

有機物を含有した核燃料物質の安定化处理

Stabilization Treatment of Pu-bearing Organic Materials

森下 一喜 佐藤 匠 大西 貴士 関 崇行
関根 伸一 興津 裕一

Kazuki MORISHITA, Takumi SATO, Takashi ONISHI, Takayuki SEKI
Shin-ichi SEKINE and Yuichi OKITSU

高速炉・新型炉研究開発部門

大洗研究所

高速炉サイクル研究開発センター

燃料材料開発部

Fuels and Materials Department

Fast Reactor Cycle System Research and Development Center

Oarai Research and Development Institute

Sector of Fast Reactor and Advanced Reactor Research and Development

October 2021

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの転載等の著作権利用は許可が必要です。本レポートの入手並びに成果の利用(データを含む)は、
下記までお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト (<https://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 JAEA イノベーションハブ 研究成果利活用課
〒 319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地 4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
Reuse and reproduction of this report (including data) is required permission.
Availability and use of the results of this report, please contact
Institutional Repository and Utilization Section, JAEA Innovation Hub,
Japan Atomic Energy Agency.
2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2021

有機物を含有した核燃料物質の安定化処理

日本原子力研究開発機構 高速炉・新型炉研究開発部門 大洗研究所
高速炉サイクル研究開発センター 燃料材料開発部

森下 一喜、佐藤 匠、大西 貴士、関 崇行*1、関根 伸一*2、興津 裕一*2

(2021年8月27日受理)

有機物を含有したプルトニウムを含む核燃料物質（以下「有機物を含有した核燃料物質」という。）の場合、主にプルトニウムから放出される α 線が有機物を分解して水素ガス等を発生させることが知られている。このため、有機物を含有した核燃料物質を長期間、安全に保管するためには、有機物を除去しておく必要がある。また、炭化物及び窒化物燃料（以下「炭化物燃料等」という。）の場合は、空気中の酸素や水分と反応して発熱する可能性があることから、これらを保管する場合には安定な化学形である酸化物に転換する必要がある。

有機物を除去するための処理条件に関して文献調査を行った結果、空気雰囲気中で 950 °C (1223.15 K) 以上に加熱することで熱分解され、除去できることを確認した。また、炭化物燃料等の酸化物への転換について熱力学的検討を行った結果、950 °C以上での炭化物燃料等の酸化反応における平衡酸素分圧が空気中の酸素分圧 2.1×10^4 Pa (0.21 atm) よりも低くなり、酸化反応が進行することを確認した。このことから有機物を含有した核燃料物質の安定化処理として、空気雰囲気中で 950 °Cに加熱することにより、有機物を除去するとともに炭化物燃料等を酸化物に転換することとした。

有機物の除去にあたっては、事前に有機物を模したエポキシ樹脂の薄板を空気雰囲気中で加熱するモックアップ試験を実施し、加熱前後の外観の変化や重量の変化から、有機物が除去できることを確認した。その後実際の有機物を含有した核燃料物質等についても同様に安定化処理を実施した。

大洗研究所：〒311-1393 茨城県東茨城郡大洗町成田町 4002 番地

*1 検査開発株式会社

*2 株式会社 E&E テクノサービス

Stabilization Treatment of Pu-bearing Organic Materials

Kazuki MORISHITA, Takumi SATO, Takashi ONISHI, Takayuki SEKI*1,
Shin-ichi SEKINE*2 and Yuichi OKITSU*2

Fuels and Materials Department,
Fast Reactor Cycle System Research and Development Center,
Oarai Research and Development Institute,
Sector of Fast Reactor and Advanced Reactor Research and Development,
Japan Atomic Energy Agency
Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received August 27, 2021)

In the case of Plutonium(Pu)-bearing organic materials, organic materials are decomposed by alpha rays emitted mainly from Pu to generate hydrogen gas and other substances. Therefore, to safely store Pu-bearing organic materials for an extended period of time, organic materials must be eliminated. In addition, carbide and nitride fuels must be converted into oxides for safe storage in order to prevent the exothermal reaction of these fuels with oxygen/moisture in air.

A survey of the literature on the stabilization treatment of Pu-bearing organic materials confirmed that organic materials can be decomposed and removed by heating at 950 °C (1223.15 K) or greater in air. Furthermore, based on the calculated thermodynamic parameters of oxidation reaction of carbide and nitride fuels in air, it was estimated that these fuels would be oxidized in air at 950 °C because the equilibrium oxygen partial pressure in the oxidation reaction at 950 °C was lower than 2.1×10^4 Pa (oxygen partial pressure in air). Therefore, it was decided to stabilize Pu-bearing organic materials by heating at 950 °C in air to remove the organic materials and oxidize the carbide and nitride fuels.

As a mock-up test to remove the organic materials, thin sheets of epoxy resin were heated in air. The changes in appearance and weight before and after heating in air showed that organic materials can be removed. After the mock-up test, Pu-bearing organic materials were also stabilized by heating in the similar condition.

Keywords: Nuclear Fuel Materials, Organic Materials, Epoxy Resin, Storage

*1 Inspection Development Company Ltd.

*2 E&E Techno Service Co., Ltd.

目 次

1. 序論	1
2. 安定化処理の対象試料	2
2.1 試料情報	2
2.2 試料の外観観察及び線量当量率測定結果	2
3. 安定化処理手法の検討	3
3.1 有機物除去の加熱条件	3
3.2 炭化物及び窒化物燃料の酸化における自由エネルギーの変化	4
3.3 安定化処理に使用する加熱炉等	5
3.4 モックアップ試験	6
4. 安定化処理	7
4.1 安定化処理の条件	7
4.2 安定化処理の結果	7
5. まとめ	9
謝辞	10
参考文献	10
付録 炭化物及び窒化物燃料と酸素の反応について	22

Contents

1. Introduction1

2. Samples for stabilization treatment2

 2.1 Sample form2

 2.2 Observation of the samples and measurement of dose rate2

3. Examination of stabilization treatment3

 3.1 Heating condition for decomposing organic materials3

 3.2 Free energy changes in oxidation of nitride and carbide fuels4

 3.3 Equipment5

 3.4 Mock-up test to remove organic materials6

4. Stabilization treatment of Pu-bearing organic materials7

 4.1 Heating condition for stabilization treatment7

 4.2 Results7

5. Summary9

Acknowledgement 10

References 10

Appendix Oxidation of nitride and carbide fuels22

表リスト

Table 1 各化合物の標準生成エンタルピー及び標準エントロピー 11
 Table 2 安定化処理前後における試料の重量変化 11

図リスト

Fig. 1 温度と自由エネルギーの変化の関係 12
 Fig. 2 加熱炉概略図 12
 Fig. 3 アルミナ製試料皿の外形図 13
 Fig. 4 安定化処理における試料の昇温パターン 13

写真リスト

Photo 1 燃料研究棟の汚染・被ばく事故の原因となった有機物を含有した核燃料物質 14
 Photo 2 安定化処理対象試料の一例 14
 Photo 3 アルミナ製試料皿の外観 15
 Photo 4 加熱前後のエポキシ樹脂（上：加熱前、下：加熱後） 16
 Photo 5 加熱炉へ試料を挿入するときの様子 17
 Photo 6 配管内に発生したタール状の液体 17
 Photo 7 安定化処理前後の試料外観（上：安定化処理前、下：安定化処理後） 18
 Photo 8 安定化処理後の試料外観（鋼製容器収納後） 19
 Photo 9 試料をアルミナ製試料皿に載せている様子 19
 Photo 10 安定化処理で発生したタール状の液体 20
 Photo 11 加熱後の炉内の様子 20
 Photo 12 放射温度計での温度確認 21

This is a blank page.

1. 序論

平成 29 年 6 月に日本原子力研究開発機構大洗研究開発センター（現：大洗研究所）燃料研究棟（以下「燃料研究棟」という。）にて核燃料物質を収納したプルトニウム・濃縮ウラン貯蔵容器（以下「貯蔵容器」という。）を開封して内容物を点検する作業中、貯蔵容器内にある核燃料物質が入った容器を封入した樹脂製の袋が破裂し、作業員 5 名が内部被ばくする事故（以下「汚染・被ばく事故」という。）が発生した¹⁾。この汚染・被ばく事故の原因となった貯蔵容器の内容物について保管記録等による確認が行われ、ポリエチレン製の容器の中に、プルトニウム (Pu) を含む核燃料物質の粉末をエポキシ樹脂で固化した X 線回折試料が入っていることが分かった。また、この汚染・被ばく事故の原因について調査が行われた結果、 α 線による混合有機物（エポキシ樹脂）の分解で発生した水素ガス等が樹脂製の袋内の内圧を上昇させ、この内圧の上昇した樹脂製の袋が入った貯蔵容器を開封した時に破裂したものと評価された²⁾。

また、この汚染・被ばく事故に係る貯蔵容器内に含まれていた粉末状の核燃料物質の分析結果では、その化学形は酸化物及び炭化物であった²⁾が、燃料研究棟では過去に酸化物及び炭化物燃料以外にも Pu を含む窒化物燃料の研究を行っていた経緯があることから、燃料研究棟では酸化物、炭化物及び窒化物燃料の粉末を含んだ X 線回折試料を保管していることが分かった。炭化物燃料については、微粉末が空気中で発火しやすい³⁾ことが知られており、保管する場合は空気に対して化学的に反応性が低い酸化物の形態で保管する必要がある。窒化物燃料の粉末については化学的に安定であるが酸素と反応して熱やガスを発生させる可能性がある³⁾。

したがって、有機物を含有した Pu を含む核燃料物質（以下「有機物を含有した核燃料物質」という。）を容器に入れて保管する場合、ガスの発生を抑制するために有機物を除去する必要がある。さらに、この有機物を含有した核燃料物質の一部には、炭化物燃料及び窒化物燃料（以下「炭化物燃料等」という。）も含まれており、この場合には安定な化学形である酸化物に転換する必要がある。一般的な有機物の除去方法として、加熱して熱分解する方法が知られているが、同方法で有機物を除去するために以下の条件について検討した。

- ① 加熱処理時の雰囲気、温度
- ② 加熱時間

さらに炭化物燃料等が含まれていた場合を想定して、有機物の除去と同じ加熱条件で酸化物への転換が可能か、熱力学的平衡計算に基づき机上検討を実施した。これらの検討結果を踏まえた上で、燃料研究棟で保管されていた有機物を含有する核燃料物質の安定化処理を行った。

本稿では、有機物を含有した核燃料物質に対する安定化処理条件の検討結果及び安定化処理の実施結果について報告する。

2. 安定化処理の対象試料

燃料研究棟において保管されていた有機物を含有した核燃料物質を対象に安定化処理を行った。これらの核燃料物質は燃料研究棟での汚染・被ばく事故の原因となった試料と同様の X 線回折試料である。対象試料の情報及び試料の線量当量率等について以下に示す。

2.1 試料情報

今回安定化処理した X 線回折試料は核燃料物質の粉末をエポキシ樹脂に混合して固化したものである。汚染・被ばく事故の原因になった貯蔵容器内に保管されていたものの外観を Photo 1 に示す。X 線回折試料の色は褐色から黒色まで様々なものがあり、形状は一辺が 2 cm 程度の正方形のもの、反り返ったもの、細かい欠片や粉末があった²⁾。

2.2 試料の外観観察及び線量当量率測定結果

安定化処理の前にグローブボックス内で有機物を含有した核燃料物質の外観を観察した。試料の一例を Photo 2 に示す。いずれの試料においても、黒褐色で約 2 cm 程度で正方形のもの、細かい欠片や粉末が含まれており汚染・被ばく事故の原因となった試料と同様の形状であることを確認した。

また、これらをグローブボックス内で安定化処理する際には、作業者の被ばく量を低減するために、線量当量率を把握し被ばく量を管理する必要がある。そのため、安定化処理の開始前にこれらが入った樹脂製容器の線量当量率をグローブ越しに測定した。測定には電離箱式サーベイメータを使用し、容器表面から約 5 cm の距離で測定したところ最大 $720 \mu\text{Sv} \cdot \text{h}^{-1}$ であった。これを踏まえて、3 章以降に示す試料の安定化処理の実施時には放射線防護具として鉛エプロンを着用するとともに、取り扱い時にはリングバッジを着用して手指部の局所被ばくを測定した。局所被ばくの測定結果から、被ばく量に応じて作業者の配置転換を行い、一人の作業者が過剰に被ばくしないように安定化処理を実施した。

3. 安定化処理手法の検討

2章で得られた試料情報から安定化処理として有機物を除去する必要がある。有機物を含有した核燃料物質から有機物を熱分解又は酸化させ、除去するための方法について文献調査を行い、加熱の雰囲気及び温度の条件を確認した。さらに、この核燃料物質が炭化物燃料等として存在していた場合を想定して、この有機物の除去に必要な加熱の雰囲気及び温度条件で炭化物燃料等が酸化可能であることを熱力学的平衡計算から検討した。これらの有機物を除去する方法を3.1節に、炭化物燃料等の酸化に関する熱力学的検討の結果を3.2節に示す。

有機物を含有した核燃料物質の安定化処理を行うにあたり、安定化処理に必要な雰囲気及び温度の制御ができる加熱炉が必要となる。さらに、この加熱炉は核燃料物質を閉じ込めることができるグローブボックス内又はセル内に設置されている必要がある。これらの条件を満たした加熱炉を本安定化処理では使用しており、この加熱炉の概要について3.3節に示す。また、この加熱炉を使用して有機物を模擬したエポキシ樹脂の薄板を用いてモックアップ試験を実施した内容について3.4節に示す。

3.1 有機物除去の加熱条件

有機物を含有した核燃料物質から有機物を除去するための加熱条件について、文献調査を行った。過去に燃料研究棟で実施したX線回折試料の安定化処理の実績^{4), 5)}及び米国エネルギー省が公開している核燃料物質の安定化処理に関するレポート(以下「DOE-STD」という。)^{6), 7)}に掲載されている、有機物の除去に必要な加熱炉の雰囲気及び温度条件を以下に示す。

燃料研究棟では、エポキシ樹脂のみ及びエポキシ樹脂を含む核燃料物質の加熱を行っている。エポキシ樹脂のみの場合については、20%O₂-80%N₂ 雰囲気で昇温速度 20 °C・min⁻¹ (20 K・min⁻¹) にて、25 °C (298.15 K) から 800 °C (1073.15 K) まで加熱し熱重量示差熱分析 (TG-DTA) を行っている。340~700 °C (613.15~973.15 K) の間で発熱及び重量減少が確認され、これらの温度の範囲でエポキシ樹脂の熱分解又は酸化が生じたと予想されている。340~550 °C (613.15~823.15 K) で生成物の質量分析が行われており、その結果から H₂, C, CO, CO₂, H₂O, CH₄, C₂H₂, C₄H₁₀, C₆H₆ 等の化合物等が生成していることが確認されている。また、エポキシ樹脂を含む核燃料物質を 450 °C (723.15 K) 又は 500 °C (773.15 K) で加熱して、エポキシ樹脂を除去し、核燃料物質を回収したことが報告されている。

DOE-STD^{6), 7)}では、核燃料物質を安定化させるために 1 L・min⁻¹ の空気を流した雰囲気にて 950 °C (1223.15 K) で 2 時間以上加熱することを推奨している。この条件で加熱することで、粉末の核燃料物質の粒子表面に吸着した水分を除去し、さらに粒子表面への水分の再吸着を低減するために粒子径を大きくし粒子の表面積を小さくすることができる。また、Pu に付着した有機物を完全に熱分解して除去するためには、少なくとも 800 °C (1073.15 K) の空気雰囲気で 5 分間加熱する必要があることが記載されている。

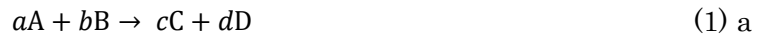
以上より、燃料研究棟での実績及び DOE-STD で推奨されている方法において、有機

物除去のための加熱時の雰囲気は同等であると考えられるが、温度については DOE-STD の方が高く設定されている。このことから、DOE-STD の安定化処理の条件が保守側であると判断し、本安定化処理においては $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ の空気を流した雰囲気にて $950 \text{ }^\circ\text{C}$ (1223.15 K) で 2 時間以上加熱することとした。

3.2 炭化物及び窒化物燃料の酸化における自由エネルギーの変化

有機物除去の加熱条件において炭化物燃料等を酸化物に転換可能であるか確認するために、これらの反応におけるギブズの自由エネルギーの変化を求めた。標準圧力 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 atm) の空気中には酸素は 21 %含まれている⁸⁾ことに基づいて、空気中の酸素分圧 p_{O_2} は $2.12 \times 10^4 \text{ Pa}$ とした。また、計算に用いた標準温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298.15 K) 及び大気圧 ($1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$) 下での標準生成エンタルピー (ΔH_f°) 及び標準エントロピー (S°) については、U の窒化物に関しては文献 9)、Pu の酸化物、窒化物及び炭化物に関しては文献 10)、その他の化合物については文献 11) に示された値を使用した。計算で使用した値を Table 1 に示す。なお、 ΔH_f° 及び S° については $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298.15 K) の値を使用し、温度によるこれらの値の変化はないものと仮定した。

(1) a の化学反応式を想定した場合、(1) b, c 及び d 式に基づいて各温度 T での自由エネルギーの変化を計算した。



$$\Delta H = c\Delta H_{f,C}^\circ + d\Delta H_{f,D}^\circ - a\Delta H_{f,A}^\circ - b\Delta H_{f,B}^\circ \quad (1) \text{ b}$$

$$\Delta S = cS_C^\circ + dS_D^\circ - aS_A^\circ - bS_B^\circ \quad (1) \text{ c}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1) \text{ d}$$

空気雰囲気中で加熱したとき、炭化物からは C (炭素単体) 及び窒化物からは N_2 が遊離して、炭化物又は窒化物を構成する金属元素 ($M=\text{U}, \text{Pu}$) が酸素と反応することを検討し、以下の反応式(2)及び(3)における自由エネルギーの変化 (ΔG) を計算した結果を Fig.1 に示す。



また、(2)又は(3)の反応式を想定した場合、 O_2 以外の物質が標準状態となるときの平衡酸素分圧と ΔG の関係を、式(4)又は(5)に示す。

$$\Delta G = -RT \ln K = -RT \ln \frac{(a_{\text{MO}_2})(p_{\text{N}_2})^{\frac{1}{2}}}{(a_{\text{MN}})(p_{\text{O}_2})} = -RT \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2}} = RT \ln p_{\text{O}_2} \quad (4)$$

$$\Delta G = -RT \ln K = -RT \ln \frac{(a_{\text{MO}_2})(a_{\text{C}})}{(a_{\text{MC}})(p_{\text{O}_2})} = -RT \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2}} = RT \ln p_{\text{O}_2} \quad (5)$$

ここで、 R は気体定数 ($8.31541 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) である。このように、いずれの反応式においても、 ΔG と p_{O_2} の関係は同じであり、(6)式により表わされるため、 p_{O_2} に $2.12 \times 10^4 \text{ Pa}$ を代入した時の ΔG と比較することで、平衡酸素分圧との大小関係を把握することが可能となり、平衡酸素分圧が $2.12 \times 10^4 \text{ Pa}$ よりも小さい場合は、酸化反応が進行すると判

断できる。

$$\Delta G = RT \ln p_{O_2} \quad (6)$$

Fig.1 の縦軸は ΔG 、横軸は絶対温度 T であり、950 °C (1223.15 K) の領域が中心付近となるように 726.85~1226.85 °C (1000~1500 K) の領域を示した。図中の赤破線は 950 °C (1223.15 K) に相当する温度である。図で示した温度の範囲では反応式(2)及び(3)は空気の酸素分圧の ΔG 以下であることから、これらの反応は空気雰囲気中で加熱することにより酸化反応が進行するものと考えられた。

なお、炭化物燃料の C が CO 又は CO₂、窒化物燃料の N が NO 等、燃料中の U が U₃O₈ として生成する場合を計算した結果については付録に示す。付録に示した反応式であっても炭化物燃料を構成する C は炭素単体として、窒化物燃料を構成する N は N₂ として遊離して U は UO₂ に、Pu は PuO₂ になる反応である(2)及び(3)式の方が ΔG は小さい。そのため、付録で示した反応式よりも(2)及び(3)式で示した反応の方が進行しやすいと考えられる。

3.3 安定化処理に使用する加熱炉等

試料は核燃料物質であるため、安定化処理は核燃料物質を閉じ込めることができるグローブボックス内に設置された加熱炉を使用した。この加熱炉の概略図を Fig.2 に示す。

加熱炉は金属製の炉体の中にアルミナ製の炉心管が入っており、この炉心管の周囲には発熱体及び熱電対が設置されている。炉心管内の温度制御については、グローブボックス外に設置された温度制御装置により目標温度と測定温度が一致するように PID 制御により発熱体の出力が調整される。ただし炉心管の均熱部は $\phi 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 程度であり、この範囲に加熱対象試料を収める必要がある。

炉心管の蓋に給気及び排気用の配管が設置されており、給気側の配管からガスを導入することで炉心管内の雰囲気気を制御することができる。給気側の配管は逆止弁を経由して、グローブボックス外に設置した乾燥空気のガスボンベと接続した。また、加熱炉内を通過して排気されたガスを冷却することを目的にした空のトラップ (トラップ 1)、エポキシ樹脂の分解時に発生したガスの成分を捕集するための水入りのトラップ (トラップ 2) を順次接続した。炉心管内から排気されたガスはこれらのトラップを通過させて、トラップ 1 及びトラップ 2 で有機物を除去してグローブボックス内へ放出される。

有機物を含有した核燃料物質の加熱には耐熱性の観点から、アルミナ製の試料皿 (以下「アルミナ皿」という。) を用いた。このアルミナ皿の外形図を Fig. 3 に、外観を Photo 3 に示す。アルミナ皿の長さについては炉心管の均熱部の寸法に基づいて 49mm とした。また、今回安定化処理を実施する有機物を含有した核燃料物質は板状、細かい欠片、粉末等であることから、それらを一括して処理できるようにするためアルミナ皿の幅を 40mm、内側の深さを 18 mm とした。

3.4 節に示すモックアップ試験及び 4 章で示す安定化処理はこのアルミナ皿を使用した。

3.4 モックアップ試験

有機物を含有した核燃料物質の安定化処理を実施する前に試料を模擬したエポキシ樹脂の薄板を用いて、3.3 節で示した加熱炉でモックアップ試験を実施した。この試験は、実際に有機物が除去可能であること、また本加熱炉を使用した安全な加熱が可能であることを確認することを目的とした。加熱前後のエポキシ樹脂の外観を Photo 4 に示す。また、加熱炉へ試料を挿入する時の様子を Photo 5 に示す。エポキシ樹脂の薄板は一辺が 2 cm 程度の正方形のものを 20 枚用意 (19.97 g) し、アルミナ皿に入れて加熱炉内へ挿入した。加熱炉の蓋を閉め、給気側の配管から乾燥空気を $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ で流し、 $950 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (1223.15 K) で 2 時間加熱した。加熱後、加熱炉内から試料を入れたアルミナ皿を取り出し、外観の変化及び試料の重量を確認した。外観の変化については、アルミナ皿の中に黒色の残渣が確認された。重量の変化については、加熱前のエポキシ樹脂の重量が 19.97 g であったのに対して、加熱後の残渣の重量は 0.78 g まで減少した。残渣についてはその外観から、エポキシ樹脂の酸化後に生成した煤であり、炭化水素が除去されたと考えられたことから、本方法で有機物の除去は可能であると考えた。

加熱中において、加熱炉の排気側の配管 (ホース) とトラップ 1 の間にタール状の液体が発生した。この液体をトラップ 1 へ移し、外観を撮影したものを Photo 6 に示す。燃料研究棟でのエポキシ樹脂の加熱実績では、加熱時において C, C_4H_{10} , C_6H_6 等の発生を確認している^{4),5)}。そのため、この液体はエポキシ樹脂の分解で生成されたこれらの有機物が凝縮して液化したものであると推測した。加熱中は配管 (ホース) を閉塞させないために、この液体をトラップ 1 へ移して、継続して加熱した。

燃料研究棟でのエポキシ樹脂の加熱時に $340 \sim 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($613.15 \sim 973.15 \text{ K}$) 付近で発熱することが示唆されていた^{4),5)}ため、加熱中に炉内の温度を監視していたが、本加熱では急激な発熱は観察されなかった。加熱前後で炉心管の外観を観察したが、特に損傷は見られなかった。また、エポキシ樹脂の加熱時にトラップ 1 及びトラップ 2 を経由してグローブボックス内に放出されたガスは、グローブボックス内で拡散され透明になりグローブボックス内の視認性が悪くなる等の異常も確認されなかった。

そのため、本モックアップ試験を通して本方法で安全に安定化処理を行うことができると判断した。

4. 安定化処理

3章で確認した有機物の除去、また熱力学的平衡計算から炭化物及び窒化物燃料の酸化の検討結果及びモックアップ試験の実施結果をもとに、有機物を含有した核燃料物質の安定化処理を行った。安定化処理の条件については3章で検討した結果をもとに決定し、その条件を4.1節に示し、この条件で有機物を含有した核燃料物質の安定化処理を行った内容について4.2節に示す。

4.1 安定化処理の条件

安定化処理での加熱時の雰囲気、温度及び加熱時間については、3.4節のモックアップ試験時と同じ条件（乾燥空気を $1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 流した炉内にて $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1223.15 K) で2時間加熱）であり、有機物を含有した核燃料物質をアルミナ皿に載せて加熱炉内に入れて安定化処理を実施した。

Fig.4に安定化処理における試料の昇温パターンの一例を示す。モックアップ試験の結果から昇温速度を $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ($10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) と設定した。ただし、過去に実施されたエポキシ樹脂の加熱試験では、特に温度が $340\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($613.15\sim 773.15\text{ K}$) 付近においてエポキシ樹脂の熱分解又は酸化反応に伴い発熱が確認された⁴⁾ことから、急激な炉内の温度上昇を防止するため $300\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($573.15\sim 773.15\text{ K}$) の間では $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ($5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) で昇温することとした。また、室温から $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (573.15 K) の間では、上記の加熱試験からエポキシ樹脂の酸化反応が進行しないため、加熱時間短縮の観点から $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ($20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) で昇温することとした。

4.2 安定化処理の結果

安定化処理前後の重量変化の一例をTable 2に示す。安定化処理前に比べると安定化処理後の重量は30~50%程度まで減少している。安定化処理前後の有機物を含有した核燃料物質の様子をPhoto 7に示す。黒褐色の板状の試料を複数枚アルミナ皿に載せ、安定化処理を実施した。安定化により、試料は黒色又は灰色に変化し、形態としては粉末又は粒状を呈していた。3.4節のモックアップ試験でエポキシ樹脂の加熱後に黒色の煤が生成しており、本処理においても煤が生成したものと考えられるが、有機物中の核燃料物質と区別することはできなかった。アルミナ皿から回収した安定化処理後の試料を保管管理するために、鋼製の容器に収納した様子をPhoto 8に示す。煤と核燃料物質が区別できなかったため、これらが混合した状態で回収して収納した。

なお、有機物を含有した核燃料物質を安定化処理のために試料皿に移すときは、ピンセットを使用した。Photo 9にグローブボックス内での収納された容器からピンセットを用いて、アルミナ皿に試料を移す様子を示す。手部の被ばく量を減らすために、試料はピンセットで取り扱い、試料と手部的間で距離を取った。有機物を含有した核燃料物質の安定化処理は29回実施した。安定化処理における加熱中は常に作業者がグローブボックス内を監視し、異常がないことを確認した。

今回の安定化処理においてはいずれの場合でも排気用配管内にタール状の液体が確認され、トラップ 1 に回収された様子を **Photo 10** に示す。加熱後、このトラップ 1 に回収したこの液体をウエスに吸収させ、線量当量率を測定したところ、有意な値を示さなかったことから、このタール状の液体に核燃料物質が含まれていないと判断した。また、**Photo 11** に示すように排気用配管と同様のタール状の液体が加熱炉内の底部で確認された。そのため、安定化処理の都度エタノールを含ませたウエスや綿棒を用いて、炉心管の下部に溜まった液体を拭き取り、除去した。

試料の安定化処理中において、作業場の安全面の観点から **Photo 12** に示すように放射温度計を利用して加熱炉内の排気側の配管が発熱していないことを確認した。排気側のトラップ表面やホースの表面温度を放射温度計で計測して、常に常温付近であることを確認した。この他にも、有機物を含有した核燃料物質の安定化処理が完了するまで、施設内でこの有機物を含有した核燃料物質を移動、グローブボックスへのバッグイン及び安定化処理を行うときは、作業者は全面マスクを着用して内部被ばく防止の措置を講じた。

5. まとめ

有機物を含有した核燃料物質からエポキシ樹脂を含む有機物を除去するためには、文献調査の結果から乾燥空気を $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ で流した空気雰囲気にて $950 \text{ }^\circ\text{C}$ (1223.15 K) 以上で加熱することが有効であると分かった。さらに、この核燃料物質が炭化物燃料等として存在していた場合を想定して、有機物を除去する雰囲気及び加熱温度の条件下で、熱力学的平衡計算により炭化物燃料等は酸化物に転換可能であることを確認した。モックアップ試験でエポキシ樹脂の薄板を試料として、乾燥空気を $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 流した加熱炉にて $950 \text{ }^\circ\text{C}$ (1223.15 K) で 2 時間加熱を行い、加熱前後の外観や重量の変化から有機物は除去可能と判断した。このモックアップ試験の結果を踏まえ、予定していた全ての有機物を含有した核燃料物質に対して安定化処理を行い、有機物を除去して核燃料物質を保管した。

謝 辞

安定化处理においては、検査開発株式会社の品田雅則氏及び石ヶ森俊夫氏に多大なるご助成をいただいた。また、燃料材料開発部燃料試験課の多くの方々にご協力を頂いた。ここに記して、感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 燃料研究棟汚染事故に関する現場復旧チーム, 燃料研究棟汚染事故における現場復旧作業報告, JAEA-Review 2019-001, 2019, 58p.
- 2) 燃料研究棟汚染事故に関する原因究明チーム, 燃料研究棟汚染事故における樹脂製の袋との破裂原因調査報告－有機物の放射線分解によるガス発生と内圧上昇について－, JAEA-Review 2017-038, 2017, 83p.
- 3) Dell, R. M. and Wheeler, V. J., THE IGNITION OF URANIUM MONONITRIDE AND URANIUM MONOCARBIDE IN OXYGEN, J. Nucl. Mat., vol.21, no.3, 1967, pp.328–336.
- 4) Yahata, T., Abe, J., Kato, M. and Kurihara, M., Incineration Method for Plutonium Recovery from Alpha Contaminated Organic Compounds, J. Nucl. Sci. Technol., vol. 22, no. 8, 1985, pp.669–677.
- 5) Yahata, T., Incineration Method for Plutonium Recovery from Alpha-Contaminated Organic Compounds., Inorganica Chimica Acta, vol. 140, 1987, pp.279–282.
- 6) U. S. Department of Energy, DOE STANDARD: STABILIZATION, PACKAGING, AND STORAGE OF PLUTONIUM-BEARING MATERIALS, DOE-STD-3013-2012, 2012, 83p.
- 7) U.S. Department of Energy, DOE STANDARD: STABILIZATION, PACKAGING, AND STORAGE OF PLUTONIUM-BEARING MATERIALS, DOE-STD-3013-2018, 2018, 90p.
- 8) 一般社団法人日本地球化学会, 地球化学 Q&A,
<http://www.geochem.jp/qanda/answer/015.html> (参照 : 2021 年 10 月 12 日).
- 9) Wagman, D. D. et al., The NBS tables of chemical thermodynamic properties: Selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units, J. Phys. Chem. Ref. Data., vol.11, Suppl. 2, 1982, 407p.
- 10) OECD Nuclear Energy Agency, Chemical Thermodynamics Volume 1: Chemical Thermodynamics of Uranium, 2004, 735p.
- 11) OECD Nuclear Energy Agency, Chemical Thermodynamics Volume 4: Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium, 2001, 870p.

Table 1 各化合物の標準生成エンタルピー及び標準エントロピー

化合物	状態	標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ (kJ \cdot mol $^{-1}$)	標準エントロピー S° (J \cdot K $^{-1}$ \cdot mol $^{-1}$)
UC* ⁹⁾	結晶固体	-98.3	59.20
UN* ¹⁰⁾	結晶固体	-290.0	62.43
UO ₂ * ⁹⁾	結晶固体	-1084.9	77.03
PuC** ¹¹⁾	結晶固体	-45.2	74.8
PuN* ¹¹⁾	結晶固体	-299.20	64.8
PuO ₂ * ¹¹⁾	結晶固体	-1055.8	66.13
C (graphite)* ⁹⁾	単体	0***	5.740
N ₂ * ⁹⁾	気体	0***	191.61
O ₂ * ⁹⁾	気体	0***	205.138

* 大気圧 1.00 \times 10⁵ Pa, 標準温度 25 °C (298.15 K) での値である。

** 文献 11)において PuC の標準生成エンタルピー及び標準エントロピーは、PuC_{0.84}での値で代用されていたため、本紙においても PuC_{0.84}の値を利用した。

*** 基準となる単体であるため、値が 0 となっている。

Table 2 安定化処理前後における試料の重量変化

処理前重量(g) [※]	処理後重量(g) [※]
28.05	9.15
20.27	6.51
19.23	8.53
14.02	7.12
18.38	5.69

※ 安定化処理をした有機物を含有する核燃料物質のうち、その一部の定量結果である。

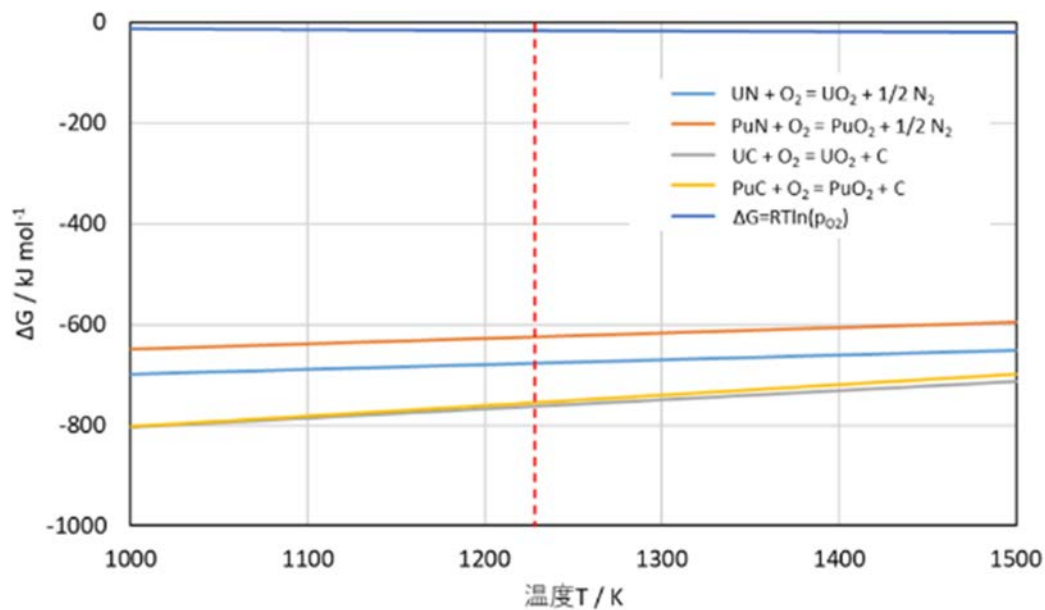


Fig. 1 温度と自由エネルギーの変化の関係
 (縦軸は赤破線で示した温度が 950 °C (1223.15 K) に対応する。)

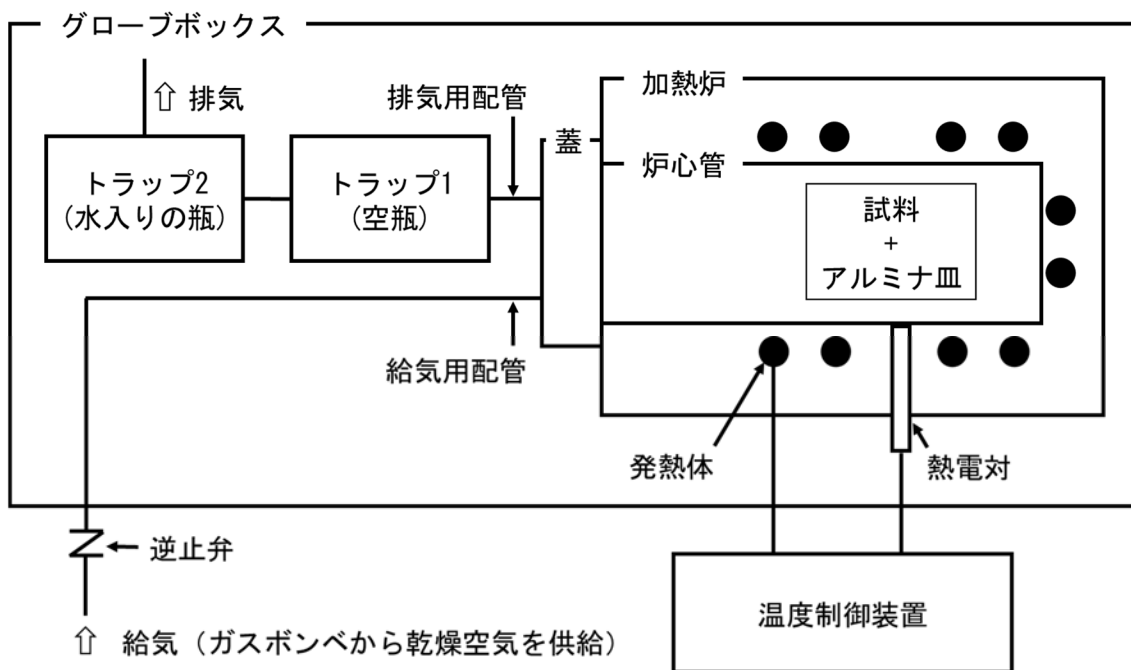


Fig. 2 加熱炉概略図

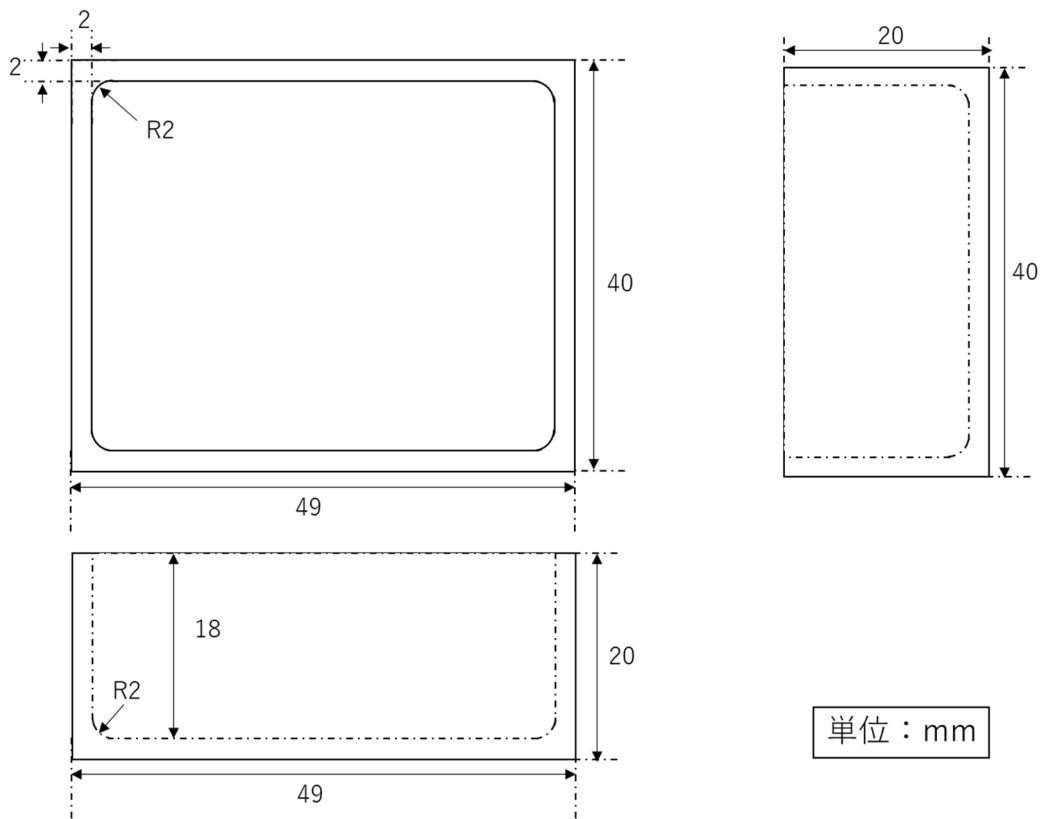


Fig. 3 氧化铝製試料皿の外形図

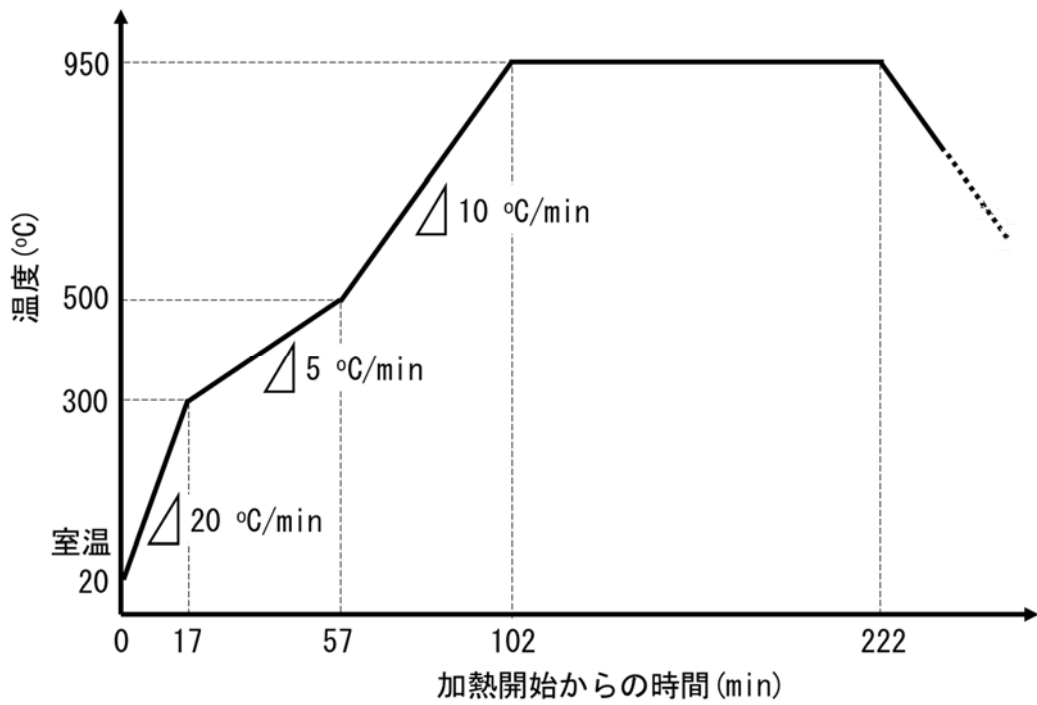


Fig. 4 安定化処理における試料の昇温パターン



Photo 1 燃料研究棟の汚染・被ばく事故の原因となった有機物を含有した核燃料物質
(写真は大洗研究所燃料研究施設保全課の提供)



Photo 2 安定化処理対象試料の一例



Photo 3 アルミナ製試料皿の外観



Photo 4 加熱前後のエポキシ樹脂（上：加熱前、下：加熱後）

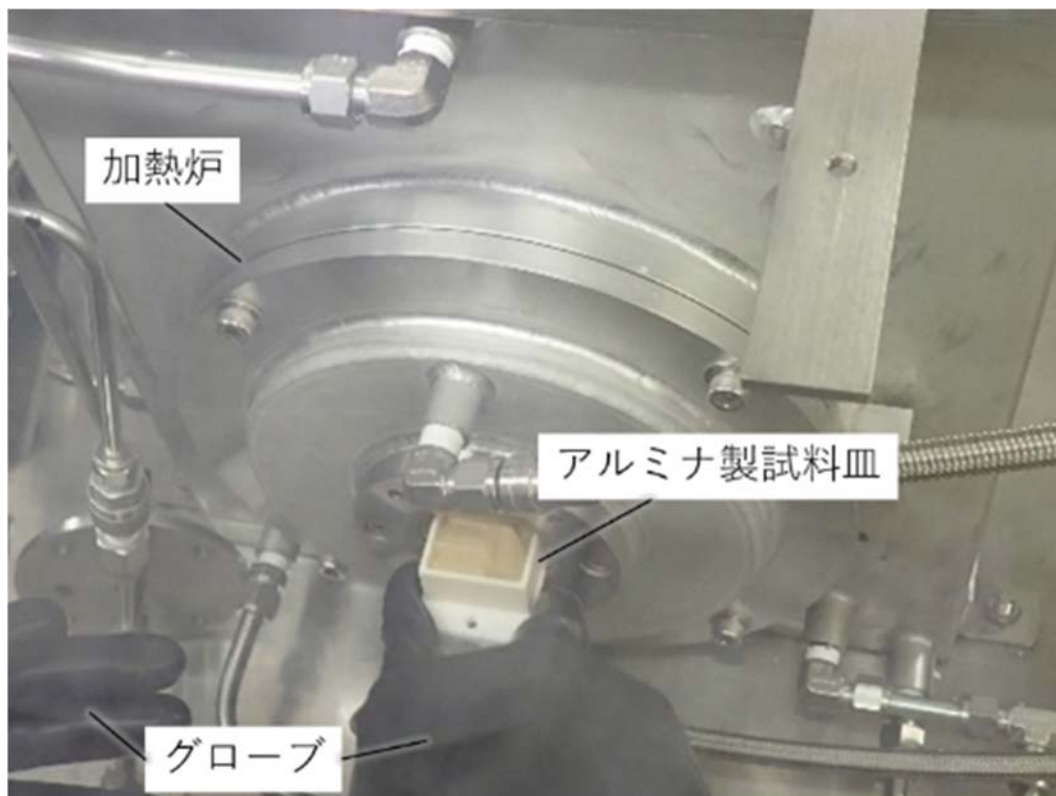


Photo 5 加熱炉へ試料を挿入する時の様子

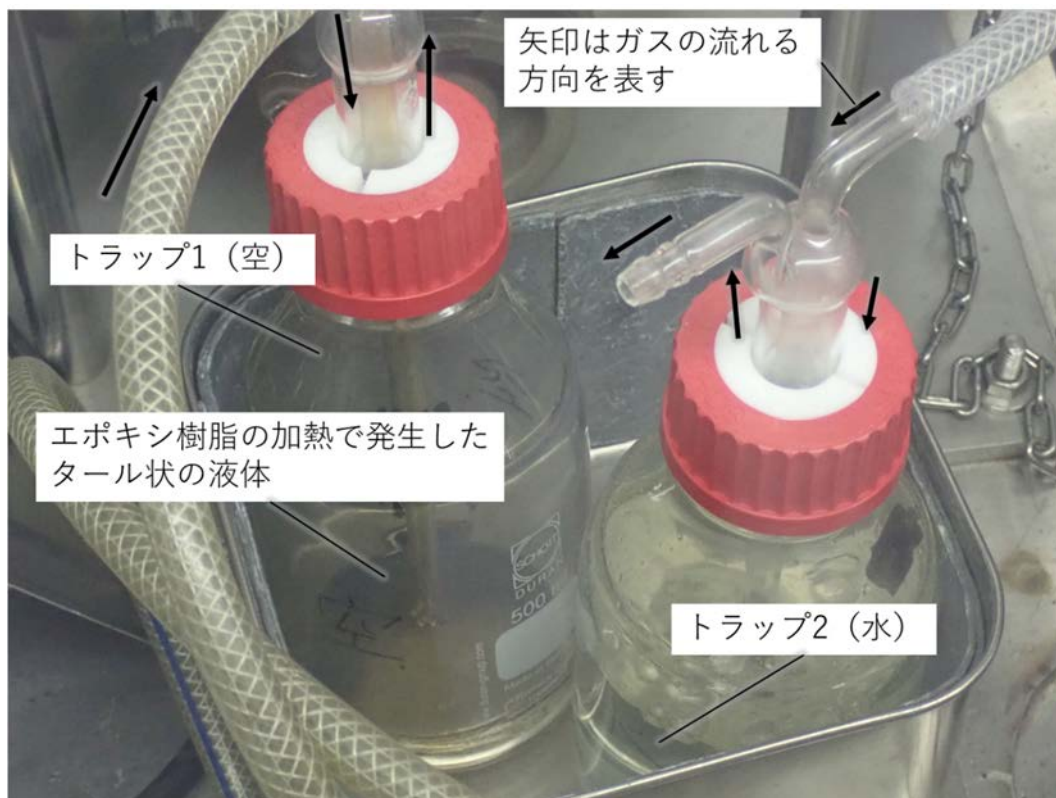


Photo 6 配管内に発生したタール状の液体

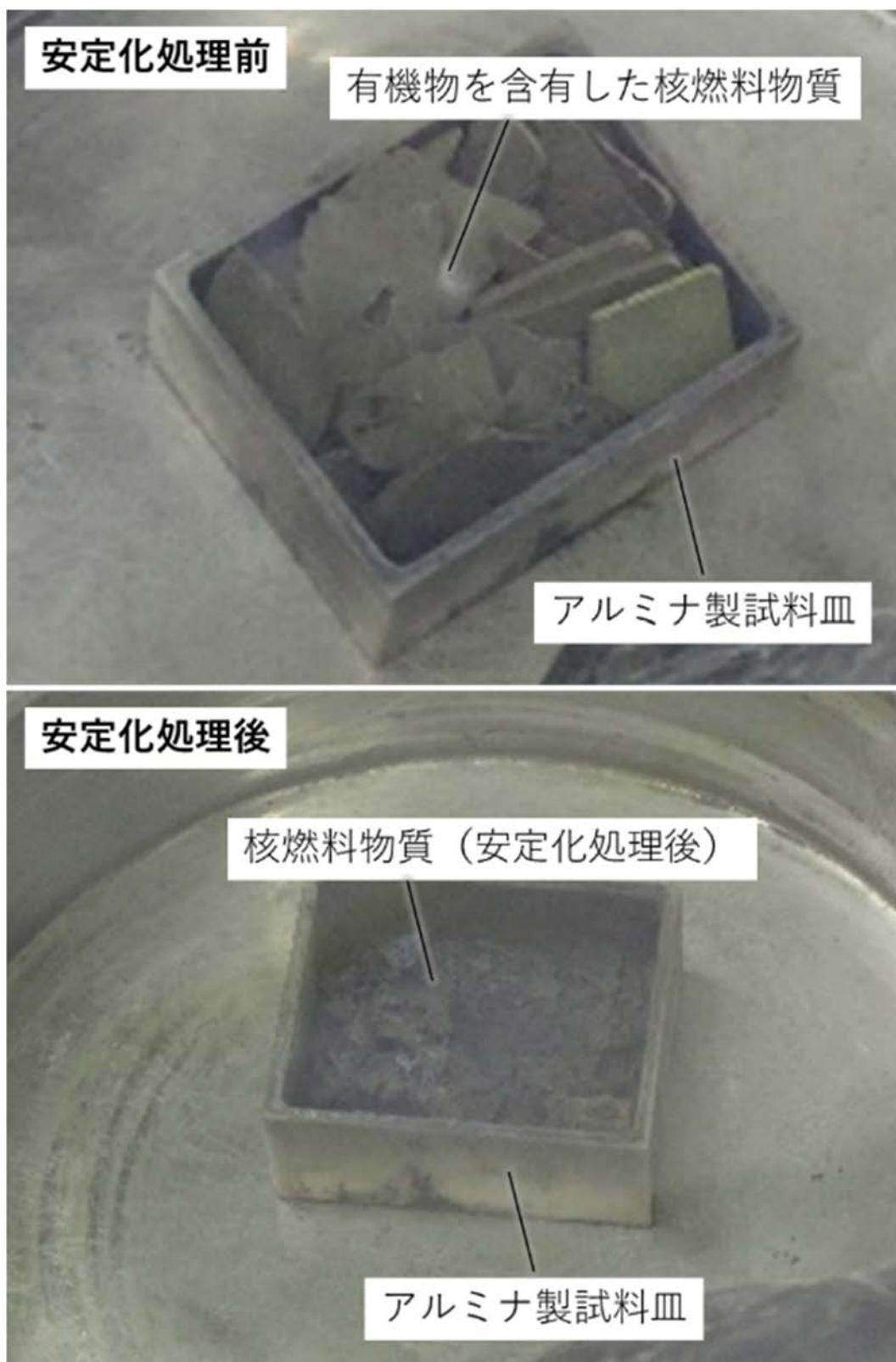


Photo 7 安定化処理前後の試料外観 (上：安定化処理前、下：安定化処理後)



Photo 8 安定化処理後の試料外観（鋼製容器収納後）



Photo 9 試料をアルミナ製試料皿に載せている様子

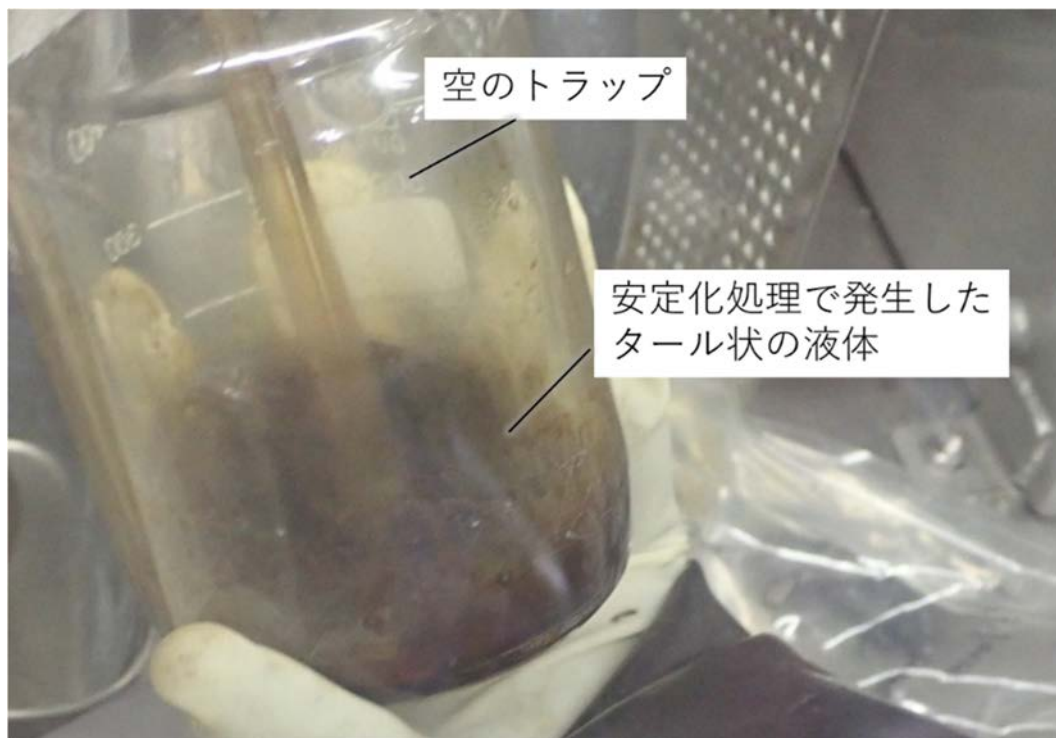


Photo 10 安定化処理で発生したタール状の液体

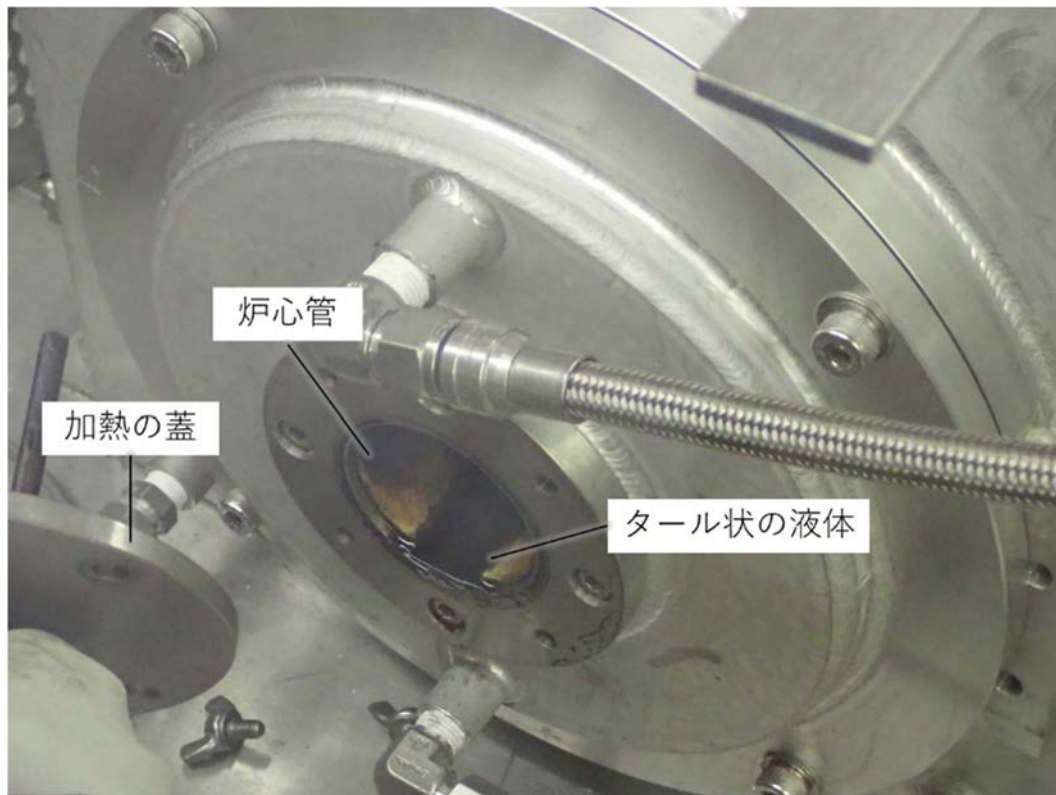


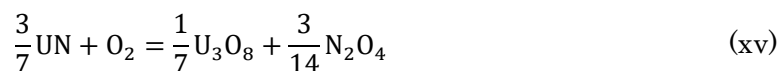
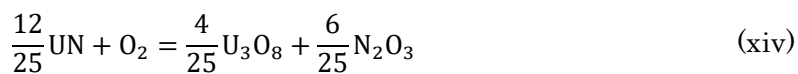
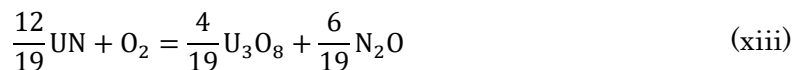
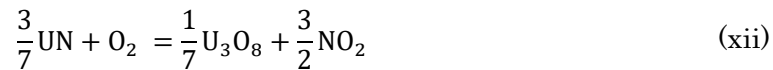
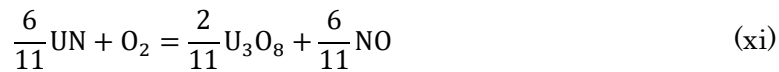
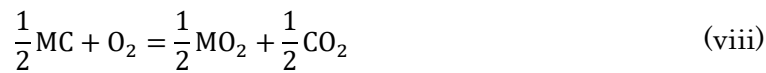
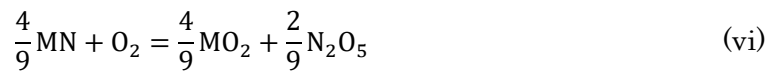
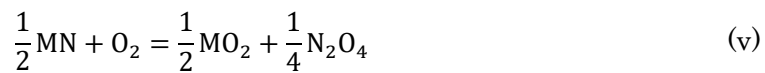
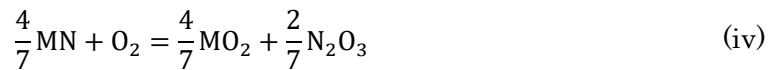
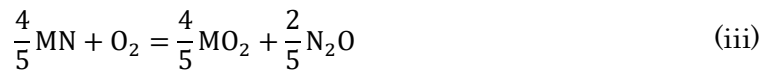
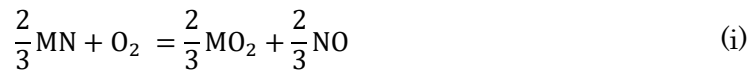
Photo 11 加熱後の炉内の様子

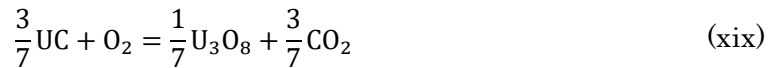
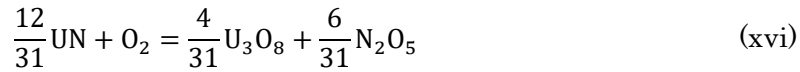


Photo 12 放射温度計での温度確認

付録 炭化物及び窒化物燃料と酸素の反応について

UC 及び UN が酸化する際、U が U_3O_8 、N や C が NO 等や CO 、 CO_2 を生成する場合も想定して、これらの想定される反応のギブズの自由エネルギーの変化 (ΔG) を計算した。想定した化学反応式は以下の式(i)~(xix)であり、これらの反応における ΔG の計算には Table 付録 1 に示した値を使用した。なお式(i)~(ix)において M は U 又は Pu を表す。自由エネルギーの計算結果を Fig.付録 1~Fig.付録 6 に示す。Fig. 1 と同様、950 °C (1223.15 K) の領域付近の計算結果が確認できるように 726.85~1226.85 °C (1000~1500 K) の領域を示した。





いずれの反応においても ΔG は空気の酸素分圧から求めた ΔG よりも小さい値となることが分
かり、空気雰囲気下での加熱でいずれの反応も進行する可能性がある。しかし、本文中の式(2)
及び(3)で示した反応の方が、式(i)~(xix)で示した反応よりも ΔG の値は小さくなるため、式(2)
及び(3)の反応が進行するものと考えられる。

参考文献

- I) Wagman, D. D. et al., The NBS tables of chemical thermodynamic properties: Selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units, J. Phys. Chem. Ref. Data., vol.11, Suppl. 2, 1982, 407p.
- II) OECD Nuclear Energy Agency, Chemical Thermodynamics Volume 1: Chemical Thermodynamics of Uranium, 2004, 735p.
- III) OECD Nuclear Energy Agency, Chemical Thermodynamics Volume 4: Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium, 2001, 870p.

Table 付録1 各化合物の標準生成エンタルピー及び標準エントロピー

化合物	状態	標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ (kJ \cdot mol $^{-1}$)	標準エントロピー S° (J \cdot K $^{-1}$ \cdot mol $^{-1}$)
UC ^{* I)}	結晶固体	-98.3	59.20
UN ^{** II)}	結晶固体	-290.0	62.43
UO ₂ ^{* I)}	結晶固体	-1084.9	77.03
U ₃ O ₈ ^{* I)}	結晶固体	-3574.8	282.59
PuC ^{** III)}	結晶固体	-45.2	74.8
PuN ^{** III)}	結晶固体	-299.20	64.8
PuO ₂ ^{** III)}	結晶固体	-1055.8	66.13
C (graphite) ^{* I)}	単体	0 ^{***}	5.740
N ₂ ^{* I)}	気体	0 ^{***}	191.61
O ₂ ^{* I)}	気体	0 ^{***}	205.138
CO ^{* I)}	気体	-110.525	197.674
CO ₂ ^{* I)}	気体	-393.509	213.74
NO ^{* I)}	気体	90.25	210.761
NO ₂ ^{* I)}	気体	35.98	240.06
N ₂ O ^{* I)}	気体	82.05	219.85
N ₂ O ₃ ^{* I)}	気体	83.72	312.28
N ₂ O ₄ ^{* I)}	気体	9.16	304.29
N ₂ O ₅ ^{* I)}	気体	11.3	355.7

* 大気圧 1.00×10^5 Pa, 標準温度 25 °C (298.15 K) での値である。

** 文献 III)において PuC の標準生成エンタルピー及び標準エントロピーは、PuC_{0.84} での値で代用されていたため、本紙においても PuC_{0.84} の値を利用した。

*** 基準となる単体であるため、値が 0 となっている。

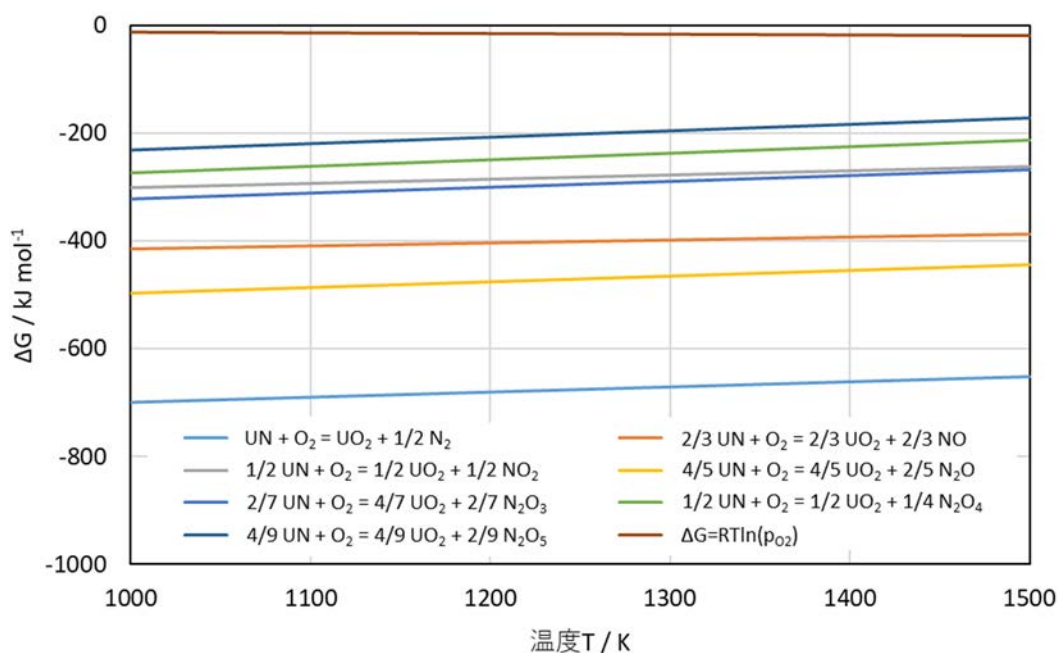


Fig. 付録 1 温度と自由エネルギーの変化の関係 (UN の酸化反応)

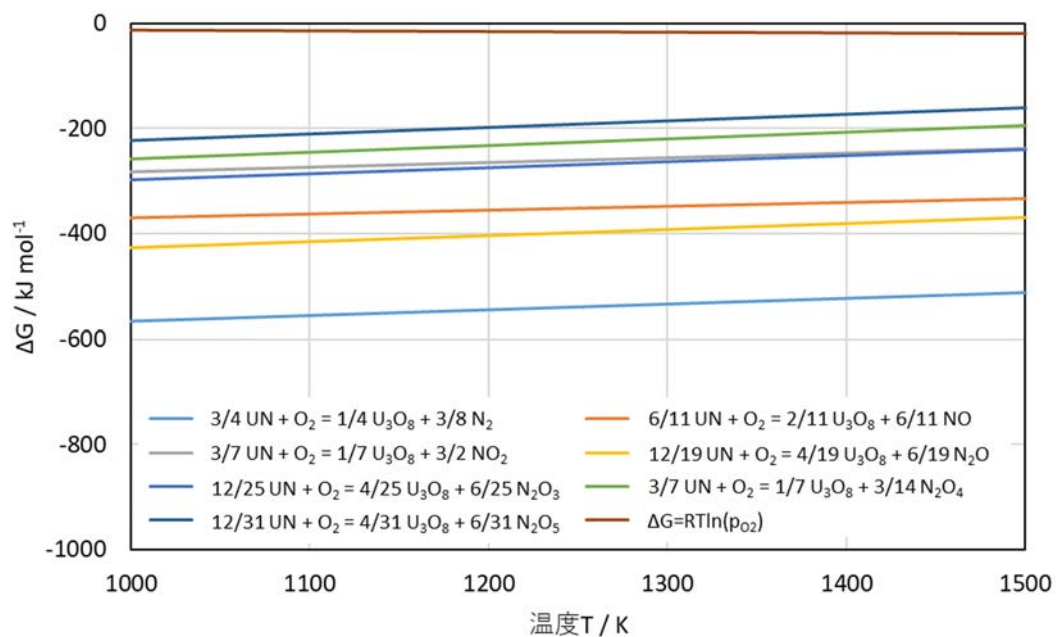


Fig. 付録 2 温度と自由エネルギーの変化の関係 (UN の酸化及び U₃O₈ の生成反応)

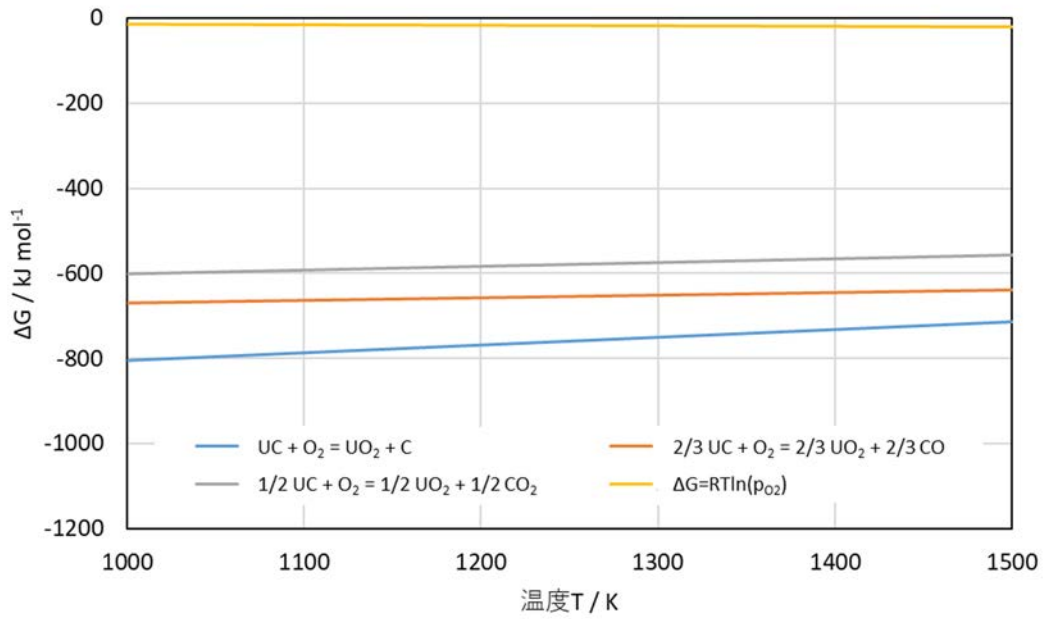


Fig. 付録 3 温度と自由エネルギーの変化の関係 (UC の酸化反応)

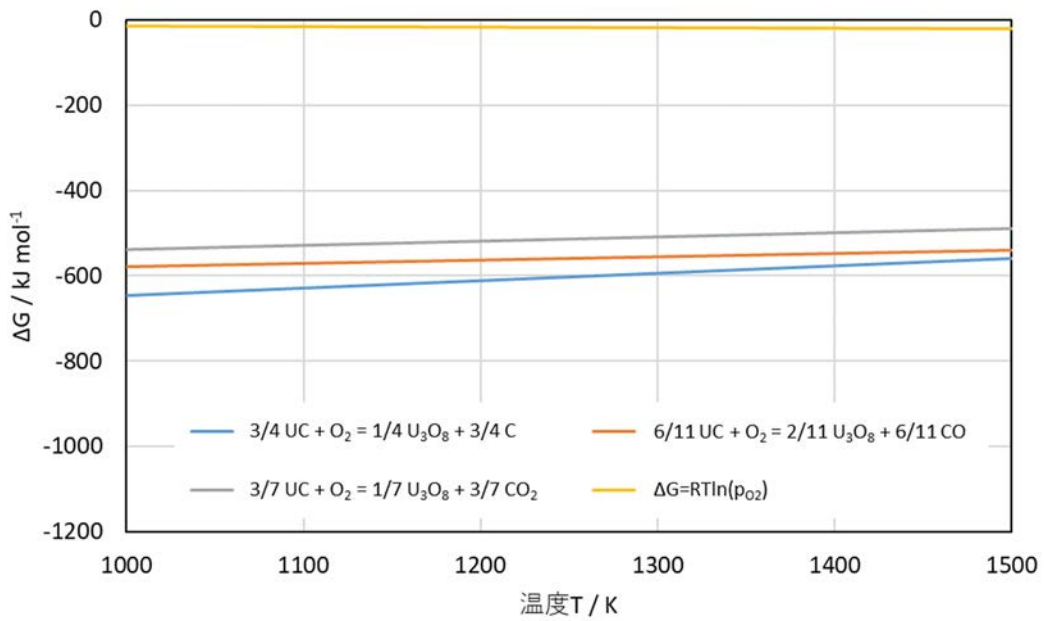


Fig. 付録 4 温度と自由エネルギーの変化の関係 (UC の酸化及び U_3O_8 の生成反応)

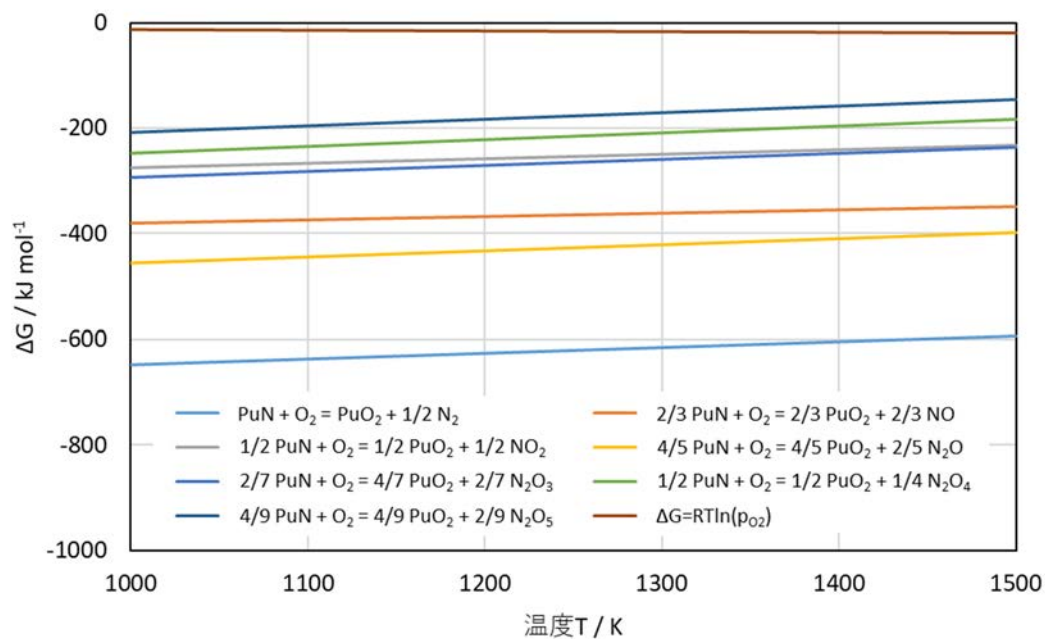


Fig. 付録 5 温度と自由エネルギーの変化の関係 (PuN の酸化反応)

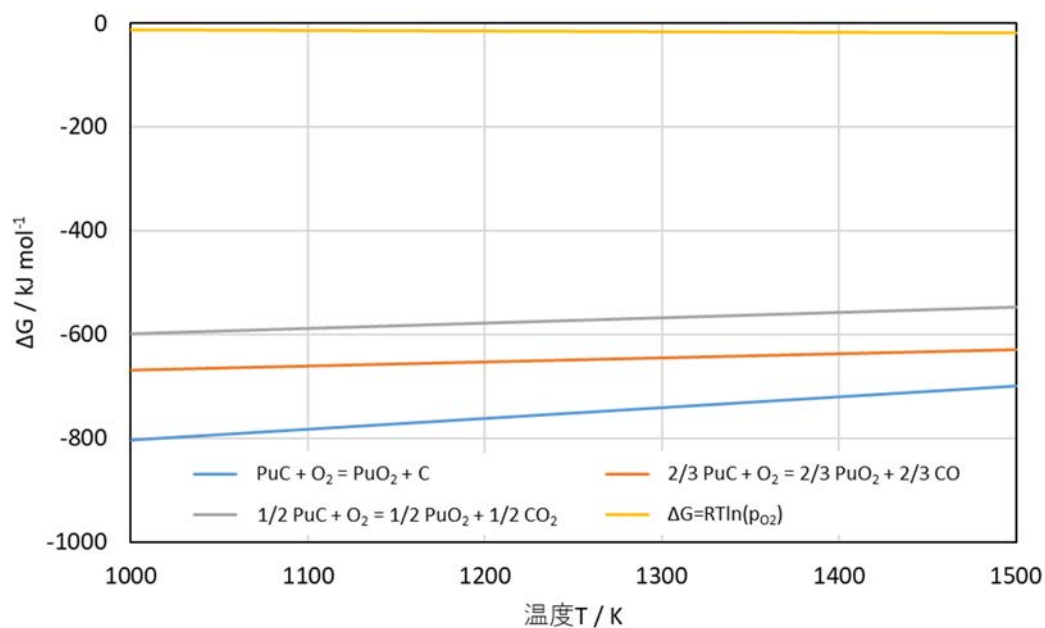


Fig. 付録 6 温度と自由エネルギーの変化の関係 (PuC の酸化反応)

This is a blank page.

