

JAERI-M

6 5 9 2

フッ化物揮発法再処理における精製工程の研究開発

1976年6月

燃料工学部 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.

*
フッ化物揮発法再処理における精製工程の研究開発

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5月26日受理)

フッ化物揮発法による燃料再処理研究の一環として、ウランおよびプルトニウムの混合酸化物ならびに非放射性核分裂生成物を含む高速炉炉心模擬燃料によるフッ素化・精製実験を2"および3"φ流動層を用いて行ない、提案フローシートにおける核分裂生成物の挙動および問題点を把握することができた。

ここでは、研究対象とした概念フローシートおよびその精製原理、プルトニウムおよびウランの精製工程の実験結果ならびに用いた工程分析法についてまとめた。

* この報告は、日本原子力学会、昭和50年秋の分科会において口頭発表した内容をまとめたものである。

Purification Process studies for the
Reprocessing by Fluoride Volatility Method*

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

(Received May 26, 1976)

Along the research and development program for the reprocessing by fluoride volatility method, the fluorination-purification process has been studied with a simulated FBR fuel containing $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ and non-radioactive fission products, in the 2"φ and 3"φ fluid-beds.

Behaviors of fission products and other process problems in a proposed flow-sheet were clarified.

Described are the flow-sheet aimed to study and its purification principle, experimental results of plutonium and uranium purifications, and analytical methods.

* A summary of the oral presentation at the 1975 Fall Meeting of the Atomic Energy Society of Japan. (H52~H55, Osaka, Nov. 6, 1975)

目 次

はじめに	1
1. 概念フローシートおよび精製原理	2
1.1 序 言	2
1.2 関連プロセス実験の現状	2
1.3 使用済燃料組成	2
1.4 所要除染係数	2
1.5 概念フローシート	2
1.6 精製原理と理論除染係数	2
1.7 プロセス設計上の問題点	4
2. プルトニウムの精製工程	11
2.1 序 言	11
2.2 実験装置および実験条件	11
2.3 実験結果および考察	11
2.3.1 FPのフッ素化揮発率	11
2.3.2 部分凝縮挙動	12
2.3.3 熱分解挙動	12
2.3.4 その他の挙動	13
2.3.5 除染係数	13
2.3.6 プロセスデータのまとめ	13
2.4 結 言	14
3. ウランの精製工程	22
3.1 序 言	22
3.2 実 験	22
3.2.1 実験装置	22
3.2.2 操作条件	22
3.3 実験結果および考察	23
3.3.1 回分実験におけるFP分布	23
3.3.2 半連續実験におけるFP分布	23
3.3.3 FPのフッ素化速度	23
3.3.4 除染係数	24
3.3.5 精製工程における問題点	24
3.4 結 言	24
4. 工程分析	32
4.1 序 言	32
4.2 工程分析の概要	32

4.3 分析対象と測定系	32
4.4 核分裂生成物の分析	33
4.4.1 インライン分析	33
4.4.2 排出粉体の分析	33
4.5 微量Puの放射能分析	34
4.6 結 言	34
おわりに	43
Appendix	
学会における主要質疑応答	44

Contents

Preface	1
1. Conceptual flowsheet and its purification principle	2
1.1 Introduction	2
1.2 Present status of purification process studies	2
1.3 Composition of sham fuel	2
1.4 Required decontamination factor (DF)	2
1.5 Conceptual flowsheet proposed	2
1.6 Purification principles and theoretical DF	2
1.7 Problems in process design	4
2. Plutonium purification process	11
2.1 Introduction	11
2.2 Description of apparatus and experimental conditions ...	11
2.3 Results and discussion	11
2.3.1 fluorination evaporation of FPs	11
2.3.2 partial condensation behaviors	12
2.3.3 thermal decomposition behaviors	12
2.3.4 another purification behaviors	13
2.3.5 decontamination factor for PuF_4 products	13
2.3.6 summary of process data	13
2.4 Conclusions	14
3. Uranium purification process	22
3.1 Introduction	22
3.2 Experimental	22
3.2.1 experimental apparatus	22
3.2.2 experimental condition	22

3.3 Results and discussion	23
3.3.1 FPs behavior in batch operation	23
3.3.2 FPs behavior in semi-batch operation	23
3.3.3 fluorination rate of FPs	23
3.3.4 decontamination factors for Uranium	24
3.3.5 problems in uranium purification process	24
3.4 Conclusions	24
4. Process analysis	32
4.1 Introduction	32
4.2 Summary of process analysis	32
4.3 Objective sample composition and analyzer system	32
4.4 Analysis of FPs	33
4.4.1 in-line monitor	33
4.4.2 batch analysis	33
4.5 Non-destructive analysis of Pu by γ -spectrometry	34
4.6 Conclusions	34
General conclusions	43
Appendix	
Principal questions posed at the Meeting	44

Figure and Table Contents

Fig. 1.1 Conceptual process diagram (JAERI)	7
1.2 FP fluorides partial condensation	8
1.3 Calculated K _p for the separation	9
1.4 Calculated ΔF for the thermal decomposition	9
1.5 Process design problems for the purification steps	10
2.1 Flow sheet and operating condition of fluorination-purification system (Puck II)	16
2.2 Partial condensation behavior of Ru, Nb fluorides (PF-34)	17
2.3 Observed vapor pressure of Ru, Nb fluorides (outlet of partial condensor)	18
2.4 Residual FPs in PuF ₄ after thermal decomposition	19
2.5 Distribution of FP (PF-34)	20
2.6 Summary of Pu purification process	21
3.1 Flow sheet of engineering scale equipments for fluorination & partial condensation	27
3.2 FPs distribution in U stream (batch)	28
3.3 FPs distribution in U stream (semi-batch)	29
3.4 Apparent fluorination rate of Ru	30
3.5 Process block-diagram of U fluorination step	31
4.1 Schematic diagrams for the analysis in the U and Pu fluorination-purification process	37
4.2 System of counting and data processing	38
4.3 Detector system of γ-monitor	39
4.4 Effect of source angle and distance for γ-monitor	40
4.5 Sampling procedure for batch activity analysis	41
4.6 Typical example of Pu γ-spectrum (fluorinator)	42
4.7 Calibration curve for the Pu analysis by γ-spectrometry.	42

Table 1.1 Present status of purification process studies	5
1.2 Sham fuels used	5
1.3 DF's required of volatile FPs fluorides	6
1.4 Single stage desublimation	6
2.1 Fluorination evaporation of Ru, Nb fluorides	15
2.2 DF observed for PuF ₄ (PF-34)	15
3.1 Operating conditions	26
3.2 Fluorination rate and decontamination factor	26
4.1 Composition of dumped sample from U and Pu fluorination-purification runs	35
4.2 Estimation of shielding ratios for γ -monitor	36
4.3 Analytical error of activity analysis	36

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適用性を明らかにするため、そのプロセス開発を進めている。フッ化物揮発法の特長と海外の動向ならびに研究対象としたフローシートについて前報¹⁾にまとめた。この提案フローシートを具体化するため、すでにUO₂—PuO₂によるフッ素化実験¹⁾を行ない、Puのフッ素化特性を把握すると共に非放射性核分裂生成物を含む高速炉炉心模擬燃料によるフッ素化実験²⁾を行い、安定なPuの回収率を有する「F₂二段フッ素化工程」を実証し、この工程が原理的に可能であることを示した。

この報告は、引続いて行なった精製工程の実験により、フッ素化および精製工程における核分裂生成物の挙動およびプロセス上の問題点を把握することができたので、これらの実験で用いた工程分析法と合せてまとめたものである。

UF₆の精製工程については、すでにアメリカ、フランスにおいて高濃縮ウランおよび軽水炉燃料を対象とした α — γ 試験により、吸着法および蒸留法によって高いDFが得られることが実証されている³⁾。

一方、PuF₆精製工程については、部分凝縮、熱分解、化学還元、ガスおよび溶液洗浄法など種々のステップが提案されている⁴⁾が、これらは精製の可能性を検討しているのみであり、系統的なプロセス実験により工程を実証し、フローシートを確立するまでには至っていない。

そこで、再処理研究室では、できるだけ単純なフローシートを提案し、これを実証するため、フッ素化—精製実験を、2"φおよび1½"φ流動層を主体とする「プルトニウムフッ素化—精製プロセス実験装置」により、非放射性核分裂生成物を含むUO₂—PuO₂を用いて実施して来たものである。

この報告は、日本原子力学会、昭和50年秋の分科会において、口頭発表した内容を「プロセス評価」⁵⁾のために急ぎまとめたものである。

参考文献

- 1) 再処理研究室, JAERI-M 6392 (1976)
- 2) " ibid-6393 (1976)
- 3) Jonke, A. A.; Atomic Energy Review 3 3 (1965)
- 4) Schmets, J. J.; ibid 8 3 (1970)
- 5) 原研, 燃料工学部, "乾式再処理検討部会報告書" (1976)

1 概念フローシートおよび精製原理

○辻野 毅，西村允宏，前田 充，八木英二*

1. 1 序 言

原研、再処理研究室では、高速炉燃料の再処理を対象として、フッ化物揮発法の適用性について研究開発を進めている。

すでに、模擬燃料によるフッ素化実験を行ない、安定なPu回収率を有する「F₂二段フッ素化工程」を実証し、この工程が原理的に可能であることを報告した¹⁾。

本報では、引続いて進めた精製工程について、核分裂生成物の挙動と問題点を把握することができたので、工程分析法と合せ、これらの結果をまとめて報告する。

ここでは、シリーズ報告の緒言として、海外の状況、使用済燃料の組成、所要除染係数、概念フローシートと精製原理ならびにプロセス設計上の問題点について述べる。

1. 2 関連プロセス実験の現状

Table 1.1は、精製工程のプロセス実験について、海外の状況をまとめたものである。高濃縮ウランおよび軽水炉燃料については、過去に、アメリカ、フランスにおいて $\alpha-\gamma$ 実験が行われたが、現在では、高速炉燃料に対する一連のプロセス実験はフランスおよび原研、再処理研究室で行われているのみである。これまでの結果から、UF₆の精製工程については、NaFなどによる吸脱着、蒸留法によってほぼ高い除染係数が得られることが実証されている²⁾。

一方、PuF₆については、部分凝縮、熱分解、還元法など種々なステップが提案されている³⁾が、一連のプロセス実験は少なく、表に例示するように得られている除染係数も低く、現在のところ、工程として確立していない状況にある。

1. 3 使用済燃料組成

再処理のインプットとしての使用済燃料組成は、高速炉炉心(10万MWD/T, 30日冷却)を模擬して、7.5%UO₂-1.5%PuO₂-1.0%FPsとした。FPの組成はTable 1.2に示すように、その化学型も実際の使用済燃料に合せたものである。当研究室には $\alpha-\gamma$ 施設がないので、FPsのほとんどを非放射性とし、精製工程上重要な核種のRu, Nb, Sbは分析上、放射性トレーサー(¹⁰³Ru, ⁹⁵Nb, ¹²⁴Sb)を添加している。

1. 4 所要除染係数

Table 1.3は、再処理のout-putである所要除染係数(DF)をまとめたもので、直接再加工である現在の軽水炉燃料基準に合せ、Uに対して0.1mcⁱ/kg, Puに対して1mcⁱ/kgとすれば、核種によって異なるが、Uに対して10⁷程度、Puに対して10⁶程度のDFが必要である。ここで、重

要なことは、Radioactivity のみでなく、FPのmassとしてプロダクト中の濃度が()で示しているように、きわめて低い値であることである。これらの値はAmを除去した場合であるが、Amを分離しない遠隔再加工の場合には、中性子被曝を基準とすれば、時期によって異なるが、2ケタ程度所要DFが小さくてよいことになる。また、Puを1回リサイクルした場合には、高次のPuが蓄積して1ケタ程度DFが小さくてよいことになるので、将来の遠隔再加工では、 10^3 程度の低いDFで充分なることになるが、筆者らは、当面直接再加工の高いDFを目標としている。

1. 5 概念フローシート

Fig. 1.1は、原研で提案しているフローシート⁴⁾を示したもので、できるだけ簡単なフローシートで高いDFを目標としたものである。

まず、使用済燃料は、解体後 1400°C 程度に加熱し、被覆材のSUSを融解除去し、ついで、VoloxidationによってH-3など揮発性FPを除去し粉碎する。つぎに「 F_2 二段フッ素化法」によってフッ素化する。すなわち、 $330\sim350^{\circ}\text{C}$ 、 20% F_2 の緩慢な条件でUのみを UF_6 として揮発し、 15°C で一部のFPsを選択的に凝縮したのち、 200°C の UO_2F_2 で UF_6 中に同伴した PuF_6 を分離し、 UF_6 はさらにNaFその他吸着剤によって精製し、 UF_6 として再濃縮するか、転換して UO_2 とする。一方、Puは、フッ素化条件としてPuの回収率の点から、 F_2 濃度を 100% にすると共に、温度を $400\sim550^{\circ}\text{C}$ へ段階的に上昇させ、Puを PuF_6 として揮発させ、FPsの一部を -10°C で部分凝縮させ F_2 を分離するため、 PuF_6 を -80°C で凝縮させる。ついで、加熱して PuF_6 を昇華させ、 $300\sim400^{\circ}\text{C}$ で PuF_4 に熱分解させPuの精製を行う。さらに、得られた PuF_4 を熱加水分解によって酸化物に転換する。主な揮発性FPsの化学形はRuについて RuF_5 、 RuOF_4 、 RuO_4 (加水分解で生成する)、Nbについて NbF_5 、Sbについて SbF_6 、 SbOF_4 などと考えられ、その化学的性質は充分に知られていない。

1. 6 精製原理と理論除染係数

(1) フッ素化工程

フッ素化工程において、FPsの内 $2/3$ は非揮発性であり、ここで3程度のDFが得られるが、揮発性FPsについては、一般に、フッ素化速度は速く、そのほとんどが UF_6 に同伴し、その結果、Puに対して除染されることになる。しかしながら、現在のところ、プロセス設計に有用なFPのフッ素化速度のデータはほとんどなく、生成したFPフッ化物と他の物質との反応が加わるので、定量的な解析は困難である。

(2) 部分凝縮

これは蒸気圧の差を利用して、精製しようとするものである。Fig. 1.2はFPフッ化物の蒸気圧と操作条件におけるFPフッ化物濃度を示したものである。 UF_6 系について、フッ素化条件から、フッ素化塔出口における UF_6 の最大濃度は $+15^{\circ}$ では蒸気圧とはほぼ一致し、 UF_6 はほとんど凝縮しないものと考えられる。 PuF_6 について、同様に -15°C 以上では凝縮しないものと推定される。一方、FPフッ化物について、フッ素化塔の出口濃度は、U系とPu系で異なり、Ruについて、その化学形を RuF_5 とすれば、理論上、DFが 10^3 程度と推定される。一方、その化学形が RuOF_4 とすればその蒸気圧は高く、余り大きなDFは期待できることになる。Nbについて、 NbF_5 とすれば同様に

余り高いDFは得られないであろう。

(3) UF_6 の精製工程

UO_2F_2 による精製系は筆者らの提案した新しいもので⁵⁾、現在のところFP吸着のデータが得られていないが、FPは UF_6 とほぼ同じ挙動を示し、 UF_6 に対して、Fig. 1.3の計算値からは余り除染は期待できない。Na Fの吸脱着では、すでに 10^3 程度の高いDFが実証されている⁶⁾。

(4) 一段蒸留

Table 1.4は、 PuF_6 のコールドトラップにおける一段蒸留によるDFを比揮発度の式から算出したものである。 α は比揮発度を示し M^t/M^0 はt時間経過後の残存率である。99%の PuF_6 を揮発移送した場合のDFは、FPの化学形と温度で異なり、低温程高いDFが推定される。 RuF_6 では $\sim 10^3$ 、 RuOF_4 では30、 NbF_6 では100程度、 SbF_6 ではほとんどDFは期待できない。

(5) 熱分解

熱分解については、 FP_s の熱分解速度のデータがないので、理論解析は困難であるが、Fig. 1.4に示す熱力学データから、 PuF_6 は分解し易く、FPフッ化物は分解しにくい傾向にあるので、理論的には何らかの除染が期待できる。

1. 7 プロセス設計上の問題点

Fig. 1.5に示すように、現在のところ FP_s フッ化物の物性およびプロセス化学もよく知られておらず、したがって速度データも少なく精製工程の理論的解析は困難な状況にある。

また、 FP_s フッ化物のプロセス挙動も充分に把握されていない現状では、そのほとんどが問題点であろう。

その上、実際のプロセスでは、 FP_s フッ化物の多様な化学形、微量 FP_s フッ化物の特異挙動、装置／充填物表面との反応が予想され、きわめて複雑であり、プロセス安定上きわめて重要と考えられる。

したがって再処理のように、複雑な多成分系に対しては、 FP_s の安定な挙動を実験的に把握することがまず重要と考え、以下の実験を進めた。

参考文献

- 1) 再処理研究室, JAERI-M 6393 (1976)
- 2) Jonke, A. A., Atomic Energy Review 3 3 (1965)
- 3) Schmets, J. J. ibid 8 3 (1970)
- 4) Tsujino, T. The 4 th UK-JAPAN Fast Reactor Meeting (Tokai, 1975)
- 5) Tsujino, T. et al 日本特許50-108195 (1975)
French Patent 75-02790 (1975)
- 6) ORGDP; K-1666, (1966) K-1713 (1967)

Table 1.1 Present status of purification process studies

Country	Institute	fuel type	size, (status)	process	D F Examples found
USA	ANL	HEU	1 1/2" ϕ ($\alpha - \gamma$)	HCl - F_2 NaF - CT	$2 \times 10^5 \sim 3 \times 10^7 (\gamma)$ ¹⁾
	"	LWR	"	$BrF_5 - F_2 - PC$ - CT - TD	$1 \sim 3 \times 10^3 (\gamma / Pu)$ ²⁾
FRANCE	FAR	HEU	2" ϕ ($\alpha - \gamma$)	HCl - F_2 - NaF - CT	$10^7 \sim 10^9 (\gamma)$ ³⁾
	"	FBR	"	$F_2 - CT - CR$	$\sim 10 (Ru/Pu)$ ⁴⁾
JAPAN	JAERI	FBR	2" ϕ (sham fuel)	$F_2 - F_2 - PC$ - CT - TD	this work

1) ANL-7125 (1966)

3) CEN-N-1241 (1969)

2) ANL-7425 (1968)

4) CEA-N-1479 (1970)

Table 1.2 Sham Fuels used

(FBR core, $\sim 10^5$ MWD/Tcooling, ~ 30 D)

I 75 w/o UO_2 - 15 w/o PuO_2 - 10 w/o FPxOy *			
II Fission Product Contents			
Metallic phase	o Mo	1.2 ₁	w/o
	o Ru**	1.2 ₀	(RuO ₂)
	Rh	0.3 ₀	
	Pd	0.7 ₁	
	o Sb**	0.0 ₁	
Oxide phase	La_2O_3	0.6 ₃	ZrO_2 1.5 ₃
	CeO_2	1.5 ₁	o $Nb_2O_3^{**}$ 0.0 ₅
	Pr_2O_3	0.4 ₇	SrO*** 0.2 ₆
	Nd_2O_3	1.5 ₇	Rb_2O 0.0 ₄
	Sm_2O_3	0.3 ₅	Cs_2O 1.0 ₃
	BaO	0.5 ₈	Ag_2O 0.1 ₈

* Sintered at 1550°C in Ar/H₂ for 20hrs.

** Radioactive tracer used

*** Separate oxide phase

o volatile fission products

Table 1.3 DF's required
of volatile FPs fluorides

Principal Isotope	half-life (D)	DF	
		for U	for Pu
¹⁰³ Ru	40	4×10^7	4×10^6
¹⁰⁶ Ru	367	(0.1)	(2)
⁹⁵ Nb	40	3×10^7 (0.03)	4×10^6 (0.3)
¹²⁵ Sb	700	8×10^5 (0.2)	8×10^4 (2)
⁹⁹ Mo	3	2×10^4 (200)	2×10^3 (2000)

() mass wt. ppb in products,

II Pu Oxides with Am

(1) Pu(γ) : $1 \sim 0.2$ (0.1 \sim 3 yrs.)

(2) Pu(n) : $1 \sim 0.01$ (")

III Pu recycle ; (without Am)

$\times 0.1$ (one recycle)

Table 1.4 Single stage Desublimation

$$\log (\frac{M_{Pu}^t}{M_{Pu}^0}) = \alpha_T \log (\frac{M_{FP}^t}{M_{FP}^0})$$

$\alpha_T = P_{PuF_6} / P_{FP}$ (relative volatility at $T^\circ C$)

M^t / M^0 (mole ratio after time; τ)

DF calculated*

Species	25°C	100°C
RuF_5	5×10^4	4×10^2
$RuOF_4$	5×10	1×10
NbF_5	6×10^2	6×10
SbF_5	9	5

* 99 % of PuF_6 transferred

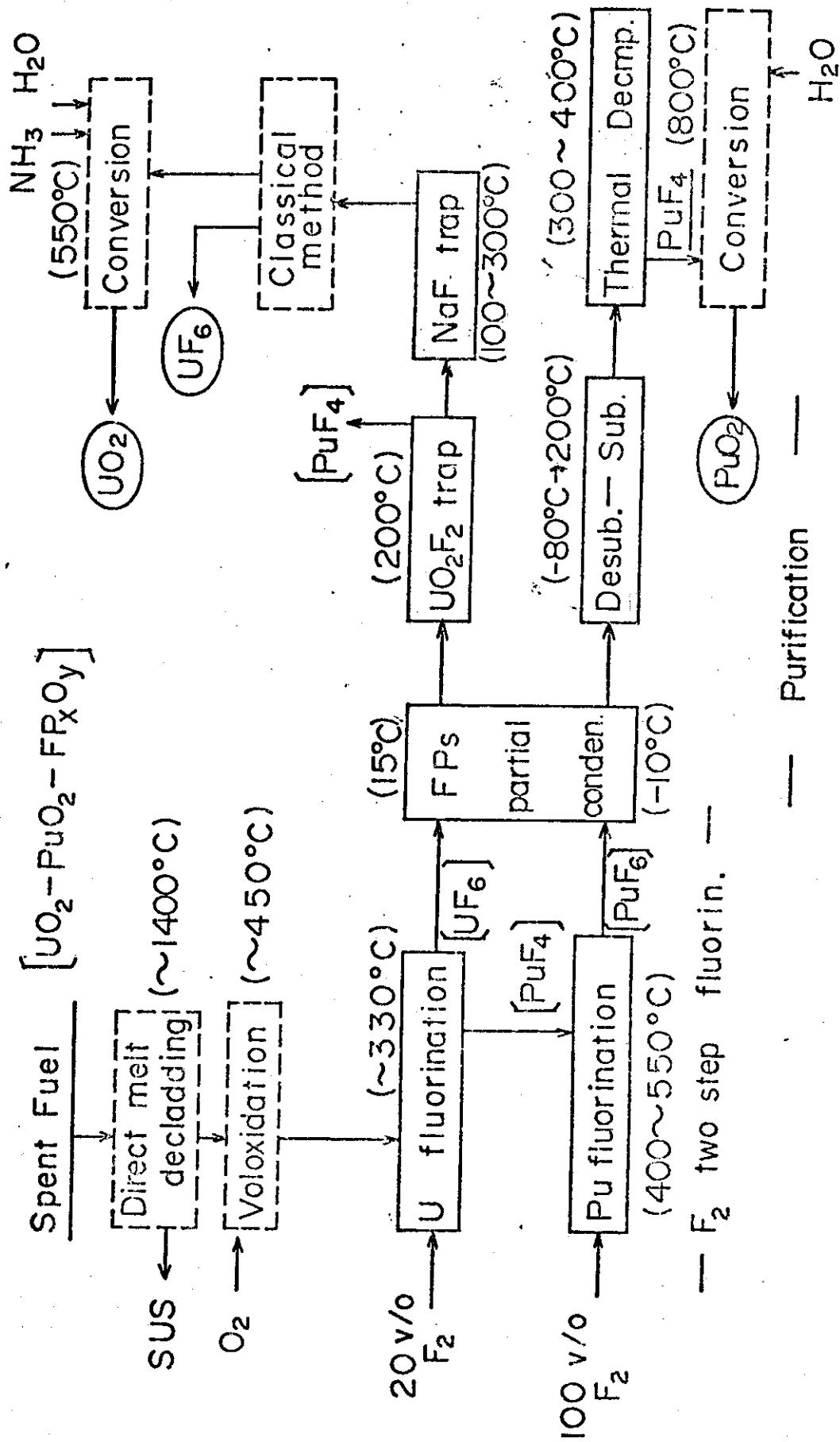


Fig. 1.1 Conceptual Process Diagram (JAERI)

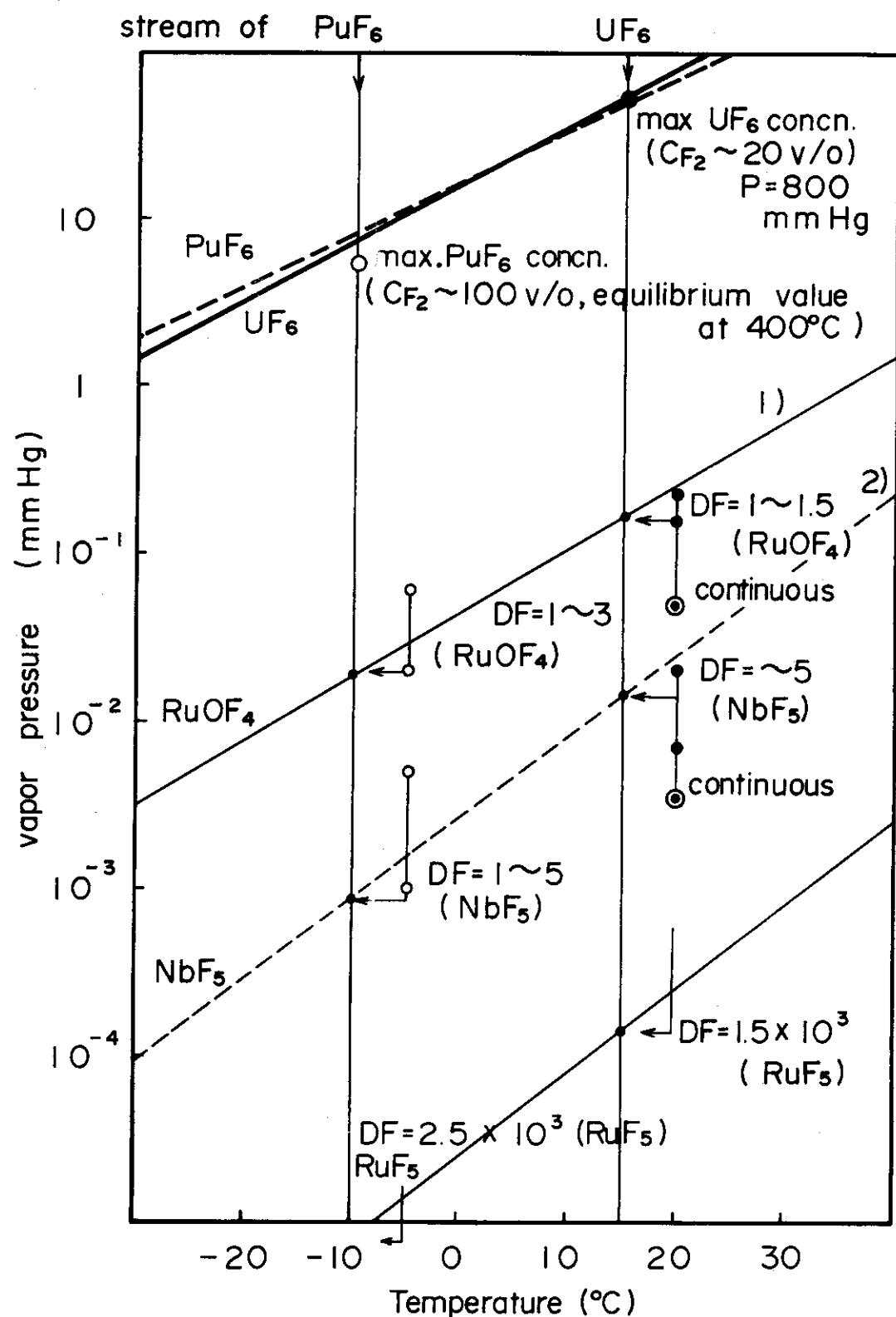


Fig.1.2 FP fluorides Partial Condensation

1) J. Chem. Soc. 527(1963) 2) ORNL-CF-65-6-13(1965)
3) AFCD 2390(1948)

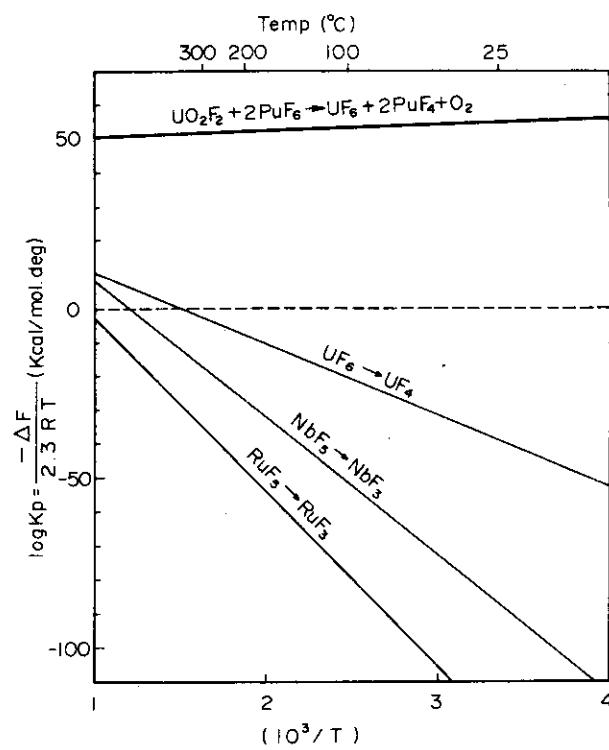


Fig.1.3 Calculated K_p for the separation
of UF_6 , NbF_5 , RuF_5 and PuF_6
by UO_2F_2

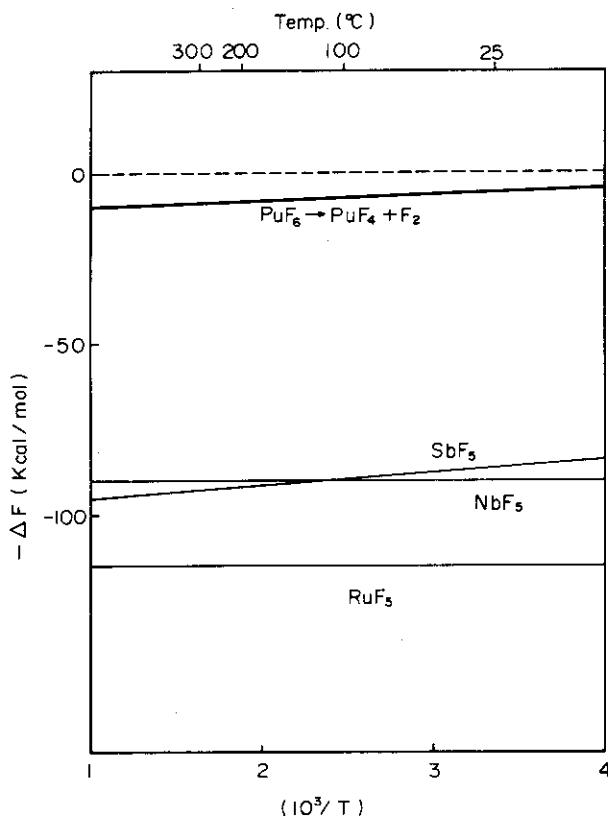


Fig.1.4 Calculated ΔF for
the thermal decomposition

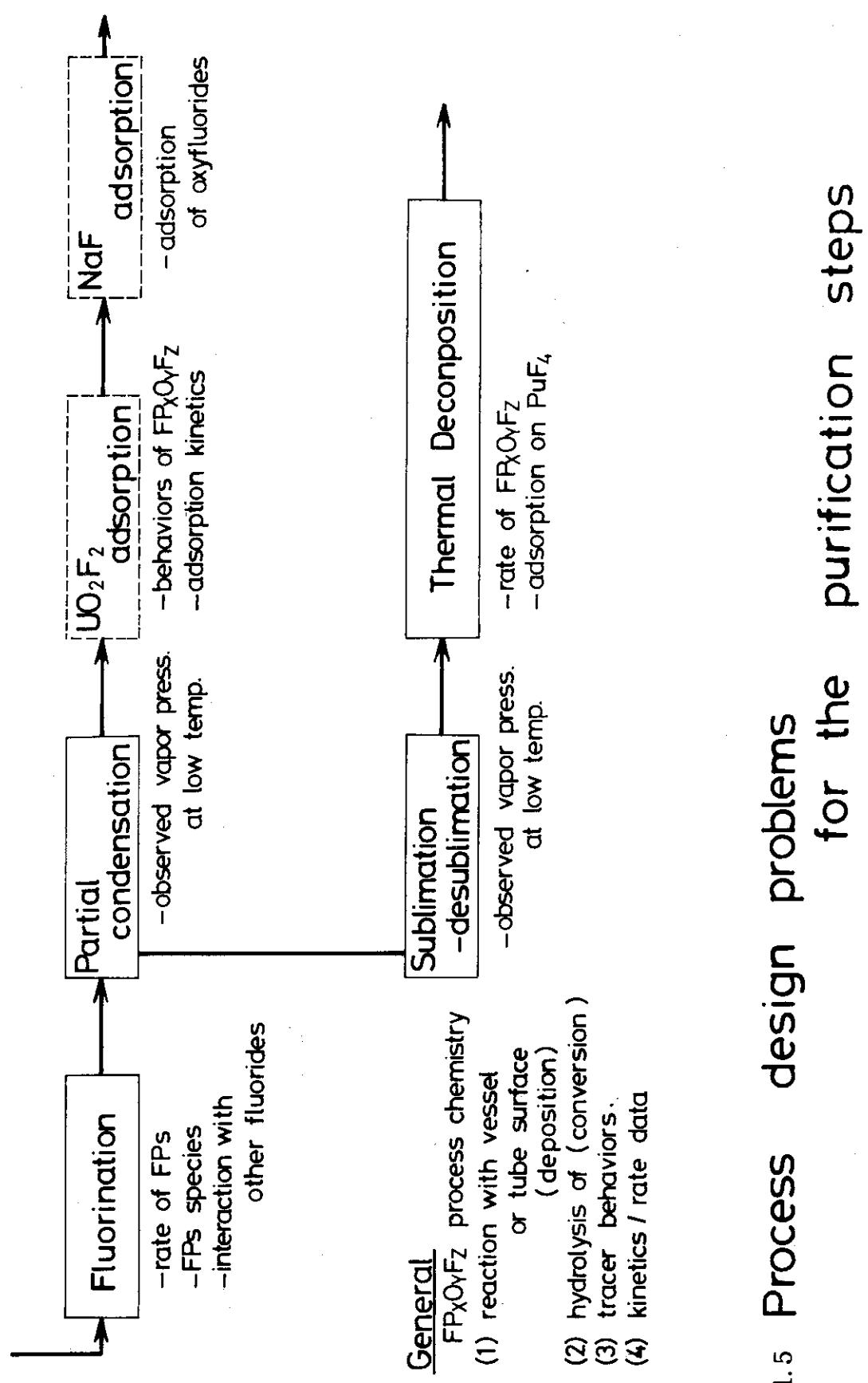


Fig. 1.5 Process design problems for the purification steps

2 プルトニウムの精製工程

○西村允宏, 山崎一伸, 杉川 進, 辻野 毅

2. 1 序 言

前章で述べたフローシートを実証し, プルトニウム精製工程上の問題点を把握することを目的として, 高速炉炉心模擬燃料のフッ素化・精製実験を行ない, Ru, Nb などの揮発性 FP フッ化物の精製挙動および精製工程上の問題点を把握することができたので, これらの結果について Pu 系を中心に報告する。

2. 2 実験装置および実験条件

実験装置および代表的実験条件を Fig. 2.1 に示す。

実験装置は, すでに報告¹⁾した 2 インチ径流動層を中心とした「Pu フッ素化実験装置」に精製工程として部分凝縮トラップおよび 1 1/2 インチ径流動層型式の熱分解塔を付加したものを使用した。

上述した高速炉炉心模擬燃料 (Table 1.2 参照) 粉末 150~250 g に ¹⁰³Ru, ⁹⁵Nb, ¹²⁴Sb などのトレーサーを加えたものを試料として流動層に充填し, すでに報告した「F₂ 二段フッ素化工程」¹⁾により, U および Pu のフッ素化を線速度 8~12 cm/sec で行なった。

U フッ素化工程では, フッ素化塔を出た UF₆, FP フッ化物を含むガスは, Ni ウールを充填した部分凝縮トラップにより FP フッ化物の一部を凝縮させたのち, 同伴した PuF₆, FP を捕集する 400°C NaF トラップ又は PuF₆ 捕集用の UO₂F₂ トラップ, UF₆ 捕集用の NaF トラップを通ってオフガス処理系に送られる。

Pu フッ素化工程では, PuF₆ ガスは同じ部分凝縮トラップで FP フッ化物の一部を凝縮させたのち, -60°C のコールドトラップで PuF₆ を捕集し, バックアップの NaF トラップを通ったのち, F₂ の大部分はフッ素化塔にリサイクルし, 一部分はオフガス処理系に送られる。

熱分解工程では, コールドトラップを室温から 150°C 程度まで徐々に昇温しながら N₂ により PuF₆ を送り出し, 300~400°C の流動層型式の熱分解塔に供給し, PuF₄ に熱分解させている。

オフガス処理系は, 活性アルミナトラップ 2 基, ソーダライムトラップ 1 基よりなっている。

2. 3 実験結果および考察

2. 3. 1 FPs のフッ素化揮発率

Table 2.1 は Ru, Nb, Sb のフッ素化揮発率をまとめたものである。Ru については, 酸化物を使用した実験を 2 ラン, 金属のものを 2 ラン行なったが, フッ素化塔よりの揮発率は酸化物の場合には 54, 25% と少ないので比べ, 金属の場合には 80% 以上が揮発している。Nb は 80% 以上がフッ素化塔より揮発しているが, PF-34 では U フッ素化時に分離部, 多分フィルター部に付着し Pu 系の初期に揮発している。Sb については 1 ランのデーターしかないが, この場合の揮発率は 23%

○印口頭発表者

であった。

U系におけるFPのフッ素化速度の考察については、次章でのべるが、いずれのFPもPu系に同伴するものはU系より少なく、Ruについては供給した10%程度、Nbについては数%程度であり、SbはPu系にほとんど来ていない。これらの値は、一応の傾向を示したにすぎず、フッ素化塔上部の構造、温度、ウランフッ化物の蓄積が関係する複雑なものである。

2.3.2 部分凝縮挙動

Fig. 2.2は第4章でのべるインラインモニターによって測定した部分凝縮で捕集されたRu、Nbと通過したRu、Nbのパターンを示したものである。これからわかるように、Puフッ素化工程においては、Ru、Nbとも初期にフッ素化、揮発されている。

Fig. 2.3のプロットは、部分凝縮トラップ出口におけるRuおよびNbフッ化物の蒸気圧を示したもので、破線で示したものは、すでに報告されている蒸気圧データーから外挿して求めた推定の蒸気圧曲線である。Ruについては、見かけ上 RuOF₄ の蒸気圧に近い値を示しているが、RuF₆ の蒸気圧データーにはらつきがあり、化学形の分析も行なっていないのでいかなる化学形か断定することはできない。しかしながら、フッ素化塔より揮発したRuの化学形はRuF₆ 単独ではなく、RuF₆、RuOF₄などの混合物と考えられ、実際上、部分凝縮において前章で推定したような高いDFは期待できない。

Nbについては、Fig. 2.3からわかるようにNbF₆の蒸気圧曲線に近く、また、ポート実験などから生成物はNbF₆と考えられ、DFも前章の推定とほぼ同様な値であるが、入口濃度が高くない限り高いDFは期待できない。

このように、Pu系においてはFPの揮発率が小さいために入口濃度が低いこと、Ruの化学形が不安定なことなどの理由から、部分凝縮による精製法は有効でないと考えられる。

2.3.3 熱分解挙動

Fig. 2.4は熱分解で得られたPuF₄中に残存したRu、Nbの濃度を示したもので、中央部のデーターが筆者らの実験で得られた結果である。記号のそばの数字は熱分解温度を示している。

Ruについては、酸化物を使用した場合には入口濃度が20~50 ppmのとき熱分解によって濃度が4~9 ppmに下がり除染されているが、金属の場合には入口濃度が~400 ppmと高いにもかかわらず、熱分解によって除染されなかった。これはRuの化学形の差と考えられる。現在のところ化学形の分析は行なっていないが、Ru化合物の熱力学的安定性およびPuF₄に対する吸着特性などから、除染されなかった場合がRuF₆、除染された場合がRuOF₄又はRuO₄と推定している。このような化学形の差が供給したRu酸化物と金属の差によるものなのかPuF₆の移送に使用したN₂中の水分とRuF₆が反応した差によるもののかはっきりしていないので、今後実験を重ねて確認したいと考えている。又、酸化物を使用したANLでの実験結果²⁾によると、入口濃度が濃いためかなりのDFが得られているが、残存量は10 ppm程度で筆者らの結果とほぼ一致している。Nbについても、入口濃度が高い場合にはある程度除染されているが、低い場合には濃度の変化はほとんどみられない。

現在のところ、データー数が少なく断定することは出来ないが、これらの結果から熱分解によるRu、Nbの精製には限界があり、これは10 ppm程度という微量のFPsのため、熱力学的には安定と考えられるものでも化学挙動が異なり、PuF₄への吸着などが起きているのではないかと推定している。

2.3.4 その他の挙動

Fig. 2.5にプロセス内のFPs分布の一例として、PF-34の実験結果を示す。

-60°Cのコールドトラップに捕集されずに通過したものは、Ruが供給量の0.02~0.4%、Nbが0.05~1.4%であった。又、熱分解工程終了後コールドトラップに残存したRu、Nbを450°C 20%F₂で再フッ素化したところ、非常に簡単に再フッ素化され、Ru、Nbともほぼ全量が再フッ素化された。

次に、部分凝縮トラップに捕集されたFPフッ化物を室温から250°Cまで徐々に加熱しながらN₂により移送したところ、移送率はRuが30%以下、Nbが50%以下しか得られなかった。

オフガス処理系には、Ruの0.2%程度、Nbの0.1%程度が捕集されており、Sbはほとんど捕集されていない。Teについては、1ランのデーターしかないが、この場合は114%となっており、分析誤差を考慮しても、かなりの量がオフガス処理系に捕集されていると考えられる。

2.3.5 除染係数

Table 2.2に得られたPuF₄に対する除染係数(DF)の一例を各ステップ毎に示す。各ステップのDFを掛け合せた値がほぼ over all DFに一致しており、DFの値の信頼度は高いと考えられる。

Table 2.2から明らかなように、精製ステップである部分凝縮および熱分解では、ほとんどDFが得られておらず、UF₆への同伴とコールドトラップにおける凝縮一段蒸発でいくらかDFが得られているにすぎない。この一段蒸発におけるDFも前章で述べた推定値に比べるとかなり低い値である。

全体として、提案フローシートでは高いDFは得られておらず、Table 2.2に示した値程度が限界と考えられ、直接再加工を考えた場合、さらに~10⁴程度のDFが必要となる。

2.3.6 プロセスデータのまとめ

現在のところ従来から充分に知られていなかった精製工程におけるFPsの挙動が把握された。現在のところ、充分な解析を行なう程基礎データーは得られていないが、結果と問題点をまとめると次のようになる。Fig. 2.6に示したように、

1) Ru、NbのDFは各ステップとも10以下であり、有効な精製ステップを見出すことはできなかった。部分凝縮については、Pu系では入口濃度が低いこと、FPsの化学形が多様なことなどの理由からその効果は余り期待出来そうにない。全体のDFも数百程度であり、直接再加工を考えた場合にはさらに10³~10⁴のDFが必要となる。

2) 各工程におけるFPフッ化物の化学形が複雑であり、試料、操作条件等によって変化することおよびFPフッ化物とPuフッ化物の化学的性質が類似しており、特にFPの質量がPuに比べて小さい場合には、Pu表面への沈着など複雑な要素が含まれていて単純な精製は困難と考えられる。

3) 提案フローシートでは、充分なDFが得られないため、今後、Fig. 2.6に破線で示した微量成分であるFPsの選択吸着、洗浄など新しい精製ステップを導入するか、遠隔再加工を対象として工程を単純化するなど新しいフローシートを検討する必要があり、前者の可能性について実験的検討を進めている。

2. 4 結言

模擬燃料のフッ素化・精製実験を行なった結果、Pu精製工程におけるFPs (Ru, Nb, Sb)の挙動を把握するとともに、提案フローシートでは高いDFを得ることが困難であることが判明した。

今後、Pu精製工程を確立するため、新しい精製ステップを導入したフローシートを作成し、実験的検討を行なう必要がある。

参考文献

- 1) 再処理研究室; JAERI-M 6393 (1976)
- 2) N. M. Levitz, et al; ANL-7473 (1969)

Table 2.1 Fluorination Evaporation of Ru, Nb fluorides

(% of charge)

Run nos step	fluorides	Ru	Nb	Sb	note
PF - 31	U	46	—	—	RuO_2
	Pu	8	—	—	
- 32	U	24	90	—	RuO_2 Nb_2O_5
	Pu	1	< 1	—	
- 33	U	81	77	—	$\text{Ru}(\text{metal})$ Nb_2O_5
	Pu	2	1	—	
- 34	U	76	31	23	$\text{Ru, Sb}(\text{metal})$ Nb_2O_5
	Pu	12	65 *	~ 0	

* due to deposition in U fluorination steps

Table 2.2 DF Observed for PuF_4

(PF - 34)

FPs	fluorin.	P.C	to UF_6 stream	C.T	T.D	over all D.F
Ru	1.1	1.8	14	3	1.0	210
Nb	1.0	8.1	4	8	1.1	410
Sb	4.3	1.6	220	1	1.0	3000
Te	1.0	1.1	4	1	1.1	3

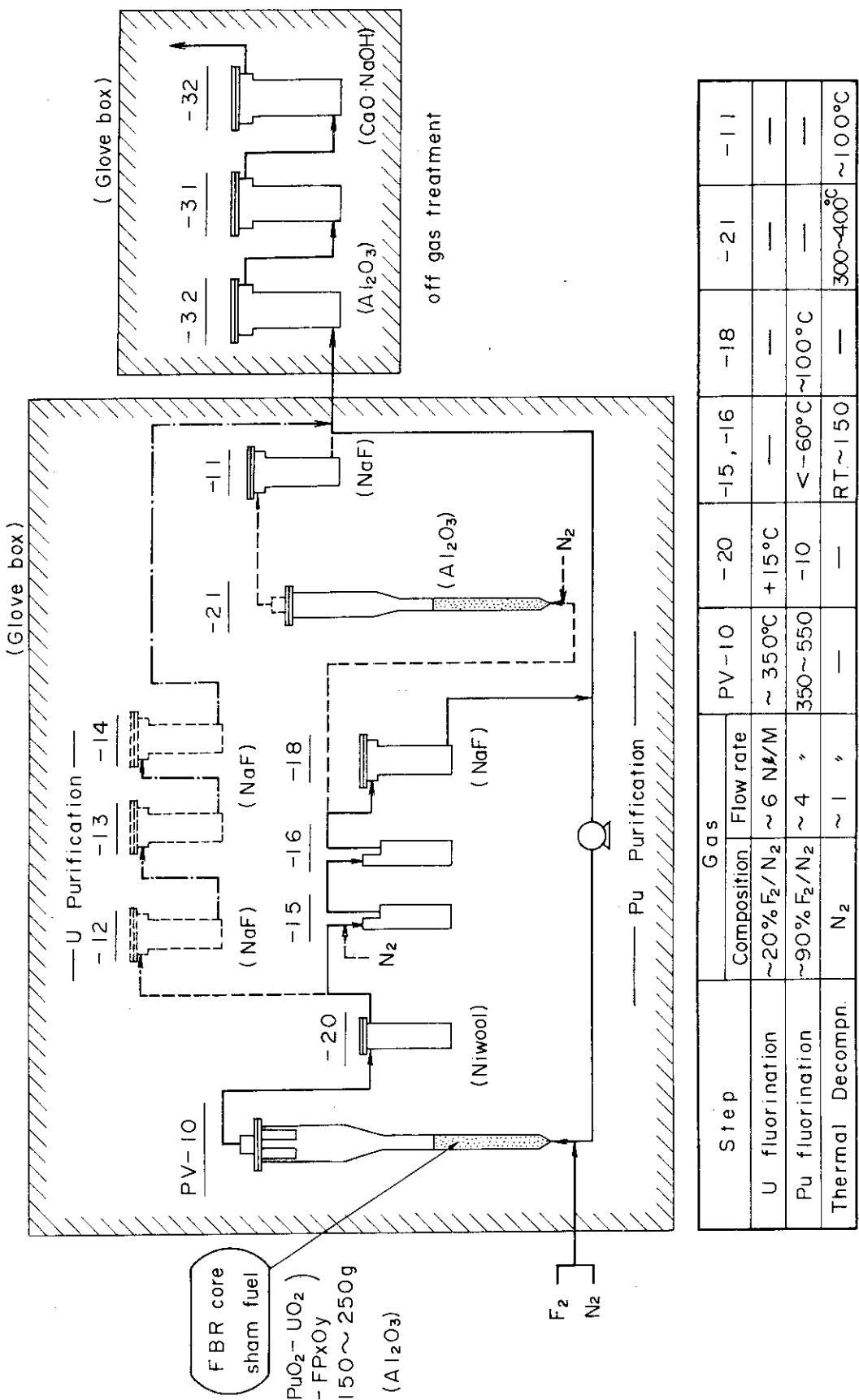


Fig.2.1 Flow sheet and Operating Condition of Fluorination - Purification System (Puck II)

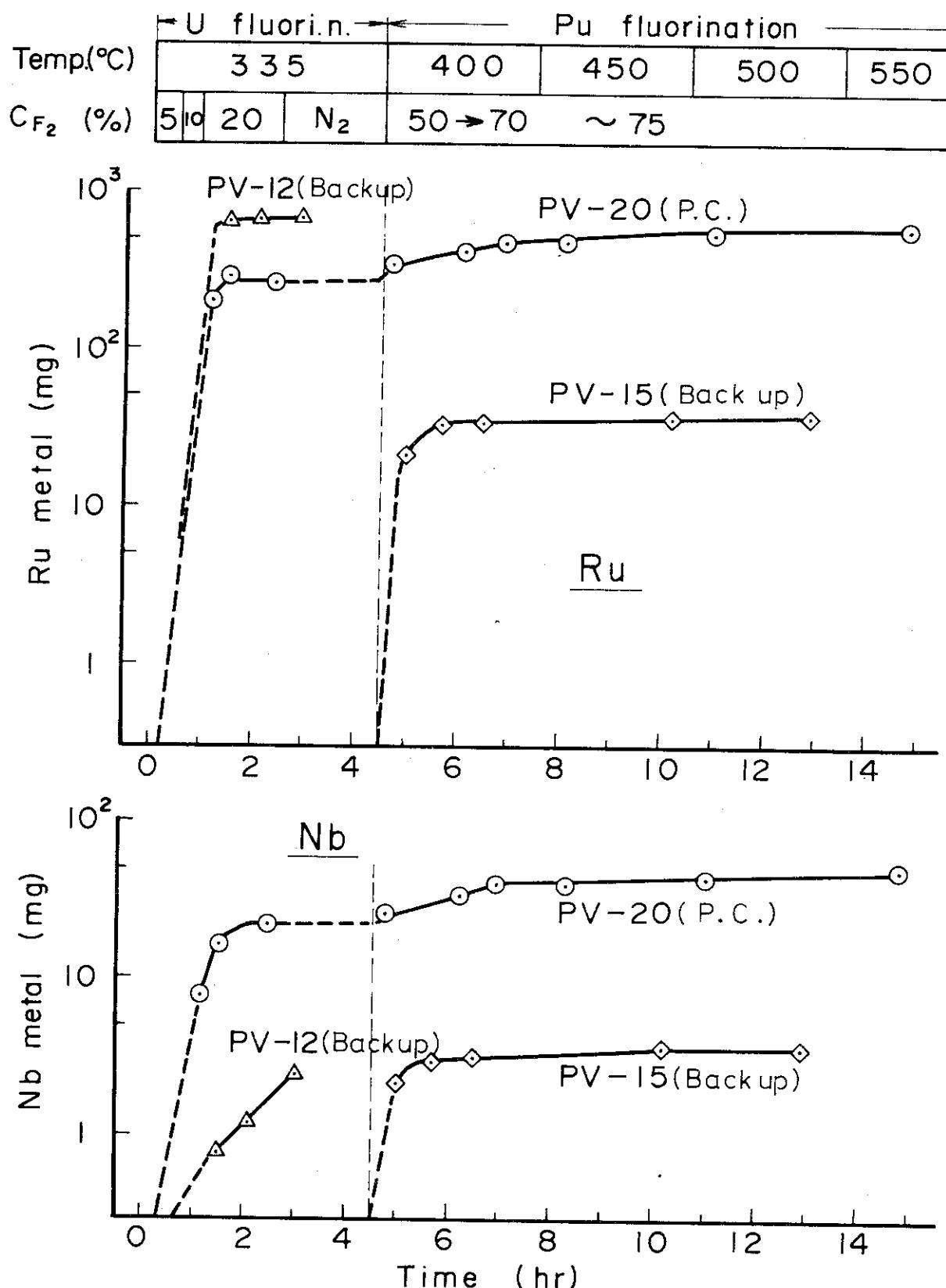


Fig.2.2 Partial Condensation Behavior of Ru, Nb fluorides
(PF-34)

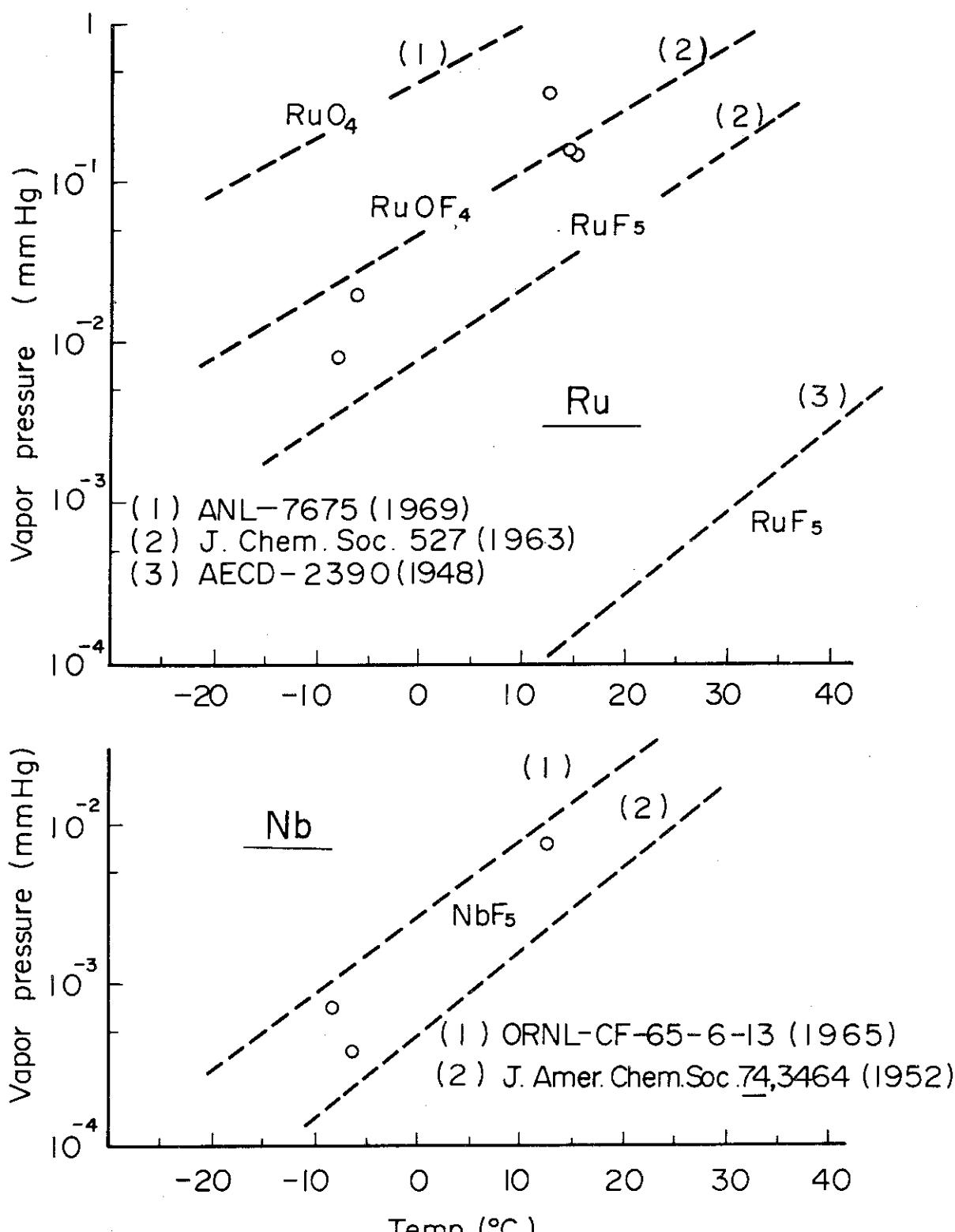


Fig. 2.3 Observed Vapor Pressure of Ru, Nb fluorides
(Outlet of Partial Condensor)

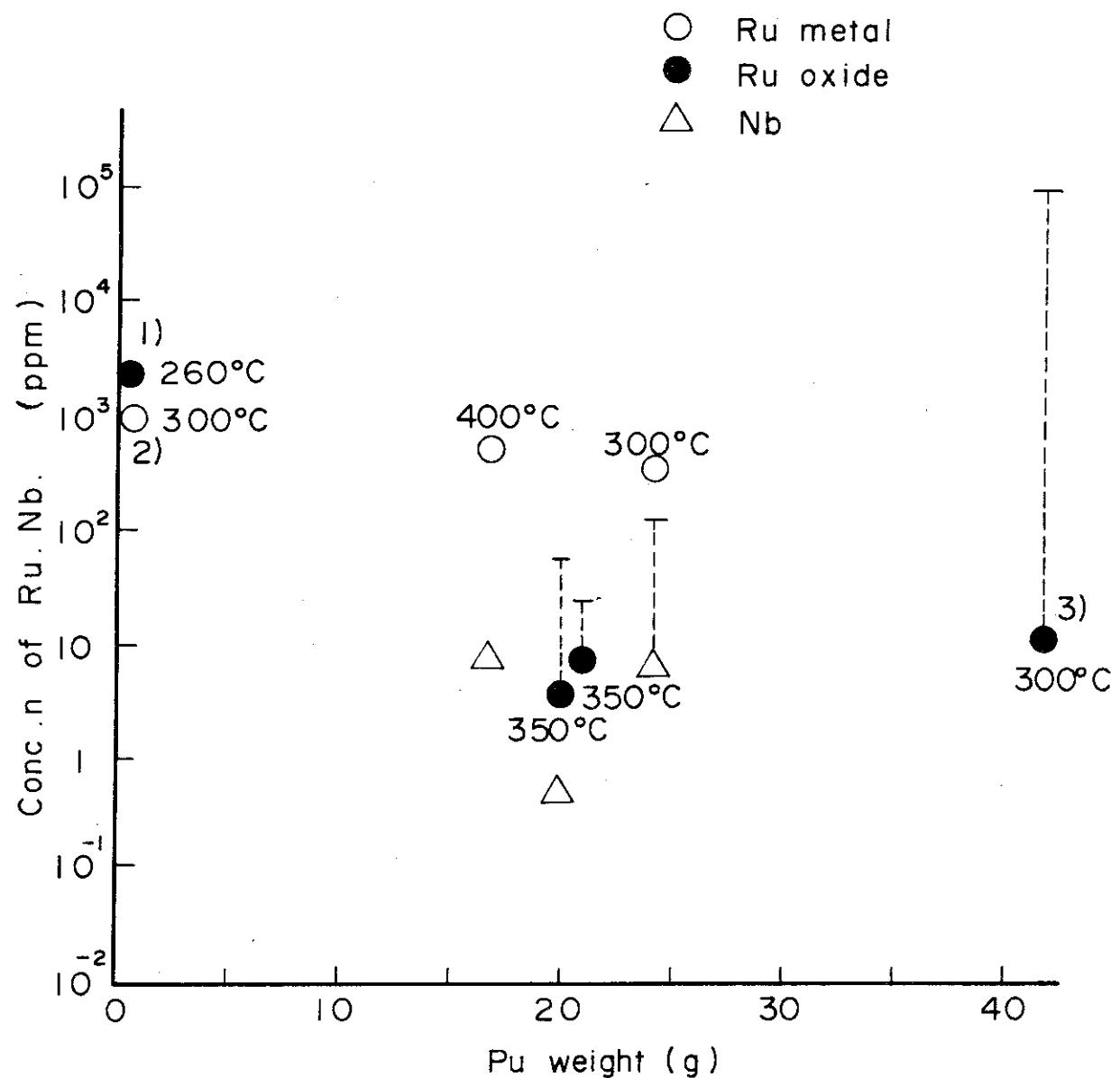


Fig.2.4 Residual FPs in PuF_4
after Thermal Decompn

- 1) J. Nucl. Sci. Technol. 22 (1974) 2) ANL-7425(1967)
3) ANL-7473 (1969)

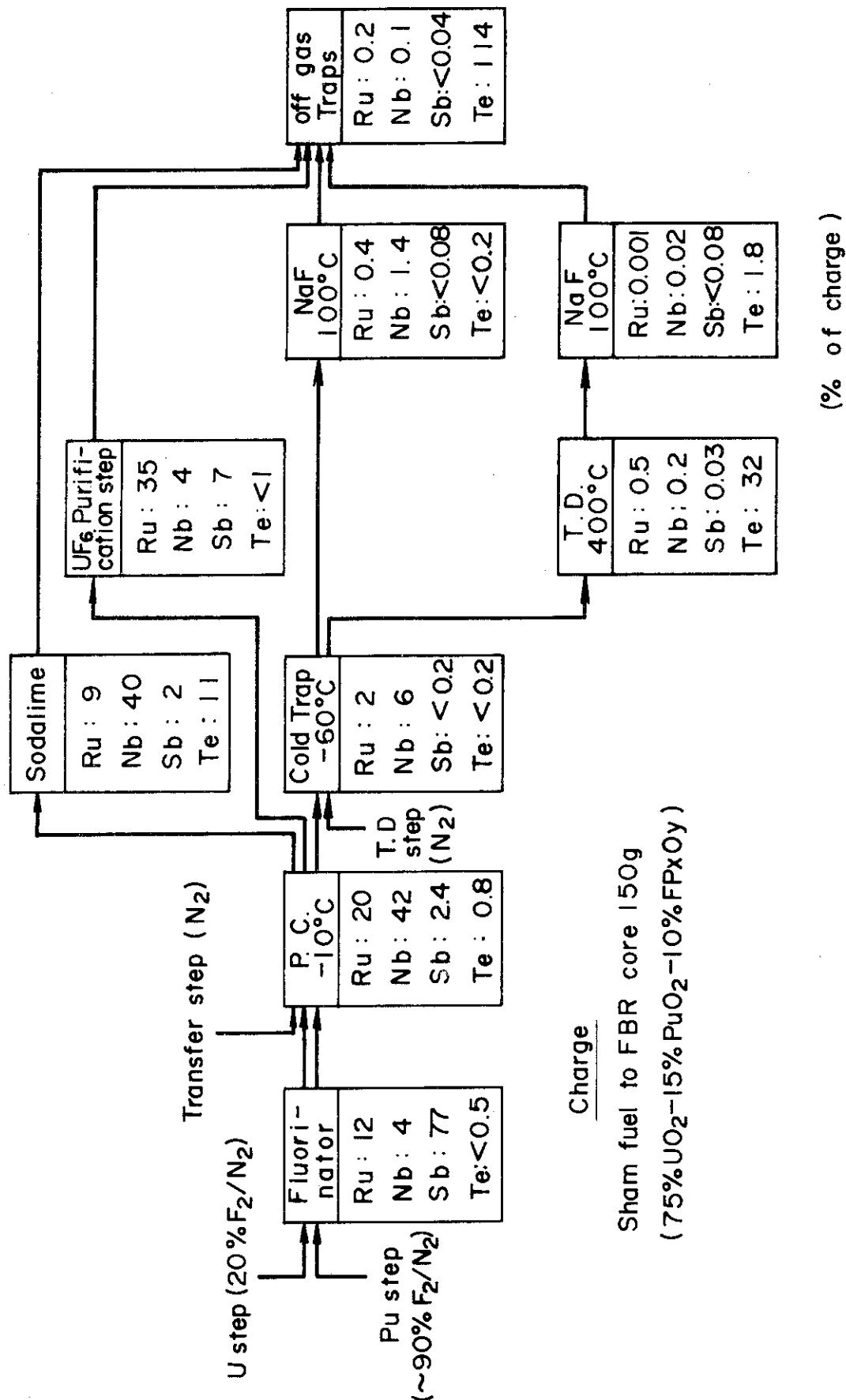
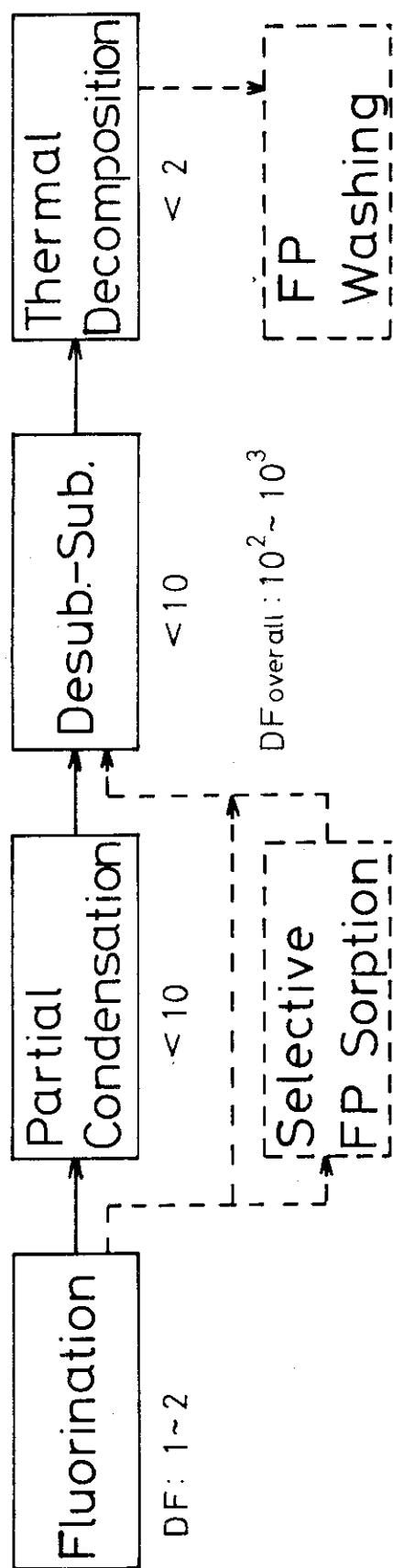


Fig.2.5 Distribution of F.P. (PF-34)



- 1) Low D.F. in all over process
- 2) Complex behaviors due to FP chemical species and level of mass
- 3) Necessity of more effective purification steps

Fig.2.6 Summary of Pu Purification Process

3. ウランの精製工程

○宮島和俊, 鏡八留雄, 杉川進, 前田充
佐々木憲明*

3.1 序 言

第1章でのべた「 F_2 二段フッ素化フローシート」に基づきウランの精製に関する揮発性FPのフッ素化・精製挙動について実験的検討を行ったので、それらの結果についてのべる。

実験は、回分操作（主反応器2インチ直徑流動層）および半連続操作（主反応器3インチ直徑流動層）の2種の工学規模流動層を用いて行った。

3.2 実 験

3.2.1 実験装置

回分装置については、前章でのべたものと同じである。半連続フッ素化実験装置のフローシートをFig. 3.1に示す。これは、3"φ流動層のフッ素化塔、FP部分凝縮器およびオフガス系より成っている。

燃料粉末は、テーブルフィーダーより一定量連続的にフッ素化塔に供給され、フッ素と反応し、揮発性FPフッ化物はUF₆と共にFP部分凝縮器に送られる。不揮発性FPは塔内に残存したまま抜出されない。

部分凝縮器は、すでに報告¹⁾されているUF₆連続流動層コールドトラップを適用したもので、16～22℃に冷却された凝縮塔、150～200℃に加熱された揮発塔より成っており、この間をアルミナ粉末（約80メッシュ）が循環されている。

フッ素化塔を出たプロセスガスは、凝縮塔下部に供給され、ガスが上昇するうちにFPの一部がアルミナ表面に凝縮し、プロセスガスより除かれる。このアルミナ粉末はガスリフトにより揮発塔に移送され、FPが再揮発されて下流の高温（400℃）のNaFにより吸着・除去される。一方、凝縮塔出口ガスは、一部は精製工程に導かれ、他は、オフガス系を経て排気される。

3.2.2 操作条件

試料として使用した高速炉炉心模擬燃料組成および操作条件をTable 3.1に示した。ただし、半連続操作の実験においては、PuをUで代用し、かつ、FPのうちNbについては、その部分凝縮挙動に着目して高速炉組成の約20倍濃度の試料を用いた。

フッ素化条件は、第1章で述べた「二段フッ素化法」に基づき、流動部の反応温度T_Fは350℃、分離部温度T_Dは260～300℃で行った。

フッ素濃度は、20 vol% F₂（回分操作ではN₂、半連続操作では脱湿空気により稀釈）で行った。

部分凝縮温度T_cは、回分操作においては加冷器で、半連続操作においては冷却水流量の手動操作により温度制御を行った。また、アルミナ循環用ガスには、脱湿空気を使用した。

○ 口頭発表者 * 外来研究員（動燃事業団）

3.3 実験結果および考察

3.3.1 回分実験におけるFP分布

第2章で述べた回分実験(Puck)のうち、U系におけるFPの分布をFig. 3.2に示す。

フッ素化塔においては、FPのうちRuの約75%，Nbの約80%がUF₆と共に揮発し、Sbの約80%が塔内に残存していることが分った。

部分凝縮器においては、NbはU系の揮発量に対して比較的よく凝縮してきものの、Ruは、揮発した値の4割以下しか凝縮せず効率よくFPが除去されていない。

高温(400°C)NaFトラップでは、Ru, Nb, Sbともによく吸着されている。しかしながら、高温NaFトラップの代りにPu回収用のUO₂F₂トラップを設けた別の実験結果(PF-32)においては、揮発量は異なるが、供給したRuの2%，Nbの0.4%が沈着することが分った。

3.3.2 半連続実験におけるFP分布

装置内のFP分布の例をFig. 3.3に示す。

フッ素化塔流動部には、上述の回分実験結果と同様にRu, Nbのほぼ20～30%しか残っていない。しかしながら、フッ素濃度および分離部温度などの操作条件によっては、分離部での付着量が大きい結果も得られたので、一旦流動部で揮発したFPが分離部壁面、フィルター表面に再び付着することが考えられる。したがって、i) 分離部の構造・大きさ、ii) フィルターの耐食性など装置上の問題も重要と思われる。一方、Sbは、その大部分が塔内に残存しており、これは回分実験の結果とも一致している。

部分凝縮器においては、抜出した循環アルミナ中にRuの30%，Nbの25%近くが付着している。一方、揮発塔出口のFP捕集用NaFトラップにおいてこれらの核種がほとんど検出されていないことから、FPを連続的に揮発させることができなかったものと思われる。これには、i) 循環アルミナ中の不純物との反応、ii) 装置系内付着水分の影響など種々の原因が考えられるが明確な結論は得られていない。

配管・バルブ系は、すべて200°Cに加熱されているが、ヒーターおよび保温材の巻き方によっては配管・バルブに多量のFPが付着することが分った。

以上の結果から、微量なFPの挙動を把握する上では、加熱温度などの操作条件と共に装置型式の選定が重要であり、大量のアルミナと移送ガスを使用する上述の部分凝縮器は、微量のFPを対象とする場合には好ましくない。

3.3.3 FPのフッ素化速度

以上の実験を通して得られたFPのフッ素化速度のうち、精製工程上重要な核種の一つであるRuについて、その見掛けの揮発速度を取り扱いRu量をパラメーターとして文献値²⁾と対比しつつ整理した結果Fig. 3.4に示す。ここで、フッ素化速度(r)について任意に次式を用いて結果を整理した。

$$r = \text{平均揮発速度} / \text{初期試料量}$$

図に示すように、工学規模での定量的なデータは、ほとんど報告がない。ポートおよび熱天秤のデータは、 $1 \sim 2 \times 10^{-2}$ (1/min) の範囲にあり、ほぼ一致している。一方、流動層で行った実験結果は若干取扱いRu量によって下る傾向を示しているが、バラツキを考慮すれば大きな差はないと思われる。しかし塔システムでの速度を求める場合は、操作条件および速度データ整理法が重要であろう。

Ruと同様に、回分および半連続操作における他のFPの見掛け揮発速度をTable 3.2に示す。これからFPの見掛け上の反応性は、Nb, Ru, がほぼ同程度、ついでSbの順序で、いずれもウランよりも小さいと考えられる。

3.3.4 除染係数(DF)

揮発速度に基づく計算上(Expected DF)および実測の除染係数(DF)の一例をTable 3.2に示す。計算値は、Ruの化学形をRuF₅として蒸気圧³⁾とプロセスガス流量をもとに求めたものである。一方、Nbは、計算上からも前章で報告したようにあまり高いDFが期待できない。

実際に得られたDFは、フッ素化塔においては、ウランに対する反応速度の違いが小さいことから予想されるように小さい値しか値られない。

部分凝縮器においては第1章でも述べたようにRuの計算値との相異が非常に大きい。これは前述のRuF₅以外の化学形の存在などの原因が考えられる。半連続操作におけるNbについても計算値との差があるが、すでに述べたようにアルミナ中の不純物との反応、装置系内付着水分など種々の原因が考えられる。これらのことから、部分凝縮法は、化学的に不安定な化合物を対象とする場合、プロセス的にも装置的にも安定な高いDFを期待することは困難と考えられる。

次に、Pu回収のために設けたUO₂F₂トラップにおけるFPの沈着量をDFで示すと表のような値になりRu, Nbの吸着が無視できないことが分った。第1章に示した原研フローシートでは、これらFPをPuと共にフッ素化塔に戻すことを考えているのでその飽和量が重要と考えられるが、この値が飽和量か否かは明確でなくその確認が重要と考えられる。

高温(400°C)NaFトラップにおいては、いずれも高いDFが得られ、従来指摘されているように、有効な精製法と考えられる。

3.3.5 精製工程における問題点

以上を基に、「F₂二段フッ素化法」における精製工程の問題点をFig. 3.5にもとづいて示す。

1) 部分凝縮器では、安定な高いDFは得られないと考えられる。その場合、高濃度FPが下流にくるのでPu回収用のUO₂F₂トラップにおけるFPの吸着が心配される。その飽和吸着量が高い場合には、図に示すように化学吸着法などの導入が必要と思われる。

2) 高温NaFにより10³~10⁴程度の高いDFが期待されるが、核種の違いによる吸着特性をカバーするために、別の吸着剤の設置も考えられよう。これらの項目については今後検討を進める予定である。

3.4 結 言

原研提案の「F₂二段フッ素化フローシート」に基づく揮発性FPのウラン工程におけるフッ素化、精製実験結果から、次の結論が得られた。

NaFによる吸脱着精製法、コールドトラップ、蒸留などのDFを考慮すると、オーバーオールで10⁶程度の高いDFの達成は困難ではないと考えられる。また、微量FPの挙動を把握する上では、装置形式・操作方式・配管加熱などが重要と考えられる。

参考文献

- 1) 八木ら; 日本原子力学会, 昭和49年年会, (JAERI-M 投稿予定)
- 2) D. S. Webster, J. W. Simmons ; ANL-7675 (1969)
- 3) Benhardt et al. AECD-2390 (1948)

Table 3.1 Operating Conditions

Equipment		Puck	U. FLN
Operational Mode		Batch	Semi-Batch
Feed	Composition		
	U	75 w/o	92 w/o
	Pu	15	—
	FPs	10 (Nb 0.35 w/o)	8
Total		~ 150 g	~249/min (~2500g)
Fluorinator	T _F	350±10°C	350±10°C
	T _D	260±10°C	310±10°C
	U	11 cm/sec	20~25 cm/sec
	F ₂	20 v/o F ₂ /N ₂	20 v/o F ₂ /
Partial Condenser	Condenser		
	T _c	15~16 °C	16~22 °C
	U	~10 cm/sec	~ 50 cm/sec
	Evaporator		
	T _c	—	150~200 °C
	U		~ 25 cm/sec

Table 3.2 Fluorination Rate and Decontamination Factor

Description	Ru	Nb	Sb
Apparent volatilization rate (1/min)	9×10 ⁻³ (9×10 ⁻³)	3×10 ⁻² (1.4×10 ⁻²)	4×10 ⁻³ (3×10 ⁻³)
Expected DF in partial condenser (at 16°C)	3000 (1300)	3 (5)	
Observed DFs			
Fluorinator	2 (2.5)	2 (2)	8 (7)
Partial Condenser	1.5 (1.7)	9 (1.5)	1.5 (1.2)
UO ₂ F ₂ Trap*	1.5 (-)	5 (-)	- (-)
400°C NaF trap	200 (-)	10 (-)	>20 (-)
Overall	1400 (-)	360 (-)	

Data in parenthesis are with Semi-Batch fluorination

* Data in PF-32

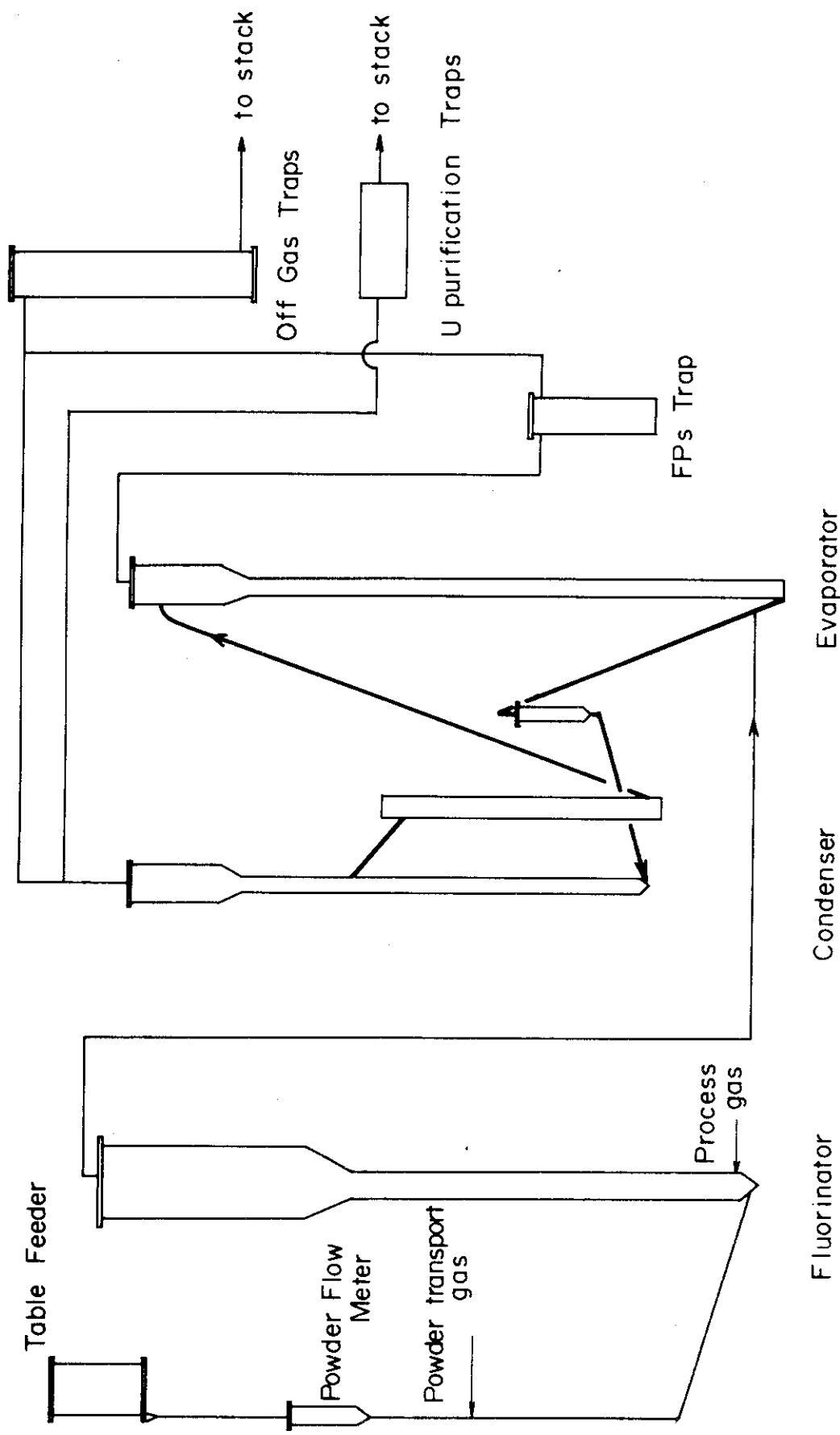


Fig. 3.1 Flow Sheet of Engineering Scale Equipments for Fluorination & Partial Condensation

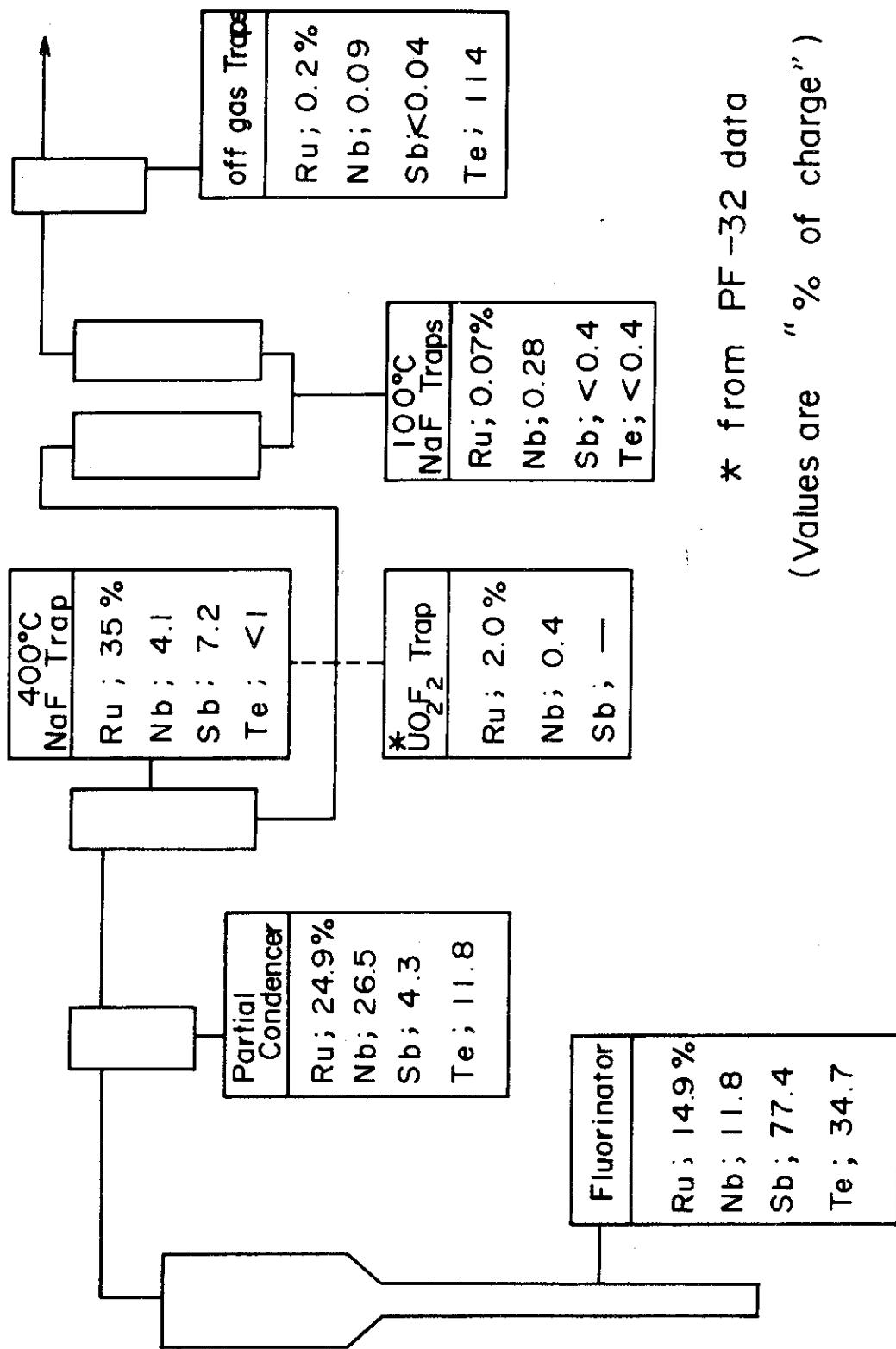


Fig.3.2 FPs Distribution in U Stream (Batch)

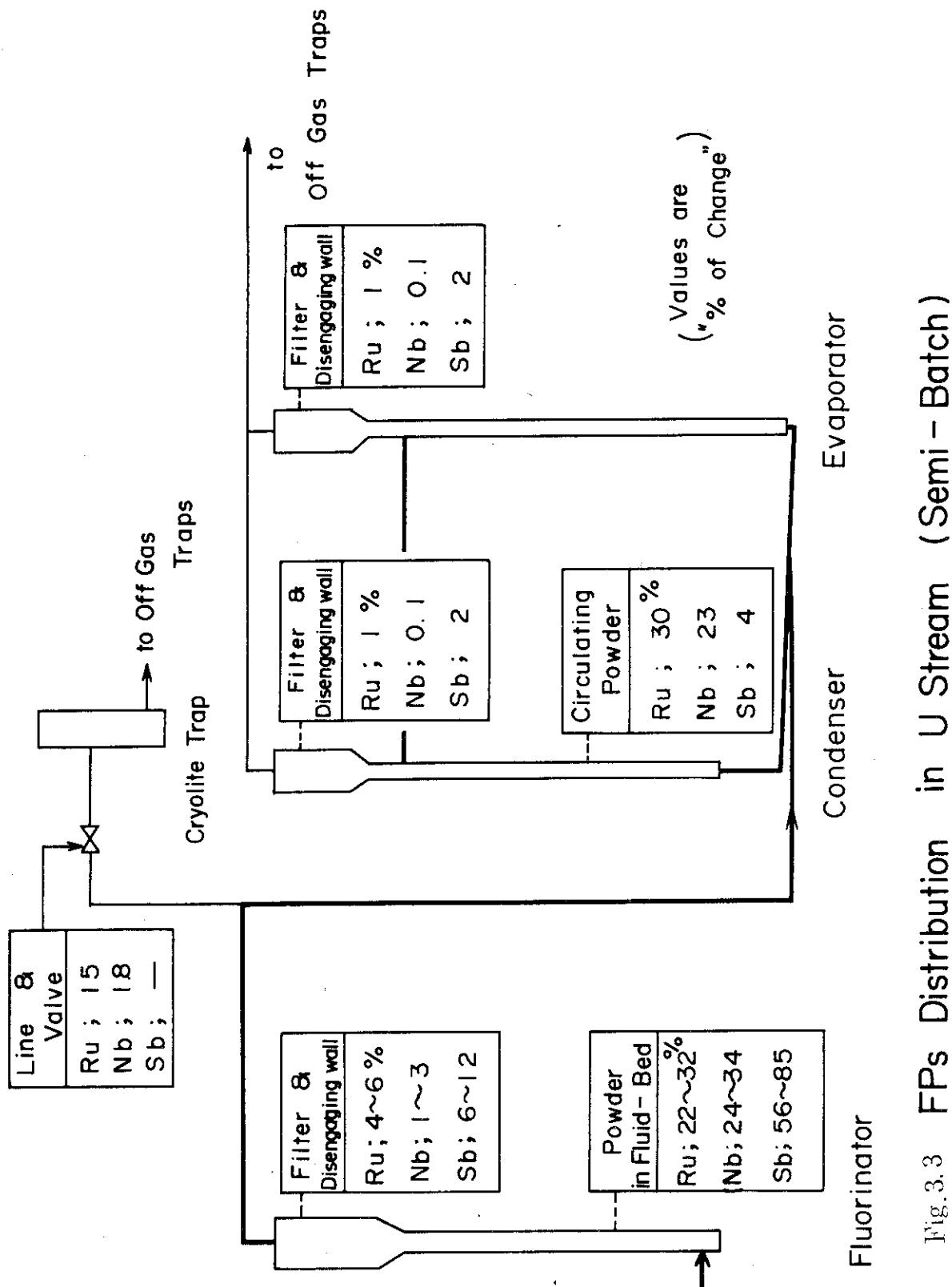


Fig. 3.3 FPs Distribution in U Stream (Semi-Batch)

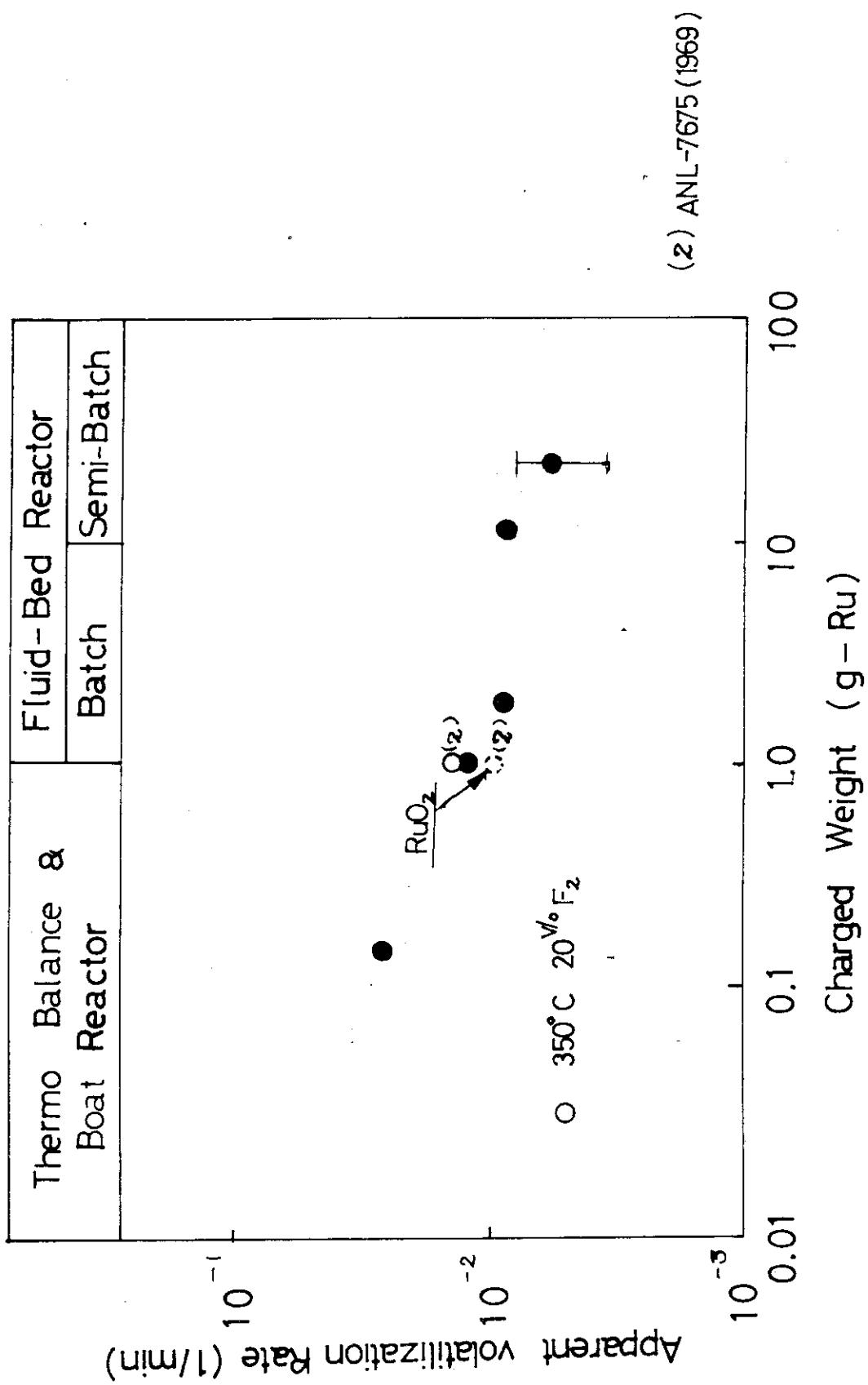


Fig. 3.4 Apparent Fluorination Rate of Ru

Fig. 3.4

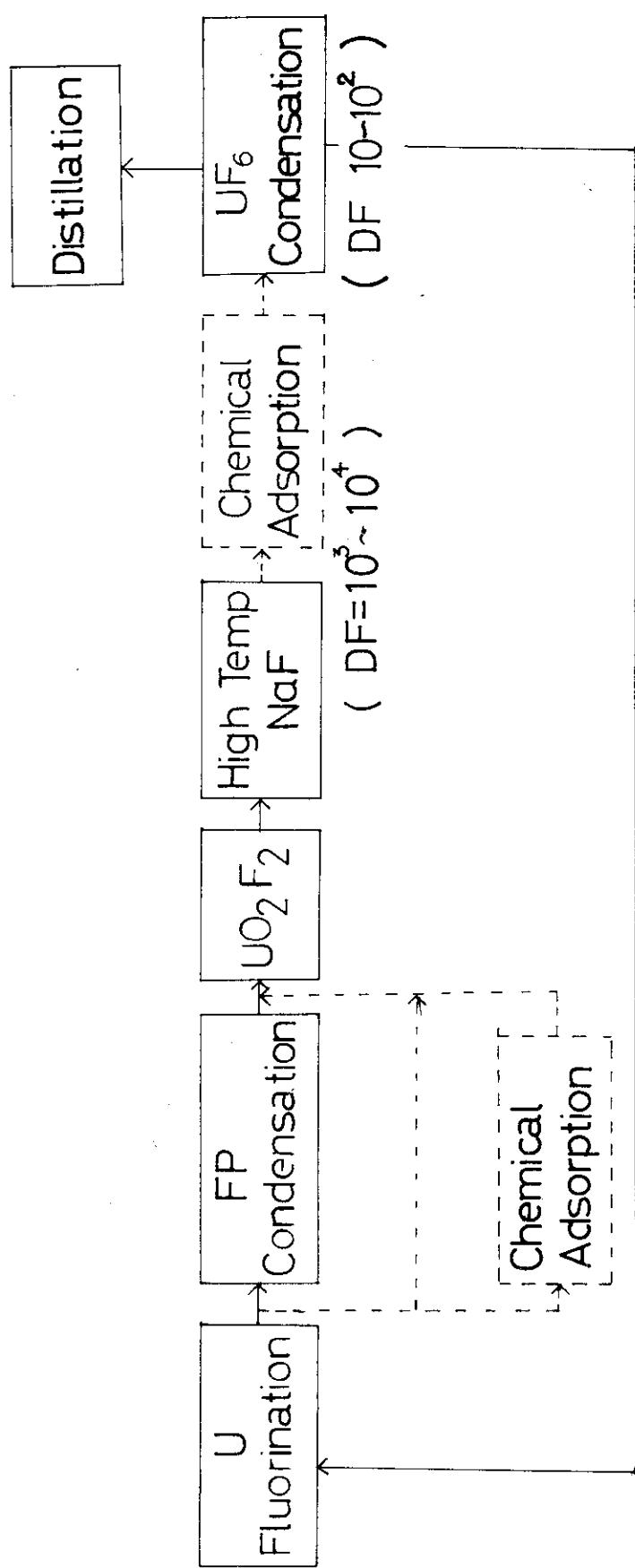


Fig. 3.5 Process block-diagram of U fluorination step

Fig. 3.5

4. 工程分析

○杉川進, 山崎一伸, 西村允宏, 辻野毅

4.1 序言

前章までのべたウラン・プルトニウムのフッ素化・精製実験において, U, Pu およびFPs のフッ素化・精製挙動と物質収支を得るために, 工程分析を行い, ほぼ満足すべき値を得たので, 主として放射能分析の概要とその結果について報告する。

4.2 工程分析の概要

Fig. 4.1 にフッ素化・精製実験における工程分析の系統図を示す。インライン分析は, γ 線モニターによるFPs の分析, 中性子モニターによるPu の分析, TCC による UF_6 / F_2 の分析を行った。排出粉体の分析は, γ 線波高分析によるFPs / Pu の分析を行った。このうち, TCC¹⁾, 中性子モニター²⁾についてはすでに報告したので, 今回は, FP と Pu の γ 線放射能分析法について報告する。

4.3 分析対象と測定系

Table 4.1 に, 各反応器における粉体の種類, 量, 分析組成を示す。粉体は, 粒状 Al_2O_3 , NaF ペレットが主成分であり, 量としては 6.0 g ~ 3.5 kg の範囲である。その組成は, Pu は, 0.01 ~ 2 w/o, FP は, tracer 用 RI の activity として, 0.04 ~ 200 μ Ci, Am は Pu の daughter として含まれ, 約 40 mCi である。これらのうち, γ 放射能分析で行ったものは, フッ素化塔の Pu と全FPs である。このように, この分析対象は, 試料が多量で, 放射能が極めて微量であることに特徴がある。

測定系は, Fig. 4.2 に示すように, γ モニターおよび排出粉体分析の測定系およびデータ処理系から成り立っている。

γ モニターは, コリメータ付 NaI シンチレーション検出器, パレスハイトアナライザー, XY レコーダーから構成されている。排出粉体の分析系は, 鉛ブロック, Pu フッ化物からの中性子を遮蔽するための Cd 容器を備えた Ge 検出器, パルスハイトアナライザー, 紙テープせん孔器から構成され, 紙テープに入れられたデータは, 原研計算センターの小型および大型計算機を使用して処理される。

Fig. 4.3 に, フッ素化・精製実験装置に設置した γ モニターの検出器系の写真を示す。検出器の部分は, 手動のリフトラーによって任意な位置に設定することができる。これらの全体の高さは, 約 2 m である。

○印口頭発表者

4.4 核分裂生成物の分析

4.4.1 インライン分析

はじめに、上述の γ モニターをフッ素化・精製実験に適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った。

Fig. 4.4 は、 γ モニターの作動試験結果の一例として、コリメーター直径 ϕ 、線源角度 θ 、線源距離 d におよぼす計数効率の変化を示している。左図は、コリメーター径 1, 2, 4 cm ϕ における線源角度の影響を示し、これから、任意の線源角度の遮蔽比を求めることができる。右図は、同様に線源距離による計数効率の変化を示し、これから任意の距離における計数効率の比を求めることができる。総括の遮蔽比は、線源角度の遮蔽比と距離による計数効率の比を乗じて示される。

Table 4.2 は、 γ モニターを実験装置系のフッ素化塔、部分凝縮器、400°C NaF trap, Cold trap に実際に設置した場合の総括の遮蔽比を前述の結果を用いて、コリメーター 2 cm ϕ の場合について評価したものであり、この結果から最低 200 以上の遮蔽比があるので、この検出器によって他の容器からの影響を抑え、対象容器のみを測定できる見通しが得られた。

これらのことから、 γ モニターを実際にフッ素化・精製実験に用いた結果、第 2, 3 章でのべたように、FPs のフッ素化速度、部分凝縮挙動を測定することができ、 γ 線モニターとしての性能が実証された。

4.4.2 排出粉体の分析

Fig. 4.5 は、排出粉体のサンプリング方法を示したものであり、排出粉体は、縮分 - 粉碎 - 縮分を行い、最終的に約 1.5 g になるように秤量してカプセルに詰めた。また、容器に付着したFPs は、水洗浄 - 沈過を行い、沈液と残渣をカプセルに詰め測定を行った。このように、縮分率が大きく Pu を含む粉体のサンプリングは、極めて複雑である。

上述の方法により、実際にフッ素化・精製実験のFPs の分析を行い、Table 4.3 に、主な反応器における粉体の縮分比、RI 濃度、分析値の偏差をまとめて示す。これから、バラツキとしては、4 ランという数少ない分析数であるが、フッ素化塔、400°C NaF trap のように RI 濃度が高い場合は、数%～10% であり、100°C NaF trap などのように RI 濃度が低い場合は、10～100% のバラツキが見られる。これらのバラツキの原因は、とくに、粉体中の RI の偏析による粉体サンプリングが大部分と思われる。なお、RI の核種による差は余りないようである。分析値の偏差としては、Activity Balance から求めると Ru については、-8～-47%，Sb が-11%，Nb が-45～+16%，Te が+60% である。この偏差の原因としては、粉体サンプリングによるバラツキ、未洗浄の容器に付着している RI、サンプリング中の RI の揮発などが考えられる。しかしながら、諸外国における工程分析の偏差が、さらに高いレベルの activity において、数十～数百% であり、また工程分析の意味合いから、これらの値は、ほぼ満足すべきものと思われる。

また、分析下限は、試料あたり約 $5 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}$ なので、総括の DF としては、約 10^4 まづ求めることがづき、この実験としては、充分である。

なお、非放射性FPs と添加した RI 挙動の差異を確認するために、部分凝縮器の非放射性 Nb を分析したところ、放射能分析との偏差が約 30% であり、ほぼ非放射性FPs と RI が同じ挙動を示していることが確認された。

4.5 微量 Pu の放射能分析

フッ素化塔の Al_2O_3 に残存する微量 Pu は、Pu の損失として重要であり、従来の分析では、 Al_2O_3 中の Pu を酸でリーチングし、イオン交換で Pu と Am を分離して α -counting によって分析を行ってきたが、分析法の簡略化のために、直接 Pu の γ 線を測定して分析する非破壊分析を試みた。

測定方法は、FPs の分析と同様に、サンプリングを行い、最終試料量 4.0 g として、前述の Ge 検出器によって測定を行った。

Fig. 4.6 は、測定した Pu の γ スペクトルを示し、これらのピークのうち、まず Am の影響がない Pu - 239 のピーク、344, 393, 413 keV を選定し、ピーク面積のバラツキ、 α -counting との偏差を検討した結果、最終的にバラツキ、偏差の少ない 413 keV のピークを選定した。

このピークを用いて、実際にプルトニウムフッ素化実験の試料を α -counting と平行して分析を行った。

Fig. 4.7 は、Pu の γ スペクトロメトリーの検量線を示したものであり、縦軸に γ スペクトロメトリーによる Pu 濃度、横軸に α -counting による Pu 濃度の分析値を示している。これから、 γ スペクトロメトリーと α -counting の偏差は、0.005~0.05 w/o Pu の低濃度の範囲で最大 ±20 % であり、高濃度ほど両分析法の結果がよく一致している。また、燃料組成として、 PuO_2 , $\text{PuO}_2 - \text{UO}_2$, $\text{PuO}_2 - \text{UO}_2 - \text{Inert FPs}$ による影響は、余りなく、なお RI の共存についても、Pu の測定ピーク附近に RI のピークがないので影響がない。

この方法は、諸外国で行われていない新しいものであり、以上の結果から、ほぼ γ スペクトロメトリーによって Al_2O_3 中の微量 Pu を簡単に分析できることが実証された。

4.6 結 言

以上の結論として要約すると、(1) FPs のインライン分析は、 γ モニターによって実験中の FPs のフッ素化・精製挙動をほぼ把握することができた。(2) 実験後の排出粉体の分析は、粉体を縮分し、Ge 検出器によって FPs の物質収支、DFなどを求めることができた。(3) 微量 Pu の分析は、新しい方法として、Pu の γ スペクトロメトリーによって、簡単に Pu 濃度を分析できる方法が実証された。

さらに、今後の問題点として、これらの分析法をさらに効率よくするためには、縮分を省略し、排出粉体を直接測定する可能性を検討する必要がある。

謝 辞

γ スペクトロメトリーとデータ処理について、御教示いただいた原研燃焼率測定開発室の方々に御礼申し上げます。

参考文献

- 1) T. Tsujino et al ; J. Nucl. Sci. TecnoL Vol. 10, No. 2 pp118 (1973)
- 2) 再処理研究室, JAERI-M 6392 (1976)

Table 4.1 Composition of dumped sample from U and Pu fluorination-purification runs

Vessels	matrix	weight (g)	Composition			
			Pu	FPs*	○	Am
Fluorinator	Al_2O_3 (80 mesh)	~800	0.01~0.1 w/o	0.1~100 μCi	~40 mCi	trace
Partial Condenser	Ni wool	~60	—	0.1~150 μCi	—	—
NaF trap (400°C)	NaF pellet (1/8 in. x 1/8 h)	~950	~0.06 w/o	<0.2~170 μCi	—	—
NaF trap (100°C)	NaF pellet (~10mm ³ sphere)	~3000	—	<0.04~0.4 μCi	—	~10 w/o
Cold trap	—	—	~0.5 gPu	0 ~ 19 μCi	—	—
Thermal decomposer	Al_2O_3 (180 mesh)	~850	~2 w/o	0.04~6 μCi	—	—
off gas trap	Al_2O_3 (~5mm ³ sphere)	~3500	—	<0.05~2.3 μCi	—	—

○ analyzed

* RI (Ru^{103} , Sb^{124} , Nb^{95} , Te^{123} m)

Table 4.2 Estimation of shielding ratios for γ -monitor

counting vessels	influencing vessels collimator	fluorinator	partial condenser	400°C NaF trap	cold trap
fluorinator	2 cm ϕ	—	~1200	~14000	~4000
partial condenser	"	~2000	—	~2000	~200
400°C NaF trap	"	~4100	~1980	—	—
cold trap	"	~2600	~1980	—	—

Table 4.3 Analytical error of activity analysis

Samples from	Rifflering ratios	RI. conc ($\mu\text{Ci/g}$)	Variation (%)			
			Ru ¹⁰³ a)	Sb ¹²⁴ c)	Nb ⁹⁵ b)	Te ^{123mc})
Fluorinator	~1/550	~0.1	1~4	1	0.5~100	—
400°C NaF trap	~1/650	~0.2	7~10	3	~7	—
100°C NaF trap -1	~1/2000	~10 ⁻⁴	13~70	—	~50	—
Thermal decomposer	~1/550	~10 ⁻³	6~70	100	5~23	0
Off gas trap	~1/2500	~10 ⁻³	6~20	—	~7	12
deviation (%) d)			-8~-47	-11	-45~+16	+60

a) 4 Run (n=2~3)

d) calculated from activity balance

b) 3

"

c) 1

"

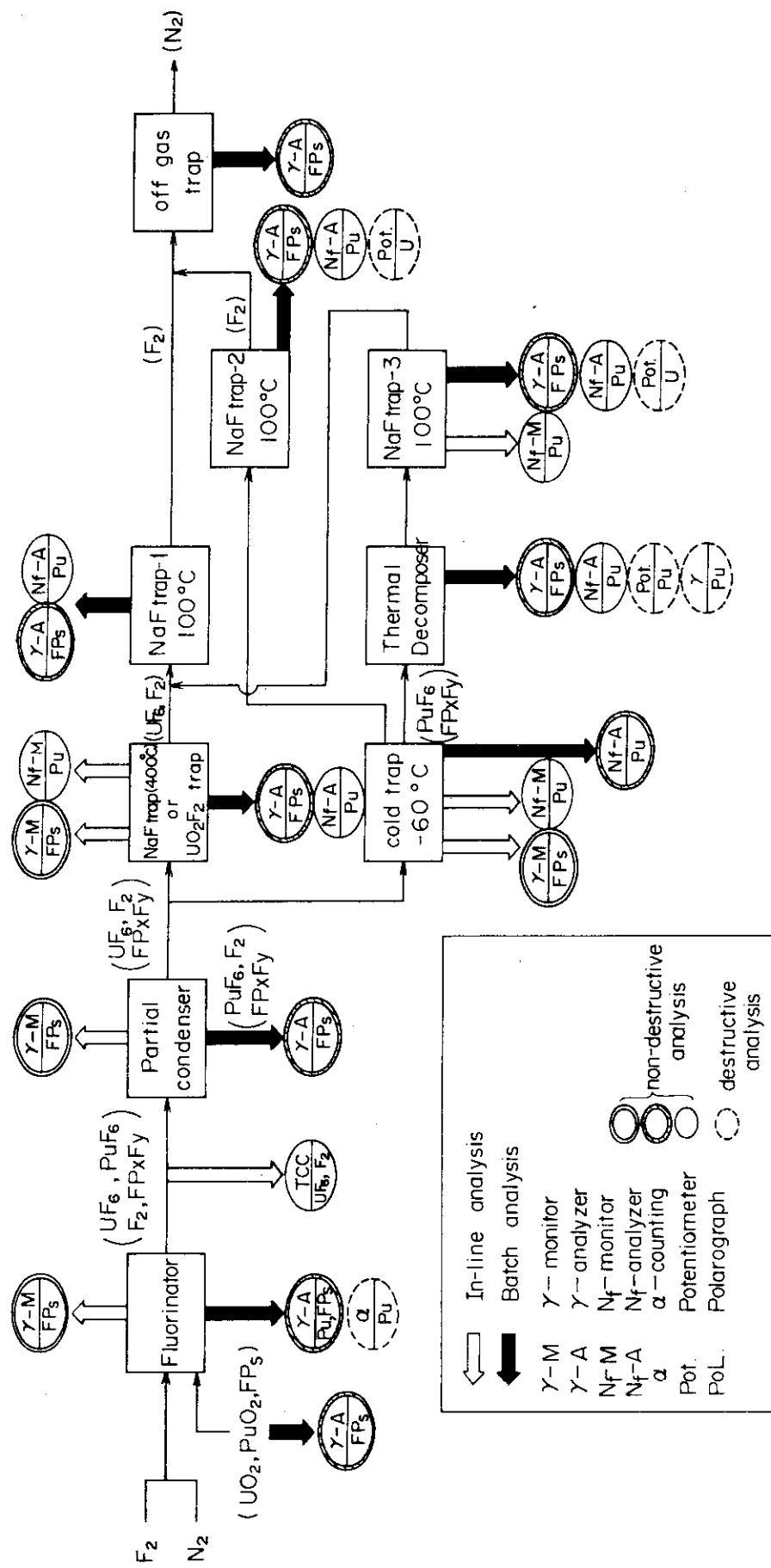
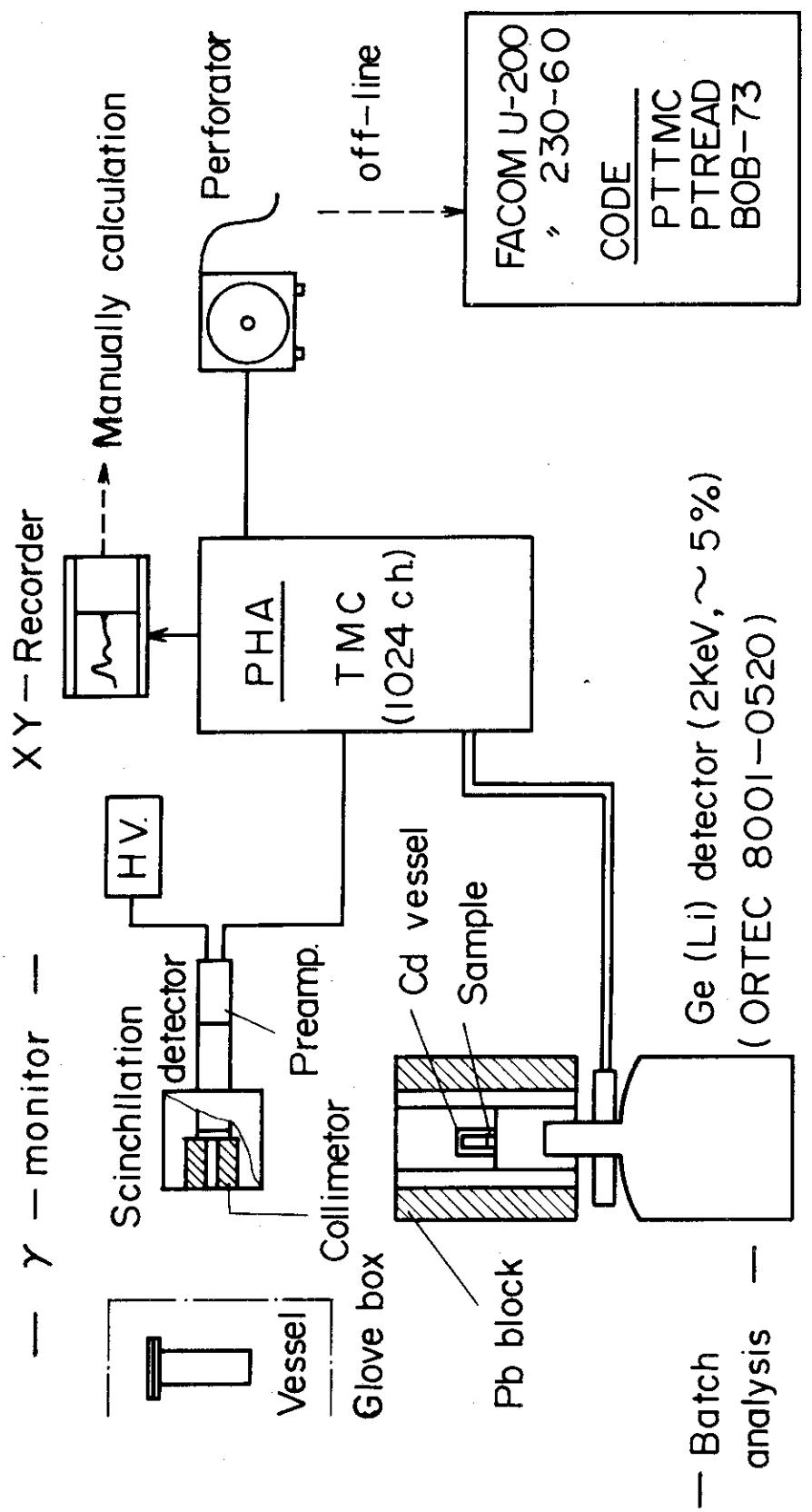


Fig. 4.1 Schematic diagrams for the analysis in U and Pu fluorination-purification process



JAERI computing center

Fig. 4.2 System of counting and data processing

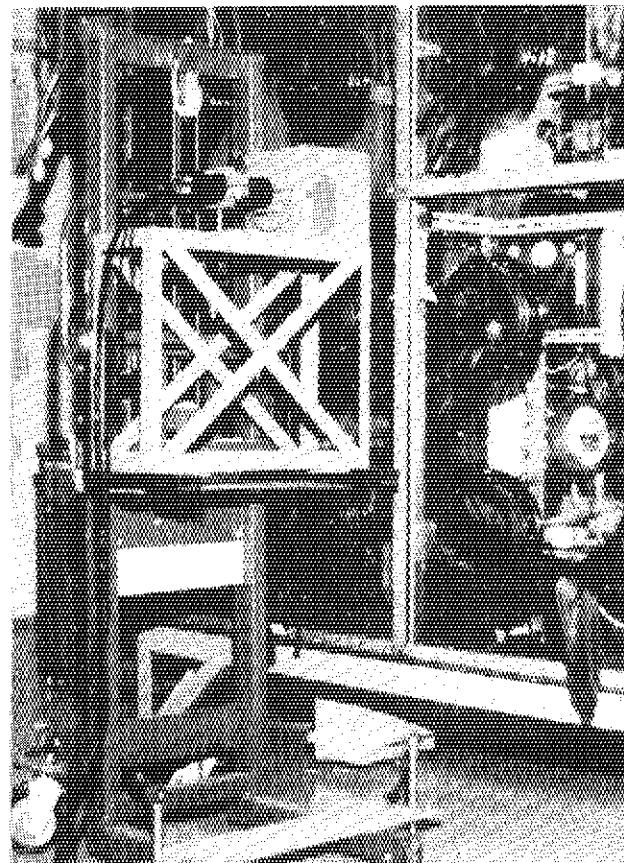
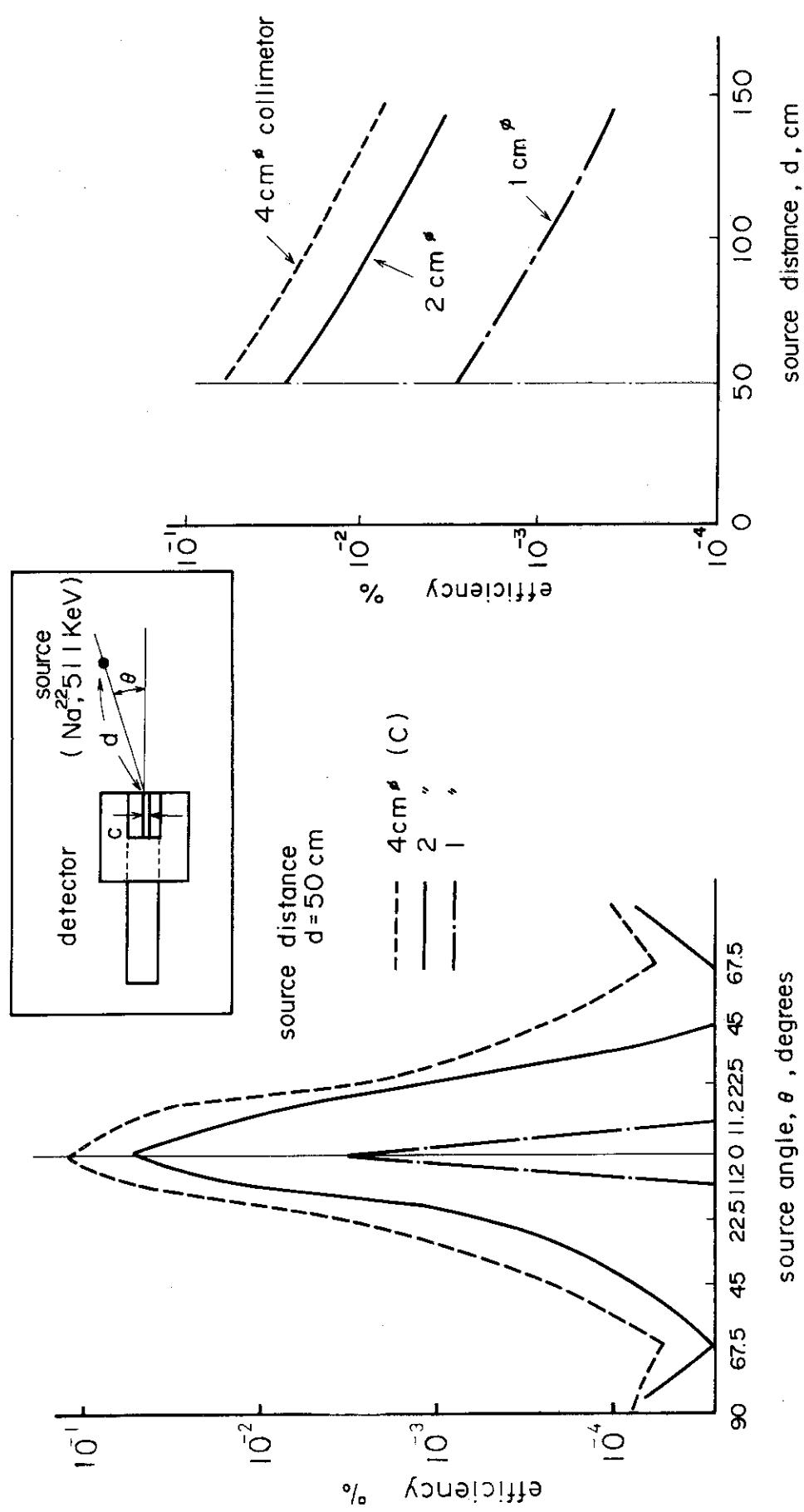


Fig. 4.3 Detector system of γ -monitor

Fig. 4.4 Effect of source angle and distance for γ -monitor

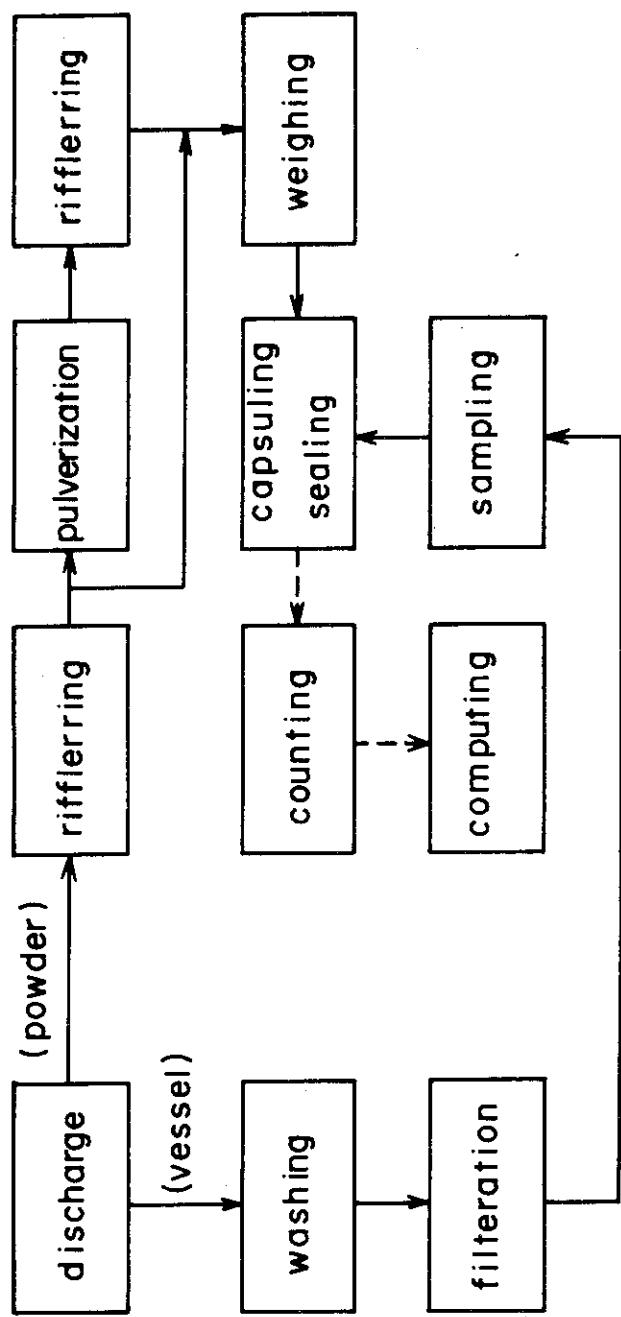
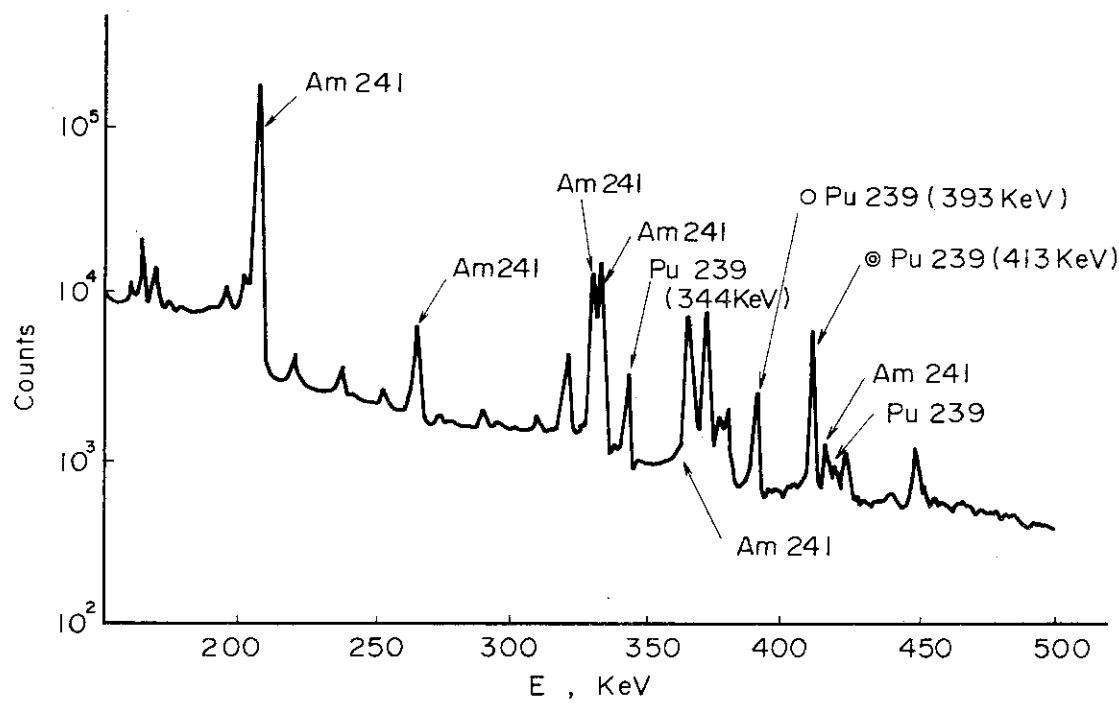
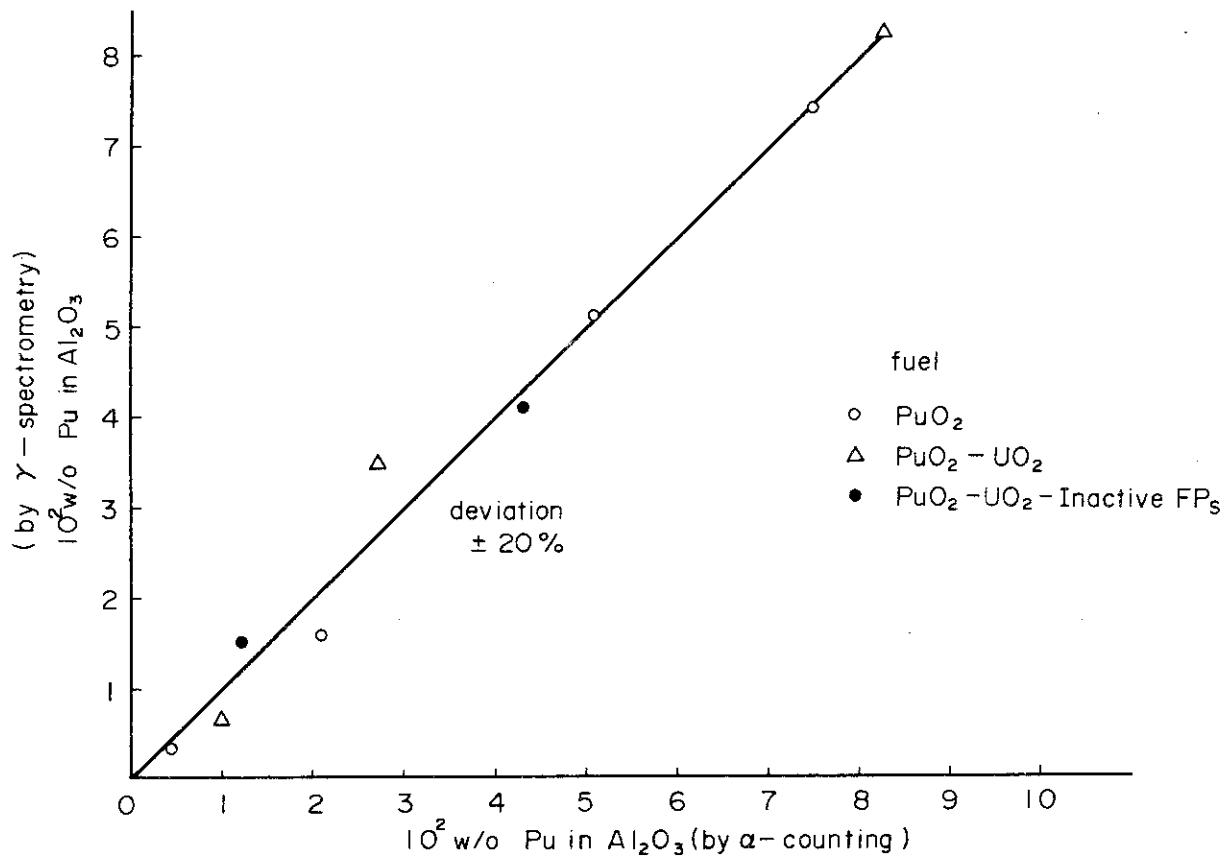


Fig. 4.5 Sampling procedure for batch activity analysis

Fig. 4.6 Typical example of Pu γ -spectrum (fluorinator)Fig. 4.7 Calibration curve for the Pu analysis by γ -spectrometry

お わ り に

原研で提案したフローシート (F_2 二段フッ素化法 → FP 部分凝縮 → $UO_2 F_2 / NaF$ 吸着による UF_6 の精製あるいは PuF_6 の昇華 → PuF_6 熱分解) に基づく、高速炉炉心模擬燃料のフッ素化・精製実験を行った結果、FP のフッ素化・揮発挙動を把握すると共にこれらのプロセス上の問題点を明らかにした。

ウランの精製工程については、予想通り高い DF が得られることが推定されたが、問題といわれている Pu 精製工程については、上述の提案プロセスでは高い DF を得ることが困難であることがしらされた。

これは、FP フッ化物と PuF_6 の化学的性質の類似性、FP フッ化物と壁面あるいは共存物との高い反応性、微量 FP フッ化物の特異挙動によるものと考えられ、プロセス安定性と関係する重要な問題である。

したがって、高除染を目標とした Pu 精製工程を確立するためには、FP 選択吸着法、 PuF_4 ガス洗浄法などの新しい精製ステップを導入する必要があるものと判断される。また、将来において遠隔再加工技術が普通となった時点では、単純なフローシートによる中除染フローシートに興味がもたれるものと考えられ、この意味から、安定した DF の限界をすることは、フローシートを選択する上で重要である。

再処理研究室では、この考えにもとづき引続き PuF_6 精製工程の実験的検討を進めている。

Appendix

学会における主要質疑応答

(1) 热分解塔に流動層を使用している理由は何か。 (京大工)

答 PuF_6 の熱分解速度が速く固定層では、塔入口部分でつまりを生じる恐れがあるため、混合が良い流動層を使っている。また、連続化の第1段階として流動層が適している。

(2) Pu の新しい精製法としてどのような方法を考えているか。 (動燃)

答 PuF_6 を吸着しないでFPsのみを吸着させる「FP選択吸着法」熱分解工程における「ガス洗浄法」などを考えており、前者については基礎実験を進めている。

(3) UF_6 精製の新しい化学吸着剤として何を考えているのか。

答 ORGDPより報告されている Na_3AlF_6 (cryolite)などの複塩吸着剤について検討を進めている。

(4) UF_6 精製実験で得られた UF_6 の純度は、USAEC spec と比較した場合どの程度なのか。

答 第3章で述べたように、 UF_6 精製工程の一部分のみしか行っていないので、われわれは実証データを有していない。しかしながら、すでに NaF による吸脱着、蒸溜などを組合せれば、USAEC spec を満足できる程度まで精製できることが諸外国において実証されている。

(5) γ スペクトロメトリーによる Pu の定量において、高い Pu 濃度の場合の検量線のバラツキはどの程度なのか。 (動燃)

答 Al_2O_3 中の Pu 濃度が 0.1 wt %程度の場合には、検量線のバラツキは数%以内であり、サンプリング誤差などを考慮するとよく一致していると考えられる。

(6) UとPuを分離しないでフッ素化した場合に、どの程度のDFが得られると考えられるか。

答 UとPuを分離しない同時フッ素化法の実験は、以前フランスにおいて行われていたが、Pu回収率に問題があるため現在はUとPuを分離してフッ素化する方向に移行している。DFは入口のFP濃度と精製法によって決まるため、一概にいえないが、結果的にはないものと考えられる。