

JAERI-M  
6664

工学規模流動層による酸化ウランのフッ素化

1976年8月

燃料工学部再処理研究室

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.

工学規模流動層による酸化ウランのフッ素化\*

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7月15日受理)

フッ化物揮発法再処理研究開発の一環として、酸化ウラン単独、または非放射性の模擬核分裂生成物(FP)を添加した酸化ウランのフッ素化を、3インチ直径流動層において回分または半連続操作により行い、フッ素化速度データの取得ならびにkg量 $F_2$ および $UF_6$ の取扱技術を確立した。

ここでは、これら実験装置の概要とその使用経験、流動化条件選定のための予備試験、 $U$ の回収率・フッ素化速度・ $F_2$ 利用率などのフッ素化特性とともに、試作開発した $F_2/UF_6$ 分析用インラインガスクロマトグラフおよび熱伝導セル分析計について述べた。

Fluorination of Uranium oxides in an Engineering  
Scale of Fluidized Bed\*

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

(Received July 15, 1976)

In the R&D program for the reprocessing by fluoride volatility process, batch and semi-continuous fluorination have been studied using uranium oxides with or without non-radioactive fission products. A 3 inch- $\phi$  fluidized bed was used in obtaining the engineering fluorination data and also handling techniques for kilogram quantities of fluorine and uranium hexafluoride.

Described are the equipment system and their technical experiences, mock-up experiments for the determination of fluidization conditions, fluorination rate and  $F_2$  utilization, and developments of in-line gas analyzers such as gas chromatograph and thermal conductivity cell for  $F_2$  and/or  $UF_6$ .

---

\* A summary of the oral presentation at the meetings of the Atomic Energy Society of Japan. (1970~1975)

## 目 次

はじめに	1
1 実験装置の概要と使用経験	3
1.1 緒言	3
1.2 実験装置の概要	3
1.3 使用経験	6
1.3.1 気密性	6
1.3.2 フッ素供給系	6
1.3.3 六フッ化ウラン回収系	6
1.3.4 オフガス処理系	6
1.4 結言	7
2 $U_3O_8 - Al_2O_3$ 系の流動化特性	8
2.1 緒言	8
2.2 実験装置	8
2.3 整流器	8
2.4 流動化特性	9
2.4.1 層圧損および最小流動化速度	9
2.4.2 完全流動化条件	9
2.4.3 層高および膨脹比	10
2.5 ブローバック特性	10
2.5.1 ブローバック条件の設定	10
2.5.2 ブローバックガス流入量	10
2.6 フッ素化実験への適用	11
2.7 結言	12
3 $U_3O_8$ の回分フッ素化挙動	20
3.1 緒言	20
3.2 実験方法	20
3.2.1 手順および条件	20
3.2.2 分析	21
3.3 実験結果と考察	21
3.3.1 物質収支	21
3.3.2 フッ素化のパターン	22
3.4 結言	22

## 目 次

はじめに	1
1 実験装置の概要と使用経験	3
1.1 緒言	3
1.2 実験装置の概要	3
1.3 使用経験	6
1.3.1 気密性	6
1.3.2 フッ素供給系	6
1.3.3 六フッ化ウラン回収系	6
1.3.4 オフガス処理系	6
1.4 結言	7
2 $U_3O_8 - Al_2O_3$ 系の流動化特性	8
2.1 緒言	8
2.2 実験装置	8
2.3 整流器	8
2.4 流動化特性	9
2.4.1 層圧損および最小流動化速度	9
2.4.2 完全流動化条件	9
2.4.3 層高および膨脹比	10
2.5 ブローバック特性	10
2.5.1 ブローバック条件の設定	10
2.5.2 ブローバックガス流入量	10
2.6 フッ素化実験への適用	11
2.7 結言	12
3 $U_3O_8$ の回分フッ素化挙動	20
3.1 緒言	20
3.2 実験方法	20
3.2.1 手順および条件	20
3.2.2 分析	21
3.3 実験結果と考察	21
3.3.1 物質収支	21
3.3.2 フッ素化のパターン	22
3.4 結言	22

4	UO <sub>2</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> のフッ素化速度	28
4.1	緒言	28
4.2	実験方法	28
4.2.1	試料	28
4.2.2	反応条件	28
4.2.3	分析	29
4.3	実験結果と考察	29
4.3.1	球減少モデルの適用性と平均反応速度	29
4.3.2	フッ素化速度	30
4.3.3	F <sub>2</sub> 利用率	30
4.4	結言	31
5	UO <sub>2</sub> の連続フッ素化	39
5.1	緒言	39
5.2	実験	39
5.2.1	実験装置および実験方法	39
5.2.2	機器の操作条件	39
5.2.3	試料	40
5.3	反応速度定数の計算	40
5.4	結果および考察	40
5.5	結言	41
6	UF <sub>6</sub> -F <sub>2</sub> 系インラインガスクロマトグラフの試作	46
6.1	緒言	46
6.2	カラムシステム	46
6.2.1	UF <sub>6</sub> 分離カラム	46
6.2.2	F <sub>2</sub> 分離カラム	47
6.3	試作ガスクロマトグラフの概要	47
6.4	検量線	47
6.5	ウランフッ素化実験への適用とその問題点	48
6.6	結言	48
7	差動型熱伝導度計によるUF <sub>6</sub> -F <sub>2</sub> の連続分析	54
7.1	緒言	54
7.2	TCCの概要	54
7.3	熱伝導度計の理論	55
7.4	作動条件の検討	55
7.5	検量線	56

7.6	実 用 例 .....	56
7.7	結 言 .....	57
おわりに .....		63



## Contents

Preface .....	1
1 Experimental equipments and their operational experiences .....	3
1.1 Introduction .....	3
1.2 Summary of experimental equipments .....	3
1.3 Operational experiences .....	6
1.3.1 Leak rate .....	6
1.3.2 Fluorine supply system .....	6
1.3.3 Uranium hexafluoride recovery system .....	6
1.3.4 Off gas disposal system .....	6
1.4 Conclusions .....	7
2 Fluidization characteristics in $U_3O_8-Al_2O_3$ system .....	8
2.1 Introduction .....	8
2.2 Experimental equipments .....	8
2.3 Distributor .....	8
2.4 Fluidization characteristics .....	9
2.4.1 Bed pressure drop and minimum fluidization velocity .....	9
2.4.2 Complete fluidization conditions .....	9
2.4.3 Static bed height and bed expansion .....	10
2.5 Blow back characteristics .....	10
2.5.1 Selection of blow back conditions .....	10
2.5.2 Blow back gas volume .....	10
2.6 Application to actual fluorination runs .....	11
2.7 Conclusions .....	12
3 Batch fluorination of $U_3O_8$ .....	20
3.1 Introduction .....	20
3.2 Experimentals .....	20
3.2.1 Operation procedure and conditions .....	20
3.2.2 Analysis .....	21
3.3 Results and discussions .....	21
3.3.1 Material balance .....	21
3.3.2 Fluorination profiles .....	22

3.4	Conclusions .....	22
4	Fluorination rate of $U_3O_8$ and $UO_2$ .....	28
4.1	Introduction .....	28
4.2	Experimentals .....	28
4.2.1	Materials .....	28
4.2.2	Fluorination conditions .....	28
4.2.3	Analysis .....	29
4.3	Results and discussions .....	29
4.3.1	An adaptation of sphere diminishing model and average fluorination rate .....	29
4.3.2	Fluorination rate .....	30
4.3.3	Fluorine utilization .....	30
4.4	Conclusions .....	31
5	Continuons fluorination of $UO_2$ .....	39
5.1	Introduction .....	39
5.2	Experimentals .....	39
5.2.1	Equipments and operation procedures .....	39
5.2.2	Operating conditions of process equipments .....	39
5.2.3	Materials .....	40
5.3	Reaction rate constants .....	40
5.4	Results and discussions .....	40
5.5	Conclusions .....	41
6	Developments of in-line gas chromatograph for $UF_6-F_2$ system .....	46
6.1	Introduction .....	46
6.2	Column system .....	46
6.2.1	Column for $UF_6$ separation .....	46
6.2.2	Column for $F_2$ separation .....	47
6.3	Outline of the gas chromatograph .....	47
6.4	Calibration curve .....	47
6.5	Application to uranium fluorination runs and their technical problems .....	48
6.6	Conclusions .....	48

7	Continuons analysis of $UF_6-F_2$ by thermal conductivity cell .....	54
7.1	Introduction .....	54
7.2	Outline of TCC .....	54
7.3	Theory of katharometer .....	55
7.4	Selection of operation condition .....	55
7.5	Calibration curve .....	56
7.6	Examples of actual application .....	56
7.7	Conclusions .....	57
	General conclusions .....	63

## Figures and tables contents

- Fig 1. 1 Block diagram of equipment for uranium fluorination engineering study
- Fig 1. 2 Fluorine supply system
- Fig 2. 1 Experimental apparatus
- Fig 2. 2 Distributors
- Fig 2. 3 Fluidization of  $U_3O_8$  or  $Al_2O_3$
- Fig 2. 4 Fluidization of  $U_3O_8-Al_2O_3$  mixed powder
- Fig 2. 5 Superficial gas velocity for complete fluidization of  $U_3O_8-Al_2O_3$  mixed powder
- Fig 2. 6 Bed expansion ratios for fluidization of  $U_3O_8$  or  $Al_2O_3$  powder
- Fig 2. 7 Blow-back gas balance for fluid-bed
- Fig 2. 8 Fluid-bed pressure change due to blow-back
- Fig 2. 9 Coefficient  $C_0, C_B$  for calculating blow-back gas volume (Eq. (8))
- Fig 2. 10 Calculated blow-back gas volume entering into fluidized bed
- Fig 2. 11 Pressure drop change through fluorination in Run UF-05
- Fig 3. 1 Operation procedure for  $U_3O_8$  fluorination in fluid-bed
- Fig 3. 2 Fluorination of  $U_3O_8$  powder in fluid-bed
- Fig 4. 1 Application of the sphere diminishing model to fluorination of  $UO_2$  powder
- Fig 4. 2 Dependency of rate constant  $k'$  on initial charge
- Fig 4. 3 Effect of initial charge on fluorination of  $UO_2$  powder
- Fig 4. 4 Effect of temperature on fluorination of  $UO_2$  powder
- Fig 4. 5 Effect of fluorine concentration on fluorination of  $UO_2$  powder
- Fig 4. 6 Fluorine utilization
- Fig 4. 7 Gas recycle in fluorination
- Fig 4. 8 Fluorine utilization for gas recycle operation
- Fig 5. 1 Block diagram of experimental system

Fig 5. 2	Fluorinator system
Fig 5. 3	Gas-solid distributor for continuous fluorination
Fig 5. 4	Reaction model in fluidized bed
Fig 5. 5	Temperature dependence of rate constants
Fig 6. 1	Schematic flowsheet of in-line gas chromatograph
Fig 6. 2	Calibration curve for $UF_6$ analysis
Fig 6. 3	Actual examples of gas chromatograph (UF-04)
Fig 7. 1	TCC system for $UF_6-F_2$ analysis
Fig 7. 2	Theory of katharometer
Fig 7. 3	Pressure surge sensitivity
Fig 7. 4	Calibration curve
Fig 7. 5	Typical example of TCC data taken in UF-12

Table 3. 1	Fluorination process
Table 3. 2	Average operating conditions for fluorination of $U_3O_8$ powder
Table 3. 3	Uranium material balance for fluorination of $U_3O_8$ powder
Table 3. 4	Apparent reaction rate for fluorination of $U_3O_8$ powder
Table 4. 1	Characteristics of uranium oxide powder
Table 4. 2	Fluorinating conditions
Table 4. 3	Apparent reaction rate constant by sphere diminishing model for uranium oxide fluorination
Table 4. 4	Equation of average reaction rate
Table 4. 5	Reactivity comparison between $UO_2$ and $U_3O_8$
Table 5. 1	Operational conditions of process equipments
Table 5. 2	Experimental conditions and results
Table 5. 3	Effect of reaction parameters on rate constant
Table 6. 1	Summerized data of $UF_6-F_2$ system
Table 6. 2	Effect of column parameters
Table 6. 3	Characteristics of the first column
Table 7. 1	Flow rate fluctuation
Table 7. 2	Cell pressure fluctuation
Table 7. 3	Response time

## はじめに

日本原子力研究所再処理研究室では、フッ化物揮発法による高速炉燃料再処理の研究開発を再処理プラントの設計ならびに経済評価に資することを目標として、工学的観点から研究を行って来た。とくにフッ素化工程については、「 $F_2$ 二段フッ素化法」を対象として、プロセスの実証を目的に小型流動層（2インチ直径）による「プルトニウムフッ素化実験」<sup>1,2)</sup>、また工程装置の開発を目的として工学規模流動層（3インチ直径）による「ウランフッ素化実験」<sup>3)</sup>を進め、そのフッ素化特性を把握し、設計データを蓄積した。

本報告は、これらのうち酸化ウラン粉末を試料とするウランのフッ素化実験において得られた研究結果をまとめたもので、日本原子力学会（昭和45年～昭和50年）で口頭発表した予備実験、関連工程分析を含む七編の研究内容を骨子としている。

流動層によるウランのフッ素化は、 $UF_6$ 製造を目的として、国外においては既に多くの研究開発が行われプラントスケールでの技術が確立されているが、我国では研究開始当時（昭和44年）にはこのような技術経験は得られていなかった。また、この $UF_6$ 製造を目的とする場合には、近年関心が持たれつつある直接転換（フッ素化）法を除く在来法では全て、湿式または乾式法により得られた $UF_4$ を出発原料として $UF_6$ へのフッ素化が実施されている。直接転換法あるいは従来のフッ化物揮発法では $UO_3$ 、 $UO_2$ または $U_3O_8$ からの反応が考えられているが、これらは全て450～500℃以上の高温で行われる。

一方、フッ化物揮発法再処理における「 $F_2$ 二段フッ素化法」では、300～350℃、20 vol % という低温低濃度条件下でウランのフッ素化を行うことが、Puの回収上重要とされている。このような条件下でのウランのフッ素化についてはANL<sup>6)</sup>などで試みられているが、そのフッ素化特性は余り明らかにされていない。そこで、フッ化物揮発法の中心工程であるフッ素化工程設計に必要な工学データを得ることを目的に、上のごとき低温低濃度条件下でのウランのフッ素化実験を行った。

ウランのフッ素化実験装置は、最大5 kg/バッチのウランを取扱うことを前提に設計され、作動試験と平行してガラス製模擬流動層における予備実験により整流器の型式、最適流動化条件、ブローバック条件などの選定を行い、フッ素による実験準備を進めた。フッ素化実験ではこれらの結果を基に、前述のプロセス条件である350℃、20 vol % 近傍で、酸化ウラン粉末のフッ素化率、速度などを調べ、低温低濃度条件下でのフッ素化特性を明らかにした。初期には、回分操作でのフッ素化実験を行って来たが、実験装置の改造により粉末供給を連続化し、半連続操作（抜きしを行わず）でのフッ素化速度データを集積した。これらの実験において、高速炉使用済燃料組成に合わせた非放射性FPを添加した試料を用いた実験によりこれらFPs中のある元素によりウランのフッ素化速度が著しく加速されることを確認した。さらに、ウランおよびフッ素ガス濃度の工程分析計として試作されたインラインガスクロマトグラフ<sup>4)</sup>および半拡散型セル・差動型熱伝導度ガス分析計<sup>5)</sup>が、工程分析計として極めて有用であることを実証した。

またこれらの実験を通じ、工学規模装置における大量フッ素ならびに $UF_6$ の取扱技術を確立

し耐フッ素性機器に関する使用経験を得たが、これらの詳細はすでに別に報告されている<sup>7)</sup>。

フッ化物揮発法については、FPのフッ素化挙動を含む精製工程の確立、粉体取扱技術の確立など実用化までに解決すべき問題点は多いが、上の使用経験と共に、ここで報告するフッ素化特性のデータは、六フッ化ウランの製造技術と共通部分があり有用と考えられる。使用経験と共にフッ素化特性の詳細については別にまとめつつあるが、速報性を期して、その概要のみをフッ化物揮発法のプロセス評価に備えてまとめたものである。

#### 参 考 文 献

- 1) 再処理研究室：JAERI-M 6392 (1976年2月)
- 2) *ibid*：JAERI-M 6393 (1976年2月)
- 3) 八木英二，斎藤信一，堀内正人：JAERI-M 6487 (1976年3月)
- 4) S.Sugikawa and T.Tsujino：J.Nucl. Sci. Tech. 13(1976)，  
(投稿中)
- 5) T.Tsujino, S.Sugikawa and K.Miyajima：J.Nucl. Sci. Tech.,  
Vol 10, No 2, p118 (1973)
- 6) L.J. Anastasia et al：ANL-7372 (1967)
- 7) 八木英二，前田 充，宮島和俊，鏡八留雄：JAERI-M 6488 (1976年3月)

## 1. 実験装置の概要と使用経験

○八木英二\*, 三森武男, 鴨志田厚, 清水 徳  
 齋藤信一\*\*, 堀内正人\*\*\*

### 1.1 結 言

フッ化物揮発法は、現在実用化されている湿式法と比べて、放射線の影響がより小さいこと、放射性廃棄物が固体状で得られることなどの利点が考えられ、その上高除染係数も期待できるので、特に高燃焼度燃料に対して有望な再処理法と考えられる。そこで我々は、軽水炉燃料および高速炉燃料を対象としたフッ化物揮発法の工学的研究に着することにし、まず kg 規模でのフッ素化関連技術の入手と流動層におけるウランフッ素化特性の把握を目的として、3 インチ直径の流動層ウランフッ素化実験装置を製作し、八酸化ウランのフッ素によるフッ素化実験を行ってきた。これまでの実験から、高速炉燃料のウランフッ素化条件として、アルゴン×国立研究所より提案されている  $350^{\circ}\text{C}$ <sup>1)</sup> の比較的低い温度条件下において、八酸化ウランを定量的にフッ素化できることが確められ、この実験を通して kg 規模でのフッ素化関連技術の入手をはかることができた。そこで、ここではフッ素化実験装置の概要とその使用経験について報告する。

### 1.2 実験装置の概要

実験装置は、Fig 1.1 に示されるようにガス供給系、フッ素化系、 $\text{UF}_6$  回収系およびオフガス処理系から構成されている。実験試料には  $\text{UO}_2$  ペレットを想定し、まずこれを空気により酸化して粉末化させたあとフッ素ガスと反応させて六フッ化ウランにかえる。反応ガスはコールドトラップに通され、ガス中の六フッ化ウランが凝固捕集される。コールドトラップを出たガスはフッ化ソーダトラップを通り同伴する六フッ化ウランが捕集され、つぎにソーダライムトラップでフッ素ガスが除かれ、バックアップ用のアルカリスクラバーそしてフィルタをへて大気中へ放出される。コールドトラップに捕集された六フッ化ウランは、六フッ化ウラン容器に移送して回収される。

フッ素化装置には流動層を用い、その規模はデータの比較が容易であることからアルゴン×国立研究所のプルトニウム工学実験装置<sup>2)</sup> と同一の 3 インチ直径とし、ウラン取扱量は 1 バッチ最大 5 kg として装置の設計・製作を行なった。

○印 口頭発表者

\* 現在三菱金属㈱, \*\* 外来研究員(動・燃事業団), \*\*\* 現在東京都庁



シリンダー入りフッ素ガスは、国内では入手できないため、Air Product製4.9ポンド入りを輸入し、Fig 1.2 に示すようにこれをマニホールドに取付け、Matheson社製減圧弁で圧力を調節して使用した。このフッ素は、充填圧力400 psig、保障純度F<sub>2</sub> 98% 以上、HF 0.2% 以下、水分1 ppm以下である。

フッ素化塔は、流動層部が内径8 cm で高さ1.2 m、分離部が内径22 cm で高さ78 cm のニッケル製円筒で、分離部上部フランジにはニッケル製焼結フィルターが2個取付けられている。塔外面には、空気冷却用コイルおよびフレキシブル電熱線が取付けてあり、Fig 1.2 に示されているように塔下部、中部、上部とそれぞれ独立して加熱または冷却することができる。

コールドトラップは、管内凝縮管外冷却方式の多管型で、内径6 cm 長さ55 cm の伝熱管が10本、合計約1m<sup>2</sup>の伝熱面積を有している。寒剤にはドライアイス冷却のトリクレンを循環して用い、トラップの加熱は電気ヒータにより行なわれる。

フッ化ソーダトラップは内径8 cm 充填高さ50 cm、ソーダライムトラップは内径20 cm 充填高さ50 cm、アルカリストラパーは内径33 cm 充填高さ1.5 mのいずれも充填塔である。

計器やバルブ類には、モネルまたはブラス製の一般市販品が使用されている。

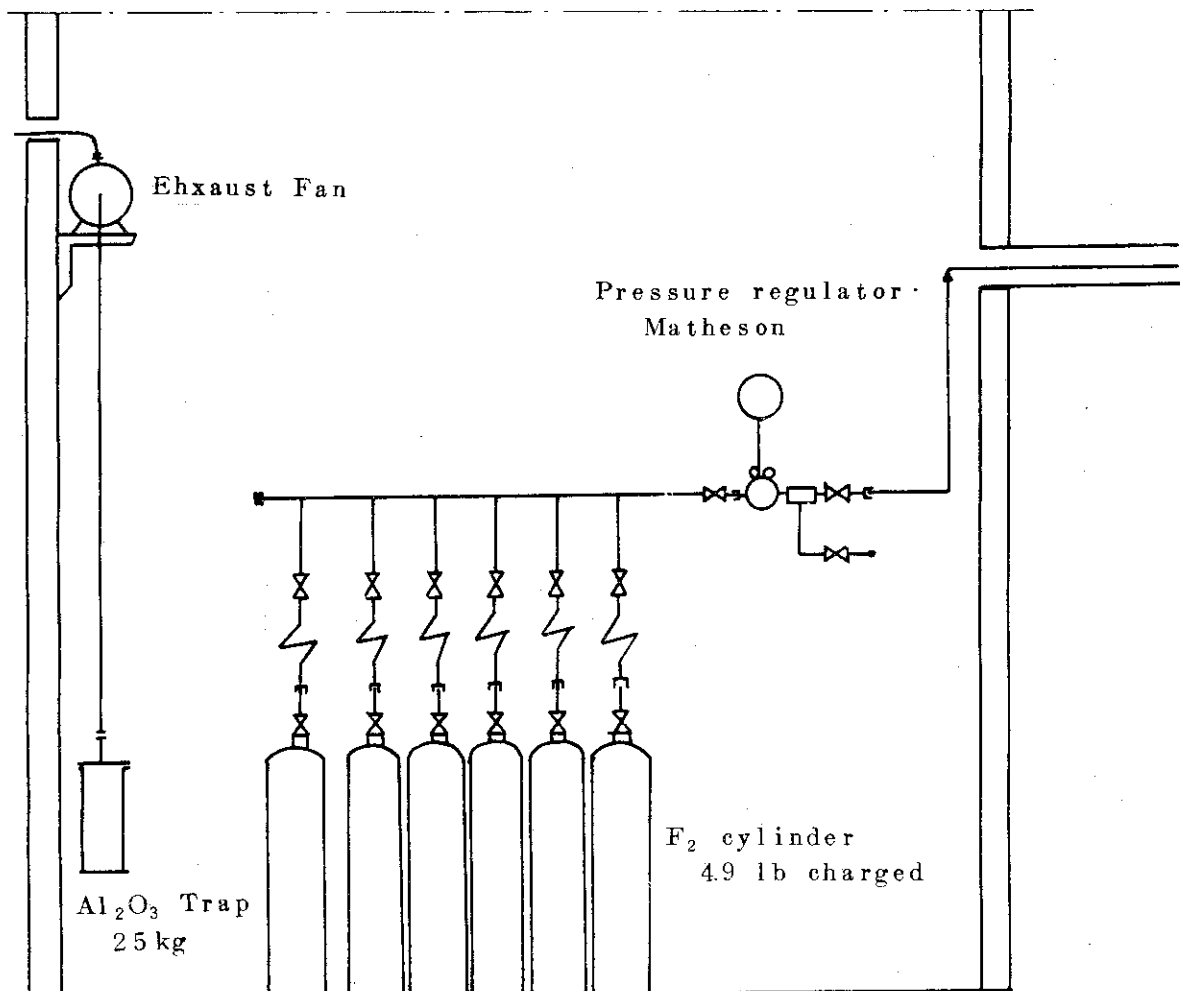


Fig 1.2 Fluorine Supply System

これら機器は、巾3.2 m 高さ3.4 mのフード内に設置されている。奥行は、将来ブルトニウム用装置を製作するときの参考とするために、グローブボックス相当の1 mとされた。

### 1.3 使用経験

この装置でのフッ素の使用は、1970年2月より始め、これまでに約20 kgのフッ素および六フッ化ウランが取扱われた。この間に得られたいくつかの使用経験を以下に述べる。

#### 1.3.1 気密性

系は、六フッ化ウランの移送以外は加圧下で操作される。そこで、気密検査の基準として「フード内の空気中平均濃度が許容値の10倍以下とする」との考え方の基に許容リーク量を計算した結果、フッ素に対しては $1.3 \text{ atm}\cdot\text{cc}/\text{sec}$ 以下、ウランに対しては $0.5 \text{ atm}\cdot\text{cc}/\text{sec}$ 以下とかなり大きな値であることが分った。そこで、気密検査法は、まず約 $2 \text{ Kg}/\text{cm}^2 \text{ G}$ 加圧下でソープテストしたあと加圧放置してリーク量を確認するという簡単な方法をとることとした。このような検査により、操作圧力相当の $0.5 \text{ Kg}/\text{cm}^2 \text{ G}$ 下で通常 $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ atm}\cdot\text{cc}/\text{sec}$ の気密度が容易に得られ、この程度の気密度では六フッ化ウランの漏洩を示す白煙やフード外でのフッ素の臭気は感じられず、実用上問題は認められなかった。

#### 1.3.2 フッ素供給系

フッ素供給系ではこれらポンベの元バルブおよびマニホールドバルブからのフッ素の漏洩を経験したが、これらの漏れはまずフッ素の特有臭で発見され、漏れ個所は水に濡したリトマス紙の変色から容易に見出された。

マニホールド部のバルブ開閉操作は、当初フルフェイスマスクに、皮革製前掛けおよび手袋を着用して行なっていたが、ガス噴射に対する安全性を高めるため後にポンベをロッカー内に格納し、ロッカー外からバルブ開閉操作を行なうように改造した。

#### 1.3.3 六フッ化ウラン回収系

フッ素化については別に報告するので、六フッ化ウラン回収系の経験について述べる。このトラップの管径および伝熱面積は、Thompsonの方法<sup>3)</sup>に基づき定められた。このトラップで設計条件に近い約7 kgの六フッ化ウランを捕集したが、トラップ出口ガス中の六フッ化ウラン濃度はほぼ出口温度の飽和蒸気圧に等しく、またトラップ内での六フッ化ウランによる閉塞もなく、設計通りの性能を有することが確認された。

六フッ化ウランの移送については、系を真空に脱気後加熱して液体状とし、この状態でトラップ・六フッ化ウラン容器間のバルブを開けることにより短時間のうちに六フッ化ウランをコールドトラップから容器へ移送できることが確められた。

使用上のトラブルとしては、トリクレン循環ラインが氷で閉塞し循環不能となったこと、コールドトラップ・六フッ化ウラン容器間のバルブが $\text{UO}_2\text{F}_2$ により閉塞したことである。この原因は、管路内の脱湿が不十分であったためと推定される。

#### 1.3.4 オフガス処理系

オフガス処理系に設けられているフッ化ソーダトラップには、入手が容易であることからJIS規格工業用粒状フッ化ソーダを用いた。このフッ化ソーダは六フッ化ウラン濃度が0.4%という低い濃度で $0.2 \text{ kg UF}_6/\text{kg}$ の吸着容量を示し、実用に供しうることが分った。しかしな

がら、このフッ化ソーダは粉末化し易く、約 300°C で添加剤であるでん粉が炭化し粉末状となるので、脱着を必要とせず廃棄物としてそのまま廃棄する場合に限られる。

つきにソーダライムトラップについて、このトラップではフッ素がおよそ  $1 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{hr}$  以上では焼結を起す傾向にあり、熱により層内に設けられていた銅製温度測定管が破損しリークを生じた。また、トラップ出口ラインのバルブに黄色の固形物が蓄積し系内圧上昇の原因となったほか、フッ酸の生成による腐食が大きく、工学規模でのソーダライムの使用には検討の余地がある。

#### 1.4 結 言

フッ素化実験装置の概要とこれまでに入手した二・三の使用経験について述べた。フッ素化実験を通じて、市販の耐フッ素性機器は十分に使用に耐えることが確められ、kg規模でのウランフッ素化およびこの関連技術の入手をはかることができた。

なお、これらの詳細は別に技術レポートとしてまとめられている。<sup>4,5)</sup>

#### 引 用 文 献

- 1) Levitz, N.M. et al.: ANL-7583 (1969)
- 2) Vogel, G.J. et al.: ANL-6901 (1964)
- 3) Thompson, M.I., "Theory of Heat and Mass Transfer in Batch Condensation of Solids." Chap. 6, Engineering Developments in the Gaseous Diffusion Process, Benedict, M. and Williams, C., Editors, McGraw Hill Book Company, Inc. (1949)
- 4) 八木, 斎藤, 堀内: JAERI-M 6487 (1976)
- 5) 八木, 前田, 宮島, 鏡: JAERI-M 6488 (1976)

## 2. $U_3O_8 - Al_2O_3$ 系の流動化特性

成瀬雄二, 鏡八留雄, 宮田克美\*

### 2.1 緒言

フッ素化実験を行う上で整流器の構造,  $U_3O_8$ に対する $Al_2O_3$ の相対仕込量, 流動化条件, フィルターのブローバックなど装置操作の選定が必要となる。

そこで, 前項の実験装置におけるフッ素化塔とほぼ同一寸法のガラス製流動層を用いて,  $U_3O_8$ ,  $Al_2O_3$ およびこれら混合物の流動化実験を行い, 整流器の構造, 流動化特性, フィルターブローバック条件などについて予備的検討を行った。

### 2.2 実験装置

Fig. 2.1に実験装置を示す。流動層は流動部  $3\phi$  in. ID  $\times$  1270<sup>H</sup>, 分離部  $6\phi$  in. ID  $\times$  457<sup>H</sup>のバイレックスガラス製である。上部フランジには公称径  $5\mu$ , 長さ 25 cm, 外径 5.4 cm の真ちゅう製焼結フィルター 2個が設けられ, 各々のフィルターにはノズル径 2 mm のブローバック用空気エゼクターと, これを作動させるための電磁バルブが連結されている。

電磁バルブはタイマーにより, 作動時間 10 sec 以内, 間隔時間 30 min 以内で作動される。

上下両フランジには, 圧力測定用ノズルが設けられ流動層差圧, フィルター差圧および塔内圧が測定される。また流動化ガスには露点  $-20^\circ C$  の脱湿空気を, 流動化粒子として 80~100 メッシュの電融  $Al_2O_3$  と粒径分布で  $7\sim 8\mu$  にピークをもつ  $U_3O_8$  粉末を使用した。

なお, 使用した測定器の誤差は  $\pm 3\%$ , 応答速度は 0.2 sec である。

### 2.3 整流器

フッ化物揮発法の開発研究においては, 整流板<sup>1)</sup>, 充填型<sup>2)</sup> コーン型 (整流器なし)<sup>3)</sup> など種類の整流器が使用されている。この実験では, 文献での採用例が多いことと, 粉末の排出性を考慮し, 充填型について検討することにした。

Fig. 2.2は, 整流器の改良経過を示したものである。Aは,  $5\phi$  mm の Ni 球を種々の高さで充填したものでこの場合には球径が大きいため, 流動化粒子が隙間を通過して落下し, 部分的な目詰りを起し, ガスを均一に分散させるという整流器本来の働きが失われてしまうことが判った。そこで, 安価で, かつ任意の粒径粒子が入手しやすい電融  $Al_2O_3$  を使用した B のような組合せについて検討した。その結果, 流動化粒子として電融  $Al_2O_3$  ( $-80 + 100$  メッシュ) のみの時には, 再現性のある良好な流動状態を得ることが出来たが,  $U_3O_8$  の場合には上層 ( $10\sim 12$  メッシュ) の  $Al_2O_3$  粒子が吹き上げられ, ついには整流器上面が傾斜した。そこで, さらにこの傾斜を防止するため, C のように Ni 球 ( $5\phi$  mm) を  $Al_2O_3$  に上積みして流動化状態を

○印 口頭発表者

\* 外来研究員, 現在ユニチカ㈱

調べたところ、整流器上面の傾斜を防ぐことは出来たがAと同様、粉末がNi球の隙間に入り、再びチャネリングを起した。

以上のことから整流器上部にはNi材料を使用することが必要であり、その大きさは10～20メッシュ程度が適当であると結論され、 $1.5^{\phi}$ mmのNi線を2～3mmに切断した材料によるDのような組合せで実験を行って、流動化に問題ないことを確認した。この方式は、塔からの排出性、材料の入手性、再使用時の分離性（磁石が使用できる）が良く、また不定形のため球に比べ充填密度が高く採れるという長所がある。後述するウランフッ素化実験では、電融 $Al_2O_3$ （6～8メッシュ）1400g、Ni線1200g（Ni線部層高約5cm）が使用されている。

## 2.4 流動化特性

### 2.4.1 層圧損および最小流動化速度

Fig. 2.3は、それぞれ $U_3O_8$ および $Al_2O_3$ の流動化ガスの空塔速度に対する層圧力損失を示したものである。 $Al_2O_3$ は流動化開始速度が明確に認められるのに反し、 $U_3O_8$ は不明確である。 $Al_2O_3$ の $u_{mf}$ （流動化開始速度）は3～5cm/secであり、この値は白井の式<sup>4)</sup>から求めた3.53cm/secと非常によく一致している。一方 $U_3O_8$ の $u_{mf}$ は、同図から5～12cm/secの間に存在することになるが、仮に10cm/secとすると $U_3O_8$ の粒子径が100～200 $\mu$ という値になり、7～8 $\mu$ にピークをもつという分析結果と大きく異っている（逆に、 $U_3O_8$ の代表径を8 $\mu$ とした時の $u_{mf}$ の計算値は0.02～0.03cm/sec）。

このことから、 $U_3O_8$ はかなりの粒子が凝集して1個の粒子として運動していると考えられることも出来る。しかし、これは常温での結果であり、高温での特性についても確認することが必要であろう。流動性については、 $Al_2O_3$ は非常に流動化し易いのに対して、 $U_3O_8$ は流動化し難く、空塔速度が小さい間は直ぐにチャネリング現象が起き、結果的にはFig. 2.3のごとくなだらかな曲線となる。仕込重量を流動層の断面積で割った層圧力損失の計算値を点線で示す。この図から $U_3O_8$ は、計算値と実測値が良く一致しており圧損の変動も比較的小さいのに反し、 $Al_2O_3$ は仕込重量が増加するにしたがい計算値からのずれが大きくなり、圧損の変動も $U_3O_8$ に比べて非常に大きいという違いがある。

Fig. 2.4に $U_3O_8$ と $Al_2O_3$ を混合した場合の空塔速度に対する層圧力損失を示す。傾向として、 $U_3O_8$ と $Al_2O_3$ の特性がそれぞれ合わさったものになっている。すなわち、 $U_3O_8$ のみの場合と同様に流動化開始速度は不明確だが $Al_2O_3$ が入っているため流動化は良好になっており、 $U_3O_8$ 量が少ない程この傾向は大となる一方、圧損の変動巾は $U_3O_8$ 量が少なくなる程大きくなる。混合系の場合でも圧損の計算値と実測値はきわめて良く一致している。

### 2.4.2 完全流動化条件

Fig. 2.5は $U_3O_8$ と $Al_2O_3$ 混合物が流動層内で完全に流動化するのに必要な空塔速度（ $u_f$ と定義）を示す。観察結果に基づき決定したもので、流動化開始速度 $u_{mf}$ とは異なる。この図から $Al_2O_3$ が多い程、また $U_3O_8$ の割合が小さい程、層内を完全に流動化するのに必要な空塔速度 $u_f$ は小さいことが判る。 $Al_2O_3$ 装荷量と流動化ガス量は、この図をもとに相互の大きさを考慮しつつ設定しなければならない。

### 2.4.3 層高および膨脹比

流動化特性と同様に  $U_3O_8$  と  $Al_2O_3$  混合物の静止層高 ( $L_0$ ) は  $U_3O_8$  および  $Al_2O_3$  の静止層高 (それぞれ  $L_U$ ,  $L_A$ ) につき加成性があり, 次式で示される。

$$\begin{aligned} L_0 &= L_A + L_U \\ &= \left( \frac{4.56}{S} \right) (0.1283x + 0.0975y) \end{aligned}$$

ここで  $L$  (cm) : 層高  
 $S$  (cm<sup>2</sup>) : 塔断面積  
 $x$  (g) :  $Al_2O_3$  の仕込量  
 $y$  (g) :  $U_3O_8$  の仕込量

Fig. 2.6 は観察に基づく  $U_3O_8$  および  $Al_2O_3$  の膨脹比を示したものである。  $U_3O_8$  と  $Al_2O_3$  の混合物の膨脹比は, この図に示されていないが,  $Al_2O_3$ ,  $U_3O_8$  の間に存在しており, 傾向としては  $U_3O_8$  に類似している。

## 2.5 ブローバック特性

### 2.5.1 ブローバック条件の設定

$U_3O_8$  による実験から, ブローバック時間が 0.2 sec 以上, ブローバック圧力が  $2\text{Kg/cm}^2\text{G}$  以上で十分にフィルターに附着した粉末をブローバック出来ることが判った。ブローバックの間隔時間は,  $U_3O_8$  の飛出しによるフィルターへの附着速度, あるいはフィルターの差圧上昇から決定されよう。例えば  $U_3O_8$  の仕込量が 890g, 空塔速度が  $20\text{cm/sec}$  の場合, 別の実験から  $U_3O_8$  のフィルターへの附着速度は  $82\text{g/h}$  と推定されているので, フィルターに附着する  $U_3O_8$  量を仕込量の 1% 以下にするには, ブローバック間隔時間は 6.5 min 以下となる。

ブローバック条件は, 予備実験により以上のごとく設定することが出来たが, 後述するようにフッ素化時には上の条件で必ずしも効率良くフィルターの圧損を回復することが出来なかった。粉体の物性や, フィルター細孔内での反応が関係するものと考えられる。したがって, ブローバック条件については, 実際の条件で再チェックすることが重要であろう。

### 2.5.2 ブローバックガス流入量

ブローバックガスによりプロセスガスが稀釈される程度を評価するため, ブローバックによる流入ガス量を求めた。

ブロー時間  $dt$  における流入出ガス量 (プロセスガス入量  $N_I$ , 出量  $N_O$ , ブローバック入量  $N_B$ ) が, 圧力差に比例すると仮定し (式(1)~(3)), Fig. 2.7 に示す塔まわりのガス収支を求めると

$$\frac{dN_B}{dt} = C_B (P_B - P) \quad (1)$$

$$\frac{dN_I}{dt} = C_I (P_I - P) \quad (2)$$

$$\frac{dN_O}{dt} = C_O (P - P_O) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= \frac{dN_B}{dt} + \frac{dN_I}{dt} - \frac{dN_O}{dt} \\ &= C_B(P_B - P) + C_I(P_I - P) - C_O(P - P_O) \end{aligned} \quad (4)$$

理想気体の P - V 関係式を適用して,

$$\frac{dN}{dt} = \frac{V}{RT} \cdot \frac{dP}{dt} \quad (V, T \text{ 一定}) \quad (5)$$

式(5)を式(4)に代入して, 方程式を解くと, 塔内圧 P, 流入ブローガス量  $N_B$  は, ブロー時間 t の関数として, 次の様に与えられる。

$$P = \frac{C_B P_B + C_I P_I + C_O P_O}{C_B + C_I + C_O} + Y \quad (6)$$

$$Y = \frac{C_B(P_O - P_B) + C_I(P_O - P_I)}{C_B + C_I + C_O} \exp\left[-\frac{RT}{V}(C_B + C_I + C_O)t\right] \quad (7)$$

$$N_B = \frac{C_B(C_O(P_B + P_O) + C_I(P_B + P_I))}{C_B + C_I + C_O} \cdot t + \frac{V}{RT} \cdot \frac{C_B Y}{C_B + C_I + C_O} \quad (8)$$

Fig. 2.8 に示した流動化ガスの流入しない場合 ( $dN_I/dt = 0$ ) の P, t の実測値を基に式(6)より,  $C_B, C_O$  を求めることが出来る。これを Fig. 2.9 に示す。

上の係数を用い計算した流入ガス量の計算結果を Fig. 2.10 に示す。これより, ブローバック時間 1 sec で流入するガス量は 2 ~ 3 l と非常に小さく, 濃度的にはプロセスガスの大きな外乱とならないことが確認された。

## 2.6 フッ素化実験への適用

Fig. 2.11 は, ウランフッ素化実験 (UF-6) の流動層圧力損失を示したものである。層差圧の変化から塔内  $U_3O_8$  量のフッ素化による減少が良く判る。この差圧変化の勾配より推定した  $U_3O_8$  のフッ素化速度は第 3 章に述べるガスクロによる分析結果とほぼ一致している。また, フッ素化塔内の  $U_3O_8$  量が減少して来ると  $Al_2O_3$  の割合が増大するため層差圧の変動巾が大きくなり, これより反応終点に近づいたことを判断出来る。この様に流動化特性については, 予備実験で得られた傾向と実際にフッ素化を行った場合の傾向とが非常に良く一致していることが確認された。

一方, フッ素化時のフィルター差圧の変化も同図に示されている。条件は, 2.5 項で述べた予備実験結果を参考にブローバック時間 0.5 sec, ブローバック圧力  $3 \text{ Kg/cm}^2 \text{ G}$ , 間隔時間 10 min として選ばれている。しかしながら, 次第に差圧が上昇し, ついに, オーバースケールとなっている。この時点でブローバック時間および間隔時間を種々変化させて見たが全く差圧は下がらなかった。そこで, ブローバック圧力を 3 から  $4 \text{ Kg/cm}^2 \text{ G}$  に変更してブローバックを行ったところ, フィルター差圧が下がりブローバックされたことが判った。

## 2.7 結 言

フッ素化実験の操作条件を設定するため、予備実験を行い、次のような事柄を明らかにした。

- (1) 充填型式の整流器として  $1.5\phi$  mm, 長さ 2~3 mm の Ni 線と 6~8 メッシュの  $Al_2O_3$  粒子との組合せたものが適当である。
- (2)  $U_3O_8$  に  $Al_2O_3$  を混合すると流動化し易くなり,  $Al_2O_3$  2 kg の場合には空塔速度を 20 cm/sec 以上を取れば十分である。また, 層圧損の減少と圧損変動巾の変化から  $U_3O_8$  の反応速度と反応終点に近づく様子が判る。
- (3) ブローバック条件は, 実際に応じて決定する必要がある。また, ブローバックにより流入するガス量は非常に少なく, プロセスガスへの影響がほとんどないと結論づけられる。

## 参 考 文 献

- (1) R. Heremans and J. Schmets : Chem. Eng. Prog. Symp. Sers. No 47, Vol 60 (Nuclear Engineering, Parts X), "Fluidized-bed conversion of uranium oxide fuel to uranium hexafluoride" p 90~95 (1964)
- (2) J. T. Holmes et al. : ANL-7370 (1968)
- (3) G. J. Vogel et al. : ANL-6901 (1964)
- (4) T. Shirai, "Fluidized Beds", Kagaku-gijutsu-sha, Kanazawa (1958)



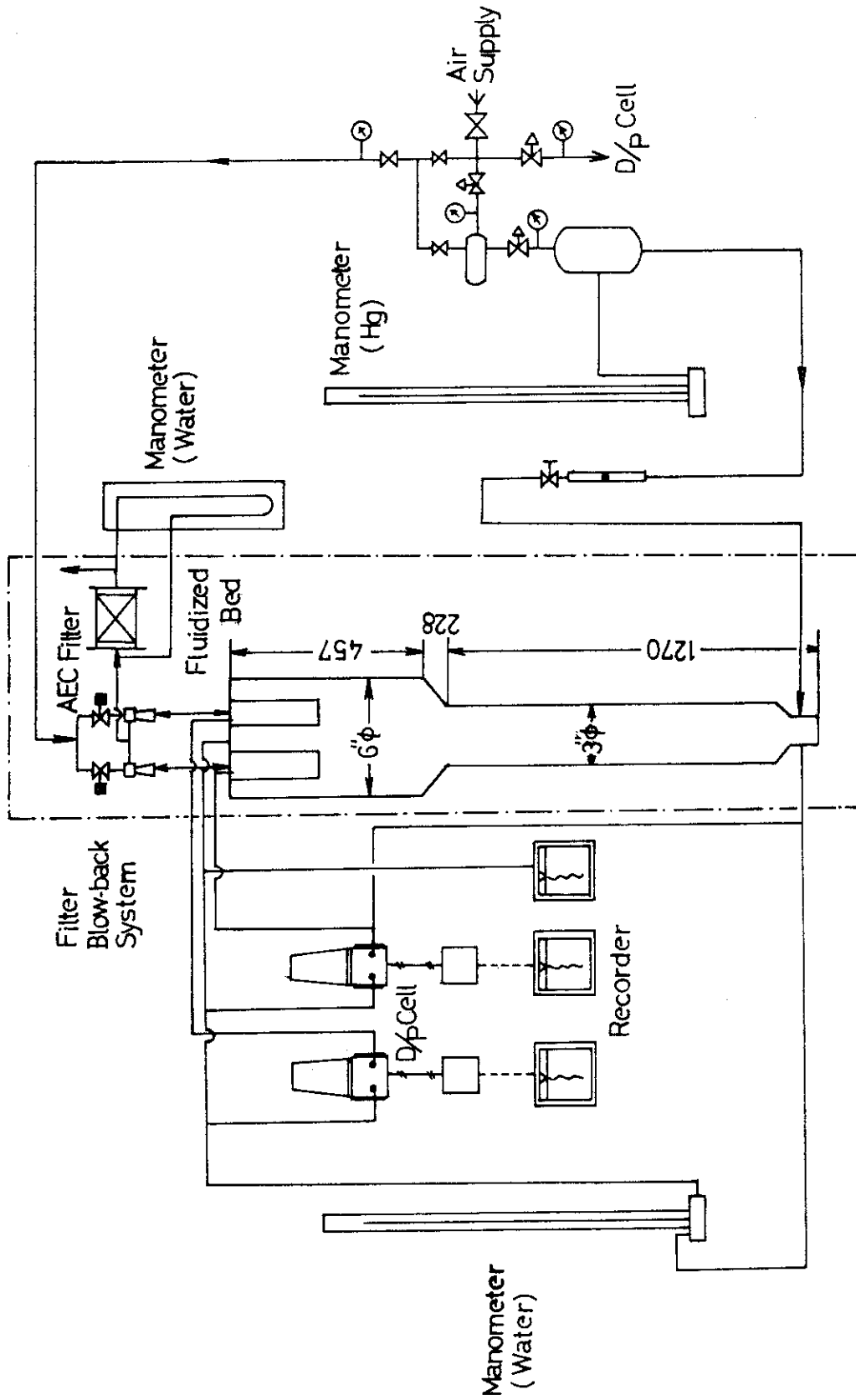


Fig. 2.1 Experimental Apparatus

A	Ni Ball 5 $\phi$	
B	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10+12mesh	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -6 + 7mesh	
C	Ni Ball 5 $\phi$	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10+12mesh	
D	Ni Wire 1.5 $\phi$ l=2 ~ 3 mm	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -6+7 mesh	

Fig. 2.2 Distributors

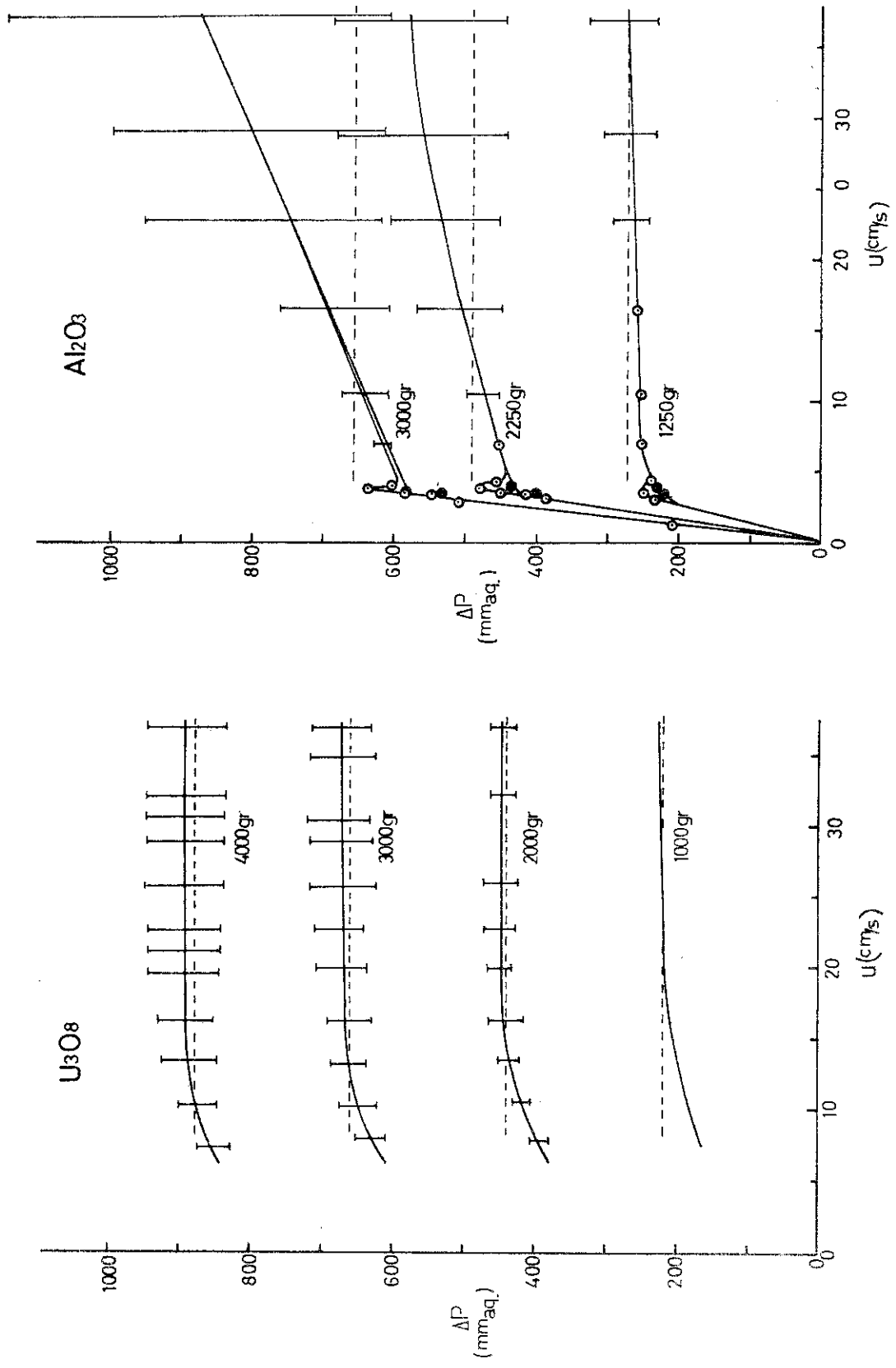


Fig. 2.3 Fluidization of  $U_3O_8$  or  $Al_2O_3$

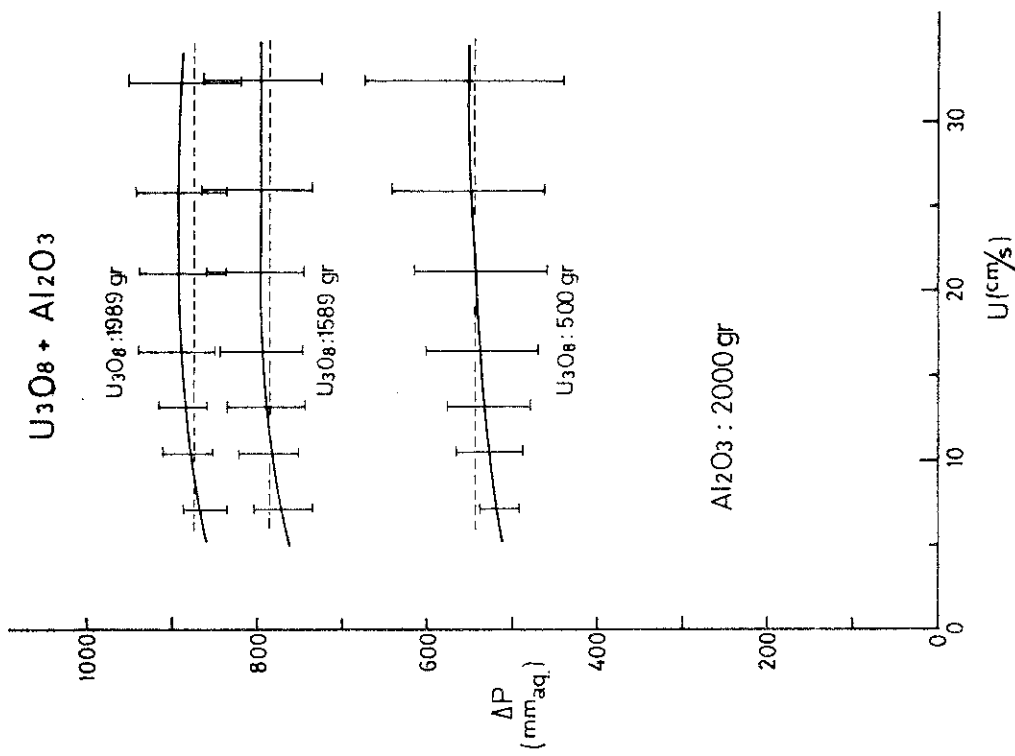


Fig. 2.4 Fluidization of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed powder

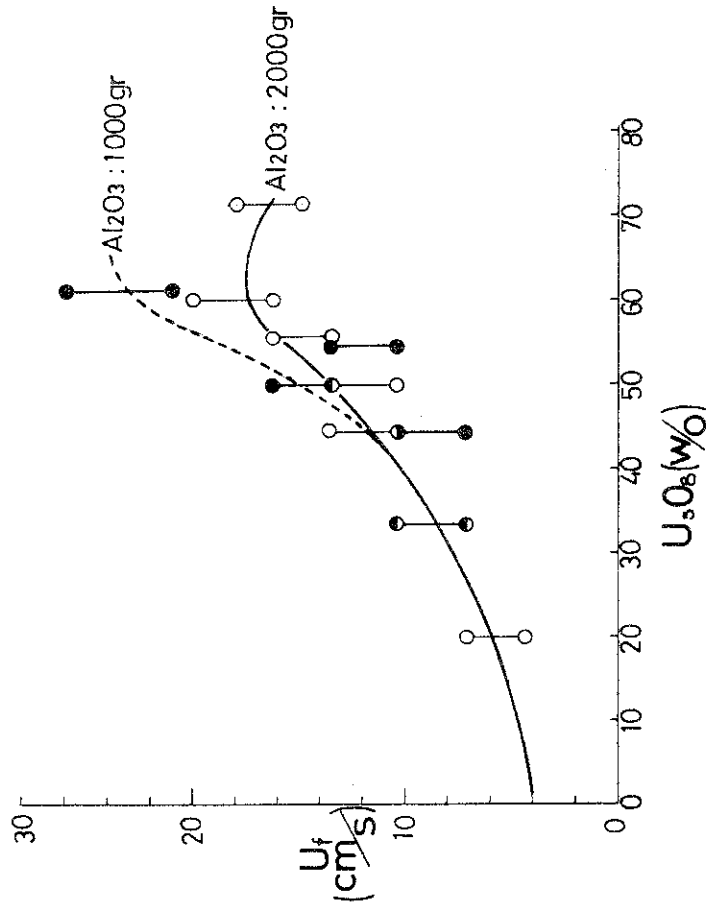


Fig. 2.5 Superficial velocity for complete fluidization of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed powder

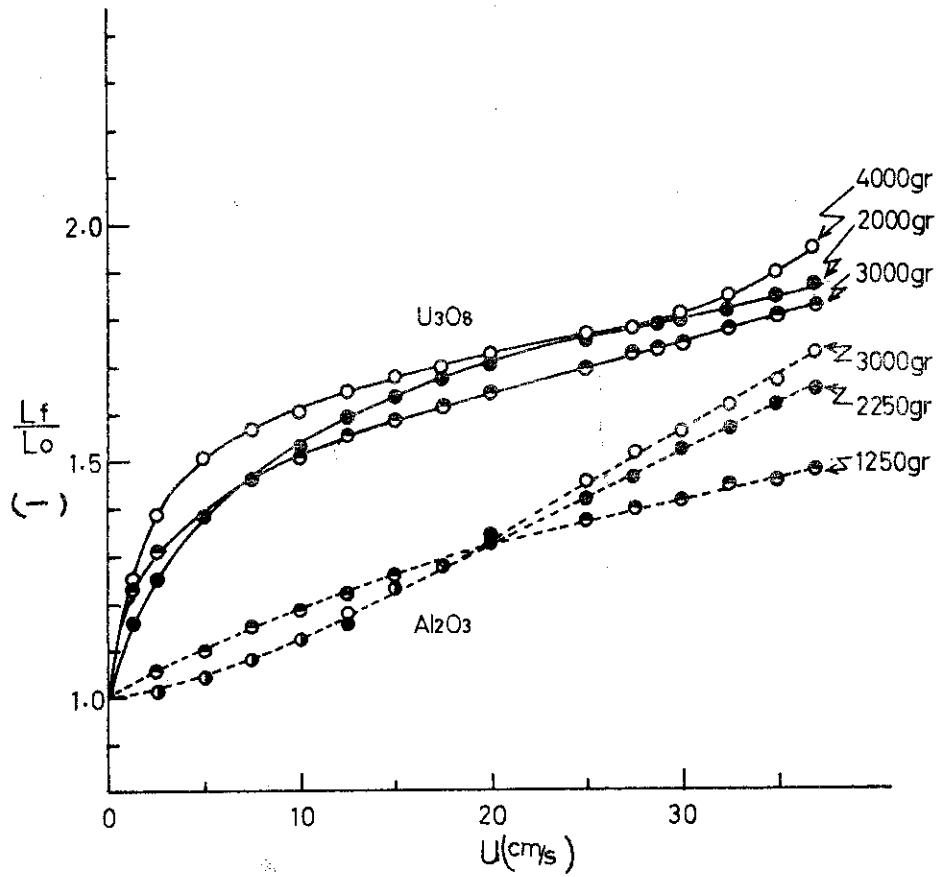


Fig. 2.6 Bed expansion ratio for fluidization of  $U_3O_8$  or  $Al_2O_3$  powder

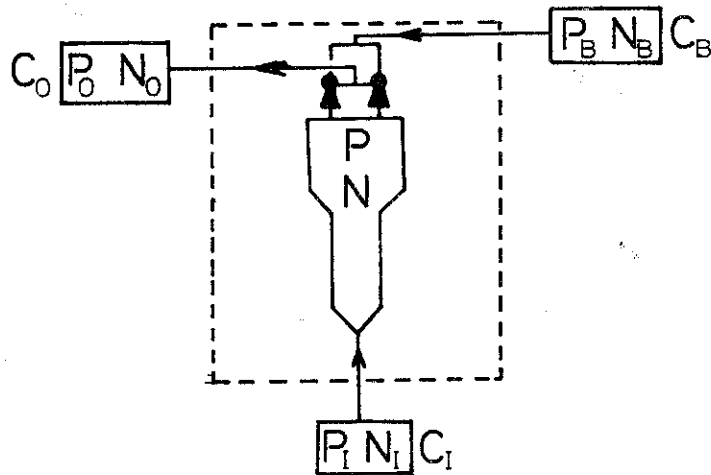


Fig. 2.7 Blow-back gas balance for fluid-bed

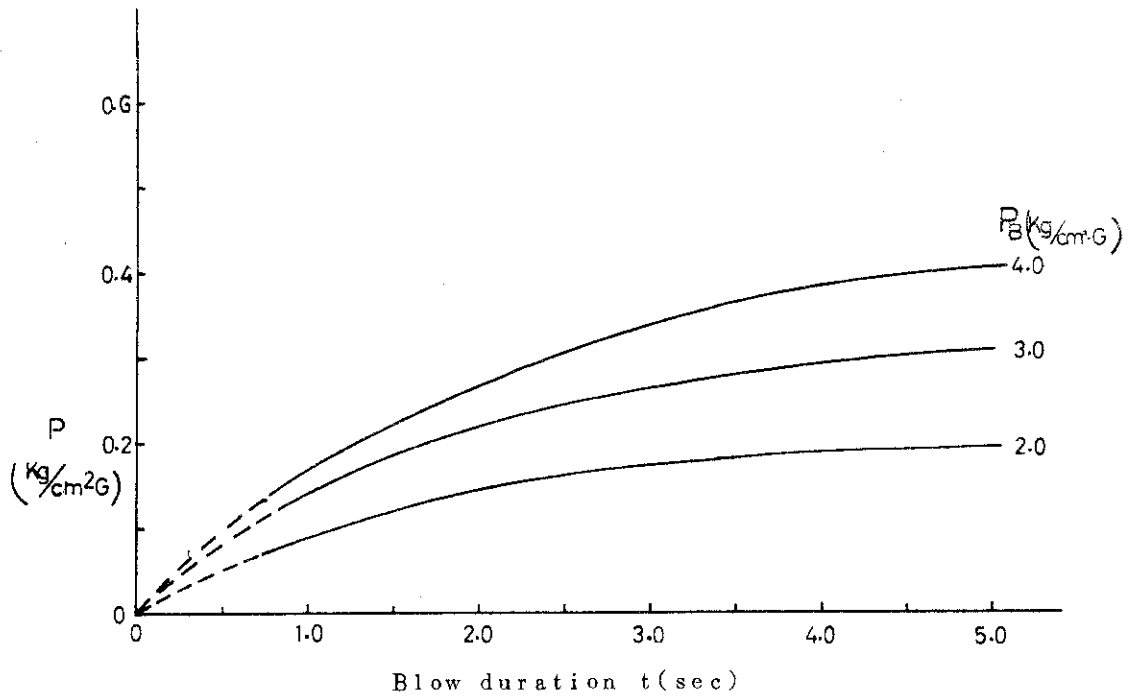


Fig. 2.8 Fluid-bed pressure change due to blow-back

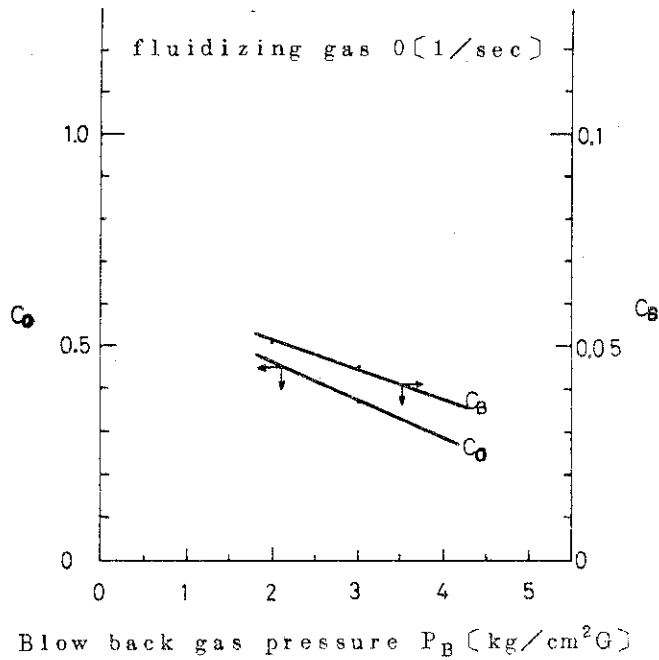


Fig. 2.9 Coefficient  $C_0$ ,  $C_B$  for calculating blow-back gas volume (Eq.(8))

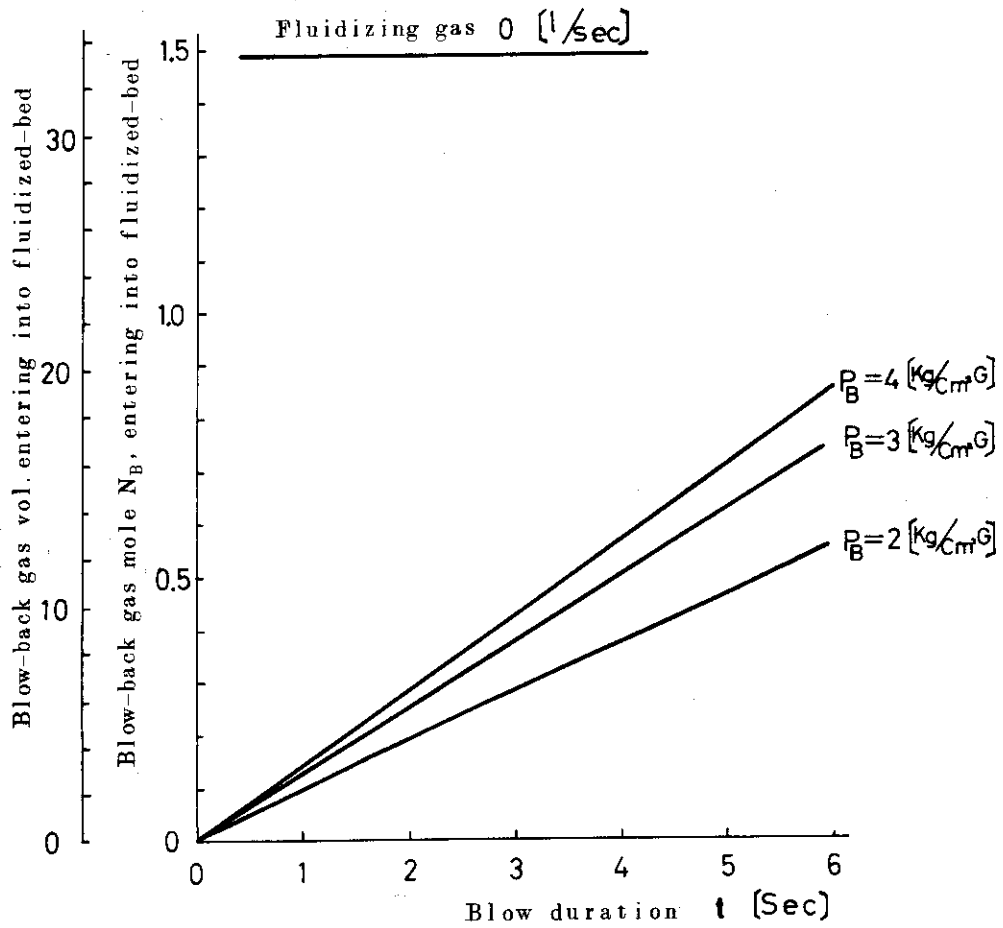


Fig. 2.10 Calculated volume of blow-back gas entering into fluidized bed

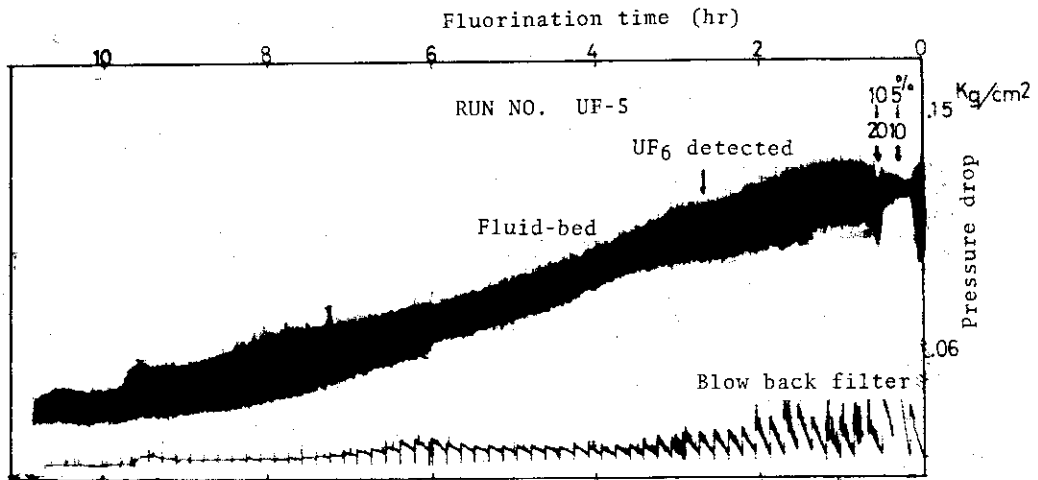


Fig. 2.11 Pressure drop change through fluorinator in Run UF-05

### 3. $U_3O_8$ の回分フッ素化挙動

八木英二\*, °前田 充, 鴨志田厚  
中島勝利, 宮島和俊, 山崎一伸

#### 3.1 緒 言

前述のウランフッ素化実験装置を用い, 回分操作,  $300\sim 350^\circ\text{C}$ ,  $\sim 20\text{ vol}\%$ の低温低濃度の条件下で $U_3O_8$ のフッ素化を行い, (i)工学規模流動層におけるフッ素化反応特性, (ii)大量 $F_2$ および $UF_6$ 取扱い経験など技術的知見を得ることが出来た。ここではウランの装置内分布などの物質収支およびガスクロマトグラムにより観察された $UF_6$ の生成パターンについて述べる。

Table 3.1に示したごとく, フッ化物揮発法におけるフッ素化法には大別して (i)同時フッ素化法, (ii)選択フッ素化法があり, 前者はPu/Uを同時にフッ素化した後, Puのみ還元または熱分解などにより分離するプロセスであり, 後者は反応条件またはフッ素化剤の反応性の違いを利用し, フッ素化時にPu/Uを分離するプロセスである。この中,  $F_2$ を用いた選択的フッ素化法は, 例えば $350^\circ\text{C}$ ,  $20\text{ vol}\%$ と言った低温低 $F_2$ 濃度で先ずUを揮発させた後, 残ったPuは $500^\circ\text{C}$ ,  $100\%$   $F_2$ のごとき条件で揮発させる。この方法は, ANLの報告<sup>1)</sup>によれば, 高いPu回収率が期待され, またフッ素化剤としフッ素のみを使用するので, 単純なプロセスを描くことが出来る。そこで, 先ずこのプロセス(「 $F_2$ 二段フッ素化法」と呼ぶ)を想定して, フッ素化温度を $350^\circ\text{C}$ に定め, この温度でのフッ素化特性を検討することになった。なお,  $350^\circ\text{C}$ 近くでの酸化ウランのフッ素化については熱天秤実験での報告を除いて, その特性は余り明らかにされていない。

#### 3.2 実験方法

##### 3.2.1 手順および条件

フッ素化の手順をFig. 3.1に示す。

装置の加圧気密テストにより主要部の気密度が $10^{-3}\text{ atm}\cdot\text{cc}/\text{sec}$ 以下であることを確認した後, 室温および高温( $\sim 400^\circ\text{C}$ )でのフッ素化処理を行い, 異物や器壁水を除去する。 $UO_2$ を投入して, 空気により流動化しつつ升温して,  $U_3O_8$ に酸化させる。フッ素化は通常フッ素化処理または酸化と別の日に行うことが多く, 流動化の後升温し, 所定条件に到達したら, 低濃度( $\sim 1\text{ vol}\%$ )より $F_2$ を注入し, 順次計画の値まで上げ, 以降はその条件を保持する。ガスクロマトグラフの濃度および第2章で述べた流動層差圧などの変化より, 反応が終点に近づいたと判断されたら, クリーンアップを行う。これは, 主に分離部の残存ウランを反応させるため, フランジ部を木槌でたたいたり, 分離部または反応部全体の升温, さらに $F_2$ 濃度を上げるなどの操作である。生成した $UF_6$ は, コールドトラップに捕集されるので, 別途コールド

°印 □頭発表者

\* 現在三菱金属(株)



トラップを加熱し、 $UF_6$  シリンダーに移送して、回収量を計量する。

主なフッ素化条件を Table 3.2 に示す。流動媒体アルミナ量は 2.0 kg に固定した。これは第 2 章の予備実験の結果をもとに最大 5 kg (ウラン) バッチの実験において、全層が完全に流動化することおよび膨脹時層高が反応部内に納まることの条件より選定した。このアルミナは、 $-80+100$  メッシュにカットした電融アルミナである。フッ素化塔分離部の温度については、フィルター保護のため初め  $200^{\circ}C$  で計画したが、後述するように UF-02 の実験結果から、 $300^{\circ}C$  近くまで加熱することになった。ガス流速は、上述の予備実験の結果をもとに  $10\sim 20$  cm/sec を選んだ。

### 3.2.2 分 析

#### (1) 固体中のウラン

物質収支を取るために①流動媒体  $Al_2O_3$ 、②オフガストラップの充填剤である NaF またはソーダライム、③器壁付着物を測定した。サンプリング誤差を小さくするため抜出後大粒子については全量を粉砕し、またフッ素化塔試料など粒径の不均一なものについては、篩分後、スプーンサンプリングなどにより縮分した。これを王水または硫酸に溶解 ( $Al_2O_3$  の場合はリーチング) して、アルセナゾⅢ法により比色分析した。

#### (2) プロセスガス中の $UF_6$ 濃度

第 4 章で述べるインラインガスクロマトグラフにより測定した。

#### (3) $Al_2O_3$ のフッ素

スプーンサンプリングし、パイロヒドロリス処理の後、La-ALC 法により比色分析した。

## 3.3 実験結果と考察

### 3.3.1 物質収支

代表的な実験におけるウラン収支を Table 3.3 に示す。上欄のウラン仕込量は、 $U_3O_8$  基準で 0.5, 2, 5 kg に相当する。回収ウラン量は、 $UF_6$  として揮発した量を示し、必ずしもコールドトラップに回収されたものだけではないが、この値は UF-02 を除いて仕込量の 90% 以上に達する。なお UF-02 では、コールドトラップを使用せず直接 NaF に吸着させたものである。

未フッ化物として装置内に残留した U は、①アルミナ中に残存せるもの、②中間フッ化物として、反応器壁に付着せるものなどで、後者はとくに分離部に集中している。これらの値について UF-02 と UF-03/05 の結果を比較すると UF-03/05 では、両方のロスとも著しく減少している。UF-02 で、アルミナ中の U 残量がとくに多い理由は、整流器が破壊され、 $U_3O_8$  粉末が温度の低い整流器下部に落下してしまったためと考えられる。そこで、UF-03 では整流器材である Ni 線の充填量を増加させた結果、このロスは著減した。また、反応器壁、フィルターでの付着量の差は、前記したように分離部温度を上げたためである。なお、この付着生成物の組成は、X 線の結果および大部分が水に溶けることなどから  $UO_2F_2$  を主とした混合物と推定される。不付合量は、UF-03/05 の対比から仕込量に寄らずほぼ一定量である。この中身として、分析誤差の外に、 $UF_6$  移送時のロス (真空排気系のオフガストラップおよび真空オイルの中に入る) または配管内などサンプリングの対象とならなかった装置内ホールドアップ

などが考えられるが、移送時のロスが最も多いと推定される。

なおこれらの実験で使用されたアルミナにつき、150メッシュ以下に粉末化された割合は約1%、フッ化率は0.2~0.5%で、市販されている電融アルミナを用いる上での問題は認められなかった。

### 3.3.2 フッ素化のパターン

次に $UF_6$ の生成パターンについて述べる。ガスクロにより測定したフッ素化塔出口ガス $UF_6$ 濃度の時間変化の例をFig. 3.2に示す。

この生成パターンの特徴の一つは、長い誘導期間が存在し、低 $F_2$ 濃度または仕込量が大きい程その時間が長いことである。同じ傾向は、熱天秤実験でも報告されているが<sup>2)</sup>、ここで報告する流動層の場合はその時間が著しく長いことである。

第二の特徴は、従来酸化ウランのフッ素化反応について提案されている球減少モデルから推定されるパターンと全く異っていることである。このモデルが適用されたANLの報告<sup>3)</sup>とほぼ同一条件(ただし試料については酸化ウランだけでなく模擬のFPが添加されている)にあたるUF-03について比較してみると、主反応は、反応速度が仕込量の減少によっても変化しない図中の平らな部分(UF-02, 03)で起っている。他の実験結果より、 $F_2$ 濃度や仕込量の影響は、この平らな部の高さ(濃度)を上下させるだけであることが判った。ただし、 $F_2$ 濃度がやや高いUF-05ではその様子がやや異っている。また反応末期の高いピークはクリーンアップにより排出した部分である。

第三の特徴は、これらの結果から反応器断面積基準の平均の反応速度(またはプラト一部の反応速度)がかなり小さいことである。見掛の反応速度をTable 3.4に示す。試料の違いを無視すると、これらはANLで得られた速度の1/3~1/4に過ぎない。

以上のごとくこれら反応の特徴は、従来熱天秤<sup>2)</sup>または $UO_2$ 単独試料について高温(400~500°C)で行われた流動層フッ素化実験結果<sup>3,4)</sup>と比べても大きな相違がある。塔出口において $F_2$ がなお大過剰にあるので、その理由はバブルなど流動層内の流れモデルによるよりはむしろ反応機構そのものに関係している可能性が高い。長い誘導期間の存在、塔内インベントリに寄らない一定の反応速度などの特徴は、中間生成物の存在と関連があろう。この点に関連して、第2章Fig. 2.11に示すごとく流動層内差圧は、 $F_2$ 導入直後必ず一旦は増加する。粉末の流動化性状が変化したことも考えられるが、 $UO_2F_2$ のような中間生成物の場合には層重量が増加したためと理解することが出来る。しかし、 $UO_2F_3$ の生成反応がきわめて早いと言われている<sup>2,5)</sup>ことを考慮すると、 $F_2$ 収支上誘導期間が長過ぎる。また広範囲な反応時間において生成速度が一定である事実などから、生成した $UF_6$ の $UF_4$ への還元反応など、より複雑な反応が並発している可能もある。

## 3.4 結 言

以上の結果から350°Cにおいてほぼ定量的に酸化ウランをフッ素化出来ることが確認された。しかし、速度的な特性については、従来の報告と異って複雑であり、少なくとも350°C以下の低温度条件では、条件による相違が大きく、FPの共存を含めた試料の違いの他、 $F_2$ 濃度、温度など化学的因子および流動層反応に特有なバブルの影響など物理的因子についても含め、バラ

メーター的な検討を行いその特性を把握することが望まれる。

参 考 文 献

- 1) N.M.Levitz et al. : ANL-7583 (1969)
- 2) M.Iwasaki. : J.Inorg.Nucl.Chem. vol.26, p1858 (1964)
- 3) L.J.Anastasid et al. : ANL-7372 (1967)
- 4) A.A.Jonke et al. : ANL-6379, p159 (1961)
- 5) G.Vandenbussche. : CEA-R-2859 (1966)

Table 3.1 Fluorination process

	Simultaneous Fluorination	Selective Fluorination			
		F <sub>2</sub>	BrF <sub>5</sub>	BrF <sub>3</sub>	ClF <sub>3</sub>
U	10-90% F <sub>2</sub> 500°C	~20% F <sub>2</sub> 350°C	~20% BrF <sub>5</sub> 200°C	?	~25% ClF <sub>3</sub> 300°C
Pu		90% F <sub>2</sub> 550°C	90% F <sub>2</sub> 550°C	90% F <sub>2</sub> 550°C	90% F <sub>2</sub> 550°C

Table 3.2 Average operating condition for fluorination of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> powder

RUN NO. ;	UF-2	UF-3	UF-4	UF-5	UF-6
<b>Material Charged</b>					
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ; Kg.	0.50	1.93	5.13	5.23	5.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Kg.	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1/4.0	1/1.04	1/0.39	1/0.38	1/0.38
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Oxidation of UO <sub>2</sub> pellet	Oxidation of UO <sub>2</sub> powder	Oxidation of UO <sub>2</sub> powder
<b>Fluorinating Conditions</b>					
<b>Temperatures</b>					
Fluidized Bed ; °C	350-360	350-360	350-360	350-360	350-360
Disengaging Section ; °C	200-220	300-330	280-300	280-300	300-350
F <sub>2</sub> Concentration ; v%	7.2	9.3	20.0	20.0	20.0
GAS Velocity ; cm/hr	18	14	20	20	20
Reactor Pressure ; mm Hg	880-920	880-1040	880-(2000)	880-(1490)	880-(1600)
Fluorination Time ; Hr	4.5	10.5	7.0	10.0	8.5

Table 3.3 Uranium balance for fluorination of  $U_3O_8$  Powder

	UF-2		UF-3		UF-5	
	G	%	G	%	G	%
URANIUM CHARGED	420	100	1632	100	4435	100
URANIUM RECOVERED						
UF <sub>6</sub> CYLINDER	—	—	1463	90	3950	89
NAF TRAPS	281	67	42	3	150	3
SODA LIME TRAP	—	—	—	—	203	5
TOTAL	281	67	1505	93	4303	97
URANIUM LOST						
BED $Al_2O_3$	46	11	0.6	0.04	8.4	0.2
REACTOR WALL	54	13	—	—	—	—
BLOW BACK FILTERS	24	6	8	0.5	13	0.3
TOTAL	124	30	8.6	0.54	21.4	0.5
UNACCOUNTED <i>for</i>	15	3	118.4	646	110.6	2.5

Table 3.4 Apparent reaction rate for fluorination of  $U_3O_8$  powder

Run	fluorination rate	
	kg UF <sub>6</sub> /hr	kg·UF <sub>6</sub> /hr·cm <sup>2</sup>
UF - 02	130 ~ 140	~ 2.8
- 03	340 ~ 360	6.8 ~ 7.1
- 05	490 ~ 520	9.8 ~ 11

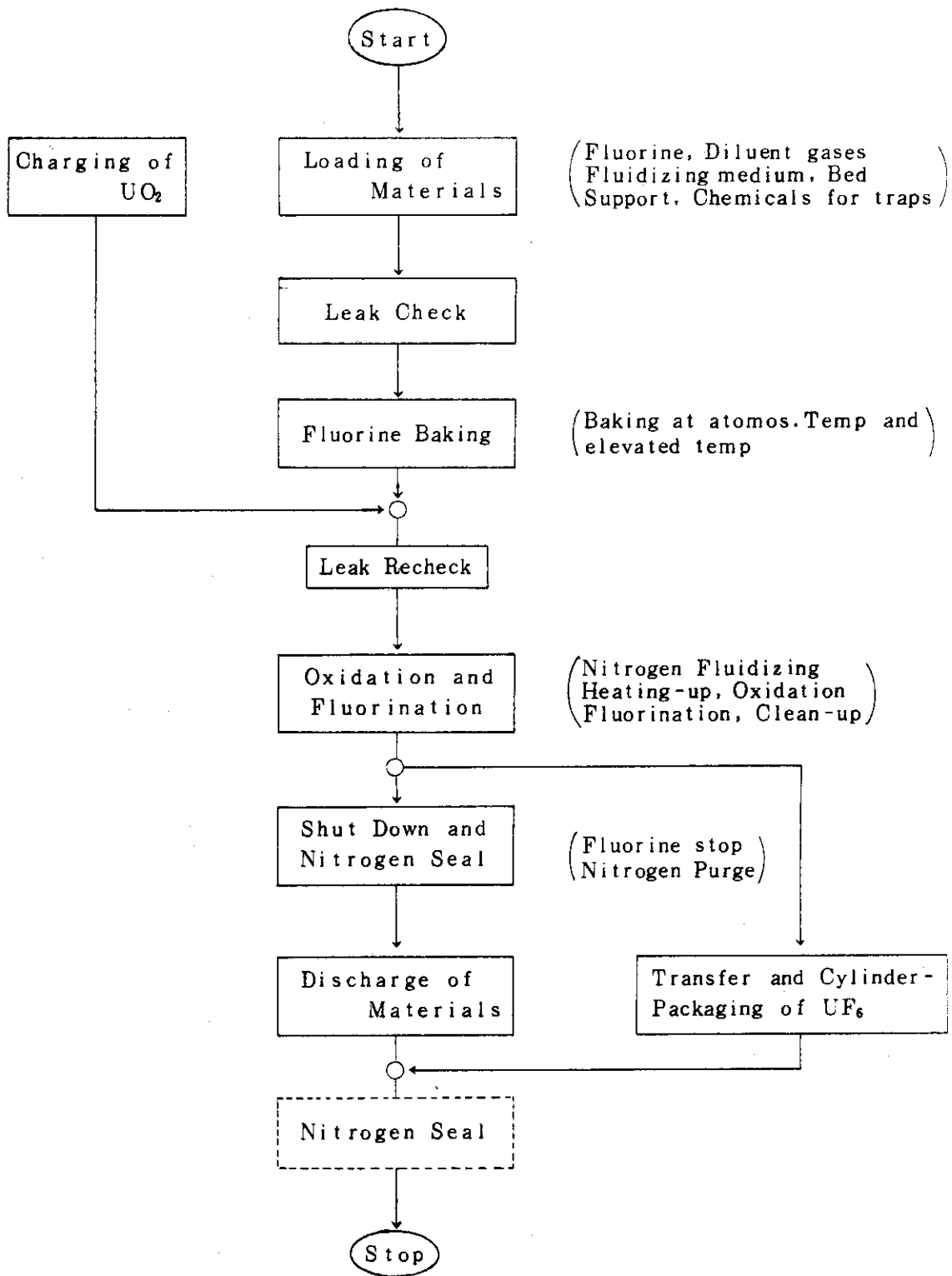


Fig 3.1 Operation procedure for  $U_3O_8$  fluorination in fluid-bed

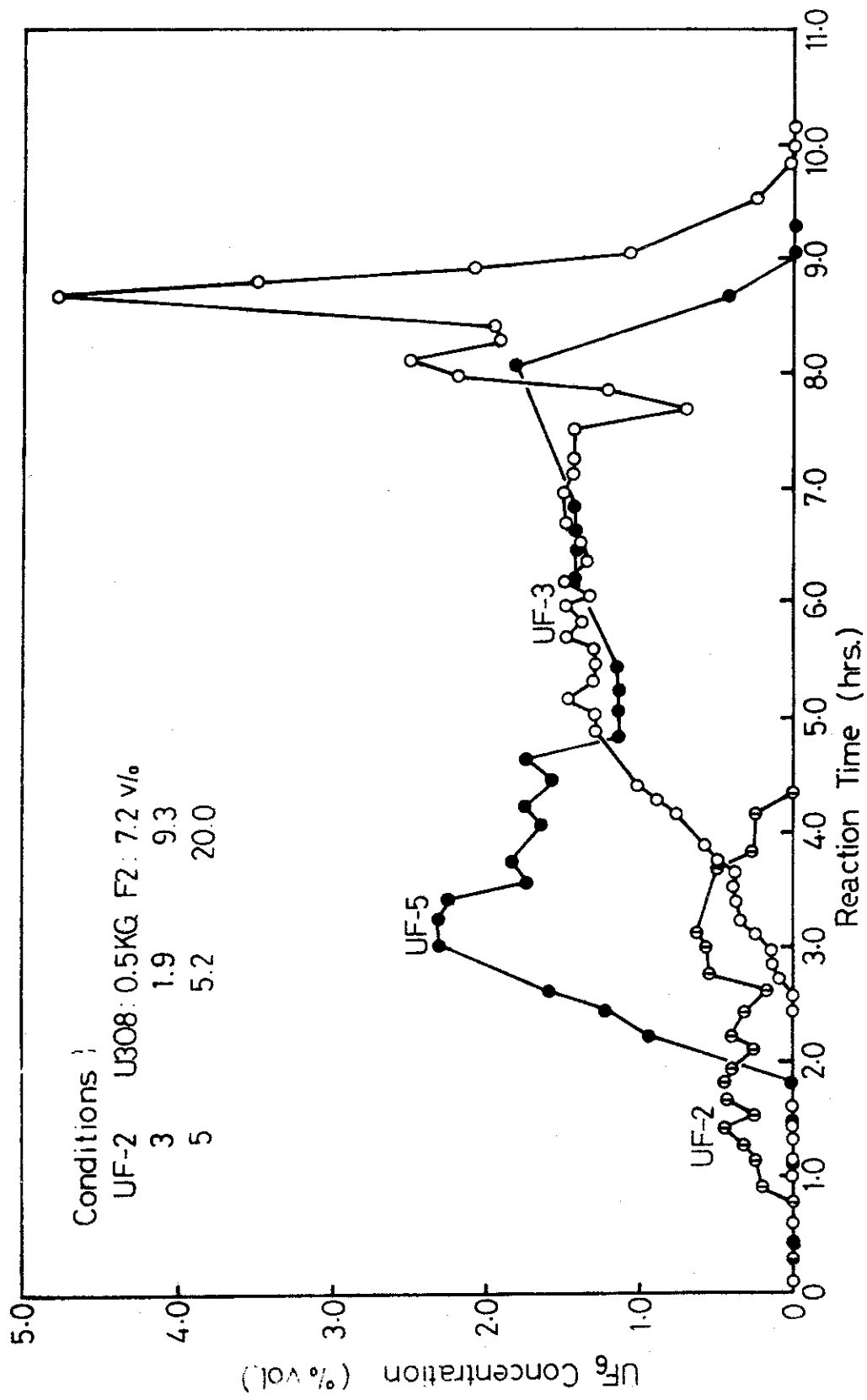


Fig. 3.2 Fluorination of  $U_3O_8$  powder in fluid-bed

4  $U_3O_8$ ,  $UO_2$  のフッ素化速度

八木 英二\*, 前田 充, 鏡 八留雄, 宮島 和俊

## 4.1 緒 言

原研で選定した「 $F_2$  二段フッ素化法」は、低温低濃度で先ずウランを揮発させ、次いで高温高濃度の条件下でPuを揮発させようとするもので、Pu回収率の点から、出来るだけおだやかな条件でUをフッ素化することが必要である。しかし、このような条件ではフッ素化速度の低下が避けられないので、反応器の寸法決定、操作方式（回分、半連続、連続など）の選定、 $F_2$  利用率の改善などプロセス設計の面から、この温度でのフッ素化速度を把握しておくことが重要となる。

そこでフッ素化温度を350 °Cに定め、第1章で述べ3インチ直径流動層を用いてUのフッ素化を行い、ほゞ収支良く反応させ得ることを確認し（第3章）、引続いてこの付近でのフッ素化速度、 $F_2$  利用率に関する検討を行った。この結果、バッチ量、温度、フッ素濃度など種種の操作条件の速度に及ぼす影響が明らかにされたのでこれらについて報告する。

## 4.2 実験方法

実験装置、試薬、フッ素化手順などに関しては、第3章にほゞ順じたので、とくに異なる点および前記しなかった部分についてのみ触れる。

## 4.2.1 試料（酸化ウラン）

Table 4.1 に示す $UO_2$ ,  $U_3O_8$ を用いた。

- (1)  $UO_2$ ; Reador Grade の $UO_2$  ペレットを粉碎後篩い分け、100メッシュ以下のものを使用した。
- (2)  $U_3O_8$ ;  $UO_2$  粉末を流動層により450 °Cで5~7時間空気酸化したもの。親の $UO_2$  には、上記試料(1)またはADU法により製造された $UO_2$  粉末を使用した。

とくにこの様な試料を用いた理由は、原研・再処理研究室で目標としているフローシートに沿ったもので、このフローシートでは使用済燃料を融解法により被覆材（SUS）を除去した後、燃料ミートを機械的に粉末化し、さらに必要により酸化させ、フッ素化塔に供給することを想定している。

## 4.2.2 反応条件

実施した実験条件の範囲をTable 4.2 に示す。これらの設定の根拠は、主として「 $F_2$  二段フッ素化法」のプロセス条件に基いている。従来行われて来た流動層によるフッ素化反応は、 $UF_6$  を製造を目的とした場合が多いので、出発原料を $UF_4$  とするか、もしくは450 °C以上の高温での結果が多く、表のような低温低濃度でのフッ素化特性については余り知られていない。

分離部温度は、この部分での粉末の蓄積を防止するため、第3章で述べた知見に基づき、主

○印 □頭発表者

\* 現在 三菱金属㈱



として 250 °C で実施して来た。また  $Al_2O_3$  量は当初この装置量を 1.5 ~ 2 kg の一定値に設定して実施して来たが、 $UO_2$  の酸化過程で発生するケーキング（非流動化）を防止するため、その後 4.5 kg に上げざるを得なかった。また塔内圧は出来るだけ一定となる様約 1000 mmHg に調整しつつ実験を行った。

#### 4.2.3 分 析

出口ガス中の  $UF_6$  および  $F_2$  濃度を、後述する差動型熱伝導度計 (TCC) またはインラインガスクロマトグラフを用いて測定した。TCC の場合には濃度の連続分析が可能である。

### 4.3 実験結果と報告

#### 4.3.1 球減少モデルの適用性と平均反応速度

##### (1) 球減少モデルの適用性

ガス状生成物のみを伴う気固反応に対し、表面反応律速における未反応殻モデル<sup>1)</sup> (ウランのフッ素化反応については球減少モデル<sup>2)</sup>とも呼ばれる) を適用すると、未反応率の  $1/3$  乗 ( $(1-F)^{1/3}$ ) が時間に対し直線となるいわゆる「 $1/3$  乗則」により速度データを整理できる。このモデルが、酸化ウランのフッ素化反応について成立することは熱天秤実験<sup>3)</sup> や高温での流動層実験<sup>2,4)</sup>でも認められている。

Fig. 4.1 は代表的な結果についてこのモデルを適用したもので、図示したごとく直線からの偏倚が著しい。球減少モデルによれば、図のプロットにおける直線 (曲線) の勾配は下式で与えられる見掛けの反応速度  $k'$  を与えるが、Table 4.3 に示すようにこの値は反応率によって変化し一定とならない。

$$k' = \frac{k_0}{r_0 \rho}$$

ここで、 $k_0$  は表面積あたりの反応速度、 $r_0, \rho$  はそれぞれ粒子の初期半径、密度を示す。

また、モデルの前提より  $k'$  は回分反応においても初期装荷量に依らない一定値を与えるべきにも拘らず、Fig. 4.2 に示すごとく、 $k'$  は初期装荷量へ強く依存している。ただし、 $k'$  は塔軸方向の勾配に基づく有効な  $F_2$  濃度の項が含まれており、この有効  $F_2$  濃度は初期装荷量にも依存するが、ここで述べる結果はいずれも反応速度が小さく塔入/出口の  $F_2$  濃度変化が小さいので、この影響は少ない。

以上の考察から、従来の「球減少モデル」は 350 °C 近くの低温における酸化ウラン粉末単独の流動層フッ素化反応に適用できないことが判る。

##### (2) 平均反応速度 ( $R_{100}$ )

第 3 章で述べたごとく、この温度でのウランのフッ素化は、回分反応の場合流動層内ウラン量の減少に依らず、一定の反応速度となる。見掛け上「球減少モデル」が適用できないのも同じ理由による。この本質的な原因は、反応機構そのものの複雑さに依ると推定されるが、当面データ整理を進める上で何らかの速度表示が必要なので、上述の生成パターンを考慮しつつ、次のような平均の反応速度 ( $\overline{R}_{100}$ ) を用いた。

$$\overline{R}_{100} = \frac{W}{\tau_{100}}$$

ここで、 $W$ は初期装荷量、 $\tau_{100}$ は反応完結時間である。

Table 4.4に示したごとく、 $\overline{R}_{100}$ の物理的意味は、有効な反応表面積（ $A$ ）が、反応に参与するウラン質量 $W$ の $n$ 乗に比例すると仮定することによって理解することが出来る。この結果、 $\overline{R}_{100}$ も初期装荷量の $n$ 乗に比例することになる

#### 4.3.2 フッ素化速度

初期装荷量に対する平均反応速度の大きさをFig. 4.3に示す。図より、Table 4.4で示した指数 $n$ は、0.8となる。モデルの物理的意味に遡って考えると粒子が均一径である場合には、 $n=1$ でなければならないが、ここで1より小さい値が得られる理由として、粉末が凝集して、有効反応面積が低下していることを挙げる事が出来る。また一定濃度、流速の場合には平均の $F_2$ 濃度は、反応度の大きいまたはインベントリーの大きい場合に低下するが、前述のごとくこの影響は比較的小さい。

なお、図にはPuおよびFPを添加した試料についてのANLの結果<sup>(4)</sup>およびPuのみを添加した別の原研における結果<sup>(5)</sup>も比較のため示してある。これらはともに、2インチ径流動層で行ったものであるが、前者はここで述べる値に比べ～3倍高いにも拘らず、後者との差は殆んど認められない。これらの理由は明らかでない。

温度の依存性をFig. 4.4に示す。活性化エネルギーは、29 kcal/molとなり、この値は、熱天秤（16～33 kcal/mol）で報告されている結果<sup>(6)</sup>とよく一致している。

同様に $F_2$ 濃度の依存性をFig. 4.5に示す。初期 $F_2$ 濃度に対し、平均反応速度はほぼ比例することが示され、この特性も熱天秤の結果と一致している。

$UO_2$ と $U_3O_8$ との試料差については、これを厳密に比較していないが、一例をTable 4.5に示す。また、Fig. 4.3～4.5には、 $UO_2$ （○）とともに $U_3O_8$ （●）の結果も同一の基準で整理されているが、Table 4.5の結果および図中の●と○との分布に顕著な差が認められないことから、両者の差異は比較的小さいものと推定される。 $Al_2O_3$ 装荷量（層高）、ガス流速の影響についてもとくに同一条件で比較して実施していないが、同様の理由からその大きさは小さいと考えられる。

#### 4.3.3 $F_2$ 利用率

総括の $F_2$ 利用率を次の様に定義する。

$$\eta_{100} = \frac{\text{仕込量のウランが100\%反応するに要する化学当量フッ素}}{100\%反応するまでに通気した全フッ素}$$

この様な定義の $F_2$ 利用率に対しては、Fig. 4.6に示したごとく、前項で定義した平均速度 $\overline{R}_{100}$ と関係づけられているので、操作因子に対する依存性は、前項の結果より推定でき、Fig. 4.6の結果はこれを示している。利用率の大きさは、ANLでの報告結果<sup>(4)</sup>と比較すると、フッ素化速度同様に相当に低い。

この様な低い $F_2$ 利用率への対策として、未反応の $F_2$ ガスを循環させることが考えられる。Fig. 4.7の循環系における $F_2$ 収支に基づき、1パスの $F_2$ 利用率に対する循環時 $F_2$ 利用率の計算結果をFig. 4.8に示す。これよりここで報告した低い $F_2$ 利用率の場合において、未反応ガスを循環させることにより、80～90%以上の高い $F_2$ 利用効率を達成できる。ただし、 $\eta_{max}$ を実現するには、最適のブリード比 $\alpha$ を選定する必要があり、酸化ウランをフッ素

化する場合に $O_2$ が副生することを考慮すると、 $F_2$ 稀釈ガスはもとより、ブローバックガスまたは計装用パーシガスに対して $O_2$ または $F_2$ を用いることが $F_2$ 利用率から見たプロセスシステムとして、より好ましいと結論される。

#### 4.4 結 言

350°C近辺での酸化ウラン粉末のフッ素化を3インチ径流動層を用いて行い、フッ素化速度および $F_2$ 利用率について検討した。その結果、

- 1° 上記の低温度では、球減少モデルで速度データを整理することは出来ず、むしろ単純な平均反応速度( $R_{100}$ )を用いた方がより实际的であること。
- 2° このような $R_{100}$ で、速度データを整理すると温度、 $F_2$ 濃度など操作因子に対する依存性は、熱天秤などで報告されている結果とよく一致すること。
- 3° しかし、速度絶対値そのものはANLらの結果に比べ著しく小さいこと。
- 4°  $F_2$ 利用率についてもこのような低温度では同様に低い値しか得られないが、未反応 $F_2$ の循環を実施することによって、総合の $F_2$ 利用率として80~90%以上の高い値を期待し得ること。

などの結果を得た。

#### 参 考 文 献

- (1) D. Kunii & O. Levenspiel: "Fluidization Engineering", John Wiley and Sons, NY, (1962), p480
- (2) L.J. Anastasia et al.: I & EC, Process Des. and Development., No 10, p150 (1971)
- (3) M. Iwasaki: J. Inorg. Nucl. Chem. Vol 26, p1858 (1964)
- (4) L.J. Anastasia et al.: ANL-7372 (1967)
- (5) 再処理研究室: JAERI-M 6392 (1976年2月)
- (6) 例えば(3)の他に,
  - a) T. Yahata and M. Iwasaki: J. Inorg. Nucl. Chem. Vol 26, p1863 (1964)
  - b) G. Vandenbussche: CEA-R 2859 (1966)
  - c) C.E. Stevenson et al.: Progress in Nuclear Energy Series III, Process Chemistry, vol.4 p347~398 (1970)

Table 4.1 Characteristics of Uranium Oxide Powders

	UO <sub>2</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	
		Type A	Type B
Preparation of Powders	Mechanical Crushing of the UO <sub>2</sub> Pellet	Oxidation of the UO <sub>2</sub> Powder shown on the Left Column	Oxidation on the UO <sub>2</sub> Powder prepared by the ADU Method
Oxidation Conds. Temperture Oxidizing Gas Oxidation Time		450°C Air 7~9 Hr	
Properties Original UO <sub>2</sub> of Powders Mean Particle Surface Area Density Chemical Purity	11.5μ 0.09m <sup>2</sup> /g 10.53g/cc Reactor Grade	} Same as the left Coulumn	3.3 μ 3.3m <sup>2</sup> /g Reactor Grade

Table 4.2 Fluorinating Conditions

Uranium Oxide	0.5 ~ 5 kg
Wt. Ratio of Oxide/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25 ~ 2.6
Bed Temperature	330 ~ 400°C
Fluorine Concentration	7 ~ 30 v/o
Superficial Gas Velocity	1.4 ~ 2.0 cm/s

Table 4.3 Apparent Reaction Rate Constant by Sphere Diminishing Model for Uranium Oxide Fluorination

Temperature	unreacted fraction ((1-F))	
	0 ~ 0.5	0.5 ~ 1.0
330°C	0.8 1/min	1.4 1/min
350	1.7	3.5
380	6.9	6.9

Table 4.4 Equation of Average Reaction Rate

$$-dw/dt = \alpha k A C_{avg} \quad (1)$$

$$k = k_0 \cdot \exp(-E/RT) \quad (2)$$

$$A = a (W)^n \quad (3)$$

$$1 - (W/W_0)^{1-n} = (1-n) K t / W_0^{1-n} \quad (4)$$

$$K = \alpha \cdot a \cdot k \cdot C_{avg} \quad (5)$$

$$W = W_0 \quad \text{at} \quad t = 0$$

$$W = 0 \quad \text{at} \quad t = \tau$$

$$W_0 / \tau = (1-n) W_0^n K \quad (6)$$

$$= \overline{R}_{100}$$

Table 4.5 Reactivity Comparison between  $UO_2$  and  $U_3O_8$ 

Fluorinating Conditions	$UO_2$	$U_3O_8$	
		Type A	Type B
Charge : 1.5 kg	$gUF_6/h$	$gUF_6/h$	
Temp : 350°C	260	350	
Fluorine: 20 v/o			
Charge : 1.5 kg			$gUF_6/h$
Temp : 350°C	175	—	140
Fluorine: 9.6 v/o			

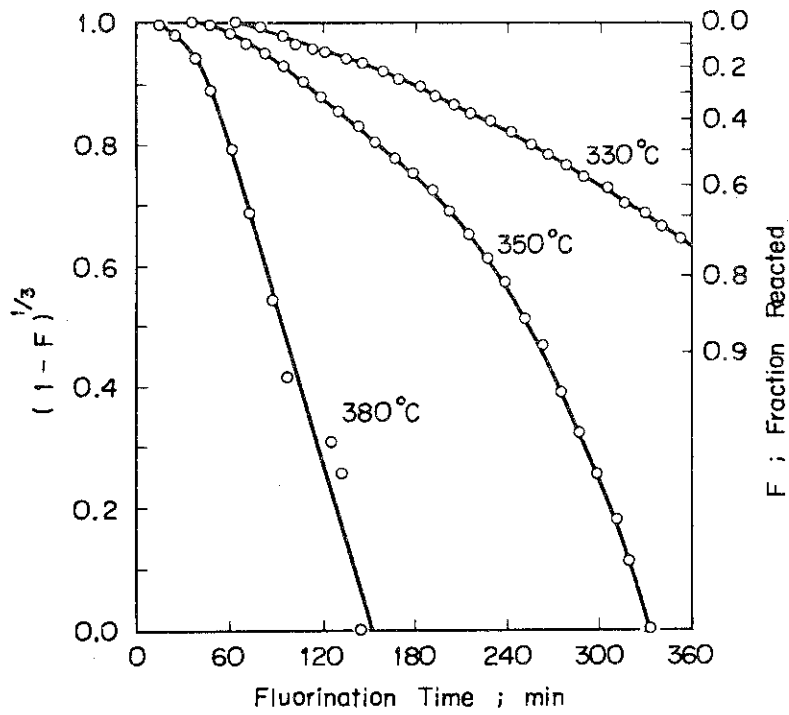


Fig. 4.1 Application of the Sphere Diminishing Model to Fluorination of  $UO_2$  Powder

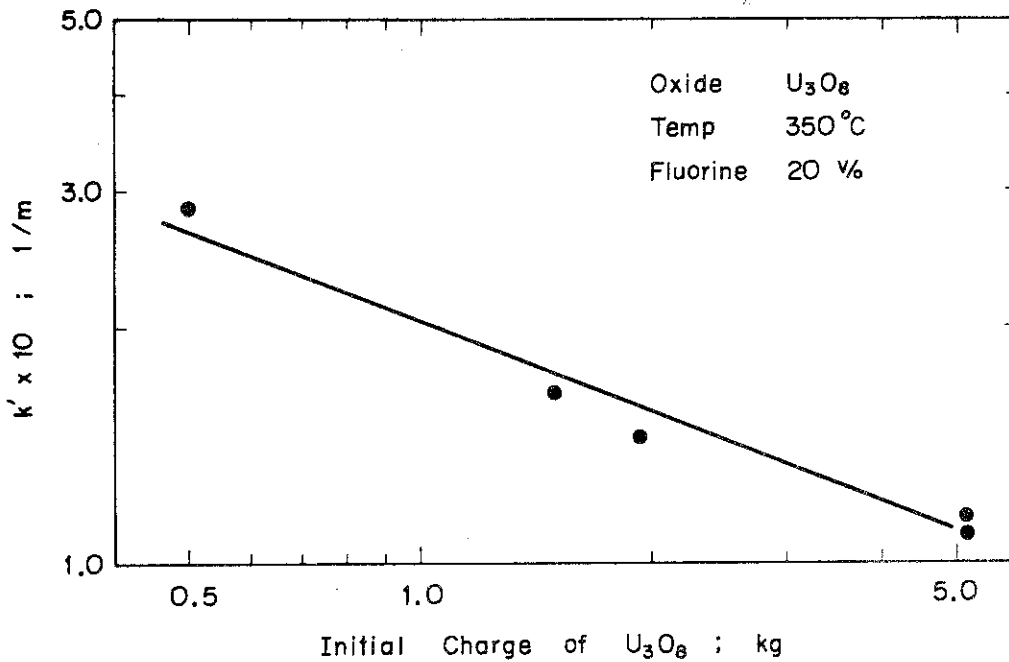


Fig. 4.2 Dependency of Rate Constant  $k'$  on Initial Charge

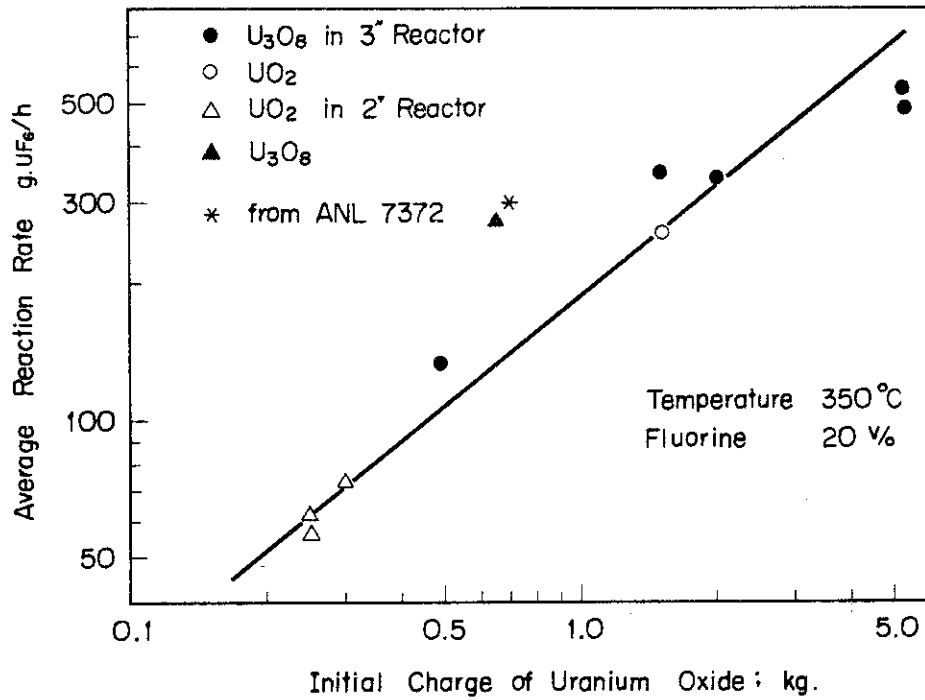


Fig. 4.3 Effect of Initial Charge on Fluorination of  $UO_2$  Powders

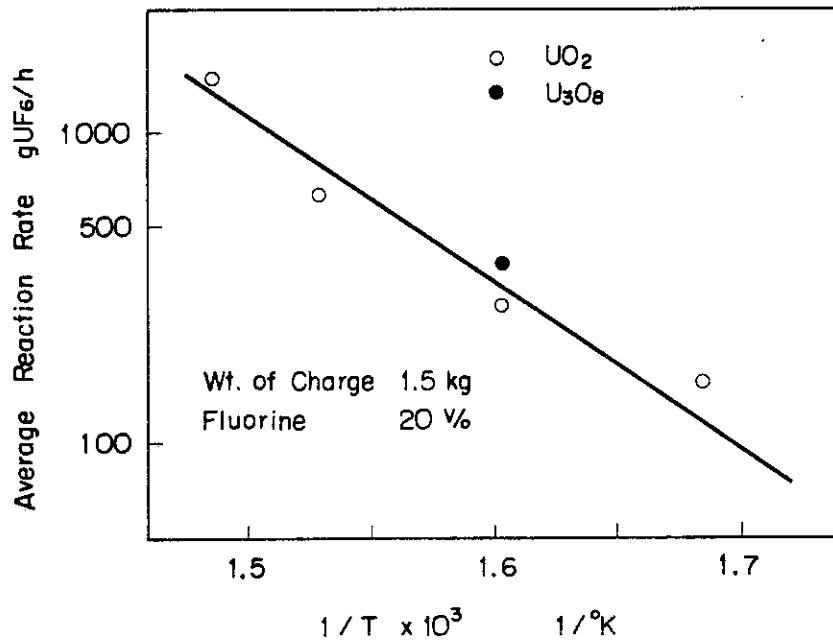


Fig. 4.4 Effect of Temperature on Fluorination of  $UO_2$  Powder

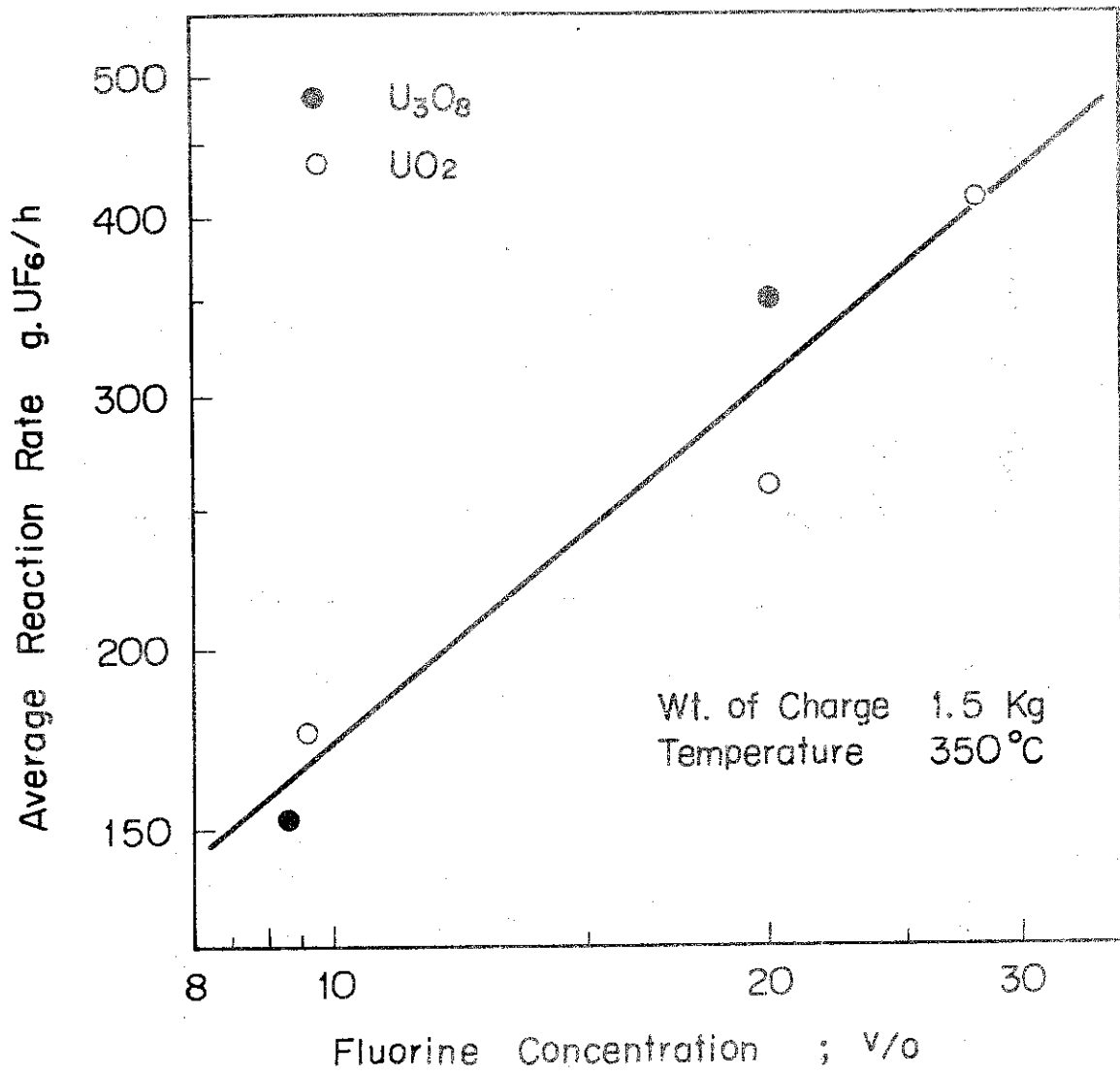


Fig.4.5 Effect of Fluorine Concentration on Fluorination of UO<sub>2</sub> Powder



$$\begin{aligned} \eta_{100} &= \frac{F_2 \text{ theoretical}}{F_2 \text{ supplied}} \\ &= \frac{\alpha W_o}{FCT} = \alpha \frac{R_{100} \tau}{FCT} \\ &= \alpha \frac{R_{100}}{FC} \end{aligned}$$

$R_{100}$  ; Average Reaction Rate  
 F ; Total Gas Flow Rate  
 C ; Inlet F2 Concentration  
 $\alpha$  ; Constant

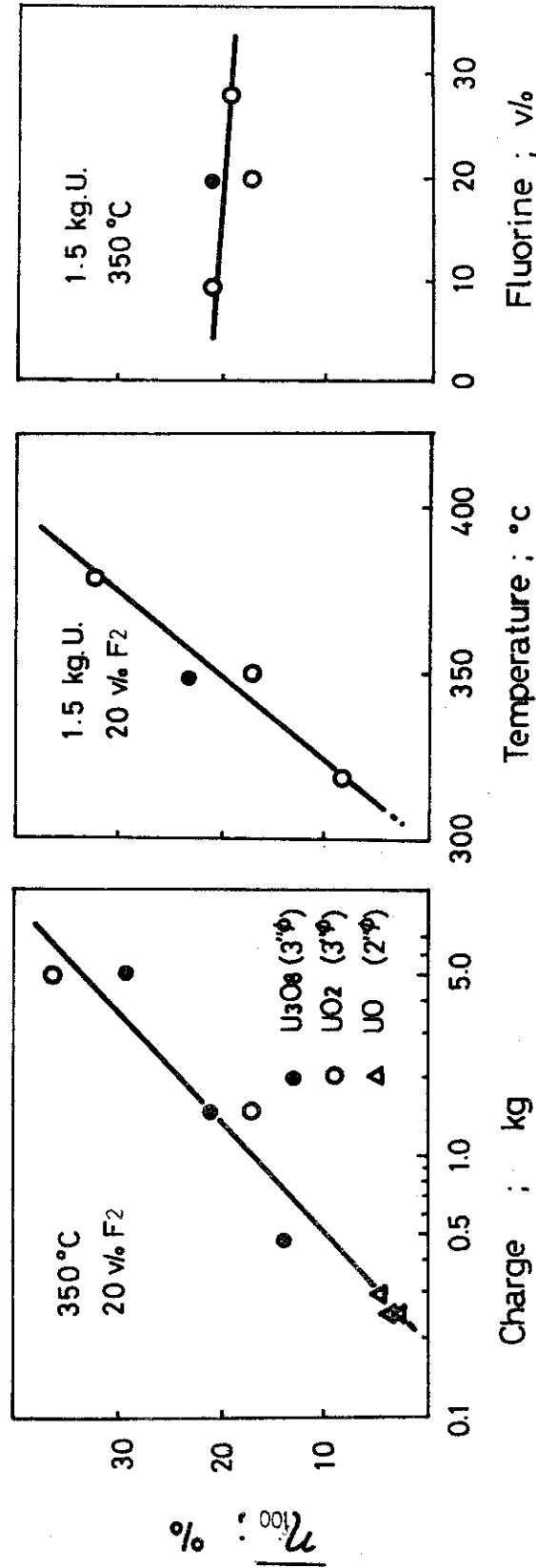
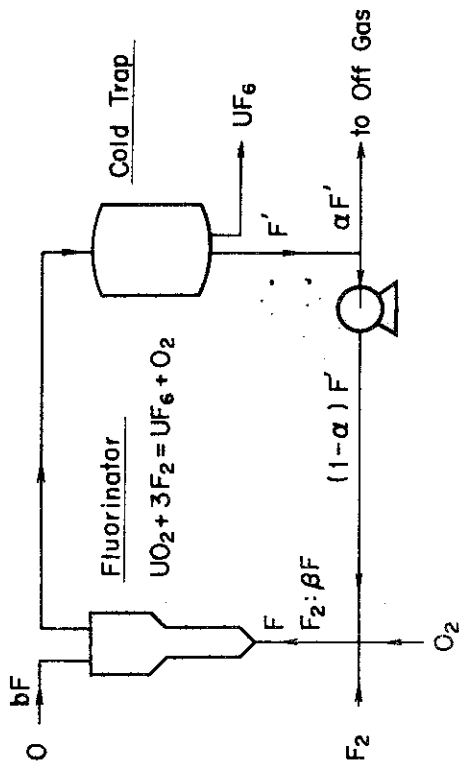


Fig. 4.6 Fluorine Utilization



$$\eta_{\max} = \frac{\eta'}{1 - (1 - \alpha_{\min})(1 - \eta')}$$

$$\alpha_{\min} = \frac{b + \frac{1}{3}\beta\eta'}{1 + b - \beta(1 - \frac{1}{3}\eta')}$$

- $\eta$  : "Recycle" Fluorine Utilization
- $\eta'$  : "One Pass" Fluorine Utilization
- $\alpha$  : Fraction of Vented Gas
- $\beta$  : Concentration of  $F_2$  in Feed
- $b$  : Dilution due to Reactor Operation

Fig. 4.7 Gas Recycle in Fluorination

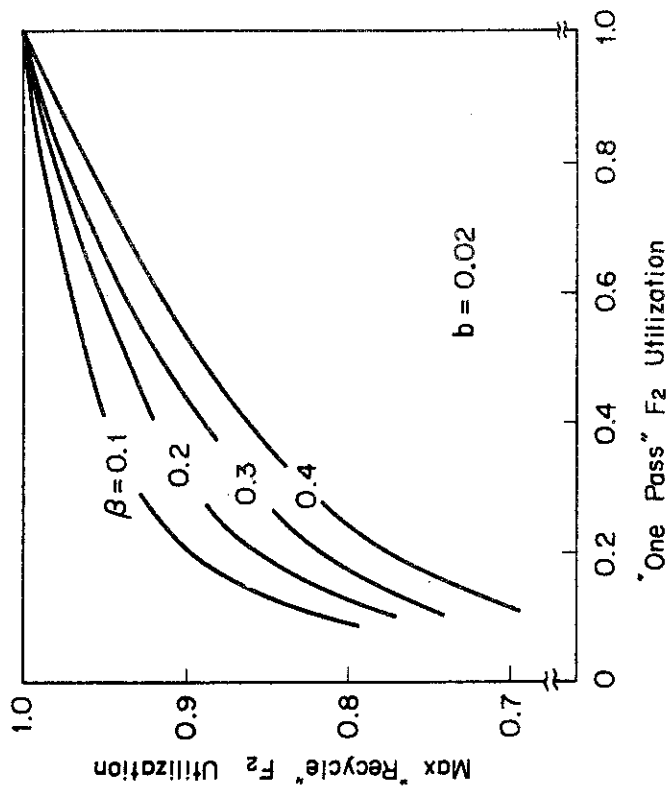


Fig. 4.8 Fluorine Utilization for Gas Recycle Operation

5 UO<sub>2</sub> 連続フッ素化

前田 充, 鏡 八留雄, 宮島 和俊, 八木 英二\*

○ 佐々木憲明\*\*

## 5.1 緒 言

再処理研究室ではフッ化物揮発法による高速炉燃料再処理の技術開発を目標に、工学規模流動層によるウランのフッ素化実験を進めて来たが、今回はこの一環として、炉心模擬燃料の半連続操作条件下におけるフッ素化実験を行ったので、その結果を報告する。

実験の主な目的は、① 粉体の連続定量供給性の確認、② 目標としているプロセスである「F<sub>2</sub> 2段フッ素化」条件、すなわち 350°C, 20 vol % フッ素条件下でのウランのフッ素化速度の測定、③ および、それに及ぼす添加物の影響の有無の確認などを行い、フッ素化反応に関する工学的データを得ることである。なお、ウランのフッ素化反応に関して、添加物の影響を調べたデータは諸外国では無いようである。

## 5.2 実 験

## 5.2.1 実験装置および実験方法

装置のブロックダイアグラムを Fig. 5.1 に示す。装置は試料供給系、脱湿空気およびフッ素ガス供給系、反応器（流動層）、オフガス処理系、UF<sub>6</sub> および F<sub>2</sub> のインライン分析系などで構成されている。オフガス処理系には UF<sub>6</sub> の吸着トラップ、F<sub>2</sub> の吸着トラップおよびバックアップトラップがあり、またインライン分析系には、不純物吸着用の NaF トラップ、MgF<sub>2</sub> トラップおよび F<sub>2</sub> および UF<sub>6</sub> の分析計である TCC<sup>(1)</sup> が設けられている。

流動層への試料粉体とガスの供給法を Fig. 7.2 に示す。粉体はテーブルフィーダーから定量的に落下し、空気によって移送して、流動層下部の整流部に供給される。粉体の供給速度および供給状態は、粉体流量計<sup>(2)</sup> で測定観察した。一方フッ素ガスは空気で所定濃度に希釈して流動層下部に供給した。なお、粉体流量計には内部への粉体の付着、蓄積を防ぐために、バイブレーターとエアーハンマーを設置した。

Fig. 5.3 には、流動層の整流部分を示した。流動層においては整流器が非常に重要で、多くの工夫がなされているが、本実験では主に (b) の Cone 型整流器を用いた。この方法は通常と異なって整流用には何も充填していない。(a) は充填型の整流器で、下部には 10 メッシュ粗アルミナ 1.4 kg、上部には Ni ジョット 1.3 kg を充填した。

流動媒体は 80 メッシュ電融アルミナで、(a)、(b) の整流法についてそれぞれ 2 kg、3 kg を装荷した。このアルミナ媒体はとくに模擬燃料を用いた実験では一回ごとに交換した。

## 5.2.2 機器の操作条件

主要機器の操作条件を Table 5.1 に示す。インライン分析系に設置した NaF トラップおよび MgF<sub>2</sub> トラップは、それぞれ RuO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>、NbF<sub>5</sub> および SbF<sub>5</sub> などを効率よく吸着し、こ

○印 □頭発表者

\* 現在 三菱金属株 \*\* 外来研究員(動燃)

のトラップを設置することによってTCC内を流れるガスの圧力、流量を長時間安定に保つことができた。

### 5.2.3 試料

実験に用いた粉体試料は高速炉炉心燃料（燃焼度 100,000 MWd/T相当）を模擬した非放射性FPを添加したが、PuはUで代用した。

### 5.3 反応速度定数の計算

ウランのフッ素化速度定数を求めるために用いた計算式をFig. 5.4に示す。これは、粒子反応様式として、未反応殻モデル（球減少モデル）を、また流動層流れモデルとしてガス側ピストンフロー、粒子完全混合を仮定するとともに反応速度については反応のフッ素濃度への一次比例性を仮定し、これらの仮定に基づく定常状態における層内断面でのウラン収支式（式(1)）、代表径  $r_i$  の均一粒子をフィードした場合に得られる層内粒径分布関数（式(2)）、定義によるフッ素濃度式（式(3)）、およびこれらの式から導かれる最終式（式(4)）である。この式から、定常状態における塔出口のUF<sub>6</sub>流量GU<sub>0</sub>、F<sub>2</sub>供給GF<sub>i</sub>、層内のウラン滞留量W/Mを測定すれば、みかけの速度定数  $k/\rho r_i = k'_0$  が計算できる。

定常状態はTCCのUF<sub>6</sub>およびF<sub>2</sub>出力から判定した。一方その時のウラン滞留量は、定常状態に達した後、F<sub>2</sub>と試料の供給を停止し、回分式に再フッ素化して求めた。

### 5.4 結果および考察

Table 5.2に示す。実験は7回実施したが、いずれもブリッジなどを起すことなく安定に粉体の供給と反応を行わせることができた。

温度、フッ素濃度、空塔速度などの条件は、2段フッ素化法のconceptに基づき、それぞれ350°C、20%、25 cm/sec付近で変化させた。また粉体の供給速度は約20 g/min程度とした。

Table 5.2からわかるように、定常状態における装置内ウラン滞留量は高々100g程度にしすぎない。またF<sub>2</sub>利用率は、本実験では故意に高くすることは試みていないが、比較的容易に100%近くに達成できることが確認されている。反応速度定数は非常に大きく、熱天秤で測定されている値<sup>(3)</sup>の約10<sup>3</sup>倍である。

Table 5.3は主要な操作パラメータの影響を対比したものである。粉体の供給位置（これはCone型整流器を用いた下部からの供給と充填型整流器を用いた流動層内への供給に対応している）は、反応速度に影響を与えないことが判る。しかし、気固の接触時間、流動状態の安定性、層内温度の制御性、塔内残渣の排出性などの点でCone型により流動層下部より試料を供給するBottom feedの方が優れている。

FP添加の効果については同表からわかるように10<sup>3</sup>近い大きな差が認められる。しかし、(2)のClean reactorによる実験は、本実験に先立って流動層中央部に試料を供給するIn Bed Feedの方法で行われたものであり、再度確認を行ったところ(3)に示すように結果的に添加の効果は認められなかった。但し、塔内壁がすでにFPで汚染されていると考えられたので反応後アルミナの分析を行ったところ、相当量の不揮発FPの混入が認められた。(4)の結果は

(3)の実験の後、触媒作用を有すると考えられるPdOを約1gアルミナに添加したものであるが差異は認められなかった。In Bed FeedとBottom Feedでは反応速度に差が無いので、塔内に残留する微量のFPによってもウランのフッ素化速度は加速されるものと考えられる。しかしそのメカニズムや有効な核種は不明である。

フッ素濃度は、速度定数の測定値に多少のバラツキはあるが、Modelから予想される様に実験範囲内では速度定数には影響しないと考えられる。

Fig. 5.5は、Table 5.2に示した反応速度定数をアレニウスプロットしたものである。活性化エネルギーとして約20 kcal/moleの値が得られた。この値および塔内ウラン滞留量の再フッ素化時に消費されたF<sub>2</sub>モル量と生成したUF<sub>6</sub>モル量との比が3以上であったことから、最も可能性の高いウランの化学形はUO<sub>2</sub>である。

## 5.5 結 言

本実験の結果をまとめると次のようになる。

(1) 粉体の連続供給はスムーズに行うことができ、その供給量や供給状態は粉体流量計でよくモニターできる。

(2) ガス側ピストンフロー、固体側完全混合という簡単な仮定のもとに、ウランの流動層における半連続フッ素化挙動をモデル化し反応速度定数を求めることができる。

(3) 添加物はウランのフッ素化速度に対し非常に大きな促進効果を持つ。更に塔内に残留する程度の微量の不純物も同程度の効果を持つ。但しそのメカニズムや有効核種は現在のところ不明である。

(4) ウランのフッ素化速度が大きいことから、その塔内滞留時間が短いので、フッ素化塔の設計時の寸法決定因子は、装置内滞留量ではなく除熱面積等のパラメーターがより重要になると考えられる。

(5) 整流法としては、層内温度の制御性、流動状態の安定性、構造などの点から、Cone型整流器が優れている。

## 参 考 文 献

- (1) Tstjino, T. et al.: J. Nucl. Sci. Technol., 10, 118 (1973).
- (2) 鏡 他: 化学工学論文集, 3(1), 327 (1975).
- (3) M. Iwasaki et al.: J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1863 (1964).

Table 5.1 Operational Conditions of Process Equipment

Equipment	Charged Material	Weight (kg)	Operational Temp.(°C)	Note
Fluorinator	#80 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	<400	
UF <sub>6</sub> Trap	NaF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102/8	R. T.	UF <sub>6</sub> adsorption
F <sub>2</sub> Trap	Act. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Soda Lime	8/8	R. T.	F <sub>2</sub> adsorption
Back-up Trap	Soda Lime	8.8	R. T.	UF <sub>6</sub> /F <sub>2</sub> adsorption
NaF Trap	NaF	0.05	400	RuO <sub>x</sub> F <sub>y</sub> , NbF <sub>5</sub> adsorption
Mg F <sub>2</sub> Trap	Mg F <sub>2</sub>	0.1	120	SbF <sub>5</sub> adsorption

Table 5.2 Experimental Conditions and Results

Run	Fluid bed temp.(°C)	Gas velocity (cm / sec)	Inlet F <sub>2</sub> conc.(vol%)	Powder feed rate (g/min)	Outlet F <sub>2</sub> conc.(vol%)	Outlet UF <sub>6</sub> conc.(vol%)	Inventory UO <sub>2</sub> (g)	F <sub>2</sub> utilization effi. (%)	Reaction rate const. (min <sup>-1</sup> )
UR									
-02-1	350	26	9.5	13.5	0	2.56	119	100	0.57
-02-2	350	25	19.1	14.7	10.10	2.80	13	51	1.8
-02-3	350	26	9.9	11.0	2.95	1.67	22	72	1.4
-03-1	350	15	18.7	20.5	2.95	5.12	65	86	0.57
-03-2	285	25	18.7	11.4	13.35	2.01	118	31	0.15
-03-3	400	25	18.7	19.3	6.40	3.75	14	69	2.3
-04	300	25	19.8	19.7	11.25	3.26	103	47	0.30
-05-1	400	23	18.9	19.7	6.70	4.01	40	68	0.89
-05-2	400	25	19.1	20.9	7.30	4.11	39	65	0.97
-06	350	23	18.8	—	3.00	5.00	82	86	0.69
-07	~365	19	20.1	~20.5	6.40	4.10	23	71	1.2
UF103	390	20	20.0	—	10.90	1.54	1000	49	0.0014

Table 5.3 Effect of Reaction Parameters on Rate Constant

		a)	
	Variable		Effect
Feed Position	(1) Bottom	$k'_0 = 0.7 \sim 1.8 \text{ min}^{-1}$	
	(2) In-Bed	$= 1.2$	
FP	(1) $\text{UO}_2\text{-FP}$	$k'_0 = 2.3 \text{ min}^{-1}$	
	(2) $\text{UO}_2$ (Clean Reactor)	$= 0.0014$	
	(3) $\text{UO}_2$ (FP Contaminated Reactor)	$= 0.89$	
	(4) $\text{UO}_2\text{-Pd}$ (ibid)	$= 0.97$	
Fluorine	9.5~19 vol. %	No effect on $k'_0$	
		Linear dependency on $k'$	$(k'_0 = 0.6 \sim 1.8 \text{ min}^{-1})$

a)  $k'_0 = k/\rho r_i$  ,  $k' = k'_0 \cdot C_{F_2}$

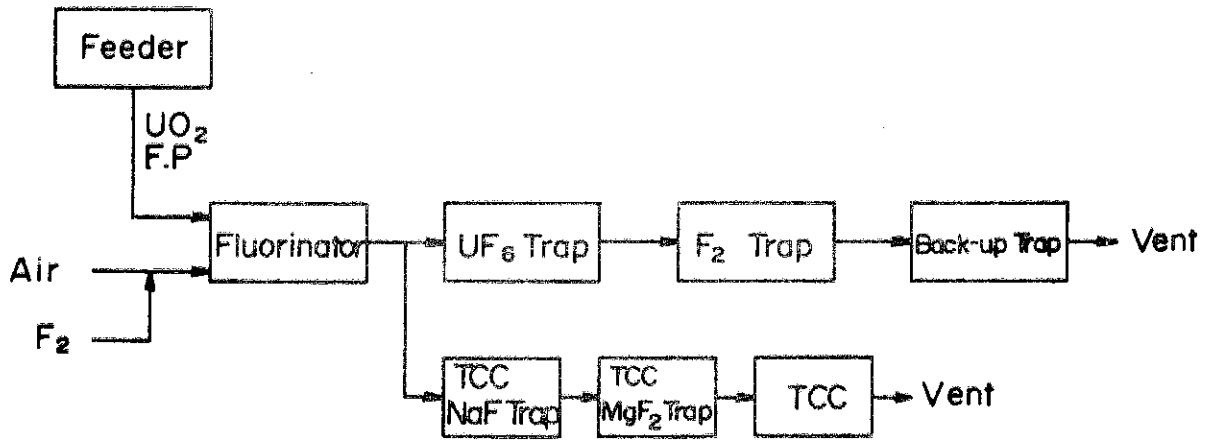


Fig. 5.1 Block-diagram of experimental system

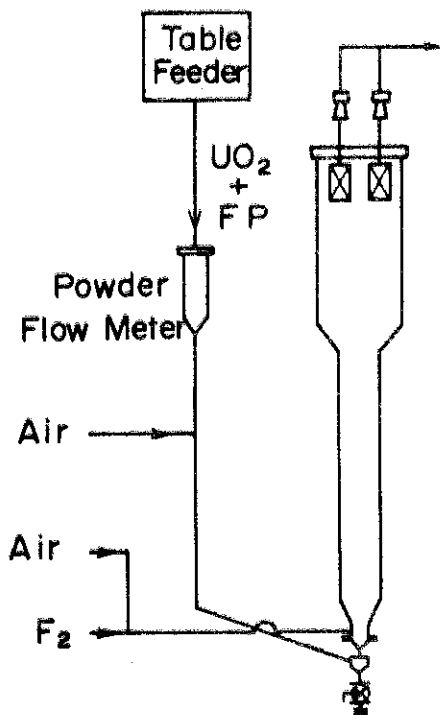


Fig. 5.2 Fluorinator system

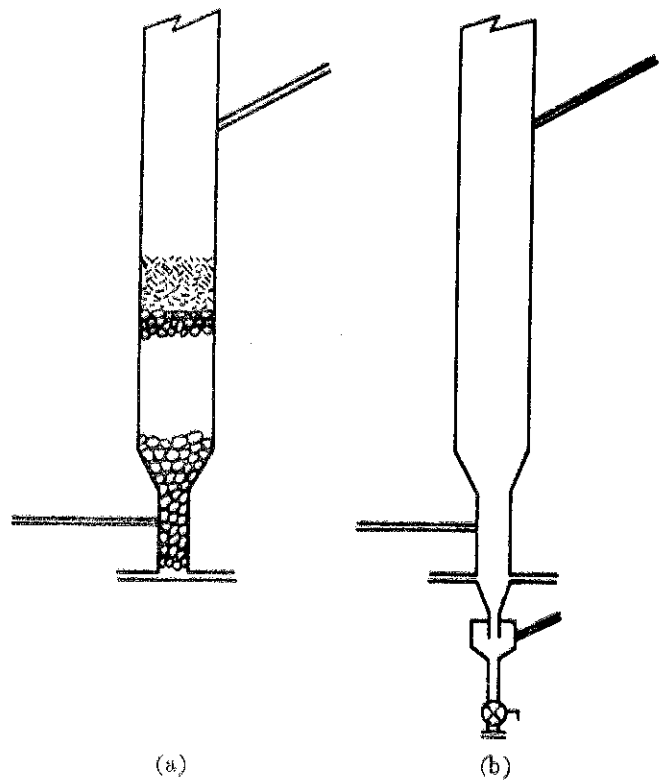
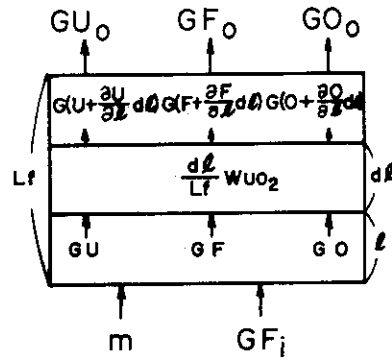


Fig. 5.3 Gas-solid distributor for continuous fluorination





$$G \frac{dU}{d\ell} = \int_0^{r_i} \left( \frac{W \cdot P(r) \cdot dr}{ML_f (4/3) \pi r^3 \rho} \right) \cdot (k \cdot C_{F_2} \cdot 4\pi r^2) \quad (1)$$

$$P(r) = \frac{4r^3}{r_i^4} \quad (2)$$

$$C_{F_2} = \frac{GF}{G(1+F+U+O)} = \frac{F_i - 3U}{1 + F_i - U} \quad (3)$$

$$GU_0 - G \left( \frac{2}{3} F_i + 1 \right) \ln \left( 1 - 3 \frac{GU_0}{G F_i} \right) = 12 \cdot \frac{W}{M} \cdot \frac{k}{\rho r_i} \quad (4)$$

Fig. 5.4 Reaction model in fluidized bed

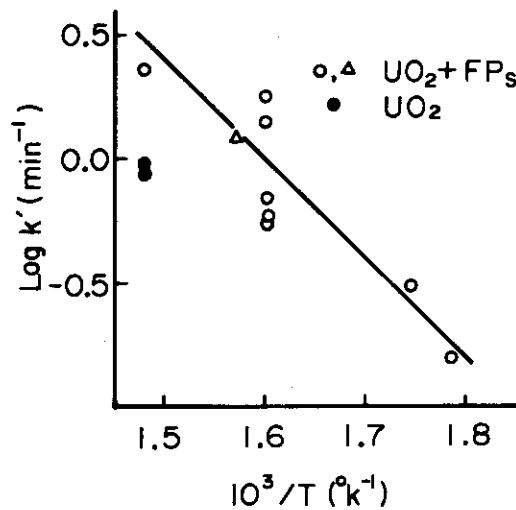


Fig. 5.5 Temperature dependence of rate constants

6 UF<sub>6</sub>-F<sub>2</sub>系インラインガスクロマトグラフの試作

○ 杉川 進, 辻野 毅

## 6.1 緒 言

第3章に示すように、ウランフッ素化実験において、UF<sub>6</sub>およびF<sub>2</sub>濃度の分析は、フッ素化速度、反応の終点を知る上で重要である。

そこでこれら濃度の自動半連続的な分析法として、ガスクロマトグラフ法を採用した。予めUF<sub>6</sub>-F<sub>2</sub>系カラムの最適化実験を行い、この結果に基づいてインラインガスクロマトグラフを試作し、ほぼ実用に供し得る結果を得た。

## 6.2 カラムシステム

単一カラムによるUF<sub>6</sub>, F<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>の分離系がいまだ見出されていないので、ここではUF<sub>6</sub>ブリカット法をとり上げ、第1カラムによって、UF<sub>6</sub>とF<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>の分離を、第2カラムによってF<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>の分離をするシステムを採用した。

6.2.1 UF<sub>6</sub>分離カラム

これまでに報告されたUF<sub>6</sub>-F<sub>2</sub>系カラム条件をTable 6.1にまとめた。いずれも担体としてKel-Fまたはそれに相当するダイフロンを、またカラム液相としてKel-Fまたはダイフロイルを使用しており、かなり高いF<sub>2</sub>/UF<sub>6</sub>の分離度<sup>(1)-(5)</sup>が報告されている。しかしながら、これらの値は微量成分の分離度を示すもので、ウランフッ素化実験のプロセス条件のように大きな濃度分布をもつ場合の分離(とくに、ピーク分離を示す分解能)については、ほとんど報告されていない。

筆者らは、インラインガスクロの設計に先立って、プロセス条件における最適カラムを定めることを目的に、まずこの点を予備的に検討した。

Table 6.2は、これらの結果をまとめて、定性的に表わしたものである。とくに重要な分解能については、カラム長さ、液相濃度を増すとこの値は増加し、また流量、カラム温度、サンプリング容量を増すと減少する傾向のあることが判り、なかでも液相濃度による効果が見出された。

一方、第1カラムに要求される重要なカラム特性は、(i)できるだけ短時間に、ウランフッ素化実験の最大推定濃度(約~7v/o)程度のUF<sub>6</sub>ピークを分離すること、(ii)また装置の簡易性のため、カラムの温度は、室温よりもいく分高い温度で良いことが望しい。

以上のカラム特性に関する予備実験結果および要求されるプロセス条件を考慮して、種々な条件でさらに実験を行い第1カラムの最適条件として、Table 6.3の条件を選定した。すなわち、担体としてダイフロン、液相として#50ダイフロイル40w/o、カラム長さおよび内径は、それぞれ3m, 0.4cm、カラム温度は40°Cである。キャリアーガスの流量は、F<sub>2</sub>, 空気とも分解能が1以上で、かつ保持時間の短かい(6~8分)約100ml/minの附近に設定することにした。

### 6.2.2 F<sub>2</sub> 分離カラム

このカラムについても、同様の最適化実験を行い、F<sub>2</sub>をKClによってCl<sub>2</sub>に置換することによって第1カラムの条件において、F<sub>2</sub>濃度～20 v/o まで分解能R≒1.2で分離することができた。しかし、以下の実用試験ではUF<sub>6</sub>についてのみ適用してきたので、F<sub>2</sub>カラムについての詳細は省略する。

### 6.3 試作ガスクロマトグラフの概要

以上のように、フッ素化のプロセス条件において、UF<sub>6</sub>-F<sub>2</sub>を分離できるカラム条件を見出すことができたので、ブリカッパ法によるインラインガスクロマトグラフを試作した。そのフローシートをFig. 6.1に示す。

試作したインラインガスクロマトグラフは、自動サンプリング装置、第1カラム、第2カラム、参照カラム、熱伝導度セルなどが内蔵された空気恒温槽部および検量線作成用の標準UF<sub>6</sub>、F<sub>2</sub>ガス供給部、オフガス処理などその他のガス流路部、検出回路、記録計、タイマー、圧力変位測定器などの電気回路部から成り立っている。

その動作は、まずサンプルガスがダイヤフラムポンプにより流動層出口ラインから、約100 ml/minの流量で、自動サンプリング装置の計量管に連続的に流されて、ソーダライムトラップに吸収される。この時モレキュラシーブで脱湿されたキャリアガスはサンプリングバルブのバイパス用バルブを通り、第1カラム、熱伝導度セルへ流れる。そしてタイマーにより約9分ごとに自動サンプリングバルブが切換えられ、計量管のサンプルは、キャリアガスによって押し流され、第1カラムに入り、ここで、UF<sub>6</sub>とF<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>とに分離され、熱伝導度セルにおいて検出され、記録計に出力される。

装置設計上の留意点は、UF<sub>6</sub>およびF<sub>2</sub>ガスは極めて反応性に富むので、接ガス部の材質は、すべてニッケル、モネル合金、銅あるいはテフロンを使用し、また有毒なUF<sub>6</sub>、F<sub>2</sub>を取扱う上での安全性およびカラムの安定性を考えて装置の気密保持に留意するとともに、保守の容易な構造とした。

自動サンプリングバルブは、バイトンおよびテフロンのダイヤフラムを用いた三方ダイヤフラムバルブ3個と二方ダイヤフラムバルブ1個を組合せたもので、圧縮N<sub>2</sub>または真空によって自動的に操作される。また、熱伝導度セルは、テフロンボディの二素子ニッケルフィラメントから成っている。

これらの操作は、すべてタイマーによって自動的に作動することができ、UF<sub>6</sub>のみの分析あるいはUF<sub>6</sub>/F<sub>2</sub>の同時分析ができるように設計されている。

### 6.4 検量線

Fig. 6.2に試作したガスクロマトグラフにおけるUF<sub>6</sub>の検量線を示す。UF<sub>6</sub> 50 mmHg (～5 v/o) までほぼ直線関係が得られ、UF<sub>6</sub>のピークは完全な対称形ではないが(Assy. ≒ 2)、ピーク高さによって分析が可能である。検量線の作成にあたっては、F<sub>2</sub>(約200 mmHg)を数回導入して、カラム処理を行ったのち、各分圧のUF<sub>6</sub>を導入して、一定となった後のピーク高さをとっている。相対標準偏差は、各濃度において3～4%、ピークの検出限界は0.2 mmHg、

プロセス濃度で約 0.02 v/o である。

### 6.5 ウランフッ素化実験への適用とその問題点

インラインガスクロマトグラフは、前述のウランフッ素化実験（第3章参照）においてUF-06ランに適用され、UF-02については、手動で他はすべて自動で分析した。

Fig. 6.3は、一例として、UF-04ランについて、F<sub>2</sub>通気後約3時間～4時間までのデータを示したものである。図に示すノイズのところでサンプリングを行い、はじめに保持時間のほぼ等しいF<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>のピークが一緒に現われ、次にUF<sub>6</sub>のピークが現われる。このサンプリングからUF<sub>6</sub>のピークが終るまでが、一工程約9分に1回UF<sub>6</sub>の自動分析が行われている。

これらの実用試験において、装置は順調に作動し、供給フッ素濃度および反応塔の温度変化に対応して、UF<sub>6</sub>生成濃度の変化が明瞭に測定され、また反応の終点も知ることができた。さらにクロマトグラムから推定した反応累積量と初期ウランの供給量がほぼ一致し、この装置の実用性が示された。

一方この実用試験において認められた問題点として、分析頻度、サンプリングバルブ、カラムの安定性などがあり、各々対策を講じてきた。

まず分析頻度については、当初UF<sub>6</sub>, F<sub>2</sub>をプリカット法により同時分析することを計画したが、この場合一工程の分析時間が約20分となり、当面の実験目的上F<sub>2</sub>よりも重要なUF<sub>6</sub>の分析頻度が少なくなるので、UF<sub>6</sub>のみを分析することになった。このためさらにUF<sub>6</sub>とN<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>を分離し得る範囲内で、第1カラムの長さおよび温度を再調整することが必要となった。

サンプリングバルブのもれについては、はじめバイトン製ガスケットを使用したのが、腐食されて操作中もれを生じた。そのため、バイトンにテフロン膜を物理的に接着して使用することによって、腐食によるもれは止まり、ほぼ実用し得ることができた。しかしカラムの安定性の点からもさらに気密の良いサンプリングバルブに改良することが必要と考えられる。

カラムの安定性については、この系のカラムは通常のカラムと異なり、一担調整を行ったカラムにおいても、使用前に必ずF<sub>2</sub>-UF<sub>6</sub>処理が不可欠であり、この点が操作性の上で問題となる。この原因として、キャリアーガス中の水分あるいは装置漏洩箇所から、系内に入った空気中の水分がカラムに附着し、UF<sub>6</sub>をUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>に加水分解することが考えられた。そのため、とくにサンプリングバルブの気密度を向上させるとともに、使用しない期間は、キャリアーガスで加圧しておくことによって、カラムの安定性を向上できることがわかった。

### 6.6 結 言

ウランフッ素化実験において、流動層出口ガスのUF<sub>6</sub>の分析を自動半連続的に行うために、インラインガスクロマトグラフを試作し、これを上の実験に適用して、ほぼ実用化し得る結果を得た。

さらに、キャリアーガスまたは気密不良による流入水に原因したカラムの安定性およびサンプリングバルブの耐食性、気密性などの問題点を明らかにした。

以上の結果およびその後得られた結果をまとめ原子力学会誌<sup>(6)</sup>に投稿中である。

なおカラムの最適化実験に際して、有益な助言をいただいた日本原子力研究所原子炉化学部、

辻村重男，藤沢銀治両氏に御礼申し上げます。

参 考 文 献

- (1) Hamlin, A.G. ; *Analy. Chem.*, 35, 2037 (1963)
- (2) Ellis, J.E., et al. ; *Analy. Chim. Acta.*, 22, 27 (1960)
- (3) Shinohara, H., et al. ; *J. Nucl. Sci. Technol.*, 3, 373 (1966)
- (4) Iveson, G. ; PG-Report, 82 (Ca) (1961)
- (5) Million, J.G., et al. ; K-1639 (1966)
- (6) Sugikawa, S. Tsujino, T. ; *J. Nucl. Sci. Technol.* 13, (1976) (投稿中)

Table 6.1 Summarized data of UF<sub>6</sub>-F<sub>2</sub> column system

Column support	Column loading	Column length and diameter	Column temperature	Carrier gas flow rate	UF <sub>6</sub> t <sub>R</sub>	F <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> ) t <sub>R</sub>	UF <sub>6</sub> HETP (a)	References
I Kel-F 300 -70+80.mesh	Kel-F 40 20 w/o	420 cm × 0.67 cm(ID)	6 0°C	N <sub>2</sub> 4.8 ml/min	6.0 min	0.68 min	(8.8)	(1)
II Kel-F -30+60	Kel-F 10 50 w/o	135 cm	4 8°C	Ar 16.5 ml/min	10.5 min	0.56 min (1.2)min	(18.7)	(2)
III Daiflon -55+80	Daiflon-#200 10 w/o	80 cm × 0.4 cm(ID)	3 2°C	He 6.8 ml/min	2.4 min	-	0.73 cm	(3)
IV Kel-F -36+72	Kel-F 40 20 w/o	200 cm × 0.62 cm(ID)	6 0°C	He 4.2 ml/min	1 0 min	-	-	(4)
V Kel-F 300 -40+50	Kel-F 10 20 w/o	150 cm × 0.67 cm(ID)	6 0°C	Ar 2.4 ml/min	5 9 min	6.5 min	(7.7)	(5)

Table 6.2 Effects of column parameters

Column parameter	t <sub>R</sub> , F <sub>2</sub>	t <sub>R</sub> , UF <sub>6</sub>	Separation factor	Resolution		Asymmetry UF <sub>6</sub>	HETP UF <sub>6</sub>
				F <sub>2</sub> -UF <sub>6</sub>	N <sub>2</sub> -UF <sub>6</sub>		
Column length	+	+	+	+	(+)	(-)	+
Flow rate	-	-	0	-	-	0	+
Oil number	+	+	-	-	(-)	-	(-)
Oil concentration	0	+	+	+	+	0	-
Temperature	-	-	-	(-)	(-)	0	+
Sampling volume				-	-	-	+

Increased with increasing column parameter  
 Decreased with increasing column parameter,  
 ( ) Estimated  
 0 Nearly constant

Table 6.3 Characteristics of the first column

Flow rate ml/min	$t_{R, F_2}$ min	$t_{R, UF_6}$ min	Resolution		Asymmetry $UF_6$	HETP $UF_6$ (cm)
			$F_2-UF_6$ ( $\alpha$ )	air- $UF_6$		
26.6	1.9	24.1	2.31 (12.7)	2.28	1.9	4.3
42.8	1.2	24.8	2.13 (12.3)	1.80	2.1	6.2
63.5	1.0	10.6	1.71 (10.6)	1.45	2.3	7.1
84.0	0.7	8.1	1.48 (11.5)	1.06	2.0	6.1
107.5	0.5	6.5	1.71 (13.0)	1.20	2.4	5.8
137.0	0.4	5.5	1.70 (13.8)	0.91	1.5	9.9

## Optimum column conditions

## Sampling conditions

Column support ; Daiflon

32-80 mesh

Column loading ; Daifloil

#50, 40 w/o

Column length

and diameter ; 3m, 0.4cm (I.D)

Temperature ; 40°C

Sampling volume ; 5ml

 $F_2$  ; 200-230 mmHg $UF_6$  ; 40-60 mmHg

air ; 710 mmHg

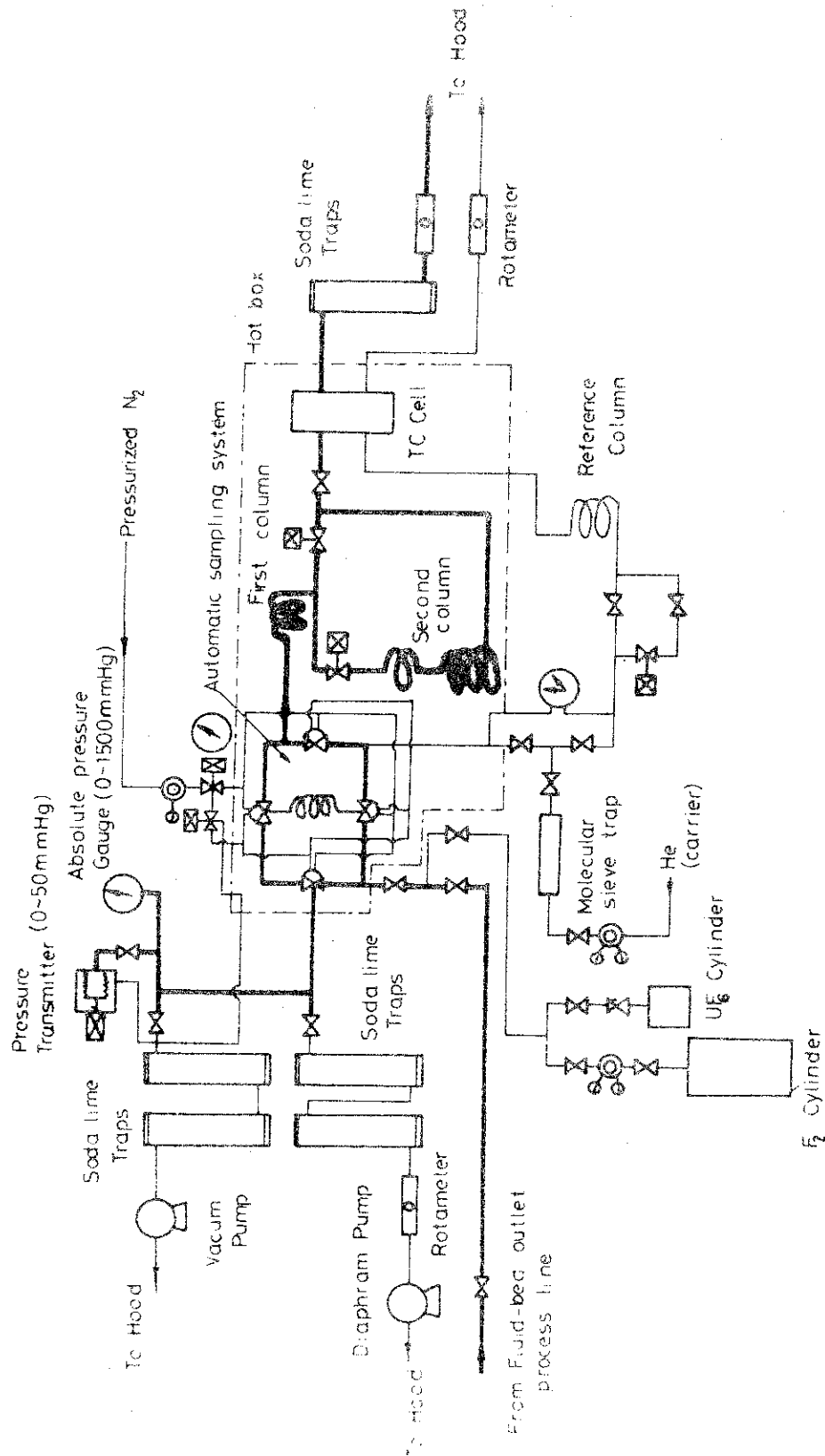


Fig. 6.1 Schematic flowsheet of In-line gas chromatograph



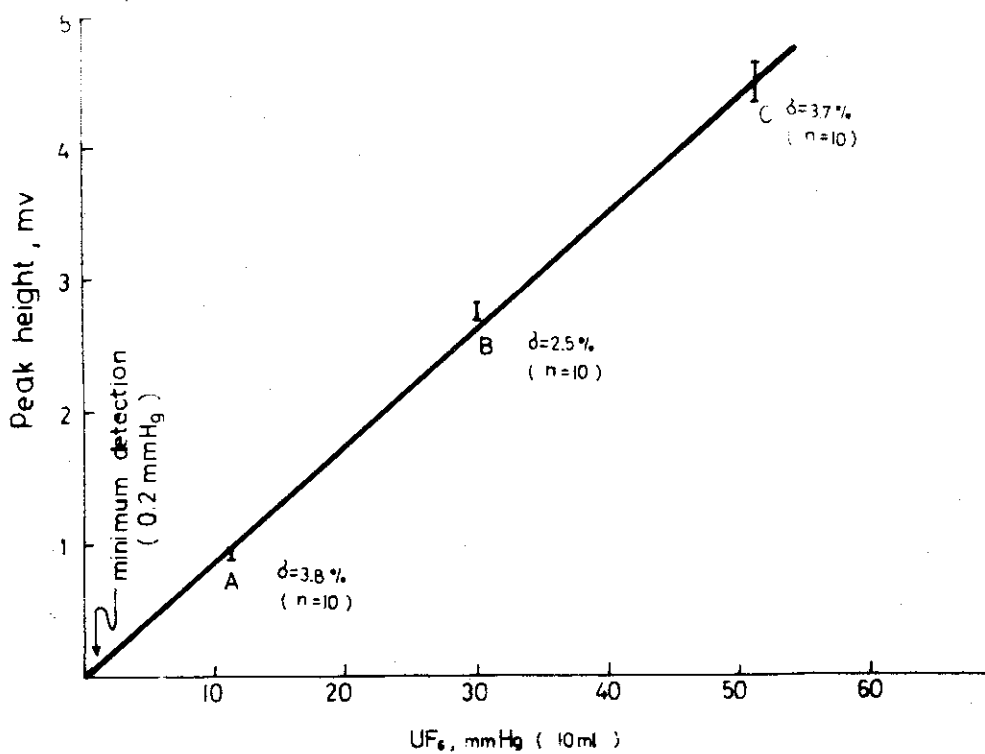


Fig. 6.2 Calibration curve for  $UF_6$  analysis

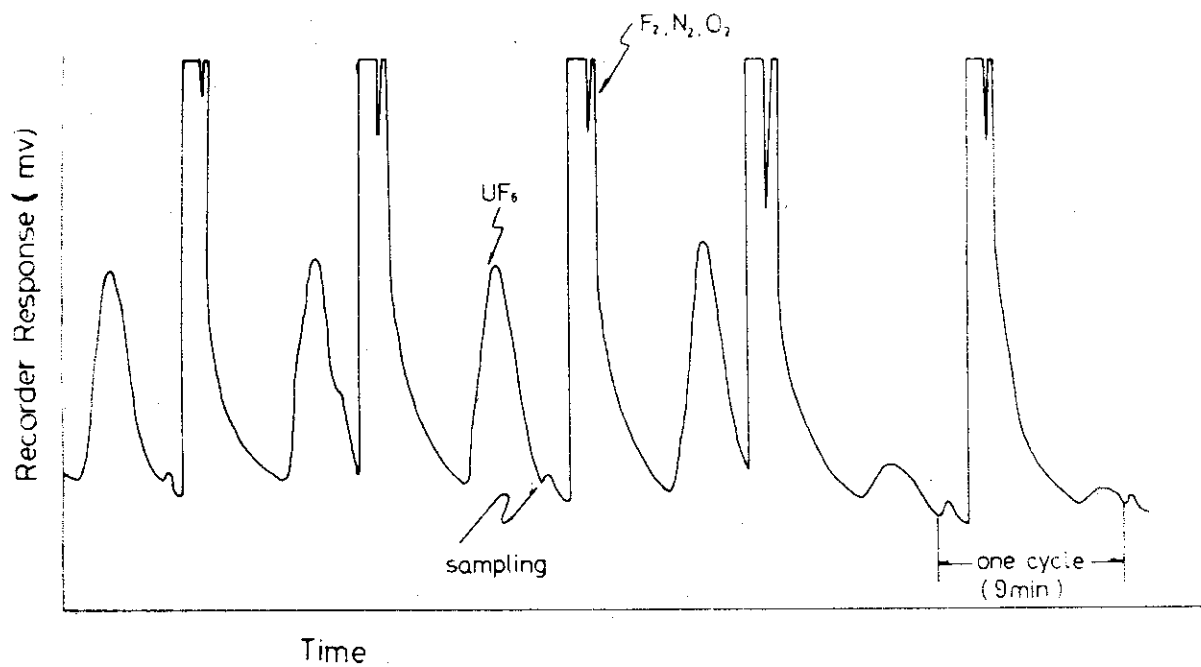


Fig. 6.3 Actual examples of gas chromatogram (UF-4)

7 差動型熱伝導計による $UF_6-F_2$ の連続分析

○辻野 毅, 杉川 進, 宮島 和俊

## 7.1 緒 言

筆者らは昭和45年化学・化学工学の分科会において、ウランのフッ素化実験の反応モニターとして、 $UF_2$ を間欠的に分析するインラインガスクロマトグラフについて報告したが、今回は引続いて、 $UF_6$ および $F_2$ の連続自動分析を行うことを目的に、簡単な差動型熱伝導度計(TCC)を試作し、ウランのフッ素化実験において、実用に供し得たので、その結果、装置の概要、作動条件の検討結果および実用例と問題点について報告する。

## 7.2 TCCの概要

## (1) 装置の概要

Fig. 7.1に試作したTCCの概略系統図を示す。この種の $UF_6-F_2$ 系の連続TCCについては、すでにアメリカのANLにおいて、フッ化物揮発法の研究開発で実用化されている<sup>1)</sup>ので、これを参考に国産化したものである。ANLとの主な相違点は、①外乱の影響を抑えるためショックアブソーバーを付加したことおよび②将来 $PuF_6$ 分析への適用を考慮して出力変動を低く抑えると共にフィラメント温度を低くし、また、高感度を得るため構造の異なるセルを使用したことである。

## (2) 動作原理

流動層出口のプロセスラインから、プロセス( $UF_6, F_2, O_2, N_2$ )をショックアブソーバーを経て、一定圧、一定流量で $UF_6$ セルの入口に入り、 $UF_6$ はNaFトラップに吸着されオフガス系に排出される。また、 $F_2$ は $N_2, O_2$ と熱伝導度に大きな差がないのでKClで $Cl_2$ に置換し、 $F_2$ セル出口を経てオフガス処理される。このようにTCCは吸着あるいは置換前後のガス熱伝導度の差から、 $UF_2$ および $F_2$ 濃度をホイートストンブリッジの不平衡電圧として記録させるものである。この場合、セルを一定温度に保つことが重要であるので、セル部分は恒温槽に収納されている。

## (3) セルおよびフィラメント

$UF_2$ セルは、応答性が速く、高感度の4素子であり、また、逆転相の表われない直通-拡散の中間型、 $F_2$ セルは2素子の直通型である。セルの安定性をますため流路の対称性に留意し製作している。一方、フィラメントは $3.0\ \Omega$ の $0.02\text{mm}\phi$ 純Ni線を1素子とし、この線のTCCでは、フィラメントの対称性がきわめて重要である。従って、1本1本のフィラメントについて低抗値はもちろん、セル圧および流動変動に対する出力変動を測定し、変動値が小さく、バランスのとれたものを組合せた。

## (4) 材 質

この装置では、腐食性の $UF_6, F_2$ および $Cl_2$ をとり扱うので、接ガス部の材質はすべて、Ni、モネル、Cuあるいはテフロンを使用し、装置の気密保持に留意した。とくにフィラメントの耐食性およびフィラメント-セル部分のシールに工夫を要した。

## (5) 電気回路

ブリッジ回路, 温度制御, 電源装置などの電気回路は通常型であるが, できる限り安定なものを使用したので, ベースラインのドリフト ( $3 \sim 5 \mu\text{v}/4 \text{ hrs}$ ) は無視できるものである。

## 7.3 熱伝導度計の理論

ガスクロの検出器の一つである熱伝導セル; カサロメーターの理論<sup>3)</sup>から Fig 7.2 に示すように平衡状態にある熱収支より, 組成変化  $dx$ , 熱伝導度  $k$ , 比熱  $C_p$  の変化に伴うフィラメント温度変化  $dT_f$  とそれによる抵抗変化  $dR$  および不平衡電圧を  $dE$  とすると; 感度  $dE/dx$  および安定性はそれぞれ Fig. 7.2 (6) および (7) 式で表わされる。この式で示されるように, 組成変化  $dx$  による  $k$ ,  $C_p$  の変化以外に, セル圧  $p$ , 流量  $f$  および抵抗  $R$  に関するセル温度, さらにブリッジ電流  $I$  に関する付加電圧  $E$  など種々な因子が影響するので, 連続 TCC では組成変化以外の上記因子変動をできるだけ低く抑える作動条件の選定が重要である。また, 選定作動条件における因子変動の度合を前もって知っておくことは分析精度を知る上で必要である。

## 7.4 作動条件の検討

このような観点から最適操作条件を定めるため種々な変動因子の影響を検討した。

## (1) 流量変動

$40 \sim 200 \text{ ml}/\text{min}$  間において, とくに安定な領域が認められなかったので, 滞留時間が小さい  $\sim 200 \text{ ml}/\text{min}$  を作動条件と採用した。Table 7.1 はこの条件における流量変動の影響を示すもので, ベースラインの変動は  $1 \text{ ml}/\text{min}$  当り  $2 \sim 10 \mu\text{v}$  程度,  $\text{UF}_6$  および  $\text{F}_2$  の出力変動幅は  $0.07\%$  程度でいずれも低い値であり, ANL の TCC<sup>2)</sup> とほぼ同程度である。通常操作における流量の変動は  $\pm 5 \text{ ml}/\text{min}$  程度であるので, その変動幅は  $\sim 0.3\%$  程度と考えられる。

## (2) セル圧変動

セル圧  $400 \sim 1400 \text{ mmHg}$  間について検討し, 外乱の影響が小さく安定な域にある  $500 \text{ mmHg}$  を作動条件とした。この条件における圧変動の影響を Table 7.2 に示す。ベースライン変動は  $0.2 \sim 2 \mu\text{v mmHg}$ ,  $\text{UF}_6$  および  $\text{F}_2$  の出力変動中はそれぞれ  $0.06\%$ ,  $0.02\%$  程度の低いものである。通常操作における流量変動は  $\pm 10 \text{ mmHg}$  程度であるので変動幅は  $\text{UF}_6$  については  $0.5\%$ ,  $\text{F}_2$  については  $0.2\%$  程度と推定される。ANL の TCC<sup>2)</sup> についても, 流量変動と同様  $\text{F}_2$  についてはほぼ同じ変動幅である。

## (3) ブリッジ電流

電源装置, 温度制御系などの電気系の変動についてはできるだけ安定な市販品を使用したので, そのドリフト幅は  $3 \sim 5 \mu\text{v}/4 \text{ hrs}$  であり, 出力と比較してほとんど無視できる。カサロメーターの理論<sup>3)</sup>から, 感度はブリッジ電流 ( $I$ ) の三乗に比例するので,  $I$  の変力が少ないことが望まれる。ANL の TCC<sup>2)</sup> ではそれは  $100 \pm 5 \text{ mA}$  であるのに対し, 試作したものは  $80 \pm 0.05 \text{ mA}$  のきわめて安定なものである。また,  $\text{PuF}_6$  の分析に備えて, フィラメント温度を低くするため, ブリッジ電流をできるだけ低く抑えた。

#### (4) Surge Sensitivity

上述のセル圧および流量、変動は定常時におけるものであるが、実際の工程分析上、フッ素化塔のブローバック、バルブ操作などの非定常の外乱が存在する。Fig. 7.3はこれらの影響をブローバックによるSurgeを一例として示したもので、縦軸はブローバックによるSurge press mmHg 当りの出力変動を%で表わし、左の図はセル圧、右の図は流量の影響を示している。○および△はショックアブソーバーのない場合、●▲はショックアブソーバーを付加した場合のデータであり、ショックアブソーバーの効果が明かである。セル圧は低い程Surge Sensitivityは小さい傾向にあり、流量の影響はほとんどみられないのでこの図から選定した作動条件が妥当であることがわかる。

#### (5) 応答時間

連続TCC系の応答時間の推定はデータ処理上重要である。Table 7.3は試作したTCC系の作動条件における応答時間および輸送遅れをまとめたものである。セル自身の応答速度は1sec以下のきわめて速いものであるが、濃度の追従性を示す(定常値の95%に至る場合の時定数はUF<sub>6</sub>セル0.4min、F<sub>2</sub>セル1min程度であり、輸送遅れもほぼ同程度である。輸送遅れは配管径およびトラップ容量を低減することによって、小さくすることができるが、それはフッ素化実験条件によって定まり、トラップ容量の低減には限度がある。この中でブローバックノイズのもどり時間が最も大きく1.5~3min程度である。前章で述べたごとく、実際上のウランのフッ化物時間が3~4時間のゆっくりした反応であるのでこれらの応答時間で充分と考えられる。

### 7.5 検量線

Fig. 7.4は作動条件における検量線を示す。左図はUF<sub>6</sub>、右図はF<sub>2</sub>に関するものである。いずれも原点を通る良好な直線性を有し、感度はUF<sub>6</sub> vol%当り11.5mV、F<sub>2</sub> vol%当り0.37mVである。通常条件における変動幅は前述の因子変動幅から推定する1%以下である。

分析下限は同様にUF<sub>6</sub>について、0.01vol%、F<sub>2</sub>について0.05vol%程度と推定される。

### 7.6 実用例

以上の結果から作動条件が定まり、変動幅などの特性が得られたので、実際のウランのフッ素化実験に適用してみた。Fig. 7.5は得られたTCCデータの一例を示す。縦軸にUF<sub>6</sub>およびF<sub>2</sub>濃度、横軸に反応時間に示す。図中に示されるノイズはブローバックによるもので、ノイズの消滅には約3分の時間が必要である。細い線は参考までに流量計で測定した流動層入口のF<sub>2</sub>濃度を示している。この図から明かなようにUF<sub>6</sub>の反応速度、反応の終点およびフッ素利用率を知ることができ、反応経過をよく表わしていることがわかる。例えば、図のように反応温度を400℃に上昇したとき、UF<sub>6</sub>の生成速度は上昇し、出口のF<sub>2</sub>濃度は減少している。反応の終点はUF<sub>6</sub>のベースラインへのもどりから明かである。一方、ブローバックは実際の操作上不可欠であるので、このノイズの低減は問題点の一つである。

供給ウランおよびTCC基準のUF<sub>6</sub>収支(90%以上)およびフッ素利用率(94%以上の一致)はほぼ一致しており、塔内の残存Uおよび水分、アルミナなどのフッ素を考慮すれば充分定量性が認められる。ここに示したUF-12以外の他のウランについてもほぼ同様の結果である。

## 7.7 結 言

以上の結果から試作したTCCはフッ素化速度、フッ素利用率および反応の終点を知る上で充分であり、定量性のあるインラインモニターとして実用性のあることが判明した。

問題点として、1) グローバックなど外乱の影響をできるだけ低減するようセル構造を最適化すること。 2) フィラメントの耐久性に関し、どの程度の期間特性変化がないかを確認すること。 3) 簡単な検量法の確立と再現性をみることなどが上げられる。さらに、これらのTCCデータを解析することによって、ウランフッ素化の反応ステップあるいは反応機構の概要を推定することができるが、F<sub>2</sub>に関して出入口の濃度差をとるため誤差が大きくなるので、詳細を論ずるためには、F<sub>2</sub>の分析精度の向上、O<sub>2</sub>のインライン分析、粉体の分析などが必要である。

なお、以上の結果は原子力学会英文誌<sup>4)</sup>にまとめて報告されている。

## 参 考 文 献

- 1) 杉川, 辻野; 昭和45年化学・化学工学分科会B18(1970)(J.Nucl. Sci, Technol, 投稿中)
- 2) Ramaswami, D. et al; ANL-7339(1968)
- 3) Purnell, H.; "Gas Chromatography"(1962) John Wiley and sons Fne. London.
- 4) Tsujino, T. "Sugikawa, S. Miyajima, K.; J.Nucl. Sci, Technol, 10 118(1973)

Table 7.1 Flow Rate Fluctuation

expression (unit)	gases	UF <sub>2</sub> -cell	F <sub>2</sub> -cell
$d(dE/dx)/df$ ( $\mu v/ml/min$ )	N <sub>2</sub>	~ 10 ( $\pm 50$ )	~ 2 ( $\pm 10$ )
$\frac{100d(dE/dx)}{Edf}$	UF <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	0.065 (0.32)	-
(%/ml/min)	F <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	-	0.068 (0.34)

- around 200ml/min at 500mmHg.
- drift ~1 $\mu v/hr$
- ( ) for max. fluctuation under normal operation ( $\pm 5ml/min$ )

Table 7.2 Cell Pressure Fluctuation

expression (unit)	gases	UF <sub>6</sub> -cell	F <sub>2</sub> -cell
$d(dE/dx)/dp$ ( $\mu v/mmHg$ )	N <sub>2</sub>	~ 2 ( $\pm 20$ )	~ 0.2 ( $\pm 2$ )
$\frac{100d(dE/dx)}{Edp}$	UF <sub>6</sub> -N <sub>2</sub>	0.055 ( $\pm 0.55$ )	-
(%/mmHg)	F <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	-	0.020 ( $\pm 0.20$ )

- around 500mmHg at 200ml/min.
- drift ~1 $\mu v/hr$
- ( ) for max. fluctuation under normal operation ( $\pm 10mmHg$ )

Table 7.3 Response Time

Operating condition			
flow rate	200ml/min	(I=80mA)	
cell pressure	500mmHg	R=30 $\Omega$ )	
sample gas	{ UF <sub>6</sub> 1.6vol%		
	{ F <sub>2</sub> 20vol%		
	UF <sub>6</sub>	F <sub>2</sub>	
response time of cell.	< 1 sec	< 1 sec	
time constant 0.95=1-exp. (-t/T)	< 0.4 min		
transport lag (includes sampling)	< 0.35 min	< 1.3 min	
complete reversion of blow back noise	1.5 min	3.0 min	

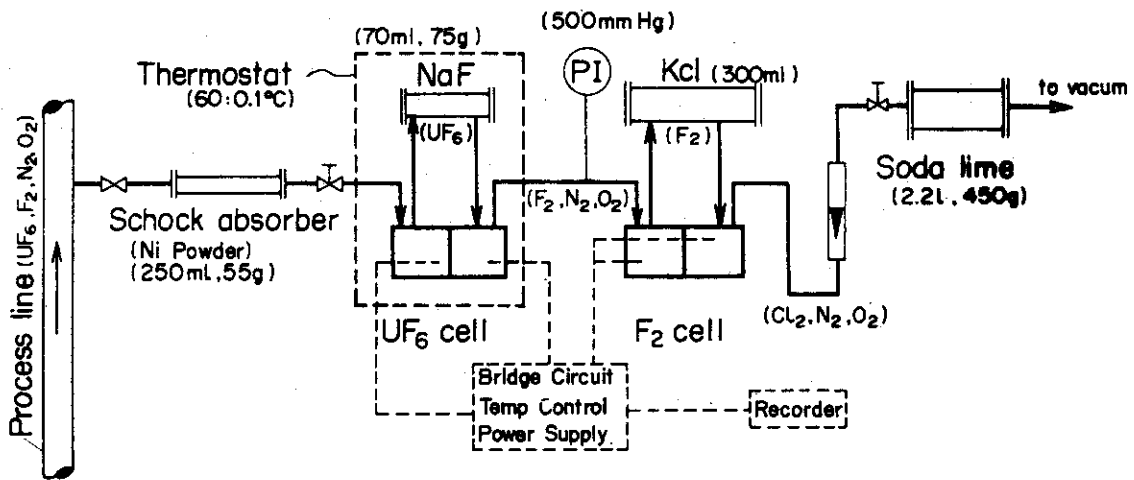
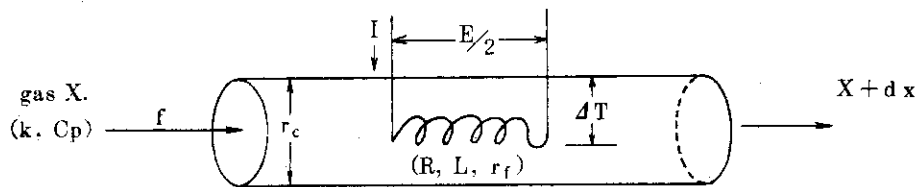


Fig. 7.1 TCC System for  $UF_6 - F_2$  Analysis



- Under thermal equilibrium

$$E^2 / 4R = (2\pi Lk + fCp) a \Delta T + S_1 + S_2 \quad (1)$$

$$a^{-1} = \ln r_c / r_f$$

- For gas composition change

$$\left. \begin{aligned} dk &= \Delta k \cdot dx \\ dCp &= \Delta Cp \cdot dx \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

- Filament temp. change

$$dT_f = \frac{2\pi L \cdot \Delta k + f \Delta Cp}{2\pi L \cdot k + fCp} \cdot \Delta T \cdot dx \quad (3)$$

- Filament resistance change

$$dR = \alpha \cdot R \cdot dT_f \quad (4)$$

- Unbalanced voltage

$$dE = -E/2 \cdot \frac{dR}{R} = -E/2 \cdot \alpha dT_f \quad (5)$$

- Sensitivity

$$\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi L \cdot \Delta k + f \Delta Cp}{(2\pi L \cdot k + f \cdot Cp)^2 \cdot a} \cdot \frac{\alpha E^3}{8R} \quad (6)$$

$$\frac{E^3}{8R} = I^3 \cdot R^2$$

- Stability

$$\frac{dE}{Edx} = k \cdot \frac{\alpha E^2}{8R} = k \cdot \frac{\alpha I^2 R}{8} \quad (7)$$

Fig. 7.2 Theory of Katharometer<sup>3)</sup>

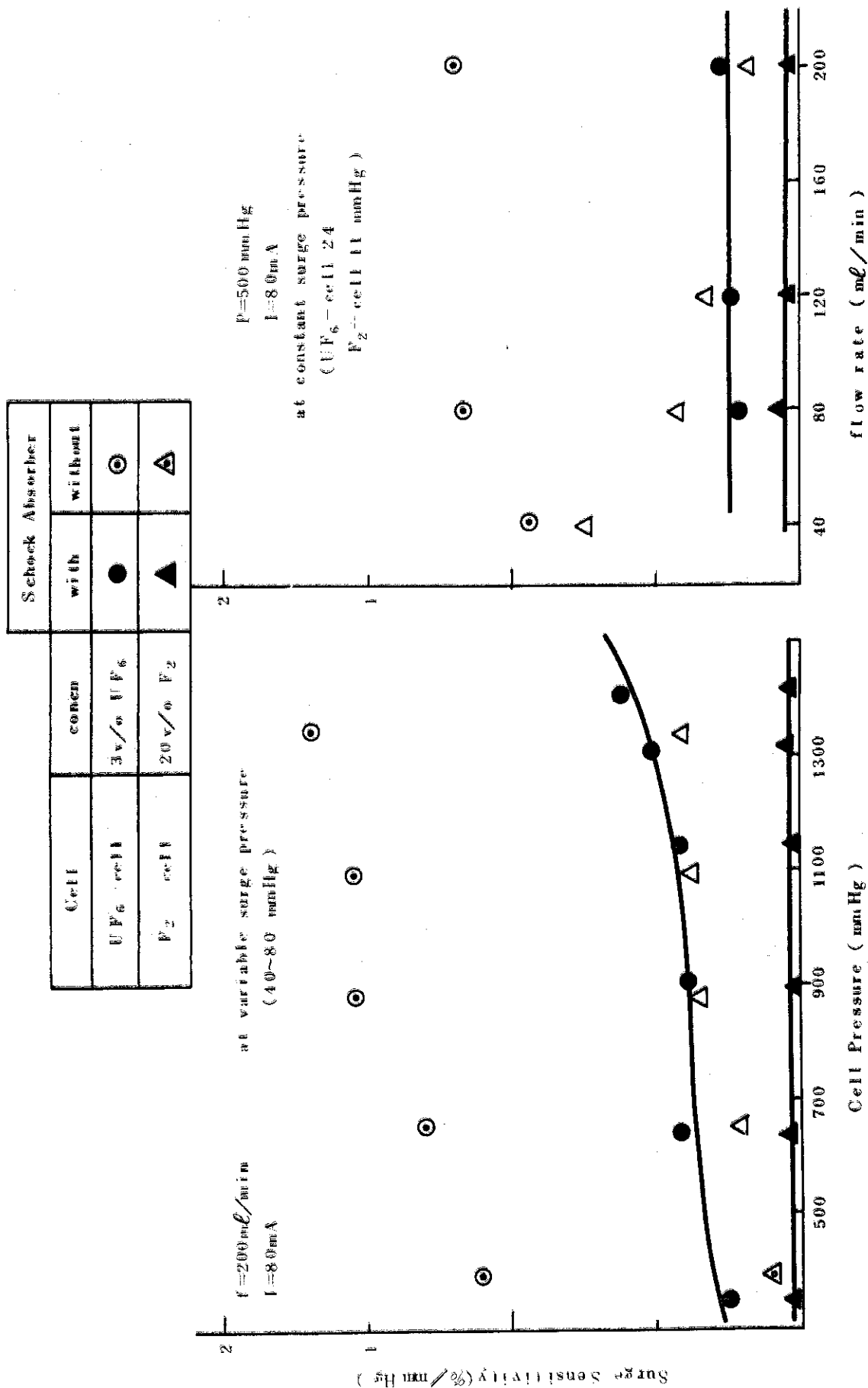


Fig. 7.3 Pressure Surge Sensitivity  
 (blow back with nitrogen, 0.5 sec at 2.5kg/cm<sup>2</sup>.G)



$I = 80 \text{ mA}$   
 $P = 500 \text{ mm Hg}$   
 $T = 55^\circ\text{C}$   
 $f = 200 \text{ mL/min.}$

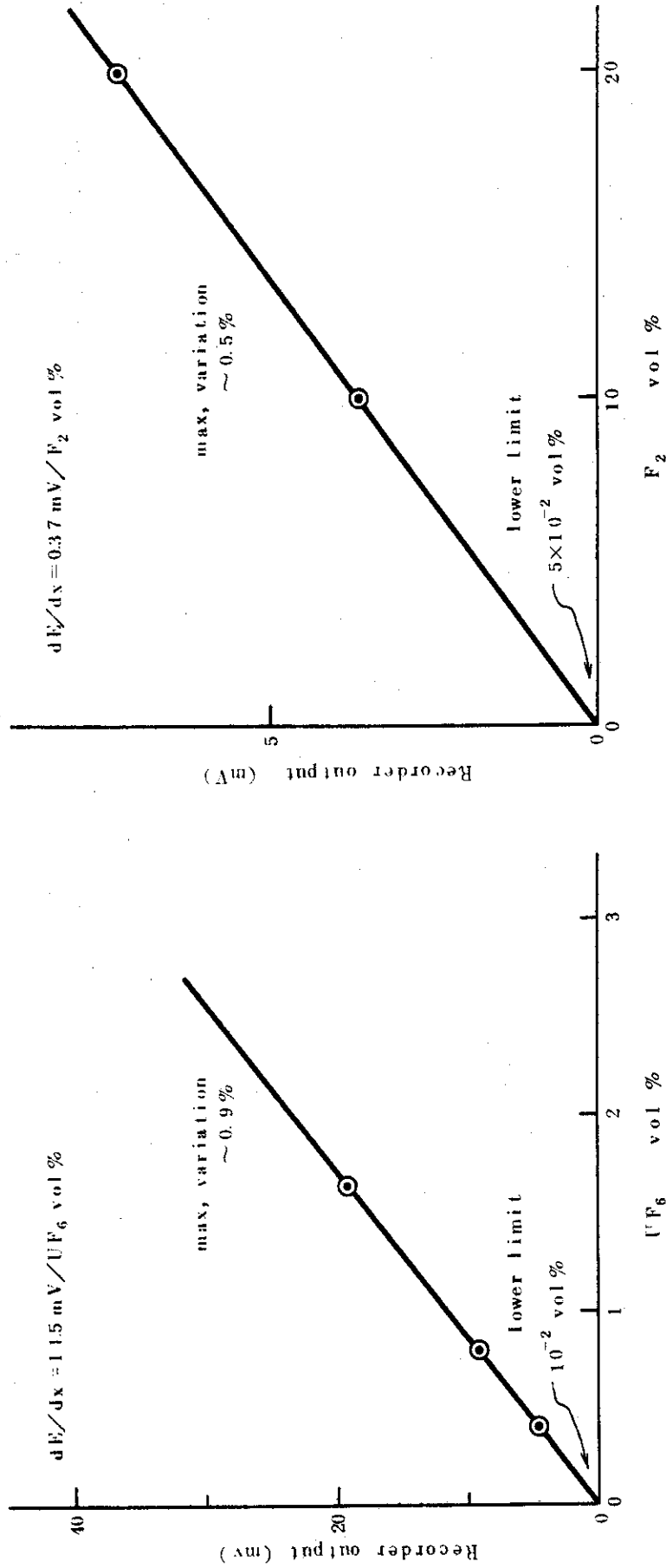


Fig. 7.4 Calibration Curve

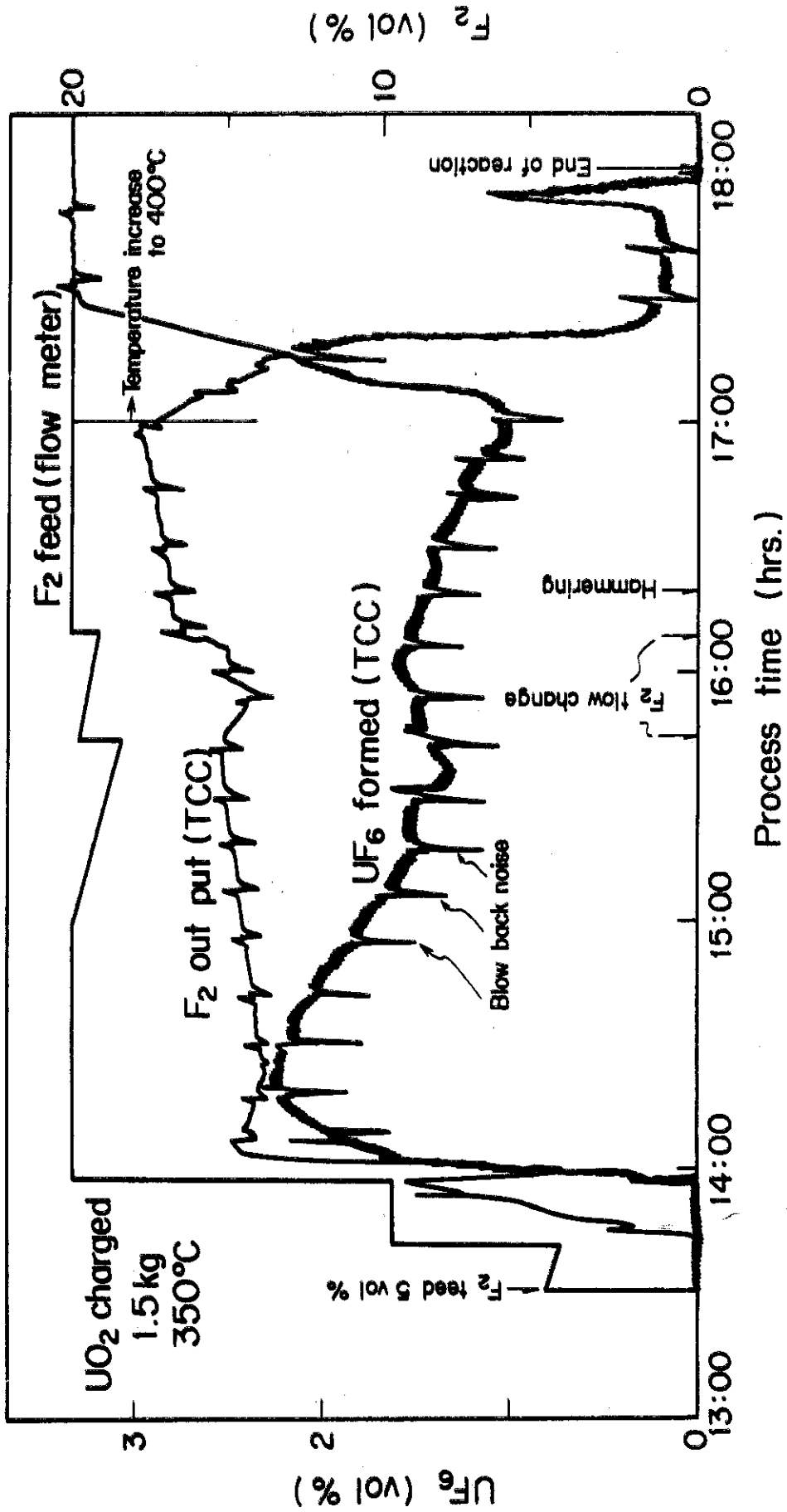


Fig. 7.5 Typical example of TCC data taken in UF-12

## お わ り に

「F<sub>2</sub>二段フッ素化法」によるフッ素化工程の基礎的工学データとして、3インチ直径流動層により350°C、20 vol. % 付近でのフッ素化特性を明らかにした。

その結果、フッ素化工程を設計する上で有用なデータを得るとともに、大量F<sub>2</sub>、UF<sub>6</sub>の取扱技術および耐フッ素機器の技術経験を蓄積することができた。とくに、このような低温度においてもウランを定量的にフッ素化・回収し得ることを確認し、低温度ではFPの存在の有無がそのフッ素化特性に著しい影響を与えることを示した。さらにプロセス分析計としてインラインガスクロマトグラフおよび差動型熱伝導度分析計を試作・開発して、その実用性を実施した。

本装置の製作は、荏原製作所が行った。フッ素の取扱いに關しては、辻村重男および岩崎又衛両氏（炉化学部）の指導を受けた。また、青地哲男氏（現在動力炉開発安全性研究管理部）からは、本実験を進めるにあたり終始有益な助言を受けた。さらに本報告を作成するにあたり、下川純一氏（燃料工学部）の閲読を受け、種々の有益な助言を戴いた。これら諸氏に深い謝意を表す。