

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630429

研究課題名(和文) 選択フッ化および熔融塩電解法を用いた燃料デブリの処理

研究課題名(英文) Treatment of fuel debris by selective fluorination and molten salt electrolysis

研究代表者

松浦 治明 (Matsuura, Haruaki)

東京工業大学・原子炉工学研究所・助教

研究者番号：70262326

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000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じた燃料デブリの安定化のために、選択フッ化と熔融塩電解を組み合わせたプロセスについてその基本原理を確認するための実験を行った。ウランおよびジルコニウムの酸化物固溶体から、ウランを揮発させずにそれぞれを分離するには、まずフッ化水素ガスを用いて400度以下でフッ化させ、大部分のウランを4塩化ウランに変換し、その後ウランのみをフッ化物熔融塩浴に導入し、電解回収するのがよいことが分かった。ジルコニウムが同時にフッ化されることを抑制するためには、事前に還元処理をして固溶状態を解くよりもむしろ、固溶体のままフッ化させた方がフッ化速度を遅くさせる効果のあることが判明した。

研究成果の概要(英文)：For stabilization of fuel debris at Fukushima Daiichi power plant accident, basic experiments of selective fluorination and molten salt electrolysis have been performed. To separate between uranium and zirconium without vaporization of uranium by fluorination, solid solution should be fluorinated by hydrogen fluoride gas at less than 400 oC, so that uranium would be selectively fluorinated into uranium tetrafluoride. And then, uranium can be dissolved into molten fluoride salt and electroreduced by electrolysis. To avoid fluorination of zirconium, pre-treatment of hydrogen reduction is not suitable. Even pre-treatment of oxidation would be effective to avoid zirconium fluoride vaporization at higher temperature.

研究分野：熔融塩物理化学

キーワード：燃料デブリ 選択フッ化 熔融塩電解 酸化ウラン 酸化ジルコニウム 固溶体

1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所の事故により発生した大量の放射性廃棄物のうち、特に炉心溶融に伴って出来たデブリ燃料をどのように処理するかが大きな課題となっている。処理対象が通常の使用済み燃料と異なる点は、燃料ペレットが一時的な高温に晒されることによって構造物質のジルコニウム合金や鉄族元素と一体化溶融し一部酸化を受け、さらに海水が冷却に一定期間使用されたことによりその一部が塩化をも受けているものと予想され、これまでのスリーマイルやチェルノブイル原子力発電所事故により生成したものとも異なる特異的な組成を有している点にある。この処理プロセスに現時点で種々の選択肢が検討されているが、核燃料の利用よりも環境負荷の低減化が優先されるこのような場合は、2次廃棄物を本質的に少なくしオンサイト処理の可能な乾式処理の利点が大いに活かせるものと考えた。

2. 研究の目的

フッ素またはフッ化水素ガスを用いた選択的フッ化プロセスとフッ化物浴を用いた溶融塩電解法を組み合わせることにより、ウラン・プルトニウム等の燃料構成物質からジルコニウム等、環境負荷の低い物質を分離し、廃棄物の減容化および安定化プロセスの構築を図る。そのために酸化物・塩化物共存下のフッ化挙動を熱物性解析計算および実験によって確認、またフッ化物浴中でのウラン、ジルコニウム、鉄などの電気化学挙動を調査し、プロセスフロー図を作成する。デブリ形状によるフッ化挙動の相違や、混合塩の電解における分離効率等の工学的評価は次のフェーズであり、この挑戦的萌芽研究としてまずは科学・合理的に成立可能なプロセスを構築しうる、複数の選択肢を見出すことを当面の目標とした。

3. 研究の方法

フッ素系のガスを使用する実験は全て、東北大学多元物質科学研究所のホットラボにて実施した。熱重量 示差熱分析は、HF ガスを安全に使用できるようにアルゴン雰囲気グローブボックス内に設置された熱天秤装置を用い、試料容器には白金を使用した。mg 量の試料を使ったフッ化試験は全てに Fig.1 のようなフッ化ラインをドラフトチャンバー内に構築して行った。フッ化させるチャンバーおよび試料を保持する容器にはニッケルを用いた。測定後の試料は重量増減を測定した後に、粉末 X 線回折により残留生成物の評価を行った。

選択溶解・溶融塩電解についてはウランを含まないジルコニウム含有試料を用いて東京工業大学原子炉工学研究所の設備を用いて実施した。

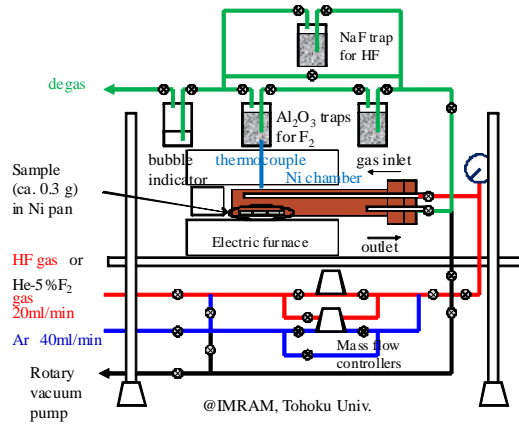


Fig.1 Fluorination equipment.

4. 研究成果

(1) 熱重量-示差熱分析

UO<sub>2</sub> および U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, ZrO<sub>2</sub> 単体の 5 °C/min 昇温下における TG-DTA 測定結果を Fig.2(a)に示す。UO<sub>2</sub> の場合と比較して、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の場合は 100 °C 以下で急激な発熱反応が認められ、これは 6 価のウランの選択的フッ化反応によるものと考えられるが、それより高温における重量推移は UO<sub>2</sub> の場合と酷似しており、還元フッ化により揮発が抑制されている。一方、ZrO<sub>2</sub> については 370 °C 付近より断続的な重量減少が観測され、ZrF<sub>4</sub> の揮発速度は UF<sub>4</sub> より非常に速いことがこれにより示された。

次に O<sub>2</sub> または Ar-H<sub>2</sub> 雰囲気において 2 時間 1200 °C で保持して得た UO<sub>2</sub> と ZrO<sub>2</sub> の 1:1 混合物について、HF 雰囲気での、10 °C/min 昇温下における TG-DTA 測定結果が Fig.2(b)である。O<sub>2</sub> 処理混合物に比べて Ar-H<sub>2</sub> 処理混合物

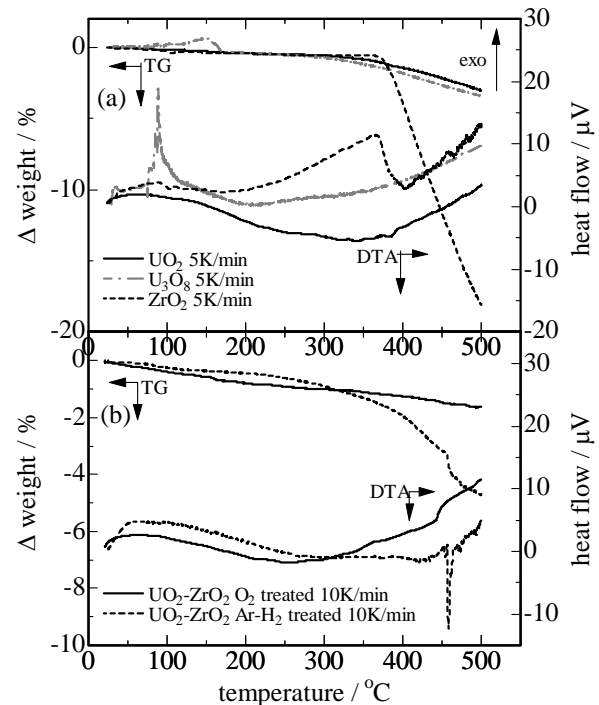


Fig. 2 TG-DTA results of fluorination using HF gas.

の場合には 300 °C 以上において急激な重量減少がみられ、あまり固溶の進んでいない混合物の方が  $ZrO_2$  のフッ化が進み揮発することが分かった。これにより、 $UF_6$  として揮発させないために HF ガスを使用することは必須として、固溶を解いて  $ZrF_4$  として揮発させ系外に分離するか、固溶はそのままに Zr を残留させ U のフッ化を進めるべきか、その後の溶融塩電解プロセスとの関連を検討する必要がある、今後の課題である。

## (2) フッ化

まず  $F_2$  ガスを用いた  $ZrO_2$  のフッ化を種々に温度条件およびガス導入時間を替えて実施した。He+ $F_2$ (5%) 20 ml/min 流量下 700 °C では 1 時間反応させるだけで試料容器内残留物が重量減少し、 $ZrF_4$  として揮発の可能性が認められた。試験した条件の中で、揮発させずに一番効率良くフッ化が行えた条件は、Fig. 3(a)に残留物の X 線回折結果を示した、500 °C、2 時間であった。出来た生成物の 90% は  $\alpha$ - $ZrF_4$  で、一部  $\beta$ - $ZrF_4$  と酸化フッ化物の混合相になった。

次に HF ガスを用いてフッ化を行ったところ、HF 20 ml/min + Ar 30 ml/min 流量下、600 °C で 2 時間の条件下でも重量減少し、こちらも試験した条件の中で揮発を抑制しながらフッ化が行えた温度は 500 °C であった。HF の場合はフッ化の速度は  $F_2$  に比べて遅く、30% が  $\alpha$ - $ZrF_4$  になったが、まだ  $ZrO_2$  が残留している(Fig.3(b))。実際の燃料デブリにはウランも含まれており、酸化性の  $F_2$  を使用すると 300 °C で  $UF_6$  として揮発し始めることが分かっており、デブリ燃料を対象として揮発を抑えながらフッ化させるプロセスには還元性の HF を使用するのが適切であることを導き出した。

HF ガスを用い酸化ウランのフッ化を種々温度条件およびガス導入時間を替え実施した。ガス流速は HF 20 ml/min + Ar 30 ml/min に統一した。原料が  $U_3O_8$  のときは一部が

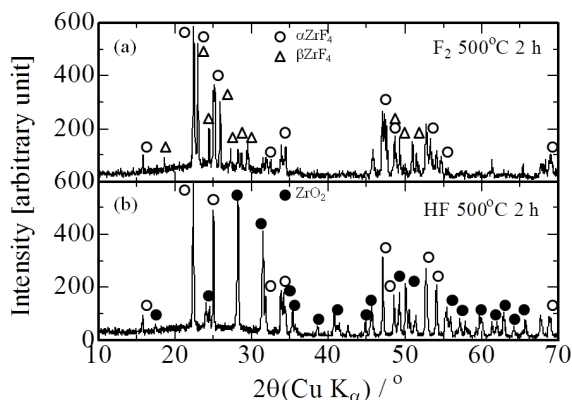


Fig. 3 X-ray diffraction patterns (Cu K $\alpha$ ) of fluorination products of  $ZrO_2$  by (a)  $F_2$  and (b) HF gases for 2 h.

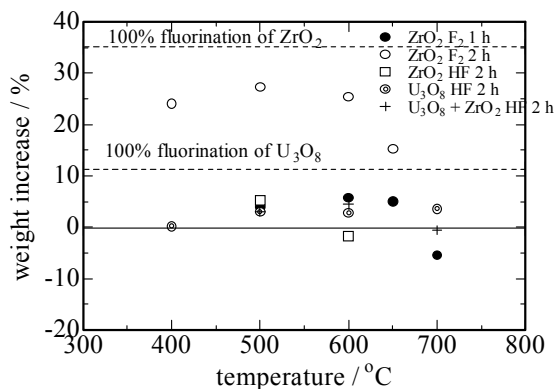


Fig. 4 Weight increase ratio of fluorinated products of  $U_3O_8$  and  $ZrO_2$  by using  $F_2$  or HF gas.

$UO_2F_2$  になったが、700 °C でも  $UF_4$  が反応残留物に認められなかった。一方  $UO_2$  が出発物質の場合は逆に 400 °C という低温においてすら  $UO_2F_2$  は認められず酸化物原料に混じって  $UF_4$  が同定された。 $ZrO_2$  の同条件下でのフッ化と比較するとウランの方がむしろフッ化速度の早いことが分かった。フッ化容器に残留した試料について、種々の条件下で行った試験の重量増減比を Fig.4 に示す。これより  $ZrO_2$  の方が 500 °C 以上での揮発が顕著な傾向にあることがわかり、フッ化物の揮発を抑えてフッ化させる場合、500 °C 以下でフッ化させるべきことが分かった。

さらに Ar 雰囲気中で 4 時間 1200 °C で保持することにより得た  $U_3O_8$  と  $ZrO_2$  の 1:1 固溶体をフッ化した場合の反応残留物の重量増減比の値は、 $ZrO_2$  を単独でフッ化した値よりもむしろ  $U_3O_8$  単独でフッ化した場合の値に近く、固溶体化することで、生成したフッ化物の揮発が抑制されたのか、それともフッ化反応自体が抑制されたかのどちらかである。

以上のように、選択フッ化プロセスについては、ある程度網羅的に試験を実施することによって、選択フッ化の条件が見だせつつあるが、選択溶解および溶融塩電解については、ジルコニウムを用いた 2、3 の基礎試験を実施したに留まっており、今後東北大学多元物質科学研究所にウラン試料を用いた溶融塩電解試験を行えるように環境整備を行ったのち、本研究を継続する予定である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

(1) Haruaki Matsuura, Atsushi Nezu and Hiroshi Akatsuka, "Pyrochemical treatment of fuel debris using selective fluorination and molten salt electrolysis: Fluorination behavior of zirconium oxide" *Bulletin of Research Laboratory for Nuclear Reactors*, **38**, 11 (2014). 査読無し  
<http://www.nr.titech.ac.jp/jp/events/publications/>

〔学会発表〕(計 5 件)

- (1)松浦治明、根津篤、赤塚洋、佐藤修彰  
「選択フッ化および溶融塩電解法を用いた燃料デブリの処理(3)酸化ウラン ジルコニウム固溶体フッ化の熱重量測定」日本原子力学会 2015 年春の年会、2015 年 3 月 20 日、茨城大学日立キャンパス(茨城県日立市)
- (2)H.Matsuura, A.Nezu, H.Akatsuka, N.Sato,  
“Fluorination behavior of uranium - zirconium oxide solid solution”, The Nuclear Materials Conference 2014, 2014 年 10 月 30 日、Clearwater Beach, (Florida, USA)
- (3)H.Matsuura, A.Nezu, H.Akatsuka, N.Sato,  
“Pyrochemical treatment of fuel debris using selective fluorination and molten salt electrolysis - Fluorination behavior of zirconium oxide and its mixtures”, 2<sup>nd</sup> Asian Nuclear Fuel Conference 2014, 2014 年 9 月 18 日、東北大学片平キャンパス(宮城県仙台市)
- (4)松浦治明、根津篤、赤塚洋、佐藤修彰、「選択フッ化および溶融塩電解法を用いた燃料デブリの処理(2)酸化ウラン ジルコニウムのフッ化挙動」、日本原子力学会 2014 年秋の大会、2014 年 9 月 10 日、京都大学吉田キャンパス(京都府京都市)
- (5)松浦治明、根津篤、赤塚洋、佐藤修彰、「選択フッ化および溶融塩電解法を用いた燃料デブリの処理(1)酸化ジルコニウムのフッ化挙動」、日本原子力学会 2014 年春の年会、2014 年 3 月 28 日、東京都市大学世田谷キャンパス(東京都世田谷区)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

松浦 治明 (MATSUURA, Haruaki)  
東京工業大学・原子炉工学研究所・助教  
研究者番号：70262326

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

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