

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3858369号
(P3858369)

(45) 発行日 平成18年12月13日(2006.12.13)

(24) 登録日 平成18年9月29日(2006.9.29)

(51) Int. Cl. F I
G 2 1 F 9/30 (2006.01) G 2 1 F 9/30 S

請求項の数 7 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-219519	(73) 特許権者	000000099
(22) 出願日	平成9年8月14日(1997.8.14)		石川島播磨重工業株式会社
(65) 公開番号	特開平11-64586		東京都江東区豊洲三丁目1番1号
(43) 公開日	平成11年3月5日(1999.3.5)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成16年6月4日(2004.6.4)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100091904
			弁理士 成瀬 重雄
		(72) 発明者	板垣 乙未生
			宮城県仙台市青葉区国見3丁目3番16号
		(72) 発明者	松田 謙治
			東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島播磨重工業株式会社 技術研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジルコニウム合金廃棄物の除染方法及びその装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

放射性物質で汚染されたジルコニウム合金廃棄物を Cu - (4 7 ~ 5 3 w t %) Z r と
なるように配合して溶解する工程と、溶湯に塩素ガスを接触させてジルコニウム塩化物を
生成してこれを回収する工程と、溶湯に酸素ガスを接触させて核種元素を酸化物として浮
上せしめて分離する工程とを有することを特徴とするジルコニウム合金廃棄物の除染方法
。

【請求項 2】

溶湯の温度が 9 0 0 ~ 9 3 0 に設定されることを特徴とする請求項 1 記載のジルコニ
ウム合金廃棄物の除染方法。

【請求項 3】

溶湯に酸素ガスを接触させるに代えて、酸化性雰囲気にすることを特徴とする請求項 1
または 2 記載のジルコニウム合金廃棄物の除染方法。

【請求項 4】

分離した酸化物を、熔融塩電解または分溜により、除染物と高濃度放射性物に分別する
ことを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載のジルコニウム合金廃棄物の除
染方法。

【請求項 5】

放射性物質で汚染されたジルコニウム合金廃棄物を Cu - (4 7 ~ 5 3 w t %) Z r と
なるように配合して溶解する工程と、溶湯に弗素ガスを接触させてアクチニド系元素の弗

化物を生成してこれを回収する工程と、溶湯に酸素ガスを接触させてジルコニウムを酸化物として浮上せしめて分離する工程とを有することを特徴とするジルコニウム合金廃棄物の除染方法。

【請求項 6】

溶湯の温度が 895 ~ 905 に設定されることを特徴とする請求項 5 記載のジルコニウム合金廃棄物の除染方法。

【請求項 7】

放射性物質で汚染されたジルコニウム合金廃棄物が投入される溶解炉(1)と、該溶解炉に投入されたジルコニウム合金廃棄物(X)をハロゲンガス雰囲気中で処理適温まで加熱する加熱手段(2)と、溶解炉内部で生成されたハロゲン化物を回収するハロゲン化物回収手段(3)と、溶湯に酸素ガスを接触させることにより生成された酸化物を捕集分離する酸化物回収手段(4)とを具備することを特徴とするジルコニウム合金廃棄物の除染装置。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ジルコニウム合金廃棄物の除染方法及びその装置に係り、特にジルコニウムとウラン等のアクチノイド系元素とを分離する技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

原子力発電所、燃料製造施設、再処理施設などで発生する放射性廃棄物が、汚染金属材である場合には、発生量が多大になることもあいて、貯蔵処分容積の減少要求が高くなっている。

20

【0003】

技術例 1：特公平 05 - 062319 号公報では、放射性物質で汚染された金属廃棄物を全熔融状態として、比重差を利用してスラグ相と熔融金属相とに分離した後、熔融金属相を下方に設けたるつばに鑄造して固化させ、しかる後に、帯域純化法でさらに除染率を高めるようにしている。

技術例 2：特公平 08 - 033494 号公報では、銅浴にジルカロイ(Zr合金)を溶解せしめ、酸素との親和力の差を利用して、ジルコニウムと放射化した同位元素を含む鉄及びクロムとを分離するようにしている。

30

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、技術例 1 では、物質の拡散と装置上の制約から大量処理に難点があり、技術例 2 では、ジルコニウムとウラン等のアクチノイド系元素との酸素との親和力がほぼ等しいため、核種元素を分離することが困難であるという課題が残されている。

【0005】

本発明は、このような課題を有効に解決するとともに、以下の目的を達成しようとするものである。

- 1 ジルコニウムを比較的低温で分離反応させること。
- 2 ジルコニウムと他の金属成分との分離性を高めること。
- 3 ジルコニウムから、高濃度のウラン系元素の処分物を生成分離すること。
- 4 ジルコニウム及びアクチノイド系元素またはウランやプルトニウム等をハロゲン化合物の状態として、効率のよい分溜を可能にすること。

40

【0006】

【課題を解決するための手段】

放射性物質で汚染されたジルコニウム合金廃棄物を、不活性ガス雰囲気中の溶解炉に投入し、Cu - (47 ~ 53 wt%) Zr となるように配合して溶解するとともに、熔融状態の溶湯に塩素ガスを吹き付け、優先的にジルコニウム塩化物を生成、昇華させて回収し、許容量上限の核種元素塩化物が混入する前に、塩素ガスを酸素ガスに代えるかまたは弱酸

50

性化雰囲気として造滓剤を添加してスラグを生成して、ジルコニウム、核種元素を共に酸化物として溶湯から浮上せしめ、この混合酸化物を捕集分離する。

混合酸化物は、塩化物として、溶融塩電解または分溜により、除染物と高濃度放射性物に分別する。

塩素ガスを使用する場合には、溶湯の温度が900～930に設定される。

放射性物質が、アクチノイド系元素またはその化合物である場合にも適用される。

放射性物質で汚染されたジルコニウム合金廃棄物をCu-(47～53wt%)Zrとなるように配合して溶解することにより得られる溶湯に対して、塩素ガスに代えて弗素ガスを吹き付ける技術も採用され、この場合は、優先的にU、Pu弗化物を生成して蒸発させることによりCu-Zrと分離し、要求される除染率が得られたら、溶湯に酸素ガスを接

10

触させて、ジルコニウムを酸化物として浮上せしめて銅と分離し、これを回収する。

弗素ガスを使用する場合には、溶湯の温度が895～905に設定される。溶解炉内において、銅合金浴に、ハロゲンガスと酸素ガスを接触させるために、ハロゲンガスを吹き付ける工程と酸素ガスを吹き付ける工程とが行なわれ、ハロゲンガス吹き付け時の溶解炉として、浮揚式誘導溶解炉(コールドクルーシブル炉)を、酸素ガス吹き付け時の溶解炉として、耐火物るつぼを用いる誘導溶解炉を採用することもできる。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係るジルコニウム合金廃棄物の除染方法及びその装置の第1実施形態について、図1を参照して説明する。

20

【0008】

〔ジルコニウム合金廃棄物の投入〕

図1に示すように、放射性物質で汚染されたジルコニウム合金廃棄物(ジルコニウム合金)Xを、不活性ガス雰囲気中のカーボンるつぼ(溶融槽)1の内部に投入するとともに、純銅からなる溶媒Yを同時に供給する。

この場合のジルコニウム合金廃棄物Xにおけるジルコニウム成分と銅成分とは、Cu-(47～53wt%)Zrとなるように配合が設定される。

【0009】

〔ジルコニウム合金廃棄物の溶解〕

カーボンるつぼ1の回りに高周波加熱コイル(加熱手段)2を配して、不活性ガス雰囲気に保持したまま、高周波加熱コイル2に例えば500～3000Hz程度の高周波電流を通電することにより、カーボンるつぼ1及びジルコニウム合金廃棄物Xを処理適温まで誘導加熱する。

30

図2に示すように、合金成分に対するジルコニウム成分が、47～53wt%(重量%)である場合には、Cu-Zr系で最も低融点となり、溶湯が形成される。

【0010】

〔ハロゲン化物の生成〕

900～930の温度に保持した溶融状態の溶湯に塩素ガスまたは窒素ガス等で希釈された塩素ガスを吹き付け、優先的にジルコニウム塩化物を生成する。

ハロゲンガスが、塩素ガスである場合には、例えばZr、U、Puの塩化物の沸点がそれぞれ336、795、1780であることと、溶湯が誘導加熱に基づいて磁気攪拌された状態で塩素ガスと反応することとあいまって、ジルコニウム塩化物を優先的に昇華させて、カーボンるつぼ1からガス成分として回収する。

40

塩化物の生成により、順次、ジルコニウムが消費されるため、溶湯成分が47%Zr以下にならないように、適宜ジルコニウム合金廃棄物Xを追加投入して、Cu-Zr比率を保持する。

図3は、塩化物標準生成自由エネルギー図を示しており、Zr、Cu塩化物を比較すると、標準生成自由エネルギーに大きな差があり、Cu塩化物の生成が起こりにくく、Cuの消費及び蒸発物への混入はごく僅かになる。

【0011】

50

〔塩化物の回収〕

ガス化状態となって、カーボンるつぼ 1 の外に取り出されたジルコニウム塩化物は、ハロゲン化物回収手段 3 に送り込まれ、冷却されることにより固化状態となって回収される。なお、ガス化状態のジルコニウム塩化物とともに、カーボンるつぼ 1 の外に取り出された他のガス成分は、有害ガスの除去等の必要な処理がなされた後、オフガスとして処分される。

【 0 0 1 2 】

〔核種元素の濃縮〕

塩化物の蒸発とジルコニウム合金廃棄物 X の追加投入とにより、溶湯中の核種元素が徐々に濃縮される。

つまり、汚染源であるウラン等のアクチニド系元素の量が増大するとともに、ジルコニウム塩化物の中にも、核種元素の塩化物が混入することを考慮して、核種元素の混入量が要求される除染率（除染係数：例えば $DF > 100$ ）から算出される許容量となる前に、塩素ガスの吹き付けを停止する。

【 0 0 1 3 】

〔酸化物の生成〕

溶融槽として、カーボンるつぼ 1 を使用している場合には、塩化ガスを酸素に代えて溶湯に吹き付け、溶湯に酸素ガスを接触させると、ジルコニウム、核種元素（U、Pu 等）の酸化物が生成される。該酸化物は、図 1 に示すように、溶湯から浮上した状態となる。

図 4 は、酸化物標準生成自由エネルギー図を示しており、この図から Zr、U、Pu は、カーボン（C）の共存下でも、容易に酸化物となることが明らかである。

【 0 0 1 4 】

〔酸化物の回収〕

溶湯から浮上せしめた酸化物は、掻き取って除去する方法や流出させる方法等により捕集分離され、カーボンるつぼ 1 の外に取り出されて酸化物回収手段 4 に送り込まれ、冷却されることにより固化状態となって回収される。

【 0 0 1 5 】

〔混合酸化物の後処理〕

酸化物回収手段 4 に回収された酸化物は、前述したように、ジルコニウム、核種元素（U、Pu 等）、その他の混合酸化物となっているため、ハロゲン化物として溶融塩電解法または分溜法により、Zr ハロゲン化物とアクチニド系元素のハロゲン化物との昇華温度の違いを利用して分溜し、核種元素を含まない除染物と、核種元素を濃縮した状態の高濃度放射性物とに分離して保管処理する。

【 0 0 1 6 】

〔溶媒の再利用〕

酸化物を除去した溶湯は、溶媒 Y である純銅が溶融物として残されているため、図 1 に矢印で示すように、新たなジルコニウム合金廃棄物 X の投入と、ジルコニウム量に見合った溶媒 Y の投入とが行なわれ、〔ジルコニウム合金廃棄物の溶解〕以下の工程が繰り返される。

【 0 0 1 7 】

次いで、本発明に係るジルコニウム合金廃棄物の除染方法及びその装置の第 2 実施形態について説明する。

該第 2 実施形態にあっても、ジルコニウム合金廃棄物 X を、不活性ガス雰囲気中の溶融槽の内部に投入して、前述の Cu - Zr 配合比で溶解するが、塩素ガスに代えて弗素ガスを使用して弗化物が生成される。

ただし、弗素ガスの使用にともなって、反応容器、配管系等の耐食性や安全性を高める必要があり、極めて高価な設備となるために、処理量が少なく装置の大型化を必要としない場合の好適技術となる。

【 0 0 1 8 】

Cu - Zr の溶湯に弗素ガスを吹き付けると、U、Pu、Zr の弗化物の沸点（ UF_6 ）：

10

20

30

40

50

51, PuF_6 : 62, ZrF_4 : 908) の相違に基づいて、U, Pu の弗化物が優先的に生成されるため、U, Pu 弗化物を蒸発させることにより、Cu - Zr と分離回収する。この場合、濃縮状態のアクチニド系元素を弗化物の状態での回収することができる。

残された溶湯の要求される除染率が得られたら、溶湯に酸素ガスを吹き込んで、ジルコニウムを酸化物として浮上せしめて銅と分離し回収する。

【0019】

〔他の実施の形態〕

本発明にあっては、以下の技術を採用することができる。

a) ハロゲンガス吹き付け時の溶解炉として、浮揚式誘導溶解炉（コールドクルーシブル炉）を適用すること。 10

b) 酸素ガス吹き付け時の溶解炉として、耐火物るつぼを用いる誘導溶解炉を適用すること。

c) 溶融槽を水冷銅るつぼで構成し、溶湯球全体を反応部とすること。

d) 水冷銅るつぼを適用する場合に、〔酸化物の生成〕の工程の実施に先立って溶湯を一度固化した後、固合金体を耐火物（含カーボン）るつぼ使用の雰囲気誘導溶解炉で再溶解・酸化して、混合酸化物の回収等を実施すること。

【0020】

【発明の効果】

本発明に係るジルコニウム合金廃棄物の除染方法及びその装置によれば、以下のような効果を奏する。 20

(1) Cu - Zr の配合比を設定して、ジルコニウムを比較的低温で液相とし、塩素ガスとの反応を液相 - 気相の状態で行なうことにより、ジルコニウムを塩化物の状態にし、高い効率で分離することができる。

(2) 溶湯を誘導加熱して攪拌することにより、ジルコニウムの塩化反応効率を一層向上させることができる。

(3) ジルコニウムの塩化物を回収した残りの溶湯に対して、酸素を接触させることにより、溶湯中のアクチニド系元素を酸化物化して、分離性を高めることができる。

(4) スラグ化した酸化物をさらにハロゲン化物とすることにより、アクチニド系元素及びその化合物を高濃度化して分離し処分することができる。 30

(5) 弗素ガスを使用してU, Puの弗化物を生成することにより、U, Puの弗化物を優先蒸発させて、これらアクチニド系元素を濃縮するとともに、分離性を高めることができる。

(6) 上記により、2次廃棄物の発生量を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るジルコニウム合金廃棄物の除染方法及びその装置の第1実施形態における実施状況を示す模式図である。

【図2】 図1に示す溶融槽の溶湯における銅成分に対するジルコニウム成分量による融点との関係図である。

【図3】 塩化物の標準生成自由エネルギー図である。 40

【図4】 酸化物の標準生成自由エネルギー図である。

【符号の説明】

- 1 カーボンるつぼ（溶融槽）
- 2 高周波加熱コイル（加熱手段）
- 3 ハロゲン化物回収手段
- 4 酸化物回収手段
- X ジルコニウム合金廃棄物（ジルコニウム合金）
- Y 溶媒

フロントページの続き

審査官 中塚 直樹

- (56)参考文献 特開平08 - 201586 (JP, A)
特開平02 - 226099 (JP, A)
特公昭36 - 019112 (JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G21F 9/30

G21F 9/28

G21C 19/44

NUCLEN