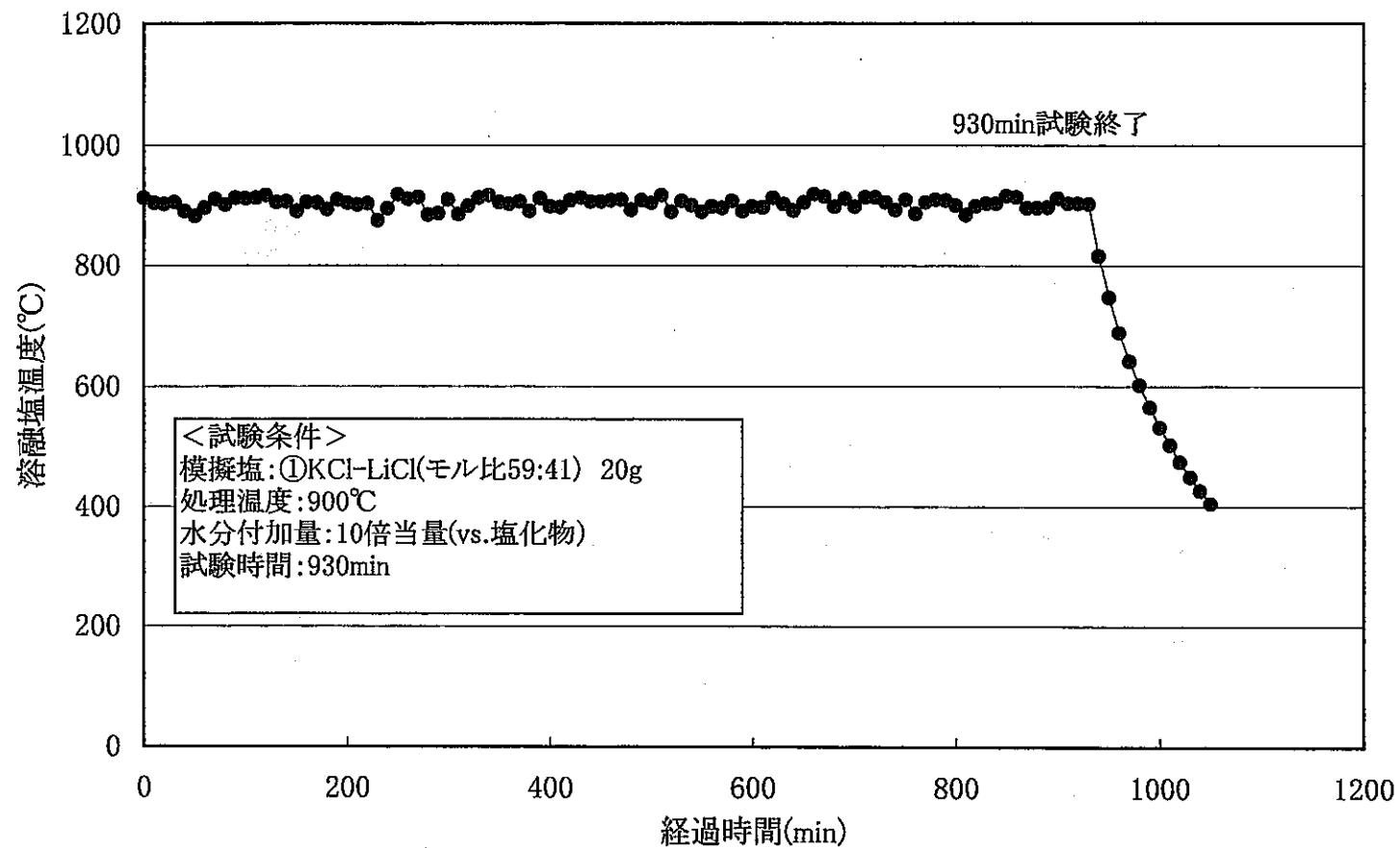


図11 Run No.9 溶融塩温度測定結果

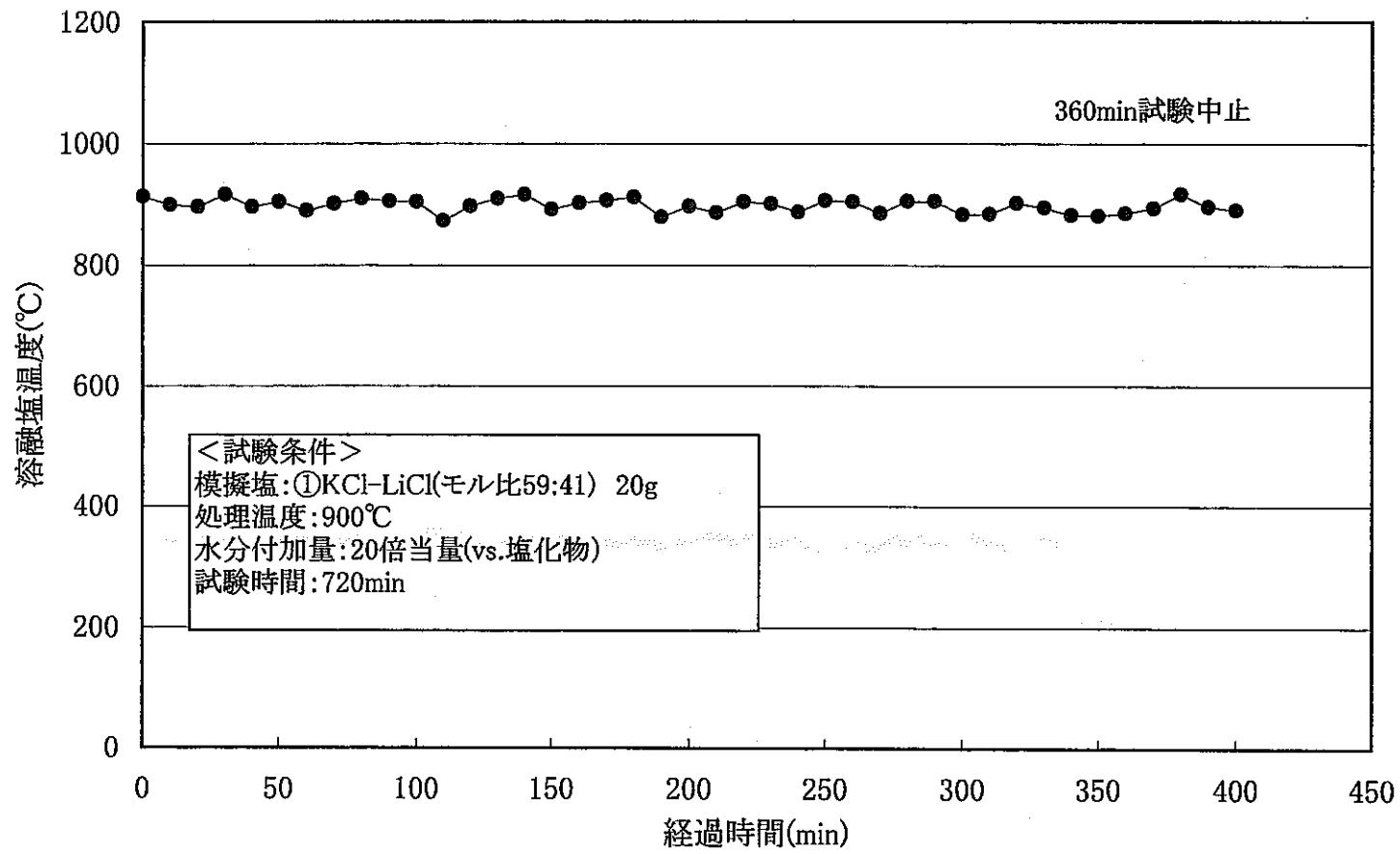


図12 Run No.10 溶融塩温度測定結果

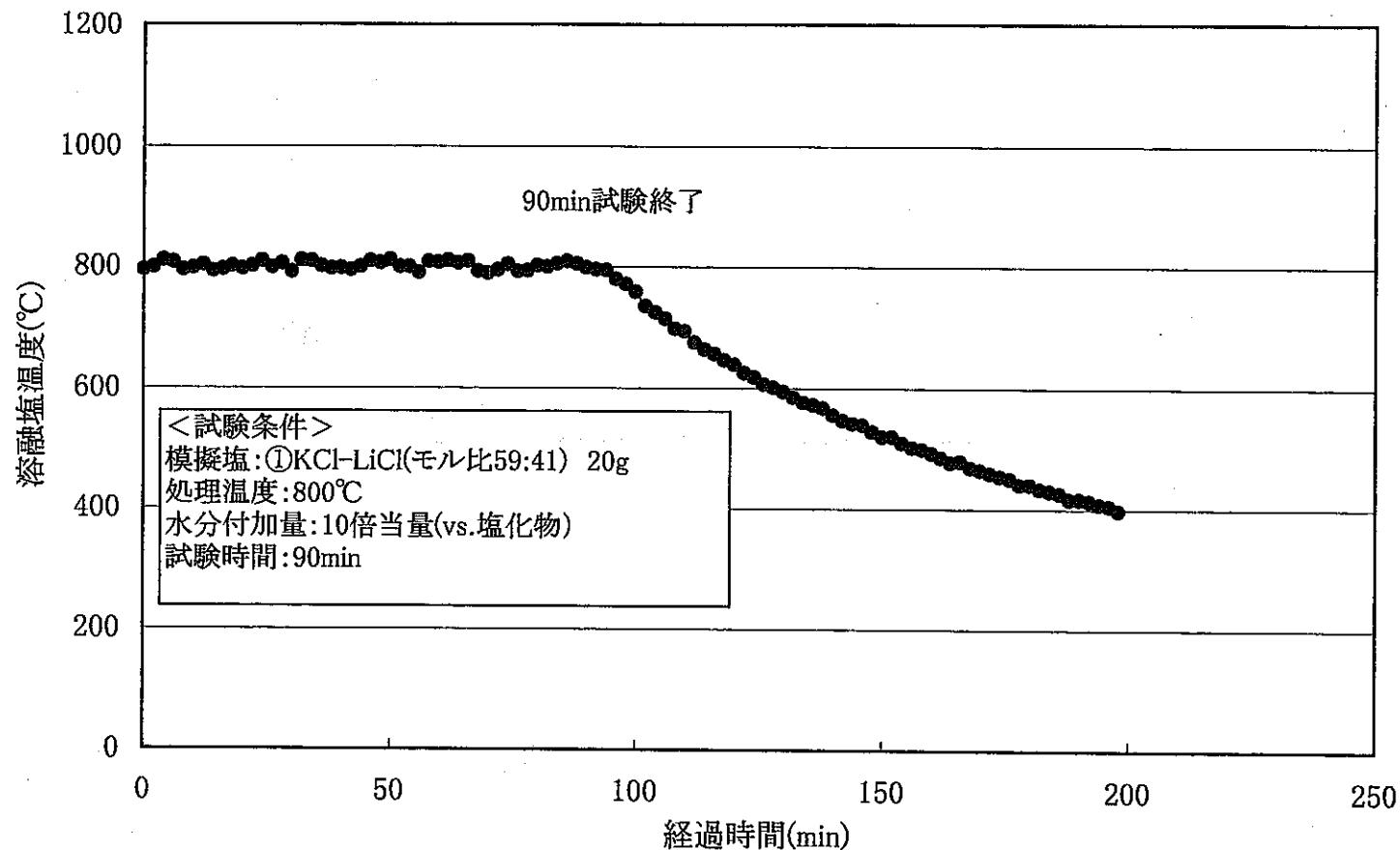


図13 Run No.11 溶融塩温度測定結果

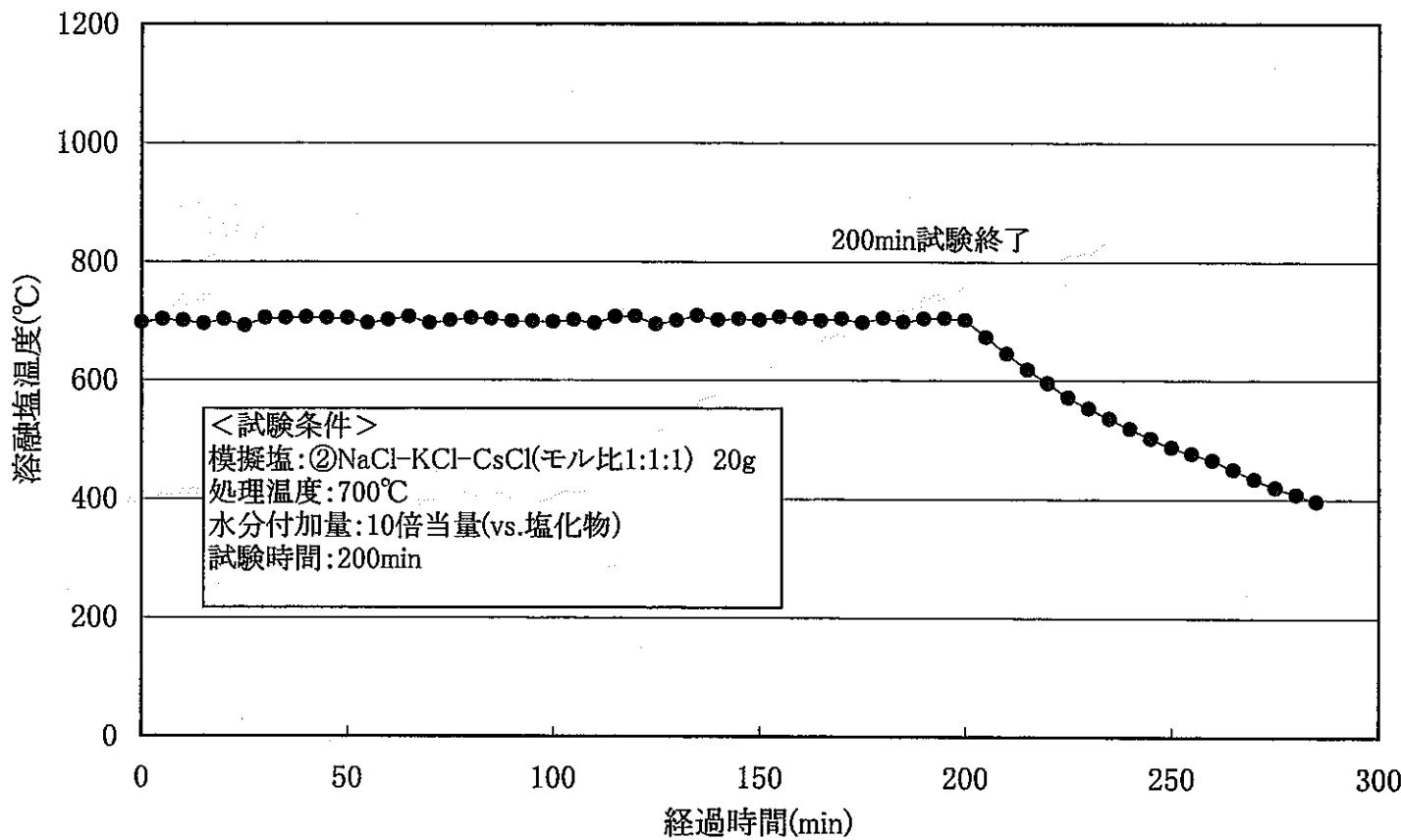


図14 Run No.12溶融塩温度測定結果

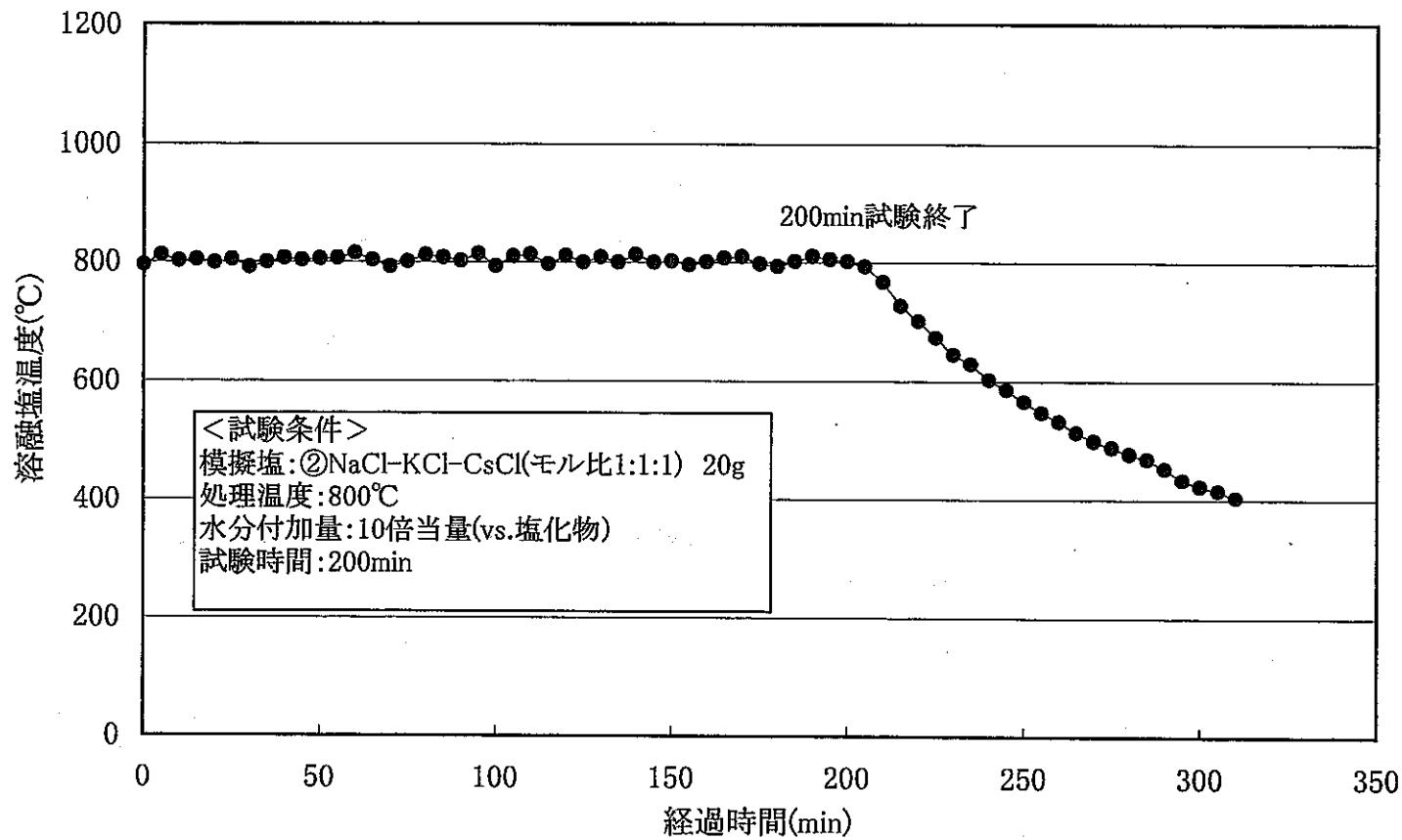


図15 Run No.13溶融塩温度測定結果

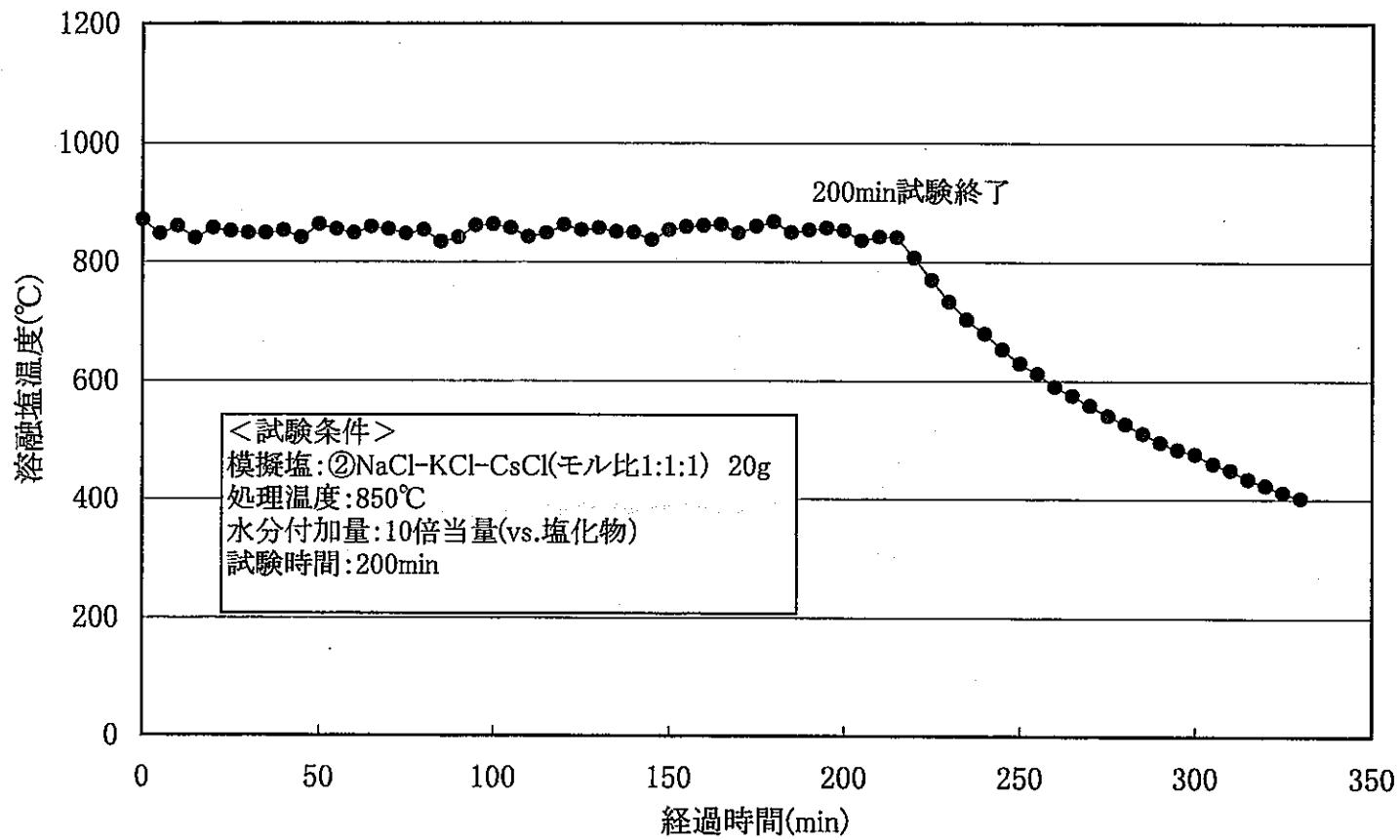


図16 Run No.14溶融塩温度測定結果

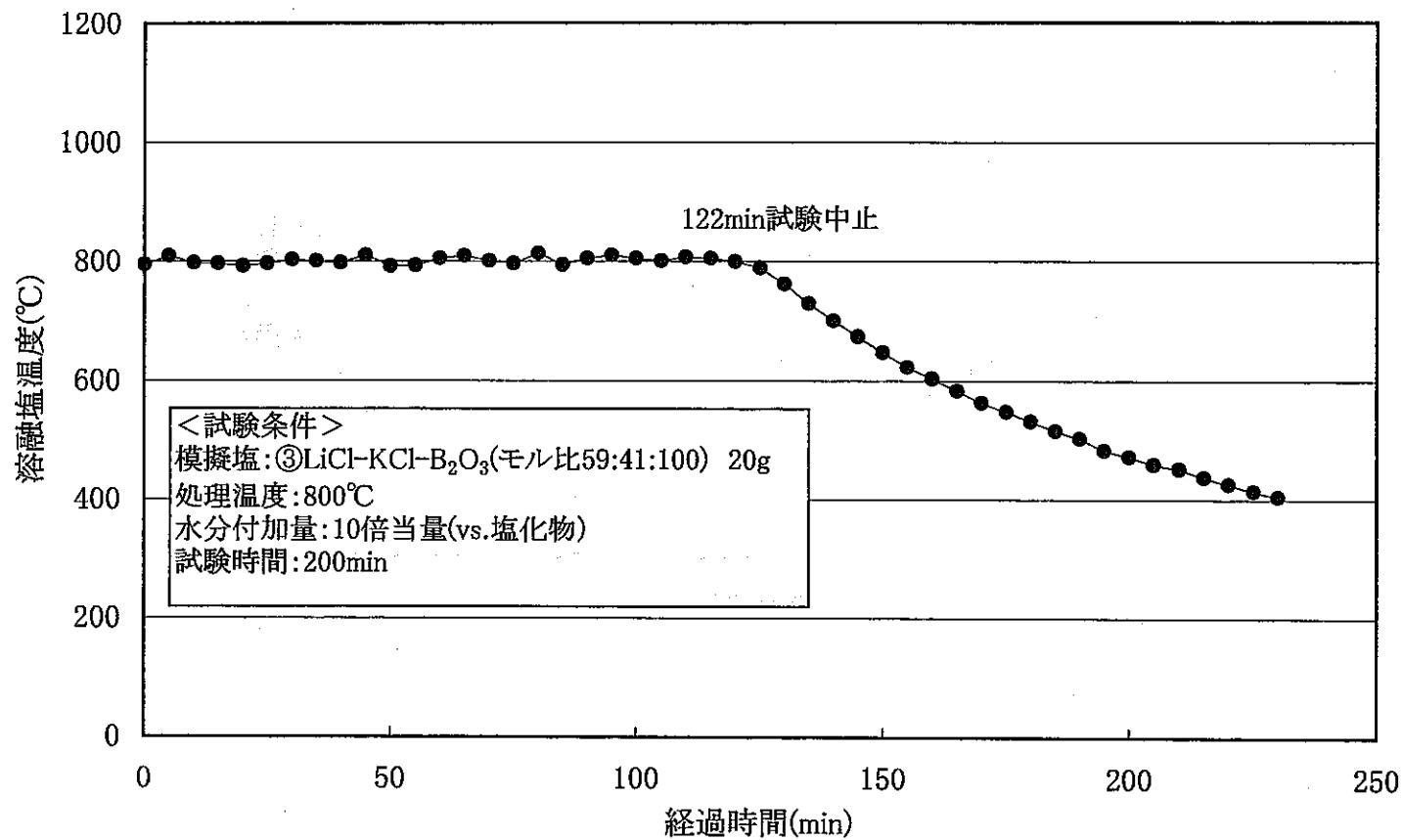


図17 Run No.15溶融塩温度測定結果

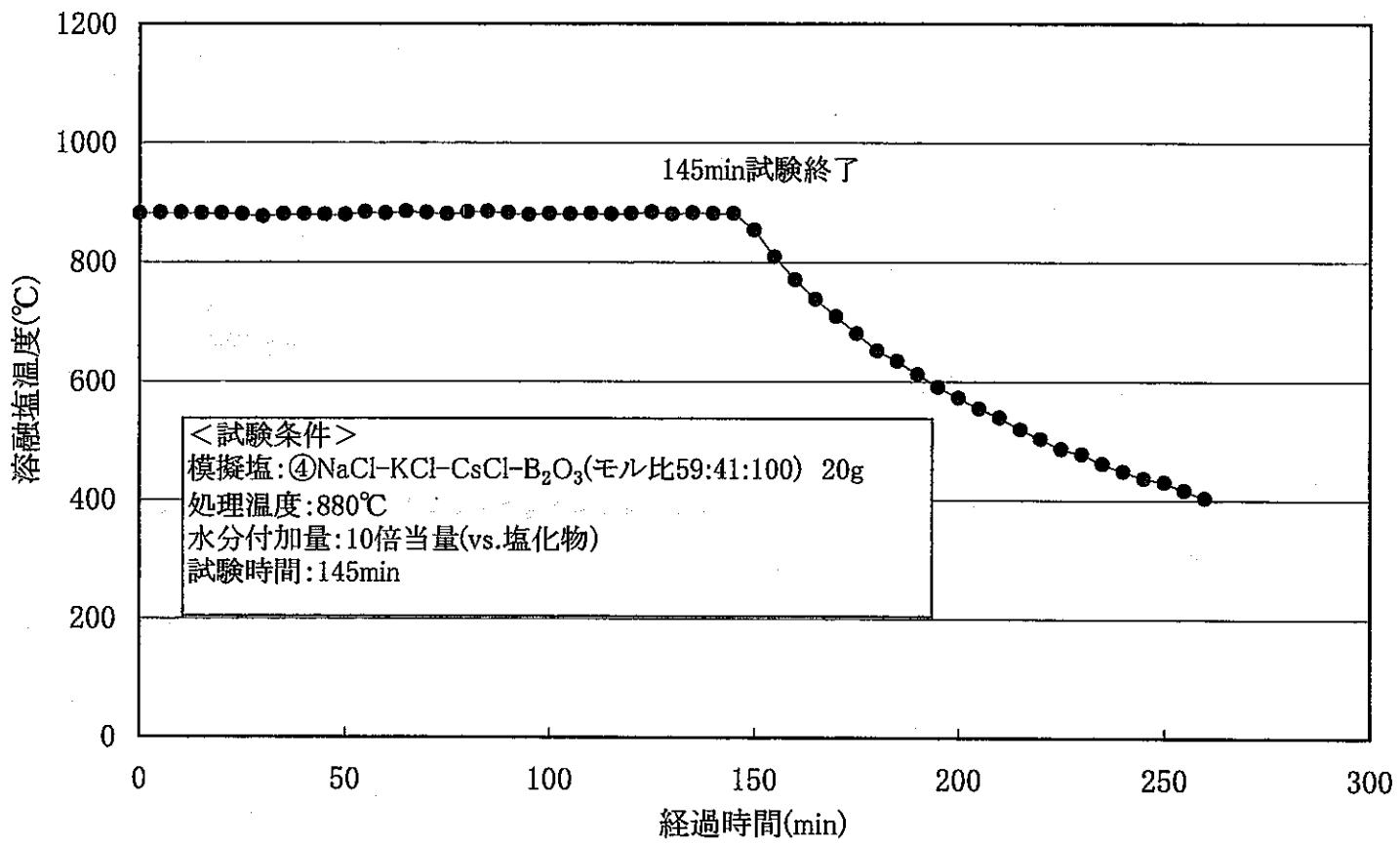


図18 Run No.16溶融塩温度測定結果

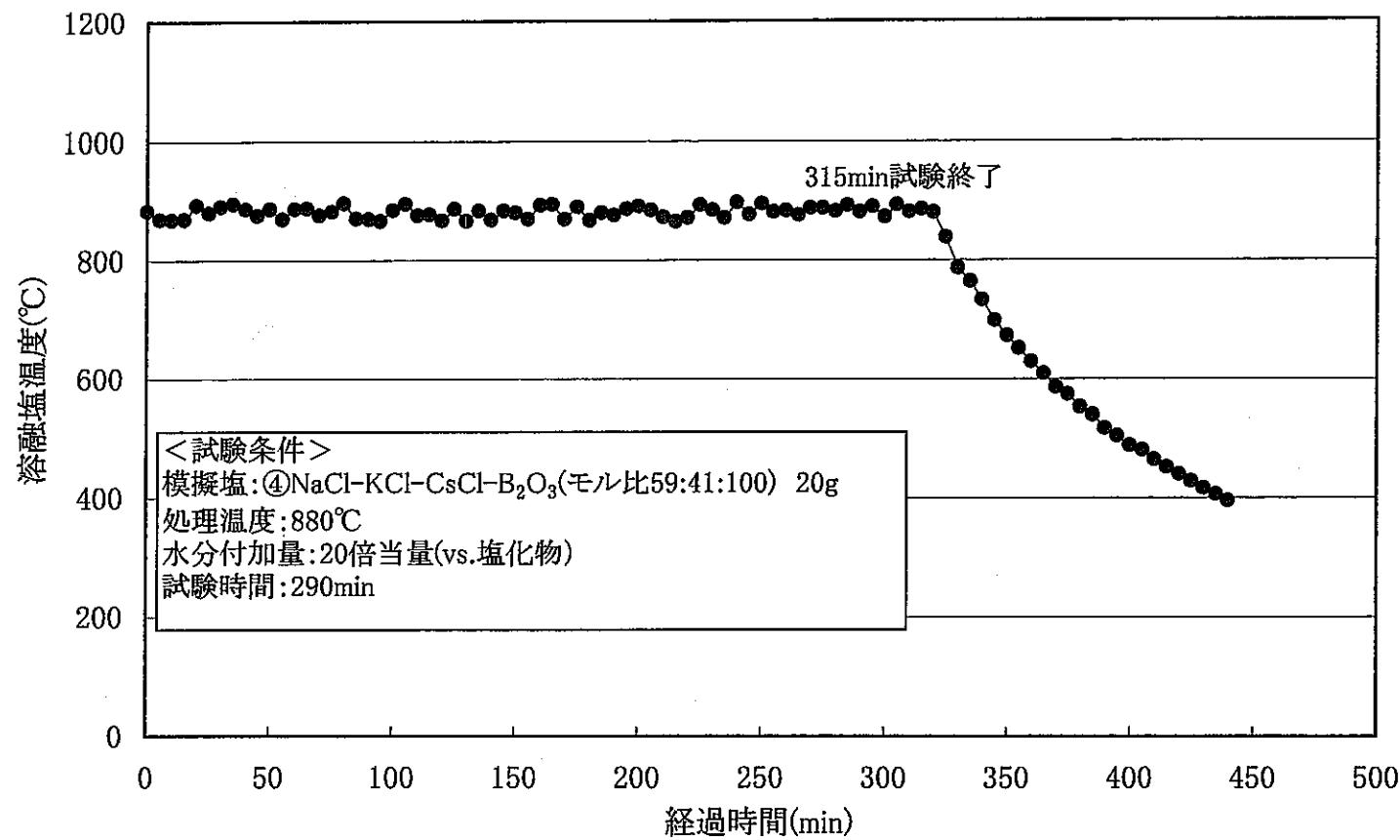


図19 Run No.17溶融塩温度測定結果

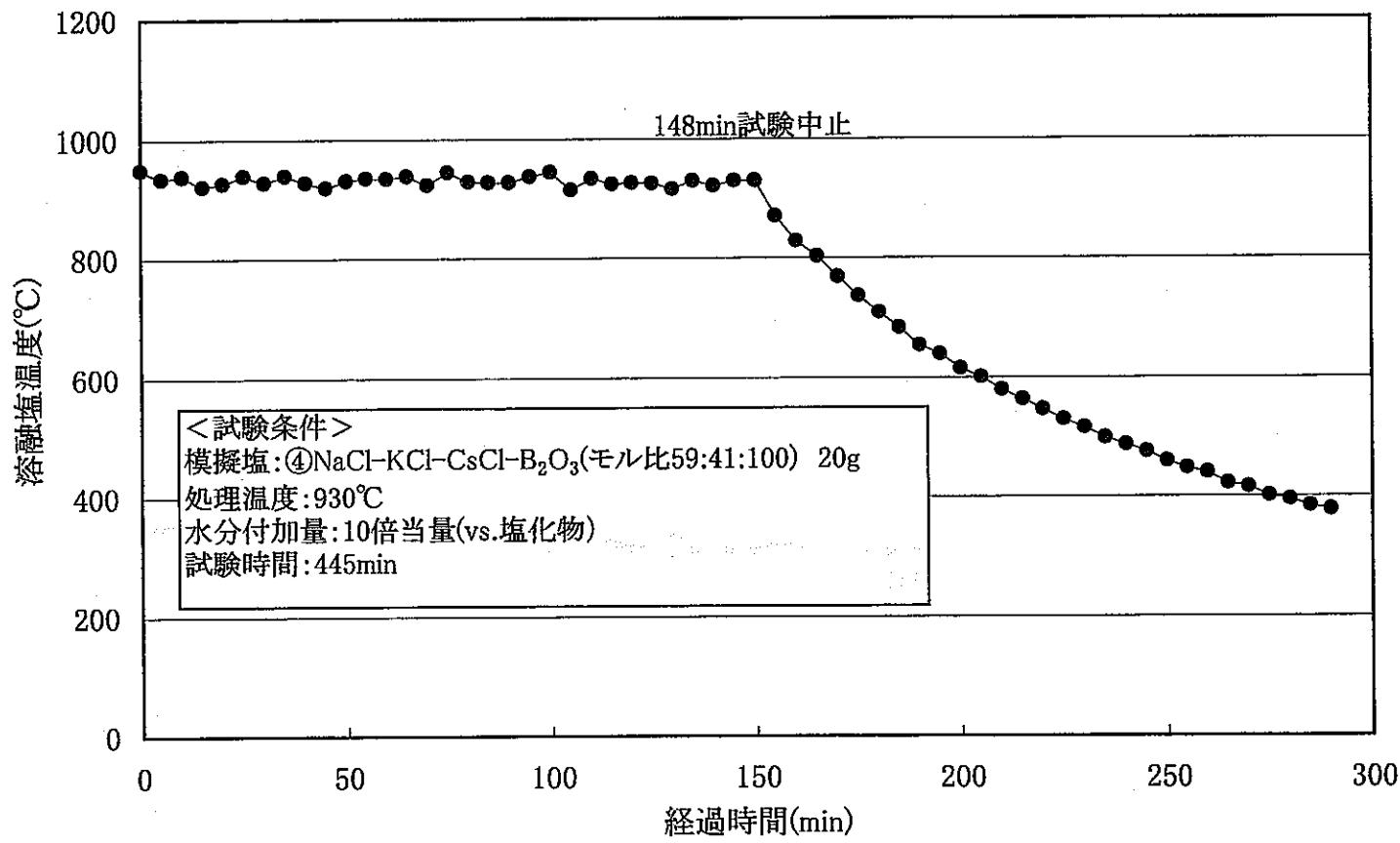


図20 Run No.18溶融塩温度測定結果

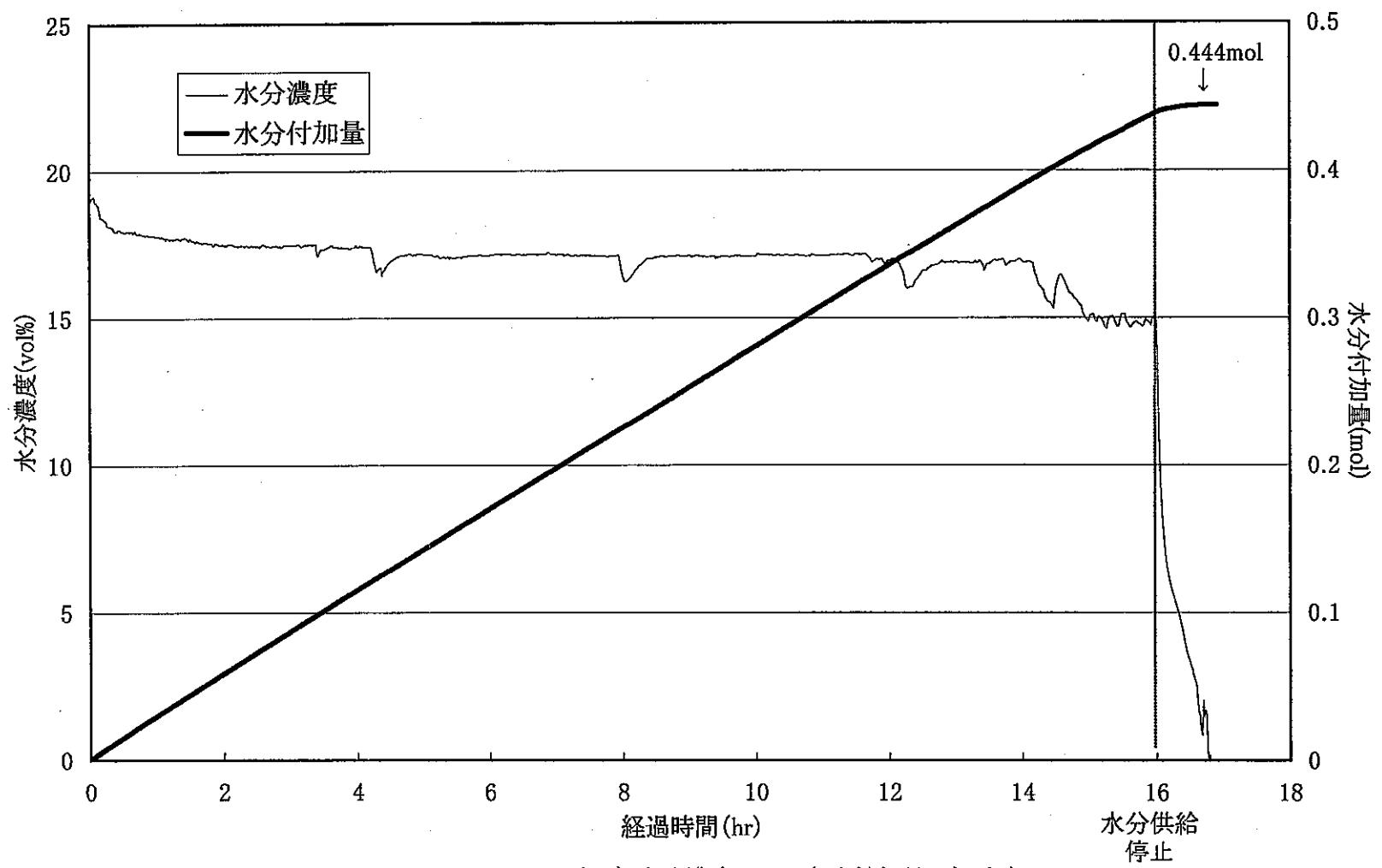


図21 Run No.1 通気ガス水分濃度および水分付加量の経時変化

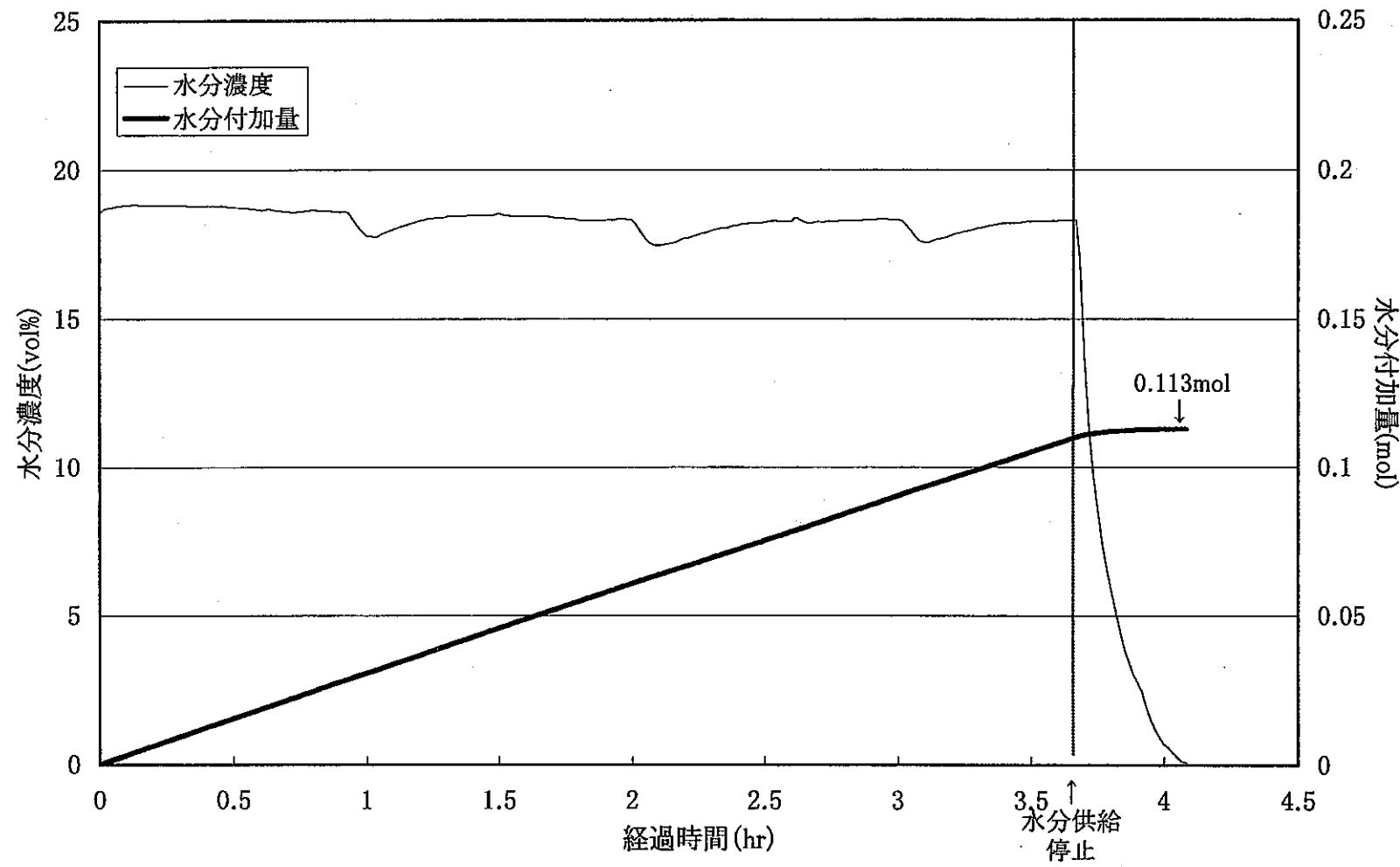


図22 Run No.2 通気ガス水分濃度および水分付加量の経時変化

表4 水分付加ガス濃度測定結果

水分発生条件	試料 No.	採取 時間 (min)	水分 回収量 (g)	水分 発生量		水分濃度 (vol%)
				(g/min)	(mol/min)	
発生温度 :80°C スイープガス(Ar)流量 :50NmL/min	80-1	35	1.1312	3.23E-02	1.80E-03	44.6
	80-2	30	0.9397	3.13E-02	1.74E-03	43.8
	80-3	30	1.0072	3.36E-02	1.87E-03	45.5
	平均			3.24E-02	1.80E-03	44.6
発生温度 :90°C スイープガス(Ar)流量 :50NmL/min	90-1	30	2.1607	7.20E-02	4.00E-03	64.2
	90-2	40	3.1363	7.84E-02	4.36E-03	66.1
	90-3	30	2.0843	6.95E-02	3.86E-03	63.4
	平均			7.33E-02	4.07E-03	64.6
発生温度 :100°C スイープガス(Ar)流量 :50NmL/min	100-1	15	5.7116	3.81E-01	2.12E-02	90.5
	100-2	15	5.5379	3.69E-01	2.05E-02	90.2
	100-3	15	5.5931	3.73E-01	2.07E-02	90.3
	平均			3.74E-01	2.08E-02	90.3

$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

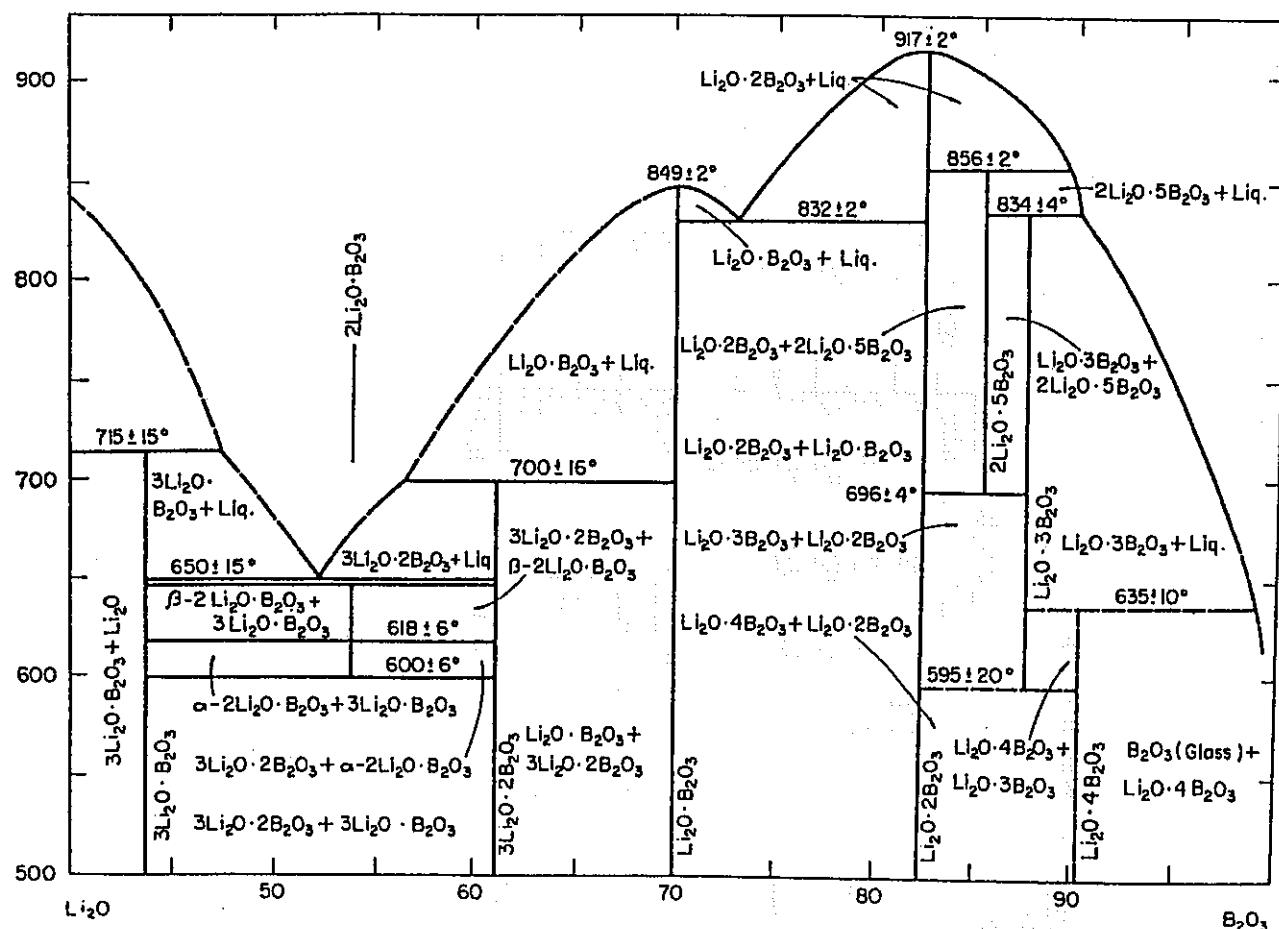


FIG. 180.—System $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

B. S. R. Sastry and F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*,
42 [5] 218 (1959).

図23.1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 状態図¹⁾

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

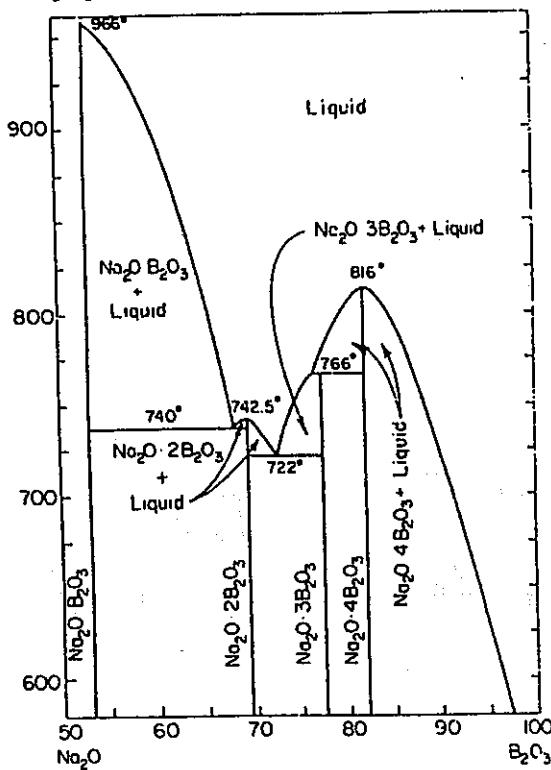


FIG. 188.—System $\text{Na}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.

G. W. Morey and H. E. Merwin, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 2252 (1936). In addition, the authors describe the compound $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$; melting point 625°C.

図23.2 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 状態図¹⁾

$\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

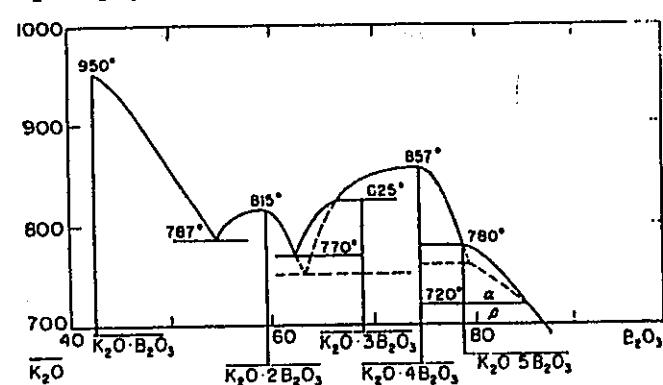


FIG. 165.—System $\text{K}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3$. (Dashed lines indicate metastable equilibrium.)

A. P. Rollet, *Compt. rend.*, 200, 1784 (1935); *ibid.*, 202, 1864 (1936).

図23.3 $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 状態図¹⁾

$\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

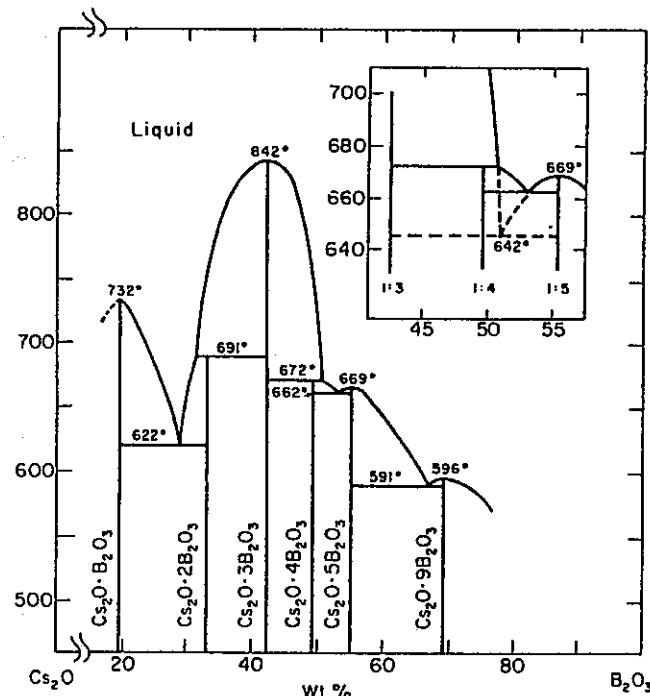


FIG. 4264.—System $\text{Cs}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3$. Inset shows metastable eutectic melting at 642° between $\text{Cs}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{Cs}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$. J. Kocher, *Rev. Chim. Miner.*, 3 [2] 221 (1966).

図23.4 $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 状態図²⁾

表5 処理容器内状態観察結果

Run No.	るっぽ内残留塩		るっぽ外流出塩*		状況
	残留率 (%)	性状	揮発塩	噴出塩	
1	54.8	白色	+++	-	揮発塩が処理容器上部に大量に析出付着
2	36.0	白色	+++	-	揮発塩が処理容器上部に大量に析出付着
3	2.0	白色	++d	+	処理容器配管閉塞により通気管に溶融塩が逆流。試験中止により水分存在下で容器を密閉したため揮発塩の一部が潮解
4	5.0	白色	+d	-	処理容器配管閉塞により通気管に溶融塩が逆流。試験中止により水分存在下で容器を密閉したため揮発塩の一部が潮解
5	2.0	白色	++d	-	処理容器配管閉塞により通気管に溶融塩が逆流。試験中止により水分存在下で容器を密閉したため揮発塩の一部が潮解
6	35.5	白色	+++	++	揮発塩が処理容器上部出口配管末端に大量に析出付着、出口配管を経由しガス吸収ピンガラス配管にも堆積
7	85.0	白色	+	-	揮発塩は処理容器上部出口配管末端に付着。
8	87	白色	+	-	揮発塩は処理容器上部に少量付着。
9	69.5	白色	+++	-	揮発塩は処理容器上部出口配管末端に大量に付着
10					配管閉塞により溶融塩が逆流しこの状態で放冷したため吸収液が処理容器に流入し処理塩回収は不可能であった
11	87.5	白色	+	-	揮発塩は処理容器上部に極少量付着。
12	93.5	淡黄色	+	-	揮発塩は処理容器上部に極少量付着。
13	90.1	淡黄色	+	-	揮発塩は処理容器上部に少量付着。
14	87.9	淡黄色	+	-	揮発塩は処理容器上部出口配管末端に付着。
15	71.6	上部白色、下部青白色	++d	-	処理容器配管閉塞による内圧上昇より試験中止。水分存在下で容器を密閉したため揮発塩の一部が潮解。揮発塩が緑色に着色
16	76.5	上部青白色、下部濃緑色	++	-	揮発塩は処理容器上部に付着、緑色に着色。
17	72.7	上部青白色、下部濃緑色	++	-	揮発塩は処理容器上部に付着、緑色に着色。
18	70.9	上部青白色、下部濃緑色	++d	-	残留塩の青白色部は少量。処理容器配管閉塞による内圧上昇より試験中止。水分存在下で容器を密閉したため揮発塩の一部が潮解。揮発塩が緑色に着色

注) * :+++ 非常に多い ++ 多い + 少ない - 未確認 d 一部潮解

表6 処理塩重量評価

Run No.	装荷量(g)					処理後回収量(g)			るつぼ内 残留率 ^{*2} (%)	塩回収率 ^{*3} (%)	備考
	LiCl	NaCl	KCl	CsCl	B ₂ O ₃	合計	るつぼ内 残留塩	るつぼ外 流出塩 ^{*1}			
1	22.5	-	27.5	-	-	50.0	27.4	17.8	45.2	54.8	90.4
2	-	3.9	4.9	11.2	-	20.0	7.2	8.6	15.8	36.2	79.2
3	9.0	-	11.0	-	-	20.0	0.4	1.2	1.6	1.8	7.8 通気配管に溶融塩が逆流、未回収
4	9.0	-	11.0	-	-	20.0	1.0	0.3	1.3	5.0	6.5 通気配管に溶融塩が逆流、未回収
5	9.0	-	11.0	-	-	20.0	0.2	0.3	0.5	1.1	2.6 通気配管に溶融塩が逆流、未回収
6	9.0	-	11.0	-	-	20.0	7.1	5.4	12.5	35.2	62.2
7	9.0	-	11.0	-	-	20.0	17.0	0.3	17.3	84.9	86.4
8	9.0	-	11.0	-	-	20.0	17.4	0.2	17.6	86.8	87.8
9	9.0	-	11.0	-	-	20.0	13.9	2.1	16.0	69.3	79.8
10	9.0	-	11.0	-	-	20.0	-	-	-	-	HCl吸収液が処理容器に逆流、塩回収不可能
11	9.0	-	11.0	-	-	20.0	17.5	>0.1	17.5	87.7	87.7
12	-	3.9	4.9	11.2	-	20.0	18.7	>0.1	18.7	93.6	93.6
13	-	3.9	4.9	11.2	-	20.0	18.0	>0.1	18.0	90.1	90.1
14	-	3.9	4.9	11.2	-	20.0	17.6	0.5	18.1	87.9	90.4
15	4.0	-	4.9	-	11.1	20.0	14.3	2.4	16.7	71.6	83.6
16	-	2.3	2.9	6.6	8.2	20.0	15.3	0.5	15.8	76.5	79.0
17	-	2.3	2.9	6.6	8.2	20.0	14.5	0.9	15.4	72.7	77.2
18	4.0	-	4.9	-	11.1	20.0	14.2	0.7	14.9	70.9	74.4

注) *1:るつぼ外流出塩は、揮発塩の配管内等細部での付着、通気噴出塩の強固な付着により未回収塩が存在

*2、3:るつぼ内残留率、塩回収率は塩化物から酸化物への転換による質量変化は考慮せず重量により評価

表7.1 处理塩成分含有量分析結果

<①LiCl-KCl系>

Run No.	成分	処理前*		処理後(るっぽ内残留塩)		
		含有率 (wt%)	装荷重量 (g)	含有率 (wt%)	塩重量 (g)	成分重量 (g)
1	Li	7.4	3.68	7.0	27.4	1.92
	K	28.8	14.4	29.4		8.05
	Cl	63.8	31.9	64.7		17.7
3	Li	7.4	1.47	8.1	0.4	0.03
	K	28.8	5.77	33.1		0.12
	Cl	63.8	12.8	75.1		0.27
4	Li	7.4	1.47	7.1	1.0	0.07
	K	28.8	5.77	29.9		0.30
	Cl	63.8	12.8	56.6		0.57
5	Li	7.4	1.47	-	0.2	-
	K	28.8	5.77	-		-
	Cl	63.8	12.8	-		-
6	Li	7.4	1.47	-	7.1	-
	K	28.8	5.77	-		-
	Cl	63.8	12.8	-		-
7	Li	7.4	1.47	7.1	17.0	1.21
	K	28.8	5.77	29.7		5.04
	Cl	63.8	12.8	64.0		10.9
8	Li	7.4	1.47	7.1	17.4	1.23
	K	28.8	5.77	29.6		5.13
	Cl	63.8	12.8	62.2		10.8
9	Li	7.4	1.47	7.1	13.9	0.98
	K	28.8	5.77	29.0		4.02
	Cl	63.8	12.8	58.1		8.04
10	Li	7.4	1.47	-	-	-
	K	28.8	5.77	-		-
	Cl	63.8	12.8	-		-
11	Li	7.4	1.47	6.9	17.5	1.20
	K	28.8	5.77	27.6		4.83
	Cl	63.8	12.8	61.4		10.8

注) *処理前含有量は装荷重量より算出

表7.2 治理塩成分含有量分析結果

<②NaCl-KCl-CsCl系>

Run No.	成分	処理前* 処理後(るつぼ内残留塩)				
		含有率 (wt%)	装荷 重量 (g)	含有率 (wt%)	塩重量 (g)	成分 重量 (g)
2	Na	7.6	1.52	8.4	7.2	0.61
	K	13.0	2.59	12.2		0.89
	Cs	44.0	8.79	42.1		3.05
	Cl	35.3	7.06	35.7		2.59
12	Na	7.6	1.53	6.4	18.7	1.20
	K	13.0	2.60	13.2		2.47
	Cs	44.0	8.79	50.0		9.34
	Cl	35.3	7.06	32.0		5.98
13	Na	7.6	1.53	7.2	18.0	1.30
	K	13.0	2.59	12.2		2.19
	Cs	44.0	8.79	42.6		7.68
	Cl	35.3	7.06	33.3		5.99
14	Na	7.6	1.53	7.0	17.6	1.23
	K	13.0	2.60	11.6		2.04
	Cs	44.0	8.80	43.5		7.64
	Cl	35.3	7.06	31.7		5.57

注) *処理前含有量は装荷重量より算出

表7.3 処理塩成分含有量分析結果

<③LiCl-KCl-B₂O₃系>

Run No.	成分	処理前 ^{*1}		処理後(るつぼ内残留塩)		
		含有率 (wt%)	装荷重量 (g)	含有率 (wt%)	塩重量 (g)	
15	Li	3.3	0.65	1.4	14.3	0.20
	K	12.8	2.56	15.0		2.15
	Cl	28.3	5.66	13.6		1.95
	B ₂ O ₃ or不溶解成分 ^{*2}	55.6	11.1	40.9		5.85
18	Li	3.3	0.65	1.1	14.2	0.16
	K	12.8	2.56	5.3		0.76
	Cl	28.3	5.66	3.3		0.46
	B ₂ O ₃ or不溶解成分 ^{*2}	55.6	11.1	76.7		10.9

注) *1:処理前含有量は装荷重量より算出

*2:処理前はB₂O₃、処理後は水不溶解成分

表7.4 处理塩成分含有量分析結果

<④NaCl-KCl-CsCl-B₂O₃系>

Run No.	成分	処理前 ^{*1}		処理後(るっぽ内残留塩)		
		含有率 (wt%)	装荷重量 (g)	含有率 (wt%)	塩重量 (g)	成分重量 (g)
16	Na	4.5	0.90	3.5	15.3	0.53
	K	7.7	1.53	5.9		0.90
	Cs	26.0	5.19	19.9		3.04
	Cl	20.9	4.17	6.7		1.03
	B ₂ O ₃ or不溶解成分 ^{*2}	41.0	8.19	34.3		5.25
17	Na	4.5	0.90	4.2	14.5	0.62
	K	7.7	1.53	6.5		0.95
	Cs	26.0	5.19	21.4		3.11
	Cl	20.9	4.17	5.3		0.77
	B ₂ O ₃ or不溶解成分 ^{*2}	41.0	8.19	30.0		4.35

注) *1:処理前含有量は装荷重量より算出

*2:処理前はB₂O₃、処理後は水不溶解成分

表8 X線回折結果

①LiCl-KCl系

処理塩 結晶相	Run No.1	Run No.7	Run No.8	Run No.9	Run No.11
KCl	++++	++++	++++	++++	++++
LiCl	++	++	++	++	++
LiCl·H ₂ O	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.

②NaCl-KCl-CsCl系

処理塩 結晶相	Run No.2	Run No.12	Run No.13	Run No.14
CsCl	++++	++++	++++	++++
KCl	+	+	+	+
NaCl	-	+	-	-
Na _{0.9003} K _{0.0997} Cl	+	-	++	++
Na _{0.1002} K _{0.8998} Cl	+	-	+	+

③LiCl-KCl-B₂O₃系

処理塩 結晶相	Run No.15	Run No.18
KCl	++++	++++
Li ₂ B ₄ O ₇	++	-
LiCl·H ₂ O	Tr.	Tr.

④NaCl-KCl-CsCl-B₂O₃系

処理塩 結晶相	Run No.16	Run No.17
CsCl	+++	++
KCl	+	++
Na _{0.9003} K _{0.0997} Cl	+	Tr.
CsO ₂	?	?

注)++++:非常に多い ++:中程度 +:少量 Tr.:痕跡程度 ?:微弱回折線検出 -:不検出

Intensity

検索結果照合図

- 54 -

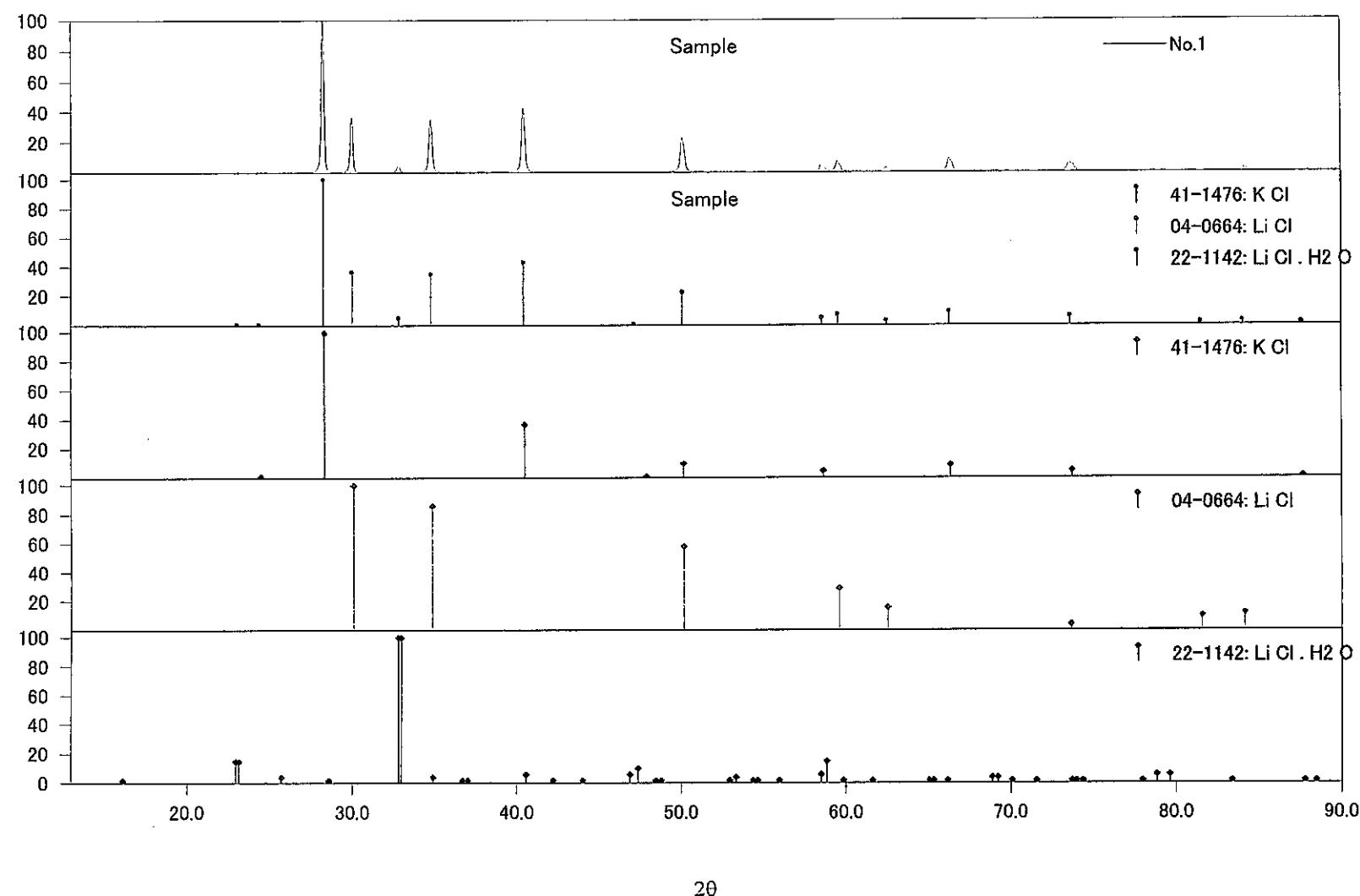


図24 Run No.1処理塩X線回折スペクトル

Intensity

検索結果照合図

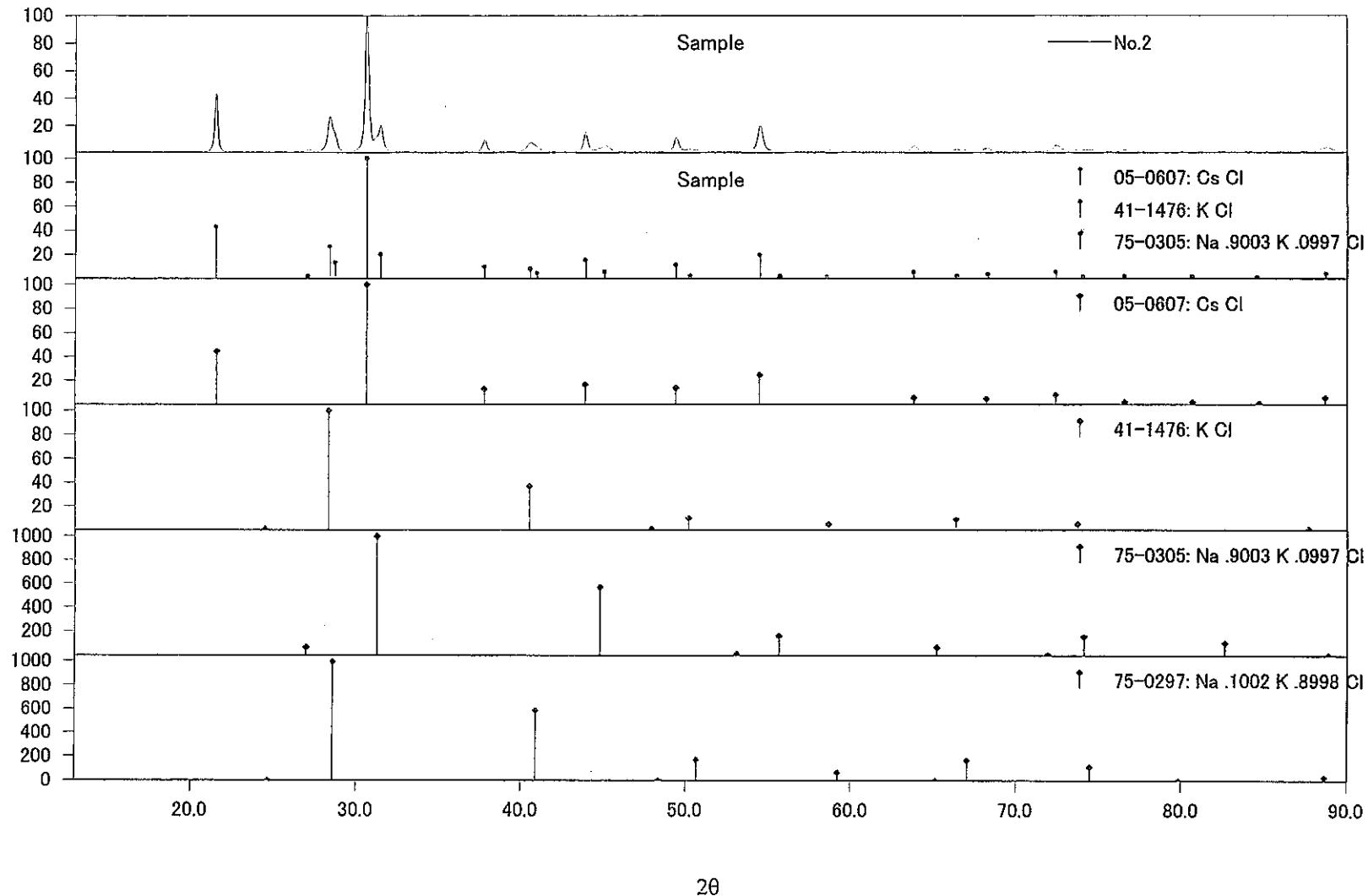
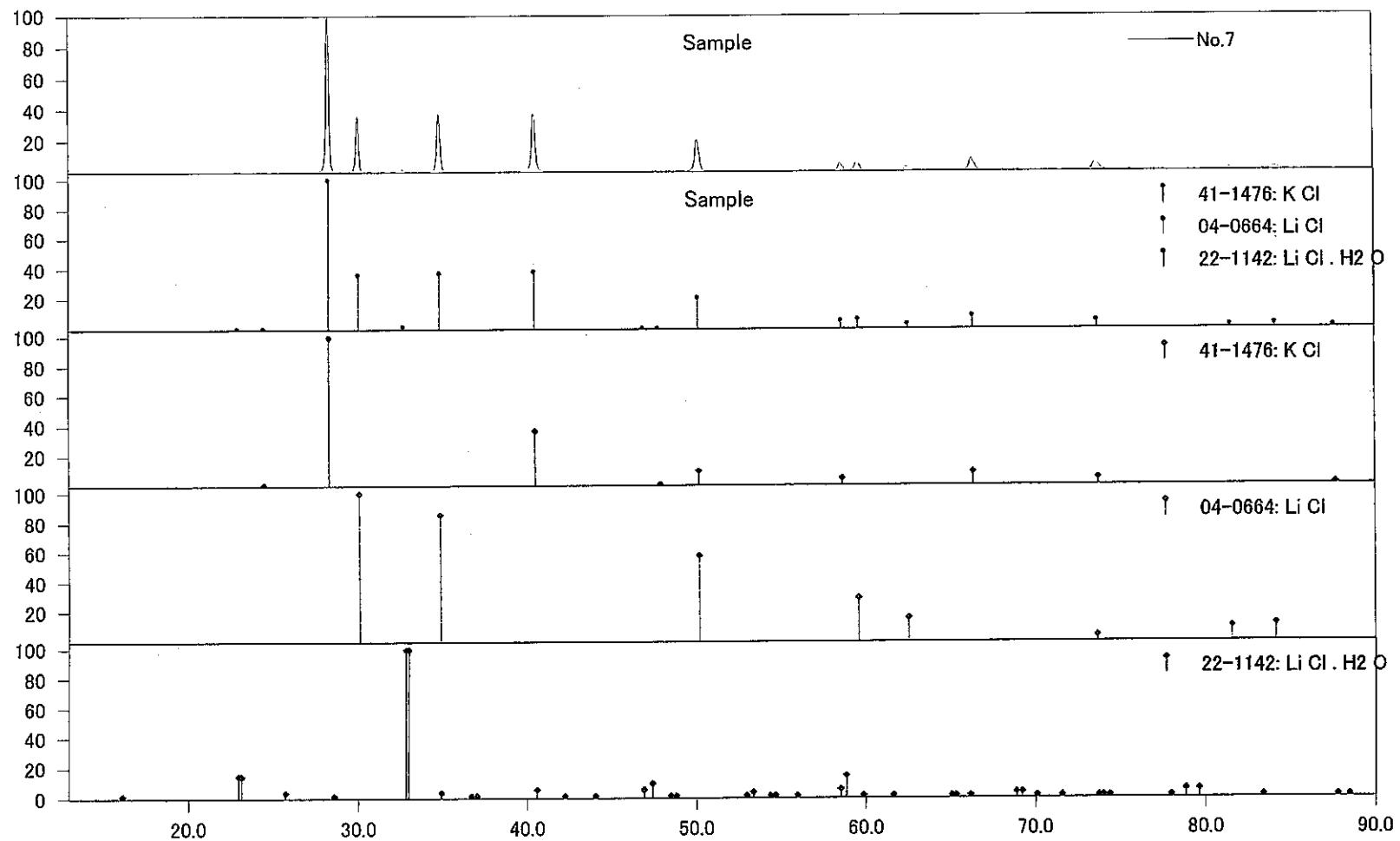


図25 Run No.2処理塩X線回折スペクトル

Intensity

検索結果照合図



2θ

図26 Run No.7処理塩X線回折スペクトル

Intensity

検索結果照合図

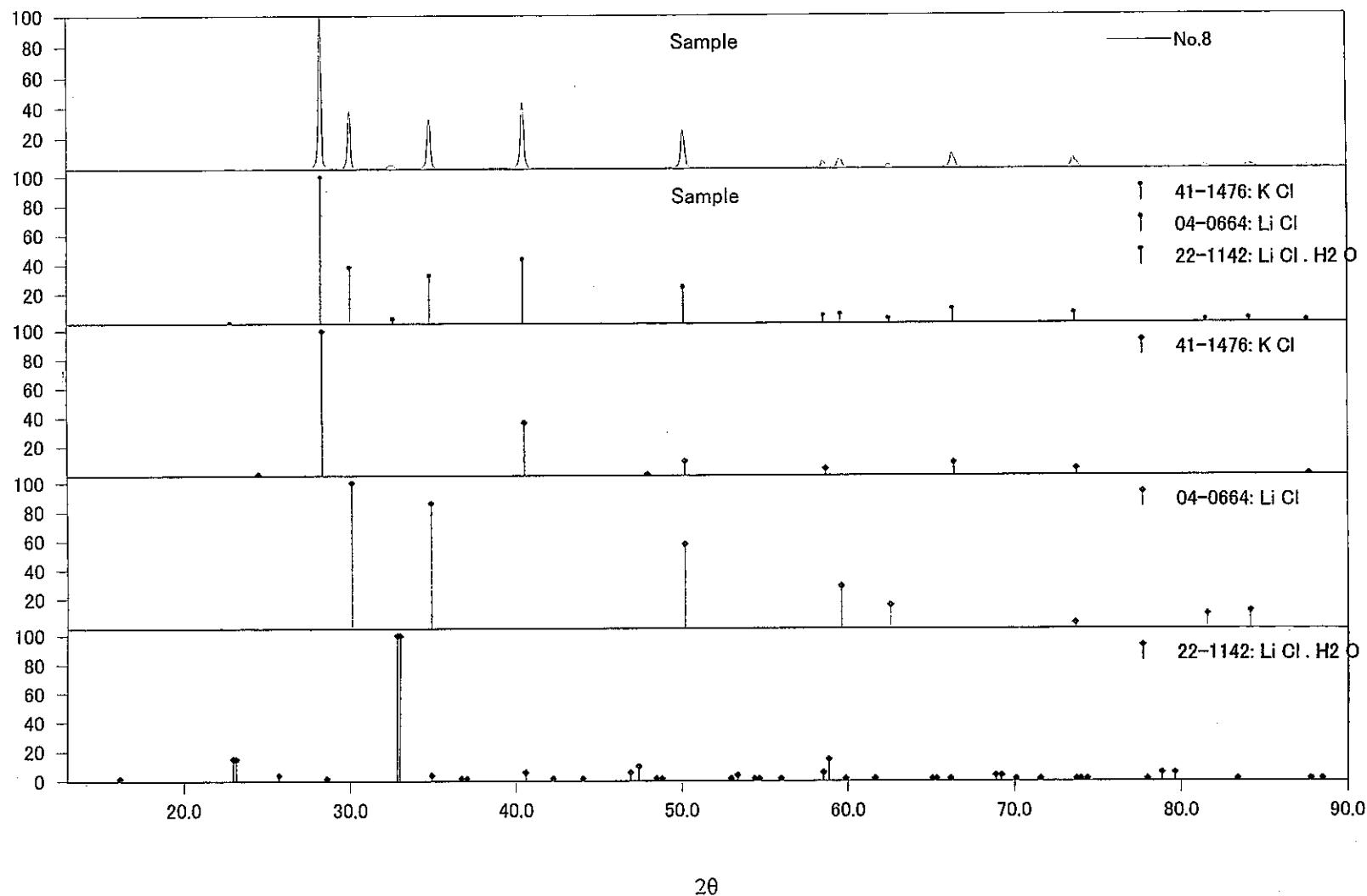
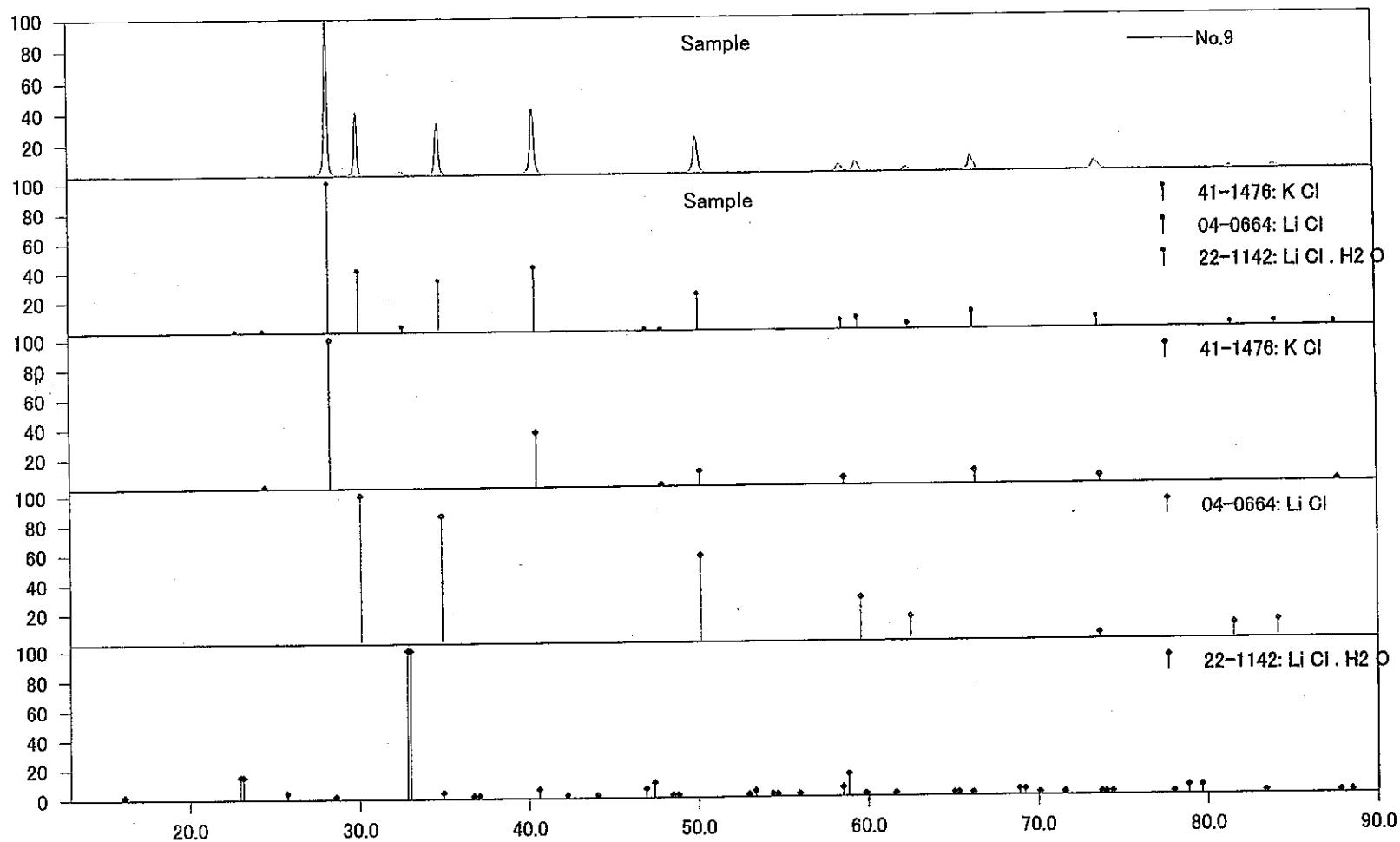


図27 Run No.8処理塩X線回折スペクトル

Intensity

検索結果照合図

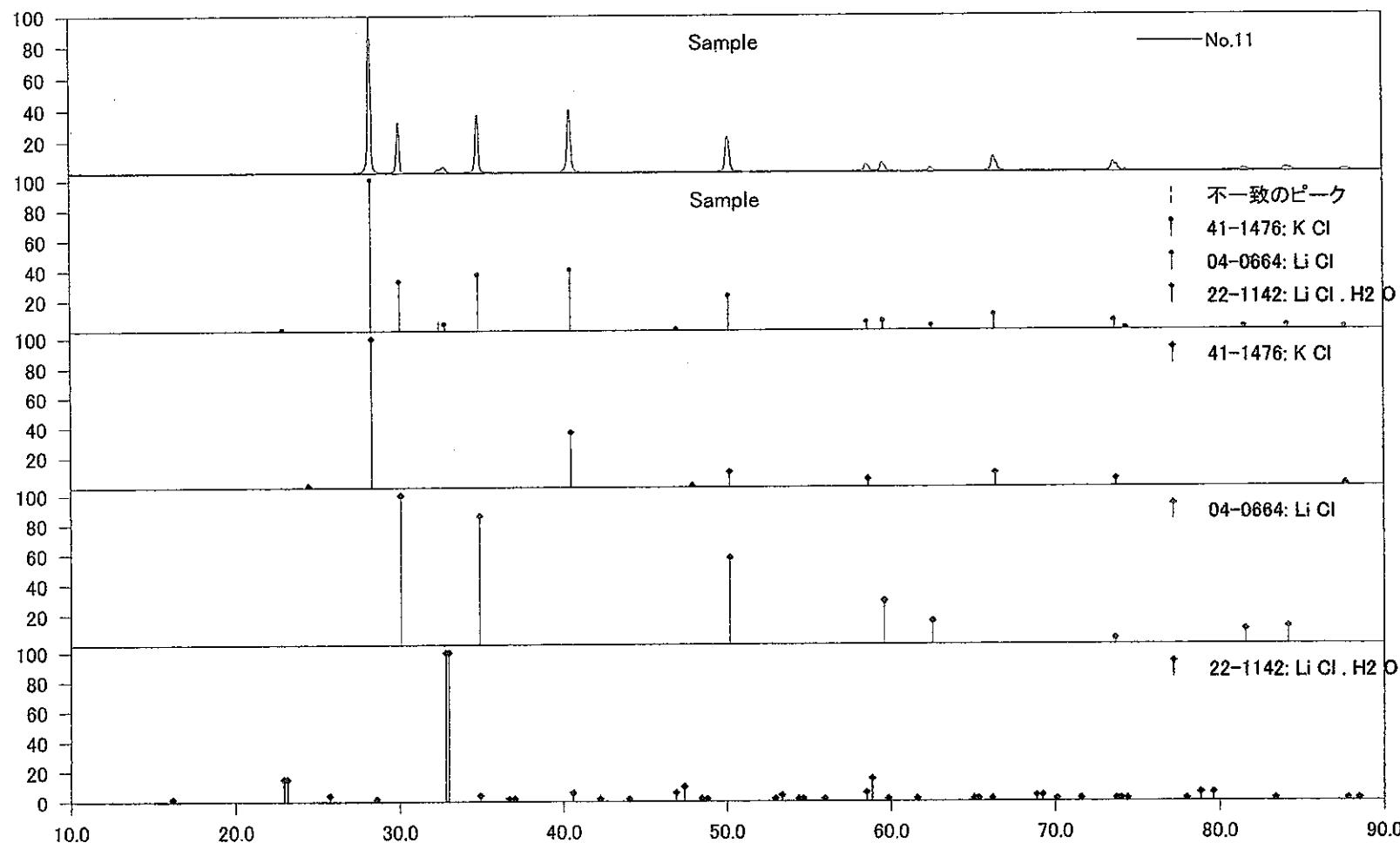


2θ

図28 Run No.9処理塩X線回折スペクトル

Intensity

検索結果照合図

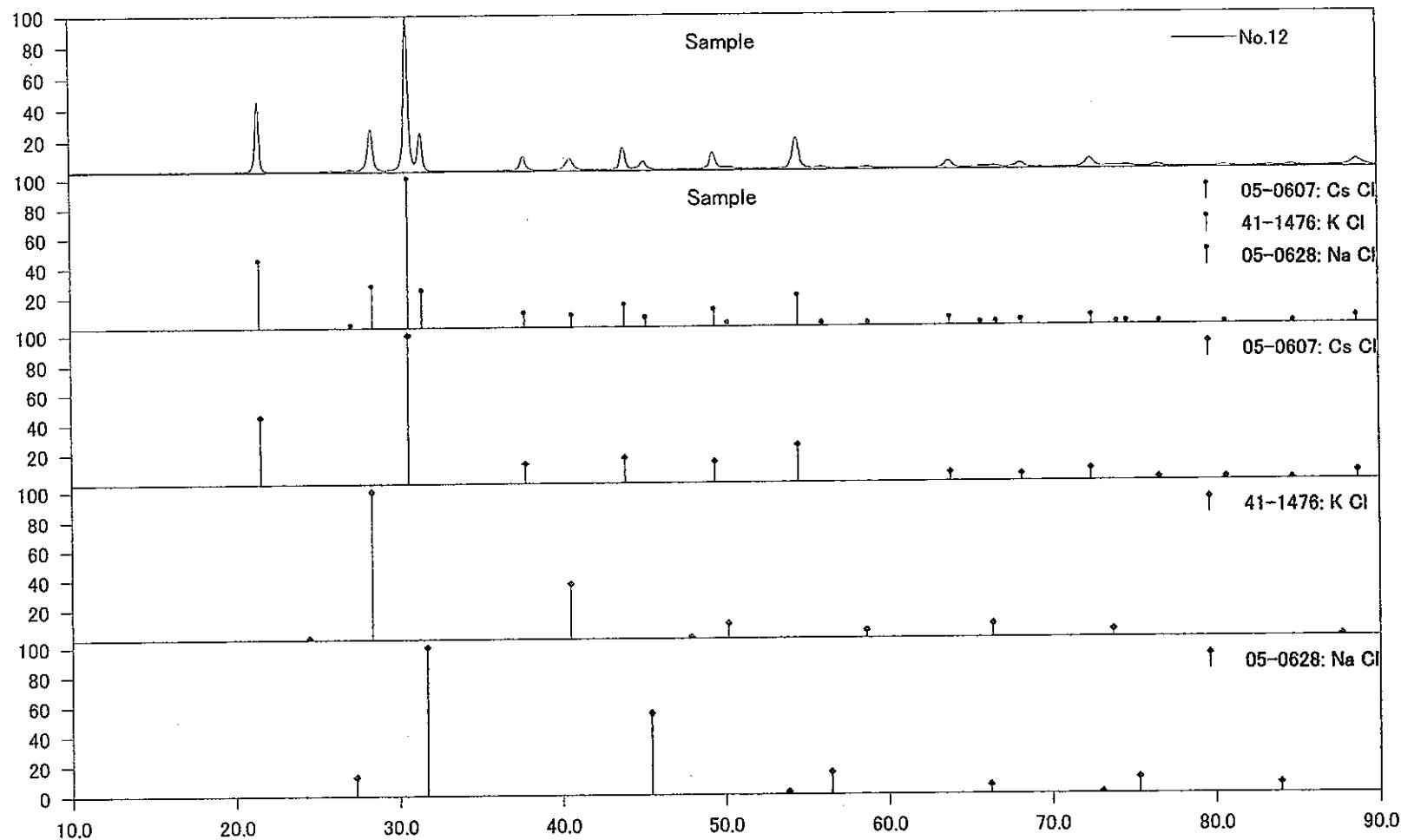


2θ

図29 Run No.11処理塩X線回折スペクトル

Intensity

検索結果照合図

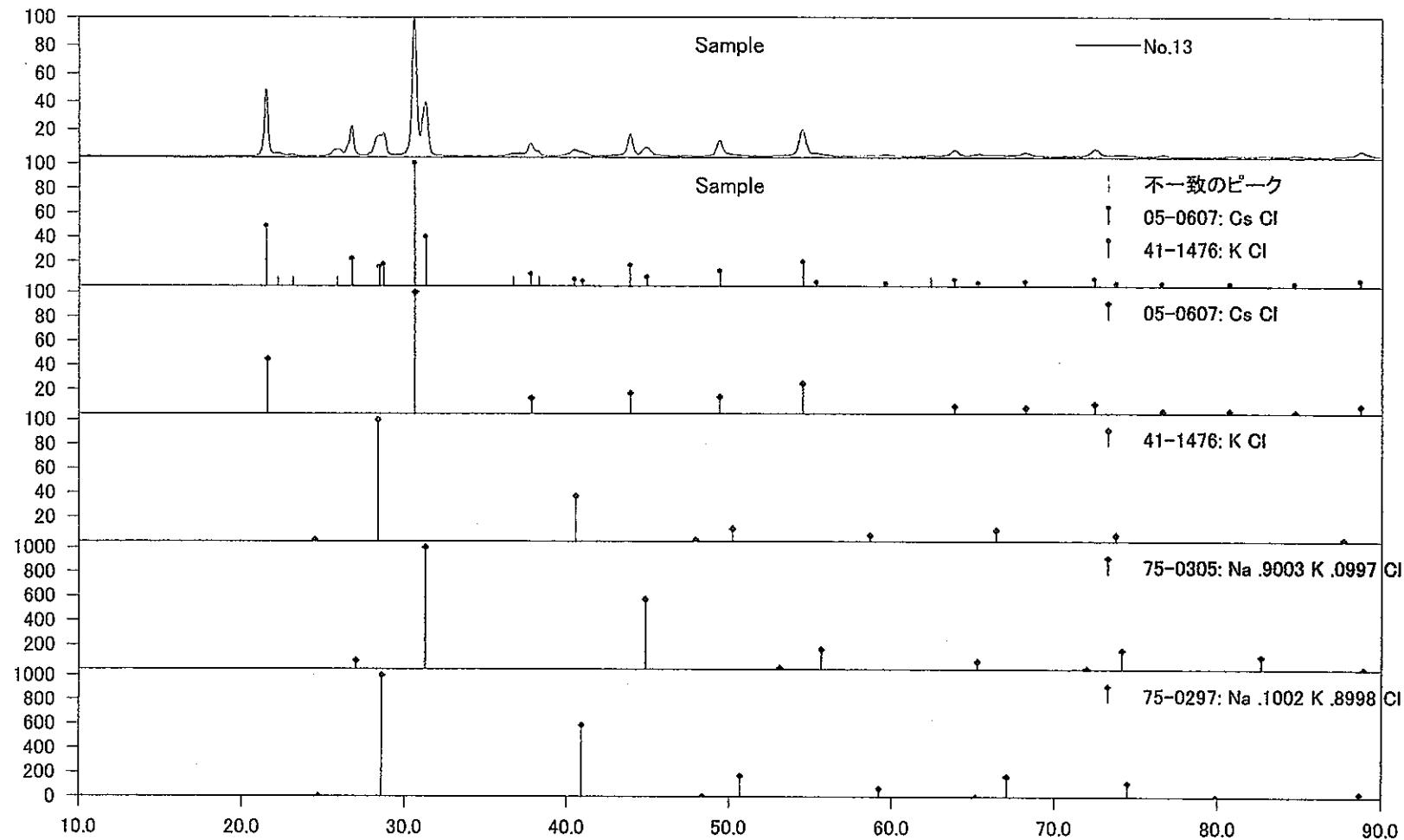


2θ

図30 Run No.12処理塩X線回折スペクトル

Intensity

検索結果照合図

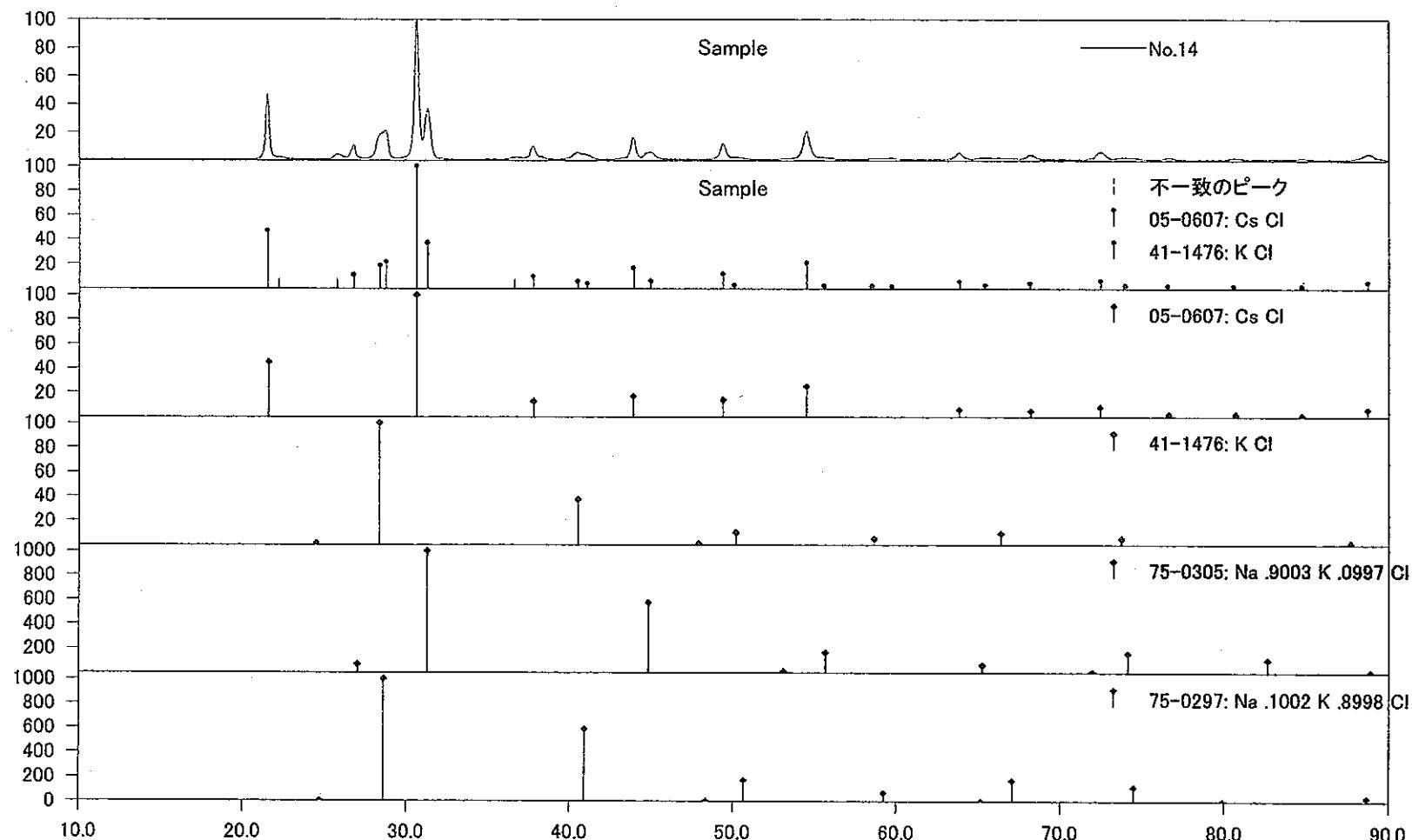


2θ

図31 Run No.13処理塩X線回折スペクトル

Intensity

検索結果照合図



20

図32 Run No.14処理塩X線回折スペクトル

検索結果照合図

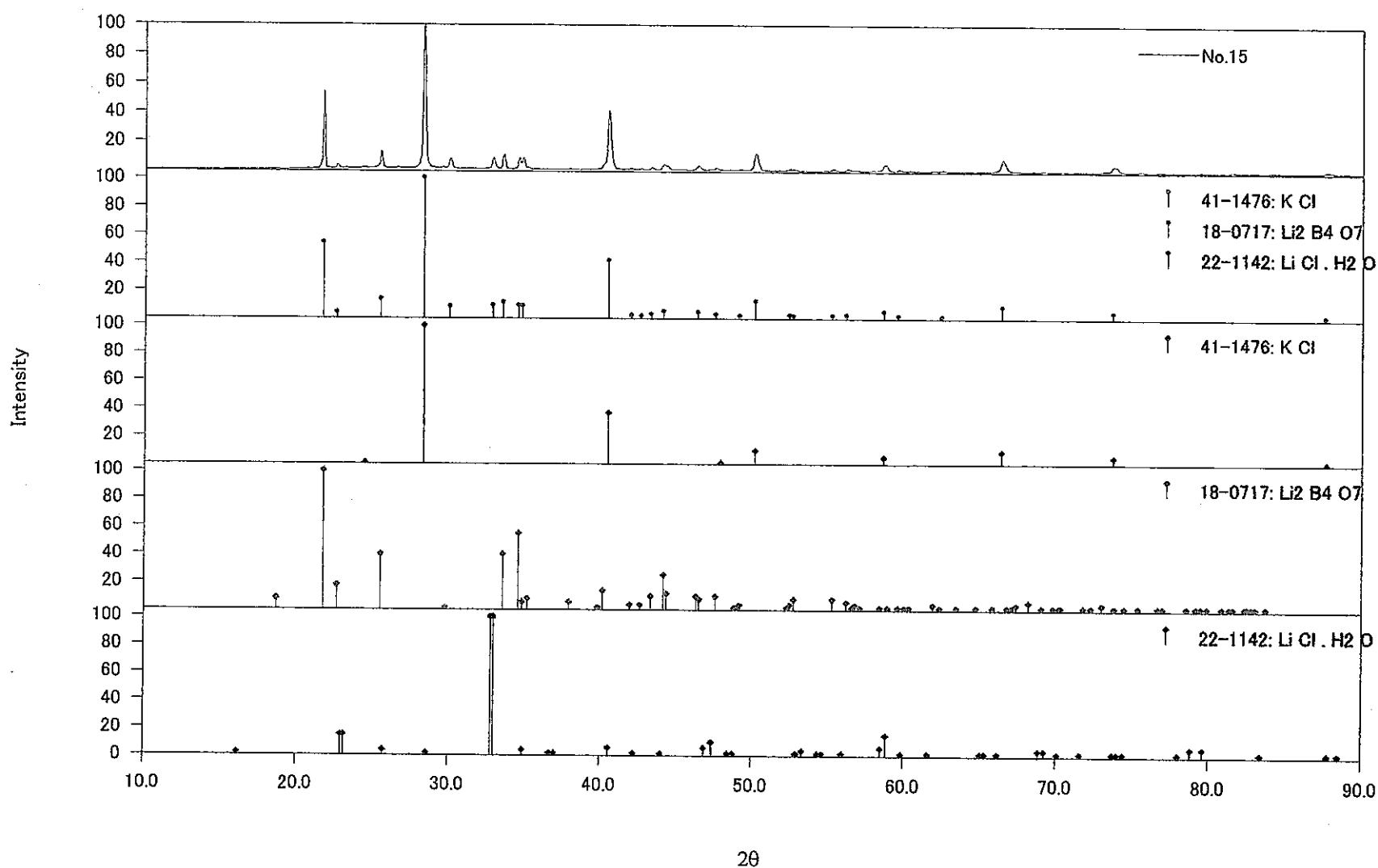
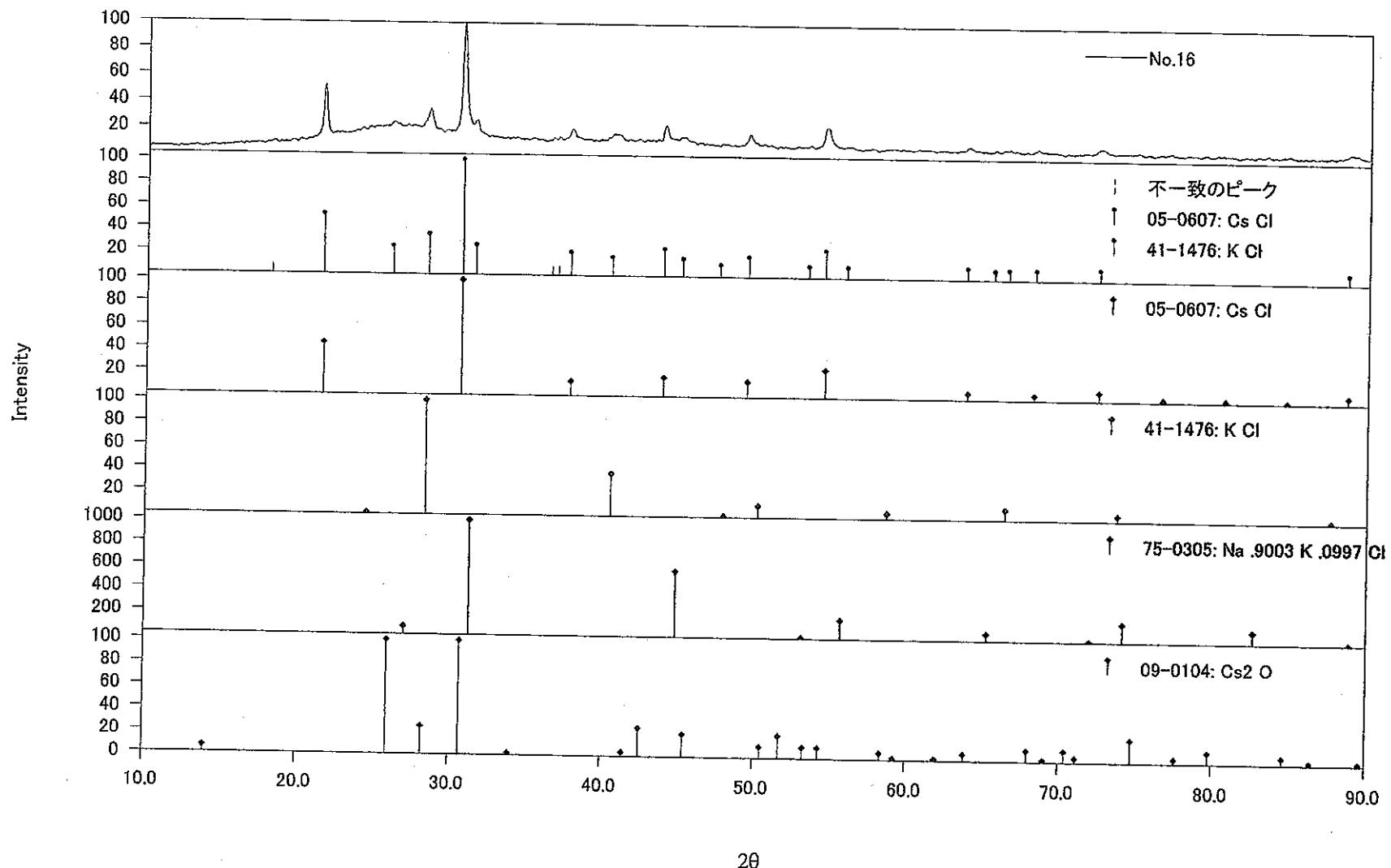


図33 Run No.15処理塩X線回折スペクトル

検索結果照合図

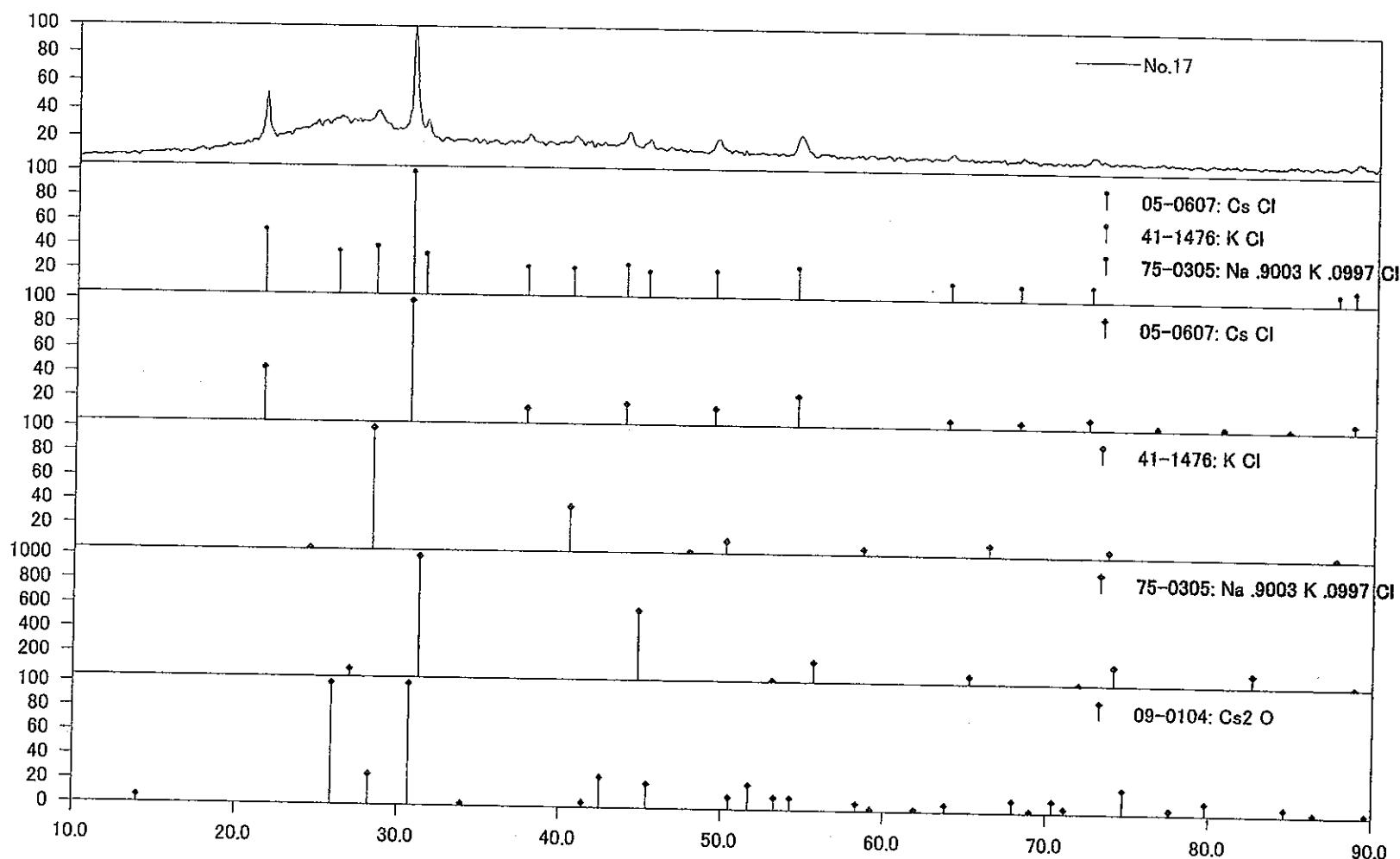


2θ

図34 Run No.16処理塩X線回折スペクトル

Intensity

検索結果照合図



2θ

図35 Run No.17処理塩X線回折スペクトル

検索結果照合図

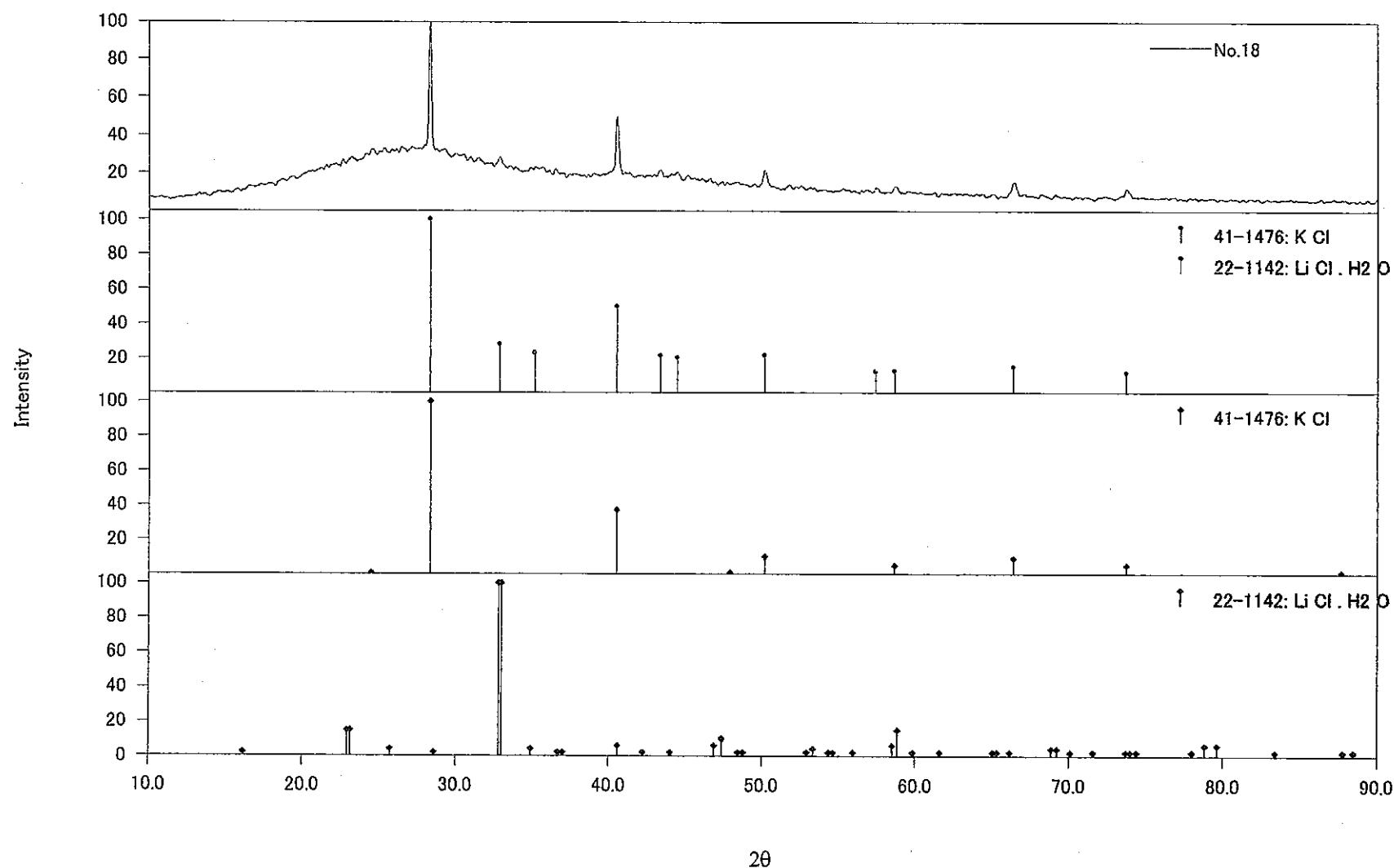


図36 Run No.18処理塩X線回折スペクトル

表9 吸收液分析結果

①LiCl-KCl系

Run No.	HCl (mol)	Cl (mol)	Li (mol)	K (mol)
1	5.60E-03	4.82E-03	-	-
3	1.58E-03	1.84E-03	2.75E-04	2.16E-04
4	1.34E-03	2.02E-03	4.80E-04	3.57E-04
5	3.37E-03	-	-	-
7	7.91E-03	1.50E-02	3.73E-03	3.14E-03
8	7.91E-03	1.33E-02	3.12E-03	2.97E-03
9	9.29E-03	2.44E-02	7.30E-03	3.71E-03
11	6.58E-03	8.19E-03	8.87E-04	7.09E-04
15	5.69E-02	6.57E-02	8.93E-05	2.03E-05

②NaCl-KCl-CsCl系

Run No.	HCl (mol)	Cl (mol)	Na (mol)	K (mol)	Cs (mol)
2	1.51E-04	5.16E-04	6.36E-05	1.12E-04	1.05E-04
12	6.58E-05	2.49E-04	2.82E-05	5.14E-05	1.19E-04
13	7.38E-05	1.52E-03	2.64E-04	3.29E-04	7.69E-04
14	6.73E-05	1.32E-03	2.58E-04	3.23E-04	7.09E-04

③LiCl-KCl-B₂O₃系

Run No.	HCl (mol)	Cl (mol)	Li (mol)	K (mol)	Ni (mol)	Fe (mol)	Cr (mol)
15	5.69E-02	6.57E-02	8.93E-05	2.03E-05	2.57E-03	3.97E-04	6.39E-04
18	8.24E-02	9.34E-02	<1.80E-05	9.13E-06	8.55E-04	1.10E-03	1.18E-03

④NaCl-KCl-CsCl-B₂O₃系

Run No.	HCl (mol)	Cl (mol)	Na (mol)	K (mol)	Cs (mol)	Ni (mol)	Fe (mol)	Cr (mol)
16	4.55E-02	5.35E-02	3.31E-04	3.81E-04	1.03E-03	1.48E-03	6.57E-04	4.66E-04
17	5.15E-02	5.98E-02	1.84E-04	1.99E-04	8.24E-04	2.78E-03	5.63E-04	7.56E-04

表10 塩化物からの酸化物転換率

Run No.	装荷 塩化物量 (mol)	水分 付加量 (mol)	HCl 発生量 (mol)	酸化物転換率*	
				vs.塩化物 (%)	vs水分 (%)
1	9.00E-01	4.44E-01	5.60E-03	0.62	0.63
2	1.99E-01	1.13E-01	1.51E-04	0.08	0.07
3	3.60E-01	2.08E-01	1.58E-03	0.44	0.38
4	3.60E-01	1.63E-01	1.34E-03	0.37	0.41
5	3.60E-01	1.62E-01	3.37E-03	0.94	1.04
7	3.60E-01	1.67E+00	7.91E-03	2.20	0.24
8	3.60E-01	2.93E+00	7.91E-03	2.20	0.13
9	3.60E-01	1.67E+00	9.29E-03	2.58	0.28
11	3.60E-01	1.87E+00	6.58E-03	1.83	0.18
12	1.99E-01	8.14E-01	6.58E-05	0.03	0.00
13	1.99E-01	8.14E-01	7.38E-05	0.04	0.00
14	1.99E-01	8.14E-01	6.73E-05	0.03	0.00
15	1.60E-01	4.97E-01	5.69E-02	35.6	5.73
16	1.18E-01	5.91E-01	4.55E-02	38.7	3.85
17	1.18E-01	1.28E+00	5.15E-02	43.8	2.01
18	1.60E-01	2.66E-01	8.24E-02	51.6	15.5

注) *: 塩化物からの酸化物転換は下式の反応と仮定

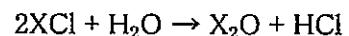


表11 理論揮発塩発生量計算および処理後装荷塩減少量比較

Run No.	試験運転状況				揮発塩発生量理論値								処理後 装荷塩 減少量 (g)	
	処理温度 (°C)	通気流量		通気時間 (min)	通気量 (NL)	模擬塩 成分	飽和蒸気圧 (mmHg at処理温度)	揮発塩濃度		揮発量				
		(L/min at処理温度)	(NL/min)					(vol%)	(mol/NL)	(g/NL)	(mol/Run)	(g/Run)	合計 (g/Run)	
1	1000	2.81E-01	6.03E-02	960	5.79E+01	LiCl	1.29E+01	1.70E+00	7.58E-04	3.21E-02	4.38E-02	1.86E+00	4.42	22.6
						KCl	1.01E+01	1.33E+00	5.93E-04	4.42E-02	3.43E-02	2.56E+00		
2	1000	2.87E-01	6.15E-02	220	1.35E+01	NaCl	4.42E+00	5.82E-01	2.60E-04	1.52E-02	3.52E-03	2.05E-01	5.01	12.8
						KCl	1.01E+01	1.33E+00	5.93E-04	4.42E-02	8.03E-03	5.99E-01		
6	1000	4.38E-01	9.39E-02	930	8.74E+01	CsCl	3.15E+01	4.14E+00	1.85E-03	3.11E-01	2.51E-02	4.21E+00	6.67	12.9
						LiCl	1.29E+01	1.70E+00	7.58E-04	3.21E-02	6.62E-02	2.81E+00		
7	800	3.55E-01	9.03E-02	930	8.40E+01	KCl	1.01E+01	1.33E+00	5.93E-04	4.42E-02	5.18E-02	3.86E+00	0.29	2.7
						LiCl	5.95E-01	7.83E-02	3.50E-05	1.48E-03	2.94E-03	1.24E-01		
8	800	5.55E-01	1.41E-01	720	1.02E+02	KCl	4.52E-01	5.95E-02	2.66E-05	1.48E-03	3.55E-03	1.51E-01	0.35	2.6
						LiCl	5.95E-01	7.83E-02	3.50E-05	1.48E-03	2.70E-03	2.01E-01		
9	900	3.88E-01	9.03E-02	930	8.40E+01	KCl	2.48E+00	3.26E-01	1.46E-04	1.09E-02	1.22E-02	9.12E-01	1.58	6.1
						LiCl	5.95E-01	7.83E-02	3.50E-05	1.48E-03	1.62E-03	6.88E-02		
11	800	2.03E+00	5.16E-01	90	4.64E+01	KCl	4.52E-01	5.95E-02	2.66E-05	1.98E-03	1.23E-03	9.19E-02	0.16	2.5
						NaCl	1.29E-02	1.70E-03	7.58E-07	4.43E-05	2.14E-05	1.25E-03		
12	700	5.03E-01	1.41E-01	200	2.82E+01	KCl	4.48E-02	5.89E-03	2.63E-06	1.96E-04	7.43E-05	5.54E-03	0.10	1.3
						CsCl	3.34E-01	4.39E-02	1.96E-05	3.30E-03	5.54E-04	9.30E-02		
13	800	5.55E-01	1.41E-01	200	2.82E+01	NaCl	1.63E-01	2.14E-02	9.57E-06	5.60E-04	2.70E-04	1.58E-02	0.65	2.0
						KCl	4.52E-01	5.95E-02	2.66E-05	1.98E-03	7.50E-04	5.59E-02		
14	850	5.55E-01	1.35E-01	200	2.70E+01	CsCl	2.09E+00	2.75E-01	1.23E-04	2.06E-02	3.47E-03	5.82E-01	1.38	2.4
						NaCl	4.20E-01	5.53E-02	2.47E-05	1.44E-03	6.66E-04	3.89E-02		
						KCl	1.10E+00	1.45E-01	6.46E-05	4.82E-03	1.74E-03	1.30E-01		
						CsCl	4.56E+00	6.00E-01	2.68E-04	4.50E-02	7.23E-03	1.21E+00		

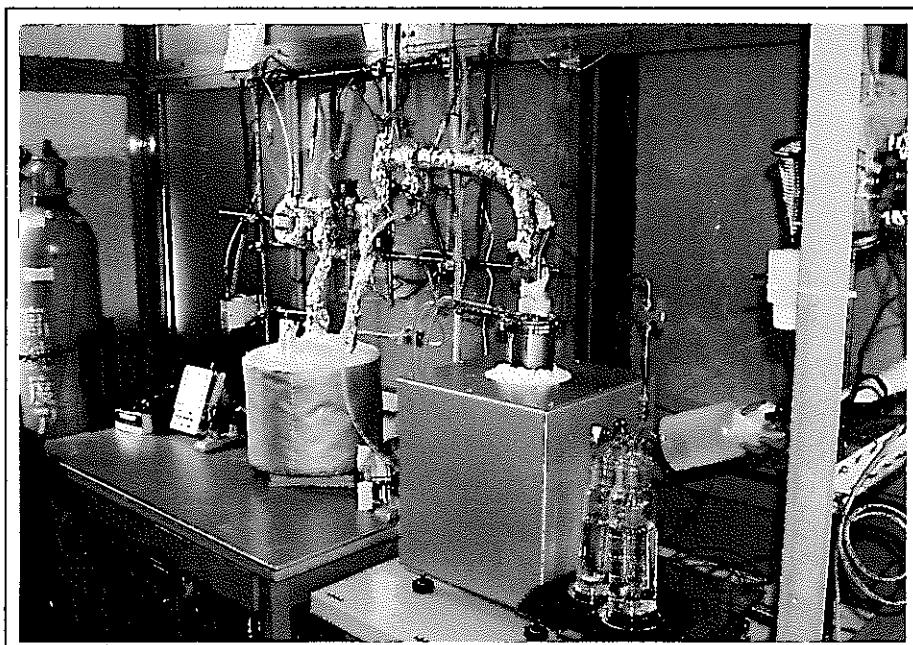


写真1 試験装置

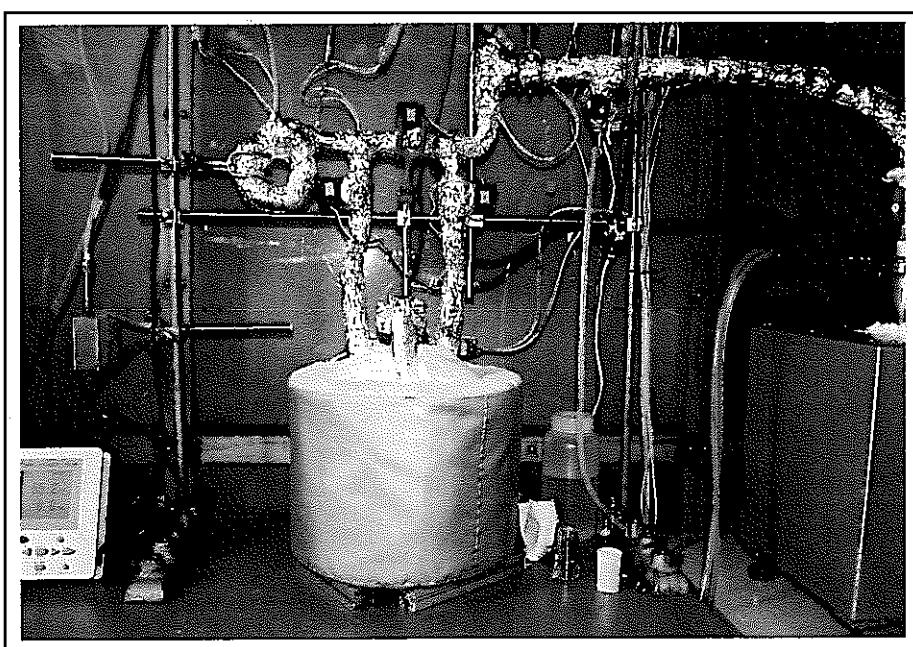


写真2 水分発生部

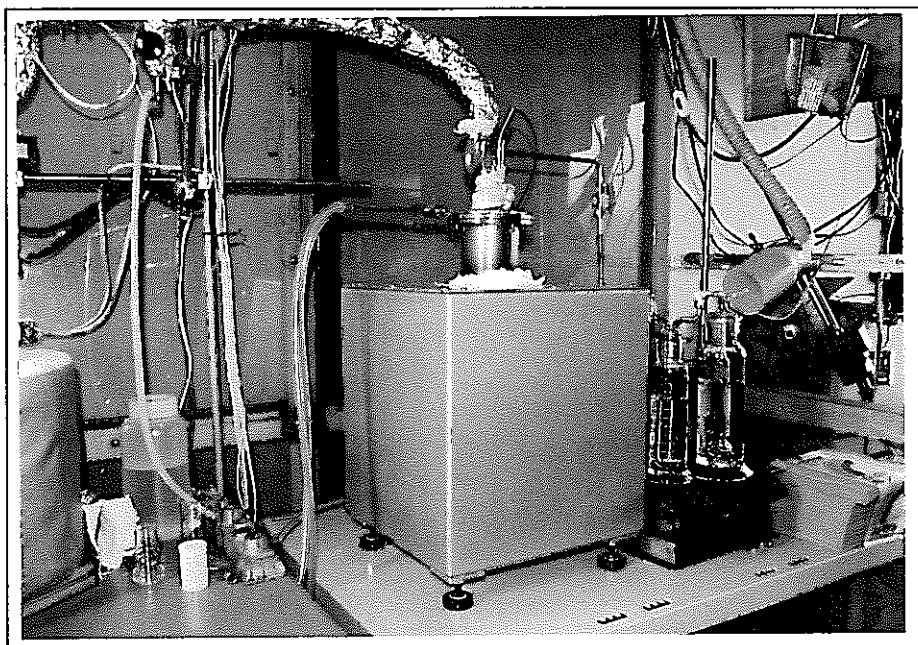


写真3 溶融部、ガス捕集部

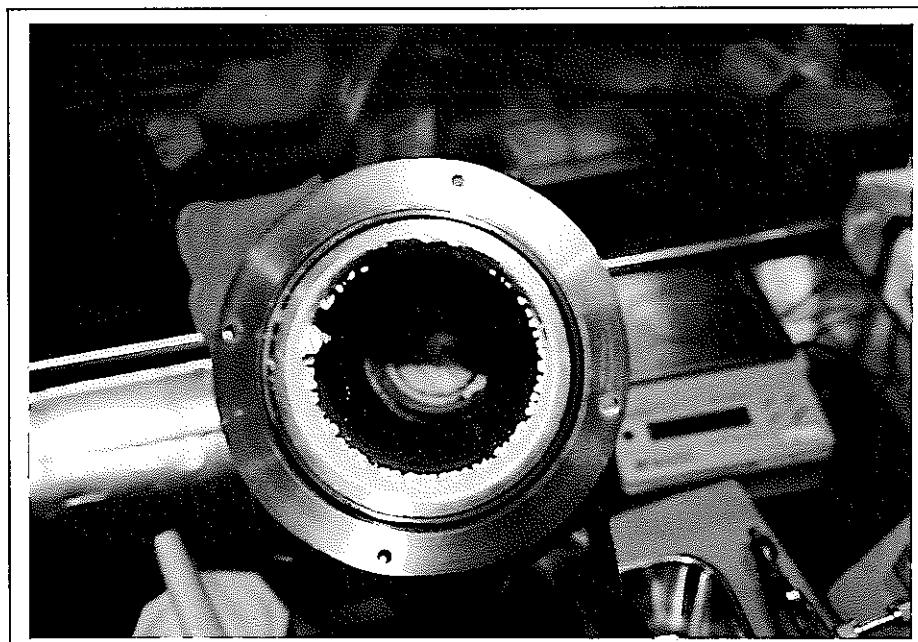


写真4 Run No.I 处理容器内状態(上部)

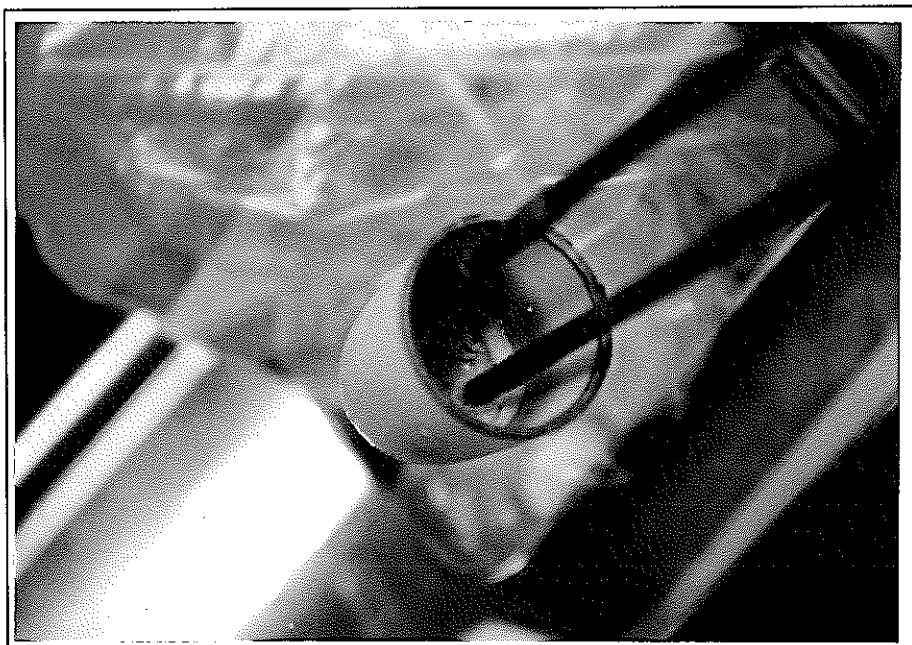


写真 5 Run No.1 るつぼ状態

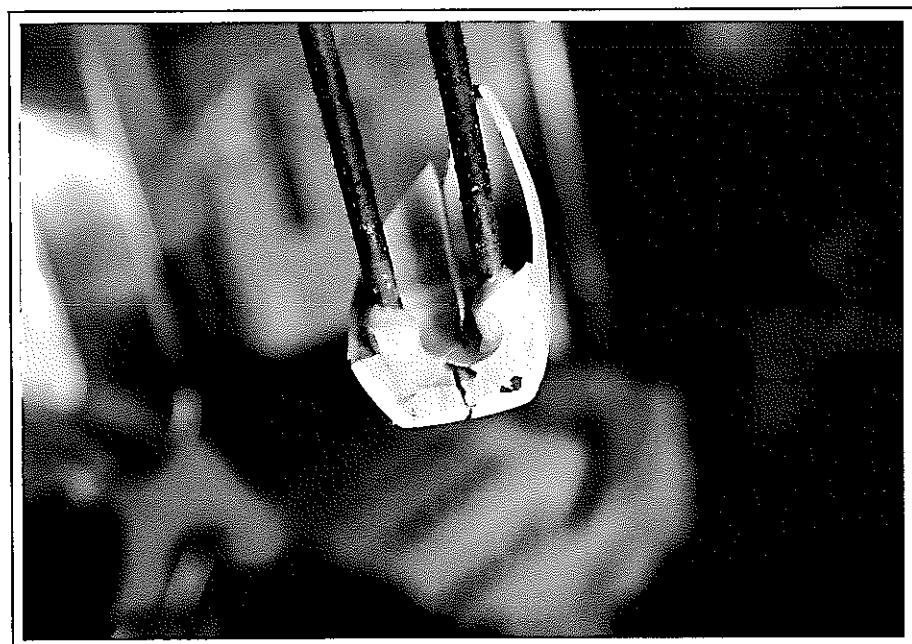


写真 6 Run No.1 处理塩状態



写真 7 Run No.2 溶解器内状態(上部)

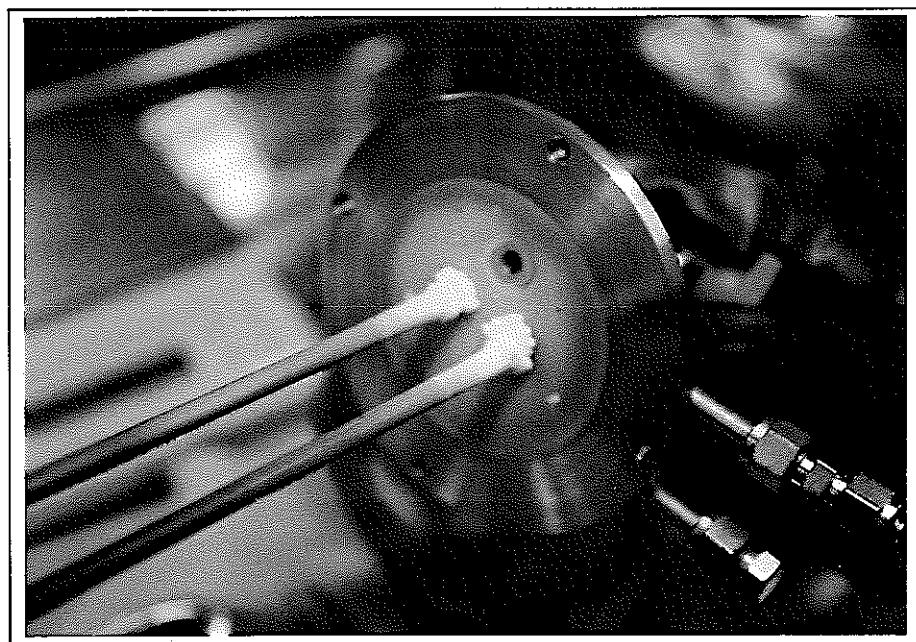


写真 8 Run No.2 溶解器内状態(フランジふた)



写真 9 Run No.2 処理塩状態



写真 10 Run No.3 処理容器内状態(上部)

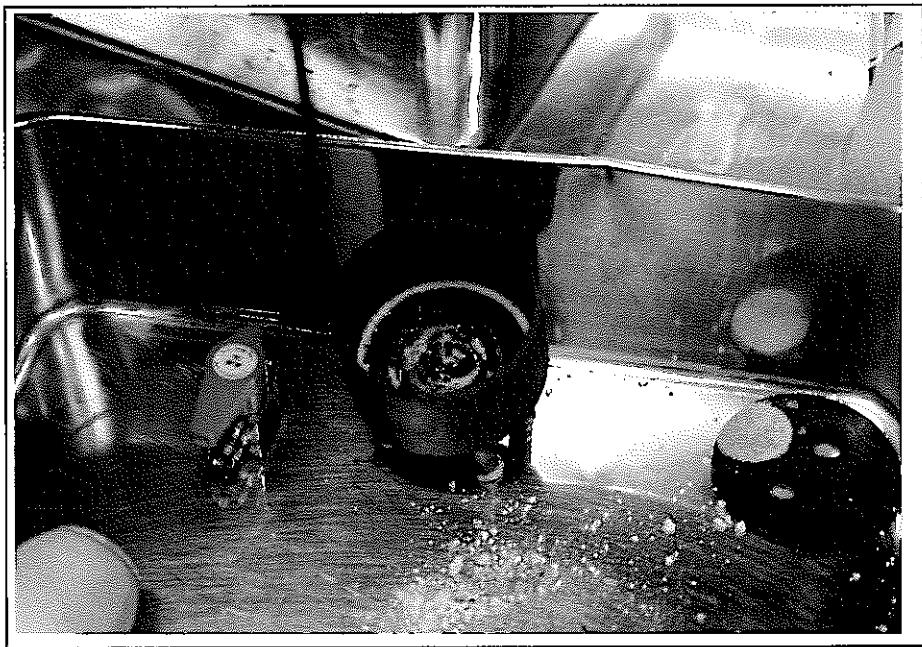


写真 11 Run No.3 るつぼ設置治具溶融塩噴出痕跡

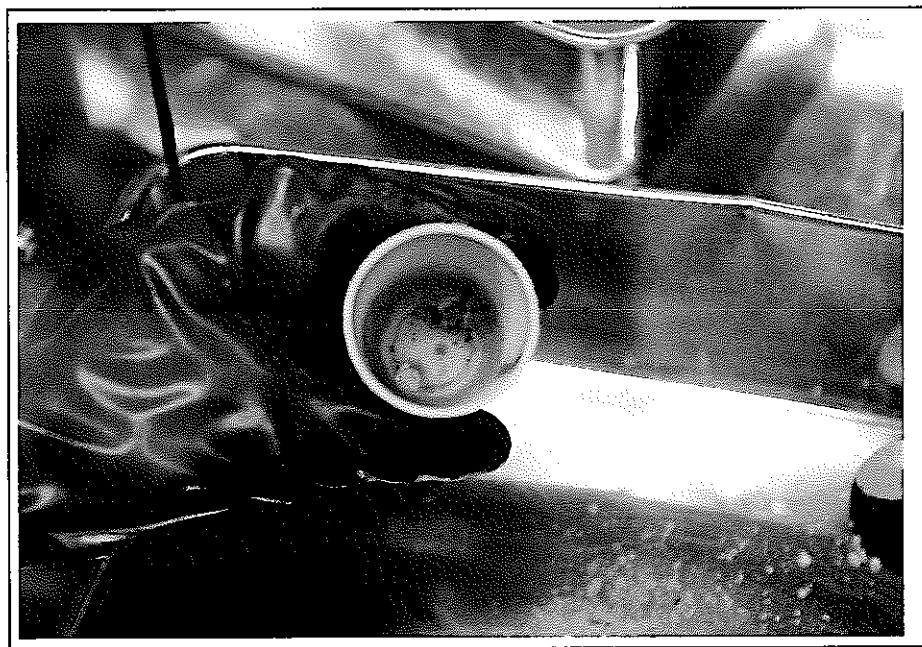


写真 12 Run No.3 るつぼ、処理塩状態

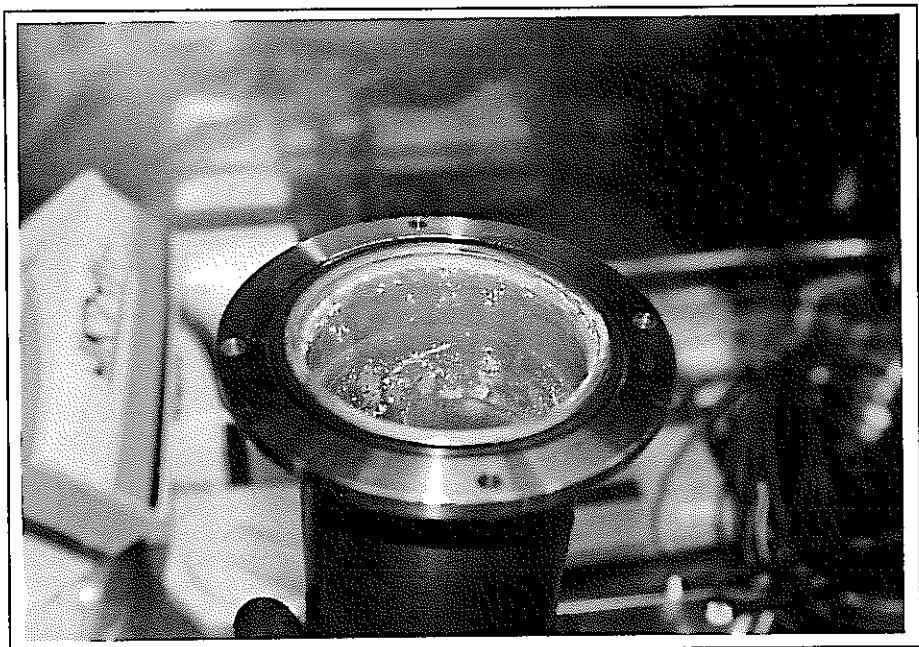


写真 13 Run No.4 処理容器状態(上部)

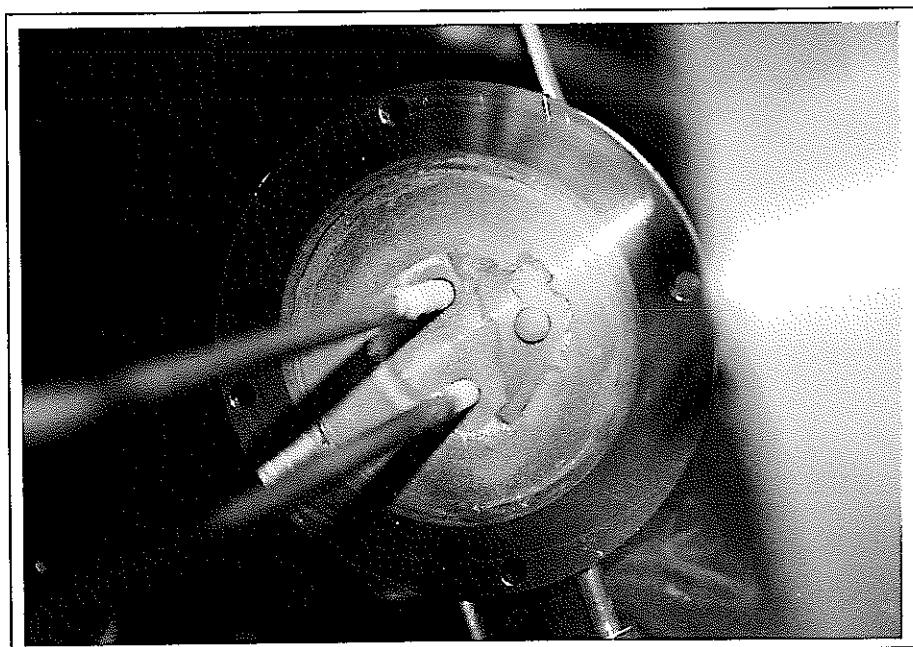


写真 14 Run No.4 処理容器状態(フランジふた)



写真 15 Run No.4 るつぼ、処理塩状態



写真 16 Run No.5 処理容器状態(上部)

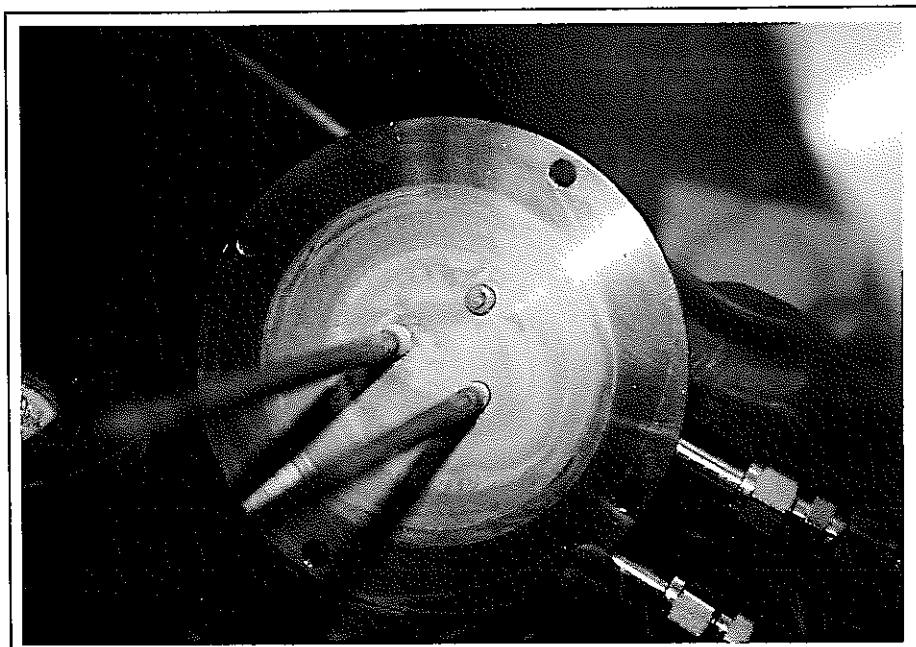


写真 17 Run No.5 処理容器状態(フランジふた)



写真 18 Run No.5 るつぼ、処理塩状態

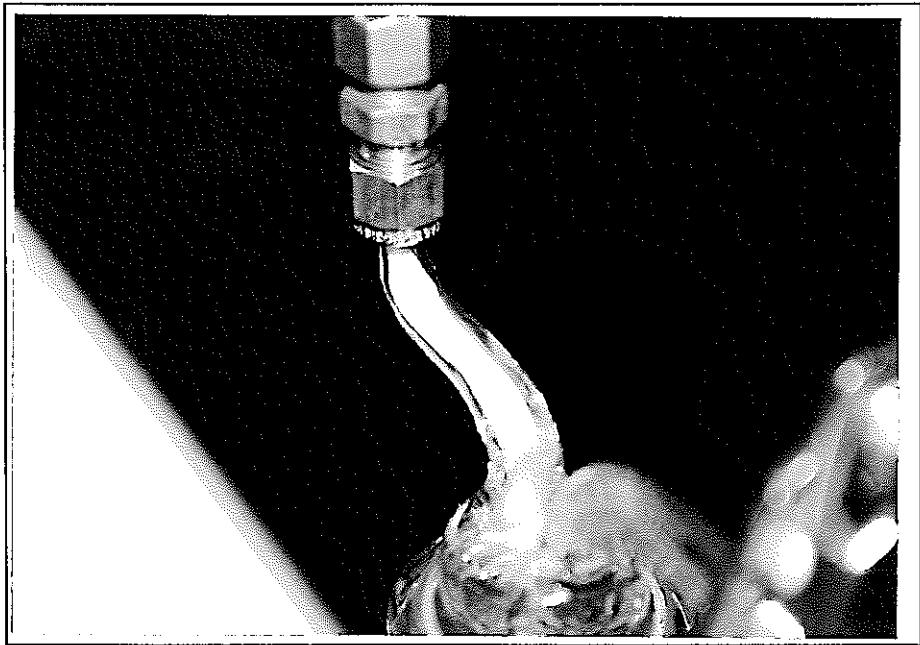


写真 19 Run No.6 吸收ビン配管処理塩堆積状態

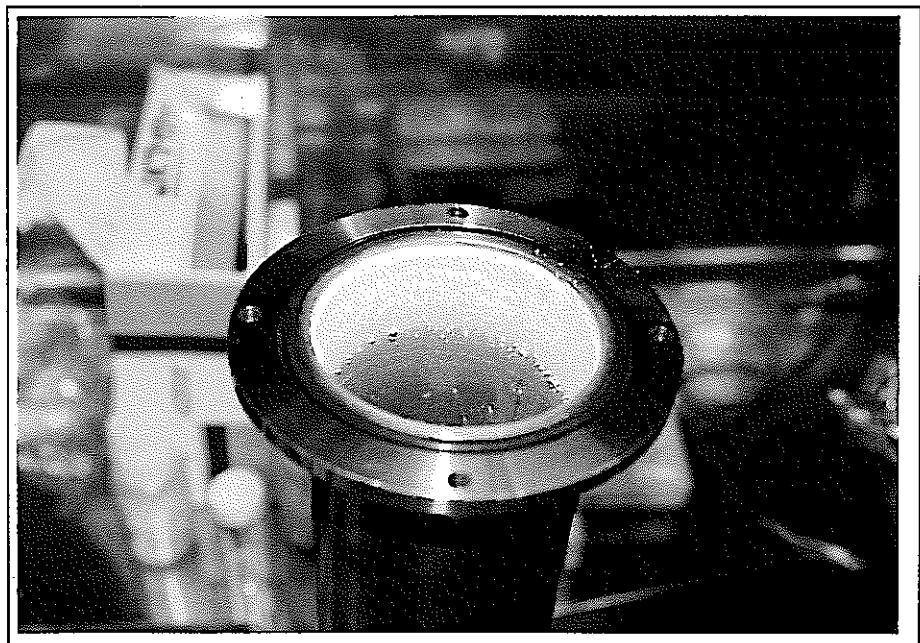


写真 20 Run No.6 処理容器内状態(上部)

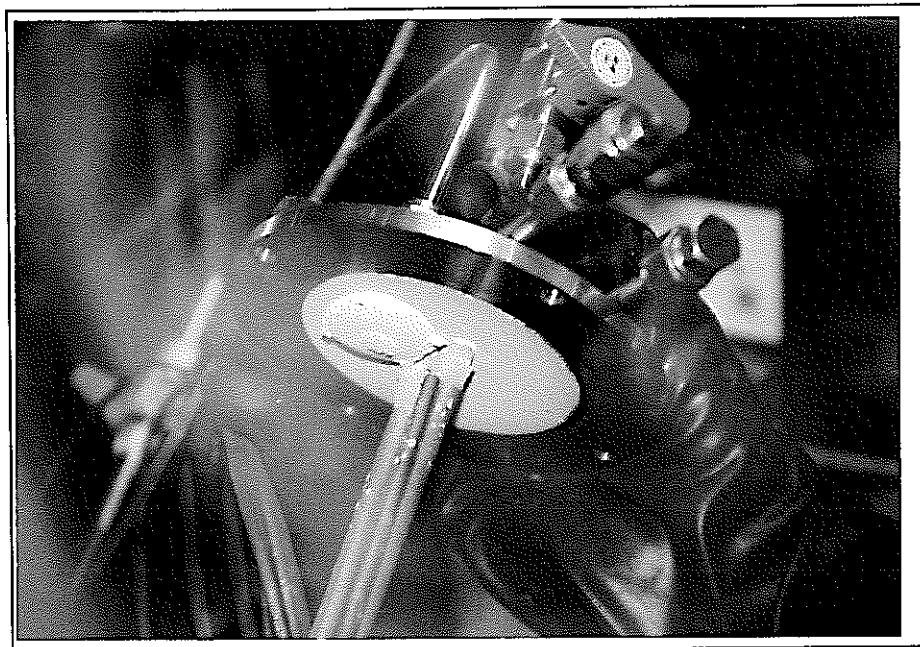


写真 21 Run No.6 処理容器内状態(フランジふた)



写真 22 Run No.6 るつぼ設置治具溶融塩噴出痕跡



写真 23 Run No.6 るつぼ、処理塩状態

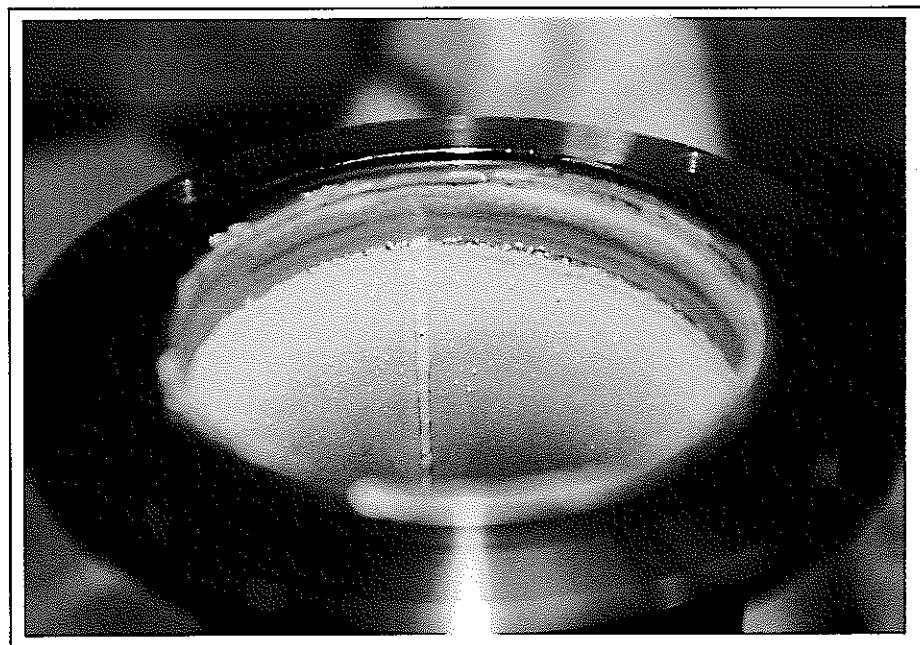


写真 24 Run No.7 処理容器内状態(上部)

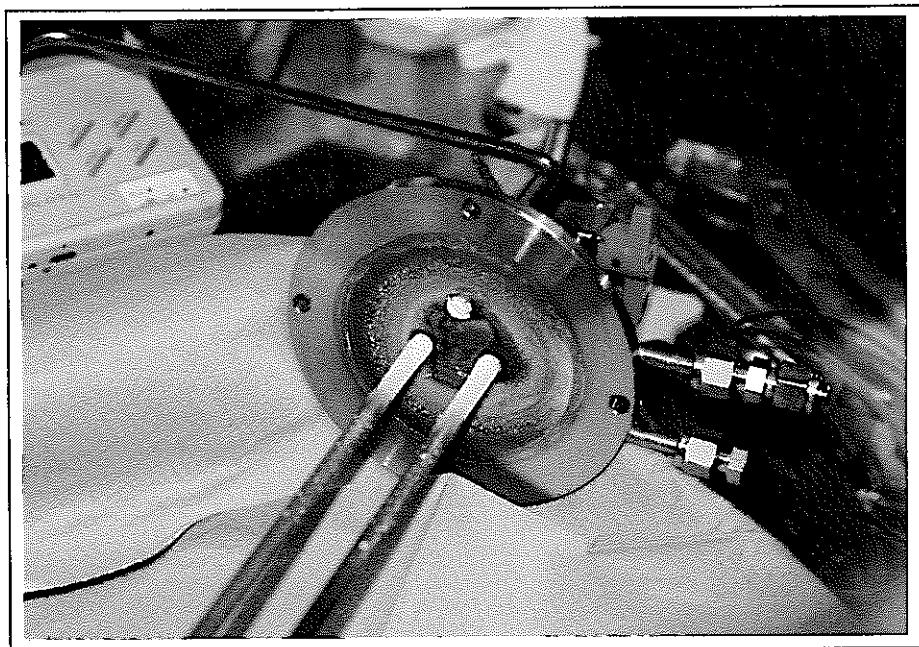


写真 25 Run No.7 処理容器内状態(フランジふた)

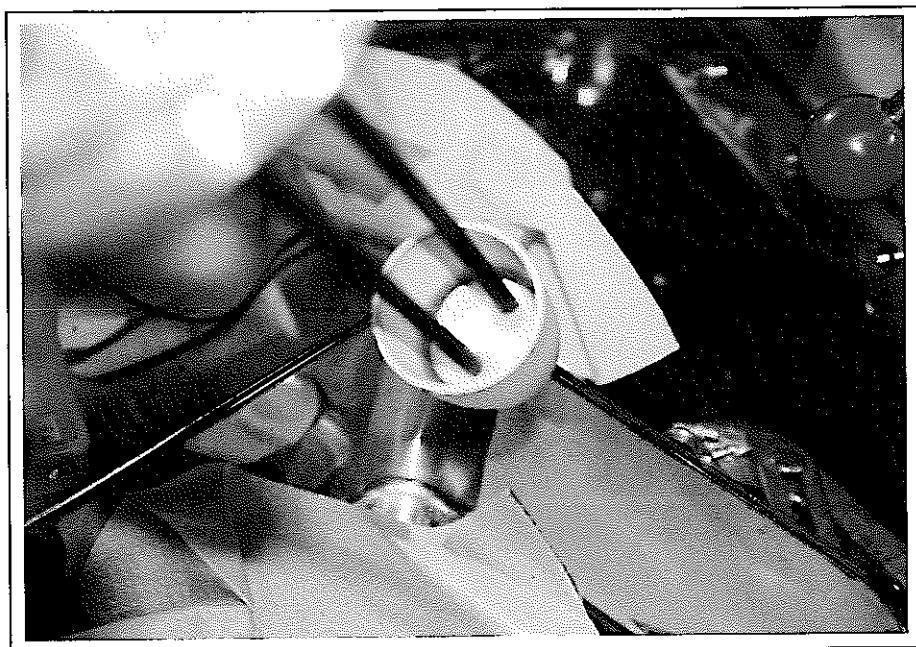


写真 26 Run No.7 るつぼ状態



写真 27 Run No.7 处理塩状態

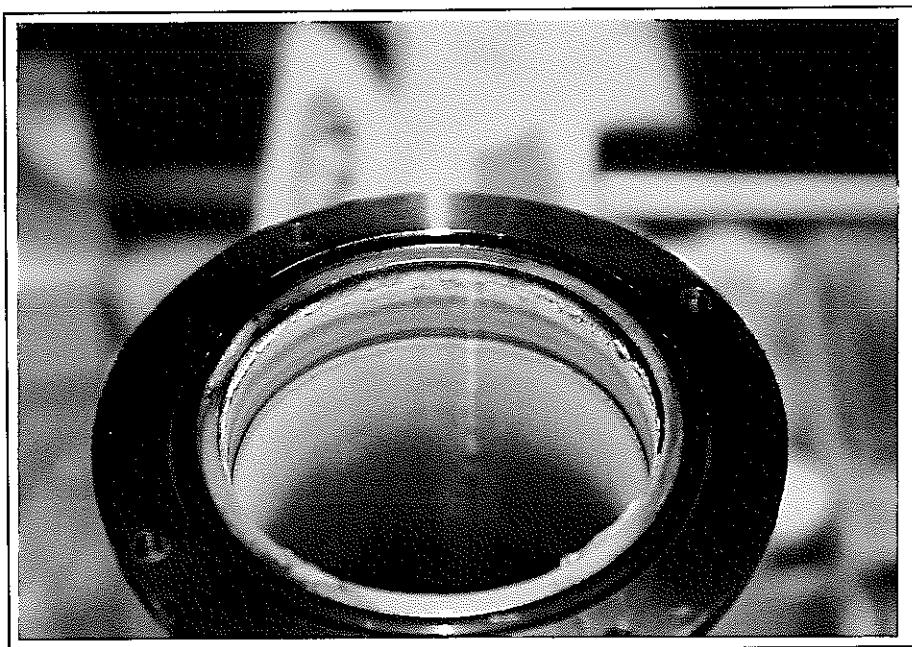


写真 28 Run No.8 处理容器内状態(上部)

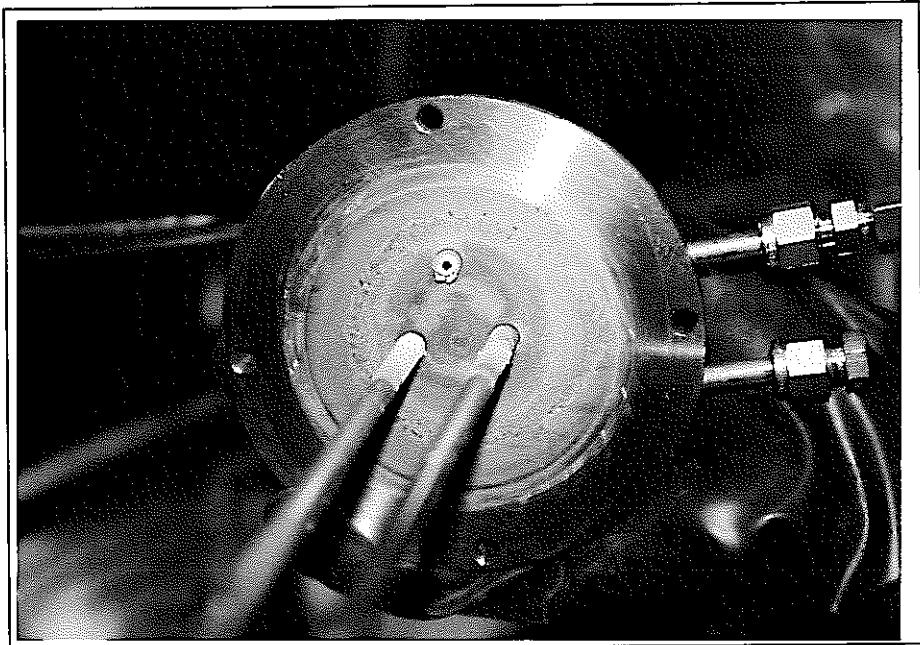


写真 29 Run No.8 処理容器内状態(法兰ジふた)



写真 30 Run No.8 るつぼ状態



写真 31 Run No.8 処理塩状態



写真 32 Run No.9 処理容器内状態(上部)

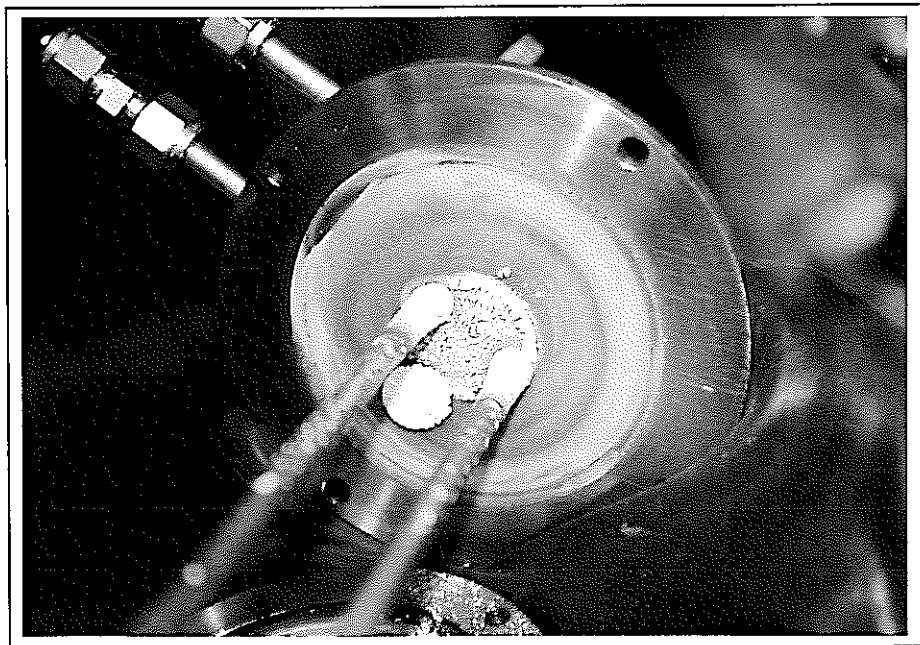


写真 33 Run No.9 溶解器内状態(フランジふた)

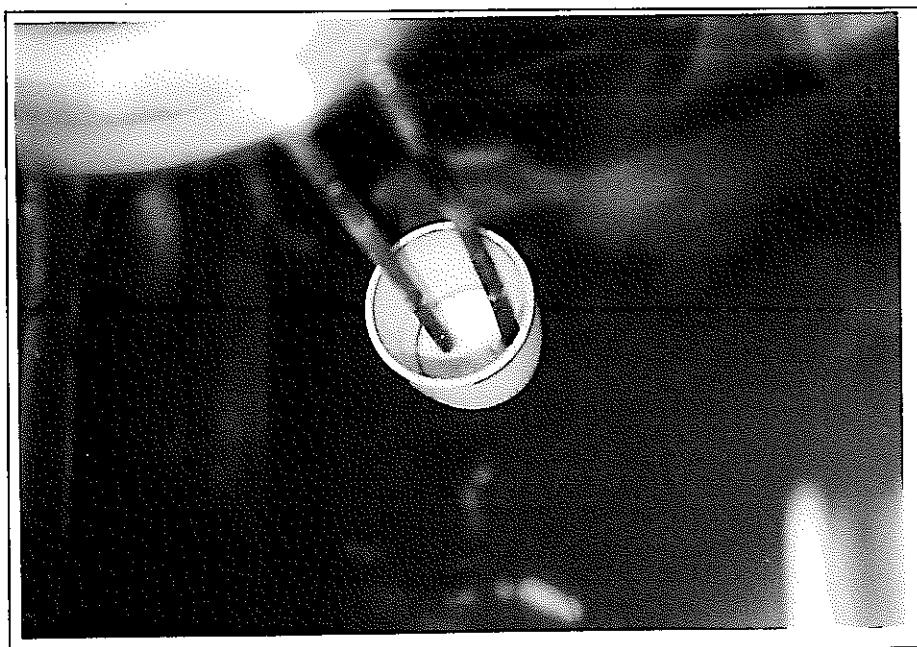


写真 34 Run No.9 るつぼ状態



写真 35 Run No.9 処理塩状態



写真 36 Run No.11 処理容器内状態(上部)

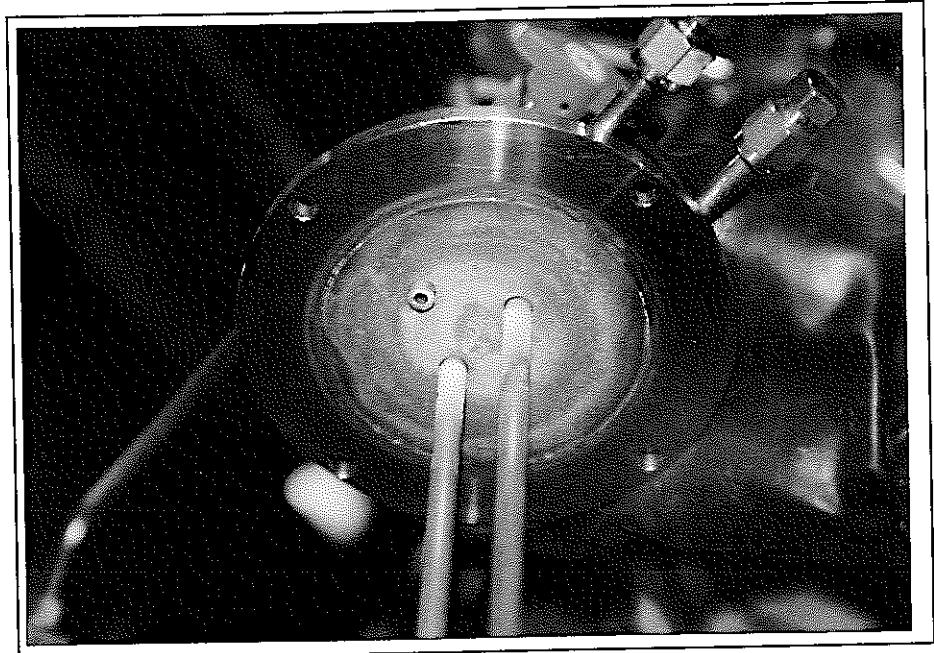


写真 37 Run No.11 処理容器内状態(フランジふた)

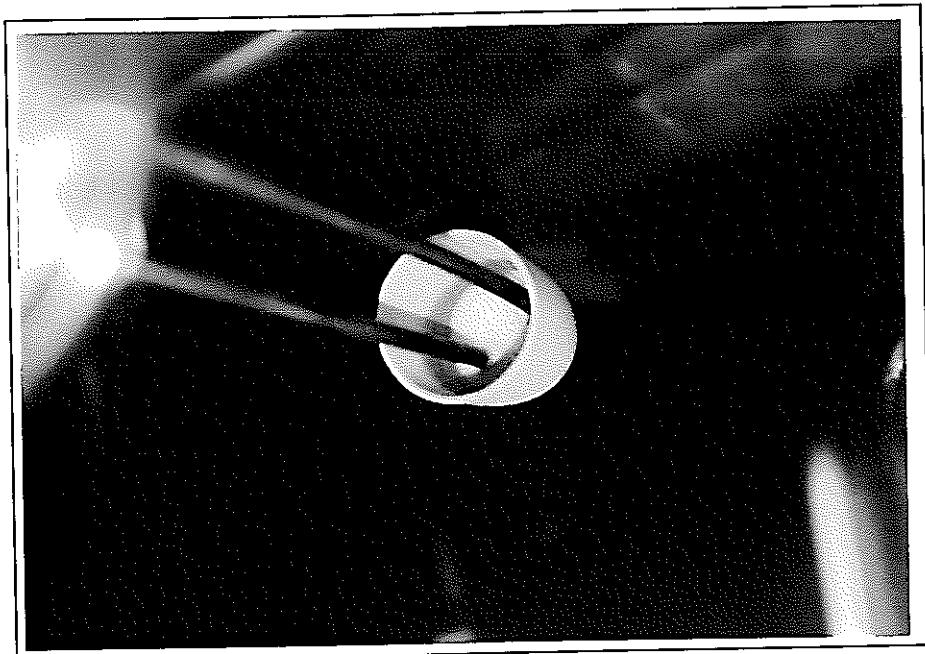


写真 38 Run No.11 るつぼ状態

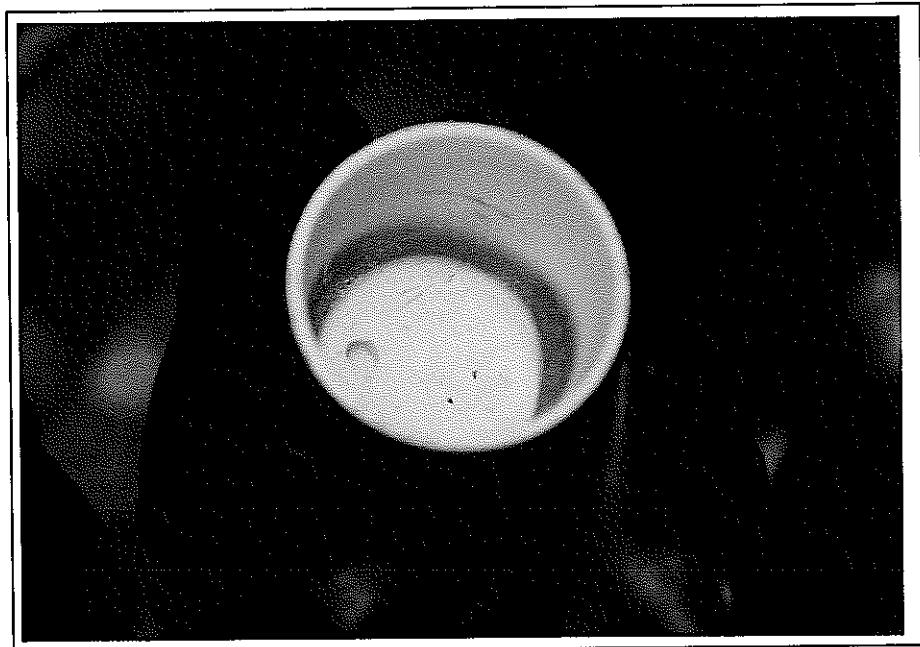


写真 39 Run No.11 处理塩状態

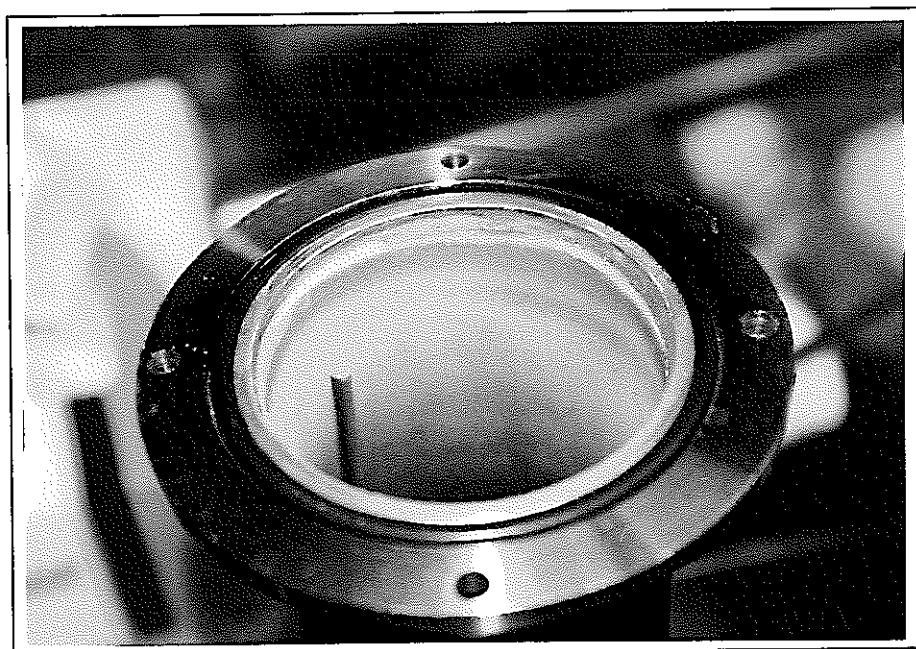


写真 40 Run No.12 处理容器内状態(上部)

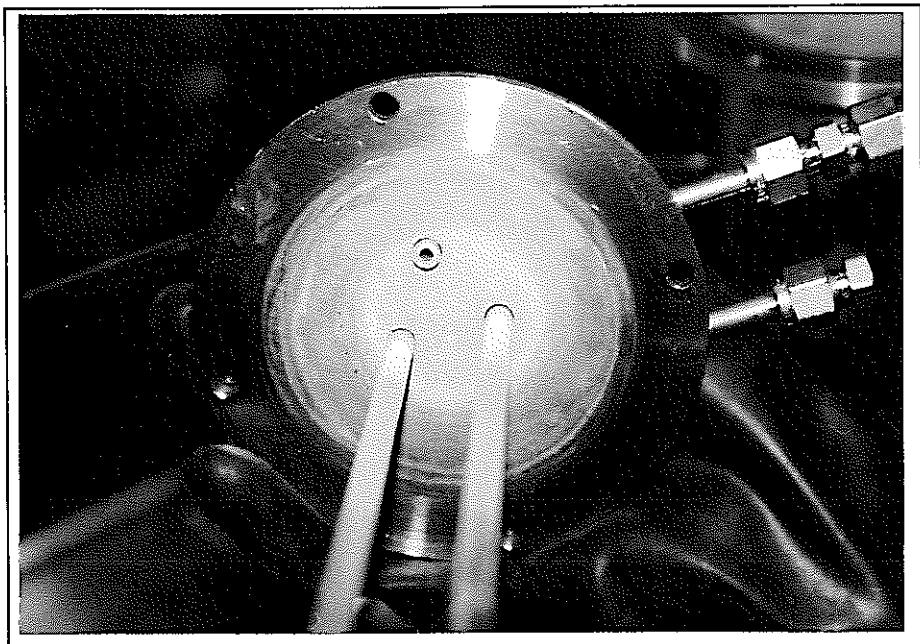


写真 41 Run No.12 処理容器内状態(フランジふた)

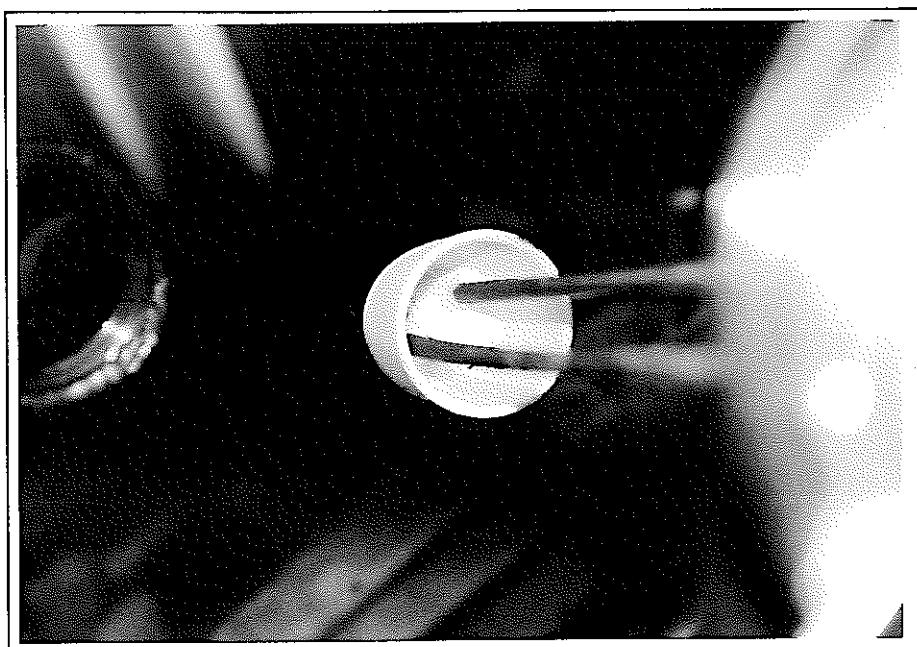


写真 42 Run No.12 るつぼ状態



写真 43 Run No.12 処理塩状態

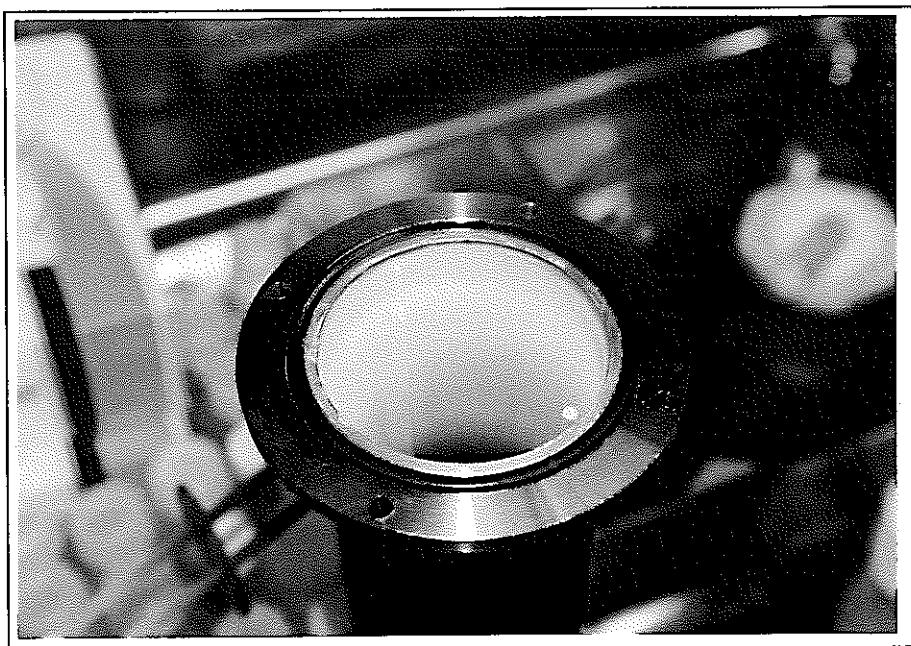


写真 44 Run No.13 処理容器内状態(上部)

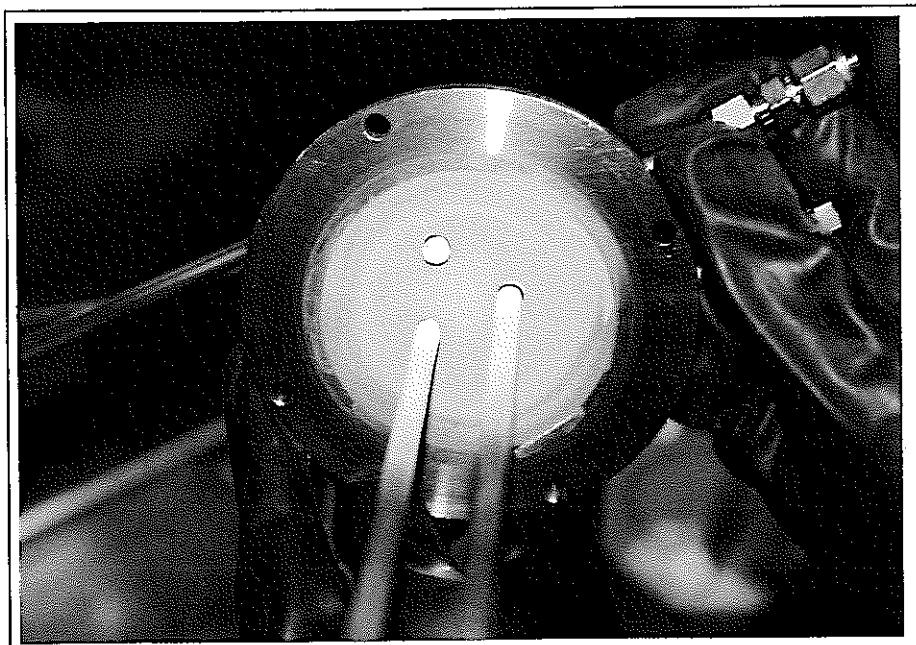


写真 45 Run No.13 処理容器内状態(フランジふた)

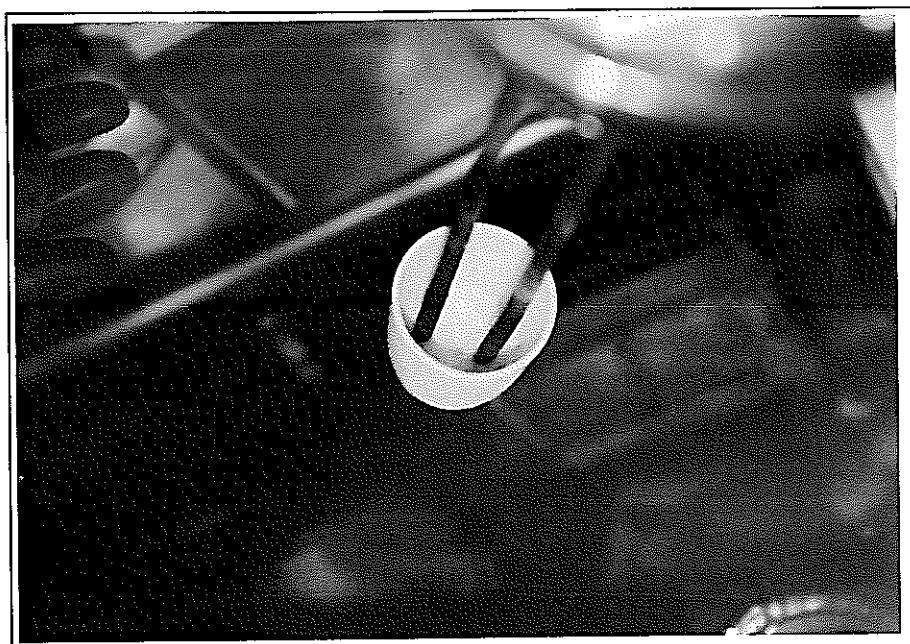


写真 46 Run No.13 るつぼ状態

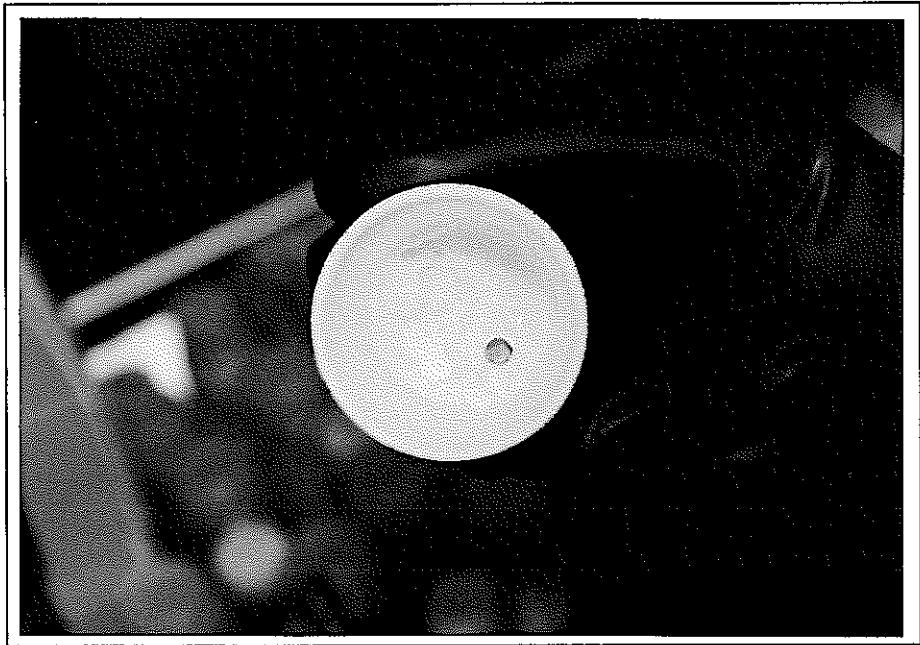


写真 47 Run No.13 処理塩状態



写真 48 Run No.14 処理容器内状態(上部)

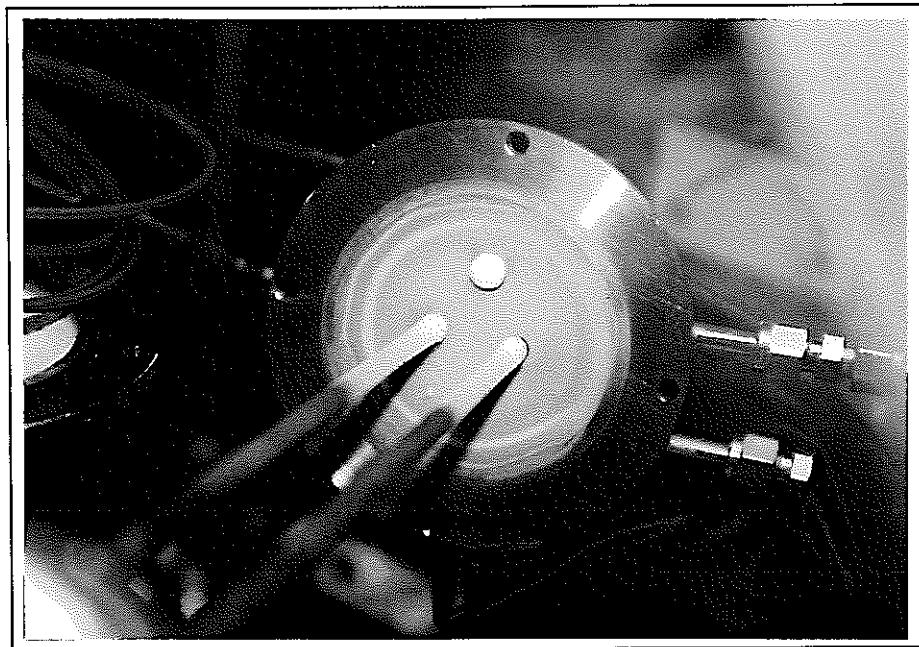


写真 49 Run No.14 処理容器内状態(フランジふた)

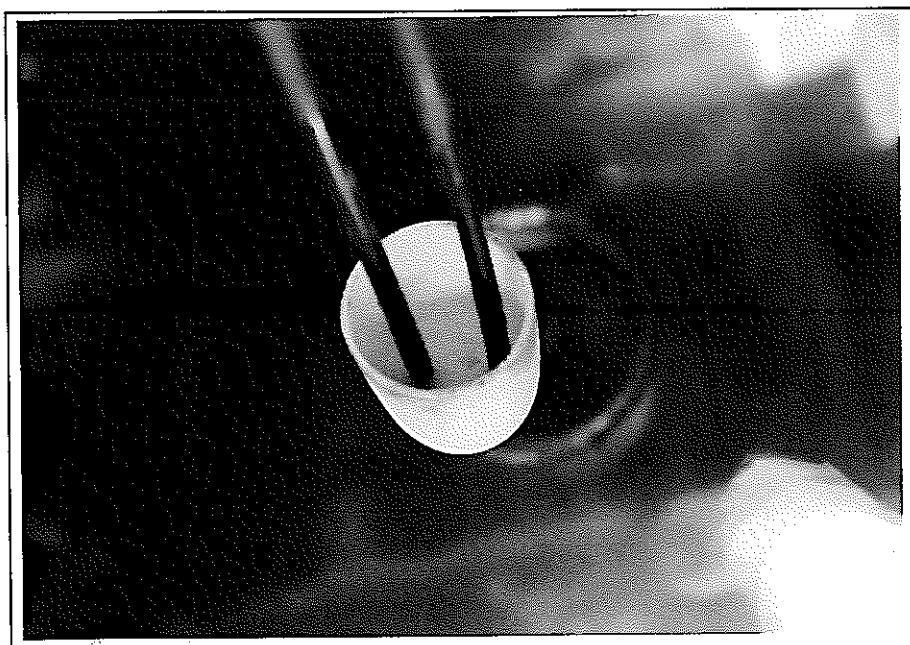


写真 50 Run No.14 るつぼ状態



写真 51 Run No.14 処理塩状態



写真 52 Run No.15 処理容器内状態(上部)

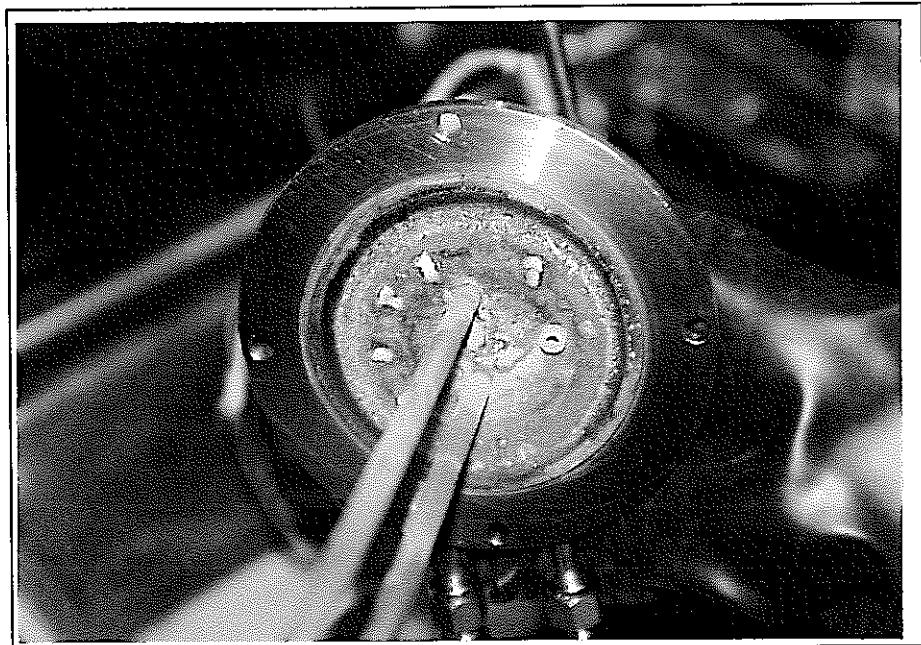


写真 53 Run No.15 処理容器内状態(フランジふた)

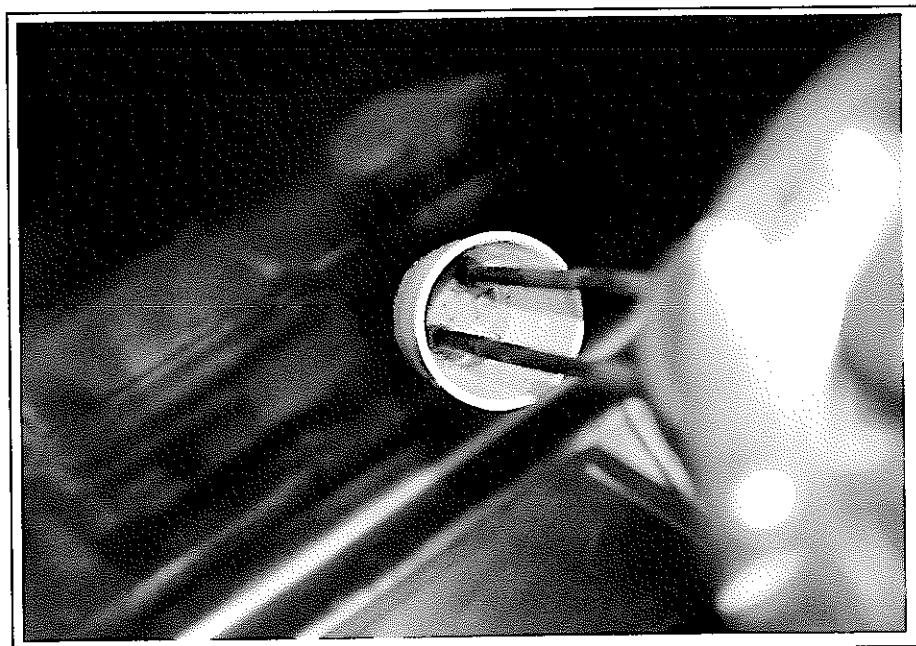


写真 54 Run No.15 るつぼ状態



写真 55 Run No.15 处理塩状態 1



写真 56 Run No.15 处理塩状態 2



写真 57 Run No.16 处理容器状態(上部)

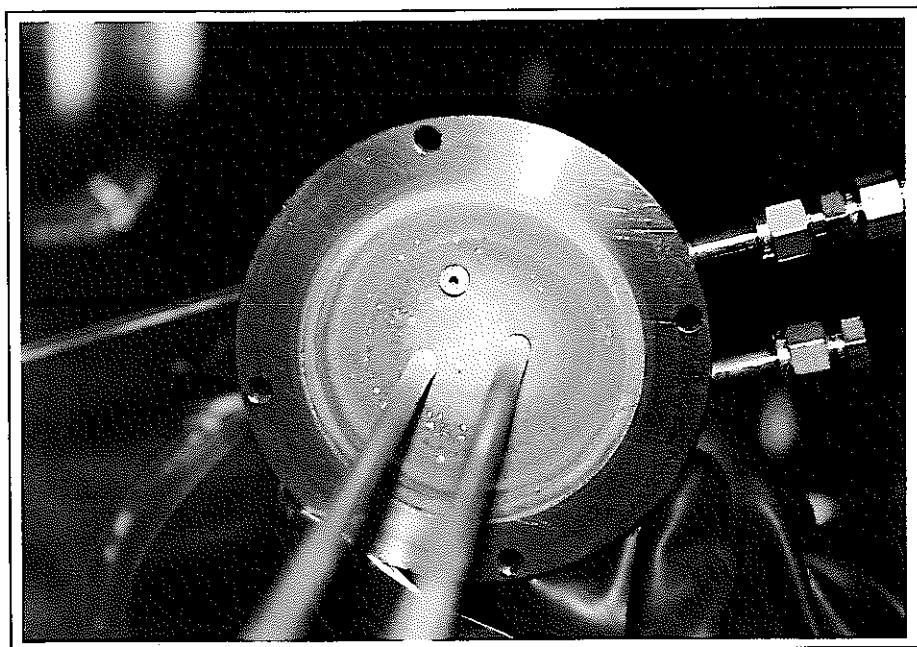


写真 58 Run No.16 处理容器状態(フランジふた)

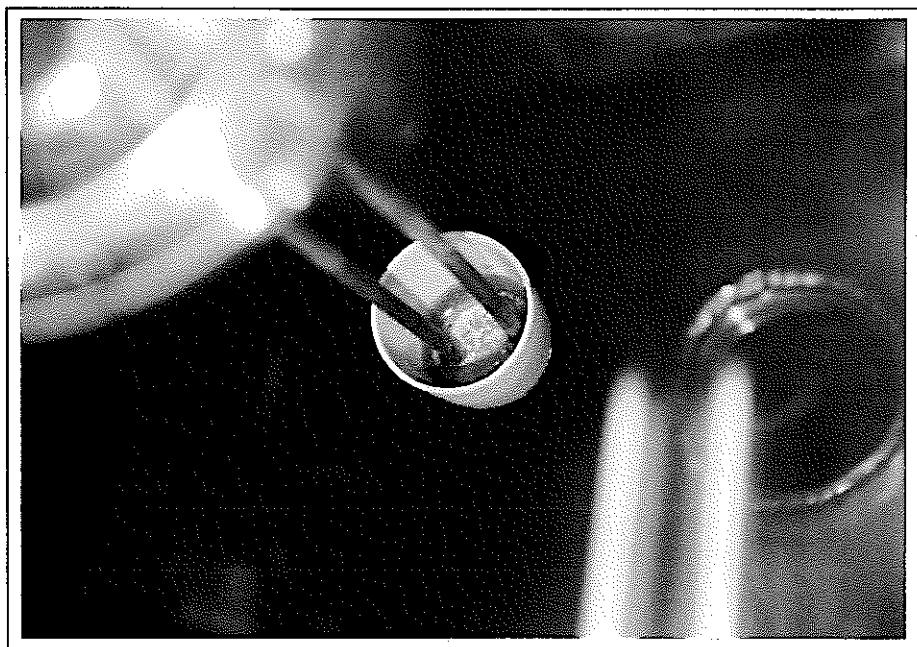


写真 59 Run No.16 るつぼ状態

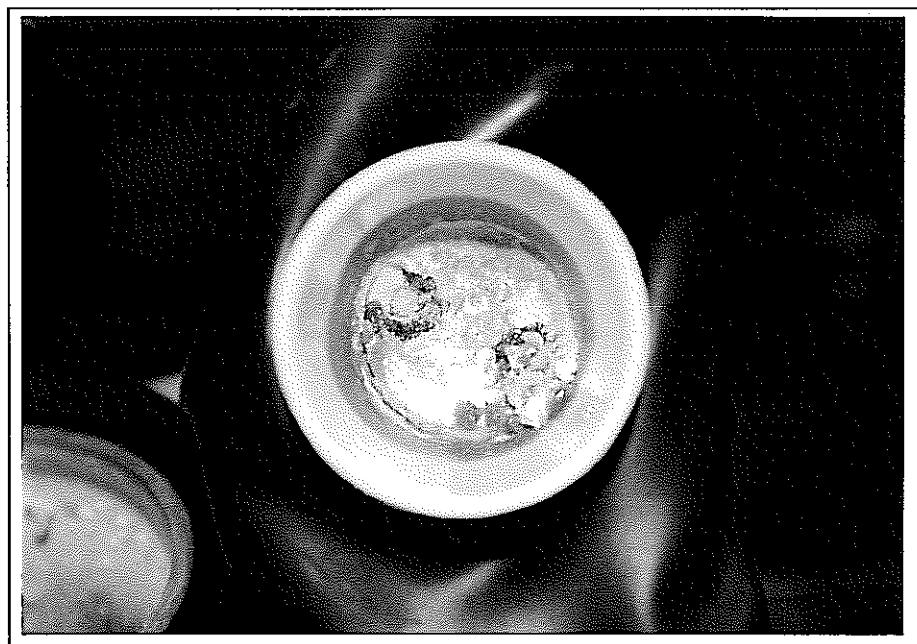


写真 60 Run No.16 処理塩状態

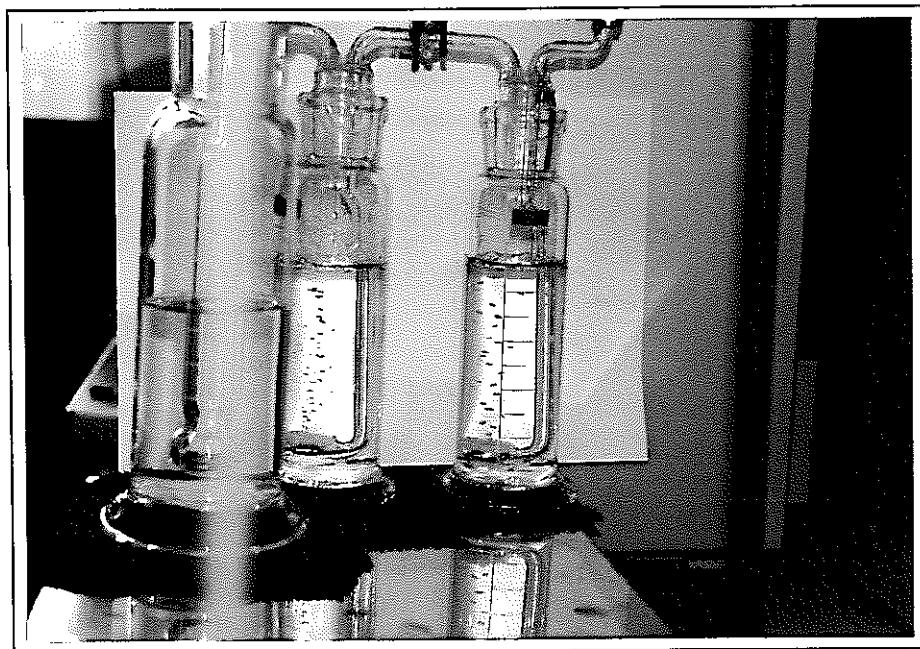


写真 61 Run No.16 吸収液状態



写真 62 Run No.17 処理容器状態(上部)

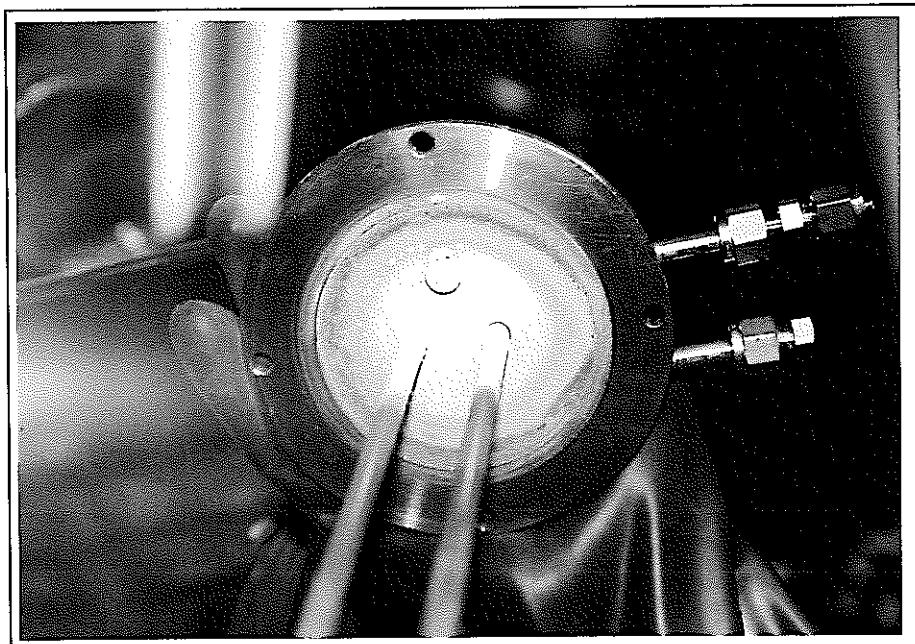


写真 63 Run No.17 処理容器状態(フランジふた)

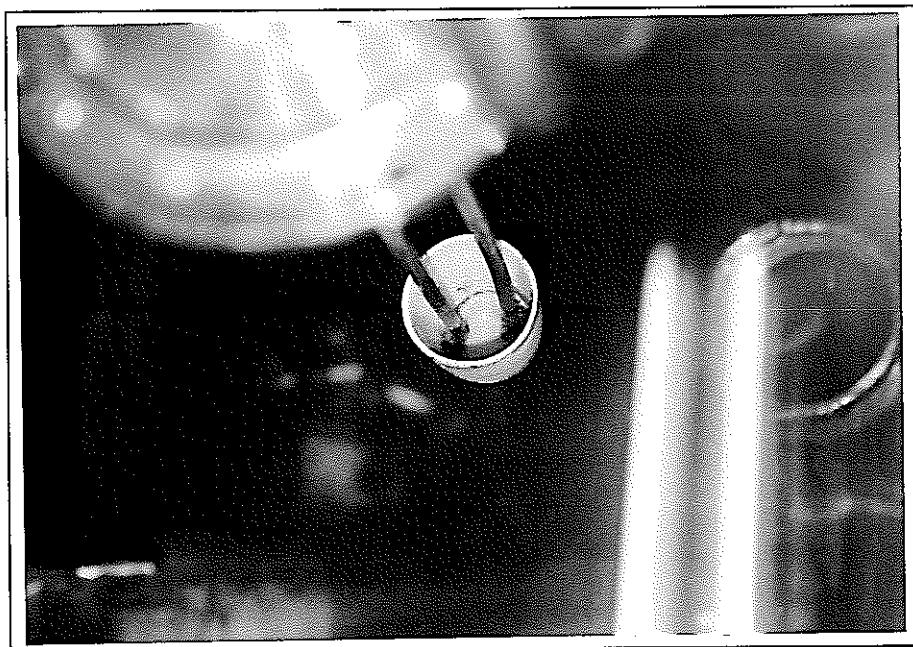


写真 64 Run No.17 るつぼ状態

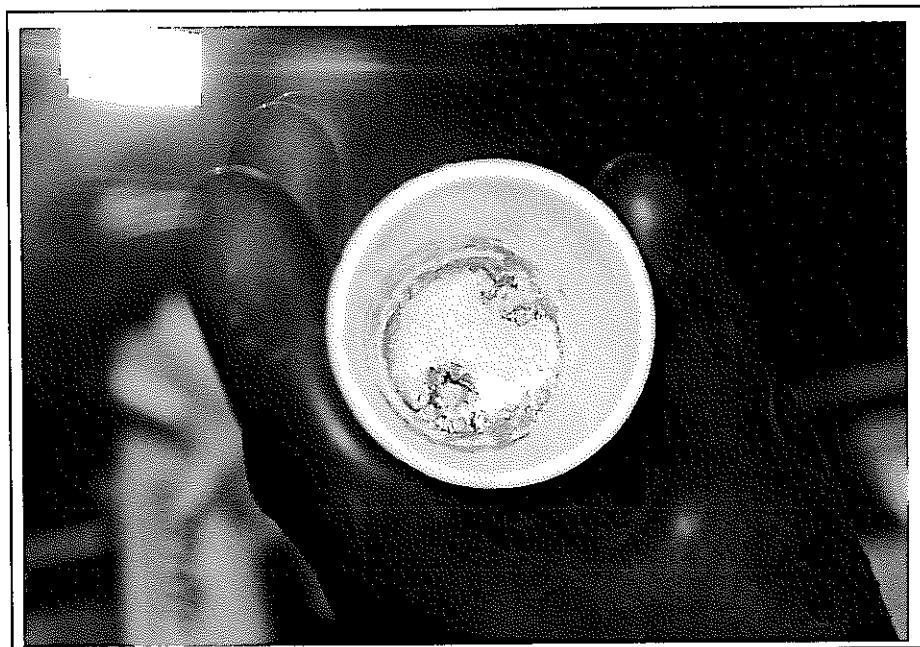


写真 65 Run No.17 処理塩状態



写真 66 Run No.18 処理容器状態(上部)

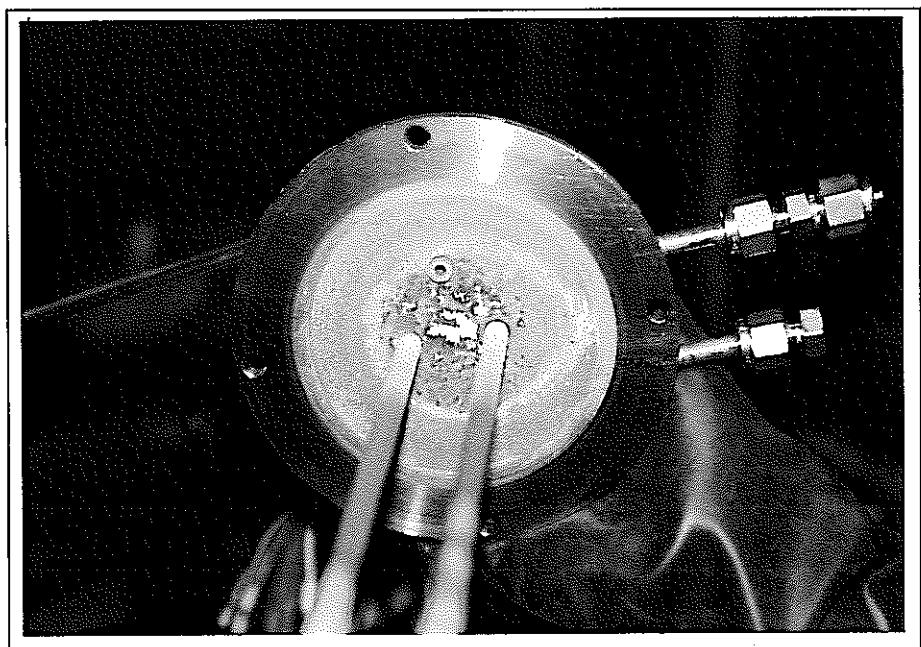


写真 67 Run No.18 处理容器状態(フランジふた)

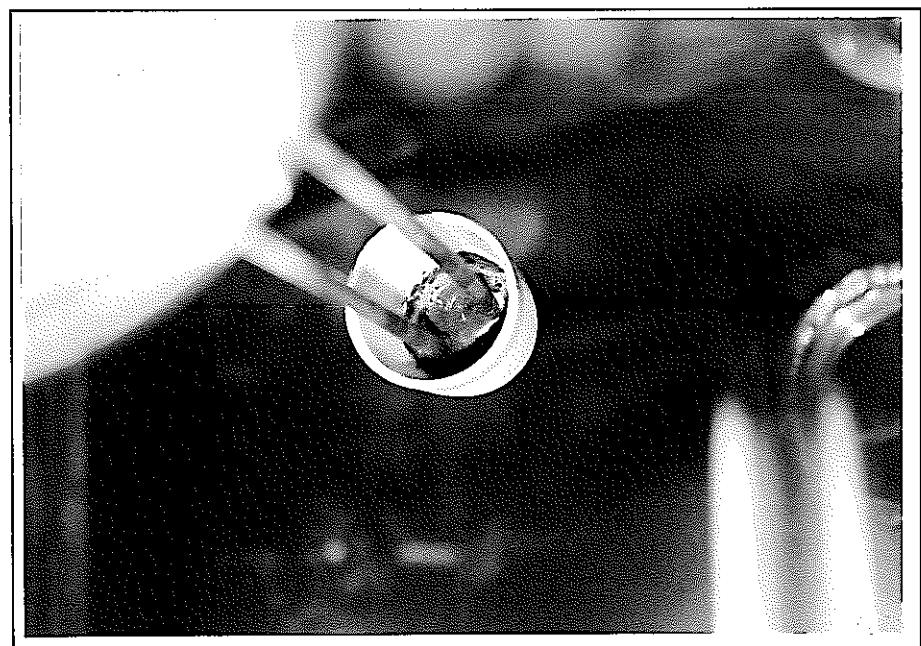


写真 68 Run No.18 るつぼ状態

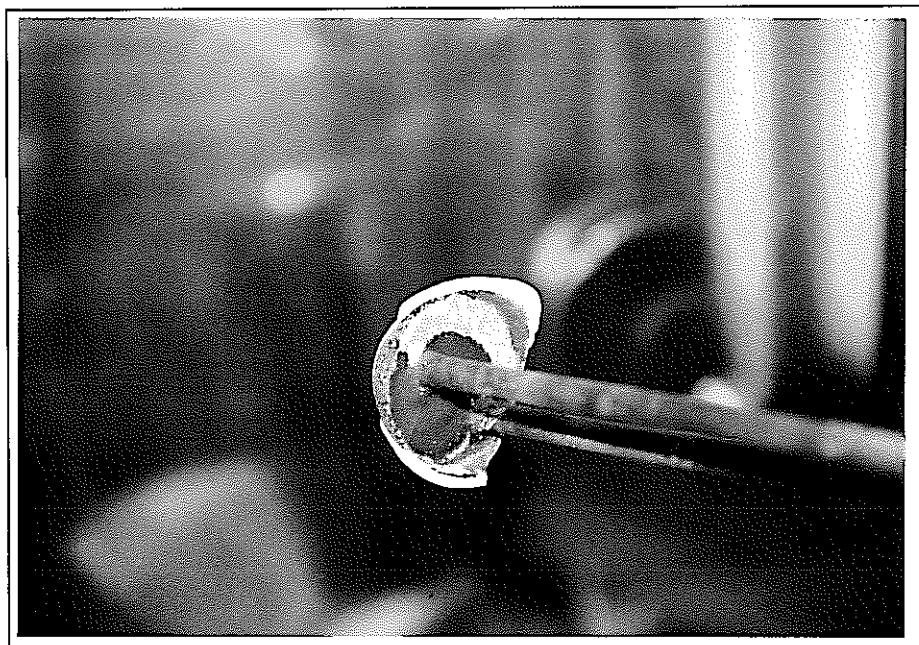


写真 69 Run No.18 処理塩状態

参考文献

- 1) E.M.Levin, C.R.Robbins, H.F.McMurde : Phase Diagrams for Ceramists, vol.1, The American Ceramic Society, pp.87～93 (1964)
- 2) E.M.Levin, C.R.Robbins, H.F.McMurde : Phase Diagrams for Ceramists, vol.3, The American Ceramic Society, P.80 (1964)