

フッ化技術を用いた自在性を有する再処理法に関する研究開発

(受託者) 日立GEニュークリア・エナジー株式会社

(研究代表者) 河村文雄 日立事業所

(再委託先) 株式会社日立製作所、三菱マテリアル株式会社、

独立行政法人日本原子力研究開発機構

(研究開発期間) 平成20年度～22年度

1. 研究開発の背景とねらい

本事業では、軽水炉サイクルから高速炉サイクルへの移行期を主な対象とし、移行期に発生する各種の使用済燃料(軽水炉、プルサーマル、高速炉)を共通に処理出来る自在性に富んだ再処理法としてフッ化物揮発法と溶媒抽出法から構成される再処理法(以下、FLUOREX 法、図1)を開発中である。FLUOREX 法は脱被覆後の使用済燃料にフッ素を作用させ、Uの大部分を揮発性のフッ化物に転換し、高精製度の回収UF₆とし、再濃縮や貯蔵への対応を容易にすると共に、Puは残余のUと共に固体フッ化物として回収し、酸化物に転換後、溶媒抽出法で精製し、高精製度のMOXを得る再処理法である。

本事業では、これまでのUフッ化特性の把握等の各種開発成果[1]を踏まえ、①FLUOREX 法の主要ポイントの一つである高精製度UF₆の回収を行うためのUF₆精製法の確立、②酸化物転換系の最小工学規模試験による技術確立、③実用上重要な乾式法(フッ化物揮発法)と湿式法のインターフェイスでの課題である微量フッ素持込の影響評価、を行いFLUOREX 法の技術確立をめざすことを目的として平成20年度から平成22年度までの3ヶ年計画で実施した(図2)。

平成20年度は、装置の整備

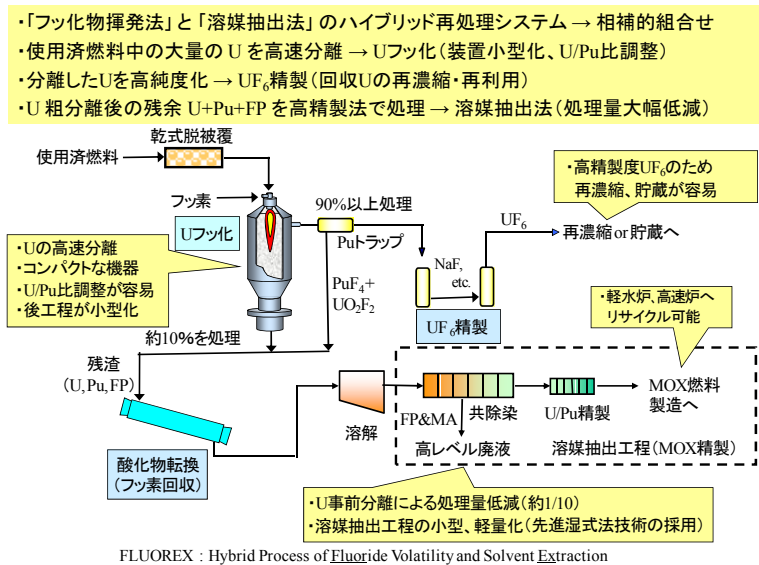


図1 FLUOREX 法のコンセプトフロー

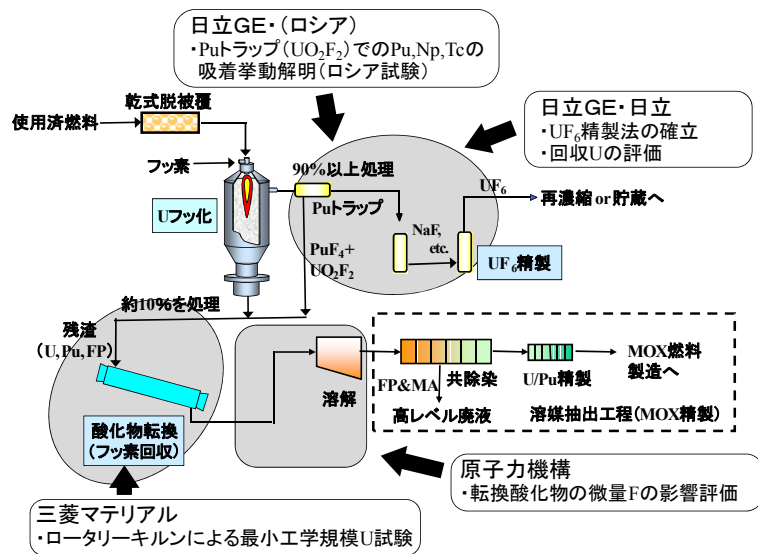


図2 実施内容と開発分担

等の試験準備、平成 21、22 年度は、U、模擬 FP、模擬 Pu、および Pu を用いた各種試験を実施した。

2. 研究開発成果

(1) UF₆ 精製技術の開発

FLUOREX 法では使用済燃料にフッ素を作用させ、大部分のウランを UF₆ ガスに転換して揮発分離する。分離した UF₆ は微量同伴する PuF₆ を Pu トラップである UO₂F₂ トラップで除去したのち、U 精製系で同伴する揮発性 FP を固体吸着剤を用いた吸着塔で吸着除去し、高精製度まで精製する。UF₆ 精製試験を行うために、前公募研究(平成 16~19 年度文部科学省革新的原子力システム技術開発公募事業)[1]において製作、使用したフレーム炉試験装置(最小工学規模;500gU/hr 規模)を活用し、吸着トラップ等を製作し、取付けた(図 3)。

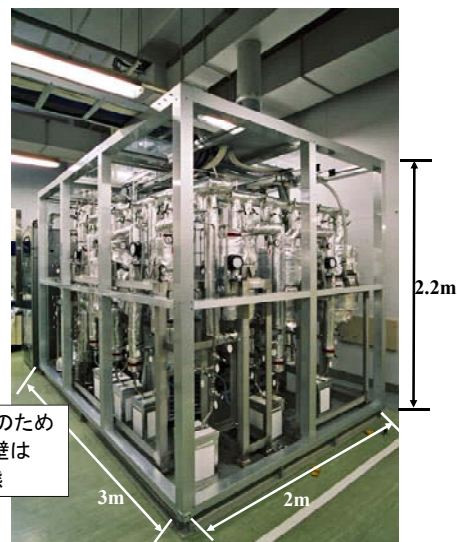


図 3 フレーム炉試験装置全景

試験装置は使用済燃料中で揮発性フッ化物を生成する元素(Nb、Mo、Tc、Ru、Sb、Te、Pu、Np)のうち取扱困難な Pu、Np、Tc 以外の元素を、U および不揮発性 FP フッ化物を生成する元素(Rb、Sr、Zr、Ce、Nd 等で代表)と混合し、フレーム炉でフッした主成分 UF₆ 中に含まれる各種気体状のフッ化物の UF₆ 精製系の各トラップ(乾式吸着剤法による UO₂F₂、NaF、MgF₂、BaF₂ 吸着剤)での吸着性能が評価出来る装置とした(図 4)。

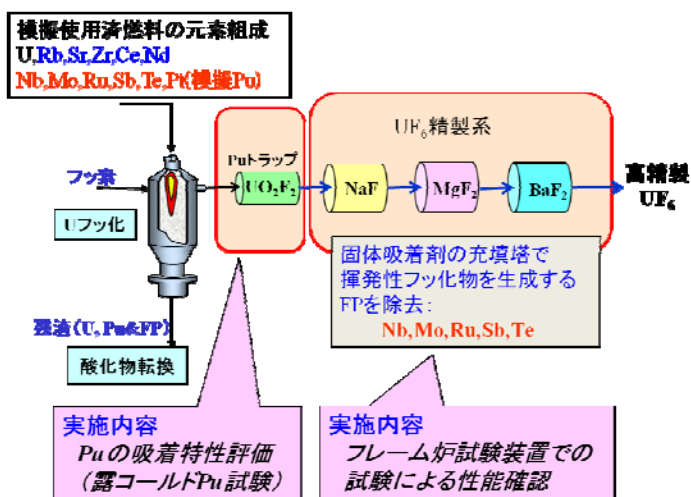


図 4 U 精製法の検討

UF₆ 精製系を構成する各種吸着剤トラップ群での UF₆ 精製試験を実施した結果(図 5)、先行知見(ロシア情報等)を再評価し構築した UF₆ 精製系で想定していた元素が捕集され、回収 UF₆ について所定の精製

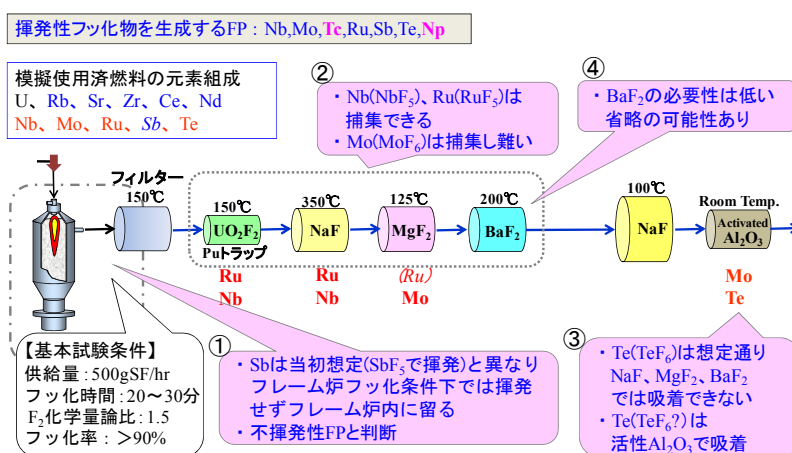


図 5 UF₆ 精製系の全系統吸着試験結果

度が可能との見通しを得た。この際、従来揮発性と考えられていた Sb が不揮発性であるという新たな知見を明らかとした。即ち、Nb, Sb, Te については目標(再濃縮受入れを前提)の精製度が得られた。Mo については目標値を下回ったが、別途実施の公募外基礎試験により目標値達成を確認し

た。Ruについては分析精度等の制約を受け目標値達成を確認できなかったが、吸着剤の最適化等に対応可能と考えている。今回の試験の様に、非放射性の模擬 FP を用いた試験では分析精度の制約を受けUF₆精製度の詳細評価が困難であり、よりの確かな評価には実使用済燃料試験が必要であると考えます。

また、Pu トラップ(UO₂F₂ 吸着剤)への Pu、Np、Tc の吸着特性について各々数 g 程度をフッ化して吸着させる試験をロシアで実施し(図6)、当初の予想通り、PuF₆、NpF₆はUO₂F₂に捕集され、TcF₇は捕集されないことが明らかとなった。

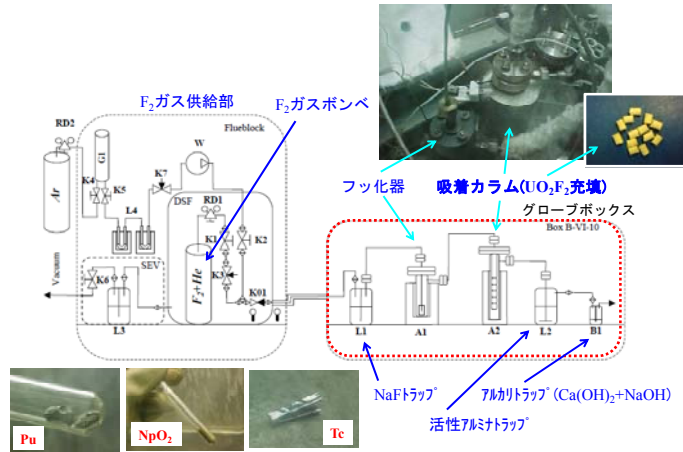


図6 UO₂F₂のPu吸着試験装置

(2) 酸化物転換技術の開発

FLUOREX 法では、フレーム炉の炉底部に残渣として残る不揮発性物質(U、Pu、FP のフッ化物)を酸化物転換工程にて酸化物に転換する。その後、硝酸への溶解工程を経た上で溶媒抽出によって処理する。フレーム炉からの残渣、並びにPu トラップからのUO₂F₂は、高温加水分解法を用いて酸化物に転換する。これまでの開発成果[1]を踏まえて、実機装置として想定されるロータリーキルンの最小工学規模の試験装置として回分式の小型ロータリーキルン試験装置(図7)を製作し、フレーム炉底部で回収されるフッ化残渣中の想定成分組成を模擬した多成分フッ化物混合粉(UF₄, CsF, SrF₂, YF₃, CeF₃, NdF₃, SmF₃)を使用し、酸化物転換挙動把握試験を行った。その結果、残渣中のアルカリ土類および重希土類の一部がフッ化物あるいはオキシフッ化物(SrF₂, NdOF, SmOF)として転換処理後粉に少量残留し、全体の酸化物転換率は約95%となることを明らかとした。試験結果をもとに、実プロセスを想定し、次工程(湿式工程)の硝酸溶解液中でのフッ素濃度は最

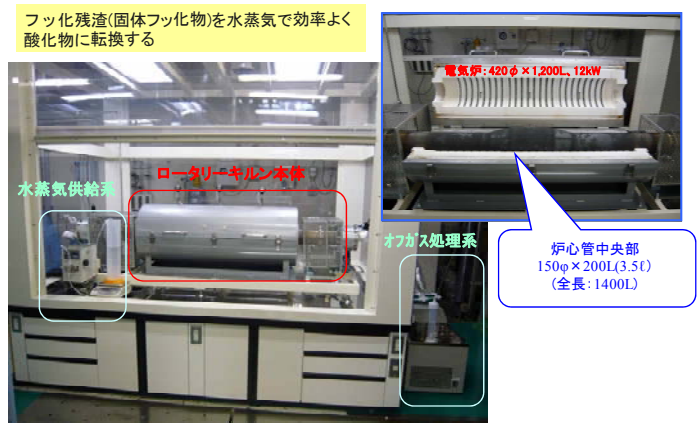


図7 ロータリーキルン試験装置

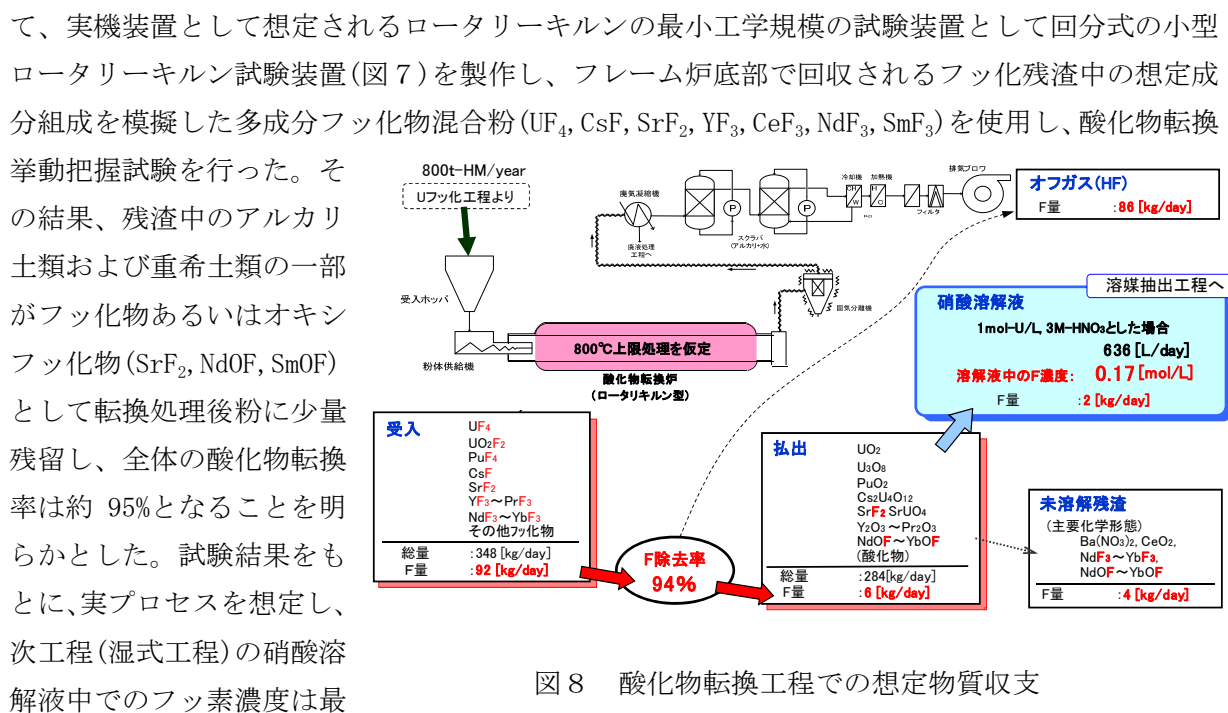


図8 酸化物転換工程での想定物質収支

大で 0.17M と見積もられた(図 8)。実機ロータリーキルンにおいては、加熱処理温度、水蒸気濃度、処理時間をより適正化することで酸化物転換率を更に向上させることが可能と考える。

(3) 酸化物転換後回収物の湿式工程への影響評価

湿式工程側の装置材料の腐食については、前工程の酸化物転換後の残存フッ素成分の持ち込みを考慮し、 HNO_3 -HF 系の溶液条件で各種材料の腐食評価及び防食技術の検討を進めてきた[1]。その結果、材料側からの防食方法としては Ni-高 Cr 合金の適用で、SUS 鋼に比べて大幅に腐食が抑制されることを、また、溶液側からの防食法としてフッ素マスキング技術を提案し、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ をマスキング剤として利用することで、SUS 鋼等に対して大幅な腐食抑制効果を示すことを明らかにした。これらこれまでの成果[1]を踏まえて試験を実施した。実プロセスにおける装置材料の腐食では、持ち込まれるフッ素成分の影響のみならず、燃料溶解液中に含まれるアクチニド元素や FP 元素といった他の成分による影響も併せて評価する必要があり、酸化物転換後の回収物を想定した模擬溶解液中での材料腐食試験(500mL 規模浸漬試験)を実施し、実工程で想定される腐食量の評価とともに、これまでに検討・評価を進めてきた防食

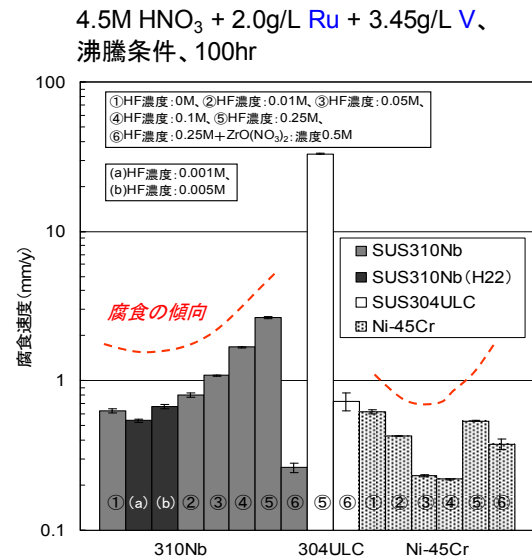


図 9 模擬溶解液中における腐食速度

技術の有効性の確認を行った結果、Ni-45Cr が良好な耐食性を示すこと、マスキング剤の添加により腐食速度も大幅に抑制され、その効果が模擬溶解液中においても有効であることを明らかとした。SUS310Nb 及び Ni-45Cr の腐食速度は、共存するフッ素濃度の上昇に伴いその値が一旦低下した後、増加する傾向を示す(極小値を示す)ことが明らかとなったため(図 9)、腐食機構解明のため電気化学データを取得し、腐食機構(フッ素濃度の上昇に伴い、粒界腐食から全面腐食へと変化する)を明らかとした。これらの成果をもとに、溶解槽を対象として、想定される微量フッ素持込量に応じた耐食設計の対応策を纏め、材種選択により耐食設計が可能との見通しを得た。即ち、溶解液中フッ素濃度としては最大 0.17M 程度と想定されるため、Ni-45Cr 合金を使用することで材料腐食に対しては対処可能と判断された。

3. 今後の展望

本公募(Phase-3)以前に実施した経産省公募など(Phase-1)や前公募(Phase-2)での成果も踏まえ、軽水炉から高速炉サイクルへの移行期を主な対象とし、高速炉サイクルにも展開可能な FLUOREX 法が、移行期に予想される各種使用済燃料を共通に処理できる可能性を有し、将来の第二再処理工場に適用可能な再処理法であると考えられる。これまでの開発(Phase-1~Phase-3)により、その成立性が確認されつつあり、今後は、残る主要課題である、「フレーム炉を用いた使用済燃料試験」、等を実施し、移行期再処理法の有力な候補として技術確立を図っていく。

4. 参考文献

[1]平成 16~19 年度文部科学省革新的原子力システム技術開発公募事業「フッ化技術を用いた高経済性再処理法に関する技術開発」総合報告書、日立 GE ニュークリア・エナジー(株)、H20 年 3 月