

原環センター トピックス

RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT FUNDING AND RESEARCH CENTER TOPICS

2003.12.NO.67

目次

センターの活動状況	①
ウラン廃棄物のフッ素化除染技術開発	③

センターの活動状況

I. 賛助会員サービス等の実施状況

「放射性廃棄物処分政策講演会」の開催

平成15年9月24日（水）に東京都千代田区霞ヶ関霞山会館で、経済産業省資源エネルギー庁放射性廃棄物対策室長 山近英彦氏から「放射性廃棄物処分政策」と題し、賛助会員及びご支援機関などの方々を対象とした講演会を開催いたしました。



「米国における高レベル放射性廃棄物処分計画講演会」の開催

平成15年10月2日（木）に東京都港区六本木アカデミーフォーラムで、米国エネルギー省民間放射性廃棄物管理局 戦略・プログラム開発本部 科学技術・国際部 ジェフ・ウィリアムズ氏をお招きして講演会を開催いたしました。



原環センター研究発表会の開催

平成15年11月5日（水）石垣記念ホールにて原環センター第7回研究発表会を開催しました。発表会においては、板倉理事長の挨拶及びセンターの活動の概況説明に引き続き「放射性廃棄物処分高度化システム確証試験のねらいと足跡」及び「処分地選定の信頼性向上に向けた物理探査技術開発の現状」の2件の発表を行いました。これに引き続き、米国リスクコンセプト社社長ハーバート・インハーバー氏から「Slaying the NIMBY Dragon—NIMBY問題の解決方法—」の演題で放射性廃棄物処分推進のための社会的アプローチについて講演いただきました。



Ⅱ. センターの動き

IAEA「地下研ネットワークプログラム」第3回技術会議への参加

平成15年9月22日（月）～24日（水）、モル（ベルギー）のSCK・CENにおいて開催された「地下研究施設と関連施設を利用した廃棄物処分技術のトレーニングと実証のためのプログラム—IAEAの拠点ネットワーク—」第3回技術会議に参加しました。このプログラムは、IAEAが主催して、地下研のネットワークを作り、実証試験やトレーニングに活用しようとするものです。今回の参加国は、ベルギー、米国、英国、スイス、日本、アルゼンチン、クロアチア、リトアニア、ウクライナ、メキシコ、南アフリカ、インドなどで、プログラムの現状の報告、今後の計画などの議論が行われました。

ITC（国際研修センター）の研修コースへの参加

平成15年10月20日（月）～24日（金）、マイリングゲン（スイス）において開催されたITC（国際研修センター）の研修コース「地層処分及び地下研究施設の理論と実践の基礎」のうち「地層処分の基礎」コースに職員1名を派遣しました。受講者は、17カ国から26名で、日本からも6名が受講しました。講師は、ITCのN.Chapman氏ほかSKB、HSKなどの第一線で活躍している方々で、地層処分の基礎となる様々な分野のテーマが講義されました。

ガス移行試験（Gas Migration Test：GMT）に関するワークショップの開催

平成15年11月17日、18日の2日間にわたり、品川インターシティフォーラムにおいて、「人工バリア・天然バリアガス移行挙動評価」研究の一環としてワークショップを開催しました。海外からはNAGRA（スイス）、ANDRA（フランス）、UPC（スペイン）、BGR（ドイツ）、GRS（ドイツ）等から、また、国内の大学・研究機関等からも多数の参加を頂きました。ワークショップでは、グリムゼル試験場（スイス）で実施していますガス移行に関する原位置試験の研究経緯・状況や、ガス移行のモデル解析の現状等を紹介するとともに、取得された計測データ、各種解析モデルによる状況予測、今後の試験の進め方等について有意義な議論が行われました。

平成15年度調査研究契約状況

平成15年9月1日以降、平成15年11月末までの間で、次の受託（請負）契約が行われました。

受託（請負）先	調査研究課題	契約年月日
日本原子力研究所	・ 検認手法の調査	15. 9. 18
電力各社等	・ 余裕深度処分の技術基準等に関する研究	15. 10. 24
	・ ウラン廃棄物のクリアランス及び処分方策に関する研究	15. 10. 31
	・ L1廃棄物の合理的処理処分に関する研究	15. 11. 27

ウラン廃棄物のフッ素化除染技術開発

1. はじめに

タイトルのウラン廃棄物とは、軽水炉用のウラン燃料加工施設から発生するウランによって汚染された放射性廃棄物を意味する。

日本でのウラン廃棄物の処理処分の基本的考え方は、除染処理を行うことにより、放射性核種濃度を低減し、クリアランスレベル以下になるものについては、放射性廃棄物として扱う必要のないものとして処分、または再利用する方針である。日本ではウラン廃棄物のクリアランスレベルは今後審議されることになっている。そのため原環センターではIAEAのTECDOC855で提案されている0.3Bq/g (4.5%濃縮ウラン換算で3.3ppm) をクリアランスレベル想定値 (以下クリアランスレベルと称す) として平成10年度より除染技術開発を行ってきた。その結果、平成14年度にクリアランスレベルの達成に成功した。

2. 除染方法

ウラン廃棄物には、スラッジ、焼却灰、小径管、フィルターなどの除染が困難なものがある。プラスト除染 (物理除染) は通常スチールやプラスチックの板などの単純形状物に適用されている。しかし、この方法は廃棄物のマトリックス中にウランが取り込まれた廃棄物 (スラッジ、焼却灰)、複雑形状物 (小径管、フィルター) には適用できない。このため、これら廃棄物には化学除染法が適用される。ウラン廃棄物の化学除染方法については、湿式処理技術の検討がなされてきたが、これらの技術は酸などの水溶液を使用するものであり、二次廃棄物の合理的処理が副次的な課題となる。これに対し、乾式処理技術は二次廃棄物低減や処理設備の小型化等の実現性が高いという利点を有していることから、ウラン廃棄物の除染処理への適用性について検討することとした。

図-1にフッ素化除染システムの概念を示す。除染剤 ClF_3 によりウラン廃棄物中のウランを気体である UF_6 に転換し揮発させる。除染後の除染剤 ClF_3 と UF_6

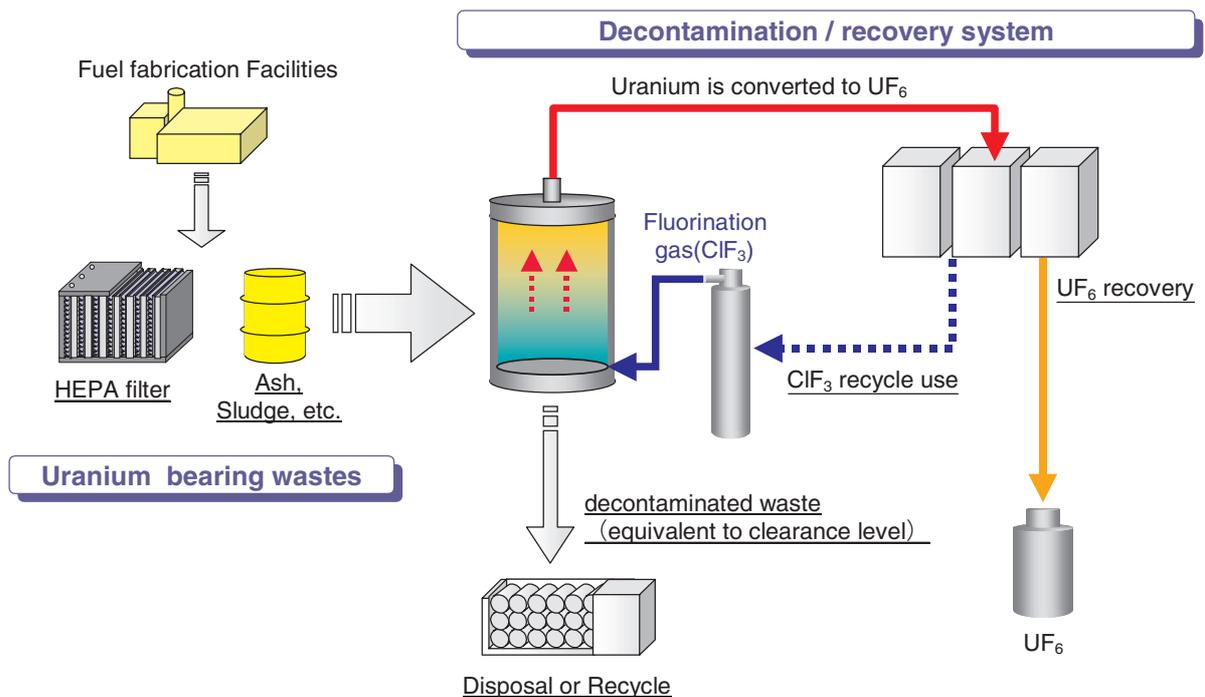


図-1 フッ素化除染システムの概念

はコールドトラップ等により分離回収してリサイクルすることが可能であり、二次廃棄物量を大幅に低減できる可能性のあるシステムである。

3. 除染剤

ウラン酸化物をフッ素化すると、常温で高い蒸気圧を有するUF₆となる。フッ素化ガスとしてはF₂や、表-1に示すようないくつかのハロゲン間化合物が挙げられる。フッ素化力はClF₃、BrF₅、IF₇が高く、その中でもClF₃が最もフッ素化力が高い。一般に販売されているのは、ClF₃、BrF₅、IF₅である。また、ClF₃はF₂に比べ低温でのフッ素化力が高く、各種ウラン化合物をUF₆に転換する能力があり（表-1参照）、海外での除染使用実績（文献1）があることから、ClF₃をフッ素化除染剤として選定した。

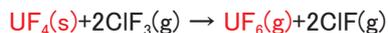
表-1 ハロゲン間化合物の種類と各種ウラン化合物とClF₃の反応

	AF	AF ₃	AF ₅	AF ₇
Cl	ClF	ClF ₃ *1	—	—
Br	BrF	BrF ₃	BrF ₅ *1	—
I	IF	IF ₃	IF ₅ *1	IF ₇

*1: Commercially available

■ Strong fluorination reagent

Fluorination strength: ClF₃>BrF₅>IF₇



4. ウラン廃棄物

ウラン廃棄物量は年々増加しており事業者の保管・管理の負担が増大している。現在国内で保管されているウラン廃棄物は200Lドラム缶換算で約10万本以上ある。そのうち約3割は焼却灰、スラッジ、フィルターが占めており、これらはウランが物理的・化学的に廃棄物に取り込まれ、従来技術では除染が困難である。

表-2に除染試験に用いたウラン廃棄物試料の外観、主な組成及びウラン濃度を示す。ウラン濃度は焼却灰、フィルターが特に高く、数万～数十万ppmの濃度である。また、組成も廃棄物によって大きく異なっている。金属廃棄物については有意な汚染のある試料を入手できなかったため硝酸ウラニルを焼き付けして模擬試料を作製した。

5. 除染試験装置

ガスフロー式とロータリーキルン式の2種類の除染試験装置を用いて試験を行った。図-2に除染試験装置のフローおよび外観を示す。ガスフロー式は除染性能の基礎データを取得するために作製した。除染剤ClF₃は炉下部から試料に強制的にあてられ、炉上部から排出される構造である。ロータリーキルン式は実機除染装置の構造を模擬して作製した試験装置である。ロータリーキルン式は大量処理に適した機構であり炉が回転することによりClF₃が均一にウラン廃棄物に接触することをねらって作製された。

これらの装置は高温でのClF₃雰囲気による腐食に耐えるためNi合金を用いている。これにより、約

表-2 除染試験に用いた試料の外観、主な組成及びウラン濃度

	Sludge	Ash	Filter	Refractory	Metal
Composition [wt%]					
SiO ₂	22	10.2	44	0.1	—
CaO	2	20.2	4	—	—
MgO	—	2.0	0.2	—	—
Na ₂ O	0.2	2.0	7	0.6	—
Al ₂ O ₃	—	7.9	6	76.4	—
Fe ₂ O ₃	65	1.5	—	0.2	—
U	410 ppm	102,000 ppm	26,600 ppm	90 ppm	166 ppm
Others	11	46.0	36.1	22.7	100

500℃までの試験が可能となった。炉とヒーターには熱電対が装備されている。ロータリーキルン式の装置には排気系統にFT-IR（フーリエ変換赤外分光装

置）を装備することにより、 ClF_3 の消費、 UF_6 の発生および二次生成ガスの成分をモニターできるシステムとした。

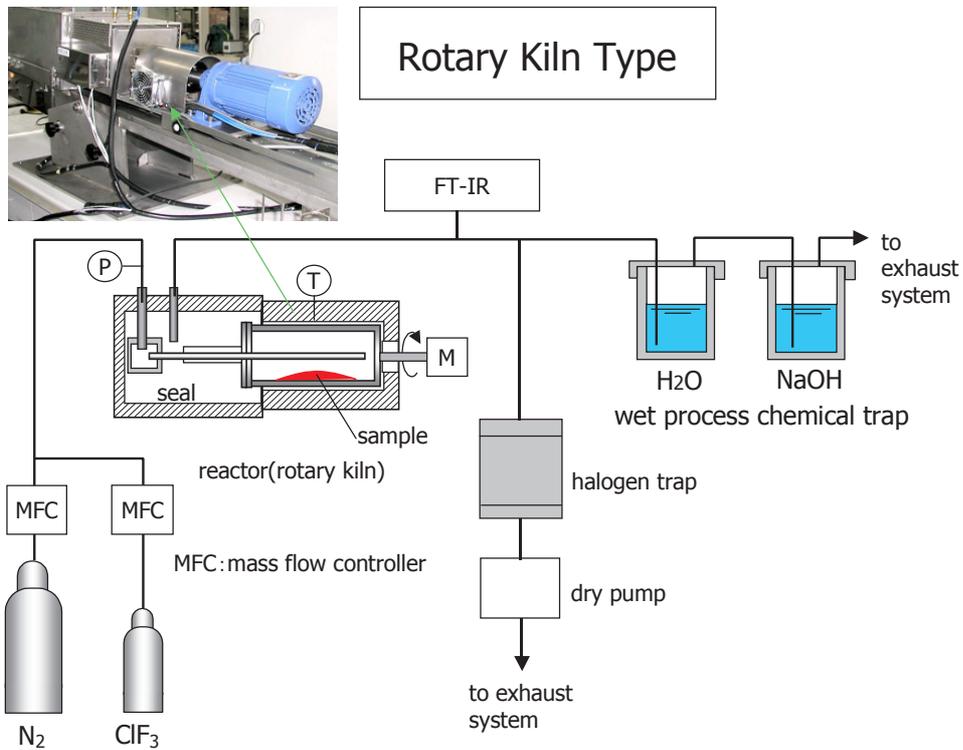
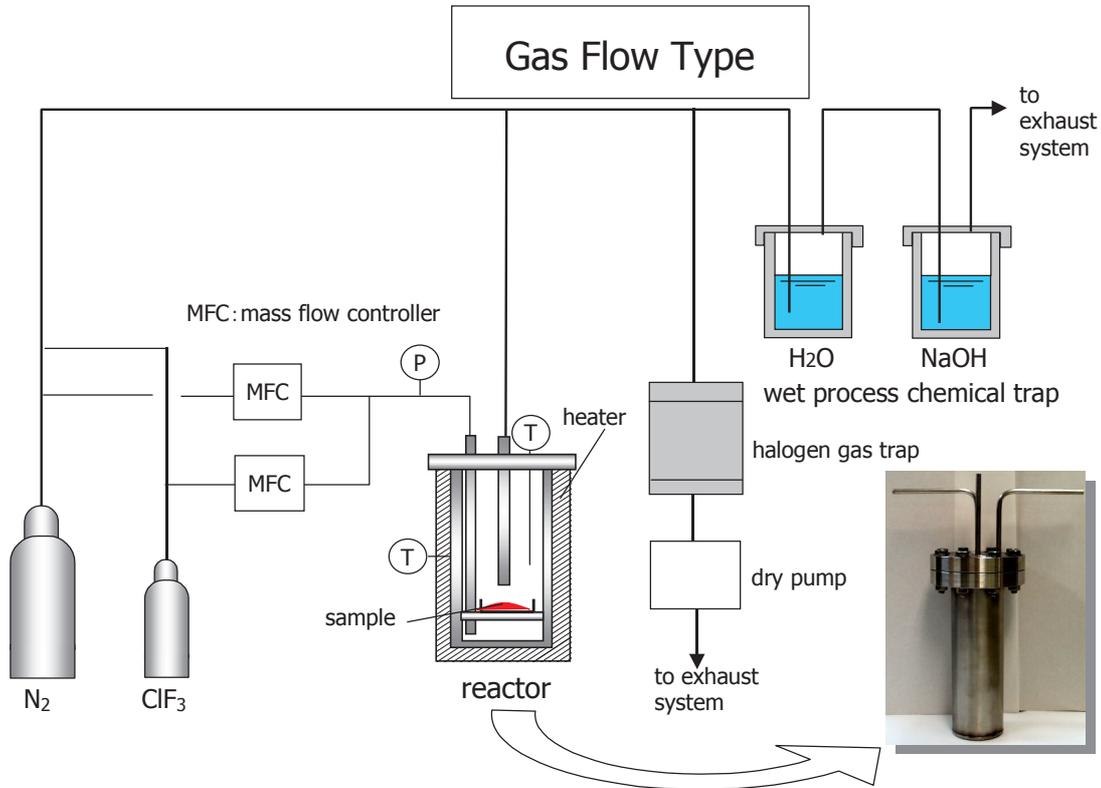


図-2 除染試験装置のフローと写真

6. 除染試験結果

除染試験は①示差熱分析、②ガスフロー式除染試験、③ロータリーキルン式除染試験の3ステップで行われた。①示差熱分析では各ウラン廃棄物のフッ素化挙動を調べた。このデータを参考に除染に必要な温度や温度履歴などの除染試験条件を決めた。次に②ガスフロー式除染試験を行い、クリアランスレベルに到達したウラン廃棄物は③ロータリーキルン式除染試験へと進めた。ガスフロー式は少量のウラン廃棄物に対して強制的に ClF_3 ガスをあてられることから除染基礎データの取得に適している。しかし、実機を想定した場合、一度に大量のウラン廃棄物を処理する必要があるため、実機機構を想定したロータリーキルン式の除染試験装置でのデータ取得も行った。表-3に除染試験結果を示す。除染試験はいくつかの除染条件で行ったが、ここでは現状での最適除染条件と考えられる除染温度 500°C 、 ClF_3 流量 $5\text{ml}/\text{min}$ 、除染時間 180min での結果を示す。スラッジ、フィルター、焼却灰の各試料重量はガスフロー式除染試験では 10mg 、ロータリーキルン式除染試験では 1g とした。

ガスフロー式除染試験では、ほとんどすべてのウラン廃棄物をクリアランスレベル(3.3ppm)以下にまで除染することに成功した。クリアランスレベルに到達しなかった焼却灰についても 4.5ppm であり、クリアランスレベルに非常に近いレベルにまで除染することができた。本年度、焼却灰の除染性能向上試験を実施中であり、クリアランスレベル達成のめどがほぼ得られている。ロータリーキルン式除染試験はスラッジとフィルターの試験結果が得られており、その他試料については本年度実施予定である。スラッジは 1.2ppm まで除染できており、クリアランスレベル達成に成功した。フィルターについては十分な除染効果が得られなかったが、この原因としては試料の大きさや細断方法などに問題があったと考えており、本年度除染性の向上試験を実施予定である。

表-3 除染試験結果

Test sample		Results [ppm]	
		Gas flow	Rotary Kiln
Sludge	A	0.29	1.2
Ash	A	4.5	—
Filter	A	0.29	15
Refractory	A	1.5	—
Metal	S	0.34	—

*1 A: actual waste, S: simulated waste

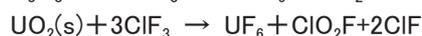
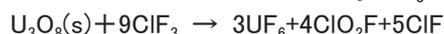
7. 考察

7.1 除染性能と温度の関係

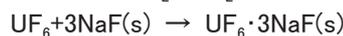
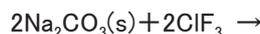
ウラン廃棄物のフッ素化挙動を調べるために、示差熱分析を行った。その結果、ウラン廃棄物中には除染性能を阻害する不純物がいくつかあり、中でもNaの影響が大きいことがわかった。Naを不純物として含むウラン廃棄物のフッ素化反応は図-3に示す過程で進むことがわかった。プロセス1は 100°C 以下の反応であり、ウラン酸化物が UF_6 に転換されるプロセスである。プロセス2は 100°C からの反応であり、ウラン廃棄物に含まれる不純物であるNaのフッ素化が始まり、生成した NaF によって UF_6 が吸着されるプロセスである。この間 UF_6 の揮発は阻害される。プロセス3は高温域 (NaF から UF_6 が揮発し始める理論温度 363°C 以上) での反応であり、 UF_6 が NaF から再揮発し始めるプロセスである。クリアランスレベルの達成にはプロセス3が重要となってくる。ここで、約 $7\text{wt}\%$ のNaを含むフィルターの除染温度について考えてみた。

図-4に除染後残留ウラン濃度と $\text{UF}_6\text{-}3\text{NaF}$ 系での UF_6 平衡分圧の関係を示す。 $\text{UF}_6\text{-}3\text{NaF}$ 系での UF_6 平衡分圧と温度には図-5に示すような比例関係があることが知られている (文献2)。図-4に示すように除染温度・平衡分圧が上昇するにつれて残留ウラン濃度は低下する。よって、除染性能は平衡分圧に大きく依存していることが分かる。このカーブとクリアランスレベル 3.3ppm の交差する $\text{UF}_6\text{-}3\text{NaF}$ 系での UF_6 平衡分圧は $1.0\text{E}+4$ Torrであり、温度に換算すると

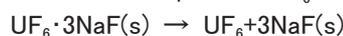
Process 1. Uranium fluorination by ClF_3



Process 2. Sodium fluorination and UF_6 adsorption



Process 3. Desorption of UF_6 from NaF



*Equilibrium partial pressure of UF_6

$$\log p = 10.88 - (5.09 \times 10^3 / T) \text{ (文献2)}$$

$$400^\circ\text{C}: 2.1 \times 10^3 \text{ Torr}, 500^\circ\text{C}: 2.0 \times 10^4 \text{ Torr}$$

(*All compounds without (s) are gas phase.)

図-3 ウラン廃棄物のフッ素化反応プロセス

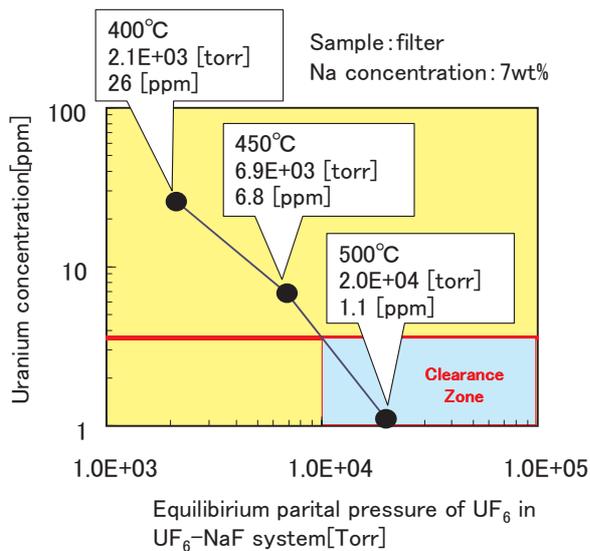


図-4 除染後残留ウラン濃度とUF₆-3NaF系でのUF₆平衡分圧の関係

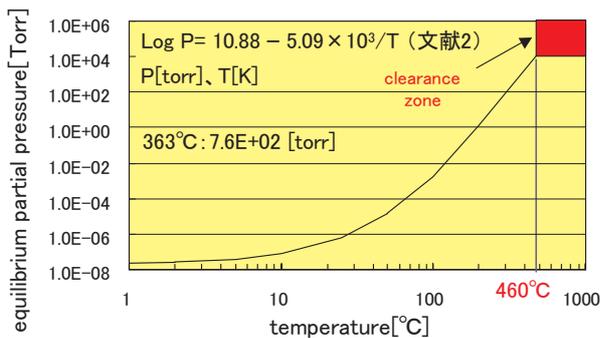


図-5 UF₆-3NaF系でのUF₆平衡分圧と温度の関係

460°Cに相当する。よって、7wt%のNaを含むようなウラン廃棄物をクリアランスレベルにまで除染するには少なくとも460°Cの除染温度が必要であることがわかった。Naをより多く含むようなウラン廃棄物の場合はより高い除染温度が必要と考えられる。

7.2 実機除染装置への適用性

図-6にスラッジ試料に対するガスフロー式とロータリーキルン式の除染試験結果を示す。前述のようにガスフロー式は少量の試料に対しては理想的な機構であるのに対し、ロータリーキルン式は実規模除染に適した機構である。よって、ロータリーキルン式除染試験装置でガスフロー式の除染性能に近い性能を得ることができれば、実機適用への可能性が高いと考えられる。400°Cでの残留ウラン濃度はどちらの装置でも大差はなく約20ppmであった。また、ロータリーキルン式の除染試験装置については400°Cの温度で炉の回転数を0~60rpmの範囲で変えたが0rpmの場合を除いて、除染性能への影響は小さかった。ガスフロー式とロータリーキルン式それぞれの温度をパラメータとした除染カーブは同様の傾向を示しており、除染温度が上昇するにつれて残留ウラン濃度は低下する。

しかし、温度が高くなるにつれて両カーブの差は大きくなる傾向を示した。そこで、460°Cの温度で炉の回転速度を10rpmから20rpmに上げたところ、残留ウラン濃度が9.37ppmから4.37ppmに低下し、さらに温度500°Cでは残留ウラン濃度が1.22ppmとなり、クリアランスレベル達成に成功した。このとき炉内

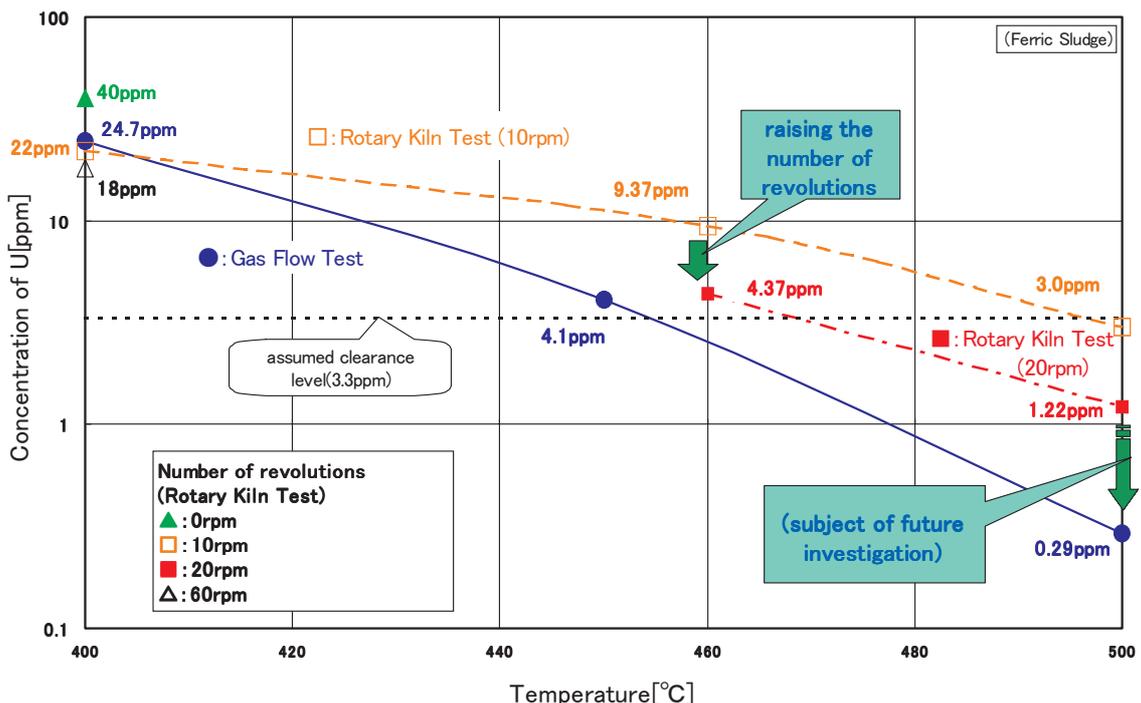


図-6 ガスフロー式とロータリーキルン式の除染試験結果の比較

の攪拌羽の枚数も数種類変えて試験したが除染性能への影響は見られなかった。よって、粉末状のウラン廃棄物に対しては高温になるほど炉の回転速度への依存性が大きくなることがわかった。以上のことから粉末状のウラン廃棄物については実機ロータリーキルン式装置においてもクリアランスレベルを達成できる可能性があると考えられる。今後フィルターなど、粉末状以外の形状のウラン廃棄物についても実機適用性を確認する予定である。

8. まとめ

- ①各ウラン廃棄物のフッ素化挙動を示差熱分析や除染試験により把握することができた。例えばNaを約7wt%含むフィルターでは室温からウランの揮発が始まるが100°Cから生成が始まるNaFにより約360°Cまでウランの揮発は抑制される。しかし、さらに温度を上げることによりウランの再揮発が始まり約460°Cでクリアランスレベルに到達することがわかった。
- ②ガスフロー式除染試験装置において、ほとんどのウラン廃棄物をクリアランスレベル以下にまで除染することができた。クリアランスレベルに到達しなかった焼却灰についても4.5ppmというクリアランスレベルに非常に近いレベルにまで除染することができた。
- ③実規模装置の機構を想定して作製したロータリーキルン式の装置において、スラッジをクリアランスレベル以下にまで除染することに成功した。フィルターについてはクリアランスレベルに到達しなかったが、今後試料の細断方法等を工夫することにより除染性能向上を目指す。
- ④レンガや金属などの表面汚染物は容易にクリアランスレベル以下にまで除染することができた。

9. ICEM'03国際学会での発表

第9回 ICEM'03 (International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management)が2003年9月にイギリス オックスフォード大学で開催された。本学会は放射性廃棄物の処理・処分や廃止措置に関する国際学会である。論文は300件以上の投稿があり、約40カ国から600人以上の科学者、エンジニア及び政府関係者が出席しており、研究成果の報告や意見交換が行われた。

原環センターではウラン廃棄物のフッ素化除染技術の開発を平成10年度から行っているが平成14年度に目標クリアランスレベル達成に成功したので本成果を発表し、学会聴講者と意見交換を行った。数多くの聴講者がウラン廃棄物のクリアランスレベル0.3Bq/g(IAEA提案値)達成の結果に興味を示し各種意見・質問を頂いた。特に多かったのは試験装置の規模に関することと、実規模試験実施への関心であった。これまでの試験では10mgまたは1gといった極少量の試料で試験を行っているため実規模での試験を期待するとの意見が多く寄せられた。



写真1 発表の様子

<参考文献>

- (1) E. B. Munday and D. W. Simmons, "Feasibility of Gas-Phase Decontamination of Gaseous Diffusion Equipment" prepared by the OAK RIDGE K-25 SITE, Feb. 1993
- (2) G.I. Cathers, M.R. Bennet, and R.L. Jolley (ORNL), Industrial and Engineering Chemistry, 1709, 50, (1958)

(藤原 健一)

編集発行

財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター
〒105-0001 東京都港区虎ノ門2丁目8番10号 第15森ビル
TEL 03-3504-1081 (代表) FAX 03-3504-1297
ホームページ <http://www.rwmc.or.jp/>