

## 論文の内容の要旨

論文題目 フッ化物揮発法を用いた乾式再処理プロセスに関する研究

氏名 天本 一平

### 第1章 序論

フッ化物揮発法を用いた乾式再処理プロセスではフッ化\*特性と蒸気圧の違いを利用して、対象となる全ての物質の物理化学的挙動が明確になっているわけではない。したがって、乾式再処理技術の開発を進めていくに当たり、基礎試験や工学規模試験を通して、必要とされるデータを取得していかなければならないが、試験に先んじて、理論的な解析を行い、各物質の挙動を予測しておくことも重要である。本論文は、フッ化物揮発法を対象として、ウランとプルトニウムに関する基礎的データを既存の文献から引用し再度とりまとめると共に、使用済燃料中におけるこれらの物質のフッ化挙動に注目した熱力学的考察を行っている。さらに得られた結果やウラン転換を含む従来のフッ化物揮発プロセス開発成果を参考にして、ウランとプルトニウムの分離精製プロセスについての構築を試みている。またフッ化物揮発法を用いた再処理プロセスをシステムとして成立させるために、同プロセスから発生する廃棄物の低減化について、ウランを用いた基礎試験を行うことにより、乾式法による廃棄物除染技術の検討を行っている。

### 第2章 ウラン・プルトニウムの分離・精製に係る従来技術の調査

フッ化物揮発法を用いて使用済 MOX からウラン及びプルトニウムの分離・精製を行うには、ウランとプルトニウムのフッ化速度の差を利用して不純物から分離する（以下、分留法）、または生成されるフッ化物の相の違いにより分離する（以下、固気分離法）ことによって達成可能である。しかしながら、これらの方法を再処理プロセスのひとつとして適用させていくには、これまで指摘されているフッ化技術固有の問題点を克服していく必要がある。すなわち、分留法についていえば、ウランやプルトニウムと挙動を共にする不純物の除去及び  $\text{PuF}_6$  の安定性に係る問題、また固気分離法では、 $\text{UF}_6$ 、 $\text{PuF}_6$  及び高級フッ化された一部不純物の蒸気圧が近いことに起因する精製上の問題等を挙げることができる。

ウラン、プルトニウム及び不純物のフッ化特性についてこれまで開発が行われてきたフッ化物揮発法を用いた再処理プロセスの紹介をすると共に、これらについて考察した結果を踏まえて、プロセスが抱えている問題点の対応策についてとりまとめた。

### 第3章 回収ウラン転換試験における不純物挙動

核燃料サイクル開発機構人形峠環境技術センターで、平成3年度から平成11年度にかけて実施した回収ウランの有効利用を目的とした「回収ウラン転換実用化試験」結果から、フッ化物揮発法を用いた再処理技術の開発を進めて行く上で有効なデータとなり得る回収ウラン中にごく微量存在するFPやTRUの挙動についてとりまとめ、フッ化特性や蒸気圧

表1 回収ウラン転換における核種の蓄積挙動

核種名	蓄積箇所	流動床炉(流動媒体)	CT(MgF <sub>2</sub> )	CT(NaF)	CT(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	充填ラインフィルタ	除染係数: DF
	運転温度	703K	393~473K	363K	423K	353K	
F (フッ素)	—	—	—	—	◎	—	—
Tc (テクネチウム)	—	—	◎	—	—	—	—
Ru (ルテニウム)	○	○	○	○	◎	—	10~10 <sup>2</sup>
Th (トリウム)	◎	—	—	—	—	—	—
U (ウラン)	◎	—	—	◎	—	—	—
Np (ネプツニウム)	◎	○	○	—	—	◎	10~10 <sup>4</sup>
Pu (プルトニウム)	◎	○	—	—	—	◎	10 <sup>3</sup> ~10 <sup>4</sup>
Am (アメリシウム)	◎	—	—	—	—	—	10 <sup>3</sup> ~10 <sup>4</sup>
備考	Uは酸化物として、その他の核種は低級フッ化物として残留(Ruについては熱力学的には説明不可) MgF <sub>2</sub> は、TRUを除去することを目的として用いているが、Tcに対しても効果があることが判明 NaFに、UとPuの中間的な挙動をとるものと考えられるNpも一部吸着 F <sub>2</sub> 吸着用のAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> にRuも吸着(熱力学的には説明不可) 各六フッ化物がニッケルによって四フッ化物(固体)に還元						

CT:ケミカルトラップ  
 ◎:主たる蓄積箇所  
 ○:蓄積検出箇所

に関する理論解析の比較評価データとした。

### 第4章 フッ化反応装置の腐食状況調査

六フッ化転換には、反応装置として流動床型反応炉(以下、流動床炉)やフレームタワー型反応炉(以下、フレーム炉)が通常用いられており、フッ化物揮発法による再処理プロセス(以下、フッ化物揮発プロセス)においても、同様な反応装置を採用するものと考えられる。本章では、今後のフッ化物揮発プロセスの装置の設計に資するべく、ウラン転換運転を終了した反応装置の内、より過酷な環境下(高温、高フッ素雰囲気)で使用されていたフレーム炉から試験片を切り出し、装置内部の腐食度合いや腐食機構について検討評価を行った。

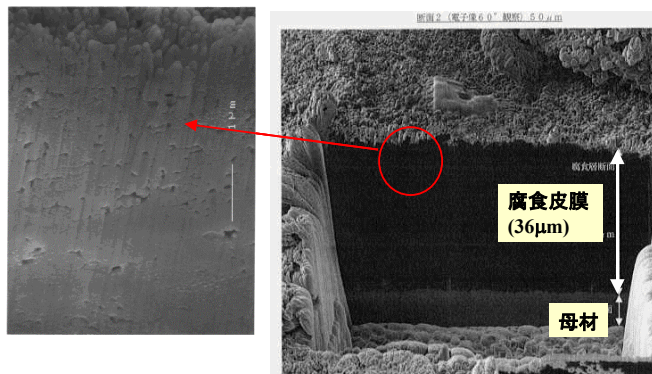


図1 NiF<sub>2</sub>皮膜 ミクロ組織分析 (FIB)

## 第5章 二酸化ウラン及び二酸化プルトニウムの一般的性質とフッ化特性

フッ化物揮発法に関わるウラン及びプルトニウム化合物のうち、代表的な物質の基礎的な物性について、文献調査した結果を表2示すようにとりにまとめた。

表2 ウランおよびプルトニウム化合物の物性

化合物名称	UO <sub>2</sub>	UF <sub>3</sub>	UF <sub>4</sub>	UF <sub>5</sub>	UF <sub>6</sub>
分子量	270	295	314	333	352
色	黒褐色～黒	深紫色	碧緑色	灰白色～淡黄色	白色
密度(g/cm <sup>3</sup> )	10.95 <sup>1)</sup>	9.18 <sup>3)</sup>	6.70±0.1 <sup>4)</sup>	5.81 <sup>6)</sup>	5.017 at 298K <sup>7)</sup>
融点(K)	3120±30 <sup>2)</sup>	1768 <sup>3)</sup>	1307 <sup>4)</sup>	621 <sup>6)</sup>	337.052 at 0.152MPa (triple point) <sup>8)</sup>
沸点(K)	2458 (UO <sub>1.997</sub> ) <sup>2)</sup>	検索できず <sup>a)</sup>	1730 <sup>5)</sup>	823Kにて安定 <sup>12)</sup>	329.54 <sup>3)</sup>
化合物名称	PuO <sub>2</sub>	PuF <sub>3</sub>	PuF <sub>4</sub>	PuF <sub>5</sub>	PuF <sub>6</sub>
分子量	276	301	320	339	358
色	黄緑色～褐色	紫色	青褐色	検索できず	赤褐色
密度(g/cm <sup>3</sup> )	11.46 <sup>10)</sup>	9.32 <sup>13)</sup>	6.96 <sup>13)</sup>	検索できず	4.86 <sup>13)</sup>
融点(K)	2663±20 <sup>11)</sup>	1698 <sup>13)</sup>	1310 <sup>13)</sup>	検索できず	323.9 <sup>14)</sup>
沸点(K)	検索できず	検索できず	検索できず	検索できず	335.5 <sup>14)</sup>

1)~11) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

1) Uran Ergänzungsband C5 pp1

2) Uran Ergänzungsband C5 pp72

3) Uran Ergänzungsband C8 pp6

4) Uran Ergänzungsband C8 pp27

5) Uran Ergänzungsband C8 pp28

6) Uran Ergänzungsband C8 pp64

7) Uran Ergänzungsband C8 pp90

8) Uran Ergänzungsband C8 pp96

9) Uran Ergänzungsband C8 pp94

10) Transurane Teil C pp15

11) Transurane Teil C pp17

12) S.Katz, "A Laboratory Evaluation of the Chemical and Physical Phenomena Associated with Cyclic Sorption-Desorption of Uranium Hexafluoride on Sodium Fluoride", ORNL/pp321,1964

13) The Chemistry of the Actinide Elements vol.1 pp732

14) The Chemistry of the Actinide Elements vol.1 pp742

## 第6章 再処理対象主要物質のフッ化挙動

フッ化物揮発法を用いた再処理技術開発を進めていく上で、使用済燃料中の PuO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub> 及びその他の関連物質のフッ化特性、並びにこれらのフッ化物の蒸気圧に関する不足情報を得ていく必要があるが、超ウラン元素 (TRU) を用いた実験は多く行えないため、理論計算によって、対象物質の物理化学特性をある程度予測しておくべきである。すなわち、既存のデータベースや公開されているデータを十分に活用することにより、不明な箇所を最小限に留め、以降の実験の効果

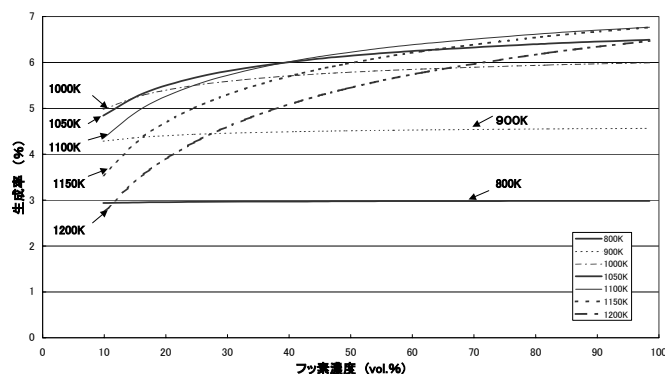


図2 PuF<sub>6</sub> 転換に及ぼすフッ素濃度の影響

を高めることは重要なことである。本章では、MALT2 と ChemSage という2つのソフトを用いて、フッ化時の各種条件を机上で変化させることにより熱力学計算を行い、UO<sub>2</sub> や PuO<sub>2</sub> が、どのような挙動を示すかについて考察してみた(図2参照)。

## 第7章 使用済MOX燃料関連物質の蒸気圧

使用済MOX中には、ウランとプルトニウムのほかにさまざまな超ウラン元素 (TRU) や核分裂生成物 (FP) が含有されているため、これらの元素の挙動を考慮にいれておかなければ、ウランとプルトニウムの適切な精製はできない。よって、ここでは当該温度における各物質の標準生成自由エネルギー ( $\Delta_f G^0$ ) を基にした計算と文献調査により関連物質の蒸気圧を考察している。

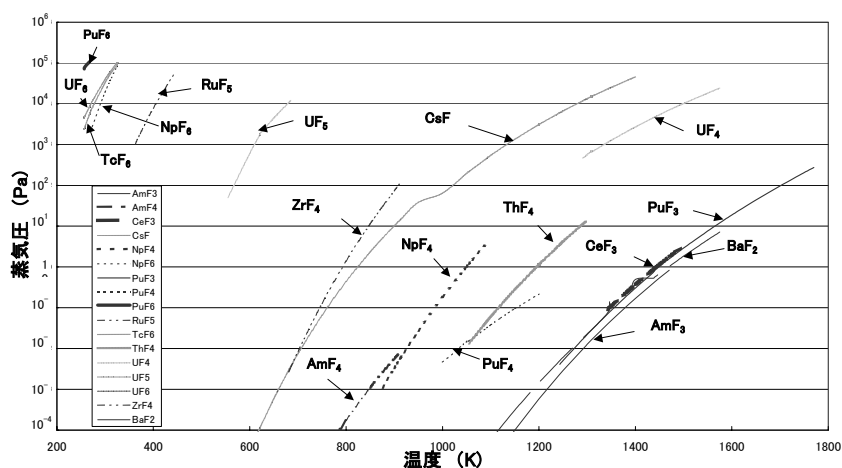


図3 TRU等フッ化物の蒸気圧

## 第8章 ケミカルトラップ充填材の処理

フッ化物揮発法を用いた再処理プロセスでは、蒸気圧の違いを利用して対象とする物質の分離を図るため、気化した有害物質が環境に排出しないようにケミカルトラップが設けられている。二次廃棄物発生量低減化の観点から破過したケミカルトラップ充填材に吸着した物質

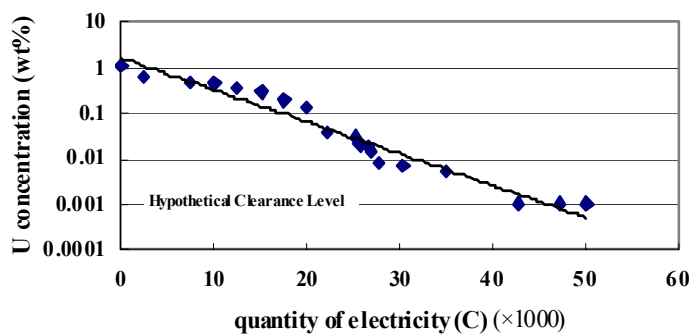


図4 電解回収実験結果

質の分離・回収すべく、その有効性が予見される溶融塩を利用した乾式除染法について、ウランを用いた実験により、プロセスとしての成立性を評価した。図4に示すとおり、想定クリアランスレベルまでの除染が可能である。

## 第9章 金属系被汚染物の除染

本章では、フッ化物揮発プロセスから発生する金属系被汚染物の除染手法として「熔融塩電解法」の利用を想定することにより、その成立性について理論解析を行い(図6参照)、得られた結果の妥当性について、図7に示すような基礎試験を実施することによりその有効性を確認した。

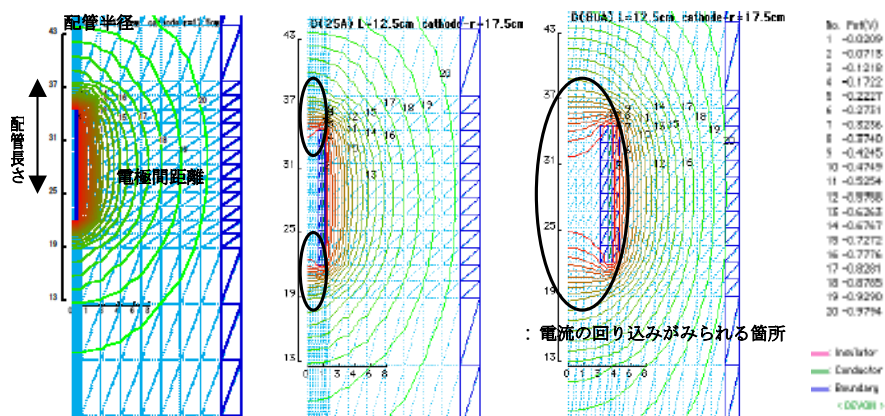


図6 配管直径(外径)に係る二次電位分布の計算結果

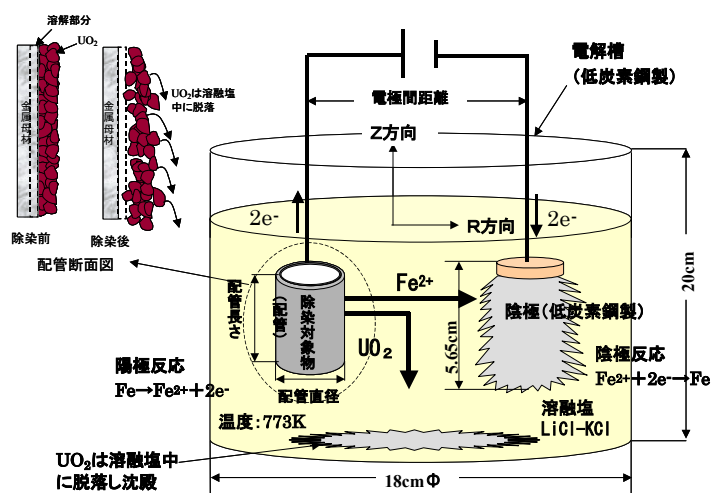


図7 熔融塩電解除染基礎試験装置概念図

## 第10章 総合討論

経済性において優れていると考えられているフッ化物揮発法を再処理プロセスに採り入れるべく技術開発が国内外で進められているが、本章では、フッ化物揮発法を用いたウラン及びプルトニウムの分離・精製方法に関して、第2章から第7章までの検討結果をもとに、より合理的であると考えられるプロセスを構築した。

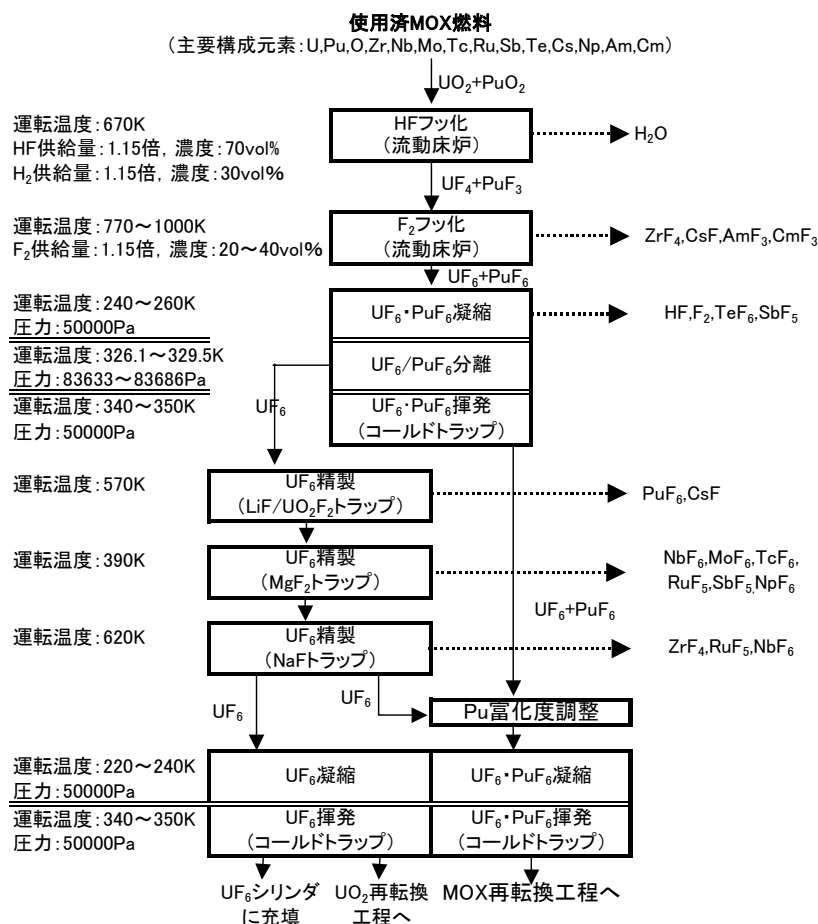


図8 分留法を用いた再処理プロセス

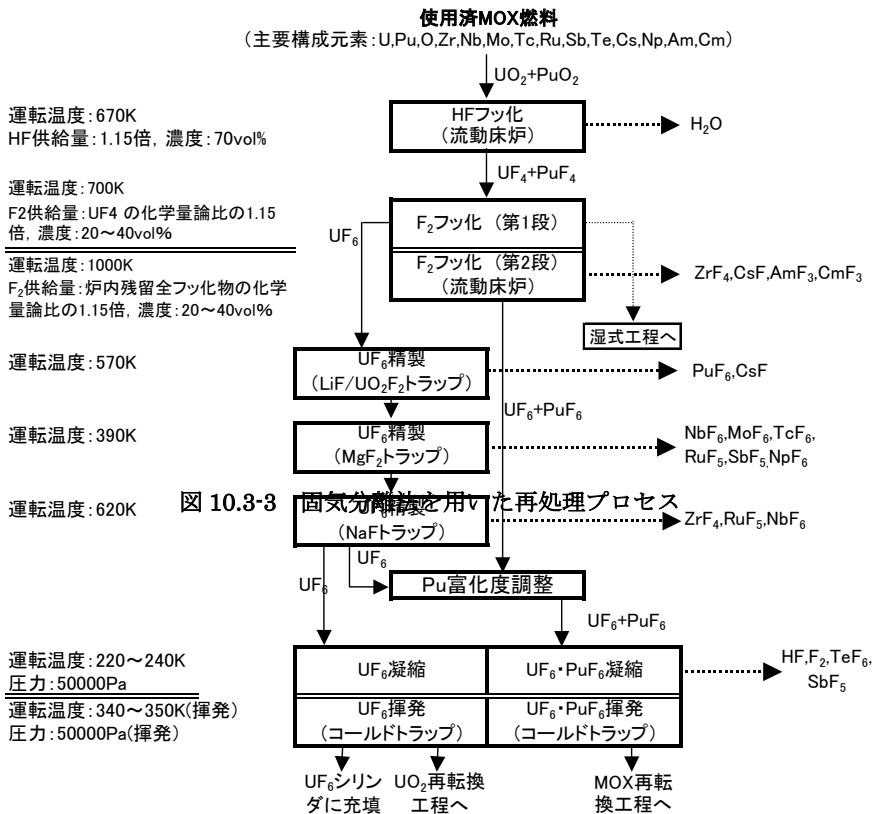


図 9 固気分離法を用いた再処理プロセス

## 第 11 章 結論

本研究の結果については、一部は実験等で既に証明がなされているが、今後、さらなる実験を行うことにより、信頼性についての確認をとり、再処理システム的设计に反映させていく必要がある。また、フッ化物揮発法で使用する反応装置等についても、それぞれの使用条件に応じた型式、形状、寸法、材質、機能等を備えたものを選択する必要がある。ここで行ったプロセス構築には、反応装置でも比較的気密性の高い流動床炉を用いているが、さらなる検討を重ねるべきである。

このような課題を踏まえ、今後の展開を図っていきたい。