

JAERI-M

6 3 9 2

流動層によるプルトニウムのフッ素化

1976年2月

再処理研究室

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

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、複製などのお問合せは、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.

流動層によるプルトニウムのフッ素化*

日本原子力研究所 東海研究所 燃料工学部
再処理研究室

(1976年1月14日受理)

安定なPu回収率を有する「 F_2 2段フッ素化法」を確立することを目標に、その第1段階として、 UO_2 および PuO_2 のフッ素化実験を $2''\phi$ 流動層を用いて行ない、フッ素化特性および工程上の問題点を把握することができた。

ここでは、実験装置の概要および設計の考え方、 UO_2 フッ素化による総合作動試験および PuO_2 のフッ素化実験、さらに中性子モニターの使用経験、粉体サンプリング法の検討結果についてまとめた。

* この報告書は、昭和47年、日本原子力学会年会において、口頭発表した内容をまとめたものである。

Fluorination Process Studies of Plutonium Dioxide
by Fluid-bed*

Fuel Reprocessing Laboratory,
Division of Nuclear Fuel Research, Tokai, JAERI

(Received January 14, 1976)

As the first stage towards establishing the F_2 two-step fluorination process for stable recovery of plutonium, the fluorination process has been studied with PuO_2 and UO_2 powder in the 2"φ fluid-bed.

Fluorination process characteristics and related problems were clarified.

This report describes outlines of experimental system and its design philosophy, overall operating test with UO_2 , fluorination studies of PuO_2 , analysis with a neutron process monitor and powder sampling.

* A summary of the oral presentation at the 1972 Annual Meeting of the Atomic Energy Society of Japan (I11 ~ I15, Tokai University, March 27, 1972)

目 次

はじめに	1
1. 実験装置の概要	5
1. 1 序言	5
1. 2 実験装置の製作目的	5
1. 2. 1 フッ化物揮発法再処理工程とその問題	5
1. 2. 2 フッ素化法の選択と検討事項	5
1. 3 実験装置の概要	6
1. 3. 1 設計基準	6
1. 3. 2 フローシート	6
1. 3. 3 設計上の留意点	7
1. 3. 4 分析	7
1. 3. 5 配置	7
1. 4 結言	8
2. UO ₂ フッ素化による作動試験	14
2. 1 序言	14
2. 2 目的	14
2. 3 実験条件	14
2. 4 実験結果および使用経験	15
2. 4. 1 流動状態の安定性	15
2. 4. 2 ウランのフッ素化速度	15
2. 4. 3 流動層の温度制御	15
2. 4. 4 トランプ類の性能	16
2. 5 機器の問題点および使用経験	16
2. 6 結言	16
3. PuO ₂ のフッ素化実験	23
3. 1 序言	23
3. 2 実験	23
3. 2. 1 実験条件	23
3. 2. 2 分析方法	24
3. 3 実験結果および考察	24
3. 3. 1 プルトニウムのフッ素化速度	24
3. 3. 2 物質収支	24
3. 3. 3 アルミナ中のPu残存率	25
3. 3. 4 ケミカルフローシート	25
3. 3. 5 装置上の問題点	25

3.4 結言	25
4. 中性子モニターの使用経験	31
4.1 序言	31
4.2 装置の概要	31
4.3 作動試験	31
4.3.1 中性子源	32
4.3.2 マルチプル検出器	32
4.3.3 指向性検出器	32
4.3.4 最小遮蔽比の推定	32
4.4 実用例と問題点	32
4.4.1 マルチプル検出器によるPuの定量	32
4.4.2 指向性検出器による速度測定	33
4.5 結言	33
5. 粉体サンプリング法の検討	39
5.1 序言	39
5.2 サンプラーの概要	39
5.2.1 Chute riffler	39
5.2.2 Pot splitter	39
5.2.3 Rotary splitter	39
5.2.4 流動層サンプラー	40
5.3 縮分器の作動試験および使用経験	40
5.3.1 試料	40
5.3.2 作動試験の結果	40
5.3.3 使用経験	40
5.4 流動層サンプラーの作動試験および実用例	41
5.4.1 作動試験の結果	41
5.4.2 実用例	41
5.5 結言	41
むすび	46
Appendix ; 学会における主要質疑応答	47

Contents

Preface	1
1. Description of Experimental System	5
1.1 Introduction	5
1.2 Purpose of experiments	5
1.2.1 fluoride volatility process	5
1.2.2 choice of fluorination reagents and process problems	5
1.3 Description of experimental installation	6
1.3.1 design philosophy	6
1.3.2 flowsheet	6
1.3.3 special precautions in design	7
1.3.4 analytical system	7
1.3.5 lay-out	7
1.4 Conclusions	8
2. Operating Test by UO ₂ Fluorination	14
2.1 Introduction	14
2.2 Object of the test	14
2.3 Experimental conditions	15
2.4 Experimental results and operational experiences	15
2.4.1 stability of fluidization	15
2.4.2 fluorination rate of uranium	15
2.4.3 temperature control of fluid-bed	15
2.5 Operational problems and experiences in the equipments	16
2.6 Conclusions	16
3. Fluorination Process Studies of PuO ₂	23
3.1 Introduction	23
3.2 Experimental	23
3.2.1 experimental conditions	23
3.2.2 analytical procedures	24
3.3 Results and discussion	24
3.3.1 fluorination rate of plutonium	24
3.3.2 material balance	24
3.3.3 Pu retention on alumina	25
3.3.4 chemical flowsheet	25
3.3.5 equipment problems	25
3.4 Conclusions	25

4.	Operational Experiences of Neutron Monitors	31
4.1	Introduction	31
4.2	Description of apparatus	31
4.3	Operational test	31
4.3.1	neutron source	32
4.3.2	multiple detectors	32
4.3.3	directional detectors	32
4.3.4	estimation of minimum shielding ratio	32
4.4	Actual application and problems	32
4.4.1	analysis of Pu quantities by multiple detectors	32
4.4.2	rate determination by directional detectors	33
4.5	Conclusions	33
5.	Tests on Powder Sampling	39
5.1	Introduction	39
5.2	Description of rifflers and sampler	39
5.2.1	chute riffler	39
5.2.2	pot splitter	39
5.2.3	rotary splitter	39
5.2.4	fluid-bed sampler	40
5.3	Operational tests and experiences in rifflers	40
5.3.1	sample used	40
5.3.2	test results	40
5.3.3	operational experiences	40
5.4	Operational tests and actual utilization in fluid-bed sampler	41
5.4.1	results in operating tests	41
5.4.2	actual utilization	41
5.5	Conclusions	41
	General conclusions	46
Appendix;		
	Discussions at the Meeting	47

Figures and Tables Contents

Fig. 0.1	Conceptual process diagram	3
1.1	Process block diagram of fluoride volatility process ..	9
1.2	Process block diagram of experimental apparatus	9
1.3	Flow sheet of experimental apparatus	10
1.4	Schematic diagrams of the analysis in plutonium fluorination process study	11
1.5	Lay-out of Pu laboratory	12
1.6	View of experimental system for plutonium fluorination, confined in Glove-boxes	12
2.1	Fluid-bed stability through differential pressure measurement	20
2.2	Example of UO_2 fluorination data (UP-07 by 2"φ fluid-bed)	
2.3	Recovery of UF_6 on NaF (UP-01)	21
3.1	Analytical procedures	28
3.2	Fluorination of PuO_2 with F_2	28
3.3	Utilization of sphere-diminishing model to PuO_2 fluorination	29
3.4	PuF_4 deposited on the line and process vessels	29
3.5	Comparison of Pu losses on Al_2O_3	30
3.6	Typical chemical-flowsheet for PuO_2 fluorination with F_2 . ..	32
4.1	Neutron analyzer with multiple detectors (H_2O -moderated BF_3 counter)	34
4.2	Neutron monitor with directional detector (paraffin-moderated BF_3 counter)	35
4.3	Axial sensitivity in the Neutron analyzer	35
4.4	Effect of source distance and angle on counting rate ...	36
4.5	Estimation of minimum shielding ratios for the determination of fluorination rate	37
4.6	Plot of $\text{NaF}\cdot\text{PuF}_4$ Neutron counting rate and plutonium quantities	37
4.7	Neutron response due to plutonium movement from fluid-bed to NaF -trap	38
5.1	Chute riffler(JIS type)	42
5.2	System of Pot splitter	42
5.3	System of Rotary splitter	43
5.4	System of Fluid-bed sampler	43

Fig. 5.5	Sampling variation by fluid-bed sampler	44
5.6	Powder sampling by fluid-bed sampler	44

Table 0.1	Present status of R/D for fluoride volatility process ..	3
1.1	Proposed fluorination processes	13
1.2	Design basis	13
2.1	Step of operational test	17
2.2	Purpose of UO ₂ fluorination test	17
2.3	Summarized operating conditions	18
2.4	Factors affecting fluid-bed stability	19
3.1	Typical fluorination conditions (PF-02)	26
3.2	Material balance of plutonium	27
4.1	Neutron source used for operational test	38
5.1	Sampling variation of splitters (The system of Al ₂ O ₃ & Al ₂ O ₃ -UO ₂)	45
5.2	Operational characteristics of splitters tested	45

はじめに

乾式再処理法は、湿式再処理法に比して基本的に次のような利点を有しているといわれている。

- (1) 工程が簡単でコンパクトな施設となる。
- (2) 放射性廃液が排出されない。
- (3) 溶媒に対する放射線損傷の影響がないこと。
- (4) トリチウムの除去が簡単である。

乾式法として、種々な方式が提案され研究開発がなされたが⁽¹⁾⁽²⁾、中でも「フッ化物揮発法」は最も開発が進んでいるものであり、プロダクトがUF₆であることが上記利点に付加される。

すでに、「フッ化物揮発法」は湿式法の後処理工程において、Table 0-1に示すように UF₆への転換技術として、各国において実用化されており、また高濃縮ウランの再処理法としてその技術的 possibility が明らかにされている⁽¹⁾。しかしながら、軽水炉あるいは高速炉燃料については、Pu系のプロセスが確立されておらず、その技術的 possibility は現在のところ明確ではない。

すでに、アメリカにおいて軽水炉燃料を対象として、研究開発が行われた⁽³⁾が、充分に技術的問題を解決する以前に工場建設に着手する必要があり、また、将来にも解決の見通しが得られないままこの研究開発は1969年頃中止された。一方、未確定なPu系を湿式法で行い、U系に「フッ化物揮発法」を組合せた半乾式法(Aqua fluor)による再処理工場がGE社によって建設されたが、作動試験において、粉体取扱、遠隔保守など種々な技術的問題点が見出され、ホット運転が見合されると共にその改造が予定されている⁽⁴⁾。

一方、高速炉燃料を対象として、「フッ化物揮発法」によるフローシートがすでにANL⁽⁵⁾ (アメリカ)、FAR⁽⁶⁾ (フランス)、MOL⁽²⁾ (ベルギー) および SAE⁽⁷⁾ (ソ連)において提案されている。

しかしながら、研究開発はTable 0-1に示すようにパイロット以前にあり、いまだ全フローシートは実証されておらず、高放射性粉体取扱、遠隔保守など技術的問題が残されたままである。

原研、再処理研究室においても、高速炉燃料を対象にその技術的 possibility を明らかにする目的で、昭和44年以来、プロセスおよび工程機器の研究開発を進めて来た。この研究は、ウラン濃縮などUF₆の製造および取扱の基礎技術を習得することを目的としたものであった。

研究対象とした、ケミカルフローシートはFig. 0-1に示すように、できるだけ簡単で改良した工程をめざしたもので、最も重要なフッ素化工程から実験に着手した。

まず、工程機器の開発として3インチ径流動層(～5 kg Uバッチ、kg/hr連続)によるウランのフッ素化実験を進め⁽⁸⁾、平行してPu系のプロセス実証を目的とした2インチ径流動層を主体とした「Puフッ素化実験装置(Puck!)」を製作し、45年秋にこれを完成させた。ついで、フッ素化処理を行った後、総合作動試験としてUO₂のフッ素化実験を行い、流動層の安定性、吸着トラップ類の性能などを確認するとともに、グローブボックス操作の経験を得た。

さらに、安定なPu回収率を有する「F₂二段フッ素工程⁽⁵⁾」を確立することを目標に、その第1段階として、PuO₂のフッ素化実験を行い、Puのフッ素化特性および工程上の問題点を把握することができた。

当時、同種の実験が、すでにANL⁽⁹⁾（アメリカ）およびFAR⁽¹⁰⁾（フランス）で行われていたが、安定な低い（1%以下の）Pu回収率が得られておらず、これを解決することがフッ化物揮発法の主要開発項目の一つであった。

また、これらの実験を通じてPuのプロセスデータを得るために、インライン中性子モニターおよび中性子測定によるPu分析計を開発し、粉体系の分析精度を上げるために粉体サンプリング法を検討した。

この報告は、昭和47年、日本原子力学会年会において口頭発表した内容をプロセス評価に備えてまとめて公開するものである。

参考文献

- 1) Lowroski, S. et al; Atomic Energy Review 2 3 (1964)
- 2) Schmets, J.J. ibid 8 3 (1970)
- 3) Breton, D.L. et al K-1759 (1968)
- 4) GE; NP-20106 (1974)
- 5) Levitz, N.M. et al; ANL-7583 (1969)
- 6) Faugeras, P. et al; A/CONF. 49/p/603 (1971)
- 7) Veryatir, V.D. et al; ibid p/448 (1971)
- 8) 八木, 前田 他; JAERI-M (1976) (投稿予定)
- 9) ANL ; ANL-7077 (1965) - 7468 (1968)
- 7473 (1969)
- 10) Rochedereux, Y. et al; CEA-N-1419 (1969) 1479 (1970)

Table 01 Present status of R/D
for Fluoride Volatility Process

Scale	Laboratory	Engineering	Pilot
Radio-activity	< 100 g	1 ~ 10 kg	> 10 kg
U (cold)	many laboratories	(ANL, ORNL USSR, FAR MOL et al)	(USA, UK France, USSR et al) JAERI, Mitsubishi Metal Corp.
Pu (α)		(ANL) FAR (USSR)? JAERI	(ANL) —
SF ($\alpha - \gamma$)		(ANL, ORNL) FAR	(ANL) FAR

(ANL : $F_2 - F_2 - PC - CT - TD - CONV.$
 FAR : $F_2 - CT - CR - CONV.$
 MOL : $ClF_3 - F_2 - CT - TD - CONV.$
 USSR : $F_2 - CT - TD - CONV.$) ; $UF_6 - AD - Dist.$

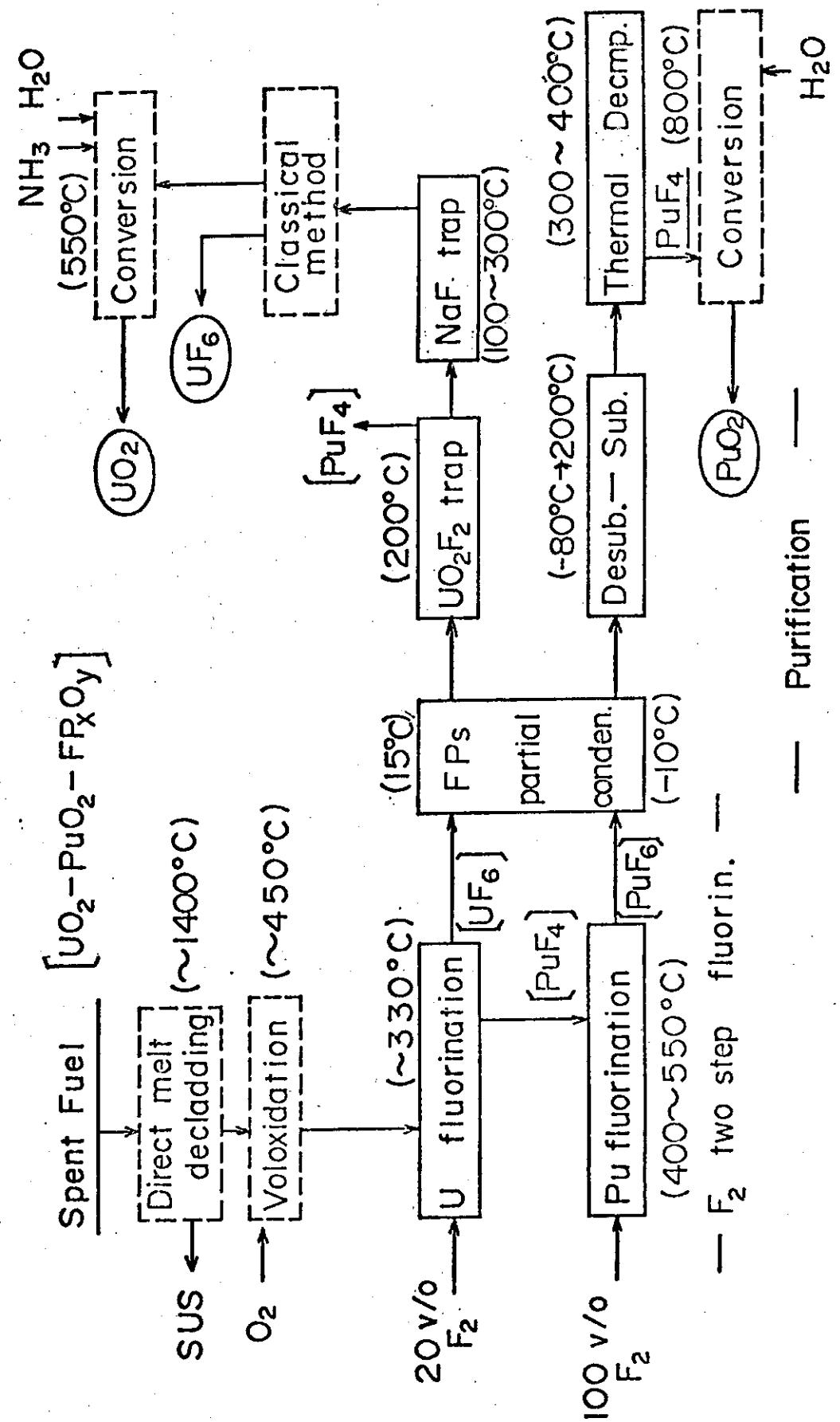


Fig. 01 Conceptual Process Diagram (JAERI)

1. 実験装置の概要

○八木 英二・辻野 育・西村 允宏
杉川 進・山崎 一伸・宮田 克美*

I. 1 序言

フッ化物揮発法は、動力炉燃料の再処理法として、乾式法の中では最も実現性の高い方法と考えられる。そこで我々は、当面高速炉燃料を対象として、工学的観点からこのフッ化物揮発法の開発研究を進めることにし、まず3インチ直徑の流動層ウランフッ素化実験装置を製作し酸化ウランのフッ素化特性を検討してきた⁽¹⁾。ついでプルトニウムのフッ素化についても実験準備がととのい、1971年10月からフッ素化実験を開始した。現在までに酸化プルトニウムのフッ素化を3ラン行ない、今後本格的なフッ素化実験を実施することができる見通しを得たので、この実験装置の概要、酸化ウランによる作動試験、酸化プルトニウムのフッ素化実験、これらに関連してプルトニウム計量用中性子モニターとその使用経験、および粉体サンプリング法の検討結果について総合的に報告する。

そこでまず最初に、プルトニウムフッ素化実験装置の製作目的と実験装置の概要について述べる。

I. 2 実験装置の製作目的

1. 2. 1 フッ化物揮発法再処理工程とその問題

高速炉燃料をフッ化物揮発法で再処理する場合、その主要工程はFig. 1-1 のように示される。すなわち、まず適当な方法で被覆材を除いたあと燃料芯材を粉末化し、つぎに粉末状燃料をフッ素化してUおよびPuをそれぞれ揮発性の六フッ化物にかえ、不揮発性の化合物となるFPから分離する。UF₆中のPuF₆は分離回収され、UF₆およびPuF₆はそれぞれ同伴するFPが精製工程で除かれ、ついで転換工程でUO₂またはPuO₂に転換される。これら各工程のうち、現在のところは脱被覆-粉末化、プルトニウムのフッ素化、UF₆中のPuF₆の分離回収、プルトニウムの精製、転換に未解決な問題があり、実用化の見通しはまだ得られていない。

これらの各工程の中では、その中心となるフッ素化工程が最も重要なと考えられるので、フッ素化工程の確立を当面の目標として実験的検討を行なうこととした。

1. 2. 2 フッ素化法の選択と検討事項

燃料のフッ素化法としては、Table 1-1に示すようにF₂ガスによりUとPuとを同時にフッ素化させる方法、F₂あるいはBrF₅、BrF₃、ClF₃といったインターハロゲンによりますUを選択的にフッ素化し分離したあと、条件をかえてPuをフッ素化させるいくつかの方法が提案されている⁽²⁾。しかしながら、いづれもPuの回収に問題が残されておりまだ確立された方法はない。

* 外来研究員(チッソエンジニアリング)

○印口頭発表者

Pu の回収の点からは、U のフッ素化温度が低いことが好ましく、一方インター-ハロゲンの使用はフローシートを複雑にする。したがって、これら提案プロセスの中では $F_2 - F_2$ 法が最も好ましいと考えられるので、まずこの方法について検討することにした。このプロセスは、ANL より提案され⁽³⁾、U を約 20% F_2 および 350°C 下でフッ素化させたあと、約 100% F_2 下で 350°C から 550°C の温度で Pu をフッ素化させるもので、2 段階に分けてフッ素化することから「2 段フッ素化法」と呼ばれている。

この 2 段フッ素化法は、1 つの構想として示されているにすぎず、この詳細な実験的検討はまだ十分に行なわれていない。このプロセスに基づき流動層により燃料をフッ素化するとき、Pu のフッ素化についてつぎのような問題を検討する必要がある。

- (i) Pu の工程損失 (アルミナ中の Pu 残存量)
- (ii) Pu のフッ素化速度
- (iii) UF_6 中への PuF_6 の同伴および分離回収
- (iv) Pu のフッ素化および PuF_6 取扱い技術

このための実験装置として、以下に述べる装置を製作した。このうち、 UF_6 中の PuF_6 分離回収法については、別途に実験的検討を行なう予定である。

I. 3 実験装置の概要

1.3.1 設計基準

実験装置の設計基準を、Table 1-2 に示す。

フッ素化装置としては、流動層⁽⁴⁾、噴流層⁽⁵⁾、回転炉⁽⁶⁾、炎式炉⁽⁷⁾、などが考えられているが、2 段フッ素化法では温度制御が特に重要となるので流動層を用いることにした。その規模は、これまでの諸外国における研究状況からみて最小工学規模を選ぶことにし、流動層直径を 2 インチと定めた。

実験試料には、1 ランあたり 20% $PuO_2 - UO_2$ を 500 g 用いるとして、附属機器の設計を行なった。このときの F_2 消費量は、約 1.2 kg と推定される。

1.3.2 フローシート

実験装置の工程図を Fig. 1-2 に示す。

フッ素化実験は、U のフッ素化、Pu のフッ素化さらに器壁に附着した Pu を回収するクリーンアップ操作からなる。

U のフッ素化で生じた工程流れは、400°C のトラップを通して同伴した PuF_6 を選択的に捕集し、つぎに 100°C の NaF トラップで UF_6 を捕集し、オフガス中に残った F_2 は活性化アルミナトラップにより除去される。

一方、 PuF_6 の流れは、実験試料としての入手とあとでの Pu の回収を容易にするために、コールドトラップを通して PuF_6 を捕集する。この出口ガス中に残存する PuF_6 は NaF で除き、ガスはフッ素化塔ヘリサイクルし再使用される。コールドトラップに捕集した PuF_6 は、熱分解して PuF_4 として回収する。

このほか、クリーンアップ操作で回収された Pu 量を知るために、別に NaF トラップを設けることにした。

以上の工程図に基づき定められたフローシートおよび機器の寸法を Fig. 1-3 に示す。フッ素化塔①を出た UF_6 流れは、②または⑧の Pu F_6 捕集用 Na F 充填塔を通り、④⑤の 2 基の UF_6 捕集用 Na F 充填塔さらに 3 基の活性化アルミナ充填塔を通ってグローブボックス内へ排気される。一方 Pu F_6 流れは、⑥⑦の 2 基のコールドトラップ、⑨の Na F 充填塔をへて一部はオフガス系へ、大部分はラップのパルサーフィーダーポンプによりフッ素化塔へリサイクルされる。これらフッ素化主要機器は、巾 1m × 長さ 4m × 高さ 2.2m のグローブボックス内に、オフガス系は別の独立したグローブボックス内に設置されている。

1.3.3 設計上の留意点

この実験装置の仕様作成上特に留意した点は、機器がグローブボックス内に設置されるため如何にして保守を容易にし、また装置に flexibility をもたせるかということとグローブボックス内でのフッ素の漏洩に対してどのような安全防護対策を講じるかであった。

これまでのウランフッ素化実験装置の使用経験から、各トラップの充填剤の交換が最も面倒だったので、充填物はバスケットに入れこのバスケットをトラップから出し入れする方式とした。また、グローブボックス内の配管継手はすべてフレアレス継手を用いることにした。また、 F_2 の漏洩に対しては、グローブボックスの排気フィルター入口部に活性化アルミナのベットを設け、この温度上昇により F_2 の漏洩を検知するとともにフィルターの保護を行なうよう考慮されている。

1.3.4 分析

フッ素化実験を行なう場合、供給 F_2 濃度、 UF_6 生成速度、 Pu F_6 生成速度、各トラップ内に捕集された Pu 量およびアルミナ中への Pu 残存量を知る必要がある。これら分析計画を Fig. 1-4 に示した。

F_2 および UF_6 濃度は、昨年秋の当分科会で報告した差動型伝導度計⁽⁸⁾で測定することにし、 Pu F_6 の生成速度および各トラップに捕集された Pu 量は中性子計測法により測定することにした。またアルミナ中の Pu 残存量は、アルミナの一部を縮分サンプリングし、化学分析により求める。このための粉体試料サンプリング法および中性子モニターの詳細とその使用経験は、このあとひきつづき報告される。

1.3.5 配置

以上に述べた実験装置は、これまで湿式法の化学工程試験に使用してきた Pu 実験室内に既設のグローブボックスを撤去し代って設置された。この室内のグローブボックスの配置を Fig. 1-4 に示した。

実験に用いるフッ素ガスボンベは、安全のため屋外にフッ素庫を設けてこの中に置き、二重管にしてガス供給フード H-2 をへてグローブボックス内へ供給される。グローブボックス A には、フッ素化実験装置の主要部が収納されており、ここで得られた固体試料はこの隣りの中性子計測用グローブボックス I で中性子計測され、ここを出た試料はグローブボックス D でその一部が分析用として縮分サンプリングされる。この分析試料は E, F, G へ移され、化学分析される。

これらグローブボックスの全景を Fig. 1-6 に示した。

1.4 結言

以上に述べた実験装置は、45年10月一応完成し、その後各種作動試験、インライン分析計、流動層サンプラーなどの取付けを行ない、46年10月より酸化プルトニウムのフッ素化実験を開始した。今後 $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ 、さらに模擬燃料によるフッ素化実験を進め、ここ1~2年のうちには2段フッ素化法の可能性に関する程度の見通しを得たいと考えている。

参考文献

- 1) 八木、前田ほか；昭和46年化学・化学工学分科会予稿集A 13 (1971)
- 2) J.J. Schmets; Atomic Energy Review 8(1)3 (1970)
- 3) N.M. Levitz; ANL-7583 (1969)
- 4) N.M. Levitz et al; ANL-7473 (1969)
- 5) R.L. Standiford; Chem. Eng. Prog. Symp. Series No 105, vol. 66 p. 198 (1970)
- 6) M.C. Heyne; CEA-N-1419, p. 285 (1971)
- 7) J.I. Federer et al; Nucl. Appl. 6, 298 (1969)
- 8) T. Tsujino, S. Sugikawa, K. Miyajima; J. Nucl. Sci. Technol., 10 118 (1973)

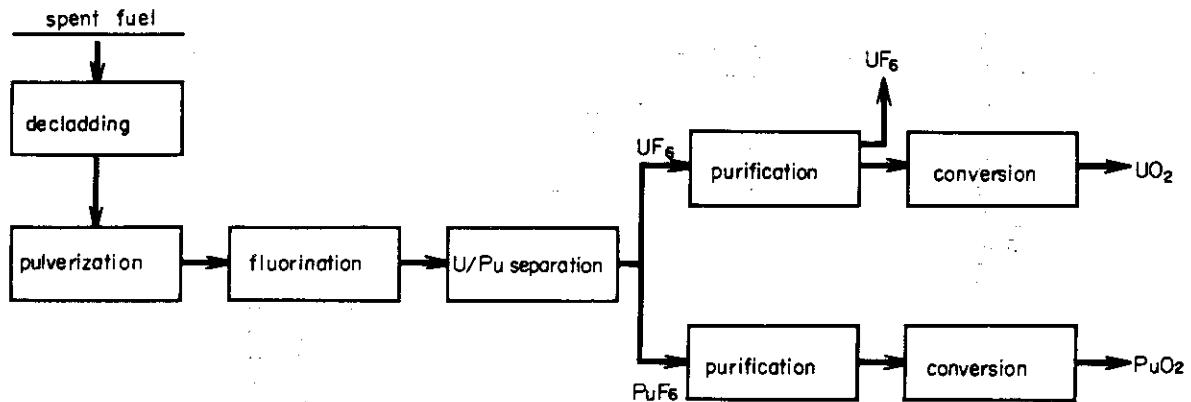


Fig 1.1 Process Block Diagram of Fluoride Volatility Process

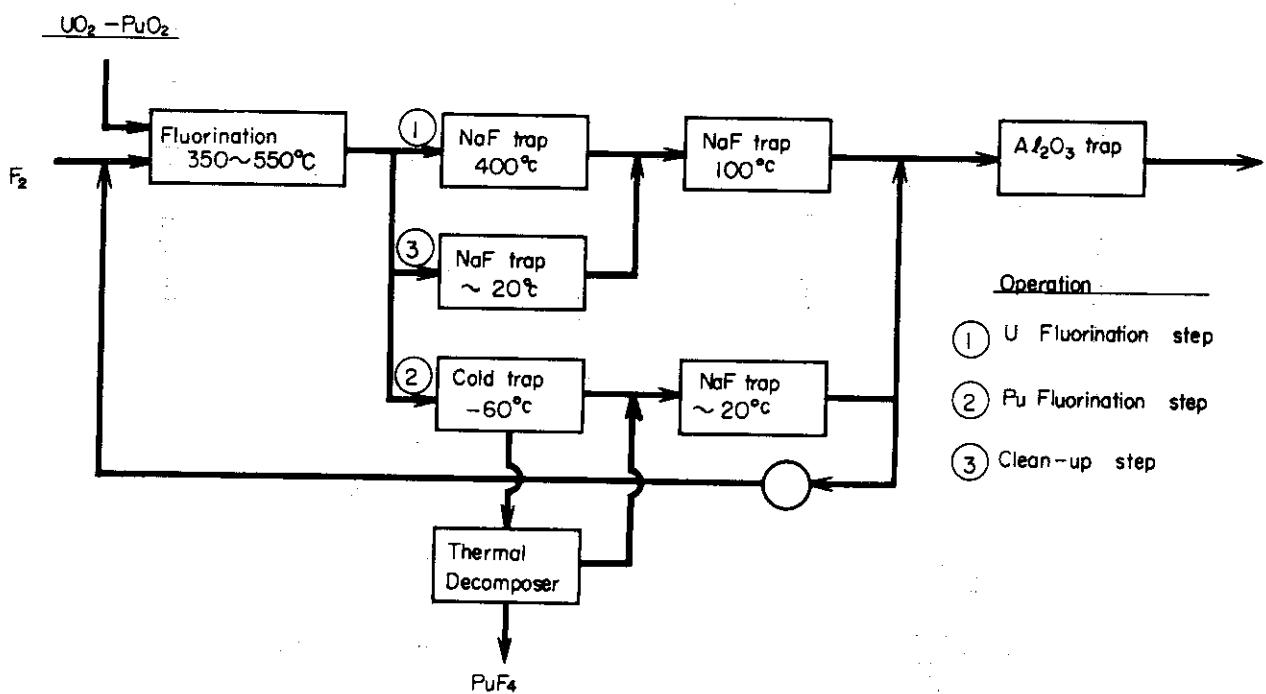
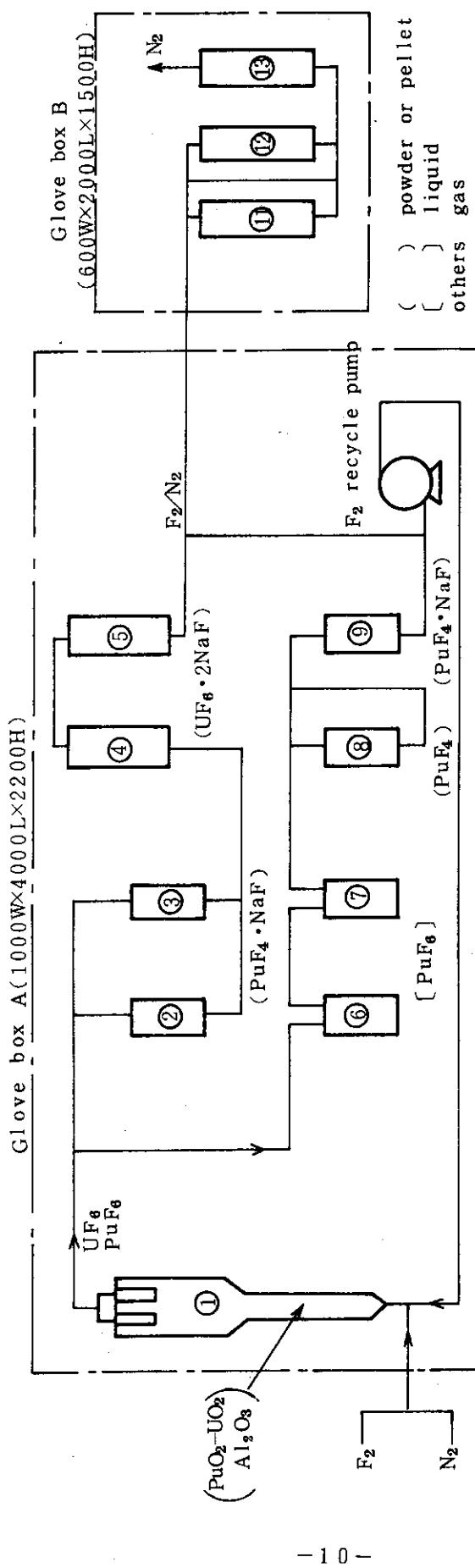


Fig 1.2 Process Block Diagram of Experimental Apparatus



- ① フッ素化塔(流動部 50φ×600H)
②③⑨ PuF_6NaF トラップ (100φ×400H)
④⑤ UF_6NaF トラップ (100φ×680H)
- ⑥⑦ コールドトラップ (100φ×300H)
⑧ 热分解塔 (100φ×360H)
⑩⑪⑫⑬ オフガストラップ (100φ×430H)

Fig. 1.3 Flowsheet of experimental apparatus

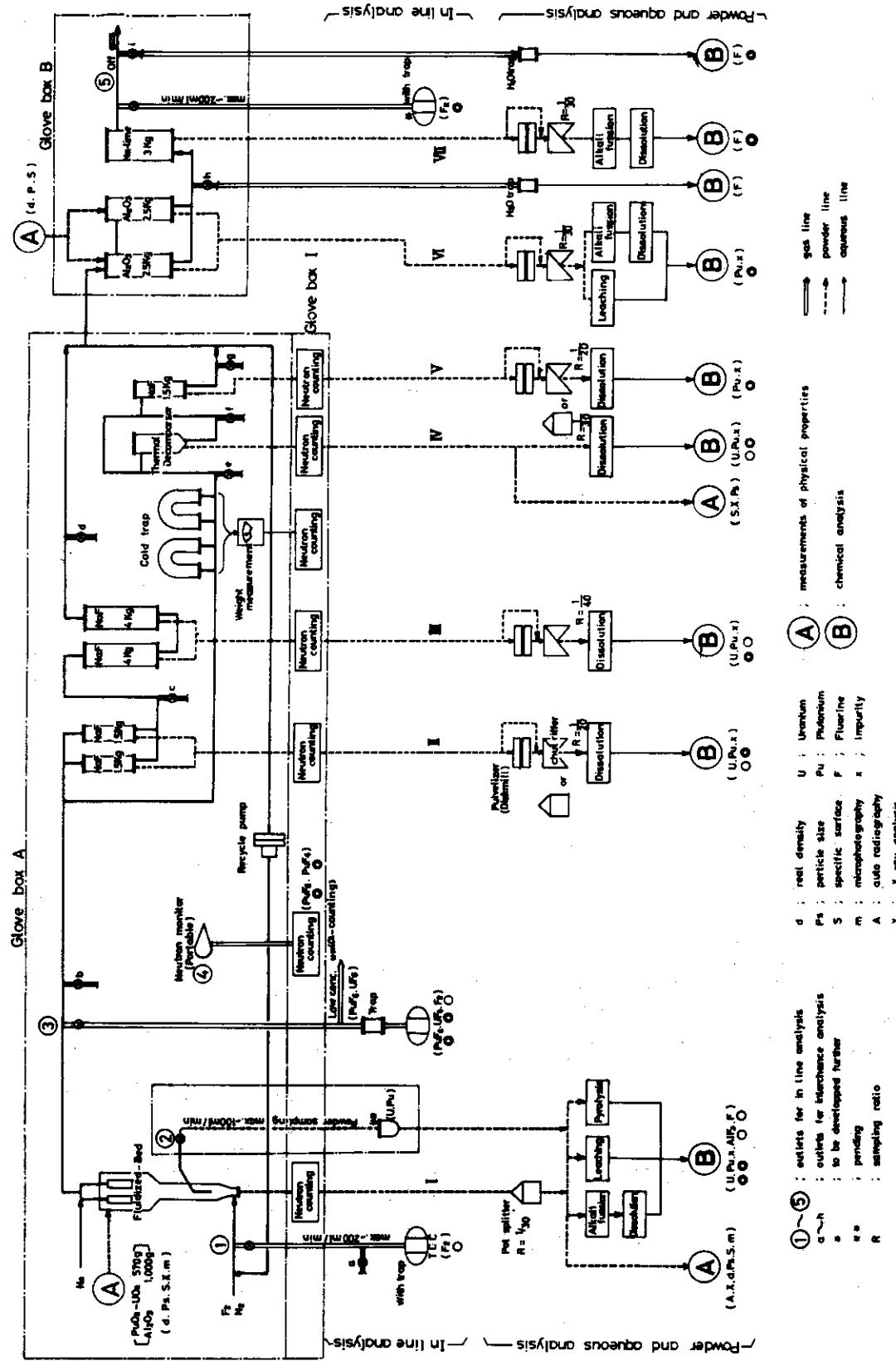


Fig. 1.4 Schematic diagrams for the Analysis in Plutonium fluorination process study

—Reprocessing Development Laboratory, JAERI —
(c.f. Conceptual Design flowchart for the gas and steam compositions JAERI-memo 3720, 1963, Fig. 3-1)

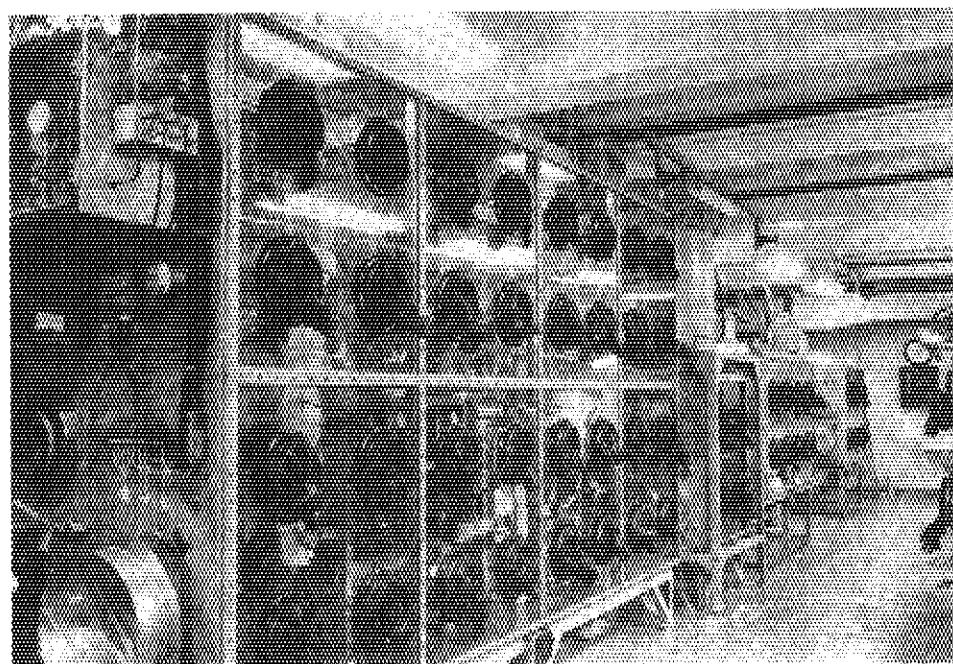
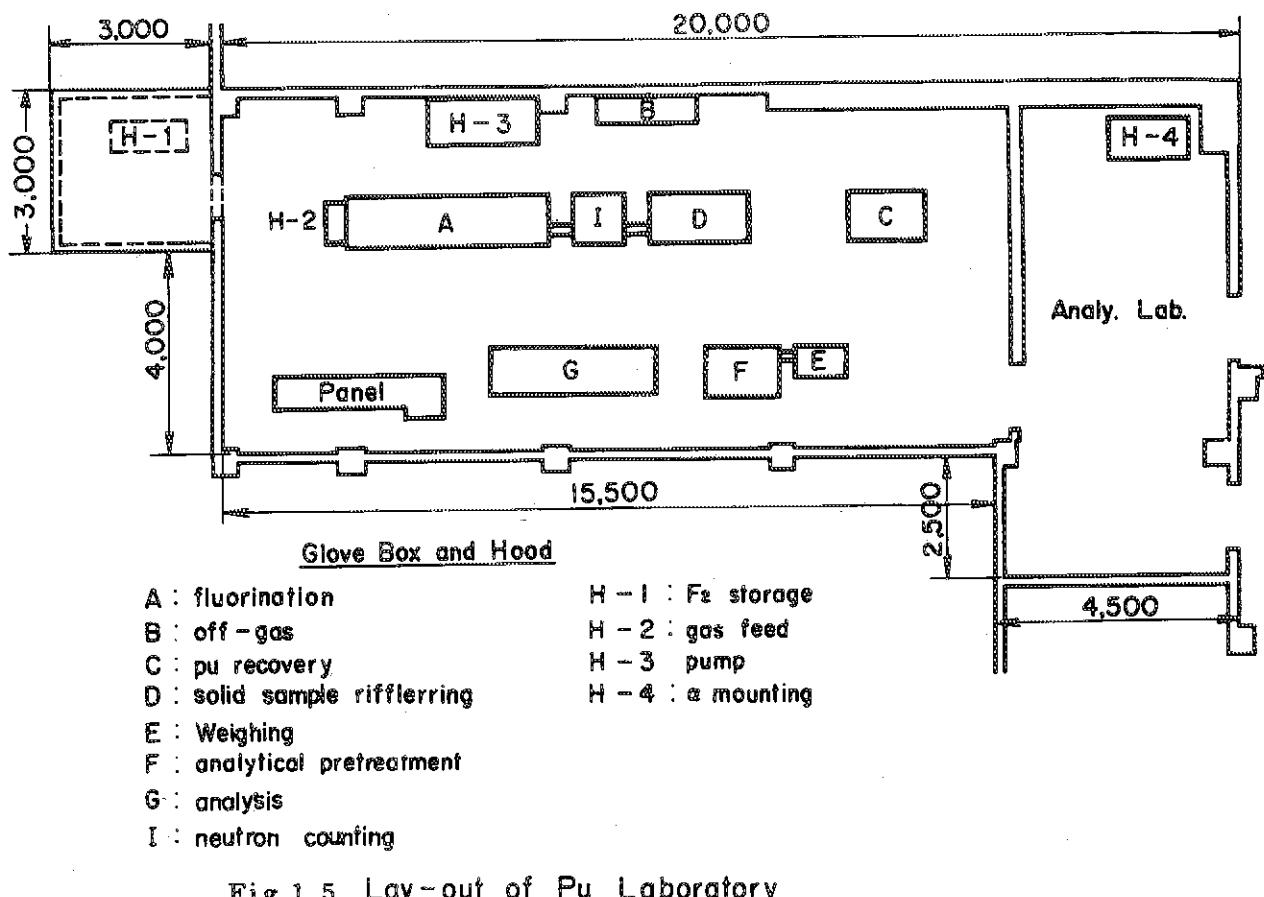


Fig. 1.6 View of experimental system for plutonium fluorination, confined in Glove-boxes.

Table 1.1 Proposed Fluorination Processes

Process	Conditions		Problems
	U	Pu	
Simultaneous Fluorination F ₂	10 - 90 % F ₂ 500 °C		Pu recovery
Selective Fluorination			
F ₂ - F ₂	20 % F ₂ 350 °C	90 % F ₂ 350 - 550 °C	- Pu recovery - U/Pu separation
BrF ₅ - F ₂	20 % BrF ₅ 250 °C	90 % F ₂ 350 - 550 °C	- Pu recovery
BrF ₃ - F ₂	(10 % BrF ₃) 150 °C	90 % F ₂ 350 - 550 °C	- Pu recovery
ClF ₃ - F ₂	25 % ClF ₃ 300 °C	90 % F ₂ 350 - 550 °C	- Pu recovery - U/Pu separation

Table 1.2 Design Basis

★ Fluorinator

Type : Fluidized Bed
 Dimension : 50 Ø x 600H
 Operation : Batchwise

★ Materials (one run base)

Fuel : 20 % PuO₂ - 80 % UO₂
 500 g
 F₂ : ~ 1200g
 N₂ : ~ 5500g

2. UO_2 フッ素化による作動試験

○西村 允宏・山崎 一伸・杉川 進
辻野 育・八木 英二・宮田 克美*

2.1 序言

前章の装置について、 Pu のフッ素化実験を行なう前段階として、装置上および操作上の問題点を解決するために、種々の作動試験を行なった。

作動試験は、Table 2-1に示したように、チッ素による通気テスト、 F_2 によるフッ素化処理、総合作動試験としての UO_2 のフッ素化試験のステップで行なった。

チッ素による通気テストでは、ポンプ、計器などの検量、昇温テストなどを行なった。

フッ素化処理は、Ⅰ) 系内に残留している不純物の除去、Ⅱ) 装置内面にフッ化物の被膜をつくること、Ⅲ) 装置の耐フッ素性を確認することを目的として行なった。このフッ素化処理において、コールドトラップクイックジョイントに耐フッ素性でない材料が使われていたため、フッ素が漏洩するというトラブルがあったほかはとくに問題はなく、 UO_2 のフッ素化実験を開始することができた。

ここでは、 UO_2 のフッ素化実験を中心に、実験結果、問題点、装置の使用経験などについて述べる。

2.2 目的

UO_2 のフッ素化実験は、Table 2-2に示すように、装置の総合作動試験として、Ⅰ) 流動層の安定性、Ⅱ) フィルターおよびブローバック状態、Ⅲ) 流動層の温度制御、Ⅳ) UF_6 吸着用 NaF トランプおよびオフガス中の F_2 吸着用活性アルミナトランプの性能などの確認を主目的とし、インラインモニターとして使用している TCC(差動型熱伝導度計)の試験およびグローブボックス作業についての経験を積み、これに習熟することなどを目的として行なった。

ここではこれらのうち重要な流動層の安定性、流動層における反応と温度制御、 UF_6 および F_2 吸着トランプの性能について述べる。

2.3 実験条件

主要な実験条件を Table 2-3 に示す。操作条件は F_2 二段フッ素化条件にしたがい、 F_2 濃度は～20 vol%，流動層部の反応温度は 350°C とし、UP-01 では UO_2 の装荷量を設計基準通り 500 g、 UO_2 と Al_2O_3 の比を 1、流動層部のガス線速度をアクリル製流動層による実験において安定な流動域であった～14 cm/sec とした。

しかしながら、つぎに述べるように、この実験条件では安定な流動状態が得られなかつたので、これを改善するため以後の実験では、供給 UO_2 量、あるいは初期の反応温度を変更した。

*チッソエンジニアリング(株)

○印は口頭発表者

Table 2-3 に示した流動状態は、流動層差圧の測定値より判断したものである。

2.4 実験結果および使用経験

2.4.1 流動状態の安定性

流動状態が安定な場合(UP-07), 不安定な場合(UP-02), ケーキングを起した場合(UP-03)の代表的な差圧変化の実例をFig. 2-1に示した。F₂ガスの供給方法は、供給直後の急激な温度上昇をさけるために、5 vol%, 10 vol%と順次上昇させ、30分から1時間後に所定の20 vol%とした。

流動状態が不安定とは、実験中絶えず不安定ではなく、Fig. 2-1のUP-02の例から明らかなように、20 vol% F₂を供給した直後の30分ないし1時間の間が不安定となり、それ以後は安定な流動状態を示している。

ケーキングを起した場合には、20 vol% F₂を供給した直後に流動化しなくなり、一度ケーキングが発生すると、ガスをパルス状に流した場合にも、これを再流動化させることはできなかった。

流動層の不安定性を解消するために行なった条件変更をTable 2-4に示す。ケーキングの原因是、ウランフッ化物の中間生成物(UO₂F₂, UF₄など)の蓄積により粉体の流動性が悪くなるためと考えられたので、UP-04以後、UO₂の仕込量を減らして流動性の改善をはかり、UP-06においてUO₂/Al₂O₃比を0.3とし、アルミナ粒径を変更(60~120 mesh → 60~120 mesh 500 g + 150~320 mesh 250 g)することにより一応安定な流動状態を得ることができた。また、高い混合性が期待される小さいアルミナ粒径(100~270 mesh)を用いることにより、安定な流動状態が得られるUO₂/Al₂O₃比を0.5にすることができた。

燃料/アルミナ比ができるだけ大きい条件下でフッ素化することにより、アルミナ中への損失量を減らす可能性が考えられている⁽¹⁾ので、アルミナの添加量を増すことによる解決法は好ましくなく、今後さらに検討すべき問題点である。現在の所、3"φ流動層による実験で良好な結果が得られているパルス流動層⁽²⁾を用いることにより操作上、流動層の不安定性をさけることができるものと考えている。

2.4.2 ウランのフッ素化速度

実験結果の一例として、UP-07におけるTOCを用いて測定したUF₆の生成速度、フッ素の出口濃度をFig. 2-2下段に示した。UF₆生成のパターンは、すでに行なっている3"φ流動層の結果と類似しており、生成速度の~500 g UF₆ / dm² · hrという値は、当研究室の前田が昨年の秋の分科会⁽³⁾で報告した3"φ流動層の値と、仕込量の差を考慮すると妥当な値と考えられる。またアルミナ中へのウランの残存量は0.2%程度であり、整流器には問題のないことが確認された。

2.4.3 流動層の温度制御

流動層の温度制御の一例として、UP-07におけるフッ素化塔の流動部壁温と分離部ガス温をFig. 2-2上段に示した。フッ素化塔には冷却系を付加していないので、20 vol% F₂を供給した直後の急激な反応が起っている20~30分間は温度制御が困難であり、最高380℃

位までの昇温がみられた。それ以後については $350 \pm 10^{\circ}\text{C}$ の範囲に制御することができ、温度制御上とくに問題のないことが確認された。

2.4.4 トランプ類の性能

1) UF_6 捕集用 NaF トランプ

NaF ペレットは森田化学製の球状ペレットをフッ素化処理して使用した。Fig. 2-3は UF_6 捕集用 NaF トランプ (PV-13, PV-14) に回収された UF_6 の量を初期装荷量の比で表わしたものである。Fig. 2-3 から明らかのように最初のトランプ (PV-13) の上半分で 67% が捕集されている。この時の UF_6/NaF の比は 0.29 となっており、トランプ容量は充分であることが確認された。また、このランにおけるウランの NaF への回収率は $94 \pm 3\%$ であった。

2) オフガス系トランプ

トランプ (PV-32) 出口におけるフッ素濃度は、活性アルミナトランプ 3 基の場合に～24 ppm、活性アルミナトランプ 2 基、ソーダライムトランプ 1 基とした場合には～8 ppm 程度であり、G. B の換気量が $30 \text{ m}^3/\text{hr}$ 程度あるので、いずれの場合にもグローブボックス出口濃度は 0.5 ppm 以下となり、充分な性能を有していることが確認された。

2.5 機器の問題点および使用経験

ウランフッ素化作動試験において生じた機器の問題点としては、オフガス処理系の銅製機器、Brass 製バルブがオフガス処理の際生成する HF, HCl などによって一部腐蝕され、トランプのノズル溶接部およびバルブよりリークが生じたこと、粉体の咬みによるバルブの内部リーク、ヒーターの断線などが主要な問題点であった。

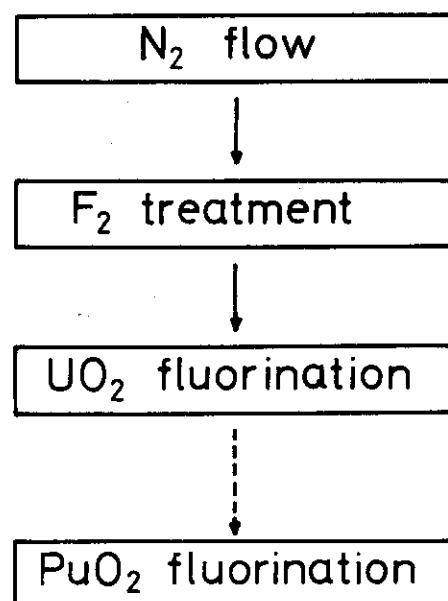
機器の使用経験としては、フレアレス継手 (Hoke 製 Gyrolok) は気密性に関して何ら問題はなく、配管変更などの場合グローブ操作にもかかわらず容易に着脱できることが確認された。また、各トランプに採用したバスケット方式は、使用を重ねるうちにガスのバイパスが起る可能性は残っているが、グローブ操作によって試薬交換を容易に、かつ短時間で終らすことができ、有用であることが確認された。

2.6 結言

以上のべたように、総合作動試験として UO_2 のフッ素化実験を行ない、各機器の性能を確認するとともに、発生した問題点については各々対策を講じ、装置および安全上の整備点検を行ない、順調に PuO_2 のフッ素化実験を開始することができた。

参考文献

- 1) Anastasia, L.J. et al; ANL-7372 (1967)
- 2) 八木, 前田, 鏡, 宮島; 私信 (1972)
- 3) 八木, 前田他; 昭和 46 年化学・化学工学分科会, 講演, A-13 (1971-10-8
金沢)

Table 2.1 Step of Operational TestTable 2.2 Purpose of UO₂ fluorination test

1. Overall operational tests on equipment system
 - a. fluid - bed stability
 - b. blow-back and filter efficiencies
 - c. temperature control of fluid - bed
 - d. capacities of UFs and F₂ traps
2. Process tests on in - line monitors and powder treatments
3. Getting experiences and proving glove-box operations

Table 2.3 Summarized Operating Conditions

F_2 concentration : 5, 10 20 vol. % / N_2
 Process time : 0.1 ~ 0.5, 4.5 ~ 5.5 hrs

Run nos.	Initial charge of UO_2	wt. ratio of UO_2/Al_2O_3	Temp. at Fluid. Zone	Gas velocity at operating temp.	Fluidizing Phenomena
		Initial temp.	Reaction temp.	cm/sec	
UP - 01			350 °C	~ 14	Stable
UP - 02	500 g	1.0	300 final 2 hrs.		Unstable
UP - 03			320	~ 16	Caking
UP - 03'		0.8	350 final 2 hrs.		Unstable
UP - 04	350	0.5	330	~ 15	Caking
UP - 05			370 °C final 2 hrs		Unstable
UP - 06	250	0.33	350	~ 10	Stable
UP - 07					
UP - 08	350	0.5		~ 11	

Table 2.4 Factors affecting fluid - bed stability

run no.	Fluidizing Phenomena	initial feed period	initial reaction temp	wt. ratio UO_2 / Al_2O_3	Al_2O_3 size
		F_2 5 vol %	F_2 10 vol %		
UP - 01	stable	20 min.	30 min.	350 °C	mesh
UP - 02	unstable	20	60	300	1.0
UP - 03	caking	45	25	320	65~120
UP - 03'	unstable	20	10	350	0.8
UP - 04	caking	10	20	330	0.5
UP - 05	unstable	15	15		65~320
UP - 06				350	0.33
UP - 07	stable	10	10		100~270
UP - 08		15	15		0.5

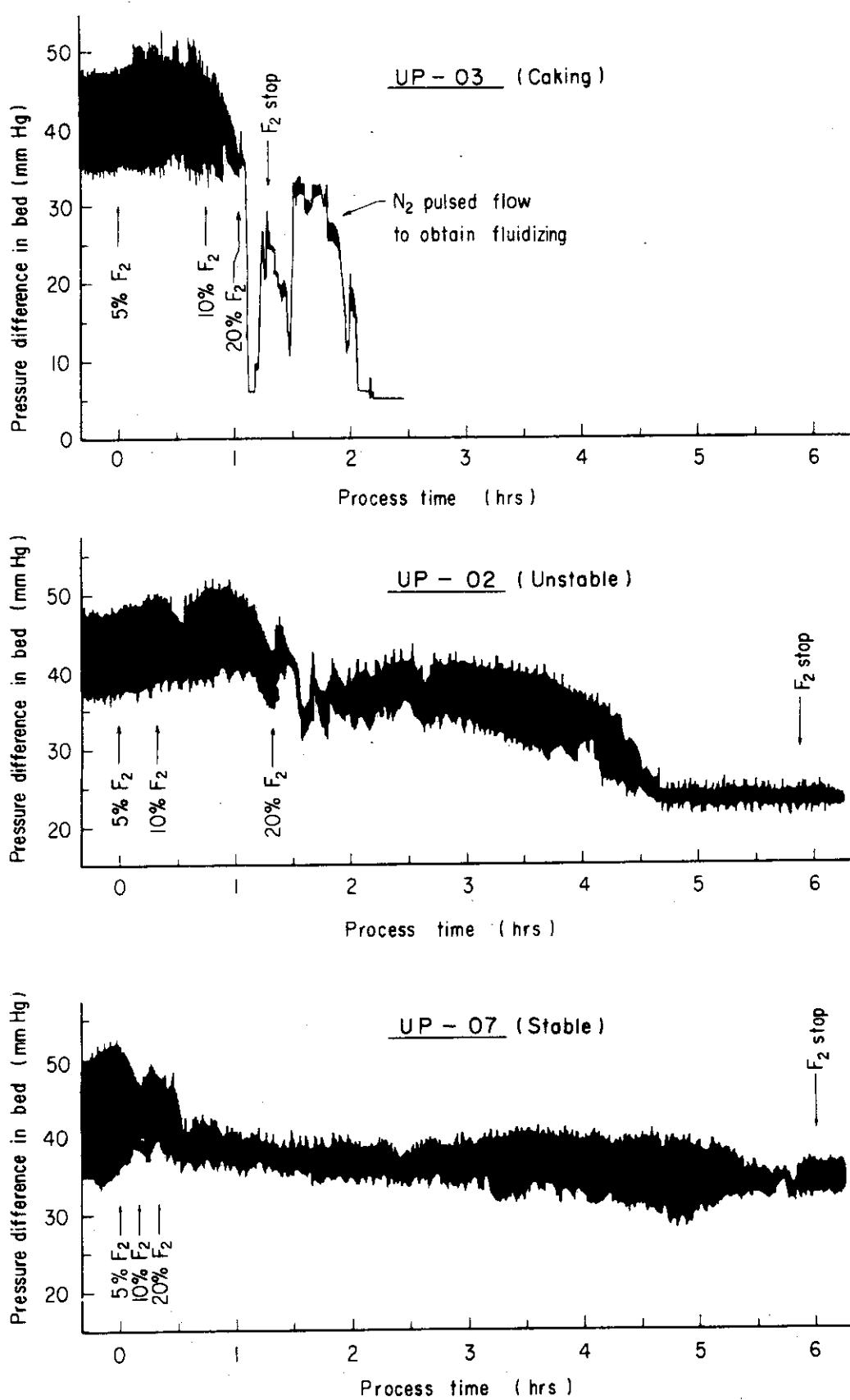


Fig 2.1 Fluid-bed stability through differential pressure measurement

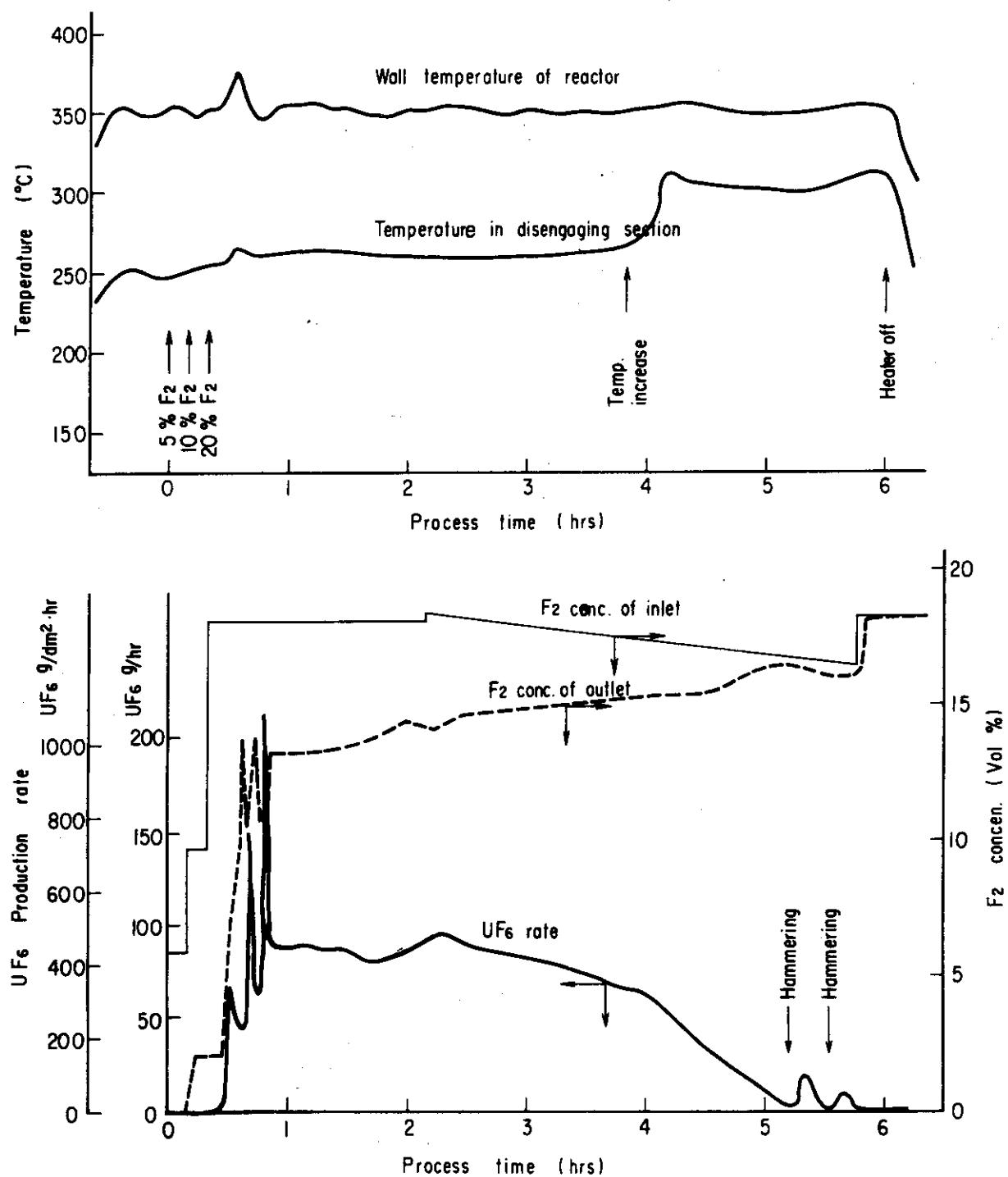
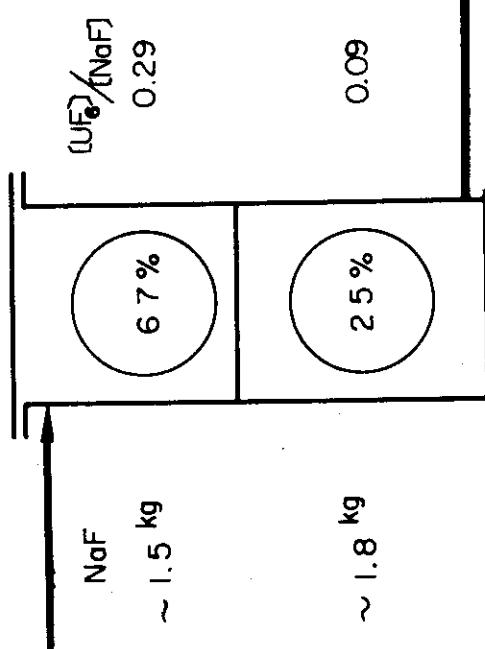
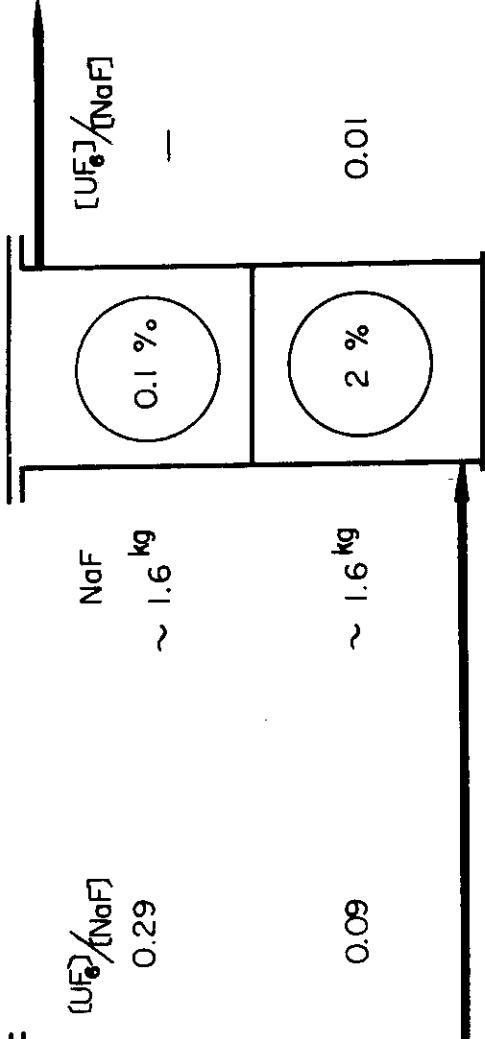


Fig 2.2 Example of UO₂ fluorination data
(UP-O7 by 2"φ fluid - bed)

PV-14PV-13

Temp :	100	~ 120 °C
UF ₆ :	0	~ 3 vol% - 20 vol% F ₂ /N ₂
Gas velocity :	~	1.6 cm/sec

Fig 2.3 Recovery of UF₆ on NaF (UP-OII)

(Percent of initial charge)

3. PuO_2 のフッ素化実験

○辻野 肇, 西村 允宏, 杉川 進
山崎 一伸, 八木 英二, 宮田 克美*

3.1 序言

安定なプルトニウムの回収率を有する「 F_2 二段フッ素化法」を確立することを目標に, その第1段階として, PuO_2 のみによるフッ素化実験を行ない, ほぼ Pu のフッ素化特性を把握することができたので, これらの結果について報告する。

すでに, Argonne National Laboratory¹⁾ (ANL U.S.A.) および Center d'Etudes Nucléaire de Fontenay-aux-Roses²⁾ (EAR, France)において, 同種の実験が行なわれているが, いまだ安定な Pu の回収率が得られておらずこの点がフッ化物揮発法の実用性を判断する主要開発項目の一つといわれている。

3.2 実験

3.2.1 実験条件

Table 3-1 に示すように, PuO_2 粉末を 1 ラン当たり 40 g 前後を用いて, 3 ラン (P F - 01~03) の実験を行なった。流動媒体として, 電融アルミナ 750 g を使用し, これはプローバック効率を上昇させるため, こまかいアルミナを 50 g 程度混合したものである。

フッ素化条件は F_2 のみを用いる「 F_2 二段フッ素化法」を基本とするもので, これまで, 諸外国において行なわれた実験を整理しできるだけ高い Pu の回収率を得ることを主眼に設定したものである。

反応時間 t は, Pu のフッ素化挙動をしるスタートアップランであるので, できるだけ長くとり約 25 時間を採用した。

流動部の反応温度 T_F はウランのフッ素化条件の 350°C から 550°C へ段階的に上昇させ, 分離部温度 T_D は PuF_6 の熱分解を抑えるため, 反応の著しい初期は 150°C, その後, 再フッ素化のため 300°C に上昇させている。

フッ素濃度 C_{F_2} は 350°C では 5, 10, 20 vol% と順次上昇させる。 T_F を 400°C に上昇させると共に, ~95 vol% に急上昇させるが, その後, 反応ガスを再循環させるので, プローバックおよび差圧ラインのバージ N_2 で希釈され, 約 2 時間後に定常濃度の 60~70% に達する。

塔内圧は 800 mmHg 程度である。

ガス流量は, 別のアクリル製模擬流動化実験によって充分に安定流動域にあることを確認したもので, 発熱反応のある初期には高い線速度を, その後はとび出しを抑えるためやや低い線速度に設定した。

* 外来研究員 (チッソエンジニアリング)

○ 印口頭発表者

ラン1(PF-01)およびラン2(PF-02)ではTable 3.1に示すほぼ同じ条件であるが、ラン3(PF-03)では、分離部温度を早めに上昇させたことおよび定常フッ素濃度がやや低い点を除いて他はほぼ同じである。

3.2.2 分析方法

フッ素化速度は後述(4章)する中性子モニターで、プルトニウムの物質収支、回収率および損失はFig. 3-1に示すようにペレットを粉碎し、粉体サンプリングののち、溶液化し、セリメトリー、 α 計測、あるいは中性子計測によって定めた。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 プルトニウムのフッ素化速度

Fig. 3-2は1-反応率Fの時間変化を示すものでPF-01では流動層にケーキングが生成し、低いフッ素化速度であったが、PF-02およびPF-03では、安定な流動状態が得られ、正常なフッ素化速度が得られた。PF-02における最大速度 R_{max} は $30\text{ g Pu/dm}^2 \cdot \text{hr}$ 程度であり、平均速度 \bar{R}_{av} は10~20程度である。

すでに報告されたデータ^{2), 3)}から、Table 3-1に示す条件に合せて計算した概略速度は点線で示すもので、筆者らの得られたものとほぼ一致している。

分離部の昇温時期を遅らせたPF-02の速度パターンから、分離部における熱分解量あるいはとび出しによって付着した量は約20%と推定され、分離部を昇温することによって容易にフッ素化される。

PF-03の450°Cにおけるやや低いフッ素化速度は、 F_2 循環ポンプが不調で Pu F_4 のとび出しが大きく、かつフッ素濃度が低いためと考えられる。

反応条件における PuF_6 の理論平衡値に対する PuF_6 濃度で定義される fluorine efficiency は10%~30%であり、反応が進むにしたがい、速度パターンと同じく低下する傾向にある。

充分にPuが存在するPF-02の400°Cにおける反応速度に球形モデルを適用し、 $(1-F)^{\frac{1}{3}}$ と θ の関係をプロットすれば、Fig. 3-3に示すように、直線関係が得られ見かけの反応速度 $k = 1.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ が求められた。この値はANLの流動層で得られた⁴⁾ 300°C, 450°Cの値と比較して、ほぼ妥当なものである。この三者のアレニウスプロットはほぼ直線関係になり、活性化エネルギー $\Delta E = \sim 9 \text{ kcal/mol}$ に相当する。

3.3.2 物質収支

Table 3-2は、プルトニウムの物質収支をまとめたもので、 NaF への回収率はいずれのランについても~91%前後、フッ素化塔のハクリ粉体中に1%前後、差動型熱伝導度分析計(TCC)のラインサンプル中に1~3%程度であり、検出された回収率は92~94%程度である。

一方、唯一の損失であるアルミナ中の残存率はPF-01, 02ではやや大きく1.5%程度、PF-03では0.5%程度の低い値である。したがって、物質収支は93~95±5%とよく合致しており、正常なフッ素化実験が行なわれたことを示している。不つり合い部分はFig. 3.4に示すように装置および配管内に付着しているものと考えられ、系のクリーンアップによって

Pu の回収が可能である。

3.3.3 アルミナ中のPu残存率

Fig. 3.5 は Pu の損失に関連して、最も重要なアルミナ中の残存率を、アルミナに対する濃度として表わしたもので、○印は後述する流動層サンプラー（5章）によって反応の終点近辺において採取したアルミナ中の濃度を示し、○印はフッ素化塔から排出したアルミナ中の濃度を示す。同様に、ANL¹⁾⁵⁾ および FAR²⁾¹ で得られた値を示したが、Pu 残存率はフッ素化条件はもちろん Pu の仕込量、Pu の化学形、共存核種など微妙に影響し、厳密な比較はできないが、筆者らの得られた値は、ほぼ妥当な値と推定される。

PF-03 では PF-01, 02 より低い値が得られているが、これは実験中 F_2 濃度を 3 回にわたり 95 % 程度まで上昇させたことおよび分離部の昇温を早めたことによるものと推定される。

3.3.4 ケミカルフローシート

以上の実験で得られた典型的なケミカルフローシートを Fig. 3-6 に示す。

3.3.5 装置上の問題点

プルトニウムのフッ化実験において、循環ポンプの流量の不安定性を除いて、大きな問題は発生せず、実験を続けることができた。流量の不安定性はチェック弁の調整あるいはポンプ入口のラインフィルターを交換することによって解決した。

3.4 結言

「 F_2 二段フッ素化法」を確立することを目標に、その第 1 段階として、 PuO_2 のみによるフッ素化実験を行ないフッ素化速度、物質収支、およびアルミナ中の残存率について妥当な値が得られ、ほぼ Pu のフッ素化特性を把握することができた。

筆者らは現在 ANL の域に達したところであり、今後これらの結果をもとに、フッ素化工程の改良を試みると共に、工程評価に必要なプロセスデータを蓄積してゆく考えである。

参考文献

- 1) Levitz, N. M. et al ;
ANL-7468 (1968), 7473 (1969)
- 2) Manevy, G. et al ; CEA-N-1419 (1969) 1479 (1971)
- 3) Anastasia, L. J. et al ;
IE/C process design & dev. 11 150 (1971)
- 4) Steindler, M. J. et al ;
ANL-7575 (1968)
- 5) Jarry, R. L. et al ;
ibid-7077 (1965)

Table 3.1

Typical fluorination conditions (PF - O₂)

initial charge	PuO ₂ ~ 39 gr.	(100 ~ 325 mesh)	(100 ~ 270 mesh)	1 ~ 41 gr.*
Al ₂ O ₃	< ~ 700 gr. (100 ~ 270 mesh)			
θ	T _F	T _D	C _{F₂} / N ₂	U
0.25 hr			~ 5 vol %	
0.25	350 °C		~ 10	9.8 cm/sec
1.5		150 °C	~ 20	
2.0	400		> 70 (> 60*) (recycle)	8.2 cm/sec
3.0	450	(300°C)*		
2.0	500			
1.5	550			
14.0	550	300 °C		
total hrs	Temp. increasing period 0.5 hr		P = 800 mmHg	~ 6.2, Nl/min. ~ 3.4 (θ=0~2.0)
24.5				* PF - O ₃

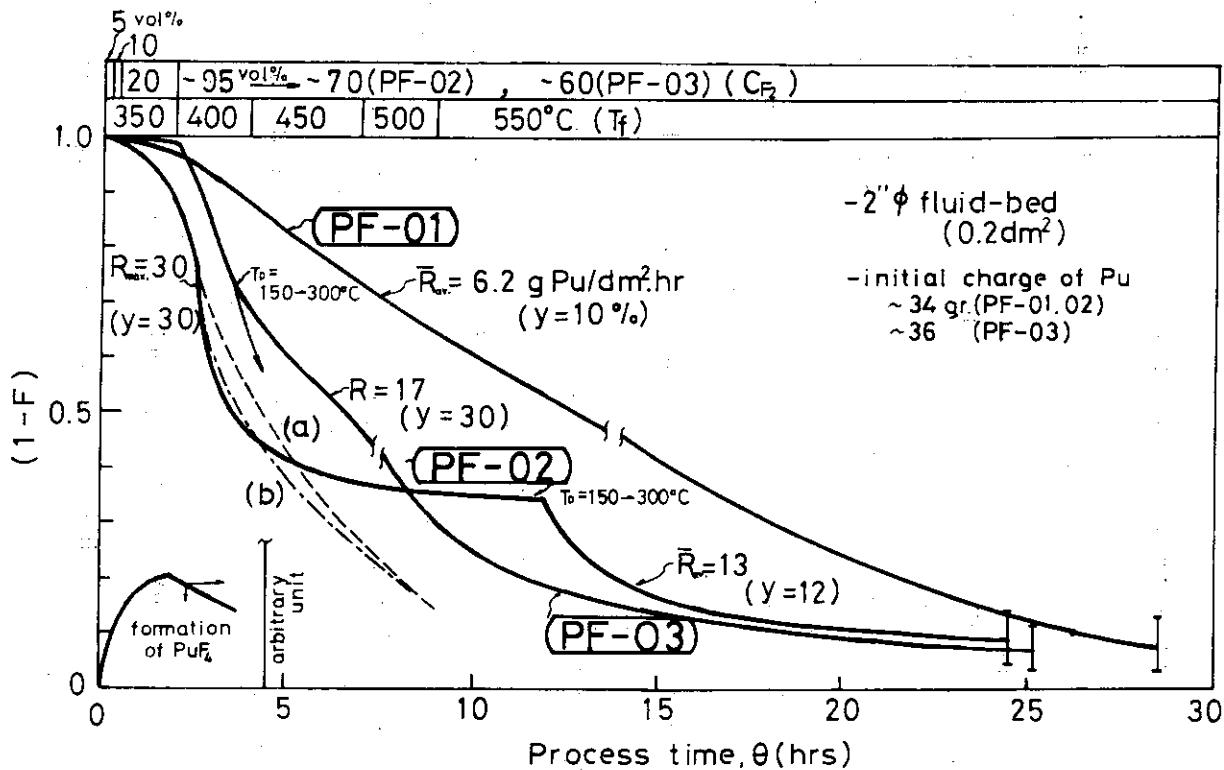
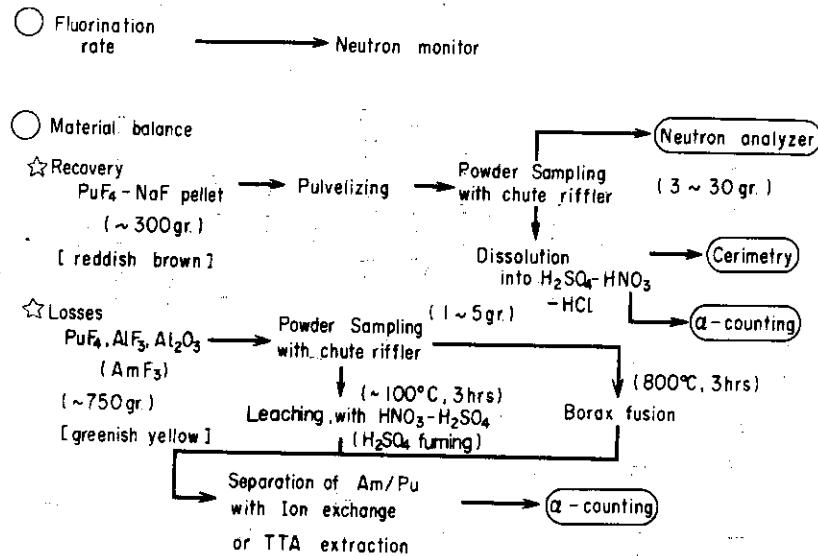
Table 3.2 Material balance of plutonium
initial charge of Pu; ~34 gr. (PF-01-02), ~36 gr. (PF-03)

Vessel	run nos.	PF - 0 1	PF - 0 2	PF - 0 3	note
P V - 1 2		9 0 * ± 5 %	8 2 * ± 5 %	8 6 * ± 5 %	recovery on NaF
P V - 1 3		~ 0.8	~ 5.9	~ 4.7	
P V - 1 0		~ 0.5 **	~ 1.5 *	~ 1.0 **	wall powder brushed out
T C C		~ 1.3	~ 2.7	~ 2.5	Pu Fe in line sample
sub-total		~ 9 3 ± 5 %	~ 9 2 ± 5 %	~ 9 4 ± 5 %	recovery detected
Loss	P V - 1 0	~ 1.6 *	~ 1.3 *	~ 0.5 *	Pu in dumped Al ₂ O ₃
Material Balance		~ 9 5 ± 5 %	~ 9 3 ± 5 %	~ 9 5 ± 5 %	

* by cerimetry and/or α -counting ; others ; by neutron counting

** estimated from neutron flux ,

Fig 3.1

Analytical ProceduresFig 3.2 Fluorination of PuO_2 with F_2

- (a) IE/C process design & dev. II 150(1971)
(b) CEA-N-1419 (1971)

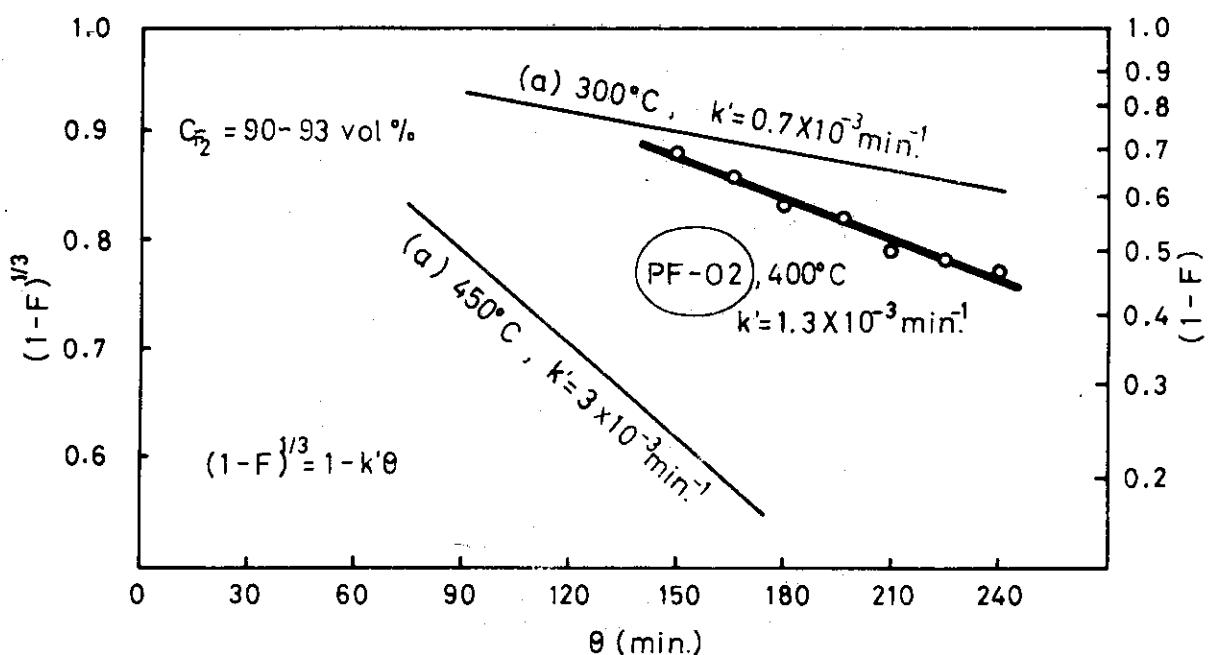


Fig 3.3 Utilization of sphere-diminishing model to PuO_2 fluorination
(a) ANL-7575(1968)

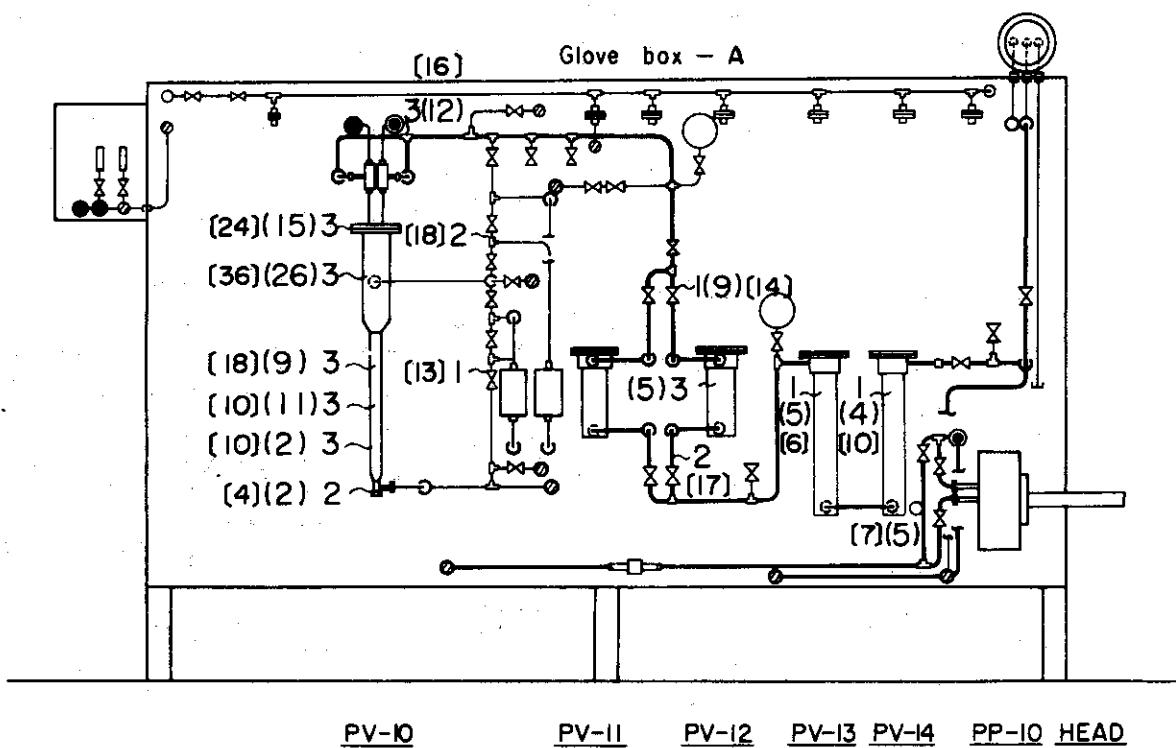
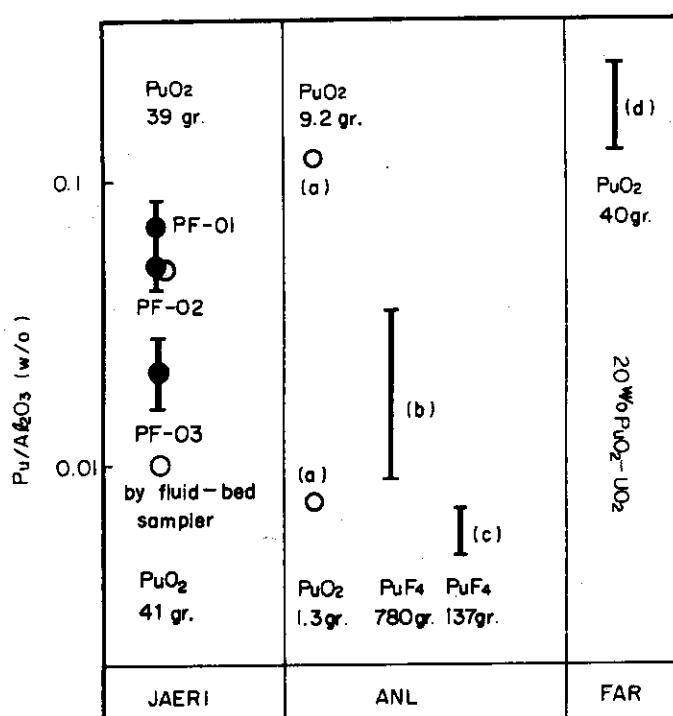
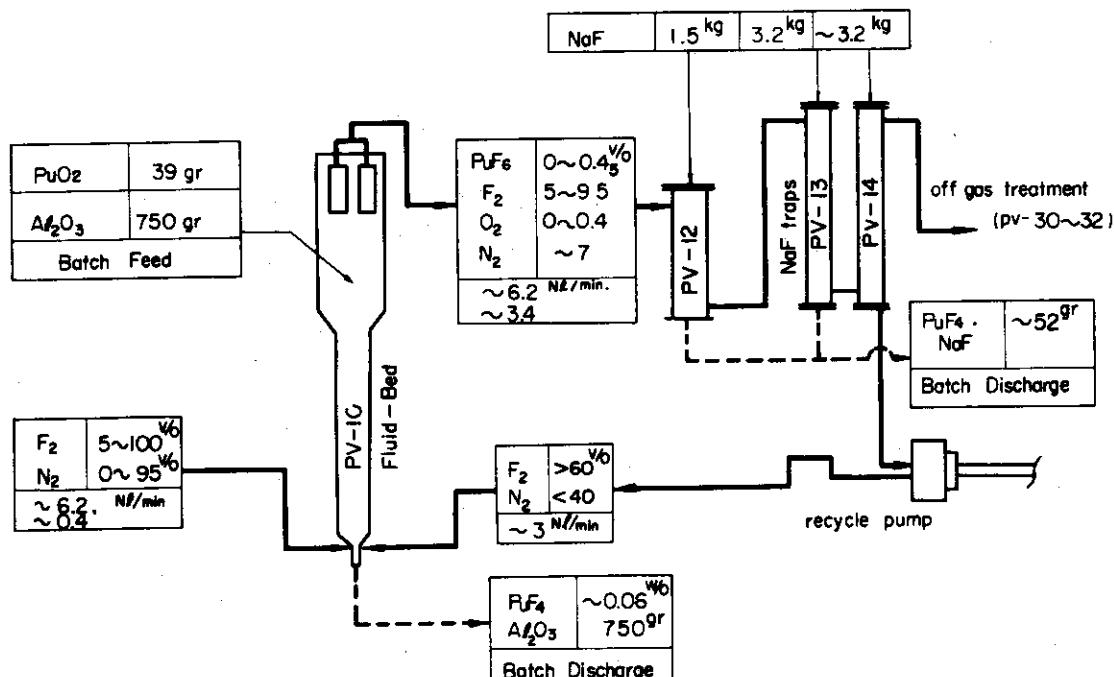


Fig 3.4 PuF_4 deposited on the line and process vessels
number : neutron cpm in PF-01 (PF-02) (PF-03)
(including neutron from AmF_3)

Fig. 3.5 Comparison of Pu losses on Al_2O_3

(a) ANL-7077(1965), (b) ibid - 7468 (1968)
 (c) ibid-7473 (1969), (d) CEA-N-1419(1969)/479(1970)

Fig. 3.6 Typical chemical-flowsheet for PuO_2 fluorination with F_2

4. 中性子モニターの使用経験

○ 杉川 進, 辻野 毅, 八木 英二

4.1 序言

プルトニウムのフッ素化実験において、プルトニウムフッ化物から放出される中性子を検出してプルトニウムフッ素化速度および物質収支の測定を行なうために、各々の目的に合致した二種類の中性子モニタを試作し、前報(3)のフッ素化実験においてほぼ実用に供し得ることができたので、ここでは装置の概要、作動試験の結果、実用例および今後の問題点について報告する。

4.2 装置の概要

ANLでは、すでに、³He検出器を用いた同種のモニターをフッ素化実験で実用化しているので¹⁾、これを参考に装置を試作した。

4.2.1 定量用マルチプル検出器

Fig. 4-1は、プルトニウムフッ素化実験後、物質収支をとるためのプルトニウム定量用の中性子モニターである。検出系として、速中性子減速用の水槽の中にBF₃カウンターが12本円周上に配置し、それぞれ上部の位置に4本、中部の位置に4本、下部の位置に4本配置し、試料の大小および幾可学上の偏異による影響を小さくしている。

使用したBF₃カウンターは、BF₃ガス圧力5.5 cmHg (9.6% ¹⁰B), 直径2.5 cm, 有効長33 cmのものである。試料は、グローブボックス内において、試料昇降機により、上下位置および試料角度を任意に変えることができる。

計数回路系は、12個のプレアンプとそれらの出力を加えるためのミキサーランプ、ア線およびノイズをカットするためのシングルチャンネルアナライザーなどを備えた原研型モジュール系から成り立っている。

4.2.2 反応用指向性検出器

Fig. 4-2の右側の図は、フッ素化実験中、プルトニウムの反応速度を測定するための指向性検出器の詳細を示し、BF₃カウンター1本を減速剤のパラフィンに埋め込み、指向性を得るためにカドニウム板で囲っている。この検出器は、Fig. 4-2の左側の図に示すように、それぞれ流動層およびNaFトラップのグローブボックスパネル面に設置し、上述のPu定量用のマルチプル検出器と同種の計数回路系に接続している。

4.3 作動試験

上述のマルチプル検出器、および指向性検出器をフッ素化実験で実用する場合の条件を定めるために必要最小限の作動試験を行なった。

○印は口頭発表者

4.3.1 中性子源

Table 4-1 は、作動試験に用いた中性子源の特性を示し、試料の化学型を合わせるため実際のプルトニウムフッ素化実験 (PF-01, PF-02) で得られた Pu 含量が各々 7.5, 9.0 w/o の $\text{NaF} \cdot \text{PuF}_4$ を使用した。

中性子放射能は、使用したプルトニウムの同位体比から Steindler²⁾ の neutron yield を用いて計算したもので、合計 $7.5 \times 10^3 \text{n/sec. g-pu}$ となる。この値を基準にして後で述べる計数効率を求めた。

4.3.2 マルチプル検出器

Fig. 4-3 は、 $\text{NaF} \cdot \text{PuF}_4$ (363 g) の $10 \text{cm}^D \times 8 \text{cm}^H$ の大きさをもつ試料の上下位置による計数率の変動を示したものである。12本の BF_3 カウンターを用いた場合のプラトー領域は約 22 cm で、この領域における変動係数は ±5 % である。なお、このプラトー領域において、試料の角度による変動係数は、±2 % 以下である。

さらに、この条件における総括計数効率は、1 % 程度である。

以上の結果から、試料が余り大きくない限り、このマルチプル検出器によって、変動係数 ±5 %、計数効率 1 % で NaF 中の PuF_4 を定量できることがわかった。

4.3.3 指向性検出器

Fig. 4-4 は、線源と検出器の角度(θ)と線源距離(d)による計数率の変化を示したものである。左側の図は、線源角度(θ)による計数率の変化を示し、これから外部線源の影響を示す線源角度の遮蔽比 [$(S.R.)_\theta$] を求めることができる。右側の図は、線源距離(d)による計数率の変化を示し、計数率は、距離の見かけ上約 1.5 乗に逆比例している。この場合も線源角度と同様に、これから線源距離の遮蔽比 [$(S.R.)_d$] を求めることができる。したがって任意の θ と d を有する外部線源の影響を示す Overall の遮蔽比 [$(S.R.)_{\text{overall}}$] は、各々をかけた値で示される。

4.3.4 最小遮蔽比の推定

Fig. 4-5 は、指向性検出器をプルトニウムフッ素化実験装置の流動層および NaF トランプに設置した場合における Overall の最小遮蔽比を上述の作動試験の結果を用いて評価したものである。流動層においては、最小遮蔽比が ~8, NaF トランプにおいて ~14 が得られた。
 NaF トランプにおいては、実際上、流動層での PuF_4 のとび出しがあり線源の大きさが時間と共に変化するために、実際の遮蔽比はさらに大きくなる傾向があるので、この指向性検出器を用いることにより、流動層線源による影響を抑え、反応速度を測定できる見通しが得られた。

また、流動層側の検出器については、遮蔽比が不足であるが、傾向をしるためには充分である。さらに、総括の計数効率は、 NaF トランプ側で ~0.13 % 流動層側で ~0.07 % である。

4.4 実用例と問題点

上述の作動試験によって、実用条件において作動特性を把握することができたので、実際上、プルトニウムフッ素化実験、(PF-01 から PF-03 のラン) に適用した。

4.4.1 マルチプル検出器による Pu の定量

Fig. 4-6 は、プルトニウム量と計数率の検量線であり、Pu 0.28 ~ 27 g の範囲において

直線性があり、その比中性子計数率は、 75 cps/g-Pu である。なお、この場合の試料の powder matrix と pellet matrix の差は認められておらず、ANL¹⁾ の結果とやや異なっている。

バックグラウンドは、外部線源による影響をできるだけ抑えた状態で約 10 cps である。

ここで得られた検量線は、前報の物質収支の表 (Table 3.2) で示したように、プルトニウムフッ素化実験における工程分析に用いられ、その有用性が実証された。したがって、数百ミリグラム以上の Pu を実際上、粉体サンプリング-溶解-化学分析という複雑な操作を経ることなく、簡単な操作によって士 5% 程度の精度で定量できることが明らかになった。

4.4.2 指向性検出器による速度測定

Fig. 4-7 は、指向性検出器による速度測定の一例として、PF-01 ランのデータを示したもので、流動層においては、 PuO_2 から PuF_4 の生成と PuF_4 生成による PuF_4 の減少状況が見られる。また NaF トランプにおいては、流動層における PuF_6 の生成速度および反応の終点が見られ、反応の経過によく追従している。

他のラン PF-02, -03 においても同様の結果が得られ、反応のモニターとして極めて有用であることが判明した。さらに、後で述べる流動層の粉体サンプリングによる分析結果 (Fig. 5-6) から、このモニターによって定めた反応の終点が妥当であることが実証された。

4.5 結言

プルトニウムフッ素化実験において、反応速度、反応の終点および物質収支の測定のために二種類の中性子モニターを試作し実際のプルトニウムフッ素化実験において使用したところ、ほぼ実用に供し得る結果を得ることができた。

以上のフッ素化実験では、中性子モニターの性能は充分であるが、今後さらに、この検出器に一般性をもたせ、利用面を広げるために指向性検出器の遮蔽比の向上、流動層部の検出器を長くすること、マルチプル検出器の配置を最適化し計数効率を向上させることが必要であり、低濃度 Pu の安定な定量が、今後のフッ素化実験に必要である。

参考文献

- 1) Shinn, W. A. et al., ANL-7402 (1968)
- 2) Steindler, M. J., ANL-6540 (1962)

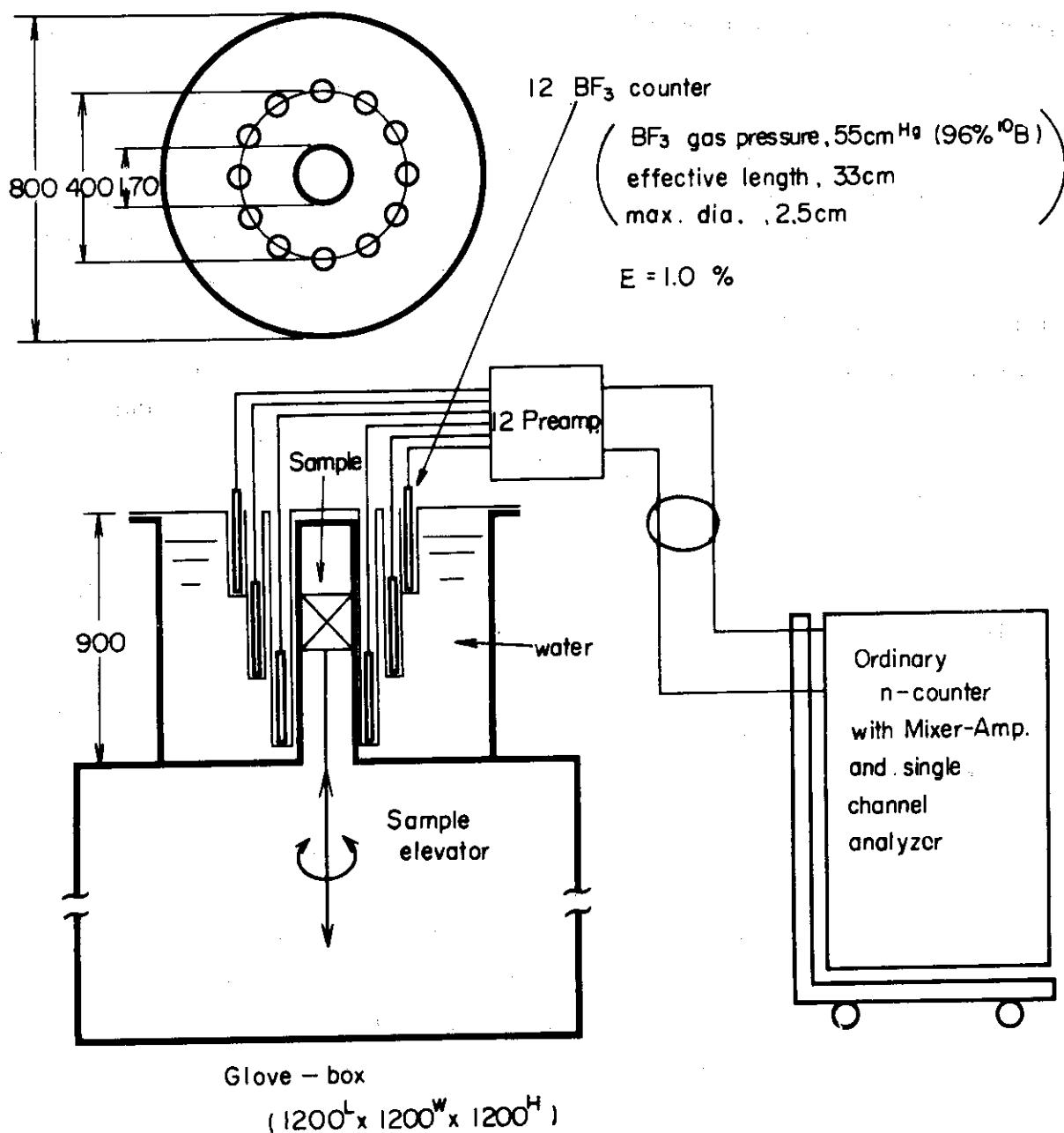


Fig 4.1 Neutron analyzer with multiple detectors
 (H₂O - moderated BF₃ counter)

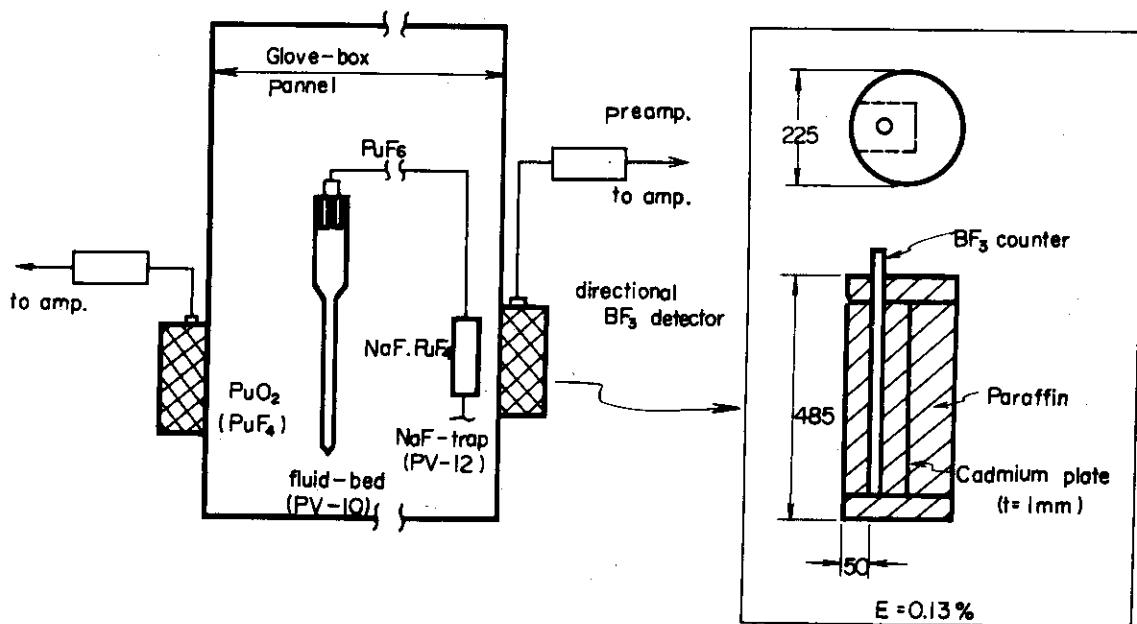


Fig 4.2 Neutron monitor with directional detector

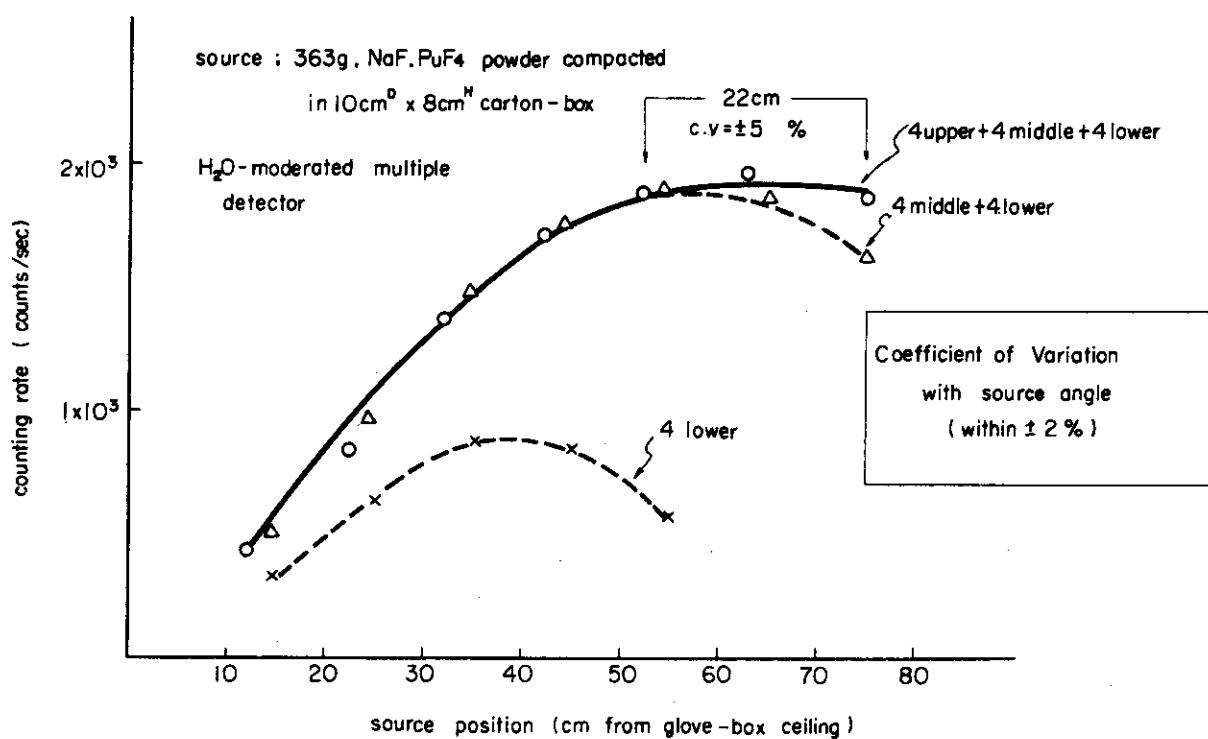
(paraffin-moderated BF_3 counter)

Fig 4.3 Axial sensitivity in the Neutron analyzer

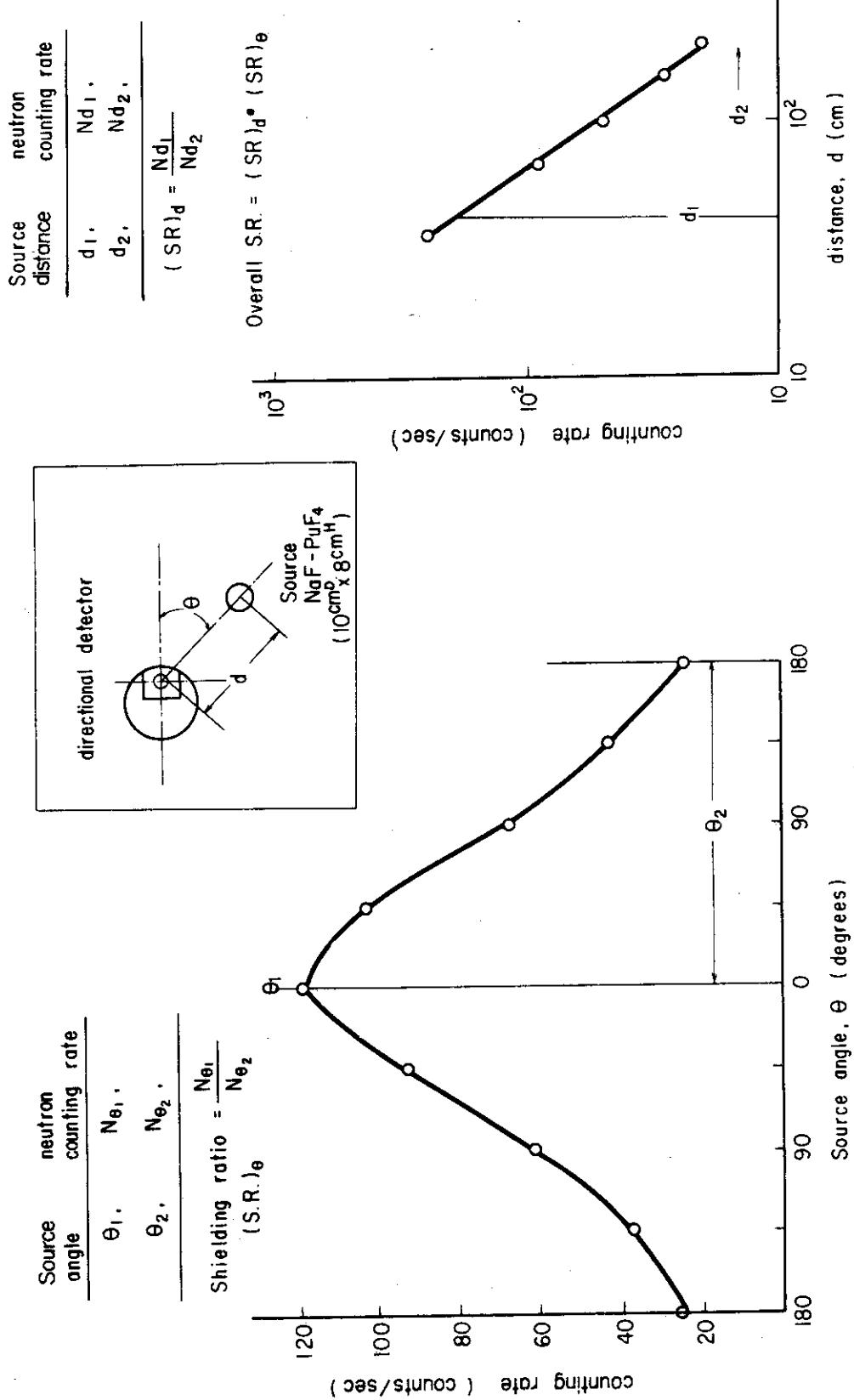
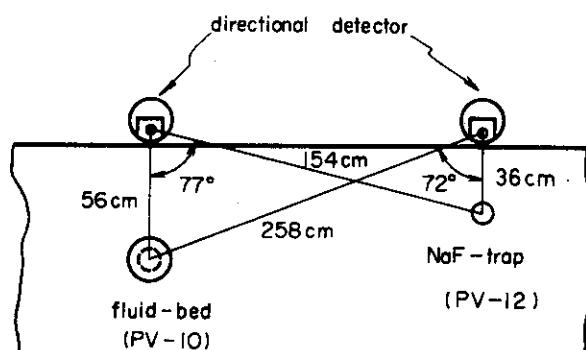


Fig 4.4 Effect of source distance and angle on counting rate



a plan figure of glove-box A

Counting vessels	(SR) overall min. shielding ratios
fluid-bed	8
NaF-trap	14

Fig 4.5 Estimation of minimum Shielding ratios

for the determination of fluorination rate

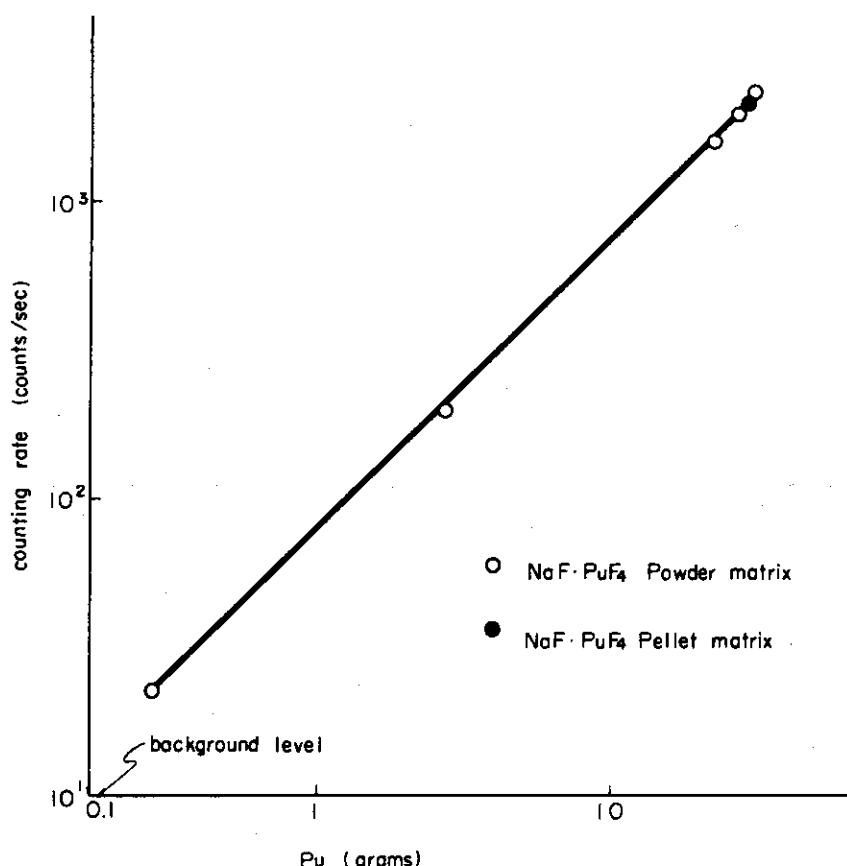


Fig 4.6 Plot of NaF-PuF4 Neutron Counting rate and plutonium quantities

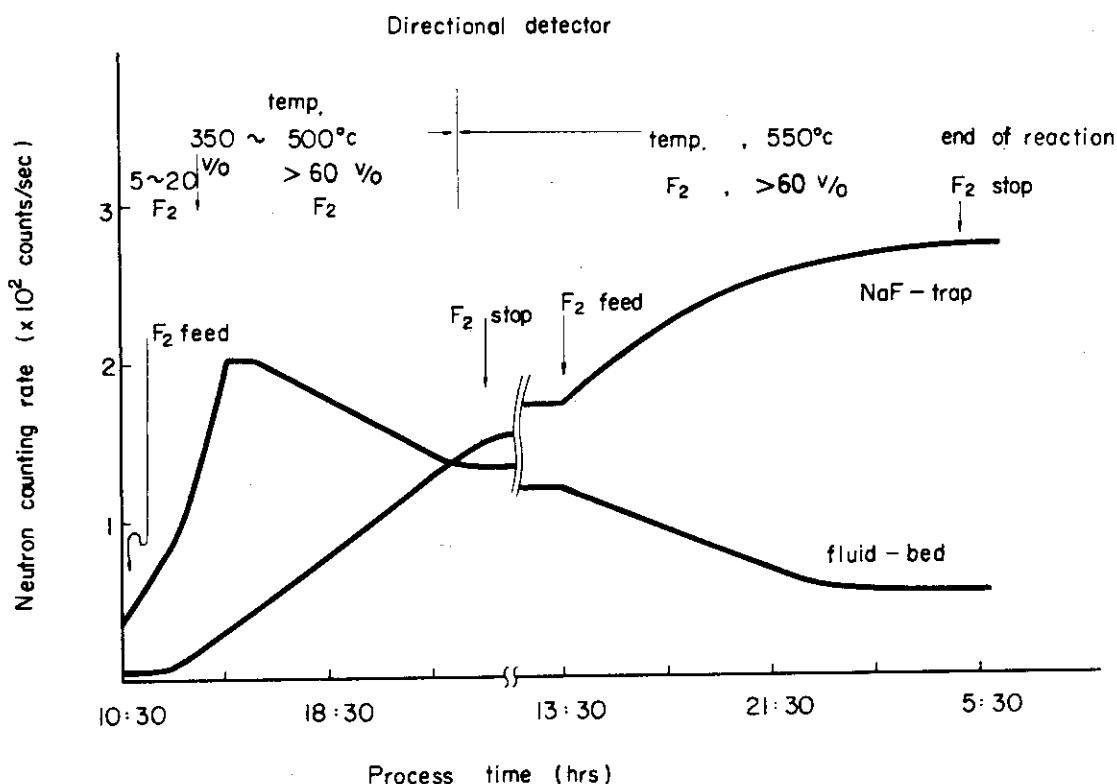


Fig 4.7 Neutron response due to plutonium movement from fluid-bed to NaF-trap

Table 4.1 Neutron source used for operational test

Source	NaF, PuF ₄ (PF-01: ~390g, *Pu-7.5% Powder or Pellet PF-02: ~295g, Pu-9.0%)	
Pu Isotopic ratio	Pu-238	0.08%
	-239	82.4
	-240	14.5
	-241	2.3
** Neutron specific activity	Pu ²³⁸ F ₄	1.7×10^3 n/sec.gPu
	Pu ²³⁹ F ₄	3.5×10^3
	Pu ²⁴⁰ F ₄	2.3×10^3
	Pu ²⁴¹ F ₄	2.3
	Total	7.5×10^3

* Plutonium concentration by cerimetry

** Neutron specific activity from Steindler's data

5. 粉体サンプリング法の検討

○山崎 一伸, 西村 允宏, 辻野 毅

5.1 序言

ウランあるいはプルトニウムフッ素化実験において粉体のサンプリングはUおよびPuのアルミナ中の残存率および物質収支を知るために必要である。そのためには簡便で精度の良いサンプリング法の選択が必要となる。

粉体は液体あるいは気体などとは異なり、きわめて不均質な系であり、粉体の特性が異なれば、サンプリング挙動が異なるという複雑な面を有している。

したがって前報(2, 3章)のフッ素化実験で筆者らが使用しているアルミナ系粉体サンプリングの基礎データを得ると共に、将来のα-アケーブにおける遠隔操作を考慮し、縮分器の使用経験を取得することを目的に、各種縮分器および流動層からの直接粉体サンプラーを試作し、作動試験を経て、ウランおよびプルトニウムフッ素化実験において一部実用に供することができたので、これらの結果を報告する。

すでにアルミナ系の粉体サンプラーについてはアメリカのANL¹⁾ ORNL²⁾³⁾, フランスのFAR⁴⁾で試作されているが、サンプリングデータが充分とは言えず、サンプラーの構造も筆者らが使用しているものと異なっているので、一概にそのデータを比較することはできない。とくに流動層サンプラー¹⁾³⁾では、サンプリングデータは発表されていない状態である。

5.2 サンプラーの概要

5.2.1 Chute riffler

Fig. 5-1はJIS型Chute rifflerで市販品を購入した。一つの溝の幅は10mmで16溝である。

5.2.2 Pot splitter

Fig. 5-2はFARの文献⁴⁾を参考に試作したPot splitterである。粉体は上部のロートを通り、円錐の頂点で周囲にひろがりながら落下する。一部の粉体はサンプリングアームで捕集され、これが試料となる。処理容量は約2.5kg/バッチで縮分率は約1/23である。

5.2.3 Rotary splitter

Fig. 5-3はRotary splitterである。これは粉体が外部へ飛散しないよう考慮して試作したもので、粉体は上部のロートから落下し、回転するサンプリングアームで一部の粉体がサンプルとして捕集される。処理容量は8~35kg/hrであり、約1/28の縮分率となっている。

以上の三種はいずれも反応終了後の反応器から排出した粉体の処理を目的とした縮分器である。しかしPuフッ素化実験では反応の終点付近での流動媒体中のPu残存率の時間変化を知る

○印は口頭発表者

ため、あるいは連続フッ素化の場合などはフッ素化塔からの流動媒体の直接サンプリングが必要となる。

5.2.4 流動層サンプラー

Fig. 5-4 は ANL¹⁾ ORNL²⁾ で行なっている方式を参考に試作した流動層サンプラーである。操作の手順は、まず真空溜めを減圧にし、ボールバルブを開く。塔内の流動媒体はこの減圧によって配管内を上昇し、一部はサンプリングチューブ内に落下し、サンプルとなる。試料の採取量は約 1 g 程度である。あとは加圧窒素を利用して配管内の流動媒体を流動層へ戻し、同時に配管の洗滌が行なわれる。

5.3 縮分器の作動試験および使用経験

5.3.1 試料

粉体試料としては、フッ素化実験において最も重要な粉体であるアルミナ系に固定した。

単純粒径分布のアルミナ、粒径分布の異なった二種類のアルミナを混合したものおよび二酸化ウランをアルミナと混合したものの三種類の粉体を試料として、サンプリングにおける採取量、細粉率およびウラン含量の変動係数 (CV 値) を知る目的で作動試験を行なった。

5.3.2 作動試験の結果

Table 5-1 に示すものはその結果の一例である。左欄は二種類のアルミナの混合粉体によるもの、右欄は二酸化ウランとアルミナの混合粉体によるものである。後者は極めて不均質なものであり、サンプリング条件は実際のサンプリング条件に比して苛酷なものである。この表から明らかなように前者では CV 値は数%程度であるのに対し、UO₂ 混合物の系では CV 値は大きくなり、粉体の種類によって CV 値が変化することを示している。CV 値は Pot splitter Chute riffle, Rotary splitter の順で小さく、とくに Chute riffle は予想より小さいものであった。

充分にフッ素化された条件でのウランおよびプルトニウムフッ素化実験では、ほぼ左の場合と同じと考えられ、U のフッ素化実験で排出された粉体のサンプリングの CV 値は数%程度であり、化学分析の精度から見て実用上問題は無いと推定される。

ORNL²⁾ では U₃O₈-アルミナ系を用いて Rotary splitter の実験が行なわれ、CV 値は数%程度であったと報告されている。FAR⁴⁾ では Pot splitter で、アルミナ系においては満足すべき結果であったと報告されているにすぎない。

5.3.3 使用経験

Table 5-2 は、以上三種の縮分器の特性を使用経験からまとめたものである。構造は Chute riffle が最も簡単で、比較的良い性能を有しているが、粉体の飛散が大きい傾向にあり、Pot splitter は粉体の飛散もなく、遠隔化が容易であるが、偏差の点で改良の余地を残している。Rotary splitter は構造が複雑で操作因子が多く保守もやっかいであるが、偏差は最も小さい。

以上の結果から遠隔操作を必要としない場合には CV 値が比較的小さく、かつ構造の簡単な Chute riffle の使用が適当と考えられ、現在 U および Pu のフッ素化実験で使用している。

5.4 流動層サンプラーの作動試験

5.4.1 作動試験の結果

二酸化ウランとアルミナの混合粉体、ウランフッ素化の流動媒体の二種を用いて実験した結果を Fig. 5-5 に示す。流動層は常に流動化させた状態にあるため、微粉体の飛び出し現象が存在し、時間の経過と共にウラン濃度は減少する傾向にある。 $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系は前述したように極めて不均質な系であり、その CV 値も実際に UP-08 で得られた粉体の場合よりも大きい傾向にある。

しかし UP-08 の粉体の結果によれば CV 値は 1.8 % と小さく、化学分析の精度を考慮すれば充分実用に供しうると考えられる。

5.4.2 実用例

Fig. 5-6 は流動層サンプラーを実際にプルトニウムフッ素化実験に使用して得られた結果である。縦軸は Pu の流動媒体中における重量 %、横軸は反応時間を示している。この結果から Pu フッ素化反応の終点付近において Pu 濃度が低く、前報(4章)の中性子モニターでは検知不能な部分における反応速度の測定が可能であることが実証された。

5.5 結言

アルミナ系粉体のサンプリングにおける各種縮分器の基礎データと使用経験の取得を目的に、各縮分器と流動層サンプラーを試作し、これらの作動試験を行なった。

その結果、サンプリングの偏差は粉体の特性によって異なるが、ウランおよびプルトニウムフッ素化実験のように充分にフッ素化されたアルミナ系では、その CV 値は数 % 以下であり、いずれも実用上問題の無いことが判明した。

遠隔操作を必要としない場合は、構造の比較的簡単な Chute riffler で充分であるが、遠隔操作では CV 値を少なく改良した Pot splitter あるいは Rotary splitter の使用が適当である。

参考文献

- 1) Anastasia, L. J. et al; ANL-7372 (1967)
- " , Nucl. Appl. 7 425 (1969)
- 2) ORGDP; K-1691, 1717 (1967)
- 3) ORNL; ORNL-TM-1849 (1966) ORNL-4145 (1967)
- 4) Bourgeois, M.; CEA-N-969 (1968)

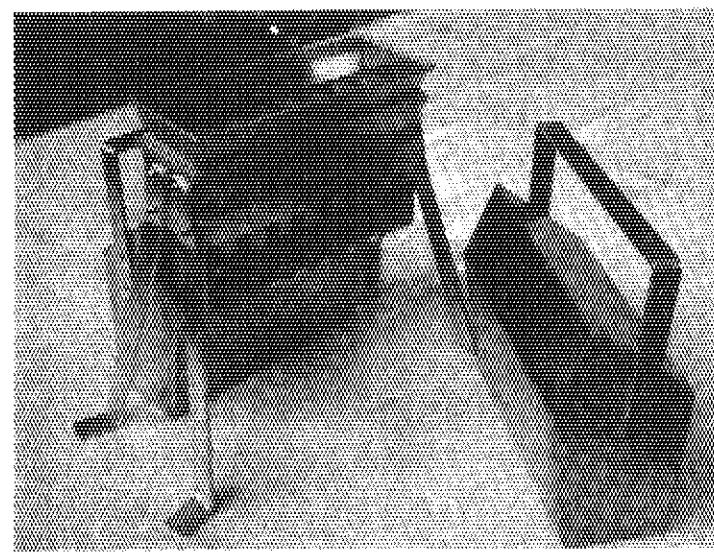


Fig 5.1 Chute riffler(JIS type)

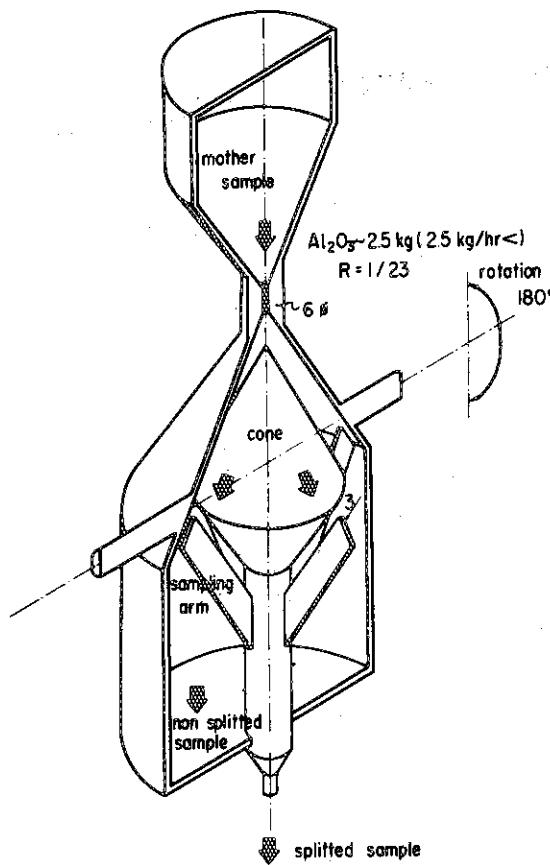


Fig 5.2 System of Pot splitter

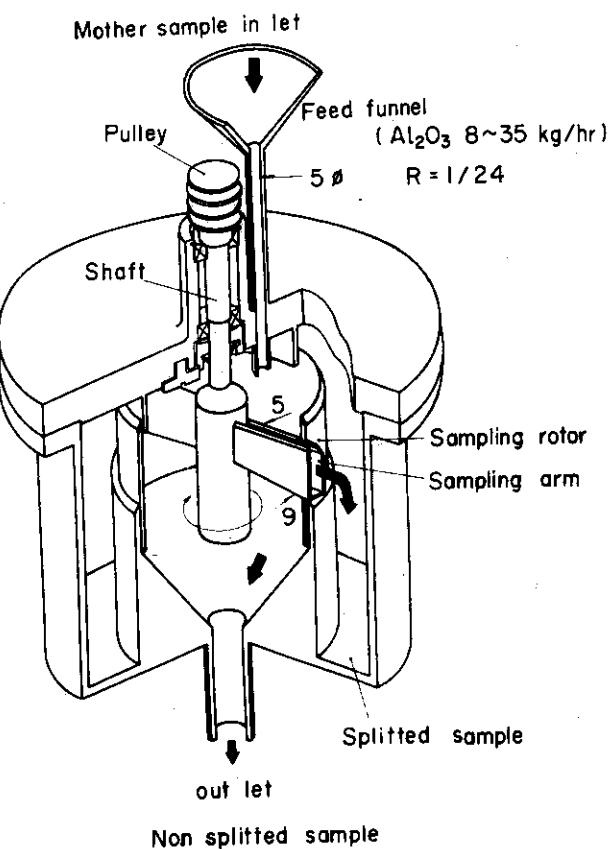


Fig 5.3 System of Rotary splitter

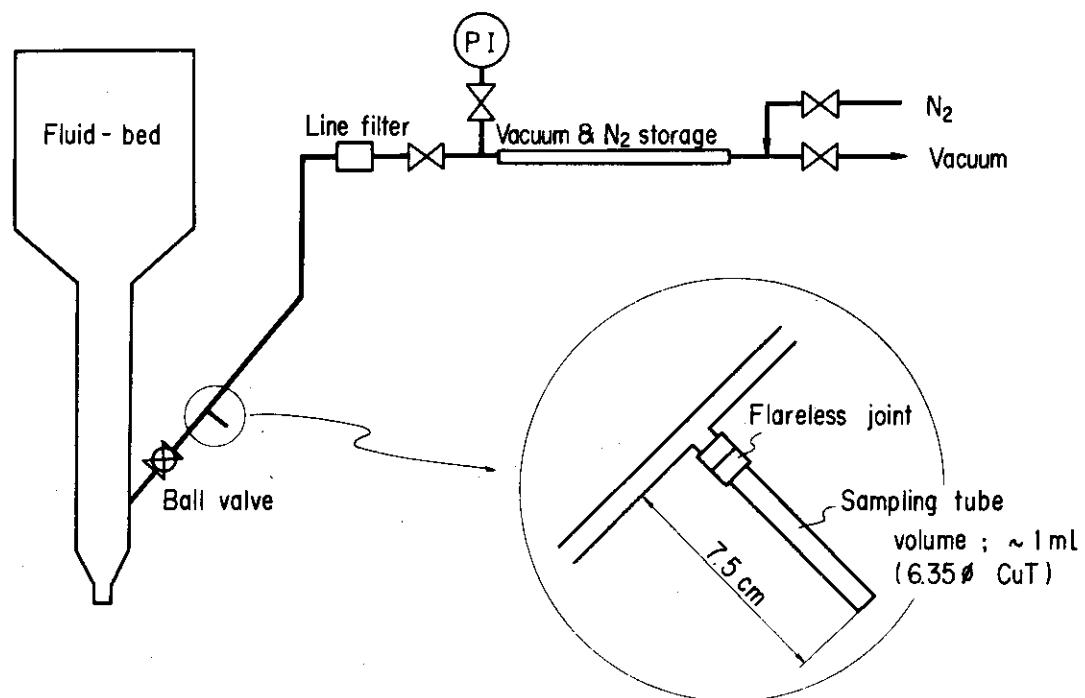


Fig 5.4 System of Fluid-bed sampler

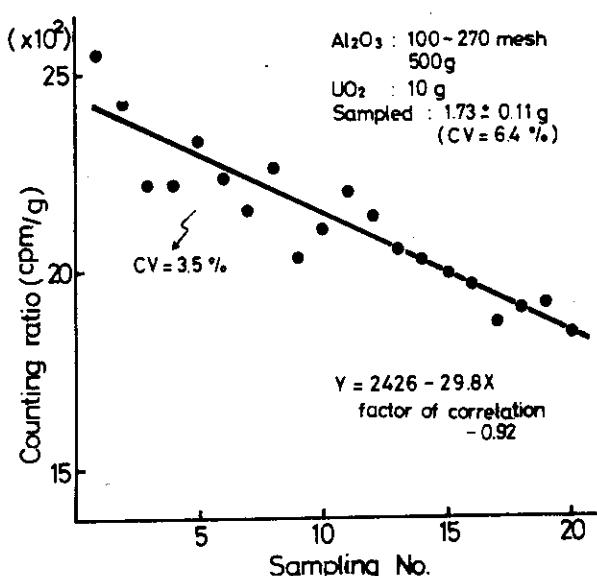
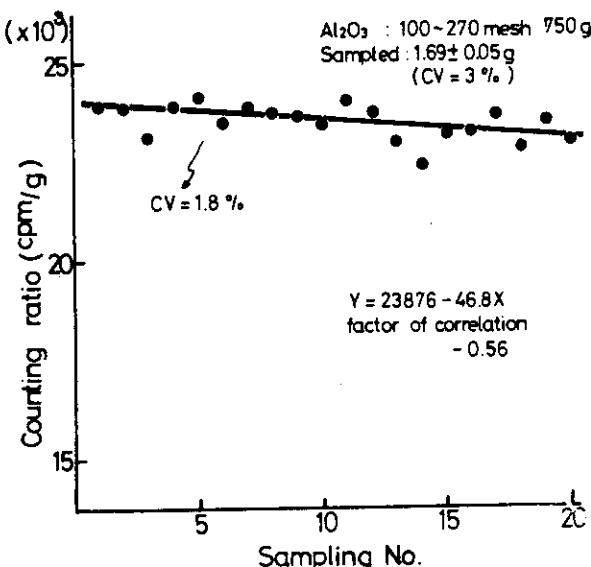
Mixed system of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{UO}_2$ System of actual Al_2O_3 (UP-08)

Fig 5.5 Sampling variation by Fluid-bed sampler

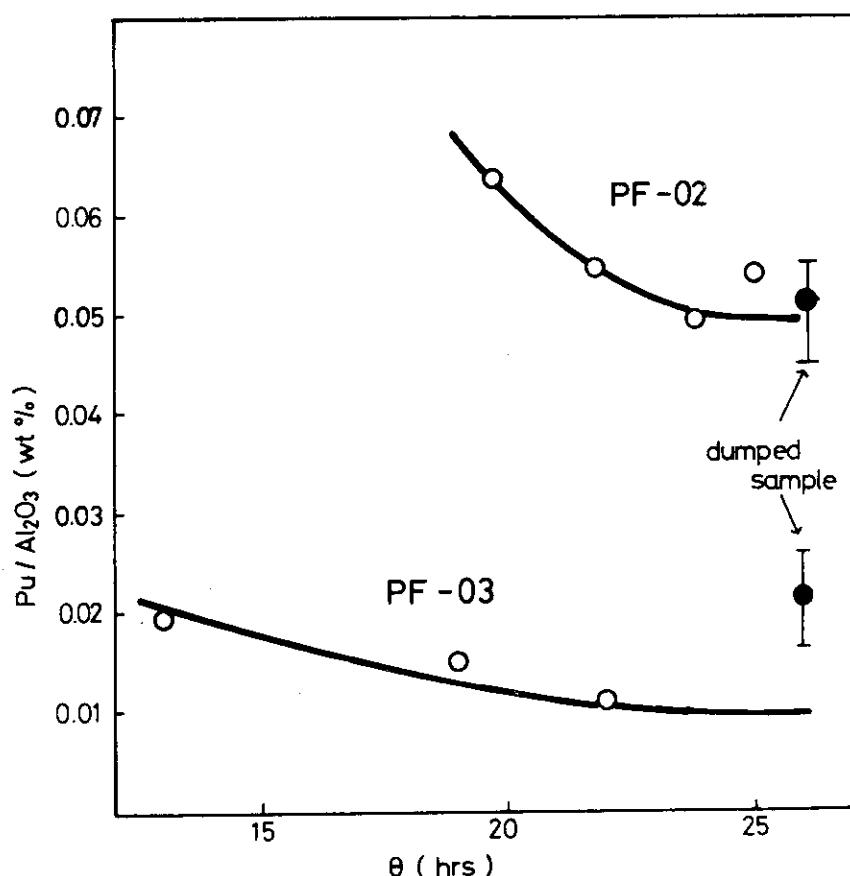


Fig 5.6 Powder sampling by Fluid-bed sampler

Table 5.1 Sampling variation of splitters
(The system of Al_2O_3 & $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{UO}_2$)

Splitter	Mixed Al_2O_3 ¹⁾			Mixed powder ²⁾	
	Under size mesh average (%)	bias (%)	c v (%)	average ($\frac{\text{cpm}}{\text{g}}$)	c v (%)
Chute riffler	19.84	-0.8	± 2.1	2024	± 5.8
Pot splitter	19.24	-3.8	± 2.1	2194	± 11.6
Rotary splitter ³⁾	19.83	-0.9	± 0.6	1770	± 2.5

1) 100~115 mesh Al_2O_3 (0.8) 150~170 mesh Al_2O_3 (0.2)2) 13 mgU/g Al_2O_3

3) 200 rpm, Powder flow rate 30 Kg/hr

Table 5.2 Operational characteristics of splitters tested

Splitter	structure	powder confinement	operation		operational factor	maintenance
			hand	remote		
Chute riffler	simpler	bad	easy (time consume)	difficult	little	easier
Pot splitter	simple	better	easier	easy	less	easy
Rotary splitter	rather complicate	good	easier	easy	many	rather difficult

む す び

「F₂二段フッ素化工程」を確立することを目標に、このプロセスを実証するため、2インチ径流動層などよりなる実験装置を製作し、第1段階として UO₂ フッ素化による総合作動試験、PuO₂ のフッ素化実験を行うとともに、必要な分析機器の整備を行った。

これらの実験結果により製作した装置がフッ素化実験に供し得ることおよびフッ素化速度、回収率など Pu のフッ素化特性をほぼ把握することができたが、Pu 回収率の安定性、UF₆ 中への PuF₆ の同伴挙動およびこれらに対する F P の影響などが今後解明すべき問題である。

今後、UO₂ - PuO₂ および高速炉炉心模擬燃料のフッ素化プロセス実験を進め、これら問題点を解明し、「F₂二段フッ素化工程」のプロセス原理を実証したいと考えている。

以上の結果の詳細については、各章ごとに「技術報告」としてまとめているが、ここではとりあえず速報性を期して、学会発表の内容をまとめたものである。

- 昭和47年 日本原子力学会年会発表

(1972年3月27日、東海大(湘南))

プルトニウムのフッ素化実験(I11~I15) -

Appendix 学会における主要質疑応答

(1) F_2 二段フッ素化法の特徴について（動燃）

反応ガスとして、 F_2 のみを用いるので、ガス供給系およびオフガス処理系が簡単である。しかし UF_6 中に同伴する PuF_6 の回収が問題である。

(2) NaF への Pu 吸着では Pu の回収は困難ではないか（動燃）

これはフッ素化実験の目的上 Pu の物質収支を知るために NaF への吸着を用いているのであって、これからの Pu の回収は考えていない。実際の工程では、 PuF_6 はコールドトラップ、 UF_6 に同伴した PuF_6 は UF_4 あるいは UO_2F_2 への吸着、化学還元など回収が容易な方法を用いることを考えている。

(3) アルミナへの Pu の残存率について（動燃）

イ) アルミナへの残存率を最終ロスと考えるのか。

損失率が低い場合（～1%以下）、最終ロスとするが、残存率が高い場合、熱加水分解—再フッ素化など別の化学処理あるいはアルミナの再循環によって Pu の損失を下げることができよう。

ロ) ANL および FAB データとの比較

Fig. 3-5 に示すように、残存率はフッ素化条件はもちろん Pu の供給量、化学形などによって、微妙に影響されるので、一概に比較できないが、筆者らの得られた値は、妥当な値と推定される。

ハ) 残存率については解決すべきではないか

Fig. 3-5 に示すように、いまだ残存率の安定性および核分裂生成物の影響などに問題があり、今後の主要な開発項目の一つと考えている。

(4) オフガス系に Pu が達しているか（動燃）

直接には分析していないが、 NaF トラップを 3 基（PV-12, 13, 14）通しており、PV-14 下部にはほとんど Pu が検出されていないので、多分 Pu がオフガス系に達していないと思われる。

(5) オフガス処理系の材質の腐食について（動燃）

現在、ANL と同様銅および一部黄銅（バルブ、ラインフィルター）を使用している。腐食の主因は TCC からの Cl_2 あるいはソーダーライム処理で生成する HCl であり、将来この系をモネルあるいはニッケルに変更したいと考えている。

(6) ラインおよび装置上への PuF_4 の沈着はなかったか（東電）

Fig. 3-4 に示すように、 PuF_4 の沈着はそれ程大きくなく、供給 Pu の～10%以下と推定される。検出された回収率（9.2～9.4%）から、充分な気密度（～ 10^{-2} atm·cc/sec 以下）を有し、よくフッ素化処理した場合、 PuF_4 によるバルブ類のつまりもなくフッ素化塔で生成した PuF_6 は効率よく NaF へ移送されたと考えられる。

(7) フッ化物揮発法の見通しについて（動燃）

以上の結果から、現在やっと ANL の域に到達したところであり、これから成績に期待さ

れるので、現段階では、見通しについてのべることはできない。

フッ化物揮発法の主な問題点は、Puの回収および精製にあると考えられるが、これらについては問題解決の可能性がまだ充分に残されており、その見通しは今後の研究開発努力に負うところが大きいと思われる。