

本資料は 年 月 日付けで登録区分、

資料番号。

2001. 6. 20 [技術情報室]

ロシア無機材料研究所との専門家会議

[国際科学技術センター (International Science and Technology Center : ISTC) の
政府支援プロジェクト「高レベル放射性金属廃棄物誘導スラグ溶融プロセスの開発」
に関する1994年度分の研究報告会]

高放射性廃液固化研究報告

1996年9月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

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)
2001

転載、
た今



社内資料
PNC PN8510 96-001
1996年9月

ロシア無機材料研究所との専門家会議

[国際科学技術センター(International Science and Technology Center : ISTC)の
政府支援プロジェクト「高レベル放射性金属廃棄物誘導スラグ溶融プロセスの開発」
に関する1994年度分の研究報告会]

高放射性廃液固化研究報告

報告責任者	宮本 陽一 ¹⁾	五十嵐 寛 ¹⁾
編集者	河村 和廣 ¹⁾	小林 洋昭 ¹⁾
	谷川 克也 ¹⁾	下田 良幸 ²⁾

要 旨

国際科学技術センター(ISTC)の政府支援プロジェクト「高レベル放射性金属廃棄物誘導溶融プロセスの開発」(Project N 143-94)に関する1994年度分の研究報告会が1996年3月20日から21日までの2日間、東海事業所において開催された。本プロジェクトは国際的なロシア支援活動の一環として実施され、ISTC とロシア無機材料研究所(VNIINM)の間で1994年10月から1997年9月までの3年間の契約が締結されている。

VNIINM側から金属廃棄物の処理技術動向、本プロジェクトに使用する小型モックアップ装置ISWM-CC-1 についての報告があった。また、本プロジェクトの関連技術として、ロシア無機材料研究所におけるコールドクルーシブルを用いた高レベル廃液等の固化技術の紹介および精錬のための物理基礎データの提示があった。

本報告は、上記会議において示された技術報告を取りまとめたものである。

1) 環境技術開発部 環境技術第一開発室
2) 株式会社原燃環境

全体目次

[1]	総括質疑	・・・	1
[2]	コールドクルーシブルによるせん断燃料要素被覆シミュレータ 誘導スラグ精錬用試験装置ISHPO-XT-1	・・・	9
	1. 序文	・・・	12
	2. 用途および使用部門	・・・	14
	3. 技術特性	・・・	15
	4. 装置の記述	・・・	17
	5. 信頼性に関する要求	・・・	19
	6. 安全性に関する要求	・・・	19
	7. コールドクルーシブル誘導精錬ユニットの電気計算	・・・	20
	8. 標準化規格統一レベル	・・・	31
	9. 計測装置	・・・	31
	10. 利用文献リスト	・・・	32
[3]	高レベル放射性金属廃棄物誘導スラグ精錬プロセスの 物理・化学的および電気工学基礎	・・・	33
	1. 序文	・・・	38
	2. 高レベル放射性金属廃棄物の特性	・・・	39
	3. 高レベル放射性金属廃棄物の再処理法	・・・	46
	3. 1 マトリックス材への高レベル放射性金属廃棄物の包含	・・・	47
	3. 2 被覆再処理の化学的方法	・・・	50
	3. 3 高レベル放射性金属廃棄物の精錬	・・・	51
	4. コールドクルーシブルでの金属誘導精錬の電気技術的基礎	・・・	61
	5. むすび	・・・	69
	6. 文献リスト	・・・	71

[4]	高レベル放射性金属廃棄物誘導スラグ精錬プロセスの 融剤としての利用に有望な塩系選択の基礎データ . . .	7 4
1.	序文	7 8
2.	精錬前の金属中の介在物の状態および添加融剤に対する要求 . . .	8 0
3.	燃料要素被覆管のコールドクルーシブル誘導スラグ精錬 (ISHPO-XT) プロセスを決める塩系の主要性質	8 4
3. 1	密度	8 4
3. 2	粘度	8 5
3. 3	導電率	8 6
3. 4	表面張力	8 6
3. 5	金属からスラグへの非金属介在物の抽出	8 8
4.	燃料要素被覆管のコールドクルーシブル誘導スラグ精錬 (ISHPO-XT) プロセスの融剤として有望な塩系の物理-化学的性質	9 0
4. 1	フッ化物系	9 0
4. 2	酸化-フッ化物系	9 6
5.	コールドクルーシブル誘導精錬法による融剤-塩混合物合成技術 .	1 0 5
6.	廃棄処分に向けられるスラグに対する要求	1 0 6
7.	むすび	1 1 0
8.	利用文献リスト	1 1 3
[5]	燃料要素被覆の酸化物皮膜成分と金属およびフッ化物との 相互作用の熱力学的評価 . . .	1 1 5
1.	序文	1 2 0
2.	燃料要素被覆酸化物被膜成分の相互作用の熱力学的評価 . . .	1 2 2
2. 1	フッ化物との相互作用	1 2 2
2. 2	金属との相互作用	1 3 9
2. 3	フッ化物および金属との相互作用	1 3 9
3.	むすび	1 5 2
4.	文献リスト	1 5 3

[1] 総括質疑

[1] 総括質疑 (PIC)

1. 問：技術設計の決定採択のためにどのような情報がありますか、例えば、周波数、るつぼの直径、“ISHIPO-XT-1”内のセグメント数？技術設計の数値解析を行いましたか？

答：試験装置に適用される“ISHIPO-XT-1”プロセスの所与の工学パラメータ（性能 \approx 30 kg/hr、インゴットの直径=60mm、金属溶湯の過熱 \approx 150℃）に基づいて、電磁系の幾何学的パラメータ（誘導コイルおよびコールドクルーシブルの直径および高さが選ばれ、系の総合的計算（電流周波数、電力、電圧、 $\cos \phi$ その他）、また精錬ユニットの熱および磁気-流体動学的パラメータ計算が行われている（試験装置“ISHIPO-XT-1”設計の説明書参照）。

2. 問：急速かつ安定した精錬を達成するためその使用に際し重要な因子は何ですか？ それらの因子を制御するためどのような方法が利用されていますか？我々は、金属溶湯の自由表面のコントロールが重要と考えます。溶湯自由表面をどのようにコントロールされますか？自由表面の数値解析をなされましたか？

答：“ISHIPO-XT-1”の所与の生産性（精錬速度）とプロセスの安定性を確保するためには、我々の考えでは、重要な因子は金属溶湯に有効に利用される電力と金属溶湯柱の高さです。

金属浴に投入される最大電力は、溶湯とコールドクルーシブル壁との接触帯における熱損失に制約される（例えば、ステンレス鋼溶湯では \approx 1400kW/m²、ジルコニウム溶湯では \approx 2600kW/m²）。

我々の実験データによれば、金属溶湯により取られる有効電力は、発電機が出す電力の \approx 25%で、ステンレス鋼およびジルコニウム合金精錬の際の電力比消費量は、それぞれ \approx 2.3および2.6kW·hr/kgです。

コールドクルーシブルでの金属精錬プロセスの安定性を確保するためには、るつぼ壁から溶湯を電磁的に圧搾するのが適当である。この場合、溶湯圧搾部柱の高さが或る最小値を超えることが必要です。

例えば、ステンレス鋼およびジルコニウム合金の溶湯にとって、2400Hzで精錬する場合、この値はそれぞれ \approx 30および60mmである。電気パラメータ（I, V, $\cos \phi$ ）のコントロール以外に、“ISHIPO-XT”プロセスの安定性を目視で（例えば、遠隔測定で）コントロールすることが必要です。

理論的プランで金属溶湯自由表面の計算は全露電熱設備科学調査研究所(VNIIE TO)の専門

家たちによって行われている。この計算方法はA. P. Gubchenko の報告に述べられている [Processing of the Sixth International Iron and Steel Congress, 1990, Japan, Nagoya, Vol. 4, p. 267-274 参照] (コピー参照)。

溶湯自由表面の形態は接触法によって、例えば、次の本に述べられている方法によって測定され得る：Gubchenko A. P. “高精度—高純度プロセス用誘導電気炉”、モスクワ、“エネルギーアトムイズダート”、p. 37。

3. 問：貴方たちは、精錬装置“ISHIPO-XT-1”の実験時に、“ISHIPO-XT-2”の技術設計に関するデータを集めたと思う。大きい寸法のるつぼ製作にはどのようなデータが必要ですか？ 技術設計で“ISHIPO-XT-1”と“ISHIPO-XT-2”の相違点は何でしょうか？

答：試験装置“ISHIPO-XT-1”の試験の過程で、精錬ユニット、燃料要素被覆さい断片および融剤計量ユニット、インゴット取出しユニット、ガス浄化ユニット、精錬プロセス検査制御系の構造の確定が行われている。実証装置、さらに工業的装置にとって、直径220mm、高さ750mmまでのコールドクルーシブルを有する精錬ユニットの製作と試験が必要である。このような寸法のインゴットは、例えば、生産連合“マヤック”で凝固高レベル放射性廃棄物の長期保存および埋没に利用されるキャニスターに移されるコンテナに4箇所ずつ入れるのに最適である。

このようなインゴットを得るための精錬ユニットを作るためには、コールドクルーシブルのDおよびH、誘導コイルのDおよびH：インゴットの重量、および精錬される金属挿入物の寸法に関するデータが必要である。

大きい寸法のコールドクルーシブルを作る方法は、A. P. Gubchenko の論文に述べられている [Processing Vacuum Metallurgy Conference on the Melting and Processing of Specialty Materials, 1991, USA, また、International Symposium on Electromagnetic Process of materials, Japan, Nagoya, 1994, p. 511-516参照] (コピー参照)。

試験装置と実証装置の主な相異は次の点にある：精錬ユニットの寸法 ($d=60\text{mm}$ 、 $h=150\text{mm}$ ； $D=220\text{mm}$ 、 $H=750\text{mm}$)、インゴット取出し駆動装置 (油圧式と電気機械式)、

“ISHIPO-XT-2”には、燃料集合体の長い端部を挿入する特別のチャンバーと機械機構、大きいインゴットの荷卸し移動用のチルトおよび機械機構、スラグ収集の装置および手段などがあることである (“ISHIPO-XT-2”の図参照)。

4. 問：実際の廃棄物と試験の廃棄物の組成？ インゴット、スラグおよび気体廃棄物中の超ウラン元素および核分裂生成物の転移のデータを示してもらいたい。どのようにして貴方たちは融剤の組成を決められたのか？ 融剤への添加物はどのような？

答：初めの高レベル放射性金属廃棄物の放射化学的特性および組成は表1および表2に、精錬生成物中の放射性核種の期待される分布は表3に示されている(V. pastushikovの報告)。

試験装置での実験に利用される燃料要素のせん断被覆の標準的シミュレータはサンプルで提示されている。

“ISHIPO-XT”のプロセスにとって有望な融剤の組成を決めるために、鋼の電気スラグ精錬、フランスでの高レベル放射性廃棄物の精錬、ロシア、ドイツ、日本およびアメリカでの低レベル放射性金属廃棄物の精錬で利用される融剤に関する情報が分析された(報告8314、8437参照)。

また、燃料要素被覆上の酸化物皮膜の成分と各種金属およびフッ化物との相互作用の熱力学的確率の目的分析が行われた(報告8436参照)。

色々なデータの分析の結果、“ISHIPO-XT”のプロセスで、CaF₂ベースにCaO、MgF₂、AlF₃および磷酸塩を添加剤とした融剤を試すのが適当であると結論された。

5. 問：るつぼ内の磁束の温度および密度を測定されたか？ どのような測定方法で？

答：化学的活性な金属溶湯(ジルコニウムその他)の温度は光高温計またはスペクトル高温計(OPIRまたはCpectropyrometer)で測定された。

磁束密度または磁気誘導は試験装置“ISHIPO-XT-1”での作業中には測定されなかったが、誘導コイルの電流を測定して、電流の線密度を計算した($\approx 2 \cdot 10^5$ A/m、これは第一次近似で磁束密度に等価である)。

モスクワの全露電熱設備科学調査研究所(VNIIEO)では、A. P. Gubchenkoの協力者たちが金属溶湯中の磁束密度を誘導起電力法で測定した。

6. 問：るつぼおよびセグメント間絶縁の耐用期間について何を考えられているか？

貴方たちは、例えば、スパークや冷却水の洩れの困難にあわなかったか？

答：ロシアの専門家たちの実験データによると、コールドクルーシブルの耐用期間は、ジルコニウムおよびステンレス鋼を含めて金属の精錬の場合、精錬1000回以上である。

コールドクルーシブルのセクション間の電気絶縁は雲母から、または銅に気体蒸着法で酸化物(アルミニウム、ジルコニウムの)皮膜をしたパッキンの形で製作されている。

試験装置“ISHIPO-XT-1”の試験中にはコールドクルーシブルセクション間のスパークおよび水漏れは見られなかった。誘導コイル、コールドクルーシブルおよび定盤の製作は良くできていた。

7. 問：コールドクルーシブル誘導精錬プロセス分析用の数値コードはありますか？ コードの情報、例えば、数学的モデルおよびその解法のデータを示してもらいたい。

答：コールドクルーシブルでの金属誘導精錬プロセスの数学的モデルは、A. P. Gubchenko の論文 “Electromagnetic (EM) and Hydrodynamic fields Modelling in the Induction furnace with cold crucible” に記述されている [Processing of The Sixth International Iron and Steel Congress, Japan, Nagoya, 1990 p. 267-274] (コピー参照)。

8. 問：“ISHIPO-XT-1”の製作費は幾らですか？

答：試験装置の製作費は≒3200米ドル（専門家たちへの報酬は入れないで）あった。

9. 問：年次報告に引用されている全露無機材料科学調査研究所（VNIINM）の総括報告No. 8514、8437、8436の詳細を知りたい。総括報告を戴きたい。

答：日本の専門家たちに見せるための全露無機材料科学調査研究所（VNIINM）の設計報告No. 143-94 を提示できる (inv. 8314、8346、8436 & 8437 参照)。

10. 問：放射性廃棄物の取扱および環境回復に関する第5回国際会議に提出された論文コールドクルーシブル“精錬装置での試験液体放射性廃棄物のガラス固化時の貴金属の挙動”中の設備およびプロセスを知らせてもらいたい。

答：液体高レベル放射性廃棄物に適用される低温るつぼ誘導精錬の特殊性および設備については V. Kushinikov の報告で検討されている（第5回会議の報告論文のコピーは添付されている）。

11. 問：科学生産合同“ラドン”が開発した低温るつぼの技術情報をお持ちですか？

答：コールドクルーシブル誘導精錬に関する科学生産合同“ラトン”の研究についての情報は V. Kushinikov の報告にある。

12. 問：インゴットを得た後、インゴットからのスラグの分離収集にはどのような方法を利用されるか？

答：ステンレス鋼およびジルコニウムのインゴット上に形成されるスラグは、厚さ1-3mmの表皮（皮膜）を形成し、それは、融剤の組成にしたがいインゴットの冷却の際に相異なる熱膨張率によって自発的に（70-90%）分離し、スラグの残量は機械的作用で

インゴットから除去できる。

試験装置上のスラグの収集のためには、コールドクルーシブルの下部に特別の床板から設けられた。実証装置では、スラグ用の収集器およびコンテナが計画されている。

13. 問：我々は二次廃棄物への準備が、さい断被覆の誘導スラグ精錬の評価にとって大事な問題と考えています。貴方たちは、廃棄物の最終形態—スラグ、ガス、特に三重水素について、何を考えていますか？

答：モスクワ科学技術センターの設計No. 143-94の研究計画では、生成スラグの再処理、特に、コールドクルーシブル誘導精錬装置での再溶解法による再処理の研究が決められている。

スラグの再溶解には2つのバリエーションが検討されている。第1のバリエーションでは、コールドクルーシブル誘導精錬法で高レベル液体放射性廃棄物のガラス固化の際に得られる溶体に少量（5%以下）のスラグを入れることである。第2のバリエーションは、50%以下のスラグを含む特殊な素地組成物を開発することである。この場合、スラグ廃棄物の最終量は精錬される高レベル放射性金属廃棄物1トン当り≒10リットルになる。

精錬プロセスで出る気体廃棄物（三重水素、クリプトン）は周知の技術で処理され：三重水素は主として三重水素化水となり、これが分子ふるいに吸着される（≒600 l/year）。三重水素の若干の部分(14GBq)はクリプトン(289GBq)と共に大気へ放出される。

(質疑補足資料)

表4. 溶湯とるつぼ壁接触帯の熱損失流の密度 (q)

金属	tF, °C	q, 10 ⁶ W/m ²	金属	tF, °C	q, 10 ⁶ W/m ²
ランタン	920	0.9	チタン	1660	2.0
耐熱鋼	1450	1.4	クロム	1880	2.8
イットリウム	1490	1.5	ニオブウム	2475	3.4

溶湯柱の高さと形の測定には簡単な装置が使用できる。それは、炉室に気密パッキンを通して入る垂直棒に固定された水平な平板で、それには垂直な測定ロッドが半径方向に変位して吊り下げられ、一端のロッドは溶湯自由表面の下点を、他端のロッドは自由表面の上点を記録するようになっている。測定前にロッドの下端を一つのレベルに設定する。垂直棒が下方に移動するとロッドが順次に溶湯に接触し、そのモメントが記録される。

若干の金属について記述された研究の結果を表4にしめた。

溶湯と接触する金属部分が交番磁場にある（磁場にとって透明でない）場合には、その中にジュール熱が生じ、溶湯から来た熱に加わり、その部分が冷却媒体に与える熱流を大きくする。このような状態がコールドクルーシブのセクション、一連の場合にはコールドクルーシブ誘導精錬装置 (IPXT-M) の定盤にも見られる。IPXT-M装置の最大動作パラメータ (AF < 2.5・10⁵A/m、周波数10kHz 以下、溶湯温度3500°C以下) のとき、コールドクルーシブ中の電気損失は熱損失の30-40%に達し得ることを指摘したい。したがって、るつぼの溶湯との接触帯の冷却媒体に与えられる熱流の密度は、5.0・10⁶W/m² に達し得る。

IPXT-M装置定盤への最大熱負荷は精錬の初期にあり、るつぼセクションに特徴的な値に近づく。インゴットの形成、または定盤にライニングスラグが形成されるときには、この損失の値は激減する。

溶湯自由表面からの放射による損失を表5に示した。

故障状態—アークが冷却される金属部分（例えば、るつぼ壁、それから溶湯が圧搾される）と直接接触するときには—上記の値より著しく大きい熱流密度があり得る。

L. L. Till, A. P. Gubuchenko. 高精度および高純度プロセス用誘導精錬炉、モスクワ、“エネルギーダート”、1998年。

コールドクルーシブル誘導精錬装置 (IPXT)

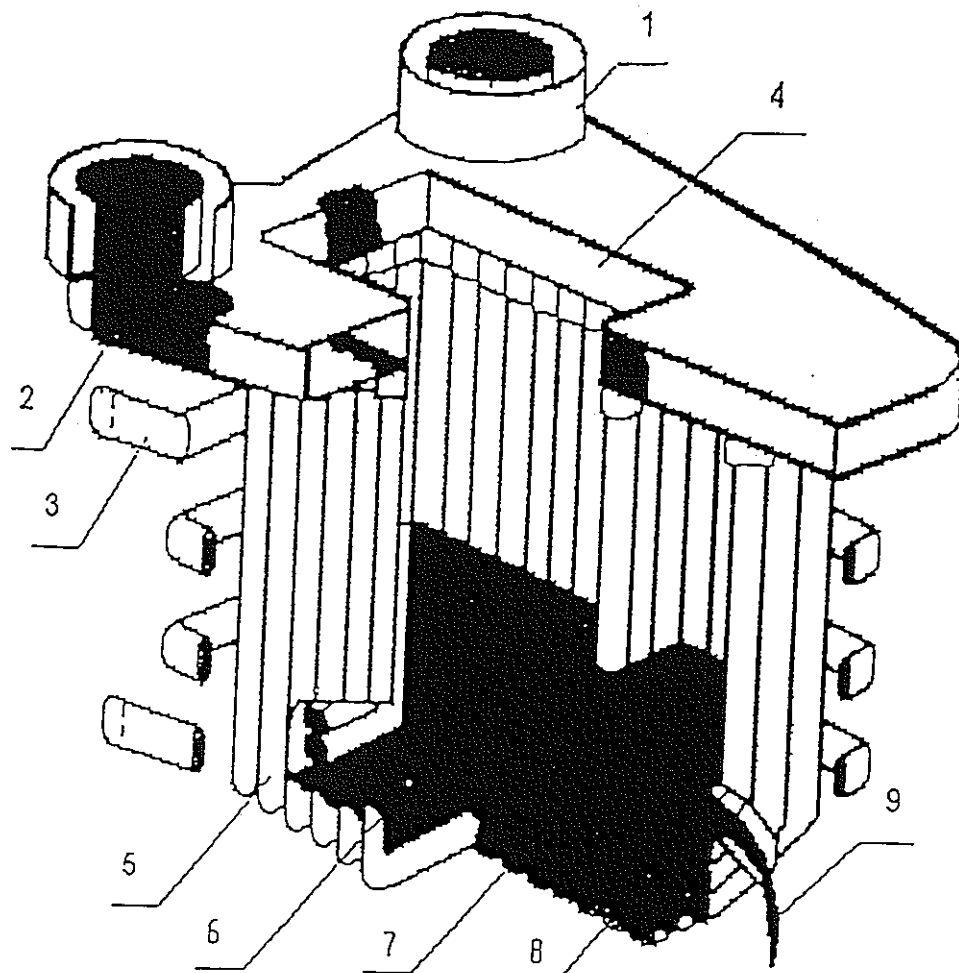


図 1

1. 精錬接続口
2. るつぼ管状セクション冷却水
3. 誘導コイル
4. 精錬材料の挿入
5. るつぼ管状セクション
6. 溶湯
7. 仕切り
8. 溶湯流

[2] コールドクルーシブルによるせん断燃料要素被覆
シミュレータ誘導スラグ精錬用試験装置ISHPO-XT-1

確 認
国家科学センターおよび
モスクワ科学技術センター
設計指導者

V. G. Pastushikov

No. 143-94

20. 03. 1995

コールドクルーシブルによる
せん断燃料要素被覆シミュレータ
誘導スラグ精錬用試験装置

ISHPO-XT-1

(計算—説明書)

1995

目 次

	頁
1. 序 文	1 2
2. 用途および使用部門	1 4
3. 技術特性	1 5
4. 装置の記述	1 7
5. 信頼性に関する要求	1 9
6. 安全性に関する要求	1 9
7. コールドクルーシブル誘導精錬ユニットの電気計算	2 0
8. 標準化規格統一レベル	3 1
9. 計測装置	3 1
10. 利用文献リスト	3 2

1. 序 文

各種原子炉使用済核燃料の再処理に際し、燃料要素被覆および燃料集合体被覆（ステンレス鋼またはジルコニウム合金）さい断片の形の高レベル放射性金属廃棄物が、再処理燃料トン当たり約300kg、また燃料集合体の切断端部（ステンレス鋼製の頭部および尾部）が生じる。

高レベル放射性金属廃棄物は α -、 β -、 γ -放射性物質で、それらの放射能は原子炉内の照射と原子炉の運転プロセスで燃料要素被覆中に拡散するウラン、超ウランおよび核分裂生成物の存在によるものである。放射性核種の主な量は燃料要素被覆の内外腐食面（厚さ10-50 μ m）にあることが指摘されている。主な α -線放射体はPu、U、Np、Am、Cmである。燃料集合体を5年間保持した後の被覆断面の α -放射能の値は $10^3 \sim 10^6$ Bq/gである。主な β -および γ -線放射体は H^3 、 Co^{60} 、 Sr^{90} 、 Ru^{106} 、 $Cs^{134-137}$ 、 Ce^{144} 、 Pm^{147} 、 Eu^{154} である。被覆断面の β -および γ -放射能の値は $10^5 \sim 10^9$ Bq/gである[1]。

溶解槽から出された燃料要素被覆は大きさ40mm以下の切断片で；小留分（1mm未満）は2%、中留分（1~10mm）は30~35%、大留分（10~40mm）は63~68%である。せん断被覆の密度は5~7.5g/cm³、かさ密度1.0~1.2kg/l、残留水分3.2 l/100kg以下、ウラン含有量0.4wt%、未溶解燃料残渣-被覆100kg当たり2.0kgである。

現在、ロシアでは高レベル放射性金属廃棄物取り扱いの次の工学的方式がとられている：燃料集合体廃棄物の端部（尾部および頭部）を切断し特別の仮貯蔵所に保存する、燃料要素被覆および燃料集合体被覆の切断片を溶解槽から気送装置で抽出し、ジルコニウム被覆にはアルミナを混ぜて、それらを他の貯蔵所または鋼製コンテナに、このタイプの廃棄物の最終埋設の問題が決定されるまで仮に保存するために移す。

諸国の専門家たちが行った技術-経済計算によると、高レベル放射性金属廃棄物の専用貯蔵所での保存は極めて難しく高価なことが示されている。この項目の費用を低くし、高レベル放射性金属廃棄物取り扱いの生態学的安全性を高めることは、それらの除染とコンパクト化により可能である。

高レベル放射性金属廃棄物再処理の提案されている一連の方法（被覆の化学的除染についてのプレス、コンクリート固化またはガラス固化）のうち、最も有望なのは、コールドクルーシブル炉でのそれらの誘導スラグ精錬による除染と一体化の一段階的方法である。この方法の工学設備はフランスとロシアで研究され完成されつつある。日本、英国、ドイツではこ

の問題に大きな関心をよせている。

このプロセスを簡単に述べると次の通りである：金属廃棄物の切断片を一定量ずつつばに投入し、同心円的に配置されたソレノイド誘導コイルによって加熱し、金属重量の1－5%量を金属と共に入れられる塩基性融剤の存在下で融解する。融剤は、燃料要素被覆の表面にある酸化介在物と反応して、スラグを形成し、このスラグが水冷コールドクルーシブルの銅製の壁と溶湯の間に電気および熱絶縁層を形成する[2]。

研究の目的は、試験装置“ISHIPO-XT-1”で、燃料要素さい断被覆シミュレータの精錬プロセスの開発、製作、組立、調整および総合的研究の実施である。この研究の結果は実証装置“ISHIPO-XT-2”の開発および、燃料要素被覆シミュレータ精錬の際の高レベル放射性金属廃棄物の超ウラン元素および核分裂生成物からの浄化程度の評価に利用される。

2. 用途および使用部門

装置“ISHIPO-XT-1”は、高レベル放射性金属廃棄物をコールドクルーシブル誘導電気炉で精錬して長期保存に備えるための実証装置“ISHIPO-XT-2”の設計および実験—工業生産のための科学—技術的準備の総合的科学研究に用いられる。

装置“ISHIPO-XT-1”では次の科学—技術的問題が解決されるものとする：

- コールドクルーシブルでの多成分誘導精錬プロセスの工学的および電気技術的パラメータの確定；
- コールドクルーシブル誘導電気炉での燃料集合体廃棄物の精錬における試験装置のユニット、機械 機構および各系の試験；
- 燃料集合体廃棄物のシミュレータ精錬における制御およびガス浄化の方法および手段の開発；
- 直径200mm、長さ<1mのるつぼを有する大型実証装置(ISHIPO-XT-2) 各ユニットの設計および製作の初データ、技術的提案および技術的課題の作成。

3. 技術特性

3. 1	用途—燃料要素被覆せん断片シミュレータの精錬および除染；		
3. 2	溶湯の生産性 (kg/hr)	—	～5
3. 3	被覆せん断片の直径	—	6～10
3. 4	被覆せん断片の長さ (mm)	—	10～40
3. 5	被覆材料	—	鋼、12X18H10T (12Cr18Ni10Ti) 合金-EI-110
3. 6	融剤組成	—	CaF + 添加剤
3. 7	融剤量 (%)	—	挿入物重量の1～5%
3. 8	るつぼの型	—	“低温”
3. 9	るつぼ直径 (mm)	—	60
3. 10	融解帯の高さ (mm)	—	110
3. 11	るつぼセクション数	—	18
3. 12	るつぼ材料	—	銅、M1
3. 13	溶湯温度 (°C)	—	～2000
3. 14	るつぼセクション、誘導コイル、定盤、発電機、 コンデンサなどの冷却	—	水冷
3. 15	給水温度 (°C)	—	15～20
3. 16	排水温度 (°C)	—	～60
3. 17	水の流量 (m ³ /hr)	—	～15
3. 18	取出し機構の型	—	油圧型
3. 19	油圧系の圧力 (MPa)	—	～18
3. 20	るつぼ定盤に加わる力 (kgf)	—	～4000
3. 21	フィーダの型	—	振動ディスク型
3. 22	発電機の型	—	電気機械式
3. 23	発電機出力 (kW)	—	100
3. 24	周波数 (Hz)	—	2400

3. 25	コンデンサ型バッテリーの無効電力 (kVAR)	—	293
3. 26	溶湯上のガスふん気	—	工業溶室素、アルゴン
3. 27	フィルタの型	—	金属布型
3. 28	廃気温度 (°C)	—	~200
3. 29	ガス流量 (吸込み+吐出し) (m ³ /hr)	—	~30
3. 30	ガス浄化度 (%)	—	~99
3. 31	フィルタでの圧力低下 (mm H2O)	—	~200
3. 32	フィルタ再生方法	—	電気パルス—動的的方法
3. 33	ガスブースタの型	—	エゼクタ型
3. 34	真空度 (mm H2O)	—	~500
3. 35	ガスフィルタの性能 (m ³ /hr)	—	~35

4. 装置の記述

試験装置“ISHIPO-XT”の構成には、挿入物フィーダ；コールドクルーシブルおよび誘導コイルを含む精錬ユニット (maker index. XT.60.00.00)；定盤、運動機構および油圧駆動装置より成るインゴット取出しユニット；プロセスパラメータの制御、水の流量と温度、るつぼ中の溶湯の温度とレベル、“低温”定盤の移動速度の調節および記録、高周波発電機の電気特性、挿入物の流量特性の記録などを行う制御—計測—自動装置系；ガス浄化系、ガス送り系、給電系が入る。

装置の主要ユニットはコールドクルーシブルである。それは相互に電気絶縁された特殊形状の18のセクションから組み立てられている。各セクションの内部には円筒状カナルがある。セクションは縦の束状に組み立てられている。各セクション対は相互に合わせガラス布製のカラーで緊締されている。各セクション対は下部でソケット管で相互に連結されている。るつぼの上部外回りに、相互に確実に絶縁された6巻線からなる誘導コイルが組み立てられている。るつぼの各セクション対、誘導コイルおよび定盤は給排水用のマニホールドを有している。

金属インゴット引き出しプロセスを行うために、“低温”定盤：内部に給排水カナルのある円筒がある。定盤の上端部に出張がある。その断面は“あり継ぎ”の形状になっている。この出張りはインゴットが下降する際にそれを固定するものである。定盤はプルロッドに連結され、それを通じて2つの油圧シリンダロッドからの力が伝えられる。

油圧系は電動機、Vベルト伝動装置、歯車ポンプ、分配弁、逆止め弁、調整搾り弁、非調整しぼり弁、安全弁、あふれ弁、フィルタ、2つの油圧動力シリンダ、油タンクおよび油管路系から成る。

精錬ユニットの上部にはディスクフィーダが配置されている。これは水平面に置かれた剛性のディスクである。その軸はクラッチを通じてRD-09-A型減速機に連結されている。ディスク上部には、挿入物容量の調節装置が組み立てられている。初挿入物はホップに入れられ、そこから重力の作用で挿入物が容量調節装置へ入る。挿入物のより正確な投入のために、ディスク表面に仕切弁装置があり、この装置は更に挿入物のディスクから精錬ユニットへの送りを行う。

精錬ユニットとフィーダとの間にはフードがある。これは、精錬帯上部に不活性ふんい

気の層をつくるためのものである。その2つ目の機能は—空気を吸い込んで、ガス浄化ユニットに入る廃気の温度を下げることである。

ガス浄化ユニットは、廃棄を微細拡散放射性エアロゾルから浄化するための2つの直列に設置されたコンパクトで再生可能な金属布フィルタを含む。フィルタは、金属布網で張られた幾つかの枠からなる。半径方向に組み立てられたこれらの枠がフィルタ筒を形成し、これがマニホールドとベローズユニットを通じて電磁衝撃装置に連結している。この装置には打ち器付きの電磁石、および電解コンデンサ、ダイオード、サイリスターを主エレメントとする制御ブロックが含まれる。フィルタ再生の際には微粒部分は、フード内にある集塵機に棄てられる。

ガス浄化ユニットで必要な圧力低下を得るために、装置には、空気圧縮機ラインに接続される空気ジェットポンプが入れられている。

電源としては、電力100kW、周波数2400Hzを与えるVPCH-100/2400型の機械式発電機が使用される。電源ユニットには総容量757.8 μ fのコンデンサ型バッテリーおよび導電母線が入る。

装置には、4つのキャビネット中（二次計器）およびフレーム構造上（一次および二次計器）に組込まれた制御—計測—自動装置が備えられる。

5. 信頼性に関する要求

5. 1 設備の寿命は実験室装置の状態によって決まるので、個々のユニットおよび装置全体の使用期間は規定されない。

6. 安全性に関する要求

6. 1 試験装置 “ISHP0-XT-1” の構造はGOST12.0079-88 “電気炉・安全性に関する要求” およびGOST12.1004-85 “火災安全性. 一般的要求” に合致するものでなければならない。精錬ユニットでの仕事は、企業で実施されている電気技術装置取扱の規則基準および安全技術の要求、及び本装置の使用—取扱説明書の要求にしたがって行わなければならない。精錬ユニット作動の安全状態は “電気装置使用の安全技術規則” に基づいて確保される。

6. 2 精錬ユニット各部分の冷却のために、給水の確保が必要とされる。水の流量と圧力は、本説明書の技術特性に示されたもの以上でなければならない。

7. コールドクルーシブル誘導精錬ユニットの電気計算

7. 1 計算の初データ

7. 1. 1	電源出力 (kW)	—	100
7. 1. 2	電源電圧 (V)	—	800
7. 1. 3	電源周波数 (Hz)	—	2400
7. 1. 4	溶湯密度 (kg/m ³) : ジルコニウム	—	6500
	鋼	—	7800
7. 1. 5	電気抵抗率 (Ω・m) : ジルコニウム	—	127・10 ⁻⁸
	鋼	—	140・10 ⁻⁸
7. 1. 6	溶湯直径 (m)	—	dF=0.06
7. 1. 7	溶湯高さ (m)	—	hF=0.07
7. 1. 8	誘導コイル内径 (m)	—	D=0.112
7. 1. 9	るつぼおよび誘導コイル材料の比電気抵抗	—	2・10 ⁻⁸ (Ω・m)
7. 1. 10	るつぼセクション断面形状	—	図XT. 60. 10. 10. 01参照
7. 1. 11	誘導コイル高さ (m)	—	h _I =0.07
7. 1. 12	るつぼセクション周長 (m)	—	Per=0.065
			(図XT. 60. 10. 10. 01参照)
7. 1. 13	るつぼセクション断面積 (m ²)	—	S=0.24・10 ⁻³
7. 1. 14	低温るつぼセクション数	—	n=18

7.2 電 気 計 算

- 7.2.1 第一近似として、効率を0.35、導体およびコンデンサ型バッテリー中の損失を0.2にとると、浴湯に当てられる電力は次に等しい：

$$P_F = 100 \cdot (1 - 0.2) \cdot 0.35 = 28 \text{ kW}$$

- 7.2.2 浴湯（鋼）中への電流透過の深さ：

$$\Delta_F = 503 \cdot \sqrt{\frac{\rho}{\mu \cdot f}} = 503 \cdot \sqrt{\frac{140 \cdot 10^{-8}}{1 \cdot 2400}} = 0.0121 \text{ m}$$

- 7.2.3 誘導コイルおよび低温るつぼ材料中への電流透過の深さ：

$$\Delta_1 = \Delta_c = 503 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-8}}{1 \cdot 2400}} = 0.00145 \text{ m}$$

- 7.2.4 誘導コイル中の電流線密度近似値：

$$I_0 = \sqrt{\frac{P_F \cdot \Delta_F \cdot X_F \cdot 10^3}{\pi \cdot d_F \cdot h_F}} ; \text{ A/m}$$

$$I_0 = \sqrt{\frac{28 \cdot 0.0121 \cdot 10^3}{140 \cdot 10^{-8} \cdot 0.06 \cdot 0.07 \cdot 3.14}} = 1.35 \cdot 10^5 \text{ A/m}$$

- 7.2.5 遮蔽率：

$$K_S = f \left(\frac{h_r}{D} \right) = \left(\frac{0.07}{0.112} \right) = 0.9$$

- 7.2.6 系の相対的幾何学的寸法：

$$\bar{H} = \frac{h_r}{2 \cdot \Delta_F} = \frac{0.07}{2 \cdot 0.0121} = 2.89$$

$$\bar{S} = \frac{D - d_F}{2 \cdot \Delta_F} = \frac{0.112 - 0.06}{2 \cdot 0.0121} = 2.15$$

$$\bar{R} = \frac{d_F}{2 \cdot \Delta_F} = \frac{0.06}{2 \cdot 0.0121} = 2.48$$

7.2.7 溶湯圧縮部の高さ：

$$\bar{h}_M = \frac{\mu_o \cdot K_s^2 \cdot I_o^2}{8 \cdot \pi^2 \cdot \rho \cdot g \pi} \left[\left(2 \cdot \arctg \frac{\bar{h}}{S} - 2 \cdot \frac{\bar{h}}{S^2 + \bar{h}^2} \right)^2 + \left(2 \cdot \arctg \frac{\bar{h}}{S} \right)^2 \right] \cdot \left(1 + \frac{2}{R} + \frac{1}{R^2} \right); \text{ m}$$

$$\bar{h}_M = \frac{4 \cdot 3.14 \cdot 10^{-7} \cdot 0.9^2 \cdot 1.35^2 \cdot 10^{10}}{8 \cdot 3.14^2 \cdot 7800 \cdot 10} \left[\left(2 \cdot \arctg \frac{2.89}{2.15} - 2 \cdot \frac{2.89}{2.15^2 + 2.89^2} \right)^2 + \left(2 \cdot \arctg \frac{2.89}{2.15} \right)^2 \right] \cdot \left(1 + \frac{2}{2.48} + \frac{1}{2.48^2} \right)$$

$$= 0.032 \text{ m}$$

7.2.8 誘導コイルの有効抵抗：

$$R_I = \frac{\pi \pi \cdot D}{\gamma_I \cdot h_I \cdot \Delta_I \cdot K_s} = \frac{3.14 \cdot 0.112 \cdot 2 \cdot 10^{-8}}{0.07 \cdot 1.45 \cdot 10^{-3} \cdot 0.9} = 7.7 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.9 低温るつぼの有効抵抗：

$$R_C = \frac{n \cdot \text{Per}}{\gamma_c \cdot h_c \cdot \Delta_c} = \frac{18 \cdot 0.065 \cdot 2 \cdot 10^{-8}}{0.07 \cdot 1.45 \cdot 10^{-3}} = 23 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.10 溶湯圧縮部の有効抵抗：

$$R_F^I = \frac{\pi \cdot (d_F - 2 \cdot \Delta_F)}{\gamma_F \cdot h_M \cdot \Delta_F} = \frac{3.14 \cdot (0.06 - 2 \cdot 0.0121) \cdot 140 \cdot 10^{-8}}{(0.07 - 0.32) \cdot 0.0121} = 40.6 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.11 るつぼ壁との接触帯における溶湯の有効抵抗：

$$R_F^{II} = \frac{\pi \cdot (d_F - \Delta_F)}{\gamma_F \cdot (h_I - h_M) \cdot \Delta_F} = \frac{3.14 \cdot (0.06 - 0.0121) \cdot 140 \cdot 10^{-8}}{(0.07 - 0.32) \cdot 0.0121} = 45.8 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.12 溶湯の総有効抵抗：

$$R_t = \frac{R_F^I \cdot R_F^{II}}{R_F^I + R_F^{II}} = \frac{40.6 \cdot 45.8}{40.6 + 45.8} \cdot 10^{-5} = 21.5 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.13 溶湯の内部無効抵抗：

$$X_F \cong R_F = 21.5 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.14 低温るつぼの内部無効抵抗：

$$X_c \cong R_c = 23 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.15 溶湯圧搾部分での系拡散の二次無効抵抗：

$$\begin{aligned} X_2^I &= \frac{\omega \cdot \mu_0}{4 \cdot h_M} \left[3.14 \left[D^2 - (d_f - \Delta_f)^2 \right] - 4 \cdot n \cdot S \right] = \\ &= \frac{2 \cdot 3.14 \cdot 2400 \cdot 4 \cdot 3.14 \cdot 10^{-7}}{4 \cdot 0.032} \left[3.14 \left[0.112^2 - (0.06 - 0.0121)^2 \right] - \right. \\ &\quad \left. - 4 \cdot 18 \cdot 0.24 \cdot 10^{-3} \right] = 283.95 \cdot 10^{-5} \text{ ohm} \end{aligned}$$

7.2.16 溶湯とるつぼ壁との接触帯における二次無効抵抗：

$$\begin{aligned} X_2^{II} &= \frac{\omega \cdot \mu_0}{4 \cdot (h_i - h_M)} \left[\text{Per} \cdot (D^2 - d_f^2) - 4 \cdot n \cdot s \right] = \\ &= \frac{2 \cdot 3.14 \cdot 2400 \cdot 4 \cdot 3.14 \cdot 10^{-7}}{4 \cdot (0.07 - 0.032)} \left[3.14 (0.112 - 0.06) - \right. \\ &\quad \left. - 4 \cdot 18 \cdot 0.00024 \right] = 137 \cdot 10^{-5} \text{ ohm} \end{aligned}$$

7.2.17 電磁系の全二次無効抵抗：

$$X_2 = \frac{X_2^I \cdot X_2^{II}}{X_2^I + X_2^{II}} = \frac{283.95 \cdot 137}{283.95 + 137} \cdot 10^{-5} = 92.4 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.18 誘導コイルの内部無効抵抗：

$$X_1 \cong R_1 = 7.7 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.19 溶湯外部の磁束閉路の抵抗：

$$\begin{aligned} X_0 &= 1.8 \cdot \omega \cdot \mu_0 \cdot D = 1.8 \cdot 2 \cdot 3.14 \cdot 2400 \cdot 4 \cdot 3.14 \cdot 10^{-7} \cdot 0.112 = \\ &= 381.6 \cdot 10^{-5} \text{ ohm} \end{aligned}$$

7.2.20 誘導コイル電流への二次回路パラメータの換算係数：

$$\begin{aligned} C &= \frac{X_0^2}{(R_F + R_C)^2 + (X_0 + X_F + X_C + X_2)^2} = \\ &= \frac{381.6^2}{(21.5 + 23)^2 + (381.6 + 21.5 + 23 + 92.4)^2} = 0.538 \end{aligned}$$

7.2.21 電磁系の換算有効抵抗：

$$R^I = C \cdot (R_F + R_C) = 0.538 \cdot (21.5 + 23) \cdot 10^{-5} = 23.94 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.22 電磁系の換算無効抵抗：

$$X^I = C \left[(X_F + X_C + X_2) + \frac{(R_F + R_C)^2 + (X_F + X_C + X_2)^2}{X_0} \right] =$$

$$= 0.538 \cdot \left[(21.5 + 23 + 92.4) + \frac{(21.5 + 23)^2 + (21.5 + 23 + 92.4)^2}{381.6} \right] \cdot$$

$$\cdot 10^{-5} = 102.87 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.23 等価有効抵抗：

$$R_{\text{equiv}} = R_I + R^I = (7.7 + 23.94) \cdot 10^{-5} = 31.64 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.24 系の等価無効抵抗：

$$X_{\text{equiv}} = X_I + X^I = (7.7 + 102.87) \cdot 10^{-5} = 110.57 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.25 系の全電気抵抗：

$$Z = \sqrt{R_{\text{equiv}}^2 + X_{\text{equiv}}^2} = \sqrt{31.64^2 + 110.57^2} \cdot 10^{-5} = 115 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.26 電気効率：

$$\eta = \frac{C \cdot R_F}{R_{\text{equiv}}} = \frac{0.538 \cdot 21.5 \cdot 10^{-5}}{31.64 \cdot 10^{-5}} = 0.366$$

7.2.27 電磁系の力率：

$$\cos \phi = \frac{R_{\text{equiv}}}{Z} = \frac{31.64 \cdot 10^{-5}}{115 \cdot 10^{-5}} = 0.275$$

7.2.28 誘導コイルに送られる有効電力：

$$P_I = P_{\text{con}} \cdot (1 - 0.15 - 0.03) - P_{\text{trans}}$$

誘導コイルのパラメータを電源に整合させるために、TVD-3 型の高周波変成器 (図 3) を利用する。変換機から誘導コイルへの電路での電力損失は導線、コンデンサ型バッテリーおよび高周波変成器で生じる。

$$P_I = 100 \cdot (1 - 0.15 - 0.03) - 17 = 65 \text{ kW}$$

7.2.29 誘導コイルの巻数：

$$W = U \sqrt{\frac{\cos \phi}{Z \cdot P_I}} = 80 \sqrt{\frac{0.275}{115 \cdot 10^{-5} \cdot 65 \cdot 10^3}} = 5$$

7.2.30 電磁系の全抵抗：

$$Z_s = Z \cdot W^2$$

$$Z_s = 115 \cdot 10^{-5} \cdot 5^2 = 2875 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.31 誘導コイルの電流：

$$I_I = \frac{U}{Z_s} = \frac{80}{2875 \cdot 10^{-5}} = 2780 \text{ A}$$

7.2.32 変成器一次巻線の電流：

$$I = \frac{I_I}{K_{\text{trans}}} = \frac{2780}{10} = 278 \text{ A}$$

7.2.33 誘導コイル電流の線密度：

$$I_{o1} = \frac{I_I \cdot W}{h_I} = \frac{2780 \cdot 5}{0.07} = 1.98 \cdot 10^5 \text{ A/m}$$

7.2.34 溶湯圧搾部分の高さ（誘導コイル電流の実線密度による補正）：

$$h_M^1 = h_M \cdot \left(\frac{I_{o1}}{I_o} \right)^2 = 0.032 \cdot \left(\frac{1.98}{1.35} \right)^2 = 0.07$$

7.2.35 溶湯は実際には誘導コイルの全高で圧搾される。

電気パラメータの計算は補正する必要がある。

7.2.36 溶湯の有効抵抗：

$$R_F = R_F^1 \frac{h_M}{h_M^1} = 40.6 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0.032}{0.07} = 18.56 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.37 電磁系の二次全無効抵抗：

$$X_2 = X_2^1 \cdot \frac{h_M}{h_M^1} = 283.95 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0.032}{0.07} = 129.8 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.38 パラメータ換算係数

$$C = \frac{381.6^2}{(18.56 + 23)^2 + (381.6 + 18.56 + 23 + 129.8)^2} = 0.474$$

7.2.39 換算有効抵抗：

$$R^{1\wedge} = 0.474 \cdot (18.56 + 23) \cdot 10^{-5} = 19.7 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.40 換算無効抵抗：

$$X^I = 0.474 \left[18.56 + 23 + 129.8 + \frac{(18.56 + 23)^2 + (18.56 + 23 + 129.8)^2}{381.6} \right] \cdot 10^{-5} = 119.8 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.41 等価有効抵抗：

$$R_{\text{equiv}} = (7.7 + 19.7) \cdot 10^{-5} = 27.4 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.42 等価無効抵抗：

$$X_{\text{equiv}} = (7.7 + 119.8) \cdot 10^{-5} = 127.5 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.43 系の全電気抵抗：

$$Z = \sqrt{27.4^2 + 127.5^2} \cdot 10^{-5} = 130.4 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.44 電気効率：

$$\eta_e = \frac{0.474 \cdot 18.56 \cdot 10^{-5}}{27.4 \cdot 10^{-5}} = 0.32$$

7.2.45 力率：

$$\cos \phi = \frac{27.4 \cdot 10^{-5}}{130.4 \cdot 10^{-5}} = 0.21$$

7.2.46 誘導コイルの巻数：

$$W = 100 \sqrt{\frac{0.21 \cdot 10^2}{130.4 \cdot 62}} = 5$$

誘導コイルの電圧は100Vにとった。この場合、 $P_{\text{trans}} = 20\text{kW}$ 。

7.2.47 電磁系の全抵抗：

$$Z_s = 130.4 \cdot 10^{-5} \cdot 5^2 = 3260 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}$$

7.2.48 誘導コイルの電流：

$$I_t = \frac{100}{3260 \cdot 10^{-5}} = 3000 \text{ A}$$

7.2.49 高周波変成器一次巻線の電流：

$$I = 3000 / 10 = 300 \text{ A}$$

7.2.50 誘導コイル電流の線密度：

$$I_{o2} = \frac{3000 \cdot 5}{0.07} = 2.14 \cdot 10^5 \text{ A/m}$$

7.2.51 I_{o1} と I_{o2} 間の開き：

$$\frac{I_{o1}}{I_{o2}} = \frac{1.98 \cdot 10^{-5}}{2.14 \cdot 10^{-5}} = 0.925$$

開きは10%未満。以後のパラメータの精確化を行わなくてもよい。

7.2.52 誘導コイルでの電気損：

$$P_{e1} = I^2 \cdot R_I \cdot W^2 = 3000^2 \cdot 7.7 \cdot 10^{-5} \cdot 5^2 = 17325 \text{ W}$$

7.2.53 低温るつぼでの電気損：

$$P_{ec} = P_I(1 - \eta_e) - P_{e1} = 62(1 - 0.32) - 17.325 = 24.837 \text{ kW}$$

7.2.54 誘導コイルの全出力：

$$P_I = U \cdot I = 100 \cdot 3000 = 300 \text{ kVA}$$

7.2.55 コンデンサ型バッテリーの無効電力：

$$Q = \sqrt{S_I^2 - P_I^2} = \sqrt{300^2 - 65^2} = 293 \text{ kVAR}$$

7.3 精錬速度の計算

7.3.1 溶湯に当てられる電力：

$$P_F = P_I - P_{e1} - P_{ec} = 62 - 17.325 - 26.875 = 17.8 \text{ kW}$$

7.3.2 鋼溶湯表面からの放射線による熱損失：

$$P_t = q \cdot S_n = 30 \cdot 3.14 \cdot 3^2 + 2 \cdot 3.14 \cdot 3.7 = 4805 \text{ W}$$

7.3.3 ジルコニウム溶湯表面からの放射線による熱損失：

$$P_t = q \cdot S_n = 45 \cdot 3.14 \cdot 3^2 + 2 \cdot 3.14 \cdot 3.7 = 7206 \text{ W}$$

7.3.4 鋼溶湯低部を通じる熱損失：

$$P_g = 60 \cdot 3.14 \cdot 9 = 1695 \text{ W}$$

7.3.5 ジルコニウム溶湯低部を通じる熱損失：

$$P_g = 110 \cdot 3.14 \cdot 9 = 3108 \text{ W}$$

7.3.6 鋼（液状金属）浴からの熱損失：

$$P = P_t + P_g = 4805 + 1695 = 6500 \text{ W}$$

7.3.7 ジルコニウム（液状金属）浴からの熱損失：

$$P = 7206 + 3108 = 10314 \text{ W}$$

7.3.8 鋼精錬の有効電力：

$$P_{eff} = P_F - P = 17800 - 6500 = 11300 \text{ W}$$

7.3.9 ジルコニウム精錬の有効電力：

$$P_{eff} = 17800 - 10314 = 7486 \text{ W}$$

7.3.10 鋼精錬速度：

$$G_{st} = \frac{P_{eff}}{P_{spec}} = \frac{11.3}{0.376} = 30 \text{ kg/hr} = 0.5 \text{ kg/min}$$

7.3.11 ジルコニウム精錬速度：

$$G_{zr} = \frac{7.486}{0.288} = 26 \text{ kg/hr} = 0.43 \text{ kg/min}$$

7.3.12 精錬は型板上で行われること。

7.4 誘導コイル冷却の計算

7.4.1 水に当てられる電力：

$$P_w = P_{e1} = 17325 \text{ W}$$

7.4.2 誘導コイル管断面の等価直径：

$$d_{equiv} = \frac{4 \cdot \rho_w}{P_{erw}} = \frac{4 \cdot 0.007 \cdot 0.009}{2 \cdot (0.007 + 0.009)} = 0.007875 \text{ m}$$

誘導コイルは、断面10×12×1.5(高さ10mm)の管からできている。

7.4.3 水の必要流量：

$$G_w = 0.24 \frac{P_w}{f_{out} - f_{in}} \cdot 10^{-6}$$

$$G_w = 0.24 \frac{17325}{50 - 20} \cdot 10^{-6} = 139 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

7.4.4 水流速：

$$V_w = \frac{G_w}{U_w \cdot S_w} = \frac{139 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 0.007 \cdot 0.009} = 2.2 \text{ m/s}$$

7.4.5 平均水温：

$$t_{\text{mean}} = \frac{t_{\text{out}} + t_{\text{in}}}{2} = (50 + 20) / 2 = 35^{\circ}\text{C}$$

7.4.6 レノルズ基準：

$$\text{Re} = \frac{U_w \cdot d_{\text{equiv}}}{\nu} = \frac{2.2 \cdot 0.007875}{0.0000007} = 24750$$

Re > 2200 であるので、誘導コイル中の水流の状態は乱流である。

7.4.7 放熱係数

$$\alpha^T = 0.023 \left[1 + 3.54 \frac{d_{\text{equiv}}}{D + d_{\text{equiv}}} \right] \frac{\lambda_w}{d_{\text{equiv}}} \left(\frac{3600 \cdot \nu}{\alpha} \right)^{0.43} \left(\frac{U_w \cdot d_{\text{equiv}}}{\nu} \right)^{0.8}$$

$$\alpha^T = 0.023 \left[1 + 3.54 \frac{0.007875}{0.112 + 0.007875} \right] \cdot \frac{0.62}{0.007875} \cdot \left(\frac{3600 \cdot 0.0000007}{0.00053} \right)^{0.43} \left(\frac{2.2 \cdot 0.007875}{0.0000007} \right)^{0.8} = 14279 \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{hr} \cdot \text{degree}}$$

7.4.8 放熱面積：

$$F = 4 \cdot d_{\text{equiv}} \cdot d_I \cdot W = 4 \cdot 0.007875 \cdot 0.124 \cdot 5 = 0.01953 \text{ m}^2$$

7.4.9 冷却水によって持ち去られ得る損失：

$$P_{\text{away}} = d \cdot f \cdot (t_{\text{out}} - t_{\text{in}}) = 14279 \cdot 0.01953 \cdot (50 - 20) = 8366 \text{ kcal/hr}$$

$$P_{\text{away}} = 8366/860 = 9.73 \text{ kW}$$

$$P_{\text{away}} < P_w = 17.325 \text{ kW}$$

7.4.10 水の流量を倍化すると、次のようになる：

$$G_w = 278 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s} \approx 1 \text{ m}^3/\text{hr}$$

$$V_w = 4.4 \text{ m/s}$$

7.4.11 放熱係数：

$$\alpha^T = 0.023 \left[1 + 3.54 \frac{0.007875}{0.112 + 0.007875} \right] \cdot \frac{0.62}{0.007875} \cdot \left(\frac{3600 \cdot 0.0000007}{0.00053} \right)^{0.43} \left(\frac{4.4 \cdot 0.007875}{0.0000007} \right)^{0.8} = 24861 \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{hr} \cdot \text{degree}}$$

7.4.12 冷却水によって持ち去られ得る損失：

$$P_{\text{away}} = 24861 \cdot 0.01953 \cdot 30 = 14566 \text{ kcal/hr}$$

$$P_{\text{away}} = 14566 / 860 = 16.937 \text{ kW}$$

$$P_{\text{away}} < P_w = 17.325 \text{ kW}$$

7.4.13 誘導コイル中の水の流量を $350 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ まで増加すると：

$$G_w \approx 1.25 \text{ m}^3/\text{hr} ; V_w = 5.5 \text{ m/s}$$

$$\alpha^T = 29720 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{degree}$$

$$P_{\text{away}} = 29720 \cdot 0.01953 \cdot 30 = 17413 \text{ kcal/hr}$$

$$P_{\text{away}} = 17413/860 = 20.24 \text{ kW}$$

$$P_{\text{away}} > P_w = 17.325 \text{ kW}$$

7.4.14 誘導コイル中での圧力低下：

$$\Delta_p = \left[\varepsilon k \frac{\pi \cdot D}{d_{\text{equiv}}} + f \right] \cdot w \frac{V_w^2}{2 \cdot g}$$

$$\Delta_p = \left[0.316 \cdot \left(\frac{5.5 \cdot 0.007875}{0.0000007} \right)^{0.25} \cdot 1.8 \frac{3.14 \cdot 0.112}{0.007875} + 0.15 \right] \cdot$$

$$\cdot 5 \frac{5.5^2}{2 \cdot 10} = 13.3 \text{ mm H}_2\text{O} \approx 1.3 \text{ atm}$$

8. 標準化規格統一レベル

開発されているタイプの設備の標準化規格統一レベルは16%以上のものとする。

9. 計測装置

9. 1 工学パラメータの測定には規格の計測装置が使用される。
9. 2 パラメータ測定の相対誤差は、信頼確率 $P = 0.95$ のとき10%の範囲内にあること。

10. 利用文献リスト

1. Hirobajashi T., Sata T., Sagawa C., Masaki N., Saeki M., Proc of Symp. RECOD-91, 1991, v.2。
2. Berthier P., Boen R., Piccinato R., Ladirat C. Proc. of Symp. RECOD-94, 1994, v.2。
3. 真空誘導炉VIP-200/1500の設計、全露無機材料科学調査研究所 (VNIINM), index PI-001.00.000。
4. 直径200mm の結晶装置電磁系の設計、全露無機材料科学調査研究所 (VNIINM) , index 16-328.99.000。
5. 直径200mm の誘導コイルの設計、全露無機材料科学調査研究所 (VNIINM), index PI-005.00.000.SV。
6. 工業用設備 “ドネツク-1”、“クリスタル-602” の設計、pamphlet, V.M.Byndin & other、超純度材料の生産における誘導加熱、レニングラード。“機械製作”、1980年、論文 “コールドクルーシブルでの酸化物の 誘導精錬設備”、“耐火物”、1983, No.2, p.41-45。
7. 核燃料再処理および廃棄物取扱に関する国際会議の資料、RECOD-87および RECOD-91。
8. 全露電熱設備科学調査研究所 (VNIIEITO) の科学-生産センター “インダクター” によるコールドクルーシブル金属精錬装置の設計開発。
9. T.M.Bashita。油圧駆動および気油圧自動装置、モスクワ、“機械製作”、1972, p.320。
10. V.A.Marutov, S.A.Pavlovskii、油圧シリンダ. 設計および計算。1966, p.170。
11. A.A.Komarov, V.M.Sapojnikov、油圧系用の配管および接続、モスクワ、“機械製作” 1967, p.232。
12. 電熱装置の自動制御、A.D.Svenchanskii編集、モスクワ、“エネルギーダート”、1990, p.416。

研究執筆者： V. P. Serebryakov
I. A. Shestoperov
N. P. Eliseev
Yu. I. Chistov

[3] 高レベル放射性金属廃棄物
誘導スラグ精錬プロセスの
物理・化学的および電気工学的基礎

ロシア連邦原子力省

アカデミー会員A. A. ポーチウアル記念・レーニン勲章・全露無機材料科学調査研究所
(VNIINM)

UDC

国家登録番号 inv. No. 8314

確 認

UNIINM副部長

A. S. Polyakov

“ ” 12. 1994

科学調査研究報告

放射性金属廃棄物再処理の
工学および設備開発の分析

高レベル放射性金属廃棄物
誘導スラグ精錬プロセスの
物理・化学的および電気工学的基礎

テーマのコード番号

(中間)

テーマの科学指導

工学博士候補、無機化学専門家

V. G. Pastushikov

“23” 12. 1994

120 課長

化学博士候補 _____ L. A. Mamaev

“30” 12.1994

124 実験室長

化学博士候補 _____ V. V. Kushnikov

“ ” 12.1994

GOPINTI 室長

化学博士候補 _____ V. A. Tumbakov

“27” 12.1994

特許研究室長

工学博士候補 _____ V. A. Forstman

“ ” 12.1994

モスクワ 1994

研究者 (筆者)

責任研究者

1 級技師－工学者

Serebryakov V. P.

上級研究員

Miheikin S. V.

上級研究員

Drobyshev V. A.

上級研究員

Krylova N. V.

上級研究員

Musatov N. D.

上級研究員

Gubchenko A. P.

(化学－生産センター)

研究者

研究員

Zolotarev A. B.

上級研究員

Demidovich N. N.

研究参加者

Savina G. G., Molchanov A. V. Scherbatykh V. I.,
Moskovkin V. N., Malygin Yu. V.

ノルマ管理者

目 次

	頁
1. 序文	38
2. 高レベル放射性金属廃棄物の特性	39
3. 高レベル放射性金属廃棄物の再処理法	46
3.1 マトリックス材への高レベル放射性金属廃棄物の包含	47
3.2 被覆再処理の化学的方法	50
3.3 高レベル放射性金属廃棄物の精錬	51
4. コールドクルーシブルでの金属誘導精錬の電気技術的基礎	61
5. むすび	69
6. 文献リスト	71

図・表一覧

表1	各種原子炉の燃料集合体中の構造材の量
表2	被覆材の性質
表3	VVER-440型原子炉燃料要素の切断ジルコニウム被覆放射能
表4	燃料から被覆材へ転移した核種の含有量
表5	被覆面汚染レベルの平均データ
表6	PWR型原子炉燃料要素被覆中の α -放射体、 β -放射体及び γ -放射体分布
表7	燃料溶解後の切断被覆の粒度組成
表8	蒸留水中での切断ジルカロイ被覆からの放射性核種の浸出
表9	蒸留水中でのコンクリート固化燃料要素被覆からの放射性核種の浸出速度
表11	金属マトリックスに包含された高レベル放射性金属廃棄物ブロックの性質
表12	精錬生成物中の放射性核種の分布
表13	燃料要素被覆の融剤添加精錬生成物中の放射能の分布
表14	金属インゴットからの放射性核種の浸出速度
表17	コールドクルーシブル誘導精錬のエネルギー収支の主要成分
表18	溶湯の電磁的圧搾が行われるコールドクルーシブル誘導精錬での金属溶湯柱の最低必要高さ
図1	コールドクルーシブル精錬プロセス及び装置
図2	コールドクルーシブルを有する誘導電気炉の融解ユニット
図3	インゴット連続引出しコールドクルーシブル誘導精錬プロセス図
図4	インゴットの連続肉盛り法による誘導精錬融解ユニットの図

1. 序 文

使用済み核燃料の再処理は燃料閉サイクルの不可分の一部である。この際、金属の浸出段階で、燃料トン当たり 0.33m^3 の（約 0.33t ）の金属廃棄物が残される。幾つかの評価によると、2000年までにEC諸国では174000トンの照射済み核燃料が蓄積される。また、ロシアのマヤックコンビナートでは、VVER^{*)}型原子炉の燃料要素および燃料集合体のジルコニウム被覆の形の廃棄物が毎年200トン生成し、BN^{*)}型原子炉および輸送用原子動力装置（YaEU^{*)}の燃料要素および燃料集合体の鋼被覆の形の廃棄物100トンが生成する。このことを考慮すると高レベル放射性金属廃棄物の再処理プロセスの作成が必要となっている。

現在、燃料要素の切断片は核燃料溶解槽から出された後、仮の貯蔵に向けられ、ジルコニウムの発火性細粉の着火の可能性を無くするため、水槽またはアルミナを散布して貯蔵されている。

放射性金属廃棄物の汚染度、化学組成および外形によって、その取扱い法には次の幾つかのバリエーションが可能である：

- － 地層への最終的処分（埋没）；
- － 浄化金属から荷電放射線防護手段の製作；
- － 地層中への放射性廃棄物処分（埋没）用のコンテナの製作；
- － 国民経済への金属の無制限再利用。

高レベル汚染の放射性固体廃棄物処理（埋没）のバリエーションおよびその再処理技術選択の決定には、これらの処理費用が大きく影響する。例えば、保守を必要とする貯蔵所への高レベル放射性金属廃棄物の貯蔵は、ロシアでは、1992年の価格で 28000 ルーブル/ m^3 、世界の他の諸国では高レベル放射性廃棄物貯蔵に（1991年、 1m^3 当り1000米ドル単価で）次の価格を必要とした：カナダ—90、フィンランド—290、ドイツ—96、スペイン—60（岩塩立坑）、—180（花崗岩立坑）、スウェーデン—250、アメリカ—110、ベルギー—240、フランス—450、オランダ—110、スイス—330、英国—560。この費用の引き下げは、高レベル放射性廃棄物を低レベルなものにする（これらはそれらの貯蔵を簡単にし廉価にする）か、あるいは廃棄処分に向けられる物体の体積を小さくすることによって出来る。

*) VVER—動力用軽水炉

BN—高速中性子炉

YaEU—原子動力装置

本報告では、科学—技術情報および特許情報の分析がなされ、燃料要素被覆再処理の技術および設備の研究開発の状況とその発展傾向が特徴づけられ、最も有望な技術的解決が選ばれている。

2. 高レベル放射性金属廃棄物の特性

燃料要素の製作には、全世界で、VVER, RBMK*), LWR, CANDU, PWR 一型原子炉用にジルコニウム合金、BN, AGR, FBR一型原子炉用にステンレス鋼が利用されている。国外の原子炉の燃料要素被覆構造材の若干の性質を表2に示した。

CIS 諸国では構造材として次のものが使用されている：燃料要素被覆にニオブ1%を含むジルコニウム合金（合金EI-110）あるいはVVER型原子炉の燃料集合体被覆にニオブ2.5%を含むジルコニウム合金（合金EI-125）、燃料集合体の支持格子、端部および被覆の製作にステンレス鋼12X18H10T（12Cr18Ni10Ti）、またRBN*）一型原子炉の燃料集合体被覆にはステンレス鋼EI-847。

燃料集合体は次の量の構造材を含んでいる（表1）。

表1 各種原子炉の燃料集合体中の構造材の量（kg）

材 料	VVER		RBMK-1000	BN-800	BWR	PWR
	440	1000				
ジルコニウム + Nb	48	184	26	—	—	—
ジルカロイ	—	—	—	—	103.3	108.4
鋼	—	—	—	38.7	—	—
端部	20.9	83	—	11.3	8.6	26.1

BWR, PWR一型原子炉の燃料要素で、インコネルまたはステンレス鋼の重量は、全構造材の21または29wt.%である。

日本の専門家たちの研究によると、燃料要素被覆の汚染は次の結果生じる：

- 合金組成（Sn）の中性子照射による放射化生成物（Sb-125, Co-60）の形成；
- 反跳効果および中性子捕獲（Cs-134, Eu-154）による核分裂生成物（Cs-137, Ru-106）の取込み；
- H-3 の吸収；
- 原子炉内での照射および燃料浸出の際、被覆内面の核分裂生成物の収着。

*) RBMK—チャネル型大出力炉

RBN —高速中性子炉

表2 被覆材の性質

構造材	化学組成 (%)	密度 (g/cm ³)	精錬温度 (°C)
ジルカロイ-2 ASTM-B-353 Gr Ra-1	Sn: 1.2-1.7 Fe: 0.07-0.20 Cr: 0.05-0.15 Ni: 0.03-0.08 Zr: 残	6.55	1800-1850
ジルカロイ-4 ASTM-B-353 Gr Ra-2	Sn: 1.2-1.7 Fe: 0.18-0.24 Cr: 0.07-0.13 Ni: 0.007 max. Zr: 残	6.55	1800-1850
ステンレス鋼304	Cr: 18-20 Ni: 8-10 Mn: 2 Si: 1 Fe: 残	8.0	1400-1450
インコネル 718	Ni: 50-55 Cr: 17-21 Mo: 2.8-3.3 Nb+Ta: 4.7-5.5 Co: 1 max. Ti: 0.65-1.15 Al: 0.2-0.8 Si: 0.35 Mn: 0.35 Cu: 0.3 Fe: 残	8.21	1260-1335
インコネル 600	Ni: 72 Cr: 14-17 Fe: 6-10 Si: 0.5 Mn: 1 Cu: 0.5 S: 0.015 C: 0.15	8.43	1354-1413

燃料集合体の1年または10年間の冷却後においてさえ、ジルコニウム材料の体積放射能は1~2.5nCi/m³である。水冷原子炉の鋼材では1年の冷却後の放射能は-1Ci/kg、高速中性子炉のものは-100Ci/kgである。

被覆構造材の汚染度は、先ず原子炉中での燃料の燃焼度および構造材の成分に依存する。例えば、高速中性子炉被覆の汚染度は、熱中性子炉被覆の汚染度より30~130倍大きい。照射されたジルコニウム被覆の放射能のデータを表3~5に示した。

表3 VVER-440型原子炉燃料要素の切断ジルコニウム被覆放射能 (Ci/t)
(冷却4、8年)

同 位 体	β -放射能	α -放射能
Fe-55	75.8	—
Ni-63	6.45	—
Mn-54	0.265	$3.5 \cdot 10^{-5}$
Co-60	70.4	$2.5 \cdot 10^{-2}$
Zn-65	0.009	$7.2 \cdot 10^{-7}$
Nb-94	12.9	$3.4 \cdot 10^{-3}$
Sb-125	2.92	$2.2 \cdot 10^{-4}$
Kr-85	15.2	—
Sr-90	177.0	—
Ba-147	180.0	—
Ru-106	48.4	$1.1 \cdot 10^{-3}$
Ar-110	0.013	$5.3 \cdot 10^{-6}$
Cs-134+137	177	$2.2 \cdot 10^{-2}$
Ce+Pr-144	33.7	$2.0 \cdot 10^{-4}$
Eu-154+155	5.3	$3.0 \cdot 10^{-4}$

表4 燃料から被覆材へ転移した核種の含有量 (%)

材 料	核 種	原子炉の型				
		PWR			BWR	
		KW01	KW02	KW03	KRB	
ジルカロイ	H-3	32.5	43.3	29.7	23.0	
	Co-60	0.56	0.087	0.021	0.18	
	Sr-90	0.14	0.12	0.066	0.072	
	Ru-106	1.10	0.41	0.42	0.36	
	Sb-125	3.94	8.2	4.05	0.93	
	Cs-134	0.13	0.11	0.021	0.063	
	Cs-137	0.19	0.17	0.073	0.11	
	Ce-144	0.18	0.10	0.039	0.047	
Pu-239	0.044	0.061	0.042	0.023		
材 料	核 種	高 速 中 性 子 炉				熱中性子炉
		BOR-60*)	SCOF2	SCOF3	DFR	WAGBR
ステンレス鋼	Sr-90	0.03	0.19	0.20	—	0.33
	Ru-106	1.30	0.11	—	0.88	0.01
	Sb-125	—	0.19	—	0.46	0.01
	Cs-137	0.26	0.076	0.059	0.048	0.19
	Ce-144	0.80	0.012	0.013	0.055	0.12
	Pu-239	0.02	0.03	0.02	0.009	0.065
	U-235	—	—	—	0.14	—

*) BOR — 高速実験炉

表5 被覆面汚染レベルの平均データ

被覆の型	燃 焼 率	α-放射能レベル	
	%	mCi/m ²	Ci/t
高速中性子炉	4.1-5.8	9.02	2.79
高速中性子炉	5.2	3.16	0.98
AGR	2.2	7.64	2.36
PWR	2.45	8.32	4.27
PWR	3.75	29.7	15.23
PWR	3.04	5.79	2.97
BWR	1.87	9.91	3.81
SGHWR	2.3	10.26	5.05

被覆中の三重水素蓄積の問題は特別の地位を占めており、これは材料貯蔵の際のその分離と関係している。文献には、PWR 一型およびBWR 一型原子炉の燃料要素被覆中の三重水素の含有量は $1.6 \cdot 10^{13} \sim 4.4 \cdot 10^{13}$ Bq/tで、AGR 一型およびFBR 一型原子炉の被覆では $2.2 \cdot 10^{10} \sim 1.7 \cdot 10^{12}$ Bq/tであることが示されている。ジルコニウム製の被覆では、吸収される三重水素の量は核燃料照射の際形成される量の43-60%に達しうるもので、この場合、燃料から被覆構造材への転移度は燃料の燃焼度に直接依存し、燃焼度 $21000 \text{ MW} \cdot \text{d/t}$ のとき24%、より低い燃焼度のとき13%である。三重水素の被覆中の蓄積は次の2つの経路で行われる：

- 主な量—燃料照射の際の被覆内部からの拡散の結果；
- 少量—8～10本の調整棒照射の結果被覆外部から。

ベルギーの専門家たちによって、三重水素の50～60%がジルカロイと化学的に結合していることが示されている。

燃料要素構造材中の放射性核種の体積分布の研究は、このような材料取扱いの戦略の選択に必要である。即ち、被覆面の汚染が著しくないときには、それらを除染して、より低レベルの放射性固体廃棄物の部類に入れ、放射能が金属中に深く浸透しているときには、その精錬または、さらに遮蔽マトリックス材に隔離することが必要である。

PWR 一型原子炉のジルカロイ被覆では、金属体積中のα-放射性核種の量は、被覆上に会合しているのは全量の0.05%を超えず、α-放射能の99.9%は内面に燃料粒子の形で、あるいは腐食層(ZrO₂)に含まれている。この際、被覆中のα-放射性核種の蓄積は、天然ウランの中性子捕獲で形成されるアクチニドによることが指摘されている。しかし、α-放射性核種の主な量は被覆内外面から $3.7 \mu\text{m}$ 以内の深さにある(表6)。α-放射体の全密度は(1.3～36) kBq/gである。Harwellで行われた研究結果もこのデータに一致している。

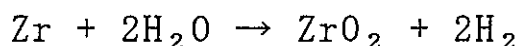
表6 PWR型原子炉燃料要素被覆中の α -放射体、 β -放射体及び γ -放射体分布(冷却5年)

層深さ (μm)	放 射 能 (Bq/g)				
	H-3	Co-60	Sr-90	Ru-106	Sb-125
0-3.7	$9.8 \cdot 10^7$	$1.1 \cdot 10^6$	$2.2 \cdot 10^9$	$8.9 \cdot 10^8$	$1.0 \cdot 10^8$
3.7-5.4	$5.1 \cdot 10^7$	$9.0 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^9$	$7.2 \cdot 10^7$	$8.2 \cdot 10^8$
5.4-6.8	$3.1 \cdot 10^7$	$1.8 \cdot 10^6$	$6.2 \cdot 10^8$	$3.3 \cdot 10^8$	$5.6 \cdot 10^7$
6.8-10	$1.5 \cdot 10^7$	$9.7 \cdot 10^5$	—	$5.0 \cdot 10^7$	$2.1 \cdot 10^7$
10-20	$4.8 \cdot 10^7$	$1.3 \cdot 10^6$	—	$4.9 \cdot 10^6$	$3.4 \cdot 10^7$
20-80	$7.0 \cdot 10^7$	$1.2 \cdot 10^6$	—	$1.1 \cdot 10^6$	$3.2 \cdot 10^7$
80-135	$6.4 \cdot 10^7$	$1.1 \cdot 10^6$	—	$6.5 \cdot 10^5$	$3.1 \cdot 10^7$
135-189	$4.5 \cdot 10^7$	$1.1 \cdot 10^6$	—	$1.0 \cdot 10^6$	$3.2 \cdot 10^7$
189-241	$5.5 \cdot 10^7$	$1.1 \cdot 10^6$	$7.0 \cdot 10^7$	$4.0 \cdot 10^6$	$3.4 \cdot 10^7$
241-385	$3.7 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^6$	$6.9 \cdot 10^4$	$2.9 \cdot 10^5$	$3.4 \cdot 10^7$
385-524	$1.6 \cdot 10^7$	$1.2 \cdot 10^6$	—	$2.9 \cdot 10^5$	$3.4 \cdot 10^7$
524-617	$1.0 \cdot 10^8$	$1.2 \cdot 10^6$	—	$1.7 \cdot 10^5$	$3.3 \cdot 10^7$
617-620 (外層)	$7.4 \cdot 10^7$	$1.6 \cdot 10^7$	$8.9 \cdot 10^5$	$6.3 \cdot 10^7$	$1.4 \cdot 10^8$
層深さ (μm)	Cs-134	Cs-137	Ce-144	Pm-147	Eu-154
0-3.7	$8.3 \cdot 10^8$	$2.9 \cdot 10^9$	$3.3 \cdot 10^8$	$2.2 \cdot 10^9$	$1.2 \cdot 10^8$
3.7-5.4	$4.1 \cdot 10^8$	$1.3 \cdot 10^9$	$1.2 \cdot 10^8$	$8.5 \cdot 10^8$	$4.1 \cdot 10^7$
5.4-6.8	$9.5 \cdot 10^7$	$4.4 \cdot 10^8$	$2.6 \cdot 10^7$	$1.6 \cdot 10^8$	$6.7 \cdot 10^6$
6.8-10	$7.1 \cdot 10^6$	$2.2 \cdot 10^7$	—	—	$9.0 \cdot 10^5$
10-20	$4.8 \cdot 10^6$	$1.7 \cdot 10^7$	—	—	$7.0 \cdot 10^5$
20-80	$8.8 \cdot 10^5$	$3.4 \cdot 10^6$	—	—	$1.5 \cdot 10^5$
80-135	$1.5 \cdot 10^5$	$5.6 \cdot 10^5$	—	—	—
135-189	$5.3 \cdot 10^4$	$1.9 \cdot 10^5$	—	—	—
189-241	$4.7 \cdot 10^4$	$1.6 \cdot 10^5$	$2.8 \cdot 10^6$	$1.4 \cdot 10^7$	$7.7 \cdot 10^5$
241-385	$2.5 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^5$	$2.8 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^5$	$7.1 \cdot 10^5$
385-524	—	$3.4 \cdot 10^4$	—	—	—
524-617	—	$3.0 \cdot 10^4$	—	—	—
617-620 (外層)	$9.0 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^6$	$4.2 \cdot 10^6$	$3.9 \cdot 10^7$	$2.5 \cdot 10^6$
層深さ (μm)	U	Np	Pu	Am	Cm
0-3.7	$1.6 \cdot 10^1$	$6.0 \cdot 10^0$	$9.7 \cdot 10^5$	$3.9 \cdot 10^5$	$5.1 \cdot 10^5$
3.7-5.4	$4.0 \cdot 10^0$	$<4.0 \cdot 10^0$	$1.5 \cdot 10^4$	$7.4 \cdot 10^3$	$8.0 \cdot 10^3$
5.4-6.8	$1.6 \cdot 10^0$	$<5.0 \cdot 10^0$	$1.4 \cdot 10^4$	$4.7 \cdot 10^3$	$7.6 \cdot 10^3$
6.8-10	—	—	—	—	—
10-20	—	—	—	—	—
20-80	—	—	—	—	—
80-135	—	—	—	—	—
135-189	—	—	—	—	—
189-241	—	—	—	—	—
241-385	$<5.0 \cdot 10^{-2}$	$<5.0 \cdot 10^0$	$6.1 \cdot 10^1$	$2.7 \cdot 10^2$	$3.1 \cdot 10^2$
385-524	—	—	—	—	—
524-617	—	—	—	—	—
617-620 (外層)	$5.0 \cdot 10^1$	$<2.0 \cdot 10^0$	$1.4 \cdot 10^5$	$2.6 \cdot 10^4$	$3.3 \cdot 10^4$

高速中性子炉のステンレス鋼被覆では、その外面の汚染レベルが内面の汚染レベルより著しく高く、主にPu-239によるものであり、ジルカロイ被覆ではこれと逆の状態が見られることが指摘されている。

主な β -放射性および γ -放射性核種Cs-137, Ru-106では、放射能の98%までが内面から10 μ mまでの範囲に分布し、放射化生成物は外面の酸化物皮膜を除き、全被覆に均一に分布していることが明らかにされている。低燃焼度では、被覆中のH-3の分布は均一で、高燃焼度では酸化物層に水素化ジルコニウムの形でその蓄積が多くなるのが見られる。

正常な運転条件では、LWR型原子炉中の中性子束は約 10^{21} n/cm²で冷却材の温度は(250~300)°Cである。このような条件では、酸化物層が形成される次のジルコニウムの酸化が起きる：



まさに、厚さ5~50 μ mのこのような酸化物層で放射性核種の最も大きい蓄積が行われる。

高速中性子炉での使用後、燃料要素被覆内面のオーステナイト鋼腐食損傷の深さは、被覆厚さ0.4mmのとき130 μ mに達する。燃料の燃焼度が5%を超えるとときには、酸化物皮膜との相互作用でクロム酸セシウムを形成するCsが蓄積される結果、20~40 μ mの深さで鋼の脱クロムが起きる。鋼の10wt.%までは腐食生成物であり、これが直接廃棄処分(埋没)でのその安定性を低下することが指摘されている。

燃料溶解後：

被覆材の密度： 4.8 - 7.5g/cm³；

ジルコニウム被覆のかさ密度： 約1.2kg/dm³；

水分： 1.5-3.2 l/100kg被覆；

ウラン含有量： 0.04~0.4%

BN-350型原子炉燃料集合体の鋼被覆のかさ密度 (kg/dm³):

湿ったもの： 1.1 ~ 1.5,

乾いたもの： 1.4；

洗浄乾燥前の被覆の水分 (l/100kg被覆)： 5.8

被覆中のウラン含有量： \leq 0.4% (初値の)

また考慮すべきことは、溶解槽から空気パルスで除去される燃料要素被覆と共に、酸化物Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃の微粉および(高速中性子炉の燃料集合体では)貴金属かわ(レギュラス)の形の不溶解燃料残渣(ヒール)が被覆1kg当り20gまで持ち去られることである。

被覆の粒度組成を表7に示した。

表7 燃料溶解後の切断被覆の粒度組成 (wt.%)

留分 (mm)	原子炉の型	
	VVER-440	BN-350
+40	0-1.4	-
+25	0-16.6	0-8.2
+15	30.2-69.4	24.1-52.2
+10	21.1-51.0	12.3-25.7
+7	1.4-4.0	4.4-12.8
+5	0.47-2.2	2.1-4.7
+3	0.7-2.6	2.7-6.0
+2	0.24-0.47	0.4-1.0
+1	0.01-0.26	0.8-1.2
+0.5	0.04-0.47	0.1-0.7
+0.25	0.04-0.47	0.02-0.05
-0.25	0.02-0.46	0.1-0.3
+0.1	0.05	-
+0.07	0.05	-
+0.04	0.01	-
-0.04	0.03	-

ドイツで行われた研究では、被覆に蓄積された放射性核種が水との相互作用で著しく浸出する傾向のあることが示されている (表8)。

表8 蒸留水中での切断ジルカロイ被覆からの放射性核種の浸出 (g/cm²·day)

核種	365日間の浸出速度	%	730日間の浸出速度	%
Ru-106	$9.1 \cdot 10^{-6}$	9.0	$4.6 \cdot 10^{-6}$	9.1
Sb-125	$2.5 \cdot 10^{-6}$	2.5	$1.6 \cdot 10^{-6}$	3.2
Cs-134	$2.8 \cdot 10^{-5}$	28.0	$1.6 \cdot 10^{-5}$	31.0
Cs-137	$2.1 \cdot 10^{-5}$	20.4	$1.2 \cdot 10^{-5}$	22.7
Eu-154	$1.1 \cdot 10^{-5}$	10.8	$5.5 \cdot 10^{-6}$	10.8
Co-60	$3.9 \cdot 10^{-5}$	0.14	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.14
U, Pu, Am, Cm	$5.4 \cdot 10^{-7}$	0.50	$3.5 \cdot 10^{-7}$	0.68
H-3	$1.6 \cdot 10^{-13}$	$<10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-13}$	$<10^{-6}$

3. 高レベル放射性金属廃棄物の再処理法

研究方向を選択する際には次の一般状態をとることが必要である：

- 1) 燃料要素被覆は密度が低く比表面の大きい高レベル放射性材料である；
- 2) 放射性核種の著しい部分は長寿命である；
- 3) ジルコニウムの小粒分は発火性で、比表面積が $10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ ($1 \mu\text{m}$) のとき、空気での発火温度は $200 \text{ }^\circ\text{C}$ で、“臨界量”は 1.33kg である；
- 4) 温度 600°C のときジルコニウム中に蓄積されていた三重水素のさかんな放出が、また温度 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ でセシウムの開放が始まる。

燃料要素の切断被覆再処理プロセスは次の3つのグループに分けられる：

機械的再処理（プレス）

熱-機械的再処理（熱間プレス、精錬）

および化学的再処理（酸化または他の化学形態への転移）。

具体的な再処理法の選択は、放射性廃棄物取扱いについてその国の構想、放射性廃棄物処分（埋没）にとって安定した地層の有無、その後の金属リサイクルの可能性または必要性、その国の安定規格の要求などによって大きく左右される。

3. 1 マトリックス材への高レベル放射性金属廃棄物の包含

原則として、被覆はプレスを例外として、事前の処理なしにマトリックス材に入れられる。マトリックス材には次のことが要求される：

- 浸出に耐性があること；
- 耐食性；
- 放射線分解でのガス発生が無いこと；
- 機械強度；
- 高密度；
- 高熱伝導性；
- 低気孔性；
- 亀裂のないこと；
- 高耐火性。

放射性廃棄物の処分（埋没）への準備にマトリックス材としてのセメントの利用は伝統的で、最もよく研究されている。この方法の長所としては、簡単、容易、および工学的プロセスが加熱せずに行えることが挙げられる。欠点は処分（埋没）される廃棄物の体積が著しく大きくなること、浸出に対するコンクリートの耐性が限られ、寿命が短いことである。プレスもまた最も簡単で利用し易いプロセスである。その欠点は、再処理材の体積縮小率が低いことである。しかしながら、1976年以降一連の国で、これらのプロセスの組合せが開発されている。最もよく研究されているのは、工業的装置が稼働しているドイツである。

被覆は、ローラの直径650mm、回転速度23rpmのローラプレスへ送られる。体積縮小率係数は2.4である。プレスされた被覆はドラム缶に入れられ、ドラム缶から空気がポンプで排出され、ついでPZ-350マークのコンクリートが可塑剤と共に注入される。

振動気密化し、放射性固体廃棄物の消却灰を加えて、被覆をコンクリート固化する技術は、英国のSellafield廃棄物再処理工場で利用されている。

燃料要素被覆の隔離には普通のセメントあるいは、100℃で注入される低水分（1%以下）のセメントが使用される。

研究では、コンクリートブロックからの三重水素の放出速度は、コンクリート固化されない被覆からの1/3である。

PWR一型原子炉の燃料要素被覆再処理のために、フランスで1990年に稼働を開始した最新式放射化学工場UP-3では、応力5000トンの油圧プレスで被覆をプレスし、ドラム缶にコンクリート固化するCOGEMA社の技術を採用した。圧力400MPaのときの材料（燃料集合体の被覆および端部）の可能密度は理論的密度の80%であるのに、圧力200MPaで理論的密度の65%の気密化が達成され、体積が1/4にな

っていることが示された。

放射性廃棄物の処分（埋没）にとって放射性核種の浸出速度が大きな意義をもっているが、その速度はマトリックス材および核種の性質で決められる。コンクリート固化を例として詳細な研究がドイツで行われており、その結果を表9に示した。

表9 蒸留水中でのコンクリート固化燃料要素被覆からの放射性核種の浸出速度
($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$)

核種	365日間の浸出速度	%	730日間の浸出速度	%
Ru-106	$3.2 \cdot 10^{-5}$	0.12	$2.7 \cdot 10^{-5}$	0.19
Cs-134	$7 \cdot 10^{-3}$	25.1	$4.5 \cdot 10^{-3}$	30.8
Cs-137	$6.1 \cdot 10^{-3}$	20.6	$3.7 \cdot 10^{-3}$	25.2
H-3 (HTO)	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$
アクチニド	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$7.5 \cdot 10^{-7}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$

コンクリート固化燃料要素被覆の機械強度指数を表10に示した。

表10 コンクリート固化燃料要素被覆の機械強度

サンプル	強度 (N/cm^2)	セメントと比較の 相対強度 (%)	セメント量 (%)
プレスされない被覆	4215	100	87
プレスされた被覆	2880	70	76

コンクリート固化プロセスは一連の長所を持っているにもかかわらず、その基本的な欠点—コンクリート石の強度が足りず（僅か～100年）、放射性核種の浸出性が高いので、燃料要素被覆の廃棄処分（埋没）用の二者択一的なマトリックス材の探究が続けられている。

一連の国で、高レベル放射性金属廃棄物用の新しいマトリックス材の探究が続けられており、次のプロセスが最もよく研究されている：

- 黒鉛マトリックスへのプレス成形；
- 金属粉を含む、あるいは含まないプレス成形；
- プレス成形および鉛合金への包含；
- 粉末冶金法による合金への包含；
- ガラスへの包含；
- セラミックスへの包含。

黒鉛に包含するプロセスはNUKEM社（ドイツ）で研究された。圧力 $20\text{MN}/\text{m}^2$ 、温度 150°C 、15分間で、黒鉛（80%）およびイオウ（20%）をベース（素地）とするブロックが得られる。廃棄物の含有量は—58%。浸出の際の耐食性の研究は、冷却480日後、 $T=90^\circ\text{C}$ の塩溶液中での浸出速度がCsでは $3 \cdot 10^{-7} \text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$ 、Srでは $6 \cdot 10^{-5} \text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$ であることを示している。

金属マトリックスを得るにはアルミ粉、鉛または錫が有利である。プレスは不活性ふんい気で圧力150～200MPaの下で行われ、このとき体積の1/4～1/6の縮小が得られる。

可融性金属マトリックスに高レベル放射性金属廃棄物を包含するプロセスの研究が大きく発展している。実施された研究の最初の報告がドイツ (Nukem) およびオランダ (Mol) で発表された。

表11 金属マトリックスに包含された高レベル放射性金属廃棄物ブロックの性質

パラメータ	値
浸出速度 (g/cm ² ・day) Cs	3・10 ⁻⁵
Sr	5・10 ⁻⁵
理論的密度 (%)	98.9
熱伝導性 (W/cm・K)	1.26
引張り強さ (MN/cm ²)	95.0
曲げ強さ (MN/cm ²)	170.0

現在までに、科学生産合同“ラドン” (ロシア) で、高レベル放射性金属廃棄物を金属マトリックスに固化する自走装置の試験が行われた。プロセスは廃棄処分場 (埋没地) で行われる。マトリックスとしては、鑄込み温度660～800℃の鉛およびその合金が選ばれた。装置の消費電力は15kW、性能は溶湯12dm³/hrである。1986-93年に、主として使用済み燃料の高レベル放射性金属廃棄物約500kgが再処理された。このプロセスの長所としては次のことが挙げられる：

- 貯蔵中の放射線分解ガスが無い；
- 貯蔵所内の放射および熱の場が本質的に低い；
- 貯蔵所の容量が大きくなる。

燃料要素被覆包含用のまだよく開発されていないマトリックスとしてガラスとセラミックスが挙げられる。リン酸ガラスには、温度1000～1150℃で、ついで400℃で4～6間保持して、被覆を35%まで包含することが出来る。セラミックスを得るためにはアルミナが利用され、等圧プレス成形は1200℃の温度で行われる。いずれの場合も浸出に耐性のあるブロックが得られる。

現在まで開発されたマトリックス材すべての共通の欠点は、最終生成物中の被覆の含有量が少なく、多量の金属の使用を、結局貯蔵所の有効内容積の不合理な利用を招くことである。

3. 2 被覆再処理の化学的方法

理論的にはジルコニウムを安定した非金属化学形態に転移させることは可能であるが、このようなプロセスの現在まで継続された技術開発についての情報はない。以前に行われた一連の研究から、安定したかつ製品において僅かな有効表面を持つジルコニウムを他の化学形態に転移させるのは難しく、その合目的性が疑わしいと結論できる。しかし、80年代にジルコニウムを他の化学形態に転換する幾つかの工学的プロセスが研究されたが、その主な課題は高温で三重水素を除去することであった。ジルコニウムをジルコン酸塩に転換する方法は知られている。形成されるジルコン酸塩が高レベル放射性廃液の安定化に利用されることが予想された。このプロセスの欠点は、高温と侵食性試薬にある。

最終生成物の高度な化学安定性の観点からすると、酸素ふんい気中で温度800～1500℃で行われるジルコニウムの酸化ジルコニウムへの転移方法が魅力的であった。得られる酸化ジルコニウムはセメントまたはビチューメンに包含される計画であった。

その欠点としてはプロセスの低生産性と高温、三重水素その他の揮発性の放射性核種の放出が挙げられる。

ジルコニウムおよび随伴物（ステンレス鋼、核分裂生成物その他）を酸化し、ついで、ガラス状マトリックスに融合するプロセス方式が知られている。1200～1400℃で得られる酸化ジルコニウムがガラス形成添加剤と融合されるが、酸化ジルコニウムの割合は15wt.%未満である。

温度550℃の流動層でフッ素イオンでジルコニウムを酸化する方法も知られており、この場合には、ジルカロイ被覆が先ず300～400℃でフッ化水素との反応でフッ化ジルコニウムに転移し、これがついで350℃で水蒸気での熱加水分解により酸化ジルコニウムへ変換される。

英国では、酸とフッ化アンモニウムの混合物中でジルコニウムを溶解し、ついで水和酸化ジルコニウムを沈殿させ、セラミックスかセメントに包含させる多段プロセスが研究された。

しかし、上述のように、ジルコニウムの化学分解の方法は実験室研究の枠を出ず、現在その後の研究継続の情報はない。

3. 3 高レベル放射性金属廃棄物の精錬

最近、汚染金属の精錬法の研究に大きな注意が払われている。工学設備の複雑化（プレスシマトリックスに包含するより簡単な方法に比較して）に関連する追加出費も、廃棄処分（埋没）される最終生成物の体積の縮小、金属の除染の可能性、放射線安全等級の低下によって償われる—これは、高温において気体状、揮発性の放射性核種の除去、大多数の放射性核種が金属からスラグへ転移する可能性、腐食される有効面の減少によるもので、放射性廃棄物の長期貯蔵の条件において支配的な意義をもつものである。圧倒的大多数の場合、法的に決められた汚染材料利用基準の無い限り、原子力発電および原子力産業の企業における金属リサイクルの組織だけが問題とされているとはいえ、金属の精錬では浄化金属の再利用の可能性が出てくる。

精錬金属の廃棄処分（埋没）の場合、このような形態は腐食および浸出に対する耐性、また最小の体積から非常に魅力的である。

金属精錬の主な問題は、精錬の高温度（合金EI-110, EI-125—1850℃；ジルカロイ—1810℃；ステンレス鋼—1430℃；インコネル—1380℃）、揮発性の放射性核種の分離耐熱性るつぼの選択に関連して生じている。

全世界での盛んな研究の10年間に放射性—汚染スクラップ精錬の豊かな経験が蓄積された。

金属精錬の伝統的方法は—電気抵抗炉の利用で、この場合金属は炉内のるつぼに装入され、精錬が行われる。この方法は伝統的なもので、工業的に良く研究されたものであったので、放射性金属精錬の最初の実験はまさしくこの方式で行われた。

放射性廃棄物精錬の第1号装置は、Idaho(アメリカ)の廃棄物減少の実験装置(WERF)であった。それは1975年まで、廃棄物の体積を減少させるためにのみ利用された。

1981年から1985年までBritish Steelもまた放射性鋼くずの体積減少用の鋼精錬装置を利用した。現在、金属再利用を目的とした精錬はSiempelkamp社(ドイツ、1981年以降)によって行われている。

70年代の終り、Oak Ridge 全国研究所(アメリカ)で、消耗電極を有する水冷装置(電極の送り速度0~310mm/min、水の送り速度0.3~2.34m³/hr、電流300~1200A、電圧40~50V)で、ウランで汚染された金属の精錬が行われた。鉄およびアルミニウムの精錬時のプロセスの温度は、それぞれ1800℃および950℃であった。アルミニウムの除染率が精錬温度に大きく依存し、950℃でインゴット中のラウンの濃度が0.01~0.015ppmであることが指摘されている。実験では次の組成のスラグが利用された：鉄の場合、SiO₂-40%, CaO-30%, Al₂O₃-20%,

CaF₂-10%、アルミニウムの場合、LiF-14%、KCl-76%、BaCl₂-10%。

80年代、日本の動力炉・核燃料開発事業団によって、性能10kg/hr および100 kg/hrの電気アーク精錬実験装置が試験された。ステンレス鋼または炭素鋼の切断片が処理された。

金属の浄化には、CaO 47%、Al₂O₃ 48%、B₂O₃ 5% の組成の融剤が利用された。凝固したスラグは小切断片（3mm）にされ、再利用された。電流140kA、プロセスの温度1700～1850℃で、インゴット20kgの精錬時間は20min、100kgの精錬時間は100minであった。

可融性添加剤投入による金属精錬温度の低下はかなり普及した手法である。ジルコニウムには鉄、ニッケル、銅、銅アルミニウム合金との組合せが、鋼には鑄鉄、ケイ素または銅アルミニウム合金との組合せが提案されている。

低温共晶形成を伴う燃料要素被覆精錬の研究が、1977年研究センター（フランスのマルクル）で始められ、次の問題が調べられた：

- 添加剤がプロセスの温度および動特性に及ぼす影響；
- るつぼ材料の挙動；
- 融剤による溶湯の除染。

研究の結果、ジルカロイの80wt.%までが銅、鉄およびニッケルと混じり、900～1000℃の融点で共晶を形成することが示された。速度50kg/hr、温度1125℃、銅の含有量19.5wt.%で重量23kgのインゴット精錬の際、より良い結果が得られた。インゴットの密度は6g/cm³（理論的密度の86%）で、るつぼのより良い材料は黒鉛であった。

ステンレス鋼にとっての添加剤として、炭素、ケイ素およびホウ素が試験され、ケイ素を利用したときにより良い結果が得られ、ステンレス鋼の含有率85wt.%、粒化ケイ素15wt.%のとき融点を1240℃まで下げられることが示された。得られたインゴットの密度は5.6g/cm³（理論的密度の73%）であった。

これらの高レベル放射性金属廃棄物精錬法の共通の欠点は、廃棄物の体積が30～50% 増え、精錬が行われるセラミックるつぼの寿命が限られており、これらのことが高融点の、再処理困難な廃棄物の量を追加し著しく増加させることである。

フランス（CEA-UDIN, Infante）では1992年から性能14t/day のアーク炉が稼働しており、その運転時に、Co-60 に250Bq/g まで汚染された鋼3600トンが精錬された。同社の専門家たちは、汚染度と金属のタイプによって4基の別々の装置の利用を勧めているが、我々には経済的に償われないと思われる。

しかし、燃料要素の被覆を始め金属の精錬に、誘導電気加熱炉が著しく大きく普及している。この場合プロセスはホットクルーシブルでもコールドクルーシブルでも行われる。

ホットクルーシブルでの精錬の場合、従来の手法—金属をるつぼに装入し、るつ

ぼ自体を誘導電気炉に入れると、溶湯とるつぼ材料との好ましくない相互作用が避けられず、再処理が難しい二次廃棄物が出る。 コールドクルーシブルでの精錬技術の利用では、金属は銅るつぼに装入されている。

誘導電気加熱炉での汚染低レベル放射性スクラップの精錬が現在工業的規模で次のところで行われている：Siempelkamp(ドイツ)、Studsvik(スウェーデン)および科学生態学グループ(SEG、アメリカ)。

ドイツではSiempelkamp社が、性能3.2t/dayの炉で鋼、銅、黄銅、アルミニウムおよび鉛を精錬している。金属混合物を含むスクラップは、400℃、800℃、1100℃および1500℃の分離融解法で精錬されている。精錬は、各固有のガス浄化系を備えた2セクションに置かれた無心低周波炉で低圧で行われている。破砕片にされた廃棄物はホッパーに入り、そこから計量フィーダで精錬るつぼへ送られる。るつぼのそばには、流量14500m³/hrの空気カーテンを作る強制通風系のマニホールドが備えられている。2つの独立したガス浄化系はサイクロン、粗清浄フィルタ及び精清浄フィルタから成る。

汚染度200Bq/g以下の鋼7000トンおよびより少量の非鉄金属が精錬された。この装置で行われた放射性物質分布の研究結果を表12に引用した。

表12 精錬生成物中の放射性核種の分布

放射 性 核 種	比放射能の割合 (%)		
	溶 湯 中	スラグ中	フィルタ上
U-235, 238	微量	98	微量
Pu-241	—	98	—
H-3	—	—	—
Ni-63	90	10	—
Sr-90	3	95	2
Co-60	90	10	微量
Cs-134, 137	微量	45	55
Ag-110m	95	5	微量
Eu-154	5	95	—
Ce-144	50	50	—
Mn-54	95	5	—
Zn-65	微量	10	90
Fe-55	100	微量	—

カールスルーエ(ドイツ)では、シリーズの誘導電気炉をベースとした装置が造られ、これには容量200dm³および400dm³の気密ドラム中のスクラップが装入される、これはプロセス実施中の作業環境の放射能汚染を防止する。三段式の排気浄化系はサイクロン-セパレータ、中間フィルタおよび精清浄フィルタから成る。

スウェーデンでも同様な性能2t/dayの誘導電気炉が稼働しており、1987年からこの炉で1500トンの鋼が精錬された。

アメリカでは1992年から科学生態学グループによって、性能20t/dayの誘導電気炉で、廃棄物の汚染度20000Bq/gの鋼2000トンが精錬された。

全露動力技術科学調査設計研究所 (VNIPIET) (ロシア) 支部の研究者たちによって、レニングラード原子力発電所 (RBMK-1000 型原子炉) およびベロルシア原子力発電所 (BN-600型原子炉) の汚染金属精錬用のプロセスおよび性能2000t/yearの装置が開発された。この再処理技術は金属廃棄物を選別し、事前に除染し、誘導製鋼るつぼ炉で制御方式で精錬を行うものである。充填用セラミックるつぼは85wt.%の融解マグネシアと15wt.%の電融コランダムから製作された。

鋼精錬の場合には、組成 (wt.%) : MgO-37, Al₂O₃-13, SiO₂-33, CaF₂-17 : の浄化用融剤が液相線温度1450°Cで、金属重量の1~5%の量利用され、融解全プロセスを通じてるつぼへ装入される。

低レベル汚染金属での多数の実験に基づいて、精錬の過程で金属からSr-90, Ce-144、その他の希土類元素、Cs-137, Zr-95, U-235, U-238, Pu-239、その他の超ウラン元素が大きく除去されることが確認された。金属中の残留放射能は、事実上インゴットへ全移行するCo-60の存在によって決められる。このほか、金属の15~30%をるつぼから流出させず、次の精錬プロセスによってダストの量と放射性核種の気相への転移を1/5~1/30に減少出来ることが示された。

上記の装置はすべて、主に、低レベル汚染金属再処理用のもので、より複雑な保護とガス浄化系を必要とする高レベル放射性金属の精錬用としてはきわめて僅かしか普及されていない。

フランスでは80年代に、直径220mm、高さ400mm、溶湯容量50kgの高融点るつぼ (ホットクルーシブル法) での燃料要素ジルカロイおよび鋼被覆の精錬プロセスが実験-工業的規模で試験された。加熱は誘導電気炉内で使用周波数10kHz、出力75kWの発電機で行われる。精錬にはジルカロイ-鉄およびジルカロイ-銅の共晶合金が選ばれ、溶湯温度を1200°Cまで下げる添加剤の量は15-20%であった。ただし、鋼の精錬では添加剤としてケイ素が利用された。

最良の結果が得られたのは、プロセスをジルカロイについて黒鉛るつぼで行ったとき (1つのるつぼで合金2トンまで精錬) および、ステンレス鋼について黒鉛-炭化ケイ素製の複合るつぼで行った (金属3~4トンの精錬) 場合であった。

従来の方法を利用する高レベル放射性金属廃棄物の精錬プロセスはそのすべての長所にもかかわらず、使用済み高融点 (材料製) るつぼの形の二次廃棄物の問題が残される。るつぼは精錬の過程では著しく高いレベルに汚染され、再処理と廃棄処分を必要とする。

既に1926年、ドイツの“Simmens-Galske”社が、コールドクルーシブルを有す

る誘導電気炉で金属を精錬する方法（IPXT）の特許を得ていたが、この方法の工学的仕上げはようやく60年代になってから全ソ電熱設備科学調査研究所（ロシア）で行われ、実験炉の作成をもって終わった。このプロセスの基礎は、装入物を同軸的に捕捉し誘導コイルの磁場から遮蔽する環状電流の発生を阻止する垂直断面を有する導体—冷却るつぼである。このような炉製作上の主な困難は、溶湯からコールドクルーシブルへの接触放熱が行われる条件で作動プロセスが安定して生起するのに必要な十分な量のエネルギーを溶湯に伝え；効率を受け入れ可能な値まで高め；荷電された作動空間のるつぼセクションにおける電気破壊を防止する問題であった。1980年までにこれらの問題は解決され、工業的用途の炉の生産が始められた。

コールドクルーシブルを有する誘導電気炉での精錬では、溶湯浴の周辺にライニングスラグが自動的に形成されるので、ときには“自動るつぼ精錬”と呼ばれている。水冷るつぼは—ライニングスラグ内での精錬の唯一の手段であり、同時に、このような精錬装置の最大の本質的な構造的特徴である。

高レベル放射性金属廃棄物の再処理の観点からして、コールドクルーシブル法による精錬は次の理由から魅力的である：

- 材料の体積および有効表面の縮小が最大限に可能である；
- 金属の廃棄処理（埋没）または再利用に適するインゴットが得られる；
- プロセスが工業的に行える；
- 毎時数10kgの性能がある；
- プロセス実施の費用が、高レベル放射性金属廃棄物の価格に較べて僅かである；
- 高レベル放射性材料の損失が少ない；
- 材料準備段階の費用が僅かである；
- 高融点るつぼの形の二次放射性固体廃棄物が無い；
- 隔離箱内にコンパクトで遠隔制御の設備を収めることが出来る。

動力設備の必要性を含めて、工学設備の複雑化も、この高レベル放射性金属廃棄物精錬プロセスの魅力を減ずるものではない。

コールドクルーシブル誘導精錬（IPXT）の図を図1に引用した。垂直な相互に絶縁されたセクションから成る水冷金属製るつぼ4内に溶湯浴7が形成される。るつぼ壁は誘導コイル5の電磁場にとって透明であり、そのソレノイドが同心的にるつぼを囲んでいるが、電磁場はセクション間の間隙を経て、るつぼ内部に透過する。るつぼの溶湯は導体で電磁場のエネルギーを吸収し、それを熱に変換し、その熱は熱損失の補償と装入物の熱状態の変化に費やされる。溶湯は50～250℃に過熱されるので、ホッパー1から計量器2を通ってくる材料は炉口部3で融解し、浴の容量を増やす。放熱の結果、下部から溶湯は結晶して、インゴット8が形成され

る。 駆動装置 9 および移動体 10 によってブロックがるつぼから下方へ取り出される（引き出される）。

誘導コイルによる局部的加熱条件で溶湯浴の容量は制限され、容易にコントロールされる。 装入物の送りとインゴットの移動条件を変えて、融解と結晶化の速度を対応させて、熱および原料バランスのとれたプロセスの準安定性が得られる。

溶湯とるつぼの低温壁の接触面沿いにライニングスラグの皮膜 6 が形成され、これが溶湯がセクション間の隙間に流入するのを阻止し、溶湯とるつぼ金属との常時接触を防止し、浴のライニングと熱絶縁の役割をし、その強い冷却を防止する。

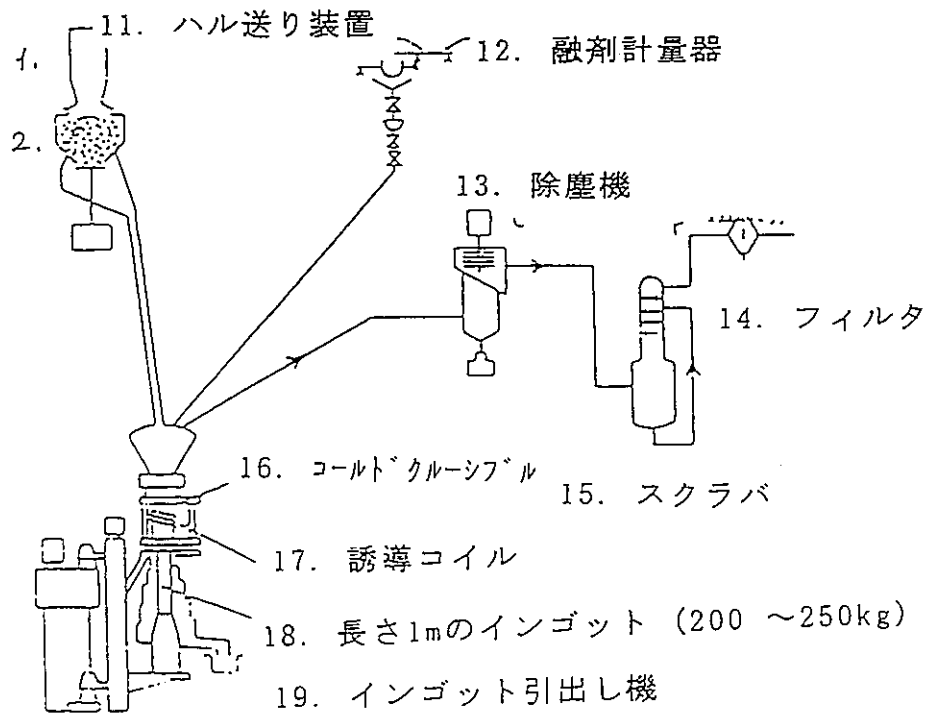
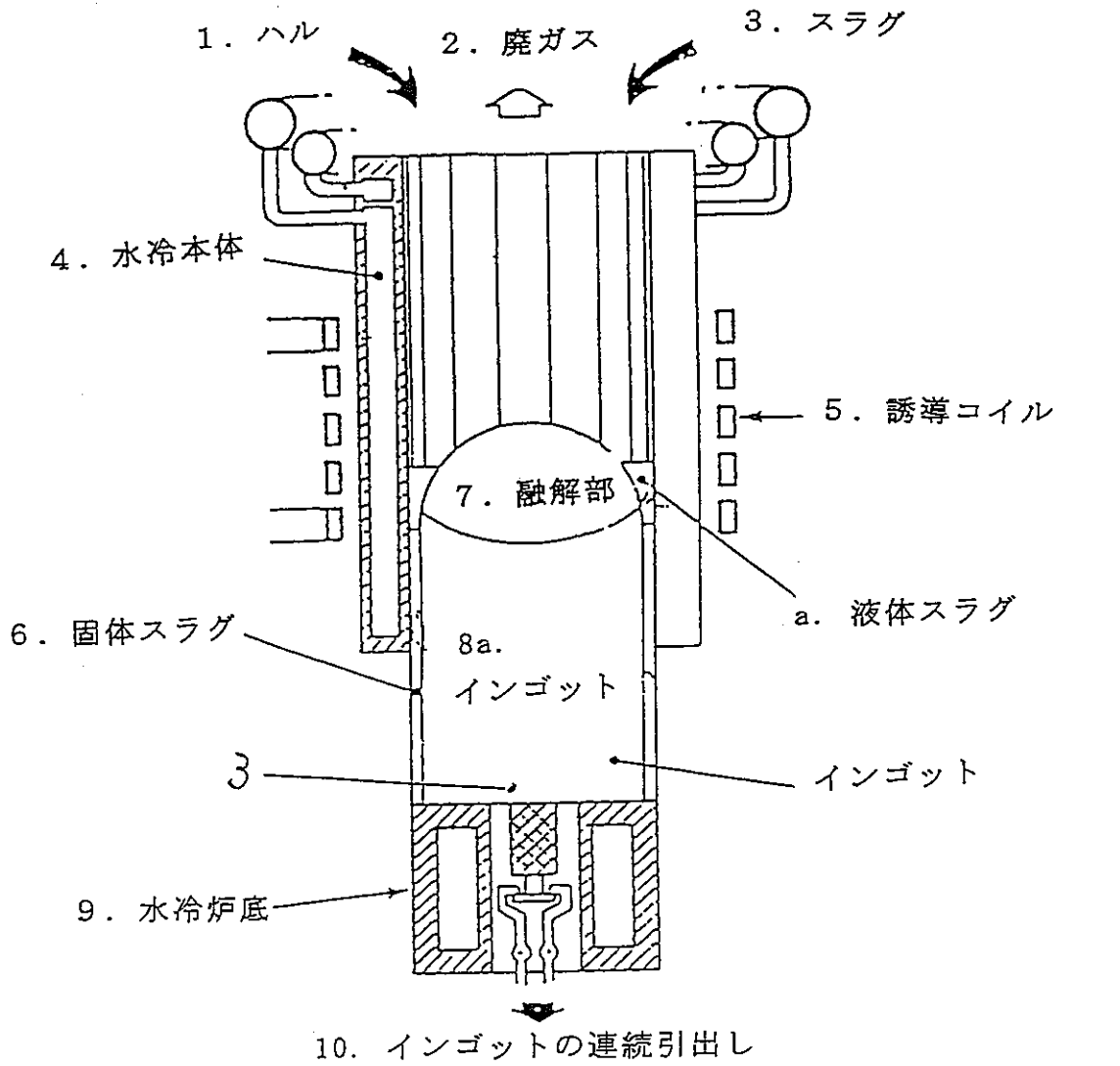


図1 コールドクルーシブル精錬プロセス及び装置

エネルギーを溶湯へ装入物側面から入射して加熱するプロセスが最も普及している。

このような融解方式は誘導コイルの高度の $\cos \phi$ と溶湯中の相当な電力を確保する。熱効率の低下にもかかわらず、溶湯の移動と高さおよび半径方向の温度の均一な分布による全面的な加熱、および誘導コイルのプロセス範囲外設置のような長所が、高レベル放射性廃棄物の廃棄処分（埋没）準備へのこのプロセスの使用を決めている。ロシアとフランスでは、コールドクルーシブルでの精錬プロセスが、酸化物の形の高レベル放射性廃棄物の精錬およびガラス状マトリックスの作成に適用されるように、かなり良く研究されており、フランスではコールドクルーシブル法による高レベル放射性燃料要素被覆の精錬が開発されている。

このプロセスの研究は、1981年、非放射性材料用の原型装置の製作から始められ、ついで1983年からは、同じく非放射性材料用の、直径200mm以下、長さ1m以下、重量200～250kgのインゴットが精錬出来る実規模の原型工業用装置が開発された。使用周波数は10kHz。この装置では、精錬金属kg当り4～6kWhの電力消費で、精錬速度40～60kg/hrが達成された。この装置では、年250労働日間に150トンまでの金属を精錬することができ、アグ岬のUP-3工場ではこのような装置2基の装備が予定されている。

放射性材料での実験室研究は1988年から、直径60mm、高さ180mm、重さ3.5kg以下のインゴットを精錬出来る装置で行われた。フェニックス炉のステンレス鋼製被覆が、1990年からはオブリゲーム炉のジルカロイ製被覆が利用された。発表された資料にはプロセスの温度条件に関するデータが欠けているが、このプロセスがアルゴンのふんい気で、酸化物およびフッ化物融剤を利用して、銅製の水冷るつぽで行われていることは知られている。融剤の量はインゴット重量の3～6wt.%で、その組成は：CaF₂, 75% CaF₂ + 25% MgF₂ またはCaF₂-BaF₂である。これら試薬の化学的純度が α -放射性核種の除染率に大きく影響することが指摘された。即ち、純度90%のCaF₂では除染率は25%を超えないが、純度99.9%の試薬では85%に達している。

金属廃棄物除染の主な効果は、金属の境界酸化物層に溶解している放射能の抽出によって得られるが、精錬では金属の全容積からも放射能の抽出が行われる。汚染の程度と融剤のタイプ（フッ化物か否か）によって除染係数は500～5000になった。最高の除染係数はガラス状スラグを利用したときに得られた。

アクチニドのスラグへの転移係数が30であることが証明されたと見なされており、このとき、これらの消滅処理のためスラグから分離する高温化学法の開発の可能性が検討されている。スラグの廃棄処分の場合には次の2つのバリエーションが可能である：スラグを標準方式で再処理される高レベル放射性廃棄物に1～3%の量加えるか、あるいは50%以下のスラグを含みうるマトリックス材を作るかで

あるが、後者の場合には被覆精錬の際に再処理被覆トン当たり10リットルまで二次廃棄物を増やすことになる。

精錬された金属は、インゴットを形成しながら、下方へ引き出され、融剤はインゴットの冷却後分離される。精錬の際に1%以下の融剤が、除塵機、スクラバおよび精清浄フィルタを備えたガス浄化系により捕集されることが示された。ガス浄化系の性能についてのデータは無い。

鋼被覆精錬の際の放射能分布の研究結果を表13に引用した。

表13 燃料要素被覆の融剤添加精錬生成物中の放射能の分布

核種	放射能 (%)		
	インゴット中	スラグ中	ガス浄化系中
Cs-137	3.3	14.7	82.0
Ru-106	95.0	4.5	0.5
Co-60	99.97	0.02	<0.01
Sr-90	3.6	90.5	5.9
全 β -核種	84.9	9.6	5.5
Pu	0.1	99.4	0.5
全 α -核種	0.1	99.5	0.4

精錬で得られるインゴットは中心部と端部で同一の密度を有していることが、顕微鏡写真検査、 α -放射線写真、 γ -放射線写真、走査形電子顕微鏡検査などで確かめられた。インゴットの化学組成も放射化学組成も均一であることが示された。

得られるインゴットは、最小面（精錬での有効面の減少係数は150に達する）を有し、耐食性金属から成る（これは核種の浸出試験で確認された）ので、廃棄処分または長期貯蔵に適した材料である（表14）。

表14 金属インゴットからの放射性核種の浸出速度 ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$)

冷却時間 (day)	α - 放射性核種	β - および γ - 放射性核種
28	$5.6 \cdot 10^{-5}$	$7.54 \cdot 10^{-5}$
70	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$
161	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$
252	$8.4 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$

フランスの専門家たちが燃料要素被覆のコールドクルーシブル法による精錬プロセスの開発と研究で得た経験に基づいて、次のことが云える：

- － 現在、このプロセスは非放射性材料については工業的規模で、放射性材料については実験室的規模で試された；
- － 被覆体積縮小係数は5～6に等しく、インゴットの密度は事実上合金の理論的密度に等しい；
- － 有効面減少係数は150に等しい；
- － α - 放射性核種の除染率は98.3%で、表面からの非固定汚染だけでなく、金属または酸化物皮膜の深く浸透した汚染も除去される；
- － Cs, Srの除染率は98%に達している；
- － インゴットからの放射性核種の浸出速度は低く、試験252日後の α - 放射性核種では $8.4 \cdot 10^{-6} \text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$ 、 β - 放射性核種では $1.8 \cdot 10^{-5} \text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$ である。

フランスでは、コールドクルーシブル精錬プロセスに係わる次の研究実施が計画されている：

- － 廃棄処分の観点からして最高の品質を目的として得られる合金の冶金学的研究；
- － 除染特性を高める目的での融剤の新しい組成の選択；
- － アクチニドの消滅処理を目的とする、得られたスラグからそれらを分離する高温化学プロセスの開発。

4. コールドクルーシブルでの金属誘導精錬の電気技術的基礎

金属製セクション式冷却るつぼ（コールドクルーシブル）での誘導融解は、高融点で化学的活性の金属（チタン、ジルコニウム、ベリリウム、ニオブ、希土類金属その他）の精錬で行われる。この融解の方法は、るつぼの材料による溶湯の汚染を無くし、精錬の条件を作り出す（図2）。

融解時、溶湯との接触帯のるつぼ壁の温度はかなり低く保たれ、その結果溶湯とるつぼ材料との相互作用が排除され、誘導加熱、強い電磁的攪拌および壁からの溶湯の圧搾が、このような電気炉の色々な工学的プロセス、特に、照射された燃料要素被覆金属：（ジルコニウムおよびステンレス鋼）の浄化を行えるようにしている。

ロシアではコールドクルーシブルでの誘導精錬 [IPXT] の方法は、その研究、開発および工業的使用の面で、現在、世界の先進的レベルを占めている。

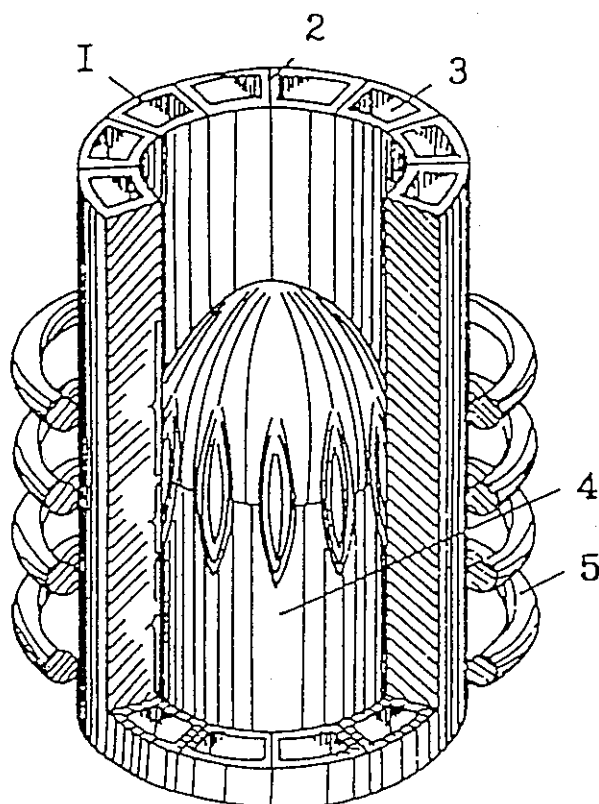


図2 コールドクルーシブルを有する誘導電気炉の融解ユニット

1 - るつぼのセクション； 2 - 電気絶縁；

3 - 冷却水が流れるカナル； 4 - 溶湯； 5 - 誘導コイル

コールドクルーシブルでの金属融解のときエネルギーが電磁場によって金属に投入される。表15に、各種金属のコールドクルーシブル誘導精錬の際の熱損失の実験データを引用した。

表15 溶湯とるつぼ壁との接触帯における比熱損失

パラメータ	金 属				
	Ti	Cr	Gd	Nb	ステンレス鋼
比熱損失 (kW/m ²)	2000	2800	2600	3400	1400
熱放出係数 (kW/m ² ・K)	1.4	1.8	1.6	1.65	—

表16には若干の金属のコールドクルーシブル誘導精錬における電力指数を引用した。

表16 金属のコールドクルーシブル誘電精錬における電力の比消費

パラメータ	単 位	Be	Cr	Nb	Ti	Gd	Y	La	Ni
インゴット直径	mm	120	100	120	100	120	120	100	120
			120	200	120	200	1200		
比消費電力	KWh/kg	3.7		2.8	2.3	1.1	2.2	1.2	5.0

表17には、金属および合金の融解のとき溶湯保持のモードにおけるコールドクルーシブル誘導精錬のエネルギー収支の成分を引用した。データは周波数変換機によって与えられる電力に対するパーセントで示されている。

このように、実験データの検討から次の結論を下すことが出来る：希有金属の精錬におけるコールドクルーシブル誘導精錬の全効率 $5 \sim 20\%$ 、比電力消費は $1.2 \sim 5.0 \text{ kWh/kg}$ であり；コールドクルーシブル誘導精錬の電気効率は $25 \sim 40\%$ であり；液状金属とコールドクルーシブル（溶湯温度 2000°C 以下のとき）との接触帯における比熱損失は 300 W/cm^2 を超えない。

コールドクルーシブルでの誘導スラグ精錬プロセスが効果的に行われるためには、るつぼ壁からの溶湯の圧搾を行うことが適切である（図3）。この場合、溶湯の圧搾部の高さがある最低値を超えることが必要である。周波数および溶湯の物理的性質に依存するこのような最低値を表18に引用した。

表17 コールドクルーシブル誘導精錬のエネルギー収支の主要成分

指数名	測定 単位	パラメータ値			
		Ti	Cr	Gd	Zr-Nb-Y合金
るつぼ直径	mm	100	120	120	200
綿密度・ 10^{-5}	A/m	1.35	1.95	1.7	1.0
誘導コイル高さ	mm	55	60	60	180
変換機から与えられる電力	%	100	100	100	100
導体中の損失	%	26.6	25.7	20	4.4
コンデンサ型バッテリー中の損失	%	7.2	6.7	9.6	2.5
誘導コイルに伝えられる電力	%	66.2	77.6	70.4	93.1
誘導コイル中の電力損失	%	24.3	19.2	26.2	12.1
コールドクルーシブル中の損失（電力および熱の）	%	38.5	48.9	41.9	78.7
定盤での損失（電力および熱の）	%	3.4	9.5	2.3	2.3
炉の電気効率		0.34	0.24	0.3	0.36

支柱としては、装入物、熔融中の切断片、結晶中のインゴット、ライニングスラグまたは、溶湯との活発な相互作用が無く十分に低い温度に保たれる異種材料の構造物が利用される。

中ふくらみ面の形で支柱に支えられる液状金属体積の平衡は、その体積の各点において全体積力（電磁力、慣性力、粘性摩擦力）および液体の内部応力の動的平衡が達せられるときにのみ可能である。溶湯の外部境界では、金属の表面張力、酸化皮膜、スラグ被覆の作用などで生じる力も加わる。

低温スラグ誘導電気炉の構造はその工学的用途：インゴットの引出しまたは肉盛り、異形鑄造、金属の還元などに依存する。電気炉の構造は大きく異なりうるが、それらの主な部分には多くの共通なものがある。電気炉は、きまって、ガス充填室または真空室から成り、その中に、コールドクルーシブル、定盤および誘導コイルから成る融解部が設置される。融解室の下方にはインゴット取出し室が、鑄造用電気炉では鑄型または型を設ける室が配置される。融解室のカバーにはプロセスの制御装置が配置される。

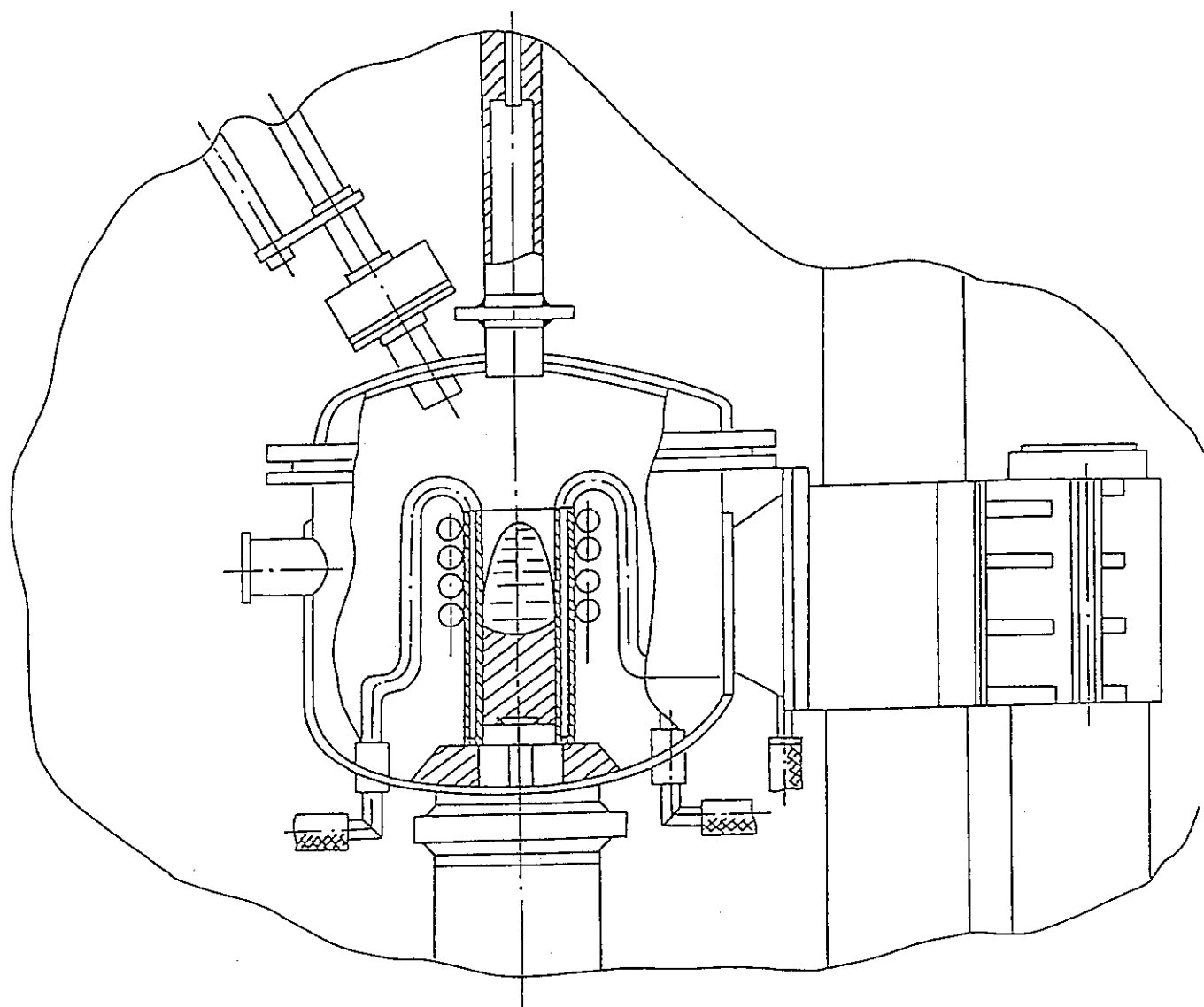


図3 インゴット連続引出しコールドクルーシブル誘導精錬プロセス図

表18 溶湯の電磁的圧搾が行われるコールドクルーシブル誘導精錬での
若干金属の溶湯柱の最低必要高さ

金 属	溶 湯 柱 の 高 さ (m)					
	電 磁 場 の 周 波 数 (kHz)					
	0.05	0.5	1.0	2.4	8.0	10.0
アルミニウム	0.2	0.052	0.045	0.028	0.015	0.014
バナジウム	0.45	0.14	0.1	0.06	0.035	0.031
耐熱鋼	0.195	0.06	0.044	0.028	0.016	0.014
コバルト	0.45	0.141	0.10	0.060	0.035	0.030
ケイ素	0.984	0.311	0.22	0.142	0.078	0.069
モリブデン	1.13	0.37	0.25	0.167	0.091	0.080
ニッケル	0.84	0.265	0.187	0.121	0.066	0.059
ニオブ	1.19	0.38	0.27	0.168	0.094	0.084
チタン	0.44	0.14	0.098	0.064	0.036	0.031
ウラン	0.04	0.013	0.09	0.006	0.003	0.003
クロム	0.89	0.31	0.24	0.120	0.070	0.064
ガドリニウム	0.436	0.138	0.097	0.060	0.034	0.030

真空プロセスのため、またコントロールされるふんい気を炉に充満させる前に、炉を真空にするために、炉には真空系が設けられる。蒸気圧の高い金属の精錬では融解室に過剰圧力が生じる恐れがある。

コールドクルーシブル誘導精錬の給電系は周波数変換機、コンデンサ型バッテリー、整流装置、測定装置、制御系および冷却系からなる。

電気炉は装入物の装入、インゴットの取出し用の機械装置、遠心台の傾斜または溶湯底出し装置を備える。

コールドクルーシブルは、相互に電気絶縁されたセクションから組立てられた冷却金属構造物である。普通、るつぼは円断面を有するものであるが、るつぼで異形インゴットを得るために、正方形、長方形その他異形断面のるつぼが使用されうる。

工学プロセスが真空中で行われる場合には、誘導コイルを真空封じにすることが出来る。るつぼ、定盤および誘導コイルの冷却は流水によって行われる。冷却水が流れるカナルの断面は熱損失および電力損に起因する熱流を除去できるように選ばれる。冷却条件において可能であれば、隣接セクションの逐次冷却が行われる。この場合、1つのカナルから次にカナルへの流れはセクションの下部で行わせるのが適切である。

これによって、カナル内にエアースペースや蒸気ロックの形成が防げる。るつぼセクション間の電気絶縁は電気絶縁性の耐熱材料のパッキンを取り付けるか、あるいはセクションの側面に酸化アルミニウムの皮膜をプラズマ溶射法で被せて行われる。

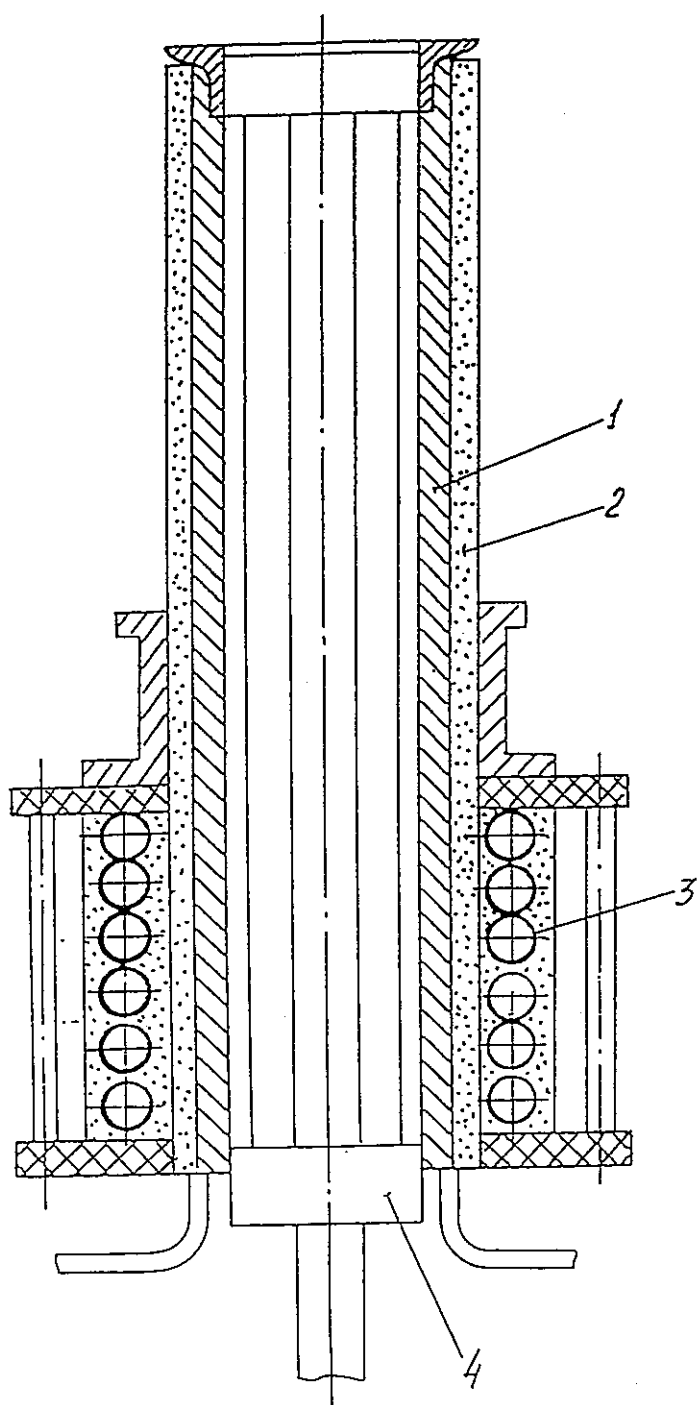


図4 インゴットの連続肉盛り法による誘導精錬融解ユニットの図
1 - コールドクルーシブル； 2 - 被覆コンパウンド；
3 - 誘導コイル； 4 - 定盤

絶縁層の強さを高めるため、下地に被覆を行う、これによって銅および酸化アルミニウムの熱膨張率の相異による否定的影響を補償出来る。

ジルコニウムおよびステンレス鋼の高レベル放射性廃棄物の誘導スラグ精錬を実現するためには、コンパクトなインゴットを得る2つのバリエーション：引出しまたは肉盛り方式を研究することが適切である。

引出し法では、誘導コイルの部で溶湯が肉盛りした後、溶湯への装入物の送りと同時にコールドクルーシブルからのインゴットの連続引出しが行われる（図3）。融解プロセス中、溶湯のレベルは、誘導コイルに対して、一定に保たれる。

インゴットの肉盛り法では、誘導コイル部に液状金属浴ができた後、装入物の送りと同時に誘導コイルがるつぼに対して上方に移動し始める（図4）か、あるいはるつぼが誘導コイルに対して下方に移動し始める。

実験研究実施の際には高レベル放射性金属廃棄物の誘導スラグ再処理装置形成の最適バリエーションが選ばれるであろう。

5. むすび

高レベル放射性燃料要素金属被覆の再処理問題は、益々大きな緊急性を持つに至っており、これは増加するこの種廃棄物の体積、ジルコニウム微細留分の発火性、および核分裂生成物の広い範囲の存在と三重水素放出による高い放射能のため、それらの貯蔵の複雑性と関連している。

現在のところ、色々なレベルの放射性金属廃棄物取扱いの一般通用の構想は無い。理論的には大多数の国で除染金属の再利用が許容されているが、法制化された国家基準が無いために、現在、純化金属の無制限なリサイクルは難しい。金属再利用への研究の一般的方向にかかわらず、いまそれらは原子技術用のコンテナあるいはその他の設備の製作に限られている。

それにもかかわらず、高レベル放射性廃棄物の再処理に際して、金属貯蔵に向けた技術の利用の傾向が保持されている。このほか、あらゆる放射性廃棄物再処理技術の開発においては、国際原子力機関の勧告にしたがい、廃棄処分に向けられる廃棄物の最終形態に対する要求：機械的、熱的および化学的安定性；微生物への照射および作用の無力化；浸出耐性および事故影響状態における安定性を考慮することが必要である。

燃料要素被覆および使用済み燃料集合体被覆の形の高レベル放射性廃棄物を含めて、放射性金属廃棄物再処理の色々な方法の検討から、実際のところ、これらのプロセスの研究は、プレスしてコンクリート固化するプロセス（フランス、英国、ドイツ）および精錬プロセス（フランス、ロシア）を除き、学術—研究作業の段階にあると云える。

我々の見解からすると、被覆をプレスしてコンクリート固化するプロセスは、次の理由で、工業的技術形成のモデルとしては適切さに欠けるものである：コンクリート固化された高レベル放射性金属廃棄物の貯蔵期間が約100年に限られており、それらの廃棄処分には受け入れられず；コンクリートブロック中の燃料要素被覆の含有量が少なく、保護鋼製コンテナの漏れ事故の場合放射性核種の著しい浸出の恐れがあり、金属の再利用の場合その再処理が難しい。このような理由で、新しいマトリックス材探究が必要である。

最も有望なのは、被覆体積を $1/5 \sim 1/6$ に縮小し、有効面をほぼ $1/150$ に減少し、融剤により除染係数 $K_{clean} \approx 10^3$ で金属の除染が出来るだけでなく、被覆を、必要であれば、再利用に適した安定した金属形態にすることが出来る高レベル放射性金属廃棄物精錬法の利用である。この場合、コールドクルーシブル融解法による高レベル放射性金属廃棄物の精錬は、さらに高融点るつぼの形の二次廃棄物の生成を避けうることを考慮すべきである。

フランスで、非放射性金属の燃料要素被覆の精錬が工業的規模で、放射性金属の

精錬は実験室的規模で行われている経験は、上記のプロセスが燃料要素のジルコニウム被覆の精錬にとっても、ステンレス鋼の燃料要素被覆および燃料集合体端部の精錬にとっても有望であることを確証している。これに加えて、ロシアには、非放射性金属精錬用コールドクルーシブル誘導精錬の工業的装置（全ソ電熱設備科学調査研究所）および高レベル放射性塩混合物精錬用の実験室装置（全露無機材料科学調査研究所）製作の経験がある。

上述のことに基づき、今後の研究のためには、コールドクルーシブル法による高レベル放射性金属廃棄物精錬プロセスを選ぶのが最も適切である。

6. 文献リスト

1. Gromov B.V., Saveliev V.I., Shevchenko V.B., 照射核燃料の化学工学・モスクワ, エネルゴアトムイズダート, 1983, p 352.
2. Evaluation of spent fuel as final waste form. Technical reports series N 320, Vienna, IAEA, 1991, p 81.
3. Pastushkov V.G., 高レベル放射性廃棄物処分(埋没)準備の技術及び設備・全露無機材料科学調査研究所報告, inv. N 7911, 1992, p 57.
4. Ward D., Nucl. Eng. int. 1994, v.39, N 475, pp 26-27.
5. Management of Cladding Hulls and Fuel Hardware., Technical reports series N 258, IAEA, Vienna, 1985, p 92.
6. Hirabayashi T., Sato T., Sagawa C., Masaki N.M., Saeki M., Adachi T..RECOD -91, v. 2, pp 903-908.
7. Atkinson A., Nickerson A.K., Taylor R.J., Journal of materials science 1982, v 17, pp 2979-2989.
8. Jenkins I.L., et al., The characterization of activities associated with irradiated fuel element cladding. CEC, Final report EUR 7671 Harwell (UK), 1982, p 215p.
9. Broothaerts J., et al., Proc. of Symp. Management of Radioactive wastes from the Nuclear Fuel Cycle., Vienna, 1967, v 1, pp 101-114.
10. Dillon R.L. Proceedings of the NEA IAEA, Technical Seminar on Treatment, Conditioning and Storage of solid alpha-bearing waste and cladding hulls. Paris, 1977, p 299.
11. Kune Y Suh Nuclear Science and engineering., 1994, v 116, pp 245-268.
12. Boeme G., Spenk G., Sombret C.. In Conditioning and storage of Spent Fuel Element Hulls. CEC, EUR 8250, 1982.
13. Garbner H., et al., Hulsekonditionierung, Untersuchungen zur Charakterisierung des Hulsens-Betonproduktes., CEC Rep. EUR-9108-DE, 1984.
14. Spenk G., Frotcher H., Grabner U., Kapulla H., Proc. of a Symp. Management of Alpha-Contaminated Wastes., IAEA, Vienna, 1981, pp 397-410.15. Frotcher H., Grabner H., Kapulla H., Konditionierung von Hullen bestrahlter Brennelemente durch Walzen und Einbetten in Beton, CEC, EUR 7728 DE, 1982.
16. 英国特許 No.2023056, 公示日 28.12.79.
17. フランス特許 No.2482764, 公示日 20.11.81.

18. Huber B., Conditioning of Radioactive Wastes for Storage and Disposal. Proc. of a Symp. IAEA, Vienna, 1983, pp 191-203.
19. Macphee D., Nuclear Europe Worldscan 1992., n 3-4, pp 52-53.
20. Ledermann P., Nuclear Engineering Int. 1994, v. 39, N 464, pp 46-49.
21. Chotin F., Laurent J-P., Pradel Ph., Bernard C., Jacq P., Pierre J. Proc. of Conf. 4th International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management. RECOD-94, London, 1994, v 2.
22. Schmidt-Hausberg T., Huschka H., Embedding of spent fuel cladding in metallic materials and graphite matrix. CEC, EUR - 8991, 1984.
23. フランス特許 No.2482766, 公示日 20.11.81.
24. 英国特許 No.2076582, 公示日 02.12.81.
25. Research and Development on Radioactive Waste Management and Storage: First Annual Progress report of the E.C. programme, 1980-1982. EUR 7682 Harwood, Academic Publishers. 1982.
26. Brootheers J., Casteels F., Daniels A., De Regge P., Huys D., Leurs A. Conditioning of cladding waste by press compaction and encapsulation in low-melting metal alloys. EUR 9670, 1985, Mol, p 85.
27. Sobolev I.A., Timofeev E.M., Panteleev V.I., Ojovan M.I. Book of Abstracts. The Fifth Annual Scientific and Technical Conference of the Nuclear Society "Nuclear Power and Industry", Obninsk, 1994, pp 344-346.
28. Sobolev I.A. and et al. 原子力. 1992, v 73, N 6, pp 474-478.
29. Sobolev I.A., Austanov A.E., Shiryayev V.V., Odjovan M.I., Semenov K.N., Kachalov M.B. 原子力. 1993, v.74, N 6, pp 531-533.
30. Mamaev L.A., Sobolev I.A., Alekseev A.N., Miheikin S.V., Simagina O.S., Nasedkin G.N. ソムゼミナー "高速中性子炉燃料要素の抽出再処理とその物理-化学的基礎" における報告. モスクワ, 1983, p 11.
31. Mamaev L.A., Alekseev A.N., Miheikin S.V., Simagina O.S., Hasedkin G.N. 廃棄処分(埋没)前の燃料要素被覆隔離用のマトリックス材の選択. 全露無機材料 科学調査研究所報告. inv. N 3660, 1983, p 13.
32. Atkinson A., Nickerson A.K., Taylor R.J. Journal of materials science 1982, v 17, pp 2979-2989.
33. Shuliga N.A. 外国の原子力技術. 1994, N 6, p 10-18.
34. Lazer M., Atomwrit. - Atomtegn., 1994, v. 39, N 1, pp 72-73.
35. Lazer M., Nucl. Eng. Int., 1994, v 39, N 476, pp 51-52.
36. 核ヨーロッパの展望. N 1/2, 1994, pp 1-6.
37. Uda T., Ozawa Y., Iba H. Nuclear technology. v 79, dec, 1987, pp 328-337.

38. Ochiai A., Kitagawa K., Sawada Y., Izuhara S., Ohtsuka K. Proc. of a Symp. Conditioning of Radioactive Wastes for Storage and Disposal, IAEA, Vienna, 1983, pp.177-190.
39. ソ連発明者証 No. 35796, 公報 No. 33, 1972.
40. Ageenkov A.T. et al. 放射化学. 1976, v 18, N 2, p 287.
41. Jouan A., Hery Y., Boen R., Proc. of a Int. Conf. "RECOD-87", France, Paris, 1987, pp 723-729.
42. Sappok M., Kerntechnik, 1991, n. 6, pp 376-378.
43. 申請書 No. 331383, ドイツ、公示日 11.03.86.
44. 申請書 No. 3404106 ドイツ、公示日 05.09.85.
45. Seidler M., Sappok M., 外国の原子力技術. 1988, N 2, pp 39-41.
46. Shiskii D.B., Chernichenko A.A., Cheremiskin V.I. 全露動力科学調査設計研究所報告, inv. N 92-09195, 1992.
47. Ozolin A.B., Rybakov K.A., Mamaev L.A. 全露無機材料科学調査研究所報告書. inv. n 7350, 1990.
48. ドイツ特許 No. 518499, 公示日 02.11.1926.
49. Tir L.L., Gubchenko A.P. 精度及び純度向上プロセス用誘導電気炉. モスクワ, エネルゴアトムイズダート, 1988, p 120.
50. Petrov Yu.B. 酸化物の誘導精錬. レニングラード, エネルゴイズダート・レニングラード支社, 1983, p 104.
51. Berthier P., Boen R., Piccinato R., Ladirat VC. Proc. of a Symp. RECOD-94, London, 1994, v 2.
52. Jacquet-Francillon N., Piccinato R., Roux J.P., Jouan A., Puyou M. Proc. of a Symp. RECOD-91, 1991, v 2.
53. Puyou M., Jouan A., Jacquet-Francillon N. Proc. of a Symp. FR'91, Japan, Kyoto, 1991, v 2.
54. Gubchenko A. Proc. of Int. Symp. on Electromagnetic processing of Materials. Nagoya, Japan, 1994, pp 511-516.
55. Gubchenko A., Novikov Y., Choudhury A., Hugo F. Proc. Vacuum Metallurgy Conference. Pittsburgh, USA, 1991, pp 15-20.
56. Bethers V., Gubchenko A., Muiznieks A., Yakovichs A. Proc. of The Sixth Int. Iron and Steel Congress, Nagoya, Japan, 1990, pp 275-281.
57. Gubchenko A.P. 磁気流体力学、1986, N 1, pp 132-136.

[4] 高レベル放射性金属廃棄物誘導スラグ精錬プロセスの
融剤としての利用に有望な塩系選択の基礎データ

ロシア連邦原子力省

アカデミー会員A. A. ボーチウアル記念・レーニン勲章・全露無機材料科学調査研究所
(VNIINM)

国家登録番号 inv. No.8437

確 認

部 長

_____ A. S. Polyakov

“10” 07.1995

高レベル放射性金属廃棄物
誘導スラグ精錬プロセスの
融剤としての利用に有望な
塩系選択の基礎データ

設計No. 143指導者

_____ V. G. Pastushikov

“26” 06.1995

責任研究者

_____ V. V. Kushnikov

_____ O. A. Uschinov

_____ T. V. Cmelova

_____ N. V. Krylova

_____ Yu. I. Kachunina

_____ V. A. Vargina

目 次	頁
1. 序文	7 8
2. 精錬前の金属中の介在物の状態および添加融剤に対する要求	8 0
3. 燃料要素被覆管のコールドクルーシブル誘導スラグ精錬 (ISHPO-XT)	
プロセスを決める塩系の主要性質	8 4
3. 1 密度	8 4
3. 2 粘度	8 5
3. 3 導電率	8 6
3. 4 表面張力	8 6
3. 5 金属からスラグへの非金属介在物の抽出	8 8
4. 燃料要素被覆管のコールドクルーシブル誘導スラグ精錬 (ISHPO-XT)	
プロセスの融剤として有望な塩系の物理-化学的性質	9 0
4. 1 フッ化物系	9 0
4. 2 酸化-フッ化物系	9 6
5. コールドクルーシブル誘導精錬法による融剤-塩混合物合成技術	1 0 5
6. 廃棄処分に向けられるスラグに対する要求	1 0 6
7. むすび	1 1 0
8. 利用文献リスト	1 1 3

表・図一覧

- 表 1 金属および合金の誘導精錬後の金属イレットおよびスラグ中のウラン含有量
 表 2 中レベル放射性金属廃棄物の誘導精錬の際の放射性核種の分布
 表 3 表面張力とスラグ化学組成との関係
 表 4 鋼中のスラグ粒子結合の特性
 表 5 フッ化物の物理-化学的性質
 表 6 酸化物の物理-化学的性質

- 図 1 温度に依存するCaF₂の表面張力の変化
 図 2 温度に依存するCaF₂の溶湯密度の変化
 図 3 フッ化物系の可融性線図
 図 5 添加剤の含有量に依存するCaF₂ベース溶湯の物理-化学的性質の変化
 図 8 フッ化-リン酸塩ガラスからの放射性核種の浸出速度

1. 序 文

使用済み核燃料再生の場合には、有用成分の回収後、高レベル放射性廃液とならんで、燃料要素の切断被覆管、燃料集合体の支持格子部材および被覆管、また燃料集合体の切断端部一頭部および尾部の形の金属廃棄物が生じる。高レベル放射性廃液取扱いの問題は、それらをガラス状材料に包含させることで解決されている。高レベル放射性金属廃棄物は、現在、特別の地上貯蔵所に、アルミナを層別に散布して、ばら積みで貯蔵されている。金属廃棄物のこのような貯蔵は生態学的に安全なものでなく、貯蔵寿命が切れた後の放射性核種の環境への伝播の可能性にかかわる危惧を呼んでいる。この理由で、高レベル放射性金属廃棄物再処理の問題は、その量が益々増え、金属ジルコニウムの微粒部分の発火性、長寿命のものを含めて広い範囲の核分裂生成物の存在およびコントロールされない三重水素の放出による高レベル放射能などに関連して、ますます大きな緊急性と重要性をおびている。

金属廃棄物再処理で提案されている色々な工学プロセスのうち最も望ましいのは、体積の著しい縮小の点での廃棄物最終形態、機械的安定性、化学的安定性、および金属の同時除染の際の放射性核種浸出に対する耐性などへの要求を満たすところの、コールドクルーシブルを有する精錬装置での廃棄物の誘導スラグ精錬を行うプロセス（ISHP0-XTプロセス）である。この精錬では金属体積の1/5～1/6の縮小が行われる。経済的分析では、精錬による廃棄物の単なる体積減少で、廃棄処分場（墓場）に向けられる金属廃棄物について経済的に引き合うことが示されている。

燃料集合体構造材体積中の放射性核種の分布の研究では、PWR型原子炉のジルコニウム被覆管について金属体積中の α -放出体の量は燃料中のその全量の0.05%をこえず、 α -放射能の99.9%が被覆管内外面の3.7 μm の深さに、腐食層（ZrO₂）中の燃料粒子の形で含まれていることが示されている。 α -放出体の濃度は（1.3-36）Bq/gである。

燃料要素のステンレス鋼製被覆管の α -放出体による汚染度は、主として、Pu-239によって決められるが、被覆管外面は被覆管内面より著しく大きく汚染されている。

主な β -および γ -放出体の核種：セシウム、ストロンチウム、ルテニウム、セリウム、プロメチウムおよびアンチモンについては、放射能の98%が燃料要素被覆管内面から10 μm の厚さ範囲に分布しており、鋼およびジルコニウムの放射化生成物は被覆管全厚さに均一に分布していることが示されている。

燃料の低燃焼度のときには、ジルコニウム被覆管中の三重水素の分布は均一で、高燃焼度のときには、水酸化ジルコニウムの形の酸化物層中の三重水素の高い蓄積が見られる。

誘導スラグ精錬の際の高レベル放射性金属廃棄物の除染は、金属と塩融剤間の放射性核種の再分配によって達成される。この場合、使用される塩溶湯が燃料要素被覆管中にある放射性核種に対し化学的に活性であればあるほど、金属の浄化係数が高くなる。塩溶湯は、幾つかの放射性核種が元素形態で存在しうるので、微量成分が塩融剤と最大限完全に反応し、金属の十分完全な浄化が行われるために、酸化性をも持つものでなければならない。

高レベル放射性金属廃棄物の誘導スラグ精錬では、この課題に適用されるように、塩溶湯への被覆管金属のある程度の転移が起きうる。しかし、大事なことは、塩溶湯は、それが酸化物形態の放射性核種により、またある程度、高レベル放射性金属廃棄物中の金属により飽和されるときでも、誘導精錬の工学的プロセスに影響を与えるその物理的性質（粘度、融解温度、導電率その他）を本質的には変えないことである。

日本では、性能10kg/hr および100kg/hrの装置で、低レベル放射性のステンレス鋼および炭素鋼のアーク精錬の際、次の組成 (wt.%) の融剤が利用されたことが知られている：CaO-47, Al₂O₃-48, B₂O₃-5。硬化したスラグは大きさ3mmの破片に砕いて、再利用された。ロシアの専門家たちは、誘導スラグ鋼精錬るつぼ炉での低レベル放射性鋼精錬の試験の際に、組成 (wt.%) : MgO-37, Al₂O₃-13, SiO₂-33, CaF₂-17の融剤を液相線温度1450℃で利用した。

次の融剤も利用された：高炉スラグ (CaO-40%, SiO₂-30%, Al₂O₃-10%, Fe₂O₃-15%, CaF₂-5%)；高ケイ酸塩融剤 (SiO₂-60%, CaO-30%, Al₂O₃-10%)；ホウケイ酸塩融剤 (SiO₂-81%, B₂O₃-13%, Na₂O-4%, Al₂O₃-2%, K₂O-0.5%)；玄武岩 (SiO₂-42%, Al₂O₃-8%, Fe₂O₃-26%, CaO-12%, MgO-6%, Na₂O-4%, K₂O-2%)。玄武岩を除き、これらすべての融剤はかなり高い除染効果を示した。

フランスではマルクールの実験装置で、高レベル放射性金属廃棄物の精錬プロセスに融剤として次の組成 (wt.%) の塩系が利用された：CaF₂-100；CaF₂-75 + MgF₂-25；CaF₂-50 + BaF₂-50；CaF₂-75 + CaO-25。試薬の化学的純度がα-核種についての除染係数に強く影響することが指摘された。例えば、純度90%のCaF₂ではジルカロイの除染率は25%を超えないが、純度99.9%の試薬では85%の除染率が達成されている。

本論文では次に関する情報の概括と分析を目的とした：

- a) 被覆管のコールドクルーシブル誘導スラグ精錬 (ISHPO-XT) プロセスを決める塩系の主要性質 (可融性、密度、粘度、溶湯中での表面張力、除染能) ；
- b) 融剤としての利用に有望な酸化物とフッ化物をベースとする塩系の物理-化学的性質；
- c) 所与の組成の塩系 (融剤) 合成の工学と設備；
- d) 廃棄処分 (埋没) へ向けられる塩系 (スラグ) に対する要求。

2. 精錬前の金属中の介在物の状態および添加融剤に対する要求

上に指摘したように、放射性金属廃棄物の誘導スラグ精錬の課題の1つは、そのコンパクト化のほかに、放射性核種：Sr-90, Ru-106, Cs-134, 137, U-238, Pu-239 その他から金属を浄化することである。

上記の介在物は金属廃棄物の中に、恐らくすべて、SrO, SrUO₃, SrUO₄, Sr(USr)_x, Cs₂O, Cs₂UO₄, Cs₂U₂O₇, Cs₂U₃O₁₀, Cs₂U₄O₁₃, Cs₂U₆O₁₉, UO₂, PuO₂の形態で、微小含有物の形または金属面に混合酸化物の状態で、あるいはジルコニウムではZrO₂の、ステンレス鋼ではFeO, Cr₂O₃, NiO その他から成る酸化物皮膜のマトリックス中にある。

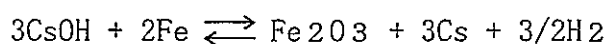
化合物Cs₂U₃O₁₀, Cs₂U₄O₁₃, Cs₂U₆O₁₉は1000°Cで完全に分解し、Cs₂UO₄, Cs₂U₂O₇は1100°Cで部分的に分解し、このときCs₂Oの蒸発が見られる。

提案される融剤 (CaF₂, CaO, Al₂O₃, SiO₂) の成分を基準として、介在放射性核種化合物と融剤成分との相互作用の可能性を評価できる。

酸化ストロンチウム (SrO) は融剤のすべての成分と相互作用するか、あるいは溶液を形成し、スラグへ転移される。

酸化セシウム (Cs₂O) もまたCaF₂およびCaO に溶解し、Al₂O₃ およびSiO₂と相互作用して、それぞれアルミン酸セシウムおよびケイ酸セシウムを形成する。セシウムは介在物のうち最も活発に他との反応に加わる。

微量の水の存在で水酸化セシウムの形成が可能で、溶解金属によって強揮発性の金属セシウムまで還元される：



フッ化カルシウムが存在すると、熱化水分解の反応($\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + 2\text{HF} \uparrow$)が起き、形成されるフッ化水素は水酸化セシウムと相互作用してCsF が形成され、後者は金属ジルコニウムと相互作用して、再び金属状態に戻る。

上述のことすべてから、溶湯中のセシウムの獲得の程度は、セシウムの還元反応運動よりも、ケイ酸塩およびアルミン酸塩へのセシウムの結合反応によって決められると云える。

したがって、スラグでのCsの獲得割合を高めるためには、主としてケイ酸塩およびアルミン酸塩への結合条件を作り出すことが必要である。

文献より、30% までのセシウムを結合している唯一の天然鉱物はアルミノケイ酸ポルサイトであることが知られている。恐らく、この化合物の形で、セシウムは燃料要素精錬のとき形成されるスラグへ入り込むはずである。

二酸化ウランおよび二酸化プルトニウムは、二酸化チタンと同じように、 CaF_2 , CaO , Al_2O_3 , SiO_2 に溶解して、それぞれの共晶を形成し、これが上記化合物のスラグへの量的転移をもたらすはずである。

以下に、上述の推定を裏付ける文献データを引用する。

アメリカのオークリッジ国立研究所で金属廃棄物精錬の実験が行われ、U, Pu およびAm に汚染された若干の金属が酸化用スラグ層下で融解され、このとき放射性核種が主に酸化されて、金属を効果的に除染しながら、スラグに溶解されることが示された。

熱力学的計算で、超ウラン元素は、酸素に対して、精錬される金属よりはるかに大きい親和力を持っているので、実際に、大多数の金属の精錬の際スラグ中で濃縮されることが示されている。

比較のために、下に、温度1500°Cにおける鋼溶湯成分と放射性核種の酸化物生成の自由エネルギー値を引用した：

酸化物	ΔF , kJ/mole O ₂
FeO	283
NiO	168
Cr ₂ O ₃	454
UO ₂	773
PuO ₂	750

表1に、誘導精錬後の金属インゴットおよびスラグ中のウラン含有量のデータを引用した。

表1 金属および合金の誘導精錬後の金属インゴットおよびスラグ中のウラン含有量

精錬金属	Uの含有量 (ppm)	
	金属中	スラグ中
炭素鋼	4.8	12900
ニッケル	1.3	11200
ステンレス鋼	0.4	*)

*) スラグ中の金属の介在量が大きいため測定されなかった。

表2に鋼の誘導精錬のときのCoおよびCsの分布を示した。

表2 中レベル放射性金属廃棄物の誘導精錬の際の放射性核種の分布

金属および二次廃棄物	質量 (kg)	比放射能 (Bq/kg)		絶対放射能 (Bq)		放射性核種分布 (%)	
		^{60}Co	^{137}Cs	^{60}Co	^{137}Cs	^{60}Co	^{137}Cs
ジルコニウム粉	5	$5.0 \cdot 10^4$	$2.0 \cdot 10^4$	$2.5 \cdot 10^5$	$1.0 \cdot 10^5$	1.3	1.1
袋フィルタ	0.6	$4.5 \cdot 10^4$	$1.0 \cdot 10^5$	$2.7 \cdot 10^4$	$6.0 \cdot 10^4$	0.1	0.7
ホース	34.8	$1.8 \cdot 10^3$	$1.8 \cdot 10^4$	$6.4 \cdot 10^4$	$6.3 \cdot 10^5$	0.3	7.2
炉のライニング	20	$2.0 \cdot 10^2$	$5.0 \cdot 10^3$	$4.3 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^5$	-	1.1
スラグ	800	$4.0 \cdot 10^2$	$1.0 \cdot 10^4$	$3.2 \cdot 10^5$	$8.0 \cdot 10^6$	1.6	89.9
金属	27700	$7.0 \cdot 10^2$	-	$1.9 \cdot 10^7$	-	96.7	-

表2から明らかなように、インゴットの残留放射能は ^{60}Co によって決められ、セシウムはスラグへ転移し、部分的に(9%)ガス流とともに揮発する。

Cs, Co, Srの類似の挙動は論文で確かめられており、この論文には、ジルコニウムおよびステンレス鋼製の燃料要素被覆管を融剤 $\text{CaF}_2\text{-MgF}_2$ および $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$ を利用して精錬した結果が引用されている。

^{60}Co , ^{125}Sb , ^{106}Ru がインゴット中に全部残るのが見られた。セシウムは60%が揮発し、40%がスラグ中に残っている。

ストロンチウムは96.8%がスラグ中に残り、残量はインゴットと気相間に配分される。

しかし、英国の“ブリティッシュ・スチール”社の装置NIS/SoKで標準粘結剤を利用した研究の資料では、セシウムの獲得が98%までになっている。

引用した資料から、実際にすべての融剤系およびその成分が放射性核種をスラグへ転移させうると云える。特に要求されるのは、セシウムを高融点アルミノケイ酸塩に変換できる成分(Al_2O_3 , SiO_2)の利用である。

3. 燃料要素被覆管のコールドクルーシブル誘導スラグ精錬

(ISHPO-XT) プロセスを決める塩系の主要性質

基本的融剤および形成されるスラグの物理的性質のうち“ISHPO-XT”プロセスにとって実際の意義を持つのは：融解温度、密度およびこれに関連のある流動性、導電率、表面張力である。

融剤およびスラグの融解温度は、第3部に引用した塩系可融性の線図で決められる。

3. 1 密 度

液状の融剤、スラグおよび金属の密度の違いは高レベル放射性金属廃棄物の精錬プロセスで大きな意義を持っている。

熔融塩の密度とそれらの性質との関係は次のように特徴づけられる：イオン構造を持つ塩類は、分子結晶格子を有する塩類より高い密度を持っている。

任意の温度における密度は次の式で計算される：

$$\frac{1}{D(t)} = V = \frac{M_1}{D_1(t)} + \frac{M_2}{D_2(t)} + \frac{M_3}{D_3(t)}$$

ここで、 $D(t)$ - 温度 t °C における密度；

V - 体積； M_1, M_2, M_3 - 各成分の質量分率；

$D_1(t), D_2(t), D_3(t)$ - 温度 t °C における各成分の密度。

この方程式にはスラグ成分間の相互作用に対する補正が、 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ の系では加算の線法則からの著しい偏差が見られるため入れられていない。

個別的なケースとして、 $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ の溶湯では次の通りである：

$$d_1 = 2.53 - 5.3 \cdot 10^{-4} (t = 1450^\circ\text{C})$$

$$d_2 = 2.68 - 6.0 \cdot 10^{-4} (t = 1450^\circ\text{C})$$

$$d_3 = 2.69 - 3.6 \cdot 10^{-4} (t = 1500^\circ\text{C})$$

$$d_4 = 2.71 - 2.4 \cdot 10^{-4} (t = 1500^\circ\text{C})$$

フッ化カルシウムを石灰またはアルミナに替えるか、あるいはこれらと一緒に替えればスラグの密度は大きくなる。

3. 2 粘 度

温度による粘度変化の性格によって“長い”スラグと“短い”スラグが分けられる。“長い”スラグは低粘度で温度上昇でのその変化が小さいことを特徴とし、“短い”スラグは一温度の僅かな変化でも粘度の著しい変化を特徴とする。

粘度と温度との関係は次式で表される：

$$\eta = \frac{a}{b T}$$

ここで、 η - 粘度 (P)； a & b - 経験係数； T - 温度 (K)。

塩基性スラグの粘度を低めるのは次のような成分である：Al₂O₃、P₂O₅、Fe₂O₃、特にCaF₂、またSiO₂、FeO。

酸性スラグの粘度は、塩基性酸化物 (FeO, MnO, CaO, MgO) のいずれかの濃度の増加およびアルミナ含有量の増加で、低下する。

CaF₂をベースとするスラグは仮に次の3つのグループに分けられる：

- 温度1500—1700°Cにおいて流動性で、粘度0.2P以下のもの；
- 流動性で、粘度1P以下のもの；
- 比較的低流動性で、粘度2-3Pのもの。

CaF₂にCa, Mg, Alの酸化物を加えると、スラグの流動性が低下し、したがって、それ相応に粘度を高める。

CaF₂に、溶湯の結晶点を低める成分を加えると、スラグの粘度の低下を招く。

CaF₂との混合物中のアルミナの含有量を増加させると、溶湯中の陰イオン錯体 Al₃O₇⁵⁻、AlO₃³⁻、Al₂O⁻の濃度によって決まるスラグの粘度が高まり、結晶開始温度を上昇させる。シリカ含有量の増加も、大きい陰イオン錯体SiO₄⁴⁻の形成によって、同様な作用を起こす。

3. 3 導 電 率

大多数のスラグにとって導電率 σ と温度との関係は次の方程式で記述される：

$$\sigma = A \cdot e^{-\frac{E_x}{KT}}$$

ここで、A および K 一定数； E_x イオン移動活性エネルギー。

塩溶湯の導電率は温度の上昇と共に高まる。

冶金スラグ（融剤）のうち最高の導電率を持っているのは、ANF-1Pマークのスラグ（ CaF_2 ）である。

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系をベースとするスラグの導電率は最低である。

CaF_2 と CaO 、 Al_2O_3 、また MgO との混合物の導電率は中間の位置をしめている。

1500—1900°Cの温度で鋼の電気スラグ精錬（ESHP）に用いられるスラグの導電率は、普通、 $1-6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ である。

CaF_2 の高い導電率は陰イオン F^- が極めて移動性であることによるものである。

CaF_2 へのアルミナおよびシリカの添加は陰イオン錯体 AlO^- 、 $\text{Al}_3\text{O}_7^{5-}$ 、 SiO_4^{4-} の形成をもたらすが、その流動性はきわめて小さく、そのためスラグの導電率は著しく低下する。

ZrO_2 の添加もまた石灰アルミナ合成スラグの導電率を低める。

1600°Cにおける5%の SiO_2 および5%の ZrO_2 の添加はこれらのスラグの導電率を、それぞれ0.82から0.57および $0.71 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ に低くする。

3. 4 表 面 張 力

融剤は燃料要素成分の金属溶湯中に含まれる非金属介在物に対する高い付着性を有するものでなければならない。

フッ化物融剤（スラグ）は、コランダム、石英ガラス、二酸化ジルコニウムタイプの介在物に（酸化物融剤よりも）よく付着する。

スラグによる非金属介在物の最もよい吸着は、スラグ—固体介在物境界における表面張力が最小で、湿润接触角 $<90^\circ$ のときに見られ、その後零に近づく。しかし、 CaF_2 -90%

とCaO-10% とから成るスラグは非金属介在物(Al₂O₃, SiO₂) を徐々に溶解する。

エレクトロスラグ精錬 (ESHP) プロセスでの鋼の精錬にとって最適と見なされるのは、CaO-50%, Al₂O₃-50%を含むスラグである。スラグと熔融金属の間には十分に大きい表面張力がなければならない、というのは、それがスラグ皮膜の良い分離を促し、金属へのスラグの紛れ込みを防止するからである。スラグの表面張力とその化学組成との関係を表3に示した。

CaO およびAl₂O₃ を多く含むスラグが最大の表面張力を有している。

表3 表面張力とスラグ化学組成との関係

スラグNo.	化学組成 (%)				δ, J/m ²
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	CaF ₂	
1	-	50	50	-	0.670
2	25	55	20	-	0.600
3	40	40	20	-	0.470
4	-	-	30	70	0.330

冶金スラグ中のCaF₂の含有量が増えると表面張力は530erg/cm²から310erg/cm²に低下する。これは、カルシウムの陽イオンとフッ素の陰イオンとの結合エネルギーが水素の陰イオンとの結合エネルギーより小さいことによるものである。

スラグの表面張力は温度と直線的な関係がある。例えば、次の組成のスラグは、

- 1 - CaF₂-87, CaO-2, Al₂O₃-2;
- 2 - CaF₂-60, CaO-11, Al₂O₃-25;
- 3 - CaF₂-20, CaO-32, Al₂O₃-33, MgO-11;
- 4 - CaF₂-20, CaO-28, Al₂O₃-40, MgO-7;

次の関係をもっている：

$$\delta_1 = 282 - 0.08 (t - 1450)$$

$$\delta_2 = 270 - 0.06 (t - 1450)$$

$$\delta_3 = 347 - 0.024 (t - 1500)$$

$$\delta_4 = 363 - 0.036 (t - 1500)$$

$$\delta_{CaF_2} = 286 - 0.12 (t - 1450)$$

3. 5 金属からスラグへの非金属介在物の抽出

金属および合金が塩融剤と共に融解される場合、金属—塩溶湯—固相系における表皮効果が大きな役割をする。融解金属からの非金属粒子の除去は、主として、塩溶湯—金属の境界での塩溶湯によるそれらの吸着によって起きる。この吸着プロセスは、 $\delta_{S, M} > (\delta_{S, SF} + \delta_{M, SF})$ の不等式が守られる場合に可能である。自由エネルギーの減少は次の式で表される：

$$-\Delta F = [\delta_{S, M} - (\delta_{S, SF} + \delta_{M, SF})] \Delta \omega,$$

ここで、 $\delta_{S, M}$ 、 $\delta_{S, SF}$ および $\delta_{M, SF}$ —それぞれ固体—金属、固体—塩溶湯および金属—塩溶湯の境界における表面張力；

$\Delta \omega$ —表面の増加。

この方程式から、塩溶湯による非金属粒子の良好な吸着は次の条件が守られる場合に可能であると云える：

- a) 固体非金属粒子は金属で良く濡れていない ($\Theta > 90^\circ$) こと、これは固体粒子—金属境界の相間における表面張力 ($\delta_{S, M}$) を高める；
- b) 固体非金属粒子は塩溶湯に良く濡れること、即ち接触角 Θ が 90° より小さいこと、これは固体粒子—塩溶湯の境界の相間における表面張力 ($\delta_{S, SF}$) が低いことを示す。 $(\delta_{M, SF})$ の値は低くしなければならないが、ただそれは一定の限界までで、それ以下では、塩および金属の付着、塩による金属の汚染がおこる。金属からの非金属介在物除去の完全さは、金属浄化の可能な諸段階の各々の具体的条件（介在物の大形化、それらの浮上、スラグによる吸収）およびこれらのうちのいずれかによって限定される。

金属（例えば鋼）の融剤（スラグ）による処理の際には、金属に多拡散浮遊物が乳化し、また狭い範囲であるが、粒子（酸化物の）の大形化で金属分離層の破壊あるいは接触した粒子の相互浸透がありうる。接触また結合にいたる単分散粒子の衝突の頻度は、金属の δ （表面張力）の増加及び金属—スラグの相間における表面張力の減少とともに低下する。

鋼の粘度はその中に含まれている酸化介在物よりも $1/4$ 程度と小さいので、粒子の結合には金属の明らかな抵抗はともなわない。酸化物粒子の相間における表面張力値およびそれらの相互浸透の速度は粘度値の相違によって決まる。

表 4 に、酸化物スラグおよび酸化—フッ化物スラグを例に、鋼中における粒子結合の特性についてのデータを引用した。

表4 鋼中のスラグ粒子結合の特性

スラグの組成	粒子の 大きさ (mm)	相間の 表面張力 ($\mu\text{J}/\text{m}^2$)	粘 度 (cp)	粒子の完全 結合時間 (sec)	結合速度 (cm/sec)
CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ - MgO	0.01	1000	10	10 ⁻⁴	150
	0.01	900	100	10 ⁻³	14
	0.01	900	1000	10 ⁻²	1.4
CaO-Al ₂ O ₃ -CaF ₂	.5-1.0	1200	1.0	6-10 ⁻³	1800

液状の鋼中では常に対流が見られ、その速度は数cm/secに達しうる。したがって、介在物の移動速度は、主に、粒子の“ストークス”浮上の速度を大きく超える金属流の強さで決まる。介在物の大きさ及び密度の相異はまた浮上速度に僅かしか影響しない。電気抵抗炉での精錬の場合、鋼はケイ酸塩介在物からはアルミナ介在物よりも完全に浄化される。金属が強く攪拌されると（誘導電気炉）、逆に、アルミナ介在物が、ケイ酸塩またはスピネル介在物よりも速く除去される。この相異は、その金属への付着がより少ないためスラグのアルミナ介在物吸収がより速いことによる、したがって、鋼に逆に引き入れられる粒子は少なくなる。

金属の分離層が押し出されているスラグとの境界にでると、粘度の低い粒子は速やかにスラグに溶解され、逆に鋼に引き入れられる確率は小さくなる。スラグの粘度が低下し、スラグと金属への介在物付着の差が増大するにつれて、金属浄化の効果が大きくなる。

非金属介在物からもっとも良く開放された金属を得るためには、生成物中の酸素イオンの化学ポテンシャルを金属中の酸素イオンのポテンシャルと等しくするような脱酸剤を入れることが必要である。その場合には、粒子の凝集と浮上のプロセスが進行するであろう。

ISHPO-XT（燃料要素被覆管のコールドクルーシブル誘導スラグ精錬）の場合、非金属介在物の除去は液状金属の皮膜中で起きるはずなので、最小可能速度でプロセスを行うことが勧められる。金属精錬の効果は、スラグ中のFeO, MnO, SiO₂およびその他の低還元性の酸化物の含有量の高まりにつれて低下する。

スラグの精錬能力を高めるためには、スラグ浴の脱酸（フェロシリコン、アルミニウム）が行われる。次のスラグを比較すると：

1) CaF₂ + SiO₂ 10-15%; 2) CaF₂ + CaO 30-40% ; 鋼のより良い精錬は塩基性スラグ 2) で実現されている。

4. 燃料要素被覆管のコールドクルーシブル誘導スラグ精錬 (ISHPO-XT) プロセスの融剤として有望な塩系の物理-化学的性質

一般的に金属の精錬プロセスに利用される塩融剤に対して次の一連の要求がなされる：

- 精錬温度が十分に低いこと；
- 使用温度において流動性が高く、揮発性が低いこと；
- 親金属との相互作用が無いこと；
- 低価格で、不足品でないこと；
- 水和の傾向が無いこと；
- 機械的強度が小さいこと（容易に破碎される）その他。

手持ちの文献データの分析で、高レベル放射性金属廃棄物の誘導スラグ精錬にとって有望な塩系組成の研究開発には次の3つの方向が見られる：

- フッ化物系；
- フッ化-酸化物系；
- 酸化物系。

以下に、金属精錬のさい融剤（スラグ）として利用されるフッ化物およびフッ化-酸化物系の物理-化学的性質についてのデータを引用する。

4. 1 フッ化物系

フッ化物系のうちで最も多く使用されているのは、イオン構造、面心立方格子を有するフッ化カルシウムである。その融解温度は1418℃である。CaF₂の溶湯の粘度は温度上昇につれて、次の関係に応じて低下する：

$$\eta = 2.566 - 1.13 \cdot 10^{-3} T \quad (1850-2000K)$$

CaF₂溶湯の密度および表面張力は、図1および2に図示された関係によると、温度上昇につれて低下する。

論文にはCaF₂溶湯の密度と温度との次の関係式が引用されている：

$$d = 3.179 - 3.91 \cdot 10^{-4} T$$

そこには、CaF₂溶湯の表面張力の幾つかの値が引用されているが：温度1470-1550℃の範囲で0.28N・m⁻¹で、温度1400℃で0.4N・m⁻¹である。溶湯の導電率は温度の上昇につれて高くなる。色々な筆者から得られた具体的な値は大きく異なっている。最も信頼性の

あるのは、温度1600°Cのとき $6\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ の値と考えるべきである。

フッ化物系からその後の分析に次の系が選ばれた：CaF₂-BaF₂， CaF₂-MgF₂およびBaF₂-MgF₂。

単独フッ化物の物理-化学的性質を表5に引用した。

表5 フッ化物の物理-化学的性質

フッ化物	分子量	T _{melt} (°C)	イオン半径 (nm)	溶湯密度 (g/cm ³)	溶湯粘度 (Ns/m ⁻²)	表面張力 (N/m ⁻¹)	比導電性 ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	結晶密度
MgF ₂	62.30	1263	0.074	2.37 (1650°C))	***)			3.13
CaF ₂	78.08	1418	0.104	2.4 (1700°C) 2.6 (1600°C) 2.53 (1620°C)	0.1 (1600°C)	0.2 (1600°C) 0.4 (1400°C) 0.28 (1470- 1550°C)	6.0	3.18
BaF ₂	175.34	1280	0.138	4.127 (1650°C) **)				4.83

注：*) $d = 3.235 - 5.24 \cdot 10^{-4} T$

***) $d = 5.775 - 9.99 \cdot 10^{-4} T$

****) $\eta = 2.52 - 1.3 \cdot 10^{-3} T$ (1650-1850)

表面張力 ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)

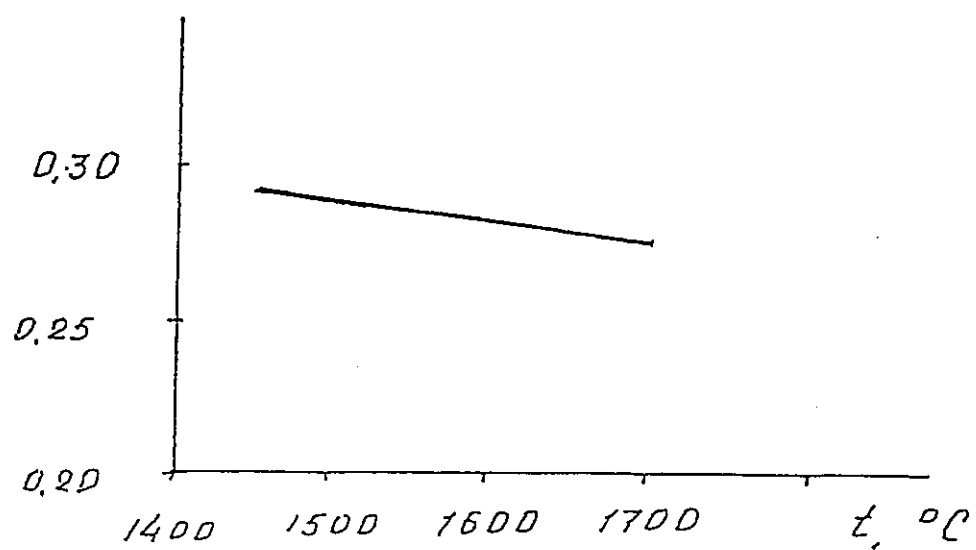


図1 温度に依存するCaF₂の表面張力の変化

密度 (g/cm^3)

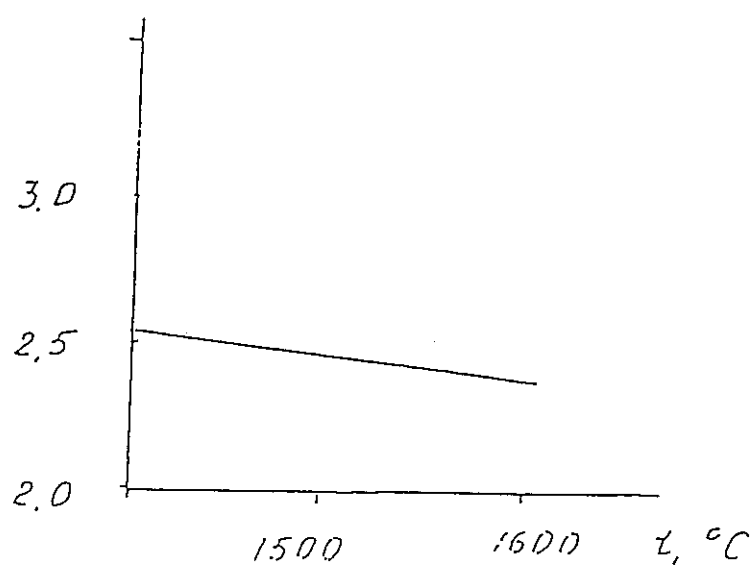


図2 温度に依存するCaF₂の溶湯密度の変化

BaF₂-CaF₂ 系は、少なくとも、1022°C、CaF₂-50%等価で連続一連の固溶体を形成する(図3 a)。

他のデータによると、この系は、少なくとも、1277°C、BaF₂-50wt.% で一連の固溶体を形成する。

980 °C、CaF₂-55.6wt.% での共晶を有する共晶型のMgF₂-CaF₂ 系(図3 b)。文献には、MgF₂の融解温度-1248°C、CaF₂の融解温度-1403°C、MgF₂の含有量52wt.%のときの共晶を有する状態図が引用されている。

この文献にはまたBaF₂-MgF₂ 系の可融性の図が幾つか引用されている：

a) BaF₂-1353 °C, MgF₂-1248 °C, MgF₂が(30-50)wt.% で912 °Cのときの共晶。

MgF₂-(15-35)wt.%の領域では冷却曲線に結晶開始温度が印されていない、即ちガラスが形成されている(図3 c)；

b) おおよそBaF₂・MgF₂組成の中間化合物が形成され、この化合物がBaF₂-72wt.% で890 °CのときとBaF₂-57wt.% で930 °Cのときの2つの共晶を形成している。

BaF₂-(70-80)% を含む混合物はガラスへ凝固し、BaF₂-(60-70)% を含むときは890 °Cで完全に結晶している；

c) 共晶：912 °C, MgF₂-17wt.%。

文献には、中間化合物BaF₂・2MgF₂が形成される系の2つのバリエーションが引用されている。1つのバリエーションでは、この化合物は942 °C, MgF₂-53.5 mol.% で融解して包晶を形成し、他のバリエーションでは、MgF₂-16.5wt.%、885 °Cで共晶を形成している。

2つのバリエーションでの共晶の座標値は、それぞれ915 °C-34.5wt.% MgF₂および912 °C-40 mol.% MgF₂である。

AlF₃は高い蒸気圧を特徴としているが、Ca, MgおよびBaのフッ化物を伴うAlF₃の状態図は、形成される化合物の融解温度が低いので、興味がある。

アルミニウムのフッ化物は1280°Cの昇華温度、3.07g/cm³の密度を有する。

AlF₃-CaF₂ 系では、AlF₃-37.5wt.% での共晶と828 °Cの融解温度を有する化合物CaAlF₅が形成される。この化合物はAlF₃-45wt.%、温度881 °Cで融解して包晶を形成する。

AlF₃-MgF₂ 系は、AlF₃-42.5mol.%と温度1000°Cでの共晶座標値を有する共晶型である。

AlF₃-BaF₂ 系では、異成分融解する次の化合物が形成される：

PNC PN8510 96-001

BaAl_2F_8 ($t_{\text{melt}} = 855 \pm 12^\circ\text{C}$), BaAlF_5 ($t_{\text{melt}} = 895 \pm 8^\circ\text{C}$), $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$
($t_{\text{melt}} = 970 \pm 10^\circ\text{C}$), $\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{F}_6$ ($t_{\text{melt}} = 905 \pm 10^\circ\text{C}$), $\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{F}_{24}$ ($t_{\text{melt}} =$
 $900 \pm 10^\circ\text{C}$) .

フッ化物系の可融性線図：a) BaF₂-CaF₂; b) MgF₂-CaF₂; c) BaF₂-MgF₂

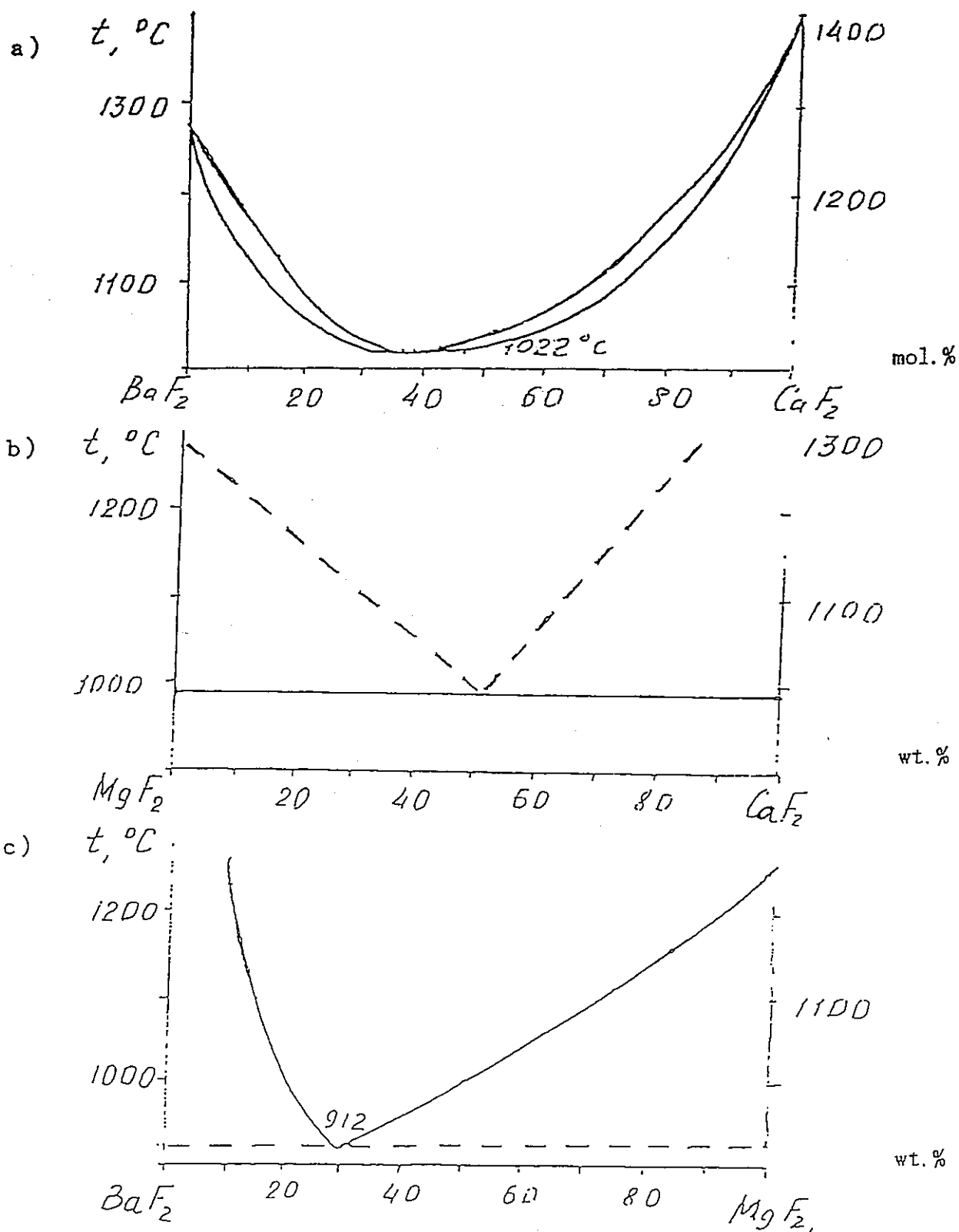


図 3

この系における2つの共晶の融解温度は910 °Cと946 °Cである。

ジルコニウムおよびステンレス鋼の融解温度は高いので、酸化物の無いこれらの可融性系の適用には疑念がある。

4. 2 酸化-フッ化物系

この塩系は、高レベル放射性金属廃棄物精錬の際、燃料要素被覆管の酸化生成物と、1つの場合（ジルコニウムの精錬）にはZrO₂と、他の場合（ステンレス鋼）には FeO, NiO, Cr₂O₃ と相互作用する。これらの酸化物、また酸化カルシウム、二酸化ケイ素の物理-化学的性質を表6に示した。

表6 酸化物の物理-化学的性質

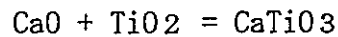
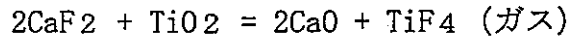
酸化物	分子量	T _{melt} (°C)	イオン半径 (nm)	溶湯粘度 (Ns·m ⁻²)	比導電性 (Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹)	結晶密度 (g/cm ³)
ZrO ₂	123.22	2700	0.082		1.7 (1673°C)	5.68
FeO	71.85	1360	0.080		(11.6-11.7)·10 ² (1573°C)	5.7
CaO	56.08	2580	0.104		8.85 10 ⁻³ (1473°C)	3.4
SiO ₂	60.08	1610	0.039	5.63 10 ⁹ (1673°C)	10 ⁻⁵ (1273°C)	2.6 (石英)
NiO	74.70	1955	0.074			7.45
Cr ₂ O ₃	151.99	2335	0.064			5.21

図5aおよび5dから明らかなように、CaF₂-ZrO₂系では、ZrO₂の含有量が大きくなっても導電率および表面張力が僅かしか変化しない。溶湯の密度は著しく変化する（図5c）、これは成分の密度が1.5倍以上も相異なるからである。

CaF₂-ZrO₂系溶湯の粘度は、ZrO₂の含有量の増加につれて高くなるが、これは酸化-フッ化物錯体の形成によるものである。

CaF₂-ZrO₂系の状態図は見つけれなかった。幾分か類似のものとして、CaF₂-TiO₂

系の状態図がある。これは共晶型の線図で、共晶は融点1380°Cで、TiO₂-30wt.%の組成を有する(図4b)。次の反応が起きる恐れがあるので、この図は信憑性に欠けるものである：



CaF₂-CaO-Cr₂O₃系では、8%のCr₂O₃を入れると、1700°Cでの溶湯の密度が2.43g/cm³から2.52g/cm³に高まる。このとき、表面張力は250N・m⁻¹から278N・m⁻¹へ大きくなる。1500°CにおけるCaF₂へのCr₂O₃の溶解性は0.08%である。Cr₂O₃の追加(3wt.%まで)は液相線温度の上昇をもたらす。密度、表面張力は、CaF₂溶湯中のCr₂O₃の含有量が増えるにつれて大きくなる。

CaF₂-NiOの状態図は見当たらなかったが、十分な信憑性をもって、その図はCaF₂-FeOの図(図4a)と同一なものと云える。何故なら、NiOがより高い融点を持っているとはいえ、NiOとFeOの物理-化学的性質は近似しているからである。粘度および表面張力の値も近似しているはずである。

共晶の融点1360°C、CaOの含有量-16wt.%の共晶型のCaF₂-CaO系の可融性の図(図4c)。CaF₂溶湯へのCaOの追加は比導電性にあまり影響せず、僅かに低下させ(図5b)、粘度も僅か高めるが、液相線温度のある程度の低下は逆の効果をもたらさう。またCaF₂-CaO系では、CaOの含有量が増えると、密度(図5d)および表面張力(図5f)が大きくなる。

高レベル放射性金属廃棄物の精錬の際、形成されるスラグ系には、両性酸化物と見なさうるZrO₂が現れるので、他の両性酸化物Al₂O₃を入れるのは適当でないといえる。勿論これには理論的および実際の確証が必要であるが。

スラグ取扱いの可能な方法の一つとして、スラグの今後の廃棄処分(埋没)にとって好ましいガラス状への変換があるので、SiO₂を初めからスラグに入れるのが適当である、これがまたZrO₂を追加結合するはずである。

CaF₂-SiO₂系は、二元系として、孤立格子内においてのみ検討される*)。

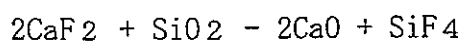
この場合、CaF₂-SiO₂系は、図4dに示したようになる。

この系の粘度は、SiO₂の含有量が増えるにつれて高くなる(図6a)。

実験データによると、CaF₂-SiO₂溶湯の導電率は、SiO₂の含有量15%のときに高くなる。この結果は、陰イオンがケイ素とともに、カルシウムとフッ素のイオンの移動度を制限することが期待されていたので、意外であった。

CaF₂-SiO₂ 系における表面張力は、SiO₂含有量の増加のとき、低下の方へ僅かに変化する（図6b）。

*) 普通、孤立していない格子では次の反応がある：



CaO + SiO₂ - CaSiO₃、こうして、系には第3、第4の成分（CaO & CaSiO₃）が増える。

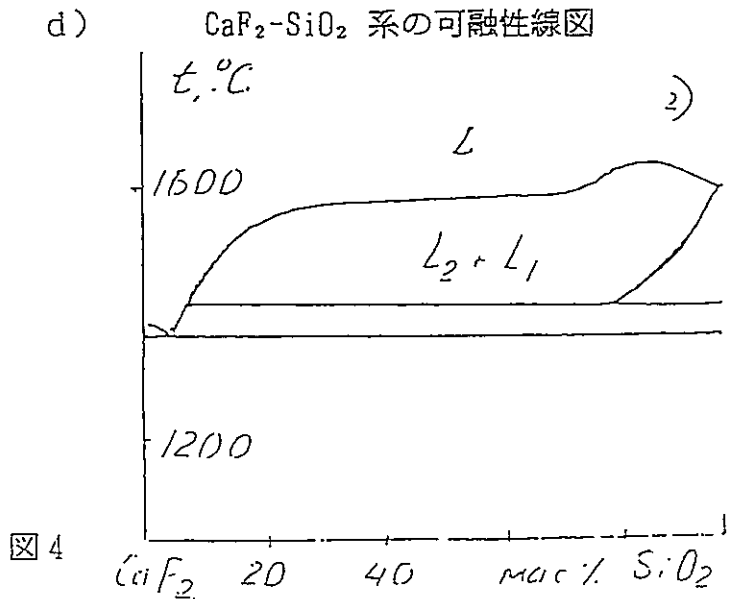
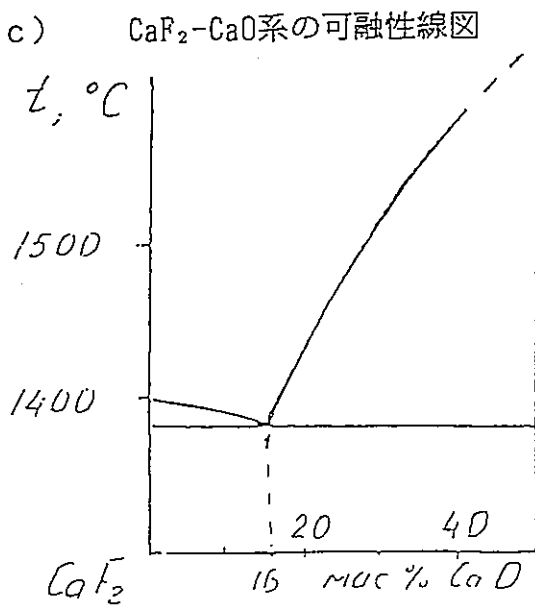
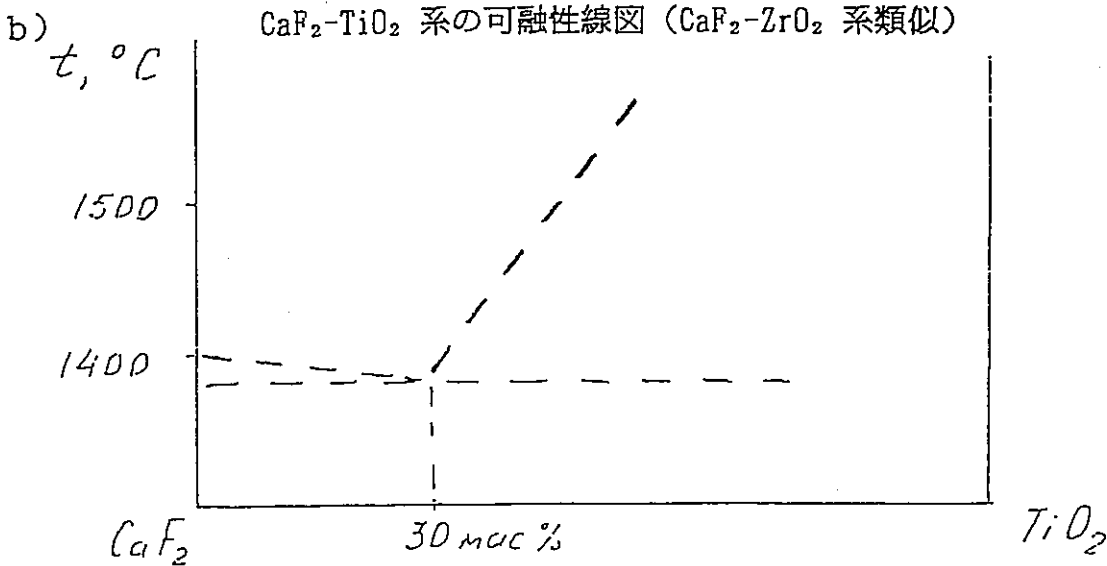
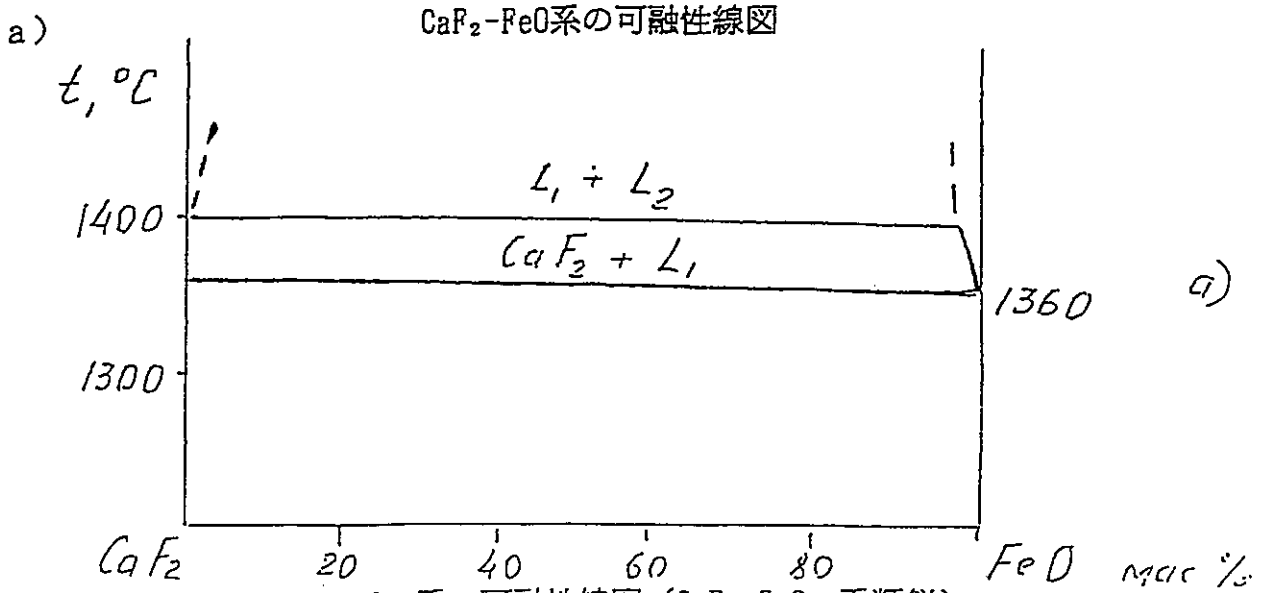


図 4

添加剤の含有量に依存するCaF₂ベース溶湯の物理-化学的性質の変化

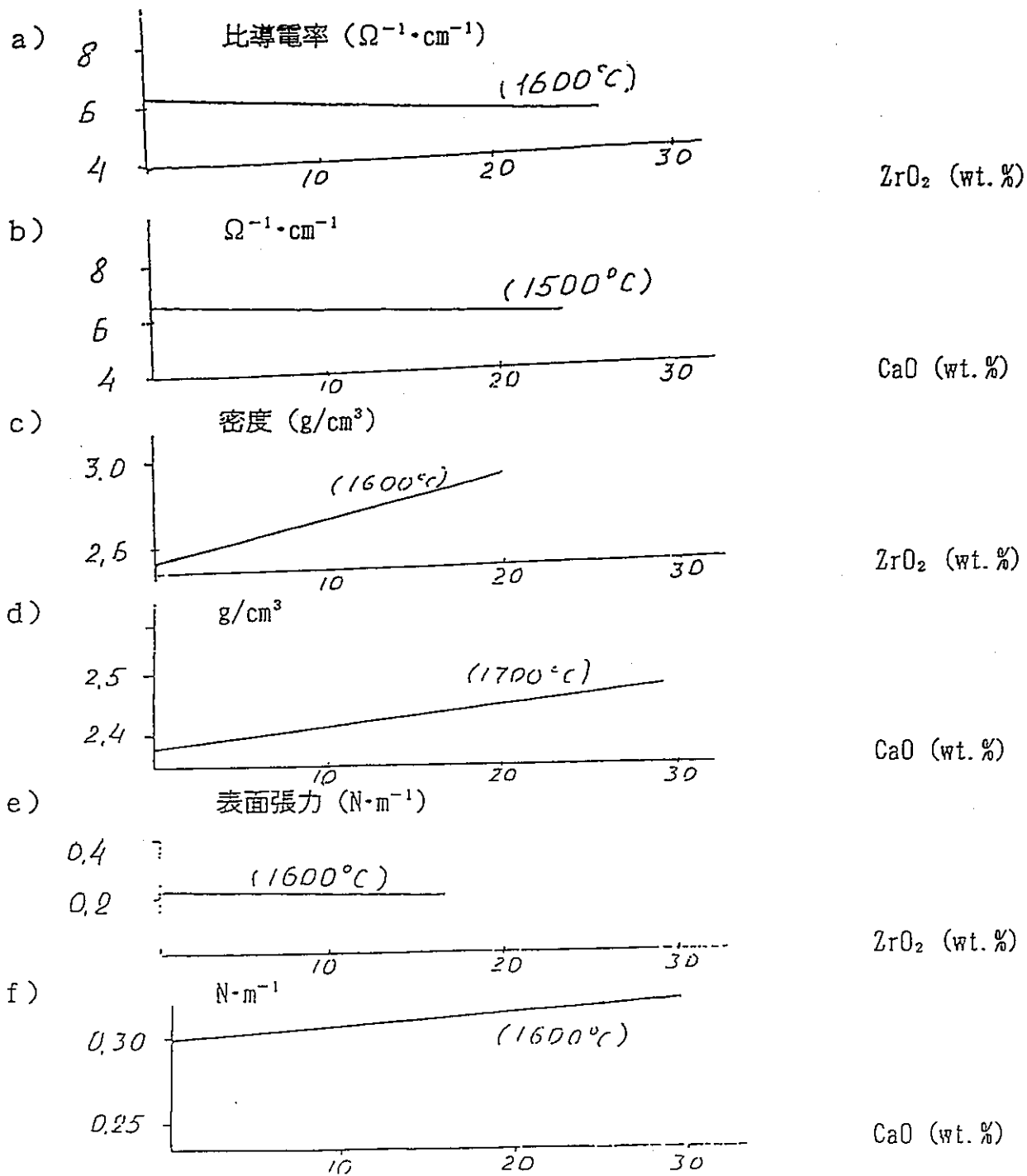


図 5

実際に、この系を孤立していない格子で検討したものとして、 $\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2$ の三元系がある (図7)。

三元系では、次の化合物 $2\text{CaO}\cdot\text{CaF}_2\cdot 2\text{SiO}_2$, $(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)_2\cdot\text{CaF}_2$, $(3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)_3\cdot\text{CaF}_2$ および2つの三元共晶が形成される。

共 晶	CaO	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	CaF_2	$T_{\text{melt}} (\text{°C})$
E 1	10	46	44	1104
E 2	31	33.5	33.5	1106

この三元系の溶湯の粘度は、CaO によっては僅かに、 SiO_2 によっては大幅に高くなる。表面張力もCaO- SiO_2 によって僅かに大きくなる。

酸化-フッ化物系、特に、フッ化-リン酸塩ガラスは、高レベル放射性廃棄物ガラス固化のマトリックス成分の1つと見なされている。多価なものを初め、多くの金属酸化物を、その安定性を保ちながら、溶解するこれらガラスの能力は、一方では、溶解された状態におけるそれらの構造のポリマー的特性から、大多数の金属酸化物の素晴らしい溶剤であるポリリン酸塩錯体中にナトリウムが存在している (メタリン酸ナトリウム) ことによるものであり、他方では、 PO_4 の四面体で生じた空格子がフッ化物イオンで満たされ、これが新たに形成される系の構造を稠密な格子配列のものにすることによる。論文の筆者たちは、 $\text{Na}_2\text{O-AlF}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系を例にして、フッ化物イオンの増加がフッ化-リン酸塩ガラス存在の領域を、純リン酸塩ガラスのに較べて、広げることが示している。アルミニウムの含有量の増加もまた可能である。このようなガラスの化学安定性は $10^{-5}\text{-}10^{-6}\text{g/cm}^2\cdot\text{day}$ に達する。

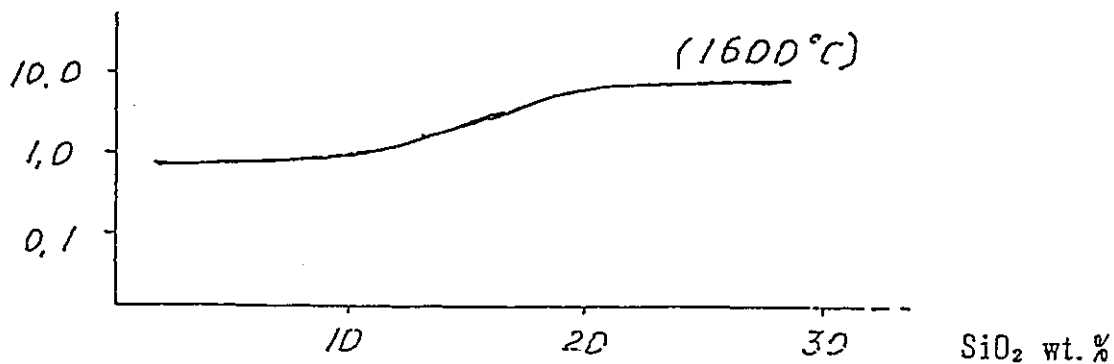
フッ化-リン酸塩ガラスはアルカリ金属のフッ化物でも、アルカリ土類金属のフッ化物でも含有することが出来る。 $\text{Na}_2\text{O-MgF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ を例にして、 MgF_2 の含有量が、ガラスの高い化学安定性を保って、35wt.%に達し得ることが示されている。

図8にフッ化-リン酸塩ガラスからのSr-90, Cs-137, Ru-106 およびCe-144の浸出速度の変化曲線を示した。

フッ化-リン酸塩系を融剤として利用する高レベル放射性金属化合物の精錬を行うとき、この系は、燃料要素被覆管の酸化生成物 (ジルコニウムの精錬の場合- ZrO_2 、ステンレス鋼精錬の場合- FeO , NiO , Cr_2O_3) との相互作用に入るはずである。フッ化-リン酸塩系が、セシウムをしっかりと固定する傾向のある $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 型の化合物を形成すること

によってセシウムをよりしっかりと結合するものと推測される。

a) SiO₂の含有量に依存するCaF₂-SiO₂ 溶湯粘度の変化
 粘度 (10⁻¹Ns/m⁻²)



b) SiO₂の含有量に依存するCaF₂-SiO₂ 溶湯表面張力の変化
 表面張力 (N/m⁻¹)

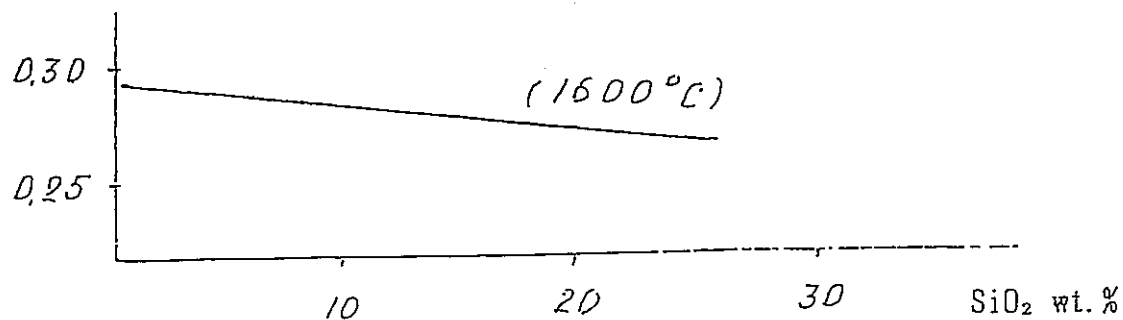


図6

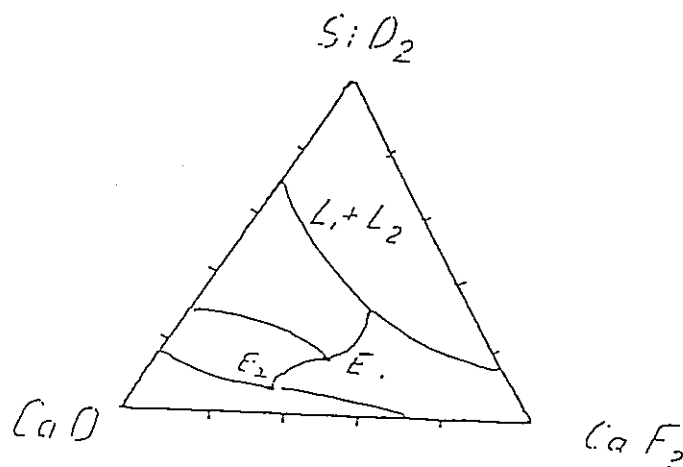


図7 CaF₂-CaO-SiO₂ 三元系

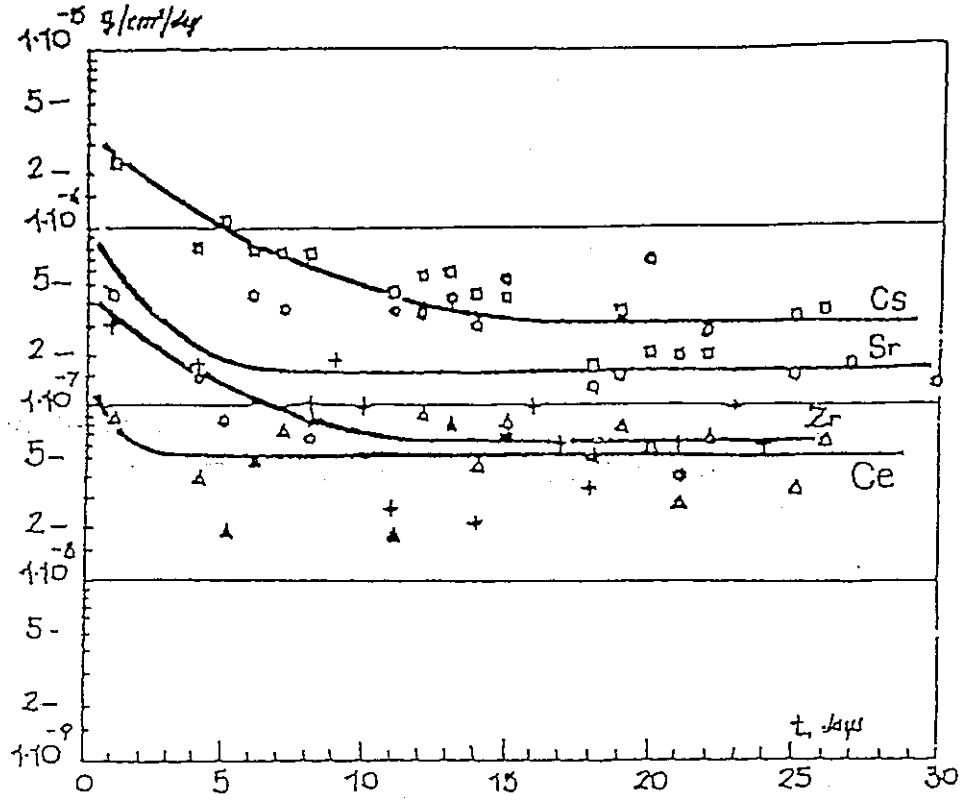


図8 フッ化リン酸塩ガラスからの放射性核種の浸出速度

5. コールドクルーシブル誘導精錬法による融剤－塩混合物合成技術

誘導精錬装置での高レベル放射性金属廃棄物の精錬は、ほとんど常に、各成分が十分に高い融点を持つ多成分塩系である融剤の層下で行われる。燃料要素被覆管のコールドクルーシブル誘導精錬 (ISHPO-XT) プロセスにおいては、使用周波数2-10kHz における誘導電磁場は塩融剤中ではなく、金属中でのみ熱を発生できるので、融剤の融解は溶融された金属からの加熱によってのみ行われる。

ISHPO-XTプロセスの最適化のためには、所与の組成と要求される物理－化学的性質（粘度、密度、表面張力、融解温度）を有する既製の融剤を利用するのが適切である。

このような融剤の合成を、我々の考えでは、コールドクルーシブル誘導融解法で数100kHzの使用周波数で行うことが出来る。この方法は次の一連の長所を持っている：

- － 加工材料の組成および融解温度に制限が無い；
- － 溶湯の対流運動の強さが大きく、これが融解プロセスの単位生産性を高め、組成の均一な最終生成物を得る可能性を与えている；
- － るつぼの冷却される壁に、溶湯の侵食作用からるつぼ材料を防止し、異質不純物による溶湯自体の汚染をさせないライニングスラグがある；
- － 連続でも、周期的にでもプロセスを行うことが出来る。

コールドクルーシブルでの誘導精錬 (IPXT) 装置での融解プロセスは、材料厚さに浸透し、そのエネルギーを与えて、その中で減衰する性能に基づいている。

高レベル放射性金属廃棄物精錬用の融剤は酸化物と塩類の混合物で、常温では誘電体で、交番電磁界に対して透明であり、その中では加熱されない。これらの材料中で磁場のエネルギーが放出されるためには、非常に高い周波数 (10^7 MHz台) を利用することが必要である。この場合には、このような周波数で大電力の発生と伝達の困難が生じる。したがって、実際の誘導加熱では10MHz を超えない周波数が利用されている。

酸化－塩混合物を予め加熱すると、その抵抗率が低下する。融解温度に近いか、あるいはそれ以上の十分に高い温度では、抵抗率は 10^{-2} - $10^3 \Omega \cdot m$ の値を取ることが出来、材料の加熱と合成に 10^5 - 10^7 Hz 範囲の周波数を利用することが出来る。

予熱（始動加熱）は挿入物の熱物理学的状態を変え、それはより導電性のものになる。

酸化物－塩系の始動加熱は、コールドクルーシブル誘導精錬 (IPXT) の使用周波数で導電性の何らかの物質からの熱伝導で行うことが出来る。

挿入物中に置かれた導電体が加熱されて、周囲の物質に熱を伝え、その物質が融解温度

まで加熱され、溶湯浴を形成する。溶湯形成後始動体はIPXTから除去される。

高レベル放射性金属廃棄物精錬プロセスに融剤として利用される酸化－塩系合成用の始動材料としては、電磁場で速やかに加熱され、その際に大きい熱エネルギーを持つプレ成形の炭化ケイ素の利用が最も適切である。

コールドクルーシブル誘導精錬プロセスの記述

コールドクルーシブルに、前もって入念に攪拌され組成の平均化された酸化－塩挿入物を入れる。るつぼ軸沿いに始動物質－プレス成形された炭化ケイ素の棒を入れる。

その後、棒に最大電力を与える高周波発電機から棒の加熱が行われる。

棒加熱のプロセスで、その周囲に溶湯浴が形成され、融剤融解のプロセスが自発的に進行する。挿入物が完全に融解し、るつぼ中に溶湯浴が形成された後、湯出しが行われ、粒状の最終生成物が得られる。

6. 廃棄処分に向けられるスラグに対する要求

放射性廃棄物再処理の最終目的は、放射性核種が許容レベルまで崩壊するまでの期間それらを環境から隔離し得る安全な廃棄処分（埋没）をすることである。廃棄処分（埋没）の選択と廃棄処分される廃棄物に対する要求はその特性と関係がある。現在ロシアでは、放射性廃棄物は3つのクラスに分けられており、その唯一の基準として放射能の強さ（低レベル廃棄物（LLW）、中レベル廃棄物（MLW）および高レベル廃棄物（HLW）－それぞれ 10^{-5}Ci/l （リットル）以下、 1Ci/l 以下及び 1.0Ci/l 超過）がとられている。

大多数の外国では、分類が硬化した固体放射性廃棄物に関するもので、主に、その廃棄処分の長期（将来）リスクに関連している。この際、放射性廃棄物の放射能レベルだけでなく、廃棄物中にある放射性核種の放射毒性および寿命の長さが考慮されている。

IAEA勧告の分類およびアメリカで採択されている基準では、これらのファクターが最も完全に考慮されている。ロシアでも同様な分類が準備されている。廃棄処分方法に関するこれらの文書によると、廃棄物は次の2つの主なグループに分けられる：深い地層にのみ廃棄処分（埋没）されうる廃棄物（硬化した高レベル廃棄物および α -放射能を含む廃棄物）；および地表近くに廃棄処分（埋没）されうる廃棄物（ロシアで現行の分類による中レベルおよび低レベル廃棄物）。この場合、地表付近の処分場に埋没される廃棄物には次

の3つの量的基準がある：

- 廃棄物中の放射性核種の濃度の限界；
- この処分場に処分されうる放射性核種の総量の限界；
- 廃棄物の形態（マトリックス）およびパッキングに対する規格の遵守。

放射性廃棄物処分（埋没）の条件を決める主要な核種は、Sr-90、Cs-137および α -放射性核種である。この場合、それを超えると深い地層に処分（埋没）しなければならない放射能の限界は、上記の核種については次の大きさである：Sr-90 およびCs-137ではそれぞれ $>7000\text{Ci}/\text{m}^3$ および $>4600\text{Ci}/\text{m}^3$ ； α -放射性の超ウラン元素核種では $>10^{-6}\text{Ci}/\text{g}$ 、Pu-241では $3.5 \cdot 10^{-6}\text{Ci}/\text{g}$ 、Cm-242では $2 \cdot 10^{-5}\text{Ci}/\text{g}$ である。

高レベル放射性金属廃棄物精錬のときに形成されるスラグの取扱い方の問題を決める際には、その放射能の強さに基づくべきである。

文献データによると、精錬される金属廃棄物の比放射能は $3\text{Ci}/\text{kg}$ になりうる。高レベル放射性金属廃棄物精錬の際、放射性核種による金属の主な汚染の98% までを含む燃料要素被覆管から酸化皮膜の10wt.%がスラグへ転移するとを考えると、廃棄処分の向けられるスラグの比放射能の強さは数 $10\text{Ci}/\text{kg}$ 台の大きさになりうる、これは、疑いなく、このスラグが高い比放射能の廃棄物の部類に加えられるものである。このような放射能に対応する主な放射性核種はSr(Y)-90, CS-137, 希土類元素 (Ce-144, Pm-151その他) および α -放射体である。これに関連して、形成されるスラグに対して、燃料要素再処理から出る硬化高レベル廃棄物に対すると同じ要求がなされなければならない。この場合、廃棄物は、その取扱い、運搬、貯蔵、廃棄処分に最も便利な形態にし、廃棄処分される材料の質は、人工バリアや天然バリアが壊れた場合、放射性核種の環境への流出が限界許容濃度を超えないことを保証するものでなければならない。

ロシアおよび国外で作られた、廃棄処分される高レベル廃棄物に対する一般的要求は次のことに帰する：

- 飛散しない固体および硬化した放射性材料で、一定の条件での衝撃試験および圧縮試験で破壊されないものが廃棄処分に受け入れなければならない；
- 材料は、環境との接触面の増大、したがって、放射性核種流出の増加を避けるため、またダスト発散を避けるため、その単一性と構造的一体性を保有するものであること；
- 材料は、水と接触したとき、放射性核種を処分場地帯に局部化できるに十分な高度の化学安定性（低浸出速度）を有するものでなければならない；

- 貯蔵および廃棄処分期間に材料が受ける放射線量は、廃棄物の性質およびそのパッキング、処分場および地層の性質を悪化するプロセスをもたらさないこと；
- 材料の発熱は、それが、廃棄物、そのパッキング全体および環境の物理的、化学的および機械的性質の変化を招かないように制限されなければならない。放熱量の許容限界は、貯蔵、運搬の諸条件および人工バリアおよび地質環境への熱作用によって決められる；
- 放射線分解、放射性崩壊、廃棄物成分間の化学反応による材料のガス放出が無いこと；
- 硬化（固体）材料中に爆発危険性、発火性および毒性の化合物が無いこと；
- 核分裂性核種の量は核臨界を許容しないものであること。

提起されたこれらの基準は、所与のタイプの高レベル放射性固体廃棄物に対する一定の量的要求作成の基礎である。高レベル放射性金属廃棄物の精錬で形成されるスラグが廃棄処分に適しているかどうかを決める主な基準が上記の始めの3つのものであることは明らかである、即ち：

- 機械的強さ、化学安定性および耐放射線性、また恐らく、ガス放出。
爆発危険性および発火性化合物の除去は高レベル放射性金属廃棄物精錬の高温プロセスそのものによって行われ；放熱は、恐らく、材料の放射能が比較的高くないときには、顕著な役割をせず、除線金属中の核分裂生成物の含有量も、恐らく、核反応の可能性をもたらさない、
- 勿論、各具体的場合にその確率の評価は行わなければならない。形成されるスラグについての上記基準の量的限界を決めるときには、ガラス固化の高レベル廃棄物、特に、工業的規模で得られているリン酸塩ガラス状材料に対する同様基準の限界値に基づくのが適切である。

これらの値を以下に引用する：

- 放射性核種の浸出速度 —
Cs-137 : $10^{-5} - 10^{-6} \text{ g/cm}^2 \text{ day}$,
Sr-90 : $10^{-6} \text{ g/cm}^2 \text{ day}$,
Pu : $10^{-7} \text{ g/cm}^2 \text{ day}$;
- 耐放射線性：構造および耐水性の不変性 —
 β 線および γ 線 : 10^{10} rad まで,
 α 線 : $10^{18} \alpha\text{-decays/cm}^3$ まで ;
- 機械的強度 —
圧縮強さ : $(0.9-1.3) \text{ kgf/mm}^2$,
曲げ強さ : $(4.1-4.7) \text{ kgf/mm}^2$,
ヤング率 : 5400 kgf/mm^2 ;
- 熱安定性 —
温度 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下の貯蔵で構造および耐水性に変化の無いこと ;
- ガス放出 —
あってはならない。

形成されるスラグの廃棄処理準備の方法およびマトリックスの開発とそれらを選択する際には、引用したパラメータ値は、明らかに、それ以下に下げてはならない限界値である。

7. むすび

以上、塩系の物理—化学的性質を展望してみても、燃料要素被覆管のコールドクルーシブル誘導スラグ精錬 (ISHPO-XT) プロセスにとって有望な融剤の組成および性質の研究方向について若干の結論を下すことが出来る。

鋼の精錬にはCaO-CaF₂-FeO系が利用されうる、ここでFeO はその含有量が増加方向に変えられる投入成分である。この系では、文献データによると、CaO とCaF₂間の共晶E₁ (CaO-16wt.%, 1360 °C)、および三元共晶E₂ (CaF₂-5wt.%, CaO-20wt.%, FeO-75wt.%, 1040°C) が形成される (図9)。

可融性の観点からは、CaF₂-FeOとE₁-E₂ 間の三元状態図領域 (単陰影線) (図9参照) は確実に受け入れ可能であり、CaO 0-20wt.%間の領域 (複陰影線) はおおむね受け入れ可能である。

溶湯の粘性の観点から受け入れ可能なのは、FeO 0-30wt.%間の領域である。この領域での表面張力は僅かしか変化しない。融剤組成のこの選択は、鋼の電気スラグ精錬で、CaF₂-95wt.%, CaO-5wt.%含有の融剤ANF-1Pが使用されていることに基づくもので、この組成は受け入れ可能な融剤組成の領域にある。

論文には、鋼の電気スラグ精錬に使用される融剤組成のインターバル：

CaF₂-(50-90)wt.%, CaO (0-20)wt.%含有、Al₂O₃ およびMgO —添加が引用されている。

この場合、SiO₂およびAl₂O₃ によるセシウムとの結合の必要性が要求されていることを覚えておくべきで、これらの投入は、おそらく適切である。文献データの分析から、多くの国で鋼の電気スラグ精錬で、フッ化物ベースのスラグの組成にSiO₂ (40% まで) およびAl₂O₃ (50% まで) を入れていることが知られている。

ジルコニウム合金の精錬には、CaO-CaF₂-ZrO₂ 系が利用されうる。ここではZrO₂が含有量増加の投入成分である。可融性の観点からは、ZrO₂ 0-30wt.%* およびCaO (0-15) wt.% 間の三元状態図領域が、融剤としておおむね受け入れ可能である (図10でこの領域に陰影線がつけられている)。

CaF₂-ZrO₂ 系の具体的な粘度値は知られておらず、ただ、ZrO₂の含有量の増大につれて、溶湯の粘度が高くなることだけが知られているので、粘度基準による融剤としてこの系を適用できるZrO₂濃度の限界は実験的に決めることが必要である。CaF₂-TiO₂系の粘度が温度1500°Cにおいて、TiO₂の含有量が30wt.%まで増加すると、0.1Ns/m²から0.7Ns/m²に高まることを覚えておくべきである。おそらく、溶湯粘度のこのような変化は

CaF₂-ZrO₂ 系にとっても期待すべきである。

CaO 含有量増加による溶湯粘度の変化は大きくない、したがって、CaO 含有量が増加された溶湯の温度が変化する状態において粘度要因は制限的なものにはならない。

融剤およびスラグの表面張力の大きさは、より正確に云えば、非金属介在物-金属、非金属介在物-スラグの境界における表面張力は、可融性および粘度基準とならんで、金属の除染の際に、決定的なものとなる。

論文では、上記の値の測定に基づいて、CaF₂をベースとするスラグはケイ酸塩およびコランダム介在物を積極的に除去するものでない、と云うのはこれらのスラグは比較的によく表面張力をもっているから、との結論がなされている。

逆に、より大きい表面張力を有する石灰-アルミナ合成プラグを利用すると、非金属介在物、例えばAl₂O₃ はスラグにより抽出されて、同化される。

ZrO₂およびFeO 粒子との境界におけるスラグ（融剤）の表面張力の値は文献には見あたらないが、鋼およびジルコニウムの精錬の効率を高めるために、上記の石灰-アルミナ合成プラグが使用されることもありうる。

また、融解ジルコニウムが大多数の酸化物に対して強い還元剤であり、したがって、実験研究で、精錬用融剤の成分：Al₂O₃, CaO, SiO₂に対する還元運動の評価をする必要のあることも考慮すべきである。

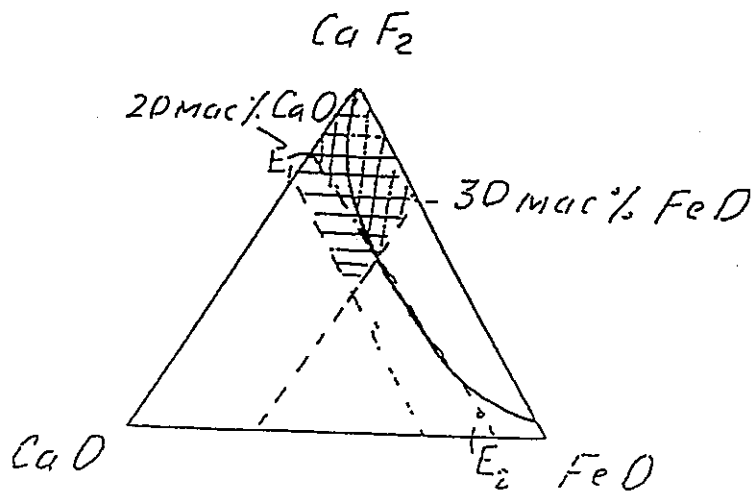
放射性核種からの金属溶湯の浄化効率に対する表面張力の影響も実験的に明らかにしなければならぬ。塩系の導電率の変化は、恐らく、ジルコニウムおよびステンレス鋼の精錬効率には影響しないであろう。

フッ化-リン酸塩系を主融剤の添加剤として利用する可能性についての最終的判断のためには、次の諸問題の総合的研究が必要である：

- 1) フッ化-リン酸塩系の組成の選択。NaPO₃-AlF₃系、NaPO₃-CaF₂系に興味がある；
- 2) フッ化-リン酸塩系の物理-化学的性質（粘度、可融性、熱安定性、導電率）の研究；
- 3) フッ化-リン酸塩系でのジルコニウム、鉄、クロムおよびニッケルの酸化物の可溶性および、それらが溶湯の主な物理-化学的性質に及ぼす影響；
- 4) フッ化-リン酸塩系溶湯からのセシウムの揮発性の研究；
- 5) 金属ジルコニウムおよびステンレス鋼インゴットへのフッ化-リン酸塩系溶湯の吸着の評価。

*) CaF₂-TiO₂ 系と類似

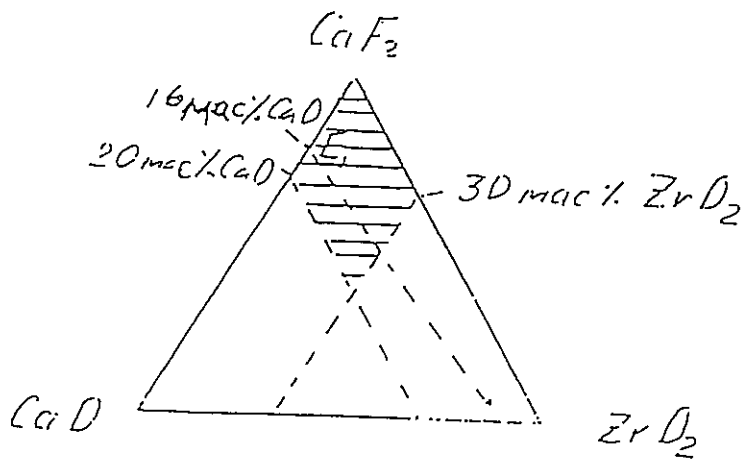
薦められる融剤組成領域（陰影線）を有するCaF₂-CaO-FeO系の可融性線図



MAC% = wt. %

図9

薦められる融剤組成領域（陰影線）を有するCaF₂-CaO-ZrO₂系の可融性概略線図



MAC% = wt. %

図10

8 利用文献リスト

1. Pastushkov V.G., Serebryakov V.P. and et al. 全露無機材料科学調査研究所報告. inv. N 8314, 1994.
2. Bertie P., Pittchinato R. et al. 国際会議“RECOD”における報告. ロンドン, t 2, 1994.
3. Ochiai A., Kitagawa K., Sawada Y., Izuhara S., Ohtsuka K. Proc. of Symp. Conditioning of Radioactive Wastes for Storage and Disposal, IAEA, Vienna, 1983, pp 177-190.
4. Shyskii D.B., Chernichenko A.A., Cheremiskin V.I. 全露動力技術科学調査研究所報告. in v. N 92-0915, 1992.
5. Toshev A.V., Cheremiskin V.I. 国民経済での再利用を目的とした金属廃棄物の精錬. モスクワ, 1989, p 38.
6. Toporov N.A., Barzakovskii V.P., Lapin V.V., Kurtseva N.N. ケイ酸塩系状態図, 便覧. モスクワ, “ナウカ”, 1965, p 546.
7. ウラン化学部門の研究. V.I. Spitsyn 編集論文集. モスクワ国立大学出版, モスクワ, 1961, p 303.
8. Brian R. Bowsher. “Fission-product chemistry and aerosol behavior in the primary circuit of pressurized water reactor (PWR) under severe accident conditions”, Progress in Nuclear Energy. 1987, v. 20, N 3, pp 199-233.
9. Tangri R.P., Venugopal V., Bose D.K., Sundaresan M. “Thermodynamics of vaporisation of cesium molybdate”. J. Nucl. Mater. 1989, v.167, p127-130. 10. Shishkin V.Yu. セシウムおよびジルコニウムのフッ化物の溶融塩上のセシウム蒸気圧. 1994, N 5, pp 56-52.
11. 自然および人工条件で存在する放射性核種と鉱物, 燐灰石. ロシア科学アカデミーコーラ科学センター出版, 1992, p 146.
12. Piccinato R., Ruty J.P., Caraballo R., Jacquet-Francillon. “Compaction per fusion haute temperature des dechets de gaines actives en creusets froids”, Commission des Communautés europeenes, Sciences et techniques nucleares, Report final CEA EUR 14569 Fr, 1993.
13. Seidler M., Sappok M. “Melting Radioactive Scrap”, Nuclear Engineering International, 1987, v. 32, N 392, pp 43-45.

14. Klyuev M. M., Volkov S. E. 電気スラグ精錬. モスクワ, “メタルールギヤ”, 1984, p 208.
15. Klyuev M. M., Kablukovskii A. F. 電気スラグ精錬冶金, モスクワ, “メタルールギヤ”, 1969, p 256.
16. Yavoiskii V. I., et al. 鋼の冶金, モスクワ, “メタルールギヤ”, 1973, p 72 and 256.
17. 融解層便覧. v. 1, レニングラード, “ヒーミヤ”, 1971, p 168.
18. Mills K. C. and Keen B. J. Physicochemical properties of molten CaF_2 -based slags, International Metals Reviews, 1981, v. 26, N 1, pp 21-69.
19. Rabinowitch V. A., Khavin Z. Ya. 化学簡易便覧. モスクワ, “ヒーミヤ”, 1977, p 376.
20. Voskresenskaya N. K., Evseewa N. N., Beruli S. N. et al. 無水無機塩系可融性便覧. v. 1, 二元系. モスクワ-レニングラード、ソ連科学アカデミー出版. 1961, p 845.
21. Posypaiko V. I. et al., 塩系の可融性図、便覧、part 1., 共通陰イオンを有する二元系. モスクワ, “メタルールギヤ”, 1977, p 416.
22. Samsonov G. V. et al. 酸化物の物理-化学的性質, 便覧. モスクワ, “メタルールギヤ”, 1969, p 456.
23. Voskoboinikov V. G. et al. 液状高炉スラグの性質. モスクワ, “メタルールギヤ”, 1975, p 184.
24. Vasyutinskii N. A. 冶金スラグ. キーエフ, “テフニカ”, 1990, p 152.
25. Brezhneva N. E., Kuznetsov D. G. et al. Report on Proceeding of a tripqrtite held in Dubna, USSR, June 1974, KCN-75-051, p 257.
26. Bergman A. G., Bondarewa D. I., Trunin A. S., Matrosowa V. A. リン酸塩含有塩溶湯への金属酸化物の溶解性の研究. 論文集“塩系の物理-化学的分析”, 第2回共和国会議の報告テープ, ロストフナドン, 1968.
27. Andreewa V. N. ウクライナ化学誌. 1995, N 569, p 21.
28. ロシア共和国原子炉科学調査研究所国家科学センター. 1993年の主要科学研究論文の概況. ドミトロフグラード, 1994, p 116.
29. 高レベル放射性廃棄物ガラス固化の質. RD-95, 10499-93.
30. Volkov S. E., Pupynina S. M. 非金属酸化物介在物からの鋼精錬プロセスにおける表面張力の役割. 鋼品質向上冶金法論文選集. モスクワ, “ナウカ”, 1979, pp 179-181.

[5] 燃料要素被覆の酸化物皮膜成分と金属およびフッ化物との
相互作用の熱力学的評価

ロシア連邦原子力省

アカデミー会員A. A. ボーチウアル記念・レーニン勲章・全露無機材料科学調査研究所
(VNIINM)

UDC

国家登録番号 inv. No. 8436

確認

UNIINM副所長

_____ A. S. Polyakov

“16” 08. 1995

科学調査研究報告

燃料要素被覆の酸化物皮膜成分
と金属およびフッ化物との
相互作用の熱力学的評価

設計 No. 143-94 (モスクワ科学技術センター)

設計の科学指導

_____ V. G. Pastushikov

“26” 06. 1995

120 課長

_____ L. A. Mamaev

“ ” 07. 1995

124 実験室長

_____ V. V. Kushnikov

“ ” 07. 1995

GOPINTI 室長

_____ V. A. Tumbakov

“15” 07. 1995

特許研究室長

_____ V. A. Forstman

“04” 07. 1995

モスクワ 1995

研究者 (筆者)

責任研究者

上級研究員

Drobyshev V. A. _____

研究員

Zolotarev A. B. _____

研究員

Chistov Yu. I. _____

目 次

	頁
1. 序文	1 2 0
2. 燃料要素被覆酸化物被膜成分の相互作用の熱力学的評価	1 2 2
2. 1 フッ化物との相互作用	1 2 2
2. 2 金属との相互作用	1 3 9
2. 3 フッ化物および金属との相互作用	1 3 9
3. むすび	1 5 2
4. 文献リスト	1 5 3

表・図一覧

- 表 1～5 酸化物とフッ化物との相互作用反応の等圧一等温ポテンシャル及び平衡定数
 表 6～8 酸化物と金属の相互作用反応の等圧一等温ポテンシャルおよび平衡定数
- 図 1～10 酸化物とフッ化物との相互作用反応の温度とポテンシャルの関係
 図 11～13 酸化物と金属との相互作用反応の温度とポテンシャルの関係
 図 14～18 酸化物とフッ化物および金属の相互作用反応の温度とポテンシャルの関係

1. 序 文

放射化学工場で使用済み核燃料を再処理する際、燃料トン当たり0.33トン（ $\sim 0.33\text{m}^3$ ）の金属廃棄物が、燃料要素被覆および燃料集合体被覆の切断片、また燃料集合体の切断された端部（尾部および頭部）の形で生ずる。

燃料集合体の構造材としては、ニオブを含む（VVER*）または錫（PWR, LWR）を含むジルコニウム合金およびステンレス鋼（BN**）、FBR、“フェニックス”）が利用されている。

原子炉での運転期間後および燃料再生過程で、燃料集合体の構造材は、合金成分の放射化生成物（Co-60, Sb-125）の形成、核分裂生成物（Cs-137, Ru-106, Sr-90）の侵入、および燃料要素被覆内外面での超ウラン元素および核分裂生成物の付着により、高レベル放射性廃棄物になっている。

高速中性子炉のステンレス製の燃料要素被覆では、被覆外面の汚染レベルが内面の汚染よりも著しく高く、主にPu-239によるものであり、ジルコニウム合金製の燃料要素被覆ではその逆であることが指摘されている。

主な β -線および γ -線放射性核種（Cs-137, Ru-106）は、放射能の98%までが内面から $10\mu\text{m}$ の範囲に分布し、放射化生成物（Fe-55, Co-60, Ni-63, Nb-94）は、外面の酸化物皮膜を除き、被覆の全厚に均一に分布していることが示されている。

原子炉での燃料が低燃焼の場合、燃料要素ジルコニウム被覆中の三重水素の分布は均一で、高燃焼の場合には、被覆面の酸化物層中に、水酸化ジルコニウムの形のジルコニウムの高い蓄積が見られる。

中性子束 $\sim 10^{21}\text{n/cm}^2$ 、冷却材温度 $250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ での軽水炉（VVER, LWR）の運転の際には、燃料要素被覆面のジルコニウム合金の酸化が起き、厚さ $5\text{--}50\mu\text{m}$ の酸化物層が形成され、その中に放射性核種の最も大きい蓄積がなされる。

高速中性子炉（BN、“フェニックス”）では、燃料要素被覆内面のオーステナイト鋼の腐食損傷の深さは、被覆の厚さ 0.4m のとき $130\mu\text{m}$ に達する。核燃料の燃焼率が5%以上のとき、酸化物皮膜と相互作用してクロム酸セシウムを形成するセシウムが蓄積する結果、深さ $20\text{--}40\mu\text{m}$ に鋼の脱クロムが起きる。鋼の10wt.%までが腐食生成物であることが指摘されており、これが、当然、燃料要素切断被覆の直接廃棄処分（埋没）のときのその安定性を低下させる。

*) VVER=動力用軽水炉 **) BN=高速中性子炉

また、溶解槽から気送排出される切断された燃料要素被覆にともなって、酸化物 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 の細粉の形の不溶解の燃料残滓が被覆1kg当り20g、水分の形のものが被覆1kg当り30gが放出されることを考慮すべきである。

現在、燃料要素の切断片は、核燃料溶解槽から取り出した後、一時貯蔵に送られ、ジルコニウム合金の発火性細粉留分が着火する可能性を無くするため、水層下またはアルミナを撒布して貯蔵されている。

それと同時に、高レベル放射性廃棄物とされる燃料要素被覆については、地層に埋没して生物圏から最終的に隔離するため、さらに一層加工が必要である。

高レベル放射性金属廃棄物を廃棄処分（埋没）へ準備するため次の3つの主な方法が提案されている：鋼製ドラムでのセメント固化、プレス成形および精錬である。工学的および経済的に最も有望なのは、コールドクルーシブルを有する誘導電気炉で燃料要素被覆を精錬するプロセスと見られている。このプロセスは廃棄物の体積と腐食の恐れのある金属の有効面を最大限縮小し、 α -, β -, および γ -放射性核種からの金属の除染を行うことが出来る。

コールドクルーシブルでの燃料要素被覆の誘導スラグ精錬のプロセスは、1500-2000℃の温度で、金属質量の5%以下の量の塩融剤を添加して行われる。この融剤添加は、スラグ溶湯への燃料要素被覆上の酸化物表層がスラグ溶湯へ転移することを促進するためで、スラグは後で廃棄処分（埋没）される。

放射性核種からの燃料要素被覆金属の最大限浄化（除染）を達成するためには、融剤の最適な組成と量が必要とされる。フランスの専門家たちの研究では、高レベル放射性金属廃棄物の精錬に融剤として、フッ化物 CaF_2 、 $\text{CaF}_2 + 25\% \text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2 + 50\% \text{BaF}_2$ が使用されている。また、ロシア、日本、アメリカでは、低レベルおよび中レベル放射性鋼の誘導スラグ精錬で、 CaF_2 のほかに、いろいろな酸化物（ Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 ）を含む融剤が使用されていることが知られている。

融剤以外に、燃料要素被覆融解プロセスを加速し、酸化物介在物からの金属の浄化を改善するためには、少量の金属添加物（例えば、アルミニウムおよび鉄の合金）の投入が適切とされている。

このように、塩融剤を加えて、コールドクルーシブルでのジルコニウム合金およびステンレス鋼精錬プロセスでは、次のものから成る多成分系が形成される：燃料要素被覆金属の成分（Zr, Fe, Ni, Cr）、被覆表面の酸化物皮膜の成分（ ZrO_2 、FeO、 Fe_2O_3 、NiO、 Cr_2O_3 ）、核分裂生成物の酸化物（ Cs_2O 、SrO、 RuO_2 ）および燃料残滓の酸化物（ UO_2 、

PuO₂)、塩融剤成分 (Na, Ca, Mg, Ba, Alのフッ化物)、金属添加物の成分 (Al, Si, Fe) および上記すべての成分の相互作用の生成物。

高レベル放射性金属廃棄物精錬プロセスへの利用に有望な融剤および金属添加物の最適組成を選択するために、上記の多成分系における相互作用反応生起の可能性および速度についての計算データを得ることは、理論的および実践的関心事である。

2. 燃料要素被覆酸化物被膜成分の相互作用の熱力学的評価

2. 1 フッ化物との相互作用

凝縮相に生起する反応の基準的な等圧ポテンシャルおよび平衡定数の計算には、ギブズーヘルムホルツの式に基づく近似エントロピー法が利用された：

$$\Delta Z_T^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ$$

ΔZ_T° 計算の際、反応のエントルピーとエントロピーの変化は、反応物質のエントルピーに基づいて求められた。相互作用反応に加わる物質の熱力学的特性は便覧から取られた。

燃料要素被覆構造金属の酸化物、主な核分裂生成物および核燃料と、最も分布しているフッ化物の相互作用反応の等圧ー等温ポテンシャルおよび平衡定数の温度との関係の計算値を表1～5および図1～10に示した。

ΔZ_T° と温度との関係 (図1～10) およびK_pと温度との関係 (表1～5) に関する引用計算データから、次の結論をすることが出来る：

フッ化物は酸化物との相互反応でその化学活性が減じるにつれて、次の系列をとるようになる： $AlF_3 \rightarrow MgF_2 \rightarrow CaF_2 \rightarrow BaF_2 \rightarrow NaF$ 。この場合、検討されたすべてのフッ化物と、核燃料および燃料要素被覆の成分である金属との相互作用は、298-2000K の温度範囲においては小さい。この結論は、Cr₂O₃, Fe₂O₃, UO₂, PuO₂ およびZrO₂については特に、FeO およびNiO についてはより少ない程度と言える。

核分裂生成物 (Cs, Sr, Ru) の酸化物のうち、酸化セシウムはすべてのフッ化物との相互作用反応度が最も大きい。SrO はCa, MgおよびAlのフッ化物との相互作用反応が出来、BaおよびNaとは出来ない。RuO₂はすべてのフッ化物との相互作用が無いはずである。

表1～5および図1～10のデータは、燃料要素被覆のコールドクルーシブル誘導スラグ精錬 (ISHPO-XT) プロセスの融剤としてAl, MgおよびCaのフッ化物の別々の、または一緒

の利用が有望なことを証明している。

表1 酸化物とCaF₂との相互作用反応の等圧-等温ポテンシャルおよび平衡定数

No.	反応式	$\Delta Z_T^{\circ} \frac{\text{Kcal}}{\text{mole}} / \ell \text{ gKp}$					Kp2300
		298K	500K	1000K	1500K	2000K	
1	$\text{ZrO}_2 + 2\text{CaF}_2 \rightarrow \text{ZrF}_4 + 2\text{CaO}$ ←	90.22/-66.18	90.46/-39.55	91.06/-19.91	91.67/-13.36	92.26/-10.08	$\sim 10^{-8.8}$
2	$\text{FeO} + \text{CaF}_2 \rightarrow \text{FeF}_2 + \text{CaO}$ ←	47.25/-34.66	47.2/-20.64	47.1/-10.3	46.9/-6.84	46.8/-5.1	$\sim 10^{-4.46}$
3	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CaF}_2 \rightarrow 2\text{FeF}_3 + 3\text{CaO}$ ←	122.5/-89.8	121.4/-53.1	116.4/-25.4	116.1/-16.9	113.5/-12.4	$\sim 10^{-10.6}$
4	$\text{NiO} + \text{CaF}_2 \rightarrow \text{NiF}_2 + \text{CaO}$ ←	41.3/-30.3	40.9/-17.9	40.1/-8.8	39.3/-5.7	38.5/-4.2	$\sim 10^{-3.6}$
5	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CaF}_2 \rightarrow 2\text{CrF}_3 + 3\text{CaO}$ ←	164.9/-120.9	163.9/-71.7	161.6/-35.3	159.2/-23.2	156.8/-17.1	$\sim 10^{-14.8}$
6	$\text{UO}_2 + 2\text{CaF}_2 \rightarrow \text{UF}_4 + 2\text{CaO}$ ←	81.56/-59.83	80.78/-35.32	78.87/-17.24	76.96/-11.22	75.05/-8.20	$\sim 10^{-7}$
7	$\text{PuO}_2 + 2\text{CaF}_2 \rightarrow \text{PuF}_4 + 2\text{CaO}$ ←	120.33/-88.28	119.26/-52.15	116.64/-25.45	114.01/-16.62	111.38/-12.17	$\sim 10^{-10.4}$
8	$\text{Cs}_2\text{O} + \text{CaF}_2 \rightarrow 2\text{CsF} + \text{CaO}$ ←	-41.10/30.16	-41.59/18.18	-42.78/9.35	-43.98/6.41	-45.17/4.94	$\sim 10^{5.2}$
9	$\text{SrO} + \text{CaF}_2 \rightarrow \text{SrF}_2 + \text{CaO}$ ←	-8.94/6.56	-8.84/3.87	-8.60/1.88	-8.36/1.22	-8.13/0.89	$\sim 10^{0.8}$
10	$\text{RuO}_2 + 2\text{CaF}_2 \rightarrow \text{RuF}_4 + 2\text{CaO}$ ←	312.12/-2.29	314.05/-137.2	318.83/-69.71	323.6/-47.17	328.39/-35.9	$\sim 10^{-31}$

表2 酸化物とMgF₂との相互作用反応の等圧-等温ポテンシャルおよび平衡定数

No.	反応式	$\Delta Z_T^\circ \frac{\text{Kcal}}{\text{mole}} / \ell \text{ gKp}$					Kp2300
		298K	500K	1000K	1500K	2000K	
1	$\text{ZrO}_2 + 2\text{MgF}_2 \rightarrow \text{ZrF}_4 + 2\text{MgO}$ ←	56.9/-41.75	57.24/-25.03	58.07/-12.70	58.91/-8.59	59.75/-6.53	$\sim 10^{-5.7}$
2	$\text{FeO} + \text{MgF}_2 \rightarrow \text{FeF}_2 + \text{MgO}$ ←	30.6/-22.4	30.6/-13.4	30.6/-6.7	30.6/-4.5	30.6/-3.3	$\sim 10^{-2.9}$
3	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{MgF}_2 \rightarrow 2\text{FeF}_3 + 3\text{MgO}$ ←	72.3/-53.1	71.3/-31.2	68.8/-15.0	66.3/-9.6	63.8/-6.9	$\sim 10^{-5.9}$
4	$\text{NiO} + \text{MgF}_2 \rightarrow \text{NiF}_2 + \text{MgO}$ ←	24.7/-18.1	24.4/-10.6	23.6/-5.2	22.9/-3.3	22.2/-2.4	$\sim 10^{-2}$
5	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{MgF}_2 \rightarrow 2\text{CrF}_3 + 3\text{MgO}$ ←	114.9/-84.3	114.1/-49.9	112.1/-24.5	110.1/-16.0	108.0/-11.8	$\sim 10^{-10}$
6	$\text{UO}_2 + 2\text{MgF}_2 \rightarrow \text{UF}_4 + 2\text{MgO}$ ←	48.24/-35.39	47.56/-20.79	45.89/-10.03	44.22/-6.44	42.54/-4.65	$\sim 10^{-3.05}$
7	$\text{PuO}_2 + 2\text{MgF}_2 \rightarrow \text{PuF}_4 + 2\text{MgO}$ ←	97.05/-71.2	96.08/-42.01	93.69/-20.48	91.3/-13.31	88.91/-9.72	$\sim 10^{-8.3}$
8	$\text{Cs}_2\text{O} + \text{MgF}_2 \rightarrow 2\text{CsF} + \text{MgO}$ ←	-57.76/42.38	-58.19/25.45	-59.27/12.96	-60.35/8.79	-61.42/6.71	$\sim 10^{5.9}$
9	$\text{SrO} + \text{MgF}_2 \rightarrow \text{SrF}_2 + \text{MgO}$ ←	-25.6/18.78	-25.45/11.13	-25.09/5.49	-24.74/3.61	-24.38/2.66	$\sim 10^{2.3}$
10	$\text{RuO}_2 + 2\text{MgF}_2 \rightarrow \text{RuF}_4 + 2\text{MgO}$ ←	278.80/-204.54	280.83/-122.79	285.85/-62.49	290.87/-42.39	295.89/-32.34	$\sim 10^{-28}$

表3 酸化物とBaF₂との相互作用反応の等圧-等温ポテンシャルおよび平衡定数

No.	反応式	$\Delta Z_T^0 \frac{\text{Kcal}}{\text{mole}} / \ell \text{gKp}$					Kp2300
		298K	500K	1000K	1500K	2000K	
1	$\text{ZrO}_2 + 2\text{BaF}_2 \rightarrow \text{ZrF}_4 + 2\text{BaO}$ ←	118.88/-87.22	118.78/-51.94	118.55/-25.92	118.31/-17.24	118.07/-12.91	$\sim 10^{-11.4}$
2	$\text{FeO} + \text{BaF}_2 \rightarrow \text{FeF}_2 + \text{BaO}$ ←	61.6/-45.2	61.4/-26.8	60.9/-13.3	60.5/-8.8	59.9/-6.5	$\sim 10^{-5.7}$
3	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{BaF}_2 \rightarrow 2\text{FeF}_3 + 3\text{BaO}$ ←	164.8/-120.9	163.4/-71.4	159.6/-34.9	155.9/-22.7	152.2/-16.6	$\sim 10^{-14.3}$
4	$\text{NiO} + \text{BaF}_2 \rightarrow \text{NiF}_2 + \text{BaO}$ ←	55.7/-40.8	55.2/-24.1	54.0/-11.8	52.8/-7.7	51.6/-5.6	$\sim 10^{-4.8}$
5	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{BaF}_2 \rightarrow 2\text{CrF}_3 + 3\text{BaO}$ ←	208.0/-152.6	206.6/-90.3	203.6/-44.5	199.7/-29.1	196.2/-21.4	$\sim 10^{-18.5}$
6	$\text{UO}_2 + 2\text{BaF}_2 \rightarrow \text{UF}_4 + 2\text{BaO}$ ←	110.88/-81.35	109.22/-47.76	106.59/-23.30	103.92/-15.15	101.34/-11.08	$\sim 10^0$
7	$\text{PuO}_2 + 2\text{BaF}_2 \rightarrow \text{PuF}_4 + 2\text{BaO}$ ←	149.06/-109.35	147.71/-64.58	144.36/-31.56	141.01/-20.55	137.67/-15.05	$\sim 10^{-12.9}$
8	$\text{Cs}_2\text{O} + \text{BaF}_2 \rightarrow 2\text{CsF} + \text{BaO}$ ←	-26.74/19.16	-27.37/11.96	-28.92/6.32	-30.47/4.44	-32.03/3.5	$\sim 10^3$
9	$\text{SrO} + \text{BaF}_2 \rightarrow \text{SrF}_2 + \text{BaO}$ ←	5.43/-3.98	5.38/-2.35	5.26/-1.15	5.14/-0.75	5.02/-0.55	$\sim 10^{-0.47}$
10	$\text{RuO}_2 + 2\text{BaF}_2 \rightarrow \text{RuF}_4 + 2\text{BaO}$ ←	340.85/-250.07	342.49/-149.76	346.56/-75.77	350.62/-51.1	354.68/-38.77	$\sim 10^{-33}$

表4 酸化物とAlF₃との相互作用反応の等圧-等温ポテンシャルおよび平衡定数

No.	反応式	$\Delta Z_T^0 \frac{\text{Kcal}}{\text{mole}} / \ell \text{ gKp}$					Kp2300
		298K	500K	1000K	1500K	2000K	
1	$3\text{ZrO}_2 + 4\text{AlF}_3 \rightarrow 3\text{ZrF}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ←	62.14/-45.59	62.5/-27.33	62.86/-13.74	63.22/-9.21	63.575/-6.95	$\sim 10^{-6.1}$
2	$3\text{FeO} + 2\text{AlF}_3 \rightarrow 3\text{FeF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ←	37.6/-27.59	37.16/-16.25	36.1/-7.89	35.0/-5.1	33.9/-3.7	$\sim 10^{-3.2}$
3	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{AlF}_3 \rightarrow 2\text{FeF}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ←	18.3/-13.4	16.9/-7.4	13.6/-2.9	10.3/-1.5	6.9/-0.76	$\sim 10^{-0.5}$
4	$3\text{NiO} + 2\text{AlF}_3 \rightarrow 3\text{NiF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ←	19.8/-14.5	18.5/-8.1	15.3/-3.3	11.8/-1.7	8.8/-0.96	$\sim 10^{-0.7}$
5	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{AlF}_3 \rightarrow 2\text{CrF}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ←	61.9/-45.5	60.6/-26.5	57.6/-12.6	54.5/-7.9	51.4/-5.5	$\sim 10^{-4.7}$
6	$3\text{UO}_2 + 4\text{AlF}_3 \rightarrow 3\text{UF}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ←	36.36/-26.67	33.46/-14.63	26.29/-5.75	19.12/-2.78	11.95/-1.31	$\sim 10^{-0.7}$
7	$3\text{PuO}_2 + 4\text{AlF}_3 \rightarrow 3\text{PuF}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ←	152.66/-112.0	148.9/-65.11	139.58/-30.52	130.26/-18.98	120.94/-13.22	$\sim 10^{-10.9}$
8	$3\text{Cs}_2\text{O} + 2\text{AlF}_3 \rightarrow 6\text{CsF} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ←	-227.47/166.88	-229.21/100.22	-233.51/51.05	-237.81/34.66	-242.11/26.47	$\sim 10^{23}$
9	$3\text{SrO}_2 + 2\text{AlF}_3 \rightarrow 3\text{SrF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ←	-130.97/96.1	-130.975/57.3	-130.975/28.6	-130.975/19.1	-130.975/14.3	$\sim 10^{12.5}$
10	$3\text{RuO}_2 + 4\text{AlF}_3 \rightarrow 3\text{RuF}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ←	727.63/-533.82	733.27/-320.62	746.18/-163.13	759.08/-110.64	771.99/-84.39	$\sim 10^{-85}$

表5 酸化物とNaF との相互作用反応の等圧-等温ポテンシャルおよび平衡定数

No.	反応式	$\Delta Z_{\tau}^{\circ} \frac{\text{Kcal}}{\text{mole}} / \ell \text{ gKp}$					Kp2300
		298K	500K	1000K	1500K	2000K	
1	$\text{ZrO}_2 + 4\text{NaF} \rightarrow \text{ZrF}_4 + 2\text{Na}_2\text{O}$ ←	158.29/-116.13	158.34/-69.24	158.46/-34.64	158.58/-23.11	158.7/-17.34	$\sim 10^{-15}$
2	$\text{FeO} + 2\text{NaF} \rightarrow \text{FeF}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ ←	81.29/-59.64	81.14/-35.48	80.78/-17.66	80.43/-11.72	80.07/-8.75	$\sim 10^{-7.6}$
3	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{NaF} \rightarrow 2\text{FeF}_3 + 3\text{Na}_2\text{O}$ ←	224.11/-164.41	222.75/-97.4	219.41/-47.97	216.06/-31.49	212.72/-23.25	$\sim 10^{-20}$
4	$\text{NiO} + 2\text{NaF} \rightarrow \text{NiF}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ ←	75.36/-55.29	74.93/-32.76	73.85/-16.15	72.78/-10.61	71.70/-7.84	$\sim 10^{-6.9}$
5	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{NaF} \rightarrow 2\text{CrF}_3 + 3\text{Na}_2\text{O}$ ←	267.03/-195.91	265.77/-116.21	262.67/-57.43	259.56/-37.83	256.45/-28.03	$\sim 10^{-24}$
6	$\text{UO}_2 + 4\text{NaF} \rightarrow \text{UF}_4 + 2\text{Na}_2\text{O}$ ←	149.63/-109.77	148.66/-65.0	146.27/-31.98	143.88/-20.97	141.49/-15.47	$\sim 10^{-13}$
7	$\text{PuO}_2 + 4\text{NaF} \rightarrow \text{PuF}_4 + 2\text{Na}_2\text{O}$ ←	188.4/-138.22	187.14/-81.83	184.03/-40.23	180.93/-26.37	177.82/-19.44	$\sim 10^{-16.7}$
8	$\text{Cr}_2\text{O} + 2\text{NaF} \rightarrow 2\text{CsF} + \text{Na}_2\text{O}$ ←	-7.07/5.19	-7.48/3.27	-9.08/1.99	-10.52/1.53	-11.95/1.31	$\sim 10^{1.2}$
9	$\text{SrO} + 2\text{NaF} \rightarrow \text{SrF}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ ←	25.1/-18.41	25.1/-10.97	25.1/-5.49	25.1/-3.66	25.1/-2.74	$\sim 10^{-2.4}$
10	$\text{RuO}_2 + 4\text{NaF} \rightarrow \text{RuF}_4 + 2\text{Na}_2\text{O}$ ←	380.19/-278.93	381.93/-167.0	386.23/-84.44	390.54/-56.92	394.84/-43.16	$\sim 10^{-37}$

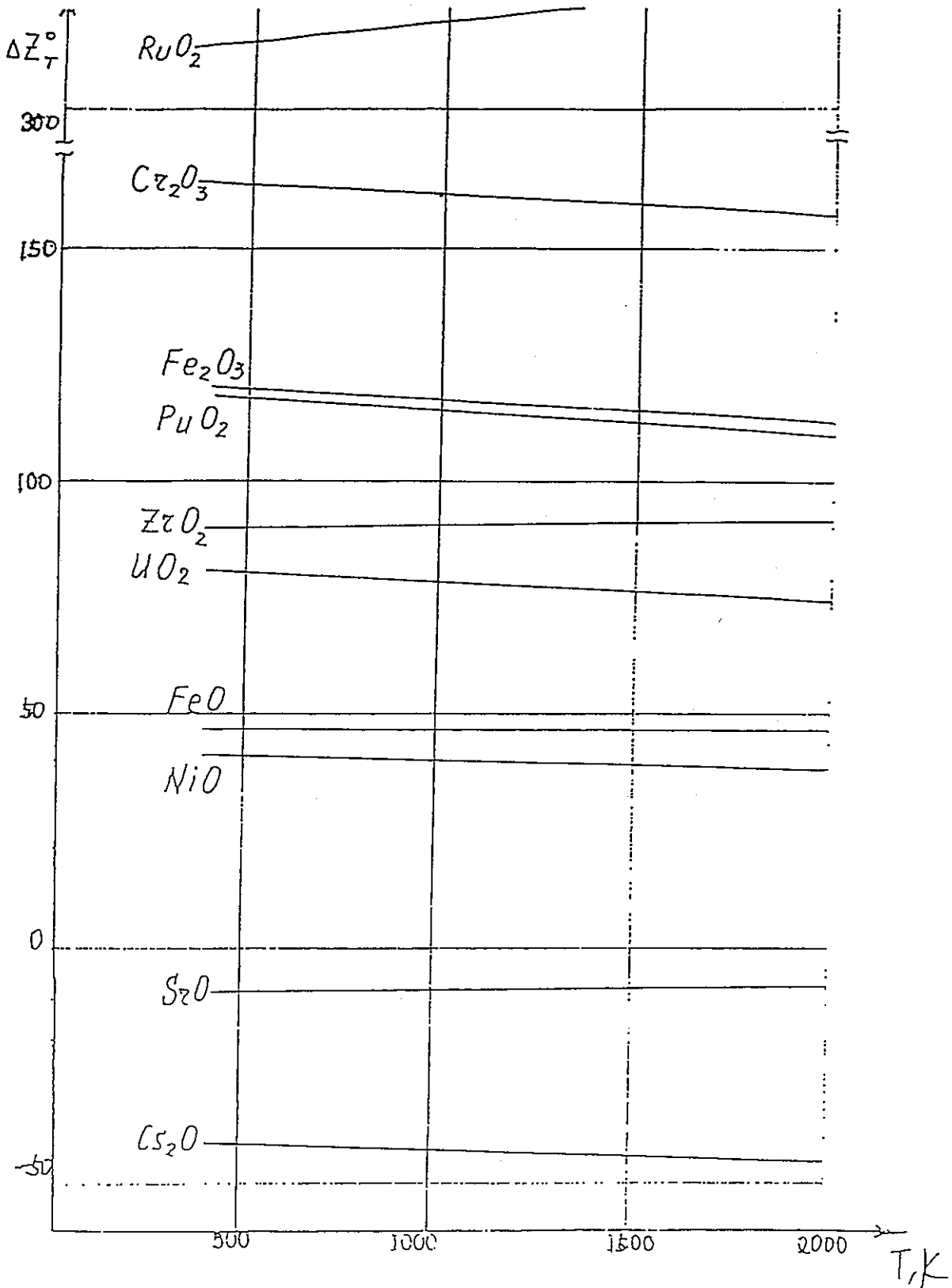


図1 酸化物とCaF₂の相互作用反応の温度との関係 ΔZ_T^0

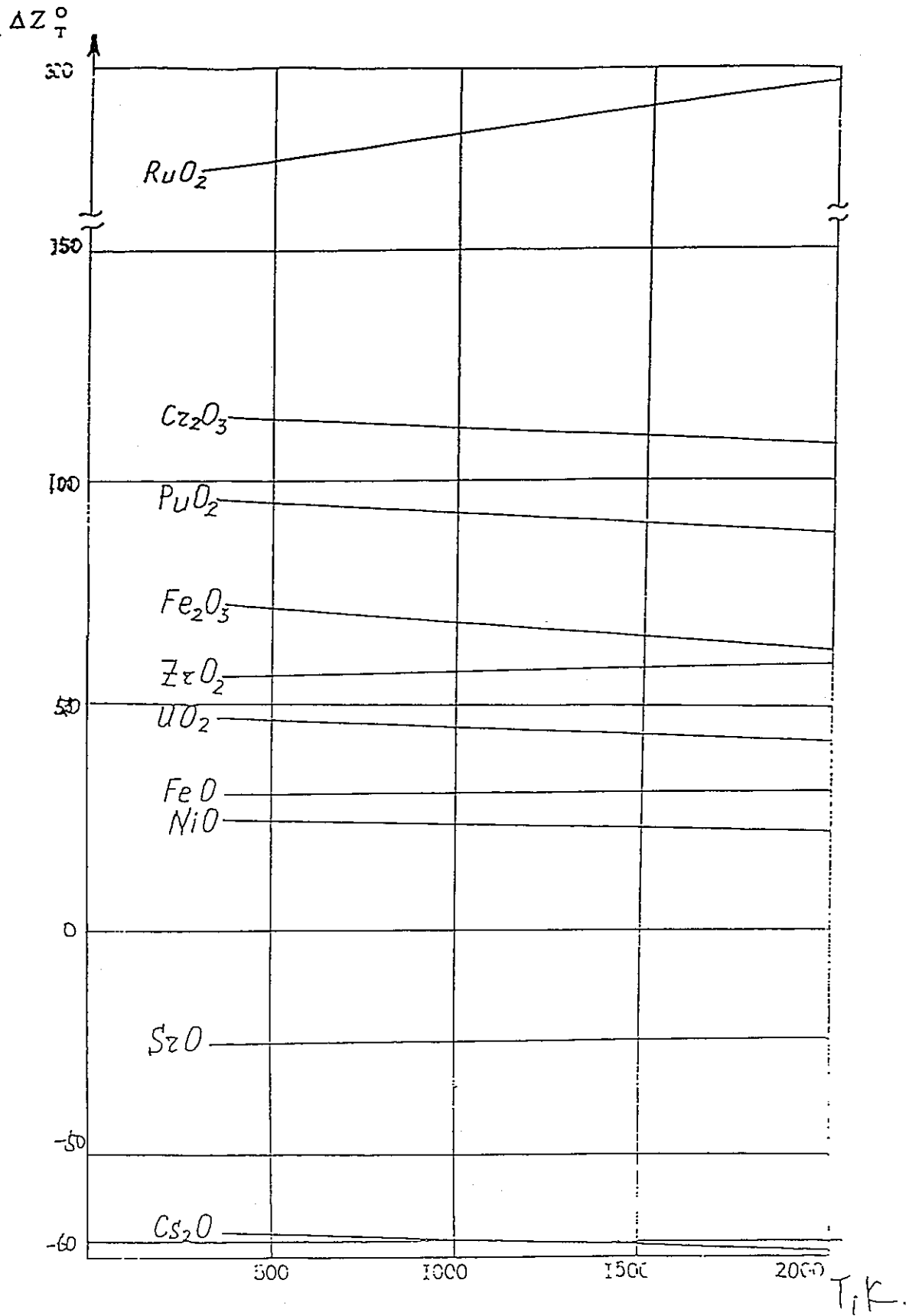


図2 酸化物とMgF₂の相互作用反応の温度との関係 ΔZ_T^0

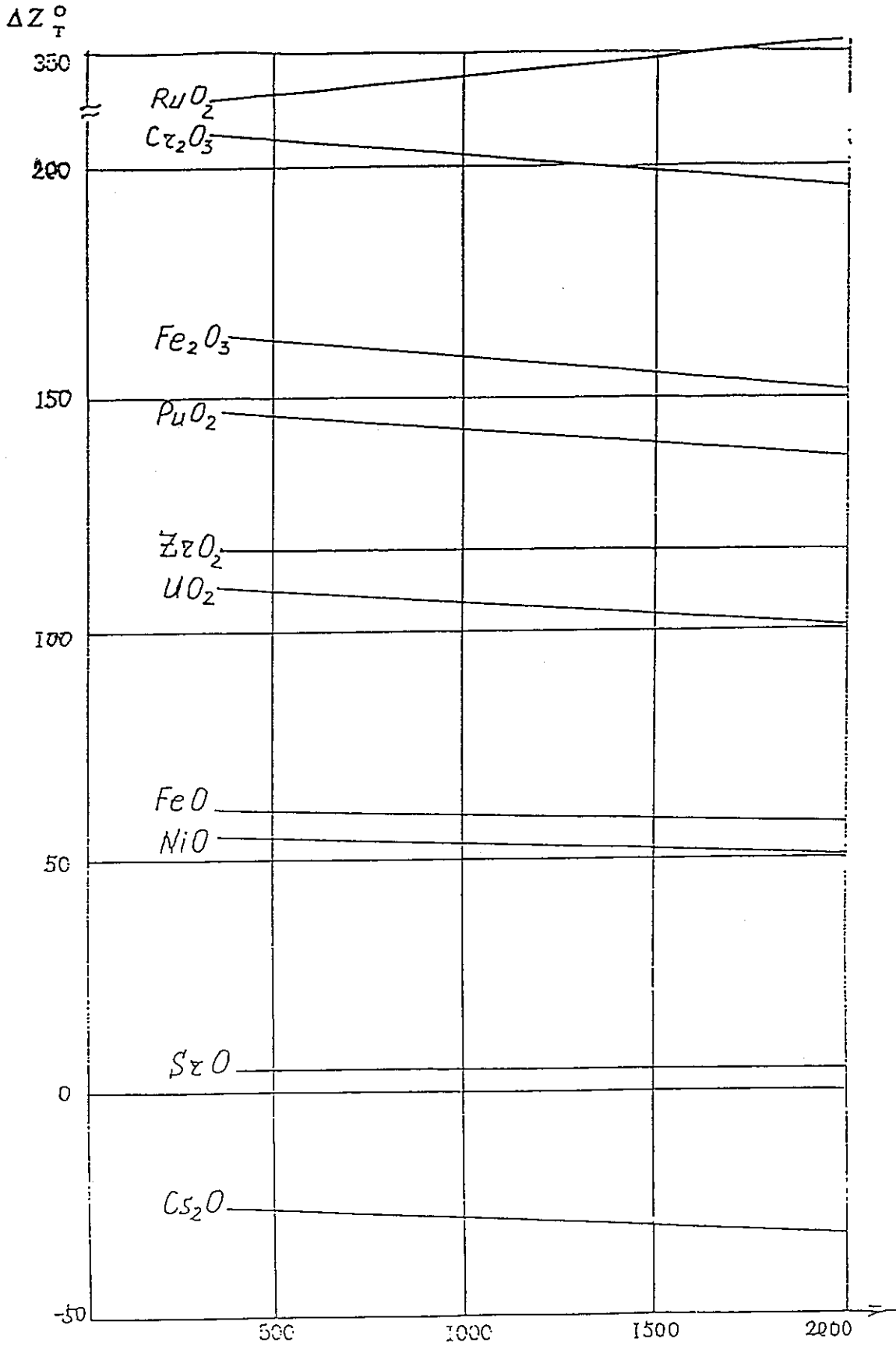


図3 酸化物とBaF₂の相互作用反応の温度との関係 ΔZ_T^0

Tik

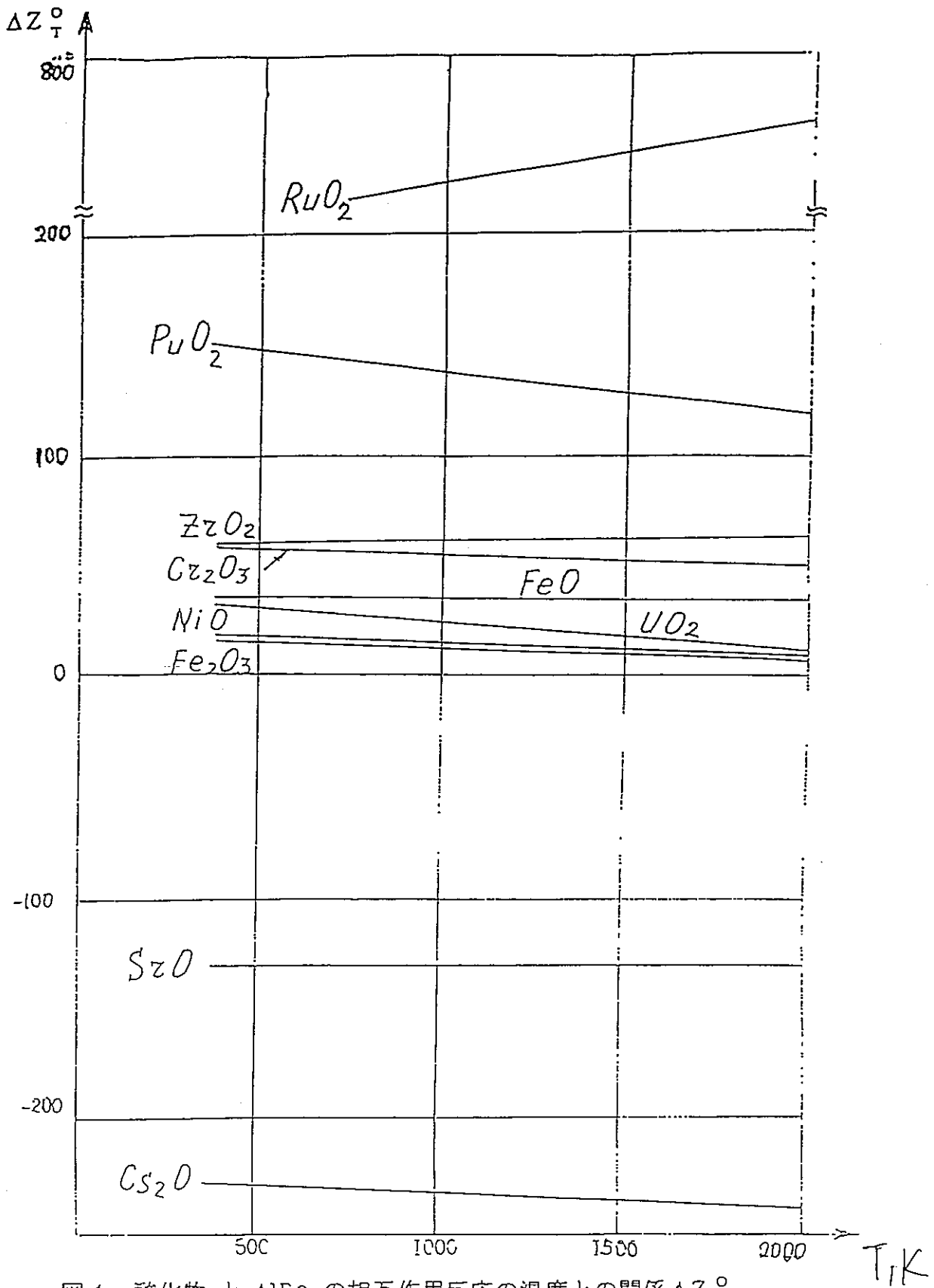


図4 酸化物と AlF_3 の相互作用反応の温度との関係 ΔZ_T^0

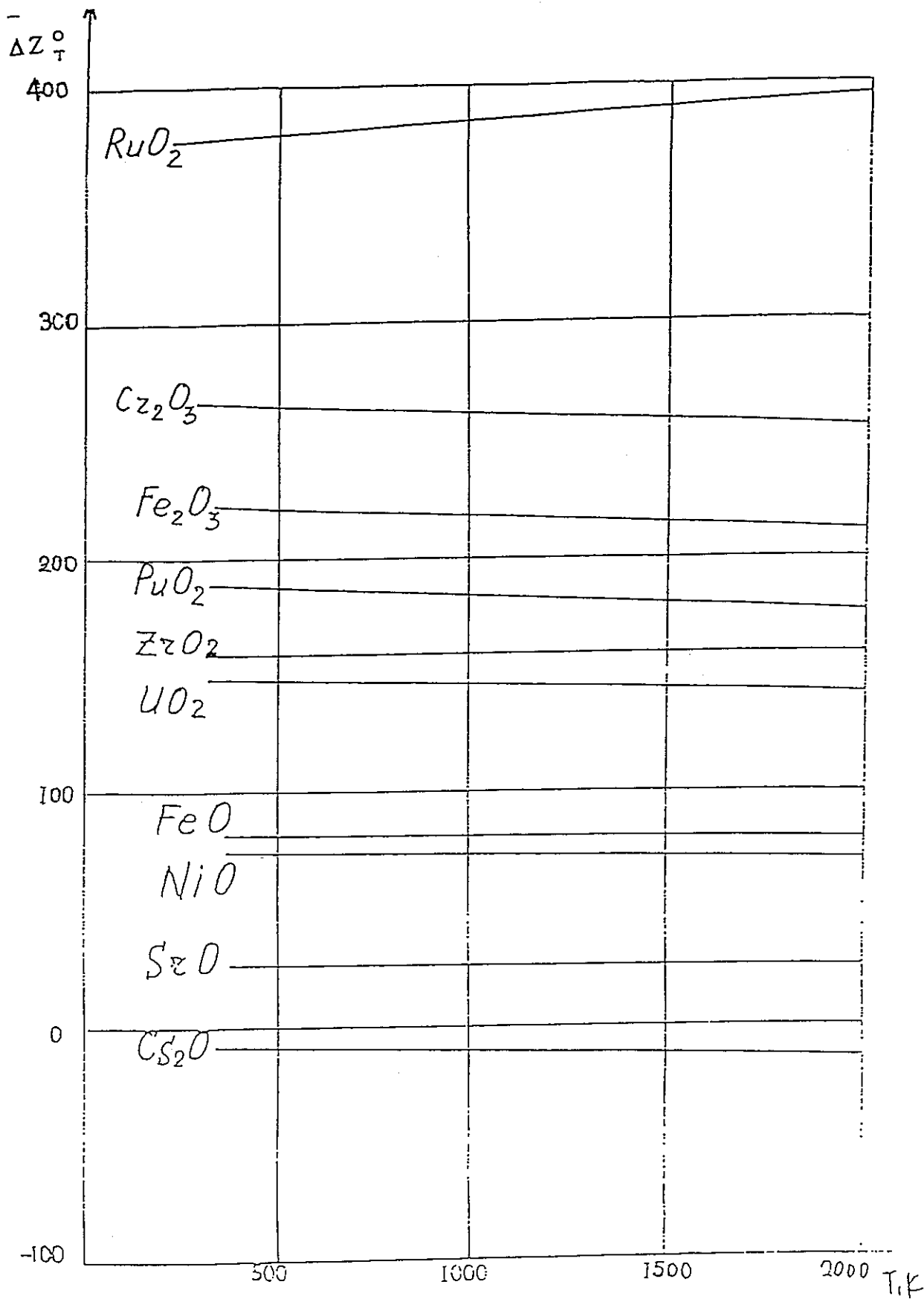


図5 酸化物とNaFの相互作用反応の温度との関係 ΔZ_T^0

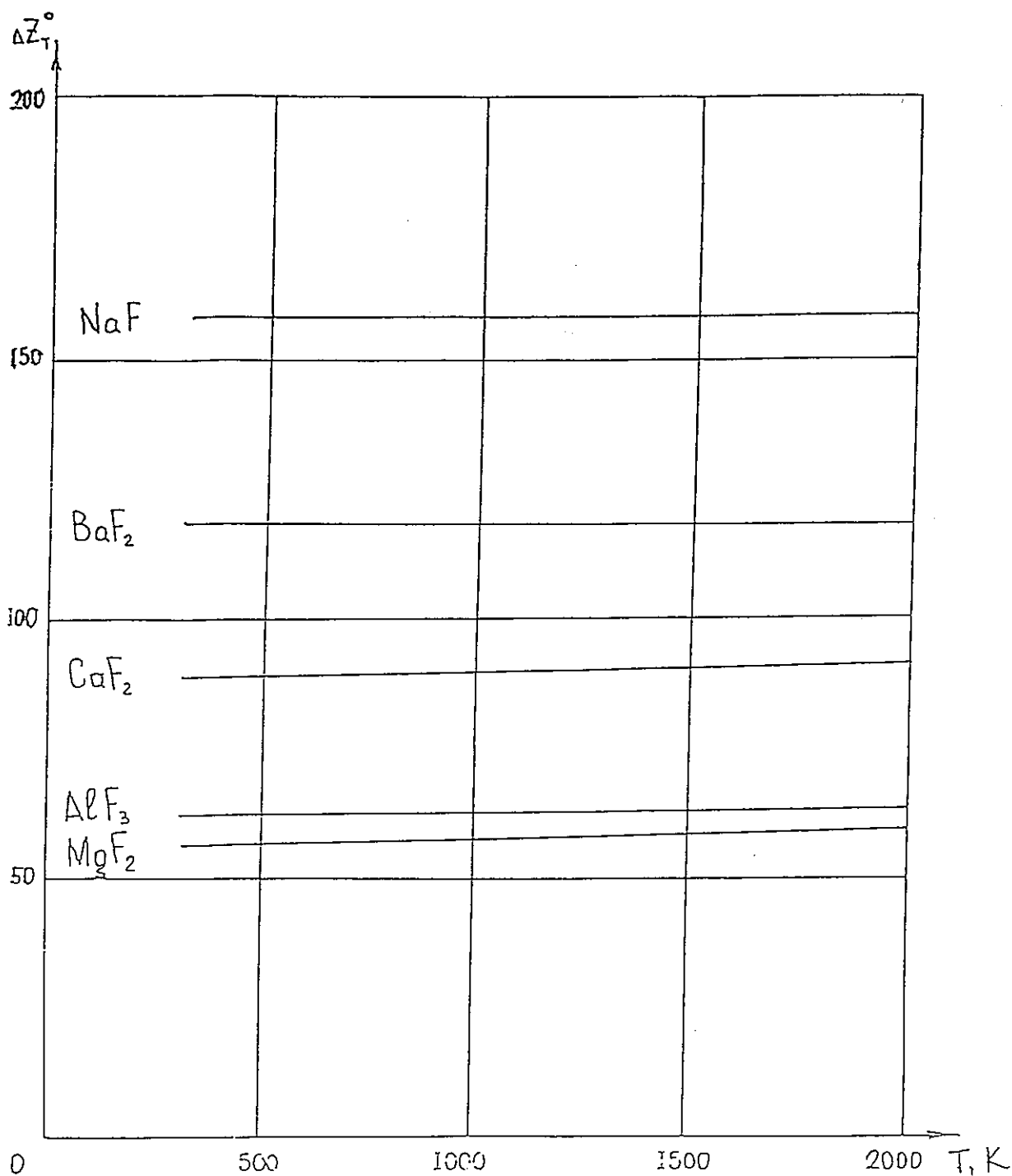


図6 ZrO₂ とフッ化物の相互作用反応の温度との関係 ΔZ_T^0

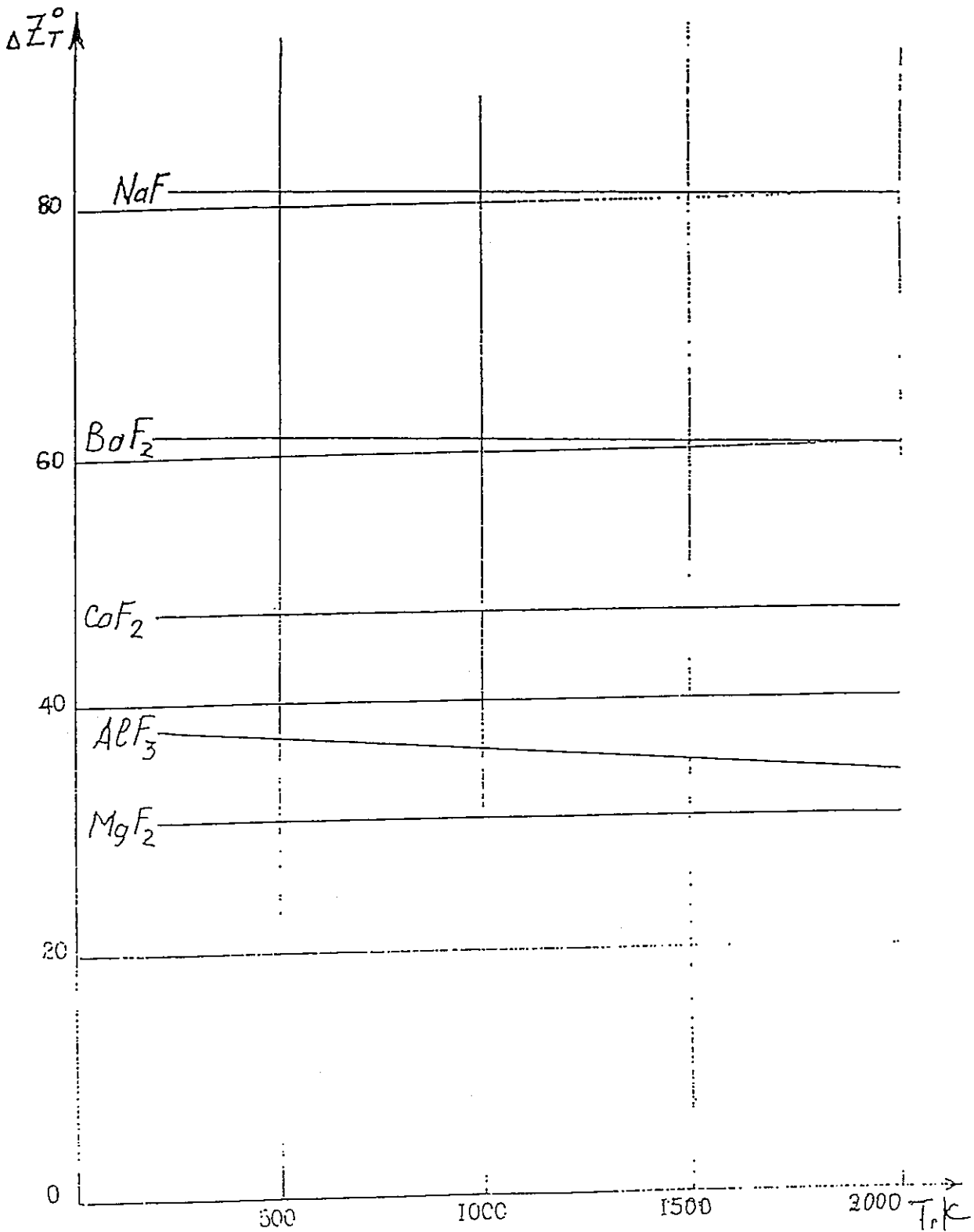


図7 FeO とフッ化物の相互作用反応の温度との関係 ΔZ_T^0

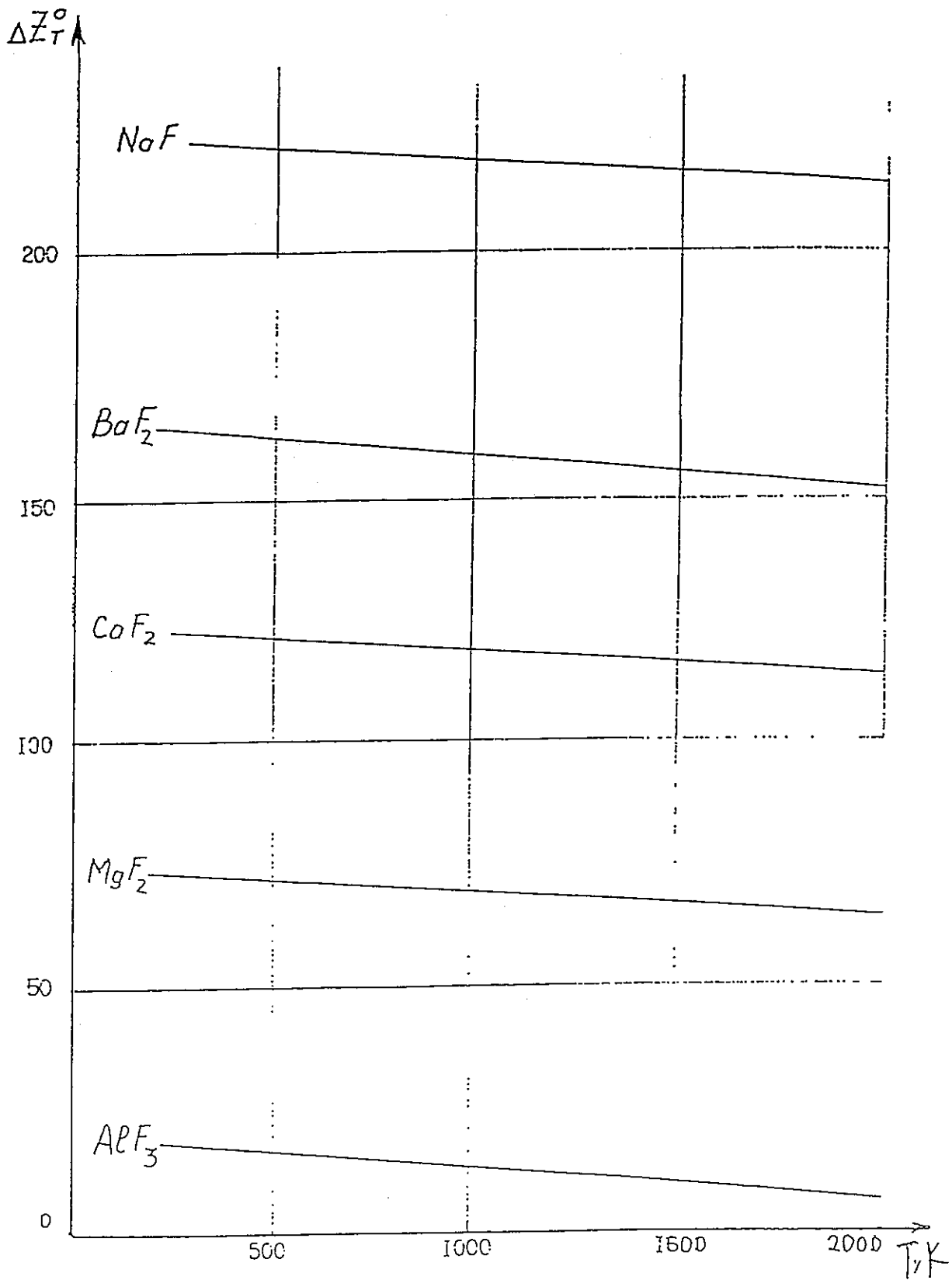


図8 Fe₂O₃ とフッ化物の相互作用反応の温度との関係 ΔZ_T^0

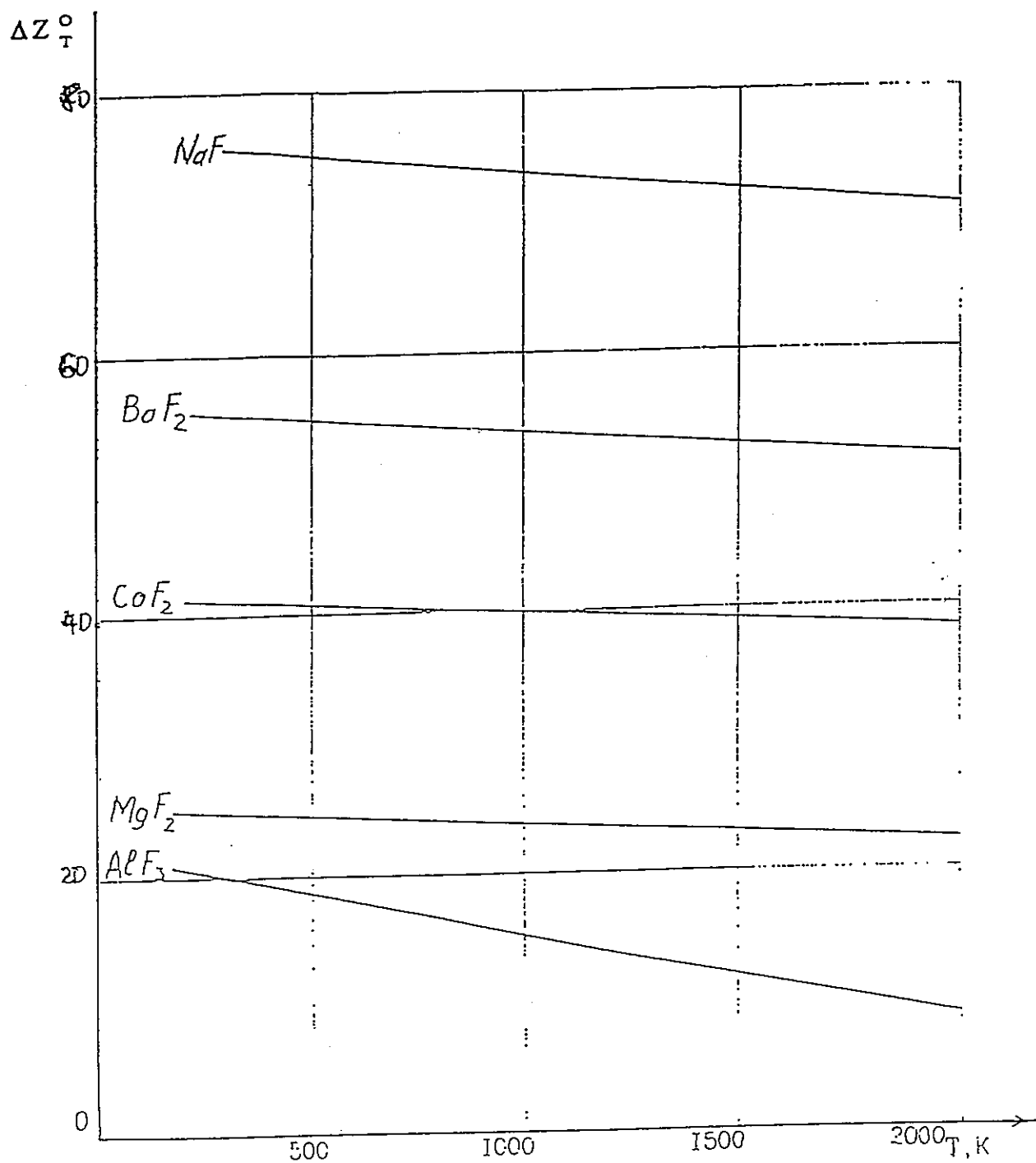


図9 酸化ニッケルとフッ化物の相互作用反応の温度との関係 ΔZ_T^0

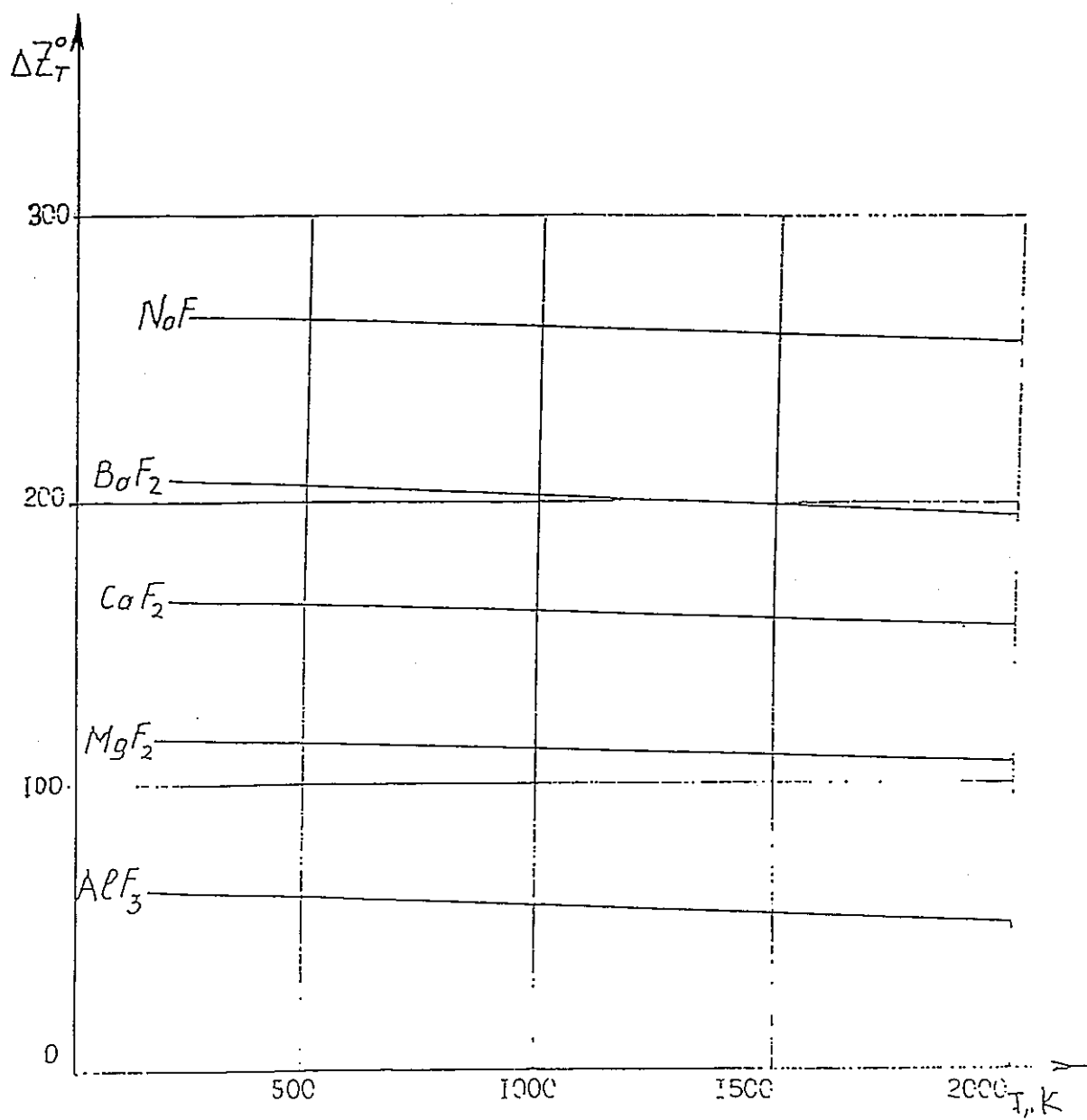


図10 酸化クロムとフッ化物の相互作用反応の温度との関係 ΔZ_T^0

2. 2 金属との相互作用

燃料および核分裂生成物の酸化物と、燃料要素被覆の成分である金属およびポテンシャル添加物—脱酸剤 (Al, Si) との相互作用反応における ΔZ°_T および K_p と温度との関係を表 6～8 および図 11～13 に示した。

これらのデータの検討から、核燃料の成分—酸化物 (UO_2 , PuO_2) および主な核分裂生成物 (Cs_2O , SrO , RuO_2) の最も強い還元剤がジルコニウムおよびアルミニウムであることが知られる。

ケイ素、クロムおよびニッケルは Ru, Cs および Sr を金属まで還元できるが、鉄は RuO_2 だけを還元できる。

したがって、燃料要素被覆表面の酸化物皮膜中にある燃料成分および核分裂生成物を金属溶湯へ、ついでスラグへ転移させるため最も活発に作用できるのは、燃料要素のジルコニウム被覆の精錬ではジルコニウム (および添加剤としてのアルミニウム) であり、燃料要素の鋼被覆の精錬ではアルミニウム、クロムおよびニッケルである。

2. 3 フッ化物および金属との相互作用

(燃料成分および核分裂生成物の酸化物を例にして) 酸化物との相互作用反応における、フッ化物および金属の化学活性を比較するため、図 14～18 に、 ΔZ°_T と温度との関係のデータを示した。

図 14 のデータから、 UO_2 は 1000K 以下の温度範囲においては Al および Zr によってのみ金属まで還元されうると云える。

同様な状態は、おそらく、 PuO_2 の反応についてもあるが、ただし、より高温 (2000K まで) においてである (図 15)。

他の金属 (Si, Ni, Cr & Fe) およびすべてのフッ化物はこれらの酸化物を還元できない。酸化セシウムはすべてのフッ化物および、Fe, Ni および Al 以外の、大多数の金属によって (1600K 以上の温度で) 還元されうる (図 16)。

酸化ストロンチウムの還元反応は、Zr, AlF_3 , Al, MgF_2 および CaF_2 との相互作用での反応度がより高く、Si とでは反応度は低く、NaF, Ni, Cr および Fe の存在では反応が無い (図 17)。

RuO_2 との相互作用反応では、金属 (Cr 以外) が活性であり、フッ化物はすべて不活性

PNC PN8510 96-001

である (図18)。

表6 酸化物とZrおよびFeとの相互作用反応の等圧-等温ポテンシャルおよび平衡定数

No.	反応式	$\Delta Z_T^{\circ} \frac{\text{Kcal}}{\text{mole}} / \ell \text{ gKp}$					Kp2300
		298K	500K	1000K	1500K	2000K	
1	$\text{Zr} + \text{UO}_2 \rightarrow \text{U} + \text{ZrO}_2$ ←	-2.68/1.97	-1.91/0.84	0/0	1.91/-0.28	3.82/-0.42	$\sim 10^{-0.5}$
2	$\text{Zr} + \text{PuO}_2 \rightarrow \text{Pu} + \text{ZrO}_2$ ←	-9.21/6.76	-8.49/3.71	-6.69/1.46	-4.90/0.71	-3.11/0.34	$\sim 10^{0.10}$
3	$\text{Zr} + 2\text{Cs}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Cs} + \text{ZrO}_2$ ←	-101.88/74.75	-104.68/45.77	-111.62/24.40	-118.55/17.28	-125.48/13.72	$\sim 10^{12}$
4	$\text{Zr} + \text{SrO} \rightarrow \text{Sr} + \text{ZrO}_2$ ←	-140.98/103.43	-143.88/62.91	-151.05/33.02	-158.22/23.06	-165.39/18.08	$\sim 10^{18}$
5	$\text{Zr} + \text{RuO}_2 \rightarrow \text{Ru} + \text{ZrO}_2$ ←	-188.97/138.63	-188.09/82.85	-185.95/40.65	-183.79/26.79	-181.64/19.86	$\sim 10^{17}$
6	$4\text{Fe} + 3\text{ZrO}_2 \rightarrow 3\text{Zr} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ←	393.42/-288.63	391.97/-171.4	388.88/-84.9	384.8/-56.1	381.2/-41.67	$\sim 10^{-30}$
7	$4\text{Fe} + 3\text{UO}_2 \rightarrow 3\text{U} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ←	382.8/-280.84	381.93/-167.0	379.78/-83.03	377.63/-55.04	375.48/-41.04	$\sim 10^{-35}$
8	$4\text{Fe} + 3\text{PuO}_2 \rightarrow 3\text{Pu} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ←	365.79/-268.36	366.51/-160.26	368.31/-80.52	370.1/-53.94	371.89/-40.65	$\sim 10^{-35}$
9	$2\text{Fe} + 3\text{Cs}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Cs} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ←	43.88/-32.19	38.96/-17.03	26.77/-5.85	14.58/-2.12	2.39/-0.26	$\sim 10^{0.47}$
10	$2\text{Fe} + 3\text{SrO} \rightarrow 3\text{S}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ←	169.75/-124.54	161.2/-70.49	140.06/-30.62	118.91/-17.33	97.75/-10.68	$\sim 10^{-8}$
11	$4\text{Fe} + 3\text{RuO}_2 \rightarrow 3\text{Ru} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ←	-169.35/124.24	-165.15/72.21	-157.27/34.38	-148.66/21.67	-140.06/15.31	$\sim 10^{13}$

表7 酸化物とAlおよびSiとの相互作用反応の等圧一等温ポテンシャルおよび平衡定数

No.	反応式	$\Delta Z_r^\circ \frac{\text{Kcal}}{\text{mole}} / \ell \text{ gKp}$					Kp2300
		298K	500K	1000K	1500K	2000K	
1	$4\text{Al} + 2\text{rO}_2 \rightarrow 3\text{Zr} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ←	-7.96/5.84	-5.74/2.51	-2.39/0.52	5.26/-0.77	10.75/-1.18	$\sim 10^{-1.3}$
2	$4\text{Al} + 3\text{UO}_2 \rightarrow 3\text{U} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ←	-16.01/11.75	-11.47/5.02	-0.24/0.05	10.99/-1.6	22.23/-2.43	$\sim 10^{-2.75}$
3	$4\text{Al} + 3\text{PuO}_2 \rightarrow 3\text{Pu} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ←	-35.58/26.1	-31.19/13.64	-20.31/4.44	-9.44/1.38	1.43/-0.157	$\sim 10^{-0.76}$
4	$2\text{Al} + 3\text{Cs}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Cs} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ←	-123.9/90.9	-104.68/45.77	-57.12/12.49	-9.56/1.39	38.0/-4.15	$\sim 10^{-6}$
5	$2\text{Al} + 3\text{SrO} \rightarrow 3\text{Sr} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ←	-30.93/22.69	-37.64/16.46	-54.25/11.86	-70.86/10.33	-87.47/9.56	$\sim 10^0$
6	$4\text{Al} + 3\text{RuO}_2 \rightarrow 3\text{Ru} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ←	-574.86/421.74	-570.03/249.25	-558.08/122.01	-546.13/79.6	-534.18/58.39	$\sim 10^{5.0}$
7	$\text{Si} + 2\text{rO}_2 \rightarrow \text{Zr} + \text{SiO}_2$ ←	44.99/-33.0	44.22/-19.34	42.30/-9.25	40.39/-5.88	38.48/-4.21	$\sim 10^{-3.6}$
8	$\text{Si} + \text{UO}_2 \rightarrow \text{U} + \text{SiO}_2$ ←	42.59/-31.25	42.78/-18.71	43.26/-9.46	43.74/-6.37	44.21/-4.83	$\sim 10^{-4.2}$
9	$\text{Si} + \text{PuO}_2 \rightarrow \text{Pu} + \text{SiO}_2$ ←	36.06/-26.46	36.09/-15.78	36.57/-7.99	36.93/-5.38	37.28/-4.08	$\sim 10^{-3.8}$
10	$\text{Si} + 2\text{Cs}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Cs} + \text{SiO}_2$ ←	-56.61/41.53	-59.99/26.23	-68.36/14.94	-76.72/11.18	-85.09/9.3	$\sim 10^{8.66}$
11	$\text{Si} + \text{RuO}_2 \rightarrow \text{Ru} + \text{SiO}_2$ ←	-143.6/105.35	-143.4/62.7	-142.92/31.25	-142.45/20.76	-141.97/15.52	$\sim 10^{13.5}$
12	$\text{Si} + 2\text{SrO} \rightarrow 2\text{Sr} + \text{SiO}_2$ ←	27.30/-20.03	21.51/-9.41	7.17/-1.57	-7.17/1.1	-21.51/2.35	$\sim 10^{2.76}$

表8 酸化物とCrおよびNiとの相互作用反応の等圧-等温ポテンシャルおよび平衡定数

No.	反応式	$\Delta Z_T^0 \frac{\text{Kcal}}{\text{mole}} / \ell \text{ gKp}$					Kp2300
		298K	500K	1000K	1500K	2000K	
1	$4\text{Cr} + 3\text{ZrO}_2 \rightarrow 3\text{Zr} + 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ ←	241.89/-177.46	240.44/-105.13	236.85/-51.78	233.27/-34.0	229.68/-25.11	$\sim 10^{-21}$
2	$4\text{Cr} + 3\text{UO}_2 \rightarrow 3\text{U} + 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ ←	233.7/-171.5	234.7/-102.6	236.8/-51.8	239.0/-34.8	241.1/-26.4	$\sim 10^{-23}$
3	$4\text{Cr} + 3\text{PuO}_2 \rightarrow 3\text{Pu} + 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ ←	214.26/-157.19	214.99/-94.0	216.78/-47.39	218.57/-31.86	220.36/-24.08	$\sim 10^{-21}$
4	$2\text{Cr} + 3\text{Cr}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ←	-31.88/23.39	-36.81/16.09	-48.99/10.71	-61.18/8.92	-73.37/8.02	$\sim 10^{7.67}$
5	$2\text{Cr} + 3\text{SrO} \rightarrow 3\text{Sr} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ←	93.99/-68.96	85.45/-37.36	64.29/-14.06	43.24/-6.29	21.99/-2.40	$\sim 10^{-0.95}$
6	$4\text{Cr} + 3\text{RuO}_2 \rightarrow 3\text{Ru} + 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ ←	-325.0/238.44	-323.85/141.61	-320.98/70.18	-318.12/46.36	-315.25/34.46	$\sim 10^{29.8}$
7	$2\text{Ni} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Zr} + 2\text{NiO}$ ←	148.14/-108.68	147.95/-64.69	147.46/-32.24	146.98/-21.42	146.51/-16.02	$\sim 10^{-13.0}$
8	$2\text{Ni} + \text{UO}_2 \rightarrow \text{U} + 2\text{NiO}$ ←	145.4/-106.7	146.0/-63.8	147.5/-32.2	148.9/-21.7	150.3/-16.4	$\sim 10^{-14}$
9	$2\text{Ni} + \text{PuO}_2 \rightarrow \text{Pu} + 2\text{NiO}$ ←	138.93/-101.92	139.46/-60.96	140.77/-30.78	142.09/-20.71	143.4/-15.67	$\sim 10^{-13}$
10	$\text{Ni} + \text{Cr}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cr} + \text{NiO}$ ←	23.13/-16.97	21.63/-9.46	17.92/-3.92	14.22/-2.07	10.52/-1.15	$\sim 10^{0.70}$
11	$\text{Ni} + \text{SrO} \rightarrow \text{Sr} + \text{NiO}$ ←	65.3/-47.91	62.74/-27.43	56.41/-12.33	50.07/-7.30	43.74/-4.78	$\sim 10^{-3.8}$
12	$2\text{Ni} + \text{RuO}_2 \rightarrow \text{Ru} + 2\text{NiO}$ ←	-40.83/29.95	-40.15/17.56	-38.48/8.41	-36.81/5.36	-35.13/3.84	$\sim 10^{-32}$

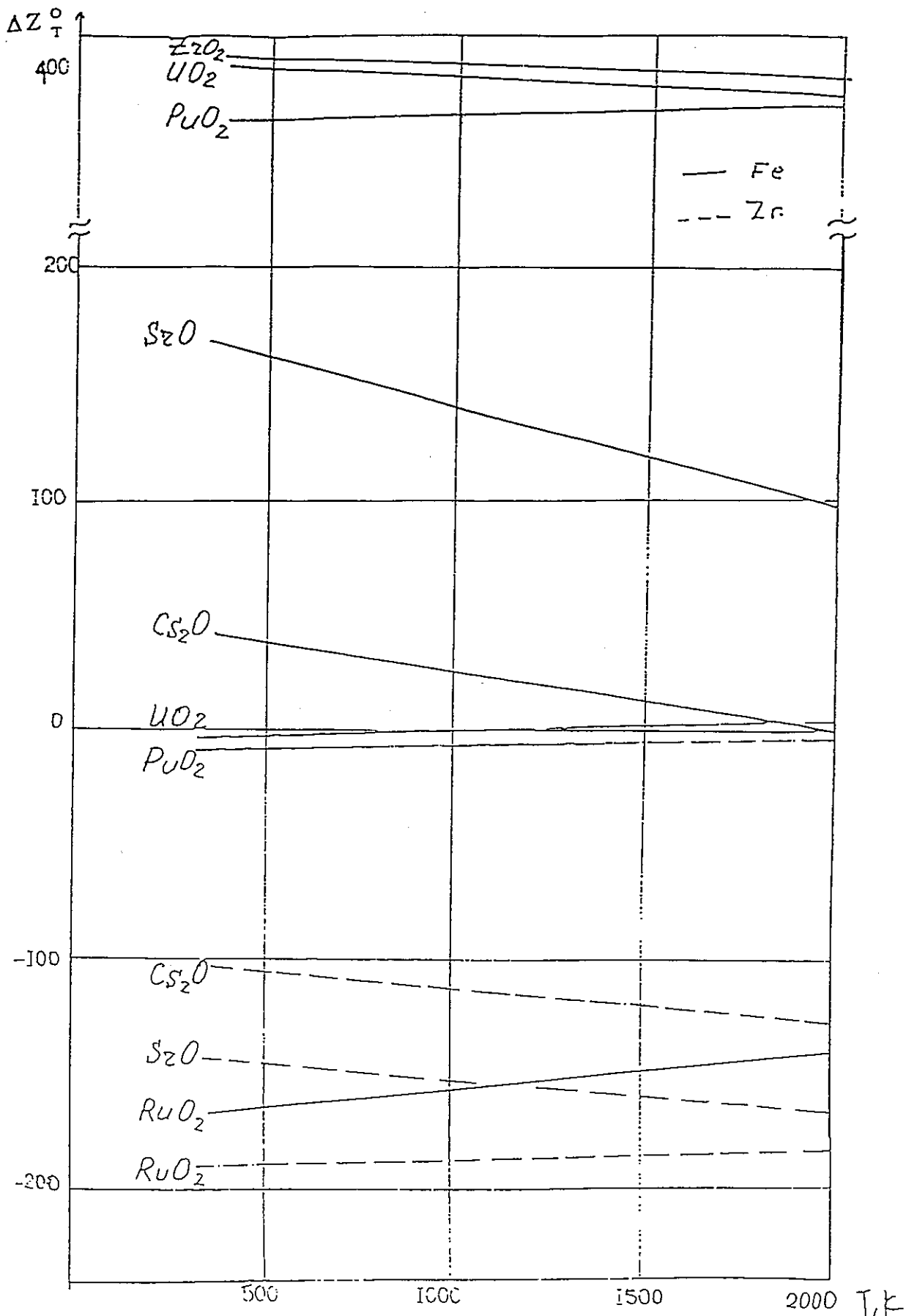


図11 ZrおよびFeと酸化物の相互作用反応の温度との関係 ΔZ_T^0

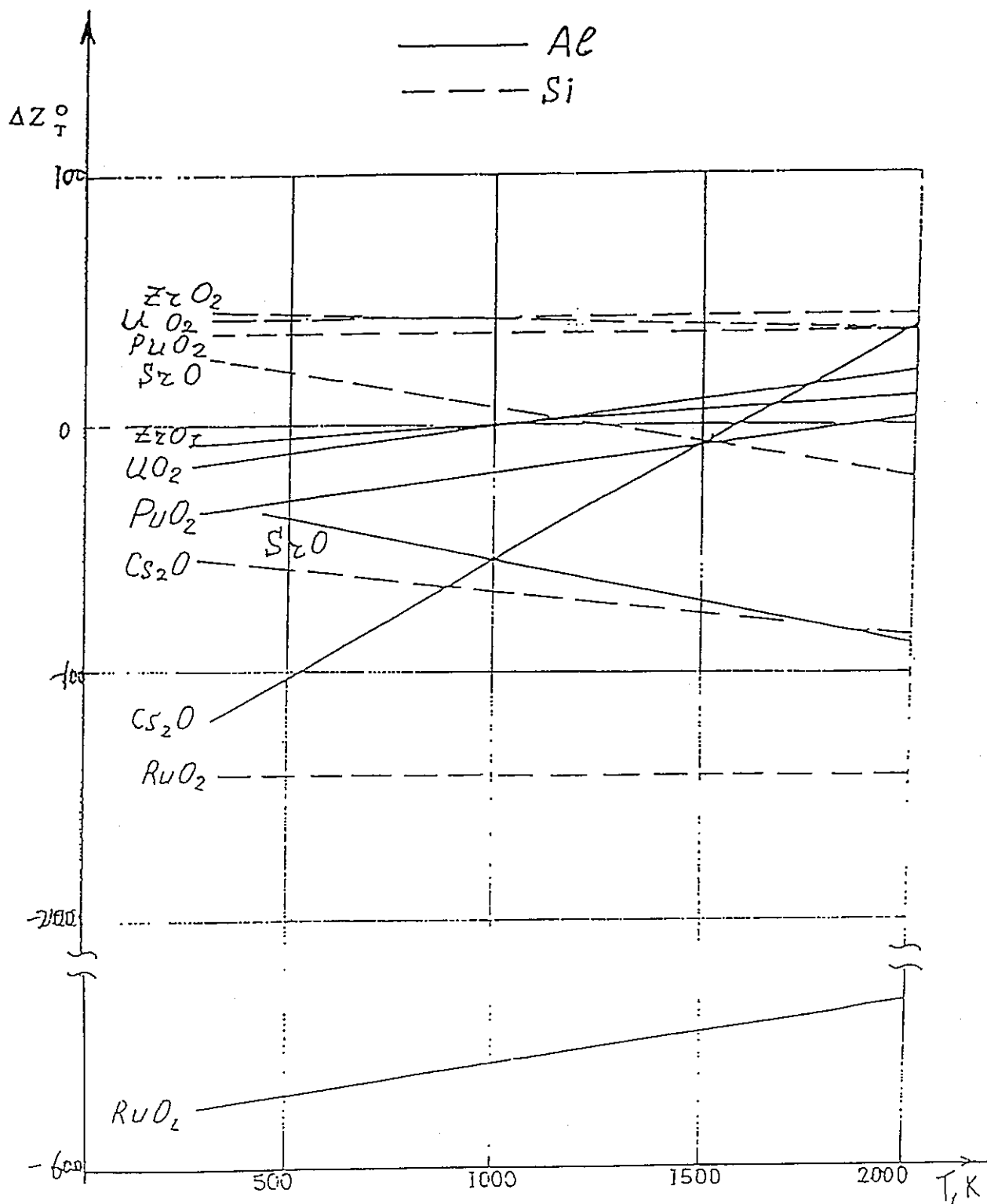


図12 AlおよびSiと酸化物の相互作用反応の温度との関係 ΔZ_T^0

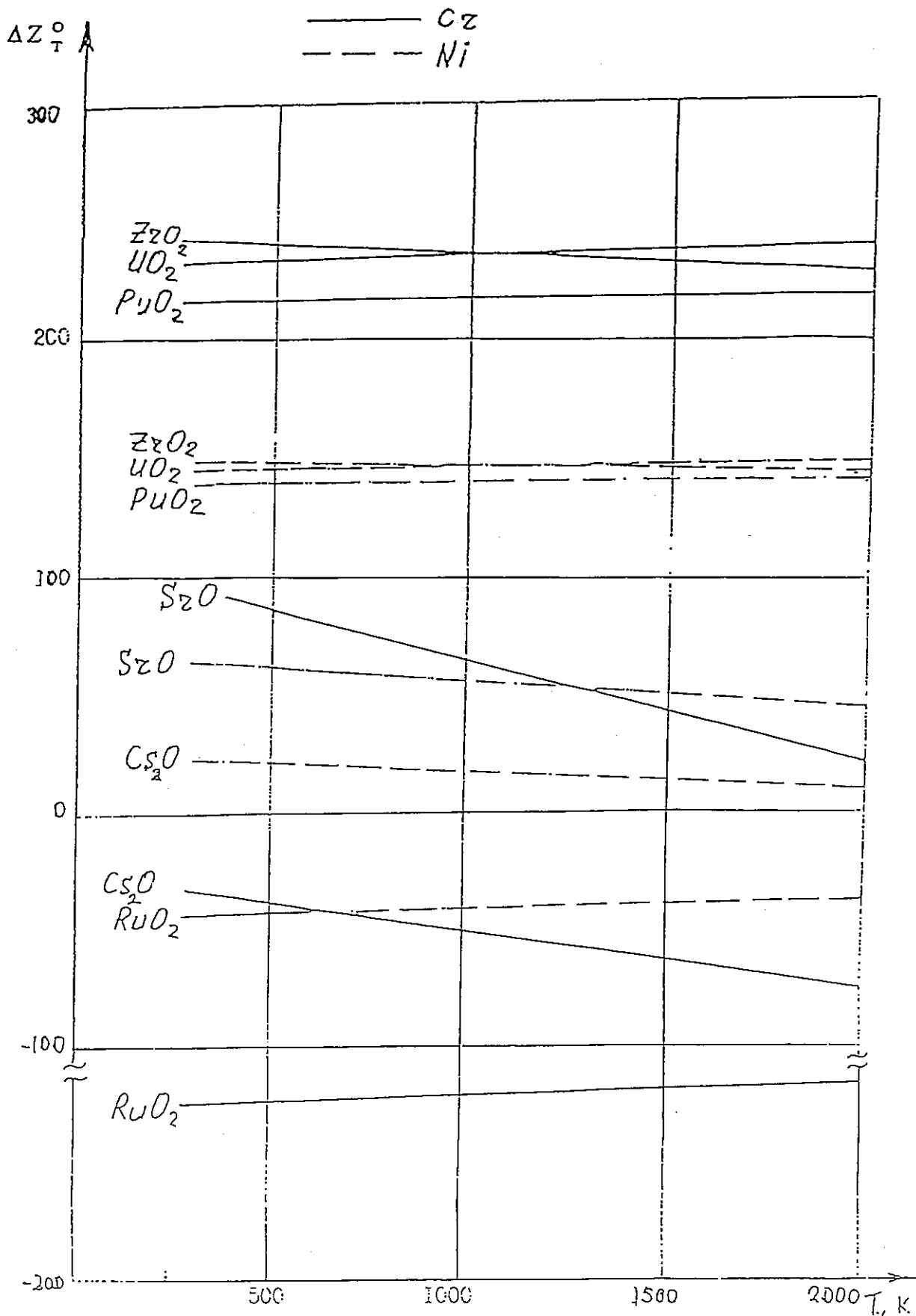


図13 CrおよびNiと酸化物の相互作用反応の温度との関係 ΔZ_T^0

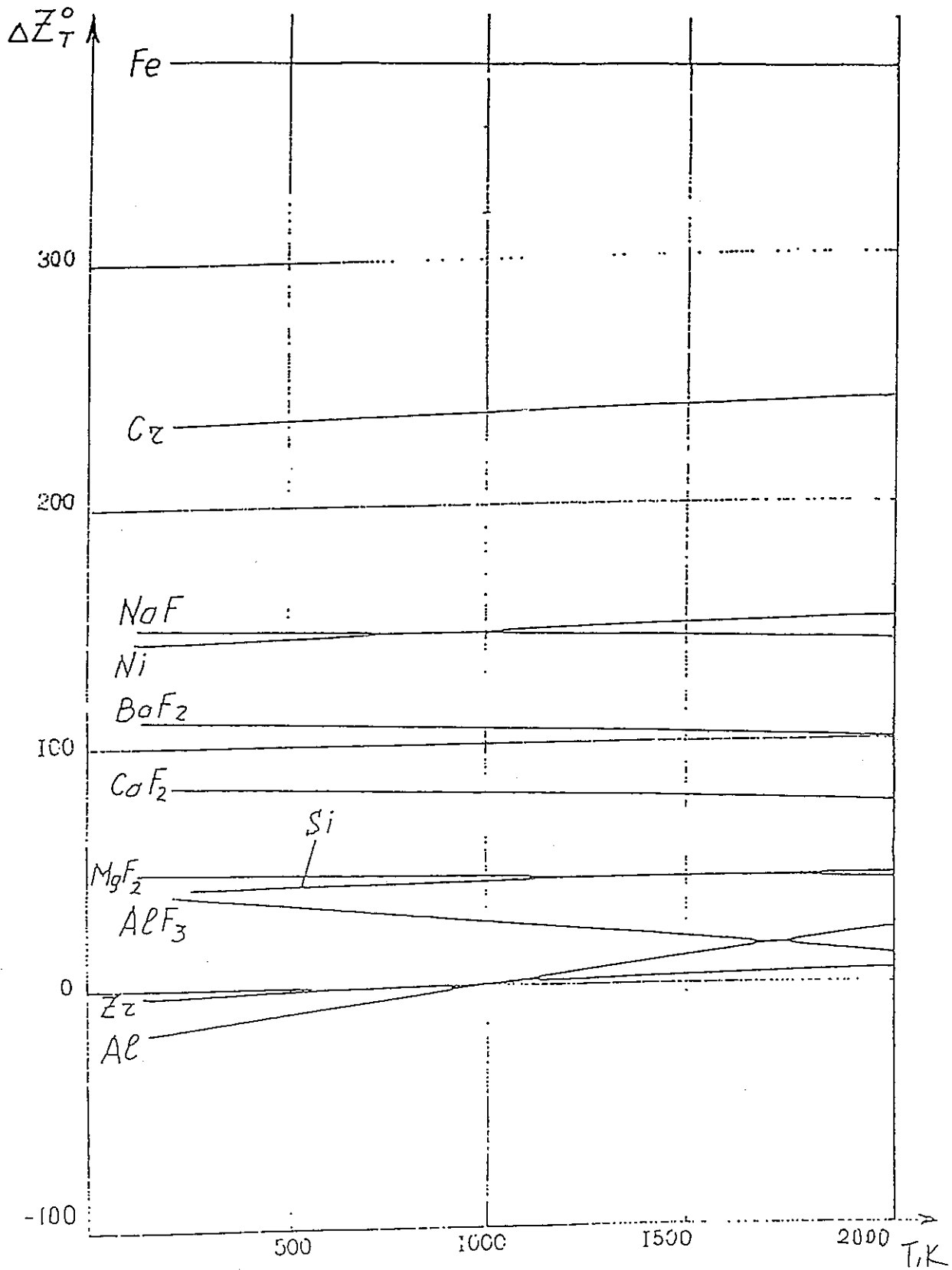


図14 酸化ウランとフッ化物および金属の相互作用反応の温度との関係 ΔZ_T^0

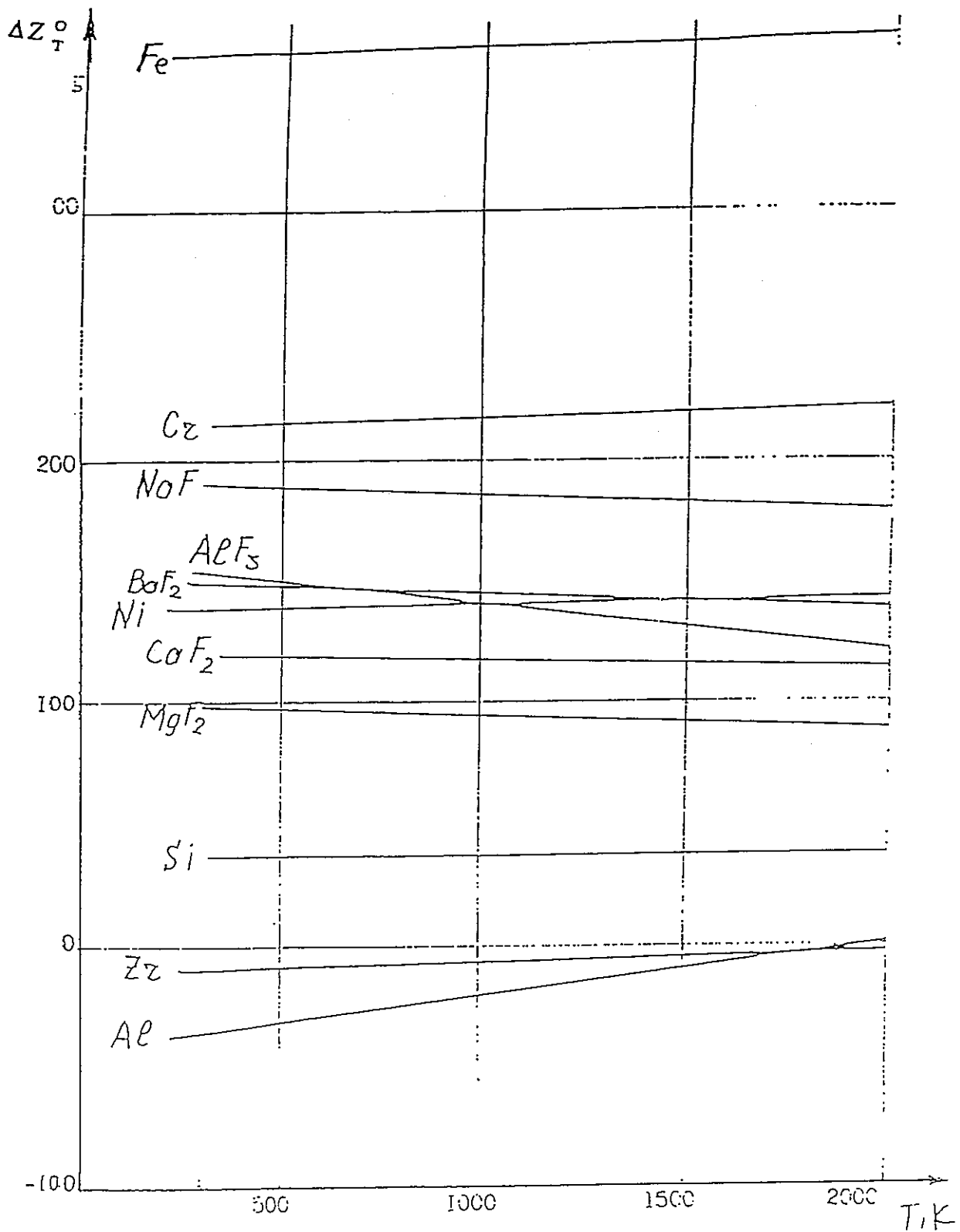


図15 酸化プルトニウムとフッ化物および金属の相互作用反応の温度との関係 ΔZ_T^0

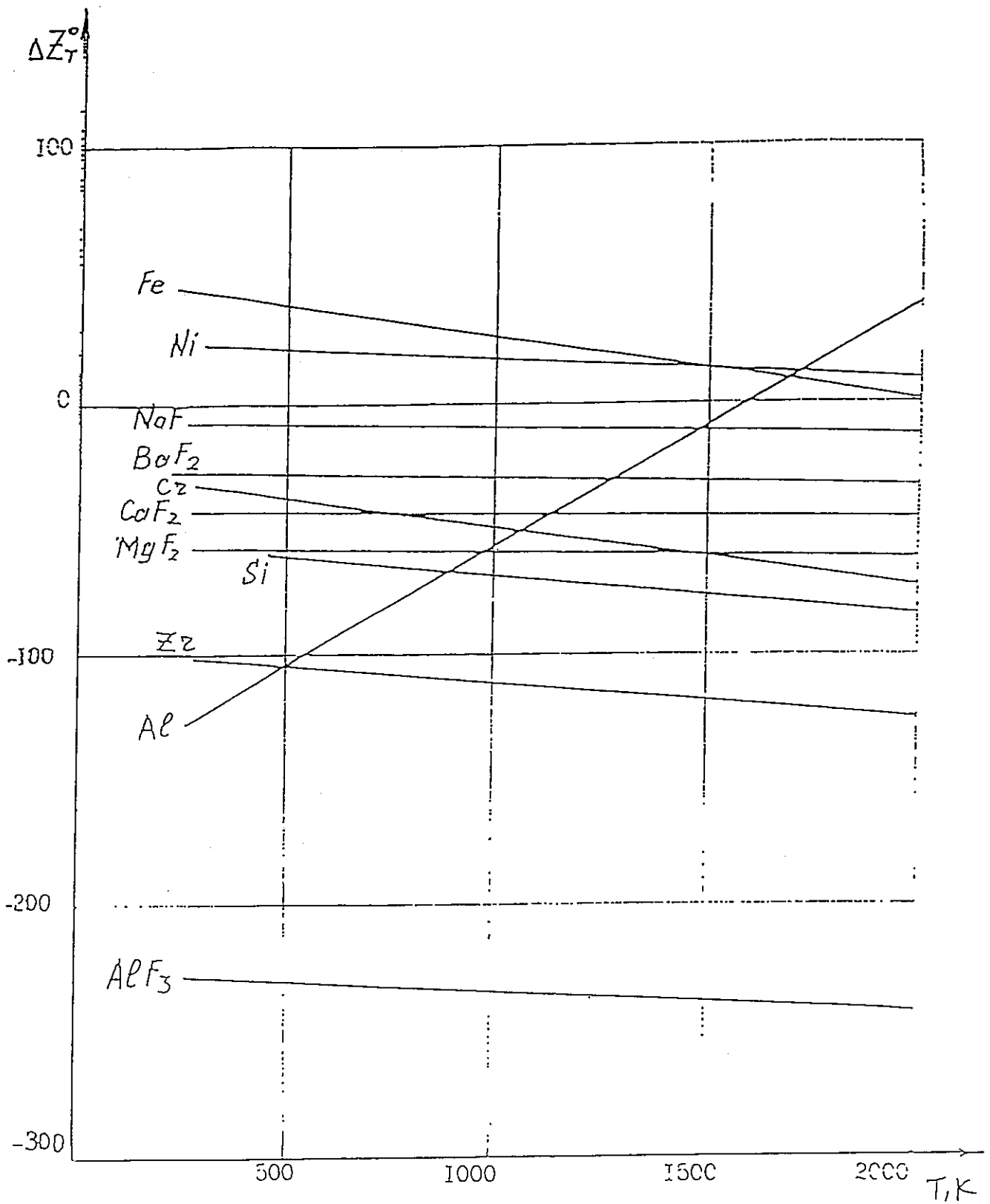


図16 酸化セシウムとフッ化物および金属の相互作用反応の温度との関係 ΔZ_T^0

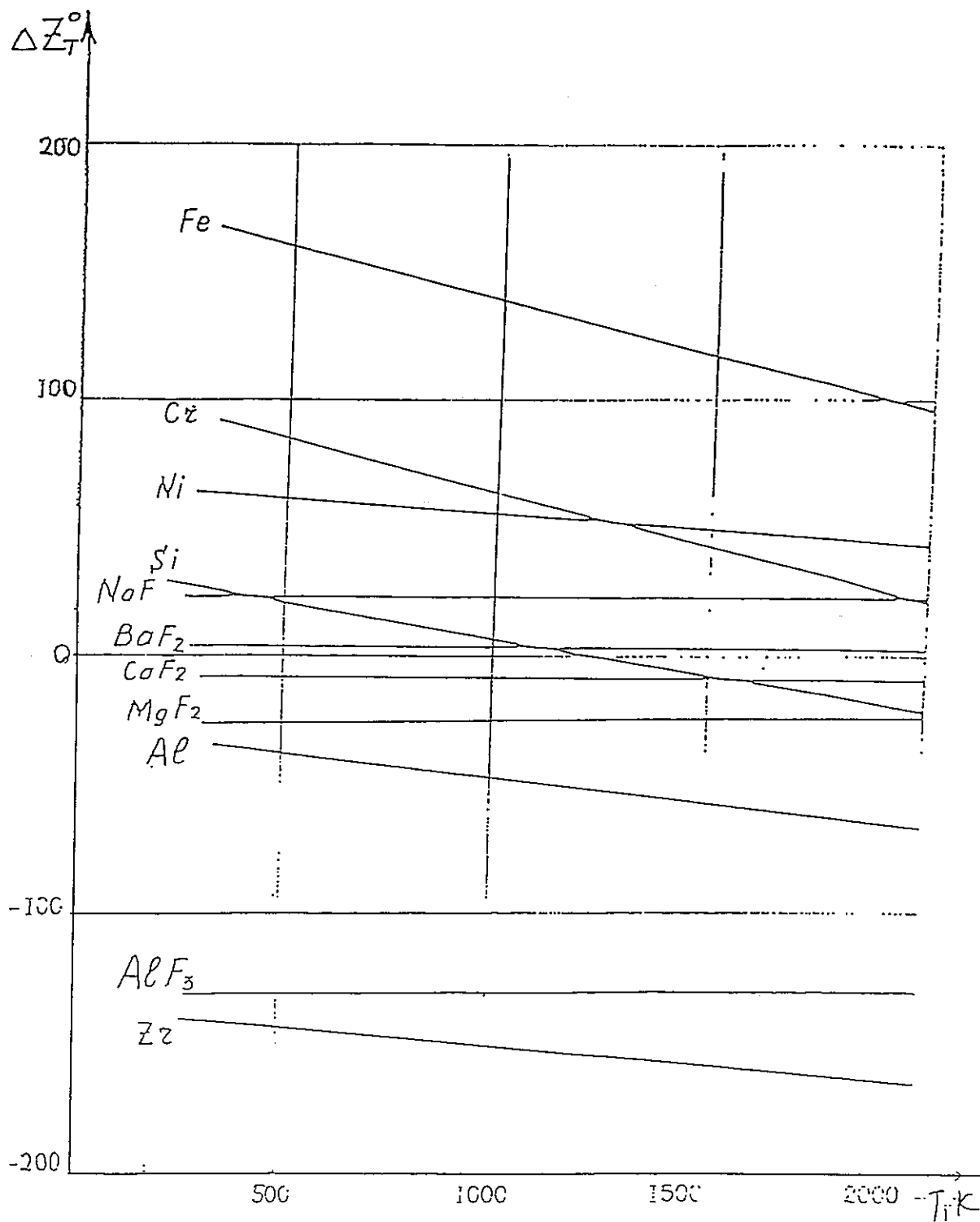


図17 酸化ストロンチウムとフッ化物および金属の相互作用反応の温度との関係 ΔZ_T^0

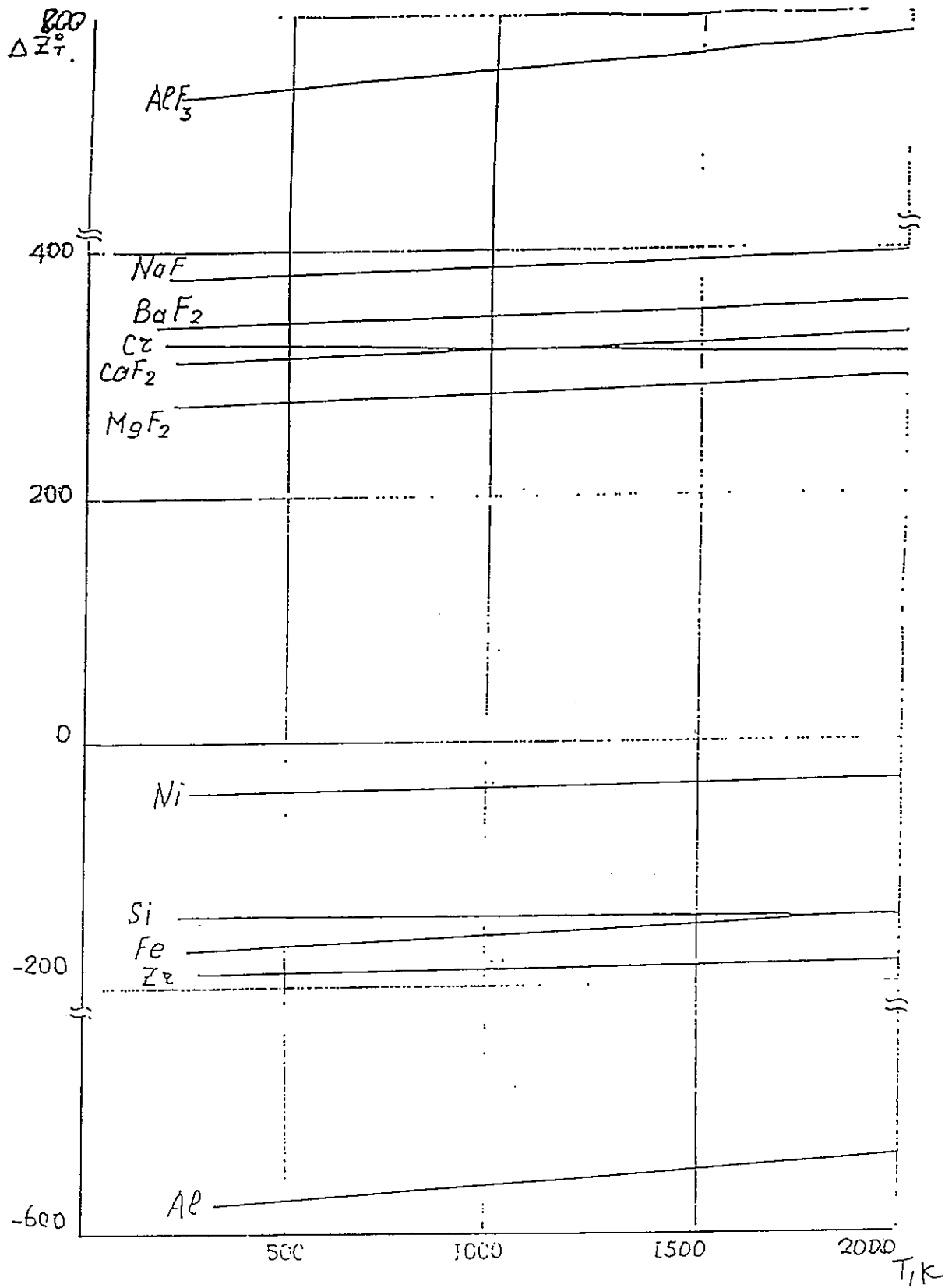


図18 酸化ルテニウムとフッ化物および金属の相互作用反応の温度との関係 ΔZ_T^0

3. む す び

燃料成分、核分裂生成物および燃料要素被覆構造材金属などと、表1～8および図1～18に示された酸化物とフッ化物および金属との相互作用反応における、 $\Delta Z_{\text{T}}^{\circ}$ および K_{p} の温度との関係についてのデータを検討して、次の2つの主な結論を下すことができる。

酸化物との相互作用反応における化学活性の減衰の程度にしたがって、金属および塩溶湯の成分は、仮に、次の2つのグループに分けられる：

- 活性なもの；Al, Zr, AlF_3 , Si, MgF_2 , CaF_2
- 不活性なもの； BaF_2 , NaF, Cr, Ni, Fe。

燃料要素被覆金属の除染、即ち、被覆面の酸化物皮膜に吸着された燃料成分および核分裂生成物からそれらを、燃料要素被覆の誘導プラグ精錬プロセスで純化するために、融剤成分として利用される有望なものはAl, Mg (およびCa) であり、脱酸剤として有望な金属はAl (およびSi) である。

4. 文献リスト

1. Yenkis I. L., et al. The characterization of activities associated with irradiated fuel element cladding. CEC. Final report FUR 7671 Harwell (UK), 1982.
2. Boehme J., Spenk., Dpmbret C. In Conditioning and Storage of Spent Fuel Element Hulls, CEC, FUR 8250, 1982.
3. Berthier P., Boen R., Piccinato R., Ladirat C. Proc. of a Symp. Recod-94, London, 1994, N 2.
4. D.B. Shiskii, et al. ソ連発明者証 No.194191-.
5. A.N. Krestovnikov, et al. 冶金反応の平衡計算便覧、モスクワ、メタルルールグ出版所、1963.
6. 無機物質の熱力学的性質, A.P. Zefirov編集便覧, モスクワ, アトム出版所, 1965.