

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656564

研究課題名(和文)メカノケミカル法を用いたデブリ燃料処理法の基礎研究

研究課題名(英文)Fundamental study of fuel debris treatment by the use of mechanochemical method

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：原子炉事故において発生した燃料デブリの主成分であるウラン酸化物やジルコニウム被覆管を含む模擬デブリ燃料を調製し、メカノケミカル処理を行い、XRDによる生成物の相解析により調べ、相分離について検討した。二硫化炭素を添加すると、高速および長時間の処理においてウラン酸化物の一部が硫化することがわかった。また、ウランおよびジルコニウム酸化物のメカノケミカル処理することにより、固溶体を生成することがわかり、二硫化炭素により高温にて反応させると、ウランは硫化され、ジルコニウムは酸化物の状態であるという選択硫化が可能であることがわかった。得られた結果より、実際の燃料デブリを処理する方法について検討した。

研究成果の概要(英文)：In nuclear reactor accident at Fukushima NPP, the reactor core was damaged by the severe conditions such as very high temperature and sea water injection, forming a huge amount of nuclear fuel waste so called debris fuel. Since UO<sub>2</sub> fuel pellets are packed in the zircaloy cladding, the fuel debris consists of the mixture of nuclear fuel and structural materials. In this paper, sulfuration behavior of uranium oxides, zirconium oxide and metal as fuel and structural materials was studied by using carbon disulfide for the sulfuration treatment of fuel debris components. No reaction was observed for Uranium oxides in the presence of CS<sub>2</sub> at T<773 K, while metal components, such as zirconium metal shows sulfuration at lower temperature. When the mixture of simulated fuel debris was mechanochemically treated, the interaction of zirconium with UO<sub>2</sub> seems to occur forming the UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution.

研究分野：総合工学

科研費の分科・細目：原子力学

キーワード：燃料デブリ ウラン酸化物 ジルコニウム酸化物 メカノケミカル処理 二硫化炭素 選択硫化

## 1. 研究開始当初の背景

### (1) 福島第一原発事故について

福島第一原子力発電所事故は震災による原子炉停止後に冷却材喪失事故 (LOCA) が発生したもので、これまで米国スリーマイル島原発における冷却材喪失事故及び旧ロシア チェルノブイリ原発における原子炉爆発事故のような従来の原子炉事故とは異なる状態にあると考えられる。

### (2) 燃料の状況

LOCA により燃料棒が高温状態になり、被覆管と冷却水との反応や、燃料と被覆管との反応、さらには、崩壊熱による高温により被覆管や燃料そのものも溶融したものと考えられている。また、事故発生時、応急的な核燃料冷却のため、海水が原子炉内に注入されたことから、高温状態であった核燃料に海水を含む冷却水と接触している。

### (3) 燃料デブリの状況

発生したデブリ燃料中には 主燃料成分であるウラン酸化物のほかに、ジルカロイ被覆管、SUS 配管の他、金属成分の酸化物が生成し、海水中の塩も加わってデブリ燃料を複雑なものにしている。燃料デブリは、ウラン酸化物を主体とする燃料成分と、ジルカロイ被覆管や SUS 製配管等の構造材との混合物、溶融物であり、混合酸化物あるいは合金であり、塊状あるいは粉状をとっているものと考えられる。今後、5 から 10 年後において、圧力容器を開封し、また、格納容器内に生成したデブリ燃料処理を行うことが予定されているものの、デブリ燃料に関する情報は極めて少ない。そこで、ウラン-ジルコニウム酸化物二元系を基本として、種々の条件下における相関係を明らかにし、それらを模擬デブリとした場合の処理方法を検討することが必要である。

## 2. 研究の目的

本研究では、模擬デブリ燃料について、CS<sub>2</sub> によるメカノケミカル法を用いて、二硫化炭素と核燃料物質と金属材料との反応性や、硫化処理後の酸溶解による分離特性を調べ、燃料酸化物成分と金属成分との相分離や溶出分離の可能性について明らかにし、デブリ燃料の分離・除染について検討した。

## 3. 研究の方法

### (1) メカノケミカル処理

燃料成分や金属成分 (被覆管等) を含む模擬デブリ燃料について、図 1 の粉碎容器と遊星ミルを用いたメカノケミカル処理を行い、XRD による生成物の相解析により調べ、相分離について検討する。さらに、二硫化炭素等の反応物質を添加した選択的なメカノケミカル反応により、燃料成分を硫化し、溶解処理により金属成分と分離する。このようにしてメカノケミカル法を用いたデブリ燃料処理法の基礎的知見を得る。

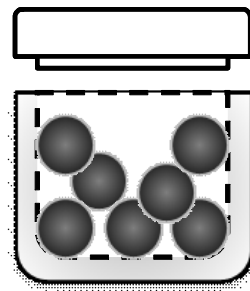


図 1 ジルコニア製粉碎容器 (ポット)

### (2) 硫化処理

試料の加熱硫化処理には図 2 に示す実験装置を用いた。まず、秤量後の試料を石英ボートに載せ、図 2 のようにセットした。つぎに反応管内部をロータリーポンプにて真空排気後、高純度アルゴンガスにて置換し、その後、電気炉を加熱して、所定温度まで温度を上昇させた後、アルゴンガスを二硫化炭素中に通じて得られる混合ガスを反応管内に導入して、所定時間、硫化処理を行った。硫化処理後、アルゴン雰囲気にて室温まで降温させ、試料を取り出して、粉末 X 線回折を行い、生成物中の相関係を調べた。

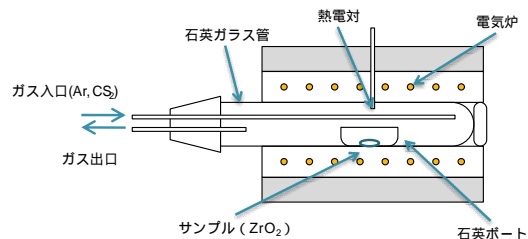


図 2 硫化実験装置

#### 4. 研究成果

##### (1) ウラン - ジルコニウム酸化物の相関係

ウランおよびジルコニウム酸化物(1:1)について、空気分圧 1500Pa 下における温度上昇に伴う相変化を高温 X 線回折装置を用いて調べた。結果を図 3 に示す。常温では  $UO_2$  (立方晶) および  $ZrO_2$  (単斜晶) が見られ、800 までは安定であるが、1000 付近から  $UO_2$  と  $U_3O_8$  相が混在し、 $UO_2$  が酸化されていることがわかる。 $ZrO_2$  はそのままである。さらに加熱して、1200 になると  $U_3O_8$  は安定であるが、 $ZrO_2$  (単斜晶) が高温相である正方晶へ変化していることがわかる。1300 以上になると、 $U_3O_8$  相が消え、 $UO_2$  に類似した相が現れる。これは、 $U_3O_8$  が高温では分解し、 $UO_2$  あるいは  $U_4O_9$  相になるためと考えられる。次に、1300 から温度を降下させた場合の相変化を図 4 に示す。この結果をみると、1000 付近より  $U_3O_8$  相が現れ、この相は室温まで安定である。ただ、1200 以上になると  $ZrO_2$  と溶け合って、固溶体を生成しており、室温においては、ウランが固溶した  $ZrO_2$  相が  $U_3O_8$  相とともに見られる。これとは異なり、真空下において同様の昇温、降温試験を行った場合には、 $UO_2$  は酸化されず、 $UO_2$ - $ZrO_2$  擬二元系状態図に対応した相変化が見られた。

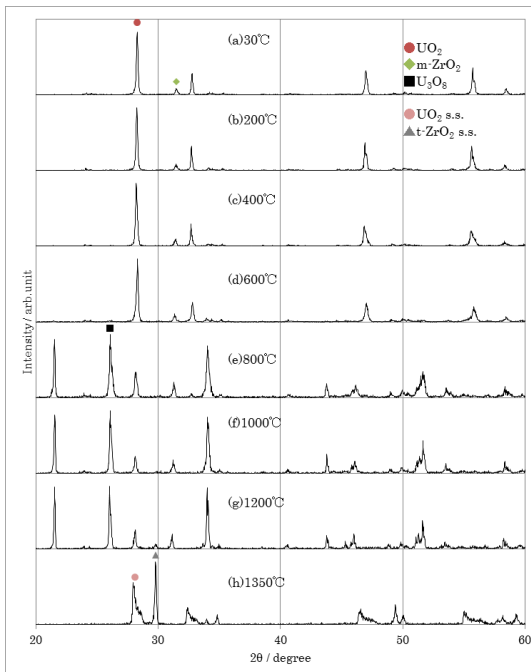


図 3 ウランおよびジルコニウム混合酸化物の昇温における相関係

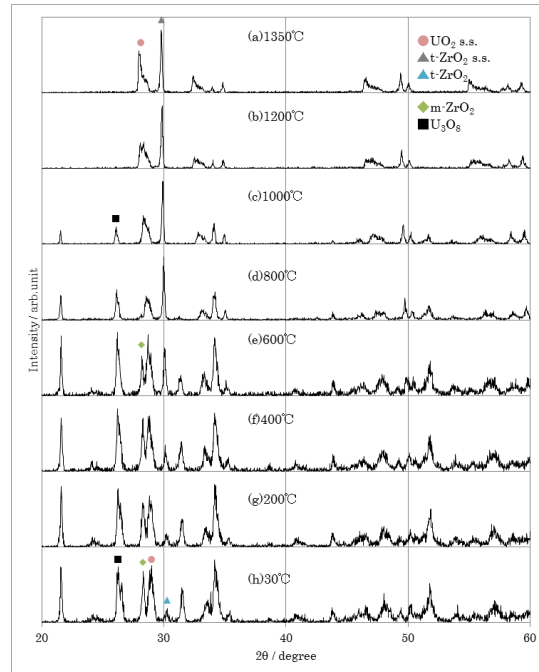


図 4 ウランおよびジルコニウム混合酸化物の降温における相関係

##### (2) ウランおよびジルコニウムの硫化処理

まず、ジルコニウム酸化物の硫化挙動を調べた(図 5)。二硫化炭素を用いた加熱硫化処理では、加熱硫化温度が 600 の場合、生成物のピークは出発物質と変わらず  $ZrO_2$  のピークと一致していた。800 では  $ZrO_2$  のピークに加え、オキシ硫化物( $ZrOS$ )および硫化物( $ZrS_2$ )のピークが生成しており硫化されたことがわかった。また、硫化温度の上昇とともに、 $ZrOS$  および  $ZrS_2$  の相対強度が大きくなっており、硫化反応が進行していた。

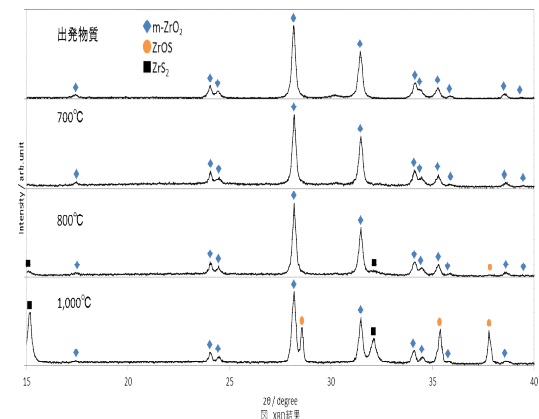


図 5 ジルコニウム酸化物の硫化挙動

これに対し、ウラン酸化物の場合、結果を図6に示した。500 までは  $\text{UO}_2$  が安定であるが、700 ではオキシ硫化物  $\text{UOS}$  の生成が見られ、1000 ではさらに硫化が進んで、 $\text{US}_2$  を生成することがわかった。これらの結果から、 $\text{UO}_2$  の場合と比較すると、 $\text{ZrO}_2$  は硫化されにくく、選択硫化の可能性があると分かった。

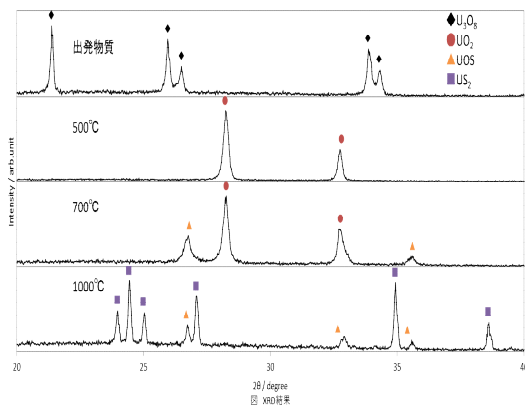


図6 ウラン酸化物の硫化挙動

## (2)メカノケミカル処理

模擬燃料デブリに対するメカノケミカル処理の効果について調べた。まず、 $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  混合物について  $\text{CS}_2$  を添加せずにメカノケミカル処理すると蛍石型構造をとる固溶体 ( $\text{Zr}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ ) を生成した。この場合、Zr 量の増加とともに格子定数は直線的に減少し、Vegard 則に従っていることがわかった。

次に、 $\text{ZrO}_2$  のみの場合では  $\text{ZrO}_2$  の結晶構造が単斜晶(出発物質)から立方晶(生成物)に変化した。さらに、 $\text{CS}_2$  添加後、混合物のメカノケミカル処理を行った場合の生成物のXRD結果を図7に示した。この結果においても、固溶体 ( $\text{Zr}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ ) を生成するものの硫化物やオキシ硫化物は生成しなかった。従ってメカノケミカル処理では粉砕効果はあるものの、硫化されにくいことが分かった。

以上の結果から、ウランおよびジルコニウム酸化物に対しては、メカノケミカル処理による粉砕後、二硫化炭素にて 600 で硫化処理して、ウラン酸化物を選択的に硫化し、その後、酸溶解処理等により、ウランは溶解させ、分離回収できることがわかった。これらの結果より、燃料デブリ処理プロセスの概念フローを検討した。

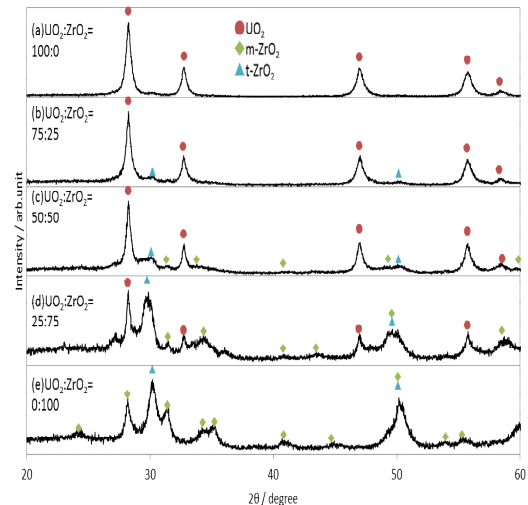


図7 混合酸化物のメカノケミカル処理

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

N. Sato, A. Kirishima, *Energy Procedia*,  
査読有) 7巻、2013年、102-109

〔学会発表〕(計2件)

N. Sato, Y. Fukuda, A. Kirishima, *Actinide*  
2013、2013年7月26日、ドイツ、カールスルーエ国際会議場

Y. Fukuda, N. Sato, A. Kirishima, T. Sasaki,  
*Actinide* 2013、2013年7月23日、ドイツ、  
カールスルーエ国際会議場

## 6 . 研究組織

(1)研究代表者

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