

JAERI-M

6 3 9 3

乾式再処理におけるF₂二段フッ素化法の開発

1976年2月

再処理研究室

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

原子力研究所の研究成果報告書

第100号

1978年10月

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、お申しこしてください。

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, Nakagun, Ibaraki-ken, Japan.

Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Ibaraki-ken, Japan

乾式再処理における F_2 二段フッ素化法の開発*

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 二段フッ素化法」を確立することを目標に、非放射性核分裂生成物を含む高速炉炉心模擬燃料のフッ素化実験を2"φ流動層を用いて行い、このプロセス原理を実証すると共に、UおよびPuのフッ素化におよぼすFPの影響、Puの工程損失を低減させる可能性を明らかにすることができた。

また、 UF_6 に同伴した PuF_6 を UO_2F_2 によって分離する新しいプロセスの可能性を基礎実験によって明らかにした。

* この報告は、日本原子力学会、昭和49年会において口頭発表した内容をまとめたものである。

Development of F_2 Two-step Fluorination Process for
Non-aqueous Reprocessing *

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

(Received January 16, 1976)

To establish the F_2 two-step fluorination for stable and high recoveries of plutonium, the fluorination process has been studied with the simulated fuel to a FBR containing UO_2 - PuO_2 and non-radioactive fission products in the 2" ϕ fluid-bed.

The process principle was demonstrated and the effect of FPs on fluorination of U and Pu and the possibility of reducing the Pu loss could be clarified. The feasibility of separating PuF_6 from UF_6 onto UO_2F_2 by adsorption, was also indicated.

* A summary of the oral presentation at the 1974 Annual Meeting of the Atomic Energy Society of Japan (F44~F46, Tohoku University, Sendai)

目 次

はじめに	1
1. 高速炉炉心模擬燃料のフッ素化実験	2
1.1 緒言	2
1.2 実験	2
1.2.1 実験条件	2
1.2.2 実験装置	3
1.3 実験結果および考察	3
1.3.1 ウランのフッ素化速度	3
1.3.2 プルトニウムのフッ素化速度	3
1.3.3 アルミナ中のPu残存率	3
1.3.4 U/Pu分離特性	4
1.3.5 物質収支	4
1.3.6 プロセスデータのまとめ	4
1.4 結言	4
2. フッ素化プロセスに関する基礎的検討	10
2.1 緒言	10
2.2 結果および考察	10
2.2.1 UO_2 フッ素化速度におよぼすFPの影響	10
2.2.2 フッ素化速度の解析	11
2.2.3 Puの残存機構	12
2.2.4 UF_6 への PuF_6 の同伴挙動	13
2.3 結言	13
3. UO_2F_2 による PuF_6/UF_6 の分離	17
3.1 緒言	17
3.2 実験装置および操作	17
3.3 結果および考察	18
3.3.1 反応の可能性	18
3.3.2 UO_2F_2 の熱分解と UF_6 および F_2 との反応	18
3.3.3 UO_2F_2 への PuF_6 の吸着	18
3.3.4 吸着体からのPuの回収	19
3.3.5 プロセスへの適用例	19
3.4 結言	19
おわりに	25
Appendix 学会における質疑応答	26

Contents

Preface	1
1. Fluorination Process Studies with Sham Fuel to FBR Core	2
1.1 Introduction	2
1.2 Experimental	2
1.2.1 experimental conditions	2
1.2.2 experimental apparatus	3
1.3 Results and Discussion	3
1.3.1 fluorination rate of uranium	3
1.3.2 fluorination rate of plutonium	3
1.3.3 plutonium retention on alumina	3
1.3.4 separation of uranium and plutonium	4
1.3.5 material balance of plutonium	4
1.3.6 summary of process data	4
1.4 Conclusions	4
2. Fundamental Studies on Fluorination Process	10
2.1 Introduction	10
2.2 Results and Discussion	10
2.2.1 effects of fission products on fluorination rate of UO_2 ..	10
2.2.2 analysis of fluorination rate	11
2.2.3 retention mechanism of plutonium	12
2.2.4 PuF_6 accompanying with UF_6	13
2.3 Conclusions	13
3. Separation of PuF_6 from UF_6 onto UO_2F_2	17
3.1 Introduction	17
3.2 Experimental Apparatus and Operation	17
3.3 Results and Discussion	18
3.3.1 possibility of reactions	18
3.3.2 thermal decomposition of UO_2F_2 and reactions with UF_6 and F_2	18
3.3.3 adsorption of PuF_6 on UO_2F_2	18
3.3.4 recovery of plutonium from the absorbent	19
3.3.5 process adaptation	19
3.4 Conclusions	19
General Conclusions	26

Figures and Tables Contents

Fig. 1.1	Flowsheet of fluorination system (Puck)	7
1.2	Fluorination of UO_2 with F_2	7
1.3	Fluorination of PuF_4 with F_2	8
1.4	Pu retention on Alumina	9
1.5	PuF_6 volatilization in the U fluorination	9
2.1	Adaptation of sphere-diminishing model to U fluorination ..	16
2.2	Fluorine efficiency change with Pu quantities; Y(W)	16
2.3	Apparent rate constant by sphere-diminishing model (fluorination of Pu)	16
2.4	PuF_6 accompanying with UF_6 in the F_2 two step fluorination .	16
3.1	Experimental system for Pu fluoride separation (SPICA) ...	21
3.2	Adsorption curve of PuF_6 on UO_2F_2 (A-3)	21
3.3	Effect of temperature on PuF_6 adsorption	22
3.4	Possible adaptation of PuF_6 adsorption on UO_2F_2 to conceptual fluoride volatility process (JAERI)	22
Table 1.1	Typical fluorination conditions (PF-20 series)	6
1.2	Pu balance in the fluorination of sham fuel	6
1.3	Summary of process data for the F_2 two step fluorination .	6
2.1	Reaction heat evolved in the U fluorination	14
2.2	Possible fluorination of U with FP fluorides	14
2.3	Fluorination rate	14
2.4	Stoichiometric estimation of Pu retention	15
2.5	Pu retention on Al_2O_3 (PF-22)	15
2.6	Decrease of Pu retention by refluorination	15
3.1	Possibility of related reactions	23
3.2	Reactions of UO_2F_2 with F_2 and/or UF_6	23
3.3	Adsorption of PuF_6 on UO_2F_2	24
3.4	Recovery of Pu/U from the adsorbent	24
Table 1	Standard sham fuel	27
Table 2	Particle size distribution of UO_2F_2	27

はじめに

再処理研究室では、高速炉燃料を対象にフッ化物揮発法の研究開発を進めており、最も重要なフッ素化工程の実験的検討を行った。フッ化物揮発法の特長と海外の動向については、前報¹⁾にまとめた。プロセス実験として、すでに2"φ流動層による二酸化ウランおよび二酸化プルトニウムのフッ素化実験を行い、これらのフッ素化特性を把握すると共に関連分析法を確立した。¹⁾

この報告は、その後行った高速炉炉心模擬燃料のフッ素化実験の結果をまとめたもので、「F₂二段フッ素化法」のプロセス原理が確認されている。また、「F₂二段フッ素化法」において、UF₆にPuF₆が同伴するので、この分離法として、UO₂F₂による吸着法を提案した。

この方法は、吸着したPuをPuF₆として回収できる特長を有している。

模擬燃料あるいは照射済燃料による同種の実験が、ANL (US)²⁾ FAR (FRANCE)³⁾において行われているが、プロセス原理は確認されているものの、いまだ安定なPu回収率が得られておらず、またプロセスの詳細な解析は行われていない。また、PuF₆/UF₆の分離法としては、すでに熱分解法、LiFによる吸着法ガス還元法などが提案されて⁴⁾いるが微量のPuに対して回収率に難点が考えられる。

それに対してUO₂F₂はフッ化物揮発法で得られる中間フッ化物であり、フッ素化塔にもどせばPuをほぼ100%回収できる利点がある。

この報告は、日本原子力学会、昭和49年々会において、口頭発表した内容をプロセス評価に備えてまとめたものである。

参考文献

- 1) 再処理研; JAERI-M 6392(1976)
- 2) Jonke, A. A. et al. ; ANL-7675 (1970)
- 3) Monevy, G. et al. ; CEA-N-1479 (1971)
- 4) Schmets, J. J. ; Atomic Energy Review 8 3 (1970)

1. 高速炉炉心模擬燃料のフッ素化実験

辻野 毅, ○西村允宏, 山崎一伸
杉川 進, 八木英二

1.1 緒言

安定なPu回収率を有する「F₂二段フッ素化工程」を確立することを目標に実験的検討を行なっており、その第1段階としてのPuO₂ フッ素化実験までの結果はすでに報告した。¹⁾その後UO₂-PuO₂ および高速炉炉心燃料相当の非放射性核分裂生成物(FP)を添加した模擬燃料のフッ素化実験を行ない、FPがUおよびPuのフッ素化分離挙動におよぼす影響、Pu回収率の安定性などを把握することができたので、ここでは、その結果について報告し、プロセスデータの解析については次章で報告する。

すでにArgonne National Laboratory²⁾ (ANL, U.S.A) およびCentre d'Etudes Nucleaire de Fontenay-aux-Roses³⁾ (FAR, 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、またプロセスの詳細な解析も行なわれていない状態である。

1.2 実験

1.2.1 実験条件

実験はUO₂-PuO₂のフッ素化を3ラン、模擬燃料のフッ素化を4ラン行なったが、その中の代表的実験条件をTable 1-1に示す。

試料として、高速炉炉心燃料を模擬するため15wt% PuO₂-75wt% UO₂に非放射性FP酸化物を10⁵ MWD/Tの燃焼度に見合うよう~10wt%加えた粉末を1ラン当り250g使用し、流動媒体として750gの電融アルミナを使用した。

フッ素化条件は、すでに報告¹⁾したUO₂のみ、PuO₂のみの条件を組合せた「F₂二段フッ素化法」に基づくもので、Uフッ素化、Puフッ素化、Pu clean upの3つのステップから成っている。ウランのフッ素化は350℃、20 vol % F₂で行ない、反応時間は3時間程度である。Puのフッ素化は、アルミナ中に残存するPu量を低く押えるため、温度を400、450、500℃と段階的に上昇させており、フッ素濃度はリサイクルをしているため70~85 vol %で行ない、反応時間は9時間程度である。Puのclean upは550℃で10時間程度行なっている。

ガス流量は、流動層よりのとび出しを抑えるため10 cm/sec前後の低い値に設定している。

1.2.2 実験装置

概略のフローシートおよび機器の寸法をFig. 1-1に示す。

すでに報告¹⁾したように、主反応器のフッ素化塔はニッケル製の2インチ直径の流動層で、流動部の高さは60 cmである。

ウランフッ素化時には、フッ素化塔を出たガスは、まず $\sim 400^{\circ}\text{C}$ に加熱されたNaFトラップ(PV-12)に行き、ここで UF_6 中に同伴した PuF_6 が分離され、次に $\sim 100^{\circ}\text{C}$ のNaFトラップ(PV-13, -14)で UF_6 が捕集された後、 F_2 のオフガス処理系に送られる。

Puフッ素化時には2基のNaFトラップ(PV-11, -18)で PuF_6 を捕集し、PV-18を出たガスの大部分はリサイクルポンプでフッ素化塔に循環し、一部分オフガス処理系に流す。

これらの機器はプルトニウムを取扱うため、全て大型グローブボックス内に収納されている。

1.3 実験結果および考察

1.3.1 ウランのフッ素化速度

すでに報告¹⁾した UO_2 のみの場合(PF-07)、 $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ (PF-11)およびFP共存の場合(PF-22, -31)の UF_6 の生成速度をFig. 1-2に示す。

UF_6 の生成速度は、 UO_2 単独、 $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ ではほぼ同じで $\sim 400\text{ g UF}_6/\text{dm}^2 \cdot \text{hr}$ 程度であるのに対し、FP共存の場合には $\sim 1500\text{ g UF}_6/\text{dm}^2 \cdot \text{hr}$ 程度と著しく上昇し、反応のパターンも明らかに異なっている。したがって、反応時間は模擬燃料の場合には短縮されている。

1.3.2 プルトニウムのフッ素化速度

Fig. 1-3は未反応率 $(1-F)$ の時間変化を示すもので、Puのフッ素化速度は PuO_2 単独の場合(PF-04)と UO_2 共存(PF-12)およびFP共存(PF-23)の場合も大きな差異はなく、見かけ上安定なフッ素化速度が得られている。斜線で示したデータはANL⁴⁾およびFAR⁵⁾の実験結果からTable 1-1に示す条件に合せて計算したもので、これともほぼ一致している。この条件における最大速度 R_{max} は $\sim 40\text{ g PuF}_6/\text{dm}^2 \cdot \text{hr}$ 程度で UF_6 のフッ素化速度に比べてかなり低い値である。クリーンアップ時間を除いたフッ素化反応時の平均反応速度 R_{av} は $\sim 18\text{ g PuF}_6/\text{dm}^2 \cdot \text{hr}$ である。ただし、Pu残存率を低減化するため、10時間程度クリーンアップ(フッ素化)を行なう必要があり、この部分では 550°C と高温であるにもかかわらずかなり低いフッ素化速度を示している。

1.3.3 アルミナ中のPu残存率

アルミナ中へのPuの残存は、Puの工程ロス的大部分を占めるため、安定で低い残存率を得ることがこのプロセスの主要な開発項目の1つになっている。

Fig. 1-4はアルミナ中のPu残存率をアルミナに対するPu濃度で表わしたもので、すでに報告¹⁾した PuO_2 のみの場合と比べて見かけ上、 UO_2 共存の場合、FP共存の場合と順次残存率が上昇する傾向にあるが、FP共存のPF-22, PF-23の2つの場合について、

550°C で F_2 による再フッ素化をしたところ、残存率が低下し、Puロスが1%以下の安定な残存率が得られた。このことから、これまではっきりしていなかった残存率の不安定性はプロ

セス因子の影響より装置的因素の影響の方が大きく作用していたものと考えられる。すなわち、アルミナ抽出時に分離部に付着した粉体が混入し残存率を上昇させるものと推定される。

1.3.4 U/Pu分離特性

ウランフッ素化時における UF_6 中への PuF_6 の同伴は、Fig. 1-5に示すように反応器内のウラン量が減少し、 UF_6 生成量が減少してくると共に始まり、その後ほぼ一定の割合で PuF_6 が同伴している。FPが共存しない場合には、Fig. 1-5の上段に示すようにPu同伴量は少なく、 UF_6 中への PuF_6 の同伴量は供給Pu量の約2%であるが、FP共存の場合には下段に示したように供給Puの約10%が UF_6 中へ同伴し、Uに対するPuのDFは約9である。PF-22では PuF_6 中に約0.5%のUが同伴しており、Puに対するUのDFは約190である。

しかしながら、この同伴量はUフッ素化からPuフッ素化への切換え時期によって異なり、切換え時期を早くするとU中へのPu同伴量は減少するがPu中へのUの同伴量が増加するという相反する関係にあるので、さらに、全体工程との関係から最適な切換え時期を見出す必要がある。

1.3.5 物質収支

Table 1-2に模擬燃料のフッ素化実験の物質収支の一例を示したが、NaFに回収されたPuは、 UF_6 中に同伴したものを、Puフッ素化時に揮発したものを合せて90%以上になっており、全体では90~106±5%と、 PuO_2 、 PuO_2-UO_2 の場合と同じくほぼPu収支は合致している。このことから、フッ素化実験および工程分析が正常に進められたものと推定される。

また、装置内に付着したPuは5%以下と推定され、これは再フッ素化により回収可能である。

1.3.6 プロセスデータのまとめ

高速炉炉心模擬燃料のフッ素化プロセス実験の結果のまとめをTable 1-3に示す。

回収率については、Uは99.5%以上が回収され、損失は0.5%以下であり、Puは99%以上が回収され損失は1%以下であることが判った。

フッ素化速度の整理方法の詳細については次章で述べるが、Uフッ素化速度は見かけ上球減少モデルが適用でき、Puフッ素化速度については、フッ素化反応率を用いると温度の異なる全反応時間にわたって整理できることが判った。

UとPuの分離については、現在の所Table 1-3に示したようなDFが得られているが、全工程として最適化されたものではない。

FPフッ化物の挙動については現在実験を行なっているところである。

なお、アルミナ中へのPu残存機構、 UF_6 中へのPu同伴などプロセスデータの解析結果については次章で述べる。

1.4 結 言

模擬燃料のフッ素化実験を行なった結果、「 F_2 二段フッ素化工程」はUおよびPuの挙動に関する限り、化学プロセスとして基本的に可能であり、安定性を有していることが実証された。

今後検討すべき問題点として、プロセス上ではUとPu分離時期の最適化、UF₆中に同伴したPuF₆の分離回収、FPフッ化物の挙動の把握などがあり、装置上の問題としては、この実験においてもケーキングが発生しているのでその防止策などがあり、引続き検討を進めたいと考えている。

参考文献

- 1) 再処理研究室；JAERI-M 6392 (1976)
- 2) Jonke, A. A. et al ; ANL-7675 (1970)
- 3) Manevy, G. et al ; CEA-N-1479 (1971)
- 4) Anastasis, L-J. et al ; 1/EC process design & dev. 11 150 (1971)
- 5) Manevy, G. et al ; CEA-N-1419 (1971)

Table 1.1 Typical fluorination conditions (PF-20 series)

FBR Sham Fuel 250g [15% PuO₂ - 75% UO₂ - 10% FP_xO_y*] (100~200mesh)
 Sintered Alumina 750g (~700g (100~270mesh), ~50g (250~325mesh))

θ	T _F	T _D	C _{F₂/N₂}	\bar{U}	note
0.25 hrs	~350°C	~250°C	~ 5 vol%	10~11 cm/sec	U fluorination
0.25			~10		
2.5~3.0**			~20		
3.0 hrs	~400°C	~300°C	70~85 vol%	8~9 cm/sec	Pu fluorination
3.0	~450				
3.0	~500				
9.5**	~550				
total hrs 21.5~22.0**	temperature increasing period: 0.5 hrs	P=~800mmHg	F=~6 Nl/M ~3.5		Pu clean-up

* compositions simulated to the B.U. of 100,000 MWD/T
 ** varied with the end of reaction observed by in-line monitors.

Table 1.2

Pu balance in the fluorination of sham fuel

Run nos	PF-22	PF-23	note
PuF ₆ in UF ₆	~13 %	~9 %	PV-12~14 NaF·PuF ₆
PuF ₆ recovered	~77	~95	PV-11,18,TCC NaF·PuF ₆
Pu on Al ₂ O ₃	~4 → ~0.5*	~2 → ~0.5*	Pu loss
total	~94 %	~106 %	CV of analysis ± 5%

* decreased by refluorination

Table 1.3

Summary of process data
 for the F₂ two step fluorination

1. Recovery (losses)
 - UF₆ > 99.5% < 0.5%
 - PuF₆ > 99% < 1.0%
2. Fluorination Rate
 - (1) UF₆: sphere-diminishing model
 - (2) PuF₆: empiricals with fluorine efficiency
3. Separation of U and Pu*
 - (1) P_U/U: DF=~10
 - (2) U/P_U: DF=~200

* could further be optimized
4. Behavior of FP_xF_y
 under study

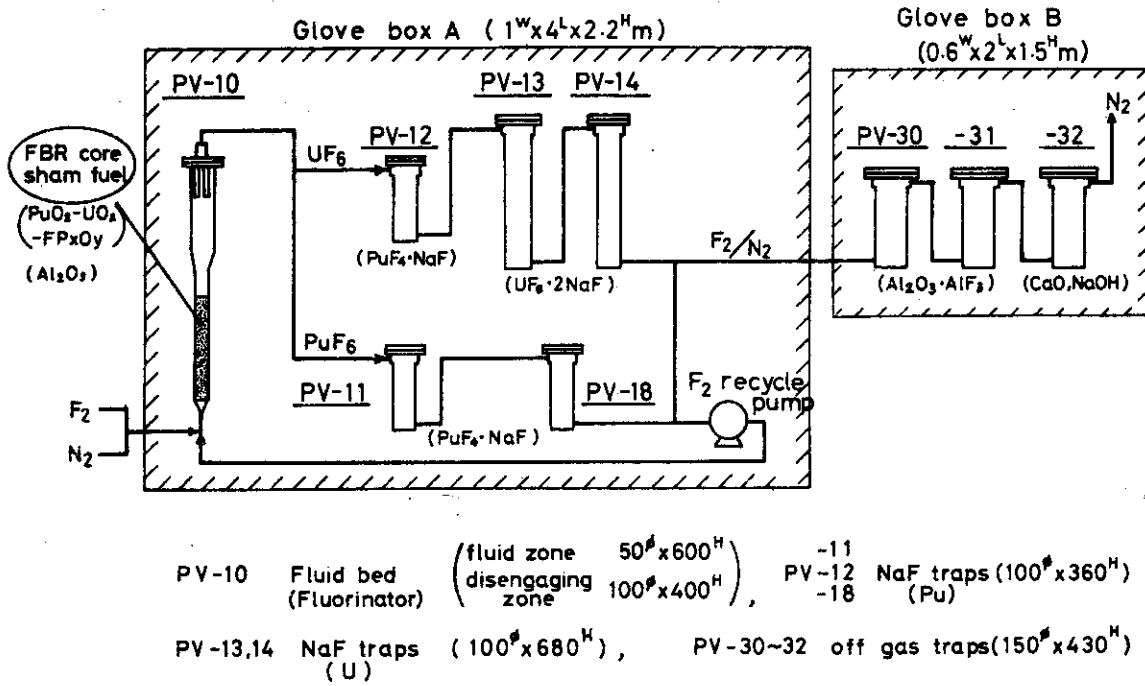


Fig. 1.1 Flowsheet of fluorination system (Puck)

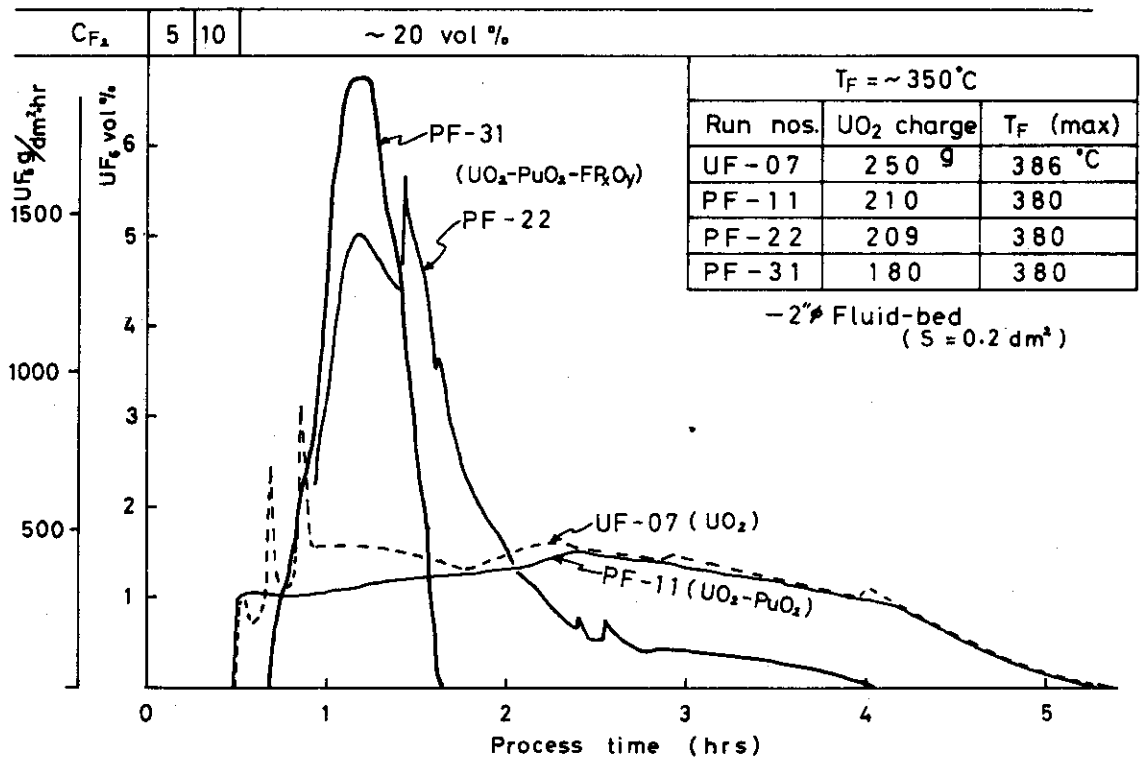
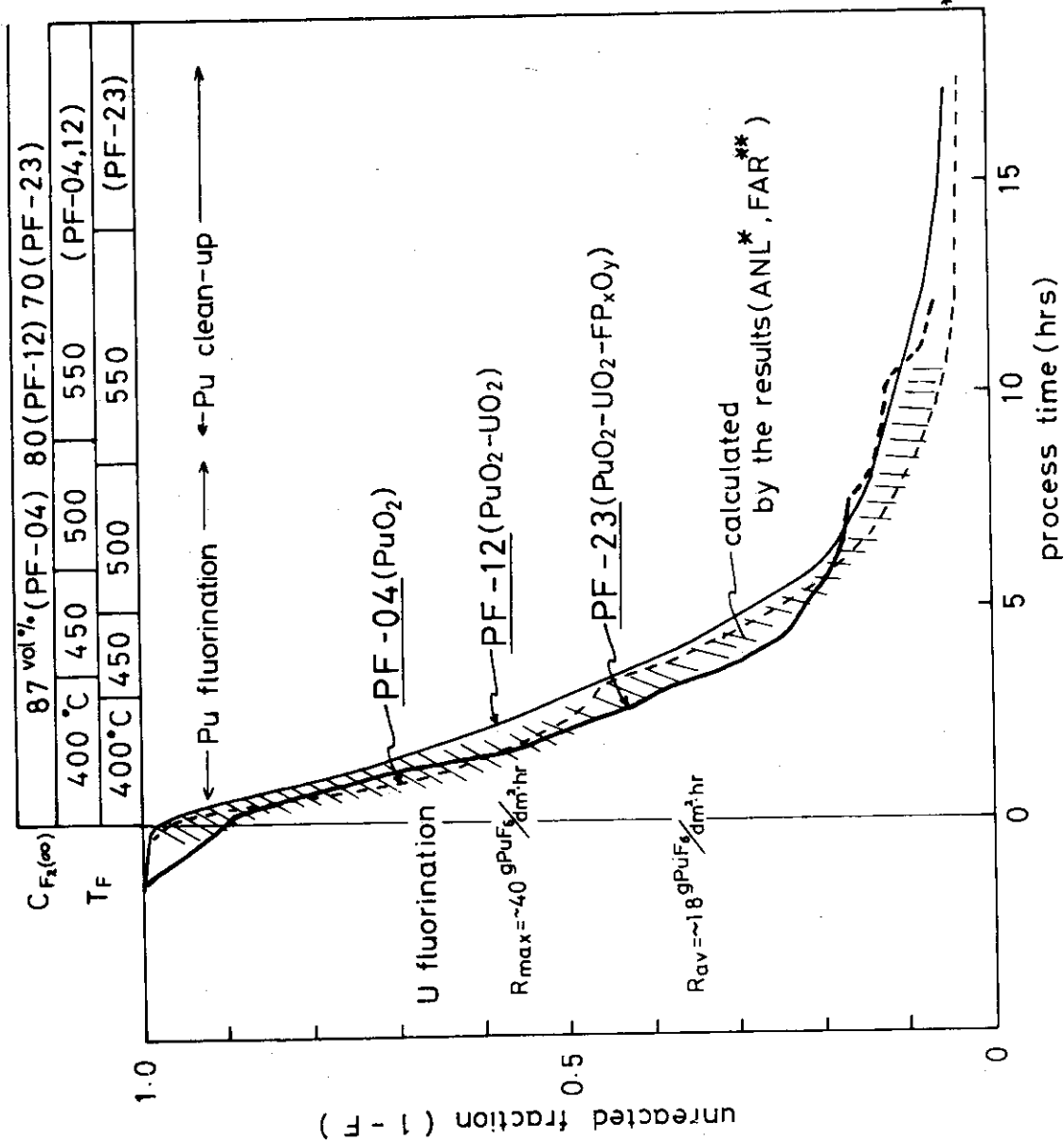


Fig. 1.2 Fluorination of UO₂ with F₂



- 2nd Fluid-bed (~0.2dm³)
 - initial charge of PuO₂

PF-04	38.9
-12	40
-23	37

* IE/C process design & dev. 11 150 (1971)
 ** CEA-N-1419 (1971)

Fig. 1.3 Fluorination of PuF₄ with F₂

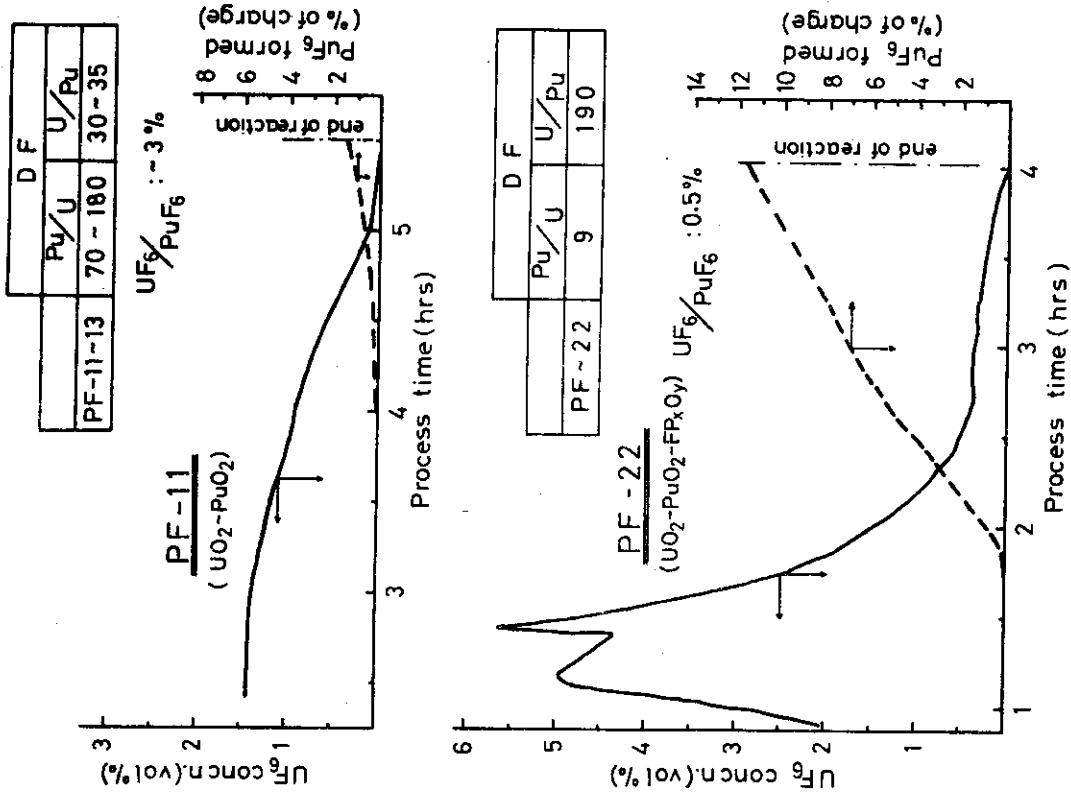


Fig. 1.5 PuF₆ volatilization in the U fluorination

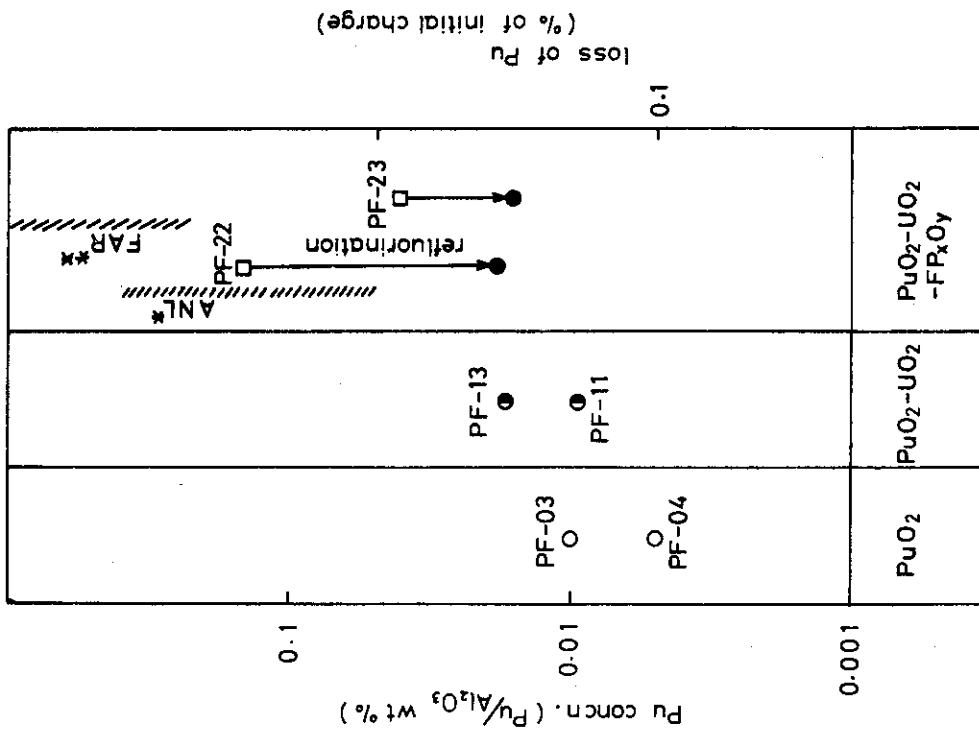


Fig. 1.4 Pu retention on Alumina

* ANL-7575(1969) , **CEA-N-1479(1971)

2. フッ素化プロセスに関する基礎的検討

辻野 毅, 西村允宏, ○山崎一伸, 杉川 進

2.1 緒言

前章の実験で得られたプロセスデータを考察し, UO_2 のフッ素化速度におよぼす FP の影響, 球減少モデル (1/3 乗則) による UO_2 フッ素化速度の解析, フッ素化反応率による PuO_2 のフッ素化速度の解析, Pu の Al_2O_3 への残存率, UF_6 への PuF_6 の同伴挙動などについて基礎的に検討した結果 2~3 の新しい知見が得られたので, これらの結果について報告する。

これらのうちで, UO_2 および PuO_2 のフッ素化速度の解析についてはすでに ANL¹⁾ において行なわれているが, 他の事項についてはほとんど報告されていない。

2.2 結果および考察

2.2.1 UO_2 フッ素化速度におよぼす FP の影響

前章で述べたように UO_2 のフッ素化において, FPs_xO_y の添加により UO_2 のフッ素化速度が上昇した。この原因としては, FPs_xO_y のフッ素化反応熱および FP フッ化物 MF_x の化学的作用が考えられる。

(1) フッ素化反応熱の影響

Table 2-1 は一実験あたりのフッ素化反応熱をまとめたものである。これからわかるように FPs_xO_y のフッ素化反応熱は全反応熱の約 14% を占めるにすぎず, 割合として小さい。また, FP の化学形を酸化物からフッ化物に前もって転換して添加した実験 (PF-22) でも, 酸化物添加の場合と同様にフッ素化速度の上昇が観測されたことから反応熱が速度上昇の主因とは言い難く, 次に述べる FP フッ化物の化学的作用による可能性が強いと考えられる。

(2) FP フッ化物の化学的作用

UO_2 フッ素化速度の上昇原因が FP フッ化物の化学的作用によるものと仮定した場合の推定反応機構を Table 2-2 に示す。

UO_2 は共存する FP フッ化物 MF_x によって (1) 式あるいは (2) 式のように UO_2F_2 の状態を経ずに, UF_4 あるいは UF_6 へ直接フッ素化される。 UF_4 から UF_6 へのフッ素化速度は, UO_2F_2 から UF_6 へのフッ素化速度の約 10 倍であること²⁾ から全体のフッ素化反応速度は上昇することになる。この場合, フッ素を放出して UO_2 をフッ素化した FP フッ化物は (3) 式によってふたたび高次のフッ化物に転換される。

以上のような反応の可能性を熱力学的に検討した結果, 可能性のある FP としては Table

2-2 の下段に示すようにAg, Pd, Ce, Tcなどがあり, これらが UO_2 のフッ素化を促進する可能性のあることがわかった。また, Ru/Pd表面に F_2 が吸着し活性化される機構も考えられる。

しかしながら, このような機構でいったん U のフッ素化反応が促進されるとその反応熱のため, 雪だるま式に U の反応速度が上昇することになる。

2.2.2 フッ素化速度の解析

(1) 球減少モデル (1/3乗則) の UO_2 フッ素化速度解析への適用

Fig. 2-1にFP共存における UO_2 フッ素化速度を球減少モデル (Table 2-3 (1)式) で整理した結果を示す。

見かけの反応速度定数 k' は $6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (PF-22), $1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (PF-31)の値が得られた。これはANL³⁾ およびMol⁴⁾ で得られた $5.5 \sim 6.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ という値と比較して, ほぼ妥当なものである。

また未反応率 $(1-F)$ が0.2~0.9の範囲で直線関係が得られた。これはFPが共存しない場合と比較して, その適用範囲が広がったことを示し, 見かけ上球減少モデルが適用できることを示している。

(2) PuO_2 フッ素化速度の解析

a) フッ素化反応率 $Y(w)$ の適用

PuO_2 のフッ素化速度の解析に上述の球減少モデルを全反応時間に適用することは, 段階的昇温操作の採用や PuO_2 のフッ素化速度がTable 2-3の平衡式(2)式で律せられ反応器中に存在するPuの量に著しく依存していることなどから適当ではない。

以上のことからTable 2-3の(3)式を用いてPuのフッ素化速度 R_{Pu} を一般的に表現することがANLで試みられている。¹⁾ここで K は(2)式の反応における平衡定数であり, $Y(w)$ は K から求められる PuF_6 の最大生成速度と実際の生成速度の比であり, フッ素化反応率と定義される。 R_{F_2} はフッ素の質量速度である。

Fig. 2-2は実験で得られた速度データを, フッ素化反応率 $Y(w)$ とフッ素化塔中に残存するPu量との関係として整理したものである。

このように $Y(w)$ はPu量が多い程大きい値を示し, FPが共存することによって若干ではあるがさらに大きくなる傾向が見られる。図中の斜線であらわされる部分はANL¹⁾で得られた同様なデータを示したものである。これは筆者らの得た実験値よりも低い, 反応器が3%流動層であること, 線速度が大きいことなどの実験条件の差によるものと考えられる。

このように, フッ素化反応率 $Y(w)$ を用いた(3)式は反応器の形式, 操作条件, 分離部における粉体の挙動などによって異なる経験式である。したがって装置のスケールアップの際には, あらかじめ実寸大装置によって $Y(w)$ を実験的に求めておく必要がある。

b) 球減少モデルの適用

上述したように球減少モデルを PuO_2 フッ素化反応全体に適用することは適当でないが, 反応器内に存在する PuO_2 が比較的多く一定温度条件では UO_2 フッ素化の場合と同様に見かけ上, 球減少モデルの適用が可能である。

Fig. 2-3にPu量の多い領域で, 球減少モデルを適用した結果を示す。見かけの反応速度

定数 k' として $\sim 1.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($P_{F_2} = 700 \text{ mmHg} \cdot 400^\circ\text{C}$)、活性化エネルギーとして $\sim 9 \text{ kcal/mol}$ が得られた。

これらの値は ANL³⁾ で得られた値とよく一致しているが、熱天秤²⁾⁵⁾⁶⁾ で得られた k' より低い値である。

2.2.3 Puの残存機構

流動媒体であるアルミナ中に残存する Pu は直接 Pu loss となってあらわれる。したがってその残存機構を解明し、残存率を低く安定化させることがプロセス上重要である。

その残存機構としては FP フッ化物と Pu フッ化物との不揮発性複塩の形成による化学的因子と、流動媒体アルミナを流動層から抜き出す時に、流動層壁面の付着粉体が混入する操作因子が考えられる。

(1) 不揮発性複塩の形成による化学的因子の寄与

Pu フッ化物と結合して不揮発性複塩を形成するものとしては Cs, Ba, Sr などがあり、これらはそれぞれ Table 2-4 に示すような複塩を形成する。これらの複塩は、いずれも 550°C 、 F_2 100% 雰囲気では揮発しないことが実験的に証明されている。

使用済燃料中に存在するこれらの FP がすべて Pu フッ化物と複塩を形成したと仮定した場合、Table 2-4 に示すように化学量論上のアルミナ中の Pu 残存濃度は約 1% となる。この値は筆者らの実験条件において Pu loss が 20% 以上となることを示しており、極めて大きいものである。しかしながら、実際上、筆者らの実験で得られた残存率は、次に述べる再フッ素化をしない状態で 0.05~0.15w/o であり、この残存がすべて複塩形成によるものとするれば化学量論値の 10% 程度となる。このことは高温操作などの条件変動によって複塩形成率がさらに大きくなり、Pu loss を増加させる可能性のあることを示唆している。

(2) 壁面付着粉体の混入による操作因子の寄与

PF-22 において、反応終了後流動層から排出した粉体の中に流動媒体アルミナとは別に壁面付着粉体が少量採取された。Table 2-5 はこれらの粉体の分析結果をまとめたものである。この表からわかるように、壁面付着粉体 (wall powder) に含まれる Pu は排出粉体中の Pu の 90% を占めており、この wall powder がすべて流動媒体に混入したとすれば、アルミナ中の Pu 濃度は約 0.15% となり、その影響は極めて大きいことが予想される。

また、この wall powder の X線回折分析を行なったところ残存 Pu のかなりの部分が PuF_4 として存在し、再フッ素化による回収が可能と考えられた。

そこで、この wall powder の再フッ素化 (550°C , 100% F_2 , 5 hr) を行なったところ、Table 2-6 にまとめたように最初 3.1w/o であった Pu 濃度が 0.08w/o に減少し、全体としても Pu loss が 4% から 0.5% まで減少させることができた。そこでこの点を確認するため、PF-23 で得られた代表的な排出粉体を同一条件で再フッ素化したところ、同様に Pu 濃度が 0.04 から 0.016 に減少し、Pu loss としては結果的に両者とも 0.5% 程度に低くすることができた。

以上の結果から、Pu 残存率が今まで示してきた不安定性の主な原因は操作因子によるものであることが確認され、wall powder の混入を防止するために流動層分離部の昇温を行なうか、あるいは排出アルミナを別の反応器で再フッ素化すれば、Pu loss を低く安定化できる

ものと考えられる。

また以上のことから筆者らの行なった実験では複塩形成による化学的因子の寄与は再フッ素化後で数%程度となりほとんど無視できることがわかった。したがって、筆者らの設定した「F₂二段フッ素化工程」における段階的昇温は、Pu残存率に関する限りほぼ最適化されたものと考えられる。

2.2.4 UF₆ へのPuF₆ の同伴挙動

Fig. 2-4 は流動層内に残存するU量とPuF₆ 同伴量との関係をまとめたものである。

UO₂ のフッ素化においてUF₆ に同伴するPuF₆ は流動層内に存在するUの量がある値以下になると増加する。この傾向はFP共存においてさらに顕著になる。UF₆ に同伴するPuF₆ のフッ素化反応率Yはほぼ一定で、FP共存では55%程度、共存しない場合は15%程度である。この同伴挙動は、UO₂ フッ素化時に生成する中間生成物(UO₂F₂, UF₄ など)が次章でのべるように同時に生成したPuF₆ をPuF₄ に還元し、残存するUの量がある値以下になるまではPuF₆ の生成が抑制されることで説明される。

2.3 結 論

- (1) FP共存によってUO₂ のフッ素化速度が上昇する原因は、共存FPフッ化物によるフッ素化促進作用によるものと推定される。
- (2) UO₂ フッ素化速度の解析には、見かけ上球減少モデルの適用が可能である。
- (3) Puフッ素化速度の解析にはフッ素化反応率Y(w)を用いることにより経験式としてまとめることができる。
- (4) Puの残存について、筆者らの実験における化学的因子の寄与は小さくほぼ最適化されているので、装置製作上の工夫あるいは排出アルミナの再フッ素化によりPu残存率を低く安定化させることが可能である。
- (5) UF₆ 中へのPuF₆ 同伴挙動は、Uの中間フッ化物(UO₂F₂, UF₄ など)によるPuF₆ の還元で説明される。

なお、本研究の一部を行なうにあたり、実験補助をしていただいた東海大学工学部応用理学科卒業実験生(昭和47年度)の鶴坂 彰氏に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) Levitz N. M. et al ; ANL-7468 (1968)
- 2) Vandebussche, G. CEA-R-2859 (1966)
- 3) L. J. Anastasia et al ; ANL-7575 (1969)
- 4) P. N. Henrion, A. Leurs ; J. Nucl. Mat. 41 1 (1971)
- 5) Steindler, M. J. ; ANL-6753 (1963)
- 6) Gendre, R. ; CEA-2161 (1962)

Table 2.1

Reaction Heat* evolved in the U fluorination
 — one run base (250g sham fuel)

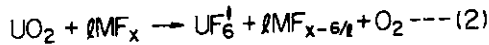
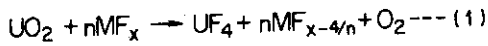
initial species	fluorides	initial compn.(%)	ΔH_{298}° /run	
			kcal	fraction(%)
UO ₂	UF ₆ [†]	75	200	77
PuO ₂	PuF ₄	15	25	9
FPs _x O _y ^{**}	FPs _T F _Z	10	35	14
total		100	260	100

* excluding FPs decay heat (~37 kcal/hr)
 ** principal FPs contributed; Mo[†], Ru[†], ZrO₂, CeO₂, Pd, Rh.

Table 2.2

Possible fluorination
 of U with FP fluorides

(1) Reactions assumed:



(2) Reaction potential

fluorine donors*	contents in fuel(%)	ΔF_{298}° (kcal/molU)	
		Eq(1)	Eq(2)
AgF ₂ → AgF	0.18	-202	-275
PdF ₃ → PdF ₂	0.90	-166	-221
CeF ₄ → CeF ₃	0.81	-94	-113
TcF ₅ [†] → TcF ₃	0.30	-32	-20

* other potential fluorides:
 IrF₅, SbF₅, SnF₄

Table 2.3

Fluorination Rate

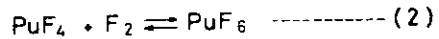
(1) U :

— sphere - diminishing model

$$(1 - F)^{\frac{1}{3}} = 1 - k' \theta \text{---(1)}$$

(2) Pu :

— empiricals with fluorine efficiency



$$K = \frac{P_{PuF_6}}{P_{F_2}}$$

$$R_{Pu}(\theta) = K/100 \cdot R_{F_2}(\theta) \cdot Y(W_{\theta}) \text{---(3)}$$

R; mass flow rate

Y; fluorine efficiency

(empirically determined)

Table 2.4

Stoichiometric Estimation of Pu retention

(for 250g sham fuel / 750g Al₂O₃)

element	* contents in fuel (%)	double-salts predicted	maximum Pu retention (Pu/Al ₂ O ₃ w/o)
Rb	0.045	7RbF·6PuF ₄	0.03
Cs	1.0	CsF·PuF ₅	0.56
Ba	0.28	BaF ₂ ·2PuF ₄	0.29
Sr	0.12	SrF ₂ ·2PuF ₄	0.18
total			1.06**

* contribution of impurities on Al₂O₃ is negligible

** Pu retention observed : 0.05 ~ 0.15 w/o

Table 2.5

Pu Retention on Al₂O₃ (PF-22)(250g sham fuel / 750g Al₂O₃)

Al ₂ O ₃	Pu retention (Pu/Al ₂ O ₃ w/o)	wt. of Al ₂ O ₃ (g)	Pu fraction retained (%)	note
dumped ordinary	0.01 ₂	737	7	+ 250 mesh
dumped fine	0.04 ₃	83	3	- 250 mesh
wall powder	3.1 *	36	90	gray
$\frac{\bar{a}v}{total}$	0.14 ₈	856	100	

* decreased to 0.08 by refluorination ($\bar{a}v$ retention to 0.01₈)

Table 2.6

Decrease of Pu retention by refluorination

$$\left(\begin{array}{l} \text{CF}_2 = -100\% \quad (P = \sim 760 \text{ mmHg}) \\ T = 550^\circ\text{C} \quad \theta = 5 \text{ hrs} \end{array} \right)$$

run nos.	PF - 22	PF - 23
sample	wall powder	dumped Al ₂ O ₃
Pu (w/o) Al ₂ O ₃	before refluorination	0.04 ₀
	after refluorination	0.01 ₆
Pu loss to initial charge (%)	~ 0.5	~ 0.5

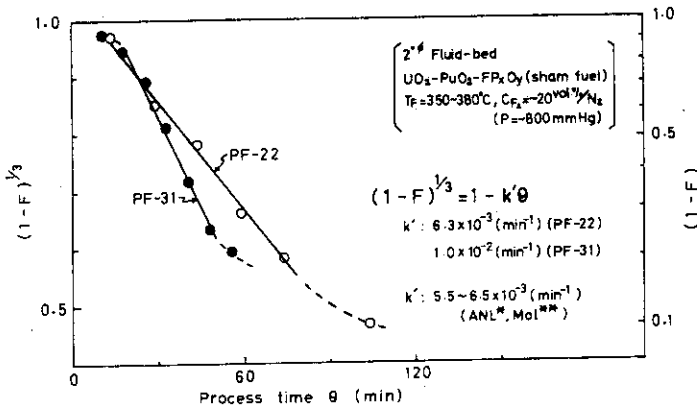


Fig. 2.1 Adaptation of sphere-diminishing model to U fluorination

* ANL-7575(1969). ** J.Nucl.Mat. 41 1 (1971)

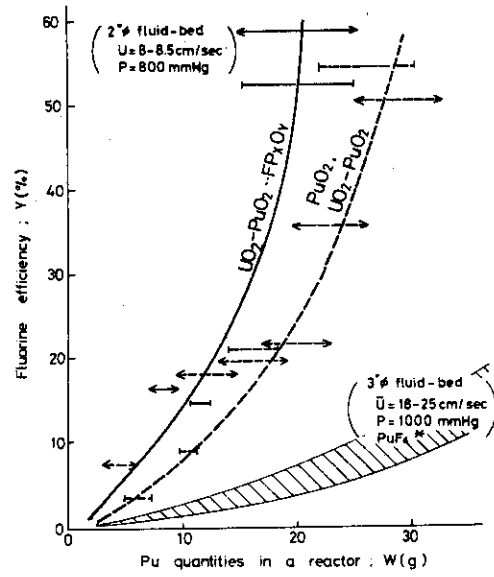


Fig. 2.2 Fluorine efficiency change with Pu quantities ; $Y(W)$

* Levitz, N.M. et al : ANL-7468 (1968)

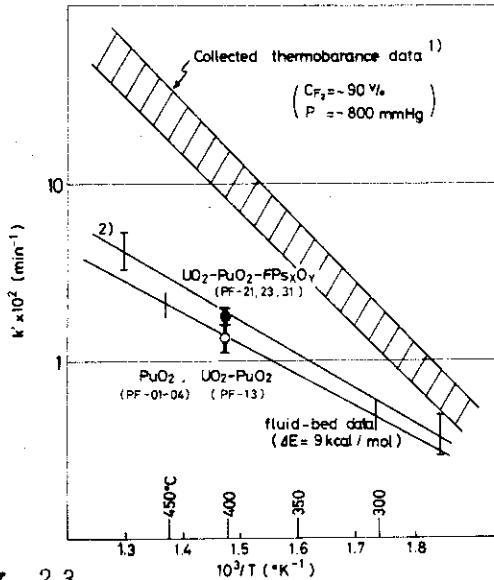


Fig. 2.3 Apparent rate constant by sphere-diminishing model (fluorination of Plutonium)

- 1) CEA-2161(1962), ANL-6753(1963), CEA-R-2859(1966)
- 2) ANL-7575(1969), IE/C Process des. dev. 10 155(1971)

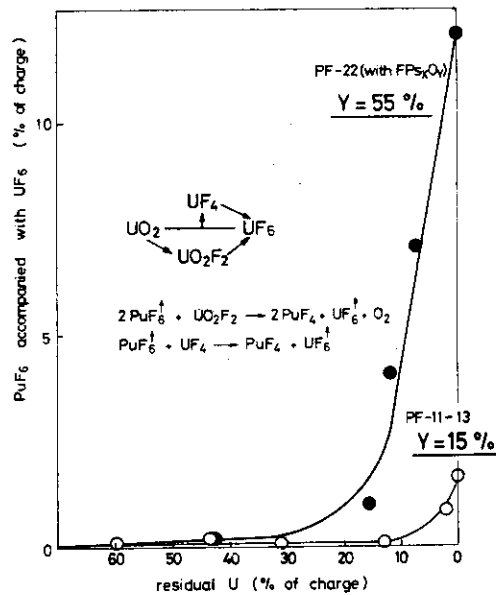


Fig. 2.4 PuF_6 accompanying with UF_6 in the F_2 two step fluorination

3. UO_2F_2 による PuF_6/UF_6 の分離

辻野 毅, ○杉川 進, 八木英二

3.1 緒言

前章でのべたように、「 F_2 二段フッ素化工程」では、10%前後の PuF_6 が UF_6 中に同伴するので、この工程を確立するためには、 UF_6 中に同伴した Pu を分離回収する必要がある。

PuF_6/UF_6 の分離法としては、すでに熱分解法¹⁾、吸着法²⁾、ガス還元法³⁾が提案されているが、いずれも微量 Pu に対して、回収率が充分でなく、別の還元ガスを系内に導入するため、簡単な「 F_2 二段フッ素化工程」を確立するためには問題がある。

そこで、筆者らは UO_2 フッ素化時に生成する中間生成物のフッ化ウラニル (UO_2F_2) に着目して、これを吸着剤として用い、これに UF_6 中の PuF_6 を選択的に吸着させ、この吸着剤を吸着剤とも再フッ素化して Pu を回収するプロセスを新しく考案した⁴⁾。

ここでは、このプロセスの可能性を熱力学計算および実験の両面から検討したので、それらの結果について報告する。

3.2 実験装置および操作

Fig. 3-1 は、使用した「 Pu フッ化物分離基礎実験装置」の実験系を示し、点線の経路で示される PuF_6 調製系と、実線の経路で示される PuF_6 吸着系から成り立っている。

まず PuF_6 の調製は、管状炉の Ni ボートに仕込まれた PuO_2 を 550°C 、 $100\text{v}/\text{oF}_2$ で、約5時間フッ素化し、生成した PuF_6 を約 -70°C に冷却したコールドトラップで凝縮して捕集する。

つぎに、 PuF_6 の吸着は、 F_2 二段フッ素化条件の模擬組成である所定の UF_6 および F_2 濃度に、混合タンクであらかじめ混合し調製する。そして、コールドトラップ内に捕集した PuF_6 を N_2 によって Sweep し、蒸気圧から定めた温度と混合ガスとの流量比から所定の濃度になるように、先に調製した $\text{UF}_6/\text{F}_2/\text{N}_2$ ガスと共に、恒温槽に内装された試験吸着トラップの UO_2F_2 に流される。ここでもれた PuF_6 および UF_6 は NaF トラップに吸着され、 F_2 は活性アルミナのオフガストラップで捕集される。

なお、試験吸着トラップは Ni 製で、その大きさは、直径 15ϕ 、高さ 300mm であり、 $\sim 10\text{g}$ 程度の Pu の吸着実験を行なうことができる。

また、 Pu の安全取扱上から、これらの装置は、全体をグローブボックスに収納されている。使用した UO_2F_2 は、 UO_3 と HF のフッ素化で調製され、 $10\sim 50\text{mesh}$ の粉末状であり、使用前にこの装置において、 250°C で、3時間、脱水処理を行なっている。

この実験では、この分離の可能性を実証することを目的にプロセスへの適用を第1に考えているので、実験条件は、できるだけ前章の「 F_2 二段フッ素化法」に合せている。

3.3 結果および考察

3.3.1 反応の可能性

Table 3-1 は、この実験の関連反応を示し、Iは、 UO_2F_2 の熱分解反応で、正の ΔF から低温では起りにくい。IIは、よく知られた UO_2F_2 のフッ素化、IIIは、 UO_2F_2 の熱分解生成物および UO_2F_2 と UF_6 の反応で UF_6 の吸着に関係する。IVは、 UO_2F_2 と PuF_6 の反応である。

UO_2F_2 と UF_6 および PuF_6 の反応はこれまで、研究されていないので、ここでは、最も可能性のある反応を仮定し、その ΔF を算出した。その結果、 UF_6 および PuF_6 の反応に対して、 ΔF は、それぞれ+51, -74 kcal/mol Uであり、 UF_6 中の PuF_6 のみを選択的に UO_2F_2 に吸着させ分離回収できる可能性が熱力学的に示されている。

3.3.2 UO_2F_2 の熱分解と UF_6 および F_2 との反応

前に述べた関連反応を基に、 PuF_6/UF_6 の分離の点から、 UO_2F_2 の F_2 フッ素化による損失および UF_6 の吸着を低く抑えるための第1次条件を定める検討を行なった。

その結果、Table 3-2 に示すように、200℃において、 UO_2F_2 の熱分解速度は、0.01 w/o/hr と低く、 UO_2F_2 の F_2 フッ素化による損失は、0.27 w/o/hr 程度である。

F_2 共存における UF_6 の吸着は、供給 UF_6 の最大0.5%であり、反応1時間後から低下する傾向にあるので、 UF_6 吸着の経時変化は小さいと推定される。250℃では、この値は供給 UF_6 の26%と大きくなることから、プロセス上200℃が許容限界と考えられる。

以上の結果から、 UF_6 の吸着および UO_2F_2 のフッ素化が無視できる PuF_6/UF_6 分離の第1次条件として、200℃以下が適当であることがわかった。

3.3.3 UO_2F_2 への PuF_6 の吸着

(1) 吸着率と吸着機構

前の結果から得られた分離第1次条件を基に、「 F_2 二段フッ素化工程」の模擬条件における PuF_6 吸着実験を行なった。Table 3-3 は、吸着温度100℃~200℃、 PuF_6 濃度0.5~1.5 v/oにおけるPuの吸着量、吸着速度、吸着率を示している。ここで、 PuF_6 濃度のみは、 PuF_6 のインライン分析計の検出感度から、模擬組成の30~40倍に設定した。

これによると、Puの吸着率は、100~150℃では、1.3~1.7%と余り吸着されないが、200℃では、2 cmという短かいベット高さにもかかわらず、85%以上が吸着されることが実証された。

また、 PuF_6 濃度の依存性として、濃度が低いと吸着率が高くなる傾向にあるが、これは、 PuF_6 の UO_2F_2 粒子内拡散抵抗が関与しているものと考えられる。

なお、吸着機構としては、 PuF_6 の熱分解の寄与が推算値によると、吸着量の~5%程度と少ないこと、吸着したPuの化学形がX線回折によると、 PuF_4 であることから、 PuF_6 の吸着が UO_2F_2 の還元によって行なわれていると考えられるが、この反応自体が新しいものであるため、これらの吸着機構を確認するために、詳細な化学量論的研究が必要である。

(2) 吸着挙動

Fig. 3-2 は、 PuF_6 の UO_2F_2 への吸着曲線の一例を示し、実線が吸着していったPuの量、点線がその時にもれていったPuの量を示す。

この図から、Pu のもれが初期にやや少ない傾向にあるが、その後 Pu の吸着が、ほぼ直線的に吸着し、まだ破過を示していない。最終点における Pu 吸着量は、 UO_2F_2 1g 当り、Pu 0.25g と高い値であり、また Table 3-1 の IV の吸着式を仮定すれば、 UO_2F_2 の反応率は、0.15 程度であるので、さらに Pu が吸着する可能性がある。

(3) 温度依存性

Fig. 3-3 は、見かけの吸着速度に対してアレニウスプロットしたもので、見かけ上の活性化エネルギー (ΔE) として、15 kcal/mol と大きい値が得られた。この値と先に述べた吸着挙動から、この吸着反応では、化学反応と粒子内拡散が合わされて律速していると推定される。

3.3.4 吸着体からの Pu の回収

UO_2F_2 に吸着した Pu をガス化して、 PuF_6 として高収率で回収できることが、この考案プロセスの利点の一つである。前述の「 F_2 二段フッ素化法」における Pu のフッ素化挙動から、再フッ素化すれば PuF_6 として回収できることが容易に推定されるが、この点を実際に得られた $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot \text{PuF}_4$ 吸着体をフッ素化して確認した。

Table 3-4 は、「 F_2 二段フッ素化法」の類似条件によって、U, Pu をフッ素化した結果であり、 UF_6 の回収率が 99% 以上、 PuF_6 の回収率が 95% 以上得られ、予想通り U, Pu を回収することができた。

3.3.5 プロセスへの適用例

この新しいプロセスの概念を、原研フッ化物揮発法の概念フローシートに適用すると、Fig. 3-4 に示すように、U フッ素化工程で UF_6 に同伴した PuF_6 を部分凝縮の次の所で吸着分離し、得られた $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot \text{PuF}_4$ 吸着体をフッ素化塔に戻し再フッ素化することが考えられる。

さらに、この PuF_6/UF_6 の分離のみでなく、 PuF_6 凝縮塔、 PuF_6 熱分解塔のバックアップトラップとしても利用できる可能性がある。

3.4 結 言

UO_2F_2 によって PuF_6 を選択的に吸着させ、吸着体をフッ素化して Pu を回収するプロセスの原理を実証することができた。

今後、このプロセスを確立し、反応器を設計するためには、さらに、吸着に及ぼす操作因子の影響、FP 挙動などについてのデータの蓄積が必要である。

謝 辞

本研究を行なうに当り実験補助をしていただいた東海大学工学部、応用理学科卒業実験生の黒尾英夫（昭和 47 年度）、石田勝成（昭和 48 年度）両氏にお礼申し上げます。

参考文献

- 1) Trevorrow L. E. et al, ANL-7347 (1967)
- 2) Cathers G. I. et al, ORNL-3298 (1962)
- 3) Steindler M. J. et al, ANL-6800 (1963)
- 4) 辻野, 杉川, 八木, 斎藤; 日本特許, 50-108195 (1975)
 仏特許, 75-02790 (1975)

Table 3.1 Possibility of Related Reactions

	Reactions	ΔF_{298}^0 (Kcal/mol U)
I	$UO_2F_2 \rightarrow 3 UF_6^{\uparrow} + 2 U_3O_8 + O_2^{\uparrow}$	+ 84
II	$UO_2F_2 + 2 F_2^{\uparrow} \rightarrow UF_6^{\uparrow} + O_2^{\uparrow}$	- 63
III	$U_3O_8 + 2 UF_6^{\uparrow} \rightarrow 4 UO_2F_2 + \underline{UF_4}$	- 177
	$3 \underline{UF_4} + UF_6^{\uparrow} \rightarrow 2 U_2F_9$	+ 1
	⊙ $UO_2F_2 + UF_6^{\uparrow} \rightarrow 2 \underline{UF_4} + O_2^{\uparrow}$	+ 51
IV	⊙ $UO_2F_2 + 2 PuF_6^{\uparrow} \rightarrow$ $UF_6^{\uparrow} + 2 PuF_4 + O_2^{\uparrow}$	- 74

⊙ no experimental study

Table 3.2 Reactions of UO_2F_2 with F_2 and/or UF_6

$\left(\begin{array}{l} UO_2F_2^* ; 10, 25 \text{ g (} L = 2.5 \text{ cm)} \\ T ; 200^\circ \text{C, } \theta = 1 \sim 3 \text{ hrs} \\ \bar{u} ; \sim 1.5 \text{ cm/sec} \end{array} \right)$

No.	Reactions	gas composition	Results	note
I	thermal decompn.	N_2	0.01 %/hr	decompn. rate of UO_2F_2
II	fluorination	20 % F_2/N_2	0.27 %/hr	UO_2F_2 volatilized to UF_6
III	UF_6 adsorption	20 % F_2/N_2 / 2.5 % UF_6	0.50 % **	fraction of UF_6 adsorbed

* Powder (10 ~ 50 mesh, $S = 0.61 \text{ m}^2/\text{g}$)

** maximum adsorption during 1 ~ 3 hrs, increased to 26 % at 250°C

Table 3.3 Adsorption of PuF₆ on UO₂F₂

(UO₂F₂ ; 10 g (L = 2 cm)
 θ ; 3 hrs
 \bar{u} ; 1.2 ~ 1.5 cm/sec
 PuF₆ in 1.6% UF₆/18% F₂/N₂)

Run nos.	conditions		Pu loading* (Pu(g)/UO ₂ F ₂ (g))	adsorption rate** (g Pu/hr)	fraction adsorbed (% of Pu charge)
	C _{PuF₆}	T °C			
A-1	1.0 %	100 °C	0.002 ₆	0.008 ₅	1.3 %
A-2	0.9 ₄	150	0.03 ₁	0.10	1.7
A-3	1.5	200	0.2 ₅	0.8 ₃	8.5
A-4	0.5	200	0.09 ₆	0.32	9.9

* fraction of thermal decompn. ; ~ 5 %
 calculated by ANL-7347(1967)

** apparent rate (adsorbed Pu / reaction time)

Table 3.4 Recovery of Pu / U
 from the adsorbent

1. Experimental condition

(UO₂F₂ · PuF₆ ; ~ 2.8₃ g
 boat ; S = 15 cm²
 P ; 780 mm Hg)

fluorination step	T °C	C _{F₂} %	f ml/min	θ min.
U	250 °C	0 ~ 20	~ 230	20
	250 → 400	~ 43	~ 140	19
Pu	400 → 540	~ 100	~ 100	40
	550			108

2. Recovery

UF₆ ; > 99 %

PuF₆ ; > 95 %

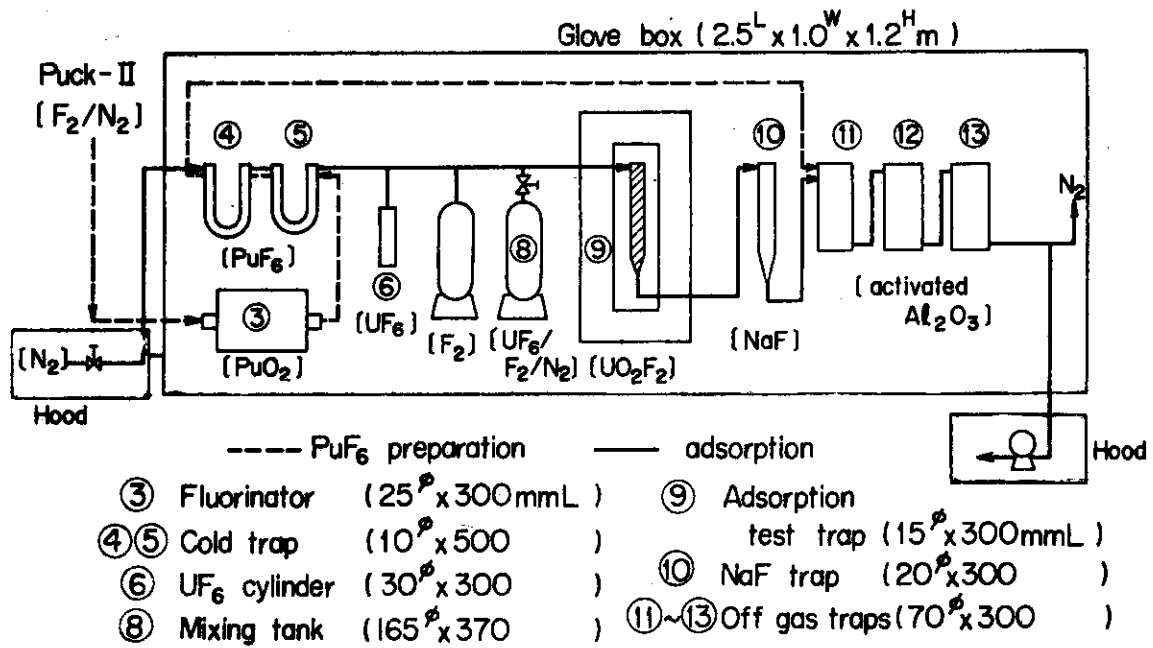


Fig. 3.1 Experimental system for Pu fluoride separation (SPICA)

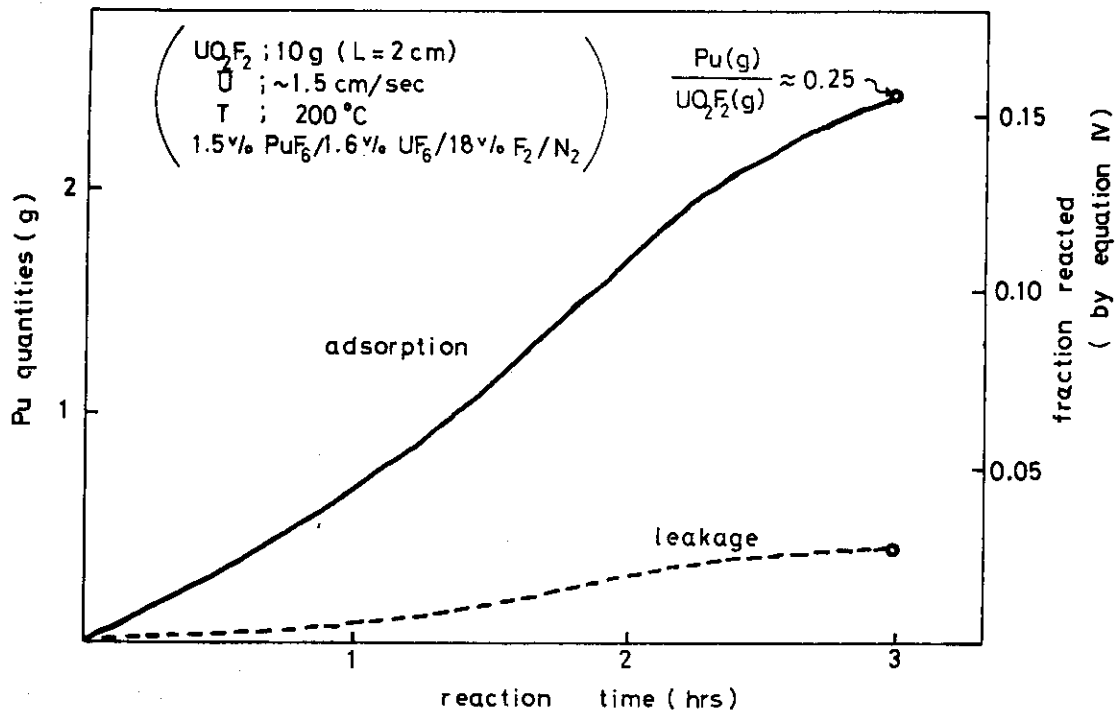


Fig. 3.2 Adsorption curve of PuF₆ on UO₂F₂(A-3)

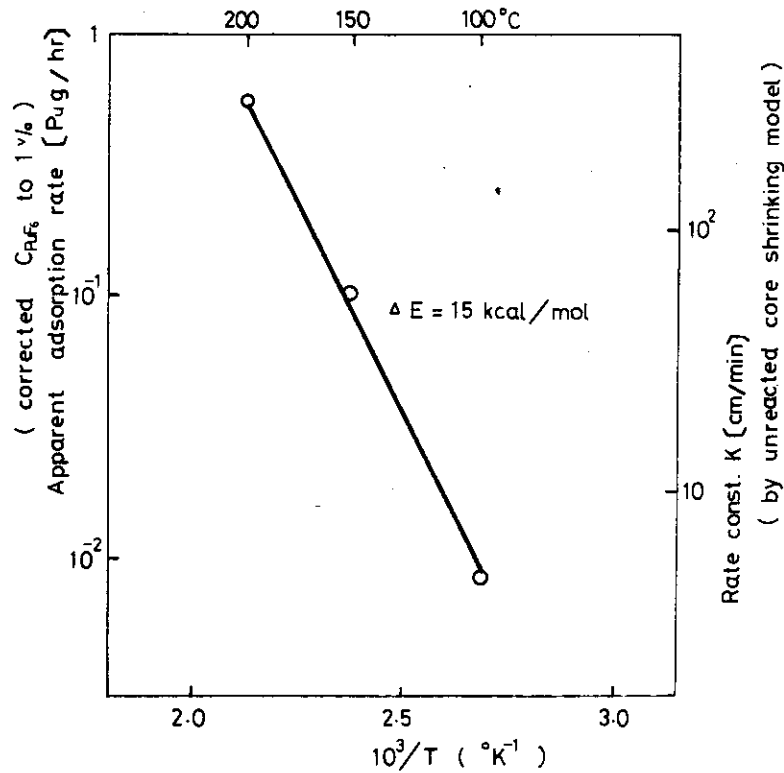


Fig. 3.3 Effect of temperature on RUF_6 adsorption

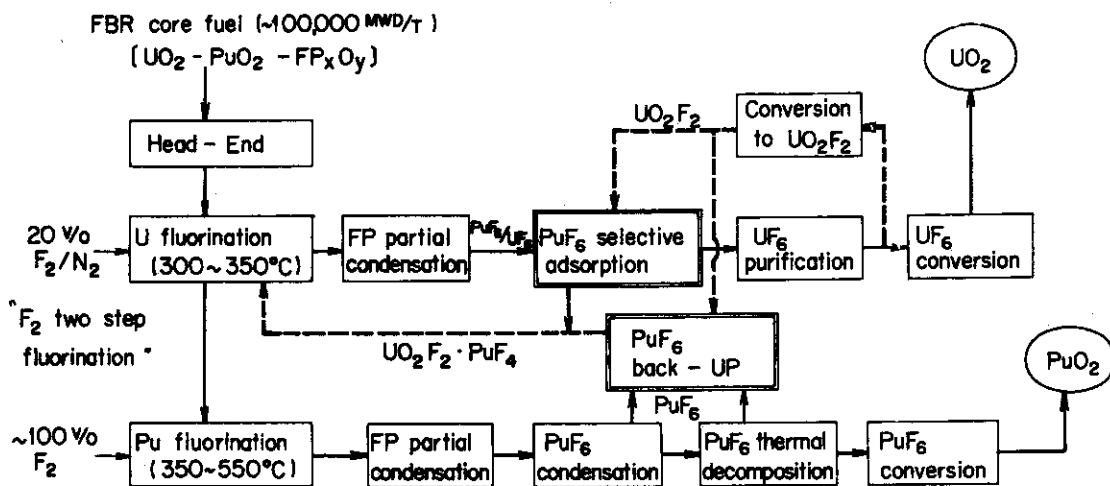


Fig. 3.4 Possible adaptation of PuF_6 adsorption on UO_2F_2 to conceptual fluoride volatility process (JAERI)

おわりに

模擬燃料のフッ素化実験を行なった結果、「F₂二段フッ素化工程」はウランおよびプルトニウムの挙動に関するかぎり、化学プロセスとして基本的に可能であり、安定性を有していることが実証された。また、UF₆中に同伴するPuF₆の選択的吸着剤としてUO₂F₂が使用可能であることを明らかにした。

今後検討すべき問題点として、フッ素化プロセスの最適化およびFPのフッ素化挙動の把握など精製工程の実験的検討があり、引続き検討を進める予定である。

Appendix. 学会における質疑応答

(1) 模擬燃料としてどのようなFPを添加したか (動燃)

答 高速炉炉心燃料 (~10万MWD/T 燃焼率) に模擬したもので Appendix Table-1 に示すように, I, Kr, Xe, ^3H など揮発性FPを除いたほとんどの核種が含まれている。

この組成は新しく計算したものではなく, すでに同種の実験が行なわれているANL (U. S. A.), FAR (France) の模擬燃料を基準に定めたものである。模擬燃料として, $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ 調製時にFPを加えたもの, $\text{UO}_2 / \text{PuO}_2 / \text{FP}_x\text{O}_y$ を別々に供給する2種の試料を用いている。

(2) UO_2F_2 から PuF_6 の脱着についてどのように考えているか (住金鉱山)

答 PuF_6 を吸着した UO_2F_2 から, PuF_6 のみを選択的に脱着することはできないが, 吸着体をフッ素化塔にもどし, ここでPuをUと共にフッ素化して回収する。従来のNaF, LiFでは, 吸着材が揮発しないのでこのような考えはとれず, この点が UO_2F_2 を用いる特徴の一つである。

(3) 使用した UO_2F_2 粉末の粒径はどんなものか (動燃)

答 Appendix Table-2 に示す粒径分布のものを使用した。これは UO_2F_2 ペレットを粉碎し, 篩別したものである。比表面積は, $0.61 \text{ m}^2/\text{g}$ であり, 比較的小さい。

(4) 前処理工程はどのように考えているか, また, フッ素化工程との関係はどんなものか (動燃)

答 前処理法として, 種々な方式が考えられるが, 再処理研究室では, 最も簡単でNaが除去できると考えられる直接融解法をとり上げ, この方式を検討すべく実験装置の予算要求を行なっている。

前処理工程とフッ素化工程との関係は, 主としてアルミナ中へのPuの損失に連なるNaの同伴率の問題であり, 高温融解およびFP分布上の偏倚は余り関係しないと思われる。

Appendix Table 1 Standard Sham Fuel (FBR core)

PuO_2	15 wt. % oxides
UO_2	75
FP_xO_y *	10 } wt. %

* Non-radioactive fission products

contents

elements	chemical species	contents of compds	elements	chemical species	contents of compds
Rb	Rb_2O	0.045 wt %	Nb	Nb_2O_3	0.020 wt %
Sr	SrO	0.120	Mo	{ Mo (MoO_3)	1.550
Cs	Cs_2O	1.030			
Ba	BaO	0.280	Tc	(Tc)	0.300
Y	Y_2O_3	0.070	Ru	{ Ru (RuO_2)	1.310
Ag	Ag_2O	0.180			
Cd	CdO	0.090	Rh	{ Rh (RhO_2)	0.360
Sn	Sn_2O_3	0.060			
La	La_2O_3	0.290	Pd	{ Pd (PdO)	0.900
Ce	CeO_2	0.810			
Pr	Pr_2O_3	0.320	In	In_2O_3	0.005
Nd	Nd_2O_3	0.860	Sb	Sb_2O_3	0.050
Eu	Eu_2O_3	0.020	Te	TeO_2	0.115
Gd	Gd_2O_3	0.001	Sm	Sm_2C_3	0.160
Zr	ZrO_2	1.050	Ir	Ir_2O_3	0.004
Sum					10.000

() added separately

Appendix Table 2
particle size distribution
of UO_2F_2 used
particle size (mesh) %

-10~+20	69.3
-20~+30	25.7
-30~+42	3.6
-42~+50	1.4

manufactured by
Furukawa Electrical co. Ltd.