

I&J

PNC-~~チ~~ 116 84-03(1)

03

本資料は 01 年 6 月 20 日付けで登録区分、  
変更する。

[技術情報室]

# ハル処理技術に関する研究(Ⅱ) 概要版

1984年8月



株式会社 神戸製鋼所

この資料は動燃事業団の開発業務を進めるため、限られた関係者だけに配布するものです。

も、転載、

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大字村松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)



## ハル処理技術に関する研究(Ⅱ)\*

東 嘉三 <sup>**</sup> ;	沢田 昌久 <sup>**</sup>
北川 一男 <sup>**</sup> ;	小松 史明 <sup>**</sup>
尾上 俊雄 <sup>***</sup> ;	本間 克彦 <sup>***</sup>
古屋 武義 <sup>***</sup> ;	草道 龍彦 <sup>***</sup>
名倉 周武 <sup>****</sup> ;	田辺 博三 <sup>*****</sup>

### 要 旨

ジルカロイ軽水炉ハルの処理として、急速高温加熱炉を用いることによる表面酸化層の剝離除去の可能性とジルカロイハルを酸化物にする条件、そして得られた酸化物粉体をHIP法、ホットプレス法、そして焼結法によって、セラミック固化体へ転換処理する方法が検討された。

この結果、ジルカロイハルの表面酸化層の剝離除去はジルコニウム金属の酸化層が明確な境界物を作らない理由により、難かしいと判断された。ハルを酸化物に変化させる方法は熱サイクル法を用いることによって効率よく処理できることがわかった。

固化体への転換はいずれの方法でも可能であるが、処理工程の複雑さと粉体の飛散が実処理に対して問題となることが明らかになった。

FBRステンレスハルの処理はエレクトロスラグ法が試みられ、TRU物質の除染効果が調査された。TRU物質の模擬には $\text{HfO}_2$ と $\text{CeO}_2$ が使用された。この結果、 $\text{HfO}_2$ は $\text{CeO}_2$ と比べ除去が困難であることが熱力学的理論ならびに実験的に確認された。また、スラグは酸性スラグが良好であることを見出した。

エレクトロスラグ処理法に使用する溶融炉の遠隔操作性が検討され、さらに処理された固化体の処分用パッケージに要求される性能について調査がなされた。

- 
- \* 本報告書は(株)神戸製鋼所が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果の概要である。
  - \*\* (株)神戸製鋼所技術開発本部機械研究所
  - \*\*\* (株)神戸製鋼所技術開発本部中央研究所
  - \*\*\*\* (株)神戸製鋼所エンジニアリング事業部原子力部
  - \*\*\*\*\* (株)神戸製鋼所技術開発本部開発企画部



## Study on the Management of Hull Waste (II)\*

Kazuo HIGASHI\*\*, Yoshihisa SAWADA\*\*  
Kazuo KITAGAWA\*\*, Fumiaki KOMATSU\*\*  
Toshio ONOE\*\*\*, Katsuhiko HONMA\*\*\*  
Takeyoshi FURUYA\*\*\*, Tatsuhiko KUSAMICHI\*\*\*  
Noritake NAKAMURA\*\*\*\*, Hiromi TANABE\*\*\*\*\*

### Abstract

In order to treat zircaloy LWR hull, the possibility of the decontamination of the oxidized surface layer and conditions to oxidize the zircaloy hull with a rapid high temperature heating furnace were studied. And also methods to convert oxidized powder thus obtained into ceramic like solid matter by means of HIP, hot pressing and sintering method were investigated.

As a result it has been found that the decontamination of the oxidized surface layer of the zircaloy hull is difficult because the oxide of zirconium metal forms no definite boundary layer and that the hull can be oxidized effectively by applying heat cycle method.

Conversion into solid material is possible by any means. But the complexity of the process and the scattering of oxidized powder must be taken into consideration for the purpose of practical treatment.

In order to treat FBR stainless steel hull, the electroslug remelting method was tried and the effect of the removal of TRU substance was investigated.  $\text{HfO}_2$  and  $\text{CeO}_2$  were used to modify the TRU substance. It has been confirmed on the basis of thermodynamic theory as well as experimentally that  $\text{HfO}_2$  is more difficult to be removed than  $\text{CeO}_2$ . Further as slug, acidic slug component found to be favorable.

The remote handling of a electroslug remelter to be applied to practical treatment and properties required for the disposal package of the treated solid matter were investigated.

---

\*Work performed by KOBE STEEL, Ltd. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

\*\*Mechanical Engineering Research Laboratory.

\*\*\*Central Research Laboratory.

\*\*\*\*Nuclear Engineering and Equipment Department Engineering Division.

\*\*\*\*\*Research and Development Planning Department.

# I はじめに

## 1. 本研究の目的

再処理工場において発生する固体廃棄物のうちで、使用済燃料の剪断及び溶解処理工程で、核燃料物質と分離される燃料集合体部材（ハル）は、未溶解燃料や核分裂生成物で汚染されている。

さらに、軽水炉用ジルカロイハルの場合にはトリチウムを吸蔵し、高速炉用ステンレスハルの場合にはそれ自身放射化された高線量のTRU廃棄物であり、かつ処理された燃料の30～120%にも達する高容量の廃棄物である。東海再処理工場においては、現在ステンレス製収納容器に収められ、高放射性固体廃棄物貯蔵のプールに一時保管されている。

これらのハルの特質を考慮すると、TRU廃棄物対策の重点課題としてこれを減容安定化して、最終的に処分する技術について具体的な対策を明確にしておく必要がある。

前年度までの調査により軽水炉用ジルカロイハルについては、金属成分のまま高温で等軸圧縮により真密度に近い金属固化体とする方法（HIP法）及び剝離除去した表面酸化物層あるいは、ハル全量を安定な酸化物に転換して、これらをセラミック固化体にする方法が、その処分固化体として有望であることがわかった。

さらに高速炉用ステンレスハルについては、熱力学的考察によりスラグ溶融法がTRU除去に対して効果的であることが認められた。

本研究においては、軽水炉用ジルカロイハル、高速炉用ステンレスハル両者の最終処分形態及び処分条件下での固化体の挙動を考慮して、ジルカロイの酸化挙動及びその酸化物の固化処理時の考察、又、ステンレスハルについては、スラグ溶融法適用時における放射性物質の分配挙動等について、試験研究を行う。さらにこれらの知見をもとに、ハル特有の $\beta\gamma$ を含む高TRU物質を取り扱うプラントの操作性の検討等を行うことを目的とする。

## 2. 本研究における実施項目

次の項目を実施する。

- (1) ジルカロイハル安定化の基礎試験
- (2) セラミック固化体の基礎試験
- (3) ハル加熱時の放射性物質の挙動の検討
- (4) エレクトロスラグ溶融法の除染効果向上の検討
- (5) 他の除染技術との比較検討
- (6) エレクトロスラグ溶融炉の遠隔操作性の検討
- (7) 処分用パッケージに要求される性能

## II ジルカロイハル安定化の基礎試験

### 1. 概 要

ジルカロイハルを全量酸化物に転換する条件と、ハル表面に付着しているTRU物質の除去に関する可能性さらにはジルカロイハル加熱酸化時の発火の可能性に対する確認の3項目について検討を行なった。

### 2. 得られた成果

#### 2.1 ジルカロイハルの全量酸化物転換条件に関する検討

加熱源に赤外線ゴールドイメージ炉を用いて、空気、 $N_2-O_2$  混合雰囲気下で1200℃の温度までジルカロイハルを加熱し、全量酸化物への転換条件について検討した。ここでは単にジルカロイハルを加熱炉の中で加熱酸化処理する方法（単純加熱酸化処理法）と酸化ジルコニウムの変態にともなう膨張収縮現象を利用する熱サイクル処理法を試みた。

##### 1) 単純加熱酸化処理について

表1に示す条件を用いて加熱酸化処理を行なった。 $N_2-O_2$  ガスは $O_2$ 濃度を空気と同じ21 Vol%した場合とさらに酸素量を23.4 Vol%まで多くして酸化に対する効果を求めた。

表1 単純加熱酸化条件

項 目	条 件
酸化源と供給量	空気、 $N_2-O_2$ 混合ガス 10 l/min
加熱温度 (℃)	800, 900, 1000, 1100, 1200 の各温度
加熱時間 (min)	15, 30, 45, 60, 75 の各時間に保持
昇 温 速 度	50℃/sec にて所定時間まで昇温
降 温 速 度	自然放冷 (500℃まで140℃/minで冷却)
試 料 数	2 個

この結果、空気雰囲気および酸素量を23.4 Vol%と多くした $N_2-O_2$  混合ガスを用いて、しかも加熱時間を75分間と長くした場合でも全量ジルコニウム( $ZrO_2$ )にまでは転換せず、97%程度の酸化量にとどまることが判明した。この理由については、ジルカロイ金属表面には緻密な $ZrO_2$ の酸化皮膜が生成し、これが酸素の拡散を妨げていると推定した。得られた結果を図1に示す。

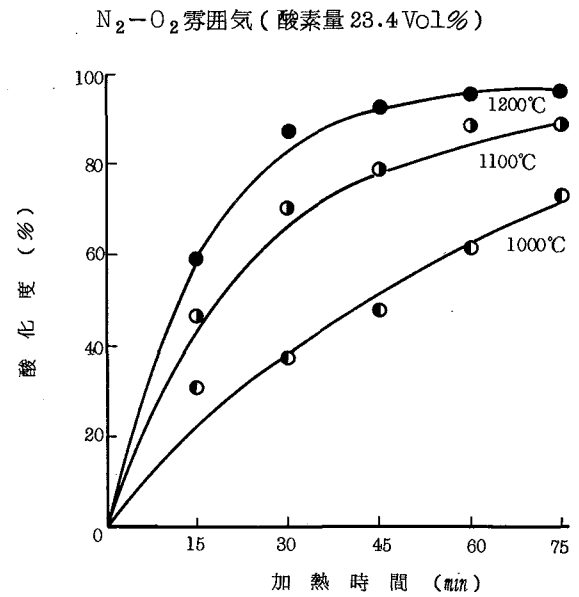
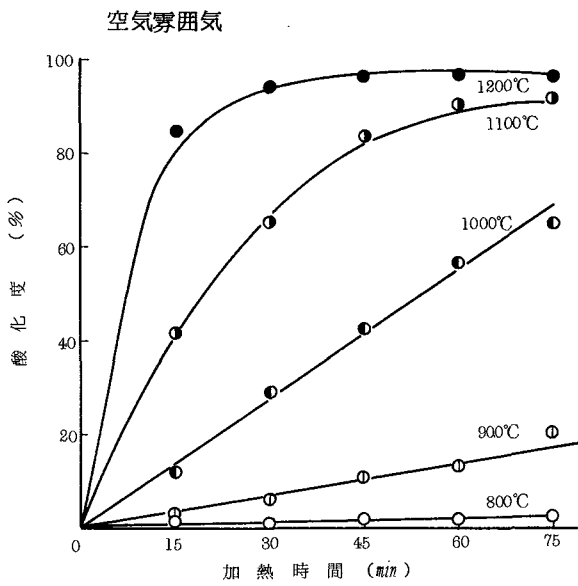


図1 空気およびN<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>混合ガス雰囲気下での加熱酸化処理結果

2) 熱サイクル処理法について

酸化ジルコニウム (ZrO<sub>2</sub>) の変態による膨張収縮現象を利用する熱サイクル処理法を使用し、加熱酸化処理を行なった。図2に酸化ジルコニウムの膨張収縮率を示す。また図3に、図2に示した膨張収縮曲線をもとにした加熱温度と長さの関係を示す。

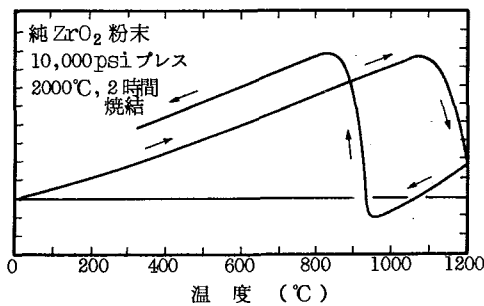


図2 酸化ジルコニウムの膨張収縮率

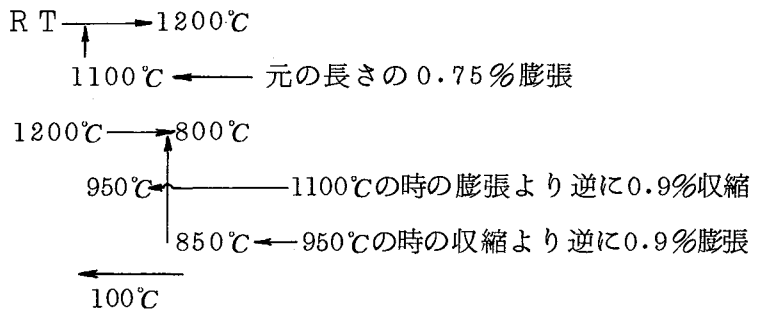


図3 酸化ジルコニウムの膨張収縮に伴う長さの変化

表2 熱サイクル加熱酸化条件

サイクル回数	熱サイクルパターン	サイクル回数	熱サイクルパターン
1	 $t_1 = 15$ 分間 $t_2 = 5$ 分間	3	
2		4	

このように1200℃まで加熱し、再び800℃まで冷却すると図3に示すような膨張収縮現象が期待される。この結果にもとづいて表2に示す熱サイクルパターンを作成し、加熱酸化処理を行なった。雰囲気ガスには空気をを用いた。

得られた結果を図4に示す。この結果、1200℃⇄800℃の温度範囲にわたって行なう熱

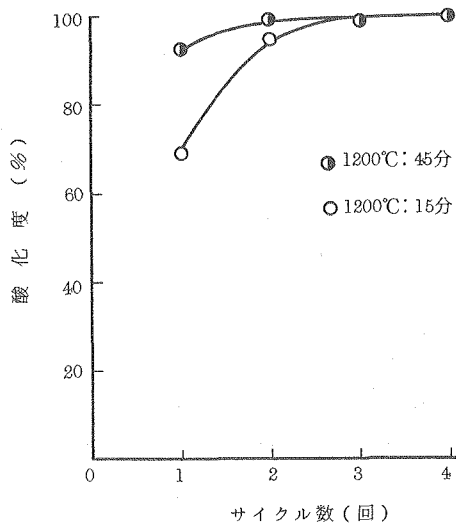


図4 熱サイクル処理法による酸化度

サイクル処理では空気を酸化源に用いて、しかも1200℃での高熱保持時間を15分間と短くした場合でも3回のくり返し加熱により、ほぼ99.9%の酸化度にできることが判明した。

このように熱サイクル加熱処理法を用いれば比較的短時間に完全酸化ができるのは、変態による膨張収縮現象によって酸化層の中にクラックが発生し、このクラックによって、酸素がジルカロイ金属内部深くまで到達でき、この結果、酸化をより効率よくしていることを見出した。

## 2.2 ジルカロイハルの表面酸化層の剝離を利用した表面除染の可能性の検討

ジルカロイハルの表面に加熱酸化層を形成させ、この酸化層を変態による膨張収縮現象等の手段を用いて剝離することを試みた。この結果、①ジルカロイ金属に形成される加熱酸化層は金属部分と酸化層の中にも未酸化の金属部分が残留すること(写真1、2)が判明した。

従って、ジルカロイ金属の表面に酸化層を形成させこれを剝離することは、ジルカロイ金属に形成する酸化層の特異な機構より困難であることがわかった。

## 2.3 ジルカロイ金属の加熱酸化時の発火の可能性について

酸化雰囲気として空気および空気中の酸素量より多くした $N_2-O_2$ 混合ガスを用いて、加熱酸化実験を数多く行なった。この時の条件としては酸素量として $N_2-O_2$ 混合ガスの場合、

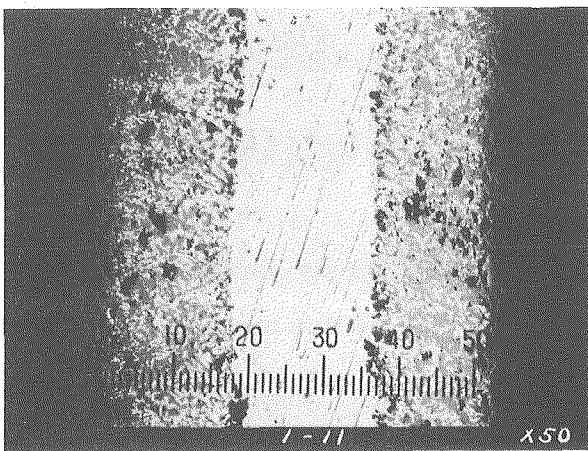


写真1 ジルカロイ金属表面に形成された加熱酸化層

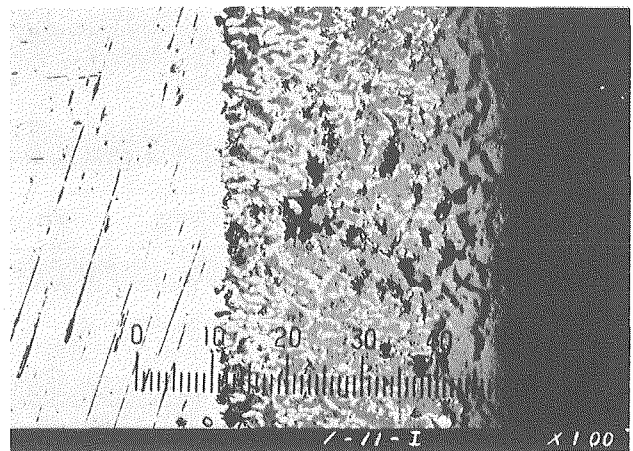


写真2 左に示した酸化層の拡大、酸化層内に金属部分が網目状に残っている



23.4 Vol%まで酸素量を多くし、しかも加熱温度の最高温度として1200℃で加熱した。この結果、これら実験の中で発火現象は見出せなかった。

一方、実処理を考えた場合、発火とジルカロイ金属の表面積の関係は考慮すべきである。今回の実験ではハル形状と同じく長さ30mmのジルカロイ管を用いた。しかし、切粉等の細片物が混入する場合には発火の危険性が予想されるので、実処理ではこれら細片物を分離するなどの対策は必要であろう。

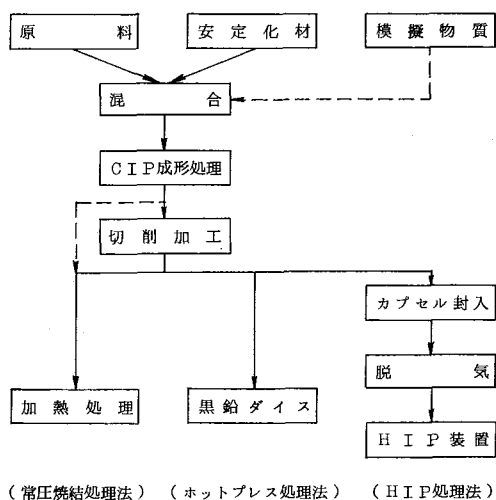
### Ⅲ セラミック固化体の基礎試験

#### 1. 概要

酸化物に転換したジルカロイ粉末を固化体に改質するために3種類の固化法すなわちHIP処理法、ホットプレス処理法、常圧焼結処理法を用いて、セラミック固化体への可能性を調査した。

#### 2. 得られた成果

3種類のセラミック固化法は図5に示す処理プロセスを用いて、表3に示す条件で行なった。



(常圧焼結処理法) (ホットプレス処理法) (HIP処理法)

図5 セラミック固化処理プロセス

表3 処理方法と条件

	HIP処理	ホットプレス 処理	常圧 焼結処理
(°C) 加熱温度	1400	1300	1500
圧 力	1000 気圧	300 気圧	大気圧
時 間	1時間	30分	2時間

試験に共したジルカロイ管酸化粉体については、①部分酸化粉体 ( $Zr_3O$  含有)、②完全酸化粉体 (100%  $ZrO_2$ ) そして比較のために購入した東洋曹達(株)製の③焼結用ジルコニア粉体である。 $ZrO_2$ の変態防止については $Y_2O_3$ を使用した。尚、購入した焼結用ジルコニアに対してはジルカロイ成分のひとつである錫を $SnO_2$ の形で添加した。表4に②および③の粉体についての原料調整条件を示す。TRU模擬物質には $HfO_2$ および $CeO_2$ を使用した。表中②の粉体

については Bz の記号で、③の粉体については Mz の記号を表示した。さらに、②の完全酸化粉体

表 4 原料調整条件

(g)

原料記号	原料の量	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	合計
U Z	1252.5	247.5	—	1.5	1.5	1503
BZ-2H	804.2	145.8	—	1.22	1.00	952.22
BZ-6H	931.2	168.8	—	1.41	1.16	1102.57
M Z Y C	966.5	119.5	14.0	1.41	1.16	1102.57
M Z O C	1083.5	—	16.5	1.41	1.16	1102.57
		9 mol%	1.5 wt%	1280 ppm	1050 ppm	

表 6

表 5 粉末原料、CIP成形体  
ならびに固化体の嵩比重

原料記号	粉末原料	CIP成形体
U Z	1.56	3.87
BZ-2H	2.38	3.81
BZ-6H	2.02	3.71
M Z Y C	1.61	2.97
M Z O C	1.57	2.97

成形固化法	試料記号	嵩比重(g/cm <sup>3</sup> )	備 考
H I P 法	U Z	4.27	
	BZ-2H	5.49	————
	BZ-6H	5.45	————
	M Z Y C	5.63	————
	M Z O C	—	クラックあり、試料切出できず
ホット プレス法	U Z	4.25	
	BZ-2H	4.77	————
	BZ-6H	4.61	————
	M Z Y C	5.65	————
	M Z O C	—	クラックあり、試料切出できず
常 圧 焼 結 法	U Z	—	ZrO <sub>2</sub> → ZrO <sub>3</sub> への化学反応が生じ固化できず
	BZ-2H	4.00	————
	BZ-6H	4.04	————
	M Z Y C	5.62	————
	M Z O C	—	変態による破壊

の特徴としては粉碎粒径をとくにあらくした。例えば、BZ-2Hの試料では50μm以下の細かいものが全体の41%、BZ-6Hの場合では58%と③の粉体の100%と比べて、非常にあらいものである。

表5、表6に、粉末原料、CIP成形体ならびに処理して得られた固化体の嵩比重を示す。また表7に機械的性質を示す曲げ強さ、圧壊強度についての測定結果を示す。

以上、セラミック固化体への転換をHIP、ホットプレスそして常圧焼結処理の方法を用いて各種の原料を対象に固化の可能性を調査した。この結果、現時点では固化体の評価基準が明確になっていないので、適確な評価をするのは困難であるが、プロセスの容易性から考えると、焼

結法が最も簡単な方法といえる。

表7 固化体の曲げ強さと圧壊強度

成形固化法	試料記号	曲げ強さ ( $kg/mm^2$ )	圧壊強度 ( $TON/cm^2$ )
HIP法	UZ	6.60	2.02
	BZ-2H	4.67	2.60
	BZ-6H	4.13	2.67
	MZYC	12.25	8.23
ホット プレス法	UZ	7.56	1.86
	BZ-2H	5.69	2.45
	BZ-6H	5.74	2.12
	MZYC	21.47	5.77
常圧焼結法	UZ	—	—
	BZ-2H	0.87	0.37
	BZ-6H	1.06	0.49
	MZYC	14.40	5.10

この方法では、

- (1) 酸化は十分に行ない  $ZrO_2$  へ全量改質すること、また安定化材を添加混合すること。
- (2) CIPによる前成形を行なうことが必要。
- (3) 粒径は極力細かいものが望ましい。
- (4) 焼結条件は空気雰囲気、 $1500^\circ C$ 、2時間加熱が必要。

#### IV ハル加熱時の放射性物質の挙動の検討

##### 1. 概要

ハルには付着あるいは吸蔵された形で各種の放射性物質が含まれており、今回の一連の検討の中では特に高温での加熱あるいは溶融が行なわれる。この結果、これら各種の放射性物質がどのように放出されるかをトリチウムガス、TRU物質としての  $PuO_2$  ならびに核分裂生成物に対して、それぞれ模擬物質を使用して調査検討した。

##### 2. 得られた結果

###### 2.1 ジルカロイハルについて

###### 1) トリチウムの放出挙動

トリチウムの模擬物質として水素をジルカロイ管へ吸蔵させ、真空ならびに空気雰囲気下で1100℃ないし1200℃に加熱しその放出性を調べた。この結果、真空雰囲気下では500℃付近から放出が始まりおよそ1100℃で放出が終了するのにに対し、空気雰囲気下ではジルカロイ金属自体が酸素によって酸化されている間は逆に空気中の水分あるいは水素分子を吸収し、全量酸化に至る時点で一度に放出される。このことから実際のトリチウムもほぼ水素と同じ挙動をするものと推測される。図6にトリチウムの模擬体である水素の空气中酸化時のジルカロイハルからの放出挙動について示す。

## 2) 付着物質の放出挙動

空気雰囲気下で600℃～1200℃の間で加熱した。この結果、ルテニウムは600℃ですでに放出され、セシウムは1200℃で放出されることが判明した。これに対し、プルトニウムの模擬物質であるハフニウムとセリウム、そして核分裂生成物であるストロンチウムは沸点が高いこともあり放出は見られなかった。

## 2.2 FBRハルについて

### 1) 付着物質の放出挙動

フッ化物系スラグである $M_3$ スラグと酸化物系スラグである $M_6$ スラグを使用して、溶融中に発生するダスト・ヒュームの分析を行なった。この結果、ダスト量の発生が多いのは $M_3$ スラグである。模擬放射性物質の放出量については沸点が高いプルトニウムあるいはストロンチウムはダストに同伴されて放出されるのに対し、沸点が低い物質であるセシウムはスラグ温度が高い $M_6$ スラグにおいて放出量が高い値を示した。

このことから、プルトニウムを極力飛散させないためにはダスト発生、それもスラグ成分自体の飛散量が少ないスラグを用いることが望ましいといえる。

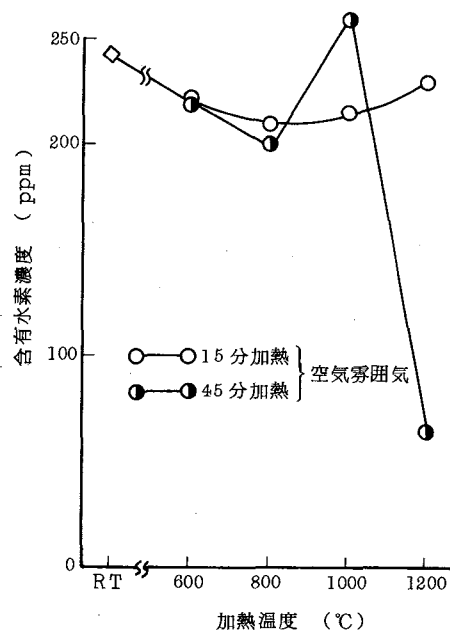


図6 トリチウム模擬物質である水素のジルカロイからの放出挙動

## V エレクトロスラグ溶融法の除染効果向上の検討

### 1. 概要

エレクトロスラグ溶融(ESR)法を適用した場合のTRU酸化物の除染効果を調査するため、化学的あるいは物理的性質が類似した模擬物質を用いて、溶解炉形式(消耗電極方式、1本電極および2本電極式非消耗電極方式)ならびにスラグの種類を変化させた溶解実験を行ない、除染効果を評価した。

また、模擬物質についての溶融スラグステンレス溶鋼間の分配平衡係数を実験的に求め、望ましい溶解方法について検討した。

### 2. 得られた成果

#### 2.1 模擬物質の選定

TRU酸化物の模擬物質選定のため、TRU酸化物の標準生成自由エネルギー、密度、蒸気圧などの文献調査を行ない、模擬物質として $\text{HfO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ を選定した。

TRU酸化物の実ハルへの付着量は、もんじゅ燃料炉中央部についてのOPIGENコードによる放射能計算結果をもとにすると、重量比で1450ppmである。一方、TRU廃棄物の10 CFR 61の基準値をクリアするためには、除染係数 $DF=744$ が必要となる。

アクチニド金属の重量比で算出された汚染の程度を、それに相当する模擬物質酸化物重量比を求めた。 $\text{HfO}_2$ については1280ppm、 $\text{CeO}_2$ については1050ppmとなった。

除染係数744をもとにして、模擬物質の目標除去濃度を求めた。この結果、 $\text{HfO}_2$ が1.7ppm、 $\text{CeO}_2$ は1.4ppmである。

#### 2.2 ESR法による除染効果の検討

##### 2.2.1 実験方法

ESR溶解実験の溶解炉形式・溶解条件をまとめると表8のとおりである。溶解炉形式としては、消耗電極方式、1本非消耗電極方式および2本非消耗電極方式を用いた。

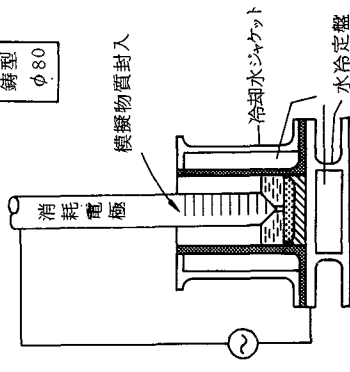
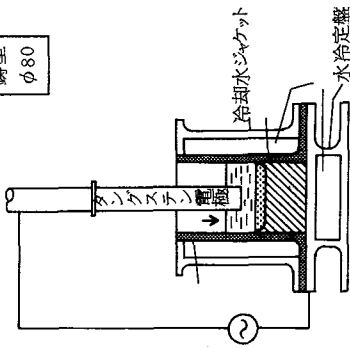
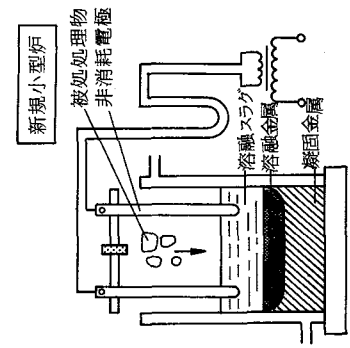
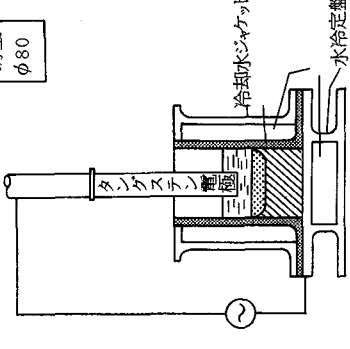
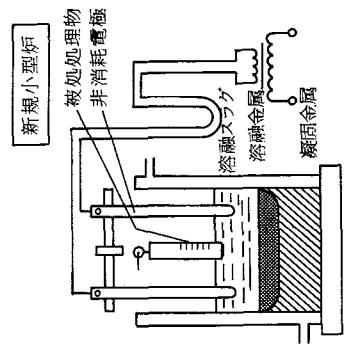
表9 スラグ組成

No.	wt %						備考
	$\text{CaF}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{MnO}$	
3	70	20	—	10	—	—	
4	70	—	30	—	—	—	ANF-6
5	40	40	—	—	20	—	KNO-5
6	0	50	44	6	—	—	
7	15	7	12	7	30	26	G-80

実験Aにおいては、模擬物質を封入した消耗電極(SUS316材)を使用し、除染効果におよぼすスラグ種類の影響を調査した。表9に示すスラグを用いた。これらスラグの特徴は表10に示す。

実験B、Cにおいては、非消耗電極により溶融スラグを形成し、模擬

表 8 E S R 法による除染効果確認実験

	A	B	C	D	E
目的	一般的な E S R 法による除染効果把握	被処理物のスラグ浴内投入による除染効果 (1本電極方式)	被処理物のスラグ浴内投入による除染効果 (2本電極方式)	模擬物質のスラグ・メタル分配平衡測定	被処理物のスラグ浴内溶解による除染効果把握
	非消耗電極方式				
溶解炉形式					
鋳型	80φ × 360H (mm)				
電極	SUS316, 45φ				
スラグ量	500 (g)				
スラグ種類	№3, №4, №5, №6, №7				
試験パラメータ	<ul style="list-style-type: none"> <li>スラグ種類</li> <li>投入速度 (60, 300, 600g/分)</li> </ul>				
調査項目	<ul style="list-style-type: none"> <li>模擬物質の除染効果</li> <li>清浄度</li> <li>スラグ種類</li> <li>投入速度 (30, 600g/分)</li> <li>鋳塊凝固組織</li> <li>模擬物質の除染効果</li> <li>模擬物質のスラグ・メタル分配平衡</li> <li>被処理物のスラグ浴内溶解</li> <li>模擬物質の除染効果</li> </ul>				

(\*) 表 9 参照

表 10 スラグ成分の特徴と目的

№	特 徴	目 的
3	高CaF <sub>2</sub> , 高塩基性	UO <sub>2</sub> の活量低下、低Al化によるα <sub>Al</sub> の低減 <sup>(*1)</sup>
4	高CaF <sub>2</sub> , 低塩基性	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 活量大による交換反応の促進
5	中CaO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フリー	低Al化によるα <sub>Al</sub> の低減、高塩基性によるUO <sub>2</sub> の活量低下
6	CaF <sub>2</sub> フリー高塩基性	フェーム発生極少、高塩基性によるUO <sub>2</sub> の活量低下
7	酸化性スラグ	FeO, MnOによるUの酸化(UO <sub>2</sub> のAl, Siによる還元防止)溶接用AN-8 <sup>(*2)</sup>

(\*1)  $3\text{UO}_2 + 4\text{Al} \rightleftharpoons 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{U}$ の反応による。

(\*2)  $\text{U} + 2\text{MnO} \rightleftharpoons \text{UO}_2 + 2\text{Mn}$ の反応による。

物質を封入したステンレスペレット (SUS316) 材を用いて、投入速度と除染効果との関係を調査した。

実験Dでは、(HfO<sub>2</sub>), (CeO<sub>2</sub>)に関するスラグ浴-ステンレス溶鋼間の分配平衡値を求めするため、非消耗電極方式によりスラグ浴・メタル浴を形成した後、(HfO<sub>2</sub>)または(CeO<sub>2</sub>)をスラグ浴に添加し、それぞれ1時間保持した。

実験Eにおいては、比重の大きい模擬物質を除染するために、2本電極方式を用いて被処理材をつり下げスラグ浴内において溶解した。

これら実験材の分析はICP法により実施した。

### 2.2.2 実験結果

実験Aで得られた鋼塊中Hf, Ce濃度と除去比(鋼塊中含有量/元の濃度)を表11に示す。

除染係数に相当するHfの除去比は目的とする744に比べて小さく、Ceの除去比は目標値と近い値を示した。

スラグの種類の違いによる除染効果の差は顕著には表われなかった。

鋼塊の清浄度をJIS法により測定した結果、№3スラグの場合が最も良

好であり、鋼中に存在する非金属介在物をEPMAにより分析すると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MnO, MnSなどであり、Hf, Ceなどは濃度が低いため見出すことができなかった。

適切なスラグ選定のため、TRU模擬物質の除去比、スラグの健全性、鋼塊の清浄度、着火の容易性をもとにランク付けすると表12のとおりである。これより№3(フッ化物系スラグ)と№6(酸化物系スラグ)が選定された。

表 11 鋼塊中Hf, Ce濃度

スラグ№	Hf元素量		Ce元素量	
	鋼塊中の含有値(ppm)	除去比*	鋼塊中の含有値(ppm)	除去比
№3	6	213	<2	>525
№4	6	213	5	210
№5	5	256	<2	>525
№6	5	256	3	350
№7	4	320	<2	>525

Hfの元の濃度1280ppm、Ceの元の濃度1050ppm

\* 除去比=鋼塊中の含有値/元の濃度

実験Bおよび実験Cにおいては1本電極方式では鋼塊中に投入した未溶解ステンレスペレットが残留しているのに対し、2本電極方式では、完全熔融鋼塊が得られ、1本電極方式は溶解炉形式として不適當であることがわかった。

鋼塊中Hf, Ce濃度は実験Aの結果と比べると、鋼塊中Hf, Ce濃度は1桁高い。すなわちHf量については22~26ppm, Ceについては30~65ppmが得られた。これは投入ステンレスペレットがスラグ浴中ではなくメタル浴中において溶解したことを意味し、密度の大きいHfO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>などが浮上分離することなく、鋼塊中で凝固したためと考えられる。

実験Dにより得られたスラグおよびメタルの(HfO<sub>2</sub>), (CeO<sub>2</sub>), [Hf], [Ce]濃度をまとめると、表13のとおりである。

№6スラグーステンレス溶鋼間の分配係数を用いると、除染後の模擬物質の管理基準値(Hf=1.7ppm, Ce=1.4ppm)と平衡するスラグ中HfO<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度はそれぞれ0.346% 0.574%であり、スラグ中HfO<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度がこれに達するまでは、除染可能であることを示している。これをもとに実験Eを行なった。

実験Eにおける鋼塊およびスラグの分析値を表14に示す。

表12 適正スラグの判定

比較項目	スラグ№					
	№3	№4	№5	№6	№7	
除去比	Hf元素	3	3	2	2	1
	Ce元素	1	3	1	2	1
スラグの健全性	2	1	3	1	4	
鋼塊の清浄度	1	5	2	3	4	
着火性	2	2	2	1	3	
合計点	9	14	10	9	13	

表13 実験Dの分析結果

Hf平衡 実験	[Hf]		(HfO <sub>2</sub> )	スラグ温度 1800	(HfO <sub>2</sub> )/[Hf]
	0.0018	上	3.62		2.0×10 <sup>3</sup>
0.0019	下	3.71			
Ce平衡 実験	[Ce]		(Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	スラグ温度 1800	(Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/[Ce]
	0.0011	上	3.90		4.1×10 <sup>3</sup>
0.0008	下	3.88			

表14 実験Eにおけるスラグ・メタル成分分析値

鑄塊(%)		スラグ(表面)		スラグ(界面)		スラグ温度 (°C)
[Hf]	[Ce]	(HfO <sub>2</sub> )	(Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(HfO <sub>2</sub> )	(Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	
0.0005	0.0008	0.38	0.30	0.38	0.33	1830

鋼塊中Hf, Ce濃度はHfで5ppm, Ceで8ppmと1桁少なくなっており、被処理物をスラグ浴中において溶解すると除染効果が向上できることを示している。

また、HfO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>が全てスラグ浴に吸収されたとすると、スラグ中HfO<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度は



それぞれ0.42 wt%、0.33 wt%であり、分析値ともほぼ対応している。実験Dで求めた分配平衡値より、スラグと平衡するメタル浴中Hf, Ce濃度を求めると、それぞれ1.9 ppm、0.8 ppmであり、本実験で得られた鋼塊中Hf, Ce濃度は平衡値より若干高い値を示したが、消耗電極方式で得られた結果（実験A）に近い値を示し、被処理物はスラグ中で除去することが重要なことが判明した。

## Ⅵ 他の除染技術との比較検討

### 1. 概要

昨年度に引続きハル除染プロセスに対する文献検索を実施した。

ジルカロイハルの加熱酸化による表面層剝離による方法について、除染方法として妥当か否かの検討を行なった。

### 2. 得られた成果

(1) 昨年度の研究報告書以降にハル除染プロセスに関する文献を調査したが、新たな文献は発見できなかった。

(2) 加熱酸化により表面酸化層が剝離可能か否かを実験で検討した。

この結果、ジルコニア金属に形成される酸化層は金属部と酸化層部に明確な境界層を形成しないで、金属部に酸化部分が深くくい込んだような網目状の酸化層を形ずくるために、単純に剝離除去することは困難なことがわかった。それ故に本法は除染に際しては不向きであると結論づけた。

## Ⅶ エレクトロスラグ溶融炉の遠隔操作性の検討

### 1. 概要

エレクトロスラグ溶融法をFBRステンレスハルの処理に適用するためには、溶融炉をセル構造の部屋に設置する必要があり、遠隔操作、保守技術を十分に取り入れた装置にすることが不可欠である。従来開発されて来たエレクトロスラグ溶融炉（以後の説明では現有炉と称す）はプルトニウム汚染金属廃棄物の減容処理を対象としており、グローブボックス内でのハンドリングを前提としていたので、これらの条件を満たすものではない。

従って、現有炉をそのまま遠隔操作化するという見方での検討は、現時点では大きな意味を持

ち得ない。

しかしながら、現有炉の運転・保守の作業要素の中には、エレクトロスラグ溶融法の放射性廃棄物の溶融処理への応用という面で共通であり、今後細かい形態は変わるとしても必ず必要となってくるものが多く含まれているはずである。今回は、そういう観点から現有炉の設計ベースでの運転・保守作業の分析を行ない、現状技術レベルでの遠隔操作・保守用機器の適用の可能性について検討した。

## 2. 得られた成果

(1) 現有炉の設計ベースでの運転・保守作業の分析をもとに、現状技術レベルでの遠隔操作・保守用機器の適用の可能性について検討した。その結果、これらの機器で対応できない手作業項目に対しては専用機で対応することとして、専用機として開発すべき機器を抽出し開発難易度を分類した。開発すべき機器とその開発難易度を表 15 に示す。

一方、セル内機器としての条件を備えたエレクトロスラグ溶融炉として現有炉の構造を見直す設計研究を実施し、その中で新たな開発項目を抽出することも必要である。

表 15 開 発 機 器

番号	開発を必要とする装置	開発難易度				備 考
		1	2	3	4	
1	鋳型内壁のクリーニング装置				○	
2	鋳型内壁の検査装置	○				ペリスコープ、I.T.V等の機器
			○			目視機器を移動する機器
3	定盤面のクリーニング装置		○			
4	定盤面の検査装置	○				ペリスコープ、I.T.V等の機器
			○			目視機器を移動する機器
5	保護定盤セット装置		○			
6	固化体取扱い装置			○		
7	電極研磨装置			○		
8	電極導通試験装置			○		
9	電極継ぎ足し装置				○	

開発難易度 1：一般工業界で使用されている装置を一部改造。

“ 2：一般工業界で使用されているものをセル内機器としての設計変更して対応する装置。

“ 3：プルトニウム廃棄物処理開発プロジェクトで設計検討されたものをセル内機器としての設計変更して対応する装置。

“ 4：全く新規に開発する装置。

- (2) FBRステンレスハル処理用エレクトロスラグ溶融炉の鑄型形式としては分割式鑄型が、また電極形式としては二本電極式非消耗電極方式が、基本的機能の満足度と遠隔操作性の面で最適である。

## VIII 処分用パッケージに要求される性質

### 1. 概 要

ハル自身の放射化生成物および付着燃料が除去されないままに減容安定化処理された固化体の場合、低レベル放射性廃棄物として浅層地中処分できる可能性は小さくなる。ここではこれら固化体に対し、諸外国の文献、基準にもとづいて、ハルの廃棄物分類と処分概念、処分の安全性概念を調査して、その中でハル処分用パッケージに要求される性能目標設定項目を明らかにした。

### 2. 得られた成果

#### 1) 廃棄物分類と処分方法

ハルは廃棄物区分として中レベル長寿命廃棄物に属しており、その主な特徴は高レベル放射性廃棄物と同じく短寿命および長寿命の $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$ 放射性種類を含むが、放射エネルギーが少ないため熱的な考慮が少なくすむことである。その望ましい処分方法としては、深地層中への処分または天然に移動地下水から隔離された岩石空洞中への処分が挙げられている。

#### 2) 処分の安全性概念

処分に於いて最も重要なのは放射線防護である。それゆえに人間環境から放射性廃棄物を隔離することであり、その手段として天然バリアとしての地層の隔離性能と工学バリアとしての容器および埋戻し材による地下水の遮断機能および固化体の耐浸出性を利用している。この天然バリアと工学バリアを組み合わせることによって処分システムを構成し、放射線を防護することが処分の基本的概念である。

#### 3) 処分用パッケージに要求される性能

##### (1) 廃棄物パッケージの定義

いくつかの定義があるが、パッケージの定義については米国の10CFR Part 60の表現に見られる「廃棄物パッケージとは、廃棄物形態および個々の廃棄物容器を直接取囲む全ての容器、遮断、包装および吸収物質をいう」に代表される。

##### (2) 廃棄物パッケージの役割

米国科学アカデミー放射性廃棄物隔離システム研究専門委員会の報告を参考にハル処分用パッケージの役割を整理すると次のようになる。

- (a) 貯蔵、輸送が安全かつ容易に行なえること。
- (b) 生活圏からの放射性核種の隔離が十分なされること。
- (c) 処分場からの廃棄物の再取出しができること。

(3) 廃棄物パッケージの構成要素に期待される機能と性能

高レベル放射性廃棄物パッケージのONWIの行なった概念設計図を図7に示し、また表16にこれらの構成要素に期待される機能と性能について示す。ハル処分用パッケージに関しては、高レベル放射性廃棄物と比べて発熱量が低いことから、構成要素のうち、オーバーパックは不要となる可能性が高い。

表16 パッケージに期待される機能と性能

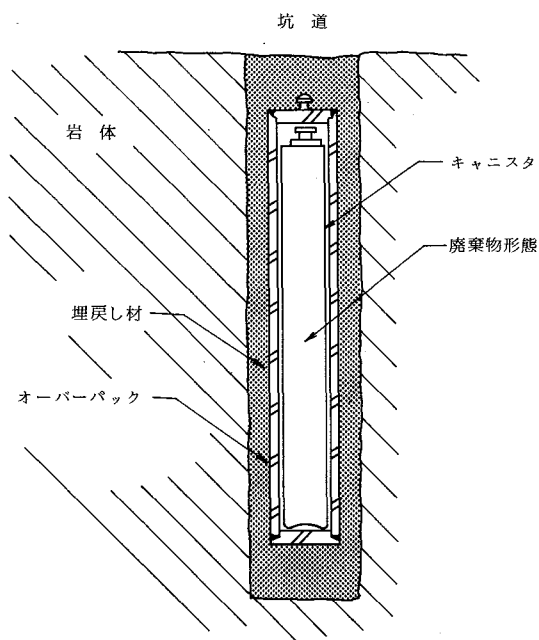


図7 パッケージの概念図

構成要素 <sup>a</sup>	期待される機能と性能
廃棄物形態	放射性物質の固定化 他のパッケージ構成要素との不利な相互作用の最小限化 廃棄物形態中で生成する放射線分解ガスの保持 取扱中の機械的衝撃に対する耐久効果 長期間に渡る放射性同位元素保持の観点からの化学的、物理的安定性の維持
キャニスター	中間貯蔵および輸送中の廃棄物形態の一次容器 機械的、熱的、および放射線の影響に対する抵抗 廃棄物形態からの放射性のガスあるいは粒子の漏洩の制限
オーバーパック <sup>b</sup>	操業、再取出し、および長期隔離を通じて、キャニスターに封入された廃棄物形態と地下水の間の高品質の防護、物理的バリアの役割
埋戻し材	地下水流と廃棄物キャニスター/オーバーパックの接触防止 廃棄物に含有される放射性核種に対する収着物質 キャニスター/オーバーパックに対する化学的影響を最小限にし、放射性核種の溶解性を減少させる化学薬品の包含 可塑性応力調整媒体としての役割

注) a. 元の表から安定化剤とスリーブを省略している。

b. かなりの崩壊熱を発生しない廃棄物に対しては、構成要素のうちのいくつか、例えばオーバーパックは、削除できるかもしれない。

(4) ハル処分用パッケージの性能目標設定項目

IAEAおよび米国で考えられている廃棄物パッケージに関する基準を参考にして、ハル処分用パッケージに要求される性能目標設定項目を整理すると次のようになる。これら性能目標項目の評価と定量比が今後の課題である。

i) 廃棄物形態（あるいは固化体という）に関して、

- イ. 放射性核種含有量
- ロ. 化学組成
- ハ. 化学的耐久性

- ニ. 熱的安定性
- ホ. 放射線的安定性
- ヘ. 機械的安定性
- ii) 廃棄物パッケージに関して
  - イ. 機械的安定性
  - ロ. 事故条件下での防護

## IX ま と め

1982年以来主として軽水炉ハルであるジルカロイ金属を対象に、減容安定化を目的としてその処理方法を検討して来た。さらにFBRハルについては1983年度より同様の目的で処理すべき方法の検討を開始した。

ジルカロイ軽水炉ハルについては、セラミック固化体への転換技術を試みた。この結果、固化体への転換に関する主要な技術条件の抽出と転換への見通しを得ることができた。しかし、実用化の面では粉体を取扱うがための発塵ならびに飛散を防止しながらのハンドリング面で解決しなければならない問題点が存在することを見出した。FBRステンレスハルについては、エレクトロスラグを用いて特に除染の立場から取組んだ。この結果、熱力学的な考察ならびに実験結果から、除染に関しては、スラグ浴の中でハルが溶解されれば、除染の可能性があることが推測できた。同時に、模擬物質として用いた化学物質に対する分析については、微量濃度に対する化学分析法の限界が存在することもあわせてわかった。