

## 高周波誘導加熱方式による溶融体製作時の核種挙動†

小畑政道† 手嶋孝弥†† 倉橋隆文†† 金川裕††† 林勝†††† 苅込敏†††† 赤川吉寛††††

原子力発電所から発生する固体状廃棄物を高周波誘導加熱方式で溶融処理した場合の核種の残存率と溶融体中での分布割合を運転温度、温度保持時間、廃棄物種類等をパラメータとして測定した。試験は、トレーサーを用いた小規模試験、実廃棄物を用いた小規模試験、コールドトレーサーを用いた実規模大試験とした。トレーサーは、廃棄物埋設事業の申請対象核種を評価することを念頭において、C-14, Co-60, Ni-63(Ni-59, 63の代表), Sr-85(Sr-90の模擬), Nb(コールド), Tc-99, I-131(I-129の模擬), Cs-134, Ce(コールド,  $\alpha$ 核種の模擬)を用いた。コールド試験では、Co, Ni, Sr, Nb, Re(Tcの模擬), Cs, Ce( $\alpha$ 核種の模擬)を用いた。

スケーリングファクタ法を用いて廃棄体中の放射能濃度を評価する上で重要な核種の一つであるCsは、運転温度と温度保持時間の管理で50%以上が溶融体内に残存すること、Coはほぼ全量が溶融体中に残存し、揮発が認められないことと確認した。その他の核種については、C-14, I-131は溶融体中に残存が認められず、Ni, Sr, Nb, Ceでは溶融体中にほぼ全量が残存し揮発は認められなかった。Te, Reでは85~100%が溶融体中に残存した。

また、Co, Ni, Tc, Reは金属層、Cs, Sr, Ceはセラミック層に分布すること、Nbは両方の層に分布すること、各層内で核種は均一に分布することを確認した。

**Keywords:** 誘導加熱, 溶融, 溶融体, 放射性核種, 残存率, 分布割合, 廃棄物

Simulated and real miscellaneous nuclear wastes were treated in the induction heating melter to form the molten product. The residual ratio and the distribution ratio of radionuclides during the melting process were measured for different operational conditions and type of waste.

Laboratory-scale and mock-up scale tests were carried out, with radioactive tracers (C-14, Co-60, Ni-63 as a simulant of Ni-59 and -63, Sr-85 as of Sr-90, Tc-99, I-131 as of I-129, and Cs-134 as of Cs-137) and non-radioactive tracers (Co, Ni, Sr, Nb as of Nb-94, Re as of Tc-99, Cs, and Ce as of alpha nuclides).

More than 50% of Cs remained in the molten product under the appropriate operational conditions. Nearly 100% of Co, Ni, Sr, Nb and Ce, and 85-100% of Re remained in the molten product. C-14 and I-131 did not remain. Co, Ni, Tc and Re were found in the metal layer of the molten product, Cs, Sr and Ce in the ceramic layer, and Nb in both layers. All elements were distributed uniformly in each of the layers.

**Keywords:** induction heating, melting, melted product, radionuclide, residual ratio, distribution ratio, waste

## 1 はじめに

我が国では、1992年12月より青森県六ヶ所村の低レベル放射性廃棄物埋設センターで、原子力発電所から発生する低レベル放射性廃棄物のうち、均一・均質固化体については浅地中処分が実施されている。

原子力発電所から発生する固体状廃棄物には大きくは可燃物と不燃物がある。日本においては可燃物に関しては雑固体廃棄物焼却炉が導入され、焼却による減容が図られている。

不燃性の固体状廃棄物については1994年9月に埋設規則の技術基準を定める細目が改訂され、その低レベル放射性廃棄物埋設センターへの埋設処分については1997年1月に日本原燃(株)が事業許可申請を行なった。不燃性の固体状廃棄物の処理方法としてはセメント充填による固型化が検討されている。また減容処理方法の一つとして溶融処理が考えられている。

溶融処理を適用するためには処理後の廃棄物が最終的

な埋設処分に対応可能であること、具体的には放射能濃度の評価等が実施できることが必要である。放射能濃度の評価を実施するためには、溶融体中の放射性核種の残存率および溶融体中での放射性核種の分布状況を設定する必要がある。

本研究では、高周波誘導加熱方式の溶融処理における放射性核種の溶融体中の残存率を測定するとともに、溶融体中での分布状況を確認した。

## 2 溶融炉および溶融体の概要

高周波誘導加熱方式溶融炉の概要を図1に示す。本溶融炉はセラミック製のキャニスタを電磁誘導によって加熱し、キャニスタ上部から投入装置を用いて廃棄物を投入して溶融体を作製する。金属廃棄物と非金属の廃棄物を同時に溶融するため、溶融体は金属層とセラミック層の2層で構成される。

本溶融炉では、溶融体を1体作製する毎に1個のキャニスタを用い、作製した溶融体をキャニスタから分離することなく、キャニスタごと取り扱う。キャニスタの容量は約130リットルである。

作製した溶融体は冷却した後に200リットルドラム缶に入れ、その後モルタルによる固型化を行う。固型化後の断面図を図2に示す。

† Radionuclides Behavior during Nuclear Waste Melting by the Induction Heat Melting System, by Masamichi Obata(obata@ngk.co.jp), Takaya Teshima, Takafumi Kurahashi, Yutaka Kanagawa, Masaru Hayashi, Satoshi Karigome and Yoshihiro Akagawa  
 †† 日本碍子株式会社 NGK Insulators, LTD. 〒475-0825 愛知県半田市前瀬町1番地  
 ††† (財)原子力環境整備センター Radioactive Waste Management Center 〒105-0001 港区虎ノ門2-8-10 第15森ビル4階  
 †††† 日本原子力発電株式会社 The Japan Atomic Power Company 〒100-0004 千代田区大手町1-6-1

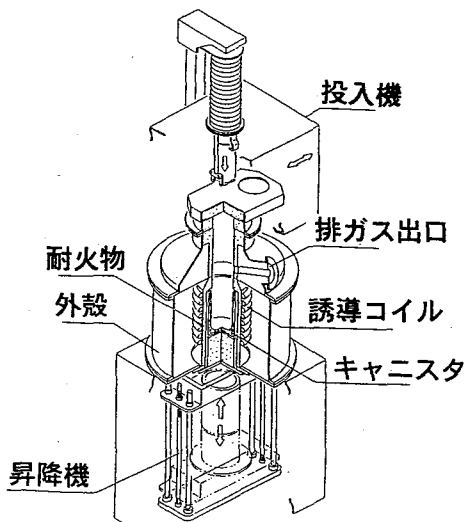


図1 高周波誘導加熱式溶融炉の概要

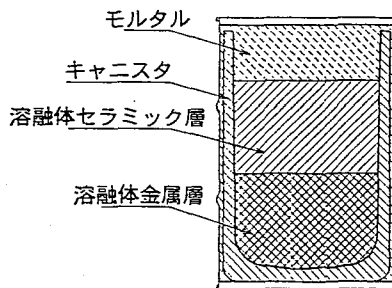


図2 溶融体断面例

排ガスはセラミックフィルター、HEPA フィルターの順にフィルターを通過させて除塵し、排気する。

### 3 試験

#### 3.1 ラボスケール試験

##### 3.1.1 試験装置

図3に試験装置の概要を示す。加熱方式は実機と同様にキャニスタを高周波誘導加熱方式で加熱する方式とした。ラボスケール試験装置では、あらかじめトレーサーを添加した模擬廃棄物を初期に全量装荷し、溶融体を作製した。

キャニスタは内径45mmであり、約100mlの溶融体を作製した。

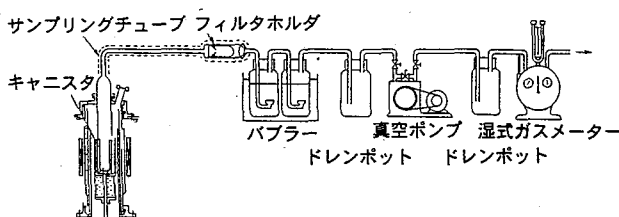


図3 ラボスケール試験装置の概要

排ガスは石英ガラス管をるつぼ上部に設置し、全量を捕集し、ダストサンプリングフィルター、排ガス吸収液を通して排気した。

作製した溶融体は炉から取り出した後に、キャニスタ、金属層、セラミック層に分割し、分析に用いた。

##### 3.1.2 トレーサー

ラボスケールの試験では、基本的にRIトレーサーを用い、一部入手が困難なもの等についてコールドトレーサーを用いて試験を行った。また実廃棄物を用いた試験も実施した。

トレーサーには、廃棄物埋設事業の申請対象核種を評価することを念頭において、C-14、Co-60、Ni-63、Sr-85、Nb(コールド)、Tc-99、I-131、Cs-134、Ce(コールド)を用いた。

ここで、Sr-85は放射能測定の上易さからSr-90の代用とした。Nbは放射性同位体が入手困難であるのでコールドトレーサーを用いた。I-131は入手の上易さからI-129の代用とした。Ceはα核種の代用として用いられた実績もあることから[1]、入手性を考慮して用いた。

なお、H-3については水の形態で存在し蒸発することが明らかと考え、試験の対象外とした。

トレーサーの化学形態は以下の通りとした。

Co-60、Ni-63、Sr-85、Cs-134は、融点や沸点といった特性が酸化物に近いこと、模擬廃棄物への添加が容易に実施できる水溶性であることに着目して、硝酸塩の形態とした。

C-14は、炉形式によって有機形態と無機形態のどちらかが主体に含まれることから[2]、両方の形態について試験を行うこととし、有機形態としてしゅう酸、無機形態として炭酸ナトリウムを用いた。

Tc-99は加熱によって容易に酸化物の形態となることおよび入手性を考慮して過テクネチウム酸アンモニウムを用いた。

I-131は、トレーサーとして添加した場合の加熱前の揮発を避けるために水酸化ナトリウム溶液に溶解した状態で用いることとし、よう化ナトリウムの形態とした。

RIトレーサーの添加量は、C-14では、溶融体中の残存率を0.01%まで確認するために50000Bqとした。その他の核種では、金属層とセラミック層での分布割合を1%以下まで確認するために20000Bqとした。

コールドトレーサーを用いたNb、Ceでは化学形態を酸化物とし、添加量は金属層とセラミック層での分布割合を0.1%以下まで確認するために0.5wt%とした。

##### 3.1.3 運転温度

図4に運転温度の経時変化を示す。試験装置の運転温度は、実規模大試験装置と同じくキャニスタ表面温度で制御し、運転温度を1400℃、1500℃、1550℃とした。

3.1.4 温度保持時間

模擬廃棄物の溶融後に、一定の時間だけ温度を保持することとし、これを温度保持時間とした。温度保持時間は1時間、2時間とした。

3.1.5 セラミック層と金属層の体積割合

溶融体はセラミック層と金属層の2層で構成される。ここでは各層の体積比を、標準的な廃棄物組成を基に[3]5/5とした。一部の試験では核種挙動の体積割合への依存性の確認のために体積比をパラメータとした試験を実施した。

3.1.6 模擬廃棄物

模擬廃棄物としては、比較的保管割合が高い金属類および保温材類の代表として炭素鋼とケイ酸カルシウム系保温材を用いた。またコンクリート、焼却灰についても試験を行った。炭素鋼以外の各模擬廃棄物の化学組成を表1に示す。保温材として主に用いたケイ酸カルシウム系保温材の塩基度(CaO/SiO<sub>2</sub>重量割合)は最大で0.95程度であり、代表的な固体状廃棄物[4]の中では最も大きな部類である。

ここで、塩基度が大きい場合にはCsの残存率が低くなる傾向がある[5]。

Csは、非破壊測定が難しい核種(難測定核種)の量を評価する際に用いるスケーリングファクタ法(SF法)のkey核種の一つとして用いられる場合があり、この場合、非破壊測定で測定したCsの濃度を残存率で補正して溶融前のCsの濃度を求め、この値から難測定核種の濃度を求める。したがって、溶融体中のCsの残存率を低く見積もるほど、溶融体中の難測定核種の濃度を高く見積もることとなり、安全側の評価となる。

したがってケイ酸カルシウム系保温材を用いることは、放射能評価上は安全側の設定である。

なお、用いたコンクリートおよび模擬焼却灰の塩基度は、コンクリートが0.28、模擬焼却灰が0.45であった。

試験条件を表2に示す。

3.1.7 実廃棄物試料

BWR実廃棄物として、スチームパッキンエグゾースタ

表1 模擬廃棄物の化学組成

単位: wt%

	保温材	コンクリート	焼却灰
SiO <sub>2</sub>	44.6	63.9	31.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.3	7.6	14.0
CaO	42.3	17.8	14.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1	3.5	21.0
MgO	1.3	1.3	7.3
Na <sub>2</sub> O	-	0.9	1.0
K <sub>2</sub> O	-	0.8	1.2
MnO	-	-	-
TiO	-	0.2	5.0
SO <sub>3</sub>	-	0.8	1.0
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.1	-
ZnO	-	-	4.0
Ig.Loss	8.5	-	0.1

ーフィルターとして用いられた HEPA フィルターのメディア部分を用いた。PWR 実廃棄物として液体サンプリングに用いられた SUS 製フレキシブルチューブを用いた。

3.2 実規模大試験

3.2.1 試験装置

試験装置は2. 溶融体及び溶融炉の概要に示した装置である。

3.2.2 トレーサー

トレーサーにはコールドトレーサーを使用した。元素としては、Co, Ni, Sr, Nb, Re, Cs, Ceを使用した。ReはTcと特性が似ており[6]、代用として用いた。Ceはラボスケール試験と同様にα核種の代用として用いた。添加量は、金属層とセラミック層での分布割合を0.1%以下まで確認するために0.5~1wt%とした。

トレーサーの化学形態は酸化物とした。なお、Csについては高温では酸化物化し[7]、また容易に入手できる炭酸塩とした。

3.2.3 運転温度

試験装置の運転温度はキャニスタ表面温度で制御した。運転温度は1450℃, 1500℃, 1550℃とした。運転温度の経時変化を図4に示す。

3.2.4 温度保持時間

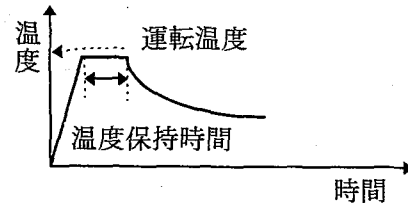
温度保持時間は15分、30分、1時間、1時間30分とした。

3.2.5 セラミック層と金属層の体積比

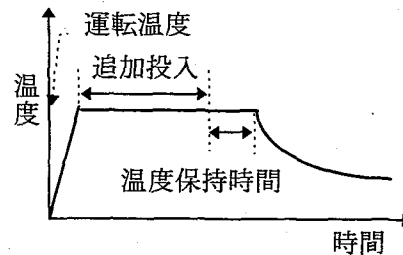
セラミック層と金属層の体積比は5/5を基本とした。なお1/9での試験も実施した。

3.2.6 模擬廃棄物

炭素鋼およびケイ酸カルシウム系保温材を用いた。なお、本試験装置では実機と同様に模擬廃棄物を間欠的にバッチ投入した。



(ラボスケール)



(実規模大)

図4 運転中の温度の経時変化

トレーサーは、水に溶解しない場合には炭素鋼パイプ材に封入して模擬廃棄物とともに投入し、水溶性の場合には溶解して保温材に含浸して投入した。

試験条件を表2に示す。

4 残存率の測定結果

ラボスケール試験と実規模大試験における溶融体中の残存率の測定結果を合わせて示す。

4.1 コバルト

4.1.1 運転温度の影響

運転温度と溶融体中におけるコバルトの残存率の関係を表3に示す。実廃棄物を用いた試験を含めて、いずれの場合にも溶融体中にほぼ100%残存した。コバルトの残存率については運転温度への依存性は認められなかった。

4.1.2 温度保持時間の影響

温度保持時間と溶融体中におけるコバルトの残存率の関係を表4に示す。残存率はいずれの場合にも99%以上であったので、コバルト残存率の温度保持時間への依存性は認められなかった。

4.1.3 セラミック層と金属層の体積割合の影響

セラミック層と金属層の体積割合と溶融体中におけるコバルトの残存率の関係を表5に示す。残存率はいずれの場合にも98.5%以上であったので、コバルトの残存率の体積割合への依存性は認められなかった。

4.1.4 セラミック層を形成する廃棄物の塩基度の影響

廃棄物の塩基度と溶融体中におけるコバルトの残存率

表2 試験条件

装置	トレーサ	運転温度	温度保持時間	セラミック層/金属層体積割合	溶融物
ラボスケール	RI (一部コールド)	1500°C	1h	1/9, 2/8, 5/5, 8/2, 9/1	炭素鋼、ケイ酸カルシウム系保温材、(一部、コンクリート、焼却灰)
			2h	5/5	炭素鋼、ケイ酸カルシウム系保温材
	1550°C	1h	5/5	炭素鋼、ケイ酸カルシウム系保温材	
	実廃棄物	1400, 1500°C	1h	5/5	HEPA フィルタ SUS チューブ
実規模	コールド	1500°C	0.5h	1/9, 5/5	炭素鋼、ケイ酸カルシウム系保温材
			0.25, 1, 1.5h	5/5	
		1450°C	0.5h	5/5	
		1550°C	0.5h	5/5	

表3 運転温度とコバルトの残存率

運転温度 (°C)	ラボスケール試験		実規模大試験
	模擬廃棄物	実廃棄物	
1400	>99.8	>99.1(BWR)	-
1450	-	-	100.0
1500	>99.8	>99.3(BWR), >99.8(PWR)	100.0
1550	>99.8	-	97.8

\*温度保持時間：ラボスケール1時間、実規模大30分  
\*セラミック層と金属層の体積割合：5/5

の関係を表6に示す。試験はラボスケールで行った。残存率はいずれの場合にも99.5%以上であり、コバルトの残存率はセラミック層を形成する廃棄物の塩基度に依存しなかった。

4.1.5 コバルトの残存率測定結果のまとめ

コバルトはどの場合においてもほぼ100%が溶融体中に残存し、揮発しないことを確認した。これはコバルトの融点が酸化物の場合に1795°C、単体で1490°Cであり[7]、本試験の運転温度では揮発しないと予想されることに一致する。

一部、最低で98%程度の残存率となった場合があったが、原因にはダストとしての飛散が考えられる。

4.2 セシウム

4.2.1 運転温度の影響

運転温度と溶融体中におけるセシウムの残存率の関係を表7に示す。残存率は運転温度の上昇に伴って、低下する傾向が認められた。

4.2.2 温度保持時間の影響

温度保持時間と溶融体中におけるセシウムの残存率の関係を表8に示す。セシウムの残存率は温度保持時間が

表4 温度保持時間とコバルトの残存率

温度保持時間 (h)	ラボスケール試験		実規模大試験
	模擬廃棄物	実廃棄物	
0.25	-	-	100.0
0.5	-	-	100.0
1.0	>99.8	>99.3(BWR), >99.8(PWR)	100.0
1.5	-	-	98.3
2.0	>99.9	-	-

\*運転温度：1500°C  
\*セラミック層と金属層の体積割合：5/5

表5 セラミック層と金属層の体積割合とコバルトの残存率

セラミック層と金属層の体積割合	ラボスケール試験 (模擬廃棄物)	実規模大試験
1/9	99.9	100.0
2/8	>99.8	-
5/5	>99.8	100.0
8/2	98.5	-
9/1	>99.8	-

\*運転温度：1500°C  
\*温度保持時間：ラボスケール1時間、実規模大30分

表6 廃棄物の塩基度とコバルトの残存率

模擬廃棄物の塩基度 (CaO/SiO <sub>2</sub> )	ラボスケール試験 (模擬廃棄物)
0.28 (コンクリート)	99.7
0.45 (模擬焼却灰)	99.5
0.95 (保温材)	>99.8

\*運転温度：1500°C  
\*温度保持時間：1時間  
\*セラミック層と金属層の体積割合：5/5

長くなるとともに低下する傾向が認められたものの、大幅な低下はなかった。

4.2.3 セラミック層と金属層の体積割合の影響

セラミック層と金属層の体積割合と溶融体中におけるセシウムの残存率の関係を表 9 に示す。実規模大試験ではセシウムが最も残存しにくいと予想される条件として 1/9 とした。セシウム残存率の体積割合の変化に伴った変化は認められなかった。

4.2.4 セラミック層を形成する廃棄物の塩基度の影響

廃棄物の塩基度と溶融体中におけるセシウムの残存率の関係を表 10 に示す。試験はラボスケールで行った。セシウムの残存率は塩基度が低い場合に高く、塩基度が高い場合に低い傾向が認められた。

しかしながら、塩基度の上昇に伴うセシウムの残存率の低下は、塩基度の値が 0.3 と 0.5 程度の場合に認められ、0.5 と 1 程度の場合では同程度の値であった。したがって残存率は原子力発電所から発生する固体状廃棄物の塩基度である 1 以下程度の範囲では、塩基度の増加とともに

表 7 運転温度とセシウム

単位：%

運転温度 (°C)	ラボスケール試験		実規模大試験
	模擬廃棄物	実廃棄物 (BWR)	
1400	74.6	-	-
1450	-	-	56.2
1500	70.0	63.2	53.9, 51.6 (注1)
1550	61.6	-	54.0

\*温度保持時間：ラボスケール 1 時間、実規模大 30 分  
 \*セラミック層と金属層の体積割合：5/5  
 注 1) Cs を模擬廃棄物追加投入初期のみに投入

表 8 温度保持時間とセシウムの残存率

単位：%

温度保持時間 (h)	ラボスケール試験		実規模大試験
	模擬廃棄物	実廃棄物 (BWR)	
0.25	-	-	53.0
0.5	-	-	53.9, 51.6 (注1)
1.0	70.0	63.2	51.1
1.5	-	-	55.6
2.0	55.3	-	-

\*運転温度：1500°C  
 \*セラミック層と金属層の体積割合：5/5  
 注 1) Cs を模擬廃棄物追加投入初期のみに投入

表 9 セラミック層と金属層の体積割合とセシウムの残存率

単位：%

セラミック層と金属層の体積割合	ラボスケール試験 (模擬廃棄物)	実規模大試験
1/9	88.0	52.8
2/8	50.0	-
5/5	70.0	53.9, 51.6 (注1)
8/2	65.2	-
9/1	63.8	-

\*運転温度：1500°C  
 \*温度保持時間：ラボスケール 1 時間、実規模大 30 分  
 注 1) Cs を模擬廃棄物追加投入初期のみに投入

表 10 廃棄物の塩基度とセシウムの残存率

単位：%

模擬廃棄物の塩基度 (CaO/SiO <sub>2</sub> )	ラボスケール試験 (模擬廃棄物)
0.28 (コンクリート)	96.0
0.45 (模擬焼却灰)	68.9
0.95 (保温材)	70.0

\*運転温度：1500°C  
 \*温度保持時間：1 時間  
 \*セラミック層と金属層の体積割合：5/5

飽和する傾向にあった。

4.2.5 セシウムの残存率測定結果のまとめ

セシウムでは運転温度、温度保持時間、塩基度の変動によって残存率が変化した。また運転温度 1400~1550°C、温度保持時間 0.25~2.0 時間、塩基度 1 以下程度の条件では残存率が 50%以上であった。

セシウムは酸化物、硝酸塩といった形態の場合にはそれぞれ 400°C、414°C で分解し、他の形態の場合にも 1000°C 程度で分解する[7]。したがって溶融中に一部が揮発することは妥当である。また塩基度への依存性等、各パラメータへの依存性の傾向は他の研究で得られた結果と一致した[5,8]。

4.3 カーボン

溶融体中における C-14 の残存率を表 11 に示す。いずれの場合においても溶融体中に含まれる C-14 は検出限界値以下であり、溶融体中の残存率としては 0.01%以下であったことを確認した。

廃棄物に含まれるカーボンの化学形態は有機、無機とも存在するが、物性値から[7,9]、いずれの形態であっても溶融処理を行う温度にあっては燃焼または分解し、炭酸ガスとして揮発することが明らかである。

4.4 その他の元素

他の元素の残存率測定結果を表 12 に示す。

4.4.1 ニッケル

ニッケルはほぼ 100%が溶融体中に残存した。

ニッケルについてはコバルトと同じく VIII 族の元素であり、融点が単体で 1450°C、酸化物で 1984°C であり[7]コバルトと類似している。したがって溶融体中の残存率について、温度保持時間、塩基度、セラミック層と金属層の体積割合への依存性はコバルトと同様と言える。

表 11 C-14 の残存率

単位：%

運転温度 (°C)	残存率
1400	<1.0×10 <sup>-3</sup>
1450	<3.3×10 <sup>-3</sup> , <3.0×10 <sup>-3</sup> , <5.9×10 <sup>-3</sup> (注1)
1500	<1.0×10 <sup>-2</sup>
1550	<7.5×10 <sup>-3</sup>

\*温度保持時間：1 時間  
 \*セラミック層と金属層の体積割合：5/5  
 注 1) 有機 C-14 (しゅう酸)、他は無機 C-14 (炭酸ナトリウム)

4.4.2 ストロンチウム

ストロンチウムはほぼ 100%が残存した。

ストロンチウム酸化物の融点は 2430℃である[7]ので、  
 運転温度が 1500℃前後の場合には揮発しないと言える。

4.4.3 ニオブ

ニオブはほぼ 100%が溶融体中に残存した。

ニオブの酸化物の融点は 1500℃程度であり[7]、  
 運転温度 1500℃程度であれば揮発しにくいことと一致した。

4.4.4 テクネチウム

テクネチウムは、ラボスケール試験では溶融体中に  
 ほぼ 100%が残存したが、実規模大試験では溶融体中に  
 85.7%が残存した。

このような違いが生じた原因には、テクネチウムが酸  
 化還元状態によって形態を変えやすく、それぞれの形態  
 で融点等の物性が異なることが挙げられる。

テクネチウムは単体または  $TcO_2$  の形態の場合には融点  
 が 2000℃以上であり、 $Tc_2O_7$  の形態の場合には融点が  
 120℃程度である[7]。実規模大試験ではラボスケール試  
 験と比較して、テクネチウムが  $Tc_2O_7$  の形態で存在した  
 時間が、ラボスケール試験よりも長かったものと考えら  
 れる。

4.4.5 ヨウ素

ヨウ素についてはラボスケールの試験のみを行った。

ヨウ素は溶融体中に残存が認められなかった。残存率は  
 0.2%以下であった。

またヨウ素については、どのような形態であっても 200  
 ~300℃程度で分解または昇華するため[7]、溶融体に残  
 存しないと言える。

4.4.6 セリウム(α核種の模擬)

試験において Ce の揮発は認められず、残存率はほぼ  
 100%であった。

α核種は通常の金属類などの溶融温度では揮発しない  
 ことが他の研究でも確認されている[10]。

5 核種分布に関する試験結果

5.1 セラミック層と金属層における核種の分布割合

5.1.1 コバルト

運転温度、温度保持時間、セラミック層と金属層の体  
 積割合をパラメータとした場合のコバルトの分布割合を  
 表 13, 14, 15 に示す。コバルトはどの場合にも金属層に  
 分布した。

5.1.2 セシウム

運転温度、温度保持時間、セラミック層と金属層の体  
 積割合をパラメータとした場合のセシウムの分布割合を  
 表 16, 17, 18 に示す。セシウムはどの場合にもセラミッ  
 ク層に分布した。

表 12 運転温度とニッケル、ストロンチウム、ニオブ、テクニ  
 ウム、セリウムの残存率 単位：%

運転温度(℃)	ラボスケール試験 (模擬廃棄物)	実規模大試験
1400	>99.3(Ni), 99.1(Sr), 99.5(Nb), 99.7(Tc), <0.2(I), >98.2(Ce)	-
1500	>99.5(Ni), 97.5(Sr), 98.0(Nb), 99.9(Tc), <0.2(I), >99.5(Ce)	100.0(Ni), 100.0(Sr), 99.6(Nb), 85.7(Tc), 100.0(Ce)

\*温度保持時間：1 時間

\*セラミック層と金属層の体積割合：5/5

表 13 運転温度とコバルトの分布割合 単位：%

運転 温度 (℃)	ラボスケール試験				実規模大試験	
	模擬廃棄物		実廃棄物		セラミ ック層	金属層
	セラミ ック層	金属層	セラミ ック層	金属層		
1400	1.9	98.1	<2.5	>97.5	-	-
1450	-	-	-	-	<0.1	>99.9
1500	1.6	98.4	<0.3 (BWR) <0.1 (PWR)	>99.7 (BWR) >99.9 (PWR)	<0.1	>99.9
1550	<0.4	>99.6	-	-	<0.1	>99.9

\*温度保持時間：ラボスケール 1 時間、実規模大 30 分

\*セラミック層と金属層の体積割合：5/5

表 14 温度保持時間とコバルトの分布割合 単位：%

温度保 持時間 (h)	ラボスケール試験		実規模大試験	
	セラミッ ク層	金属層	セラミッ ク層	金属層
0.25	-	-	0.2	99.8
0.5	-	-	<0.1, <0.1	>99.9, >99.9
1.0	1.6	98.4	<0.1	>99.9
1.5	-	-	<0.1	>99.9
2.0	1.0	99.0	-	-
3.0	2.1	97.9	-	-

\*運転温度：1500℃

\*セラミック層と金属層の体積割合：5/5

表 15 セラミック層と金属層の体積割合とコバルトの分布割合 単位：%

体積割合 (セラミッ ク層/金属 層)	ラボスケール試験		実規模大試験	
	セラミッ ク層	金属層	セラミッ ク層	金属層
1/9	0.1	99.9	<0.1	>99.9
2/8	0.2	99.8	-	-
5/5	1.6	98.4	<0.1	>99.9
8/2	0.9	99.1	-	-
9/1	0.1	99.9	-	-

\*運転温度：1500℃

\*温度保持時間：ラボスケール 1 時間、実規模大 30 分

5.1.3 その他の元素

その他の元素について分布割合を表 19 に示す。ニッケ  
 ル、テクネチウムは金属層に分布した。またストロンチ  
 ウム、およびα核種の模擬として用いたセリウムはセラ  
 ミック層に分布した。なお、ニオブはセラミック層と金  
 属層の両方に分布した。

表 16 運転温度とセシウムの分布割合

単位：%

運転温度 (°C)	ラボスケール試験				実規模大試験	
	模擬廃棄物		実廃棄物		セラミック層	金属層
	セラミック層	金属層	セラミック層	金属層		
1400	>99.5	<0.5	-	-	-	-
1450	-	-	-	-	>99.8	<0.2
1500	>99.7	<0.3	>99.6	<0.4	>99.8, >99.8 <sup>注1)</sup>	<0.2, <0.2 <sup>注1)</sup>
1550	>99.7	<0.3	-	-	>99.8	<0.2

\*温度保持時間：ラボスケール 1 時間、実規模大 30 分

\*セラミック層と金属層の体積割合：5/5

注 1)：セシウムを模擬廃棄物追加投入の初期にのみ投入

表 17 温度保持時間とセシウムの分布割合

単位：%

温度保持時間 (h)	ラボスケール試験		実規模大試験	
	セラミック層	金属層	セラミック層	金属層
0.25	-	-	>99.8	<0.2
0.5	-	-	>99.8, >99.8 <sup>注2)</sup>	<0.2, <0.2 <sup>注2)</sup>
1.0	>99.7, >99.6 <sup>注1)</sup>	<0.3, <0.4 <sup>注1)</sup>	>99.8	<0.2
1.5	-	-	>99.8	<0.2
2.0	>98.3	<1.7	-	-

\*運転温度：1500°C

\*セラミック層と金属層の体積割合：5/5

注 1)：実廃棄物試験

注 2)：セシウムを模擬廃棄物追加投入の初期にのみ投入

表 18 セラミック層と金属層の体積割合と Cs-134 の分布割合

合

単位：%

体積割合 (セラミック層/金属層)	ラボスケール試験		実規模大試験	
	セラミック層	金属層	セラミック層	金属層
1/9	99.1	0.9	>98.9	<1.1
2/8	98.9	1.1	-	-
5/5	>99.7, >99.6 <sup>注1)</sup>	<0.3, <0.4 <sup>注1)</sup>	>99.8, >99.8 <sup>注2)</sup>	<0.2, <0.2 <sup>注2)</sup>
8/2	99.8	0.2	-	-
9/1	>99.1	<0.9	-	-

\*運転温度：1500°C

\*温度保持時間：ラボスケール 1 時間、実規模大 30 分

注 1)：実廃棄物試験

注 2)：セシウムを模擬廃棄物追加投入の初期にのみ投入

表 19 運転温度とニッケル、テクネチウム、ストロンチウム、セリウム、ニオブの分布割合

単位：%

運転温度 (°C)	ラボスケール試験		実規模大試験	
	セラミック層	金属層	セラミック層	金属層
1400	<0.5(Ni), <0.2(Tc), >98.6(Sr), >99.4(Ce), , 45.7(Nb)	>99.5(Ni), >99.6(Tc), <1.4(Sr), <0.6(Ce), , 54.3(Nb)	-	-
1500	<0.4(Ni), <0.1(Tc), , 99.6(Sr), >99.5(Ce), , 58.7(Nb)	>99.6(Ni), >99.8(Tc), , 0.4(Sr), <0.5(Ce), , 41.3(Nb)	0.4(Ni), <0.8(Tc), >99.4(Sr), >99.4(Ce), , 45.4(Nb)	99.6(Ni), >99.2(Re <sup>注1)</sup> ), <0.6(Sr), <0.6(Ce), , 54.6(Nb)

\*温度保持時間：ラボスケール 1 時間、実規模大 30 分

\*セラミック層と金属層の体積割合：5/5

注 1)：Tc の模擬として使用

5.2 各層内での分布状況

実規模大試験において作製した溶融体について、溶融体セラミック層、金属層ともに(上, 中, 下) ×(中心部, 周辺部, 中間部) の 9 点での元素濃度を測定した。各元素の濃度の変動係数を表 20 に示す。

変動係数は最大でも 5%程度であり、各元素は均一に分布していた。

6 考察

6.1 核種の残存率

6.1.1 ほぼ 100%が残存した核種

本試験においては、コバルト、ニッケル、ストロンチウム、ニオブ、セリウム(α核種の模擬) は、溶融体中にほぼ 100%が残存した。またそれぞれの融点を考慮すると、残存率が 100%に満たなかった場合には溶融用の試料に由来存在するダスト類あるいは溶融中に発生したダスト類等に付着して移行したものと考える。

既往研究としては、プラズマ加熱方式、誘導加熱方式、アーク加熱方式、電気炉について研究があり[5,8,10-13]、コバルト、ニッケル、ストロンチウム、α核種の挙動としてほぼ 100%が溶融体中に残存することが報告されている。したがって本試験の結果も妥当と言える。

6.1.2 一部が揮発した核種

本試験においては、セシウム、テクネチウムについて一部が揮発した結果を得た。

セシウムについては、既往の研究においても一部が揮発することが確認されている。なお溶融体中への残存率の値自体は研究毎に異なる結果が報告されている。

したがって定量的に議論することはできないが、定性的には表 21 に示した塩基度(CaO/SiO<sub>2</sub> 比) が低い場合に Cs の残存率が高くなる傾向がある[8,12]こと、およびコンクリートを混合したサンプルを用いた場合には Cs の残存率が高くなったこと[13]が報告されており、本研究の結果と一致している。

表 20 各元素の濃度の変動係数

運転温度 (°C)	試験条件			変動係数 (%)	
	温度保持時間 (h)	体積割合 (セラ/金属)	金属層	セラミック層	
1450	0.5	5/5	Co:2.6	Cs:0.1	
1500	0.5	5/5	Co:2.5, Ni:2.0, Re(Tc 模擬):5.0, Nb:5.5	Cs:3.8, Sr:1.3, Nb:2.1, Ce (α核種 模擬):1.7	
1500	1.0	5/5	Co:0.6	Cs:2.3	
1500	1.5	5/5	Co:0.9	Cs:2.6	
1550	0.5	5/5	Co:0.7	Cs:2.2	
1500	0.5	1/9	Co:1.4	Cs:2.9	
1500	0.25	5/5	Co:1.7	Cs:2.9	

熔融時のテクネチウムの挙動については、ホウケイ酸ガラス中において、酸化状態では7価の揮発しやすい形態で、還元状態では2価または金属形態の揮発しにくい形態で存在することが確認されている[14].

本試験が対象とした熔融方式では、Tcは還元されて金属形態として存在することを確認しており、熔融初期の、Tcが酸化状態にある場合に揮発が生じたものとみなすことができる。

6.1.3 残存が認められなかった核種

カーボン、ヨウ素については他の研究報告は見出せなかったが、物性から、熔融体中に残存しないといえる。なお、トリチウムについても、物性から熔融体中に残存しないと言えらるとともに、誘導加熱方式での熔融体について残存が認められなかったことが報告されている[10].

6.2 核種分布

6.2.1 核種分布のメカニズム

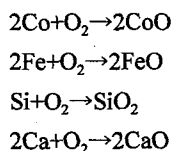
熔融体中における核種分布状態は、熔融中の核種の酸化還元反応に基づいて生じると予想できる。

すなわち金属廃棄物と非金属廃棄物を共存させながら熔融する場合、溶湯には金属層とセラミック層が形成されており、ある核種が溶湯内で還元されれば金属層に分布し、酸化されればセラミック層に分布するといった現象が生じることとなる。

なお、熔融処理を行った場合に熔融体を形成する固体状廃棄物は、鉄を主体とする金属類と、SiやCaを主体とする保温材、フィルタ類が大半を占めている[4].

したがってここでは、存在量の観点から、熔融中の金属層の成分としてFe、セラミック層の成分としてSi、Caを考える。

例えば、コバルトが金属層とセラミック層のどちらに分布するかは、次の反応のうち、いずれの反応が起こり易いかに依存する。



それぞれの反応の1500℃周辺における生成自由エネルギーを求めた結果を図5に示す。なお、記載した結果は、パラメータ[15]を基に、各元素の酸化反応のうち標準生成自由エネルギーが最も小さい、すなわち最も生じ易い反応である。

図5は、1500℃周辺の温度では上記4つの反応のうちコバルトの酸化反応が最も生じにくく、コバルトは還元され金属層に分布することを示しており、試験結果を裏付けている。

図6に、SiとCaのみが存在する場合のSiO<sub>2</sub>とCaOの活量とSiO<sub>2</sub>重量割合を示す[16]. 固体状廃棄物のうちセ

ラミック層を形成する非金属の廃棄物の塩基度は、表21に示す通り1以下であるが、このような範囲では図6に示す通り、CaOの活量がSiO<sub>2</sub>に比べて小さい。したがって、固体状廃棄物の塩基度の範囲である、塩基度が1以下程度の範囲では、核種の酸化還元反応へのCaの寄与は小さいとみなすことができる。

これは、熔融体中における核種の分布挙動はFeとSiに対する相対的な酸化還元の傾向で考えれば良いことを示している。

以上の考えに基づいて、図5から熔融体中の核種分布状態を予想した結果と試験結果を表22に示す。予想結果と試験結果は良く一致しており、固体状廃棄物を熔融処理した場合の熔融体中の核種分布状況は上記の考えでほぼ説明することができた。

なお、Csは単体では最も陽性な金属であり[7]、またFe

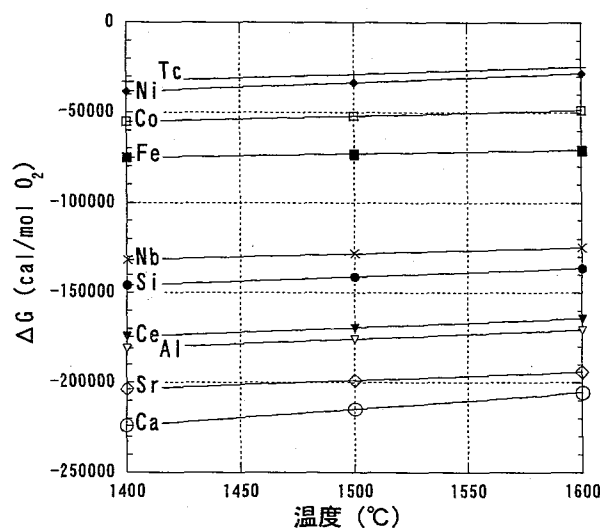


図5 1500℃周辺における酸化物の生成自由エネルギー

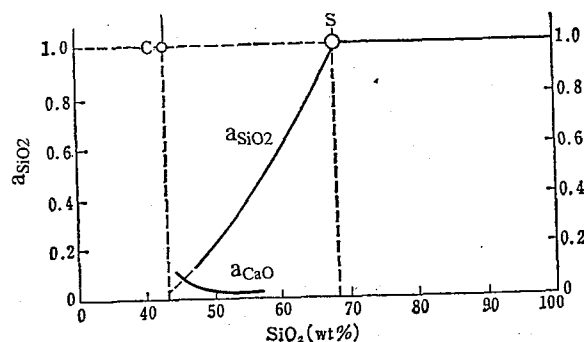


図6 SiO<sub>2</sub>重量割合とSiO<sub>2</sub>,CaOの活量

表21 非金属廃棄物の塩基度

	保温材	コンクリート	焼却灰
塩基度	0.95	0.28	0.45



表 22 核種分布状況の予想結果と試験結果

核種	予想される挙動	試験結果
Tc	金属層に分布	金属層に分布
Ni	金属層に分布	金属層に分布
Co	金属層に分布	金属層に分布
Nb	両方の層に分布	両方の層に分布
Ce	セラミック層に分布	セラミック層に分布
Sr	セラミック層に分布	セラミック層に分布

と Cs の合金の形成が報告されていない[17]。また溶湯中ではイオン形態となっていると予想される[18]。

したがって Cs の分布については酸化還元反応以外の要因が大きく寄与したものと考えられることができる。

### 6.2.2 他の研究報告との比較

プラズマ加熱方式、誘導加熱方式、アーク加熱方式について、核種の残存挙動と同時に、分布挙動についても結果が報告されている[5,8,10-13]。

これらの報告によれば、コバルト、ニッケルは基本的に金属層に分布し、セシウム、ストロンチウム、 $\alpha$ 核種はセラミック層に分布する。

本試験で得た結果はこれらの既存の研究報告とも一致しており、妥当な結果と言える。

## 7 まとめ

- (1) コバルト、ニッケル、ストロンチウム、ニオブ、 $\alpha$ 核種の模擬としたセリウムはほぼ 100%が溶融体に残存した。
- (2) 溶融体中の放射能濃度の評価上重要な核種であり、廃棄物の溶融体作製において一部が揮発するセシウムの残存率は、運転温度と温度保持時間を管理することで 50%以上となり、一定の値以上とすることができる。
- (3) カーボン、ヨウ素は溶融体に残存しなかった。
- (4) テクネチウムは条件によって残存率が異なったが、大部分は溶融体に残存した。
- (5) コバルト、ニッケル、テクネチウムは金属層に残存した。またセシウム、ストロンチウム、 $\alpha$ 核種の模擬としたセリウムはセラミック層に分布した。ニオブは金属層とセラミック層の両方に分布した。
- (6) 各層中の核種分布は均一であった。
- (7) 核種の分布挙動は溶湯中での酸化還元反応で説明できた。

## 8 謝辞

本研究は、電力 9 社、日本原子力発電(株)、および日本原燃(株)からの委託研究として実施したものである。

## 参考文献

- [1] Stockdale, J.A.D., Bostick, W.D., Hoffman, D.P., Hom-Ti Lee: Surrogate formulations for thermal treatment of low-level mixed waste, Part I: Radiological surrogates. DOE/MWIP-15, Oak Ridge K-25 Site, Martin Marietta Energy Systems, Inc., U.S. Department of Energy (1994).
- [2] 平田征弥, 谷口俊夫, 三枝守幸, 鈴木和則, 柏木誠, 後藤菊次, 本山光志: 固体状廃棄物における C-14 分配係数データの測定. (社)日本原子力学会 1996 秋の大会, 仙台, 9月23~25日, L9 (1996).
- [3] Takada, T. Kurahashi, T. Karita, Y.: Non-combustible solid waste treatment system. *Proc. Third JSME/ASME Joint International Conference on Nuclear Engineering*, vol.4, Kyoto, Japan, April 23-27, 1995, pp.1975-1982 (1995).
- [4] (財)原子力環境整備センター: 低レベル放射性廃棄物処分用廃棄体製作技術について(1996).
- [5] Osaki, M, Yokoi, S, Miyagawa, M.: Behavior of radio-nuclides during the smelting of noncombustible solid waste. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management (Mater. Res. Soc. Symp. Proc.)* (Stephen V. Topp, ed.), Boston, U.S.A., pp.595-600 (1982).
- [6] Langowski, M.H., Darab, J.G., Smith, P.A.: Volatility literature of chorine, iodine, cesium, strontium, technetium, and rhenium; technetium and rhenium volatility testing. PNNL-11052, Pacific Northwest National Laboratory (1996).
- [7] 日本化学会編: 化学便覧(改訂4版) 基礎編 I, 丸善, 東京, pp.I-23-I-538 (1993).
- [8] Harvey, D.S.: Melting of contaminated steel scrap from decommissioning. *1989 International Conference on the Decommissioning of Nuclear Installations, Session IX, Steel waste melting with a view to recycling or conditioning*, Brussels, October 24-27, pp.422-430 (1989).
- [9] 浅原照三 他: 溶剤ハンドブック, 講談社サイエンティフィック, 東京, pp.143-883 (1976).
- [10] Sappok, M.: Recycling of materials from the dismantling of nuclear plants. *Kerntechnik*, 56(6), 376-378 (1991).
- [11] Teshima, T., Karita, Y., Okamoto, O., Ohno, H.: Radio-nuclides behavior in induction heat and its products for non-combustible solid waste. *Radioactive Waste Management and Environmental Remediation-ASME 1993*, ICEN93, vol. 3, September 5-11, 1993, pp.705-710 (1993).
- [12] 中村寿, 金沢勝雄, 佐藤孝幸, 山手一記, 藤木和男: 放射性金属の溶融基礎試験. *デコミッションング技報*, 第9号, 41-50 (1993).
- [13] Moriyama, N., Dojiri, S., Ono, H., Aizu, T., Tamura, M., Nishikawa, T.: Volume reduction of non-combustible radioactive solid wastes by plasma melting. *Waste Management '86, Tucson*, Vol. 3, pp.539-545 (1986).
- [14] Vance, E.R., Hayward, P.J., Hamon, R.F.: Volatile losses

- from sphene glass-ceramic and borosilicate glass melts. *J. Am. Ceram. Soc.* **71**(7), C318-C320 (1988).
- [15] Kubaschewski, O., Alock, C.B.: Metallurgical Thermochemistry (5th ed.), International series on Materials science and Technology, Vol. **24**, Pergamon Press, Oxford, pp.267-323 (1983).
- [16] 大谷正康：鉄冶金熱力学，日刊工業新聞社，東京 p.150 (1971).
- [17] Massalski, T. B., Okamoto, H., Subramanian, P. R., Kacprzak, L.: Binary Alloy Phase Diagrams (2nd. ed.), Vol. 2, The Materials Information Society, ASM International, U.S.A, p.1361 (1990).
- [18] 成瀬省：ガラス工学，共立出版，東京， pp.201-217 (1958).