

JAERI-M
5878

塩素化揮発法による照射済み
二酸化ウラン燃料の処理

1974年10月

平野見明

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

塩素化揮発法による照射済み二酸化ウラン燃料の処理

日本原子力研究所東海研究所安全工学部

平野見明

(1974年10月4日受理)

本論文は、塩素化剤として四塩化炭素蒸気を使用した塩素化揮発法による照射済み二酸化ウラン燃料から核分裂生成物の分離についての研究成果をまとめたものである。研究内容は4段階から構成されている。第1段階は未照射合成試料を使用した塩素化一分別凝結実験であって、予備実験である。第2段階は照射済み試料を使用した塩素化一分別凝結実験、ならびに天然二酸化セリウム粉末添加による放射性セリウムの分離、塩化ナトリウムベッドによる塩化ウラン蒸気の完全捕集、塩素化一分別凝結の繰り返しによる除染係数の改善等の実験である。第3段階は本論文の主体をなすものであって、塩化バリウムベッド上における塩化物蒸気の収着-脱着処理による核分裂生成物の分離実験である。この処理では、セシウム以外の γ 放射体がウランからほぼ完全に分離され、回収直後のウランの γ 放射能は天然ウランの γ 放射能以下にまで減少した。第4段階は塩化バリウムによる収着-脱着処理で十分に分離できなかったセシウムの塩化水素ガスを使用した塩化水素化処理による分離実験である。

Chlorination-Distillation Processing of
Irradiated Uranium Dioxide Fuel

Kenmei HIRANO

Division of Reactor Safety, Tokai, JAERI
(Received October 4, 1974)

A research on the decontamination of fission products from irradiated uranium dioxide has been performed by means of chlorination-distillation using carbon tetrachloride vapor as the chlorinating agent. The research is composed of four steps. The first step is the preliminary experiment with unirradiated synthetic samples. The second step contains the experiments on the chlorination-distillation of irradiated samples, the decontamination of radiocerium by addition of natural cerium dioxide powder, the improvement of the uranium recovery by sodium chloride sorption, and the increase of the decontamination by repeating the chlorination-distillation. The third step contributes the main part of the present work, and contains the experiment on the decontamination of fission products from irradiated samples by means of the sorption-desorption with a barium chloride bed. In this process, γ -emitting nuclides except cesium are nearly all removed from the uranium, and the γ -activity of uranium just after separation decreases to less than natural uranium. The fourth step contains the experiment on the decontamination of cesium by means of a hydrochlorination using hydrogen chloride gas.

目 次

1. 緒 言	1
2. 基礎的事項	3
2.1 塩化ウランの乾式製法	3
2.1.1 UCl_3	3
2.1.2 UCl_4	3
2.1.3 UCl_5	5
2.1.4 UCl_6	7
2.2 塩化ウランの物理的性質	7
2.2.1 融点および沸点	7
2.2.2 蒸気圧	8
2.2.3 色	9
2.2.4 生成の標準自由エネルギー変化	9
2.3 塩化ウランの化学的性質	14
2.3.1 UCl_3	14
2.3.2 UCl_4	14
2.3.3 UCl_5	16
2.3.4 UCl_6	16
2.4 $COCl_2$ 蒸気の熱分解	16
2.5 核分裂生成物	16
3. 国内および国外における類似研究の概要	25
3.1 金属燃料を対象としたプロセス	25
3.1.1 HCl ガスを使用したプロセス	25
3.1.2 $COCl_2$ 蒸気を使用したプロセス	26
3.1.3 Cl_2 ガスを使用したプロセス	26
3.2 酸化物燃料を対象としたプロセス	26
3.2.1 HCl ガスを使用したプロセス	26
3.2.2 $COCl_2$ 蒸気と Cl_2 ガスを使用したプロセス	26
3.2.3 $COCl_2$ ガスを使用したプロセス	29
3.2.4 無機塩化物を使用したプロセス	29
3.3 炭化物燃料を対象としたプロセス	29
3.4 鉍石を対象としたプロセス	29
4. 未照射試料を使用した実験	31
4.1 概 要	31
4.2 実 験	31
4.2.1 試 料	31

4.2.2	実験装置	31
4.2.3	実験方法	33
4.3	結果	34
4.3.1	予備実験	34
4.3.2	UO ₂ - ZrO ₂ 混合粉末	34
4.3.3	UO ₂ - MoO ₃ 混合粉末	34
4.3.4	UO ₂ - CeO ₂ 混合粉末	34
4.3.5	凝結物について	37
4.4	考察	37
4.4.1	生成塩化ウランの組成	37
4.4.2	核分裂生成物の挙動	40
4.5	結論	40
4.6	まとめ	42
5.	照射済み試料を使用した実験	43
5.1	概要	43
5.2	実験の概略	43
5.2.1	試料	43
5.2.2	実験装置	44
5.2.3	実験方法	44
5.3	実験および実験結果	45
5.3.1	Uおよび核分裂生成物の挙動	45
5.3.2	反応管2-B内凝結Uおよび核分裂生成物の分布	46
5.3.3	粉末化試料の塩素化 — 分別凝結	47
5.3.4	減衰期間の影響	47
5.3.5	天然のCeO ₂ 粉末添加の効果(その1)	48
5.3.6	天然のCeO ₂ 粉末添加の効果(その2)	49
5.3.7	凝結塩化ウランの酸化処理の効果	49
5.3.8	試料の量の影響	50
5.3.9	酸化 — 還元処理による粉砕	51
5.3.10	凝結塩化ウランの酸化物としての回収	52
5.3.11	NaCl層による塩化ウランの捕集	54
5.3.12	塩素化 — 分別凝結の繰り返しによる除染係数の改善	55
5.3.13	除染係数へ及ぼす全熱中性子照射量の影響	56
5.4	考察	57
5.4.1	Uと核分裂生成物の挙動および分布	57
5.4.2	天然のCeO ₂ 粉末添加の効果	58
5.4.3	凝結塩化ウランの酸化処理の効果	59
5.4.4	酸化 — 還元処理による粉末化	59

5.4.5	NaCl層による塩化ウラン蒸気の捕集	59
5.4.6	塩素化 — 分別凝結の繰り返しによる除染係数の改善	60
5.4.7	除染係数へ及ぼす全熱中性子照射量の影響	60
5.5	結 論	60
5.6	まとめ	61
6.	BaCl ₂ ベッドによる収着 — 脱着反応を採用したプロセス	83
6.1	概 要	83
6.2	予備実験	83
6.3	実験および結果	85
6.3.1	塩化ウラン蒸気の収着	85
6.3.2	収着塩化ウランの脱着	94
6.3.3	核分裂生成物塩化物蒸気の収着	96
6.3.4	収着核分裂生成物塩化物の脱着	98
6.3.5	照射済みUO ₂ の処理	100
6.4	考 察	106
6.4.1	塩化ウランの挙動	106
6.4.2	核分裂生成物塩化物の挙動	107
6.5	結 論	108
6.6	まとめ	109
7.	塩化水素化処理によるCsの分離	110
7.1	概 要	110
7.2	実験方法の概略	110
7.3	実験および結果	112
7.3.1	温度の影響	112
7.3.2	前処理の影響	112
7.3.3	HCl ガス濃度の影響	113
7.3.4	核分裂生成物の除染	113
7.4	考 察	113
7.5	結 論	117
7.6	まとめ	117
8.	結 言	118
	謝 辞	118
	参考文献	119
	付録(発表論文リスト)	124

1. 緒 言

種々の金属ハロゲン化物の蒸気圧の差を利用して、分別凝結によって金属を精製することは古くから試みられ、かつ実用化されているが、著者は、これを使用済み UO_2 燃料の再処理に応用することを考えた。

使用済み UO_2 燃料の再処理では、U、Pu および核分裂生成物を相互に分離することが必要であるが、Pu については、実験施設の関係で実験できないので、実験の対象から除外して、U と核分裂生成物の相互分離のみを取り上げることにした。

ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素がある。そこで、U のフッ化物、塩化物、臭化物およびヨウ化物の融点と蒸気圧の数値を Table 1-1⁽¹⁾ に示す。この表では、

Table 1-1 Melting and vapor pressure data of uranium halides⁽¹⁾*

Compound	Melting point (°K)	Temp. (T_p) at which partial pressure is P_{atm} (°K)					
		$T_{10^{-6}}$	$T_{10^{-5}}$	$T_{10^{-4}}$	$T_{10^{-3}}$	$T_{10^{-2}}$	T_1
UF_3	(1700)	(1320)	(1430)	(1540)	(1690)	(1890)	(2550)
UF_4	1309	985	1065	1140	1230	1340	1690
UF_5	(600)	(520)	(550)	(600)	(670)	(750)	(1000)
UF_6	338	(190)	(200)	(213)	222	256	329
UCl_3	1108	990	1060	1150	(1280)	(1460)	(2000)
UCl_4	863	637	677	723	777	839	1060
UCl_5	(600)	(435)	(465)	(500)	(540)	(580)	(800)
UCl_6	452	300	315	340	375	415	(550)
UBr_3	1025	960	1030	1120	1240	1380	(1840)
UBr_4	792	602	640	686	740	806	1039
UI_3	(1030)	(940)	(1010)	(1100)	(1220)	(1340)	(1700)
UI_4	779	619	654	694	741	800	1032

*Values in parenthesis are estimates.

UF_6 の低沸点が目立っている。一般に、ハロゲン化物の沸点はヨウ化物、臭化物、塩化物、フッ化物の順に高くなるのが普通であるから、蒸気圧の差を利用して UF_6 を他のフッ化物から分離することは極めて有望なはずであるが、 F_2 ガスおよび気体のフッ化物は反応性に著しく富み、かつ腐食性が激しいので、取扱いが難しく、米国、フランスおよびベルギーの研究機関で研究開発に努めているが、いまだに実用化できないのが現状である。

またUの臭化物とヨウ化物は、どちらも沸点が非常に高いので、フッ化物の場合とは逆の条件で有利なはずであるが、処理温度があまり高くなると、反応装置の構造材料の選択が困難になり、また酸化物燃料と容易に反応する臭素化剤やヨウ素化剤を安価に得られないという短所がある。

これに対して、塩化物の場合には、塩素化によって UCl_4 、 UCl_5 および UCl_6 の混合物が生成するという欠点はあるが、酸化ウランの塩素化剤として CCl_4 蒸気を使用するならば、 CCl_4 は安価、不燃性であり、かつ危険性が少ないという利点がある。

このような理由から、使用済み UO_2 燃料を CCl_4 蒸気で塩素化し、生成したUの塩化物と核分裂生成物の塩化物との間の蒸気圧の差を利用して、Uを分離回収することを考えて研究を始めた。

本論文の構成はつぎのとおりである。

第2章には、本研究に引用した諸データを含めて、塩化ウランの物理的ならびに化学的性質と核分裂生成物に関する事項をまとめてある。

第3章には、国内および国外における類似研究の概要について記述してある。

第4章から第7章までが実験、結果および考察に関する記述である。

第4章には、非照射合成 UO_2 燃料を使用した予備実験について記述してある。

第5章は照射済み UO_2 燃料を使用した実験であるが、まだ十分な成果に達していない。

第6章は本論文の中心をなすものであって、 $BaCl_2$ ベッドによる塩化ウラン蒸気の収着—脱着を適用して、極めて有望な実験結果を得たことを記述してある。

第7章には、 $BaCl_2$ ベッドによる収着—脱着を適用しても分離し難いCsの分離について記述してある。

2. 基礎的事項

本研究に直接または間接的に関係ある基礎的事項をまとめて記した。

2.1 塩化ウランの乾式製法⁽²⁾

U-Cl系の化合物としては UCl_3 、 UCl_4 、 UCl_5 および UCl_6 がある。これらの化合物の乾式製法を文献⁽²⁾から引用した。

2.1.1 UCl_3

(1) UCl_4 の水素還元

UCl_4 の水素還元反応は



で表わされ、500～575℃で大部分の UCl_4 は UCl_3 に還元されるが、さらに650℃まで温度を上げて反応を完結させる。

(2) 金属Uまたは UH_3 とHClガスとの反応

金属Uまたは UH_3 とHClガスとの反応は



および



で表わされ、250～300℃でおだやかに進行する。

(3) UCl_4 とHIガスとの反応

300～350℃で UCl_4 とHIガスを反応させると



の反応によって UCl_3 が生成する。同時に生成する I_2 は200～300℃で乾燥 N_2 ガスを流すことによって除去される。

(4) UCl_4 と金属との反応

UCl_4 蒸気を加熱した金属M上に通すと、



の反応によって UCl_3 が生成する。生成する MCl_x が揮発性であると UCl_3 の収率が向上する。金属MとしてはZnが最適である。

2.1.2 UCl_4

(1) 酸化ウランとCと Cl_2 ガスとの反応

酸化ウランを黒鉛、糖炭等と混合して600～850℃で Cl_2 ガスと反応させる。この反応では、 UCl_4 の他に UCl_5 も生成する。 UCl_5 が生成する割合は、他の条件が同じならば、出発物質として UO_2 を使用した時に最も少なく、 UO_3 を使用した時に最も多くなる。

(2) 酸化ウランと CCl_4 蒸気との反応

UO_2 、 U_3O_8 および UO_3 はいずれも約 300°C 以上で CCl_4 蒸気と反応して UCl_4 を生成するが、同時に UCl_5 も生成する。 UCl_5 が生成する割合は反応温度の上昇につれて増加し、同一反応温度では、出発物質として UO_2 を使用した時に最も少なく、 UO_3 を使用した時に最も多くなる。 UO_2 を使用した時の主反応は



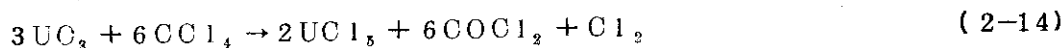
であって、この他に



等の反応も起っていることが生成ガスの分析によって確かめられている。

(3) 酸化ウランと液体 CCl_4 との反応

UO_2 または UO_3 は CCl_4 の沸点 (77°C) で液体 CCl_4 と反応して UCl_4 を生成する。この反応は温度と圧力を高くすることによって促進される。また UO_2 よりも U_3O_8 の方が低温、低圧で反応する。反応の過程は、先ず UCl_5 が生成し、つぎにその UCl_5 が UCl_4 と Cl_2 とに分解すると考えられている。たとえば



となり、 UCl_5 の分解は 100°C 以下の温度で始まり、 250°C で完了する。

(4) その他の有機ハロゲン化合物蒸気との反応

一般に 1 分子に C 原子を 4 個以上含む物質は塩素化の際に炭化反応を起して、炭素が遊離し、生成物に混入するので好ましくない。 CHCl_3 および CHCl_2 、 $-\text{CCl}_4$ 混合物も塩素化の際に炭素を遊離する。これに対して、 C_2Cl_6 および $\text{CCl}_2 = \text{CClCCl}_2$ はかなり良好な塩素化剤である。しかしながら、気相塩素化に関する限り、 CCl_4 に勝る有機ハロゲン化合物は見当らない。

(5) その他の液体有機ハロゲン化合物との反応

塩素で飽和された化合物はあまり有効ではない。また vinylic chlorine ($\text{C}=\text{C}-\text{Cl}$ グループ) をもった化合物は塩素化反応をほとんど起さない。これに対して、allylic chlorine ($\text{C}=\text{C}-\text{CCl}$ グループ) はもっと有効であって、それらの中でも、特に $\text{CCl}_2 = \text{CClCCl}_2$ 、 C_2Cl_6 および $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2$ は激しく反応するが、反応生成物の分離が必ずしも容易ではない。

(6) 酸化ウランと COCl_2 蒸気との反応

COCl_2 は強力な塩素化剤であって、 U_3O_8 との反応は 450°C で進行する。また活性化された UO_2 との反応はそれよりも多少低温で進行し、 UCl_4 が生成する。この反応は (2-9) 式で表わされる。

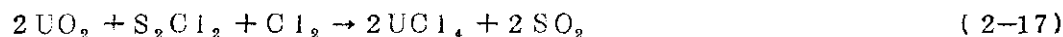
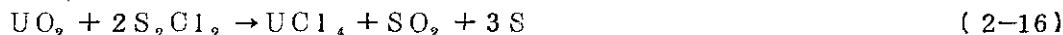
(7) 酸化ウランと SOCl_2 との反応

SOCl_2 は酸化ウランから UCl_4 を生成するための有効な塩素化剤である。すなわち、 SOCl_2 蒸気は 350°C で UO_3 と激しく反応して UCl_4 を生成し、また $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ のどちらをも 350°C で塩素化することが可能である。 UCl_4 が生成する割合を最少にするという観点から最良の酸化物は、 $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ または UO_3 をアルコール蒸気で還元してつくった活性な UO_2 である。

液体 COCl_2 は活性化された UO_3 と反応して UCl_4 を生成するが、 SO_2Cl_2 は UO_2 または U_3O_8 のどちらをも塩素化しない。

(8) 酸化ウランと S_2Cl_2 との反応

赤熱状態に加熱した U_3O_8 を $\text{S}_2\text{Cl}_2 - \text{Cl}_2$ 混合ガスと反応させると、 UCl_4 とともにかなりの量の UCl_5 も生成するが、 S_2Cl_2 蒸気のみでは、 UCl_5 の生成率は低い。活性化された酸化ウランと S_2Cl_2 蒸気との反応は 250°C で始まり、 450°C 以下の温度で完了する。また S_2Cl_2 は、高温では、 S と Cl_2 とに分解する。これらの反応は



で表わされる。キャリアガスとして Cl_2 ガスを使用すると、 UCl_4 の他に UCl_5 も生成するが、遊離 S の生成を防止できる。

酸化ウランは液体 S_2Cl_2 によっても塩素化されて UCl_4 を生成するが、この UCl_4 は不純物として S を含有し、真空蒸留によって精製することは不可能であり、また Cl_2 ガスを通じて S を塩素化し、 S_2Cl_2 の形で選択的に蒸発させて分離しようとする、 UCl_5 も生成してしまう。

(9) その他の無機塩化物との反応

種々の無機ハロゲン化物による UO_2 の塩素化反応をまとめて Table 2-1 に示す。それによると、容易に反応するのは AlCl_3 のみである。

2.1.3 UCl_5 (1) UCl_4 と $\text{Cl}_2 - \text{CCl}_4$ 蒸気混合ガスとの反応

UCl_4 は $520 \sim 550^\circ\text{C}$ で Cl_2 ガスと反応して UCl_5 になる。



この際に、 Cl_2 気流中に少量の CCl_4 蒸気を混合しておく、(2-12) 式の反応の進行が助けられるが、 UCl_4 の純度が十分に高い場合には、その必要はない。この反応生成物の Cl/U 比は、反応後の冷却速度によって多少変動するが、およそ 5.5 であって、 UCl_5 よりも多くの塩素を含有していることになる。この事実、生成物が $x\text{UCl}_5 \cdot y\text{UCl}_4$ 型の化合物であって、 x/y が 1 よりも大きいとみなすことができるが、すべての U 原子の原子価が等し

Table 2-1 Reaction of UO_2 with inorganic halides⁽²⁾

Halide	Conditions**	Result
NH_4Cl , $CuCl$, KCl , Hg_2Cl_2	Fusion at melting point of salt	No reaction
$CaCl_2$	700-800°C	5% UCl_4
$BeCl_2$	500°C	Complete conversion to UCl_4 in 4hr
$MgCl_2$	700-800°C	15% UCl_4
$SnCl_2$, $ZnCl_2$	500°C	Small amount of green sublimate
$NiCl_2$, $CuCl$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $CdCl_2$, $PbCl_2$, $HgCl_2$, $BaCl_2$, $MnCl_2$	500°C	No reaction
$AlCl_3$	250°C	Reacts readily
$SbCl_3$	Reflux	No chlorination
PCl_3	Reflux	5% UCl_4
$FeCl_3$	300°C	An unidentified uranium compound (not UCl_4)
$SiCl_4$	Reflux	No reaction
$SnCl_4$	Reflux	No reaction
PCl_5	300°C	20% conversion
$TaCl_5$	Reflux	10-20% UCl_4

*Mallinckrodt UO_2 , which is very unreactive, was used in these experiments.

**Where the temperature is above the boiling point of the halide, the reaction was run in a bomb tube.

いとする方がより妥当であると考えられている。

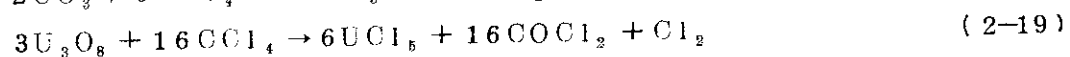
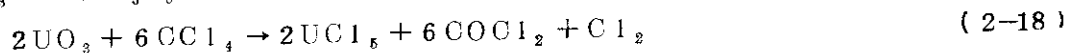
また高温，高圧下で， UCl_4 と UCl_5 の混合物に液体の Cl_2 を作用させると，純粋な UCl_5 が生成する。

(2) 酸化ウランと液体 CCl_4 との反応

酸化ウランと液体の CCl_4 を反応させると

- UCl_4 ， UCl_5 ，または UCl_6 が生成する。
- あらかじめ UCl_5 を加えておくと，この UCl_5 は触媒として働く。
- 生成物の中に Cl_2 と $COCl_2$ が存在する。

UO_3 および U_3O_8 との反応は



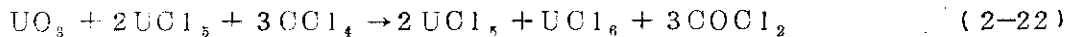
である。この UCl_5 は温度が高くなると， UCl_4 と Cl_2 に分解する。



また過剰の Cl_2 が存在すると、



の反応が右へ進んで、 UCl_6 が生成する。この際に、 Cl_2 を加えたりせずに、また溶媒をその沸点以下の温度で分離しても、生成物の中には少量の UCl_6 が存在している。このことは始めに UCl_5 を加えておくと、



の反応が進み、生成した UCl_6 の一部が UCl_4 と Cl_2 とに分解せずに残留したと考えられている。

2.1.4 UCl_6

(1) UCl_5 の不均化

温度 $80 \sim 240^\circ\text{C}$ 、圧力 10^{-4} mm Hg 程度の真空中で UCl_5 を昇華させると、不均化反応を起して UCl_6 が生成する。



UCl_5 の共蒸留を避けるためには、温度が 150°C を越えないようにするのが好ましく、 $120 \sim 150^\circ\text{C}$ が最適温度である。

(2) UCl_4 または UCl_5 と Cl_2 ガスとの反応

約 350°C 以上の温度で UCl_4 または UCl_5 を Cl_2 ガスと反応させると、 UCl_5 と UCl_6 の混合物が得られる。



生成物の組成は反応後の冷却速度に依存し、冷却速度の増加につれて UCl_6 の割合が増加する。 Cl/U 比は、 450°C で反応させたときよりも 350°C で反応させたときの方が高く、一例を示すと、 350°C では、 30% UCl_6 - 70% UCl_5 の組成の生成物が得られている。

2.2 塩化ウランの物理的性質

塩化ウランの物理的性質の中で、本研究に関係のある事項を文献から引用するとつぎのとおりである。

2.2.1 融点および沸点

	融 点	沸 点
UCl_3	$1108^\circ\text{K} (835^\circ\text{C})^{(1),(3)}$ $842 \pm 5^\circ\text{C}^{(2)}$	$2000^\circ\text{K} (1727^\circ\text{C})^{(1),(3)}$
UCl_4	$863^\circ\text{K} (590^\circ\text{C})^{(1),(3)}$ $590 \pm 1^\circ\text{C}^{(2)}$	$1060^\circ\text{K} (787^\circ\text{C})^{(1),(3)}$ $792^\circ\text{C}^{(2)}$
UCl_5^*	$600^\circ\text{K} (327^\circ\text{C})^{(1)}$ $560^\circ\text{K} (287^\circ\text{C})^{(3)}$	$800^\circ\text{K} (527^\circ\text{C})^{(1)}$ $690^\circ\text{K} (417^\circ\text{C})^{(3)}$

$$\text{UCl}_5 \quad 452^\circ\text{K} (179^\circ\text{C})^{(1),(3)} \quad 550^\circ\text{K} (277^\circ\text{C})^{(1),(3)}$$

$$177.5 \pm 2.9^\circ\text{C}^{(2)}$$

* 文献(2)によると, UCl_5 は熱分解と不均化とを起すので, 正確な融点および沸点を求めることは不可能であると記してある。

2.2.2 蒸気圧

UCl_3 , UCl_4 , UCl_5 および UCl_6 の蒸気圧については, すでに Table 1-1 に示してあるが, その他の文献から得られた数値をつぎに集めた。

(1) UCl_3

文献(2)によると, $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ における蒸気圧は

$$\log P_{\text{mmHg}} = -\frac{12,000}{T} + 10.00 \quad (2-25)$$

で表わされる。ここで, T は絶対温度である (以下同様)。

(2) UCl_4

文献(2)によると, $350 \sim 505^\circ\text{C}$ における固体の UCl_4 の蒸気圧は

$$\log P_{\text{mmHg}} = -\frac{10,427}{T} + 13.2995 \quad (2-26)$$

で表わされ, $590 \sim 790^\circ\text{C}$ における液体の UCl_4 の蒸気圧は

$$\log P_{\text{mmHg}} = -\frac{7,205}{T} + 9.65 \quad (2-27)$$

で表わされる。また文献(4)によると, $450 \sim 675^\circ\text{C}$ における固体および液体の UCl_4 の蒸気圧はそれぞれつぎの通りであって, 文献(1)と(2)の数値よりもかなり高い数値である。

$$\log P_{\text{mmHg}} = -\frac{7,520}{T} + 10.22 \quad (\text{昇華}) \quad (2-28)$$

$$\log P_{\text{mmHg}} = -\frac{4,755}{T} + 17.02 \quad (\text{蒸発}) \quad (2-29)$$

また D. Ya. Choporov 等⁽⁵⁾ は $375 \sim 475^\circ\text{C}$ における固体の UCl_4 の蒸気圧を測定して,

$$\log P_{\text{mmHg}} = -\frac{10,263}{T} + 13.253 \quad (2-30)$$

を得ている。

(3) UCl_5

文献(2)によると, UCl_5 は熱分解と不均化を起すので, 融点や揮発性について精密な数値を得られないと記してあり, 50°C における蒸気圧は 10^{-7} mmHg 台であるとされているが, 60°C 以上では, 不均化のため, UCl_5 を蒸気の形で存在させ得る可能性は疑問であるとされている。

(4) UCl_6

文献(2)によると, Clicker Gauge 法で $0 \sim 200^\circ\text{C}$ について求めた蒸気圧は

$$\log P_{\text{mmHg}} = -\frac{2,422}{T} + 6.6337 \quad (2-31)$$

で表わされ、また Transpiration 法で 75.5 ~ 138°C について求めた蒸気圧は

$$\log P_{\text{mmHg}} = -\frac{3.788}{T} + 9.52 \quad (2-32)$$

で表わされる。

2.2.3 色

(1) UCl_3

常温ではオリーブ緑色であって、300°Cでは赤褐色になり、450°C以上では暗紫色になる。これを常温に冷却すると、再びオリーブ緑色に戻る。 UCl_4 の水素還元によって得られた UCl_3 は通常赤色である。

(2) UCl_4

金属状の暗緑色結晶である⁽²⁾。

(3) UCl_5

赤褐色の微結晶粉末である⁽²⁾。

(4) UCl_6

微細な黒または暗緑色の結晶である⁽²⁾。

2.2.4 生成の標準自由エネルギー変化

(1) UCl_3

文献(2)によると、273 ~ 1000°K (0 ~ 727°C)では

$$\Delta F_T^\circ = -213,700 - 13.13T \log T + 7.79 \times 10^{-4} T^2 + 89.23 \text{ cal/mole} \quad (2-33)$$

$$\Delta F_{298^\circ\text{K}}^\circ = -196.7 \text{ Kcal/mole} \quad (2-34)$$

で与えられる。

文献(3)によると、298 ~ 938°K (25 ~ 665°C)では

$$\begin{aligned} \Delta F_T^\circ = & -2122 - 1.057 \times 10^{-3} T \log T + 0.56 \times 10^{-6} T^2 - 0.65 \times 10^3 \frac{1}{T} \\ & + 83.61 \times 10^{-3} T - 0.866 \text{ Kcal/mole} \end{aligned} \quad (2-35)$$

938 ~ 1049°K (665 ~ 776°C)では

$$\begin{aligned} \Delta F_T^\circ = & -2122 + 5.62 \times 10^{-3} T \log T - 3.5 \times 10^{-6} T^2 - 1.05 \times 10^2 \frac{1}{T} \\ & + 36.8 \times 10^{-3} T + 1.564 \text{ Kcal/mole} \end{aligned} \quad (2-36)$$

1049 ~ 1108°K (776 ~ 835°C)では

$$\begin{aligned} \Delta F_T^\circ = & -2122 + 2.95 \times 10^{-3} T \log T - 3.5 \times 10^{-6} T^2 - 1.05 \times 10^2 \frac{1}{T} \\ & + 47.1 \times 10^{-3} T - 0.819 \text{ Kcal/mole} \end{aligned} \quad (2-37)$$

1108 ~ 1405°K (835 ~ 1132°C)では

$$\Delta F_T^\circ = -212.2 - 26.95 \times 10^{-3} T \log T + 0.2 \times 10^{-6} T^2 - 0.5 \times 10^3 \frac{1}{T} \\ + 135.0 \times 10^{-3} T - 1.783 \text{ Kcal/mole} \quad (2-38)$$

1405~2000K(1132~1727℃)では

$$\Delta F_T^\circ = -212.2 - 27.41 \times 10^{-3} T \log T + 0.2 \times 10^{-6} T^2 - 0.5 \times 10^3 \frac{1}{T} \\ + 138.3 \times 10^{-3} T - 4.966 \text{ Kcal/mole} \quad (2-39)$$

2000~2500K(1727~2227℃)では

$$\Delta F_T^\circ = -212.2 + 4.84 \times 10^{-3} T \log T + 0.2 \times 10^{-6} T^2 - 0.5 \times 10^3 \frac{1}{T} \\ - 5.6 \times 10^{-3} T + 7.003 \text{ Kcal/mole} \quad (2-40)$$

でそれぞれ与えられる。

文献(6)によると, 298~1110K(25~837℃)における固体の UCl_3 の生成および1110~1405K(837~1132℃)における液体の UCl_3 の生成については, それぞれ

$$\Delta F_T^\circ = -213,000 + 51.0T \text{ cal/mole} \quad (2-41)$$

および

$$\Delta F_T^\circ = -200,700 + 40.0T \text{ cal/mole} \quad (2-42)$$

で与えられる。

(2) UCl_4

文献(2)によると, 273~700K(0~427℃)では

$$\Delta F_T^\circ = -252,600 - 13.13T \log T + 7.79 \times 10^{-4} T^2 + 109.25T \\ \text{cal/mole} \quad (2-43)$$

$$\Delta F_{298^\circ\text{K}}^\circ = -229.65 \text{ Kcal/mole} \quad (2-44)$$

で与えられる。

文献(3)によると, 298~863K(25~590℃)では

$$\Delta F_T^\circ = -251.1 - 13.5 \times 10^{-3} T \log T - 0.455 \times 10^{-6} T^2 - 0.25 \times 10^3 \frac{1}{T} \\ + 110.77 \times 10^{-3} T - 1.617 \text{ Kcal/mole} \quad (2-45)$$

863~938K(590~665℃)では

$$\Delta F_T^\circ = -251.1 - 44.2 \times 10^{-3} T \log T + 4.35 \times 10^{-6} T^2 - 0.25 \times 10^3 \frac{1}{T} \\ + 192.8 \times 10^{-3} T + 1.928 \text{ Kcal/mole} \quad (2-46)$$

938~1049K(665~776℃)では

$$\begin{aligned} \Delta F_T^\circ = & -251.1 - 28.1 \times 10^{-3} T \log T + 0.25 \times 10^{-6} T^2 - 0.65 \times 10^3 \frac{1}{T} \\ & + 146.0 \times 10^{-3} T + 4.358 \text{ kcal/mole} \end{aligned} \quad (2-47)$$

1049~1060K(776~787℃)では

$$\begin{aligned} \Delta F_T^\circ = & -251.1 - 30.9 \times 10^{-3} T \log T + 0.25 \times 10^{-6} T^2 - 0.65 \times 10^3 \frac{1}{T} \\ & + 156.3 \times 10^{-3} T + 1.975 \text{ Kcal/mole} \end{aligned} \quad (2-48)$$

1060~1405K(787~1132℃)では

$$\begin{aligned} \Delta F_T^\circ = & -251.1 + 1.38 \times 10^{-3} T \log T + 0.25 \times 10^{-6} T^2 - 0.65 \times 10^3 \frac{1}{T} \\ & + 138 \times 10^{-3} T + 49.82 \text{ Kcal/mole} \end{aligned} \quad (2-49)$$

1405~2500K(1132~2227℃)では

$$\begin{aligned} \Delta F_T^\circ = & -251.1 + 1.15 \times 10^{-3} T \log T + 0.25 \times 10^{-6} T^2 - 0.65 \times 10^3 \frac{1}{T} \\ & + 16.9 \times 10^{-3} T + 46.63 \text{ Kcal/mole} \end{aligned} \quad (2-50)$$

でそれぞれ与えられる。

文献(7)によると, 298~860K(25~587℃)における固体および気体の UCl_4 の生成については, それぞれ

$$\Delta F_T^\circ = -253,100 + 112.8T - 14.3T \log T \text{ cal/mole} \quad (2-51)$$

および

$$\Delta F_T^\circ = -201,100 + 19.85T - 0.49T \log T \text{ cal/mole} \quad (2-52)$$

で与えられる。

また文献(8)によると, 298~861K(25~588℃)における固体の UCl_4 の生成および861~1060K(588~787℃)における液体の UCl_4 の生成については, それぞれ

$$\Delta F_T^\circ = -253,100 + 112.8T - 14.3T \log T \text{ cal/mole} \quad (2-53)$$

および

$$\Delta F_T^\circ = -236,700 + 5.20T \text{ cal/mole} \quad (2-54)$$

で与えられる。

(3) UCl_5

文献(2)によると,

$$\Delta F_{298^\circ\text{K}}^\circ = -235.7 \pm 2.0 \text{ Kcal/mole} \quad (2-55)$$

である。

文献(3)によると, 298~560°K (25~287°C)では

$$\begin{aligned} \Delta F_T^\circ = & -262.3 - 2.211 \times 10^{-3} T \log T - 1.2 \times 10^{-6} T^2 - 0.4 \times 10^3 \frac{1}{T} \\ & + 148.1 \times 10^{-3} T - 2698 \text{ Kcal/mole} \end{aligned} \quad (2-56)$$

560~690°K (287~417°C)では

$$\begin{aligned} \Delta F_T^\circ = & -262.3 - 5.021 \times 10^{-3} T \log T + 4.4 \times 10^{-6} T^2 - 0.4 \times 10^3 \frac{1}{T} \\ & + 215.9 \times 10^{-3} T - 0.826 \text{ Kcal/mole} \end{aligned} \quad (2-57)$$

690~938°K (417~665°C)では

$$\begin{aligned} \Delta F_T^\circ = & -262.3 + 1.198 \times 10^{-3} T \log T - 0.6 \times 10^{-6} T^2 - 0.4 \times 10^3 \frac{1}{T} \\ & - 3.9 \times 10^{-3} T + 340.3 \text{ Kcal/mole} \end{aligned} \quad (2-58)$$

938~1049°K (665~776°C)では

$$\begin{aligned} \Delta F_T^\circ = & -262.3 + 2.810 \times 10^{-3} T \log T - 4.65 \times 10^{-6} T^2 - 0.8 \times 10^3 \frac{1}{T} \\ & - 50.7 \times 10^{-3} T + 36.46 \text{ Kcal/mole} \end{aligned} \quad (2-59)$$

1049~1405°K (776~1132°C)では

$$\begin{aligned} \Delta F_T^\circ = & -262.3 + 2.533 \times 10^{-3} T \log T - 4.65 \times 10^{-6} T^2 - 0.8 \times 10^3 \frac{1}{T} \\ & - 40.4 \times 10^{-3} T + 34.08 \text{ Kcal/mole} \end{aligned} \quad (2-60)$$

1405~2500°K (1132~2227°C)では

$$\begin{aligned} \Delta F_T^\circ = & -262.3 + 2.510 \times 10^{-3} T \log T - 4.65 \times 10^{-6} T^2 - 0.8 \times 10^3 \frac{1}{T} \\ & - 37.2 \times 10^{-3} T + 30.89 \text{ Kcal/mole} \end{aligned} \quad (2-61)$$

でそれぞれ与えられる。

文献(7)によると, 298~600°K (25~327°C)における固体の UCl_5 の生成の自由エネルギー変化は

$$\Delta F_T^\circ = -263,200 + 128.1T - 14.3T \log T \text{ cal/mole} \quad (2-62)$$

で与えられる。また気体の UCl_5 の生成の自由エネルギー変化は, 適用温度範囲が不明であるが,

$$\Delta F_T^\circ = -238,600 + 90.1T - 14.3T \log T \text{ cal/mole} \quad (2-63)$$

で与えられると記してある。

文献(6)によると, 298~600°K (25~327°C)において,



の反応における自由エネルギー変化は

$$\Delta F_T^\circ = -10,100 + 15.3T \quad \text{cal/mole} \quad (2-65)$$

で与えられる。

(4) UCl_6

文献(2)によると,

$$\Delta F_{298^\circ\text{K}}^\circ = -241.4 \pm 1.0 \quad \text{Kcal/mole} \quad (2-66)$$

である。

文献(3)によると, $298 \sim 452^\circ\text{K}$ ($25 \sim 179^\circ\text{C}$)では

$$\begin{aligned} \Delta F_T^\circ = & -272.6 - 13.59 \times 10^{-3} T \log T - 1.4 \times 10^{-6} T^2 - 0.6 \times 10^3 \frac{1}{T} \\ & + 143.2 \times 10^{-3} T - 1.482 \quad \text{Kcal/mole} \end{aligned} \quad (2-67)$$

$452 \sim 550^\circ\text{K}$ ($179 \sim 277^\circ\text{C}$)では

$$\begin{aligned} \Delta F_T^\circ = & -272.6 - 56.42 \times 10^{-3} T \log T + 4.5 \times 10^{-6} T^2 - 0.6 \times 10^3 \frac{1}{T} \\ & + 259.1 \times 10^{-3} T - 3.574 \quad \text{Kcal/mole} \end{aligned} \quad (2-68)$$

$550 \sim 938^\circ\text{K}$ ($277 \sim 665^\circ\text{C}$)では

$$\begin{aligned} \Delta F_T^\circ = & -272.6 - 1.15 \times 10^{-3} T \log T + 2.0 \times 10^{-6} T^2 - 0.6 \times 10^3 \frac{1}{T} \\ & + 6.46 \times 10^{-3} T + 2.075 \quad \text{Kcal/mole} \end{aligned} \quad (2-69)$$

$938 \sim 1049^\circ\text{K}$ ($665 \sim 776^\circ\text{C}$)では

$$\begin{aligned} \Delta F_T^\circ = & -272.6 + 15.20 \times 10^{-3} T \log T - 2.1 \times 10^{-6} T^2 - 1.0 \times 10^3 \frac{1}{T} \\ & + 1.78 \times 10^{-3} T + 2.318 \quad \text{Kcal/mole} \end{aligned} \quad (2-70)$$

$1049 \sim 1405^\circ\text{K}$ ($776 \sim 1132^\circ\text{C}$)では

$$\begin{aligned} \Delta F_T^\circ = & -272.6 + 12.44 \times 10^{-3} T \log T - 2.1 \times 10^{-6} T^2 - 1.0 \times 10^3 \frac{1}{T} \\ & + 2.81 \times 10^{-3} T + 2.080 \quad \text{Kcal/mole} \end{aligned} \quad (2-71)$$

$1405 \sim 2500^\circ\text{K}$ ($1132 \sim 2227^\circ\text{C}$)では

$$\begin{aligned} \Delta F_T^\circ = & -272.6 + 12.21 \times 10^{-3} T \log T - 2.1 \times 10^{-6} T^2 - 1.0 \times 10^3 \frac{1}{T} \\ & + 3.13 \times 10^{-3} T + 1.761 \quad \text{Kcal/mole} \end{aligned} \quad (2-72)$$

でそれぞれ与えられる。

文献(7)によると、450～860°K (177～587°C)における気体の UCl_6 の生成については

$$\Delta F_T^\circ = -250,500 + 111.3T - 14.3T \log T \quad \text{cal/mole} \quad (2-73)$$

で与えられる。

文献(6)によると、298～450°K (25～177°C)において、



の反応における自由エネルギー変化は

$$\Delta F_T = -19,200 + 3.13T \quad \text{cal/mole} \quad (2-75)$$

で、また450～900°K (177～627°C)において、



の反応における自由エネルギー変化は

$$\Delta F_T = 2,600 - 1.5T \quad \text{cal/mole}$$

でそれぞれ与えられる。

文献(3)の式の計算結果をまとめてFig. 2-1に示す。

2.3 塩化ウランの化学的性質

塩化ウランの化学的性質の中で、本研究に関係する事項を文献(8)から引用すると、つぎのとおりである。

2.3.1 UCl_3

UCl_3 を O_2 ガスと反応させると、塩化ウラニルが生成する。250°Cで Cl_2 ガスと反応させると、 UCl_4 が生成するが、反応温度をさらに高くすると、より高次の塩化ウランが生成する。

UCl_3 と無機塩化物とからなる化合物として知られているのは $UCl_3 - RbCl$ 系の $UCl_3 \cdot RbCl$ 、 $UCl_3 \cdot 2RbCl$ および $UCl_3 \cdot 3RbCl$ のみであって、 $UCl_3 - LiCl$ 系および $UCl_3 - NaCl$ 系には、化合物が存在しない⁽⁹⁾。

2.3.2 UCl_4

UCl_4 は吸湿性であって、吸湿すると徐々に6価に酸化される。高温の水蒸気にさらされると、 U_3O_8 に変わる。 O_2 ガスと反応させると、300°Cでは UO_2Cl_2 が生成するが、500°C以上では酸化ウランが生成する。古い文献には、250°Cで U_3O_8 が生成すると記してあるが、これは、水蒸気が含まれていたためであると考えられる。

UCl_4 に Cl_2 ガスを作用させると、 UCl_5 または UCl_6 が生成する。 UCl_4 は500°C以上の水素ガスによって UCl_3 に還元される。

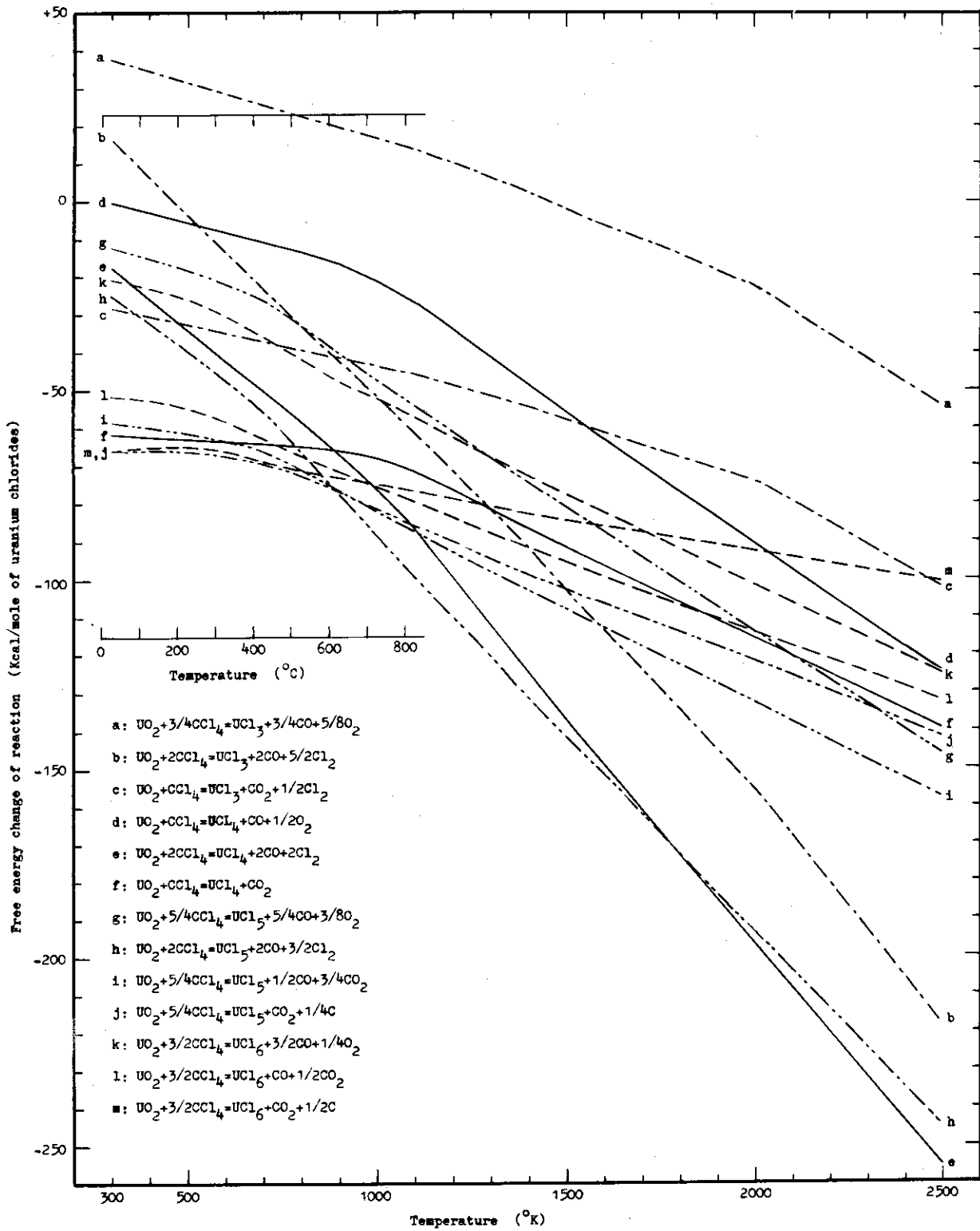


Fig. 2-1 Free energy change of formation reaction of uranium chlorides as a function of temperature

UCl_4 は液体の Cl_2 , CS_2 , CCl_4 , C_6H_6 および $C_6H_5CH_3$ には溶解しないが, CH_3COCH_3 や低級アルコールのような一層極性のある有機溶媒には溶解して錯体を生成する。

UCl_4 と化合物を生成する無機塩化物としては, $LiCl$, $NaCl$, KCl , $CsCl$ および $BaCl_2$ が知られており⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾; これらの化合物としては, $UCl_4 \cdot 2LiCl$, $UCl_4 \cdot 2NaCl$, $UCl_4 \cdot KCl$, $UCl_4 \cdot 2KCl$, $KCl \cdot 3UCl_4$, $UCl_4 \cdot 2CsCl$, $CsCl \cdot 2UCl_4$ および $UCl_4 \cdot 2BaCl_2$ が確認されている。また $UCl_4 - CaCl_2$ 系には, 化合物が存在しない⁽¹⁰⁾。

2.3.3 UCl_5

UCl_5 は Cl_2 ガスと反応して UCl_6 になるが, この反応は, $Cl_2 - CCl_4$ 蒸気の混合気体と反応させた方が容易に進行する。

UCl_5 と無機塩化物とからなる化合物は全く知られていない。

2.3.4 UCl_6

UCl_6 の化学的挙動はほとんど知られていない。 UCl_6 は湿った空气中で加水分解し, 水と激しく反応して UO_2Cl_2 を生成する。

UCl_6 は CCl_4 と $CHCl_3$ には溶解するが, C_6H_6 には溶解しない。

UCl_6 と無機塩化物とからなる化合物は全く知られていない。

2.4 CCl_4 蒸気の熱分解

CCl_4 蒸気は, 高温では, 比較的不安定であって, 熱分解を受けることがある。

CCl_4 蒸気の熱分解に関する研究としては, Korshak 等の研究⁽¹¹⁾と Moan の研究⁽¹²⁾がある。Korshak 等によると, CCl_4 は高温に加熱すると, 熱分解を受けるが, その速度は活性炭の有無と CCl_4 蒸気の流速によって著しく異なる。たとえば, 流量 1.59 g/min のときには, 400°C における分解率は活性炭が存在すると, 5.9% に達するが, 活性炭が存在しないと, トレース量しか分解しない。 700°C では, それぞれ 23.3% と 15% である。また熱分解生成物は Cl_2 , C_2Cl_4 , C_2Cl_6 および C_6Cl_6 であって, 比較的低温度 (400°C) では, C_2Cl_6 が多く生成し, 高温 (700°C) では, C_2Cl_4 と C_6Cl_6 が多く生成する。

また Moan によると, CCl_4 蒸気をあらかじめ $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ mmHg}$ に減圧して石英管内に封入し, 電気炉で一定温度に一定時間加熱すると, CCl_4 の分解は $570 \sim 580^\circ\text{C}$ から始まり, Cl_2 , C_2Cl_2 および C_2Cl_6 が生成する。これに対して, 650°C に加熱すると, まず Cl を失って遊離基 $CCl_3 \cdot$, $CCl_2 \cdot$ および $CCl \cdot$ が生成し, $2CCl_3 \cdot$ と $2CCl \cdot$ からそれぞれ C_2Cl_6 と C_2Cl_2 が生成する。 $2CCl_2 \cdot$ から C_2Cl_4 が生成するが, 直ぐに Cl を遊離して C_2Cl_2 になってしまう。

2.5 核分裂生成物

使用済み核燃料に含まれる核分裂生成物の組成は原子炉の型と比出力, 核燃料の組成, 被覆材の組成, 燃料要素の形状, 減速材の有無と組成, 中性子照射時間, 冷却時間等によって異なる。

天然ウラン燃料, マグノックス被覆の黒鉛減速炉, 1.5% 濃縮 UO_2 燃料, シルカロイ被覆

の沸騰水型軽水炉および3%濃縮 UO_2 燃料，ステンレス鋼被覆の加圧水型軽水炉について使用済み核燃料に含まれている核分裂生成物の β 放射能と γ 放射能を主要核種別に求めた例をそれぞれ Table 2-2⁽¹³⁾，Table 2-3⁽¹⁴⁾および Table 2-4⁽¹⁵⁾に示す。また230日間照射，104日間冷却の使用済みUに含まれる核分裂生成物の組成の一例を Table 2-5⁽¹⁶⁾に示す。さらに冷却日数1日，10日，30日，90日および1年における主な核分裂生成物の放射能が全放射能に対して占める割合の一例を Table 2-6⁽¹⁷⁾に示す。

使用済み核燃料の再処理では，すべての核分裂生成物を分離することが望ましい。特に回収した核分裂性物質の燃料体への再加工を容易にするために，大量の γ 放射能を放出する核種の分離が重要であるが，その他に中性子経済の見地から，中性子吸収断面積の大きい核種を出来るだけ分離することが望ましい。

Table 2-7⁽¹⁸⁾は ^{233}U ， ^{235}U ， ^{239}Pu および天然U燃料を熱中性子で1 neutron / kilobarn ($10^{21} n/cm$)照射したときに生成した核分裂生成物の熱中性子吸収断面積が全熱中性子吸収断面積に対して占める割合を，全核分裂生成物とその中の主要核種とについて求めた数値である。

また主な核分裂生成物の塩化物の蒸気圧曲線を Fig. 2-2に示す。

Table 2-2 Composition and activity of fission products, (1)*

Group of periodic table	Fission products	Thermal neutron fission yields from U-235 (%)	Half lives	Activity of FP per ton of U, irradiated for 1,215 days & cooled for 80 days (c/t)	
				Total	Total
				2,730	2,703
O	Kr-85	6.4	9.4y		37.8
	Xe-131m	0.03	12d		13.8
	Xe-133	6.5	5.27d	13.8	13.8
	Cs-134	(n, γ) reaction	2.3y	4,350	8,700
I A	Cs-136	6×10^{-3}	13.7d		37.6
	Cs-137	5.9	33y	17,700	
I B	Ag-110m	2×10^{-7}	270d	135	470
	Sr-89	4.8	53d	91,100	
II A	Sr-90	5.9	19.9y	32,600	
	Ba-137m	5.4	2.6y		22,300
	Ba-140	6.4	12.8d	4,300	6,450
	Y-90	5.9	61h	16,500	66
	Y-91	5.9	61d	118,000	236
	La-140	6.3	40h	4,820	7,995.4
	Ce-141	6.0	33.1d	5,260	3,520
	Ce-144	6.1	282d	304,000	152,000
III B	Pr-143	6.2	13.7d	54,700	
	Pr-144	6.1	17.5m	227,000	15,890
	Nd-147	2.6	11.3m	960	960
	Pm-147	2.6	2.6y	56,700	
	Sm-151	0.5	73y	33.2	33.2
	Eu-154	(n, γ) reaction	16y	1,670	1,670
	Eu-155	0.031	1.7y	62	310
	Eu-156	0.031	15.4d	36.9	22.2
IV A	Sn-123	0.0012	136d	61.3	
IV B	Zr-95	6.4	65d	45.7	41.1
V A	Sb-125	0.023	2.7y	588	588
V B	Nb-95	6.4	35d	227,000	227,000
	Nb-95m	0.06	90h		14,100
VI A	Te-125m	3×10^{-3}	58d		87.7
	Te-127m	0.056	115d		1,340
	Te-127	0.25	9.3h	134	
	Te-129m	0.34	33.5d		2,810
	Te-129	1.0	72m	3,220	3,220
VI B	Mo-99	6.1	67h	0	0
VII A	I-131	2.9	8.14d	152	152
VIII	Ru-103	2.9	39.8d	39,900	39,511
	Ru-106	0.38	1.0y	14,600	
	Rh-103m	2.9	57m		35,300
	Rh-106	0.38	30s	14,400	5,870
Total				1,242,710	559,969

*Graphite reactor with natural U fuel and Magnox cladding. Specific power: 3.21 MW/t. Burn up: 3,900 MWD/t.

Table 2-3 Composition and activity of fission products, (2)*

Group of periodic table	Fission products	Thermal neutron fission yields from U-235 (%)	Half lives	Activity of FP per ton of U irradiated for 1,215 days & cooled for 80 days (c/t)	
				Total	Total
0	Kr-85	6.4	9.4y	9,870	9,771.3
	Xe-131m	0.03	12d	0	55.6
	Xe-133	6.5	5.27d	5.0	5.0
	Cs-134	(n, γ) reaction	2.3y	19,850	40,200
I A	Cs-136	6×10^{-3}	13.7d	14.8	14.8
	Cs-137	5.9	33y	72,900	920
I B	Ag-110m	2×10^{-7}	270d	567.6	1,975.3
	Sr-89	4.8	53d	295,000	0
II A	Sr-90	5.9	19.9y	109,200	0
	Ba-137m	5.4	2.6m	83,300	83,300
	Ba-140	6.4	12.8d	5,930	8,895
III B	Y-90	5.9	61h	56,740	227
	Y-91	5.9	61d	388,500	777
	La-140	6.3	40h	7,150	12,557.5
	Ce-141	6.0	33.1d	149,100	104,370
	Ce-144	6.1	282d	1,016,000	508,000
	Pr-143	6.2	13.7d	89,000	0
	Pr-144	6.1	17.5m	972,500	68,055
	Nd-147	2.6	11.3d	1,397	1,397
	Pm-147	2.6	2.6y	309,200	0
	Sm-151	0.5	73y	75.9	75.9
	Eu-154	(n, γ) reaction	16y	482	482
	Eu-155	0.031	1.7y	153.7	768.5
Eu-156	0.013	15.4d	107.4	64.4	
IV A	Sn-123	0.00012	136d	153.4	0
IV B	Zr-95	6.4	65d	479,000	474,210
V A	Sb-125	0.023	2.7y	2,076	2,076
V B	Nb-95	6.4	35d	83,200	83,200
	Nb-95m	0.06	90h	0	4,990
VI A	Te-125m	3×10^{-3}	58d	0	293
	Te-127m	0.056	115d	0	5,025
	Te-127	0.25	9.3h	5,600	0
	Te-129m	0.34	33.5d	0	10,430
	Te-129	1.0	72m	9,430	9,430
VI B	Mo-99	6.1	67h	0	0
VII A	I-131	2.9	8.14d	123.2	123.2
VIII	Ru-103	2.9	39.8d	121,200	119,988
	Ru-106	0.38	1.0y	58,500	0
	Rh-103m	2.9	57m	0	102,900
	Rh-106	0.38	30s	58,200	23,716.5
Total				4,404,526	1,677,373

*Boiling water reactor with 1.5%-enriched UO₂ fuel and Zircaloy cladding.

Specific power: 13,200 KW/t-U. Burn up: 11,000 MWD/t-U.

Table 2-4 Composition and activity of fission products, (3)*

Group of periodic table	Fission products	Thermal neutron fission yields from U-235 (%)	Half lives	Activity of FP per ton of U, irradiated for 1,215 days & cooled for 80 days (c/t)	
				Total	Total
O	Kr-85	0.293	10.3y	6,174	6,174
	Xe-131m		12.0d	0	25
	Xe-133	6.62	5.27d	6.82	6.82
I A	H-3	10^{-4}	12.262y	127	
	Cs-134	(n, γ) reaction	2.19y	536	1,312.5
	Cs-136	0.006	12.9d	18.7	18.7
	Cs-137	6.15	30y	44,750	41,170
I B	Ag-110m	0.2	253d	135.3	483.2
II A	Sr-89	4.79	51-d	176,000	17.6
	Sr-90	5.77	27.7y	54,600	0
	Ba-137m		2.6m	0	48,500
	Ba-140	6.32	12.8d	2,790	2,790
III B	Y-90		64.2h	51,750	10.4
	Y-91	-5.4	57.5d	227,500	500
	La-140	6.32	40.2h	3,140	6,620
	Ce-141	-6.0	33.1d	75,200	22,600
	Ce-144	-6.0	285d	567,000	127,000
	Pr-143		13.76d	38,500	0
	Pr-144		17.27m	550,000	14,850
	Nd-147	-2.7	11.1d	555	299
	Pm-147	-2.7	2.6y	161,500	-0
	Sm-151	0.45	-93y	118	118
	Eu-154	(n, γ) reaction	16y	240	350
	Eu-155	-0.03	1.7y	276	463
	Eu-156	0.014	15.4d	47.7	49.1
IV A	Sn-123	0.0013	125d	0.14	-0
IV B	Zr-95	6.2	65d	261,000	261,000
V A	Sb-125	0.021	2.0y	1,920	2,114
	Nb-95		35d	458,000	458,000
V B	Nb-95m		90h	0	2,710
	Te-125m		58d	0	198
VI A	Te-127m	0.035	105d	54	2,670
	Te-127		9.35h	3,210	120
	Te-129m	0.35	33.5d		4,160
	Te-129		72m	5,090	494
VII A	I-129	0.9	1.72×10^7 y	0.009	0.009
	I-131	-3.1	8.14d	44.3	48.3
VIII	Ru-103	3.0	39.8d	66,200	64,450
	Ru-106	0.38	1.0y	33,800	0
	Rh-103m		57m	0	5,930
	Rh-106		30s	33,500	11,620

*Pressurized water reactor with low-enriched U fuel and stainless steel cladding. Specific power: 12.9 MW/t. Burn up: 13,000 MWD/t.

Table 2-5 Chemical composition and activity by chemical elements of fission products from 230-days irradiation and 104-days cooling^{(16),*}

Elements	Atomic number	Atom. %	Wt. %	Curies per gram atom of chemical element	
				Beta	Gamma
Se	34	0.20	0.14	0	0
Br	35	0.07	0.05	0	0
Kr	36	2.09	1.52	2,970	22.6
Rb	37	1.94	1.43	0	0
Sr	38	4.75	3.63	76,600**	0
Y	39	2.60	1.99	260,000	<2,630
Zr	40	15.64	12.52	49,900	49,400
Nb	41	0.35	0.28	3,740,000	3,740,000
Mo	42	11.48	9.61	Negligible	Negligible
Tc	43	3.05	2.48	0	0
Ru	44	5.63	4.92	50,200***	75,800***
Rh	45	1.39	1.23	0	0
Pd	46	0.63	0.57	0	0
Ag	47	0.01	0.01	0	0
Cd	48	0.03	0.03	25,100	500
In	49	0.01	0.01	0	0
Sn	50	0.04	0.04	0	0
Sb	51	0.02	0.02	0	0
Te	52	1.27	1.42	14,900	29,800
I	53	0.62	0.68	274	274
Xe	54	10.43	11.96	0.292	0.292
Cs	55	7.86	9.06	1,830	1,690
Ba	56	4.42	5.22	2,140	640
La	57	3.10	3.69	3,500	3,500
Ce	58	7.44	9.01	257,000****	56,800****
Pr	59	2.78	3.36	47,400	0
Nd	60	9.70	12.03	187	187
Pm	61	1.11	1.40	138,000	0
Sm	62	1.25	1.57	0	0
Eu	63	0.08	0.11	0	0
Gd	64	0.01	0.02	0	0
Total		100.00	100.00		

*Mass yields from all fissions have been assumed equal to those for ^{235}U ; neutron capture by fission products has been neglected.

**Includes activity from ^{90}Y .

***Includes activity from $^{103\text{m}}\text{Rh}$ and ^{106}Rh .

****Includes activity from ^{144}Pr .

Table 2-6 Main fission products⁽¹⁷⁾

Fission products	Activity percent					Half lives
	1 day	10 days	30 days	90 days	1 year	
Sr-89		2.8	6.7	10.5	2.7	50.1d
Sr-91	6.7					9.67h
Sr-90					1.8	27.7y
Y-90						64.2h
Y-91		3.4*	7.6*	12.5*	3.9*	57.5d
Y-92	4.2					3.60h
Y-93	7.6					10.4h
Zr-95		3.7	8.2	14.7	7.3	65d
Zr-97	9.0					17.0h
Nb-95			4.1*	18.2*	15*	35d
Nb-97	9.6					72.1m
Mo-99	4.6	6.8				66.0h
Ru-103		2.65	5.7	7.2		39.8d
Ru-106					2.4	1.00y
Rh-106						30s
Rh-103m		2.55	5.5	7.0		57m
Rh-105	1.35					36.5h
Te-132	2.6	5.1				77.7h
I-131		6.8	3.7			8.08d
I-132	2.7	5.3				2.26h
I-133	7.3					20.8h
I-135	4.7					6.68h
Xe-133	1.23	11.4	2.6			5.27d
Xe-135	12.5*					9.13h
Cs-137					1.5	26.6y
Ba-137m						2.60m
Ba-140	1.25	10.6	10.8	1.6		12.8d
La-140		12.0	12.5	2.4		40.22h
La-141	1.4					3.8h
Ce-141		6.3	11.2	8.5		33.1d
Ce-143	6.8					33h
Ce-144			2.0	6.0	26.5	285d
Pr-144						17.27m
Pr-143		10.0	11.2	1.9		13.76d
Nd-147		4.8	4.1			11.06d
Pm-147					5.7	2.64y
Pm-149	1.45					54h

*Includes activity from each meta-stable nuclide.

Table 2-7 Most important fission products after irradiation of 1 neutron/kilobarn⁽¹⁸⁾

Nuclide	Half life	Thermal cross-section*	Resonance integral*	Absorption cross-section**			
				U-233	U-235	Pu-239	Nat. U
Xe-135	9.16h	-3x10 ⁶		15.67	16.50	16.12	24.29
Nd-143	Stable	335	48	6.67	6.26	5.96	8.00
Sm-149	Stable	-69,000		2.97	3.58	4.06	5.33
Pm-147	2.65y	220	3,000	2.14	2.33	2.55	3.09
Rh-103	Stable	146	1,180	0.94	1.74	4.11	2.96
Sm-151	90y	-14,000		1.33	1.61	2.80	2.77
Xe-131	Stable	100	800	1.74	1.46	2.28	2.15
Rh-105	35h	-25,000		0.27	0.46	2.64	1.75
Cs-133	Stable	29	440	1.07	1.25	1.56	1.72
Sm-152	Stable	220	3,000	0.70	0.85	2.07	1.50
Pm-148m	42d	-27,000		0.88	0.95	1.05	1.27
Nd-145	Stable	53	255	0.91	0.98	0.94	1.25
Tc-99	2x10 ⁵ y	25	200	0.67	0.85	0.99	1.15
Sm-150	Stable	100	250	0.39	0.49	0.73	0.71
Eu-153	Stable	450	1,400	0.30	0.39	1.03	0.70
Eu-155	1.7y	-14,000		0.15	0.25	0.91	0.59
Kr-83	Stable	200	150	0.91	0.42	0.26	0.49
Ag-109	Stable	91	1,400	0.02	0.02	1.12	0.38
Eu-154	16y	-1,500		0.14	0.19	0.52	0.33
Mo-95	Stable	14	100	0.22	0.25	0.24	0.31
All F.P.				41.4	44.4	57.8	67.8

*In barns per atom.

**In barns per initial fissile atom. Equal to the product of effective cross-section (barns per atom) and fission-product concentration (atoms per initial fissile atom).

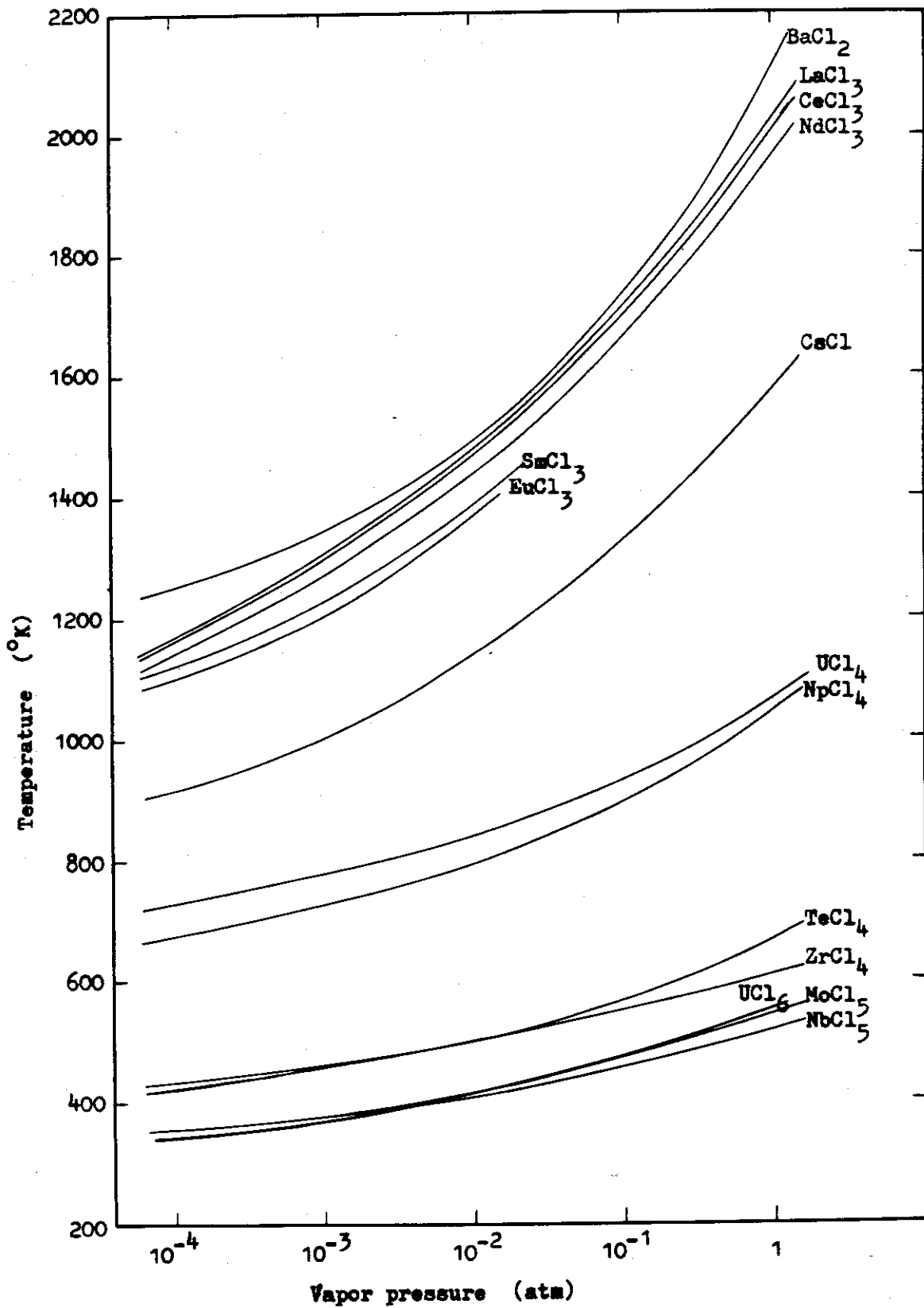


Fig. 2-2 Vapor pressure curves of chlorides of uranium and main fission products

3. 国内および国外における類似研究の概要

塩素化揮発法は日本，米国，ベルギー，東ドイツ，西ドイツ，インド等で研究されてきたが，いずれも基礎的ないしプロセス化学的研究である。これらの研究開発の成果および現状はつぎの通りである。

3.1 金属燃料を対象としたプロセス

金属U燃料の被覆材としては，主としてAlまたはジルカロイが使用されている。これらの被覆材の塩化物は，昇華点(AlCl_3 ：177.8℃， ZrCl_4 ：300℃以上)が UCl_5 の沸点(約1700℃)に比べて著しく低く，およそ200～300℃に加熱することによって UCl_5 から容易に分離できるであろう。したがって金属U燃料を対象とした塩化物系の乾式再処理の研究では，Uから被覆材を分離する目的で，もっぱらHClガスを使用した塩化水素化反応が適用されている。これは，Uの塩化物が不揮発性の UCl_5 に留まり，高次塩化物が生成しないためである。そして被覆材の分離後に UCl_5 を OCl_2 ，蒸気または Cl_2 ガスでさらに塩素化して高蒸気圧の高次塩化物に変えて不揮発性の核分裂生成物塩化物から揮発分離するプロセスが基本になっている。

3.1.1 HClガスを使用したプロセス

米国のOak Ridge National Laboratoryで， Cl_2 の溶媒抽出法の前処理としてHClガスによる塩化水素化反応が試みられた⁽¹⁹⁻²⁰⁾。これはZircex法と呼ばれ，合金元素ならびに被覆材としてZrまたはAlを使用したU合金燃料を対象にして，300～800℃でHClガスと反応させ，生成した ZrCl_4 ，蒸気または AlCl_3 蒸気を分離し，つぎに UCl_5 を500～600℃で OCl_2 - N_2 混合ガスと反応させてUを高次塩化物として揮発させた。この塩化ウラン蒸気を捕集して HNO_3 溶液に溶解し，溶媒抽出法でUを精製した。TRIGA燃料を使用したときのU回収率は99.9%であった。

またAl被覆のU-Mo合金燃料を対象にしたOxyhydrochlorination法も研究された⁽²¹⁾。このプロセスでは，300℃で60% HCl-40% N_2 混合ガスと反応させて，被覆材のAlを AlCl_3 蒸気の形で分離してから，400℃で15% HCl-85% 空気混合ガスと反応させ，Moを揮発性の MoO_2Cl_2 に変えて揮発分離した。つぎに100～400℃で0.6% H_2O -99.4% 空気混合ガスと反応させてUを U_3O_8 にまで酸化させた。この U_3O_8 を HNO_3 溶液に溶解し，溶媒抽出法でUを精製した。 U_3O_8 製造までの乾式工程におけるUの損失は0.005～0.48%であり，またAlとMoの分離率はそれぞれ96～99.2%と49.4～93.8%であった。

その後，U-Zr合金燃料を対象とし，HCl- Cl_2 混合ガスを使用して塩化水素化と塩素化の両反応を同時に行なわせ，生成塩化ウラン含有蒸気を沸騰水中に導いて塩化ウランを溶解し，溶媒抽出法でUを精製することが試みられた⁽²¹⁾。

ベルギーのMolのCentre d'Etude de l'Energie Nucléaireでも早くから塩化物系の乾式再処理に注目していた。初期には，Alまたはジルカロイ被覆の金属U燃料を対象にし，

まず250℃でH₂ガスと反応させてUをUH₃粉末に変え、さらに200℃でHClガスと反応させてUH₃をUCl₃に変えたとともに、被覆材をAlCl₃蒸気またはZrCl₄蒸気の形で選択的に分離した。つぎにUCl₃に150～400℃でCl₂ガスを作用させてUCl₆まで酸化して揮発させ、不揮発性の核分裂生成物塩化物から分離した。熱中性子照射線量 $1 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$ 、3週間減衰の試料を使用した場合のβ放射能除染係数は6.8～14.3、その後もう一度UCl₆を揮発させて精製すると、β放射能除染係数は21～47という結果が得られた⁽²²⁾。

3.1.2 CCl₄蒸気を使用したプロセス

金属燃料の塩素化剤として直接CCl₄蒸気を使用した研究は見当らず、前項に記したように、UCl₃を高次塩化ウランにまで酸化するための酸化剤として使用されている。

3.1.3 Cl₂ガスを使用したプロセス

Cl₂ガスもCCl₄蒸気と同様に、UCl₃を高次塩化ウランにまで酸化するための酸化剤として使用されており、その詳細は3.1.1項に記してある。

3.2 酸化物燃料を対象としたプロセス

金属燃料の場合には、塩素化揮発法は主として湿式の溶媒抽出法の前処理として考えられていたが、酸化物燃料の場合には、全プロセスを乾式で処理するのが普通である。

UO₂またはPuO₂の塩素化には、Cl₂の他にCの存在が必要なので、HClガスを使用するのは例外的であって、一般的には、CCl₄蒸気またはCCl₄-Cl₂混合気体を使用する。

3.2.1 HClガスを使用したプロセス

Atomics Internationalでは、UO₂燃料を対象とし、HClガスまたはCl₂ガスを使用して、UとPuは酸化物またはオキソ塩化物の状態に留め、核分裂生成物の一部を選択的に塩化物に変えて揮発分離するプロセスについて実験し、低照射、5年間減衰の照射済み試料の場合に、1650℃のH₂-HCl混合ガスで5時間処理したときのグロス除染係数として6.2、また700°KのCl₂ガスで4時間、さらに1650°KのH₂-HCl混合気体で5時間処理したときのグロス除染係数として4.8という結果を得ている⁽²³⁾。

3.2.2 CCl₄蒸気とCl₂ガスを使用したプロセス

東京大学では、800～900℃のCCl₄-N₂混合ガスによるUO₂ペレットの塩素化反応速度R ($\mu\text{g/cm}^2 \cdot \text{min}$)として

$$\log R = 3.93 - 3.47 \times 10^3 \times \frac{1}{T} \quad (3-1)$$

を得ている。ここでTは絶対温度である。また塩素化剤にCl₂ガスを添加した場合の反応速度は、Cl₂ガス分圧20 mmHg程度までは、Cl₂ガス分圧に比例するが、それ以上では比例しないという結果を得ている⁽²⁴⁾。

ORNLでは、照射済みUO₂燃料を500℃でO₂ガスと反応させてU₃O₈にまで酸化して粉末化し、さらに500℃でCl₂-CCl₄-Ar混合ガスと反応させて塩素化し、生成した塩化ウラン(UCl₅, UCl₆)蒸気を冷却して凝結させ、つぎにCl₂-CCl₄混合気流中でその凝結物を300℃に加熱して再揮発、再凝結させた。つぎにAr気流中で400℃に加熱して高次塩

化ウランを UCl_4 にまで還元するとともに、揮発性核分裂生成物塩化物のみを揮発分離してから残留 UCl_4 を回収した。回収 U の γ 放射能除染係数は 6.8 ~ 67.4, 平均 22.4 であり, β 放射能除染係数は 1.9 ~ 99.3, 平均 28.5 であった。また U 回収率は 90 ~ 98% であった⁽²⁵⁾。U 回収率が低い原因としては塩素化-揮発反応の不完全さ, 高次塩化ウランから UCl_4 への還元反応の不完全さに起因するのではないかと考えられ, 還元剤として CO ガスの使用が検討された⁽²⁶⁻²⁷⁾。さらに U_3O_8 の CCl_4 蒸気または $CCl_4 - Cl_2$ 混合気体による塩素化反応機構についても研究された⁽²⁸⁾。

Mol の CEN では, UO_2 燃料を酸化-還元処理によって粉末化してから, $CCl_4 - Cl_2$ 混合ガスで塩素化し, さらに分別凝結によって除染することを試みたが, 満足すべき結果は得られなかった⁽²⁹⁻³⁰⁾。

東ドイツの Rossendorf にある Zentralinstitut für Kernphysik, Bereich Werkstoff und Festkörper では, UO_2 燃料の再処理工程の一部に塩素化揮発法を採用することを試みた。すなわち照射済み UO_2 燃料を酸化処理または酸化-還元処理によって粉末化してから, 600 ~ 700°C で CCl_4 蒸気と反応させ, 生成塩化物蒸気を 700 ~ 750°C の活性炭ベッド上に通すと, 塩化プルトニウム蒸気はベッド上に吸着し, 塩化ウラン蒸気は通過した。核分裂生成物は塩素化の際に揮発しなかった核種, 揮発して活性炭ベッドに吸着された核種および活性炭ベッド上を通過した核種にわかれた。塩化ウラン蒸気はおよそ 700°C の NaCl-KCl 共晶融液に溶解させ, O_2 ガス吹込みおよび CO- H_2O 混合ガス吹込みを行なって塩化ウランを UO_2 に変えてから分別して回収した。回収 U のグロス除染係数は 29.3 であった。一方活性炭に吸着した塩化プルトニウムと不揮発残渣中の塩化プルトニウムは HNO_3 溶液に溶解し, イオン交換法で精製し, 硝酸プルトニウムの形で回収した。回収 Pu の除染係数は 6×10^3 であった⁽³¹⁻³⁵⁾。

西ドイツの Kernforschungszentrum Karlsruhe では, $UO_2 - Mo$ 焼結サーメット燃料および $UO_2 - PuO_2$ 焼結燃料を $Cl_2 - CCl_4$ 混合気流中で塩素化してから, 生成塩化物の蒸気圧の差を利用して U と Pu を分離することを試みた⁽³⁶⁻³⁸⁾。

$UO_2 - Mo$ 焼結燃料の場合には, 熱中性子束 $5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ で 1 時間照射してから, 600°C の 85% $Cl_2 - 15\% CCl_4$ 混合気体で塩素化し, 生成塩化物蒸気を 800°C に加熱して UCl_5 と UCl_6 を UCl_4 に還元するとともに, $RuCl_3$ も Ru に還元して凝結させ, 得られた凝結物を 10^{-3} torr の減圧中で 50 ~ 100°C に加熱して, $MoCl_5$ と高蒸気圧の核分裂生成物塩化物とを選択的に揮発させた。つぎに UCl_4 を再揮発させて 150°C 以下の温度領域内に凝結させた。試料 10 g を使用したときの U 回収率は 99.9%, 核分裂生成物の除染係数は 10^4 以上, Mo の分離係数は 10^3 以上に達した⁽³⁶⁻³⁷⁾。

また PuO_2 ペレットおよび $UO_2 - 15\% PuO_2$ ペレットの場合には, $Cl_2 - CCl_4$ 混合気体で塩素化し, 生成塩化物蒸気を低温部に凝結させてから, その凝結物を Ar 気流中で 200 ~ 250°C に 2 時間加熱して高次塩化ウランを UCl_4 に還元し, さらにその還元物を種々の温度に加熱することによって UCl_4 のみを選択的に揮発させて塩化プルトニウムから分離した。この残留塩化プルトニウムの U 含有量は約 0.5% であった⁽³⁸⁾。

西ドイツではこの他に Pyrocarbon と SiC で被覆した Th と U の酸化物または炭化物粒子

(粒径 500~800 μm) を黒鉛中に分散させた直径 60 mm の黒鉛球を燃料体とした高温ガス冷却 Th 原子炉の開発を進めているが、この核燃料の再処理法として、Kernforschungs-anlage Jülich GmbH では、機械的砕碎—塩素化—湿式溶解—溶媒抽出で構成されるプロセスの開発を試みている⁽³⁹⁾。すなわち使用済み核燃料を 50~300 μm の大きさに粉碎し、得られた粒子を 900~1000°C で流動化させて Cl_2 ガスで塩素化、生成 ThCl_4 および塩化ウラン蒸気を一緒にまたは分別して凝結させてから水に溶解し、塩酸酸性または硝酸酸性にして溶媒抽出法で精製する⁽³⁹⁾。また塩化物蒸気の分別凝結による Th と U の分離について熱力学的検討が行なわれ⁽⁴⁰⁾、さらにパイロットプラントの設計も進められている⁽⁴¹⁾。

インドの Bhabhe Atomic Research Centre では、 ThO_2 — UO_2 系および UO_2 — PuO_2 系の酸化物燃料への適用を試みた⁽⁴²⁾。すなわち熱中性子束 5×10^{13} n/cm²·sec で 24 時間照射した ThO_2 —7.46% UO_2 ペレットを、750°C で Cl_2 — COCl_2 — N_2 混合気体 (混合比 4:1:1) を使用して塩素化し、生成塩化物蒸気を 350°C のアルミナベッド I、250°C のアルミナベッド II および 250°C の NaCl ベッド上を通過させた結果、Th の 99% 以上が結晶状 ThCl_4 の形でアルミナベッド I の入口附近に凝結した。この Th の γ 放射能除染係数は約 200 であった。また U の約 90% は塩化ウランの形で NaCl ベッド上に収着された。この U に共存した γ 放射核種は主として ²³³Pa であった。これらの Th と U をさらに精製するために、 ThCl_4 は Cl_2 — COCl_2 — N_2 混合気流中で 675~700°C に加熱して揮発させ、700°C と 500°C の 2 つのアルミナベッド上を通過させたところ、 ThCl_4 は 500°C のアルミナベッド上に捕集され、 γ 放射能除染係数は 4×10^4 であった。一方塩化ウランは NaCl ベッド上で 300°C に加熱して加水分解し、さらに 500°C で酸化して酸化ウランに変えた。この酸化ウランを 500°C で再び塩素化したところ、酸化ウランは $\text{UCl}_4 \cdot 2\text{NaCl}$ に変わり、Zr、Pa、Mo、Nb 等の塩化物は揮発し去り、 γ 放射能除染係数は 34 になった。回収 U の主な共存 γ 放射核種は ²³⁸Pa であった。

UO_2 — PuO_2 燃料の場合には、酸化粉末化によって得られた U_3O_8 と PuO_2 の混合粉末に模擬してつくった U_3O_8 と PuO_2 の混合粉末を 450°C で塩素化し、生成塩化物蒸気を 300°C のアルミナベッド上と 300°C の NaCl ベッド上とを通過させたところ、大部分の Pu は塩素化されても PuCl_3 に留まって揮発せずに残留し、一部分が PuCl_4 となって揮発して塩化ウラン蒸気とともに NaCl ベッド上に捕集された。U から Pu の分離係数は 2000 に達した。

ORNL では、U から Pu の分離係数として 3.1~26.81 というばらついた結果を得ている⁽²⁵⁾が、これは PuO_2 の塩素化が PuCl_4 まで進行せずに、かなりの割合が PuCl_3 の状態に留まったことおよび実験に使用した照射済み UO_2 の Pu 含有量が極めて少ないことのため、 PuCl_4 蒸気の装置内壁への付着等の影響が著しいためであると考察している。一般に Pu は多量の Cl_2 ガスの存在下でなければ塩素化によって PuCl_4 が生成しない⁽⁴³⁻⁴⁴⁾が、Gens の研究によると、 Cl_2 ガス 1 ℓ 当りの PuCl_4 生成量は約 3×10^{-3} μgPu であって⁽⁴³⁾、これは Penz⁽⁴⁴⁾ によって求められた平衡定数を使用して Gens⁽⁴⁵⁾ が求めた数値 (0.35 μgPu) よりも低い数値であった。この理由としては、微量のため容器の内壁への付着等の影響が著しかったためとしている。

塩素化揮発法における Pu の挙動については熱力学的考察もなされており⁽⁴³⁾、それによると、

1モルの Cl_2 ガスが含有し得る気体の PuCl_4 量は 700°K で 3×10^{-6} モル、 1000°K で 1×10^{-2} モルである。

3.2.3 COCl_2 ガスを使用したプロセス

米国のHanford Atomic Products Operationでは、乾式再処理ではないが、金属への還元用 PuCl_3 の製造を目的とした研究があり、 PuO_2 の COCl_2 ガスによる塩素化について実験を行ない、つぎの結果を得ている⁽⁴⁶⁾。すなわち $2'' \phi \times 10''$ の流動層を使用し、温度 455°C 、 COCl_2 ガス流速 480 g/hr 、 PuO_2 供給速度 185 g Pu/hr で、連続供給方式の場合には、3.2時間で PuO_2 の7.2%が PuCl_3 に塩素化された。半連続式の場合には、 PuO_2 供給速度 150 g/hr のときに、 PuO_2 の9.5%が PuCl_3 に塩素化された。

3.2.4 無機塩化物を使用したプロセス

ベルギーのMolのCENでは、塩素化—揮発—分別凝結によって分離し難い高蒸気圧の核分裂生成物塩化物を分離する目的で、 MgCl_2 、 CdCl_2 、 NiCl_2 、 BaCl_2 、 CaCl_2 、 SrCl_2 、 ZrCl_2 、 LiCl 、 KCl 、 NaCl 、 CsCl 等の無機塩化物の1~2種類と照射済み UO_2 粉末とを混合してから塩素化し、生成した核分裂生成物塩化物を無機塩化物中に固定し、塩化ウランのみを選択的に揮発させようとしたが、好結果は得られなかった^(30, 47-49)。すなわち ZrCl_4 、 NbCl_5 等の高蒸気圧塩化物は固定されず、 UCl_6 と共に揮発してしまう。そこでこのZrとNbを分離する目的で、塩素化剤として PCl_5 を使用して塩素化し、Uを $\text{UCl}_4 \cdot n\text{POCl}_3$ という不揮発性化合物の形で残留させ、ZrとNbをそれぞれ ZrCl_4 と NbCl_5 の形で揮発させることを試みた^(30, 50)。

また従来の気相—固相反応では、十分な除染が達成されなかったので、液相に着目し、Sn、Pb、SbあるいはBiの塩化物の融解塩に照射済み UO_2 の塩素化によって生成した塩化ウラン蒸気を溶解し、酸化還元反応を適用してこれらの塩中における種々の塩化物の溶解度の差を生じさせて塩化ウランを分離回収することを試みた⁽⁵¹⁾。

3.3 炭化物燃料を対象としたプロセス

東京大学では、UCと CCl_4 、 HCl などとの反応について、塩素化速度、反応機構、温度の影響等を調べ、UCの CCl_4 -Ar混合気体による塩素化生成物は塩素化温度 250°C 以下では $\text{UCl}_6 + \frac{7}{4}\text{C}$ とどまり、 250°C 以上では $\text{UCl}_4 + 2\text{C}$ まで進むことを明らかにした。この残留Cの生成を抑制する目的で CCl_4 - H_2 混合気体で塩素化したが、残留Cの生成を抑制できなかった。そこで HCl ガスまたは HCl -Ar混合気体と反応させると、反応温度の低下につれて、またArガス濃度の増加につれて残留C量が減少し、反応温度約 300°C 、 HCl ガス分圧 $300 \sim 400 \text{ mmHg}$ で塩素化すると、反応速度は比較的速く、しかも残留Cの生成を抑制できるという結果を得た⁽⁵²⁾。

3.4 鈾石を対象としたプロセス

東京工業試験所では、再処理ではないが、U鈾石の製錬に塩素化揮発法を適用し、U鈾石の塩素化⁽⁵³⁾、塩素化揮発物の分別凝結およびそれらの一貫した連続操作について工学的研究を行った⁽⁵⁴⁾。

以上のように各国で研究開発が進められてきたが、この間に乾式再処理法の研究開発の目的は大きく変わってきている。

初期には、主として放射性廃棄物の処理・処分、燃料サイクル費等の面から、乾式再処理法の方が湿式再処理法よりも有利であろうという考えに基づいて、全工程を乾式で処理し、湿式再処理に代わるような乾式再処理法の開発を目指し、低除染法から高除染法まで、種々のプロセスについて研究開発が活発に行われていた。

その後、再成型加工技術開発の困難さ、原子炉設計上の制約等の問題から、乾式再処理の研究開発は高除染法に指向していった。

諸外国における塩化物系の乾式再処理研究の実験データは、初期には除染係数が10以下に過ぎず、種々の改良がなされても 10^2 台であった。そのため、高除染法指向の動きにのれず、1966年に米国ORNLとベルギーMolで研究開発の中止が公表された。

さらに、米国原子力委員会が、再処理工場は当分湿式法のみで十分であると発表し、高除染法であるフッ化物揮発法の研究開発を中止するに及んで、乾式再処理法の研究開発はほとんどすべて中止されてしまった。

このような状況下に、乾式再処理の研究目的も著しく変わり、湿式再処理の前処理として、直接湿式再処理を適用し難い核燃料を水溶液に可溶性の化合物に変えるための手段として考えられるようになってきた。西ドイツで高温ガス冷却炉燃料の湿式再処理における前処理に適用されようとしているのはその一例である。

4 未照射試料を使用した実験

4.1 概 要

照射済み試料を使用した実験に先立って、未照射 UO_2 粉末に代表的な核分裂生成物元素の酸化物粉末を混合した合成試料を使用して $CCl_4 - Ar$ 混合気流中で塩素化し、生成塩化物蒸気を分別凝結させることによって、Uと核分裂生成物元素との分離の可能性を調べた。

核分裂生成物元素としては、高蒸気圧塩化物を生成する Zr と Mo, および低蒸気圧塩化物を生成する Ce を選び、これらの酸化物粉末を 2 ~ 3 % 混合しておよそ 600 °C で塩素化し、生成塩化物蒸気を温度勾配のある石英管内に通すことによって分別凝結させた。そして、Zr の 98 %, Mo の 99 % および Ce の 99 % が U から分離され、U 回収率は約 90 % 以上に達した。

4.2 実 験

4.2.1. 試 料

使用した試料は UO_2 粉末と ZrO_2 , MoO_3 または CeO_2 粉末との二元系混合物であって、混合比を Table 4-1 に示す。

塩素化剤としては試薬 1 級の CCl_4 を使用した。また、 CCl_4 蒸気の希釈ならびに実験装置内の空気の置換には Ar ガスを使用した。

4.2.2. 実験装置

実験装置は、Fig. 4-1 に示すように、ニクロム線抵抗加熱式横型電気環状炉 8 個を一直線上に並べたものであって、図の左から順に電気炉-1, 電気炉-2, 電気炉-3, ... と名付けると、電気炉-1, -2, -4 および-6 の加熱温度は自動調節され、電気炉-3 と-5 の加熱温度は指示されるのみである。熱電対は Pt-Pt-Rh 熱電対を使用し、自動温度調節される電気炉の熱電対は、電気炉の正面から反応管の側面に設けた凹み内に差込み、先端は保護管から露出して反応管に触れている。その他の電気炉の熱電対の先端は保護管から露出して反応管と反応管の接続部に触れている。

石英管は透明石英製であって、電気炉-1 内に挿入する反応管 A は内径 26 mm, 接続部を除いた有効長さ 390 mm であり、その他の電気炉内に挿入する反応管 B は内径 20 mm, 有効長さ 405 mm である。反応管の呼称は Fig. 4-1 の左から右へ順に 1-A, 2-B, 3-B, ... とする。反応管 A の内径が大きいのは試料ポートを挿入するためであって、その他の反応管は分留効果を増すために細くしてある。各反応管の接続部はすり合わせである。また反応管 1-A 内へは Fig. 4-1 の左方から熱電対を挿入して管内の温度を測定できるようにしてある。試料ポートも透明石英製であって、長さ 50 mm, 巾 15 mm, 深さ 5 mm である。また各電気炉の接続部における温度降下を防止するために、その附近の反応管を長さ 100 mm の Ni 管で覆った。

$Ar - CCl_4$ 蒸気の混合ガスは、ポンペから出た Ar ガスを約 400 °C に加熱した Cu 網と $CaCl_2$ 充填塔内とを通過させてから、流量計を経て一定温度に保持した液体 CCl_4 内に吹込んで、 CCl_4 蒸気で飽和させて得た。

Table 4-1 Mixing ratio of samples

System	UO ₂ (%)	ZrO ₂ (%)	MoO ₃ (%)	CeO ₂ (%)
UO ₂ -ZrO ₂	97.38	2.62	—	—
UO ₂ -MoO ₃	96.98	—	3.02	—
UO ₂ -CeO ₂	97.89	—	—	2.21

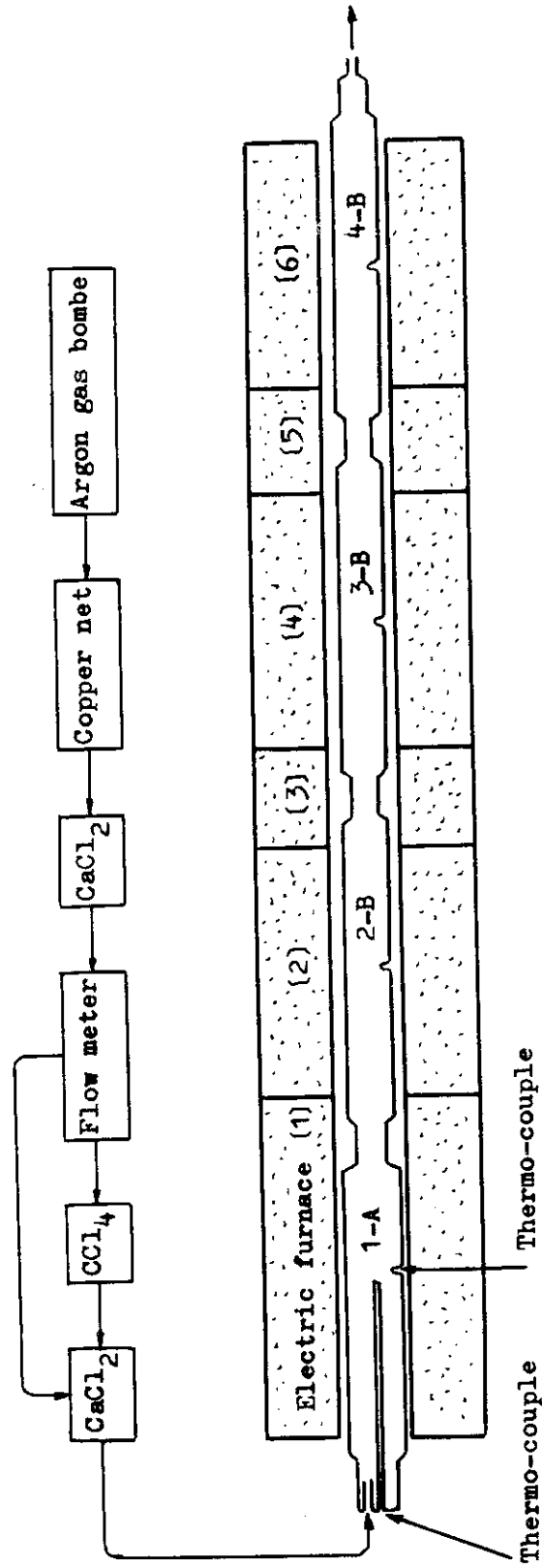


Fig. 4-1 Arrangement of experimental apparatus

4.2.3 実験方法

(1) 概要

まず試料ポートを挿入せずに各反応管を接続し、電気炉内にセットしてから電気炉を加熱するとともに反応管内の空気をArガスで置換した。

各電気炉が所定の温度に加熱されてから、Arガスを流しながら試料ポートを反応管1-A内に素早く挿入した。つぎにArガスをAr-CCl₄蒸気混合ガスに切換えて塩素化-分別凝結反応を開始させた。

反応終了後、混合ガスをArガスに切換えるとともに電気炉を放冷した。冷却後、各反応管を相互に分離して各管内を別々に希硝酸または希塩酸で洗浄して凝結物を溶解し、またポート内も洗浄して不揮発残渣を溶解し、それぞれ分析に供した。なおX線回折と電子顕微鏡観察の試料はガラス棒で反応管内面をひっかいて採取した。

化学分析の方法はつぎのとおりであった。

Ce : Uを分離後に硫酸酸性とし、比色法(305 mμ)で定量した。

Zr : 塩酸溶液にH₂O₂水を加えてUを6価にし、加熱して過剰のH₂O₂を除去してからアリザリンSを加え、比色法(520 mμ)で定量した。

Mo : Uを分離後、酢酸鉛溶液を加えて生成したPbMoO₄の沈澱を分別し、焼いてPbMoO₄として秤量した。

U : H₂O₂発色により比色法(420 mμ)で定量した。

Th : EDTA適定法で定量した。

(2) 予備実験

UO₂粉末(粒径5~10 μ)の最適塩素化条件を求める目的で予備実験を行なった。

1回にUO₂粉末約500 mgを使用し、塩素化温度を300~600 °C、25 °CにおけるArガス流量を60~425 cm³/min、CCl₄蒸気濃度を12~17 vol.%の範囲内でそれぞれ変えて塩素化し、生成塩化物の揮発時間を求めた。

(3) UO₂ - ZrO₂ 混合粉末

UO₂ - ZrO₂混合粉末を1回に約500 mg使用し、予備実験の結果に基づいてFig. 4-1の電気炉-1の温度(T₁)を600 °C、電気炉-2の温度(T₂)を常温~300 °C、電気炉-3~-6の温度(T₃~T₆)を常温、Arガス流量を120 cm³/min(25 °C)、CCl₄蒸気濃度を13 vol.%に固定して塩素化し、生成塩化ウラン蒸気を反応管2-B内に、ZrCl₄蒸気を反応管3-B内にそれぞれ凝結させることを試みた。

(4) UO₂ - MoO₃ 混合粉末

UO₂ - MoO₃混合粉末を使用し、前項とほぼ同様な実験条件で塩素化し、生成塩化ウラン蒸気を反応管2-B内に、MoCl₅蒸気を反応管3-B内にそれぞれ凝結させることを試みた。

(5) $UO_2 - CeO_2$ 混合粉末

$UO_2 - CeO_2$ 混合粉末の場合には、 $CeCl_3$ の蒸気圧が、Fig. 2-2に見られるように、塩化ウランの蒸気圧に比べて著しく低いので、Ceを試料ポート内に残し、Uのみを塩化ウラン蒸気として分離することを試みた。したがって、温度 T_1 のみを $500 \sim 600^\circ C$ に加熱し、その他の実験条件は(3)項と同じにした。

これらの実験条件をまとめてTable 4-2に示す。

4.3 結果

4.3.1. 予備実験

実験結果をTable 4-3に示す。それによると、塩素化温度(T_1) $300^\circ C$ では、6時間後でも生成塩化物が揮発せず、 $400^\circ C$ では、生成塩化物の揮発が完了するのに8~9時間を要した。また $500^\circ C$ では、Arガス流量が少ないとき($60 \text{ cm}^3/\text{min}$)には、5時間後でもUのおよそ50%が揮発しただけであったが、 $600^\circ C$ では、同一Arガス流量のときに約5時間で全量が揮発した。これらの実験結果に基づいて、今後の実験では、塩素化温度を原則として $600^\circ C$ に固定した。

また反応管2-B内凝結塩化ウランの割合は、Arガス流量の減少につれて向上すると考えられたが、 $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ では、生成塩化ウランが完全に揮発するのに長時間を必要とするので、今後の実験では原則として $120 \text{ cm}^3/\text{min}$ を採用することにした。

4.3.2. $UO_2 - ZrO_2$ 混合粉末

実験結果をFig. 4-2, Fig. 4-3およびFig. 4-4に示す。これらの図によると、反応管2-B内凝結塩化ウランおよび $ZrCl_4$ の割合はどちらも温度 T_2 の低下につれて逆に増加した。これは、温度 T_2 が高いときに反応管3-B内に凝結していた塩化ウランと $ZrCl_4$ が反応管2-B内に凝結したためであった。すなわち、温度 T_2 を $300^\circ C$, $200^\circ C$, 常温(加熱せず)と変えたときに、反応管2-B内凝結塩化ウランの割合はそれぞれ86%, 90%, 96%, $ZrCl_4$ の割合はそれぞれ0.6%, 4%, 6%といずれも次第に増加した。これに対して、反応管3-B内凝結塩化ウランの割合はそれぞれ11%, 8%, 4%, $ZrCl_4$ の割合はそれぞれ6.2%, 6.2%, 10%といずれも次第に減少した。

これらの実験結果から、本実験装置で $UO_2 - ZrO_2$ 混合粉末を塩素化-分別凝結処理することによって、UとZrを分離するためには、温度 T_2 を $200 \sim 300^\circ C$ に保持するのが最適であろう。

4.3.3. $UO_2 - MnO_2$ 混合粉末

実験結果をFig. 4-5, Fig. 4-6およびFig. 4-7に示す。これらの図によると、温度 T_2 を $200^\circ C$ から $300^\circ C$ まで変えても、反応管2-B内凝結塩化ウランと $MnCl_2$ の割合はほとんど変わらず、それぞれおよそ91%と1%以下であった。

4.3.4. $UO_2 - CeO_2$ 混合粉末

実験結果をFig. 4-8とFig. 4-9に示す。これらの図によると、試料ポート内にはCeの98%以上が残留し、Uの残留は認められなかった。これに対して、反応管2-B内に塩化物の形で凝結したCeとUの割合はそれぞれ0.5%以下と95~98%であった。

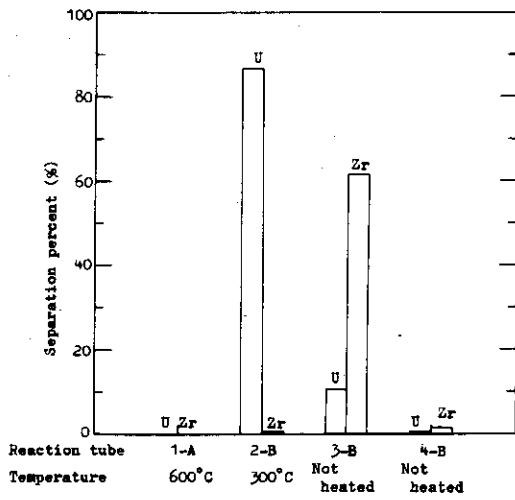


Fig. 4-2 Separation by chlorination-distillation of UO_2-ZrO_2 system (1)

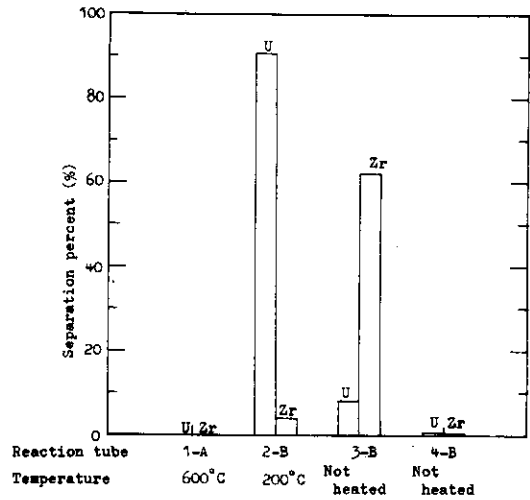


Fig. 4-3 Separation by chlorination-distillation of UO_2-ZrO_2 system (2)

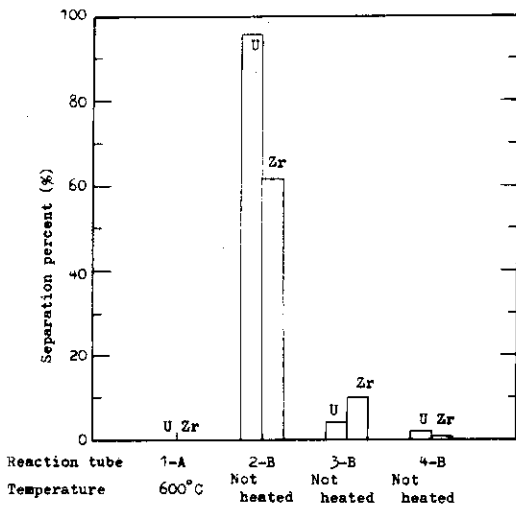


Fig. 4-4 Separation by chlorination-distillation of UO_2-ZrO_2 system (3)

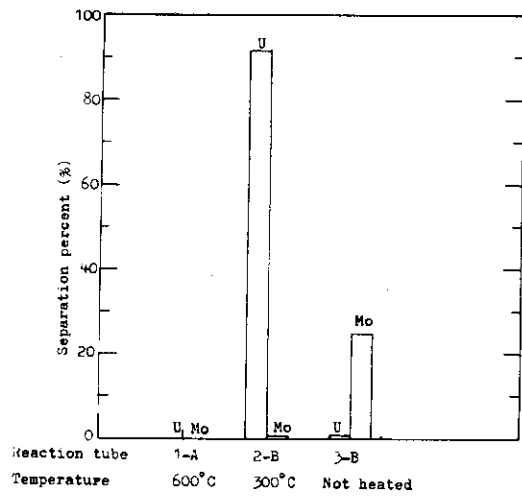


Fig. 4-5 Separation by chlorination-distillation of UO_2-MoO_3 system (1)

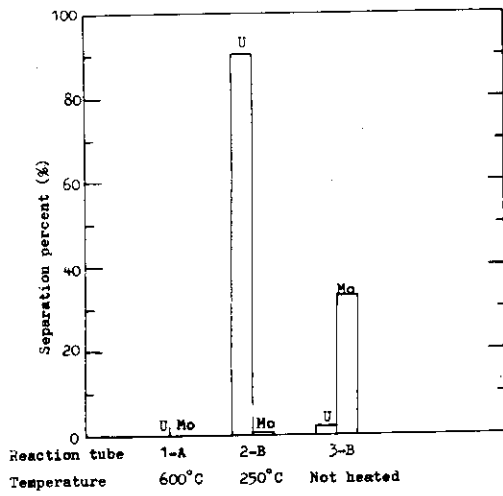


Fig. 4-6 Separation by chlorination-distillation of UO_2-MoO_3 system (2)

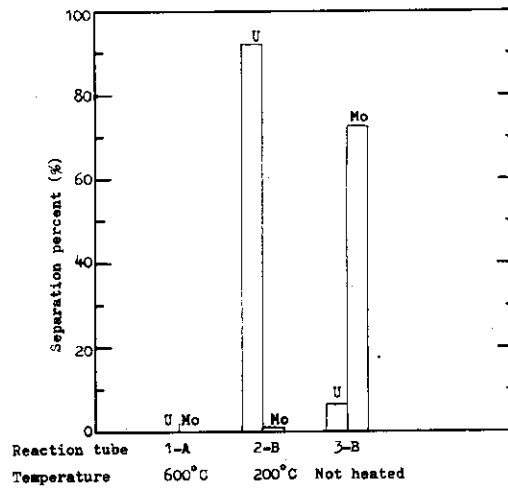


Fig. 4-7 Separation by chlorination-distillation of UO_2-MoO_3 system (3)

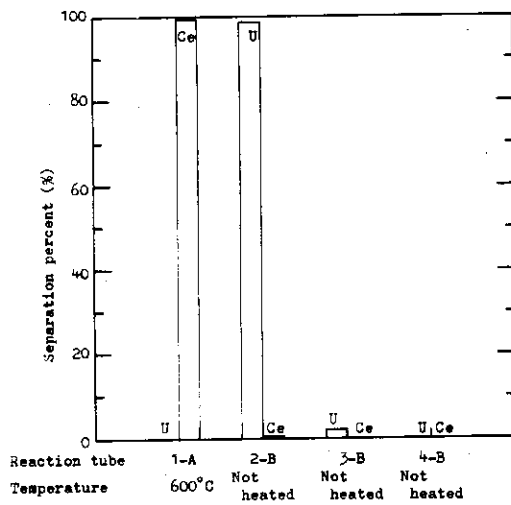


Fig. 4-8 Separation by chlorination-distillation of UO_2-CeO_2 system (1)

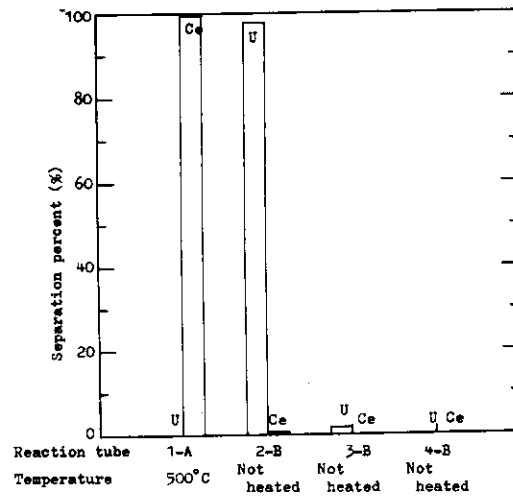


Fig. 4-9 Separation by chlorination-distillation of UO_2-CeO_2 system (2)

これらの事実から、UとO₂とを分離することは容易であると推定できるであろう。

4.3.5. 凝結物について

UO₂を塩素化したときに反応管内壁に凝結した物質をX線回折法で調べた結果、塩素化温度400°C以上のときの凝結物はすべてUCl₄の形で存在しており、その他の塩化物は認められなかった。なお塩素化温度300°Cのときには凝結物の量が少なくて測定できなかった。

また凝結物の色による観察も行なった。すなわち、300°Cで塩素化したときに低温部に極く僅かに認められた灰白色の凝結物はU₂O₇Cl₂である⁽⁵⁵⁾。塩素化温度400°Cのときの凝結物は黄緑色であって、これはUCl₄である。塩素化温度が500°C以上になると、生成塩化物蒸気は多少赤味を帯びた黒色を呈し、凝結物は黒色であるが、反応終了後にAr気流中で冷却すると急速に黒緑色に変化するのが観察された。この塩化物蒸気はUCl₅であり、凝結物はUCl₅とUCl₄であって、冷却後の黒緑色の物質はUCl₄である。したがってX線回折ではUCl₄のみが観測されたのである。

4.4 考察

4.4.1. 生成塩化ウランの組成

すでに2.1項に記したように、UO₂をCCl₄蒸気で塩素化すると、UCl₄の他に、UCl₅とUCl₆のような高次塩化物も生成する。したがって、揮発した塩化ウラン蒸気の組成はつぎの2式の平衡関係から求められる。



このCl₂ガスは、2.5項に記したように、CCl₄の熱分解によって生成する。これら2式の平衡関係を求め、さらに、凝結塩化ウランの組成について考察を試みた。

(4-1)式の反応において、反応系と生成系の自由エネルギーの差ΔFは次式で与えられる。

$$\Delta F = \Delta F^\circ + RT \ln \frac{P_{UCl_6}}{P_{UCl_4} P_{Cl_2}} \quad (4-3)$$

ここでΔF[°]はこの反応の標準自由エネルギー変化である。

(4-1)式の反応が平衡状態にある条件はΔF=0であるから次式が得られる。

$$-\Delta F^\circ = RT \ln \frac{P_{UCl_6}}{P_{UCl_4} P_{Cl_2}} \quad (4-4)$$

同様に、(4-2)式の反応についても、平衡状態では次式が得られる。

$$-\Delta F^\circ = RT \ln \frac{P_{UCl_5}}{P_{UCl_4} P_{Cl_2}^{1/2}} \quad (4-5)$$

(4-4)式と(4-5)式とから、P_{Cl₂} = 1気圧のときのP_{UCl₆}/P_{UCl₄}またはP_{UCl₅}/P_{UCl₄}と温度との関係を求め、Fig. 4-10に示す。なおΔF[°]の計算には、2.2項に文献⁽³⁾から引用した計算式を用い、昇華または蒸発にともなう標準自由エネルギー変化については次式を用いた⁽⁵⁶⁾。すなわち、298~863°Kにおける固体UCl₄の昇華には

$$\Delta F^\circ = 51,900 - 93.0T + 13.8T \log T \quad \text{cal/mole} \quad (4-6)$$

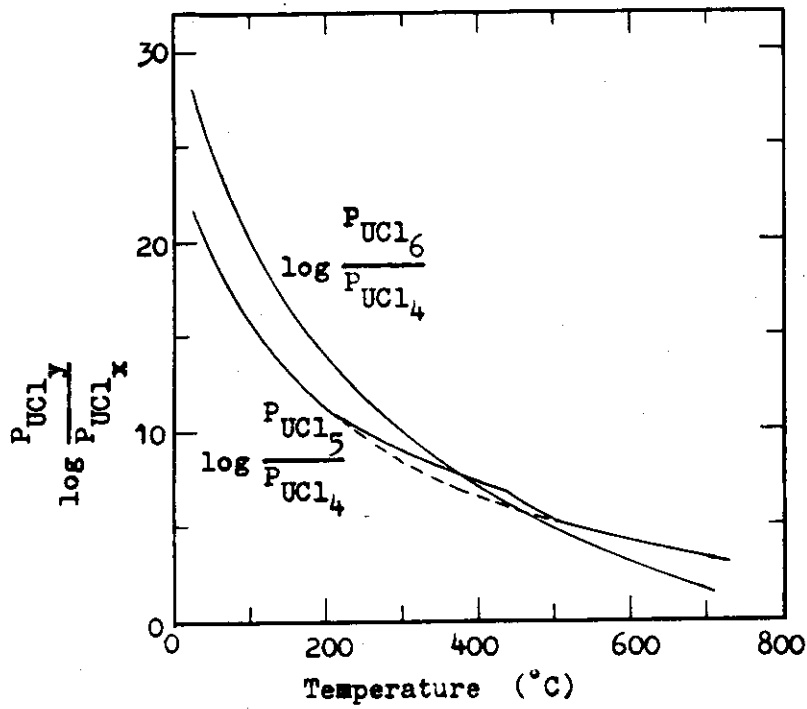


Fig. 4-10 Temperature dependence of P_{UCl_5}/P_{UCl_4} and P_{UCl_6}/P_{UCl_4} in chlorine gas of 1 atm.

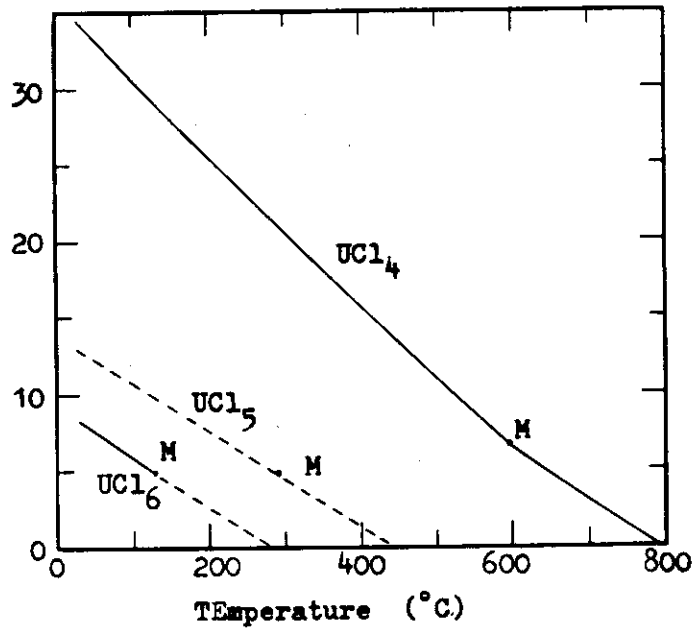


Fig. 4-11 Standard free energy change of sublimation or vaporization of uranium chlorides (M: melting point)

を、863～1062 °K における液体 UCl_4 の蒸発には

$$\Delta F^\circ = 45.500 - 119.3T + 25.3T \log T \quad \text{cal/mole} \quad (4-7)$$

を、また 298～400 °K における固体 UCl_5 の昇華には

$$\Delta F^\circ = 18.300 - 33.5T \quad (4-8)$$

を使用した。

液体 UCl_5 の蒸発、固体 UCl_5 の揮発および液体 UCl_5 の蒸発にともなう標準自由エネルギー変化については計算式が得られていないので、Fig. 4-11 に示したように推定した。この推定に際しては、金属元素の昇華および蒸発にともなう標準自由エネルギー変化と温度との関係がほぼ等しい勾配をもっている⁽⁵⁷⁾ことを参考にしたのであるが、大きな誤りはないであろう。

Fig. 4-10 によると、 $\log P_{UCl_5}/P_{UCl_4}$ と温度との関係はなめらかな曲線で表わされたが、 $\log P_{UCl_5}/P_{UCl_4}$ と温度との関係は、 UCl_5 の融点から沸点までの温度範囲内になめらかな曲線から離れてしまった。これは UCl_5 の昇華および蒸発の標準自由エネルギー変化の数値として推定値を使用したためであろう。しかしながらこの偏倚も僅かなので傾向としては正しいであろう。

Fig. 4-10 に見られるように、 P_{UCl_5}/P_{UCl_4} と P_{UCl_5}/P_{UCl_4} はどちらも温度の上昇につれて次第に減少し、およそ 380～450 °C の温度を境界として、これ以下の温度では、 P_{UCl_5}/P_{UCl_4} の方が P_{UCl_5}/P_{UCl_4} よりも大きく、これ以上の温度では、その逆になった。この図は $P_{Cl_2} = 1 \text{ atm}$ のときの数値を表わしたものであるが、たとえば、 P_{Cl_2} が 0.01 atm に減少すると、 P_{UCl_5}/P_{UCl_4} は $\frac{1}{100}$ になり、 P_{UCl_5}/P_{UCl_4} は $\frac{1}{10}$ になるので、 P_{UCl_5}/P_{UCl_4} と P_{UCl_5}/P_{UCl_4} の大小関係が逆転する濃度は P_{Cl_2} の減少につれて次第に低温側へ移行する。

これらのことから、塩素化生成塩化ウラン蒸気の最多成分は UCl_5 であり、最少成分は UCl_4 である。しかしながら、すでに 2.2 項に記したように、 UCl_5 は 60 °C 以上の温度では不均化反応を起して UCl_4 と UCl_6 とに分解しやすく、また蒸気の温度が前記境界温度以下になると、 UCl_5 蒸気よりもむしろ UCl_6 蒸気の方が一層安定になる。そして蒸気の温度が次第に下ると、過飽和になった塩化物が反応管内壁に凝結し始める。このようにして凝結した UCl_5 と UCl_6 は、Ar ガス気流中でさらに冷却されると、 Cl_2 ガス分圧が零に接近するので、



と



の反応がどちらも右へ進み、冷却後に取り出した凝結塩化ウランは UCl_4 のみとなる。

このことは X 線回折によって UCl_4 のみしか観測されなかったこととよく一致している。

また反応管 2-R 内凝結塩化ウランの割合がおよそ 90% に留まった理由は、塩化ウラン蒸気が UCl_4 、 UCl_5 および UCl_6 の混合物であって、それらの飽和蒸気圧が異なるためである。

4.4.2. 核分裂生成物の挙動

Table 2-2からTable 2-7までに見られるように、大きな熱中性子吸収断面積をもった核分裂生成物はCd, Eu, Smなどであり、高い γ 線強度をもった核分裂生成物はBa, Cd, Ce, Cs, I, Kr, La, Nb, Nd, Ru, Te, Y, Zrなどである。また比較的核分裂収率の高い核分裂生成物はBa, Ce, Cs, Kr, La, Mo, Nd, Pr, Ru, Sr, Te, Xe, Y, Zrなどである。

希ガスであるKrとXeを除いて、これらの元素を生成塩化物の蒸気圧の高い元素から低い元素へ順に並べると、Fig. 2-2に見られるように、I, Nb, Te, Mo, Zr, Cd, Cs, Y, Eu, Sm, Nd, Pr, Ce, La, Ba, Srとなる。

塩化ウランから核分裂生成物塩化物を分別凝結によって分離する場合には、Fig. 2-2から推定されるように、上記一連の核分裂生成物の中で初めの方に位置した核分裂生成物の分離が重要になるであろう。

実験結果に基づくと、MoとZrの塩化物は塩化ウランからかなり良好に分離できると考えられるので、 MoCl_5 や ZrCl_4 よりも一層高い蒸気圧をもったI, NbおよびTeの塩化物は満足に分離できるであろう。Ceの塩化物が塩化ウランからほとんど完全に分離されたので、 CeCl_3 の蒸気圧に近い蒸気圧を呈する EuCl_3 , SmCl_3 , NdCl_3 , YCl_3 , ならびに CeCl_3 の蒸気圧よりも低い蒸気圧を呈する LaCl_3 , BaCl_2 , SrCl_2 は塩化ウランからほとんど完全に分離されるであろう。したがって、残りの主な核分裂生成物はCdとCsとなるが、Cdは、Table 2-5に見られるように、核分裂収率が極めて低いので、これを除くと、Csの分離が最も問題になるであろう。

4.5 結 論

実験結果と考察とに基づいて次の結論が得られた。

(1) およそ400°C以上の温度において、 UO_2 を COCl_2 蒸気で塩素化したときの生成塩化ウラン蒸気は UOCl_4 , UOCl_5 および UOCl_6 の混合物であって、それらの割合は塩素化温度によって異なり、塩素化温度が低いときには UOCl_4 が多く、高いときには UOCl_6 が多く、その中間では UOCl_5 が多くなる。

(2) UOCl_5 と UOCl_6 は不安定であって、Ar気流中で室温まで冷却される間に、 UOCl_4 と Cl_2 ガスに分解してしまった。

(3) UO_2 粉末と ZrO_2 , MoO_3 または CeO_2 粉末の混合物を約600°Cで塩素化し、生成塩化物蒸気を温度勾配のある反応管内に通して分別凝結させることによって、Zrの98%、Moの99%およびCeの99%がUから分離され、U回収率は約90%以上であった。

(4) 塩素化温度600°Cでは、ZrとMoの塩化物は完全に揮発したが、Ceの塩化物は大部分揮発せずに残留した。

(5) 核分裂生成物の中ではCsの分離が最も困難であると推定された。

Table 4-2 Experimental conditions of Chapter 4

Sample	Sample weight (mg)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)		Ar gas flow rate at 25°C (cm^3/min)	CCl_4 vapor concentration (%)
		T_1	T_2		
$\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$	500	600	Not heated, 200 or 300	120	13
$\text{UO}_2\text{-MoO}_3$	500	600	200, 250 or 300	120	13
$\text{UO}_2\text{-CeO}_2$	500	500 or 600	Not heated	120	13

Table 4-3 Time required for vaporization of uranium chlorides formed by chlorination of 500mg UO_2 powder at various chlorination temperature

Ar gas flow rate (cm^3/min)	CCl_4 vapor flow rate (g/hr)	Time required for vaporization by chlorination at $t^{\circ}\text{C}$			
		$t=300^{\circ}\text{C}$	$t=400^{\circ}\text{C}$	$t=500^{\circ}\text{C}$	$t=600^{\circ}\text{C}$
425	23-25	>6hr*	8-9hr	-2hr	-1hr
180	9-10	—	—	-3hr	-1hr40min
120	6-7	—	—	-4hr20min	-2hr30min
60	4-5	—	—	>5hr**	-5hr

*Not vaporized in 6hr.

**50% vaporized away after 5 hr.

4.6 ま と め

未照射合成試料を用いて塩素化一分別凝結処理した結果、Zr, Mo等の高蒸気圧塩化物を生成する核分裂生成物およびCeのような低蒸気圧塩化物を生成する核分裂生成物の大部分がUから分離されると推定できた。そこで照射済み試料を使用してさらに実験を続けることにした。

5 照射済み試料を使用した実験

5.1 概要

未照射合成試料を使用して行なった実験の結果から判断して、塩素化—分別凝結処理によってUを大部分の核分裂生成物から分離し得る可能性が高いと考えられたので、 UO_2 ペレットを使用し、JRR-1またはJRR-2で熱中性子を 2.5×10^{15} 、 1×10^{16} または $1 \times 10^{18} n/cm^2$ 照射後、1週間～1年間減衰させてから実験を行なった。

先ず600°Cで塩素化し、生成塩化物蒸気を温度勾配のある石英管内に通すことにより分別凝結させたところ、U回収率は85～93%にすぎず、しかも γ 放射体の14～45%が回収Uに同伴してしまった。同伴 γ 放射体の最多成分は ^{141}Ce と ^{144}Ce なので、天然の CeO_2 粉末を照射済み試料に添加してから塩素化したところ共存 γ 放射体の割合は5～6%に減少した。この共存 γ 放射体の大部分は ^{103}Ru と $^{106}Ru - ^{106}Rh$ なので、凝結塩化ウランを空气中で徐々に750°Cまで加熱してRuを揮発除去し、Uを酸化ウランのかたちで回収したところ、共存 γ 放射体の割合は1%にまで減少した。また塩素化前のペレットを空気酸化—水素還元処理して粉碎し、Ruを揮発除去するとともに塩素化反応速度を改善させることも試みた。

以上の実験では、U回収率はおよそ80%に過ぎなかつたので、U回収率を改善する目的で、所定の温度領域内に凝結しなかつた塩化物蒸気をNaCl層に捕集して、Uの完全回収を試みたが、NaCl層に捕集されたUの回収に湿式法を採用せざるを得なかつた。

つぎにUと核分裂生成物との分離をさらに改善する目的で塩素化—分別凝結—酸化回収を繰り返したところ、回収Uの除染係数(γ)は照射総量の増加および塩素化—分別凝結—酸化回収の繰り返しによって次第に高くなり、全熱中性子照射量 $1 \times 10^{16} n/cm^2$ 、塩素化—分別凝結—酸化回収処理4回で除染係数は約900に達した。

5.2 実験の概略

5.2.1 試料

UO_2 : 粉末またはペレットを使用した。 UO_2 粉末は未照射実験に使用した試料と同じであって、照射せずにUの挙動を調べる場合に使用した。 UO_2 ペレットは直径7.5mm、高さ7.5mmの円筒形であって、化学組成と気孔率をTable 5-1に示す。このペレットは熱中性子を 2.5×10^{15} 、 1×10^{16} (以上JRR-1) または $1 \times 10^{18} n/cm^2$ (JRR-2) 照射後、約1週間乃至1年間減衰させてから適当な大きさに破碎して得られた塊り、または乳鉢か酸化—還元処理によって粉碎して得られた粉末を1回の実験に50～200mg使用した。

CeO_2 : 純度99.9%以上の天然 CeO_2 粉末を使用した。

NaCl : 塩化物蒸気の収着剤として試薬1級のNaCl粗粉末を使用した。

CCl_4 : 塩素化剤として試薬1級の CCl_4 を気化させて使用した。

ガス類 : CCl_4 蒸気の希釈および反応管内空気の置換剤としてArガスを使用した。 UO_2 ペレットの酸化—還元粉碎のための酸化剤として空気、還元剤として H_2 ガスを使用した。Arガスと H_2 ガスは約400°Cに加熱したCu網を通過させて不純物の O_2 を除去し、さらにシリカゲルまたは $CaCl_2$ 充填塔を通過させて水蒸気を除去した。空気はシリカゲルまたは $CaCl_2$

Table 5-1 Chemical composition and porosity of UO₂ pellet

Chemical composition	Content
UO ₂ *	min. 99.9%
Ag	max. 1 ppm
B	max. 2 ppm
Al	max. 150 ppm
C	max. 100 ppm
Ca	max. 50 ppm
Ti	max. 50 ppm
Cd	max. 1 ppm
Fe	max. 300 ppm
Mo	max. 100 ppm
Si	max. 200 ppm
Porosity	6.1±0.5%

*O/U=2.00

充填塔を通過させて乾燥した。

5.2.2 実験装置

Fig 4-1に示した実験装置をそのまま使用したが、反応管はAとBの他に新たにGを追加した。これは内径20mm, 有効長さ190mmであって、2本接続すると反応管Bにほぼ等しい長さになる。

5.2.3 実験方法

個々の実験についての実験方法の詳細はそれぞれの項目内で記述するので、一般的事項のみをつぎに記す。

試料を入れた石英ボードを反応管1-A内に挿入してから、反応管を

1-A, 2-B, 3-B, 4-B, 5-B

または

1-A, 2-C, 3-C, 4-B, 5-B, 6-B

または

1-A, 2-C, 3-B

の順に炉外で接続し、管内の空気をArガスで置換するとともに、各電気炉の昇温を開始した。

昇温後、反応管を電気炉内に移し、ArガスをAr-CCl₄蒸気の混合ガスに切換えて塩素化反応を開始させ、生成塩化物蒸気を温度勾配のある反応管内に通して、内壁面に分別凝結さ

せた。

反応終了後、混合ガスをArガスに切換えるとともに石英管を放冷した。冷却後、各反応管の接続部をはずして各反応管内を別々に希硝酸で洗浄し、それぞれの洗浄液についてUの定量と γ 放射能測定とを行なった。U含有量は H_2O_2 発色による比色分析で求め、 γ 放射能はシングルチャンネルシンチレーションカウンタと400チャンネル波高分析器とで測定した。

5.3 実験および実験結果

5.3.1 Uおよび核分裂生成物の挙動

(1) 塩化ウラン蒸気を反応管2-B内に凝結させることを目的とした場合

〔実験〕 反応管接続順序を1-A, 2-B, 3-B, 4-Bとし、電気炉の加熱温度は、温度 T_1 , T_2 および T_3 を

$$T_1 (\text{電気炉-1}) = 600^\circ\text{C}$$

$$T_2 (\text{電気炉-2}) = 250, 300, 310, 330 \text{ または } 350^\circ\text{C}$$

$$T_3 (\text{電気炉-3}) = \text{常温}, 100 \text{ または } 200^\circ\text{C}$$

とし、その他の電気炉は加熱しなかった。

試料は全熱中性子照射量 2.5×10^{15} または $1 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$, 減衰期間約200日の UO_2 ペレットをハンマーで破碎して得られたおよそ200mgの大きさの塊りを1回の実験に1個ずつ使用した。

この試料を88%Ar-12% CCl_4 蒸気の混合気流(25°CにおけるArガス流量=120 cm^3/min)で塩素化し、生成塩化物蒸気を石英管内壁面に分別凝結させた。

これらの実験条件をまとめてTable 5-2に示す。

〔結果〕 得られた実験結果をTable 5-3に示す。始めは未照射合成試料を使用した実験の結果に基づいて、 $T_2 = 250^\circ\text{C}$, $T_3 = \text{常温}$ にしたところ、反応管2-B内に γ 放射能の45%に相当する γ 放射核種が凝結してしまった。そこで $T_2 = 300^\circ\text{C}$, $T_3 = 100^\circ\text{C}$ に上げたところ、 γ 放射能は18%に減少した。さらに $T_2 = 350^\circ\text{C}$, $T_3 = 200^\circ\text{C}$ まで上げると、 γ 放射能は26%に増加してしまった。また4倍照射試験では、 $T_2 = 310^\circ\text{C}$ のときに反応管2-B内の γ 放射能が14%にまで減少した。なお、各反応管内からの回収物の γ 放射能の割合の合計が100%よりもかなり低いが、この差は凝結せずに蒸気のまま管内を通過してしまった γ 放射核種があるためである。

また反応管2-B内に塩化ウランの形で凝結したUの割合は85~93%であって、平均88%にすぎなかった。

以上の実験結果から明らかのように、このような方法で満足な結果を得ることはできなかった。

(2) 塩化ウラン蒸気を反応管3-B内に凝結させることを目的とした場合

塩化ウラン蒸気を反応管2-B内に凝結させようとしても、満足な結果が得られなかったため、反応管3-B内に凝結させることを試みた。

〔実験〕 反応管接続順序を1-A, 2-B, 3-B, 4-B, 5-Bとし、電気炉の加熱温度は、温度 T_1 を

$$T_1 = 600^\circ\text{C}$$

に固定し、温度 T_2 、 T_3 、 T_4 （電気炉-4）および T_5 （電気炉-5）の組合せを

$$T_2 = 450^\circ\text{C}, T_3 = 450^\circ\text{C}, T_4 = 300^\circ\text{C}, T_5 = 150^\circ\text{C},$$

または

$$T_2 = 500^\circ\text{C}, T_3 = 500^\circ\text{C}, T_4 = 300^\circ\text{C}, T_5 = 100^\circ\text{C}$$

または

$$T_2 = 490^\circ\text{C}, T_3 = 490^\circ\text{C}, T_4 = 310^\circ\text{C}, T_5 = 100^\circ\text{C}$$

の3種類とした。そして全熱中性子照射量を $2.5 \times 10^{15} \text{ n/cm}^2$ のみとした以外は(1)項と同一条件で実験した。これらの実験条件をまとめてTable 5-2に示す。

〔結果〕 得られた実験結果をTable 5-4に示す。温度 $T_2 = T_3 = 450^\circ\text{C}$ のときには、塩化ウラン蒸気が反応管2-B内と3-B内とにほぼ等量ずつ凝結した。つぎに、温度 $T_2 = T_3 = 500^\circ\text{C}$ に上げ、温度 $T_4 = 100^\circ\text{C}$ に下げたところ、塩化ウラン蒸気の82~87%が反応管3-B内に凝結したが、共存 γ 放射能は20~22%に達した。そこで、温度 $T_2 = T_3 = 490^\circ\text{C}$ に下げ、温度 $T_4 = 310^\circ\text{C}$ に上げてみたが、あまり効果が認められなかった。

このように、反応管3-B内に塩化ウラン蒸気のみを選択的に凝結させることは、反応管2-B内に凝結させるよりも困難であって、U回収率は低下し、共存 γ 放射能の割合は増加してしまつた。

5.3.2 反応管2-B内凝結Uおよび核分裂生成物の分布

塩化ウラン蒸気を反応管2-B内に凝結させたときの、管内におけるUと核分裂生成物（ γ 放射体）の分布を調べた。

〔実験〕 反応管2-Bを2等分することにして、反応管2-Bの代りに反応管2-Cと3-Cを使用した。

電気炉の加熱温度は、温度 T_1 と T_2 を

$$T_1 = 600^\circ\text{C}$$

$$T_2 = 250, 300 \text{ または } 330^\circ\text{C}$$

とし、その他の電気炉は加熱しなかった。

試料の全熱中性子照射量は $1 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$ 、減衰日数は約330日であった。

その他の実験条件は5.3.1項と同じであって、実験条件をまとめてTable 5-2に示す。

〔結果〕 得られた実験結果をTable 5-5に示す。それによると、5.3.1項の実験で反応管2-B内に凝結していた塩化ウランの大部分が反応管2-C内に凝結したことになる。また反応管2-C内からの回収Uと反応管3-C内からの回収Uの合計は、温度 T_2 を変えてもほとんど変動しなかったが、反応管2-C内からの回収Uの割合は、温度 T_2 の上昇につれて僅かずつ減少した。一方、 γ 放射能については、5.3.1項の実験で反応管2-B内に存在していた γ 放射能がほぼ2~3:1の割合で反応管2-Cと3-Cとに分割された。そしてこれらの γ 線スペクトル測定結果によると、Fig 5-1に示すように、反応管2-C内に凝結した主な核種は ^{141}Ce 、 ^{144}Ce および ^{137}Cs であり、反応管3-C内に凝結した主な核種は ^{95}Zr - ^{95}Nb であって、両反応管内の凝結主要核種は異なっていた。

以上の実験結果に基づいて、反応管2-C内に塩化ウラン蒸気を選択的に凝結させ、核分裂生成物塩化物蒸気を出るだけ凝結させないようなプロセス条件を求めるための実験を続けることにした。

5.3.3 粉末化試料の塩素化-分別凝結

これまでの実験のように、塊状 UO_2 の塩素化速度は極めて小さく、約200 μg の塊りを600°Cで完全に塩素化するのにおよそ4~5時間を要した。そこで、この塩素化時間を短縮する目的で、照射済み UO_2 ペレットを乳鉢内で細かく粉碎して得られた粉末の使用を試みた。

〔実験〕 全熱中性子照射量 $1 \times 10^{16} n/cm^2$ ，減衰期間およそ100日の UO_2 ペレットを粉碎して得られた粉末を、1回の実験に約200 μg 使用した。

反応管接続順序は1-A，2-C，3-Bとした。電気炉の加熱温度は、温度 T_1 を

$$T_1 = 600^\circ C$$

に固定し、温度 T_2 を

$$T_2 = 160, 200, 250, 300 \text{ または } 310^\circ C$$

と変えた。電気炉-3以下は加熱しなかった。その他の実験条件は5.3.1項と同じであって、実験条件をまとめてTable 5-2に示す。

塩素化-分別凝結後、各反応管内に凝結または残留したUと γ 放射体(γ 放射能)の百分率を求めた。

〔結果〕 得られた実験結果をFig.5-2とFig.5-3に示す。Fig.5-2によると、Uは塩素化されて完全に揮発した。そして反応管2-C内凝結Uの割合は、温度 T_2 を160°Cから310°Cまで変えてもほとんど変化せず、ほぼ78%であって、塊状 UO_2 を使用した場合にほぼ等しかった。これに対して、反応管3-B内凝結Uの割合は温度 T_2 の上昇につれて僅かずつ減少し、250°Cを越えるとかなり減少した。また塩素化時間は60~80分に短縮された。

Fig.5-3によると、最も多くの塩化ウラン蒸気が凝結した反応管2-C内凝結 γ 放射体(γ 放射能)の割合は7~8%、反応管3-B内凝結 γ 放射体(γ 放射能)の割合は約50%であった。そしてこれらの割合は、どちらも温度 T_2 が250°C以上になると、急激に減少した。これは、高蒸気圧塩化物である $ZrCl_4$ と $NbCl_5$ が温度 T_2 の上昇につれて蒸気のまま反応管2-C内と3-B内を通過したためである。

塊状試料を使用した場合と粉末試料を使用した場合とを比較すると、粉末試料の塩素化速度は塊状試料の塩素化速度の4~5倍になったが、Uの分布には差が認められなかった。なお反応管2-C内凝結 γ 放射体(γ 放射能)の割合が、前項までの実験結果に比べて低いのは、試料の減衰期間が異なったためである。

5.3.4 減衰期間の影響

Table 2-6に見られるように、核分裂生成物の組成が照射後の減衰期間によってかなり異なるので、塩素化-分別凝結時における核分裂生成物の挙動、特に反応管2-C内凝結 γ 放射体(γ 放射能)の割合もかなり変化すると予想されるので、この点について実験を行なった。

〔実験〕 全熱中性子照射量 $1 \times 10^{16} n/cm^2$ ，減衰期間25~330日の UO_2 ペレットを粉碎して得られた粉末を、1回の実験に約200 μg 使用した。

反応管接続順序は1-A, 2-C, 3-Bとした。電気炉の加熱温度は、温度 T_1 と T_2 を

$$T_1 = 600^\circ\text{C}$$

$$T_2 = 250^\circ\text{C}$$

とし、電気炉-3以下は加熱しなかった。その他の実験条件は5.3.3項と同じであって、実験条件をまとめてTable 5-2に示す。

塩素化-分別凝結後、各反応管内の凝結または残留Uと γ 放射体(γ 放射能)の百分率を求めた。

〔結果〕 得られた実験結果をFig.5-4とFig.5-5に示す。Fig.5-4によると、Uの分布は減衰期間によって全く影響を受けなかった。これに対して、Fig.5-5によると、 γ 放射体(γ 放射能)の分布は減衰期間によって著しく異なった。すなわち、試料ポート内残留 γ 放射体(γ 放射能)の割合は約140日間減衰時に最低になり、反応管2-C内凝結 γ 放射体(γ 放射能)の割合は約100日間減衰時に最低になった。これに対して、反応管3-B内凝結 γ 放射体(γ 放射能)の割合は約150日間減衰時に最高になった。そして、これらの合計は減衰期間とともにほぼ直線的に増加した。

つぎに、反応管2-C内凝結主要 γ 放射核種を試料の減衰期間別に挙げるとTable 5-6のとおりである。すなわち、主要 γ 放射核種は減衰期間によって多少異なるが、1月から1年までの減衰期間に互って最も主要な核種は ^{141}Ce と ^{144}Ce であった。このことはFig.5-6にも見られることである。

5.3.5 天然の CeO_2 粉末添加の効果(その1)

前項に記したように、7~335日間減衰の照射済み UO_2 を使用した実験の結果から判断して、単なる塩素化-分別凝結によって大部分の核分裂生成物(γ 放射体)をUから分離することは不可能であると考えられる。ところが、回収Uの共存 γ 放射体は主として ^{141}Ce と ^{144}Ce なので、この放射性Ceを分離する目的で、天然の CeO_2 粉末をあらかじめ試料に混合してから塩素化-分別凝結実験を行なった。

〔実験〕 全熱中性子照射量 $1 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$ 、減衰期間およそ11カ月の UO_2 ペレットを粉砕して得られた粉末約100mgに、 CeO_2 粉末を0.7~10%添加して、十分に混合してから実験に供した。その他の実験条件は5.3.4項と同じであって、実験条件をまとめてTable 5-2に示す。

塩素化-分別凝結後、各反応管内に凝結または残留したUと γ 放射体(γ 放射能)の百分率を求めた。

〔結果〕 得られた実験結果をFig.5-7に示す。この実験では、 CeO_2 粉末を添加しない場合に反応管2-C内凝結 γ 放射体の割合は約30%であった。これはFig.5-3の数値に比べて著しく高いが、その理由は、Fig.5-5に見られるように、減衰期間が異なったためである。

Fig.5-7によると、 CeO_2 粉末を1%添加することによって、反応管2-C内凝結 γ 放射体(γ 放射能)は約6%にまで減少した。そして CeO_2 粉末の添加量を増加しても、その割合はほとんど減少しなかった。また3本の反応管内に存在していた γ 放射体(γ 放射能)の割合の合計および反応管3-B内凝結 γ 放射体(γ 放射能)の割合は、どちらも CeO_2 粉末の

添加に関係なく、ほぼ一定であった。このことは、 CeO_2 粉末の添加によって放射性 Ce が希釈されて、塩素化の際に、ほとんど揮発せずに試料ポート内に残留したことを意味している。これは Fig. 5-8 の γ 線スペクトルからも明瞭である。すなわち、Fig. 5-8 において、反応管 3-B 内凝結物の γ 線スペクトルは CeO_2 粉末添加の影響を全く受けていないが、反応管 2-C 内凝結物の γ 線スペクトルは CeO_2 添加の影響を受け、1% の添加によって ^{141}Ce と ^{144}Ce のピークがほとんど消滅してしまった。この放射性 Ce は試料ポート内に残留し、残留物の γ 線スペクトルを見ると、 ^{141}Ce と ^{144}Ce のピークが著しく高くなった。

5.3.6 天然の CeO_2 粉末添加の効果 (その2)

Fig. 5-7 によると、 CeO_2 粉末を 1~2% 添加することによって、回収 U の共存 γ 放射体 (γ 放射能) の割合を数% にまで減少させ得たが、その際に温度 T_2 を 250°C に固定したので、今度は、天然の CeO_2 粉末添加時でも 250°C が最適かどうかを調べる目的で実験を行った。

〔実験〕 全熱中性子照射量 $1 \times 10^{16} n/cm^2$ 、減衰期間 29 日の UO_2 ペレットを粉碎して得られた粉末約 100mg に、 CeO_2 粉末を 1~2% 添加し、十分に混合してから実験に供した。実験時までの減衰日数は 30~34 日であった。

電気炉の加熱温度は、温度 T_1 と T_2 を

$$T_1 = 600^\circ C$$

$$T_2 = 160, 200, 250 \text{ または } 300^\circ C$$

とし、電気炉-3 以下は加熱しなかった。その他の実験条件は 5.3.5 項と同じであって、実験条件をまとめて Table 5-2 に示す。

〔結果〕 得られた実験結果を Fig. 5-9 に示す。それによると、反応管 2-C 内からの回収 U の共存 γ 放射体 (γ 放射能) は、温度 T_2 が 160°C から 250°C まで上昇するにつれて僅かに減少し、250°C 以上ではほとんど変化しなかった。また CeO_2 を 2% 添加したときの方が 1% 添加したときよりも各 T_2 温度について回収 U の共存 γ 放射体 (γ 放射能) が約 2% 減少した。なお回収 U 量は温度 T_2 の影響を受けず、約 7.9% に一定であった。

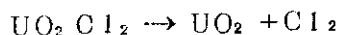
5.3.7 凝結塩化ウランの酸化処理の効果

5.3.5 項と 5.3.6 項の実験結果から明らかのように、天然の CeO_2 粉末添加後に塩素化-分別凝結処理することによって、回収 U から放射性 Ce の大部分を分離し得たが、まだ少量の ^{103}Ru と ^{106}Ru - ^{106}Rh が共存していた。これらの核種は試料ポート内にも、反応管 3-B 内にも存在していた。これは、Ru が 0 価から 8 価までの原子価をとるので、生成塩化物が 1 種類ではなく、かつそれぞれの塩化物の蒸気圧が異なるためであろう。

Ru の酸化物としては、 RuO_2 と RuO_4 が知られている。 RuO_2 の蒸気圧は非常に低いが、 RuO_4 の蒸気圧は高温ではかなり高く、603°C で $7.08 \times 10^{-4} mmHg$ 、723°C で $6.12 \times 10^{-3} mmHg$ ⁽⁵⁸⁾ である。そこで反応管 2-C 内凝結塩化物を空気中で加熱して酸化し、さらに高温に加熱することによって、Ru を RuO_4 の形で選択的に揮発分離することを試みた。

Kanelakopoulos, B. と Parthey, H. ⁽⁵⁹⁾ によると、 O_2 ガスによる UCl_4 の等温酸化反応は O_2 ガス圧力の影響を受ける。すなわち、 O_2 ガス圧力が 1 気圧のときの最適酸化温度は 400~450°C であって、390°C 以下では反応速度が著しく小さく、また 450°C を

越えると UCl_4 が発揮し始める。 O_2 ガス圧力が約 10 torr 以下のときには、中間生成物として生成した UO_2Cl_2 が約 200°C から



のように分解し始め、比較的低温では、この分解速度の方が酸化速度よりも大きくなる。また必ず中間生成物として UO_2Cl_2 の生成が認められる。そして UO_2Cl_2 から U_3O_8 への酸化速度は、400°C では非常に遅いが、410°C では多少速くなり、490°C では著しく速くなる。

さらに彼等は「粒径 150 μ 以下の UCl_4 粉末を約 10 torr の O_2 ガス雰囲気中で 300°C に加熱して数 10 分間酸化すると、 UCl_4 の蒸発なしに塩化ウラニル (UO_2Cl_2) の黄色被膜が生成し、さらに酸化が進行した。つぎに 1 気圧の O_2 ガス雰囲気中で約 500°C に加熱して 1 時間以上酸化させると、塩化物含有量 0.05% 以下の U_3O_8 が得られた」と報告している。

本実験では、1 回の実験に使用する UO_2 量が 100 μg に過ぎず、生成塩化ウラン蒸気は反応管 2-C の内壁面 (約 60 cm^2) に凝結するので、凝結塩化ウランの比表面積は著しく大きいとみなすことができる。そして予備実験において、300°C の空気流中に保持すると 2~3 分で UO_2Cl_2 の黄色に変わり、さらに数分以内に U_3O_8 の黒褐色に変化した。そこで本実験では、先ず 300°C で酸化してから、徐々に昇温することにした。

〔実験〕 全熱中性子照射量 $1 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$ 、減衰期間約 40 日の UO_2 ペレットを粉碎して得られた粉末約 100 μg に、 CeO_2 粉末を 2% 混合してから実験に供した。凝結塩化ウランの酸化処理以外の実験条件は 5.3.6 項と同じであって、まとめて Table 5-2 に示す。

塩素化-分別凝結後、反応管 2-C のみを内径 30 mm の透明石英管内に挿入し、管内に空気を流しながら 300°C に 10 分間保持して凝結塩化物を酸化し、つぎに 750°C まで徐々に加熱して、750°C に 30 分間保持して Ru の酸化物を選択的に揮発分離させた。

実験終了後、各反応管内を希硝酸で洗浄し、洗浄液を回収して U 含有量と γ 放射能を測定した。

〔結果〕 得られた実験結果を Fig. 5-10 に示す。それによると、酸化処理後に、反応管 2-C 内から回収した U の共存 γ 放射体 (γ 放射能) は、塩素化-分別凝結時の温度 T_2 が 160°C のときには 1.4%、200~300°C のときには 1% にまで減少した。なお温度 T_2 が 160°C のときに、共存 γ 放射能が高いのは、反応管 2-C 内に $^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$ の一部が凝結したためであった。そして Fig. 5-11 に見られるように、回収 U の γ 線スペクトルには、 ^{108}Ru と $^{106}\text{Ru} - ^{106}\text{Rh}$ のスペクトルがほとんど認められなかった。

また反応管 2-C 内からの回収 U 量は酸化処理の影響を受けなかった。

このように、 CeO_2 粉末を塩素化前の試料に混合することによって、回収 U の共存 γ 放射体を著しく減少させることができ、さらに酸化処理をすれば一層減少させ得ることが明らかになったので、今後の実験では、原則として CeO_2 粉末を 1~2% 混合することにした。

5.3.8 試料の量の影響

これまでの実験では、試料を約 100~200 μg 使用してきたが、その量の影響には触れなかった。その点について実験を行なった。

〔実験〕 全熱中性子照射量 $1 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$ 、減衰期間約 40 日の UO_2 ペレットを粉

砕して得られた粉末50, 100または200mgに, CeO_2 粉末を1%混合してから実験に供した。その他の実験条件は5.3.6項と同じであって, 実験条件をまとめてTable 5-2に示す。

塩素化-分別凝結後, 各反応管内を希硝酸で洗浄し, 洗浄液を回収してU含有量と γ 放射能を測定した。

〔結果〕 得られた実験結果をFig.5-12に示す。それによると, 反応管2-C内凝結 γ 放射体(γ 放射能)の割合は試料の量の減少につれて減少したが, 凝結塩化ウランの割合は試料の量の影響を受けなかった。また温度 T_2 を160℃から300℃まで変えても, これらの傾向は変らなかった。そして γ 放射体の除染とUの回収率をともに向上させるには, これまでの実験結果と同じく温度 $T_2 = 250$ ℃が最適であった。

5.3.9 酸化-還元処理による粉砕

初期の実験では, 試料として照射済み UO_2 ペレットを破碎して得られた約200mgの大きさの塊りを使用していたが, 塩素化速度が極めて小さく, 完全に塩素化するのにおよそ4~5時間を要した。

その後, 照射済み UO_2 ペレットを乳鉢で粉砕して得られた粉末を使用することによって塩素化速度は著しく改善されたが, 実用化の場合には, 放射能が極めて強いので, 機械的に粉砕することには種々の困難を伴うと予想される。

Strausberg等⁽⁶⁰⁾によると, UO_2 ペレットを $375 \pm 20^\circ$ で空気酸化すると, UO_2 は U_3O_8 に酸化されると同時に, それらの密度の相異(UO_2 : 10.97 g/cm^3 , U_3O_8 : 8.3 g/cm^3)によってペレットは粉末化される。またさらにその U_3O_8 粉末を $650 \pm 20^\circ$ で水素還元すると, UO_2 粉末が得られる。

また前々項の実験において, 凝結塩化ウランを酸化処理することによって, 共存塩化ルテニウムの大部分を酸化物の形で揮発分離させることができた。

これらのことから, 照射済み UO_2 ペレットを空気酸化-水素還元処理すれば, ペレットは粉砕されて UO_2 粉末となり, 同時にRuが酸化物の形で揮発されると考え, この酸化-還元粉末化処理について実験し, γ 放射能除染係数 $DF(\gamma)$

$$DF(\gamma) = \frac{\text{処理前のU単位重量当りの放射能}}{\text{処理後の回収U単位重量当りの放射能}} \quad (5-1)$$

を求めた。

〔実験〕 UO_2 ペレットを破碎して得られた約100mgの大きさの塊りを使用し, 熱中性子を $2.5 \times 10^{15} \text{ n/cm}^2$ 照射, 約90日間減衰後に実験に供した。

実験装置は電気環状炉内に内径25mmの石英管を貫通させたものであって, その石英管内に試料を入れたアルミナ製ポートを挿入し, 空気を約 $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ (25℃)の流量で流しながら, 400~1100℃に加熱し, 一定温度に1~2時間保持して酸化させた。反応終了後, 空気流中で放冷した。また H_2 ガス還元を行なう場合には, 酸化反応終了後, 空気をArガスで置換しながら加熱温度を800~1000℃に変え, Arガスをさらに H_2 ガスに切換えて約 $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ (25℃)の流量で流しながら, 一定温度に1~2時間保持して還元

させた。反応終了後、 H_2 ガスを Ar ガスに切換えて放冷した。

酸化（一還元）処理後の γ 放射能測定は、試料の同一重量を等量の希硝酸に溶解して得られた水溶液の等量を使用して行なわれた。

なお空気は実験室内の空気をそのまま使用し、 H_2 ガスはピロガロールで脱酸素してから使用した。

〔結果〕 粉末化はすべての実験で達成された。得られた実験結果を Table 5-7 に示す。この表によると、 γ 放射核種の除染は主として酸化過程で進行した。また γ 線スペクトル測定結果の 1 例を Fig. 5-13 に示す。この図によると、酸化-還元処理によって除染された主な核種は ^{103}Ru 、 $^{106}Ru - ^{106}Rh$ および ^{131}I であった。また除染係数は酸化温度の上昇につれて僅かに高くなった。

5.3.10 凝結塩化ウランの酸化物としての回収

すでに 5.3.7 項で、反応管 2-C 内凝結塩化物を空気酸化すると、 Ru が酸化物の形で選択的に揮発分離されることを明らかにしたが、その際に生成した酸化ウランが反応管内壁から剝離することが観察された。これを凝結塩化ウランの遠隔操作的回収に応用することを試みた。

〔実験〕 試料として未照射 UO_2 粉末と照射済み UO_2 ペレットを使用した。未照射 UO_2 粉末は 1 回の実験に 0.5 ~ 2 g 使用した。照射済み UO_2 ペレットは、熱中性子を $1 \times 10^{16} n/cm^2$ 照射、25 日間減衰後に 400°C で空気酸化 - 800°C 水素還元処理を 3 回適用して得られた UO_2 粉末 100 mg に CeO_2 粉末を 1% 混合して実験に供した。実験時の減衰日数は 25 ~ 40 日であった。

電気炉の加熱温度は温度 T_1 と T_2 を

$$T_1 = 600^\circ C$$

$$T_2 = 250^\circ C$$

に固定し、電気炉 - 3 以下は加熱しなかった。その他の実験条件は 5.3.8 項と同じであって、実験条件をまとめて Table 5-2 に示す。

塩素化-分別凝結後、 Ar 気流中で冷却してから、反応管 2-C のみを取り出して内径 30 mm の石英管内に挿入し、空気流中で約 300°C に加熱して、その温度に約 20 分間保持することによって、凝結塩化物を酸化物に変え、さらに 800°C まで徐々に昇温して U_3O_8 にまで酸化させた。つぎに 800°C に保持したまま、管内の空気を Ar ガス、 H_2 ガスの順に置換し、 H_2 気流中に 1 時間保持して U_3O_8 を UO_2 に還元した。実験によっては、さらに 400°C 空気酸化 - 800°C 水素還元を繰り返して、生成酸化ウランを反応管内壁から剝離させた。実験終了後、剝離物を回収して U 量を求めた。

一方、未剝離の酸化ウランが付着している反応管 2-C を、新しい試料を入れたボートを挿入した反応管 1-A および新しい反応管 3-B と接続して、再び塩素化-分別凝結処理し、反応管 2-C 内の凝結塩化ウランを酸化-還元処理してから剝離物を回収した。このような実験を繰り返して 7 回行ない、剝離物の U 量を求めた。

なお第 n 回目の塩素化-分別凝結後の酸化-還元処理における酸化ウラン剝離率 R_n は次式のように定義した。

$$R_n = \frac{A_n}{S_n - B_n - \frac{C}{7}}$$

ここで、 S_n は第 n 回目の塩素化試料の U 含有量、 A_n は第 n 回目の塩素化—分別凝結後の酸化—還元処理における剝離物の U 含有量、 B_n は第 n 回目の塩素化—分別凝結時の反応管 3-B 内凝結物の U 含有量、 C は 7 回の塩素化—分別凝結実験を通じて反応管 2-C または 3-B 内に凝結せずに排気系へ逃げた U 量である。この C は

$$C = \sum S_n - \sum A_n - \sum B_n$$

として求めた。

まず試料の量の影響を調べる目的で、1 回の塩素化に使用する試料の量を 0.5、1 または 2 g とし、塩素化—分別凝結後に酸化—還元処理を 1 回行なった。

つぎに、酸化—還元処理の回数を 1 回から 4 回まで変えて、凝結塩化ウランの酸化剝離に及ぼす酸化—還元処理の回数の影響を調べた。なお 1 回の塩素化に使用する試料の量は 0.5 g とした。

また照射済み試料を使用して、酸化—還元処理時における核分裂生成物の除染挙動も調べた。

〔結果〕 得られた実験結果を Fig.5-14, Fig.5-15, Fig.5-16, Fig.5-17 および Fig.5-18 に示す。

Fig.5-14 によると、U 剝離率 R_n は試料の量の増加につれて 100% に接近し、かつばらつきの中が次第に減少した。また Fig.5-15 によると、 R_n は処理回数とともに次第に増加し、3~4 回でほぼ 100% に達して飽和した。これらの図では、処理回数が増加すると、 R_n が 100% を越えることがあったが、これは (5-2) 式から明らかなように、反応管 2-C の管壁に付着した U 量よりも剝離した U 量の方が多いためである。すでに管壁に付着していた U があるために、このようなことが起きたのである。

7 回の実験を通じて反応管 2-C 内から剝離回収された U 量と 7 回の実験後まで剝離せず付着したままの U 量との関係を試料の量別に示したのが Fig.5-16 である。この実験では、酸化—還元処理を 1 回のみ行なった。この図によると、U 剝離回収率は試料の量とともに増加した。これに対して、試料の量が 1 g から 2 g に増加しても、U 剝離回収率はほとんど減少しなかった。そして U 剝離回収率と U 残留率の合計は試料の量とともに増加した。すなわち、試料の量の増加につれて凝結塩化ウランの割合が増加し、その結果として U 剝離回収率も増加したのである。

同様のことを酸化—還元処理の回数別に示したのが Fig.5-17 である。1 回の実験の供試量を 0.5 g とした。この図によると、酸化—還元処理の回数とともに U 剝離回収率は増加し、U 残留率は減少したが、これらの合計はほぼ一定であった。また酸化—還元処理を 3~4 回行なると、U 剝離回収率と U 残留率はどちらもほぼ一定になった。

このように、U を酸化物の形で剝離回収することは可能であって、酸化—還元処理を 3 回行なえば十分であることが明らかになった。

つぎに、照射済み試料を使用した実験の結果を Fig.5-18 に示す。それによると、剝離 U および付着 U の γ 放射能は、酸化—還元処理の回数とともに次第に減少し、しかもその減少

の程度は剝離Uの方が著しかった。このことから、この酸化-還元による剝離処理によってある程度の除染を期待できることが明らかになった。

5.3.1.1 NaCl層による塩化ウランの捕集

これまでの実験において、反応管2-C内に塩化ウランの形で凝結するUの割合は約80%であって、残りは塩化ウラン蒸気のまま通過した。そこで、この蒸気をNaCl層に捕集することを試みた。

〔実験〕 実験には未照射試料と照射済み試料を使用した。未照射試料としてはUO₂粉末1~3gを使用した。照射試料としては、全中性子照射量 $1 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$ 、減衰期間約6週間のUO₂ペレットに400℃空気酸化-800℃水素還元処理を3回適用して得られたUO₂粉末20.0%にCeO₂粉末を2%混合して使用した。

反応管は1-A, 2-C, 3-C, 4-Bの順に接続した。反応管1-A内には試料ポートを挿入し、反応管3-C内にはNaCl粉末約12gを充填した。反応管2-C内と4-B内には何も充填しなかった。その他の実験条件は5.3.1.0項と同じであって、実験条件をまとめてTable 5-2に示す。

未照射試料を使用した実験では、塩素化-分別凝結後、反応管2-C内凝結物を希硝酸に溶解して、U量を比色分析で求めた。また反応管3-C内凝結物はNaClと一緒に希硝酸で洗い流し、得られた水溶液中のUをNH₄OHで沈殿させ、遠心沈殿操作を数回繰り返してNaClを完全に除去してから、Uを酸化物の形で回収し、定量した。

照射済み試料の場合には、塩素化-分別凝結後、各反応管を分離して反応管3-Cのみを残し、新たに反応管AとBを使用して反応管を5-A, 3-C, 6-Bの順に接続した。この際、反応管5-A内には何も充填しなかったが、反応管6-B内の先端近くにはNaCl粉末約12gを軽く充填した。そして塩素化時と同一組成のガスを同一流量で流しながら反応管3-Cを400, 500, 600または650℃に30分間加熱して、NaCl層捕集塩化物を揮発させて反応管6-B内のNaCl層に捕集させた。反応終了後、各反応管内を別々に希硝酸で洗浄して凝結物を溶解し、得られた水溶液のγ放射能測定とU定量とを行なった。なお実験時の減衰日数は47~56日であった。

〔結果〕 未照射試料についての実験結果をTable 5-8に示す。反応管4-B内からはUが検出されなかった。この表によると、供試量の減少につれて反応管2-C内凝結Uの割合は次第に減少し、反応管3-C内捕集Uの割合は次第に増加した。そして両方の合計は98.6%以上であった。これは分析誤差を考慮に入れると、生成塩化ウランのほぼ全量が反応管2-C内と3-C内とに凝結または捕集されたことになり、NaClが塩化ウラン蒸気の捕集剤として有効であることが明らかになった。

照射済み試料を使用した実験では、塩化ウラン蒸気を捕集した反応管3-C内のNaClを12%CCl₄-88%Ar気流中で400~650℃に30分間加熱しても、反応管6-B内にUが検出されなかった。この結果、NaClに捕集された塩化ウランは650℃まで加熱しても揮発しないことが明らかになった。

反応管3-C内から回収したUについて求めた除染係数(γ)とγ線スペクトルとをそれぞれFig.5-19とFig.5-20に示す。Fig.5-19によると、除染係数(γ)は、400

℃に加熱したのでは、加熱処理の効果がなく1.6に過ぎなかったが、500℃では4.8に上昇し、さらに600℃と650℃ではそれぞれ5.9と5.2に達した。またFig.5-20によると、塩化物蒸気を捕集したNaClには、加熱処理しないときには大量の $^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$ が共存していたが、その量は加熱温度の上昇につれて減少し、600℃と650℃ではほとんど認められなかった。この結果から、600℃に加熱すれば、塩化ウラン蒸気とともにNaCl層に捕集された $^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$ の塩化物をほぼ完全に揮発分離できることが明らかになった。

5.3.1.2 塩素化-分別凝結の繰り返しによる除染係数の改善

回収Uの除染係数を改善する目的で、これまでに、天然の CeO_2 粉末添加による放射性Ceの分離、照射済み UO_2 ペレットの酸化-還元粉碎と凝結塩化ウランの空気酸化とによるRuの分離、NaClベッドの使用によるUの完全捕集等の手段を講じたが、核分裂生成物の除染はまだ不十分であった。そこで、凝結塩化ウランの酸化-還元処理によって剝離回収した UO_2 粉末に再び CeO_2 粉末を2%混合してから塩素化-分別凝結処理を適用した。この操作を繰り返して4回行なうことにより、核分裂生成物の高除染を達成しようと試みた。

〔実験〕 全熱中性子照射量 2.5×10^{16} または $1 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$ 、減衰期間2~5週間の UO_2 ペレットに400℃空気酸化-800℃水素還元を3回適用して得られた UO_2 粉末3gに CeO_2 粉末を2%混合して使用した。

第1回塩素化-分別凝結時の反応管接続順序、NaCl粉末充填、加熱温度、反応ガスの組成と流量等の実験条件は5.3.1.1項と同じにした。

塩素化-分別凝結後、反応管2-C内凝結塩化ウランを300℃の空気流中で3時間酸化し、つぎに800℃の水素気流中で2時間還元して UO_2 とし、さらにもう一度酸化(400℃, 2時間)-還元(800℃, 2時間)処理して剝離 UO_2 を回収した。この回収 UO_2 に再び CeO_2 粉末を2%混合して、第2回塩素化-分別凝結実験に供した。

このように、塩素化-分別凝結と酸化-還元剝離の工程を繰り返して3回行なった。この実験のフローシートをFig.5-21に示す。なおUの定量と γ 放射能の測定も前項と同様に行なった。

〔結果〕 塩素化-分別凝結後および再塩素化-分別凝結後における各反応管内回収物の γ 放射能減衰曲線をそれぞれFig.5-22とFig.5-23に示す。これらの図において、反応管2-C内凝結Uの割合はそれぞれ85%と80%であった。そして共存 γ 放射核種の半減期は他の反応管内から回収した γ 放射核種の半減期および未処理試料の半減期に比べて著しく短く、とくに再塩素化-分別凝結後では約2.6日になった。このことは、本実験のように短期間減衰の照射済み UO_2 を塩素化-分別凝結処理すると、回収Uの見掛け上の除染係数(γ)が、Fig.5-24とFig.5-25に示すように、処理後の時間とともに次第に向上することを意味している。またFig.5-26によると、塩素化-分別凝結を繰り返すにつれて、回収Uに共存している確認可能な γ 放射核種は ^{239}Np (半減期=2.3日)のみとなり、上記のことを裏付けている。

また同一熱中性子照射量($1 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$)で減衰日数の異なった試料を使用した場合に、塩素化-分別凝結後および再塩素化-分別凝結後の反応管2-C内から回収したUの除染係数(γ)をFig.5-27に示す。この図には、15日減衰時に塩素化-分別凝結処理し、その

5日後に再塩素化-分別凝結処理したときに反応管2-C内から回収したUの除染係数(γ)の経時変化曲線も示してある。それによると、種々の減衰日後に行なった実験から得られた除染係数(γ)はほぼ経時変化曲線附近に存在した。このことは、異なった減衰日後のときに処理してから放置しても、同じ減衰日後では、見掛け上ほぼ等しい除染係数(γ)に達することを示している。これらのことから、照射後、短期間減衰の試料を処理したときの回収Uの除染係数(γ)が照射後の減衰期間によって著しく異なるので、このような場合の除染係数(γ)には、測定時までの減衰期間を付記する必要があることが明らかになった。

つぎに、反応管3-C内からNaClと共に回収したUの除染係数(γ)の経時変化をFig.5-28とFig.5-29に示す。これらの図では、第1回塩素化-分別凝結後に反応管3-C内から回収したUの除染係数(γ)は照射後の減衰期間に無関係にほぼ一定であった。これは、Fig.5-22とFig.5-23において、 \times 印曲線の勾配と \triangle 印曲線の勾配とがほぼ等しいことから明らかのように、反応管2-C内から回収したU共存核種の γ 放射能半減期が未処理試料の γ 放射能半減期にほぼ一致しているためである。しかしながら、塩素化-分別凝結を繰り返していくと、処理後の時間の経過につれて除染係数(γ)は向上し、最大値を経てから多少低下する傾向を呈した。Fig.5-30に示した反応管3-C内回収Uの γ 線スペクトルによると、塩素化-分別凝結を繰り返すにつれて、主な共存 γ 放射核種は ^{239}Np のみとなり、反応管2-C内回収Uの γ 線スペクトル(Fig.5-26)と同様な傾向を示した。

Fig.5-28とFig.5-29をそれぞれ対応しているFig.5-24, Fig.5-25と比較すると、反応管3-C内回収Uの除染係数(γ)は反応管2-C内回収Uの除染係数(γ)にほぼ近い数値なので、これら両方のUを回収するようにすれば、U回収率は著しく向上するであろう。

5.3.13 除染係数へ及ぼす全熱中性子照射量の影響

Fig.5-24とFig.5-25は熱中性子照射量のみが異なり、その他の実験条件は同じであった。これらの図を比較すると、高照射試料の方が、除染係数は高かった。そこで照射量の影響を調べた。

[実験] 実験に使用したUO₂ペレットの全熱中性子照射量を、原子炉の名目上の熱中性子束密度と照射時間とから求めると、 2.5×10^{15} 、 1×10^{16} および $1 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$ となった。これを名目全熱中性子照射量と名付ける。しかし、熱中性子束密度は照射位置によってかなり異なるので、これを補正するために、名目全熱中性子照射量 $1 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$ を基準にとって、それぞれの同一減衰時における γ 放射能強度から推定した全熱中性子照射量を求めると、

試料番号	名目全熱中性子照射量	推定全熱中性子照射量
1	$2.5 \times 10^{15} \text{ n/cm}^2$	$2 \times 10^{15} \text{ n/cm}^2$
2	$2.5 \times 10^{15} \text{ "}$	$3 \times 10^{15} \text{ "}$
3	$1 \times 10^{16} \text{ "}$	$1 \times 10^{16} \text{ "}$
4	$1 \times 10^{16} \text{ "}$	$1.5 \times 10^{16} \text{ "}$
5	$1 \times 10^{18} \text{ "}$	$2 \times 10^{18} \text{ "}$

となった。そこで、実験結果の解析には、この推定全熱中性子照射量を使用することにした。

照射後、約20日間減衰の UO_2 ペレットに、 $400^\circ C$ 空気酸化- $800^\circ C$ 水素還元処理を3回適用して得られた UO_2 粉末200%に CeO_2 粉末を2%混合して使用した。その他の実験条件は前項の第1回塩素化-分別凝結のときと同じであって、実験条件をまとめてTable 5-2に示す。

〔結果〕 反応管2-C内回収Uの除染係数(γ)の経時変化をFig.5-31に示す。それによると、除染係数(γ)の最高値は全熱中性子照射量の増加につれて高くなったが、各曲線の形状はほぼ一致していた。このことは、回収U共存 γ 放射核種の種類と組成がほぼ同じであることを意味している。

つぎに、Fig.5-31に示した各曲線の最高値と全熱中性子照射量との関係を求めると、Fig.5-32に示すようにほぼ直線になり、次式で表わすことができる。

$$M = 17.5 \log I - 240$$

ここで、 M は除染係数(γ)の最高値、 I は全熱中性子照射量(n/cm^2)である。

5.4 考 察

5.4.1 Uと核分裂生成物の挙動および分布

塩化ウラン蒸気を反応管2-Bまたは3-B内に凝結させようとしたときの凝結塩化ウランは90%以下にすぎなかった。この理由はつぎのように考えることができる。

UO_2 を CCl_4 で塩素化したときの生成塩化物としては、すでに2.2.4項に記したように、 UCl_4 、 UCl_5 および UCl_6 があり、それらの生成比は塩素化温度によってかなり異なる。Fig.2-1によると、 $600^\circ C$ では、 UCl_4 よりもむしろ UCl_5 と UCl_6 が生成しやすい。したがって、本実験では、 UCl_5 と UCl_6 の比率の高い塩化ウラン蒸気が温度勾配のある反応管内を通過したことになる。通過中に温度が下がると、 UCl_5 と UCl_6 は不安定になるので、 UCl_4 と Cl_2 ガスとに分解しやすい。その際、 UCl_5 は急速に分解してしまうが、 UCl_6 は徐々に分解する。したがって、反応管内通過中に UCl_5 は分解してしまうが、 UCl_6 は完全には分解しない。その上、 UCl_6 の蒸気圧は UCl_4 の蒸気圧に比べて著しく高く、Fig.2-2に示すように、 $200^\circ C$ では約0.1気圧である。このため、未分解の UCl_6 は反応管2-Bまたは3-B内に凝結せずに通過してしまう。このような理由から、反応管2-Bまたは3-B内凝結塩化ウランの割合が、温度 T_2 と T_3 の高低にあまり影響されずに、低かったのである。

また反応管2-Bを反応管2-Cと3-Cとに2等分して、それぞれの反応管内凝結塩化ウランの割合を調べたところ、反応管2-B内凝結塩化ウランの大部分は高温側(反応管2-C内)に凝結することが明らかになったが、これは UCl_4 の蒸気圧が UCl_6 の蒸気圧に比べてかなり低いので、 UCl_4 蒸気が反応管2-C内に凝結したのである。そして分解せずに反応管2-C内を通過した UCl_6 蒸気は反応管3-C以下に広く分布して凝結したのである。

つぎに γ 放射核種の挙動であるが、反応管2-C内と3-C内とでは、主要凝結核種が異なり、反応管2-C内には主としてCeとCsの塩化物が凝結し、反応管3-C内には主としてZrとNbの塩化物が凝結した。これは、これらの塩化物の蒸気圧(Fig.2-2参照)の相異によるのである。

4.3.2項で照射済み試料を使用した実験の結果を予想したので、それとの比較を試みた。塩化ウランよりも蒸気圧の高い塩化物を生成する核分裂生成物はすべてUから分離されると予想したが、本実験でも、反応管2-C内にはほとんど存在せず、大部分が分離された。これに対して、低蒸気圧塩化物を生成するCeもほとんど完全に分離されると予想したが、実験結果によると、全Ce量のおよそ半分が反応管2-C内に塩化ウランとともに凝結した。これは試料中のCe量が極めて微量のためである。すなわち、全熱中性子照射量が $1 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$ のときの核分裂生成物生成濃度は、天然 UO_2 の場合に

$$1 \times 10^{16} \times 582 \times 10^{-24} \times 88 \times 10^{-2} \times 7 \times 10^{-3} \times 100 = 3.6 \times 10^{-6} (\%) \\ = 0.036 (\text{ppm})$$

となる。ただし ^{235}U の熱中性子による核分裂断面積を582 barn, U中の ^{235}U 濃度を0.7%, UO_2 中のU濃度を88%とした。

この0.036 ppm中のCe濃度は照射後の減衰時間によって多少異なるが、Table 2-5の9 wt. %を採用すると、核分裂によって生成するCe濃度は UO_2 の約0.003 ppmになる。

塩素化の温度を600°C, 時間を1時間, 反応ガス組成を88% Ar - 12% CCl_4 蒸気, Arガス流量を25°C換算で $120 \text{ cm}^3/\text{min}$, ガス中の CeCl_3 蒸気濃度を600°Cにおける飽和濃度の50%とし, 塩素化時に全Ce量の50%が CeCl_3 蒸気形で蒸発したとすると, 600°Cにおける CeCl_3 飽和蒸気圧は約 1×10^{-11} 気圧になる。この数値は, Fig. 2-2の CeCl_3 蒸気圧曲線から外挿してみてもほぼ妥当な数値である。したがって, Ceのおよそ50%が塩化物の形で揮発し, 反応管2-C内に凝結したことは当然の結果として理解できる。

CsはUから分離されなかったが, これは, Fig. 2-2に示すように, CsCl の蒸気圧が CeCl_3 の蒸気圧と UCl_4 の蒸気圧の間に位置しているためである。

Ruは, 本実験では, 非常に複雑な挙動を呈し, どの反応管内からも検出された。これは, Ruが種々の原子価をとるので, RuCl , RuCl_2 , RuCl_3 , RuCl_4 , RuCl_5 等が生成し, それらの蒸気圧が異なるためである。

ZrとNbは反応管2-C内から検出されず, 反応管3-C内から検出された。このことは, 反応管2-C内凝結塩化ウランが主として UCl_4 であり, 反応管3-C内凝結塩化ウランが主として UCl_6 であるという考察を前に記したが, その立証にもなる。すなわち, Fig. 2-2に示すように, ZrCl_4 と NbCl_5 の蒸気圧が UCl_6 の蒸気圧に極めて接近しているので, ZrCl_4 と NbCl_5 蒸気の凝結温度領域と UCl_6 蒸気の凝結温度領域とが一致したのである。

5.4.2 天然の CeO_2 粉末添加の効果

天然の CeO_2 粉末添加によって, 回収Uから放射性Ceの大部分を除染し得たが, その結果, 回収Uへの天然Ce混入が問題になるであろう。そこで, この問題について考察を試みた。

前項に記したように, 全熱中性子照射量 $1 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$ のときに, 天然 UO_2 中に生成する核分裂生成物の濃度は0.036 ppm, Ce濃度は0.003 ppmである。

Fig. 5-8から, CeO_2 粉末を添加しないときの揮発Ce量は全Ce量のおよそ半分であるとみなせる。Ce O_2 粉末を添加しなかったときに, 反応管2-C内凝結Uに混入したCeの定量はしなかったが, Fig. 4-8によると, 2.2% CeO_2 - 97.8% UO_2 混合粉末を600°C

で塩素化したときの反応管 2-B 内凝結 Ce 量は初めの Ce 量の 0.5% 以下であった。そこで、照射済み試料を使用した実験でも、Ce がこの割合で反応管 2-C 内に凝結したとみなし、U 回収率を 80%、試料中の CeO_2 濃度を 1% と仮定すると、回収 U 中の Ce 濃度は

$$\frac{\frac{1}{100} \times \frac{140}{172} \times \frac{0.5}{100}}{\frac{99}{100} \times \frac{238}{270} \times \frac{80}{100}} \times 100 = 0.0058 (\%)$$

$$= 58 (\text{ppm})$$

となる。ただし、Ce の原子量を 140、 CeO_2 の分子量を 172、U の原子量を 238、 UO_2 の分子量を 270 とした。

天然 Ce の熱中性子吸収断面積は $0.73 \text{ barn}^{(61)}$ なので、この程度の Ce が回収 U に混入しても、再使用に際して特に障害にはならないであろう。

5.4.3 凝結塩化ウランの酸化処理の効果

凝結塩化ウランを空気雰囲気中で加熱、酸化してから回収した酸化ウランの γ 線スペクトルには、 ^{103}Ru と $^{106}\text{Ru} - ^{106}\text{Rh}$ のスペクトルがほとんど検出されなかったが、このことはつぎのように考えることができる。

Ru の無水酸化物としては RuO_2 と RuO_4 が知られている。 RuO_2 の蒸気圧は極めて低いが、 RuO_4 の蒸気圧は 603°C で $7.08 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$ 、723°C で $6.12 \times 10^{-3} \text{ mmHg}^{(58)}$ であってかなり高い。本実験では、750°C に 30 分間加熱したので、Ru は RuO_4 の形で揮発したのであろう。

5.4.4 酸化-還元処理による粉末化

粉末化処理の際の除染が主として酸化の過程で進行し、また除染された主な核種が ^{131}I 、 ^{103}Ru および $^{106}\text{Ru} - ^{106}\text{Rh}$ であったことはつぎのように考えられる。

I_2 は、沸点が 183°C なので、初めの酸化処理のための加熱時に揮発したのであって、酸化には直接関係がない。 ^{103}Ru と $^{106}\text{Ru} - ^{106}\text{Rh}$ は、前項で記したように、酸化処理の際に、Ru が RuO_4 の形で揮発したのである。これらの核種以外に除染を検出できた核種はなかったので、還元処理の際には除染されなかったことになる。

5.4.5 NaCl 層による塩化ウラン蒸気の捕集

塩化ウラン蒸気が NaCl 層を通過中に NaCl に捕集され、 $Ar - CCl_4$ 蒸気の混合気流中で 650°C 以下の温度に加熱しても脱着されなかった理由はつぎのように考えられる。

黒田等⁽¹⁰⁾によると、 $UCl_4 - NaCl$ 系には、 $Na_2UCl_6 (= UCl_4 \cdot 2NaCl)$ なる複塩が存在し、これは 429°C 以下の温度では安定であるが、429°C 以上になると、固相 (NaCl) と液相 ($NaCl + UCl_4$) に分解する。また UCl_5 または UCl_6 と NaCl との間に複塩が存在するという報告は見当たらない。

このような事実から、本実験では、塩化ウラン蒸気は NaCl 層内で UCl_4 の形で NaCl と結合して Na_2UCl_6 となる。これは 429°C 以下の $Ar - CCl_4$ 蒸気の混合気流中で安定であって、 UCl_4 の脱着は起らない。また 429°C 以上では、分解して UCl_4 は液相に溶解するので、蒸気圧降下を起して蒸気圧が低下し、その上、 CCl_4 蒸気の分解によって生成した Cl_2 ガスによってもそれ以上塩素化されず、 UCl_4 のまま液相内に留まって脱着しないのである。

つぎに、NaCl層から回収したUの除染係数(γ)がNaCl層捕集後の加熱処理によってかなり向上し、それが主として $^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$ の脱着によることが示されたが、この理由はつぎのように考えられる。

$\text{ZrCl}_4 - \text{NaCl}$ 系には、種々の複塩が存在している⁽⁶²⁾が、それらの複塩の中では、 Na_2ZrCl_6 が最も高温度(626°C)まで安定である。しかしながら、 ZrCl_4 は沸点が低く、331°Cなので、約500°C以上では、 ZrCl_4 の蒸気圧が著しく高くなり、本実験条件の下では、それらの複塩が分解して、 ZrCl_4 が揮発してしまうのであろう。

$\text{NbCl}_5 - \text{NaCl}$ 系に複塩が存在するという報告はないが、 NbCl_5 の沸点は243°Cであって、 ZrCl_4 の沸点よりも低いので、たとえ複塩が存在していても、 ZrCl_4 の場合と同様な理由で揮発してしまうのであろう。

5.4.6 塩素化-分別凝結の繰り返しによる除染係数の改善

塩素化-分別凝結を繰り返していくと、反応管2-C内回収Uに共存する主な γ 放射核種は ^{239}Np のみとなったが、これは、Fig.2-2に示すように、 NpCl_4 の蒸気圧が UCl_4 の蒸気圧に極めて近いために、分別凝結によって ^{239}Np を分離できないのである。したがって、 ^{239}Np 以外の γ 放射核種がほぼ分離されてから、さらに塩素化-分別凝結を繰り返しても、除染係数(γ)はあまり向上しなかったのである。

つぎに、除染係数(γ)が、およそ50日減衰時に最高になり、その後は徐々に低下したが、この理由はつぎのように考えられる。すなわち、回収U共存 γ 放射核種は主として ^{239}Np であったが、これは短寿命(半減期=2.3日)なために、およそ50日までは、この ^{239}Np の崩壊の影響が著しく現われて、減衰日数とともに除染係数が向上したのである。そして ^{239}Np がほとんど崩壊してしまうと、僅かに共存している長寿命核種の影響が現われて、除染係数(γ)が低下し始めたのである。

5.4.7 除染係数へ及ぼす全熱中性子照射量の影響

同一減衰時間における除染係数(γ)が照射線量の増加につれて高くなった理由はつぎのように説明できる。

すなわち、およそ数ppm以下の不純物を分別凝結操作によって分離する場合には、不純物濃度が高い程、分離度が向上することになる。したがって、全熱中性子照射量の増加につれて核分裂生成物の生成量が多くなるので、分離度、すなわち、除染係数(γ)が向上したのである。

5.5 結 論

実験結果と考察に基づいて、つぎの結論が得られた。

(1) 単なる塩素化-分別凝結処理によって照射済みUから核分裂生成物の大部分を分離することはできなかった。これは、塩素化によって生成する塩化ウラン蒸気が UCl_4 、 UCl_5 および UCl_6 の混合物であって、それらの蒸気圧と安定性が異なるので、温度勾配のある管内を通わせることによって分別凝結させても、塩化ウランが広温度範囲にわたって凝結してしまうためである。

(2) 凝結塩化ウランのおよそ80%に共存した主な γ 放射核種は ^{141}Ce 、 ^{144}Ce および

^{239}Np であり、残りのおよそ 20% に共存した主な γ 放射核種は $^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$ であった。

(3) ^{108}Ru と $^{106}\text{Ru} - ^{106}\text{Rh}$ はすべての回収 U に共存していたが、これは Ru が種々の組成の塩化物を生成し、それらの蒸気圧が異なるためである。

(4) 塩素化前の試料に天然の CeO_2 粉末を添加すると、除染係数 (γ) はかなり向上した。

(5) 凝結塩化ウランを空気流中で加熱して酸化することによって、共存 Ru の大部分を分離できた。これは RuO_4 の蒸気圧が高いためである。

(6) 凝結塩化ウランを空気酸化-水素還元処理することによって、U を UO_2 粉末の形で剥離回収できた。

(7) 塩化ウランの選択捕集剤として NaCl を使用することによって、U 回収率を約 99% まで高めることができた。

(8) 回収 U の除染係数 (γ) は、 ^{239}Np がほぼ崩壊した照射後 40~50 日附近で、最高値を示したので、照射後、この程度減衰させてから処理するのが、最も望ましい。

(9) 回収 U の除染係数 (γ) は全熱中性子照射量の増加および塩素化-分別凝結処理の繰り返しにつれて高くなった。すなわち、全熱中性子照射量 $1 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$ の照射済み UO_2 を使用し、塩素化-分別凝結処理を 4 回行ったときの除染係数 (γ) は、約 50 日減衰時に、およそ 900 に達した。またその際に、 NaCl 層に捕集してから回収した U の除染係数 (γ) はおよそ 1000 に達した。

5.6 ま と め

UO_2 ペレットの酸化-還元粉碎、天然 CeO_2 粉末の添加、塩素化-分別凝結の繰り返し等の手段を試みたが、塩素化によって生成した塩化物蒸気を、温度勾配のある管内に通して分別凝結させたのでは、除染係数 (γ) は最高 900 にすぎず、また U 回収率もおよそ 80% であって、実用化には程遠い数値であった。そこで、U 回収率を改善する目的で、 NaCl 層による U の完全捕集を試みたが、この NaCl から U を回収する際に、乾式分離は不可能であって、湿式分離を採用せざるを得なかった。そこで、全工程を乾式のままで処理するためには、フッ化物揮発法における NaF に相当する固体塩を使用した吸着-脱着反応を適用するのが得策であると考え、高沸点塩化物であるアルカリ土金属元素の塩化物に着目して予備的検討を進めるとにした。

Table 5-2 Experimental conditions of Chapter 5 (Part 1)

Section	5.3.1 (1)	5.3.1 (2)	5.3.2	5.3.3	5.3.4
Irradiation process					
Sample	UO ₂ pellet	UO ₂ pellet	UO ₂ pellet	UO ₂ pellet	UO ₂ pellet
Irradiation dose (n/cm ²)	(0.25 or 1)x10 ¹⁵	2.5x10 ¹⁵	1x10 ¹⁶	1x10 ¹⁶	1x10 ¹⁶
Cooling time (days)	About 100	About 200	About 230	About 100	About 330
Chlorination process					
Sample	UO ₂ pellet	UO ₂ pellet	UO ₂ pellet	Crushed UO ₂	Crushed UO ₂
Reaction tube	200mg	200mg	200mg	200mg	200mg
Temp. (T ₁ , °C)	1-A, 2-B, 3-B, 4-B	1-A, 2-B, 3-B, 4-B	1-A, 2-C, 3-C, 4-B	1-A, 2-C, 3-B	1-A, 2-C, 3-B
Temp. (T ₂ , °C)	600	600	600	600	600
Temp. (T ₃ , °C)	250-350	450	250-330	160-310	250
Temp. (T ₄ , °C)	100 or not heated	450	Not heated	Not heated	Not heated
Temp. (T ₅ , °C)	Not heated	300	Not heated	Not heated	Not heated
Time (min)	Not heated	150	Not heated	Not heated	Not heated
Gas composition (vol.%)	170-300	140-200	160-180	60-80	75-85
Linear flow rate of gas at chlorination temp. (cm/min)	12%CCl ₄ -88%Ar	12%CCl ₄ -88%Ar	12%CCl ₄ -88%Ar	12%CCl ₄ -88%Ar	12%CCl ₄ -88%Ar
	75	75	75	75	75

Table 5-2 Experimental conditions of Chapter 5 (Part 2)

Section	5.3.5	5.3.6	5.3.7	5.3.8
Irradiation process				
Sample	UO ₂ pellet 1x10 ¹⁶	UO ₂ pellet 1x10 ¹⁶	UO ₂ pellet 1x10 ¹⁶	UO ₂ pellet 1x10 ¹⁶
Irradiation dose (n/cm ²)	About 330	30-34	39-45	About 40
Cooling time (days)				
Chlorination process				
Sample	Crushed UO ₂ 100mg +0.7-10%CeO ₂ powder 1-A,2-C,3-B	Crushed UO ₂ 100mg +1-2%CeO ₂ powder 1-A,2-C,3-B	Crushed UO ₂ 100mg +2%CeO ₂ powder 1-A,2-C,3-B	Crushed UO ₂ 50-200mg +2%CeO ₂ powder 1-A,2-C,3-B
Reaction tube	600	600	600	600
Temp. (T ₁ , °C)	250	160-300	160-300	160-300
Temp. (T ₂ , °C)	Not heated	Not heated	Not heated	Not heated
Temp. (T ₃ , °C)	Not heated	Not heated	Not heated	Not heated
Temp. (T ₄ , °C)	Not heated	Not heated	Not heated	Not heated
Temp. (T ₅ , °C)	Not heated	Not heated	Not heated	Not heated
Time (min)	45-70	40-65	40-55	28-80
Gas composition (vol.%)	12%CCl ₄ -88%Ar	12%CCl ₄ -88%Ar	12%CCl ₄ -88%Ar	12%CCl ₄ -88%Ar
Linear flow rate of gas at chlorination temp. (cm/min)	75	75	75	75

Table 5-2 Experimental conditions of Chapter 5 (Part 3)

Section	5.3.9	5.3.10	5.3.10
Irradiation process			
Sample	UO ₂ pellet	UO ₂ pellet	
Irradiation dose (n/cm ²)	2.5x10 ¹⁵	1x10 ¹⁶	
Cooling time (days)	About 90	25-40	
Oxidation-reduction cyclic process			
Oxidation temp. & time (°C & hr)	400-1100°C 1-2hr	400°C	
Flow rate of air at 25°C (cm ³ /min)	300	300	
Reduction temp. & time (°C & hr)	800-1000°C 1-2hr	800°C	
Flow rate of H ₂ gas at 25°C (cm ³ /min)	300	300	
Cyclic number	1-2	3	
Chlorination process			
Sample		UO ₂ powder 100mg +1%CeO ₂ powder	UO ₂ powder 0.5-2g
Reaction tube		1-A, 2-C, 3-B	1-A, 2-C, 3-B
Temp. (T ₁ , °C)		600	600
Temp. (T ₂ , °C)		250	250
Temp. (T ₃ , °C)		Not heated	Not heated
Gas composition (vol.%)		12%CCl ₄ -88%Ar	12%CCl ₄ -88%Ar
Linear flow rate of gas at chlorination temp. (cm/min)		75	75
Oxidation-reduction cyclic process after chlorination			
Oxidation temp. & time (°C & min)		300-400°C 20min	300-400°C 20min
Flow rate of air at 25°C (cm ³ /min)		120	120
Reduction temp. & time (°C & hr)		800°C, 1hr	800°C, 1hr
Flow rate of H ₂ gas at 25°C (cm ³ /min)		120	120
Cyclic number		1-3	1-3

Table 5-2 Experimental conditions of Chapter 5 (Part 4)

Section	5.3.11	5.3.11	5.3.13
Irradiation process			
Sample		UO ₂ pellet	UO ₂ pellet
Irradiation dose (n/cm ²)		1x10 ¹⁶	2.5x10 ¹⁵ -1x10 ¹⁸
Cooling time (days)		About 40	About 20
Oxidation-reduction cyclic process			
Oxidation temp. & time (°C & hr)		400°C, 1hr	400°C, 1hr
Flow rate of air at 25°C (cm ³ /min)		300	300
Reduction temp. & time (°C & hr)		800°C, 2hr	800°C, 2hr
Flow rate of H ₂ gas at 25°C (cm ³ /min)		300	300
Cyclic number		3	3
Chlorination process			
Sample	UO ₂ powder 1-3g	UO ₂ powder 200mg +2%CeO ₂ powder	UO ₂ powder 200mg +2%CeO ₂ powder
Reaction tube	1-A,2-C,3-C,4-B	1-A,2-C,3-C,4-B	1-A,2-C,3-C,4-B
Temp. (T ₁ , °C)	600	600	600
Temp. (T ₂ , °C)	250	250	250
Temp. (T ₃ , °C)	Not heated	Not heated	Not heated
Gas composition (vol.%)	12%CCl ₄ -88%Ar	12%CCl ₄ -88%Ar	12%CCl ₄ -88%Ar
Linear flow rate of gas at chlorination temp. (cm/min)	75	75	75

Table 5-3 Fraction of uranium and Y-emitting nuclides condensed or remained in each tubes

Irradiation dose (n/cm ²)	Temperature (°C)			Fraction of uranium and Y-emitting nuclides condensed or remained in each tubes				
	T ₁	T ₂	T ₃	Tube 1-A	Tube 2-B	Tube 3-B	Tube 4-B	Tube 5-B
				Uranium(%) Y-activity(%)	Uranium(%) Y-activity(%)	Uranium(%) Y-activity(%)	Uranium(%) Y-activity(%)	Uranium(%) Y-activity(%)
2.5x10 ¹⁵	600	250	not heated	1	85	4	2	---
			10	45	3.3	0.1	---	
2.5x10 ¹⁵	600	300	100	0	93	8	1	---
			9.4	18	29	1.1	---	
2.5x10 ¹⁵	600	350	200	1	86	10	2	---
			13	26	24	4.7	---	
1x10 ¹⁶	600	310	100	0	83	6	0	0
			18	14	54	4.2	0.5	
1x10 ¹⁶	600	310	not heated	0	90	4	1	0
			18	14	52	3.3	0.3	
1x10 ¹⁶	600	330	not heated	0	88	---	2	0
			5.0	16	---	15	1.3	
1x10 ¹⁶	600	330	not heated	0	91	5	2	0
			4.9	21	70	12	1.2	

Table 5-4 Fraction of uranium and γ -emitting nuclides condensed or remained in each tubes

Irradiation dose (n/cm ²)	Temperature (°C)					Fraction of uranium and γ -emitting nuclides condensed or remained in each tubes				
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	Tube 1-A	Tube 2-B	Tube 3-B	Tube 4-B	Tube 5-B
						Uranium(%)	γ -activity(%)	Uranium(%)	γ -activity(%)	Uranium(%)
2.5x10 ¹⁵	600	450	450	300	150	0	48	40	2	0
						18	14	19	24	1.1
2.5x10 ¹⁵	600	500	500	300	100	0	2	87	4	2
						18	0.3	22	13	1.0
2.5x10 ¹⁵	650	500	500	300	100	0	2	82	10	—
						19	1.4	20	36	—
2.5x10 ¹⁵	600	490	490	310	100	0	9	85	5	1
						15	0.9	22	20	5

Table 5-5 Fraction of uranium and γ -emitting nuclides condensed or remained in each tubes

Irradiation dose (n/cm ²)	Temperature (°C)		Fraction of uranium and γ -emitting nuclides condensed or remained in each tubes						
	T ₁	T ₂	Tube 1-A	Tube 2-C	Tube 3-C	Tube 4-B	Tube 5-B	Tube 6-B	
			Uranium(%)	γ -activity(%)	Uranium(%)	γ -activity(%)	Uranium(%)	γ -activity(%)	Uranium(%)
1x10 ¹⁶	600	250	0	80	6	6	1	tr.	
			16	12	4	48	11	1	
1x10 ¹⁶	600	300	0	78	7	5	2	0.3	
			7	13	7	57	5	0.2	
1x10 ¹⁶	600	330	0	75	12	5	3	1	
			7	10	3	72	5	0.2	

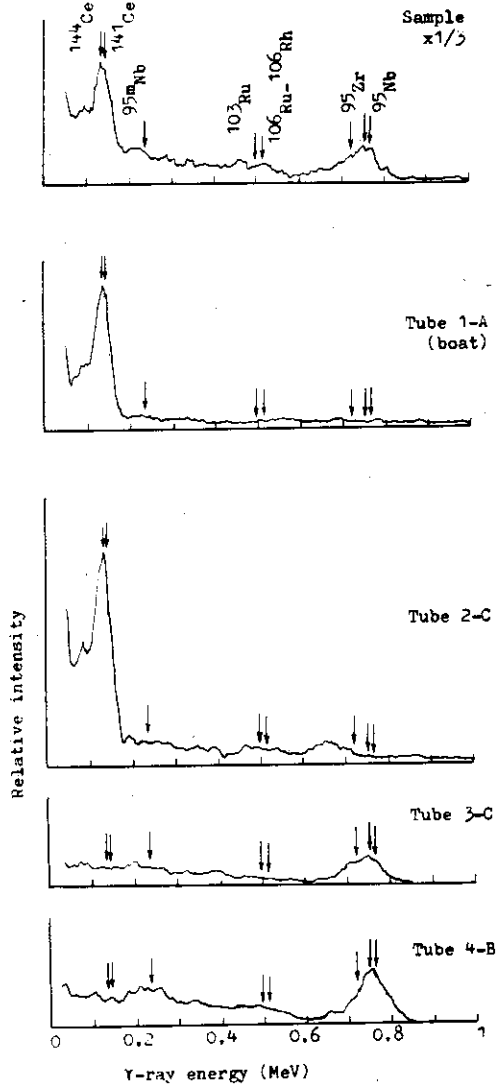


Fig. 5-1 Y-ray spectrogram of nuclides remained or condensed in each tube and contained in irradiated sample

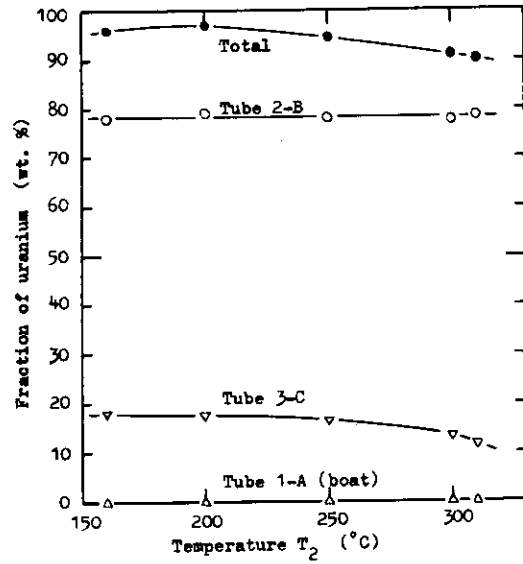


Fig. 5-2 Fraction of uranium remained or condensed in three tubes (T_1 : 600°C; T_2 : not heated)

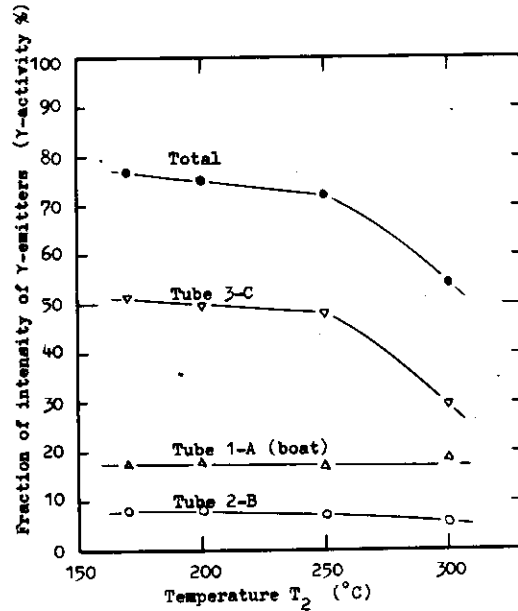


Fig. 5-3 Fraction of Y-emitters remained or condensed in three tubes (T_1 : 600°C; T_2 : not heated)

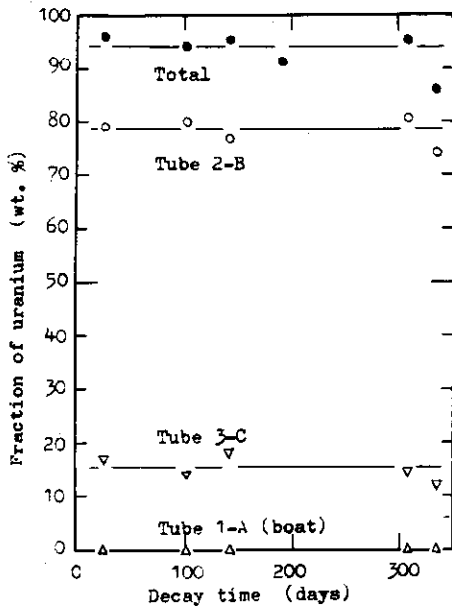


Fig. 5-4 Effect of decay time on the fraction of uranium remained or condensed in three tubes
(T_1 : 600°C; T_2 : 250°C; T_3 : not heated)

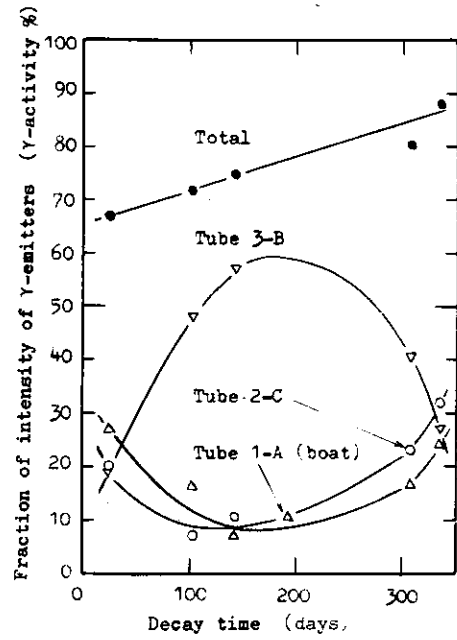


Fig. 5-5 Effect of decay time on the fraction of Y-emitters remained or condensed in three tubes
(T_1 : 600°C; T_2 : 250°C; T_3 : not heated)

Table 5-6 Main nuclides of fission products condensed in tube 2-C

Decay time (days)	Main nuclides
7	^{239}Np
30	^{103}Ru , ^{141}Ce , ^{144}Ce
102	^{103}Ru , ^{141}Ce , ^{144}Ce
142	^{103}Ru , ^{106}Ru - ^{106}Rh , ^{137}Cs , ^{141}Ce , ^{144}Ce
234	^{106}Ru - ^{106}Rh , ^{137}Cs , ^{141}Ce , ^{144}Ce
335	^{106}Ru - ^{106}Rh , ^{137}Cs , ^{144}Ce

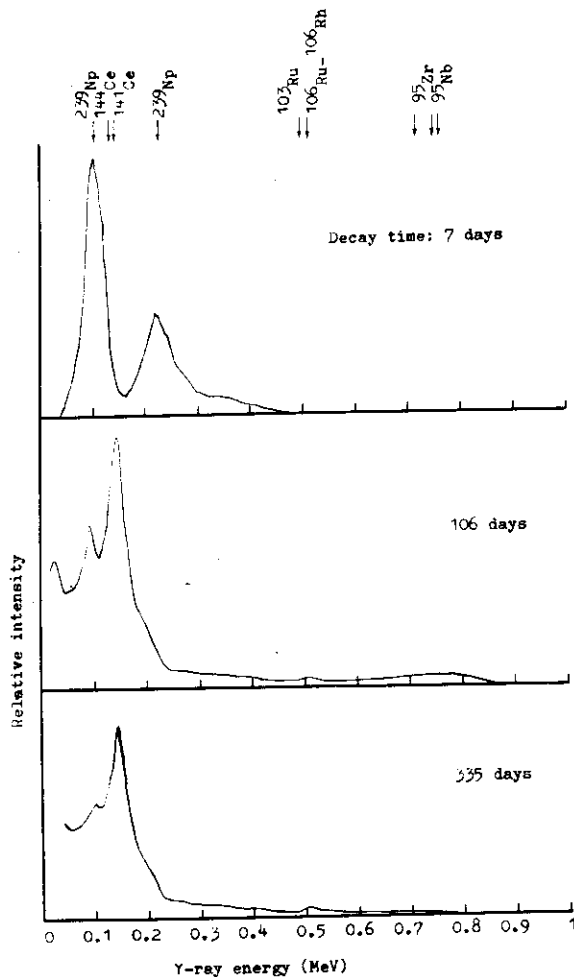


Fig. 5-6 Effect of decay time on Y-ray spectrogram of nuclides condensed in tube 2-C

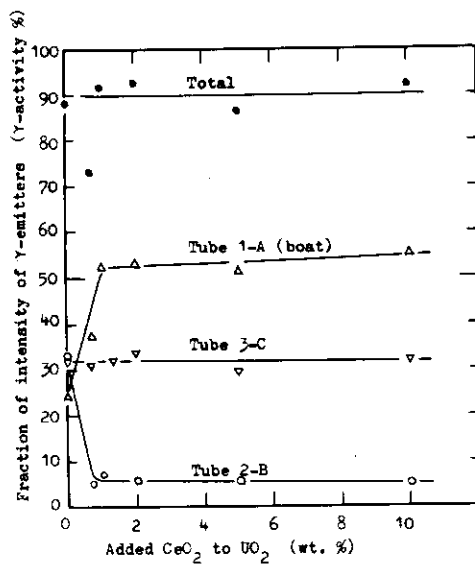


Fig. 5-7 Effect of CeO_2 addition on the fission products distillation
 (T_1 : 600°C ; T_2 : 250°C ; T_3 : not heated)

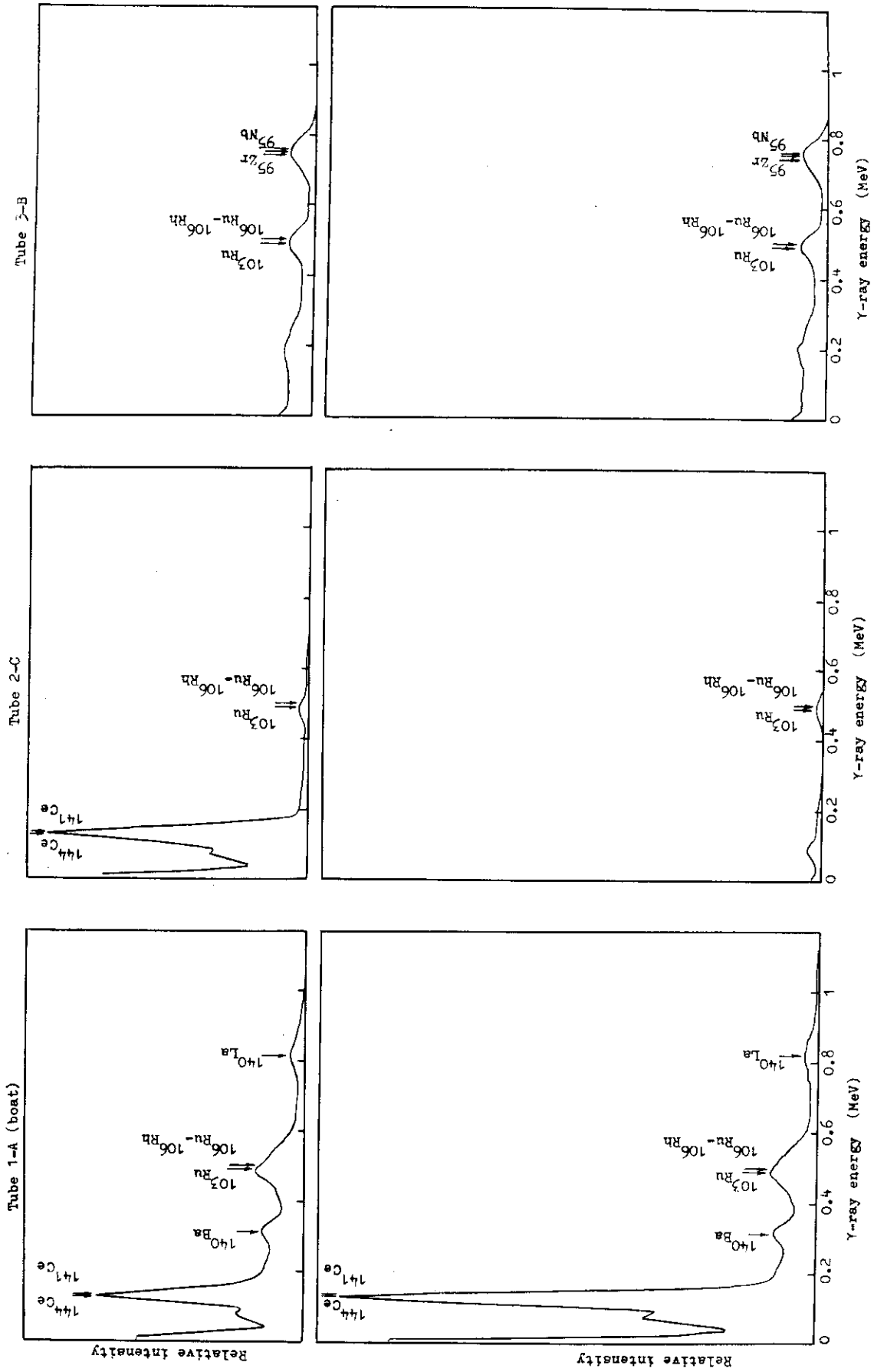


Fig. 5-8 Y-ray spectrogram of nuclides remained or condensed in three tubes
 (Upper curves: no CeO_2 addition; Lower curves: 1% CeO_2 addition)

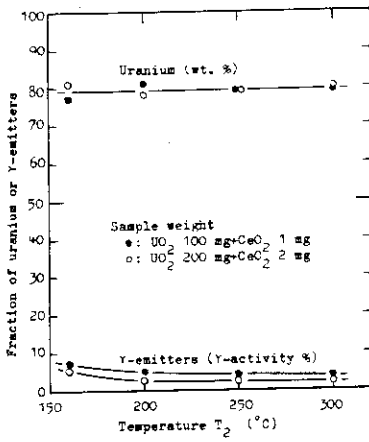


Fig. 5-9 Effect of CeO_2 addition on the uranium recovery and the fission products removal in tube 2-C (T_1 : 600°C ; T_2 : not heated)

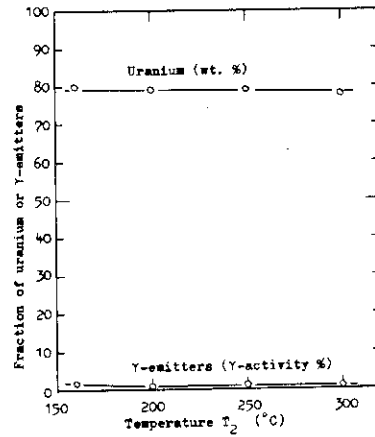


Fig. 5-10 Effect of oxidation on the uranium recovery and the fission products removal in tube 2-C (T_1 : 600°C ; T_2 : not heated)

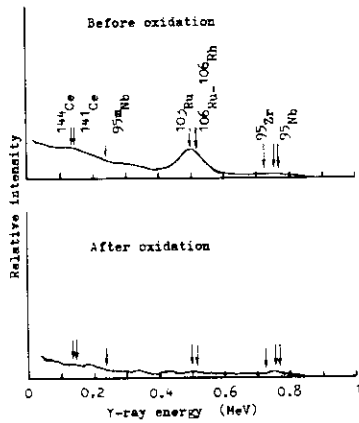


Fig. 5-11 Y-ray spectrogram of uranium recovered from tube 2-C before or after oxidation

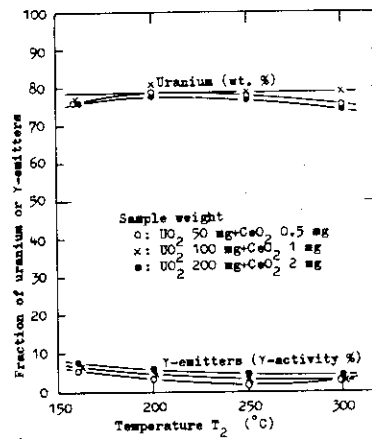


Fig. 5-12 Effect of sample weight on the uranium recovery and the fission products removal in tube 2-C (T_1 : 600°C ; T_2 : not heated)

Table 5-7 Effect of oxidation and reduction temperatures on decontamination^{a)}

Weight (gm)	Oxidation		Reduction		Number of cycle	Decontamination factor
	Temp.(°C)	Time(hr)	Temp.(°C)	Time(hr)		
0.09	400	2	800	2	2	1.04
0.10	800	1	—	—	1	1.13
0.10	900	1	—	—	1	1.14
0.10	1000	1	—	—	1	1.12
0.10	1000	1	1000	1	1	1.18
0.10	1100	1	—	—	1	1.17

a) Total neutron flux: 0.25×10^{16} n/cm²; Decay time: about 90 days

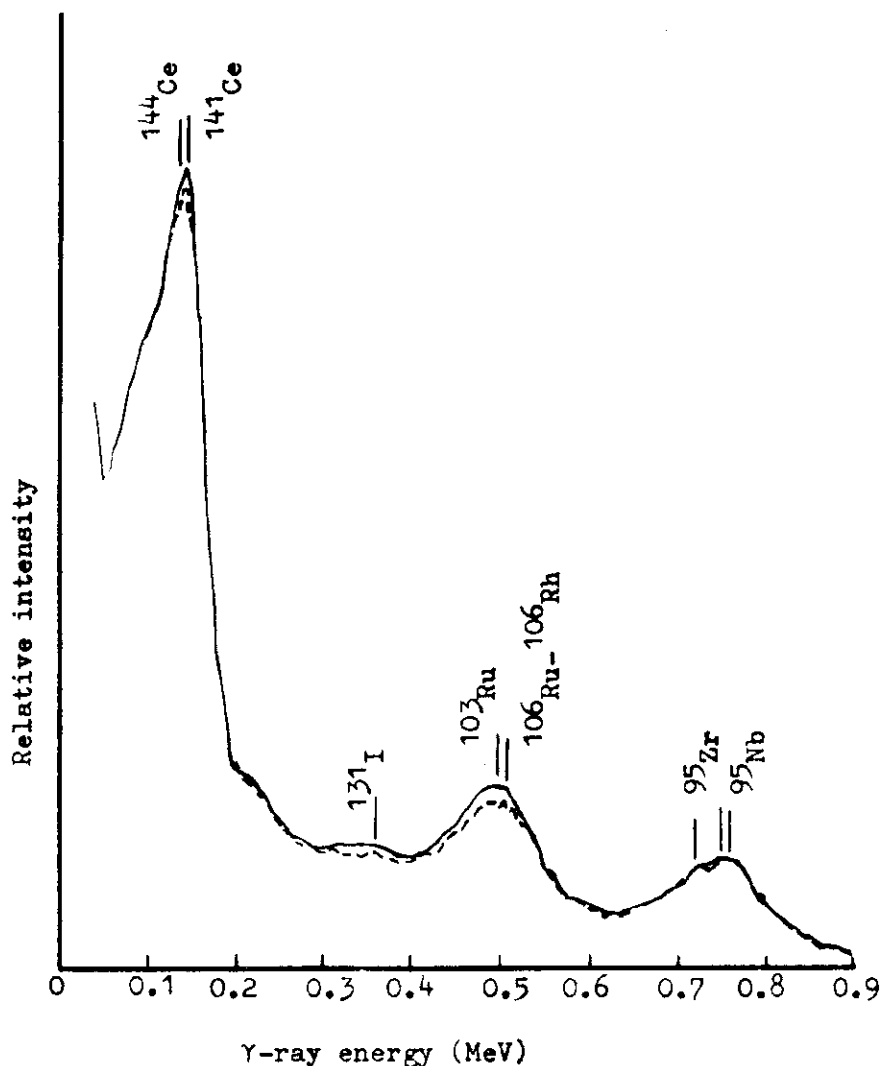


Fig. 5-13 Y-ray spectrogram of irradiated uranium dioxide before or after oxidation (100°C, 1 hr)-reduction (1000°C, 1 hr)
(—: before treatment; - - -: after treatment)

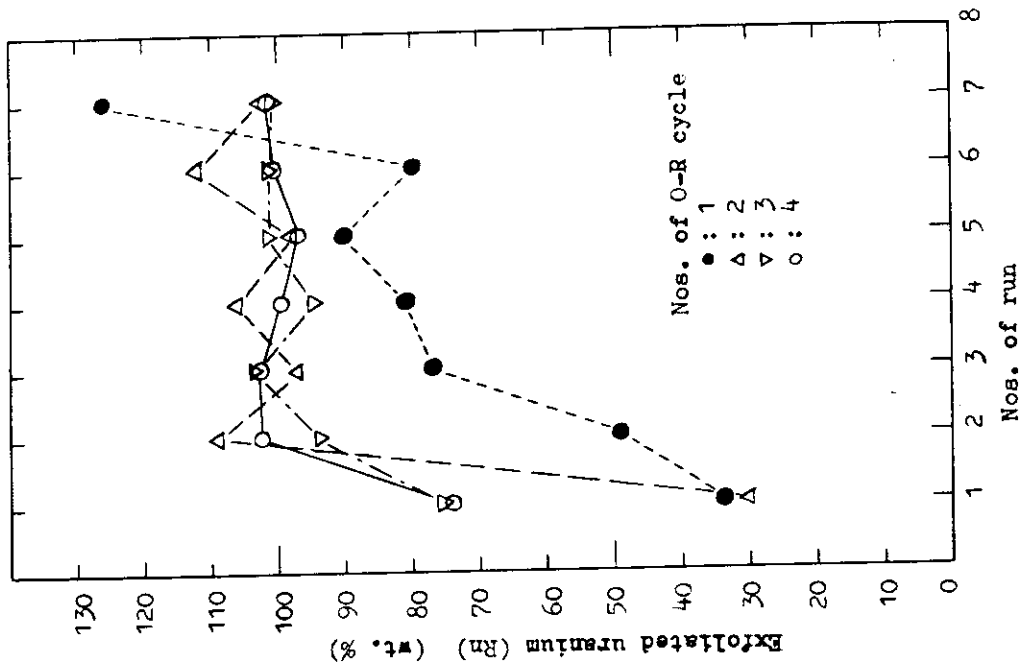


Fig. 5-15 Effect of numbers of oxidation-reduction cycle on uranium exfoliated from tube 2-C (Sample weight: 0.5 gm)

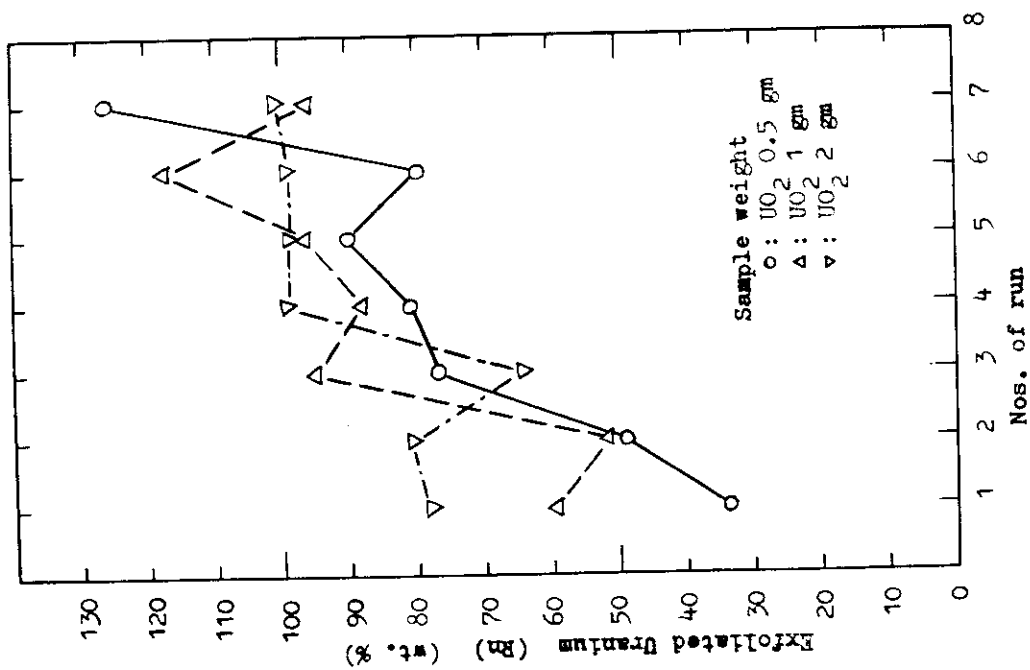


Fig. 5-14 Effect of sample weight on uranium exfoliated from tube 2-C

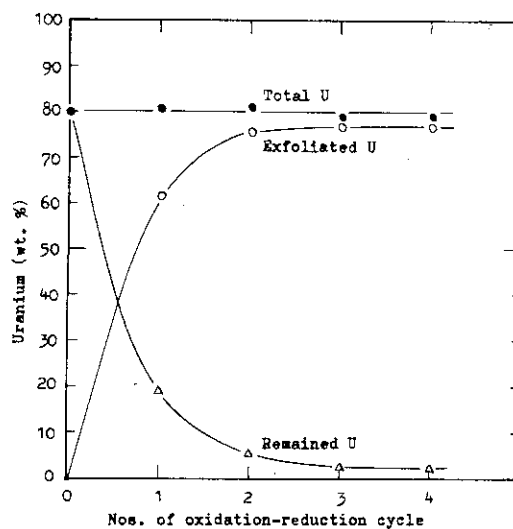
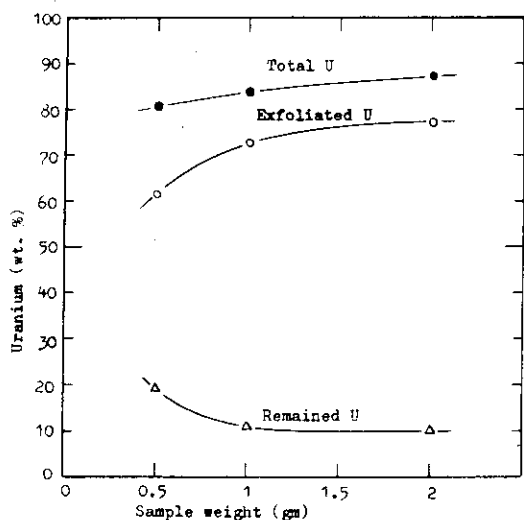


Fig. 5-16 Effect of sample weight on the uranium fraction, exfoliated from or remained in tube 2-C after 7 runs (Number of oxidation-reduction cycle after each chlorination-fraction distillation: 1)

Fig. 5-17 Effect of numbers of oxidation-reduction cycle on the uranium fraction, exfoliated from or remained in tube 2-C after 7 runs (Sample weight: 0.5 gm)

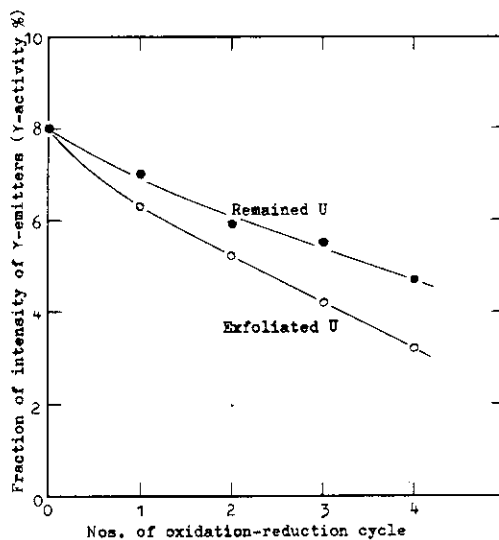


Fig. 5-18 Effect of numbers of oxidation-reduction cycle on the fission products fraction, existing with uranium exfoliated from or remained in tube 2-C (Sample weight: 0.5 gm; Total neutron flux: 1×10^{16} n/cm²; Decay time: 25-40 days)

Table 5-8 Recovery of uranium

Feed weight UO ₂ (g)	Tube 2-B		Tube 3-B		Total	
	UO ₂ weight (g)	wt. %	UO ₂ weight (g)	wt. %	UO ₂ weight (g)	wt. %
3.3160	2.8919	87.2	0.3944	11.9	3.2863	99.1
3.2955	2.6790	81.3	0.6138	18.6	3.2928	99.9
3.0007	2.6950	89.8	0.3175	10.6	3.0125	100.4
2.7053	2.2479	83.1	0.4195	15.5	2.6674	98.6
2.5381	2.0436	80.5	0.4632	18.3	2.5068	98.8
2.0102	1.6084	80.0	0.3786	18.8	1.9870	98.8
1.7223	1.3442	78.0	0.3733	21.7	1.7175	99.7
0.9922	0.7471	75.4	0.2419	24.4	0.9900	99.8

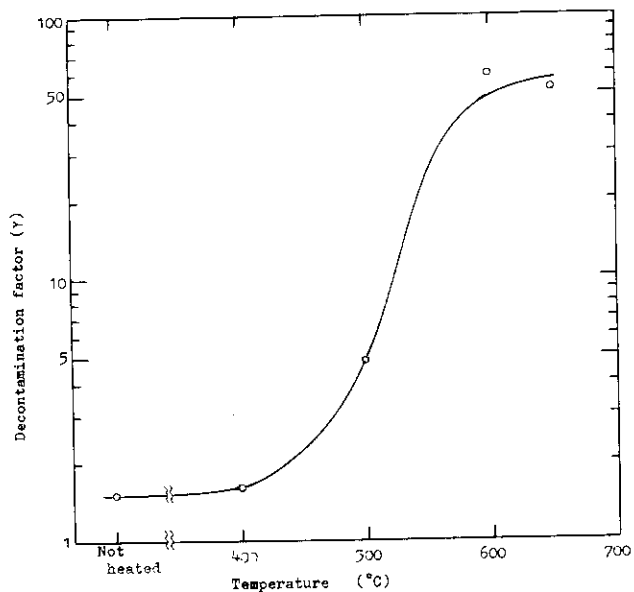


Fig. 5-19 Decontamination factor (Y) of uranium recovered from NaCl bed after heating at various temperature (Decay time: 47-56 days)

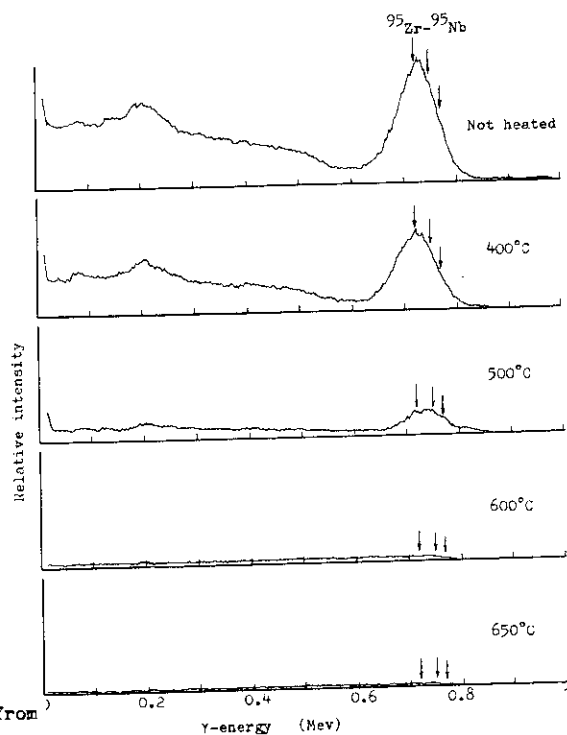
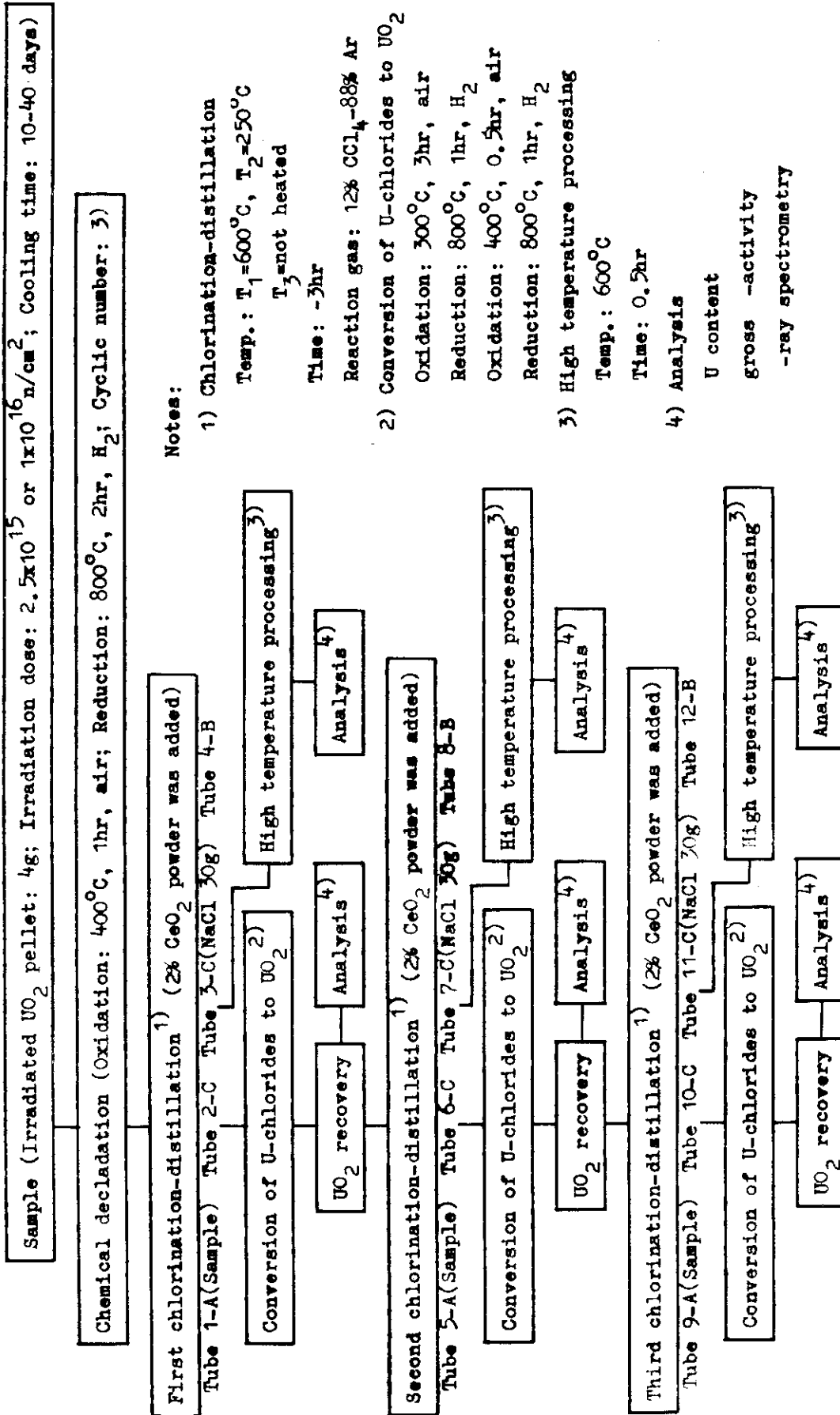


Fig. 5-20 Y-ray spectrogram of uranium recovered from NaCl bed after heating at various temperatures



Notes:

- 1) Chlorination-distillation
 Temp.: T₁=600°C, T₂=250°C
 T₃ not heated
 Time: -3hr
 Reaction gas: 12% CCl₄-88% Ar
- 2) Conversion of U-chlorides to UO₂
 Oxidation: 300°C, 3hr, air
 Reduction: 800°C, 1hr, H₂
 Oxidation: 400°C, 0.5hr, air
 Reduction: 800°C, 1hr, H₂
- 3) High temperature processing
 Temp.: 600°C
 Time: 0.5hr
- 4) Analysis
 U content
 gross -activity
 -ray spectrometry

Fig. 5-21 Flowsheet of experiment in Section 5.3.12

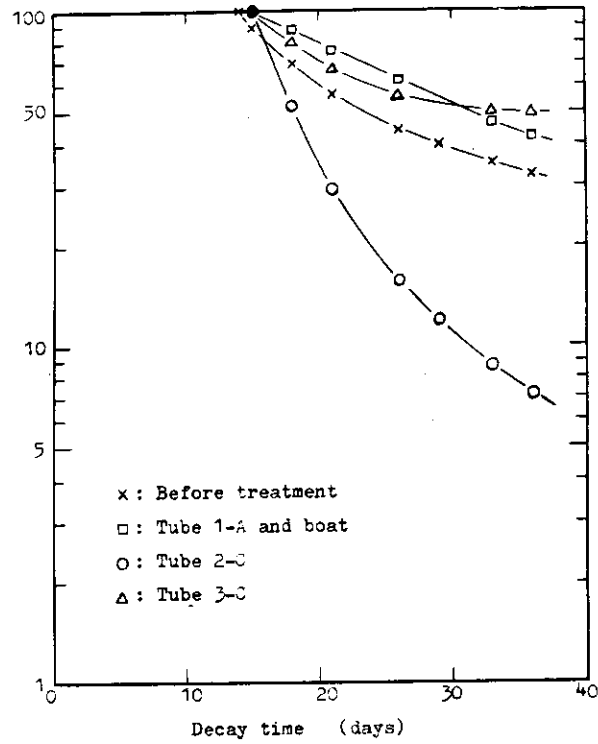


Fig. 5-22 Decay curves of γ -activity of nuclides condensed or remained in each or in a boat after chlorination-fractional distillation

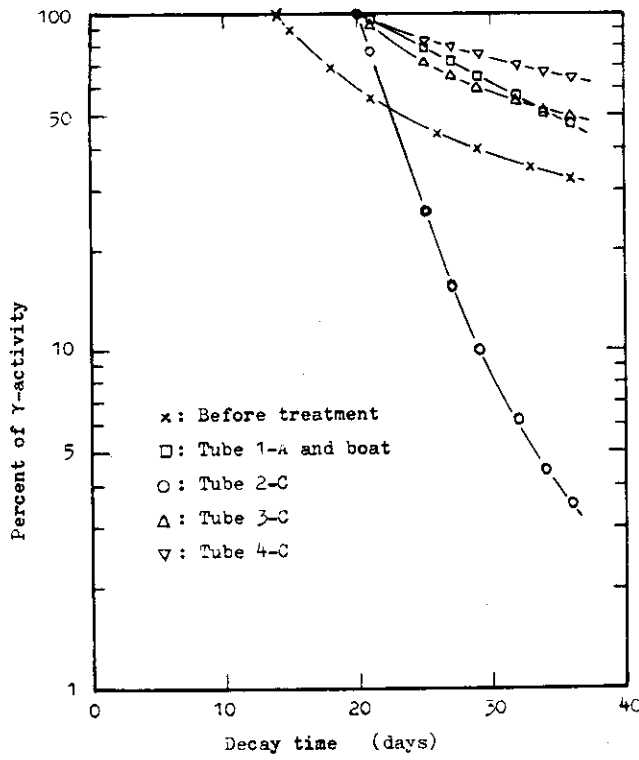


Fig. 5-23 Decay curves of γ -activity of nuclides condensed or remained in each tube or in a boat after rechlorination-fractional distillation

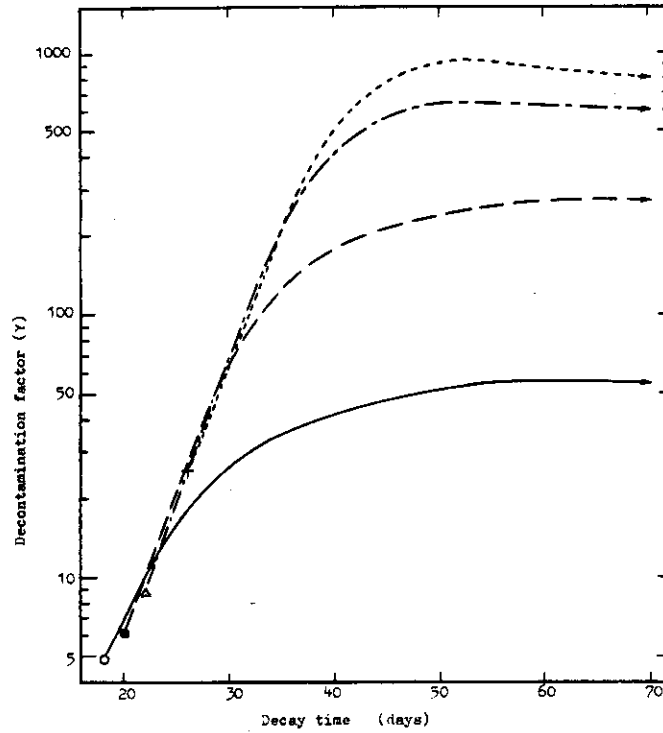


Fig. 5-24 Decontamination factor of γ -activity of uranium recovered from tube 2-C (T_1 : 600°C; T_2 : 250°C (first run) and 200°C (the following runs); Total neutron flux: 1×10^{16} n/cm²; o, ●, Δ and +: 1st, 2nd, 3rd and 4th chlorination-fractional distillation)

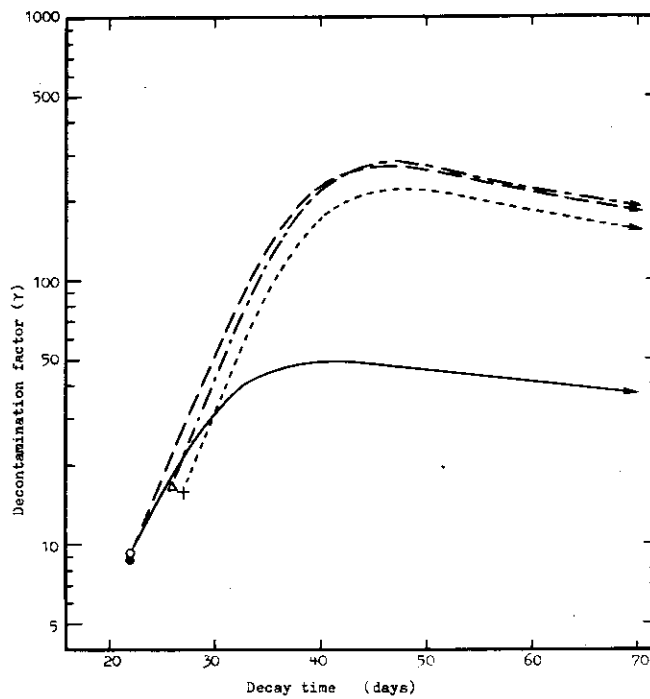


Fig. 5-25 Decontamination factor of γ -activity of uranium recovered from tube 2-C (T_1 : 600°C; T_2 : 250°C (first run) and 200°C (the following runs); Total neutron flux: 2.5×10^{15} n/cm²; o, ●, Δ and +: 1st, 2nd, 3rd and 4th chlorination-fractional distillation)

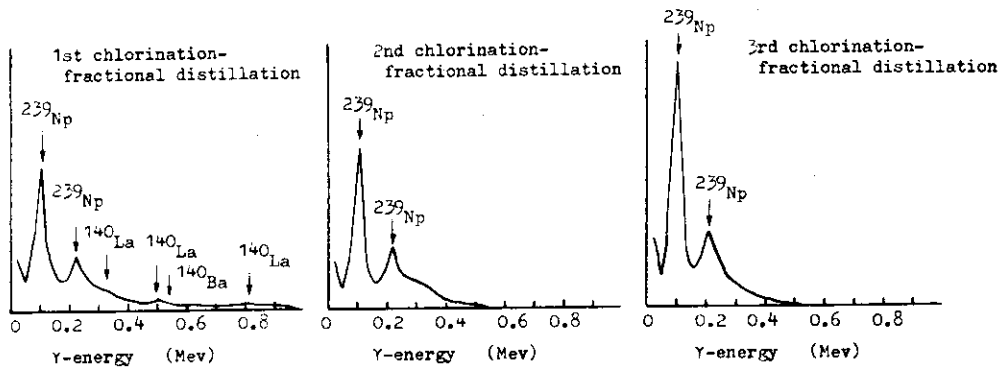


Fig. 5-26 Y-ray spectrogram of uranium recovered from tube 2-C
(Decay time: 22 days)

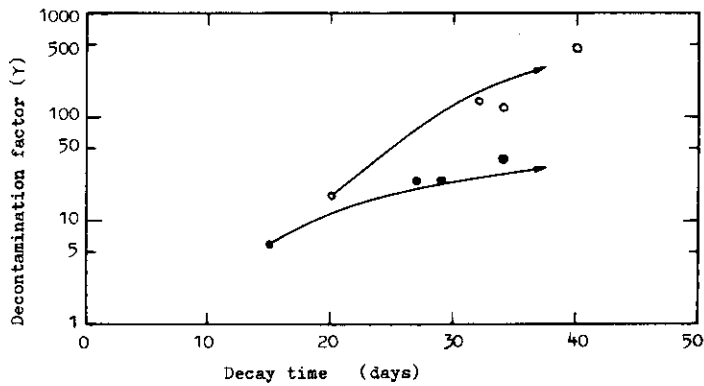


Fig. 5-27 Effect of decay time after irradiation on decontamination factor (γ) of uranium recovered from tube 2-C after chlorination-fractional distillation or rechlorination-fractional distillation
(\circ and \bullet : chlorination-fractional distillation and rechlorination-fractional distillation, respectively;
—: change of decontamination factor (γ) through time elapsed; Total neutron flux: 1×10^{16} n/cm²)

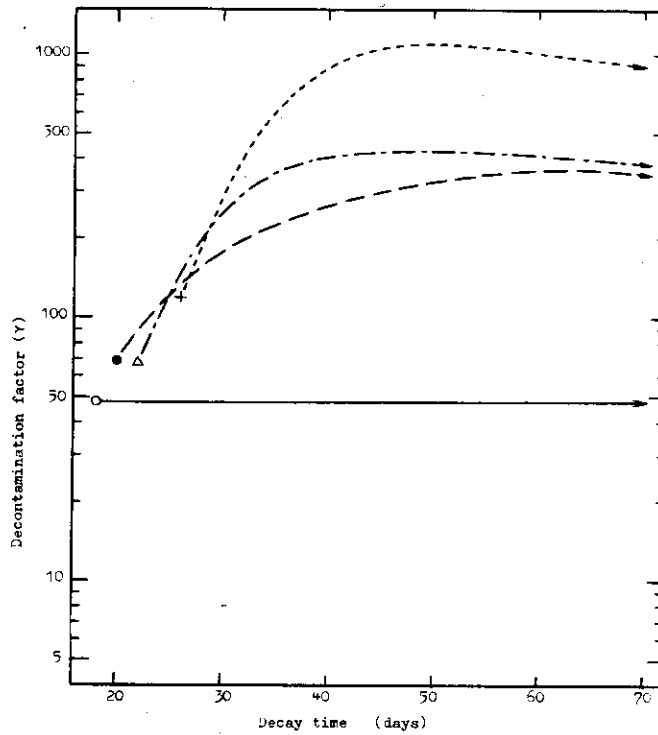


Fig. 5-28 Decontamination factor of γ -activity of uranium recovered from tube 3-C with NaCl (T_1 : 600°C; T_2 : 250°C (first run) and 200°C (the following runs); Total neutron flux: 1×10^{16} n/cm²; O, ●, Δ and +: 1st, 2nd, 3rd and 4th chlorination-fractional distillation).

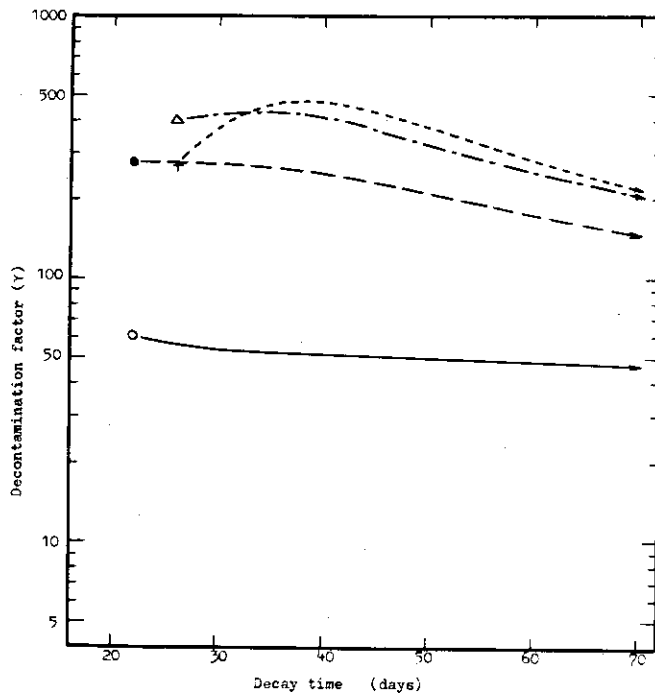


Fig. 5-29 Decontamination factor of γ -activity of uranium recovered from tube 3-C with NaCl (T_1 : 600°C; T_2 : 250°C (first run) and 200°C (the following runs); Total neutron flux: 2.5×10^{15} n/cm²; O, ●, Δ and +: 1st, 2nd, 3rd and 4th chlorination-fractional distillation).

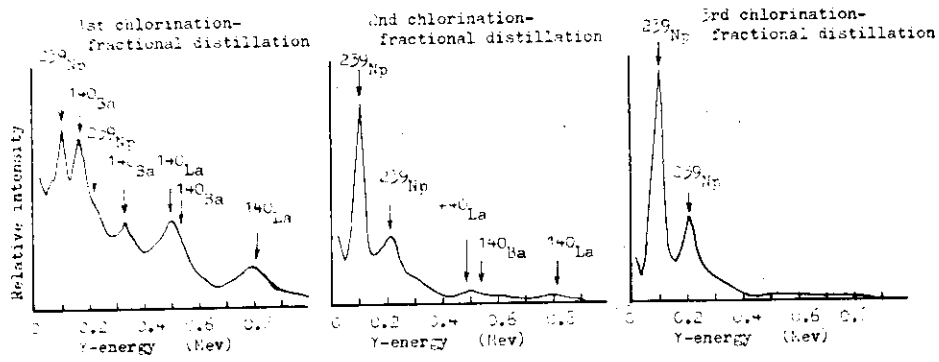


Fig. 5-30 γ-ray spectrogram of uranium recovered from tube 3-C with NaCl (Decay time: 22 days)

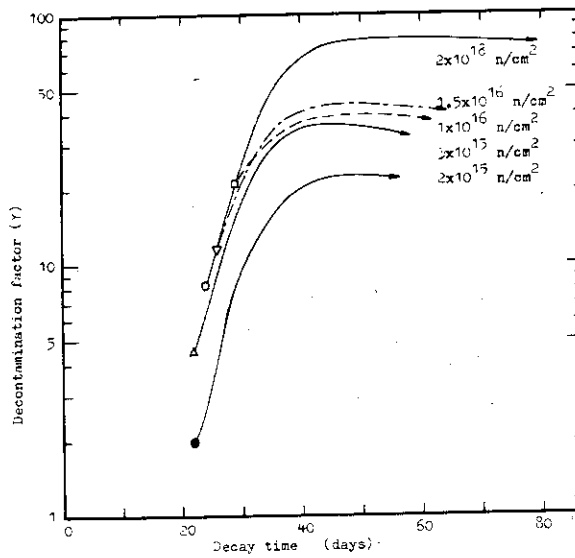


Fig. 5-31 Dependence of decontamination factor (Y) on decay time

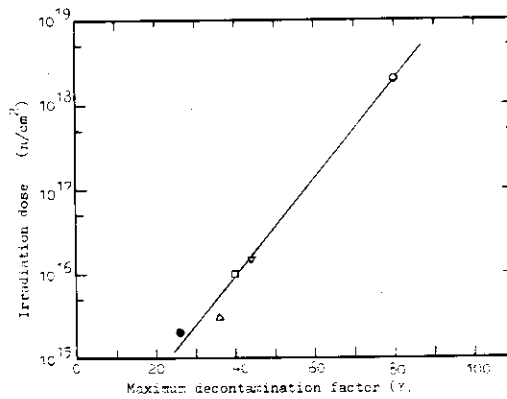


Fig. 5-32 Relation between irradiation dose and maximum decontamination factor (Y)

6 BaCl₂ ベッドによる吸着-脱着反応を採用したプロセス

6.1 概要

これまでの実験結果では、U回収率、除染係数のどちらも不十分であったので、これらを改善し、合わせて全工程を乾式で処理するために、フッ化物揮発法におけるNaFに相当する固体塩化物を使用した吸着-脱着反応の適用を考え、高沸点であり、かつアルカリ土金属元素塩化物であるCaCl₂、SrCl₂およびBaCl₂について、塩化ウラン蒸気の吸着-脱着挙動を調べた。その結果、塩化ウラン蒸気は300℃のBaCl₂に完全に吸着し、その吸着塩化ウランは、400℃では、含Cl₂気流中でも脱着しないが、500℃の含Cl₂気流中では、完全に脱着することが明らかになったので、BaCl₂ベッドによる吸着-脱着反応を採用した全乾式処理プロセスの開発に努めた。

まずAr-CCl₄蒸気の混合気流による塩素化で生成した塩化ウラン蒸気の吸着挙動を調べた結果、塩素化温度580℃、BaCl₂粒度-6+7メッシュのときに、500℃から100℃までの温度勾配をもったBaCl₂ベッド上に塩化ウラン蒸気が完全に吸着した。つぎに、この塩化ウラン吸着ベッドをAr-CCl₄蒸気の混合気流中で加熱したところ、480℃以上で塩化ウランの脱着が起った。またAr-CCl₄蒸気-Cl₂混合気流中では、400℃でも脱着が起きたが、最適脱着温度は500℃以上であって、吸着塩化ウランの99%以上が脱着した。

核分裂生成物の挙動については、Ru、ZrおよびNbは塩素化されて完全に揮発し、BaCl₂ベッド上にほぼ完全に吸着した。また揮発したCsとCeもBaCl₂ベッドに吸着した。このベッドをAr-CCl₄蒸気の混合気流中で460~480℃に加熱すると、ZrとNbの大部分は脱着したが、Ru、CsおよびCeは脱着しなかった。つぎに、Ar-CCl₄蒸気-Cl₂の混合気流中で500℃に加熱して塩化ウランを脱着させると、残りのZr、NbとCsの一部も脱着して、脱着塩化ウランに混入した。このような吸着-脱着処理を3回適用することによって、10⁴ 台の除染係数が得られた。

さらに、塩化ウランと核分裂生成物の吸着-脱着機構について考察を試み、塩化ウランはUO₂の形で吸着し、UCl₆の形で脱着することおよびCsが塩化ウランに共存しやすいことを明らかにした。

6.2 予備実験

UO₂をCCl₄蒸気で塩素化したときの生成塩化ウラン蒸気は主としてUCl₄であって、この他にUCl₅とUCl₆が含まれている。高次塩化ウランが生成する割合は塩素化温度によって異なり、塩素化温度の上昇につれて増加する。しかしながら、UCl₅とUCl₆は不安定である。UCl₅は特に不安定である。そしてCl₂ガスをほとんど含まない雰囲気中で温度を下げると、UCl₅とUCl₆は急速にUCl₄とCl₂に分解する。逆に、UCl₄を多量の遊離Cl₂ガスを含む雰囲気中で加熱すると、これらの高次塩化物が生成する。

このような現象に着目し、UO₂をCCl₄蒸気で塩素化することによって生成した塩化ウラン蒸気をCaCl₂、SrCl₂またはBaCl₂のベッド上に通過させてUをUCl₄の形で選択的

に収着させ、つぎにそのベッドを Cl_2 気流中で加熱して、U を高次塩化ウラン蒸気 の形で脱着させようと試みた。

〔実験〕 CaCl_2 は乾燥用 CaCl_2 (直径 2 ~ 3 mm の粒状) を約 350°C に加熱することによって、十分に脱水してから使用した。 SrCl_2 と BaCl_2 は無水物の粉末に水を加えてスラリー状にしたものを、それぞれ約 200°C と約 150°C に加熱することによって脱水してから、粒状に砕き、Tyler 篩で -3+5 メッシュに篩別けた粒を使用した。 NaCl は試薬 1 級の粉末をそのまま使用した。 UO_2 は粒径 5 ~ 10 μ の粉末を使用した。

CCl_4 は試薬 1 級品を、また Cl_2 ガスと Ar ガスは市販のボンベ入りガスを使用した。 Cl_2 ガスは CaCl_2 充填塔を通して、また Ar ガスは約 400°C に加熱した Cu 網とシリカゲル充填塔を通してそれぞれ乾燥させてから使用した。

実験装置を Fig. 4-1 に示す。反応管接続順序は 1-A, 2-C, 3-C, 4-C とした。反応管 1-A 内には UO_2 0.1 g を入れた石英製ポートを挿入し、反応管 2-C 内には CaCl_2 , SrCl_2 または BaCl_2 を充填し、また反応管 4-C 内には NaCl 粉末を軽く充填した。反応管 3-C 内には何も充填しなかった。

接続した反応管を電気炉内にセットし、管内に Ar ガスを流しながら、温度 $T_1 = 600^\circ\text{C}$, 温度 $T_2 = 100 \sim 400^\circ\text{C}$ になるように電気炉 -1 と -2 を加熱してから、60% Ar - 40% CCl_4 蒸気 の混合ガス (25°C における流量 = $95 \text{ cm}^3 / \text{min}$) で UO_2 を塩素化し、生成塩化ウラン蒸気を反応管 2-C 内の塩化物層に収着させた。収着せずに通過した塩化ウラン蒸気は反応管 4-C 内の NaCl 層に捕集した。

収着塩化ウランの脱着は塩化物層を 30% Ar - 50% Cl_2 - 20% CCl_4 蒸気 の混合気流

Table 6-1 Experimental results of preliminary tests

Temperature ($^\circ\text{C}$)		State of sorption		
Chlorination	Sorption	CaCl_2 bed	SrCl_2 bed	BaCl_2 bed
600	100	Almost sorbed	Perfectly sorbed	Perfectly sorbed
600	200	Passed a little	Perfectly sorbed	Perfectly sorbed
600	300	Fairly passed	Passed a little	Almost sorbed
600	400	Almost passed	Passed a little	Passed a little
Desorption temperature ($^\circ\text{C}$)		State of desorption		
		CaCl_2 bed	SrCl_2 bed	BaCl_2 bed
300		Almost desorbed	Almost retained	Perfectly retained
400		Almost desorbed	Almost retained	Perfectly retained
500		—	Fairly retained	Perfectly desorbed
600		—	Fairly retained	Almost desorbed

(25℃における流量 = 300 cm³ / min) 中で 300~600℃に1時間加熱することによって行ない、脱着した高次塩化ウラン蒸気は反応管 4-C 内の NaCl 層に捕集した。

これらの反応の進行状態は透明石英製反応管を通して目で見て観測しただけであって、定量分析は行なわなかった。

〔結果〕 得られた実験結果を Table 6-1 に示す。それによると、塩化ウラン蒸気を CaCl₂ に収着させるためには、温度 T₂ を約 100℃まで下げなければならず、また収着塩化ウランの大部分は 300℃で脱着したが、400℃に加熱しても完全には脱着しなかった。SrCl₂ の場合には、塩化ウラン蒸気は 200℃で完全に収着したが、収着塩化ウランの脱着は 600℃でも不十分であった。これに対して、BaCl₂ は 300℃で塩化ウラン蒸気を完全に収着した。そして収着塩化ウランは、400℃では全く脱着せず、500℃では完全に脱着した。

〔考察〕 CaCl₂ のように、塩化物層の温度を 100℃まで下げなければ、塩化ウラン蒸気のほぼ全量が収着しないのでは、核分裂生成物塩化物蒸気の大部分も同時に収着してしまう可能性が高く、また 300℃で塩化ウランが大部分揮発してしまうのでは、あらかじめ核分裂生成物塩化物を選択的に脱着させ、その後に塩化ウランを脱着させることは困難であると考えられる。また SrCl₂ は 600℃に加熱しても収着塩化ウランを完全に脱着させることが不可能なので、これも見込みがないであろう。一方、BaCl₂ は 300℃で塩化ウラン蒸気を完全に収着し、収着塩化ウランが 400℃では脱着しないが、500℃では完全に脱着したことから、塩化ウランを収着させたままで、核分裂生成物塩化物のみを選択的に脱着させ、その後に塩化ウランを脱着させ得る可能性があると考えられる。

そこで BaCl₂ の使用について詳細な実験を行なうことにした。

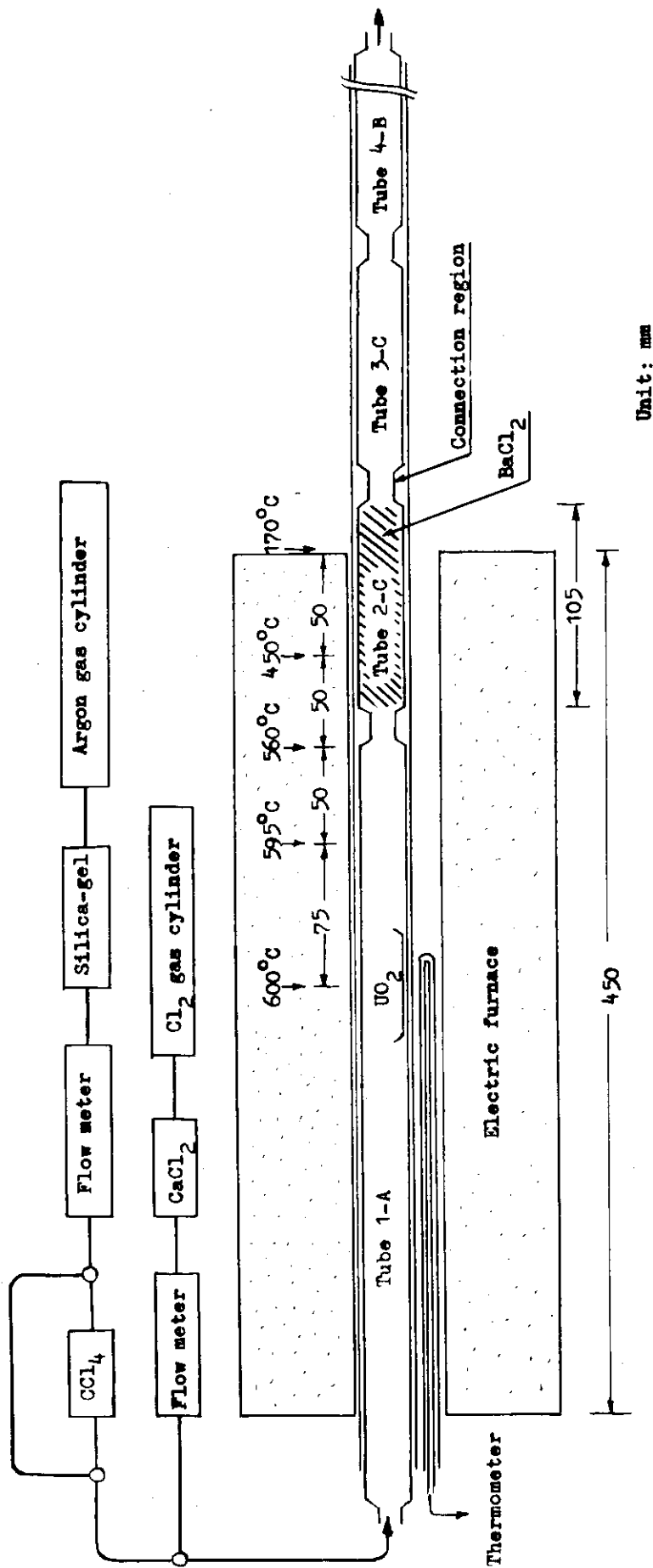
6.3 実験および結果

6.3.1 塩化ウラン蒸気の収着

〔実験〕 UO₂ は粒径 5~10 μ の粉末を使用した。BaCl₂ は Tyler 篩で -4+5, -5+6, -6+7 および -7+10 メッシュの 4 種類に篩別けした無水粒状物を使用した。この粒状物の製法は 6.2 項と同じである。これを反応管内に充填したときの気孔率は約 50% であった。NaCl は試薬 1 級の粗粉末を使用した。CCl₄ は試薬 1 級品を使用した。Cl₂ ガスは市販のポンベ入りガスを CaCl₂ 充填塔を通して脱水してから使用した。Ar ガスは市販のポンベ入りガスを約 400℃に加熱した Cu 網を通過させてから、シリカゲルで脱水して使用した。

実験装置は横型電気環状炉 (内径 35mm, 長さ 450mm) と透明石英製反応管とから構成されており、その他にガス供給系がある。その概略を Fig. 6-1 に示す。すなわち、種々の長さの反応管をすり合せ方式で接続してから電気炉内に挿入した極めて簡単な装置である。

電気炉はニクロム線加熱であって、炉内温度は自動調節される。反応管は透明石英製であって、Fig. 6-1 で、各反応管の左端のすり合せが雌、右端のすり合せが雄、接続部の最小内径が 8mm である。各反応管の記号と寸法を Table 6-2 に示す。反応管は通常 1-A, 2-C, D, E, F または G, 3-C および 4-B の順に接続した。反応管 1-A 内には UO₂ 粉末 1g を入れた石英製ポートを挿入し、反応管 2-C, D, E, F または G 内には粒状 BaCl₂ を充填し、反応管 3-C 内には何も充填せず、また反応管 4-B 内の先端近くに NaCl を軽く充填してそ



Unit: mm

Fig. 6-1 Experimental apparatus

Table 6-2 Dimensions of reaction tubes

Symbol	Internal diameter (mm)	Length (mm)
A	20	400
B	20	200
C	20	120
D	20	110
E	20	100
F	20	90
G	20	80

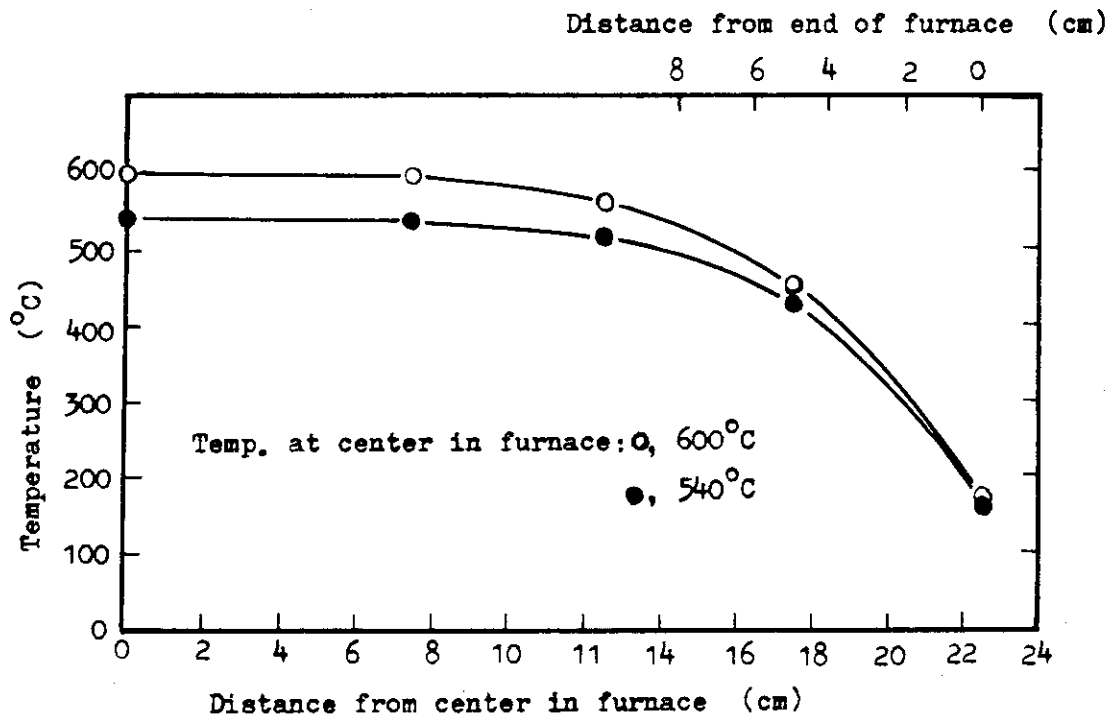


Fig. 6-2 Temperature distribution in tube assembly
(Flow rate of Ar gas at 25°C: 95 cm³/min)

の両端を石英ウールで押えた。このNaClは排気中の塩化物蒸気を捕集する役目をした。

反応管を炉内に挿入するときには、 UO_2 粉末が炉の中心に位置するようにし、かつ反応管2-C, D, E, FまたはGは、どれを使用した場合でも、炉外に4cm突き出るようにした。電気炉加熱時の反応管内温度分布をFig. 6-2に示す。実験には、この温度勾配を利用した。たとえば、炉の中心温度が540~600℃のときに、炉の中心から8cm以内における温度降下は10℃以内であるから、長さ40mmの試料ポートを使用したときには、ほぼ同一温度で塩素化していることになる。また炉端近くの温度勾配の急な場所に $BaCl_2$ ベッドを設けると、そのベッドの位置を適当に移動させることによって塩化ウラン蒸気の収着-脱着を行なうことができると考えたのである。

実験方法はつぎの通りであった。反応管を接続し、管内の空気をArガスで置換するとともに、電気炉を所定の温度に加熱した。加熱後、反応管を炉内に挿入し、Arガスを60%Ar-40% CCl_4 蒸気の混合ガスに切換えて塩素化反応を開始させ、生成塩化ウラン蒸気を $BaCl_2$ ベッド上に収着させた。なお塩素化温度を540, 560, 580, 600または620℃とし、塩素化ガス流量を80, 95または110 cm^3/min (25℃換算)とした。これらの実験条件をTable 6-3に示す。

塩素化-揮発反応終了後、各反応管を接続したまま放冷するとともに、塩素化ガスをArガスに切換えた。冷却後、各反応管を分離し、反応管2は両端を封じて1週間放置した。1週間後に、反応管2の管壁に沿って、 ^{235}U の娘核種 ^{231}Th および ^{235}U の娘核種 ^{228}Ra と ^{228}Ac の γ 放射能を測定することによって、ベッド上におけるUの分布状態を求めた。反応管3-Cと4-B内に凝結または収着した塩化ウランは反応管4-B内のNaClとともに希硝酸に溶解し、 H_2O_2 発色の比色分析法でUを定量した。

〔結果〕 (1)ガス流量および塩素化温度の影響

$BaCl_2$ 粒度を-6+7メッシュ、反応管2を記号C($BaCl_2$ ベッド長さ=炉内8cm+炉外4cm)に固定した。

得られた実験結果をFig. 6-3, Fig. 6-4およびFig. 6-5に示す。Fig. 6-3 (反応ガス流量: 80 cm^3/min)では、実験したすべての塩素化温度について収着塩化ウランが $BaCl_2$ ベッドの炉内部分全体に広く分布した。Fig. 6-4 (反応ガス流量: 95 cm^3/min)では、収着塩化ウランの分布が塩素化温度の影響を受け、塩素化温度540~580℃のときには、炉内の300℃以上の温度のベッド上のみ分布したが、600~620℃のときには、炉外にまで広く分布した。Fig. 6-5 (反応ガス流量: 110 cm^3/min)では、580℃以外の塩素化温度のときには、塩化ウラン蒸気が炉内の170℃以上の温度のベッド上に収着したが、580℃のときには、炉外にまで広く分布した。

反応ガス流量が80, 95および110 cm^3/min のときの塩素化時間はそれぞれ45~100, 45~90および45~85分であった。これらの中で、塩素化時間が特に長かった540℃塩素化の場合と、収着塩化ウランの分布が比較的広範囲に互っている620℃塩素化の場合とを除外すると、塩素化時間はそれぞれ60, 55~65および50~60分となり、反応ガス流量の影響は比較的少ないことが明らかになった。さらにガス流量80 cm^3/min のときには、収着塩化ウランの分布が比較的広範囲に広がっているので、これを除外すると、本実験条件下では、反応ガス流量95~110 cm^3/min , 塩素化温度560~600℃が最良であると結論

Table 6-3 Experimental conditions of Chapter 6

Section	(1) I	(1) II	(1) III	(2) I	(2) II	(3)	(4)
Irradiation							
Sample						UO ₂ pellet 1x10 ¹⁸	UO ₂ pellet 1x10 ¹⁸
Irradiation dose (n/cm²)						About 200	About 200
Cooling time (days)							
Oxidation-reduction cyclic process							
Oxidation						Air, 400°C, 1hr	Air, 400°C, 1hr
Reduction						H ₂ , 800°C, 2hr	H ₂ , 800°C, 2hr
Cyclic number						3	3
Chlorination and sorption process							
Sample	UO ₂ powder, 1g	UO ₂ powder, 1g	UO ₂ powder, 1g	UO ₂ powder, 0.5g	UO ₂ powder, 0.5 or 1g	UO ₂ powder, 0.05g	UO ₂ powder, 0.05g
BaCl₂ (mesh)	-6+7	-4+5, -5+6, -6 +7 or -7+10	-6+7	-6+7	-6+7	-6+7	-6+7
Reaction tubes	1-A(UO ₂) 2-C(BaCl ₂) 3-C 4-B(NaCl)	1-A(UO ₂) 2-C(BaCl ₂) 3-C 4-B(NaCl)	1-A(UO ₂) 2-C(BaCl ₂) 3-C 4-B(NaCl)	1-A(UO ₂) 2-C(BaCl ₂) 3-C 4-B(NaCl)	1-A(UO ₂) 2-C(BaCl ₂) 3-C 4-B(NaCl)	1-A(UO ₂) 2-C(BaCl ₂) 3-C 4-B(NaCl)	1-A(UO ₂) 2-C(BaCl ₂) 3-C 4-B(NaCl)
Temp. (°C)	540-620	540-620	580	580	580	580	580
Time (min)	45-100	45-100					
Gas composition	60%Ar-40%CCl ₄	60%Ar-40%CCl ₄	60%Ar-40%CCl ₄	60%Ar-40%CCl ₄	60%Ar-40%CCl ₄	60%Ar-40%CCl ₄	60%Ar-40%CCl ₄
Gas flow rate at 25°C (cm³/min)	80, 95 or 110	95	95	95	95	95	95
Linear flow rate of gas at chlorination temp. (cm/min)	70-105	83-91	87	87	87	87	87
Desorption process							
Temp. (°C)				450-550	400-580	460-480	460-480
Time (min)				30	15-120	15-60	15-60
Gas composition				90%Ar-10%CCl ₄	15%Ar-70%Cl ₂ -15%CCl ₄	90%Ar-10%CCl ₄	90%Ar-10%CCl ₄
Gas flow rate at 25°C (cm³/min)				95	300	95	95
Linear flow rate of gas at chlorination temp. (cm/min)				73-84	216-273	74-76	74-76

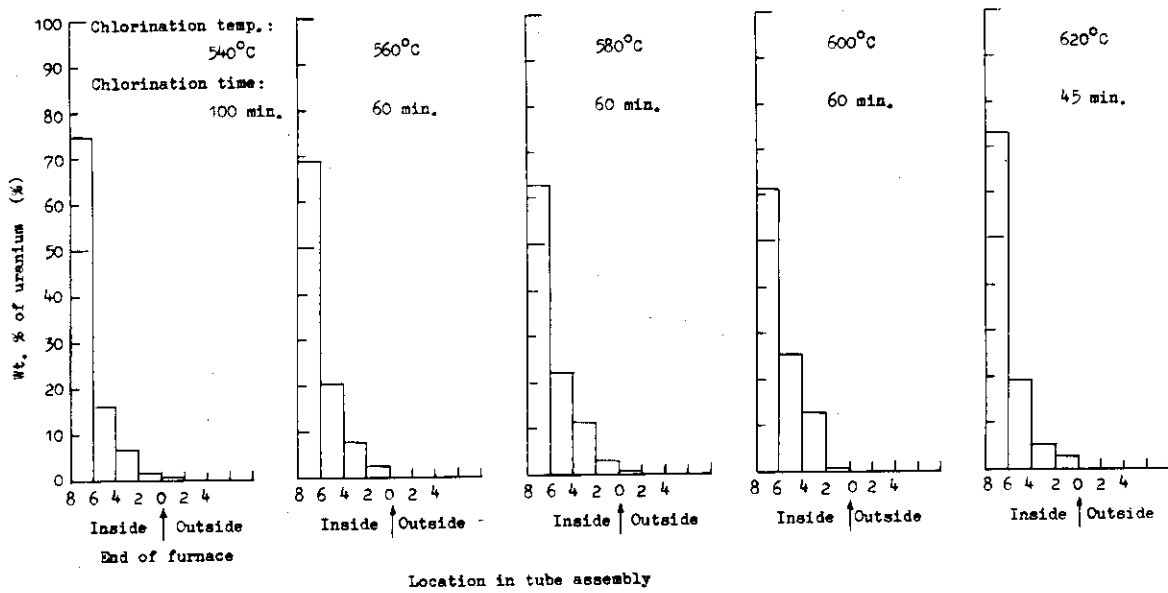


Fig. 6-3 Effect of chlorination temperature on distribution of uranium chlorides sorbed on BaCl₂ bed (Sample: UO₂ powder 1g; Gas flow rate at 25°C: 80 cm³/min; Size of granular BaCl₂: -6+7 mesh)

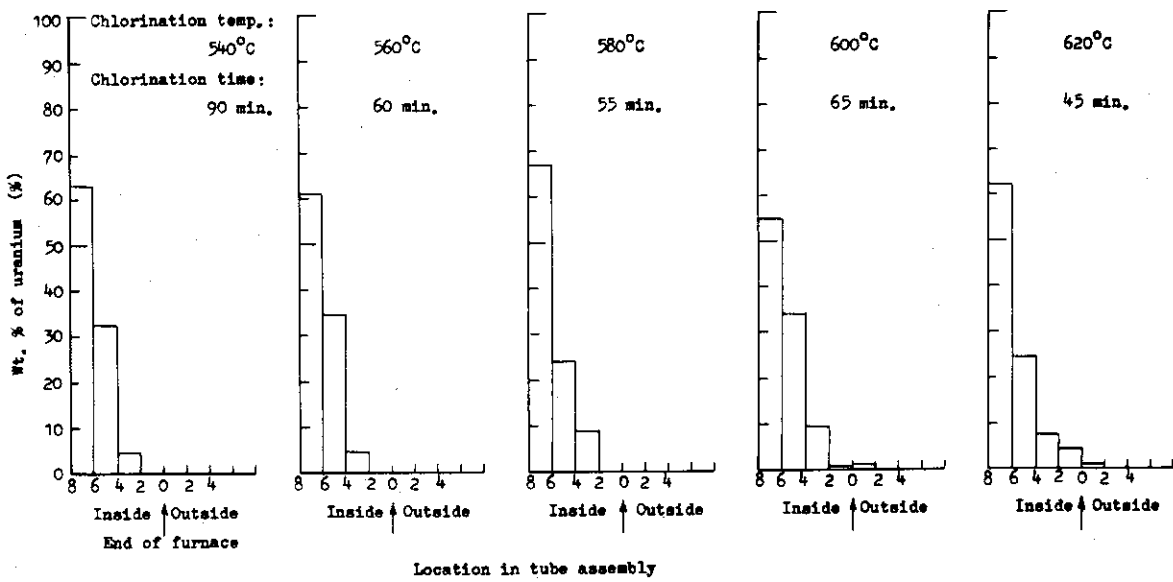


Fig. 6-4 Effect of chlorination temperature on distribution of uranium chlorides sorbed on BaCl₂ bed (Sample: UO₂ powder 1g; Gas flow rate at 25°C: 95 cm³/min; Size of granular BaCl₂: -6+7 mesh)

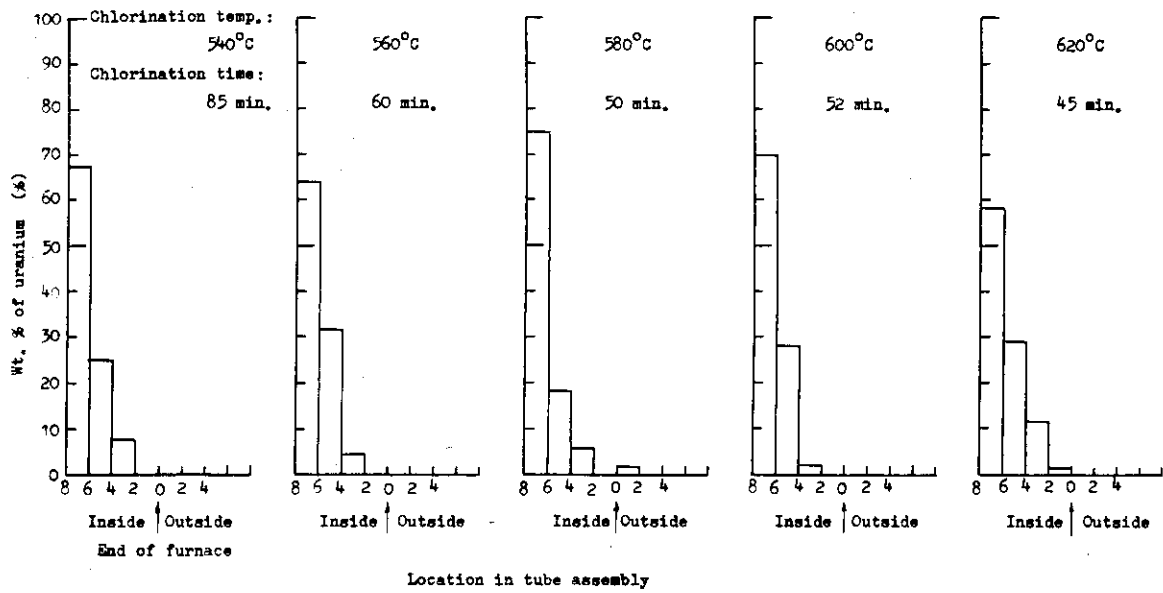


Fig. 6-5 Effect of chlorination temperature on distribution of uranium chlorides sorbed on BaCl₂ bed (Sample: UO₂ powder 1g; Gas flow rate at 25°C: 110 cm³/min; Size of granular BaCl₂: -6+7 mesh)

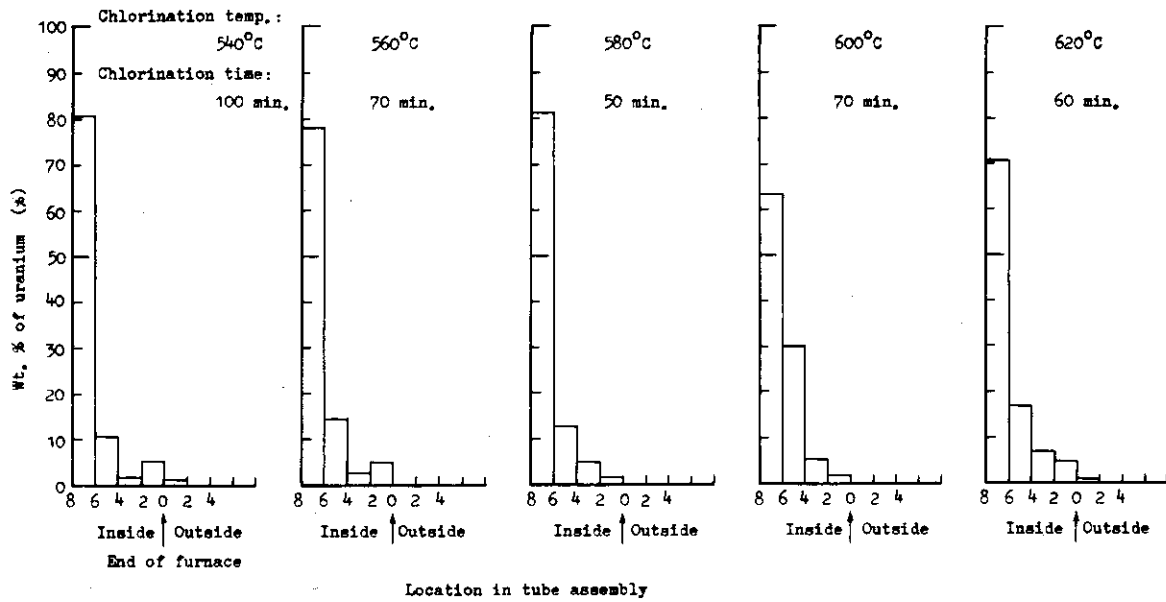


Fig. 6-6 Effect of chlorination temperature on distribution of uranium chlorides sorbed on BaCl₂ bed (Sample: UO₂ powder 1g; Gas flow rate at 25°C: 95 cm³/min; Size of granular BaCl₂: -4+5 mesh)

できた。

(2) BaCl₂ 粒度の影響

Fig. 6-3, Fig. 6-4 および Fig. 6-5 では, BaCl₂ 粒度として -6+7 メッシュのみを使用した。BaCl₂ 粒度の影響を調べるために, -4+5, -5+6, -6+7 および -7+10 メッシュの4種類の粒状 BaCl₂ を使用し, 反応ガス流量は前項の実験結果を考慮して 95 cm³/min に, また反応管 2 は記号 C にそれぞれ固定して前項と同様の実験を行なった。

得られた実験結果を Fig. 6-4, Fig. 6-6, Fig. 6-7 および Fig. 6-8 に示す。これらの実験結果を比較すると, -4+5 および -5+6 メッシュでは, 実験したすべての塩素化温度において, 収着塩化ウランの分布が 170°C またはそれ以下の温度領域にまで達している。ことに塩素化温度が低くても (540°C), 高くても (620°C), 収着塩化ウランの分布は 170°C 以下の温度領域にまで達した。これに対して, -6+7 および -7+10 メッシュでは, 塩素化温度 600 および 620°C のときに, 収着塩化ウランの分布が 170°C またはそれ以下の温度領域にまで広がっているが, 塩素化温度 540~580°C では, 塩化ウラン蒸気は 300°C 以上のベッド上にも収着した。

塩素化温度 540~580°C の中では, 580°C のときに塩素化時間が最も短かく, さらに 580°C の中では, BaCl₂ 粒度 -6+7 メッシュのときに収着塩化ウランの分布範囲が比較的狭くなっている。以後の実験では, 原則として塩素化温度, BaCl₂ 粒度および反応ガス流量としてそれぞれ 580°C, -6+7 メッシュ および 95 cm³/min (25°C 換算) を採用することにした。

(3) BaCl₂ ベッドの長さの影響

収着塩化ウランの分布に及ぼす BaCl₂ ベッドの長さの影響を調べる目的で, ベッドの炉内における長さを変えて実験を行なった。すなわち, 反応管 2 として記号 G, F, E, D または C を使用して, BaCl₂ ベッドの炉内における長さがそれぞれ 4, 5, 6, 7 または 8 cm になるようにした。炉外の長さは 4 cm に固定した。炉内の長さを最長 8 cm にしたのは, すでに Table 6-1 に示してあるように, 予備実験の結果から収着塩化ウランが 500°C の含 Cl₂ 気流中で完全に脱着することが明らかになっていたので, 収着時のベッド温度が 500°C を著しく越えても無意味であると考えて炉内 8 cm までにした。なお Fig. 6-2 によると, 塩素化温度 (電気炉中心温度) 580°C のときに, 炉内 8 cm の位置の温度は約 520°C である。また塩素化温度を 580°C, BaCl₂ 粒度を -6+7 メッシュ, 反応ガス流量を 95 cm³/min (25°C 換算), 反応ガス組成を 60% Ar-40% CCl₄ 蒸気に固定した。

得られた実験結果を Fig. 6-9 に示す。それによると, BaCl₂ ベッドの炉内の長さが 4 cm のときには, 塩化ウラン蒸気の一部がベッドの高温端 (約 400°C) よりも高温の反応管内壁に凝結した。これに対して, 炉内の長さ 5 cm (高温端温度: 約 440°C) のときには, そのような現象は起らなかった。このことから, 本実験条件の下における塩化ウラン蒸気の凝結開始温度は 400°C と 440°C の間の温度であると推定される。また炉内の長さ 4~6 cm のときには, 収着塩化ウランの分布が 170°C 以下の温度領域にまで広がっている。炉内の長さ 7 cm と 8 cm の場合を比較すると, 7 cm のときには, 塩化ウラン蒸気は 170°C 以上のベッ

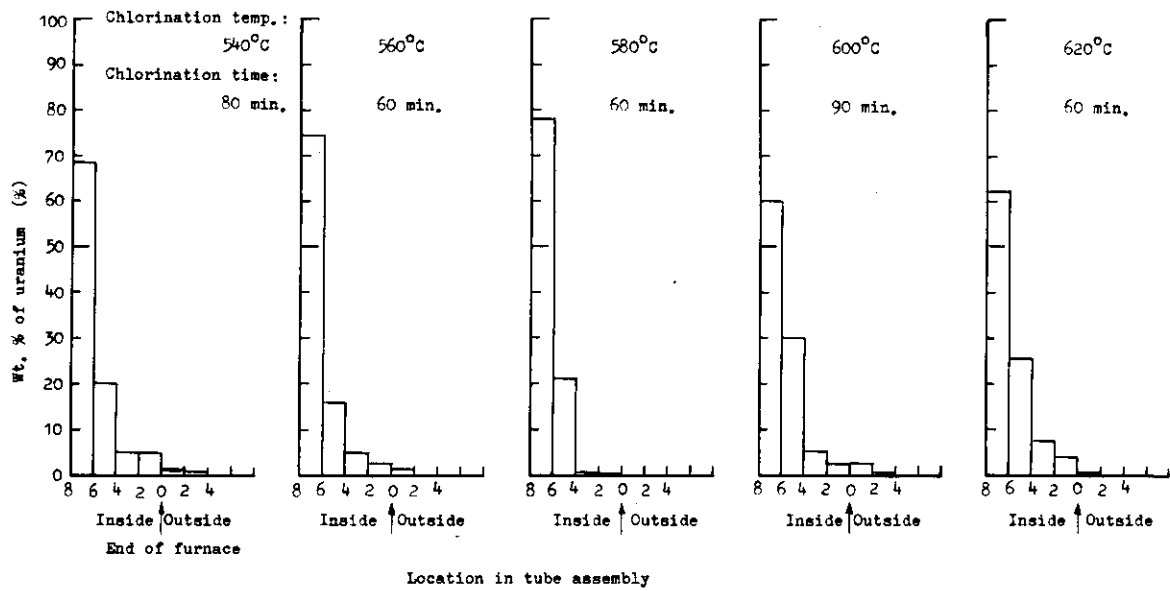


Fig. 6-7 Effect of chlorination temperature on distribution of uranium chlorides sorbed on BaCl₂ bed (Sample: UO₂ powder 1g; Gas flow rate at 25°C: 95 cm³/min; Size of granular BaCl₂: -5+6 mesh)

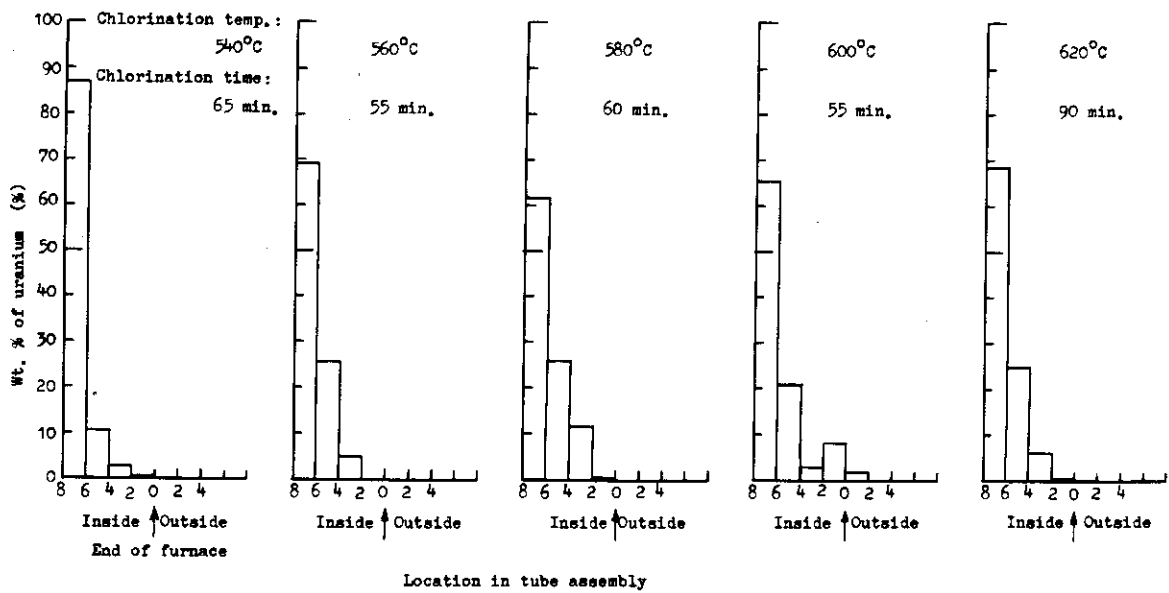


Fig. 6-8 Effect of chlorination temperature on distribution of uranium chlorides sorbed on BaCl₂ bed (Sample: UO₂ powder 1g; Gas flow rate at 25°C: 95 cm³/min; Size of granular BaCl₂: -7+10 mesh)

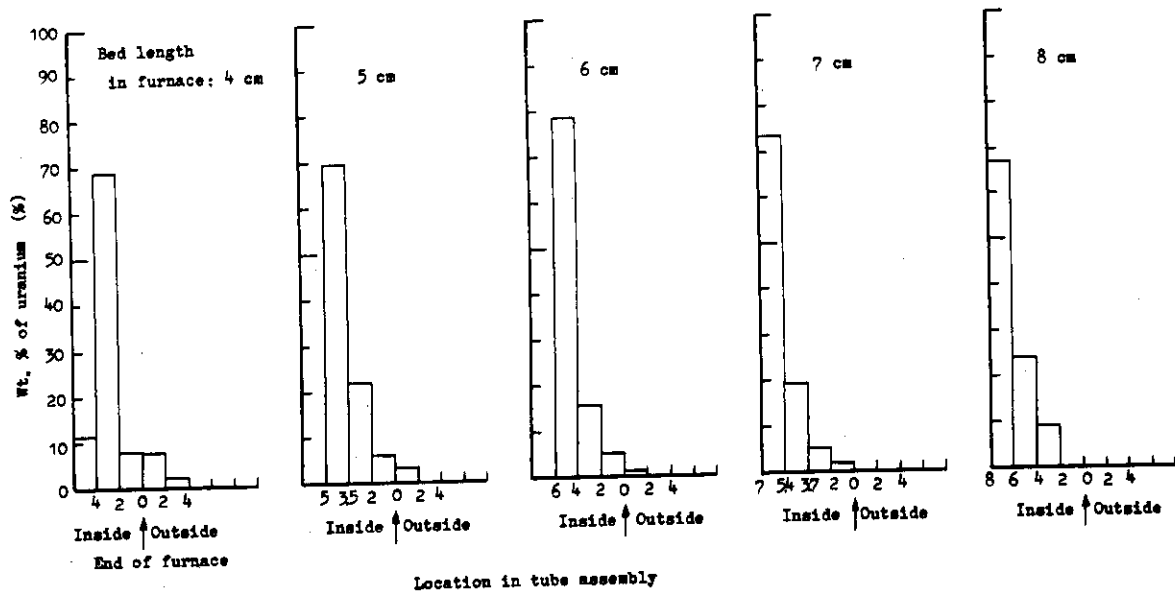


Fig. 6-9 Effect of bed length on distribution of uranium chlorides sorbed on BaCl_2 bed (Sample: UO_2 powder 1g; Gas flow rate at 25°C : $95 \text{ cm}^3/\text{min}$; Size of granular BaCl_2 : -6+7 mesh; Chlorination temperature: 580°C)

ド上に凝結したが、8 cmのときは、 300°C 以上のベッド上に凝結した。

これらの実験結果から、本実験装置では、 BaCl_2 ベッドの炉内の長さ8 cmのときに最良の結果が得られたので、今後の実験では反応管2として記号Oの反応管を使用することにした。

6.3.2 収着塩化ウランの脱着

これまでの実験結果から、塩素化温度、反応ガス流量、 BaCl_2 ベッドの長さや温度分布、 BaCl_2 粒度等を適当に選ぶことによって、 CCl_4 蒸気で塩素化されて生成した塩化ウラン蒸気およそ 300°C 以上の BaCl_2 ベッド上に完全に収着させることができた。そこでつぎに、この収着塩化ウランを含 O_2 気流中で高次塩化ウランに変えて揮発脱着させることを試みた。

〔実験〕 実験には、Fig. 6-1の装置をそのまま使用した。反応管接続順序は1-A、2-C、3-C、4-Bとした。反応管1-A内には UO_2 粉末0.5 gを入れた石英製ポートを挿入し、反応管2-C内には-6+7メッシュの粒状 BaCl_2 を充填し、反応管3-C内には何も充填せず、また反応管4-B内の先端近くに NaCl を軽く充填してその両端を石英ウールで押えた。

塩素化温度 580°C 、反応ガス組成60%Ar-40% CCl_4 蒸気、反応ガス流量 $95 \text{ cm}^3/\text{min}$ (25°C 換算)で塩素化した。塩素化終了後、各反応管を接続したまま、ガスをArガスで置換した。ガスの置換後、反応管2-Cを電気炉の中央に移して種々の温度に加熱するとともに、管内にAr- CCl_4 蒸気またはAr- Cl_2 - CCl_4 蒸気の混合気体を流して、塩化ウランをベッドから脱着させた。

Ar- CCl_4 蒸気の混合ガスの場合には、 CCl_4 蒸気濃度を10%または40%、ガス流量を $95 \text{ cm}^3/\text{min}$ (25°C 換算)、 BaCl_2 ベッド温度を $450\sim 550^\circ\text{C}$ 、反応時間を30分とした。またAr- Cl_2 - CCl_4 蒸気の混合ガスの場合には、ガス組成を15%Ar-70% Cl_2 -15% CCl_4 蒸気、ガス流量を $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ (25°C 換算)、 BaCl_2 ベッド温度を $400\sim$

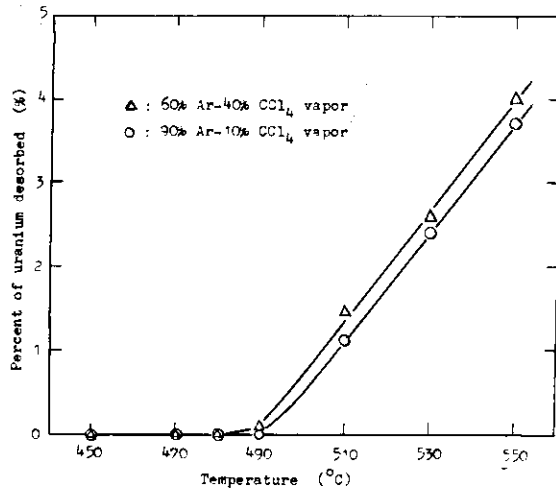


Fig. 6-10 Effect of bed temperature on desorption of uranium chlorides in mixed gas stream of Ar-CCl₄ vapor

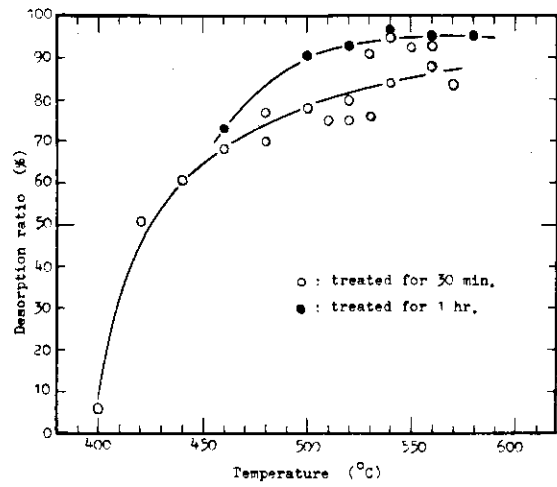


Fig. 6-11 Effect of bed temperature on desorption of uranium chlorides in mixed gas stream of 15% Ar-70% Cl₂-15% CCl₄ vapor

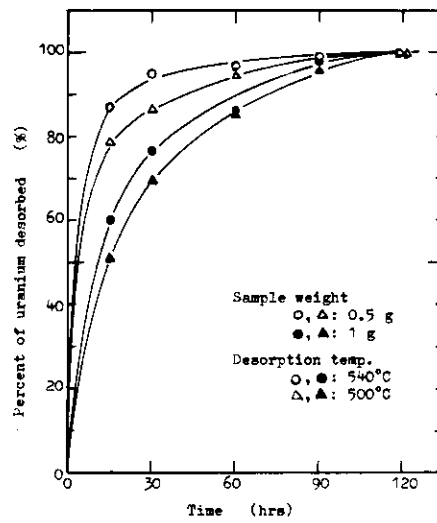


Fig. 6-12 Effect of reaction duration on desorption of uranium chlorides in mixed gas stream of 15% Ar-70% Cl₂-15% CCl₄ vapor

580℃, 反応時間を15~120分とした。

脱着塩化ウラン蒸気は反応管4-B内のNaClベッド上に捕集された。これらの実験条件をTable 6-3に示す。

反応時間終了後, ガスをArガスに切換えて放冷した。冷却後, 各反応管を分離し, 各反応管内のUをHNO₃溶液に溶解して, H₂O₂発色による比色法で定量した。なお反応管2-C内のUのHNO₃溶液はつぎのようにして調製した。すなわち, まず反応管2-C内のBaCl₂をビーカー内に落してから, 内壁を希HNO₃溶液で洗って, その洗浄液も同じビーカー内に入れた。少量のHNO₃溶液を加えて徐々に加熱しながらよく攪拌し, 未溶解のBaCl₂を傾湯法で分離した。この操作を上澄み液にUが検出されなくなるまで繰り返した。これらの上澄み液を集めて濃縮した。この際に, BaCl₂の沈澱が生じたときには, 再び同様の操作を行なってBaCl₂の沈澱を分離した。このようにしてUのHNO₃溶液を得た。

〔結果〕 (1) Ar-CCl₄蒸気の混合気流による脱着

得られた実験結果をFig. 6-10に示す。収着塩化ウランの脱着開始温度はCCl₄蒸気濃度によって僅かに異なり, 10%では490℃, 40%では480℃であった。また脱着の割合はベッド温度の上昇につれて直線的に増加した。

(2) Ar-Cl₂-CCl₄蒸気の混合気流による脱着

a) BaCl₂ベッド温度の影響

得られた実験結果をFig. 6-11に示す。ベッド温度が480~560℃のときに良好な結果が得られた。塩化ウランの脱着は480℃以下ではかなり減少した。たとえば, 460℃では, 30分で48%, 1時間で73%が脱着したにすぎなかった。また脱着に有効な温度範囲は反応時間1時間のときの方が30分のときよりも僅かに広がった。

b) 反応時間の影響

BaCl₂ベッド温度を500または540℃に, 試料重量を0.5または1gにそれぞれ固定し, 反応時間を15, 30, 60, 90および120分と変えて実験した。

得られた実験結果をFig. 6-12に示す。反応時間が1時間以内のときには, ベッド温度の相違によって塩化ウランの脱着率にかなりの差を生じたが, 1時間を越えると, その差は著しく減少し, 2時間では, 差がほとんどなくなり, 塩化ウランの99%以上が脱着した。

6.3.3 核分裂生成物塩化物蒸気の収着

これまでの実験結果から, BaCl₂ベッドを使用して塩化ウラン蒸気を収着-脱着し得ることが明らかになったので, つぎに核分裂生成物塩化物蒸気について同様のことを試みることにし, まず照射済みUO₂の塩素化によって生成した核分裂生成物塩化物蒸気のBaCl₂ベッドへの収着挙動を調べた。

〔実験〕 試料の照射済みUO₂粉末は直径7.5mm, 高さ7.5mmのUO₂ペレットをJRR-2で照射(全熱中性子照射量 1×10^{18} n/cm²)し, 約200日間減衰後に酸化(空気, 400℃, 1時間)還元(H₂, 800℃, 2時間)処理を3回適用することによって, 化学的に粉碎して得た。

実験には, Fig. 6-1の装置をそのまま使用した。反応管接続順序は, 6.3.1項と同様に, 1-A, 2-C, 3-C, 4-Bとした。反応管1-A内には照射済みUO₂粉末0.05gを入れた石英

Table 6-4 Distribution of main fission products after chlorination-sorption

	Percentage of γ -emitting fission products		
	^{141}Ce & ^{144}Ce	^{103}Ru & ^{106}Ru	^{106}Rh ^{95}Zr - ^{95}Nb
Not volatilized	91	0	0
Sorbed on BaCl_2 bed	9	60*	100
Passed through BaCl_2 bed	0	0	0.2

*About 40% of ^{103}Ru and ^{106}Ru - ^{106}Rh were already separated through chemical pulverization of irradiated UO_2 pellets by oxidation-reduction cyclic process.

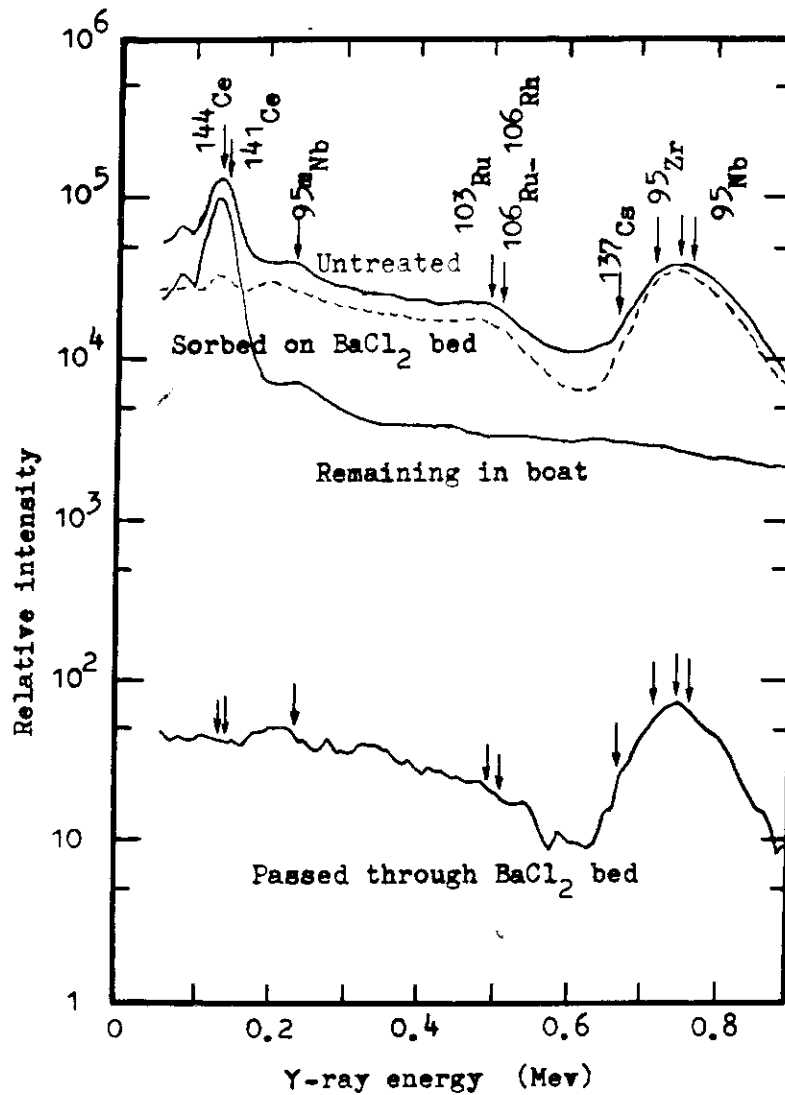


Fig. 6-13 Distribution of γ -emitting nuclides after chlorination-sorption

ポートを挿入し、反応管 2-C 内には -6+7 メッシュの粒状 BaCl_2 を充填し、反応管 3-C 内には何も充填せず、また反応管 4-B 内の先端近くに NaCl を軽く充填した。

塩素化および収着の実験条件は、塩素化温度を 580°C に固定したことを除いて 6.3.1 項と同様であって、Table 6-3 に示す。

反応終了後、ガスを Ar ガスに切換えて放冷した。冷却後、ポート内残留物ならびに各反応管内の凝結物と収着物を希 HNO_3 溶液に溶解して回収し、 γ 放射能を測定した。

γ 放射能測定試料はつぎのようにして作成した。ポート内残留物は希 HNO_3 溶液に溶解し、得られた溶液の一部をポリエチレン棒状瓶に入れて測定試料とした。反応管 2-C 内の BaCl_2 は乳鉢内で粉碎し、できた粉末の一部をポリエチレン棒状瓶に入れ、一定量の希 HNO_3 溶液を加えて測定試料とした。反応管 3-C および 4-B 内の凝結および収着物は NaCl とともに希 HNO_3 溶液に溶解し、得られた溶液の一部をポリエチレン棒状瓶に入れて測定試料とした。

なお、 γ 放射能の測定に当っては、上記測定試料の他に ^{144}Ce 、 ^{106}Ru — ^{106}Rh および ^{95}Zr — ^{95}Nb の標準線源を使用してそれぞれの γ 線スペクトルを測定し、測定試料の γ 線スペクトルから各標準線源の γ 線スペクトルを適当な割合で差引き、残りのスペクトルが丁度無くなるようにすることによって、測定試料の ^{144}Ce 、 ^{106}Ru — ^{106}Rh および ^{95}Zr — ^{95}Nb の含有量を求めた。試料は照射後およそ 200 日を経ているので、 ^{141}Ce (半減期 = 33.1 日) と ^{103}Ru (半減期 = 39.8 日) は著しく減衰し、これらの γ 放射能はそれぞれ ^{144}Ce および ^{106}Ru — ^{106}Rh の γ 放射能に比べて非常に少ないので、 ^{141}Ce (γ 線エネルギー 145.4 KeV) と ^{144}Ce (133.5 KeV) を ^{144}Ce で、また ^{103}Ru (497.1 KeV) と ^{106}Ru — ^{106}Rh (511.8 KeV) を ^{106}Ru — ^{106}Rh でそれぞれ代表しても、 γ 放射能の百分率にほとんど影響を及ぼさないと考えた。

〔結果〕 ポート内残査、 BaCl_2 ベッド収着物、同通過物および未処理試料の γ 線スペクトルを Fig. 6-13 に示す。この図で確認可能な核分裂生成物核種は ^{141}Ce 、 ^{144}Ce 、 ^{103}Ru 、 ^{106}Ru — ^{106}Rh および ^{95}Zr — ^{95}Nb であって、得られた γ 放射能百分率を Table 6-4 に示す。これらの図と表によると、Ru、Zr および Nb は塩素化されて、全量が揮発し、 BaCl_2 ベッド上にほぼ完全に収着した。なお Ru の残りの 40% はすでに前処理としての酸化還元処理による粉碎の際に揮発分離されている。これに対して、Ce は塩素化されても、大部分が揮発せずにポート内に残留し、一部は揮発して BaCl_2 ベッド上に収着した。

また U は塩化ウラン蒸気になって揮発し、 BaCl_2 ベッド上に完全に収着した。

6.3.4 収着核分裂生成物塩化物の脱着

塩化ウラン収着 BaCl_2 ベッドを 90% Ar—10% CCl_4 蒸気の混合気流中で 490°C 以下の温度に加熱しても、塩化ウランの脱着が起きないことが明らかになったので、今度は、核分裂生成物塩化物収着 BaCl_2 ベッドを上記混合気流中で 480°C 以下の温度に加熱したときの核分裂生成物塩化物の挙動を調べた。

脱着反応ガスの組成については、6.3.2 項で CCl_4 蒸気濃度 10% と 40% の 2 種類について実験した結果、収着塩化ウランの脱着が起らない最高温度がそれぞれ 490°C と 480°C であって、 CCl_4 蒸気濃度が低いときの方が高かったので、本実験では、90% Ar—10% CCl_4 蒸気のみについて実験した。

Table 6-5 Behavior of fission products through sorption-desorption process

Temp. (°C)	Time (min)	⁹⁵ Zr- ⁹⁵ Nb		¹⁰³ Ru & ¹⁰⁶ Ru- ¹⁰⁶ Rh		¹³⁷ Cs		¹⁴¹ Ce & ¹⁴⁴ Ce	
		RtR* (%)	RsR** (%)	RtR* (%)	RsR** (%)	RtR* (%)	RsR** (%)	RtR* (%)	RsR** (%)
Not desorbed		100	100	60	100	—	—	8	100
440	15	12	12	56	93	53	—	7.5	94
440	30	2.3	2.3	42	70	53	—	5.3	66
440	60	2.5	2.5	57	95	70	—	7.8	98
460	15	7.6	7.6	63	105	75	—	7.9	99
460	30	1.8	1.8	42	70	42	—	7.3	91
460	60	0.5	0.5	40	67	51	—	6.6	83
480	15	4.5	4.5	64	107	69	—	8.4	105
480	30	0.9	0.9	56	93	70	—	7.7	96
480	60	0.2	0.2	46	77	58	—	13	163

* RtR : Retention ratio

**RsR : Residual ratio

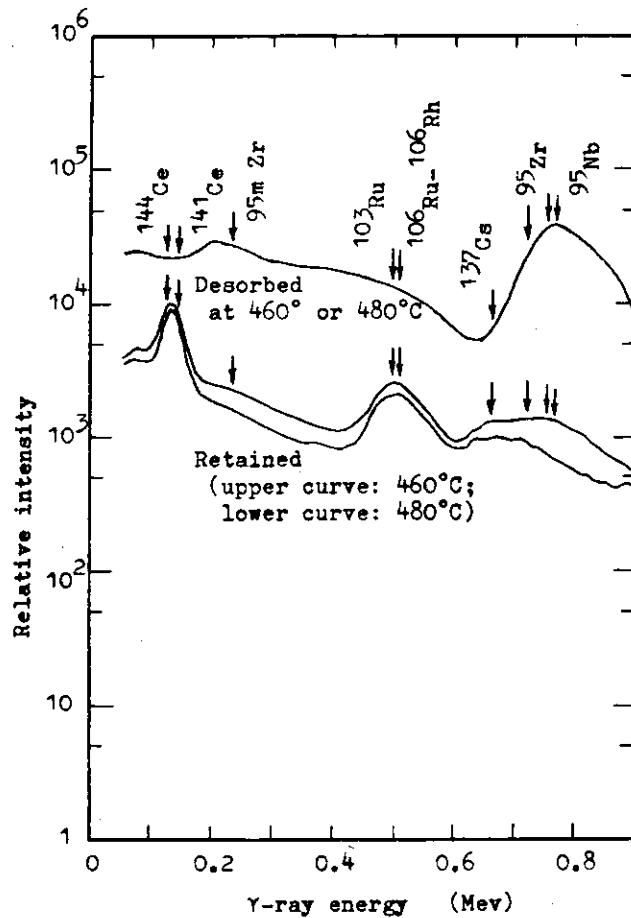


Fig. 6-14 Y-ray spectrogram of nuclides retained on or desorbed from BaCl₂ bed in mixed gas stream of Ar-CCl₄ vapor at 460° or 480°C for 30 min

〔実験〕 前項と同一実験条件の塩素化—揮発—収着反応終了後、ガスをArガスに切換えらるとともに、各反応管を接続したままで、反応管2-Cを炉の中心に移動させた。つぎに、反応管2-Cを440、460または480℃に加熱してから、ガスを再び90%Ar—10%CCl₄蒸気の混合気流（25℃換算で95 cm³/min）に切換え、それらの温度に15、30または60分間保持した。脱着した核分裂生成物塩化物蒸気を反応管4-B内のNaClベッド上に収着させた。反応時間経過後、ガスをArガスに切換えて放冷した。冷却後、前項と同様な方法で、ポート内残渣、BaCl₂ベッド残留物および同脱着物のγ線スペクトルを測定するとともに、H₂O₂発色による比色分析法でU含有量を求めた。これらの実験条件をTable 6-3に示す。

〔結果〕 得られた実験結果をTable 6-5に示す。ここで、核種Xの保持率および残留率はそれぞれ次式で与えられる。

$$\text{核種 X 保持率(\%)} = \frac{\text{脱着処理後の BaCl}_2 \text{ ベッド残留核種 X の } \gamma \text{ 放射能}}{\text{未処理照射ペレット中の核種 X の } \gamma \text{ 放射能}} \times 100 \quad (6-1)$$

$$\text{核種 X 残留率(\%)} = \frac{\text{脱着処理後の BaCl}_2 \text{ ベッド残留核種 X の } \gamma \text{ 放射能}}{\text{脱着処理前の BaCl}_2 \text{ ベッド付着核種 X の } \gamma \text{ 放射能}} \times 100 \quad (6-2)$$

Table 6-5によると、収着ZrCl₄とNbCl₅の99%は480℃で30分以内に脱着した。収着塩化ルテニウムの約70%以上はベッド上に残留した。また収着CeCl₃はほとんど100%脱着せずにベッド上に残留した。照射済みペレットの酸化—還元粉碎時におけるCsの挙動については観測しなかったが、塩素化によって生成したCsClはほぼ全量が揮発してBaCl₂ベッド上に収着し、脱着処理の影響を受けずにベッド上に残留した。これらのことはFig. 6-14のγ線スペクトルからも明らかである。

脱着率に及ぼす加熱温度の影響については、ZrCl₄とNbCl₅の脱着率は温度の上昇につれて増加したが、塩化ルテニウム、CsClおよびCeCl₃の脱着率は温度の影響を受けなかった。

以上の実験結果から、核分裂生成物塩化物収着BaCl₂ベッドを90%Ar—10%CCl₄蒸気の混合気流中で460~480℃に加熱することによって、ZrとNbの塩化物はほとんど完全に脱着したが、Ru、CsおよびCeの塩化物の大部分は脱着しないことが明らかになった。なおこれらの実験の際に、塩化ウランの脱着は認められなかった。

6.3.5 照射済みUO₂の処理

これまでの実験結果に基づいて作成したフローシートをFig. 6-15に示す。このフローシートでは、使用済みUO₂燃料を酸化—還元粉碎してUO₂粉末とし、CCl₄蒸気で塩素化して生成塩化物蒸気をBaCl₂ベッド上に収着させる。つぎに、そのベッドをAr—CCl₄蒸気の混合気流中で加熱して、高蒸気圧の核分裂生成物塩化物を選択的に脱着してから、Cl₂ガス含有気流中で加熱して、収着塩化ウランをUCl₅またはUCl₆にまで塩素化し、選択的に脱着させる。この塩化ウラン蒸気を捕集する。

このフローシートの最適処理条件を求める目的で実験を行なった。

〔実験〕 試料としては、UO₂ペレットをJRR-2で熱中性子を1×10¹⁸ n/cm²照射後、およそ400日間減衰させてから、酸化（空気、400℃、1時間）—還元（H₂、800℃、2

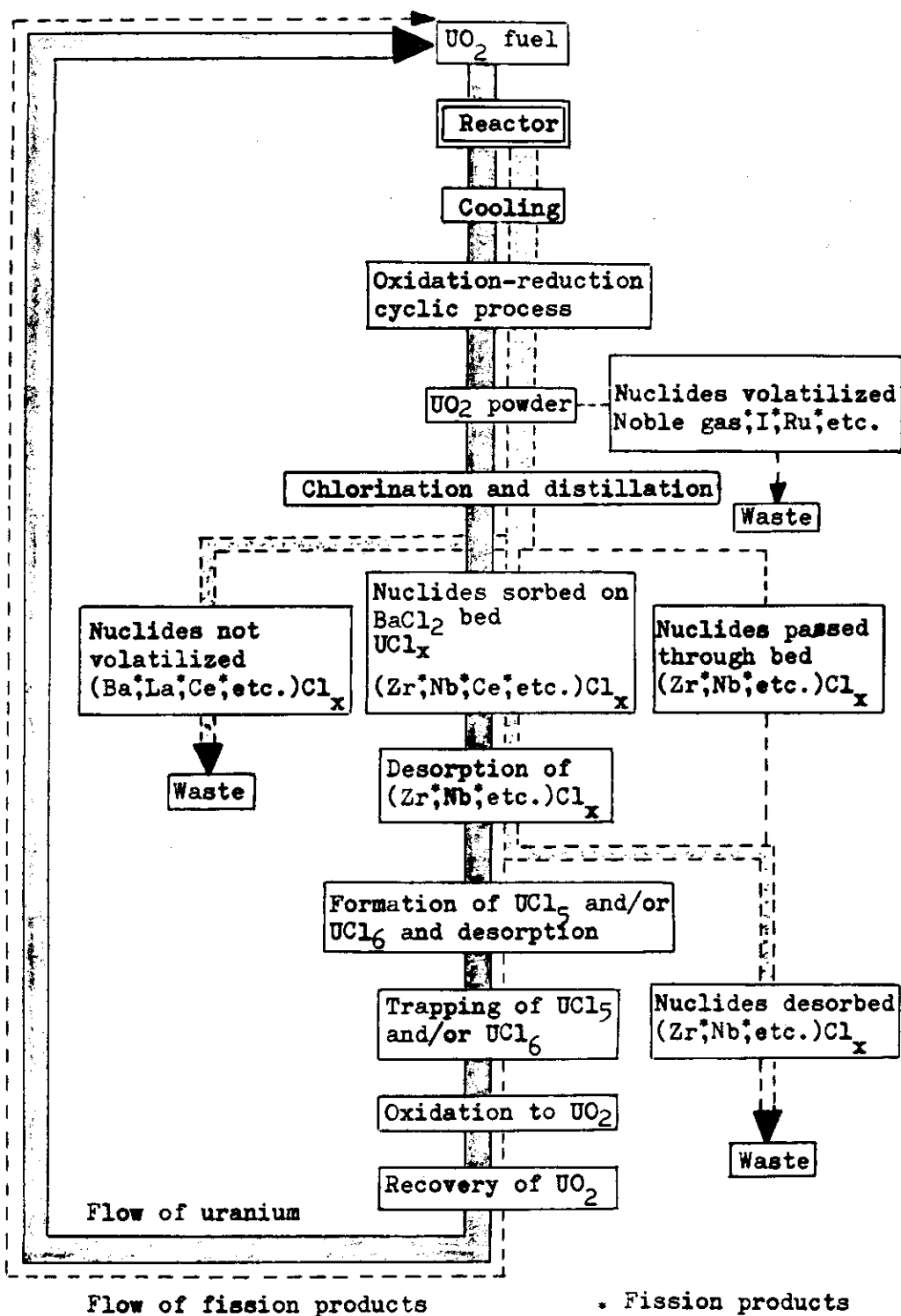


Fig. 6-15 Flowsheet for reprocessing of irradiated uranium dioxide fuel through sorption-desorption on barium chloride bed

時間) 処理を3回適用することによって得られた照射済み UO_2 粉末を1回に0.05g使用した。

実験装置, 反応管接続順序および塩素化反応の実験条件は6.3.3項に記したとおりである。

塩素化反応終了後, ガスをArガスに切換えるとともに, 各反応管を接続したままで, 反応管2-Cを電気炉の中心に移動させた。つぎに, 反応管2-Cを350, 375, 400, 440, 460または480℃に加熱してから, ガスを90%Ar-10% CCl_4 蒸気の混合気流(25℃換算流量95 cm^3/min)に切換え, 一定温度に1, 2, 3または4時間保持することによって, 高蒸気圧核分裂生成物塩化物を選択脱着させた。反応時間終了後, 反応ガスを流したままで放冷した。冷却後, 反応ガスを流したままで, 反応管3-Cおよび4-Bをそれぞれ反応管5-Cおよび6-Bと交換した。この反応管6-B内には, 反応管4-Bと同様に, その先端近くにNaClを充填した。

再接続した反応管を, 反応管2-Cが電気炉の中心に位置するようにセットし, 反応管2-Cの温度が500℃に達してから, ガスを15%Ar-70% Cl_2 -15% CCl_4 蒸気の混合気流(25℃換算流量300 cm^3/min)に切換え, その温度に20分間保持することによって, 収着塩化ウランを UCl_5 または UCl_6 にまで塩素化して選択的に脱着させた。

反応時間終了後, ガスをArガスに切換えるとともに放冷した。冷却後, 各反応管を分離して, ポート内残留物(反応管1-A), BaCl_2 ベッド残留物(反応管2-C), 核分裂生成物選択脱着時の脱着物(反応管3-Cと4-B)および回収U(反応管5-Cと6-B)をそれぞれ別々に希 HNO_3 溶液に溶解した。得られた溶液を γ 放射能測定とU定量に供した。

また BaCl_2 ベッドへの収着-脱着処理を2回, 3回と繰り返し適用することによって, 除染係数(γ)を改善させることも試みた。

これらの実験条件をTable 6-6に示す。

〔結果〕 回収Uの除染係数(γ)に及ぼす BaCl_2 ベッド収着核分裂生成物塩化物の選択脱着反応温度および時間の影響についての実験結果をFig. 6-16とFig. 6-17に示す。またU回収率および回収Uの γ 線スペクトルに及ぼす収着核分裂生成物選択脱着反応温度および時間の影響についての実験結果をFig. 6-16とFig. 18に示す。

Fig. 6-16によると, 回収Uの除染係数(γ)は, BaCl_2 ベッド加熱温度が350℃から460℃まで上昇するにつれて, 次第に向上した。そしてFig. 6-17によると, この傾向は, 反応時間が長くなると, 一層顕著に示された。また460℃と480℃とでは, ほぼ等しい結果が得られ, 460℃に加熱すれば十分であることが明らかになった。このように, 核分裂生成物塩化物選択脱着反応温度が高くなり, かつ反応時間が長くなるにつれて, 回収Uの除染係数(γ)が向上したのは, Fig. 6-18に見られるように, ^{95}Zr - ^{95}Nb の除染量が次第に増加したためである。

Fig. 6-19には, 処理後の BaCl_2 ベッド残留核種, 核分裂生成物塩化物選択脱着時の脱着核種, ポート内残留核種および回収U共存核種の γ 線スペクトルを未処理試料の γ 線スペクトルとともに示す。この図によると, ZrとNbの塩化物は, 核分裂生成物塩化物の選択脱着処理を通じて, ほとんど全量が脱着したが, 脱着しなかったZrとNbの塩化物は, つぎの塩化ウラン脱着処理の際に, 塩化ウランと一緒に脱着して, 回収Uに混入した。 CsCl は, 核分裂生成物塩化物選択脱着処理の際には, 脱着しなかったが, 塩化ウランとともにかなり脱

Table 6-6 Recovery and decontamination factor (γ) of uranium recovered after repeating sorption-desorption by $BaCl_2$ bed once, twice or three times

Chlorination-sorption					
Chlorination temp. ($^{\circ}C$)	580	580	580	580	580
Sorption temp. ($^{\circ}C$)	500-	500-	500-	500-	500-
Time (min)	100	100	100	100	100
	10	10	10	10	10
Desorption of chlorides of fission products					
First	Temp. ($^{\circ}C$)	460	460	460	460
	Time (min)	60	240	60	240
Second	Temp. ($^{\circ}C$)			460	460
	Time (min)			60	60
Third	Temp. ($^{\circ}C$)				460
	Time (min)				60
Desorption of uranium chlorides					
First	Temp. ($^{\circ}C$)	500	500	500	500
	Time (min)	20	20	20	20
Second	Temp. ($^{\circ}C$)			500	500
	Time (min)			20	20
Third	Temp. ($^{\circ}C$)				500
	Time (min)				20
Uranium recovery (%)	97.6	97.7	95.8	95.7	93.9
DF(γ)	1.0×10^2	7.9×10^2	5.3×10^3	4.2×10^3	6.5×10^4
Corrected DF(γ)	1.1×10^2	8.1×10^2	6.3×10^3	4.7×10^3	∞

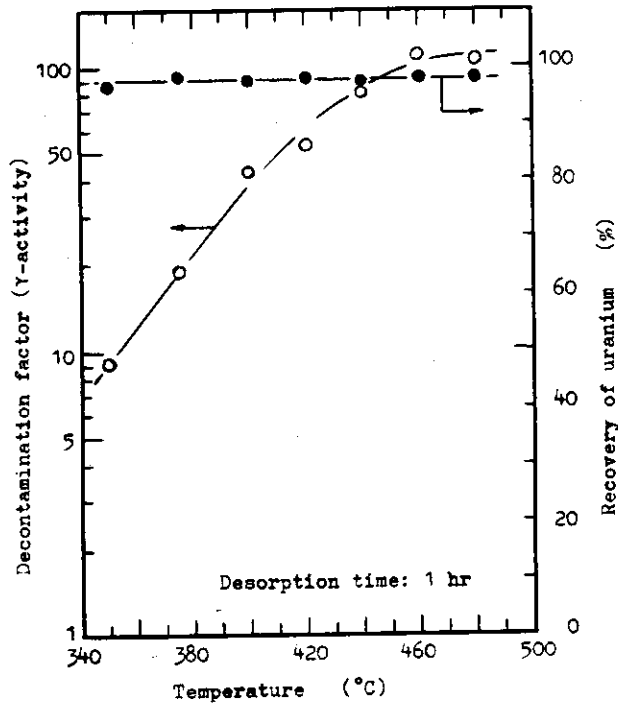


Fig. 6-16 Effect on decontamination factor and recovery of uranium brought by differences in selective desorption temperature of fission products chlorides

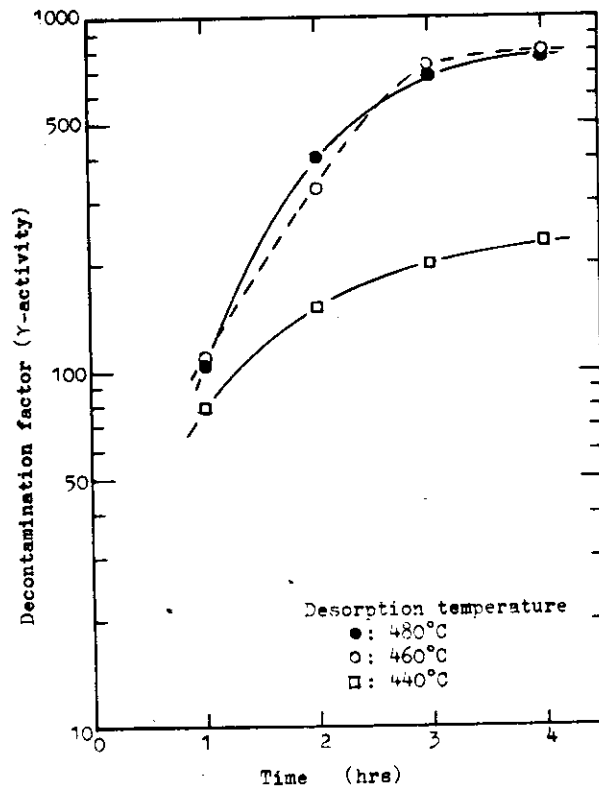


Fig. 6-17 Effect on decontamination factor of uranium recovered brought by differences in selective desorption time of fission products chlorides

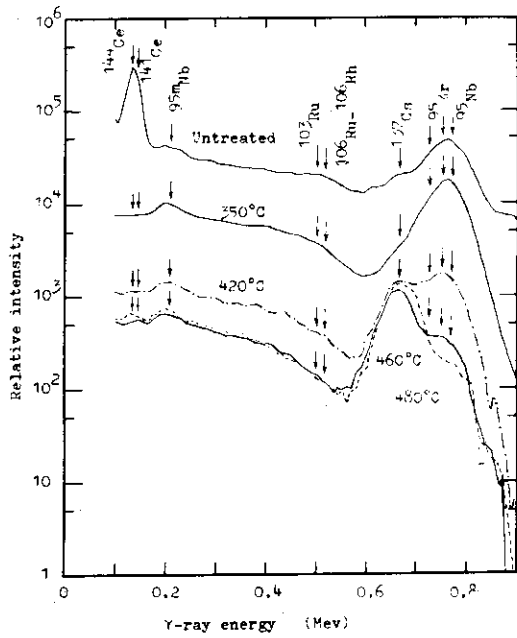


Fig. 6-18 Effect on Y-ray spectrogram of uranium recovered brought by differences in selective desorption temperature of fission products chlorides

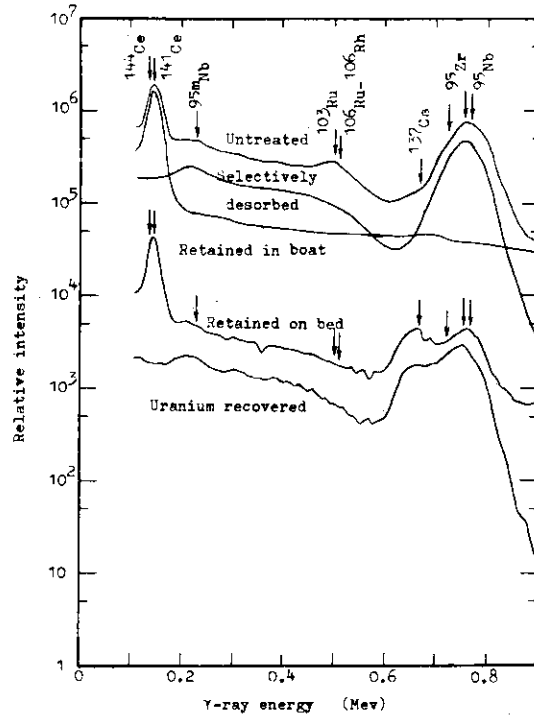


Fig. 6-19 Distribution of Y-emitting nuclides after processing of irradiated UO₂

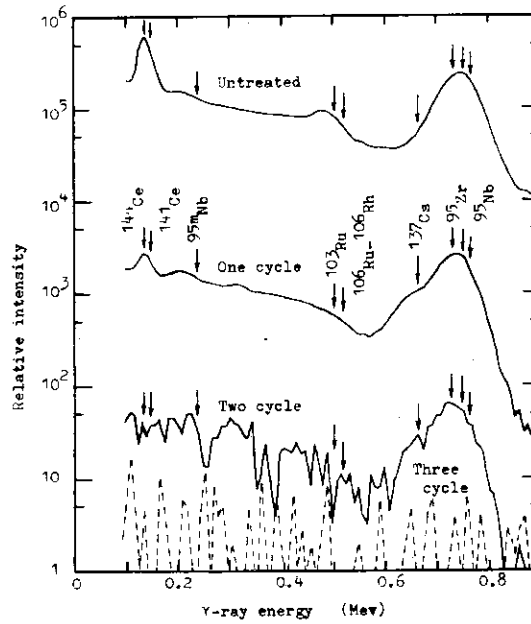


Fig. 6-20 Y-ray spectrogram of uranium recovered after 1, 2 and 3 cycles of sorption-desorption process on BaCl₂ bed

着して、回収Uに混入した。RuとCeの塩化物は、両選択脱着処理を通じて、ほとんど脱着せず、ベッド上に残留した。この結果、回収Uに共存した主な γ 放射核分裂生成物はZr, NbおよびCsであった。

つぎに、収着-脱着処理を繰り返したときのU回収率と回収Uの除染係数(γ)をTable 6-6に示す。この表の最下段の補正した除染係数(γ)とは、未処理試料および回収Uの両方の γ 放射能から天然Uの γ 放射能を差し引いて求めた除染係数を意味している。収着-脱着処理を2回、3回と繰り返したときの回収Uの除染係数(γ)はそれぞれ $4.2 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^4$ および 6.5×10^4 に向上し、また補正した除染係数(γ)はそれぞれ $4.7 \times 10^3 \sim 1.8 \times 10^4$ および無限大に向上した。この無限大は、回収Uの γ 放射能が天然Uの γ 放射能よりも少ないことを意味している。この理由は、 ^{235}U と ^{238}U の娘核種が分離されてしまっていて、まだ放射平衡に到達していないためである。さらに、収着-脱着処理を繰り返すときには、第2回処理時の核分裂生成物塩化物選択脱着時間を長くすると、除染係数が著しく向上するという結果が得られた。

第1回、第2回および第3回収着-脱着処理後の回収Uの γ 線スペクトルをFig. 6-20に示す。この図によると、 ^{103}Ru , ^{106}Ru - ^{108}Rh , ^{141}Ce および ^{144}Ce は、第1回処理によって、ほとんど完全に除染された。また ^{95}Zr - ^{95}Nb と ^{137}Cs は第2回、第3回の処理を通じて次第に除染された。

また第1回、第2回および第3回収着-脱着処理後の回収Uの除染係数(γ)はそれぞれ 10^2 , 10^3 および 10^4 台であり、U回収率はそれぞれ98, 96および94%であった。このU回収率は、1回の処理毎に、損失が2%ずつ生じたことを意味しているが、これは比色分析の分析限界から生じたものであって、実際には、2%以下と考えるべきである。したがって供試量を多くすれば、U回収率をもっと高くなると考えられる。

6.4 考 察

6.4.1 塩化ウランの挙動

UCl_4 - BaCl_2 系には、 Ba_2UCl_8 ($=\text{UCl}_4 \cdot 2\text{BaCl}_2$)なる組成の化合物が存在し、その包晶点の温度は583°Cである⁽¹⁰⁾。

本実験における塩化ウラン蒸気の収着-脱着反応はつぎのように考えることによって理解できる。すなわち、塩素化によって生成した塩化ウラン蒸気が高温端約500°C、低温端約100°Cの BaCl_2 ベッド上を通過すると、 UCl_5 , UCl_6 のような高次塩化ウラン蒸気は、400°C以下で、かつ雰囲気内に遊離の Cl_2 ガスがほとんど存在していないときには、不安定であるから、ベッド通過中に UCl_4 と Cl_2 ガスとに分解する。このようにして生成した UCl_4 は、塩素化によって生成した UCl_4 蒸気とともに、ベッド上で BaCl_2 と結合し、 Ba_2UCl_8 の形で固定される。つぎに、そのベッドを大量の遊離 Cl_2 ガス含有気流中で加熱すると、 Ba_2UCl_8 中の UCl_4 は UCl_5 , UCl_6 のような高次塩化ウランにまで塩素化され、蒸気となってベッドから脱着する。

BaCl_2 ベッド収着 UCl_4 が490°C以上の Ar-CCl_4 蒸気の混合気流中で脱着した理由はつぎのように説明できる。



の反応による CCl_4 蒸気の生成の自由エネルギー変化 ΔF は

$$\Delta F = -26,260 - 5.16T \log T + 49.32T \text{ cal/mole of } \text{CCl}_4 \quad (6-4)$$

で与えられる⁽⁶³⁾。ここで T は絶対温度である。

(6-4) 式に

$$T = 762 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$= 489 \text{ }^\circ\text{C}$$

を代入すると

$$\Delta F = 0$$

となる。したがって、 489°C 以上になると、 CCl_4 蒸気の分解によって生成する Cl_2 ガスの量は急激に増加する。本実験では、 $\text{Ar}-\text{CCl}_4$ 蒸気の混合気流中における塩化ウランの最低脱着温度は 490°C であって、 489°C にほぼ一致した。 490°C 以上になると、 Cl_2 ガス濃度が急激に増加するので、一層多くの UCl_4 が高次塩化ウランにまで塩素化され、脱着塩化ウラン量の増加が期待されるのである。

6.4.2 核分裂生成物塩化物の挙動

BaCl_2 ベッドを使用した収着-脱着処理における主な核分裂生成物の挙動はつぎのように説明できる。

BaCl_2 ベッド上に収着した Ce と Ru の塩化物が、核分裂生成物塩化物の選択脱着と塩化ウランの選択脱着の両処理を通じて、ほとんど脱着しなかった理由はつぎのとおりである。すなわち、本実験条件の下で生成する安定な Ce 塩化物は CeCl_3 のみである。この CeCl_3 の蒸気圧は、本実験の塩素化温度では、非常に低い (1020°C で 0.76mmHg ⁽⁶⁴⁾) ので、 CeCl_3 の大部分は揮発せずに試料ポート内に残留する。そして揮発するのは極めて微量であり、しかもその揮発した CeCl_3 蒸気は、ベッド上で、 BaCl_2 と結合して錯化合物を生成し、この化合物は約 500°C の $\text{Ar}-\text{CCl}_4$ 蒸気および $\text{Ar}-\text{Cl}_2-\text{CCl}_4$ 蒸気のどちらの混合気流中でも安定なのである。

塩素化によって生成する最も安定な Ru 塩化物は RuCl_3 である。この RuCl_3 蒸気も、ベッド上で、 BaCl_2 と結合して錯化合物を生成し、その化合物も、 Ce の場合と同様に、安定なのである。したがって、 Ce と Ru の塩化物は、両脱着処理の際に脱着しなかったのである。

また BaCl_2 ベッド上に収着した Zr と Nb の塩化物の大部分が、核分裂生成物塩化物の選択脱着処理の際に、脱着した理由はつぎのように説明できる。塩素化によって生成する安定な Zr と Nb の塩化物はそれぞれ ZrCl_4 と NbCl_5 である。本実験の塩素化温度はこれらの塩化物の沸点以上であって、飽和蒸気圧は著しく高いけれども、ベッド通過中に温度が下がるにつれて、それらの飽和蒸気圧は次第に低下し、過飽和になった塩化物蒸気がベッド上に凝結する。しかしながら、凝結物は化学的に結合しているのではなくて、物理的に吸着している。したがって、ベッド温度を上げることによって、飽和蒸気圧が高くなれば、揮発してしまうので、核分裂生成物選択脱着温度では、大部分が脱着したのである。

塩素化によって生成する Cs 塩化物は CsCl のみである。 BaCl_2 ベッド上に収着した CsCl は、核分裂生成物塩化物の選択脱着処理の際には、脱着しなかったが、

塩化ウランの選択脱着処理の際には、かなり脱着した。この理由はつぎのように説明できる。CsCl- UCl_4 系およびCsCl- $BaCl_2$ 系には、それぞれ二、三の錯化合物が存在する。すなわち、 CsU_2Cl_9 ($=CsCl \cdot 2UCl_4$)、 Cs_2UCl_6 ($=2CsCl \cdot UCl_4$)、 $Cs_3U_2Cl_{11}$ ($=3CsCl \cdot 2UCl_4$)、 Cs_3UCl_7 ($=3CsCl \cdot UCl_4$)⁽⁶⁵⁾、 $CsBaCl_3$ ($=CsCl \cdot BaCl_2$)および Cs_2BaCl_4 ($=2CsCl \cdot BaCl_2$)⁽⁶⁶⁾である。これらの化合物は、ベッド上でCsCl蒸気が UCl_4 または $BaCl_2$ と結合することによって生成する。そして核分裂生成物塩化物選択脱着処理の際に、 UCl_4 と $BaCl_2$ はどちらも安定であるから、上記の化合物も安定である。このために、CsClは、480℃以下のAr- CCl_4 蒸気の混合気流中では脱着しないのである。つぎの塩化ウラン選択脱着処理の過程で、 UCl_4 が高次塩化ウランにまで塩素化されるときには、CsClと UCl_4 とからなる化合物は分解するが、 $BaCl_2$ は安定なので、CsClと $BaCl_2$ とからなる化合物は分解しない。このように UCl_4 と結合しているCsClは塩化ウランとともに脱着されるが、 $BaCl_2$ と結合しているCsClはベッド上に留まるので、CsClは全量が脱着せずに、かなり残留したのである。

6.5 結 論

(1) $BaCl_2$ ベッドを使用したUおよび核分裂生成物の塩化物蒸気の収着-脱着処理は使用済みU燃料から核分裂生成物を分離するための著しく改善された方法であることが明らかになった。

(2) Ar- CCl_4 蒸気の混合気流による塩素化反応によって生成した塩化ウラン蒸気は、およそ500℃から100℃までの温度分布をもった $BaCl_2$ ベッド上に、完全に収着する。

(3) 塩化ウランが収着している $BaCl_2$ ベッドをAr- CCl_4 蒸気の混合気流中で加熱しても、加熱温度が480℃を越えない限り、塩化ウランはベッドから脱着しない。

(4) そのベッドをAr- Cl_2 - CCl_4 蒸気の混合気流中で480~560℃に加熱すると、塩化ウランは高次塩化ウラン蒸気になって脱着する。

(5) $BaCl_2$ ベッド上に収着したZr, Nb等の高蒸気圧塩化物は、ベッドをAr- CCl_4 蒸気の混合気流中で460~480℃に加熱すると、大部分が脱着する。そして脱着せずに残留したそれらの塩化物は、ベッドをAr- Cl_2 - CCl_4 蒸気の混合気流中で500℃に加熱すると、塩化ウランとともに脱着して回収Uに混入するが、収着-脱着処理を繰り返すことによって、Uから完全に分離される。

(6) $BaCl_2$ ベッド上に収着したCe, Ru等の低蒸気圧塩化物は、ベッドをAr- CCl_4 蒸気およびAr- Cl_2 - CCl_4 蒸気の混合気流中でそれぞれ460~480℃および500℃に加熱しても脱着しない。

(7) $BaCl_2$ ベッド上に収着したCsClは、ベッドをAr- CCl_4 蒸気の混合気流中で460~480℃に加熱しても、脱着しないが、Ar- Cl_2 - CCl_4 蒸気の混合気流中で500℃に加熱すると、塩化ウランとともにかなり脱着して、回収Uに混入するが、収着-脱着処理を繰り返すことによって、Uから大部分を分離し得る。

(8) 照射済み UO_2 ペレットを対象にした最も有望な除染プロセスはつぎのようになるであ

ろう。

i) 酸化(空気) -還元(水素)処理を繰り返すことによってペレットを粉末化し、 UO_2 粉末にする。

ii) UO_2 粉末を60%Ar-40% CCl_4 蒸気の混合気流中で約580℃に加熱して塩素化する。

iii) 生成した塩化物蒸気を500℃から100℃までの温度分布をもった $BaCl_2$ ベッド上を通し、塩化物蒸気をそのベッド上に収着させる。

iv) それらの塩化物を収着したベッドを90%Ar-10% CCl_4 蒸気の混合気流中で460~480℃に加熱することによって、高蒸気圧の核分裂生成物塩化物を選択的に脱着させる。

v) つぎに、そのベッドを15%Ar-70% Cl_2 -15% CCl_4 蒸気の混合気流中で500℃に加熱することによって、塩化ウランを脱着させる。

vi) その塩化ウラン蒸気を捕集して、Uを回収する。

vii) 必要に応じて、上記の収着-脱着処理を繰り返して、除染係数の向上をはかる。

(9) 収着-脱着処理を1回、2回および3回適用後に回収したUの γ 放射能除染係数はそれぞれ 10^2 、 10^3 および 10^4 倍であった。

6.6 ま と め

$BaCl_2$ ベッドを使用した塩化ウランおよび核分裂生成物塩化物の収着-脱着処理を適用すると、照射済み UO_2 の塩素化によって生成した塩化ウランから大部分の γ 放射核分裂生成物を分離できた。その上、収着-脱着処理を繰り返すことによって、ほとんどすべての γ 放射核分裂生成物を分離できた。しかしながら、収着-脱着を繰り返す過程で分離される γ 放射核分裂生成物はZr, NbおよびCsであって、その他の γ 放射核分裂生成物は1回の収着-脱着処理で分離されてしまった。このZr, NbおよびCsの中では、CsがUに最も同拌しやすいので、Csの一層有効な分離法の開発を目的として、さらに研究を進めることにした。

7 塩化水素化処理によるCsの分離

7.1 概 要

BaCl₂を使用した収着-脱着処理を適用することによって、Uから大部分のγ放射核分裂生成物を分離できたが、Csを分離するためには、収着-脱着処理を繰り返して適用することが必要であった。

HClガスとU、Puおよび主な核分裂生成物の酸化物との反応における生成自由エネルギー変化をFig. 7-1に示す。この図によると、約400°K以上の温度では、UとPuはHClガスと反応しないが、Cs、Rb、Ba、Sr、La等の酸化物は反応して塩化物を生成する。またFig. 2-2に見られるように、CsとRbの塩化物の蒸気圧はBa、Sr、La等の塩化物の蒸気圧よりも著しく高く、数100°Cに加熱すれば揮発すると予想される。

そこで、照射済みUO₂ペレットを酸化-還元処理して得られたUO₂粉末を高温でHClガスと反応させ、生成したCsClを選択的に揮発分離させたところ、反応ガス組成75% HCl-25% Ar、加熱温度800°C、反応時間1時間で、¹³⁷Csの90%以上が揮発分離された。さらに、塩素化-BaCl₂ベッド収着-脱着処理を1回適用すると、回収Uのγ放射能除染係数はおよそ800に達した。

7.2 実験方法の概略

実験装置の概略をFig. 7-2に示す。これは、Fig. 6-1に示した横型電気環状炉内に内径30mmの透明石英管を貫通させ、その管内に内径20mm、長さ300mmの透明石英製反応管を2本挿入して、相互にすり合わせで接続したものである。Fig. 7-2の左側の反応管（反応管-I）には、試料を入れた石英製ポートを挿入し、右側の反応管（反応管-II）内の右端附近には、生成した塩化物蒸気捕集用のNaCl粉末を軽く充填した。なお温度測定には、石英二重管内に挿入したPt-Pt-Rh熱電対を使用した。

HClガスは、濃HCl溶液を濃H₂SO₄溶液上に適下することによって発生させ、濃H₂SO₄溶液を入れたガス洗浄瓶内を通過させて脱水してから使用した。Arガスは、これまでの実験と同様に処理してから使用した。

塩化水素化実験以後の実験には、Fig. 6-1に示した実験装置をそのまま使用した。

使用した試料は、JRR-1で熱中性子を 2×10^{15} n/cm²照射後、数10日間または約250日間減衰させたUO₂ペレットに、酸化〔空気、400°C、2時間（第2回目から1時間）+1000°C、1時間〕-還元（水素、800°C、2時間）処理を3~4回適用して得られたUO₂粉末である。

実験方法はつぎのとおりである。UO₂粉末0.5gを入れた石英製ポートを反応管-I内に挿入し、反応管-IIの先端近くには、NaCl粉末を軽く充填した。これらの反応管を炉外で接続してから、内径30mmの石英管内に挿入し、管内の空気をArガスで置換するとともに、電気炉を600~1000°Cの所定の温度に加熱した。ガスの置換が完了し、かつ電気炉が所定の温度に到達してから、反応管を炉内に移し、ArガスをAr-HCl混合気流（25°C換算流

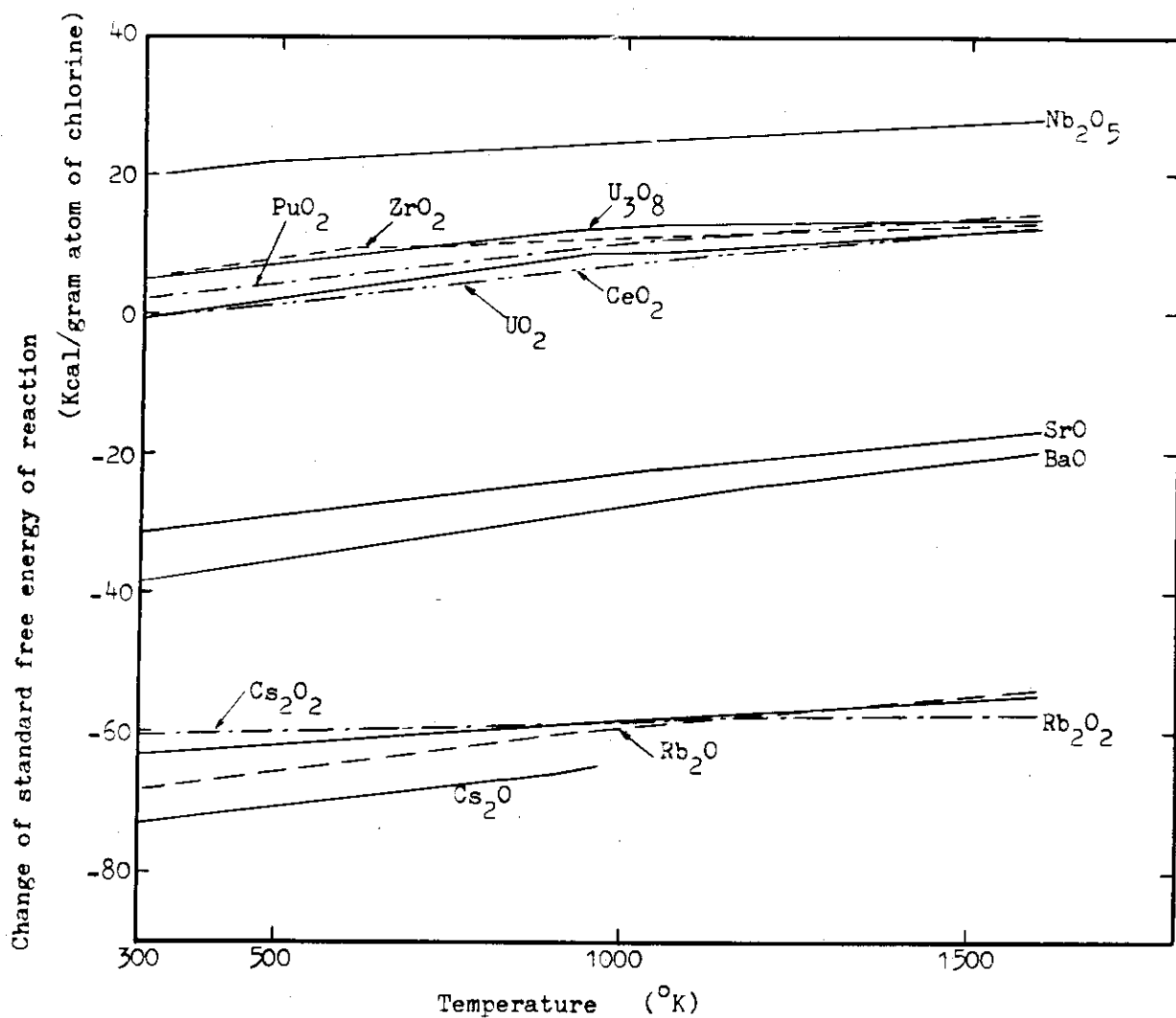


Fig. 7-1 Change of standard free energy of reaction between oxides and HCl gas

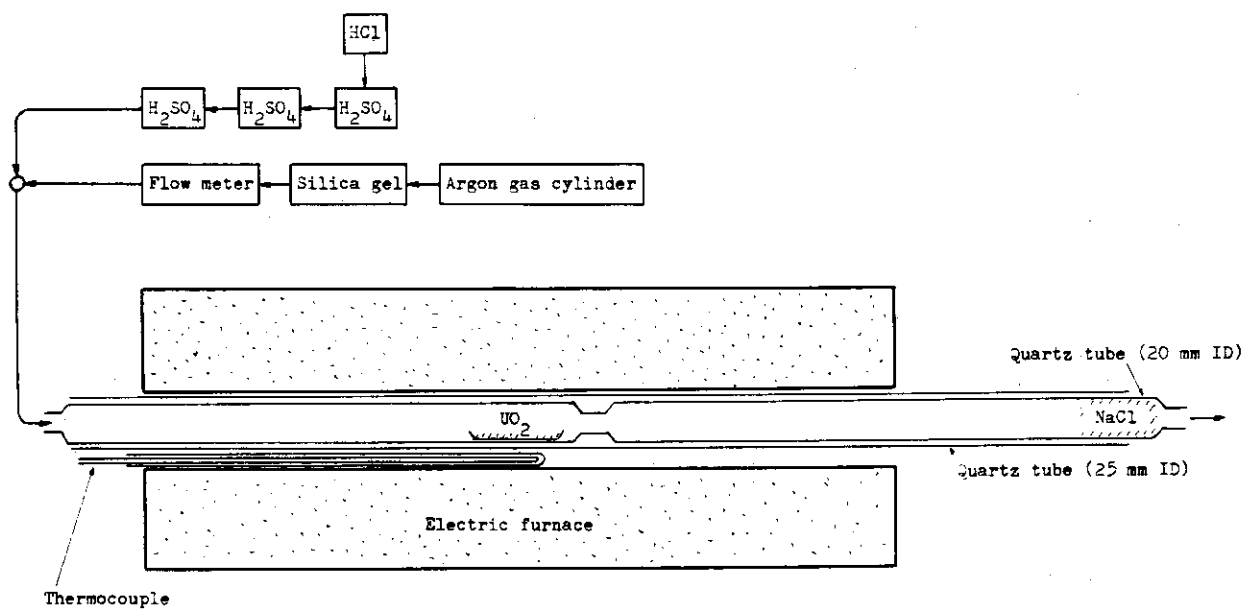


Fig. 7-2 Experimental apparatus

量 $250 \text{ cm}^3 / \text{min}$) に切換えて、 $0.5 \sim 2$ 時間一定温度に保持した。所定の時間経過後、反応ガスを Ar ガスに切換えると同時に、反応管を接続したまま放冷した。冷却後、反応管 II の内部を希 HNO_3 溶液で洗浄して NaCl も一緒に溶解した。得られた水溶液を塩化水素化処理による揮発物として、 γ 放射能測定と U 定量に供した。なお U は H_2O_2 発色による比色法で定量した。また試料ポート内残留物は必要に応じて γ 放射能測定または塩素化 - BaCl_2 ベッド収着 - 脱着実験に供した。

塩素化 - BaCl_2 ベッド収着 - 脱着の実験方法は 6.3 項とほぼ同じであって、反応管接続順序は 1-A, 2-C, 3-C, 4-B, BaCl_2 粒度は -6+7 メッシュ、塩素化温度は 580°C 、核分裂生成物選択脱着温度は 480°C 、塩化ウラン選択脱着温度は 500°C 、塩素化ガス組成は 60%Ar-40% CCl_4 蒸気、核分裂生成物選択脱着反応ガス組成は 90%Ar-10% CCl_4 蒸気、塩化ウラン選択脱着反応ガス組成は 15%Ar-70% Cl_2 -15% CCl_4 蒸気にそれぞれ固定した。

7.3 実験および結果

7.3.1 温度の影響

〔実験〕 照射後、およそ 250 日間減衰の UO_2 ペレットに、酸化 - 還元処理を 3 回適用して得られた UO_2 粉末 0.5 g を $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ に加熱し、75% HCl -25%Ar 混合気流で 1 時間処理して、 ^{137}Cs 分離率を求めた。

〔結果〕 得られた実験結果を Fig. 7-3 に示す。それによると、 ^{137}Cs 分離率は処理温度によって異なり、 600°C では約 20% に過ぎなかったが、 700°C では 56%、 800°C では 93% というように、処理温度の上昇につれて急激に上昇した。そして、 900°C では 94%、 1000°C では 95% であって、処理温度が 800°C を越えると、 ^{137}Cs の分離率はほぼ一定になった。

これらの実験結果から、75% HCl -25%Ar 混合ガスで塩化水素化して ^{137}Cs を揮発分離させるための処理温度としては 800°C が適当であると結論できた。

7.3.2 前処理の影響

〔実験〕 7.3.1 項の実験では、酸化 - 還元処理の回数を 3 回にしたが、これを 4 回にすることによって ^{137}Cs の分離率が向上するかどうか調べた。

塩化水素化処理については、温度を 800°C に固定し、時間を $0.5 \sim 2$ 時間の範囲内で変えた。

〔結果〕 得られた実験結果を Fig. 7-4 に示す。それによると、処理時間が短い場合には、 ^{137}Cs 分離率は酸化 - 還元処理回数の影響をかなり受け、4 回の方が高い分離率を得たが、処理時間が長くなるにつれて、その差は減少し、1 時間でほぼ等しくなり、93% に達した。そして 2 時間でも 94% であって、 ^{137}Cs 分離率は 1 時間でほぼ飽和に達した。

これらの実験結果から、塩化水素化剤として 75% HCl -25%Ar 混合ガスを使用するときには、酸化 - 還元処理を 3 回適用後に、 800°C で 1 時間塩化水素化処理すればよいことが明らかになった。

7.3.3 HCl ガス濃度の影響

〔実験〕 HCl ガス濃度を 25, 50, 75 および 100% と変えて, 800°C で 1~2 時間塩化水素化処理することによって, HCl ガス濃度の影響を調べた。

〔結果〕 得られた実験結果を Fig. 7-5 に示す。それによると, ^{137}Cs 分離率は, HCl ガス濃度の増加につれて, また処理時間が長くなるにつれて向上した。そして HCl ガス濃度 75%, 処理時間 1.5~2 時間ではほぼ飽和に達した。

この実験結果に基づいて, 以後の実験では, HCl ガス濃度として 75% を採用することにした。

7.3.4 核分裂生成物の除染

〔実験〕 照射後, およそ 50 日間減衰の UO_2 ペレットに酸化-還元処理を 3 回適用して得られた UO_2 粉末を 1 回の実験に 0.5 g 使用した。先ず, 75% HCl-25% Ar 混合気流中で 700~900°C に 0.5~2 時間保持することによって塩化水素化処理してから, 塩素化-BaCl₂ ベッド収着-脱着処理し, 回収 U について, gross γ 放射能および主な γ 放射核種の除染係数を求めた。

〔結果〕 得られた実験結果を Fig. 7-6, Fig. 7-7 および Fig. 7-8 に示す。Fig. 7-6 では, 塩化水素化処理時間を変えた場合の影響を求めたのであるが, gross γ 放射能の測定のみは分離実験後 9~15 日経過してから行なわれた。Fig. 7-7 では, 塩化水素化処理温度を変えた場合の影響を求めたのである。また Fig. 7-8 では, 塩化水素化処理が回収 U の γ 線スペクトルへ及ぼす影響を求めたのである。

これらの図によると, ^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{103}Ru および ^{106}Ru - ^{106}Rh の除染係数は塩化水素化処理の影響を全く受けなかった。また ^{141}Ce と ^{144}Ce の除染係数も, 処理温度 900°C の場合を除けば, 影響を受けなかった。これに対して, ^{137}Cs の除染係数は, これまでの実験結果と同じく, 処理時間の増加と処理温度の上昇につれて向上した。そして, gross γ 放射能の除染係数の変化は ^{137}Cs の除染係数の変化とほぼ同じ傾向を呈した。

これらの実験結果は, 塩化水素化処理によって ^{137}Cs が選択的に除染され, その結果, gross γ 放射能の除染係数が著しく向上したことを示している。すなわち, Fig. 7-8 に見られるように, 塩化水素化処理しないときの回収 U に共存している主な γ 放射核種は ^{137}Cs であって, 塩化水素化処理をすると, この ^{137}Cs が著しく減少した。

このように, 塩化水素化処理は ^{137}Cs の選択分離に有効であって, これによって回収 U の除染係数 (γ) を著しく向上させることができた。

7.4 考 察

塩化水素化処理による Cs の除染機構はつぎのように考えられる。

照射済み UO_2 ペレットを粉砕して得られた UO_2 粉末中に Cs_2O の形で存在している Cs は, UO_2 粒子内を拡散してきた HCl ガスと



のように反応して, CsCl が生成する。Fig. 2-2 に見られるように, CsCl の蒸気圧は 700°C で約 0.5 mmHg, 800°C で約 3 mmHg, 900°C で約 15 mmHg である。したがって,

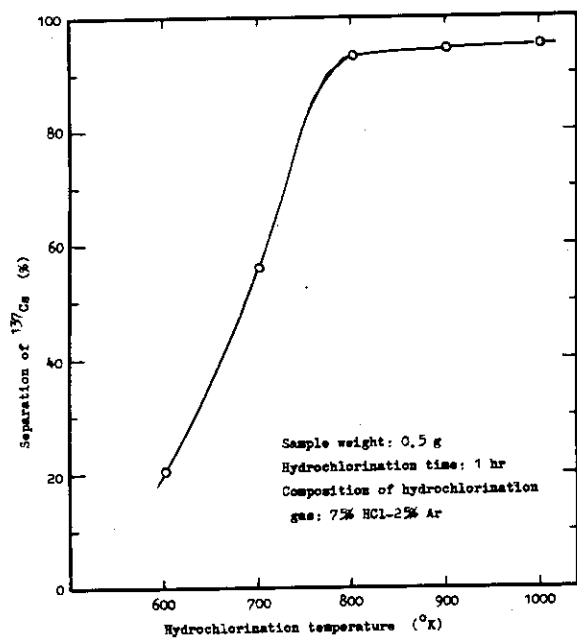


Fig. 7-3 Effect of hydrochlorination temperature on separation of ¹³⁷Cs

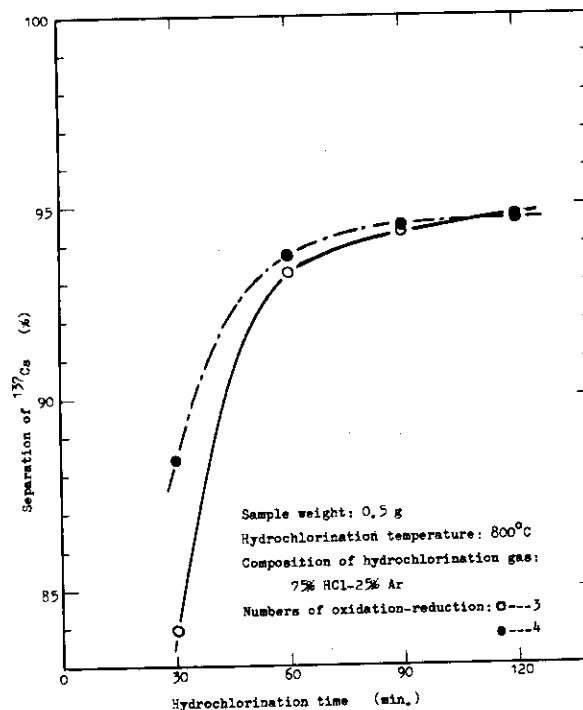


Fig. 7-4 Effect of numbers of oxidation-reduction before hydrochlorination on separation of ¹³⁷Cs

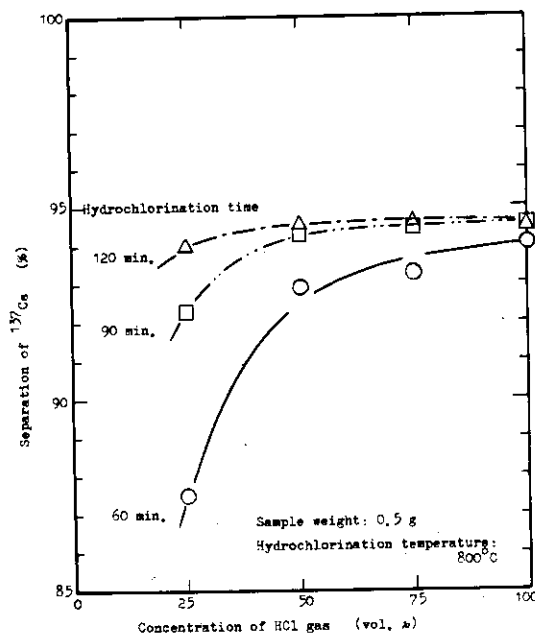


Fig. 7-5 Effect of concentration of HCl gas on separation of ¹³⁷Cs

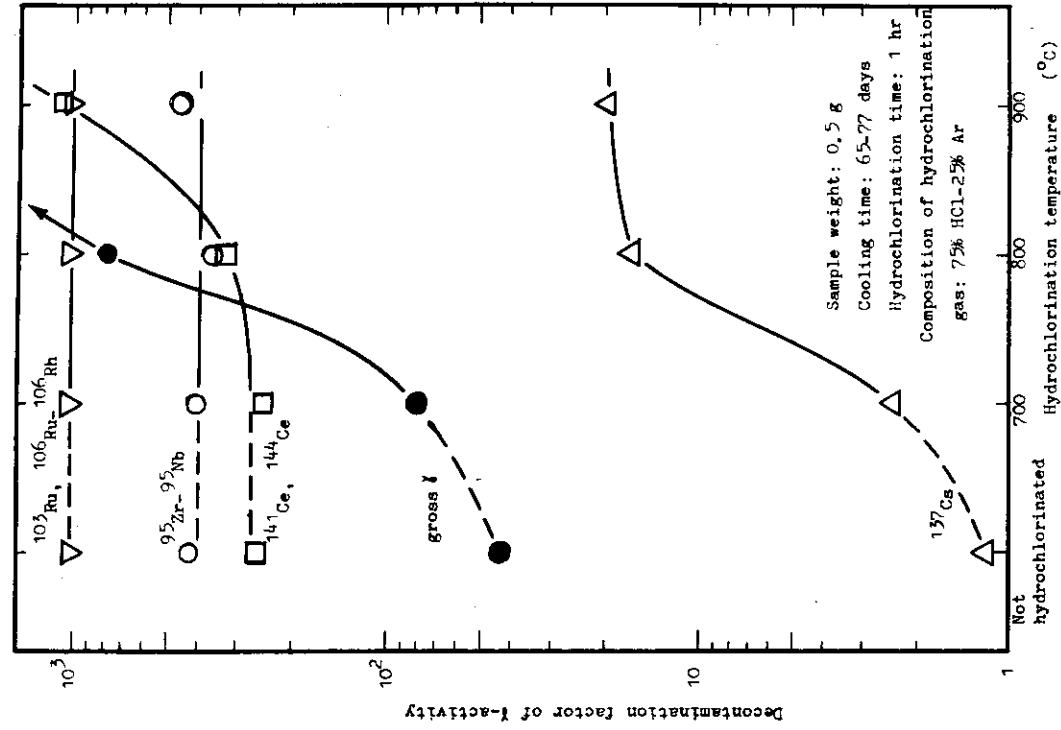


Fig. 7-7 Effect of hydrochlorination on decontamination of fission products

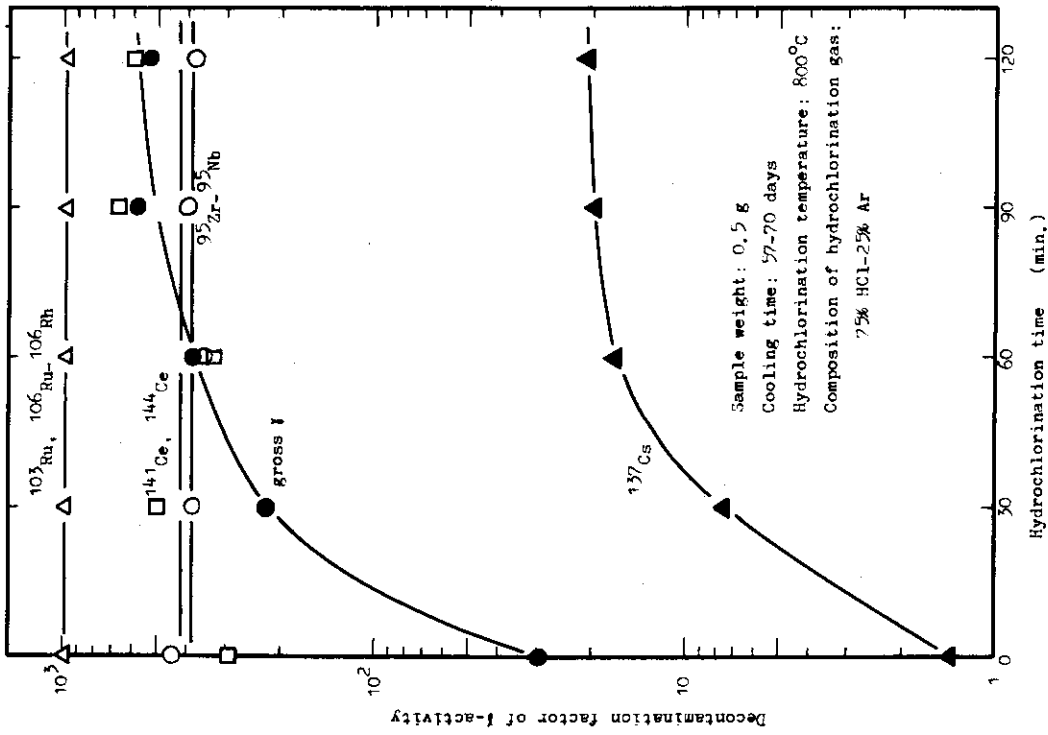


Fig. 7-6 Effect of hydrochlorination time on decontamination of fission products

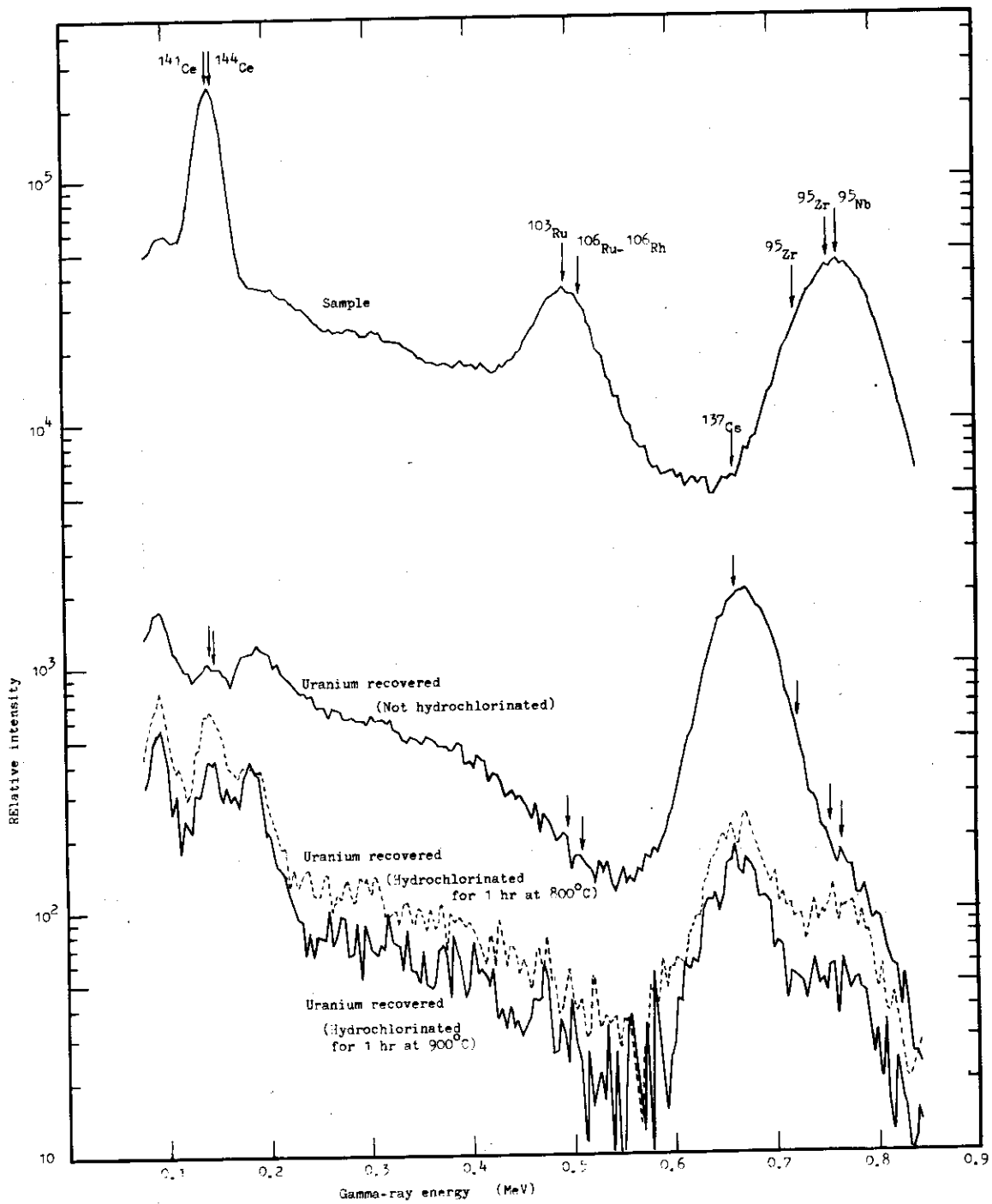


Fig. 7-8 Gamma-ray spectrogram of sample and uranium recovered

生成したCsClは蒸気となり、 UO_2 粒子内を拡散して粒子表面に到達し、揮発する。

これらの過程の中で、実験結果に基づいて、律速段階を断定することは困難であるが、実験結果によると、 ^{137}Cs 分離率が、処理温度の上昇、処理時間の増加ならびにHClガス濃度の増加につれて向上していることから、比較的低温度では、生成CsCl蒸気の拡散と揮発が律速段階であり、低HClガス濃度では、HClガスの拡散が律速段階であると推定される。そして Cs_2O は凝集せずに UO_2 粒子中に存在していると考えられるので、HClとの化学反応は急速に進み、律速段階にはならないと推定される。

Cs以外の主な γ 放射核分裂生成物、すなわち、Zr、Nb、RuおよびCeは塩化水素化処理によって分離されなかったが、これは、Fig. 7-1に見られるように、実験した温度範囲内では、これらの酸化物の塩化水素化反応が進まないためである。

7.5 結 論

実験結果と考察に基づいて、つぎの結論が得られた。

- (1) 照射済み UO_2 ペレットを空気酸化-水素還元粉末化処理して得られた UO_2 粉末を、高温度でHClガスと反応させると、核分裂生成物のCsの大部分を選択的に揮発分離させることができた。
- (2) ^{137}Cs 分離率は、HClガス処理温度の上昇につれて向上したが、処理温度が800℃を越えるとほぼ一定になった。
- (3) ^{137}Cs 分離率は、HClガス処理時間が1時間未満のときには、酸化-還元処理回数の増加につれて向上したが、処理時間が1時間を越えると、処理回数の影響は認められなかった。
- (4) ^{137}Cs 分離率は、HClガス濃度が2.5%から5.0%に増加すると、著しく向上したが、5.0%以上に増加しても、それ以上あまり向上しなかった。
- (5) 塩化水素化処理によって除染される主な γ 放射核種は ^{137}Cs のみであった。
- (6) 塩化水素化処理によるCsの除染は、照射済み UO_2 ペレットの酸化-還元粉末化処理によって得られた UO_2 粉末中の Cs_2O がHClガスと反応して生成したCsClの揮発によって達成される。
- (7) 塩素化-BaCl₂ベッド収着-脱着処理前に塩化水素化処理を適用すると、回収Uの γ 放射能除染係数は、塩化水素化処理による ^{137}Cs の除染係数の向上につれて向上し、800℃で塩化水素化処理すると、およそ800に達した。

7.6 ま と め

HClガスを使用した塩化水素化処理によって、Csの大部分を除染できることが明らかになったので、プロセス化学的研究の段階では、(酸化-還元) - (塩化水素化) - (塩素化) - (BaCl₂ベッド収着-脱着)の一連のプロセスによって、照射済み UO_2 から γ 放射核分裂生成物の大部分を除染できることが立証された。

8 結 言

UO₂ 燃料を対象とした塩素化揮発法による乾式再処理について、プロセス化学的な実験を行ない、初期の単純なプロセスから BaCl₂ ベッドによる収着—脱着処理を採用したプロセスへと進んだ結果、全熱中性子照射量 $10^{15} \sim 10^{18}$ n/cm² 台という低照射試料を使用したにもかかわらず、回収 U の γ 放射能除染係数は、初期の 10 以下から 10^4 台にまで向上した。また U 回収率も初期のおよそ 80% から 94% 以上にまで改善された。

γ 放射能除染係数 10^4 台というのは、Table 6-6 に見られるように、回収直後における回収 U の γ 放射能が天然 U の γ 放射能以下にまで減少したときに得られた数値であって、これは、 γ 放射核分裂生成物のみでなく、U の娘核種中の γ 放射核種までも分離されたことを意味している。このことから、試料の照射量が高くなると、得られる γ 放射能除染係数はさらに向上するであろう。

また U 回収率 94% 以上というのは、試料の量が少量 (0.05 g) のときに得られた結果であって、Fig. 6-12 に見られるように、0.5~1 g を使用したときには、BaCl₂ ベッドからほぼ 100% 脱着しており、試料の量を増加すれば、U 回収率も一層改善されるであろう。

このように、高照射試料を多量に使用して実験するならば、 γ 放射能除染係数も U 回収率も一層の改善を期待でき、Fig. 6-15 に示したプロセスは極めて有望であると考えられる。したがって、今後、工学的な研究開発を進めることによって、実用化の可能性を確かめることが必要であろう。

なお CCl₄ 蒸気による塩素化に先立って HCl ガスで塩化水素化処理することによって、あらかじめ Cs を選択分離しておけば、BaCl₂ ベッド収着—脱着処理の回数を減らすことが可能になるであろうが、HCl ガスとの反応にはおよそ 800°C という高温度を必要とするので、使用可能な構造材料の選択が困難である。これに対して、塩素化以後のプロセスはすべて 600°C 以下の温度で行なえるので、現在実用化されている構造材料で十分であろう。

謝 辞

本研究の遂行に当り、御指導と御激励をして下さった石原健彦企画室長、ならびに実験に協力して下さった化学部フッ素化学研究室曾我猛氏と東邦化成産業株式会社 (元原研職員) 本多敏雄氏に感謝します。

8 結 言

UO₂ 燃料を対象とした塩素化揮発法による乾式再処理について、プロセス化学的な実験を行ない、初期の単純なプロセスから BaCl₂ ベッドによる収着-脱着処理を採用したプロセスへと進んだ結果、全熱中性子照射量 $10^{15} \sim 10^{18}$ n/cm² 台という低照射試料を使用したにもかかわらず、回収 U の γ 放射能除染係数は、初期の 10 以下から 10^4 台にまで向上した。また U 回収率も初期のおよそ 80% から 94% 以上にまで改善された。

γ 放射能除染係数 10^4 台というのは、Table 6-6 に見られるように、回収直後における回収 U の γ 放射能が天然 U の γ 放射能以下にまで減少したときに得られた数値であって、これは、 γ 放射核分裂生成物のみでなく、U の娘核種中の γ 放射核種までも分離されたことを意味している。このことから、試料の照射量が高くなると、得られる γ 放射能除染係数はさらに向上するであろう。

また U 回収率 94% 以上というのは、試料の量が少量 (0.05 g) のときに得られた結果であって、Fig. 6-12 に見られるように、0.5~1 g を使用したときには、BaCl₂ ベッドからはほぼ 100% 脱着しており、試料の量を増加すれば、U 回収率も一層改善されるであろう。

このように、高照射試料を多量に使用して実験するならば、 γ 放射能除染係数も U 回収率も一層の改善を期待でき、Fig. 6-15 に示したプロセスは極めて有望であると考えられる。したがって、今後、工学的な研究開発を進めることによって、実用化の可能性を確かめることが必要であろう。

なお CCl₄ 蒸気による塩素化に先立って HCl ガスで塩化水素化処理することによって、あらかじめ Cs を選択分離しておけば、BaCl₂ ベッド収着-脱着処理の回数を減らすことが可能になるであろうが、HCl ガスとの反応にはおよそ 800°C という高温を必要とするので、使用可能な構造材料の選択が困難である。これに対して、塩素化以後のプロセスはすべて 600°C 以下の温度で行なえるので、現在実用化されている構造材料で十分であろう。

謝 辞

本研究の遂行に当り、御指導と御激励をして下さった石原健彦企画室長、ならびに実験に協力して下さった化学部フッ素化学研究室曾我猛氏と東邦化成産業株式会社 (元原研職員) 本多敏雄氏に感謝します。

参 考 文 献

- (1) Brewer, L.; Bromley, L. A.; Gilles, P. W. and Lofgren, N. L.: Thermodynamic Properties and Equilibriums of Uranium Halides, Oxides, Nitrides, and Carbides at High Temperatures. Chemistry of Uranium, USAEC Report TID-5290, Book 1, Paper 33, pp.219-268, (1958).
- (2) Katz, J. J. and Rabinowitch, E.: The Chemistry of Uranium. The Element, Its Binary and Related Compounds. National Nuclear Energy Series, Division VIII, Vol.5, pp.450-512, (1951).
- (3) Glassner, A.: The Thermochemical Properties of the Oxides, Fluorides, and Chlorides to 2500°K, USAEC Report ANL-5750, (1957).
- (4) Johnson, O.; Butler, T. and Newton, A. S.: Preparation, Purification, and Properties of Anhydrous Uranium Chlorides. Chemistry of Uranium, USAEC Report TID-5290, Book 1, Paper 1, pp.1-28, (1958).
- (5) Choporov, D. Ya. and Chudinov, E. G.: Temperature of Melting and Vapor Pressure of Saturated Neptunium Tetrachloride, Radiokhimiya (Moscow), Vol.10, pp.221-227, (1968).
- (6) Brown, D.: Halides of the Transition Elements. Halides of the Transition Elements. Halides of the Lanthanides and Actinides, p.244, A Wiley-Interscience Publication, London, (1968).
- (7) Patterson, F. H.; Robinson W. C., Jr., and Leitten, C. F.: Conversion of Uranium Chlorides to Urania by Gas-Phase Reduction Hydrolysis, USAEC Report ORNL-TR-1701, (1967).
- (8) Brown, D.: Halides of the Transition Elements. Halides of the Lanthanides and Actinides, pp.119-157, A Wiley-Interscience Publication, London, (1968).
- (9) Thoma, R. E.: Phase Diagrams of Nuclear Reactor Materials, USAEC Report ORNL-2548, (1959).
- (10) 黒田 正, 鈴木 正: $UCl_4 - NaCl$, $UOCl_2 - KCl$, $UOCl_2 - CaCl_2$ 及び $UOCl_2 - BaCl_2$ 系の平衡状態図, 電気化学, Vol.26, No9, pp.416-418, (1958).
- (11) Korshak, V. V.; Strepikheev, Yu. A. and Verlatova, L. F.: The Interaction of Chlorine with Carbon, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), Vol.17, pp.1626-1631, (1947).
- (12) Moan, G. Le.: Pyrogenic Decomposition of Carbon Tetrachloride in the Absence of Oxygen at 650°, Compt. Rend., Vol.255, pp.2462-2464, (1962).
- (13) 原子燃料公社: 再処理資料No1, 使用済燃料組成 1, (1960).
- (14) 原子燃料公社: 同上No2, 使用済燃料組成 2, (1960).
- (15) 原子燃料公社: 同上No3, 使用済燃料組成 3, (1963).

- (16) Benedict, N. and Pigford, T. H.: Nuclear Chemical Engineering, p.275, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, (1957).
- (17) 日本放射性同位元素協会：ラジオアイソトープ，講義と実習，丸善株式会社，東京，(1964)
- (18) Walker, W. H.: Fission-Product Absorption in Thermal Reactors, p.523 in Nuclear Data for Reactors, Vol.1, Ed. by International Atomic Energy Agency, IAEA Inc., Vienna, (1967).
- (19) Gens, T. A.: Zircex and Modified Zircex Processes for Dissolution of 8%U-91%Zr-1%H TRIGA Reactor Fuel, USAEC Report ORNL-3065, (1961).
- (20) Gens, T. A.: Chloride Volatility Processing of Nuclear Fuels. Chemical Engineering Progress Symposium Series, No.47, Nuclear Engineering Part X, (1964).
- (21) Gens, T. A.: Laboratory Development of a Combined Chloride Volatility-Aqueous Processing Method for Uranium-Zirconium Nuclear Fuels, USAEC Report ORNL-TM-645, (1963).
- (22) Speckaert, Ph.: A Method for Processing Irradiated Uranium and Uranium Compounds by Fractional Sublimation of Their Chlorides, Chemical Engineering Progress Symposium Series, No.47, Nuclear Engineering Part X, (1964).
- (23) Groce, I. J.: Removal of Fission Product Elements by Gaseous Chloride Treatment, USAEC Report NAA-SR-8465, (1963).
- (24) 山本 寛：UO₂ ベレットによるウランの塩素化速度，日本原子力学会乾式再処理研究専門委員会資料（1965年5月20日）
- (25) Goode, J. H.: A Laboratory Study of the Separation and Recovery of Uranium and Plutonium from Fission Products by Chloride Volatility, USAEC Report ORNL-TM-828, (1964).
- (26) Gens, T. A. and Atta, G. J.: Thermodynamic Calculations relating to Chloride Volatility Processing of Nuclear Fuels. I, USAEC Report ORNL-TM-829, (1964).
- (27) Gens, T. A.: Thermodynamic Calculations relating to Chloride Volatility Processing of Nuclear Fuels. II, USAEC Report ORNL-TM-1340, (1965).
- (28) Gens, T. A.: Chloride Volatility Experimental Studies: The Reaction of U₃O₈ with Carbon Tetrachloride and Mixtures of Carbon Tetrachloride and Chlorine, USAEC Report ORNL-TM-1258, (1965).
- (29) Schmets, S., et al.: Retraitement des Combustibles Irradiés, EURATOM Report EUR-82.f (EURATOM/US Report EURAEC-570), (1962).
- (30) Schmets, J., et al.: Reprocessing of Nuclear Fuels by Volatilization,

- Proceedings of the Third International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol.10, pp.520-529, (1965).
- (31) Naumann, D.: Laborstudie zur chlorierenden Aufarbeitung neutronenbestrahlter Urankernbrennstoffe. 1, Kernenergie, Vol.5, No.2, pp.118-119, (1962).
- (32) Naumann, D.: Laborstudie zur chlorierenden Aufarbeitung neutronenbestrahlter Urankernbrennstoffe. 2, *ibid.*, Vol.6, No.2, pp.73-76, (1963).
- (33) Naumann, D.: Laborstudie zur chlorierenden Aufarbeitung neutronenbestrahlter Urankernbrennstoffe. 3, *ibid.*, Vol.6, No.3, pp.116-121, (1963).
- (34) Naumann, D.: Laborstudie zur chlorierenden Aufarbeitung neutronenbestrahlter Urankernbrennstoffe. 4, *ibid.*, Vol.6, No.4, pp.173-176, (1963).
- (35) Naumann, D.: Laborstudie zur chlorierenden Aufarbeitung neutronenbestrahlter Urankernbrennstoffe. 5, *ibid.*, Vol.6, No.8, pp.410-411, (1963).
- (36) Parthey, H.: Untersuchungen zur chlorierenden Aufbereitung von Brennelementen, Nukleonik, Vol.7, No.8, pp.473-477, (1965).
- (37) Parthey, H. and Kanellakopoulos, B.: Untersuchungen zur chlorierenden Aufbereitung von Brennelementen. II., *ibid.*, Vol.8, No.7, pp.363-365, (1966).
- (38) Kanellakopoulos, B. and Parthey, H.: Untersuchungen von chlorierenden Aufbereitung von Brennelementen. III, *ibid.*, Vol.12, No.1, pp.1-3, (1968).
- (39) Fischer, E.; Kaiser, G.; Laser, M.; Merz, E.; Riedel, H. J. and Witte, H.: Development of Reprocessing Procedures for Thorium-Uranium Fuel Elements, IAEA Panel on Reprocessing of Highly Irradiated Fuels, Vienna, (1969).
- (40) Fischer, E.; Laser, M. and Merz, E.: Calculations on the Separation Properties of Thorium-Uranium Fuels by Chloride Volatilization, Nuclear Metallurgy, Vol.15, Symposium on Reprocessing of Nuclear Fuels, pp.645-658, (1969).
- (41) Hartwig, J. and Ulrich, K. H.: Reprocessing of THTR Fuel Elements by High Temperature Treatment and Chlorination, *ibid.*, pp.159-160, (1969).
- (42) Hariharan, A. V.; Sood, S. P.; Prasad, R.; Sood, D. D.; Rengan, K.; Balakrishnan, P. V. and Ramaniah, M. V.: Direct Chlorination Volatility Processing of Nuclear Fuels-Laboratory Studies, *ibid.*

pp.261-277, (1969).

- (43) Gens, T. A.: Thermodynamic Calculations relating to Chloride Volatility Processing of Nuclear Fuels. II, USAEC Report ORNL-3693, (1964).
- (44) Benz, R.: Thermodynamics of PuCl_4 from Transpiration Data, USAEC Report TID-14538, (1961).
- (45) Gens, T. A.: Chemical Technology Division Annual Progress Report for Period ending May 31, 1963, USAEC Report NAA-SR-8465, (1963).
- (46) Brandt, H. L.: Development of Fluidized Bed Chlorination for Conversion PuO_2 to PuCl_3 , USAEC Report HW-83235, (1964).
- (47) C. E. N. Belgium: Reprocessing of Irradiated Fuels. Quarterly Report (Jan. - March, 1962), EURATOM/US Report EURAEC-337, (1962).
- (48) C. E. N. Belgium: Reprocessing of Irradiated Fuels. Quarterly Report (April - June, 1962), EURATOM/US Report EURAEC-382, (1962).
- (49) C. E. N. Belgium: Reprocessing of Irradiated Fuels. Quarterly Report (Oct. - Dec., 1962), EURATOM/US Report EURAEC-634, (1963).
- (50) C. E. N. Belgium: Retreatment of Irradiated Fuels. Quarterly Report (April - June, 1963), EURATOM/US Report EURAEC-789, (1963).
- (51) C. E. N. Belgium: Reprocessing of Irradiated Fuels. Quarterly Report (Jan. - March, 1964), EURATOM/US Report EURAEC-1069, (1964).
- (52) 菅野昌義：炭化ウランの直接塩化の基礎的研究，日本原子力学会乾式再処理研究専門委員会資料（1965年5月20日）。
- (53) 井野司郎，外山茂樹，富沢 敏，児玉堅次郎：移動層による人形峠ウラン鉱の塩素処理，化学工学，Vol. 28, No.7, pp.607-613, (1964)。
- (54) 東京工業試験所：ウラン鉱の塩素化によるウランの回収，日本原子力学会乾式再処理研究専門委員会資料，（1965年5月20日）。
- (55) Budaev, I. V. and Volsky, A. N.: The Chlorination of Uranium Dioxide and Plutonium Dioxide by Carbon Tetrachloride, Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol.28, pp.316-330, (1958).
- (56) Brown, D.: Halides of the Transition Elements. Halides of the Lanthanides and Actinides, p.245, A Wiley-Interscience Publication, London, (1968).
- (57) 沢付 宏：理論鉄冶金学。基礎理論篇， p.195, 丸善株式会社，東京，(1955)。
- (58) Penman, B. D. and Hammer, R. R.: The Ruthenium Dioxide-Oxygen-Ruthenium Tetroxide Equilibrium, USAEC Report IN-1013, (1968).

- (59) Kanellakopoulos, B. and Parthey, H.: The Oxidation of Uranylchloride, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol.30, No.5, pp.1209-1213, (1968).
- (60) Strausberg, S. and Luebben, T. E.: Chemical Pulverization of Sintered UO_2 Bodies, Part I, USAEC Report NAA-SR-3910, (1958).
- (61) 日本放射性同位元素協会編：ラジオアイソトープ，講義と実習，P. 611, 丸善株式会社，東京，(1964)。
- (62) 電気化学協会溶融塩委員会：溶融塩物性表，pp. 467-468, 株式会社化学同人，京都，(1963)。
- (63) Kubaschewski, O. and Evans, E. Li: Metallurgical Thermochemistry, p.331, Pergamon Press Co., London, (1956).
- (64) Bradley, D.: The Preparation and Properties of the Chlorides of Uranium, Plutonium, Thorium and of the Fission Product Chlorides, UKAEA Report A.E.R.E. CE/R 2215, (1957).
- (65) Bogacz, A. and Trzebiatowski, W.: Thermodynamic Characteristics of Uranium (IV) Chloride in Melts with Alkali Chlorides based on Phase Diagrams, *Roczniki Chemii*, Vol.38, No.5, pp.729 ~ 744, (1964).
- (66) Mateiko, Z. A.; Yagub'yan, E. S. and Bukhalova, G. A.: Na, Cs, Ba-Cl Systems, *Zh. Neorg. Khim.*, Vol.11, No.10, pp.2405-2407, (1966).

付 録

本論文の内容について学会誌等に発表した論文はつぎのとおりである。

- (1) 石原健彦, 平野見明, 本多敏雄 : Processing of Uranium Dioxide Fuel by Chloride Fractional Distillation, 日本原子力学会誌, Vol.4, No.4, pp.231-239, (1962).
- (2) 石原健彦, 平野見明.: Processing of Irradiated Uranium Dioxide Fuel by Chlorination Distillation, 日本原子力学会誌; Vol.5, No.7, pp.549-554, (1963).
- (3) 石原健彦, 平野見明 : Chlorination-Distillation Processing of Irradiated Uranium Dioxide and Uranium Dicarbide, Proceedings of the Third International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol.10, pp.530-537, (1965).
- (4) 平野見明, 石原健彦 : Chlorination-Distillation Processing of Irradiated Uranium Dioxide, Nuclear Metallurgy, Vol.15, pp.241-259, (1969).
- (5) 平野見明 : Chlorination-Volatilization Processing of Irradiated Uranium Dioxide, (I). Sorption-Desorption of Uranium Chlorides with Barium Chloride Bed, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol.7 No.11, pp.553-558, (1970).
- (6) 平野見明 : Chlorination-Volatilization Processing of Irradiated Uranium Dioxide, (II). Sorption-Desorption of Fission Product Chlorides with Barium Chloride Bed, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol.7, No.12, pp.601-609, (1970).