

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686136

研究課題名(和文) 水冷式反応管を用いた高周波誘導加熱による高レベル放射性廃液のガラス固化法の開発

研究課題名(英文) Vitrification of high level radioactive liquid waste in a water-cooled tube reactor by induction melting

研究代表者

澤田 佳代 (Sawada, Kayo)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号：90372531

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,300,000円、(間接経費) 5,790,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、使用済燃料の再処理工程で発生する高レベル放射性廃液のガラス固化のための水冷式反応管を用いた高周波誘導加熱溶融炉の新規提案し、小型炉の試作、試作炉を用いた模擬廃液の固化による原理実証を行うことを目的とした。セラミックスの保護管内に水冷により形成したガラス層を反応管として使い、供給される模擬高レベル放射性廃液とガラス原料を高周波誘導加熱により溶融し、固化を行うことが可能であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：A novel vitrification method for high-level radioactive liquid waste generated in the reprocessing of spent nuclear fuel with a water-cooled tube reactor by induction melting was proposed.

To demonstrate the proposed method, the vitrification was carried out in a small-sized prototype reactor feeding simulated waste liquid. It was found that the liquid could be vitrified with glass granulae in a kull formed by water cooling in a ceramic outer tube.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：ガラス固化 高レベル放射性廃液 高周波誘導加熱

1. 研究開始当初の背景

現在、青森県六所村に建設中の我国初の商業用再処理施設は、高レベル放射性廃液のガラス固化工程でのトラブルにより、竣工が延期されていた。我国では、ホウケイ酸ガラスを固化マトリックスとして用い、直接通電加熱方式のセラミックス溶融炉を採用している。このため、高レベル放射性廃液中に含まれるホウケイ酸ガラスに不溶なパラジウムやロジウムなどの白金元素が炉底部に蓄積することにより加熱電流が炉底部に集中し、加熱効率の低下によるガラス温度の局所的な低下、ガラスの流動性の低下を引き起こし、これがガラス溶融炉の安定な運転を困難としていた大きな要因である。一方、商業用再処理施設を70年代より稼働している仏国では、仮焼炉を付した高周波誘導加熱の金属製溶融炉を用いる溶融方式(AVM方式)を開発・採用し、ガラス固化に関して長い歴史と実績を有している。さらに同国は、80年代より、水冷式つば(コールド・クルーシブル)の導入の検討を開始し、世界に先駆けて2010年4月から高周波誘導加熱コールド・クルーシブルによる高レベル放射性廃棄物固化のアクティブ試験を開始している。コールド・クルーシブルは、一般的に、側面に数mmの複数のスリットが入った銅製の容器で、内部に冷却水が循環できる通路を有している。この容器を高周波誘導コイル内に設置し、高周波誘導加熱を行うと、高周波はスリットの間からつば内部の被加熱物に作用し、融体を形成する。一方、容器の水冷を行うことで容器内壁に融体が固まった固層が形成し、容器の腐食を抑制することが可能となる。近年、仏国のみならず、米国、露国もコールド・クルーシブルの研究を開始しており、今後、コールド・クルーシブルを用いたガラス固化技術が世界の主流となると予想される。

このような動向を鑑み、本研究では、既存のコールド・クルーシブルではなく、ガラスで形成した水冷式反応管を用いて、連続的に高レベル放射性廃液を固化する新規技術の開発を目指すこととした。

2. 研究の目的

本研究では、使用済燃料の再処理工程で発生する高レベル放射性廃液のガラス固化のための水冷式反応管を用いた高周波誘導加熱溶融炉の新規提案する。セラミックスの保護管内に水冷により形成したガラス層を反応管として用い、高周波誘導加熱により連続的に供給される高レベル放射性廃液とガラス原料を瞬時に溶融し、固化を行う。本研究は、小型炉の試作、試作炉を用いた模擬廃液の固化による原理実証を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 装置試作

小型の水冷式反応管の設計ならびに試作を行う。

(2) 処理条件の検討

(1)で試作した小型水冷式反応管を用いてガラス溶融を行う際の処理条件の検討を行う。

(3) ガラス溶融実験

(2)で検討を行った条件を基に高レベル放射性模擬廃液のガラス固化を行い、本提案法の原理を実証する。なお、用いた原料ガラス組成は、装置の規模を考慮し、粘度を下げるために62wt%SiO₂-18wt%B₂O₃-20wt%Na₂Oと通常の高レベル放射性廃棄物のガラス固化に用いられる原料ガラスよりもナトリウム濃度の高い組成とした。この組成のガラスを粉碎し、粒径1-2mmに篩い分けしたものを原料ガラスとして用い、表1に示す条件で調整した模擬廃液を用いて以下の2実験を実施した。

仮焼体の溶融固化

模擬廃液150cm³と原料ガラス15gを蒸発皿に取り、ホットプレート上で加熱し、仮焼体とした。これを試作水冷式反応管に導入し、高周波誘導加熱によって20分間溶融した溶融物のPCT浸出試験を行った。

廃液の溶融固化

模擬廃液をポンプで送液しながら、ガラス固化を行った。送液速度は0.6cm³/minで18分送液後7分停止、18分送液7分停止を繰り返す。模擬廃液投入量が50cm³となった時点で原料ガラスを5g投入するサイクルで実施した。

表1 模擬廃液調整条件

試薬	添加量/200 cm ³
硝酸セリウム六水和物	0.465 g
硝酸ストロンチウム	0.339 g
硝酸ユーロピウム六水和物	0.937 g
硝酸ジルコニル二水和物	0.888 g
モリブデン酸ナトリウム	0.648 g
硝酸パラジウム	0.306 g
硝酸ニトロシルルテニウム	0.611 g
硝酸セシウム	0.274 g
硝酸カリウム	0.038 g
硝酸ネオジム六水和物	0.960 g
硝酸ナトリウム	1.706 g
硝酸鉄九水和物	1.790 g
濃硝酸(比重 1.42)	12.86 cm ³

4. 研究成果

(1) 装置試作

高周波誘導加熱によるガラスの溶融について、ガラスの抵抗率や比透磁率、電力、周波数等の種々の条件から計算を行った結果、本研究で購入可能な範囲の高周波加熱装置によりガラスを直接溶融することは困難であることが明らかとなった。このため、金属を中央に設置し、これを溶融することで、ガラス融体が中央部に存在する状態を模擬することとした。

申請段階では、あらかじめ中央部に金属棒、側面に水路となるガラス管を配置した石英管もしくはセラミックス管に溶融ガラスを流し込み、徐冷した後、側面のガラス管に冷却水を循環しながら高周波誘導加熱で金属棒表面を加熱しながら周囲のガラスを伝導伝熱で溶解し、金属棒を抜き出すことで反応管を作製することを予定していた。しかしながら、当初予定していた方法では、ガラス加熱時の熱膨張によりセラミックス外管が破損し、反応管を形成することが困難であることが明らかとなった。このため、溶融ガラスを流し込むのではなく、中央に金属棒を設置した容器内に粉碎したガラスを供給し、高周波誘導加熱を行うことでガラスを溶解する方法に変更した。また、水冷管に石英管を用いたところ、銅管を用いて実施した際と比較して、高周波の吸収による冷却水の温度上昇もなく、安定してガラスを溶融することができた。一方、ガラス溶融後、冷却時に石英管が熱応力によって破壊する問題が明らかとなった。このため、ガラス溶融部分周辺に新たに石英管を配置し、この石英管と水冷用の石英管との間にガラス粉末を充填することで溶融ガラスが直接水冷管に設置しないように改造した。これにより水冷管を繰り返し使用することが可能となった。

最終的に到達した試作水冷式反応管の概略と外観写真を図1, 2に示す。また、表2に反応容器部の材質や形状等の情報、表3に高周波誘導加熱装置や周辺機器をまとめる。

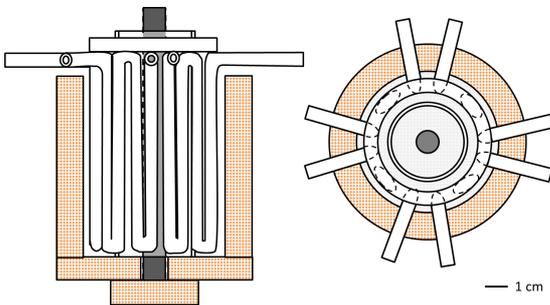
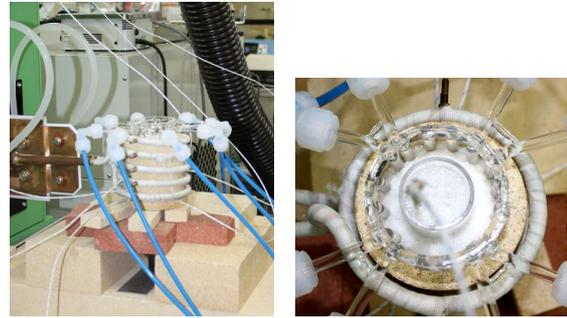


図1 試作水冷式反応管の概略



(a) 側面 (b) 上面

図2 試作水冷式反応管の外観

表2 反応容器部の情報

名称	材質および形状
内管	石英, 外径 35 mm, 内径 32 mm, 長さ 100 mm
水冷管	石英, 外径 6 mm 内径 4 mm の管を図1の形状に加工したもの
外管	マグネシア((株)ニッカト-製 MG), 外径 85 mm, 内径 70 mm, 長さ 160 mm のつぼを切断したもの
被加熱物	SUS316, 外径 10 mm, 長さ 100 mm
攪拌翼(兼被加熱物)	SUS316, 外径 8 mm, 平板二枚翼

表3 高周波誘導加熱装置および周辺機器

装置	メーカー, 型番等
高周波誘導加熱装置	(株)高周波ネッスル製 KN TB-1030 (周波数 30 kHz, コイル内径 90 mm, 高さ 110 mm, ターン数 5)
冷却水循環装置 (高周波加熱装置冷却用)	オリオン電機(株)製 RKE1500B1-V-G1
冷却水循環装置 (石英管冷却用)	(株)三商製 SCA-11
送液ポンプ	アズワン(株)製 MD1001
攪拌機	新東科学(株)製 BLW300
熱電対温度計	K 熱電対(径 0.32 mm, ガラス被覆), グラフテック(株)製 MT100
輻射温度計	(株)チノー製 IR-HS600X

(2) 処理条件の検討

(a) 出力条件の検討

高周波誘導加熱での被加熱物となる外径 10 mm ステンレス鋼棒と周辺部分の高周波出力による温度変化の測定結果を図3に示す。10分毎に 5 A ずつ出力を増加させ、30 A, 120V(3.6 kW)の出力となった時点で熱電対がステンレス鋼棒に溶着した。輻射温度計によるステンレス鋼棒上部の温度は 1227 を示した。さらに 5 A 電流値を増やし、35 A, 140 V(4.9 kW)としたところ、ステンレス鋼棒が軟化し、自重で折れ曲がった。これらのこと

から、被加熱物に外径 10 mm ステンレス鋼棒を用いた場合、出力条件を 30 ~ 35 A とした。

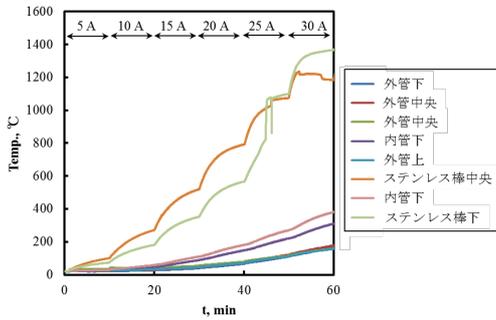


図3 出力と温度上昇の関係
(外径 10 mm ステンレス鋼棒使用時)

(b) 攪拌の検討

外径 8 mm のステンレス鋼棒下部に 6 mm 程度の翼を溶接した攪拌翼を被加熱物として用い、ガラスを加熱溶解しながら攪拌が可能か検討を行った。出力 37.5 A, 120 V (4.5 kW) で加熱をしながら回転速度 5 rpm で攪拌が可能であることが明らかとなった。

(c) ガラスと白金族元素の反応

高レベル放射性廃液に含まれる白金族元素の1つであるパラジウムについてホウケイ酸ガラスに溶解させる際の最適な温度を調べることを目的として、酸化パラジウムを出発物質として 600-1000 °C の溶解温度を変化させてガラスへの溶解量を調べたところ、図 4 に示すように 850 °C が最も高い溶解量を示すことが明らかとなった。

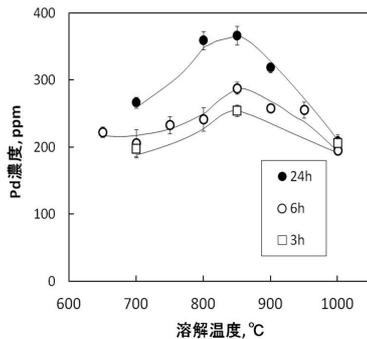


図4 Pd 溶解量の溶解温度に対する依存性

(3) ガラス溶融実験

仮焼体の溶融固化

図 5 に固化ガラスの XRD 分析結果を示す。水冷式反応管で溶融したガラス試料はノイズレベルのピークしか観察されなかった。一方、比較のためにアルミナるつぼに仮焼体を入れ、1200 °C の電気炉で溶融した試料の XRD パターンには僅かであるが二酸化ルテニウムの存在を示すと思われるピークが観察された。

表 4 に PCT 浸出試験で得られた各ガラス試料の浸出率をまとめる。なお、浸出率は次の

規格化浸出率 (NL_i) を浸出日数である 7 日間で除した値である。

$$NL_i = m_i / (f_i \times S) \quad (1)$$

ここで m_i は浸出液に浸出した元素 i の質量、 f_i はガラス試料中の元素 i の含有率、 S は試料の表面積である。なお、ASTM C1285 Appendix にて PCT 用の試料の比表面積は $1.99 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{g}$ と記載されている。本実験でもこの比表面積を用いて表面積を算出した。表 4 より、水冷式反応管で高周波誘導加熱溶解した試料とアルミナるつぼで電気炉溶解した試料では浸出率に差がないことが分かる。

これらの分析結果より、試作水冷式反応管を用いて高周波誘導加熱を行うことで、模擬廃棄物の仮焼体のガラス溶融固化は可能であることが明らかとなった。

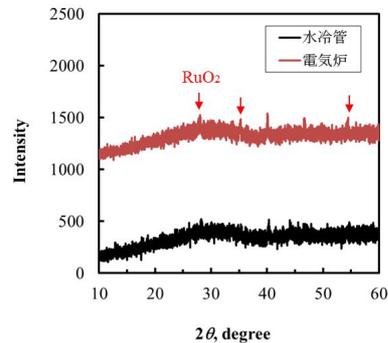


図5 固化ガラスの XRD 分析結果

表 4 浸出率

元素	規格化浸出率, $\mu\text{g}/(\text{mm}^2 \text{ day})$	
	水冷式反応管 -高周波誘導 加熱	アルミナるつ ぼ-電気炉
Na	0.98	1.31
Si	0.52	0.43
B	1.55	2.27
Al	0.04	0.01
Ce	<0.01	<0.01
Sr	0.003	0.003
Eu	0.002	0.001
Zr	0.002	0.002
Mo	0.27	1.08
Pd	0.006	0.007
Ru	<0.03	<0.03
Cs	0.04	0.06
K	0.77	0.88
Nd	0.003	0.001
Fe	0.002	0.002

廃液の溶融固化

図 6 に模擬廃液を滴下している状態での水冷式反応管の写真を示す。マイクロシリン

ジポンプで数秒に 1 滴程度の送液であるが、石英製反応管内管ならびに水冷管共、割れることなく、溶融が可能であることが明らかとなった。このときの熱電対で測定した各部分の温度を図 7 に示す。図 7 の赤線で示す内管内上部ガラスの温度を測定している熱電対は図 6 で上面からアルミナ細管を通してガラス上面と内管壁付近で接触している熱電対である。内管壁付近の上部の温度は 700 ~ 800 程度であり、廃液を投入中は温度が低下する様子が分かる。底部に設置した熱電対も連動して波打っている様子が観察された。一方、セラミックス外管に設置した熱電対はいずれも 80 前後で安定していた。なお、水冷管に流す冷却水は実験を通して 20 ± 1 と一定であり、4 時間の安定した連続運転を終えることができた。



図 6 模擬廃液滴下中の溶融の様子

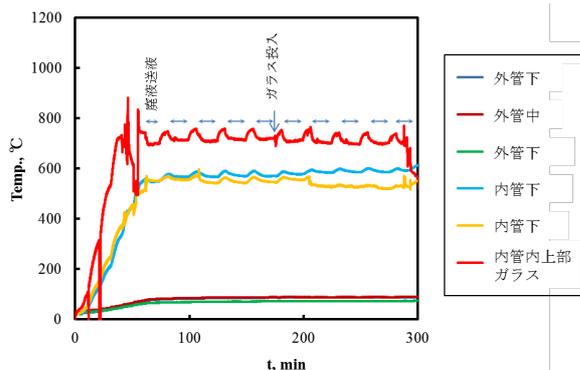


図 7 廃液溶融固化実験中の各部分の温度

100 cm³ の模擬廃液をガラス 10 g で溶融した後、被加熱物のステンレス鋼棒を抜き出して固化した石英製内管内部のガラスの切断面を図 8 に示す。中央の窪みはステンレス鋼棒が存在していた部分である。下部の白色に見える部分が最初に加えていたガラス原料で上部数ミリの黒色部分が模擬廃液を投入して溶融したガラスである。内管に接していた部分については、未溶解の原料ガラス粒子が存在し、ガラスの器（スカル）が形成していたことが確認できた。本試作小型反応管は、被加熱物としてステンレス鋼棒を中央に配

置したため、廃液を反応管中心に滴下することができず、対流も起こりづらい形状であった。ガラス自体を加熱溶融可能な高周波誘導加熱装置を用いれば、より効率的な溶融が可能となると考えられる。



図 8 溶融実験後の内管内部のガラスの切断面

これら一連の実験より、セラミックスの保護管内に水冷により形成したガラス層を反応管として用い、高周波誘導加熱により連続的に供給される高レベル放射性廃液とガラス原料を溶融し、固化を行うことが可能であるということが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

T. Shimada, K. Sawada, Y. Enokida, "Effect of dissolving temperature on the amount of palladium dissolved in borosilicate glass," *Procedia Chemistry*, 7, 604-609, 2012. (査読有)

〔学会発表〕(計 2 件)

佐光直樹, 島田隆寛, 松原諒宜, 澤田佳代, 杉山貴彦, 平林大介, 榎田洋一, "ホウケイ酸ガラスへのルテニウムの溶解度," 日本原子力学会中部支部第 43 回研究発表会, R7, 名古屋大学, 2011 年 12 月 6-7 日.
島田隆寛, 平林大介, 杉山貴彦, 澤田佳代, 松原諒宜, 榎田洋一, "ホウケイ酸ガラスへのパラジウム溶解量のガラス処理温度依存性," 日本原子力学会 2012 年春の年会, 540, 福井大学, 2012 年 3 月 19-21 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

澤田 佳代 (SAWADA, Kayo)
名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授
研究者番号: 90372531