

6. フッ化揮発法と溶媒抽出法のハイブリッド再処理に関する技術開発

Technology Development for Hybrid Reprocessing Process of Fluoride Volatility and Solvent Extraction

(株)日立製作所 深澤哲生、河村文雄、高橋正典、青井正勝、笹平朗、可児裕子
Hitachi Ltd. T. Fukasawa F. Kawamura M. Takahashi M. Aoi A. Sasahira Y. Kani
埼玉大学 松本史朗
Saitama University S. Matsumoto
名古屋大学 松井恒雄
Nagoya University T. Matsui

要旨

原子炉および核燃料サイクルの将来の形態は時期により三段階に分けられる。第一段階は軽水炉による発電を主とする時期、第二段階は軽水炉とFBRが併用される時期、第三段階はFBRの自立サイクルが確立される時期である。原子力発電による電気の安定供給を支えるために必要とされる再処理の任務として、現在から第二段階前半までは軽水炉燃料を処理し、高精製度のU製品を製造して再利用または貯蔵することと、高精製度のMOX製品の製造が要求される。

本技術開発では、UおよびMOXを高精製度で回収できる技術を開発し、現在の再処理技術を向上させることを目的として、Uの精製にはフッ化物揮発法を、MOXの精製には溶媒抽出法(PUREX法)を用いる相補的な優れたハイブリッド再処理法、FLUOREX法を考案した。

この新しいハイブリッド再処理法、FLUOREX法により、(1)設備の小型化、(2)低レベル廃棄物発生量の低減、(3)転換施設の省略、(4)Puに関する固有の安全性、(5)固有の核拡散抵抗性といった、大きな経済的効果の発現、および安全性の向上を図った。

新たに提案したFLUOREX法に関して予備的概念設計を実施し、従来のPUREX法との比較を行い、本法が経済性の観点から優れていること明らかにした。また技術的成立性を見極める上での開発課題である、Uの選択フッ化条件の把握、フッ化物残渣の酸化物転換、溶解特性の把握のため、主として模擬物質を用いた試験を実施し、反応のモデル化、U/FP間の相互作用を明らかにするとともに今後の試験計画立案を行った。

Technology Development for Hybrid Reprocessing Process of Fluoride Volatility and Solvent Extraction

T. Fukasawa F. Kawamura M. Takahashi M. Aoi A. Sasahira Y. Kani

Hitachi Ltd.

S. Matsumoto

Saitama University

T. Matsui

Nagoya University

Abstract

Future nuclear reactor and fuel cycle system will be categorized in three stages. First stage is the era of electricity generation from mainly light water reactor (LWR), second stage is coexistence of LWR and fast breeder reactor (FBR), and third stage is FBR era. The role of reprocessing, which supports the long-term stable electricity supply by nuclear in the first and second stages, is to treat LWR spent fuel, to get pure uranium product for recycle or easy storage, and to produce pure mixed oxide (MOX) fuel.

This study aimed at improving present reprocessing method by the development of recovery technology for pure uranium and MOX, and proposed hybrid reprocessing method named FLUOREX which consists of fluoride volatility for uranium purification and solvent extraction (PUREX) for MOX purification.

The FLUOREX reprocessing method pursued (1) compact facility, (2) reduction of low level wastes, (3) omission of conversion plant, (4) proper safety, and (5) non-proliferation for the drastic advancement of economy and safety.

Preliminary conceptual design study for newly proposed FLUOREX method revealed its economical advantage compared with ordinary PUREX method. In order to solve the most important subjects for FLUOREX, that is selective fluorination of uranium, oxides conversion of fluorination residues and dissolution of converted oxides, experiments using mainly simulated materials were carried out and clarified the reaction mechanism and interaction between uranium and fission products. Next experiments plan was also constructed.

1. はじめに

原子炉および核燃料サイクルの将来の形態は時期により三種類あると考えられる。第一は軽水炉による発電を主とする時期であり、第二は軽水炉とFBRが併用される時期、第三はFBRの自立サイクルが確立される時期である。Table 1 に、これら三種類の時期における軽水炉先進再処理の位置付けと要求機能を示す。

この三種類の時期のうち、第一期の前半における再処理の任務は、主として、軽水炉燃料サイクルである。すなわち、軽水炉燃料に含まれている有効資源のうち、Puはプルサーマルでの燃焼を前提としたMOXとして、Uは濃縮による再使用または貯蔵が可能な形態で、ともに高精製度で回収することである。一方、第一期後半から第二期前半にかけては、FBR用期装荷燃料製造のための任務が再処理に含まれてくる。この時期においては、FBRのためのMOXは、高精製度を要求されなくなる可能性がある。一方、軽水炉燃料とFBR燃料の富化度の違いから、FBRで必要とする以上のUが余剰Uとして再処理施設で発生する。このUは、濃縮による再使用または貯蔵を行うことから、依然として高精製度で回収することが要請される。第二期後半から第三期における再処理の任務は、この時期の主たる原子炉であるFBRの燃料を再処理することであり、FBRのためのMOXを製造する。この時期の再処理においては、UおよびMOXの精製度は強くは要求されず、工程的に簡素化された再処理法が最適と考えられる。

現在から第二期前半にかけての再処理の任務では処理対象燃料は軽水炉燃料であり、製品であるUは再利用、または貯蔵のため高精製度の製品であることが要求される。また、MOXにおいてもプルサーマル用(ペレット燃料製造)では高精製度であることが要求される。FBR用MOXの場合は、炉側から見た場合にはその精製度が低くても許容される。しかし、第二期前半くらいまでの再処理施設は、FBRサイト内に設置されるコロケーション型再処理施設ではなく、集中立地型になり、燃料製造も一括になる可能性が高い。燃料製造時のハンドリングおよび輸送を考慮すれば、依然としてMOXが高精製度であることの利点は高い。

Table 1 軽水炉先進再処理の位置付けと要求機能

時期 項目	軽水炉時代		移行期		FBR時代	
	LWR	LWR	LWR	FBR	FBR	FBR
使用済燃料の特徴	U > 約95% U濃縮度：約1%		同左		ドライバ：U 約70% Pu 約30% ブランケット：U > 約95%	
回収U、MOXの用途	・回収U：再濃縮 又は保管 ・MOX：ペレット燃料		・回収U：同左 ・MOX：ペレット燃料/ 振動充填燃料		・回収U：ペレット燃料/ 振動充填燃料 ・MOX：同左	
再処理要求DF	・回収U：高除染 ・MOX：高除染 (DF > ~10 ⁷)		・回収U：同左 ・MOX：低除染 (DF > ~10)		・回収U：高除染/ 低除染* ・MOX：同左	
再処理施設規模	集中処理：中～大		同左		分散処理：コロケーション (max.約50t/y程度)	

*回収Uが高除染の場合、ブランケット燃料(FBR炉心装荷量の約50%以上)製造が簡素化可能

U及びMOX、またはPuを高精製度で回収する再処理技術として、溶媒抽出を用いたPUREX法が我国でも実用化され、現在六ヶ所村に建設中の再処理施設でも採用されている。PUREX法は核燃料物質を高精製度で回収するには最も実績がある優れた方法であり、開発が急がれる第一期から第二期前半の、いわゆる次世代再処理向けでは、この方法をベースに技術開発を行うことが望ましいと考える。しかしながらPUREX法に対して、施設の小型化、廃棄物量の低減等の改善を行っていく必要もある。

一方、1980年代まで研究が続けられた再処理法に、フッ化物揮発法がある。この方法はUの精製がコンパクトになる点で優れているが、Puの精製が難しいという課題があった。そこで、Uの精製にはフッ化物揮発法を、Puの精製にはPUREX法を用いることで、相補的な優れたハイブリッド再処理法、FLUOREX法を考案した。

本開発では、この新しい方法(ハイブリッド再処理法、FLUOREX法)により、

- (1) 設備の小型化
- (2) 低レベル廃棄物発生量の低減
- (3) 転換施設の省略
- (4) Puに関する固有の安全性
- (5) 固有の核不拡散性

といった、大きな経済的効果の発現、および安全性の向上を図ることを目的とした。

2. 技術開発の内容

2.1 ハイブリッド再処理システム、FLUOREX法の具体的検討

本開発で実用化を目指す新しいハイブリッド再処理法の構成をFig. 1 に示す。

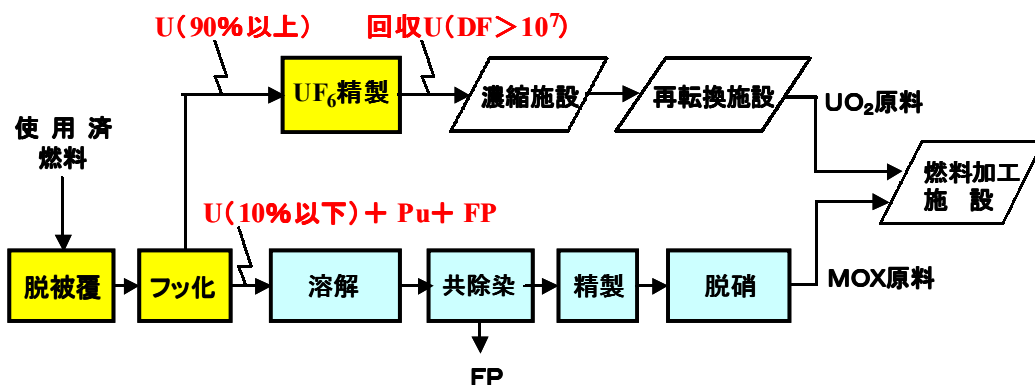
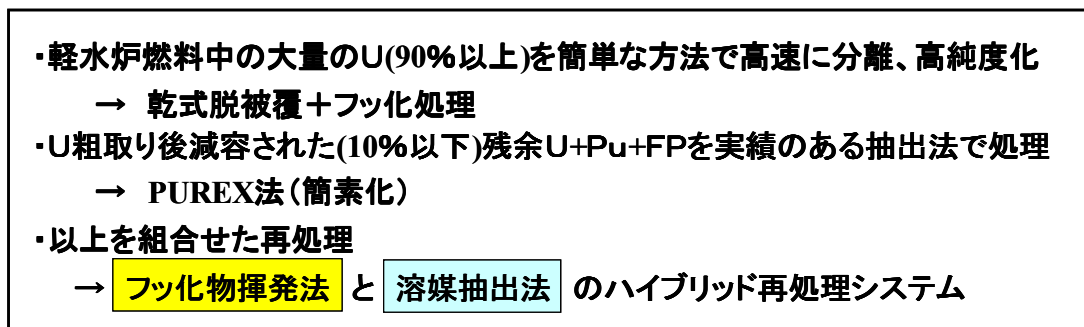


Fig. 1 FLUOREX法の概要と軽水炉燃料サイクルフロー

再処理の対象とする軽水炉使用済燃料中には、Uが約96%、Puが約1%、核分裂生成物(FP)とマイナーアクチニド(MA)が約3%含まれている。FLUOREX法は、軽水炉使用済燃料中に大量に存在するUのうち、約90%以上をコンパクトなシステムであるフッ化物揮発法によって高精製度かつ高速に処理し、残る10%以下のUとPu、MA、FPのフッ化物は酸溶解後、実績のある溶媒抽出法（PUREX法）によって処理するハイブリッド再処理システムである。

工程の概略は以下のとおりである。脱被覆工程で軽水炉使用済燃料を粉末状にする。ついで、フッ化工程でフッ素ガスにより、使用済燃料中に含まれていたUの90%以上を揮発性のフッ化物に転換する。揮発したUフッ化物はNaFなどの吸着剤等により、精製度（＝精製前の不純物の放射能/精製後の不純物の放射能）が $10^7 \sim 10^9$ まで精製される¹⁾。この製品Uは濃縮に供される場合と同じく、UF₆の形態を取っているため、転換施設を介することなく、そのままU濃縮、U再転換施設に供給して、燃料原料として再利用することが可能である。また、必要に応じてより安定な形態である酸化物に転換して一時貯蔵に供することも可能である。

一方、Uを揮発させた後の残りの使用済燃料は10%以下のUと、Pu、マイナーアクチニド(MA)、核分裂生成物(FP)のフッ化物残渣からなる。この残渣から、フッ素を除いた後、溶解工程で硝酸溶液に溶解する。この溶液は、PUREX法と同様の工程で処理される。すなわち、TBP/ドデカンを用いた溶媒抽出法により、硝酸溶液からUとPuを有機溶媒に抽出し、MAとFPを除去する。ついで、希薄硝酸をUとPuを含む有機溶媒に接触させ、UとPuを再び硝酸溶液に逆抽出する。必要な精製度が得られるまでこの操作が行ったのち、UとPuを含む硝酸溶液を脱硝し、MOX原料となるUとPuの混合酸化物を得るものである。

2.2 現行PUREXシステムとFLUOREXシステムの比較

現行のPUREX法では、精製回収されるUの形態は酸化物であり、これを再濃縮のために、U濃縮に供するにはU酸化物をUF₆に転換する施設が必要となる。一般にこの転換工程はフッ化物揮発法を用いて行われている。FLUOREX法では、Uの再処理法自体にフッ化物揮発法を用いているため、再処理後のUの形態が濃縮に供される場合と同じく、UF₆の形態を取っており、転換施設を介することなく、そのまま濃縮、再転換施設に供給して、燃料原料として再利用することが可能である。また、FLUOREX法では、燃料サイクルにおける濃縮、再転換、燃料加工、原子炉、使用済燃料貯蔵について既存のインフラ設備をそのまま活用することが可能であり、新しい再処理施設の導入に伴う燃料サイクルインフラの変更が不要である。

2.3 次世代再処理としての要求条件への適合性

(1) 経済性

ハイブリッド再処理法（FLUOREX法）で期待される経済的効果の第一は、従来から大規模であることが難点であるといわれている溶媒抽出工程を著しく小型化できる点である。軽水炉使用済燃料中に含まれるPuは約1%、FPとMAは約3%であるから、Uの90%

以上を前工程で事前分離すると、溶解、溶媒抽出工程で扱う物質量は15%程度に減少する。すなわち、溶解、溶媒抽出工程は従来の再処理設備の1/6以下の処理量の設備で可能となる。予備的検討結果によれば、これらの効果により、FLUOREX法では現行PUREX法と比較して、建屋容積を約60%程度に低減出来る見通しである。フッ化物揮発法によるU分離の特徴は、分離したUF₆をNaFのような吸着剤などで簡単に精製できることである。その精製度は10⁷～10⁹に達する¹⁾。従って、回収したUを精製して軽水炉用に再利用する場合には、この新しい再処理方法が著しくコンパクトになるという効果がある。

経済的効果の第二は、低レベル廃棄物発生量の低減である。既に述べたように、溶媒抽出系で扱う物質の量が従来の1/6以下に低減されるため、使用される試薬、溶液の量も軽減され、低レベル廃棄物処理系がコンパクトになりかつ低レベル廃棄物発生量が約1桁低減できる。

経済的効果の第三は、回収したUが濃縮施設に供給されるのと同じ、UF₆の化学形態で、かつ精製度が高いことから、U-235を再濃縮するための遠心分離法工程（またはガス拡散法）に直接適用できる。このため、軽水炉燃料の再利用にかかわる一連の処理において、酸化ウランのUF₆への転換と精製を行う転換設備が省略できるため、燃料サイクルコストが低減される。

経済的効果の第四は、廃棄物処分上のいくつかの重要な元素を分離でき、高レベル廃棄物処分時の選択肢を拡げ得る点である。たとえば、Ru/Rh、Tc、I、Npは容易にU精製系で回収でき、高レベル廃棄物固化体とは別に処理できる可能性がある。このことは、地層処分の選択肢を拡げ、より経済的な方法を選定できる可能性を与える。

(2) 安全性

本ハイブリッド再処理法（FLUOREX法）の基になったフッ化物揮発法では、Uのフッ化分離に続き、高濃度フッ素によるPuのフッ化揮発工程が含まれていた。しかし、本再処理法ではUの一部のみを分離すれば良いので、このPuのフッ化回収は行わなくて済む。このため、気体状のPuを扱わなくてよく、フッ化にかかわる部分で、従来法のフッ化物揮発法よりも安全性が高いと考える。また、フッ素ガスの供給を停止することで、フッ化反応を速やかに停止出来るのでシステムの固有安全性は高いと考える。

(3) 資源有効利用性

Uの再濃縮、貯蔵管理の観点からは、本法では、再処理後のUの形態が濃縮に供される場合と同じUF₆の形態を取っており、転換施設を介することなく、そのまま濃縮施設に供給することが可能である。更に、回収Uを濃縮施設に送る前に一時貯蔵した場合、貯蔵に伴ってU-232の娘核種が生成し、回収Uの放射能が増大するが、これらの娘核種は不揮発性であるため、貯蔵UF₆を加熱蒸発する事により容易に除去することが可能である。また、必要に応じてより安定な形態である酸化物に転換して一時貯蔵することも可能である。

回収MOXに関しては、FLUOREX法におけるMOX精製、製造工程は現行PUREX法と同等であり、精製度が10⁷以上を達成可能であるため、これをそのまま既存のペレット燃料製造工程（グローブボックス法）に送ってペレット燃料を製造することができる。このため、回収MOXについても現行PUREX法と同等の有効利用性がある。

(4) 環境負荷低減性

既に述べたように、溶媒抽出系で扱う物質の量が従来の1/6以下に低減されるため、使用される試薬、溶液の量も軽減され、低レベル廃棄物処理系のコンパクト化及び低レベル廃棄物発生量が約1桁低減できる。

(5) 核拡散抵抗性

核拡散抵抗性に関しては、現行PUREX法では、UとPuを分離する工程が溶媒抽出工程に含まれ、高除染のPuが単離されているが、本法ではUの大部分を事前分離して、MOXに必要なPu富化度を確保するため、溶媒抽出でUとPuを分離する必要がなく、工程内に単体のPuは存在せずUと共存するため、比較的高い核拡散抵抗性が確保される。

(6) 技術的成立性

Table 2 に、FLUOREX法の技術的成立性に関して、技術の成熟度の観点を中心にまとめた。

Table 2 技術的成立性（キー技術の抽出と国内外の従来開発状況）

キー技術	従 来 の 開 発 状 況
脱被覆	ボロキシデーション、AIROX、OREOX、乾式熱処理
Uフッ化	フッ化物揮発法、回収Uのフッ化
U精製	フッ化物揮発法、回収Uフッ化後の精製
フッ素回収	従来研究例はわずか
U/Pu精製	PUREX法、先進的PUREX法
F ₂ 製造	フッ化物揮発法、転換時フッ素製造、一般フッ素工業
廃棄物処理	PUREX法、フッ化物揮発法

脱被覆工程は、燃料を粉末化する乾式脱被覆法²⁻⁹⁾であれば十分に適用可能であり、乾式脱被覆法は既に各国で開発が行われている。

Uフッ化工程については、乾式再処理法としてのフッ化物揮発法や転換施設において開発実績がある。フッ化方式には流動床方式¹⁰⁻¹⁵⁾とフレーム炉方式¹⁶⁻¹⁸⁾の二方式が開発されている。本法において用いる、Uを選択的にフッ化してPu、FP、MAと分離する技術は、流動床方式では開発実績があるが、フレーム炉を用いた場合に関しては、原理的には確立されているものの、フッ化条件等まだ十分に把握されていない。フレーム炉は、近年開発された方法であり、流動床と比べて機器がコンパクトでフッ化処理速度が著しく速いという利点を持ち、転換施設で使用されるようになってきている。

U精製に関しては、フッ化物揮発法や転換施設において開発実績があり、既に工業的に確立された技術である。

フッ素回収工程はフッ化残渣を溶解に適した酸化物性状に転換すると同時に、後続の湿式処理系へのフッ素の移行を極小にするためにフッ素を回収するもので、気体状UF₆を水蒸気と反応させてU酸化物顆粒を生成する方法は高温加水分解法としてフッ化物揮発法とともに開発されたが、フッ化物残渣に含まれる固体状のUフッ化物(UF₄)、Puフッ化物(PuF₄)、FPフッ化物を酸化物に転換する技術は、UF₄についての実績はあるが¹⁹⁾、

Pu等についてはロシア等での少数の実績があるにとどまる。

U/Pu精製工程に関しては、現行PUREXと同様の工程でありで十分に実績がある。

F₂製造工程は、フッ化物揮発法や転換施設で実績があり、一般フッ素工業で確立された技術である²⁰⁾。

廃棄物処理工程は、乾式部分から生じる廃棄物に関してはフッ化物揮発法で開発実績があり、湿式部分から生じる廃棄物については現行PUREX法で十分に実績がある。

以上のことから、本法の技術的成立性確認のためのキー技術としては、フレーム炉を用いたUの選択フッ化分離、フッ化残渣の酸化物への転換、および転換した酸化物の溶解性と考える。

(7) フレキシビリティ

燃料製造との適合性に関しては、本法で軽水炉燃料を対象としてPu (MOX) を高除染で回収する場合はグローブボックスによる既存のペレット燃料製造が可能である。本法は軽水炉からFBRへの移行期の燃料処理も対象としており、軽水炉からFBRへの移行期において、高速炉燃料用の低除染MOX燃料原料を製造する目的においては、湿式工程であるU/Pu精製系の分離・精製工程を簡素化することにより低除染MOX燃料原料を生成することもできる。FBR燃料用の低除染MOX燃料を製造する場合は、セル内遠隔操作による燃料製造システムおよび振動充填燃料製造法のどちらの燃料製造にも適用可能である。

このように、本法は、再処理自体と燃料サイクルにおける特性や経済性、燃料製造との適合性の何れにおいても、フレキシビリティに富み、優れた特性が確保されている。

Table 3 に次世代再処理に対する要求条件への適合性を纏めた。

Table 3 次世代再処理技術への適合性評価

要求条件	適合性
経済性	<ul style="list-style-type: none"> ・ サイクル全体の簡素化： 回収Uの再転換工程が不要で、U濃縮工程に直接、高純度UF₆を供給できる。回収U中のU娘核種の除去も容易。 ・ 再処理プラントの簡素化： 100t/yプラントの予備評価では、現行PUREX法に比べて、建屋規模は約60%。
安全性	<ul style="list-style-type: none"> ・ フッ化工程部分：100t/yの予備評価では、気体で存在するUは約2kgであり、その他、Pu及び不揮発性FPは固体で存在する。事故時の対応は容易な見込み。 ・ 湿式部分：現行のPUREX法と同等で、設備規模ははるかに小さい。
資源有効 利用性 (高DF達成)	<ul style="list-style-type: none"> ・ 回収U：化学吸着、フィルタ及び蒸留操作(転換、濃縮で実績あり)によりDF > 10⁷を達成可能。 ・ MOX：現行PUREX法と同等であり、DF > 10⁷を達成可能。
環境負荷 低減性	<ul style="list-style-type: none"> ・ 現行PUREX法に比べて、低レベル廃棄物は約1/10にできる見込み。Uフッ化に用いるフッ素は、再生して再利用するため廃棄物とならず、Uのフッ化に伴う廃棄物は極めて少ない。
核拡散 抵抗性	<ul style="list-style-type: none"> ・ フッ化工程ではUF₆しか回収しない。Puは湿式にて常にUと共に回収するため、核拡散抵抗性は現行PUREX法より優れる。
技術の 成熟度	<ul style="list-style-type: none"> ・ フッ化工程及び湿式部分は基本的に実証済み。フッ素回収(酸化転換)工程が主要な開発課題であるが、2010年までに実用化の見通しは得られる。 ・ 基本プロセスはそのまま、FBR再処理へ発展可能。FBR燃料製造向けに低DFの回収U及びMOXを製造する場合には、フッ化工程のみの発展で、更に経済的な再処理システム構築が可能(フレキシビリティに富んでいる)。

2.4 技術的成立性確認のためのコールド試験

(1) FLUOREX法のキー技術

FLUOREX法は、フッ化物揮発法と溶媒抽出法（PUREX法）の各々の得意とする部分を組み合わせた方法である。溶媒抽出法は再処理法として実績のある方法であり、フッ化物揮発法のうち、Uのフッ化揮発は、転換処理で実績がある。しかし、両者を連携させる部分（インターフェイス）は、新たな工程であり開発が必要である。すなわち、Uを選択フッ化する技術とUを分離した後フッ化残渣を溶媒抽出のために硝酸溶解する技術は原理的には可能であることがわかってはいるが、工業技術としては今後開発が必要である。この連携部分には以下に示す、三つの開発課題がある。Fig. 2 に開発課題を示す。

第一の課題はUの選択フッ化条件の把握である。この課題にはフッ化方法の選定、最適フッ化装置の開発が含まれる。

第二の課題と第三の課題はフッ化残渣の溶解工程にある。使用済燃料のフッ化処理後にPu、少量のU、FP、MAを含むフッ化物残渣が残る。FLUOREX法ではこの残渣を溶解し、溶媒抽出を行うが、PuおよびUのフッ化物は水溶液にほとんど溶解しない。また、フッ素が後続の溶媒抽出系に混入すると、フッ素の影響を考慮した溶媒抽出条件の再検討が必要となるので好ましくない。従って、フッ化残渣の酸化物への転換を行い、酸化物を硝酸に溶解させて溶媒抽出系に送る。この工程において、下記の第二、第三の課題が生じる。

第二の課題は酸化物転換工程である。この工程として現在、高温加水分解による方法とフッ化物溶融塩による方法が候補として考えられており、より有効な方法を選択する。

第三の課題は、溶解工程であり。上記の方法によって得られた酸化物が溶解するか否かの確認が必要である。

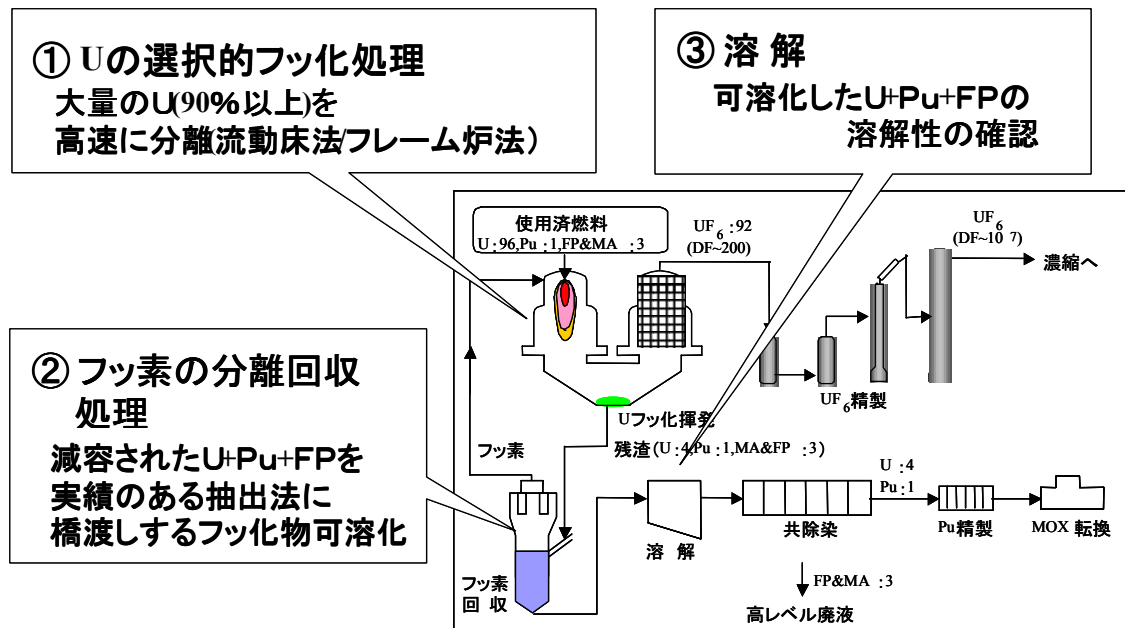


Fig. 2 FLUOREX法のキー技術

(2) U選択フッ化条件の把握

フッ化に使われる装置には二種類ある。第一は流動床であり、第二はフレーム炉である。流動床は使用済燃料の粉末を反応塔内に装荷し、フッ素を供給してゆっくりとフッ化させる。1960年代からフッ化物揮発法の開発に使用され、低温、低フッ素濃度でUが、高温、高フッ素濃度でPuが揮発する等の、フッ化条件の把握が行われている。しかし、実用規模で使用済燃料に適用された例はない。フレーム炉は近年開発された方法であり、使用済燃料の粉末とフッ素ガスを反応器内に噴出し、燃焼させる。反応速度が速く、コンパクトである。近年、Uの転換施設で使用されている方法であるが、使用済燃料を処理した場合の、Uの選択フッ化条件は十分には把握されていない。

フッ化工程の機器として、フレーム炉が適するか、流動床が適するかの判断には、フレーム炉の性能見極めが必要である。このためには、微粉炭燃焼等で用いられているフレーム炉設計手法のUフッ化工程への適用拡張、フレーム炉における反応の把握、Puまたは模擬物質を用いたUの選択フッ化条件の確認、およびこれらのデータに基づく最適装置の設計が必要である。また、流動床の場合は、多くの基礎試験結果があるが、流動床における工学的なウランの揮発速度に関し、反応速度等の基礎データと工学的反応速度の関係を把握する必要がある。

本年度は流動床におけるUの選択フッ化処理に関し、ウランの反応パスを考慮した反応速度モデルにより反応速度の基礎データから工学的反応速度を評価する手法を開発し、工学的条件における過去の実験結果と照合して検証した。

また、フレーム炉における反応の把握のため、ロシアを中心としたフレーム炉研究の調査等により従来の微粉炭用フレーム炉との設計手法の違いを把握した。

(a) 流動床におけるUの選択フッ化

流動床におけるUの選択フッ化処理につき、化学工学的生成速度を求めるためのシミュレーションを行った。シミュレーションを行うにあたり、Uの揮発反応にかかわる反応速度係数を、反応が二段階で進むと考慮して評価し、取得した。この反応速度係数を用いて求めた流動床での化学工学的生成速度は、過去に行われた日本原研、米ANLでの流動床試験結果²¹⁻²³)とよく一致した。このシミュレーションによりUの選択揮発性を求めた結果、軽水炉使用済燃料の場合、U揮発時にPuの約5%がUに同伴するが、 UO_2F_2 、LiF等を用いたPuトラップにより分離回収可能な程度であることが明らかとなった。

(b) 流動床における代表的揮発性FPに関する揮発速度の測定

流動床におけるUの選択フッ化処理においては、揮発性FPフッ化物とUフッ化物の置換反応により、揮発性FPの揮発速度が抑制される可能性が予測されていた²⁴)。今回、揮発性FPの代表としてRuを用いRu単独系とU、Ru共存系でのRu揮発速度を測定した結果、置換反応が存在することを確認した。この結果、保守的には、揮発性FPであるRu、Tc、Sb、Nb、TeはUによる揮発抑制によりフッ化残渣に残留するとして、残渣処理工程を設計するべきであることが判明した。

(c) フレーム炉におけるUの選択的フッ化処理

Uの選択揮発を行うには F_2 供給量を減らしてPuを不揮発性の PuF_4 に転換する方法と、

反応温度を低温化し、Uの反応速度に比べてPuの反応速度が小さくなる条件でフッ化する二つの方法がある。後者は、低温で運転できるフレーム炉が設計可能かどうかというフレーム炉設計手法把握の一部に位置付けられる。前者では、熱力学的にUの選択揮発性の計算は可能であり、Pu同伴率は流動床と同程度になることが明らかとなった。

(d) 流動床とフレーム炉の両技術比較

流動床は機器設計、製造について確立している。Uの選択揮発に関しては、F₂によるフッ化速度がUの方が速いことを利用して比較的低温でのフッ化でUを選択的に揮発できる。一方、フレーム炉はUの転換に用いられており、また、旧ソ連ではフッ化物揮発法パイロットプラントFREGAT-IIで試験が行われている²⁵⁾。しかしながら、使用済燃料を対象とした場合、国内では未だ設計手法が明らかになっていないので、今後明らかにしてゆく必要がある。

(e) フレーム炉の試験計画

フッ化反应用フレーム炉では固体燃焼反応のみしか生じないため、設計手法はガス気化燃焼を含む微粉炭用に比べてよりシンプルであることが予想される。固体燃焼現象を含む熱流動解析の精度が十分高ければ設計手法として使用できると考えられる。固体燃焼現象を含む熱流動解析を行うための、固体反应用伝熱-反応解析コードの評価精度確認を目的として、固体燃焼実験を計画した。

(3) フッ化物の酸化物への転換

(a) 酸化転換の概要

FLUOREX法では使用済燃料をフッ化した後にPu、少量のU、FP、MAを含むフッ化物残渣が残る。この残渣を溶解し、溶媒抽出を行うが、PuおよびUのフッ化物は水溶液にほとんど溶解しない。また、フッ素が後続の溶媒抽出系に混入すると、フッ素の影響を考慮した溶媒抽出条件の再検討が必要となり好ましくない。このインターフェイスの問題を解決するには、フッ化物残渣に含まれるUとPuのフッ化物を酸化物に転換し、その酸化物を硝酸に溶解させて溶媒抽出系に送る必要がある。

フッ化物残渣に含まれる元素は大別すると以下の四種類である。すなわち、第一は主成分であるUとPu、第二はAmとCm、第三は希土類、第四はCsのようなアルカリ金属とSrのようなアルカリ土類金属である。これらの元素の酸化物へ転換性と溶解性をTable 4に示す。

Table 4 フッ化残渣構成元素の挙動

対象元素	酸化物への転換	中性の水への溶解	硝酸への溶解
U、Pu	転換される	溶解しない	溶解する
Am、Cm	転換されない	溶解しない	溶解しない
希土類	転換されない	溶解しない	溶解しない
Cs、Sr	転換されない	溶解する	溶解する

UとPuは容易に酸化物に転換され、その酸化物は中性の水には溶解しないが硝酸で溶解することができる。第二のAm、Cmと第三の希土類は酸化物に転換されないが、中性の水にも硝酸にも溶解しない。このため、U、Pu酸化物の硝酸溶解時にも溶解せず、フッ素が後続の溶媒抽出系に混入することは避け得る。第四のCsやSrは酸化物に転換されないが、中性の水にも硝酸にも溶解する。この第四の元素がU、Pu酸化物を硝酸で溶解する際に存在すると、フッ素をフッ素イオンとして放出し、溶媒抽出工程に影響を与える可能性がある。このため、フッ化物残渣を水でリンスするか、酸化転換したU、Puを硝酸に溶解する前に水でリンスすることで、U、PuからCs、Sr等を除去でき、U、Puの酸化物の溶解の妨害と溶媒抽出系への影響を排除できると考える。

Fig. 3 にフッ素の分離回収工程とその周辺のフローを示す。酸化転換の方法は二種類である。

第一は高温加水分解による方法である。この方法は図中央に示してあり、フッ化物残渣をロータリーキルンなどで攪拌しつつ、水蒸気でUとPuの酸化物を得る。

第二の方法はフッ化物溶融塩法である。この方法は、溶融塩炉などで開発が進められている、LiF・BeF₂溶融塩等にフッ化物残渣を溶解し、Al₂O₃やLi₂OによりPuやUの酸化物を得る方法である。この方法は、高温加水分解法より装置が大型化する可能性があるが、酸化物に転換されないCs、Sr、希土類が溶融塩に取りこまれ、PuO₂とUO₂がある程度精製されるため、後続の溶媒抽出系がより小型になる可能性がある。

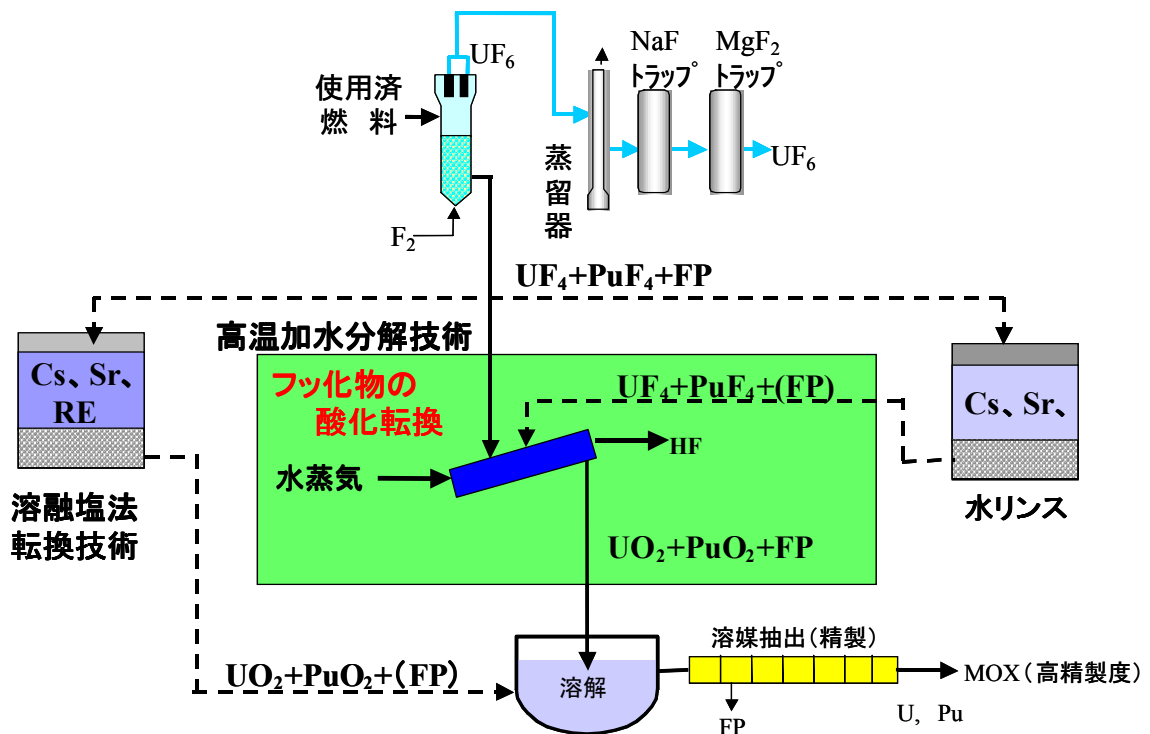


Fig. 3 酸化転換（フッ素の分離回収処理）の概要

(b) フッ化物の酸化転換試験（高温加水分解法）計画

次年度以降、熱天秤による反応の測定を行う。酸化転換時の課題である、固体-固体反応の阻害因子有無の確認を行う。このため熱力学的な反応の進行性がPu、Uに近く、かつ、フッ化物から酸化物に変化する際の体積膨張率がU、Puに近いZrとAlを用いる。ZrとAlの酸化転換反応において酸化皮膜形成による反応妨害が無ければ、機構的にPuの転換反応も妨害なく進行することが予想される。

(4) 転換酸化物の溶解性把握

(a) 転換された酸化物の溶解性

UO₂は硝酸によく溶解する。しかし、PuO₂は単独で焼結された高密度の粒子は硝酸に溶解しにくい。上記の酸化物転換によって得られたPuO₂は、比較的低温で酸化されたものであり、焼結された高密度の粒子ではないので、溶解性は高いと予想されるが、これらの粒子の溶解性については、確認しておく必要がある。このPuO₂の溶解性については、今後、ロシア等で実施される予定があるPu試験の結果も参考にする。

(b) 溶解性試験計画

溶解時の残留フッ素を考慮するため、種々条件で酸化転換を行い、その試料を溶解して溶存フッ素濃度を測定する。主目的は、FPであるCs、Sr、希土類元素の溶解時の溶存フッ素濃度測定である。Puの代替物質としてCe、Al、Zrを用いて、酸化転換環境を模擬する。また、比較のためFPであるCs、Sr、希土類元素のみの場合の試験も行う。測定したフッ素濃度から、溶媒抽出におよぼす影響を評価する。

3. まとめ

本開発では、新たに提案したハイブリッド再処理法、FLUOREX法に関して予備的概念設計を実施し、従来のPUREX法と比較するとともに、開発課題である、Uの選択フッ化条件の把握、フッ化物残渣の酸化物転換、溶解特性の把握のため、主として模擬物質を用いた試験ならびに試験計画立案を実施した。

(1) ハイブリッド再処理システム（FLUOREX法）の具体的検討

・PUREX法との比較を行い、本法が経済性の観点から優れていること明らかにした。

(2) Uの選択フッ化条件の把握

・小型流動床を用いたUフッ化試験により反応のモデル化を行い、工学的反応速度を設定。
・代表的な揮発性核分裂生成物であるRuについて、揮発速度測定を行い、反応機構およびU共存時の相互作用の検討実施。

(3) フッ化物の酸化物への転換

・高温加水分解法の試験装置設計、試験計画立案、装置製作中。
・溶融塩転換技術に関する熱力学的成立性評価実施。

(4) 転換酸化物の溶解性把握

・使用済燃料中の各種元素の溶解特性を評価。
・溶解性がPu酸化物に類似するCe酸化物を用いた試験装置設計、試験計画立案。

4. 今後の予定

- (1) ハイブリッド再処理法、FLUOREX法のシステム具体的検討として、概念設計により下記事項を実施する。
 - ・ 本再処理方式選定の妥当性確認（他方法との詳細比較検討）
 - ・ 本再処理方式の成立性の詳細評価
 - ・ 種々の燃料サイクルへの適用性の評価
 - ・ 本再処理プロセスの設計研究
 - ・ 本再処理プロセスの経済性評価
- (2) 本再処理システムの技術的成立性を確認することを目的として、連携(インターフェイス)部分にかかわる開発要素を解決するためのコールド試験を実施する。
- (3) 以上の検討、試験結果を体系的に整理し、今後実施すべき課題を抽出する。また、抽出された課題の解決策について検討し、更なる開発計画を立案する。

（参考文献）

- (1) 乾式再処理研究専門委員会「乾式再処理の現状と問題点」、日本原子力学会誌, 9, No.9, pp530 ~ 535 (1967)
- (2) J. G. Asquith and L. F. Grantham, Nucl. Tech., 41, p137 (1978)
- (3) L. F. Grantham, ACS Smp. Ser. 117, p220 (1980)
- (4) H. Feinroth, et al., Proc. Global'93, 2, p705 (1993)
- (5) K. K. S. Pillay, Proc. Global'93, 2, p715 (1993)
- (6) T. R. Thomas, Proc. Global'93, 2, p722 (1993)
- (7) 清瀬量平訳、原子力化学工学 第 分冊、「燃料再処理と放射性廃棄物管理の化学工学」、p32、日刊工業新聞社 (1983)
- (8) Proc. Global'93, vol.1, p705 (1993)
- (9) Proc. Global'93, vol.1, p715 (1993)
- (10) R. C. Vogel, et al., ANL-6900 (1964)
- (11) N. M. Levitz, et al., ANL-7468 (1968)
- (12) N. M. Levitz, et al., ANL-7583 (1969)
- (13) A. A. Jonke, et al., ANL-7675 (1969)
- (14) 辻野毅、他, JAERI-M 6392 (1976)
- (15) 辻野毅、他, JAERI-M 6393 (1976)
- (16) S. H. Smiley and D. C. Brater, Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Use of Atomic Energy, P/525(1958)
- (17) C. A. Powell, Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Use of Atomic Energy, P/1840 (1958)
- (18) V. Ignativ, et al., Proc. of 2nd Int. Conf. On Accelerator Driven Transmutation Technologies and Applications, Kalmar, Sweden, June 3-7, 193-202 (1996)
- (19) M. Iwasaki, N. Ishikawa, J. Nucl. Sci. Tech., 20, 400 (1983)
- (20) 日本化学会編、「化学便覧」応用化学編 プロセス編、丸善 (1986)
- (21) T. Yahata, M. Iwasaki, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, pp.1863-1867 (1964)
- (22) M. Iwasaki, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, pp.1853-1861 (1964)
- (23) R. C. Vogel, et. al. ANL-7675 (1970)
- (24) 辻野 毅、他 : JAERI-M 6592 (1976)
- (25) Jan Uhlir, "An Experience on Dry Nuclear Fuel Reprocessing in the Czech Republic", Proc. 5th OECD/NEA Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Mol, Belgium (1998)