

(解説)

# コールドクルーシブル誘導溶融技術の原子力分野への適用

## The Applicability of Cold Crucible Induction Melting to Nuclear Engineering



西尾隆志\*  
Takashi Nishio



和田本章\*  
Akira Wadamoto



草道龍彦\*\*  
Tatsuhiko Kusamichi

Cold crucible induction melting (CCIM) technique which is used routinely to refine and melt active metals like titanium has excellent characteristics and has recently shown promise in the nuclear engineering field. To evaluate the applicability of CCIM in the electrolyzer portion of the oxide-electrowinning process and the melting decontamination process for low-level radioactive metal waste contaminated with uranium, several experiments were conducted. Experimental results showed that the CCIM technique could be adapted to the nuclear engineering field.

まえがき = 一般産業において、チタンなどの活性金属の溶解及び精錬に用いられるコールドクルーシブル誘導溶融 (Cold Crucible Induction Melting, 以下 CCIM) 技術は、るつぽに溶湯が直接接触しないため、るつぽの損傷が少ないという優れた特徴を有することから、原子力分野において様々な観点から注目されている。当社では、CCIM 技術の原子力分野への適用性に関する研究を継続的に行い、その可能性の評価を積極的に推進している。

### 1. 乾式再処理溶融塩電解槽への適用

現在、我国における原子力発電は軽水炉により行われている。軽水炉の運転により生成されるプルトニウムなどの資源有効利用の観点から、青森県六ヶ所村では使用済核燃料を再処理するプラントが建設中であり、軽水炉における核燃料サイクルは完成間際の状況にある。一

方、将来のさらなる資源利用の高効率化のため、軽水炉に代わる原子炉として、核燃料を増殖することが可能な高速増殖炉 (以下 FBR) の実用化が期待されている。軽水炉、火力などの基幹発電と同等の経済性をもつ FBR サイクルを実現するため、国のプロジェクトとして FBR 実用化戦略調査研究が 1994 年に開始された。同研究は、燃料製造方法、炉形式及び再処理方法の 3 分野の研究から構成され、再処理方法としては、乾式法と湿式法の 2 種類の技術を対象に評価、検討が行われている。

乾式法の一つである酸化物電解法による溶融塩電解プロセスは図 1 に示すように、まず使用済核燃料を電解槽内の溶融塩中に装荷し、電解溶解により使用済核燃料の中から選択的にウラン酸化物 (UO<sub>2</sub>) を UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> として溶融塩中に溶解させながら UO<sub>2</sub> を電解析出させる。次に塩素ガスを吹込み、使用済核燃料中に残存している UO<sub>2</sub>

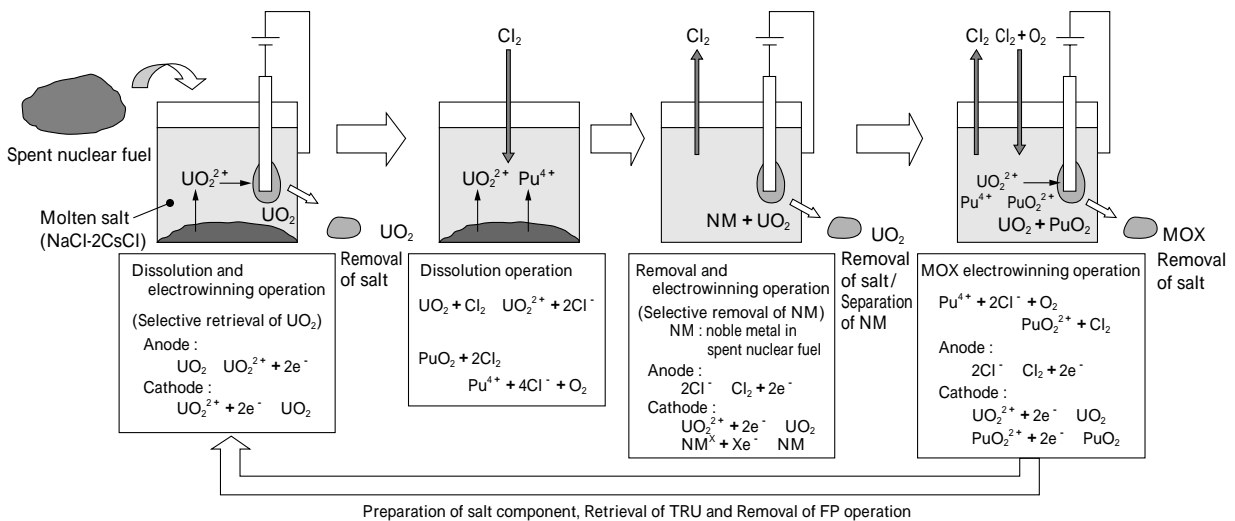


図 1 酸化物電解法概略プロセス<sup>1)</sup>  
Fig. 1 Oxide-electrowinning process<sup>1)</sup>

\*エンジニアリングカンパニー 原子力本部 技術部 \*\*技術開発本部 材料研究所

やプルトニウム酸化物 ( $\text{PuO}_2$ ) を溶融塩中へ溶解させ、MOX と呼ばれる  $\text{UO}_2$  と  $\text{PuO}_2$  の混合物を電解析出させるものである。なお、MOX の電解析出の際には、塩素ガスの吹込みにより溶解している還元されやすい貴金属の混入が考えられるために、事前に低電流で電解を行い選択的に貴金属を除去しておく必要がある。高温の溶融塩及び塩素ガスを用いるために電解槽は厳しい腐食環境にさらされることになるが、電解槽運転時間の延長並びに保守点検作業量及び2次廃棄物発生量の抑制が不可欠であるため、電解槽の長寿命化が要求される。そのためには、耐食性の高いつば材を選定し、かつ腐食環境を緩和させることが有効である。

一方、一般産業界で利用されている CCIM 技術は、図2に示すようにるつぼ内部の導電性の被加熱体を直接加熱させるとともに、るつぼ部を強制冷却することで、るつぼ壁面温度を溶融物の温度よりも低く維持して溶融物の凝固層 (スカルと呼ばれる) を形成させる溶融技術である。それゆえ、CCIM 技術を溶融塩電解槽に適用すると、るつぼ温度を溶融塩浴温度より低温にすることで腐食環境が緩和され、るつぼの著しい長寿命化が期待される。また、るつぼと溶融物 (溶融塩) が接する部分にスカルが形成され、腐食性の強い溶融塩とるつぼが直接接することを抑制することも期待できる。

上記背景から、核燃料サイクル開発機構では FBR 実用化戦略調査研究の一環として、CCIM 技術の溶融塩電解槽への適用性の評価を進めている。

核燃料物質は、一定以上の量がある形状に集まると連鎖的に核分裂反応が起こる臨界状態となるため、核燃料

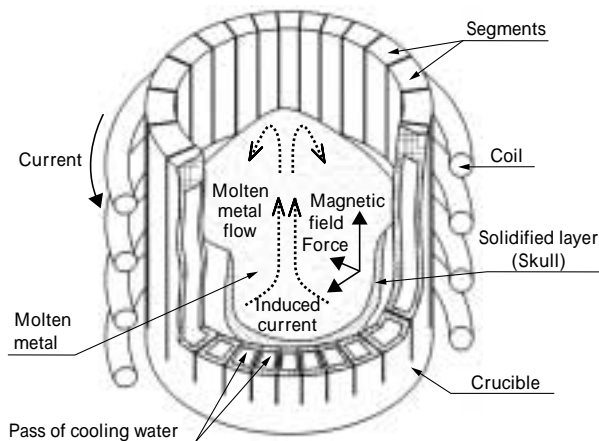


図2 スカルを形成する CCIM の模式図  
Fig. 2 Conceptual drawing of CCIM

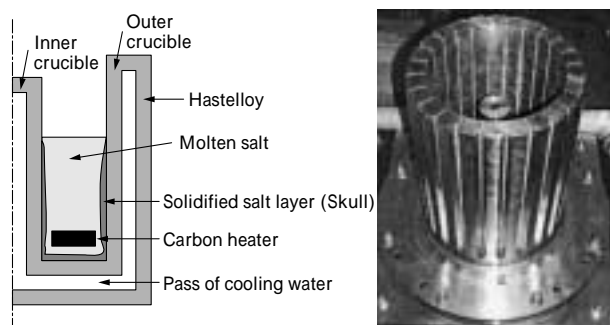


図3 ハステロイ C 製円環型つぼ  
Fig. 3 Annular shaped crucible made of hastelloy C

表1 試験に用いた CCIM 装置の基本仕様  
Table 1 Basic specification of the CCIM equipment

Power supply	
Frequency	3kHz
Power	400kW
Crucible	
Diameter	204mm
Number of segments	24
Capacity of molten metal	50kg
Vacuum chamber	
Pressure	0.1 ~ 10 <sup>5</sup> Pa

物質を保持する容器の形状を制限して臨界を防止する方法が考えられる。例えば、想定される実機では、外径 1 070 mm、内径 1 000mm の円環型の容器となる。そこで電解槽としての成立性を評価するため、図3に示す円環型つぼ (内径 50mm、外径 200mm) を高耐食性材料である Hastelloy C で製作し、当社技術研究所の CCIM 装置 (表1 参照) を用いて溶融試験を実施した。

### 1.1 適用評価試験

本試験で用いた塩は  $2\text{CsCl-NaCl}$  系である。使用した高周波電源の周波数は 3kHz であり、塩は黒鉛製加熱体を用いて、問題なく溶融可能であることを確認した。

また、初期装入の塩形態として、粉体状ではなくプリメルトした塊状の塩を用いることで“柵つり”現象の発生を防止し、溶融所要時間の短縮が可能となる。

溶融塩温度及びるつぼ壁温度は投入電力とほぼ比例し、水冷却におけるるつぼ壁温度は通常のプロセス条件である溶融塩温度 650 において、外るつぼ 150、内るつぼ 120 程度であった。また、るつぼ壁と接して形成される塩のスカル厚さは、溶融塩温度 650 では 1 ~ 2.5mm 程度であり、750 においてもスカルが形成されていることを確認した。

るつぼ壁を低温に維持し、スカルを生成させることにより、腐食低減効果について大いに期待できることが実験的に確認できた。

なお、円環型つぼにおいて、電解挙動がよく知られている  $\text{AgCl}$  を添加して、定電圧及び定電流操作による電解析出試験を実施し、陰極での  $\text{Ag}$  析出、陽極からの塩素ガス発生を確認したことから、電解操作への電磁波による著しい影響はないものと推察される結果を得た。

### 1.2 CCIM 装置大型化の検討

実機規模の CCIM 式溶融塩電解槽設備の一例として、外径 1 070mm、内径 1 000mm の円環型 Hastelloy C 製るつぼで、溶融塩高さを 1 000mm とした場合のるつぼ・コイル・高周波電源設備の基本仕様の検討を実施した。通常の CCIM 技術では冷媒として水を用いるため、るつぼの損傷などによって冷却水と溶融塩とが接触し、水蒸気爆発を引き起こす可能性を否定できない。このような事象を根本的に防止するため、冷媒として沸騰による急激な体積膨張が絶対に起こり得ない気体 (空気及びヘリウム) の採用可否について検討を行った。現在取扱っている実験室規模のるつぼ寸法では困難であるが、磁場解析により、るつぼ径 200mm、塩浴高さ 170mm (上記試

験時の塩浴高さ)から実機規模の 1 070mm, 塩浴高さ 1 000mm に大型化すると, 入力電力に対する塩浴の発熱効率が 20%から 70%と著しく向上することが判明した。その結果, 1 070mm のるつぼ壁面での冷却所要熱伝達率が 200mm の場合と比べて大幅に低減でき, 気体の種類に係わらず, 加圧した気体を用いることによりガス冷却方式が成立する検討結果が得られ, 溶融塩電解槽特有の安全性の問題を解決できる見通しを得た。

### 1.3 まとめ

Hastelloy C 製円環型るつぼを用いる CCIM 装置は, 乾式再処理プロセスにおける溶融塩電解槽として十分適用可能であるとの結果が得られた。今後さらに詳細な解析を行い, 工学規模装置の詳細設計につなげていく予定である。

## 2. 溶融除染技術への適用

核燃料サイクル開発機構では, 低レベル放射性廃棄物に関して, 合理的な処理・処分を行うための「低レベル放射性廃棄物管理プログラム」(以下, 管理プログラム)を策定している。管理プログラム中のフロー検討において, 減容効果, 廃棄体の成分の均一性, 処分時の無害化の観点から, 溶融技術は効果的な技術として位置付けられており, 処理・処分コスト低減のために大きく寄与することが期待されている。

ウラン系低レベル放射性金属廃棄物の溶融除染は, ウランの酸化物生成自由エネルギーが鉄などに比べ小さく, ウランと鉄などが共存した場合にはウランが優先酸化しやすいことを利用するもので, 溶融金属相中のウランを酸化物としてスラグ相に移行させることにより, 金属を除染する技術(図 4 参照)である<sup>2)</sup>。

しかし, 溶融炉に耐火物を使用した場合, 耐火物寿命などの問題があり, 比較的短い期間での保守, 交換が必要となることが課題となる。これに対して, CCIM は

るつぼ自体が水冷されており, るつぼと溶湯との接触がないため, るつぼの損傷が非常に少なく長寿命が期待できるという利点がある。そこで, ほかの耐火物炉と比べてるつぼの寿命に優れる CCIM のウラン系金属廃棄物に対する溶融除染技術への適用性評価を実施した。

### 2.1 適用評価試験

#### 2.1.1 試験条件

本試験は, ウラン酸化物がスラグ相へ移行する量及びスラグ相に移行したウラン酸化物が溶融除染阻害元素によって還元され再び金属相中に移行する量を評価することを目的としており, ウラン酸化物の模擬物質として熱力学特性が類似したセリウム(Ce)の酸化物  $CeO_2$  を用いた<sup>3)</sup>。溶融除染阻害元素とは, ウランと同等の酸化物生成自由エネルギーを有する元素であり, スラグ相に移行した  $CeO_2$  を還元して金属中の Ce 濃度を増加させる可能性を有している。代表的な元素としては Al や Mg が挙げられる。本試験では, 放射性廃棄物中に多く存在する Al を用いた。

添加スラグ( $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ )の組成比,  $CeO_2$  量及び Al 量が溶融除染効果に及ぼす影響について, 当社の水冷銅るつぼ CCIM 装置を用いて評価試験を実施した。同装置の仕様は前述の表 1 のとおりである。各試験は, 被溶融金属としてステンレス鋼(SUS304: 40kg)を使用し,  $CeO_2$  (0.04 あるいは 0.4 kg), スラグ (2 kg), 溶融除染阻害元素(Al: 0.6 あるいは 0.8 kg)などを添加して, 大気雰囲気下で溶解させた。溶湯の保持時間の影響を評価するため, 原料の溶融後から溶湯のサンプリングを行い, 溶湯中の Ce, Al 濃度の時間変化を調べた。溶湯を所定の時間保持した後に, るつぼを傾動させて溶湯を黒鉛製の鋳型内に注入し, 金属固化体を作製した。作製した固化体を切断して分析試料を採取し, Ce, Al などの分析を行うとともに, スラグ, 蒸発ダスト中の Ce 分析も実施した。金属中 Ce の分析法は ICP 質量分析法(分

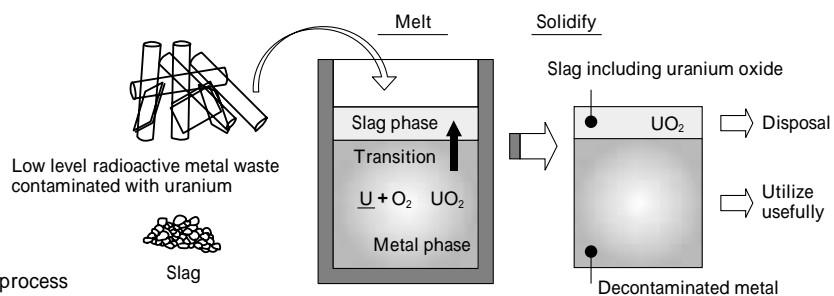


図 4 溶融除染プロセス

Fig. 4 Melting decontamination process

表 2 スラグ組成影響評価試験結果

Table 2 Experimental result of the effect of slag composition

Slag composition (mol %)			Basicity	Melting point ( )		Ce concentration in the solidified metal (ppm)		
CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>		Beginning	After melting	Top	Middle	Bottom
20	10	70	0.25	1 410	1 450	<0.1	<0.1	<0.1
33	7	60	0.49	1 300	1 400	<0.1	0.2	<0.1
39	26	35	0.64	1 400	1 500	<0.1	<0.1	<0.1
50	6	44	1	1 350	1 400	<0.1	0.1	<0.1
60	26	14	1.5	1 350	1 550	<0.1	<0.1	<0.1

#### Condition

Stainless steel : 40kg, Slag : 2kg, CeO<sub>2</sub> : 40g, Al : 0kg

Holding time in molten state : 30min

析限界値：0.1ppm)を用いた。

## 2.1.2 試験結果

### (1) スラグ組成比 (CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) の影響

表2に示すように、いずれのスラグを用いても CeO<sub>2</sub> を含むスラグから混入する固化体中の Ce 濃度は除染目標値の 0.5ppm 以下であり、除染効果自体にはスラグ組成の影響は大きくないということが実験により明らかになった。溶融金属中の Al や Si などの酸化によりスラグ組成が変化して融点が高くなり、スラグが固化する可能性があることや、溶融スラグを金属溶湯と一緒に出湯すると、スラグと金属固化体との界面付近の金属部に CeO<sub>2</sub> を含んでいるスラグを巻き込みやすくなる課題などが確認できた。

### (2) CeO<sub>2</sub> 量の影響

添加 CeO<sub>2</sub> 量を上記スラグ組成比の影響の評価試験で用いた 40g から 10 倍の 400g にすると、固化体の一部分の Ce 残存量が 0.5ppm 以上となることが確認され、核種の添加量が増えると固化体中への残存量が増加することが明らかとなった。またこのときの除染係数 (添加 Ce 量 / 固化体 Ce 残存量) は、表3に示すようにいずれも 8 000 ~ 11 000 程度であり、優れた性能を有することが確認できた。

### (3) 溶融除染阻害元素の影響

表4に示すように、Al を添加すると、添加しない場合に比べて固化体中 Ce 残存量がやや増加するが、ほとんどが除染目標値 (0.5ppm) 以下であり、詳細は省略するが、溶融スラグ・溶融金属の平衡関係から予測される Ce 濃度 (100ppm 程度) と比べてはるかに低い結果が得られた。

この挙動は次のように考えられる。本試験条件におけ

表3 CeO<sub>2</sub> 量影響評価試験結果

Table 3 Experimental result of the effect of CeO<sub>2</sub>

Amount of CeO <sub>2</sub> added (g)	Ce concentration in the solidified metal (ppm)			Decontamination factor
	Top	Middle	Bottom	
40	<0.1	0.1	<0.1	~ 11 000
400	0.4	0.7	<0.1	~ 8 000

Condition

Stainless steel : 40kg, Slag : 2kg, Al : 0kg  
Slag composition : CaO ; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; SiO<sub>2</sub> : 50 ; 6 ; 44 (mol%)  
Holding time in molten state : 30min

表4 溶融除染阻害元素の影響評価試験結果

Table 4 Experimental result of the effect of anti-decontamination element

Amount of Al added (kg)	Holding time in molten state (min)	Ce concentration in the solidified metal (ppm)		
		Top	Middle	Bottom
0	30	<0.1	0.1	<0.1
0.6	5	<0.1	0.3	0.2
0.6	15	0.5	0.2	<0.1
0.6	30	0.3	0.8	<0.1
0.8	30	<0.1	0.2	<0.1

Condition

Stainless steel : 40kg, Slag : 2kg, CeO<sub>2</sub> : 40g  
Slag composition : CaO ; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; SiO<sub>2</sub> : 50 ; 6 ; 44 (mol%)

表5 溶湯保持時間評価試験結果

Table 5 Experimental result of the effect of holding time in molten state

Holding time in molten state (min)	Elementary concentration in the molten metal (ppm)	
	Ce	Al
0	0.2	2.12 × 10 <sup>4</sup>
30	0.1	2.03 × 10 <sup>4</sup>
60	<0.1	1.89 × 10 <sup>4</sup>
90	<0.1	1.90 × 10 <sup>4</sup>
105	<0.1	1.88 × 10 <sup>4</sup>
120	<0.1	1.76 × 10 <sup>4</sup>
135	<0.1	1.69 × 10 <sup>4</sup>
150	<0.1	1.52 × 10 <sup>4</sup>

Condition

Stainless steel : 40kg, Slag : 2kg, CeO<sub>2</sub> : 40g, Al : 0.6kg  
Slag composition : CaO ; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; SiO<sub>2</sub> : 50 ; 6 ; 44 (mol%)

るるつば壁温度が 200 前後であるため、るつば壁付近では固体状スラグが形成されている。そこに、金属溶湯中の CeO<sub>2</sub> が、電磁力による金属溶湯の流動により接触すると、スラグ相中に捕獲、固定される機構が働き、CeO<sub>2</sub> はその後 SUS 中の Al, Si が酸化されて形成される Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や SiO<sub>2</sub> により包み込まれて、固体スラグ中に閉じ込められていくと考えられる。このような状態になると、CeO<sub>2</sub> と溶融除染阻害元素である金属溶湯中の Al や Si との接触が困難になることや、接触したとしてもるつば壁面から冷却された温度の低い固体スラグと溶融金属間の反応速度は遅いために影響を受けにくくなるものと考えられる。

CCIM は上記の理由より、Al などによる溶融除染阻害影響が表れにくく除染効果が高いと考えられるため、溶融除染用溶融炉として適していることが確認できた。

### (4) 溶湯の保持時間の影響

60 分間溶湯の保持を行うと、全てのスラグが固化することが観察された。表5に示すように、保持時間が 60 分のとき、溶湯中には Al が 1.9% ほど残存していたが、Ce 濃度分析結果は、Ce 分析限界値の 0.1ppm 以下となり、金属溶湯中から Ce は十分除染されていた。これは、上述の CCIM 特有である溶融除染阻害元素による還元反応の抑制機構が働いたものと考えられる。

### (5) 金属固化体の状況

試験で作製した金属固化体の外観や切断面を観察した結果、金属と共に溶湯されるスラグが金属固化体の引染部に残存したり、スラグと金属との界面、金属固化体側面及び底部の表層に付着して残っていることが観察された。また、金属固化体内の Ce 分析結果では、表2~4に示されているように固化体高さ方向の上部及び中部の値が高い傾向がみられており、鑄型内でスラグが十分に比重差による浮上分離するために要する時間よりも溶融金属が固化していく時間が早かったためと考えられる。スラグ中には多量の Ce が含まれており、固化体の完全な除染を達成するためには、固化体からスラグを除去する必要がある。そのため、金属固化体作製時の除熱方法、押湯部の最適な形状及び金属固化体表層部の研削除去方法などの検討が必要となると考えられるが、これについては従来の凝固解析の手法の適用で解決できるものと予

想される。

## 2.2 まとめ

CCIM を用いた溶融除染は、冷却されたるつぼ壁に除染を阻害する影響を防止する効果があり、固化体金属中の Ce 含有量を目標値以下まで除染できる見通しが得られたことから、優れた適用特性を有していることが明らかになった。

むすび = 原子力分野の乾式再処理電解槽やウラン系低レベル金属放射性廃棄物溶融除染用溶融炉として、CCIM が十分適用可能であることが実証された。乾式再処理は FBR サイクルの中のキーププロセスであり、その中核を担う装置である電解槽の開発は重要である。そのため、更なる試験や解析を進めて工学試験規模装置の詳細設計につなげていく予定である。溶融除染技術についても、同様に今後需要が増大すると予想される原子力施設の解体・撤去の分野での有力な技術となる可能性があることから、継続的に研究開発を進めていく所存である。

なお、本研究は、核燃料サイクル開発機構からの委託研究「アニユラー型 CCIM 装置の技術検討」及び「コールドクルーシブル型誘導溶融炉による溶融除染技術の評価試験」の一環として実施されたものである。

本技報を作成するにあたり、多大なご助力を頂いた核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部 機器開発グループ、環境保全部 環境計画課及び環境保全部 技術開発グループのご担当者に深く感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 岡村信生ほか：サイクル機構技報，No.14 (2002) p.1.
- 2) 青山誠ほか：サイクル機構技報，No.14 (2002) p.75.
- 3) イ・エス・クリコフ著 遠藤敬一訳 郡司好喜監修：金属の脱酸 (1975) p.229, 日・ソ通信社。