

プルトニウム廃棄物除染法の調査

Review on Decontamination Technics for
Pu-contaminated Wastes

1979年5月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

この資料は、社内における検討、周知を目的とする社内資料です。

N 8 4 2 - 7 9 - 0 4

1 9 7 9 年 5 月 3 0 日

プルトニウム廃棄物除染法の調査

Review on Decontamination Technics for Pu contaminated Wastes

実施責任者 大塚 勝 幸

報告者 大内 仁

期 間 1 9 7 9 年 3 月

要 旨 計画中の「プルトニウム廃棄物処理開発施設（P W T F）」での除染の考え方を整理するための、除染を4段階に分け、諸外国で開発中ないしは実施中の除染技術を文献調査した。第1段階は、選別時の予備除染、第2段階は焼却灰および酸消化残渣からのP u浸出、第3段階は溶融精錬、第4段階は、溶融凝固体をパッケージ化した後の外壁除染である。

除染に続く、P uの精製回収については、溶解時の材料腐食その他幾つかの課題があるが、プル燃および再処理での実績もあることから、今回の調査検討範囲から除外した。

目 次

1. 緒 言	1
2. 基本的な考え方	2
3. 各種除染技術の調査	5
4. P uの回収	27
5. あとがき	28

1. 緒 言

除染については、従前から、廃棄物管理技術の主要プロセスとして各国で実施されてきた。

計画中の「プルトニウム廃棄物処理開発施設（P W T F）」における除染の考え方を整理するために、各国で開発中、あるいは実施中の除染プロセスを調査した。

除染技術としては、種々研究開発されているが、対象物の性状、汚染レベル、除染到達目標、副生廃棄物の評価その他により、その選択が変動することが考えられる。

しかし、これらの選択要因も未だ不確定・流動的であるので、P W T Fにおける除染の位置づけ、方向づけが肝要である。

2. 基本的考え方

除染はその目的により、下記の様に3分類できる。

- a) 汚染機器の再利用：除染すれば使用可能な機器類を再使用することにより、廃棄物発生量の低減化につながる。
- b) 廃棄物処理プロセスの1つ：処分体に含まれるプルトニウム量を低減することにより、その潜在的危険性を低減し得る。
- c) 非汚染区域の放射線管理：グローブボックス等の外部を非汚染に管理することにより、当該場所で発生する廃棄物を非放射性として扱い得る。

この他、グローブボックスの現場切断、施設のデコミッションング等に際し、作業の安全、発生廃棄物処分の難易を考慮した場合、適切な現場除染が必要となる。

いずれの除染も、そのメリットを有する一方、担当量の副生廃棄物が発生するため、除染の程度との兼ね合いを考慮する必要がある。更に、複雑形状物を除染する場合、除染に先立ち、いかに安全に単純形状に解体し得るかという点と除染液の処理という課題を抱えている。

a) 汚染機器の再利用に際しては、新規購入費+廃棄物処理・処分費と比較して、当該機器の除染費および副生廃棄物処理・処分費が安いかがポイントとなる。

b) 廃棄物処理プロセスの1つとしての除染については、Puの有用性および有害性の両面からの見方がある。

まずPuの有効利用については、Puの価値とその回収コストとの関連が重要なので、回収コストが比較的安価な、高レベル廃棄物が対象となる。

また、廃棄物処分後のRiskを低減するために、処分体中のPuの絶対量が少ない程望ましい。その際、除染費と処分費との比較が重要になる。

この様にプルトニウム回収の是非については、プルトニウム自体の経済的価値、貯蔵規準ならびに作業員のヒバクと一般大衆のヒバク量のバランスの評価等に依存するものと考えられる。

一般的に云ってコストが高すぎないという限度、すなわち達成可能な限り低いレベル迄プルトニウムを回収すべきということは明らかに云えるが、低レベル廃棄物からプルトニウムを回収する可能性は少ない。

本報告書は、主としてb) 廃棄物処理プロセスの1つとしての除染に着目した。計画中の「プルトニウム廃棄物処理開発施設(PWTF)」での処理フローは、図2.1に示す通りであるが、4段階の除染を考慮している。

すなわち、第1段階として、減容処理に先立って、主として洗浄による除染を行なう。焼却対象物を除いては、大半のPuをこの段階で除去すべく考えている。第2段階としては、焼却および酸消化処理に伴う残渣からのPu回収がある。第3段階としては、これらの残渣および、金属、ガラス等の不燃物を熔融する際、Puがスラグへ移行することが挙げられる。以上の3段階

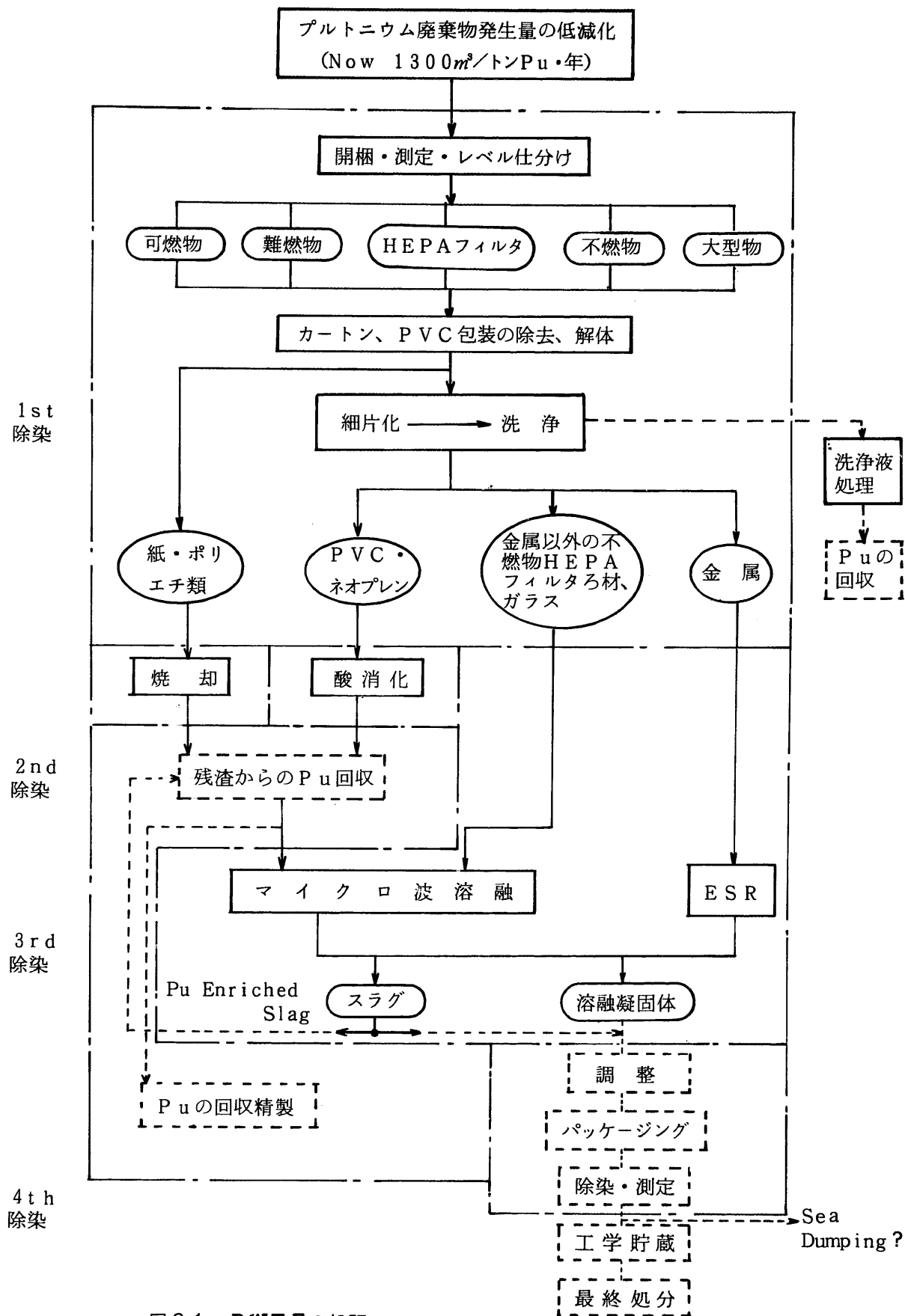


図 2.1 PWF の処理フロー

が、廃棄物処理プロセスとしての除染である。特に、Pu汚染レベルの高い廃棄物を対象とした場合の第1および第2段階の除染は、Puの回収につながるものと考えられる。

第4段階の除染は、溶融凝固体をパッケージ化した後の外壁除染である。

廃棄物中のPu

プルトニウム燃料加工施設で発生するプルトニウム廃棄物に移行するPuの量は、取扱いPuの1.0%と云われている。プル燃における実績も1.0%であるが、今後新設する大型施設では、自動化その他により大巾に改善されるものと期待されている。0.25%迄低減し得るという予測も出ている。

プル燃における今後の燃料製造計画（ふげん取替、常陽MK-II、もんじゅ、ATR実証炉2基）に基づき、PWTFで処理する廃棄物中のPu量を試算した結果は下表の通り。

累積Pu量 (kg)	ケースⅠ (Pu損失1.0%)	ケースⅡ
		(Pu損失 1.0%既設施設 0.25%新設 ")
1983末	26	17
1990	158	67
2000	330	140

溶融凝固体中のPu量

	ケースⅠ	ケースⅡ
除染なし	630	270 $\mu\text{Ci/g} \cdot \text{product}$
90%Pu除去	63	27
99%Pu除去	6	3*

(1g Pu = 3Ci とする)

*) 海洋投棄レベル = 1 $\mu\text{Ci/g} \cdot \text{product}$ (1Ci / トン・パッケージ)

註 PWTFでは年間3,000 m^3 (300トン) の廃棄物を処理し、22.3 m^3 (116トン) の溶融凝固体に転換すると想定。

3. 各種除染技術の調査

第2章に記した、4段階の除染の内、最初の3段階に関連する除染技術について検討した。

3.1 第1段階の除染

第1段階の除染対象物としては、塩ビシート、ネオプレングローブ類、金属・ガラス・HEPAフィルタろ材等がある。これらの内、廃棄物包装材としての塩ビシートは汚染レベルが低く、除染の必要性は少ない。金属類については特にグローブボックスの切断撤去等の際は、一定の表面除染後、ペイント固定している場合が多い。ネオプレングローブ等については、直接核物質に触れていることもあり、汚染レベルの高いものは除染が必要となる。HEPAフィルタろ材およびプレフィルタには、相当量のPuO₂が付着している。プレフィルタについては、発生元のグローブボックスで手でたたいて、付着PuO₂を除去しているが、極めて簡易な方法なので、除去率には自ずと限界がある。

フィルタろ材については、予備除染が一切ないので、汚染レベルによっては除染が必要となる。

除染に伴ない発生する廃液については、ある程度の繰り返し使用を考慮し、施設廃液の放出量を低減する必要もある。

一方、紙、ポリエチレン等の焼却対象物については、焼却前の除染が、ほとんど不可能なので、汚染レベルの高い物と低い物に分けて、別々に焼却し、高レベル焼却灰について、第2段階の除染を考慮するのが妥当と考えられる。

3.1.1 HEPAフィルタろ材

- 1) HEPAフィルタからPuを回収するには種々の方法が用いられる。簡単ではあるがいくらか効果のある方法（多分回収率は30%以下）は塵を取るためにフィルタを軽く叩くことである。
- 2) 時間はかかるがもっと効果的な方法（90%回収）はフィルタを切断し、フィルタの表面のPuを小さなブラシではらい落とすことである。
- 3) LASLではフィルタを分解し、フィルタ媒体を10M HNO₃ - 0.2M CaF₂で1度ないし2度浸出し、枠は湿った布で拭いて廃棄物としている。
- 4) Rocky FlatsはPuを捕集したHEPAフィルタを処理するため、フィルタ寸断・焼却施設を設置中である。1980年に運転開始予定のこの施設では寸断したフィルタ物質（金属枠は寸断前に取り除く）をれんが積み保守前の特別キャンペーン中にロータリキルン焼却炉に入れて700℃で焼却する予定である。焼却炉灰はPuの回収のためにHNO₃-HFで浸出されるだろう。焼却してPuを回収する装置はHanfordでARHCOも用いている。

5) HEPAフィルタは、フードおよびグローブボックスの排気ならびに工程排気などの換気中の浮遊汚染粒子の捕集に用いる。PuO₂の製造および混合酸化物燃料加工施設に用いられたフィルタはときどきかなりの量のPu(20g以上/フィルタ)を含み、Puの回収処理が必要ながある。これらのフィルタは、典型的なサイズが0.2~0.6m平方×0.15~0.3m厚さで、グラスファイバ製のハチの巣状のひだつき濾過面を持ち、ときどきAlまたはアスベストスペーサで分離されており、その外面は難燃性の合板、パーティクルボードあるいは金属枠で囲まれている。

6) HEPAフィルタの除染 J. W. Koenst, J. r., E. L. Lewis and D. F. Luthy
マウンド研で実施中の硝酸浸出プロセスを改良して、HEPAフィルタの除染に適用しようと試みたものである。

実際のHEPAを用いて試験したところ、Pu-238に対し、最大833のDFが得られた。その際、浸出剤として、4N HNO₃ - 0.23M (NH₄)₂ Cl (NO₃)₆を用い6段処理したものである。

(55 mg Pu - 238 / 3g Sample) → 100ml 浸出液 at 沸とう点、カクハン

平均 9.25 wt % 4N HNO₃ - 0.1M (NH₄)₂ Cl (NO₃)₆
8.0% Pu-238、1.6% Pu-239、2.5% Pu-240、
0.8% Pu-241、0.2% Pu-241

$$\left[\begin{array}{l} \text{Cサイズフィルタ ガラス 繊維} = 0.4 \text{ kg/個} \\ 55 \text{ mg} \times 1 / 0.8 \times \frac{396}{3} = \boxed{9.1 \text{ g Pu}} \end{array} \right]$$

3.1.2 金属、ガラス、プラスチック等

1) 浸出トレイ、加熱浸出槽

表面が汚染した小さい部品(例えばゴムグローブ、プラスチック、ガラス、金属類)のPuの回収には別々の浸出トレイまたは加熱浸出槽がよく用いられる。目的によって、HNO₃ またはHNO₃ とHF混合物(1.0M HNO₃ - 0.1M HFが典型的である。)が浸出剤に用いられる。ゴムおよびプラスチック材料は焼却し、灰を処理してPuを回収する方法もある。

2) 熱水ボールミル

汚染された鉛被覆のグローブボックスおよび種々の金属廃棄物からPuを回収するため Rocky Flats では熱水ボールミルを用いている。50個の鉛被覆グローブおよび約40kgの金属廃棄物が別々に定常的に処理され、この際洗浄作業のために2組の使い捨てカバオールが用いられる。熱水は回転ボールミルを通して20分から30分の周期で再循環される。グローブ上の発火性の硝酸鉛は上述の操作で除去される。得られたスラリは

full flow filter 系列で濾過したのち、フィルタはPuを回収するために灰化する。処理したグローブおよびメタルは汚染廃棄物として梱包し、濾過液は他の廃液とともに処理して廃棄スラッジとする。

3) 電解研磨法

ARHCOと協同で行なったPNLの研究で電解研磨法が比較的複雑な金属表面からPu酸化物汚染を除去するのに迅速（10分以内）で効果的な技術であることが判明した。汚染金属は $H_3PO_4 \cdot H_2SO_4$ の電解液中で陽極として作用する。汚染表面の陽極溶解が PuO_2 を（溶解することなく）解放し、同時に起こる表面研磨が再汚染を最小にする。Puを含む電解液を除いて汚染のない表面とするには電解研磨の後の簡単な水洗で通常十分である。初期の研究では表面積 $1,000\text{ cm}^2$ までの試料を除染するのに40ℓの電解液を使用した。この処理法は容易に規模を拡大しやすいが、電解液からのPuの回収はまだ実証されていない。

除染技術の開発

TRU廃棄物の内、金属廃棄物を除染するのに電解研磨法が極めて有効な事が示されている。現在バッチル研（PNL）で400ℓの電解槽を用いて実証試験が進められている。この方法は対象物を解除せずに除染するインプレス除染法にも適用されつつある。

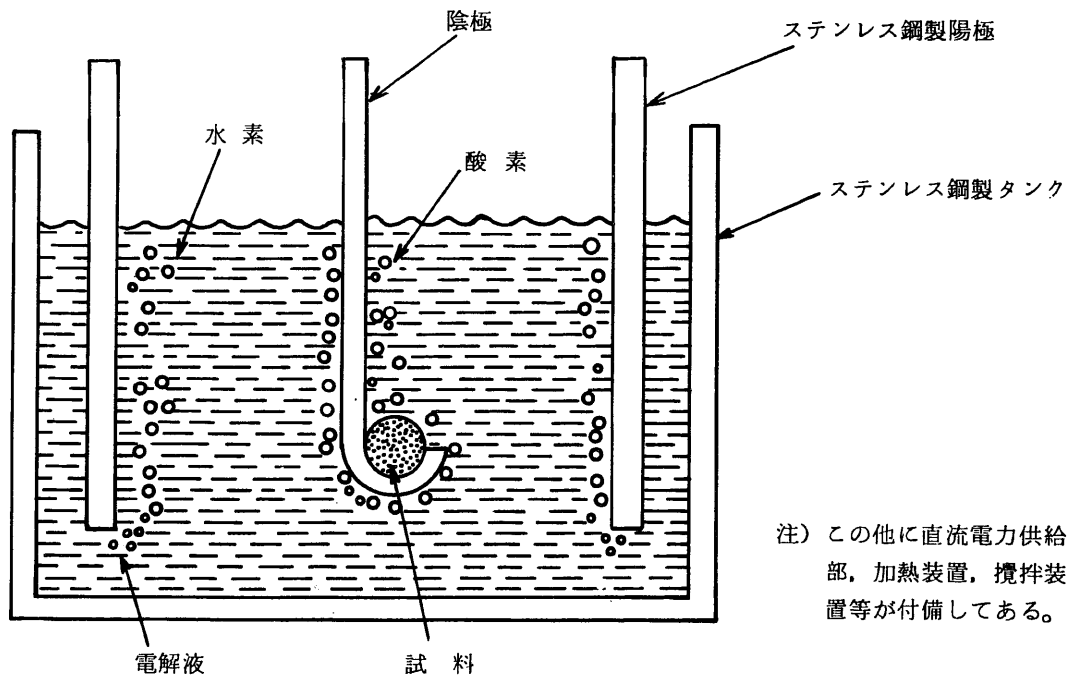


図 3.1 電 解 研 磨 槽

• NEA/IAEA Paris Seminar (1977)

* 当該方法については、従来から除染法の1つとして用いられてきたが、ここで再度注目されているのは相当量のアルファ廃棄物を非アルファ廃棄物として埋設処分可能なレベル迄除染することが可能という見通しがあるためと考えられる。

試験の結果では、酸化プルトニウムで 10^6 dpm/100 cm² 以上に汚染された鋼製工具やステンレス製部品等の表面汚染密度が10分以内にバックグラウンドレベル迄除染されている。電解液としてH₃PO₄ 1ℓ があると、約2 m²の除染が可能である。

電解除染は、米国においてこの2年間に開発されたが、これは、主としてバッチル研におけるパイオニア的研究に負うところが大きい。開発施設の他に、幾つかの小さな電解除染施設が定常的に運転されており、工具、試料輸送器その他が再使用すべく除染されている。

研磨は、金属の薄層を除去することで達成される。研磨すなわち、除染されるべき金属は電解槽内で陰極として働く。典型的な操作条件は直流9～24ボルト、電流密度1000～2000 A/m² (除染対象物)、液温50～60℃である。金属表面の汚染ならびに傷の中に入り込んだ汚染のいずれも電解液に移行する。表面を電解研磨後、酸に沈め、続いて水洗することにより電解液を除去し、汚染の無い表面とする。リン酸が通常、電解液として用いられる。(濃度12～75%)

管のような複雑形状物に対しては、特殊型陽極が必要となる。

この陽極は繰り返し使用出来る。

電解研磨に先立ち、金属表面の塗装およびグリース層を除去する必要がある。このため、高温アルカリ溶液中への浸漬が行なわれる。

例え、電解液中の溶解金属および放射性核種の量が有意量になった場合でも、完全に除染することが出来る。(2 dpm/cm²)

75% H₃PO₄ 1ℓ があると、約2 m²の金属表面を除染出来る。

使用済の電解液は含有放射性核種および溶存金属をコンクリート固化に適した固体として除去することにより、回収される。

S R Pでは、年間発生量～75 m³と予想されるアルファ汚染機器を除染するための施設(図3.2)を1983年スタートアップを目指して計画している。この施設はT S W Fの除染設備のために、設計・建設ならびに操業経験を提供し得ると考えている。なお、S R Lでは小規模の実験的除染システムを運転中である。

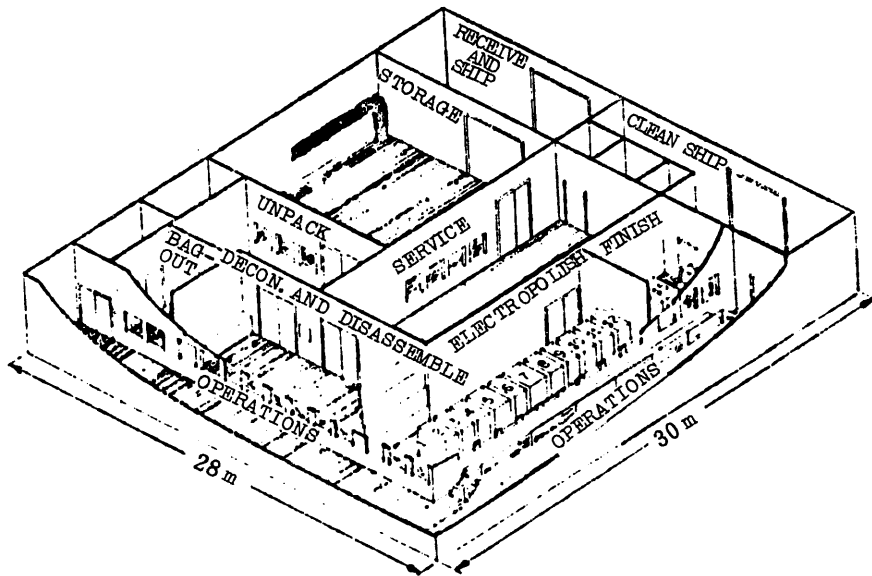


図 3.2 解体・除染施設

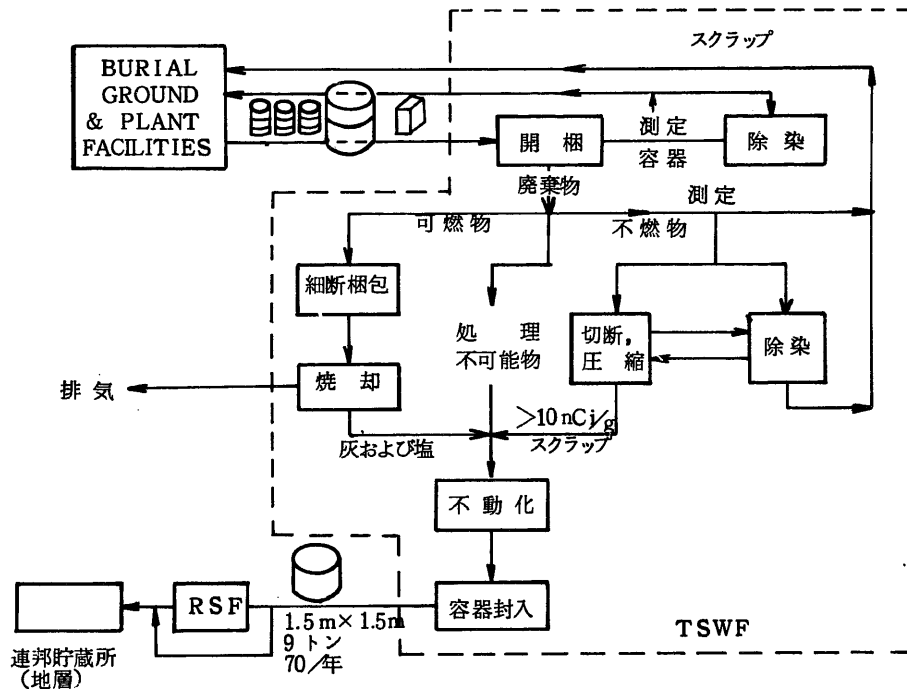


図 3.3 TSWF の処理系統図

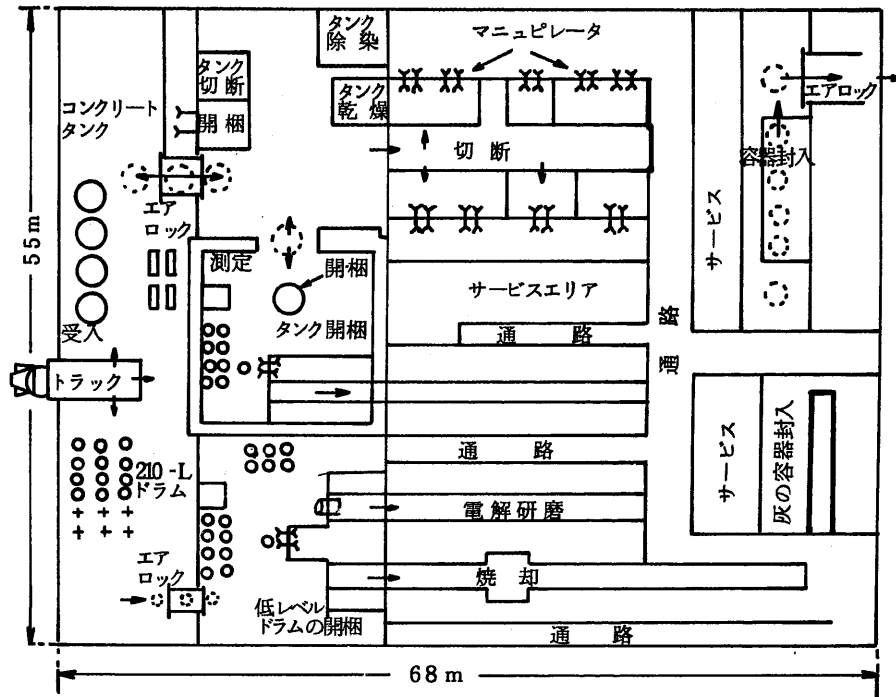


図 3.4 SRP-TSWFの配置プラン

4) 超音波洗浄

超音波エネルギーを浸出処理の効率を改良するのに用いることができる。超音波洗浄の原理はキャビテーションにもとずき、汚染物は溶解によるよりもむしろ物理的に対象物の表面から除去される。超音波浸出法はMound Laboratory で生産ベースで、金属、ガラスおよび鋳造または押し出し加工されたプラスチックを清掃するのに用いられている。装置は液中に浸すことが可能な圧電気変換器および 0.35 M HNO₃ の洗浄剤を含む、巾 0.4 m、長さ 0.6 m、深さ 0.4 m の 3 個のタンクから成る。変換器は 1.000 W の超音波発生機により周波数 25 KHZ で個々に駆動される。廃棄物質は 3 個のタンクの中それぞれでおよそ 10 分間超音波洗浄したのち水洗する。3 回から 4 回の運転後、汚れが少ない洗浄剤は次のタンクへ移すとともに初めの洗浄タンクの洗浄剤は Pu の再生のために汚過して貯蔵する。ときどきプラスチック廃棄物は超音波洗浄の妨げとなる。

5) 高圧水洗浄

インライン工程装置を清掃するためにMound Laboratory では高圧清掃ユニットを用いている。このユニットは 2 個の携帯用グローブボックスに取付けられた高圧ポンプ、連続排出色遠心分離機、循環ポンプ、液体貯槽ならびに制御機能および連絡配管で構成され、高圧液体 (最大 70 kg/cm²) をスプレインズルに供給する。洗浄液はポンプで連続排

出式遠心分離機を通して貯槽に送られ、循環される。遠心分離機で除去された固体は通常の回収方法で再生される。この方式は ^{238}Pu で汚染された工程装置を含む直線で60mのグローブボックスを清掃するのに用いられた。

蒸気ジェットと水ジェットの両方を用いた同様な方式がHanford および Savannah River で装置の除染に用いられている。水だけを用いたジェット技術には、1) 装置を除染するのに効果的な助けとなり、2) 後の処理を妨げる化学薬品や洗剤を生じないという2つの大きい利点がある。

6) 深冷破碎-洗浄

深冷破碎

当施設に隣接して、7×7m程度の建家増設（高さは2階吹抜け+4m程度のピット）工事がほぼ終了という段階だった。

この方法は、プラスチック、金属等の廃棄物を-70℃に冷却凍結後破碎機で細かく碎き、硝酸で洗浄するもので、減容および除染（Pu回収）の2点が主目的である。

既に破碎機は屋外に置いてあり、1978年の夏には、コールド試験開始の段取りであった。

ホット開始は、同年末ないしは1979年からということだった。先に記した様に、プルトニウムスクラップ回収施設および分析施設には老朽化したグローブボックスが多数あり（塩ビ製、SUS製）、

これらも当該装置の稼動を待つという感じだった。

低温破碎処理がゴム製グローブ、プラスチック袋および類似の廃棄物からPuを回収するための処理としてフランスのCadarache Nuclear Study Center で計画されている。この処理法ではしなやかなプラスチックが破碎しやすくなる様に零下70℃に液体窒素またはCO₂で冷却される。破碎した物質（2cm以下）はまず可溶性Puをのぞくために0.1Mのクエン酸で浸出し、次に付着したPuO₂を除去するために洗剤で処理する。洗剤は遠心分離によりPuO₂を除去したのち再循環する。

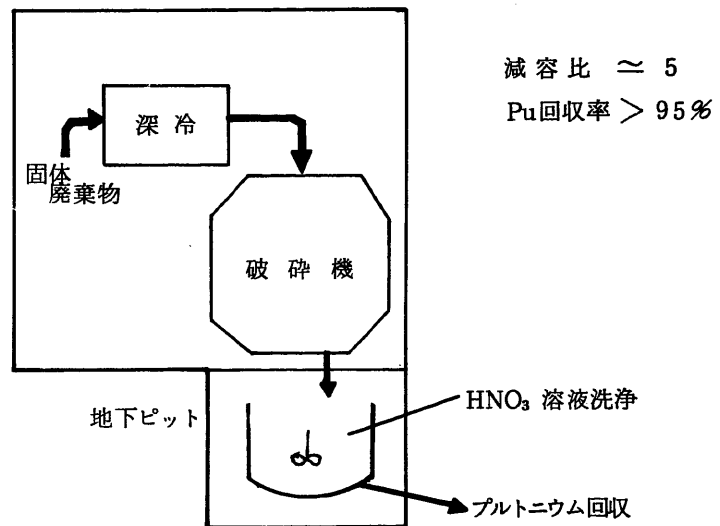


図 3.5 深冷破碎-洗浄

7) 電線皮膜の剥離



3.1.3 ハルの表面除染

ハルの除染は、P W T Fの処理対象外であるが、その個々の技術は関連が深いので、本節にまとめて示す。

表面洗浄は一種の前処理技術であり、廃棄物の放射能を減少させる役割と廃棄物の最終処分”例えば、融解”のために物理特性を高める役割をもっている。もし、材料が照射以前にUとThによって汚染されていないければ、表面洗浄は直接処分法にとって十分な処理となる。

ハルをざっと分類すると、一群はステンレス製端末部及びインコネル製スプリングとスペーサ、もう一群は長さ2～13cmのジルカロイ管、更にもう一群は微粉に分かれる。燃料集合体のステンレスとインコネルの部分は炉内で作業中に5～50μmの厚さの鉄、ニッケル、クロムの酸化物スケールを外表面に生ずる。これらが溶解槽に入ると、溶解槽溶液から多量の超U核種を吸着する。これらが溶解槽に入らないとすると、炉内で燃料破壊にさらされていないければ、超U核種はたいへん少ないはずである。インコネルスペーサとステンレス端末部の実際の超U核種濃度は測定されたことはないが、金属中のUとThの初期含有量から計算できる。ジルカロイ被覆は残渣として初期燃料の約0.1%程含んでいる。約50%は浸出性で、残りの50%は浸出せず、ID燃料被覆管表面上の腐食酸化生成物と結合している。通常は、被覆の超U核種汚染の0.1%以下が金属中に見られる。それで、被覆管表面から二

酸化ジルコニウムの腐食生成物を除去することにより、表面除染係数は $10^3 \sim 10^4$ が達成可能である。ステンレスとインコネルの場合も十分な除染係数が予想されるが、まだ実証されていない。

1) 表面汚染の除去：ハル全体を溶融せずに、表面汚染だけを除去出来る技術の開発を進めた。最も効果があったのは、先ず 600°C のHFで予備処理後、下記の溶液に 90°C で2時間浸漬する方法である。

0.4M	しゅう酸アンモニウム
0.16M	クエン酸アンモニウム
0.1M	フッ化アンモニウム
0.3M	過酸化水素

HFガスは、ハル表面の酸化物層を ZrF_4 および少量のオキシフロライドに転換してしまう。このフッ化物層は、上記溶液に定量的に溶解する。この方法の成否は、HFガスがハルの表面酸化物層に完全に浸透するかどうかにかかっている。

試料 a)、b) の表面酸化層のアルファ汚染密度は、それぞれ 2.2×10^8 dpm/100cm²、 1.9×10^9 dpm/100cm²であったが、これを除染することにより、 6.6×10^5 dpm/100cm²、 1.6×10^6 dpm/100cm²迄低減出来た。

ハルを除染処理した場合の酸化物および金属の損失は、合わせて $3g/100cm^2$ である。これはハルの10%に相当する。又、副生廃棄物は、 ZrO_2 およびTRU酸化物に転換し得るが、これらはTRU廃棄物の体積を最小にしようという目的に合致している。

現在のジルカロイ組成の仕様として、ウランを3.5 ppm迄許容していることは注目に値する。3.5 ppmのウランは、正規の照射後に、 $10nCi/g$ の10倍以上のアルファレベルになってしまう。

表面汚染の全てを除去出来るなら、最適溶融処理により残存TRU核種のレベルを $10nCi/g$ 以下にし得る可能性がある。

ハルを1~2%のフラックスと共にグラファイトルツボに投入・溶融し、ルツボ底部からインゴットを連続的に抜き出す方法である。

ジルカロイ-4単体では、 1800°C 以上でないと溶融しないが、例えば、ジルカロイに10%のステンレス、5%のインコネルを加えて加算すると、約 1100°C で溶融する。

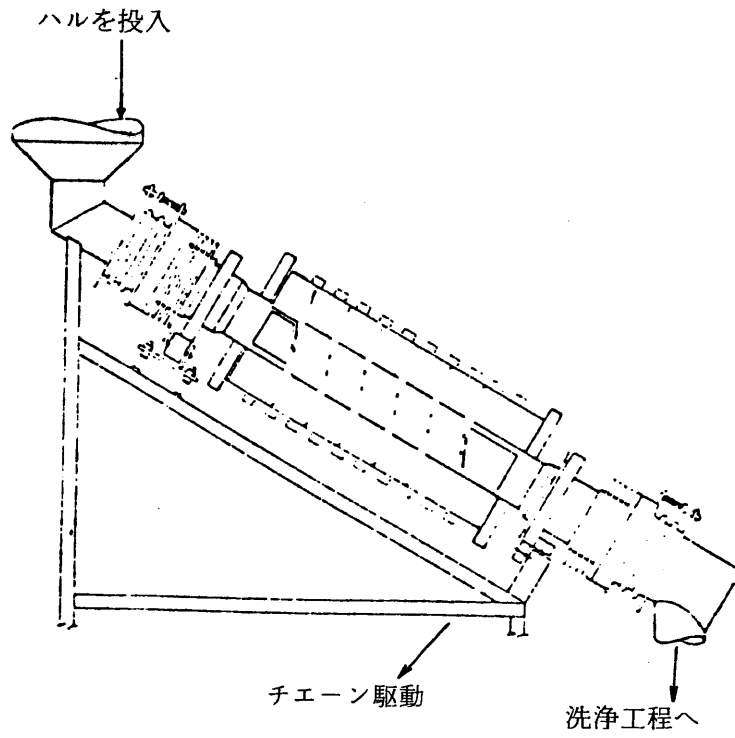


図 3.6 HF 反応槽の概念設計

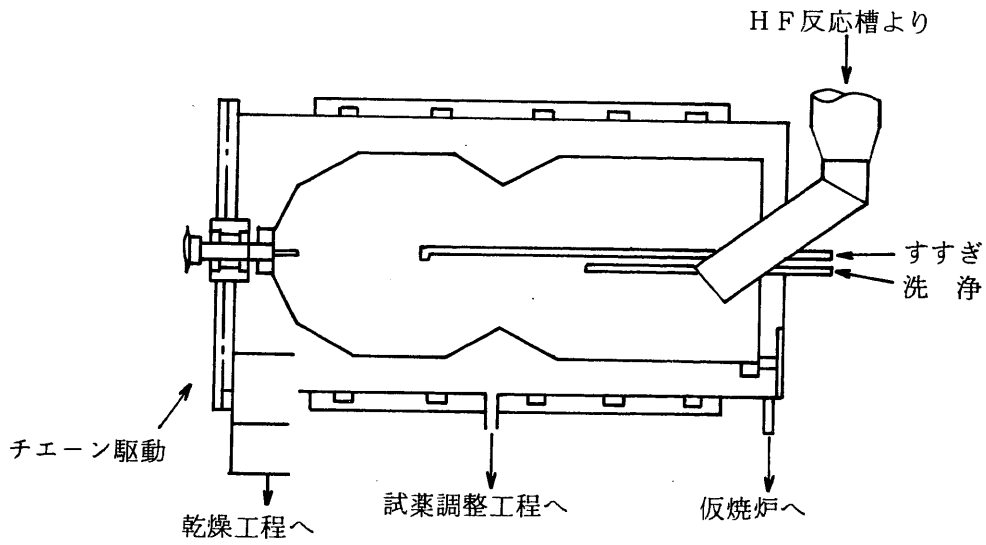


図 3.7 洗浄槽の概念設計

2) 浸出-洗浄プラント

溶解槽に残ったせん断ハルに付着している酸化物燃料の破片は、硝酸に浸漬し、攪拌することにより、除去し得ることが示された。攪拌法としては、超音波振動、揺動、ならびに流体パルシング法等が有効であり、これらは、現在のところ効果的で、機構が単純な装置に思える。図3.8に、浸出-洗浄設備の1候補を図式的に示す。ここでは、ハルのオリフィスに酸が入り込むように揺動ベッセル内でハルを揺らすだけでなく、振動攪拌も目指している。攪拌接触器のもう1つの型は、ORNLで進められている回転シリンダ溶解槽のパイロットプラント^{**)}で、これは高速炉ハルからの1次浸出への応用を目指したものである。

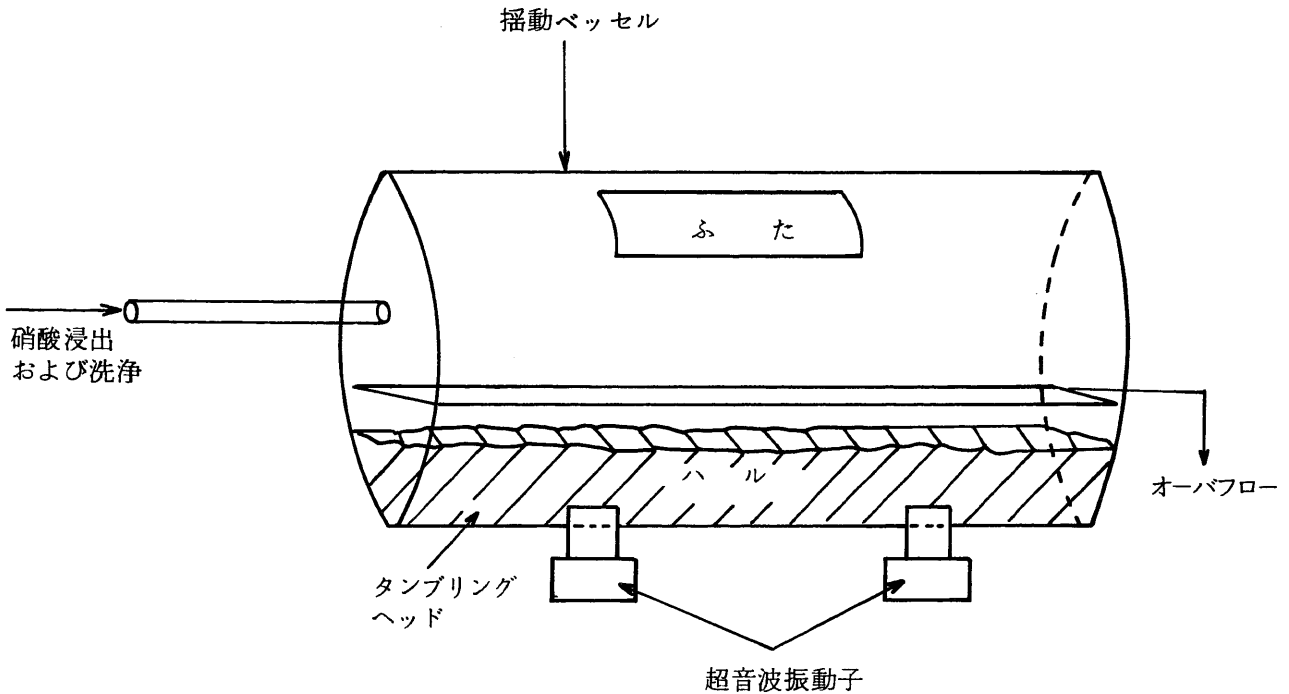


図3.8 ハルの浸出-洗浄槽

*) せん断の際につぶれた管口部のこと。

**) ORNL-TM-4836 (1975)

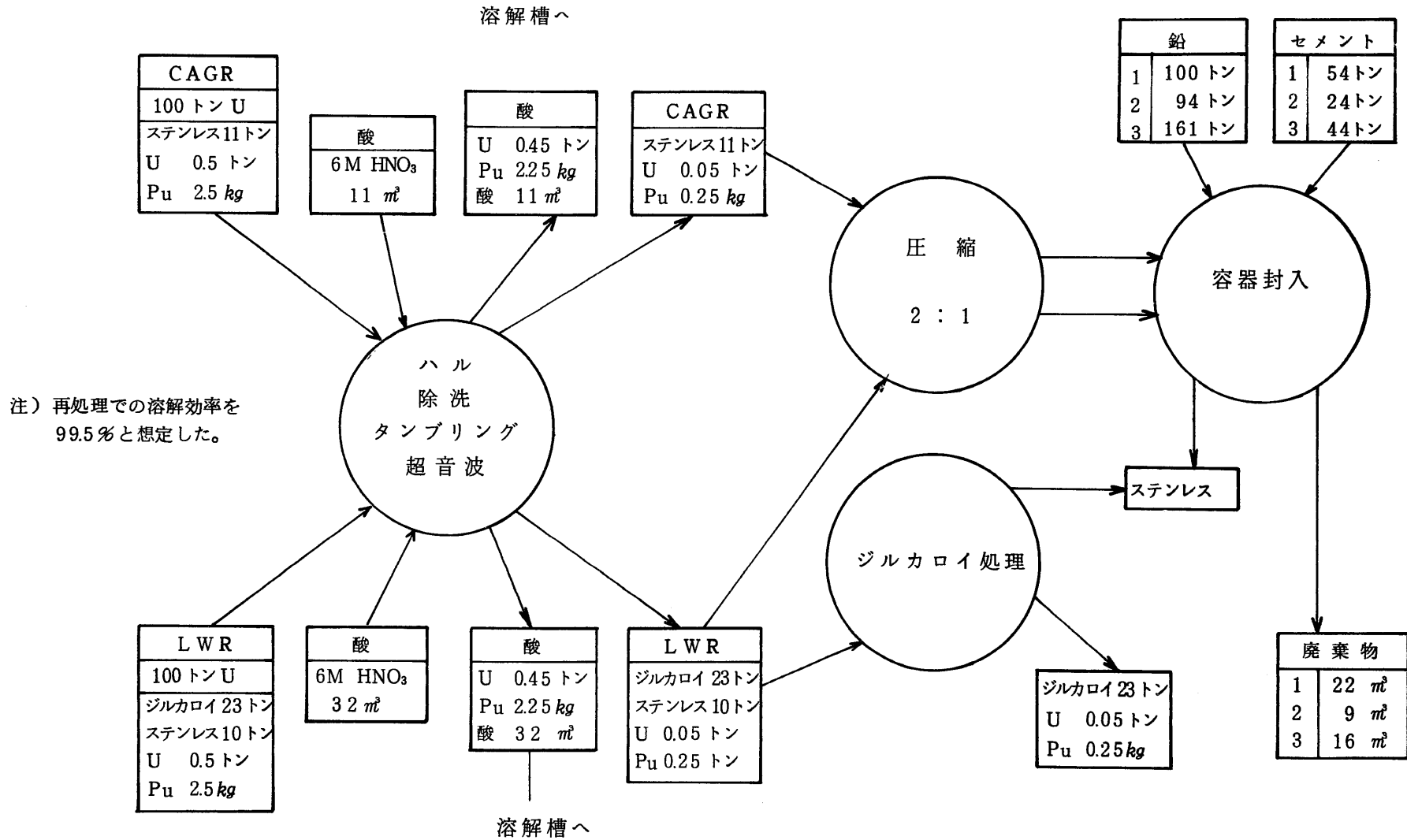


図3.9 ハル処理フローシート

図 3.10 に示すように、浸出済ハルは、水洗後乾燥し、圧縮・ドラム詰される。

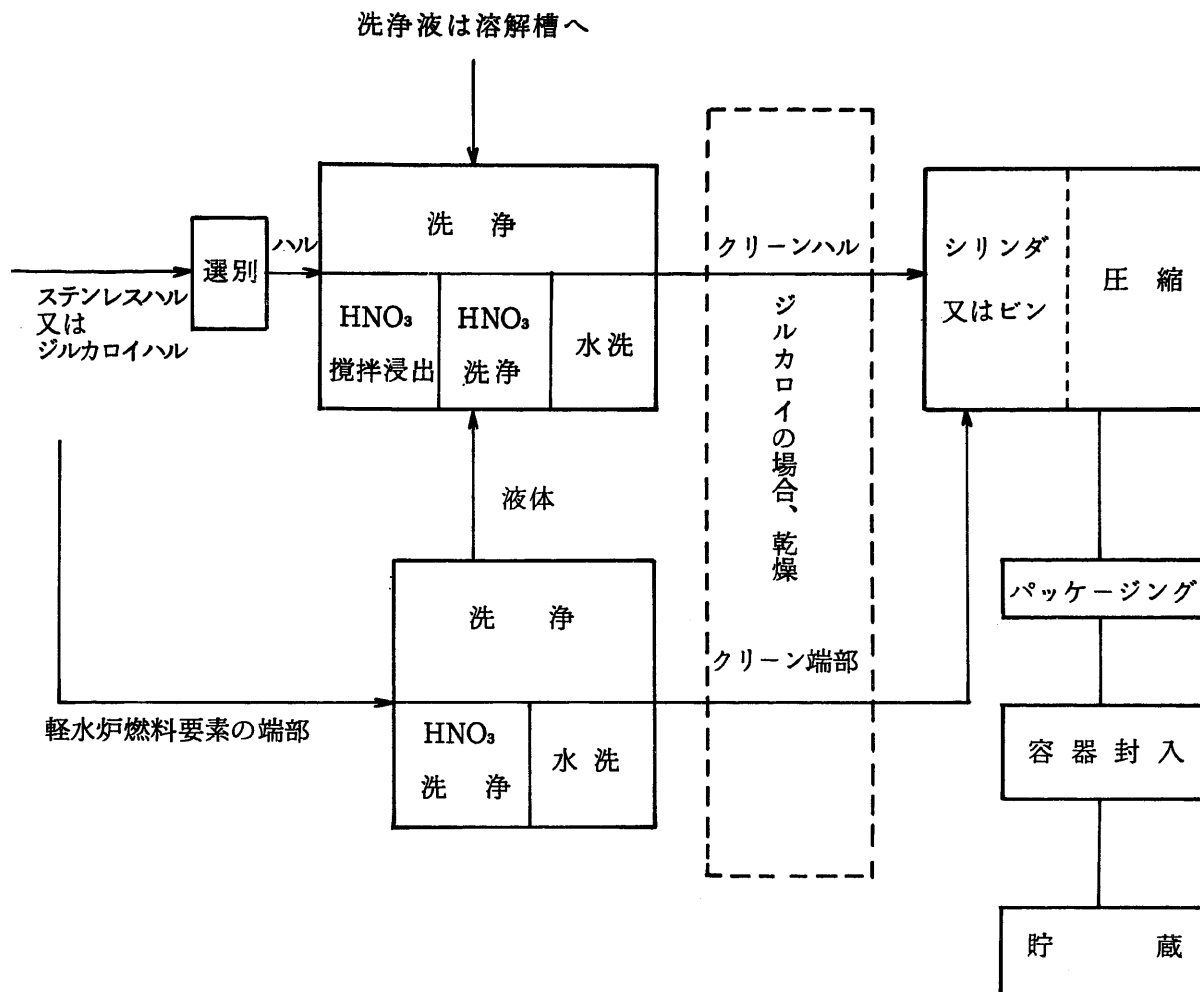


図 3.10 ハルの処理系統図

3.2 第2段階の除染

焼却灰および酸消化残渣からのPu回収が考えられる。時に、予備処理として除染を経ていない汚染レベルの高い可燃物を焼却した灰からのPu回収が特に考慮される。

溶解したイオン状のアクチニド元素しか在来の湿式技術で回収され精製されないから、溶解工程がこれらの作業のうちで最も重要である。溶解は結晶表面の転位または欠陥から進行するが、高温処理するとその様な不完全部分が少なくなる。従って高温に加熱したアクチニド酸化物の溶解は困難である。600℃以下に加熱された酸化物は一般に比較的溶解しやすく、600℃から1000℃の間に加熱された酸化物はさらにきびしい処理が必要であり、1000℃以上に焼かれた酸化物は過激な処理が必要である。

硝酸単独はPuO₂に対して良い溶媒ではなく、0.03M以上のフッ化物イオンを添加すると著しく溶解速度が増す。フッ化物と強く錯化するイオン（たとえばAl、ZrおよびMo）が存在すれば、PuO₂を完全に溶解するためにはこれらを除くかまたは添加するフッ化物をさらに増加しなければならない。最も難溶性の化合物を可溶性に変換するには塩熔融技術が必要な場合がある。

廃棄物およびスクラップの溶解技術の大部分は、通常の燃料サイクルの主工程ラインでは取り扱わない高い腐食性の化学薬品、例えばHFを必要とする。小規模の溶解ではプラスチック製の装置がしばしば用いられる。フッ化物を錯化するためAl(NO₃)₃を加える場合はステンレス鋼製の装置を用いることができるが、プラスチックライニングの装置を用いるとさらに融通性が増す。Hanford Plutonium Reclamation Facilityではフッ化水素酸、硝酸、塩酸、硫酸を含む試薬を取り扱う装置には上記の様な装置を広範に用いている。

Penwalt製のKynarと称するポリビニリデン・フッ化物プラスチックはこの応用にとくに有益である。

3.2.1 焼却灰

1) ウィンズケール

ウィンズケールの焼却炉で生じる灰は、処理したPCM量の約4wt%で、その組成は“プルトニウム5%、炭素7%、SiO₂20%、種々の金属酸化物が各々数%”である。開発は灰からプルトニウムを浸出するための混合溶媒の選定に重点が置かれた。最も良かったのは、10MHNO₃-0.25M CaF₂ならびに10MHNO₃-0.25M CaF₂-0.1M SnCl₂で、HClを基とした後の方がすぐれていた。硝酸濃度10Mは最適濃度だが、CaF₂については、0.25Mを若干こえた方が良くかもしれない。CaF₂は、他の金属フッ化物よりも有効であった。

一方、9M HBr-0.25M CaF₂および8M HIも、上記と同様の有効性を示したが、その取扱いが困難なので、採用しなかった。

焼却灰浸出パイロットプラント：ウィンズケールに建設中（進捗度70%）。この装置

は、硝酸ベース、塩酸ベースのいずれの浸出剤も扱えるように設計してある。

2) ロスアラモス

LASLでは、灰を希硝酸で浸出し可溶性成分を取りのぞいたのち水洗して硝酸を取りのぞく。残留物は SiO_2 を揮発性の SiF_4 に転換するために室温でHFガスで処理する。生成した PuF_4 を除くために $\text{HNO}_3 - \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ で浸出したのち残留物を乾燥し、残留物1に対して10:1に混合した $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 - \text{NaF}_6$ を用いて残留物を550℃で2時間溶融する。この処理によって、冷却後10M $\text{HNO}_3 - 0.3\text{M} \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ で溶かして残留Puが回収できる溶融物がえられる。

3) ロッキーフラット

Rocky Flatsでは、Puは焼却炉の灰を $\text{HNO}_3 - \text{HF}$ に浸漬して回収されている。灰の形式が決まり、 HNO_3 の濃度が一定ならば、溶解速度は少なくとも0.4Mまではフッ化物イオンの濃度に比例して上昇する。粉碎した灰および酸溶剤（典型的には10M $\text{HNO}_3 - 0.2\text{M} \text{CaF}_2$ ）は蒸気コイルで90℃-100℃に加熱したエアリフト溶解槽へ連続的に送る。得られた溶液はろ過して過剰のフッ化物を錯化するためAlイオンを添加し、次にPu回収のための陰イオン交換工程に送る。残留物はSiを SiF_4 として除去するため、さらに室温でHFで処理されるかも知れない。次に、フッ化した残留物は硝酸で浸出する。同様の技術をグローブボックスの清掃屑、土壌、粉碎した耐火レンガおよび繊維状絶縁体に用いることができる。

4) マルクール

フランスのMarcouleで開発中の処理法では、Puから SiO_2 を溶解するために室温で焼却灰に濃厚HFを添加する。フッ化物溶液を廃棄したのち、Pu含有残渣は $\text{HNO}_3 - \text{HF}$ を用いて高温で溶解して残留するSiは SiF_4 として蒸留して除去する。 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ と一緒に沸騰させて溶解が完結する。この方法で5%以上のPuの回収が実証されている。

粉碎した焼却灰中の90%以上のPuが、10M $\text{HCl} - 0.5\text{M} \text{NH}_4\text{F} - 0.1\text{M} \text{SnCl}_2$ を含む浸出溶液で回収されている。同様の浸出方法（90℃で1時間攪拌）でHanfordのPuで汚染した土壌はうまく除染されている。

5) バッテルソースウエスト

焼却炉灰および遠心分離機のスラジからPuを回収するために過酸化溶融法が提案されている。灰は、 NaOH および Na_2O_2 が1対1の混合塩を用い、塩対灰の重量比を約5対1として1回しか使用しない軟鋼の缶で溶融する。500℃-700℃に1時間保った後、缶および冷却した溶融物は希硝酸で溶解する。実験室の試験では95%以上のPuが回収されているが、後続のPuの精製で妨げとなる可能性があるゼラチン状の固体が幾つかの試験では生成している。

6) A I

溶融塩-灰混合物から Na_2CO_3 と Na_2SO_4 は回収して燃焼炉へリサイクルし、灰と NaCl は貯蔵するために、溶融塩-灰混合物は処理される。これはろ過前に1時間の放置で冷却された溶融塩-灰混合物から、溶解 Na 塩をろ過することで行なわれる。沸点 (106°C) で濃縮された塩溶液の部分的結晶化は、燃焼炉へリサイクルするための結晶質 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ 生成物とさらに蒸発、結晶化、処分をするための NaCl を生成する。塩回収工程で除かれた水はリサイクルされる。Pu は HNO_3 または HCl で灰から容易に溶かされる (反応時間30分以下)。しかしコロイド状ケイ酸 (ゲル状) も形成されるので、Pu を現在の技術で回収するためには、前もって脱水 (蒸発乾燥) しなければならない。非常にわずかの Pu が塩中に残る。後者の方法による減容係数は前者の方法と同じ混合廃棄物を用いて約57である。

大規模な塩の結晶化と Pu の回収精製試験が必要となる。最適な Pu 回収に必要なとされる正確な条件決定には、さらに開発試験が必要である。

3.2.2 酸消化残渣

Pu (炉燃料用プルトニウム酸化物を含む) はこの酸消化処理により、硫酸塩に変換され沈んで沈んでいるので、他のプロセス残渣と共存している (酸消化溶液中のプルトニウム硫酸塩の溶解度は、約 0.1 g/l である)。

残渣を含んだ溶液から硫酸を蒸発回収した後、希硝酸で浸出処理することにより Pu は硝酸溶液となる。

表 3.1 HEDL 酸消化残渣

成分	wt %
SiO ₂	29.00
CaO	24.00
MgO	15.00
Al ₂ O ₃	12.00
TiO ₂	5.50
ZnO	3.00
Fe ₂ O ₃	1.25
S	10.75

BNWL-2377-2 (Nov. 1977, A. M. Platt)

表 3. 2. 酸消化残渣の溶解性

溶 解 液 ¹⁾	温 度 (°C)	不 溶 分 ²⁾ (g r)	溶 解 率 (%)
Water	80	0.182	81.8
6M HNO ₃	80	0.147	85.3
15.7M HNO ₃	80	0.355	64.5
6M HNO ₃ 0.1M HF	80	0.030	97.0
6M HNO ₃ 1.0M HF	80	0.004	99.6
1M H ₂ SO ₄	80	0.152	84.8
3M H ₂ SO ₄	80	0.195	80.5
6M HCl	50	0.142	85.8
12M HCl	80	0.195	80.5
6M H ₃ PO ₄	80	0.316	68.4
15M H ₃ PO ₄	80	0.576	42.4
6M NH ₄ OH	25	0.405	59.4
15M NH ₄ OH	25	0.386	61.4

1) 溶解液量 = 100 ml (開始時)

2) 試料 (酸消化残渣) = 1.0 gr

HEDL - TME 75-5 (May 1975, R. E. Lerch)

表 3.3. Leaching of Plutonium from Acid Digestion Residue

Conditions: 150 ml concentrated H₂SO₄
 20 g of waste containing 0.03 g Pu^(a)/g waste
 270 °C
 6 hour digestion time, cooled and filtered

Leach Solution		Plutonium Leached, % of Original Pu
Concentration	Volume, ml	
H ₂ SO ₄ , 18M	100	< 1
H ₂ SO ₄ , 9M	100	< 2
HNO ₃ , 2M	200	86
HNO ₃ , 0.5M	200	94
H ₂ O	100	86

a. Added as equal parts PuO₂, PuO₂ - UO₂, Pu(NO₃)₃

HEDL-TME 73-22 (April 1973. R. E. Lerch, C. R. Cooley)

表 3.4. LEACHABILITY OF PLUTONIUM

	350 °C Dried Residue	ADTU Wet Sludge ^(a)
Filtrate	No filtrate	4.0
100 ml 1M HNO ₃	94.1	94.9
100 ml 1M HNO ₃	2.7	1.0
100 ml 1M HNO ₃ - 0.1M HF	1.9	0.1
Residue	1.3	0.01
	100.	100

a. Average of eight previous runs on leaching of plutonium from acid digestion solutions.

HEDL TME 75-41 (February 1975. C. R. Cooley)

表 3.5 PLUTONIUM AND AMERICIUM DISTRIBUTION IN ACID DIGESTION, RESIDUE LEACHING STUDIES

Series A: Plutonium added as Pu (IV) nitrate solution to 150 ml of 91% H₂SO₄. Digestion carried out at 220-280°C with 20 g of standard waste and ~60 ml of 70% HNO₃ added during the run. Residue filtered at room temperature and leached with 3 successive 100 ml leach solutions.

Run No.	Initial Input, mg		Conc. in Digester Filtrate, mg/l		Leachant Composition			Leach Temperature, °C	% of Input Recovered in Filtrate and Leach Solutions								
	Pu	Am	Pu	Am	Leach 1 & 2		Leach 3		Filtrate		Leach 1		Leach 2		Leach 3		Total
					M HNO ₃	M HNO ₃	M HF		Pu	Am	Pu	Am	Pu	Am	Pu	Am	
1A	213	0.292	146	0.99	1	1	0.01	25	9.62	47.5	90.0	52.5	0.33	0.0	0.01	0.0	100.0
1B	213	0.292	76	1.55	3	1	0.01	25	2.36	36.2	97.1	63.5	0.45	0.44	0.07	0.07	100.0
1C	213	0.292	85	1.00	6	1	0.01	25	3.65	32.4	96.1	67.5	0.21	0.10	0.09	0.03	100.0
2B	213	0.292	100	0.92	3	1	0.01	50	5.71	38.0	94.1	61.9	0.22	0.16	0.01	0.0	100.0
3A	426	0.584	190	1.67	1	1	0.01	25	7.63	44.6	91.9	55.0	0.48	0.41	0.03	0.01	100.0
5A	852	1.168	34	2.88	1	1	0.01	25	0.37	20.8	95.3	75.0	4.07	3.93	0.24	0.25	100.0
			Avg. 105	1.50					Avg. 4.89	36.6	94.1	62.5	0.96	0.84	0.07	0.06	100.0

Series B: Plutonium added as 25% Pu O₂ - UO₂ FFTF Reference Fuel pellet (or HNO₃-insoluble pellet residue) to 100 ml of 96% H₂SO₄. Digestion carried out at ~250°C for 16 to 22 hours with 70% HNO₃ added at 8-10 ml/hr. Residue filtered at room temperature, leached with two successive 100 ml leach solutions, and simmered finally for 2 hours in 100-200 ml 12 M HNO₃-0.5 M HF to assure complete dissolution.

Run No.	Initial Pu Input, mg	Pu Conc. in Digester Filtrate, mg/l	Leachant 1 and 2 Compositions, M HNO ₃	Leach Temperature, °C	% of Input Pu Recovered in Filtrate and Leach Solutions				Total
					Filtrate	Leach 1	Leach 2	HNO ₃ -HF Digestion	
1	240	78	4.0	25	2.99	97.0	0.025	0.0056	100.0
2	31(a)	32	2.4	25	7.25	85.8	1.06	5.85	100.0
		Avg. 55			5.12	91.4	0.54	2.93	100.0

(a) Residue remaining after a prior six hour standard dissolubility digestion (85% dissolved) in 25 ml of refluxing 12 M HNO₃.

3.3 第3段階の除染

PWTFでは、金属廃棄物のエレクトロスラグリメルティング（ESR）処理ならびに金属以外の不燃物のマイクロ波溶融処理を計画している。溶融時に廃棄物中のPuO₂の一部ないしは大半がスラグに移行することがバツテル等から報告されている。

以前からウランスクラップの再利用を目指し、米国で開発が進められている。同様の溶融除染（精錬）が、ヨーロッパ各国でも、幾つか検討されており、一部鉛の様に、実施されているものもある。

以上の事から、PWTFのESRでも、ある程度の除染効果が期待されるので、これを第3段階の除染と位置づける。

3.3.1 アルゴンヌ研究所

Argonne National Laboratory では鋼のPu汚染を除去する溶融精錬（melt refining）の可能性を調査するための実験計画を開始している。スラグを用いた場合および用いない場合の溶解ならびにスラッガーるつぼの組合せの適合性が試験されよう。この仕事の初期の目的はPuの回収ではないが、もし望むならばスラグからの回収は可能であろう。

3.3.2 バツテル研究所

表3.6に示すように、3方式について、実験室規模の試験を基に、フィジビリティスタディを実施している。

表3.6 汚染機器の高温処理法に関するフィジビリティ・スタディ結果

方 式	試験方法および結果	評 価
1) 溶融塩除染法 酸化性の溶融塩により、金属の表面汚染物を除去し、当該金属を非放射線管理下で再使用可能にする。	金属試料およびその3倍量の硝酸ナトリウム、酸化第2鉄をルツボに入れ、800℃に4時間弱加熱した結果、分解生成物（O ₂ ，NO）金属表面と反応し、酸化物を形成し、この酸化物が、汚染核種と共に、溶融塩中に溶解した。（除染係数1.000） 新しい塩を用いて、この操作をくり返すと、2回目に100、3回目に10の除染係数が得られた。	<ul style="list-style-type: none"> ステンレス鋼の除染が可能。（βrおよびα） 大量の汚染塩を副生。 相当量の金属が、溶融塩に溶解。
2) 溶解スラグー金属溶融法 溶融無機スラグの下で、汚染金属を溶融し、	金属試料をアルミナルツボに入れ、その上を無機スラグ層で覆う。アルゴンガスをパージしながら、1500℃に1時間保持後冷却。その結果、	<ul style="list-style-type: none"> ステンレス鋼の除染法としては不可。 汚染スラグが副生。

方 式	試験方法および結果	評 価
汚染核種をスラグ相に移すことにより、非放射線管理下で使用可能な金属を再生する。	大部分の汚染核種は金属中に分散残存し、スラグ相には1部移行したのみであった。 この操作をくり返し行なっても、除染係数としては、1.000が限界だった。	
3) 金属溶融法 汚染金属を不活性雰囲気下で溶融し、汚染核種を金属全体に分散させてから、冷却固化することにより、減容および汚染核種の不浸出化をはかる。	金属試料をアルミナルツボに入れ、アルゴンガスをパージしながら、1.500℃に1時間保持後冷却。 その結果、20～35%の汚染核種が蒸発ないしは、ルツボ壁への移行という形態で金属から除去された。	<ul style="list-style-type: none"> • 排ガスに汚染核種が含まれる。 • 汚染ルツボが副生。

- 1) 上記試験は実験室規模で実施したもので、ステンレス鋼40φ単位で試料とした。
- 2) 上記汚染核種とは、⁶⁰Co、¹¹⁰Ru、¹¹⁰Ag、¹²⁵Sb、¹³⁴Cs、¹³⁷Cs、¹⁴⁴Co-Prを云う。
- 3) 引用文献 BNWL-B-277 (1973.7) H. T. Fullam

3.3.3 高密度化処理 — インダクトスラグ法 —

ハルを1～2%のフラックスと共にグラファイトルツボに投入・溶融し、ルツボ底部からインゴットを連続的に抜き出す方法である。

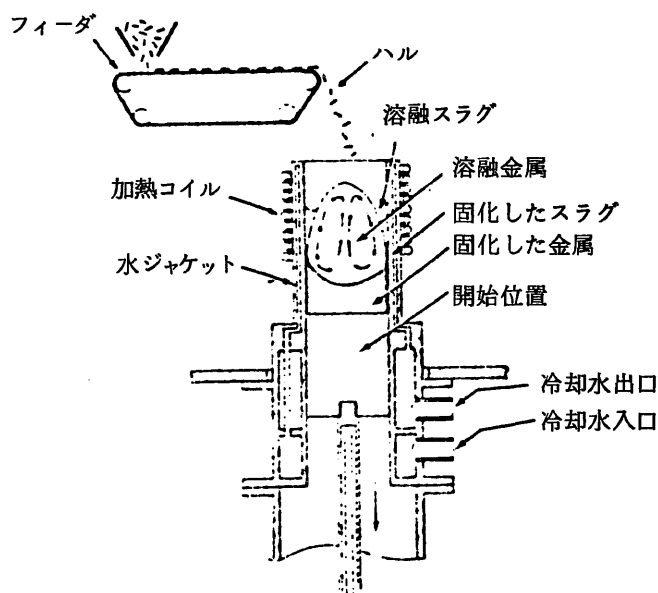


図 3.11 インダクトスラグ溶融プロセス

ジルカロイ-4 単体では、1800℃以上でないと溶融しないが、例えば、ジルカロイに10%のステンレス、5%のインコネルを加えて加熱すると、約1100℃で溶融する。

ジルカロイ-4の溶融：実証のため、未使用のジルカロイ管40kgを2.5時間溶融し、直径10cm、長さ75cmのインゴットを作成した。このインゴットの組成は、被覆管仕様を満しており、又、このインゴットを原料に被覆管を試作した結果も良好であった。

ジルカロイ-4+10%ステンレス+5%インコネルの溶融：共融温度で試験した結果、高融点金属の溶融が遅いという問題が認められた。すなわちジルカロイ4の溶融速度の約1/3であった。インゴットの断面をみると相当量の未溶分がZr-Fe-Ni-Crの共融混合マトリックス中に固定されていた。

酸化したジルカロイ4の溶融：最大3%のZrO₂を含むジルカロイ4管を溶融した結果、健全なインゴットが得られた。この事は、溶融処理に先立つ、酸化物層の除去ないしは除染という予備処理が必ずしも必要でないことを実証している。しかし、このインゴットは非常にかたく、加工出来なかった。

4. Pu の回収

除染廃液ならびに焼却灰および酸消化残渣からのPu浸出液からプルトニウムを回収する方法としては、主に溶媒抽出法、イオン交換法があげられる。これらについては、多くのレポートに報告されていると共に、類似の工程がプル燃、再処理等で実施されているので、その詳細は省略する。

焼却灰および酸消化残渣からのPu浸出ならびに除染廃液中のPuO₂の溶解にフッ化物系の薬剤を用いるため、耐食材料の選定が課題となる。更に、溶解液中のプルトニウム量に比し、他の金属イオンが桁違いに多いこと、除染廃液に種々の除染剤が含まれ、溶媒抽出およびイオン交換反応を妨害するため、適切な対処が必要となる。

5. あとがき

プル燃では、比較的高レベルに汚染した可燃物は、電気炉で焼却後、ダーティスクラップとして保管して、これを廃棄物のカテゴリに含めていない。廃液処理工程のスラッジも同様である。一方、廃棄物についても、必要に応じ発生元で簡単な除染を実施している。

以上の事由により、プル燃の廃棄物は、汚染レベルが相対的に低い。本報告書に示した諸外国で開発ないしは実施中の除染プロセスの対象物に比べ、その汚染レベルは、大巾に下廻っている。そのため、実質的な除染は、測定に基づき一定レベル以上の汚染の認められた可燃物、焼却灰ならびにHEPAフィルタろ材が主になると考えられる。

PWTFでの除染の位置付けとして、先に4段階に分けて検討したが、除染対象物として、全ての廃棄物を考慮するか、又は、測定に基づき汚染レベルの高い一部の物にしぼるか？ 第1段階の除染はPWTFに最初から計画するが、第2段階の焼却灰からの浸出については、更に検討を進め、増設という形で付加することも考えられる。

除染廃液からのPu回収も適切な時期に増設するのが妥当と考えられる。

References

- (1) J. A. Ayres "Decontamination of Nuclear Reactors and Equipment", The Ronald Press Company (1970)
- (2) L. E. Kusler "Survey of Decontamination and Decommissioning Techniques", ARH-CO-984 (May, 1977)
- (3) K. D. Kuhn and K. Scheffler "Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Chapter 5.4"
- (4) ERDA-76-43 "Alternatives for Managing Waste from Reactors and Post-Fission Operations in the LWR Fuel Cycle"
- (5) Proceedings of the NEA/IAEA Technical Seminar "Treatment, Conditioning and Storage of Solid Alpha-Bearing Waste and Cladding Hulls", Paris 5-7 Dec. 1977. (1978)

付 録

「放射性汚染と除去のメカニズム」

放射性汚染除去技術の実際

安中 秀雄 (1978) より抜すい

1. 汚染の種類

(1) 一般の汚染

有機物 (污垢
 油脂

無機物

有機物 + 無機混合の複雑な汚染

(2) 放射性汚染の特殊性

- (i) RIの多くは、簡単なイオンの形での利用が多い。
- (ii) 汚染成分が単純な形の化合物である。
- (iii) 極微量の汚染

Carrier free RIの場合の例

	Specific activity (Ci/g)	[MPC]水 ($\mu\text{Cl}/\text{cm}^3$)	(g/cm ³)
⁴⁵ Ca	1.91×10^4	3×10^{-4}	1.6×10^{-14}
³² P	2.88×10^5	5×10^{-4}	1.7×10^{-15}

従って、[MPC]水の1万倍、あるいは、10万倍のRI溶液で汚染しても、その濃度は 10^{-10} g/cm³にすぎない。非常に極微量である。

- (iv) 全汚染量のうち、RIのみが問題になること。

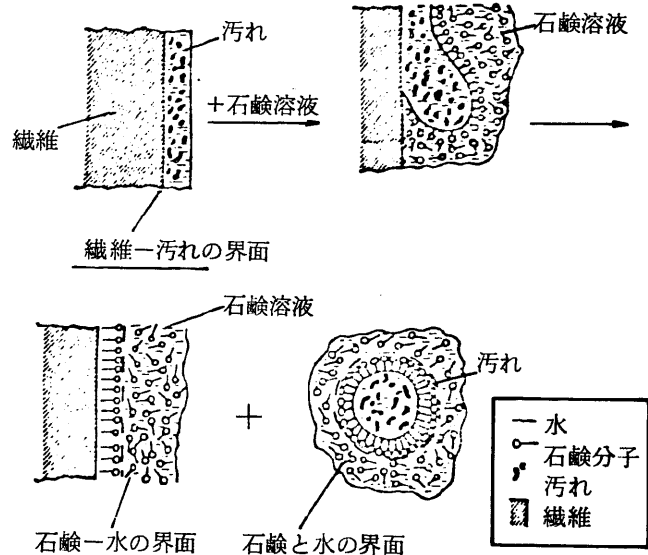
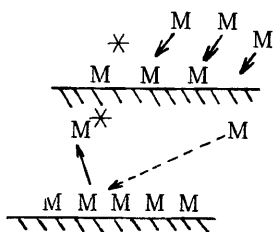


Fig.1 洗浄機構の説明図
William W Niven Jr: "Fundamentals of Detergency," p.226

2. 除染上問題となる汚染核種

- (i) 半減期
- (ii) 放射線種
- (iii) 放射線エネルギー

3. 汚染機構

a) 汚染形態

- (i) 多くは無機塩の形 $^{137}\text{CsCl}$ 、 $^{60}\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、水酸化物
- (ii) イオン形
- (iii) scale

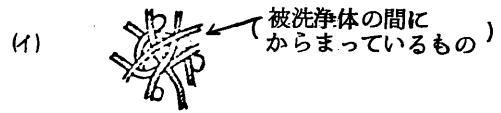
Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CuO 、 MgO 、 SO_2 ……………

- (iv) film (酸化皮膜、腐食生成物)

Fe_3O_4 、 NiO 、 Cr_2O_3 、 Co_3O_4 …………… etc.

b) 固体表面と汚染RIとの相互作用

- (i) 固体表面層とRIとの相互作用としては、物理吸着、化学吸着、化学反応、電極反応、イオン交換、浸透拡散、……………



- (ii) 汚染核種 (イオン形) による酸性汚染とアルカリ性汚染の汚染量の相異

- (ロ) 分子間吸引力
- (ハ) 静電気による付着



- ① 陽イオンRI汚染 ($^{60}\text{Co}^{++}$) および陰イオンRI汚染 ($^{35}\text{SO}_4 \dots$) のpHによる汚染量変化

- (ニ) 化学的結合
- (ホ) 被洗浄体内部に浸透, 拡散



Fig.2 汚れと洗浄体の結合模式図

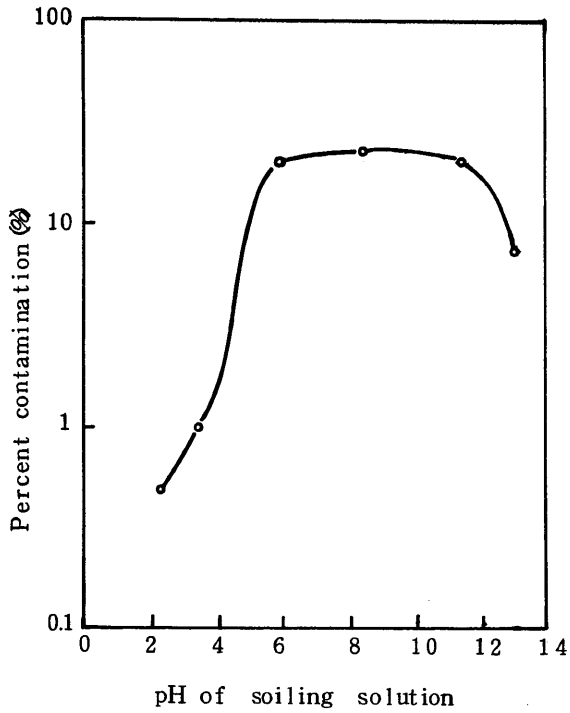


Fig. 3 The surface contamination of pig skin soiled with ^{60}Co solution in various acidities¹⁾

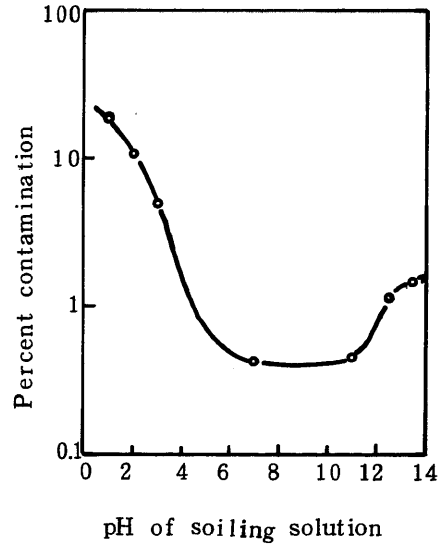


Fig. 4 The surface contamination of pig skin solid with ^{35}S solution in various acidities.²⁾

④ 水酸化物形成あるいはラジオコロイド形成RI汚染 (^{125}Sb , ^{210}Po)

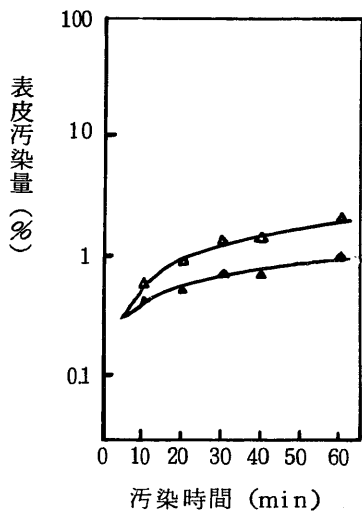


Fig. 5 酸性汚染 (△) とアルカリ性汚染 (▲) による表皮汚染と汚染時間との関係 (Sb^{3+} の場合)

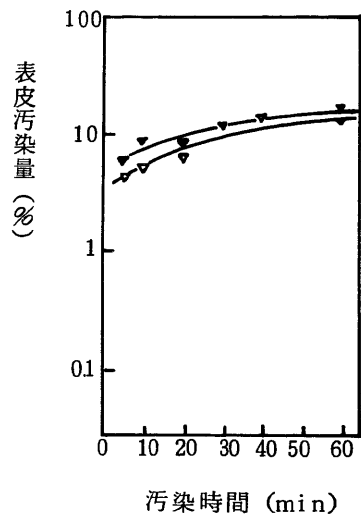


Fig. 6 酸性汚染 (△) とアルカリ性汚染 (▲) による表皮汚染と汚染時間との関係 (Po^{4+} の場合)

c) 固体表面と汚染機構の分類

(1) 固体表面の分類

表1 固体表面の分類*

物理的状態	例	汚染様式
非浸透性	金属、ガラス、プラスチック、……	表面汚染
浸透性	木材、綿布、コンクリート、皮ふ、……	表面汚染 および 内部汚染

(2) 汚染機構の分類

表2 汚染機構の分類*

汚染様式	汚染機構	除去の 難 易
表面汚染	表面物理的汚染：物理吸着、付着 表面化学的汚染：化学吸着、表面 化学反応	易 ↓ 難
内部汚染	内部非固定汚染：固体内の基質に 非固定 内部固定汚染：固体内の基質に 固定	

表面物理的汚染の場合には分子間力のごとき力で汚染が固体表面に結合しているの、水洗で容易に除去が達成される。陰イオンRI汚染 ($^{131}\text{I}^-$ 、 $^{32}\text{PO}_4^{3-}$) が水洗でよく除去されるのも³⁾・⁴⁾、汚染機構が以上のような結合によるためと考えられている²⁾。

内部汚染を除去するのは非常に困難であり、とくに内部固定汚染の場合、除去は事実上不可能である。こ

のような場合の実践的な処置法として、化学的あるいは機械的な表面層の剥離による方法がある。

* 和達嘉樹、RADIOISOTOPES Vol.23、No.12 1974

表面化学的汚染 化学的吸着、表面化学反応などで固体表面にかたく付いて
いる汚染で、除去剤でとれるものととれにくいものがある。

Table 3. 各種金属表面の表面物理的汚染量と表面化学的汚染量,
CoCl₂汚染 (pH 6の水で洗浄, 10min, 30℃)**

金属表面	表面物理的汚染量 CoCl ₂ (mol/試料)	全汚染量に対する百分率 (%)	表面化学的汚染量 CoCl ₂ (mol/試料)	全汚染量に対する百分率 (%)
鉄	1.10 × 10 ⁻⁶	85	1.99 × 10 ⁻⁷	15
銅	1.27 × 10 ⁻⁶	98	3.38 × 10 ⁻⁸	2
鉛	1.09 × 10 ⁻⁶	84	2.10 × 10 ⁻⁷	16
真鉛	1.03 × 10 ⁻⁶	79	2.70 × 10 ⁻⁷	21
ステンレススチール	1.29 × 10 ⁻⁶	99	1.18 × 10 ⁻⁸	1

Table 4. 各種金属表面の表面物理的汚染量と表面化学的汚染量,
F.P汚染 (pH 6の水で洗浄, 10min, 30℃)**

金属表面	表面物理的汚染量 F.P (cpm/試料)	全汚染量に対する百分率 (%)	表面化学的汚染量 F.P (cpm/試料)	全汚染量に対する百分率 (%)
鉄	9490	68	4390	32
銅	11610	88	1520	12
鉛	14720	90	1650	10
真鉛	12220	90	1380	10
ステンレススチール	9940	81	2400	19

(3) 汚染の成分

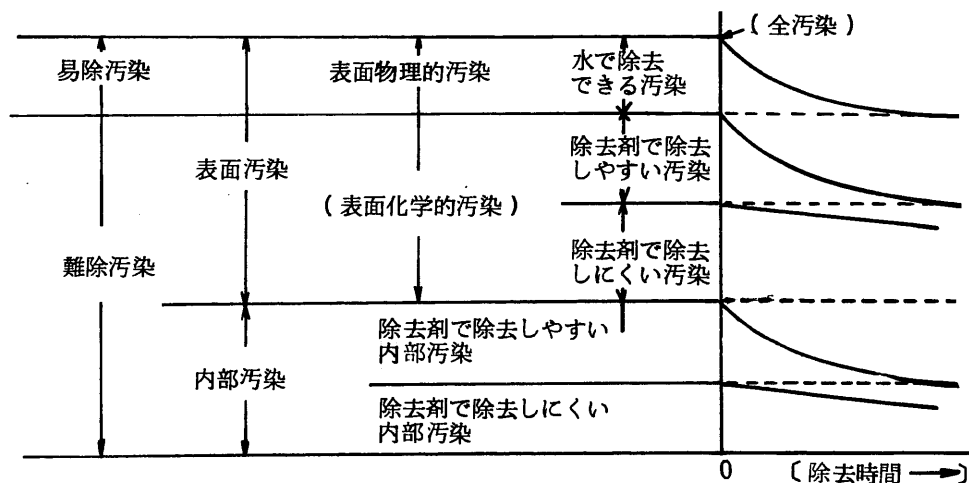


Fig.7 汚染を水または除去剤で除去したときの汚染量と除去時間との関係**

(1) 非浸透性固体表面の場合

$$\begin{aligned} \text{全汚染} &= (\text{表面汚染}) \\ &= (\text{表面物理的汚染}) + (\text{表面化学的汚染}) \end{aligned}$$

(2) 浸透性固体表面の場合

$$\begin{aligned} \text{全汚染} &= (\text{易除汚染}) + (\text{難除汚染}) \\ &= (\text{表面物理的汚染}) + \{ (\text{表面化学的汚染}) + (\text{内部汚染}) \} \end{aligned}$$

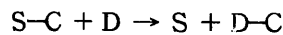
(3) 浸透性とも非浸透性とも分類し難い固体表面に対しては、その表面をマクロ的に見るかミクロ的に見るかで、汚染に対して(1)あるいは(2)のどちらかの取扱いをうけるかがきまってくる。

和達嘉樹：JAERI-1165(1968)

4. 汚染除去法と除去メカニズム

固体表面の汚染除去とは、RI汚染を固体表面から分離し、遊離した汚染が固体表面を再汚染させないようにすることである。原理的には、汚染の機構が判明すれば汚染除去法が決められる。

RI汚染をC、固体表面をS、除去剤をDで表わすと、汚染除去は一般に次式のように書き表わされる。

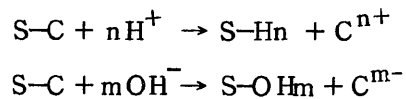


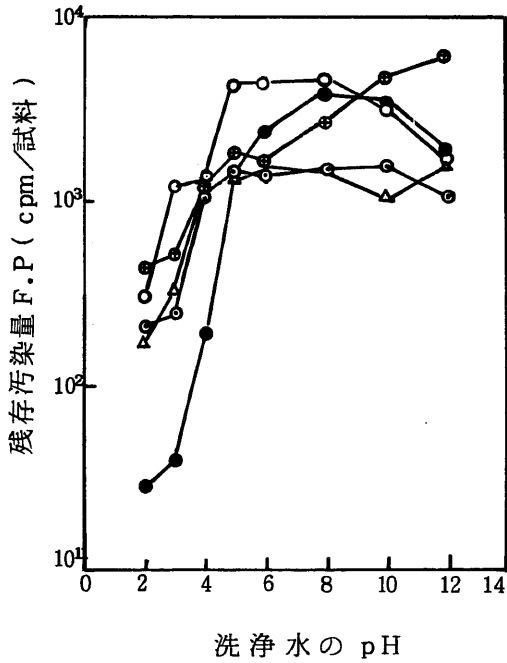
まず表面物理的汚染の場合、S-Cの結合は分子間力のような物理的なものである。

表面化学的汚染の除去には、酸、キレート形成剤、合成洗剤などが除去剤として用いられる。

a) イオン吸着やイオン交換にもとづく汚染の場合、

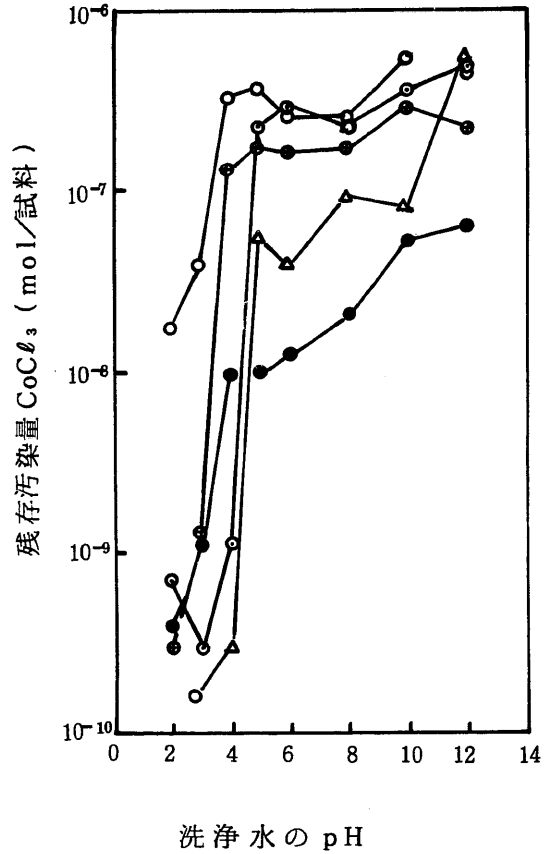
酸の H^+ 、あるいは塩基の OH^- によるイオン置換反応やイオン交換反応で除去が行なえる。





○：鉄 △：銅、⊕：鉛、⊙：真鉛、
●：ステンレススチール

Fig. 9 F.P.の除去における pH の影響 (10min, 30℃)**



○：鉄、△：銅、⊕：鉛、⊙：真鉛、
●：ステンレススチール

Fig. 8 ⁴⁵CoCl₂の除去における pH の影響 (10min, 30℃)**

** 和達嘉樹: JAERI-1165, (1968)

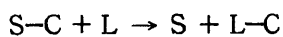
b) 同位体交換反応による除去には

非放射性同位体 C' を用いて交換反応によって C を除去しうる。



放射性汚染が固体表面に非イオン性の化学結合で存在している場合には、除去はかなり困難となる。しかし、このような汚染も原理的には同位体交換で除去しうるが、そのさい交換反応速度が十分に速いことが条件である。

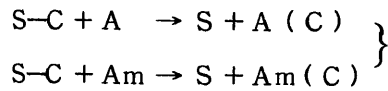
c) キレート形成剤 (L) による RI 汚染の除去



キレート形成剤はすぐれた除去剤であることが知られている。代表的なキレート形成剤は、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、ニトリロ三酢酸 (NTA)、ヘキサメタリン酸、クエン酸などで、通常、中性から弱アルカリ性で使用される。

一般的にいて、大きなキレート安定度定数を示す元素の RI イオンに対し、除去効果も高い傾向にある。それゆえ、遷移元素に属する RI イオン ($^{59}\text{Fe}^{3+}$ 、 $^{20}\text{Co}^{2+}$ 、 $^{21}\text{Cr}^{3+}$ 、……) および希土類元素に属する RI イオン ($^{144}\text{Ce}^{3+}$ 、 $^{147}\text{Pm}^{3+}$ 、……) の効果的な除去が期待される。

- d) 合成洗剤は種類も多く、適用範囲の広い除去剤である。一般の汚れは合成洗剤のミセル (Am) の働きで効果的に除去されるものであるが、RI 汚染の場合もミセルの働きで除去される場合が多い。また時としては、合成洗剤のモノマー (A) が RI 汚染の除去に効果的な場合もある。

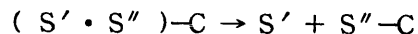


さらに、RI 汚染と油脂質の汚れが共存している場合とか、ラジオコロイドや加水分解生成物の形で汚染が不溶性のものになっている場合の除去にも、合成洗剤が有効なことがある。

界面活性剤はそれ自身が汚染除去剤として作用する場合のほか、固体内部への強い浸透性により、共存する除去剤の除去効果を高めることがある。

- e) ペーストを除去剤に用いた固体表面の RI 汚染の除去

その汚染除去機構はペースト自体の RI 吸着能、あるいはペーストに含まれる酸やキレート形成剤の作用により除去される場合は、今まで述べた汚染除去機構で表わすことができるが、実際にはペーストの研磨作用による汚染表面の機械的剥離をとまなうことが多い。この場合の汚染除去機構は上に述べた形のほかに、固体表面層の一部 S'' の剥離によるものが含まれることになる。



5. 表面状態と汚染性，除染性

a) 塗装表面

Table 5 Paint samples

Samples	Kinds of paints	Types of hardening
E-1	epoxy resin	amine adduct, room temp., 2 liquids type
E-2	"	" " "
E-3	"	" " "
E-4	"	polyamide, " "
E-5	"	" " "
E-6	"	" " "
E-7	"	ketamine, " "
E-8	"	epoxy ester, room temp.
E-9	"	" "
V-1	vinyl chloride resin	vinyl acetate copolymer, "
V-2	"	acrylic resin modified, "
V-3	"	room temp.
V-4	"	"
R	chlorinated rubber	"
P	phenol resin	"
A	acryl resin	thermosetting
M	melamine resin	aminoalkyd, "
U	polyurethane resin	isocyanate, room temp. 2 liquids typ
Pa	phthalic acid resin	medium oil length, room temp.

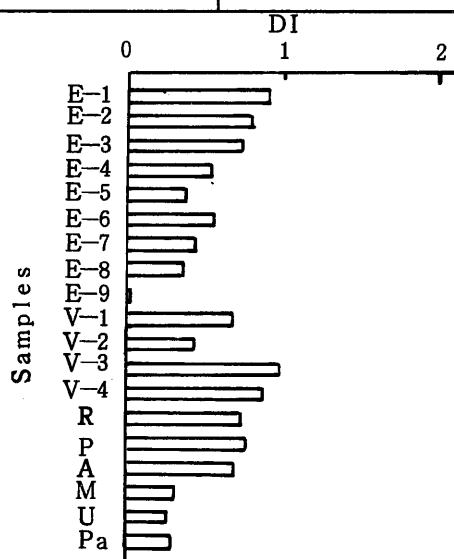
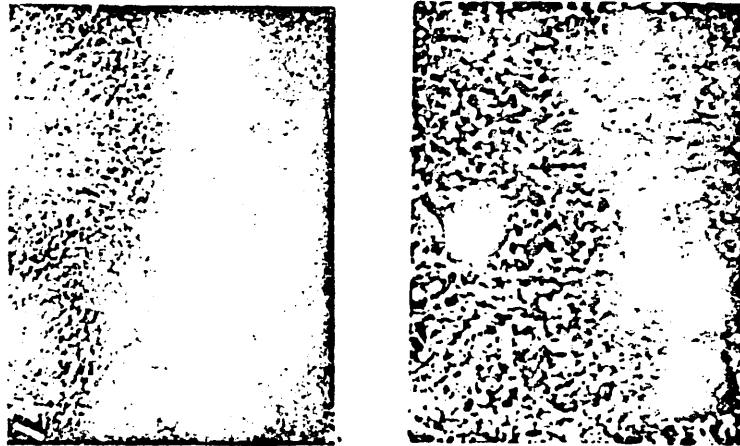


Fig.10 Decontamination of $^{233}\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$
(pH1.8) coutaminated samples by water.



Sample E-3

Sample E-9

Fig.11 Microphotograph of coating surfaces ,
(168 magnifications)

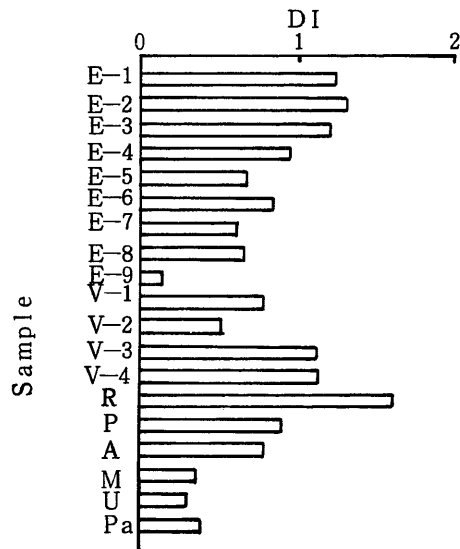


Fig.12 Decontamination of $^{233}\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$
(pH 1.8) contaminated samples by
HCl aqueous solution (pH 2)

和達嘉樹, 安中秀雄;; Radioisotopes Vol.17, No.12 p573 ~ 577

(1968)