

平成 30 年 6 月 27 日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06665

研究課題名(和文) 溶融フッ化物を用いた燃料デブリ混合物処理

研究課題名(英文) Treatment of fuel debris using molten fluorides

研究代表者

松浦 治明 (Matsuura, Haruaki)

東京都市大学・工学部・准教授

研究者番号：70262326

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：福島第一原子力発電所事故により生成した燃料デブリの処理方法の一つとして、選択フッ化および溶融塩電解を組み合わせた乾式処理プロセスを構築すべく、それぞれのプロセス条件の最適化のために必要な基礎試験を実施した。選択フッ化はフッ化水素ガスを流しながら熱重量測定を実施し、還元雰囲気下で生成したデブリのフッ化速度が速いこと、選択溶解ではフッ化物浴とジルコニウム化合物の共存試験を実施し、低温ではフッ化ジルコニウムでも溶解速度の遅いこと、また溶融塩電解では塩化物浴にもフッ化物は溶解しジルコニウムが電解可能となることが示された。以上によりウランを選択的に回収するためのプロセスデザインの指針が得られた。

研究成果の概要(英文)：The basic studies for optimization of process for pyroprocess constructed by selective fluorination and molten salt electrolysis have been carried out for the treatment of fuel debris caused by the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. Novel knowledge by this study is shown as follows: By using hydrogen fluoride gas, fluorination rate of the fuel debris produced in reductive atmosphere is more rapid than that produced in oxidative atmosphere. Even zirconium fluoride cannot be dissolved into molten fluoride at low temperature. Zirconium fluoride can be dissolved into molten chloride for electrolysis. These results can be contributed to the optimum of process design for uranium extraction selectively from fuel debris.

研究分野：溶融塩化学

キーワード：燃料デブリ フッ化 溶融塩電解 ウラン ジルコニウム 熱重量測定 固溶体 不均化

1. 研究開始当初の背景

東京電力福島第一原子力発電所では地震後の津波により炉心の冷却機能を喪失し、炉心が損傷され、燃料と被覆管そして構造材とが渾然一体となった燃料デブリが生成したとされる。廃炉に向けその燃料デブリの取り出し工法に関しては、種々検討がなされてきているが、取り出された後の処理、処分方法の検討については、研究開始当初ほとんどなされていなかった。燃料デブリの化学的性状については、過去の米国での事故等との比較によりある程度は類推することが可能であるが、福島第一原子力発電所は沸騰水型軽水炉である点と、また事故直後に直接海水を冷却に用いたために、これまでの事故例にはない独自の成分が燃料デブリに含まれている可能性がある。このような破損燃料の処理方法として、既存技術の適用だけでは対応できないことが予想された。

2. 研究の目的

本研究ではその破損燃料の処分において将来に亘り再臨界になるリスクを極力低減させるためには、ウラン等の核燃料とそれ以外の物質に分けるプロセス導入の必要性を感じ、その方法の一つの選択肢として、乾式法を検討した。乾式法はシステムがコンパクトに構成でき、2次廃棄物の発生を抑制させることができる点で、福島第一原子力発電所のサイト内部に処理のための装備を容易に構成可能ということで、本方法の適用対象が福島第一の破損燃料に特化したものであることから、充分そのメリットを活かせる手法であると考え。その乾式法とは以下のような3つのプロセスを組み合わせ構成されている。(図1)

- (1) 燃料デブリのフッ化
- (2) その処理物質の熔融塩への導入
- (3) 熔融塩電解による還元分離

燃料デブリ乾式処理プロセス

ターゲット：福島第一原子力発電所事故により発生した核燃料を含む生成物

- ウランとジルコニウム酸化物の固溶体 (熔融燃料)
- ジルカロイを含む熔融金属成分
- ホウ化物
- コンクリートとの反応成分

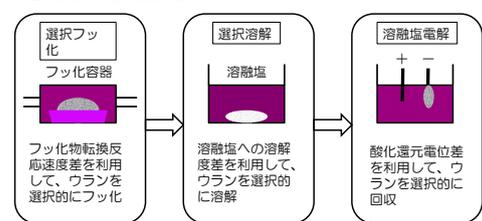


図1 燃料デブリ乾式処理プロセスの概念

その最も理想とするプロセスは、(1)によりウラン等の核燃料物質を選択的にフッ化し、(2)によりそのフッ化された成分を熔融塩に溶解させ、(3)熔融塩中に導入された核燃料物質を電解還元によって回収するというものであるが、共存成分の存在によ

りその選択性は大きく左右されるものと予想される。本研究では、燃料破損時に一番核燃料と接触する可能性の高い被覆管の主成分、ジルコニウムがそのプロセス構成上、どのような影響を及ぼし得るか、フッ化の熱力学的検討、熔融塩への溶解性評価、各種熔融塩中における電気化学を実施し、各条件下でのウランおよびジルコニウムの化学的な挙動について評価を行うとともに、それらの結果に基づいて、どのような条件にて各プロセスを構成するのが核燃料等と他を分離するのに望ましいか、何らかのプロセス条件の提案を行うことを最終目標として研究を展開した。

3. 研究の方法

(1) フッ化実験

本研究では燃料デブリ中のウラン等の核燃料物質を分離回収するのに、最後のプロセスである熔融塩電解で分離することを主眼としているため、フッ化では揮発させることなく、還元フッ化させることのできるフッ化水素ガスを用いて実験を行った。

実験は、そのようなフッ化水素ガスを安全に取り扱える装置を持つ東北大学多元物質科学研究所にて実施した。本実験はさらに2段階に分かれ、まず a) 種々の条件下で生成された模擬燃料デブリの作製と、b) それを用いたフッ化反応の熱力学的な検討である。まず a) において、水平管状電気炉を用いウランおよびジルコニウム酸化物の組成を種々変化させたものを、酸化雰囲気または還元雰囲気にて 1200 °C、4 時間保持することで種々の模擬燃料デブリを作製した。そしてさらに b) では、アルゴン循環グローブボックスの中に装備された図2に示すような示差熱天秤装置を用いて、10 °C/分で加熱しながらフッ化水素ガスを導入し、反応熱の出入りおよび重量変化を測定した。さらにフッ化前後の粉末 X 線回折を実施し、どのようなフッ化物が生成したのかを評価した。

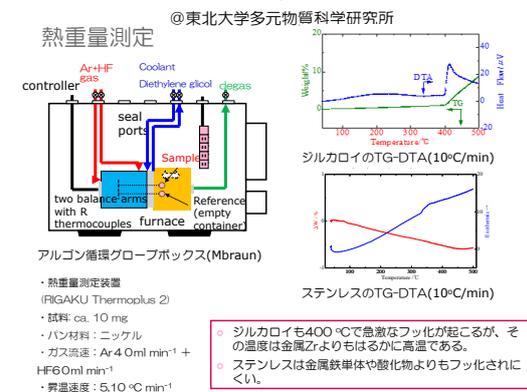


図2 フッ化における熱重量測定

(2) 熔融塩溶解実験

前段のフッ化プロセスにてウランのみを選択的にフッ化させるのが理想であるが、現実にはそう簡単でなく、共存するジルコニウムがウランの熔融塩への溶解性を左右すると

考えられることから、一部フッ化されたジルコニウムを模擬したジルコニウムのフッ化物と酸化物の混合物とフッ化物溶融塩を一定時間共存させ、ジルコニウムの拡散状態を評価することで、ジルコニウムの溶解性を調査した。

本実験は東京都市大学原子力研究所に装備したアルゴン循環グローブボックスを用いて行った。(図3) まずグラッシーカーボンつぼを用いて、フッ化リチウム、ナトリウム、カリウム共晶組成 (FLiNaK) の塩を溶融固化させフッ化物の溶媒塩をいったん作製し、それを細かく粉砕した塩を、種々の組成で混合させた模擬溶質であるジルコニウムの混合物を入れたグラッシーカーボンつぼに上から注ぎ、それを加熱溶融し、冷却後の試料片の上下より削り取った試料を蛍光X線分析により定量することで、ジルコニウムの溶媒塩への溶解性を評価した。

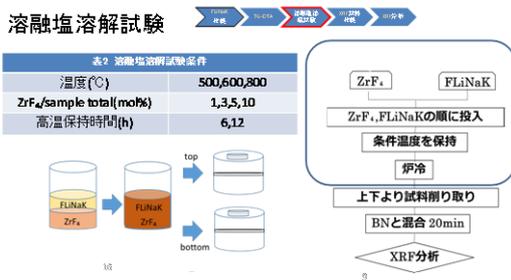


図3 溶融塩溶解実験

### (3) 溶融塩電解実験

目標としているプロセスに用いる溶融塩はその上流のプロセスからフッ化物を第一候補として考えていたが、それを用いて各種の電気化学実験を現状の実験室環境にて展開するには技術的なハードルが高く、まず従来の金属燃料乾式再処理法関連研究にて実績の豊富な塩化物浴を用い、ジルコニウムの酸化物とフッ化物混合物がどのように塩化物中におけるジルコニウムの電気化学的な挙動に影響を及ぼすか確認するための実験を行った。

実験は京都大学原子炉実験所で得た電気化学測定に関する知見に基づいて、東京都市大学原子力研究所におけるアルゴン循環グローブボックス内で実施した。図4に示すような3電極型電気化学セルを構成し、作用極にタングステン、対極にパイロカーボン、参照極に銀—溶融塩化銀電極を用い、容器には

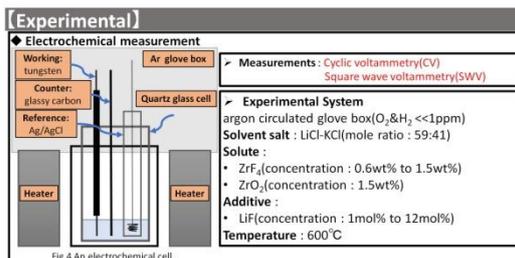


図4 電気化学セル

石英を用い、種々の濃度条件下での電気化学測定(サイクリックボルタンメトリや矩形波ボルタンメトリ)を行ったのち、一部の溶融塩組成を用いて定電位あるいは定電流電解を行い、電解析出物はSEM/EDXで評価した。

## 4. 研究成果

### (1) フッ化実験

酸化雰囲気または還元雰囲気にて生成された種々の組成の模擬燃料デブリに対してフッ化水素ガスによる還元フッ化を施すと以下のような一般的な傾向が見出された。図5および図6に得られた代表的な結果について掲載する。

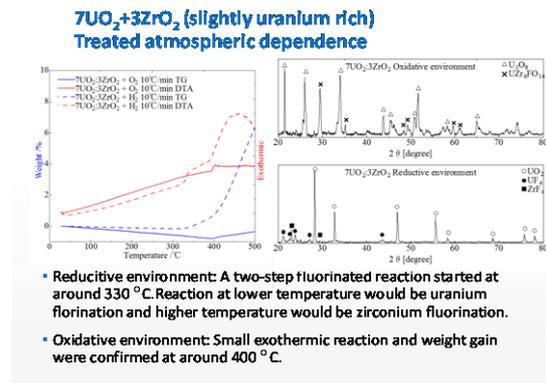


図5 UO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>=7:3の酸化、還元雰囲気生成模擬デブリのフッ化挙動と生成物のX線回折パターン

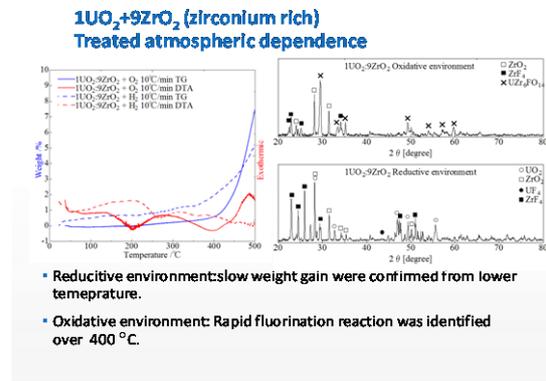


図6 UO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>=1:9の酸化、還元雰囲気生成模擬デブリのフッ化挙動と生成物のX線回折パターン

- 同一組成ならば、還元雰囲気のなか生成されたデブリの方が酸化雰囲気のなか生成されたデブリよりフッ化されやすく、その差は温度上昇によって増大すること
- 還元雰囲気生成デブリ中のウランは四フッ化ウランに、酸化雰囲気生成デブリ中のウランはフッ化ウランに転換されること
- 還元雰囲気生成デブリは低温域でのウランのフッ化と高温域でのジルコニウムのフッ化の差が明確であるが、酸化雰囲気生成デブリはそれほどでもないこと
- フッ化の度合いのウランとジルコニウムの濃度比に対する依存性については、ジルコニ

ウムリッチ相において、高温下では酸化雰囲気の中生成された燃料デブリの方がむしろ還元雰囲気の中生成されたデブリよりもフッ化されやすくなること

それらの結果を踏まえ、ウランを選択的にフッ化しジルコニウムのフッ化をできるだけ抑制する条件としては以下となる。

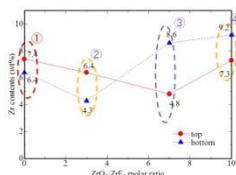
- ・ウラン/ジルコニウム > 1/4 のデブリは還元処理を行ったのち 350 °C 以下でフッ化を施す。そのときウランは四フッ化ウランとして浴中に導入される。

- ・ウラン/ジルコニウム < 1/4 のデブリは酸化処理を行ったのち 350 °C 以下でフッ化を長時間施す。そのときウランはフッ化ウラニルとして浴中に導入される。

フッ化に関しては、他の共存物質として考えられるジルカロイ、および構造材のステンレスについても一部フッ化試験を実施し、ジルカロイ成分含有デブリの場合は酸化処理を施すことで上記のデブリと同様のフッ化を行えばよいこと、また鉄化合物についてはウラン、ジルコニウムと複合的な酸化物をつくり難く、ウランに比べるとフッ化の速度が遅いのでたとえ混入していてもフッ化プロセスにあまり影響を及ぼさないこと、等が明らかとなった。なお、ウラン-ジルコニウム混合物のフッ化挙動は既に先行して実施した種々の温度条件でのグラムレベルのフッ化試験結果の機構を説明するのに非常に有用なデータとなった。より固溶の進んだ燃料デブリのフッ化や、制御棒のホウ素、構造材としてのコンクリート等との混合物の場合のフッ化挙動を知る必要があるが、主たる処理対象がウランを高濃度に含むデブリであることから、研究の目的上ではフッ化プロセスに関する検討は本研究にてほぼ完了したと考える。

## (2) 溶融塩溶解実験

図7に示すように、ジルコニウムの酸化物とフッ化物の比を変化させた試料を用意し、FLiNaK と一定時間共存させた後の試料上部および下部に存在するジルコニウム濃度から、酸化物/フッ化物の比が大きくなるほど、試料下部に残存するジルコニウムの量が大きくなること示され、フッ化物はある程度の溶解度を酸化物に対して持つとは云え、ジルコニウムをなるべく溶融塩に導入させない条件としては、酸化物の割合の大きい方がよいことが分かった。



- ① pure  $ZrF_4$ : top > bottom, smallest difference; fluoride was well dissolved.
- ②  $ZrF_4$  rich: still top > bottom, a little larger difference; fluoride was dissolved selectively.
- ③  $ZrO_2$  rich: bottom > top, largest difference; oxide was not well dissolved.
- ④ pure  $ZrO_2$ : bottom > top, but less difference; powderly form of  $ZrO_2$  was easily mixed with FLiNaK.

図7  $ZrF_4$  および  $ZrO_2$  を用いた溶融塩溶解試験

フッ化ジルコニウムの飽和溶解度がどの程度であるか調査すべく、フッ化ジルコニウム単体を種々の濃度で変化させて、種々の温度条件による溶解試験を実施しているが、800 °C においては、FLiNaK に対して 5 mol% 以上になるとフッ化ジルコニウムの系外への揮発が認められ、600 °C では試料上部の方が試料下部よりも濃度の大きい逆転現象が見られた。いずれにせよ、ジルコニウムを揮発させずにあまり溶解させないような条件としては、温度を 600 °C 以下融点以上に抑制することが望ましい。溶融塩溶解については、溶融時のサンプリング分析や、冷却後の塩の断面の SEM/EDX 等を用いてより詳細に機構を調査している。

## 溶融塩溶解試験: 温度依存

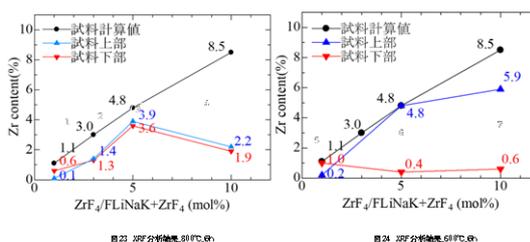


図8  $ZrF_4$  を用いた FLiNaK への溶解試験結果 (温度依存性)

## (3) 溶融塩電解実験

溶質にフッ化ジルコニウムを用い塩化リチウム-カリウム共晶組成塩 (LiCl-KCl) に順次投入しながらサイクリックボルタメトリーを実施すると、図9に示すように濃度に応じて電流密度も大きくなり、フッ化物でも塩化物に溶解可能なことが示された。また、酸化ジルコニウムを LiCl-KCl にまず導入したのちにフッ化リチウムを順次添加すると、図10に示すようにそれによっても電流密度が増加した。これは酸化物をも溶かしこむフッ化物が溶融塩に導入されたためである。

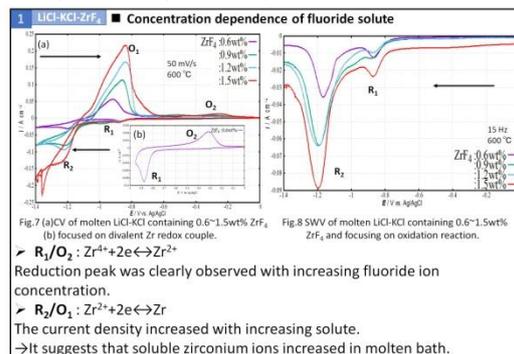


図9  $ZrF_4$  を溶質として用いた場合の LiCl-KCl 中のジルコニウムの電気化学的挙動

一方電解析出実験については、溶質に塩化ジルコニウムを用いて、酸化物の共存系さらにフッ化物を添加した系について定電流電解を実施したが、未だ平滑な電解析出物が見られるには至っておらず、試行錯誤の段階である。これはひとえにジルコニウムが2価や

1 価の原子価を経由して電気化学的には酸化還元をおこなうため、その中間的な原子価のジルコニウムが不均化するものと予想される。電解浴が塩化物でもフッ化物でもある一定量のジルコニウムの浴中への混入は避けられないものと予想され、その場合は予備電解を行って還元電位のより貴なジルコニウムをあらかじめ選択的に電解還元して取り除く必要がある。このプロセスはまだ解決すべき技術的な課題がまだ多い。

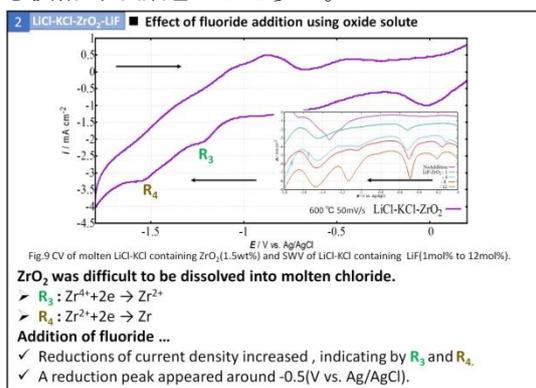


図10 ZrO<sub>2</sub>を溶質として用い、LiFを添加した場合のLiCl-KCl中のジルコニウムの電気化学的挙動

以上3プロセスの研究の当初の目標到達度としては、(1)のフッ化についてはほぼ100%、(2)の熔融塩溶解については60%、(3)の熔融塩電解については30%といったところで、(2)、(3)については将来ウランを用いた試験を実施すべく、まずはジルコニウムでの実績を積んでいる最中で研究期間を終了した。(2)、(3)については広域X線吸収微細構造を用いたジルコニウム周りの局所構造を評価し、それぞれ溶解挙動や電気化学的挙動の解明に繋げる研究も展開しており、今後より一層積極的な成果公開に努めたいと考えている。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

①T. Ono, N. Sato, A. Nezu, T. Uchiyama, H. Matsuura Fluorination Behavior of Uranium-Zirconium Mixture by Hydrogen Fluoride, ECS Transactions, 75 (15) 87-93 (2016) 査読有り  
DOI: 10.1149/07515.0087ecst

[学会発表] (計 6 件)

① Haruaki Matsuura, Takafumi Uchiyama, Takahiro Ono, Masatoshi Kajimoto, Yu Sakane, Tadayoshi Sato, Tatsuya Emori, Atsushi Nezu, Nobuaki Sato, A pyrochemical concept of combining selective fluorination and molten salt electrolysis, The 2<sup>nd</sup> international symposium by the NDF, Iwaki, 2017

② Tatsuya Emori, Takafumi Uchiyama, Haruaki Matsuura, Electrochemical Behavior of Zirconium in Molten Chloride Coexisting Fluoride for Fuel Debris Treatment, Asian Nuclear Fuel Conference, Jeju, 2017

③松浦治明、内山孝文、根津篤、佐藤修彰、選択フッ化と熔融塩電解による燃料デブリの処理 (1) 選択フッ化プロセス、日本原子力学会秋の大会、札幌、1A17、2017

④佐藤忠義、松浦治明、内山孝文、佐藤修彰、選択フッ化と熔融塩電解による燃料デブリの処理 (2) フッ化物熔融塩へのフッ化ジルコニウムの溶解挙動、日本原子力学会秋の大会、札幌、1A18、2017

⑤江森達也、内山孝文、松浦治明、選択フッ化と熔融塩電解による燃料デブリの処理 (3) 熔融塩化物浴中におけるフッ化物イオン共存下でのジルコニウムの電気化学的挙動、日本原子力学会秋の大会、札幌、1A19、2017

⑥江森達也、内山孝文、松浦治明、熔融LiCl-KCl中に存在する酸化イオンおよびフッ化物イオンが及ぼすジルコニウムの酸化還元挙動への影響、第49回熔融塩化学討論会、吹田、2017

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松浦 治明 (MATSUURA, Haruaki)  
東京都市大学・工学部・准教授  
研究者番号：70262326

### (2) 研究分担者

佐藤 修彰 (SATO, Nobuaki)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号：70154078

### (3) 連携研究者

上原 章寛 (UEHARA, Akihiro)  
京都大学・原子炉実験所・助教  
研究者番号：30402952