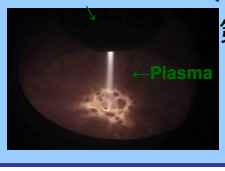
ニッケル含有 金属放射性廃棄物のアークプラズマ溶融処理時におけるコバルト残存率とその制御



第32回バックエンド夏期セミナー　鹿児島市サンプラザ天文館　2016年.8月4日

電力中央研究所　電力技術研究所

古川 静枝、池田 弘一、神足 将司

古川、他、電力中央研究所報告　研究報告H11021(2012)

背景

(1)低レベル放射性雑固体廃棄物のプラズマ溶融処理は、高融点材料への適用が可能等の長所があり、実用化されている。

(2)製作した溶融固化体の放射能濃度評価では、代表的運転廃棄物(炭素鋼等)に対して、溶融固化体のスラグ中のコバルト残存率※が処理前の10%以内であることを前提※としている。

※コバルト(Co)残存率：溶融前のCoに対して、溶融後にスラグおよびメタルに残存するCoの割合

※財団法人 原子力安全技術センター、「平成13年度 原子力利用安全対策等調査研究調査報告書 低レベル放射性廃棄物の確認方法に関する調査研究」、(2002)

(3)熱力学的には、NiよりもCoの方が酸化物になり易い。即ち、Niを含む金属の溶融処理時には、スラグ中のCo残存率が10%を超える懸念がある。

(4)カーボンは、Coを還元する能力があり、スラグ中のCo残存率を抑制できる可能性がある。

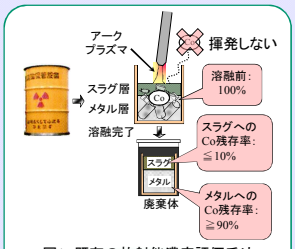


図1　既存の放射能濃度評価手法におけるCo残存率に対する前提条件

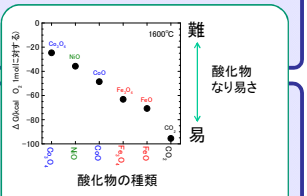


図2　酸化物の標準生成自由エネルギー(FACT-Sageを用い計算)

目的

(1)Niを含む模擬低レベル放射性金属廃棄物に非放射性の模擬核種を添加し、プラズマ溶融処理した場合におけるスラグ中のCo残存率を明らかにする。

(2)カーボン粒子を投入することによるCo残存率制御の可能性を探索する。

実験設備

チャンバー内で溶融試料を陽極とし直流のアークプラズマを発生

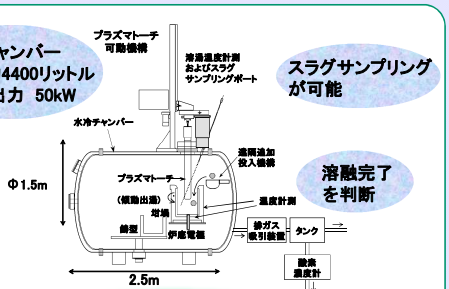


図3　100kW級プラズマ溶融処理設備

処理条件

溶融試料(模擬廃棄物)

純Ni+低炭素鋼(Fe)　7-8kgもしくは10-12kg

不燃物(コンクリートの組成を模擬)　2kgもしくは3kg

模擬核種

Co、Co_3O_4：Co元素換算で模擬試料の0.8wt%

溶融シーケンス

30kW×10分+40kW×30分+50kW×約30分

カーボン投入量

80g×3回(10～15分間隔)

るつぼ側面の熱電対の温度で溶融完了判定

図4　るつぼへの試料の初期装荷の様相

Ni含有金属処理時のCo残存率の推定モデル

スラグ中のCoの濃度変化が次の(i)～(iii)の3つの酸化・還元反応で説明できるというモデルを提案

$$\frac{dn^s_{Co}(t)}{dt} = -k_{NiO} \cdot A_0 \cdot n^s_{NiO}(t) \cdot n^m_{Co}(t) - k_{Fe} \cdot A_0 \cdot n^m_{Fe}(t) \cdot n^s_{Co}(t) + k_{O2} \cdot A_0 \cdot p_{O2} \cdot n^m_{Co}(t)$$

(i)酸化ニッケルによるCoの酸化　$NiO+Co \rightarrow Ni+CoO$

(ii)鉄による酸化コバルトの還元　$2Fe+3CoO \rightarrow Fe_2O_3+3Co$

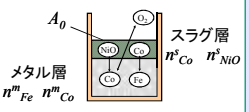
(iii)雰囲気中酸素によるCoの酸化　$2Co+O_2 \rightarrow 2CoO$

k：比例定数　実験的に決定 ($k_{NiO}=14, k_{Fe}=36, k_{O2} \cdot p_{O2}=0.12$)

A_0：メタル・スラグの接触面積(0.0415m²)

n：処理条件(金属試料組成、雰囲気の酸素濃度)に対して経験的に関数で付与

n_{Co}：スラグもしくはメタル中のコバルト濃度(wt-)



kの定量化方法

例えば、窒素雰囲気下で実験すれば、(ii)の反応しか起こらない。ここで、FeやCoの濃度変化を測定し、k_{Fe}を定量化する。

スラグ中のコバルト濃度が推定可能

結果I　Ni含有金属処理時のCo残存率の実験・推定結果

(1)メタル中のNi濃度を80wt%以下(メタル中のFe濃度を20wt%以上)とすれば、Co残存率10wt%以下を維持できる。

(2)モデルによる推定結果は実験結果を良く推定できた。

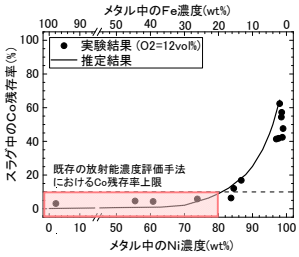


図5　Co残存率のメタル中のNi濃度に対する依存性

結果II　カーボン粒によるスラグ中のCo残存率制御

- Ni 100wt% 7kg+不燃物2kg O2=12vol%
- 溶融完了後、C粒を投入　合計3回　総量250g投入
- C粒は全てCO, CO_2として検出
- C粒の投入と共にスラグ中のCo残存率の低減(50%→10%)を確認

カーボン粒によるCo残存率制御の可能性を見出した

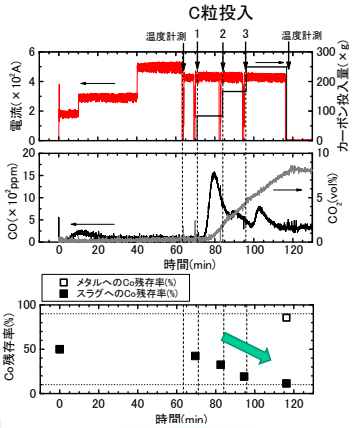


図6　C粒投入時におけるCo残存率の経時変化

まとめ

(1)Ni含有金属のプラズマ溶融処理時のスラグ中のCo残存率を実験的に明らかにした。

(2)スラグ中のCoの濃度変化が、(i)酸化NiによるCoの酸化、(ii)Feによる酸化Coの還元、(iii)雰囲気中の酸素によるCoの酸化の3種の酸化・還元反応で支配されるというモデルを提案した。このモデルは、Ni含有金属溶融処理時のCo残存率をよく推定できた。

(3)溶融処理時における溶湯へのカーボン粒子の投入による、Co残存率制御の可能性を見出した。