DOI:10.11484/jaea-technology-2023-016

燃料研究棟における実験済核燃料物質の安定化処理

Stabilization of Post-experiment Nuclear Materials in Plutonium Fuel Research Facility

佐藤 匠 音部 治幹 森下 一喜 丸藤 崇人石川 高史 藤島 雅継 中野 朋之

Takumi SATO, Haruyoshi OTOBE, Kazuki MORISHITA, Takato MARUFUJI Takashi ISHIKAWA, Tadatsune FUJISHIMA and Tomoyuki NAKANO

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

September 2023

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。 本レポートはクリエイティブ・コモンズ表示 4.0 国際ライセンスの下に提供されています。 本レポートの成果(データを含む)に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の 条件で利用してください。(https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja) 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。本レポートに関しては下記までお問合せください。

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.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en).

Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.

For inquiries regarding 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, 2023

燃料研究棟における実験済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

佐藤 匠、音部 治幹、森下 一喜、丸藤 崇人+、石川 高史、藤島 雅継、中野 朋之

(2023年7月24日受理)

本報告書は、2018 年 8 月から 2021 年 3 月までに実施した、燃料研究棟における実験済核燃料物質の安定化処理の結果をまとめたものである。2017 年 6 月 6 日に燃料研究棟において発生した汚染事故後に制定された核燃料物質の取扱いに関する管理基準に基づいて、燃料研究棟内のプルトニウム (Pu) を含む実験済核燃料物質のうち、放射線分解による内圧上昇の原因となる有機物を含有した試料 (汚染事故の原因となったエポキシ樹脂と Pu 粉末を混合した X 線回折試料を含む)、空気中で活性な炭化物及び窒化物試料、貯蔵容器の腐食の原因となる塩化物試料を対象として安定化処理を実施した。有機物を含有した試料、炭化物及び窒化物試料については空気気流中で 650 ℃及び 950 ℃でそれぞれ 2 時間加熱することで有機物を除去して Pu 及びウラン (U) を酸化物に転換し、塩化物試料は 500 ℃以上の溶融状態でリチウム (Li) -カドミウム (Cd) 合金との反応により Pu 及び U を Cd 金属中に還元抽出して U-Pu-Cd 合金に転換した。対象とした全ての試料の安定化処理を実施し、燃料研究棟の貯蔵設備に貯蔵することで作業を完了した。他の核燃料物質取扱施設における同種の実験済試料の安定化処理についても、本報告書の内容が活用されることを期待する。

大洗研究所: 〒311-1393 茨城県東茨城郡大洗町成田町 4002 番地

+ 保安管理部

Stabilization of Post-experiment Nuclear Materials in Plutonium Fuel Research Facility

Takumi SATO, Haruyoshi OTOBE, Kazuki MORISHITA, Takato MARUFUJI⁺, Takashi ISHIKAWA, Tadatsune FUJISHIMA and Tomoyuki NAKANO

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 July 24, 2023)

This report summarizes the results of the stabilization treatments of post-experiment nuclear materials in Plutonium Fuel Research Facility (PFRF) from August 2018 to March 2021. Based on the management standards for nuclear materials enacted after the contamination accident that occurred at PFRF on June 6, 2017, the post-experiment nuclear materials containing plutonium (Pu): samples mixed with organic substances that cause an increase in internal pressure due to radiolysis (including X-ray diffraction samples mixed with epoxy resin and plutonium powder which caused contamination accidents), carbides and nitrides samples which is reactive in air, and chloride samples which may cause corrosion of storage containers, were selected as targets of the stabilization. The samples containing organic materials, carbides and nitrides were heated in an air flow at 650 °C and 950 °C for 2 hours respectively to remove organic materials and convert uranium (U) and Pu into oxides. U and Pu chlorides in LiCl-KCl eutectic melt were reduced and extracted into liquid Cd metal by a reaction with lithium (Li) -cadmium (Cd) alloy and converted to U-Pu-Cd alloy at 500 °C or higher. All of the samples were stabilized and stored at PFRF. We hope that the contents of this report will be utilized to consider methods for stabilizing post experiment nuclear materials at other nuclear fuel material usage facilities.

Keywords: Post-experiment Nuclear Materials, Plutonium, Uranium, Stabilization, Organic Materials, Actinide Nitrides, Actinide Carbides, Actinide Chlorides

⁺ Safety Administration Department

目 次

1	. 5	字論	1
		・ 安定化処理の対象試料	
		対象試料の性状	
	2.2	対象試料の線量率	3
3		有機物、炭化物及び窒化物を含有した試料の安定化処理	4
	3.1	処理方法の検討	4
	3.2	処理方法	4
	3.3	処理結果	6
4	. ‡	塩化物試料の安定化処理	10
	4.1	処理方法の検討	10
	4.2	処理方法	11
	4.3	処理結果	13
5		まとめ	14
謭	肘辞.		14
参	\$考]	文献	14

Contents

1.	Introduction	1	
2.	Target Substances of the Stabilization Treatment	2)
	2.1 Properties of the Target Substances	2)
	2.2 Dose Rate of the Target Substances	3	,
3.	Stabilization Treatments of the Samples Containing Organic Materials, Carbide and Nitrides	4	ļ
	3.1 Examination of the Method	4	ļ
	3.2 Method	4	ļ
	3.3 Results	6	,
4.	Stabilization Treatments of Chloride Samples	- 10)
	4.1 Examination of the Method	- 10)
	4.2 Method	- 11	
	4.3 Results	- 13	,
5.	Concluding Remarks	- 14	ļ
A	cknowledgements	- 14	ļ
R	eferences	- 14	ļ

図リスト

Fig. 1	有機物、炭化物及び窒化物を含有した試料の安定化処理の作業フロー	16
Fig. 2	酸化熱処理用電気炉の概略図	17
Fig. 3	エポキシ樹脂固化物の酸化熱処理(650 $^{\circ}$)における温度変化	17
Fig. 4	エポキシ樹脂の酸化熱処理後の残留物の X 線回折プロファイル	18
Fig. 5	エポキシ樹脂の酸化熱処理後の残留物の SEM-EDS による元素マッピング分析の)結果
(×200	倍)	19
Fig. 6	エポキシ樹脂の酸化熱処理後の残留物の SEM-EDS による点分析の結果	20
Fig. 7	X線回折試料の酸化熱処理(650 °C)における温度変化	21
Fig. 8	樹脂埋込試料の酸化熱処理(650 °C)における温度変化	21
Fig. 9	炭化物及び窒化物試料の酸化熱処理(650 °C)における温度変化	22
Fig. 10	実験済試料の酸化熱処理 (950℃) における温度変化	22
Fig. 11	950 ℃で酸化熱処理後の試料の X 線回折プロファイル	23
Fig. 12	塩化物試料の還元抽出処理予備試験の概略図	23
Fig. 13	塩化物試料の還元抽出予備試験における溶融塩中 Pr 濃度の変化	24
Fig. 14	塩化物試料の安定化処理の作業フロー	25
Fig. 15	塩化物試料の還元抽出処理用電気炉の概略図	26
Fig. 16	塩化物試料の還元抽出処理の概略図	26
	写真リスト	
Photo 1	X 線回折試料の一例	27
Photo 2	樹脂埋込試料の一例	28
Photo 3	大型の樹脂固化試料	28
Photo 4	炭化物及び窒化物試料の一例	29
Photo 5	塩化物試料の一例	29
Photo 6	X 線回折試料の打ち抜き装置	30
Photo 7	樹脂埋込試料破砕用器具	30
Photo 8	酸化熱処理用電気炉(全体)	31
Photo 9	酸化熱処理用電気炉(試料設置用扉付近の拡大)	31
Photo 1	0 前処理後の X 線回折試料の例	32
Photo 1		
Photo 1		
Photo 1	3 粉砕後の炭化物及び窒化物焼結体試料の一例	34
Photo 1		
Photo 1	5 エポキシ樹脂を酸化熱処理中のガス洗浄瓶	35

Photo 16	650 ℃での酸化熱処理前後のエポキシ樹脂	35
Photo 17	650 ℃での X 線回折試料の酸化熱処理中の炉内の炎	36
Photo 18	650 ℃での酸化熱処理前後の X 線回折試料の一例	36
Photo 19	650 ℃での酸化熱処理前後の樹脂埋込試料の一例	37
Photo 20	650 ℃での炭化物及び窒化物試料の酸化熱処理中の炉内の火花	37
Photo 21	650 ℃での酸化熱処理前後の炭化物及び窒化物試料の一例	37
Photo 22	950 ℃での酸化熱処理中の電気炉	38
Photo 23	950 ℃での酸化熱処理後の試料の一例	38
Photo 24	空気中に約8ヶ月暴露後の Pr-Cd 合金(約220g)	38
Photo 25	還元抽出処理用電気炉	39
Photo 26	還元抽出処理後の U-Pu-Cd 合金(約 400 g)の一例	39
Photo 27	還元抽出処理中の塩化物試料の色の変化	40
Photo 28	還元抽出処理前後の塩化物試料の一例	40
Photo 29	余剰 Li の除去、均一化加熱後の U-Pu-Cd 合金	41
Photo 30	超音波洗浄及び乾燥後の U-Pu-Cd 合金	41

1. 序論

2017 年 6 月 6 日に日本原子力研究開発機構(以下「原子力機構」という。)大洗研究開発センター(現在は大洗研究所)燃料研究棟において発生した核燃料物質による汚染事故では、核燃料物質を収納した貯蔵容器の蓋を実験室(108 号室)のフード内で開封した際に、内容器を二重に梱包していたポリ塩化ビニル製の袋(以下「PVC バッグ」という。)が破裂し内容物が飛散したことにより、ウラン(U)とプルトニウム(Pu)の一部が実験室内に飛散するとともに作業員が内部被ばくした1)。

事故原因についての調査の結果、貯蔵容器の内容物は X 線回折測定のために Pu を含む核燃料物質の粉末をエポキシ樹脂で板状に固化した試料 (以下「X 線回折試料」という。) であり、事故の主原因はエポキシ樹脂が Pu の α 線により分解されて水素等のガスが発生したことによる貯蔵容器の内圧上昇であることが分かった 0 。

事故が発生した実験室 (108 号室) については、グローブボックス等の設備機器を含めて床、壁、天井等の全域の除染作業が実施された ¹⁾。一方、事故の原因となった貯蔵容器内の X 線回折試料は、金属製収納容器に入れて燃料研究棟の別な実験室 (101 号室) のグローブボックス内に保管されており、安定化処理によりエポキシ樹脂を除去してから貯蔵する必要があった。

上記の汚染事故後、同様の事故の再発防止のために、原子力機構では実験済核燃料物質の安定化処理及び貯蔵中の核燃料物質の定期点検等について定めた核燃料物質の取扱いに関する管理基準(以下「管理基準」という。)が制定された。これに基づいて、燃料研究棟では、事故の原因となった X 線回折試料だけでなく、管理基準に適合しない全ての核燃料物質を安定化処理することが必要になった。

そのため、まず、燃料研究棟のグローブボックス内に保管されていた管理基準に適合しない 実験済核燃料物質(事故の原因となった X 線回折試料を含む)について、安定化処理を実施し てから燃料研究棟の貯蔵設備に貯蔵することとした。

また、燃料研究棟の貯蔵設備に保管していた Pu 試料を封入した貯蔵容器のうち内圧上昇の可能性があり、上記の基準に適合しないもの 54 個については、照射燃料集合体試験施設(以下「FMF」という。)のホットセル内において内容物の状態確認のための開封点検を行った。点検の結果、内容物を封入していた PVC バッグが膨張していた貯蔵容器 5 個の内容物については、内部ガスの開放(PVC バッグに針で穴をあける)に伴い FMF ホットセル内の照射済燃料由来の核分裂生成物により内容物が汚染されたため、照射燃料試験施設(以下「AGF」という。)に輸送して、内容物である X 線回折試料の安定化処理を行った後、AGF にて貯蔵した 3)。一方、内容物を封入していた PVC バッグが膨張していなかった貯蔵容器 49 個については、燃料研究棟に輸送して内容物の安定化処理を行った後、燃料研究棟にて貯蔵することとした。

本報告書では、これらの経緯で燃料研究棟において実施した実験済核燃料物質の安定化処理の方法、条件及び結果について述べる。

本報告書の構成と内容は以下の通りである。2章では安定化処理の対象試料について説明する。対象試料は処理方法によって2種類に分けられるため、3章では有機物、炭化物及び窒化物を含有した試料の安定化処理について、4章では塩化物試料の安定化処理について、それぞれ説明する。5章ではまとめについて述べる。なお、核物質防護の観点から、U,Puの重量に関する記載は控えた。

2. 安定化処理の対象試料

2.1 対象試料の性状

燃料研究棟では、高速炉及び加速器駆動未臨界炉用の炭化物、窒化物、金属等の新型燃料に関する研究開発として、U,Puの化合物に関する物性測定、照射試験用燃料の製造、溶融塩を用いた乾式再処理に関する基礎試験等が行われ、様々な形態の実験済核燃料物質が保管されている。

2017 年 6 月 6 日に燃料研究棟において発生した汚染事故後に原子力機構が定めた管理基準では、「固体状のプルトニウムを貯蔵する場合、有機物との混在を防止するため、又は空気中で化学的に活性な化学形態を安定な状態にするため、安定化処理を行い、容器に封入する。」とされている。

また、米国エネルギー省(DOE: Department of Energy、以下「DOE」という。)の Pu 試料の 安定化処理、梱包及び貯蔵に関する基準 4^{1,5})(以下「DOE-STD」という。)では、固体状の Pu を貯蔵する場合は、安定化処理によって試料から有機物及び水分を除去すること及び空気中で 化学的に活性な化学形態を安定な状態にすることが定められている。これらの基準を基に、Pu を含む実験済核燃料物質のうち、有機物を含有した試料、炭化物及び窒化物試料、塩化物試料の 3 種類を安定化処理の対象とした。以下にこれらの詳細を述べる。

(1) 有機物を含有した試料

U, Pu と有機物が混在した状態の試料であり、有機物が放射線分解され水素等のガスが発生する可能性があるため、有機物を除去するとともに U, Pu を化学的に安定な酸化物に転換する必要がある。代表的なものは以下で述べる X 線回折試料、U, Pu 化合物の焼結体等の塊状試料をフェノール樹脂に埋め込んだ試料(以下「樹脂埋込試料」という。)及びこれらを混合してエポキシ樹脂で固化した大型の試料である。

① X線回折試料

X線回折試料 (Photo 1) は、空気中で活性な炭化物や窒化物等の試料の X線回折測定を行うため、粉末状の U, Pu の化合物を市販のビスフェノール A 型エポキシ樹脂系接着剤 (2液混合型) と混合してアルミニウム (Al) 製試料板 (50 mm×35 mm×1.5 mm) の試料マウント用貫通穴部分 (18 mm×20 mm または 20 mm×20 mm) に固定して硬化したものである 6。この X線回折試料は本作業の対象試料の中で最も数量が多く、2017年6月6日に燃料研究棟において発生した汚染事故の原因となった試料を含めて、合計 1000 枚以上あった。また、Al 製試料板が付いたままのものと試料部分のみが分離されたものがあり、Al 製試料板が付いたものは 100 枚程度であった。試料部分の色は黄色、褐色から黒色まで様々なものがあり、エポキシ樹脂の放射線分解によって脆化が進んだものや、反り返ったもの、細かい欠片や粉末となっていたものがあった。

② 樹脂埋込試料

樹脂埋込試料 (Photo 2) は、走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析装置 (Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: SEM-EDS) や電子プローブマイクロアナライザー (Electron Probe Micro Analyzer: EPMA) を用いた分析のため、U, Pu 化合物の焼結体等の塊状試料を、直径 30 mm × 高さ 10~30 mm の円筒状のフェノール樹脂(ベークライト)の中央に熱間プレス機で埋め込んで固定した試料であり、全部で数百個あっ

た。フェノール樹脂には X 線回折試料のエポキシ樹脂に見られたような放射線分解による 脆化や変形は見られなかった。

③ 大型の樹脂固化試料

上記の①及び②の試料を混合してエポキシ樹脂で固化した大型の試料(Photo 3)1 個である。直径 120 mm×高さ 250 mm、厚さ 0.5 mm の円筒型ステンレス製容器内に U, Pu 炭化物の X 線回折試料及び樹脂埋込試料が上端近くまで入れられ、その隙間に①に含まれるものと同じエポキシ樹脂系の接着剤(2 液混合型)が充填されて固化してあった。

(2) 炭化物及び窒化物試料

U, Pu の炭化物及び窒化物 (Photo 4) であり、形状は焼結体ペレットまたは粉末である。焼結体ペレットは照射試験や物性測定等のために調製されたものであり、炭化物試料の相対密度 (焼結体密度の理論密度に対する比) は 92~97 %、窒化物試料の相対密度は 82~90 %である。U, Pu の炭化物及び窒化物は、空気中の酸素及び水分との反応性が高く火災の原因となるリスクがあるため、酸化物に転換して安定化することとした。

(3) 塩化物試料

過去に溶融塩中での電気化学測定や化学反応に関する基礎試験で使用した U, Pu の塩化物を数 wt%含む塩化リチウム(LiCl)-塩化カリウム(KCl)共晶塩または LiCl 試料(Photo 5)である。塩化物は金属製貯蔵容器の腐食の原因となるため、塩化物を除去して U, Pu を U-Pu-Cd 合金に転換することとした。鉄製円筒型るつぼ(外径 140 mm × 内径 130 mm × 高さ 120 mm)に入った約 $0.5\sim1.0$ kg の塩化物試料が 4 個とセラミックス製(アルミナ、マグネシア等)のるつぼに入った約 $10\sim100$ g の塩化物試料が十数個あり、塩の体積から U, Pu 塩化物を含む LiCl-KCl 共晶塩(以下「LiCl-KCl 共晶塩系試料」という。)は合計約 3.0 kg、U, Pu 塩化物を含む LiCl(以下「LiCl 系試料」という。)は合計約 1.0 kg と推定される。鉄製るつぼに入った塩化物試料 4 個のうち 3 個は LiCl-KCl 共晶塩系試料であり、そのうち 1 個の底部には U-Pu-Cd 合金約 1.2 kg が存在していることが過去の試験記録や報告書 7 から分かっている。残り 1 個は LiCl 系試料である。

2.2 対象試料の線量率

電離箱式サーベイメータを使用して対象とする試料の γ 線の線量率を測定した結果、試料を厚さ 0.5 mm のステンレス製容器に入れてから厚さ 1 mm の鉛板で遮蔽した状態の鉛板の表面で、最も線量率の高い試料については約 500 μ Sv/h を示した。対象とする核燃料物質には ²⁴¹Pu の娘核種であるアメリシウム-241 (²⁴¹Am、主な γ 線のエネルギー: 0.06 MeV) が Pu に対して約 3 %含まれているためであると考えられる。そこで、線量の高い試料を取扱う際には作業員は鉛エプロンと鉛手袋を着用し、線源を鉛板などで遮蔽するとともに、ポケット線量計及びリングバッジを着用して被ばく量を測定することで、被ばくの低減に努めて作業を実施した。

3. 有機物、炭化物及び窒化物を含有した試料の安定化処理

3.1 処理方法の検討

日本原子力研究所の八幡らは、燃料研究棟の有機物を含有した X 線回折試料から U, Pu を回収して再利用するため、U, Pu 炭化物の粉末をエポキシ樹脂で固化した試料を空気気流中において 450 ℃または 500 ℃で 2 時間加熱し、エポキシ樹脂を H_2 , CO, CO_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_2 , C_4H_{10} , C_6H_6 等の気体状に熱分解して除去し、U, Pu を酸化物の粉末として回収した $^{8),9}$ 。本報告書では、この手法を「酸化熱処理法」という。これまで燃料研究棟では、この結果を基に X 線回折試料をボート状の石英製容器に入れて空気気流中、650 ℃で 1.5 時間加熱することで安定化してきた。しかし、X 線回折試料を安定化してから保管することが明確なルールとして定められていなかったため、酸化熱処理法によって安定化されてから保管されている試料がある一方で、汚染事故の原因となった X 線回折試料のように安定化されずに保管されているものも存在していた。

一方、DOE-STD^{4),5)}では、Pu を酸化物に転換して安定化させるとともに、Pu 酸化物粉末の粒子径を大きくして表面の吸着水分を低減するために、空気気流中において 950 ℃で 2 時間以上加熱することが推奨されている。また、これらの基準において、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、空気雰囲気において 800 ℃以上で 5 分間加熱する必要があるとされている。

これらの情報を基に、AGF において燃料研究棟の X 線回折試料の一部を安定化処理する際には、安定化処理後の酸化物粉末への吸着水分低減も考慮して空気気流中 950 ℃の条件で酸化熱処理を行い、有機物を除去するとともに U, Pu を酸化物に転換した ³)。

本作業では、上記の AGF での作業に比べて U, Pu の合計重量で 20 倍以上の試料を処理する 必要があることから、作業の効率化のために空気中 650 $^{\circ}$ C及び 950 $^{\circ}$ Cの 2 段階の加熱を行うこととした。まず 650 $^{\circ}$ Cで 2 時間加熱することで有機物を気体状に熱分解して除去し、U, Pu を 粉末状の酸化物に転換する。その後、効率的に処理するために 650 $^{\circ}$ Cで加熱して有機物を除去したことによって減容した試料を数バッチ分まとめてから、950 $^{\circ}$ Cで 2 時間加熱して貯蔵中の 吸着水分を低減する。

3.2 処理方法

作業のフローを Fig. 1 に示す。有機物、炭化物、窒化物を含有した試料について、機械的分離または粉砕による前処理を行った後、酸化熱処理を行って有機物を除去するとともに U, Pu を酸化物に転換してから貯蔵した。処理方法の詳細を以下に示す。作業は空気雰囲気のグローブボックス内において実施し、炭化物及び窒化物試料を取り扱う際は試料が空気中の酸素と反応して発火することを防ぐためにグローブボックス内部をアルゴン雰囲気に置換した状態で行った。

(1) 試料の前処理

① X 線回折試料

Al 製試料板が付いたままの X 線回折試料については、Al 製試料板から試料部分を打ち抜いて機械的に分離する装置(以下「打ち抜き装置」という。)を使用して前処理を行った (Photo 6)。試料を打ち抜き装置の試料台に載せて、レバーを下げてステンレス製の突起部 (抜き打ち刃)を試料部分に押し当てることで、試料部分のみを打ち抜いて試料台の下に落下させて回収した。

② 樹脂埋込試料

市販されているナットブレーカー(またはナットスプリッター)と呼ばれる劣化したナットを機械的に破壊して取り除くための工具を用いて、樹脂埋込試料を破砕して樹脂のみの部分を分離した(Photo 7)。ナットブレーカーをバイスに固定してから、中央部分に樹脂埋込試料を設置し、レンチを使用してネジ部分を回転させて刃をゆっくり試料に突き刺して破砕した。1個の樹脂埋込試料に対して $1\sim2$ 回破砕し、破片のうち U, Pu の塊状試料が付いた部分を回収した。

③ 大型の樹脂固化試料

以下の方法でペンチ及びニッパー等の手工具を用いて解体し、大型の樹脂固化試料内の樹脂埋込試料及びX線回折試料を回収した。まず、ステンレス製円筒容器の胴体部分(厚さ $0.5 \, \mathrm{mm}$)について、端部からペンチで掴んで巻き取って切除していくことで除去した。樹脂部分については、全体がエポキシ樹脂系接着剤によって強固に接着された 1 個の塊となっていたため、そのままでは分解が困難であった。そのため、まず表面付近の樹脂埋込試料とエポキシ樹脂との界面にピペットで少量 $(0.1\sim0.2 \, \mathrm{mL/1} \, \mathrm{i})$ のアセトンを滴下し、滴下した部分が数分間軟化している間にマイナスドライバー等の先端を隙間に入れて回転させることで、樹脂埋込試料を分離して取り出した。樹脂埋込試料を取り出してできた隙間を利用してニッパー等でエポキシ樹脂を切除し、出てきた樹脂固化試料を上記の方法で取り出すことを繰り返して、全体を解体した。

④ 炭化物及び窒化物試料

炭化物及び窒化物試料のうち焼結体試料については、表面のみ酸化されて内部に炭化物及び窒化物が残留することを防ぐため、アルゴン雰囲気に置換したグローブボックス内でタングステンカーバイド(WC)製乳鉢及び乳棒を用いて粉砕した。

(2) 酸化熱処理

① 酸化熱処理用電気炉

本作業で使用した酸化熱処理用電気炉の概略図を Fig. 2 に、全体及び試料設置用扉付近の外観をそれぞれ Photo 8,9 に示す。既設の酸化熱処理用の電気炉は加熱部の容量が直径 36 mm × 長さ 200 mm であり 1 回の加熱で X 線回折試料約 10 枚を処理していた。本作業では対象とする試料の量が多く、X 線回折試料だけでも 1000 枚以上の処理が必要なため、1 回の加熱で最大 100 枚を処理すること想定し、加熱部の容量が直径 56 mm× 長さ 300 mm の大型の電気炉を新たに整備した。

電気炉本体は横型の管状電気炉(サーモ理工製 GFC-650S)であり、ヒーターの発熱体はインコネルで、ヒーターの外周部に設置されたゴールドミラー管によって熱放射を反射することで遮熱・保温しながら加熱し、常用最高加熱温度は 1000 ℃である。電気炉加熱部の外側には、加熱中の電気炉外表面温度を 60 ℃以下に保持するためステンレス製の水冷式カバーが設置されている。およそ 800 ℃以上の高温での加熱ではゴールドミラー管がヒーターからの発光により透明になるため、水冷式カバーの隙間から炉内の観察が可能である。電気炉の安全装置として、冷却水断水及び過昇温時にヒーターの電源が断となるインターロック機能が備わっている。

試料は石英製ボート(幅54mm×長さ300mm×高さ27mm)に入れて電気炉の石英製

炉芯管内(外径 60 mm× 内径 56 mm× 長さ 780 mm)に設置して、グローブボックス外に設置したガスボンベから炉芯管内に空気ガスを流しながら加熱する。加熱中の電気炉の温度はヒーターの近くに設置された制御用熱電対によって制御し、炉内の温度は炉芯管内の中央に先端が来るように設置された試料温度測定用熱電対で測定する。また、ガスの出口配管に設置した 3 段のガラス製ガス洗浄瓶(容量 500 mL)によって有機物の熱分解によって発生するガスを水中に回収する。

② 処理条件及び手順

3.1 で述べたように、本作業では作業の効率化のために空気中 650 ℃及び 950 ℃の 2 段 階の酸化熱処理を行うこととした。

まず、有機物を気体状に熱分解して除去してU, Puを粉末状の酸化物に転換するために、以下の手順で650 $^{\circ}$ Cでの酸化熱処理を行った。必要に応じて(1)で述べた前処理を行った後、試料を石英製ボートに載せて電気炉内に設置した。空気を2.0 L/分で流しながら、炉内の温度を室温から650 $^{\circ}$ Cまで10 $^{\circ}$ C/分で昇温して2 時間保持した後、室温まで冷却した。ただし、650 $^{\circ}$ Cまでの昇温中に熱分解ガスの発生が著しい場合は、ガスの発生量が低下するまで定温で保持した後に650 $^{\circ}$ Cまで昇温した。加熱後の試料は電気炉から取り出した後に外観を確認し、反応が不十分な試料が残っていた場合は必要に応じて粉砕を行ってから再度650 $^{\circ}$ Cで2 時間加熱した。ガス洗浄瓶、炉芯管、ガス配管等への付着物は1 回の加熱ごとに回収し、ガス洗浄瓶内の水は未使用のものに交換した。

次に、貯蔵中の吸着水分を低減するために、650 °Cで加熱後の試料を数バッチ分まとめて石英製ボートに載せて電気炉内に設置し、空気を0.5 L/分で流しながら、室温から950 °C まで10 °C/分の速度で昇温して2 時間保持した後、室温まで冷却した。空気の流量を0.5 L/分とした理由は、使用した電気炉では1.0 L/分以上とすると空気ガスによる冷却効果により900 °C以上の温度が安定しなかったためである。

(3) 処理後の試料の X 線回折測定

有機物の除去と U, Pu の酸化物への転換を確認するため、950 ℃での酸化熱処理後に回収した粉末状の試料は、混合後に少量(約5 mg)を分取して白金(Pt)製試料板に載せて分析試料とし、X線回折装置(リガク製 RINT2200S)を用いて X線回折測定を行った。

3.3 処理結果

(1) 試料の前処理

X線回折試料

X 線回折試料のうち Al 製試料板が付いた状態のもの合計 100 枚程度について、抜き打ち装置による前処理を行った。前処理後の試料の例を Photo 10 に示す。U, Pu とエポキシ樹脂が混合した試料部分については、試料ごとに U, Pu 化合物の含有量や厚み、劣化状態等の状態に違いがあった。大部分の試料は試料部分が割れずに Al 製試料板から分離されたが、打ち抜いた際に数個に割れるものもあった。また、少量の試料片が Al 製試料板に付着したまま残留する場合もあったが、ペンチやピンセットで容易に分離して回収することができた。

② 樹脂埋込試料

樹脂埋込試料数百個について、ナットブレーカーを使用して前処理を行った。前処理後

の試料の一例を Photo 11 に示す。破砕後の試料は、U, Pu の塊状試料部分のみがきれいに 外れた場合と、樹脂の破片から外れない場合があった。外れない場合は、付着した樹脂の 破片と一緒に酸化熱処理を行った。

③ 大型の樹脂固化試料

樹脂固化試料の解体作業の結果を Photo 12 に示す。全体を徐々に解体し、全部で約 40 個の樹脂埋込試料と 5 枚の Al 製試料板付きの X 線回折試料を回収した。回収した試料は上記の①及び②の方法で前処理した。

④ 炭化物及び窒化物試料

粉砕後の炭化物及び窒化物の焼結体試料を Photo 13 に示す。小片状または粉末状になるまで粗く粉砕した。

(2) 酸化熱処理

① エポキシ樹脂を用いた予備試験

まず、処理条件及び手法の妥当性を確認するため、樹脂のみを用いて酸化熱処理の予備 試験を行った。実際の X 線回折試料の作製に使用していたものと同型の Al 製試料板を使 用してエポキシ樹脂系接着剤(2液混合型)を固化したもの(20mm×20mm、厚さ2mm) を作製し、エポキシ樹脂のみを分離して、想定している最大装荷量である 100 枚を予備試 験の試料とした。この試料を石英製ボートに載せて 2.0 L/分の空気気流中、650 ℃で 2 時間 加熱した。加熱中の電気炉の制御温度(温調器の設定温度)、ヒーター温度(Fig. 2 におけ る制御用熱電対の温度)及び炉内温度(Fig.2における試料温度測定用熱電対の温度)の変 化を Fig. 3 に示す。室温からヒーター温度 670 ℃まで 10 ℃/分で昇温していくと、約 430 ℃ で試料から白色の気体が発生し、ガス洗浄瓶内の水にオイル状の液体が混じり始めた。炉 内が約450℃になると黒色の気体が発生し、黒色から茶色で高粘度の液体(タール状物質) がガス洗浄瓶内と石英製炉芯管の出口側低温部に付着し始めた(Photo 14)。そのため約 450℃で10分間温度をホールドして炉内を観察し、急激な温度上昇がないこと及び熱分解 ガスが炉外に漏れていないことを確認した。このときのガス洗浄瓶の外観を Photo 15 に示 す。1段目と2段目のガス洗浄瓶内の水にタール状物質が混入して黒く濁っており、3段 目の入り口配管も黒く変色しているが水は無色に近く、配管に詰まりはなかった。試料部 の温度は温度をホールド後約 5 分で約 450 ℃から約 590 ℃まで上昇した後約 5 分で約 500 ℃まで低下し、黒色気体は消失した。この温度の上昇と黒色気体の発生は、エポキシ 樹脂の熱分解反応によるものと考えられる。試料部の温度の上昇及び黒色気体の発生が止 まり、タール状物質が3段目のガス洗浄瓶の出口配管まで達していないことが確認できた ため、5 ℃/分で炉内が約 650 ℃になるまで昇温して 2 時間保持した後、20 ℃/分で室温ま で降温して加熱を終了した。加熱中に炉内に炎は観察されなかった。加熱終了後、室温付 近まで炉内を冷却してから試料の入った石英製ボートを取り出した。加熱前後の試料の外 観を Photo 16 に示す。試料の重量は、81.3212g から加熱後には 1.7770g(加熱前の約 2.2%) まで減少し、石英製ボートの上には少量の白色の粉末が残留した。エポキシ樹脂の熱分解 生成物と考えられるタール状物質は、大部分はガス洗浄瓶の水中に回収され、一部は炉芯 管及び炉芯管固定用フランジのガス下流側低温部に付着した。

石英製ボート上の残留物のX線回折の結果をFig.4に示す。報告されているガラス状二酸化ケイ素 (SiO_2) のX線回折パターン 10 と類似する21度付近が極大値となる幅の広い

連測的なプロファイルが見られたこと、及び他の明確なピークは全て試料板の材質である Pt と一致したことから、この試料は非晶質 SiO_2 であることが示唆された。一方、この物質 を Al 製試料台に載せて SEM-EDS によって元素マッピング分析(Fig. 5)及び点分析(Fig. 6)を行った結果より、主成分はケイ素(Si)と酸素であり、炭素は含まれていないと考えられる。したがって、残留物は非晶質 SiO_2 の粉末であり、U, Pu と混在していても放射線分解せずに貯蔵の障害にならないことが確認された。

エポキシ樹脂及びこの接着剤の硬化剤であるポリアミドアミン等の化学式に Si は含まれていないが、他のエポキシ樹脂系の接着剤で Si を添加することで性能を高めている製品があることから、この接着剤にも Si が添加されていたために加熱後に SiO₂ が残留したものと考えられる。

したがって、想定している最大装荷量の試料であっても、2.0 L/分の空気気流中 650 ℃、2 時間の条件で全量のエポキシ樹脂を熱分解できることが確認された。

② X 線回折試料

X線回折試料の650℃での酸化熱処理における電気炉ヒーター及び電気炉内の温度変化をFig.7に示す。室温からヒーター温度670℃まで10℃/分で昇温していくと、炉内温度が約200℃で白色の気体が発生し、約390℃で黒色の気体が発生してタール状物質が炉芯管及びガス洗浄瓶内に付着し始めた。さらに炉内温度が約500℃では炉内に炎が発生して(Photo17)数分間継続した後に消失し、その間に炉内の温度がヒーター温度よりも最大約17℃高い約600℃まで上昇してから、ヒーター温度と同じ温度まで下降した。温度の上昇はエポキシ樹脂の加熱の際にみられたものと近い温度で始まっており、エポキシ樹脂が熱分解したことで内部のU,Pu化合物の粉末が急激に酸素と反応して炎を生じたと考えられる。エポキシ樹脂の熱分解生成物と考えられるタール状物質は、大部分はガス洗浄瓶の水中に回収され、一部は炉芯管及び炉芯管固定用フランジのガス下流側低温部に付着した。酸化熱処理前後のX線回折試料の外観の一例をPhoto18に示す。加熱後、石英製ボートの上には茶色から黒色の粉末状または多孔質な小片状の物質が残留した。小片状のものは、ピンセットで触れると容易に崩落して粉末状となった。試料の重量は加熱後に加熱前の30~39%に減少した。この重量減少はエポキシ樹脂の熱分解によるもので、試料ごとにエポ

③ 樹脂埋込試料

樹脂埋込試料の 650 ℃での酸化熱処理における電気炉ヒーター及び電気炉内の温度変化を Fig. 8 に示す。室温からヒーター温度 670 ℃まで 10 ℃/分で昇温していくと、炉内温度が約 200 ℃から白色の気体が発生し始め、約 400 ℃からタール状物質が炉芯管及びガス洗浄瓶内に付着し始めた。加熱中はエポキシ樹脂及び X 線回折試料の加熱時にみられた炉内の温度上昇は見られず、試料部に炎は観察されなかった。650 ℃での酸化熱処理前後の樹脂埋込試料の外観の一例を Photo 19 に示す。加熱後、石英製ボートの上には茶色から黒色及び白色の粉末状または多孔質状の物質が残留した。多孔質状物質は、ピンセットで触れると容易に崩壊して粉末状となった。試料の重量は、加熱後に加熱前の 48~73 %に減少した。この重量減少はフェノール樹脂の熱分解によるものと考えられ、X 線回折試料の場合と同様に試料ごとにフェノール樹脂に対する U, Pu の含有量が異なるためにバッチごとの差が生じたと考えられる。

キシ樹脂に対する U. Pu の含有量が異なるためバッチごとの差が生じたと考えられる。

④ 炭化物及び窒化物試料

X線回折試料の 650 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ ででの酸化熱処理における電気炉ヒーター及び電気炉内の温度変化を Fig. 9 に示す。加熱中、炉内が約 580 $^{\circ}$ $^$

酸化熱処理前後の炭化物及び窒化物試料の外観の一例を Photo 21 に示す。加熱後に石英製ボートの上には茶色から黒色の粉末状の物質が残留し、加熱前に比べて試料全体の体積は増加した。

試料の重量は、PuC のみを加熱した場合は加熱前に比べて約 8.3 %増加し、PuN のみの場合は約 7.0 %増加した。これらの重量変化は、PuC 及び PuN が PuO_2 に転換された際の重量変化の理論値(それぞれ 7.8 %, 7.0 %)とほぼ一致した。それ以外の試料については U、Pu の他にもジルコニウム(Zr),チタン(Ti),モリブデン(Mo),タングステン(W)等の様々な元素が添加されており、重量変化に関して理論値と比較して評価することは困難であった。

⑤ 950 ℃での酸化熱処理

上記①-④の 650 $^{\circ}$ Cで酸化熱処理した後の各試料を数バッチまとめて石英製ボートに載せて、950 $^{\circ}$ Cで酸化熱処理を行った。加熱中の電気炉ヒーター及び試料部分の温度変化を Fig. 10 に示す。ヒーターの発光により炉内が観察できたが(Photo 22)、燃焼や熱分解等による温度変化は観測されず、加熱中の有色気体の発生及びガス洗浄瓶内の水の変色も見られなかった。この前に実施した 650 $^{\circ}$ Cでの酸化熱処理によって有機物が除去されていたためと考えられる。950 $^{\circ}$ Cでの酸化熱処理後の試料の外観の一例を Photo 23 に示す。加熱前後で試料の外観に変化は見られず、石英製ボートの上には茶色から黒色の粉末状の物質が残留した。

⑥ 酸化熱処理後の試料の X 線回折測定

950 °Cで加熱後の試料について、X 線回折を行った結果の一例を Fig. 11 に示す。主要な回折ピークは(U,Pu) O_2 , U_3O_8 及び Pt と一致した。このうち Pt は試料板の材質である。また、微小なピークについては、一部の試料に最大数%添加されていた希土類元素や Zr, Ti 等の酸化物のピークと考えられる。このことから、酸化熱処理によって U, Pu 試料から有機物が除去され、U, Pu は酸化物に転換されたと判断した。X 線回折測定後の試料は回収し、分取元の試料に戻した。

(3) 貯蔵

酸化熱処理後のU,Pu酸化物試料は、金属製容器に収納してからPVCバッグで2重に封入後、Oリングシール式のステンレス製貯蔵容器に収納し、燃料研究棟の貯蔵設備に貯蔵した。

4. 塩化物試料の安定化処理

4.1 処理方法の検討

(1) 処理方法の選定

本作業で対象とする塩化物試料は鉄製円筒型るつぼ(外径約 140 mm × 内径約 130 mm × 高さ 120 mm)に入ったものが主であるが、燃料研究棟のグローブボックス内にはこの大きさのるつぼを機械的に破壊するための切断機等の設備がないため塩化物のみを取り出すことは困難である。また、鉄製るつぼが導電性であることに加えて、内部に試験で使用した Mo, W 等の金属線等が混在していたため、電解還元等の電気化学的な手法によって U, Pu を回収することは困難であると判断した。

一方、米国で開発された高速炉用金属燃料の乾式再処理法の中で、塩化物に含まれる核燃料物質等を回収するための技術として、溶融状態の塩化物を Li-カドミウム (Cd) 合金と反応させることで、塩中の U, Pu イオンを金属に還元して液体 Cd 金属中に合金として回収する手法(以下「還元抽出法」という。)が確立されている ¹¹⁾。

そこで、この還元抽出法を用いて塩化物試料中の U, Pu を Cd 金属中に回収することとした。塩化物試料を LiCl-KCl 系は 500 $^{\circ}$ C, LiCl 系は 650 $^{\circ}$ Cに加熱して溶融させて Li-Cd 合金と反応させることで、塩中の U, Pu イオンを空気中で安定な U-Pu-Cd 合金として回収する。U, Pu を Cd 中に均一に分散させるため、Cd 中の U, Pu 濃度は、500 $^{\circ}$ Cでの Cd 中への溶解度(U:約 2.4 wt% 12), Pu:約 3.6 wt $^{\circ}$ 12))を超えないように U, Pu の合計で 2.0 wt%未満となるようにした。

(2) 希土類元素を用いた塩化物試料の還元抽出予備試験

U, Pu 塩化物の還元抽出法による安定化処理の方法及び条件の妥当性を確認するため、まず U, Pu と化学的性質が類似した希土類元素のプラセオジウム(Pr)を模擬物質として、Ar 雰囲気グローブボックス内に設置された電気炉を用いて、小規模な予備試験を実施した。Pr の塩化物 (PrCl₃) は U, Pu の塩化物 (PrCl₃) に比べて熱力学的に安定であり Pr の塩化物 (PrCl₃) に比べて熱力学的に安定であり Pr の比から求められた U に対する Pr の分離係数は Pr の方能係数は Pr の方能係数は Pr のため、塩中の Pr が Pr な Pr に回収されやすい性質をもっている。そのため、塩中の Pr が Pr な Pr に回収さる条件であれば、Pr を含む塩化物試料にも適用できると考えられる。

① 試験方法

まず、市販の Li 金属(レアメタリック製、純度 99.9%)及び Cd 金属(富士フイルム和 光純薬製、純度 99.99%)及び LiCl-KCl 共晶塩(APL Engineered Materials 製、純度 99.99%)をアルミナるつぼに入れてガラス管で撹拌しながら約 450℃で 3 時間加熱し、 還元剤として用いるための Li を約 2.0 wt%含む Li-Cd 合金を調製した。このうち LiCl-KCl 共晶塩は、加熱中の Cd の上部を溶融塩が覆うことで Cd の蒸発を低減する目的で添加し た。調製した Li-Cd 合金は溶融状態でシリンジとガラス管(外径 6.0 mm×内径 4.0 mm)を 用いて吸入して回収し、冷却後にガラス管を割って取り出した。試料の一部は 1.0 mol/L の 硝酸に溶解して分析試料とし、誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma: ICP)発光分 析装置を用いて Li の濃度を確認した。なお、ここで調製した Li-Cd 合金はステンレス製気 密容器に入れて保管し、U, Pu 塩化物の安定化処理で使用する Li-Cd 合金の調製にも使用した。

塩化物試料の還元抽出処理予備試験の概略図を Fig. 12 に示す。約 1.8 wt%の PrCl₃ (APL Engineered Materials 製、純度 99.99 %)を含む LiCl-KCl 共晶塩約 100 g 及び Cd 金属約 212 g をアルミナ製るつぼ(外径 65 mm× 内径 58 mm× 高さ 100 mm)に入れて電気炉内に装荷し、室温から 500 ℃まで 10 ℃/分で昇温後、攪拌装置で Mo 製攪拌羽根を約 60 rpmで回転させて塩及び Cd を攪拌しながら、2.0 wt% Li-Cd 合金約 2.7 g を 500 ℃で保持開始の 1 時間後から 2 時間ごとに 3 回塩中に添加し、合計 10 時間保持した。添加した Li の合計量は塩中の Pr を全量還元する理論値に対して約 110 %に相当する。500 ℃での加熱中、1 時間ごとに塩化物相から数十 mg を ICP 発光分析用にサンプリングし、1.0 mol/L の硝酸に溶解後、ICP 発光分析装置(島津製作所製 GEW-170)を用いて塩化物中の Pr 濃度を測定した。また、回収した Pr-Cd 合金についても約 1.0 g を分取して濃硝酸に溶解後、1.0 mol/L の硝酸に希釈して ICP 発光分析により Cd 中の Pr 濃度を測定した。

電気炉内を室温まで冷却後、塩化物及び Pr-Cd 合金が入ったアルミナ製るつぼを取り出し、るつぼを割って塩と Pr-Cd 合金を機械的に分離した。Pr-Cd 合金は付着塩の除去のために超音波洗浄機を用いて蒸留水で約 10 分間洗浄した後、空気中での安定性評価のために室温の空気中に約8ヶ月暴露して外観および重量の変化を調べた。

② 試験結果

ICP 発光分析の結果から求めた溶融塩中の Pr 濃度の時間変化を Fig. 13 に示す。500 ℃での保持開始 1 時間後に Li-Cd 合金添加してから 7 時間後までは塩中の Pr の濃度は初期濃度の約 0.06 倍までほぼ直線的に減少していき、7 時間後以降は減少が緩やかになり、10 時間後には初期濃度の約 0.03 倍となった。一方、回収した Pr-Cd 合金の ICP 発光分析の結果から、Cd 中には初めに塩中に含まれていた Pr の約 98 %が存在していることが分かった。したがって 500 ℃で合計 10 時間の加熱により、塩化物相中の Pr の約 97 %を Cd 中に回収できた。分配比が濃度に依存しないと仮定すると、Cd を入れ替えて再度同じ条件でこの塩化物の還元抽出を行えば、塩化物相に残った約 3 %の Pr の 97 %が Cd 合金相に回収され、合計すると約 99.9 %の Pr が回収できると考えられる。

また、Photo 24 に回収した Pr-Cd 合金の外観を示す。室温の空気中に約8ヶ月暴露した後にも外観上に変化は見られなかった。また、酸化した場合は重量が増加するが、重量変化は測定誤差範囲内であり、回収したPr-Cd 合金は空気中でも安定であることが確認された。

4.2 処理方法

作業のフローを Fig. 14 に示す。還元抽出処理等の塩化物試料を取扱う作業は Ar ガス雰囲気のグローブボックス内で行い、ICP 発光分析試料の調製、ICP 発光分析、Cd 合金の超音波洗浄は空気雰囲気のグローブボックス内で行った。

還元抽出処理及び塩化物、Cd 合金の加熱のために使用した電気炉の概略図を Fig. 15 に、外観を Photo 25 に示す。鉄製またはセラミックス製るつぼ(外径 140 mm× 内径 130 mm× 高さ 120 mm)に入った U, Pu を含む塩化物試料(約 $1.0 \ kg$)の加熱溶融及び電解や化学反応試験等を行うために製作された電気炉であり、アルミナ製るつぼ(外径 $50 \ mm$ × 内径 $46 \ mm$ × 高さ $50 \ mm$)に入った Li-Cd 合金(約 $400 \ g$)を独立して上下動させるための治具があるため、加熱により溶融状態となった塩化物試料中に Li-Cd 合金のみを出し入れすることができる。

(1) セラミックス製るつぼからの塩化物試料の取り出し、鉄製るつぼへの集約

セラミックス製るつぼに入った塩化物試料は、WC 製乳鉢及び乳棒を用いてるつぼを破壊することにより取り出した。その後、塩化物試料の合計重量がそれぞれ約1.0kgになるようにセラミックス製るつぼから取り出した塩化物試料を試料が入っている鉄製るつぼに追加することによって、LiCl-KCl 系試料は鉄製るつぼ3個、LiCl 系試料は鉄製るつぼ1個に集約した。

(2) 均一化加熱、酸化物溶解及び塩底部の Cd 合金回収

鉄製るつぼに入った U, Pu を含む塩化物試料を電気炉内に装荷し、LiCl-KCl 共晶塩系試料は約 500 $^{\circ}$ C、LiCl 系試料は約 650 $^{\circ}$ Cまで室温から 10 $^{\circ}$ C/分で昇温し、Mo 製攪拌羽根で 60 rpm で攪拌しながら 4 時間保持することで混合した。

U, Pu の酸化物は塩化ジルコニウム (ZrCl4) によって溶解できることが報告されている 15 。 そのため、塩化物試料の表面(上面)に酸化物または酸塩化物と推察される粉末状の物質が存在していた場合には、それらを塩化物として溶解するために事前に調製した約 25 wt% ZrCl4-LiCl-KCl 約 $^{4.0}$ g を添加した。この ZrCl4-LiCl-KCl は、蒸気圧の高い ZrCl4 を LiCl-KCl と反応させて安定化させるために、ガラス管に粉末状の ZrCl4 (APL Engineered Materials 製、純度 $^{99.9}$ %) 及び LiCl-KCl 共晶塩を真空封入した後、約 500 °Cで 4 時間加熱して調製したものである。

また、底部に U-Pu-Cd 合金約 1.2 kg が存在している試料については、溶融状態でガラス管 (外径 $6 \text{ mm} \times$ 内径 $4 \text{ mm} \times$ 長さ 450 mm) とシリンジを用いて合金を吸入してから、電気炉外の金属製容器に吐出するか冷却後にガラス管を割ることで回収した。

(3) 還元抽出処理

塩化物試料の還元抽出処理の概略図を Fig. 16 に示す。4.1(1)で述べたように本作業では Cd 中の U, Pu 濃度を 2.0 wt%未満としており、電気炉の構造上 1 回に装荷できる Li-Cd 合金は最 大約 400 g であることから、1 回の処理では塩化物試料中に含まれる全量の U, Pu を Cd 中に 回収することはできない。そのため、4回に分けて処理を実施した。鉄製るつぼ(外径 140 mm× 内径 130 mm× 高さ 120 mm) に入った U, Pu を含む塩化物約 1.0 kg を、LiCl-KCl 共晶 塩系試料は約 500 ℃, LiCl 系試料は約 650 ℃まで室温から 10 ℃/分で昇温した。溶融した塩 の中に、塩中の U, Pu の約 37%を還元するのに相当する量の Li を含んだ Li-Cd 合金約 400 g を装荷したアルミナ製るつぼ (外径 50 mm× 内径 46 mm× 高さ 50 mm) を浸漬させ、攪拌 装置を用いて Mo 製攪拌羽根を回転させて塩と Cd を攪拌しながら 5 時間保持することを 2 回行い、合計 10 時間反応させた。加熱を 2 回に分けたのは、夜間は電気炉を停止し、2 日間 に分けて加熱したためである。加熱終了後、U-Pu-Cd 合金の入ったるつぼを引き上げて室温 まで冷却し、るつぼを割って U-Pu-Cd 合金を回収した。Cd を入れ替えて上記と同じ条件で の還元抽出処理を合計 4回行うことによって、塩化物試料に含まれる U, Pu を U-Pu-Cd 合金 として回収した。希土類元素を用いた予備試験の結果から推察すると、初めの3回の処理で 反応当量の 110 %の Li との反応により塩中の約 97 %の U, Pu が Cd 中に回収され、残った 3 %についても 4 回目の処理で 97 %が Cd 中に回収されるとすれば、処理前の塩中に含まれ ていた U, Pu の約 99.9 %以上が Cd 中に回収されると考えられる。

反応途中の塩化物試料については、室温まで冷却後に外観を観察し、処理前は U, Pu 塩化物特有の赤紫色から青紫色だったものが、還元反応の進行に伴って U, Pu 濃度が減少して白

色に変化していくことを確認しながら作業を進めた。

(4) 塩化物試料の ICP 発光分析による処理終了の確認

塩化物試料中に含まれる U, Pu の Cd 中への回収を確認するため、上記の還元抽出処理終了時の塩化物試料について、ガラス管とシリンジを用いて溶融状態で数十 mg を ICP 発光分析用にサンプリングした。この試料を 1.0 mol/L の硝酸に溶解後、ICP 発光分析装置を用いて塩化物中の U, Pu 濃度を測定し、使用した ICP 発光分析装置の検出下限(約 0.1 mg/L)未満であることを確認した。分析値が検出下限未満であれば、分析試料の塩濃度から計算して、塩中の U, Pu 濃度は約 0.01 wt%未満となる。U, Pu が検出された場合は、検出下限未満となるまで上記の還元抽出処理を繰り返し行った。

(5) Cd 合金の集約、余剰 Li の除去、均一化加熱

還元抽出処理によって回収した U-Pu-Cd 合金及び鉄製るつぼの底部から回収した U-Pu-Cd 合金をアルミナ製るつぼ 3 個に入れ、過剰に添加した Li を Cd 合金から除去するために、 $PrCl_3$ 約4g及び Cd の蒸発を低減するために LiCl-KCl 共晶塩約20gを添加し、Ar 雰囲気中500°Cで3時間加熱した後、室温まで冷却した。

(6) Cd 合金からの付着塩の除去、洗浄

余剰 Li の除去、均一化加熱後のアルミナ製るつぼに入った U-Pu-Cd 合金は、WC 製乳鉢及び乳棒を用いてるつぼ及び塩化物相を破壊して分離し、U-Pu-Cd 合金を回収した。回収したU-Pu-Cd 合金は超音波洗浄機を用いて精製水で1時間洗浄後、空気雰囲気で約10日間乾燥させた。

4.3 処理結果

還元抽出処理後の U-Pu-Cd 合金約 400 g について、取出し後に常温で観察した結果 (Photo 26)、表面への U, Pu 金属及び金属間化合物の析出は見られず、均一な塊となっていることが確認できた。還元抽出処理中の塩化物試料の色の変化を Photo 27 に示す。塩化物試料の色は U, Pu 塩化物特有の赤紫色から青紫色だったものが、還元反応の進行に伴って白色に近い色へと変化していき、3 回目の処理以降は白色となった。処理前後の塩化物試料の外観の一例を Photo 28 に示す。処理前に塩の上面に U, Pu の酸化物または酸塩化物と考えられる茶色い粉末が存在していたが、ZrCl4の添加により溶解した。また、塩化物の色は赤紫色から青紫色だったものが還元抽出処理後には白色となった。処理後の塩の ICP 発光分析では、対象とした全ての塩化物試料において U, Pu 濃度が検出下限未満であることが確認された。

余剰 Li の除去、均一化加熱後の U-Pu-Cd 合金 (Photo 29) は、超音波洗浄で付着塩を除去し、空気中で乾燥した (Photo 30)。 U-Pu-Cd 合金の表面には酸化物等の粉末の析出は見られず、空気中で安定であることが確認された。

乾燥後の U-Pu-Cd 合金は、金属製容器に収納してから PVC バッグで 2 重に封入後、O リングシール式のステンレス製貯蔵容器に収納し、燃料研究棟の貯蔵設備に貯蔵した。

5. まとめ

燃料研究棟で発生した Pu を含む実験済核燃料物質のうち、樹脂等の有機物を含有した試料、炭化物及び窒化物試料、塩化物試料の安定化処理を実施した。有機物を含有した試料、炭化物及び窒化物試料については、空気気流中で 650 ℃-2 時間及び 950 ℃-2 時間の加熱を行う酸化熱処理によって処理し、有機物の熱分解による除去と核燃料物質の酸化物への転換を行った。塩化物試料については、溶融状態で Li-Cd 合金と反応させることで、塩中のほぼ全ての U, Pu イオンを金属に還元して液体 Cd 金属中に合金として回収する還元抽出法によって処理し、U-Pu-Cd 合金として回収した。安定化処理後の核燃料物質はステンレス製試料容器に収納してから PVC バッグに 2 重に封入し、O リングシール式のステンレス製貯蔵容器に収納して燃料研究棟の貯蔵設備に貯蔵した。燃料研究棟に貯蔵中の核燃料物質に関しては、今後も定期的に貯蔵容器を開封してPVC バッグの劣化や膨張等について点検していく予定である。

謝辞

安定化処理作業全般において、アーバンテック(株)の大野氏、櫻井氏に多大なるご助成をいただいた。安定化処理作業における放射線管理に関しては大洗研究所放射線管理部の佐藤氏、薄井氏、諸角氏に、廃棄物処理に関しては(株)E&E テクノサービスの沼田氏、黒澤氏、菊川氏、深作氏に多大なるご助成をいただいた。原子力科学研究部門の高野氏には、酸化熱処理の手法及び条件について有益なご助言をいただいた。核燃料・バックエンド研究開発部門の北脇氏には、還元抽出処理の手法及び条件について有益なご助言をいただいた。元原子力機構職員の荒井氏、岩井氏には過去の実験済試料の性状に関して有益なご助言をいただいた。原子力科学研究部門の伴氏、林氏には、本報告書の作成について有益なご助言をいただいた。また、燃料研究施設保全課の皆様に、多大なるご協力をいただいた。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, 2018, 83p.
- 3) 森下一喜, 佐藤匠, 大西貴士, 関崇行, 関根伸一, 興津裕一, 有機物を含有した核燃料物質の安定化処理, JAEA-Technology 2021-024, 2021, 27p.
- 4) U. S. Department of Energy, DOE STANDARD: Stabilization, Packaging, and Storage of Plutonium-bearing Materials, DOE-STD-3013-2012, 2012, 83p.
- 5) U. S. Department of Energy, DOE STANDARD: Stabilization, Packaging, and Storage of Plutonium-bearing Materials, DOE-STD-3013-2018, 2018, 90p.
- 6) 福島奨, U-Pu 混合炭化物の X 線回折用試料の作成法, JAERI-M 8718, 1980, 21p.

- 7) 魚住浩一, 加藤徹也, 飯塚政利ほか, 電解精製によるウラン, プルトニウム回収技術の開発 液体カドミウム陰極への同時回収時におけるウラン、プルトニウムの電解挙動ー, 電力中央研究所報告 T02004, 2003.
- 8) 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.
- 9) Yahata, T., Incineration Method for Plutonium Recovery from Alpha-Contaminated Organic Compounds., Inorganica Chimica Acta, vol. 140, 1987, pp.279-282.
- 10) Warren, B.E. and Biscoe, J., The Structure of silica glass by X-ray diffraction Studies, J. American Cer. Soc., 21, 1938, pp.49-54.
- 11) Koyama, T., et al., Distribution of Actinides in Molten Chloride Salt/Cadmium Metal Systems, J. Alloys and Compounds, 189, 1992, pp.37-44.
- 12) Johnson, I., Solubility of liquid metals, Argonne National Laboratory Report ANL-HMF-SL 1747, 1960.
- 13) Barin, I., Thermodynamic Data of Pure Substances, 3rd Ed., VCH, Weinheim, 1995.
- 14) Kurata, M., Sakamura, Y., Hijikata, T., et al. Distribution behavior of uranium, neptunium, rare-earth elements (Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd) and alkaline earth metals (Sr, Ba) between molten LiCl–KCI eutectic salt and liquid cadmium or bismuth, J Nucl Mater., vol. 227, 1995, pp.110-121.
- 15) 坂村義治, 井上正, 岩井孝, 森山裕丈, ZrCl₄を用いた UO₂, PuO₂, および希土類酸化物の塩化物への転換, 電力中央研究所報告 T00054, 2001.

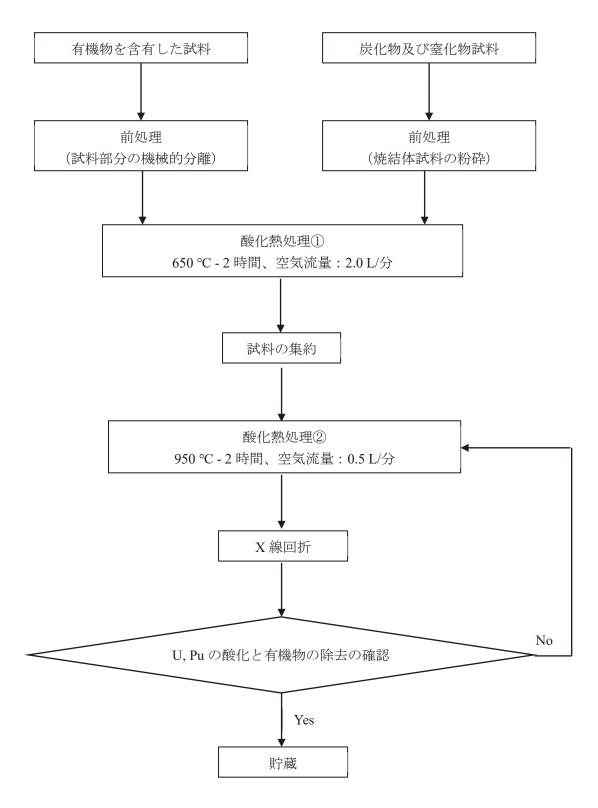


Fig. 1 有機物、炭化物及び窒化物を含有した試料の安定化処理の作業フロー

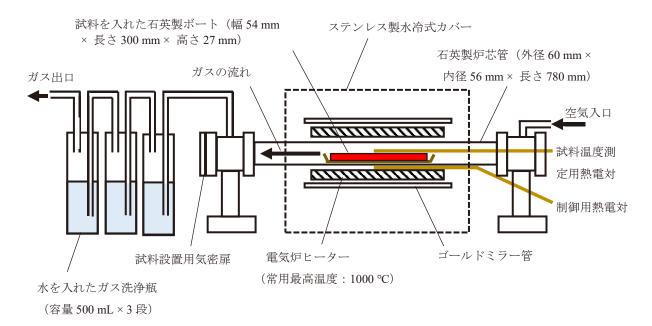


Fig. 2 酸化熱処理用電気炉の概略図

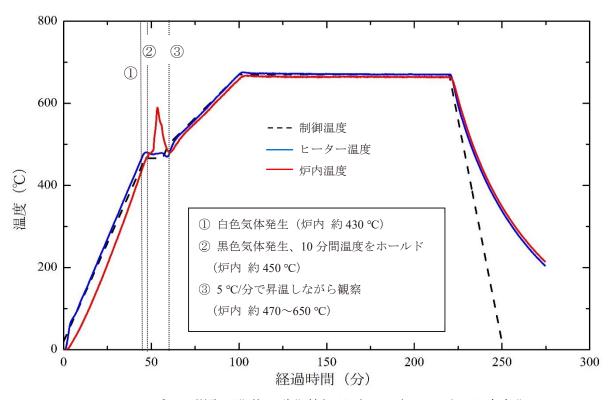


Fig. 3 エポキシ樹脂固化物の酸化熱処理 (650 ℃) における温度変化

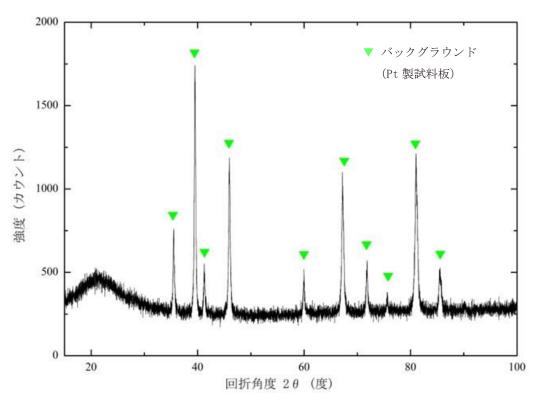


Fig.4 エポキシ樹脂の酸化熱処理後の残留物の X 線回折プロファイル

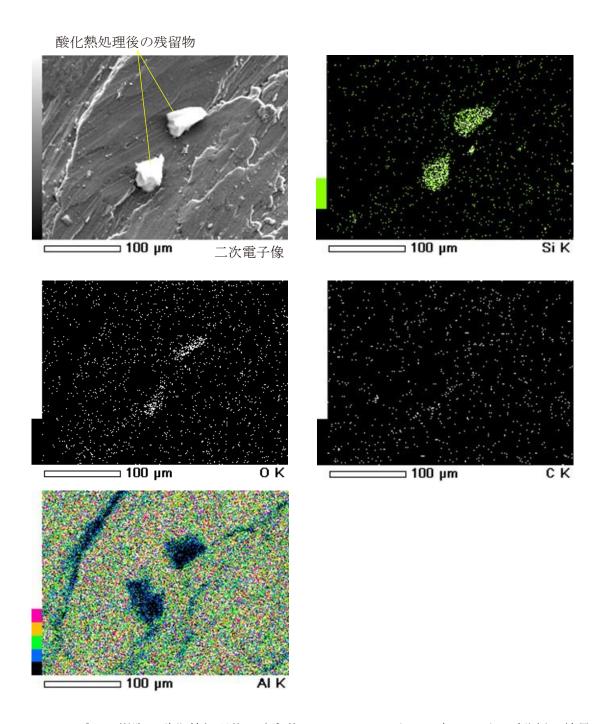


Fig. 5 エポキシ樹脂の酸化熱処理後の残留物の SEM-EDS による元素マッピング分析の結果 (×200 倍)

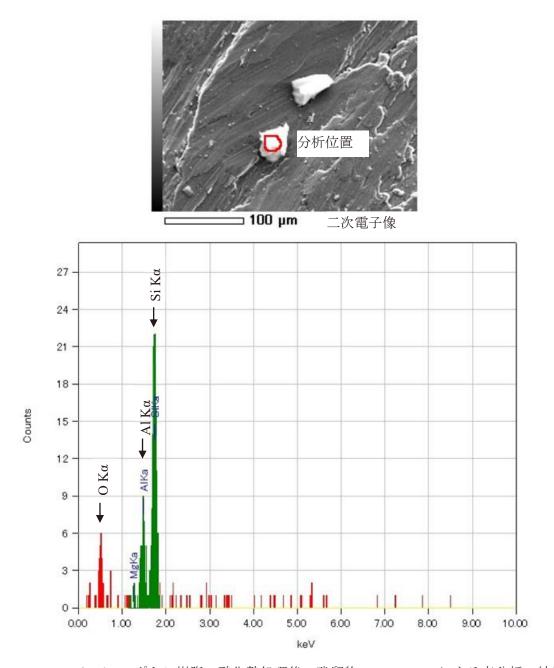


Fig. 6 エポキシ樹脂の酸化熱処理後の残留物の SEM-EDS による点分析の結果

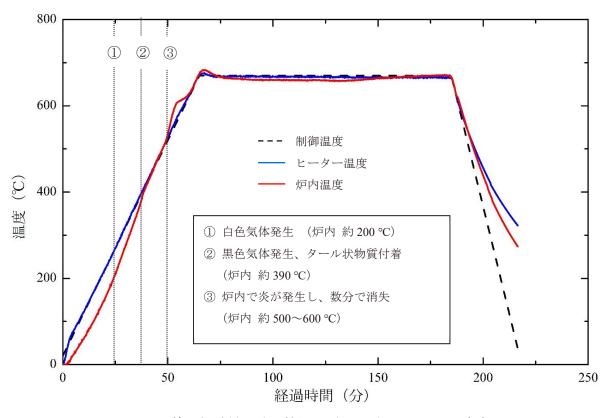


Fig. 7 X線回折試料の酸化熱処理 (650℃) における温度変化

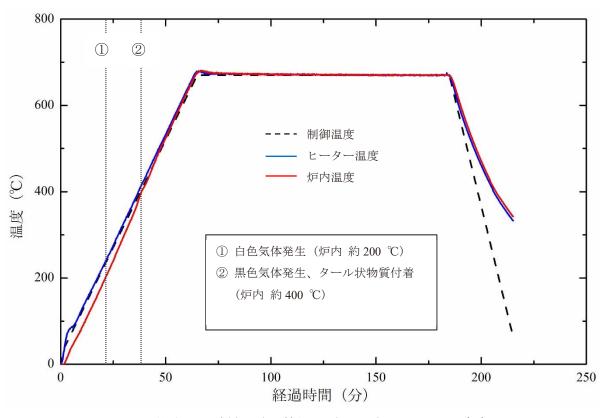


Fig. 8 樹脂埋込試料の酸化熱処理 (650 ℃) における温度変化

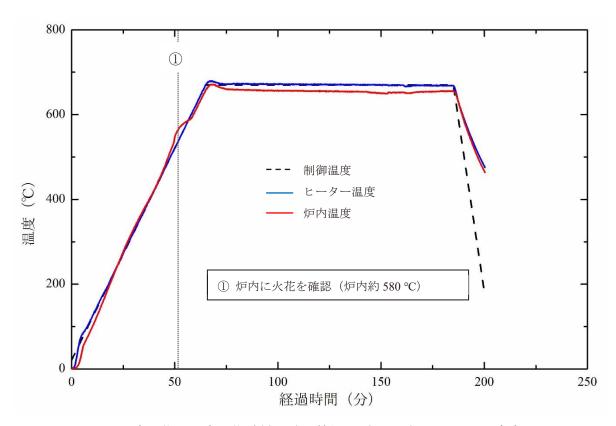


Fig. 9 炭化物及び窒化物試料の酸化熱処理 (650 ℃) における温度変化

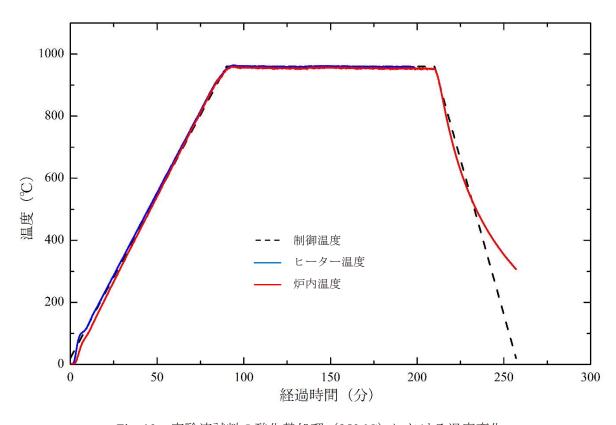


Fig. 10 実験済試料の酸化熱処理 (950 ℃) における温度変化

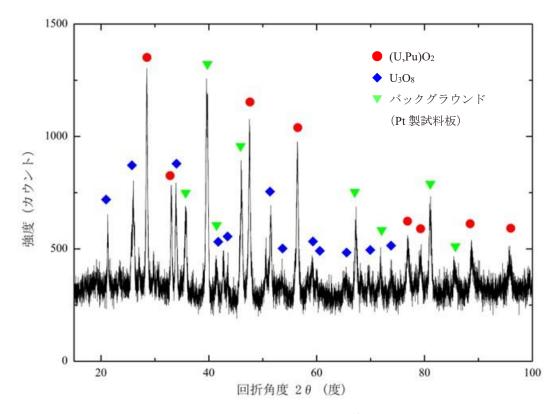


Fig. 11 950 ℃で酸化熱処理後の試料の X 線回折プロファイル

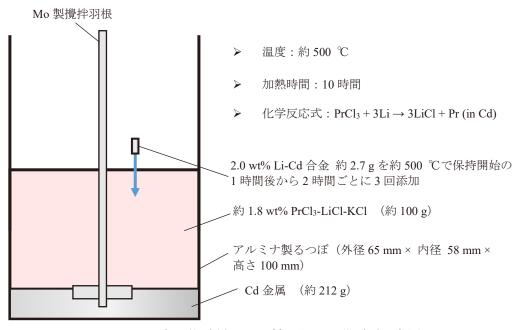


Fig. 12 塩化物試料の還元抽出処理予備試験の概略図

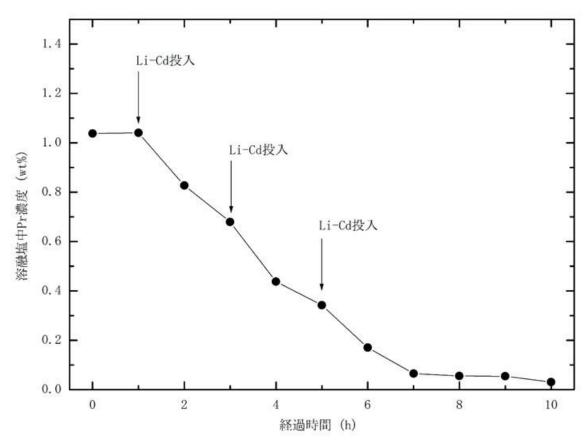


Fig. 13 塩化物試料の還元抽出予備試験における溶融塩中 Pr 濃度の変化

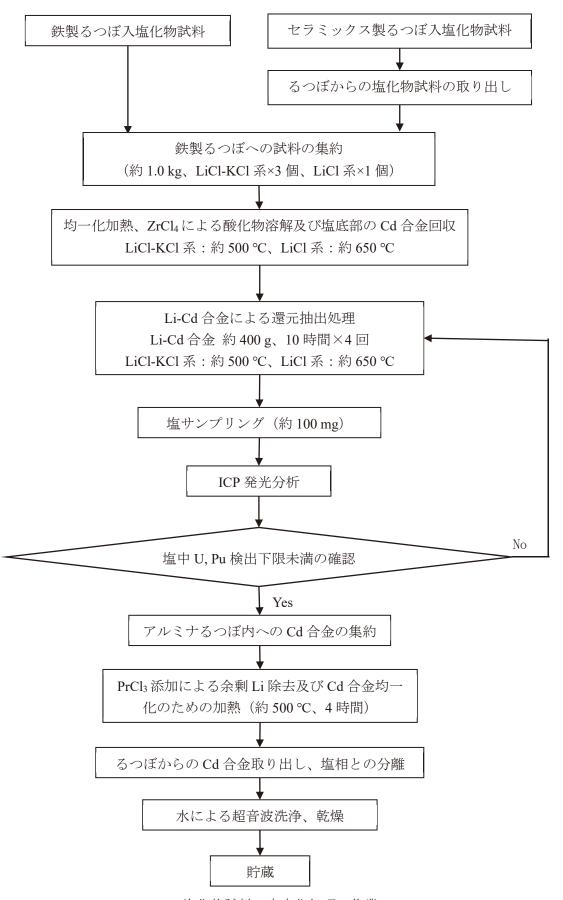


Fig. 14 塩化物試料の安定化処理の作業フロー

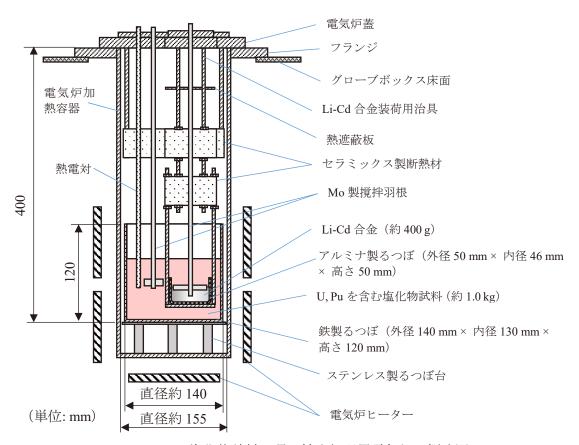


Fig. 15 塩化物試料の還元抽出処理用電気炉の概略図

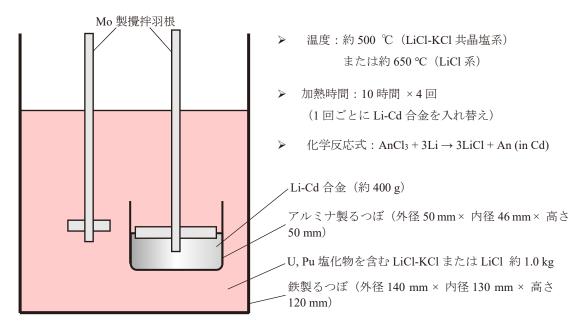
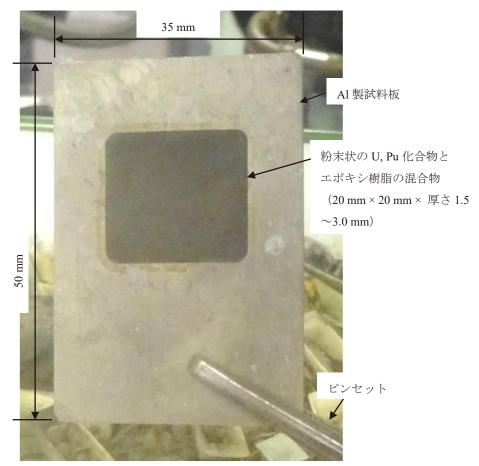
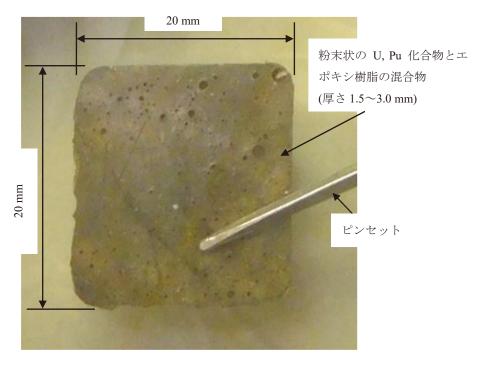


Fig. 16 塩化物試料の還元抽出処理の概略図



試料板に固定されたもの



試料板から取り外されたもの

Photo 1 X線回折試料の一例

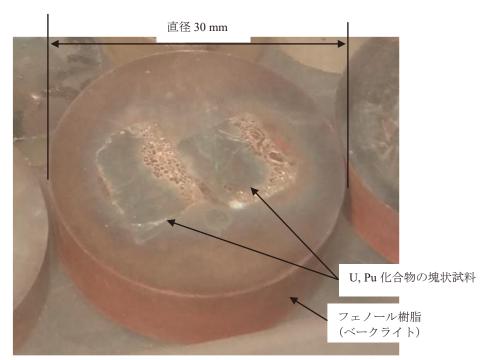
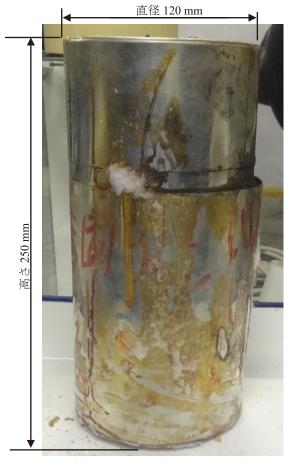


Photo 2 樹脂埋込試料の一例



円筒型ステンレス容器に入った状態



容器を一部切除した状態

Photo 3 大型の樹脂固化試料



Photo 4 炭化物及び窒化物試料の一例



アルミナ製るつぼに入った塩化物試料 (約100g)



鉄製るつぼに入った塩化物試料(約1.0kg)

Photo 5 塩化物試料の一例

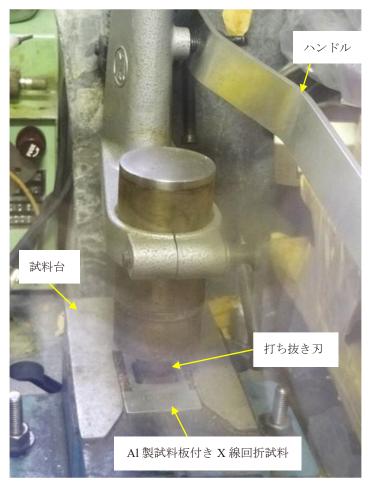


Photo 6 X線回折試料の打ち抜き装置

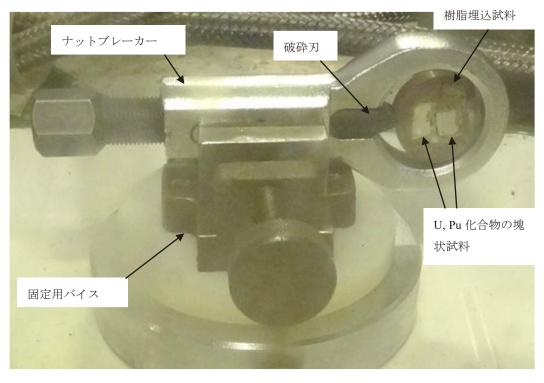


Photo 7 樹脂埋込試料破砕用器具

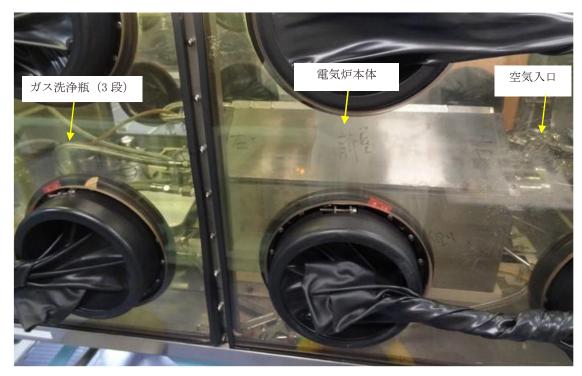


Photo 8 酸化熱処理用電気炉(全体)



Photo 9 酸化熱処理用電気炉(試料設置用扉付近の拡大)



Photo 10 前処理後の X 線回折試料の例

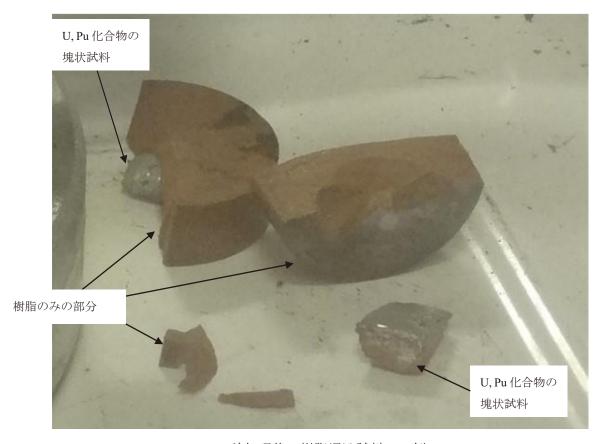


Photo 11 前処理後の樹脂埋込試料の一例

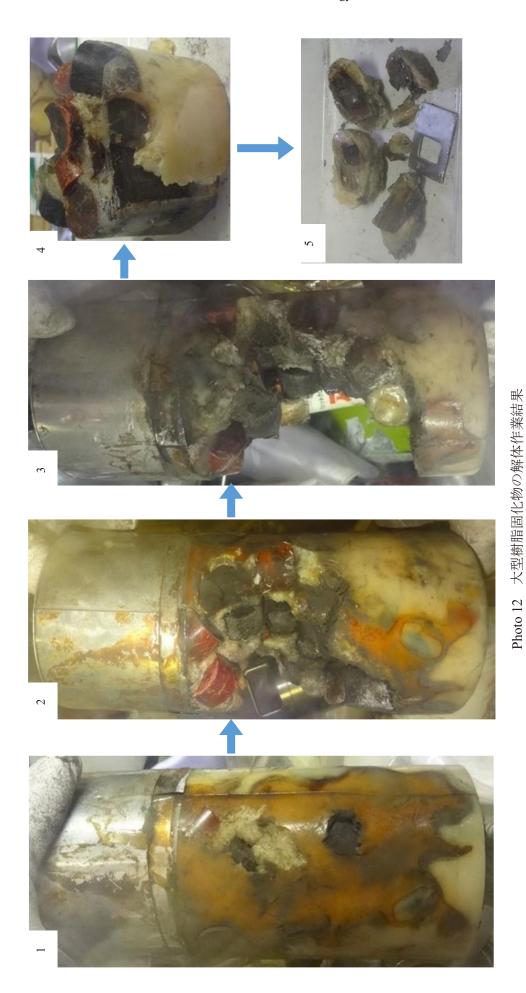




Photo 13 粉砕後の炭化物及び窒化物焼結体試料の一例

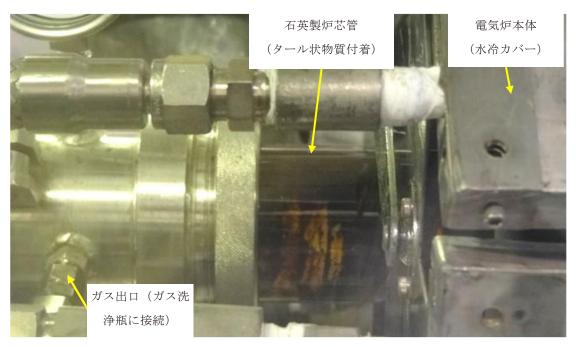


Photo 14 エポキシ樹脂を酸化熱処理中の石英製炉芯管



Photo 15 エポキシ樹脂を酸化熱処理中のガス洗浄瓶



Photo 16 650 ℃での酸化熱処理前後のエポキシ樹脂



Photo 17 650 ℃での X 線回折試料の酸化熱処理中の炉内の炎



Photo 18 650 ℃での酸化熱処理前後の X 線回折試料の一例

加熱前

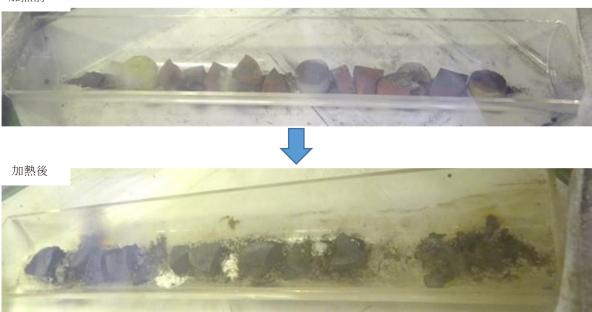


Photo 19 650 ℃での酸化熱処理前後の樹脂埋込試料の一例



Photo 20 650 ℃での炭化物及び窒化物試料の酸化熱処理中の炉内の火花

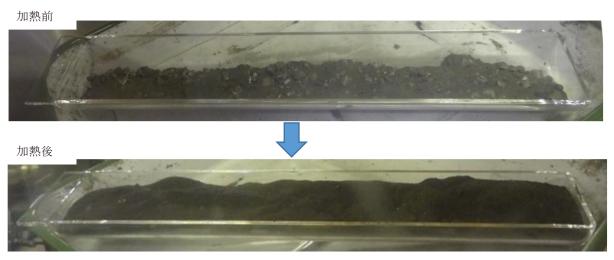


Photo 21 650 ℃での酸化熱処理前後の炭化物及び窒化物試料の一例



Photo 22 950 ℃での酸化熱処理中の電気炉



Photo 23 950 ℃での酸化熱処理後の試料の一例



Photo 24 空気中に約8ヶ月暴露後のPr-Cd 合金(約220g)



Photo 25 還元抽出処理用電気炉



Photo 26 還元抽出処理後の U-Pu-Cd 合金(約 400 g)の一例

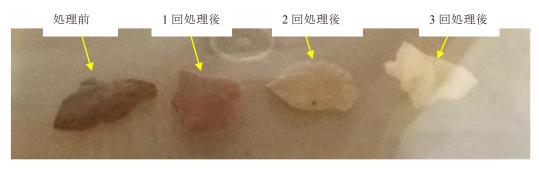


Photo 27 還元抽出処理中の塩化物試料の色の変化



Photo 28 還元抽出処理前後の塩化物試料の一例



Photo 29 余剰 Li の除去、均一化加熱後の U-Pu-Cd 合金



Photo 30 超音波洗浄及び乾燥後の U-Pu-Cd 合金

This is a blank page.