

JNC TJ6410 2002-013

スクラップウランフッ化処理技術の開発

(核燃料サイクル開発機構 人形峠環境技術センター)

(委託研究報告書)

2000年2月

石川島播磨重工業株式会社

この資料は、核燃料サイクル機構内における検討を目的としている機構内資料です。ついては複製、転載、引用等を行なわないよう、また、第三者への開示または内容漏洩がないように管理して下さい。また、今回の開示目的以外のことには使用しないように注意して下さい。

本資料についての問い合わせは、下記に願います。

708-0698 岡山県苫田郡上斎原村 1550

核燃料サイクル開発機構 人形峠環境技術センター

環境保全技術開発部 管理課

2002年2月

スクラップウランフッ化処理技術の検討

栃木善克* 福井寿樹* 荒井和浩* 遠藤芳浩*

要旨

スクラップウランの処理技術として、ウランを六フッ化ウラン (UF_6) にフッ化して揮発・除去する処理の適用性確認試験を実施した。試験は、回収ウランを含み、特に粉碎等の前処理を実施していない NaF ペレットを用い、フッ化ガスとして三フッ化塩素 (ClF_3) ガスを使用して実施した。

試験の結果、NaF ペレットに平均で 2.7×10^6 ppm 含まれるウランを、最大で 99.93 wt% 除去して 311 ppm まで低減できることが分かった。また、フッ素 (F_2) ガスを使用した比較試験の結果、 ClF_3 が全条件で F_2 より高い除染性能を示すことが分かった。特に、 ClF_3 では、200°C 程度の低温フッ化処理を組み合わせることで、使用ガスを低減しつつ処理性能を向上させられることが分かったが、同条件の F_2 を使用した試験では、除染性能が低下した。

本報告書は、石川島播磨重工業株式会社が核燃料サイクル開発機構との契約により実施した研究の成果である。

サイクル機構担当部及び担当官：

人形峠環境技術センター 施設管理部 転換施設処理課 天本一平
森本靖之
大林 弘
後藤浩仁

* 石川島播磨重工業株式会社 原子力事業部 原燃システム開発部

－目次－

1. 目的	1
2. 試験内容	1
2.1 研究の経緯	1
2.2 対象試料	2
2.3 使用装置	3
(1) フッ化試験装置	3
(2) その他	5
2.4 試験方法	5
(1) 確認項目	5
a. 試験温度	5
b. フッ化ガス種類	6
c. フッ化ガス使用量	6
d. フッ化ガス混合	6
e. フッ化ガス組み合わせ	6
(2) 試験手順	9
a. 前処理	9
b. フッ化試験	10
c. 分析	11
3. 試験結果	12
3.1 フッ化処理に伴う NaF ペレット試料の重量変化	12
3.2 フッ化試験後の NaF に含まれるウラン濃度の比較評価	12
(1) 試験温度	15
a. 高温一括処理	15
b. 低温+高温処理	15
(2) フッ化ガス種類	17
a. 高温一括処理	17
b. 低温+高温処理	17
(3) フッ化ガス使用量	18
a. ClF ₃ (No.1, 2, 5, 6)	18
b. F ₂ (No.3, 4, 7, 8)	18
(4) フッ化ガス混合の影響 (No.9, 10)	19
a. ClF ₃ : F ₂ = 3 : 1 (混合モル比) (No.10)	19
b. ClF ₃ : F ₂ = 1 : 3 (混合モル比) (No.9)	19
(5) フッ化ガスの組み合わせ使用 (No.11, 12)	20

a. 500°C処理で F ₂ が 350Torr (No.11)	20
b. 500°C処理で F ₂ が 35Torr (No.12)	20
3.3 フッ化試験後の試料写真	20
4. 考察	24
(1) 試験温度	24
a. 高温一括処理	24
b. 低温+高温処理	25
(2) フッ化ガス種類	26
a. 高温一括処理	26
b. 低温+高温処理	26
(3) フッ化ガス使用量	27
a. ClF ₃ (No.1, 2, 5, 6)	27
b. F ₂ (No.3, 4, 7, 8)	27
(4) フッ化ガス混合	27
a. ClF ₃ : F ₂ = 3 : 1 (混合モル比) (No.10)	27
b. ClF ₃ : F ₂ = 1 : 3 (混合モル比) (No.9)	28
(5) フッ化ガスの組み合わせ使用 (No.11, 12)	28
a. 500°C処理で F ₂ が 350Torr (No.11)	28
b. 500°C処理で F ₂ が 35Torr (No.12)	28
(6) その他	29
a. NaF に含まれるウランの化学形変化について	29
b. 試料性状の相違 (平成 12 年度と平成 13 年度)	29
c. 試料の色の変化	29
d. フッ化時間の影響	30
5. まとめと今後の課題	30
5.1 まとめ	30
5.2 課題	30

添付－1 NaF 吸・脱着特性の調査

表目次

表 - 1	試験装置の主要構成.....	3
表 - 2	ハロゲントラップの性能.....	5
表 - 3	回収ウラン系 NaF ペレットの除染試験パラメータ	8
表 - 4	フッ化処理前後における NaF ペレット試料の重量変化	12
表 - 5	NaF ペレット試料に含まれるウラン濃度の ICP-AES による分析結果	13
表 - 6	回収ウラン系 NaF ペレットの除染試験パラメータと試験結果の対応	14
表 - 7	試験前後の試料外観の変化	24

図目次

図 - 1	フッ化試験装置の装置フロー図	4
図 - 2	ClF_3 と F_2 の UO_2F_2 , UF_4 に対する反応速度と温度との関係	7
図 - 3	フッ化試験と分析の操作手順フロー図.....	9
図 - 4	試験温度がウラン除去効率に与える影響	16
図 - 5	フッ化ガス種類がウラン除去効率に与える影響.....	17
図 - 6	フッ化ガス使用量がウラン除去効率に与える影響	18
図 - 7	フッ化ガスの混合がウラン除去効率に与える影響	19
図 - 8	フッ化ガスの組み合わせ使用がウラン除去効率に与える影響.....	20

写真目次

写真 - 1	除染前の NaF ペレット試料の外観	2
写真 - 2	フッ化試験装置の外観 (左: 全体、右: フッ化反応容器を拡大)	4
写真 - 3	試験 No.1 終了後の NaF ペレットの外観	21
写真 - 4	試験 No.2 終了後の NaF ペレットの外観	21
写真 - 5	試験 No.3 終了後の NaF ペレットの外観	21
写真 - 6	試験 No.4 終了後の NaF ペレットの外観	21
写真 - 7	試験 No.5 終了後の NaF ペレットの外観	22
写真 - 8	試験 No.6 終了後の NaF ペレットの外観	22
写真 - 9	試験 No.7 終了後の NaF ペレットの外観	22
写真 - 10	試験 No.8 終了後の NaF ペレットの外観	22
写真 - 11	試験 No.9 終了後の NaF ペレットの外観	23
写真 - 12	試験 No.10 終了後の NaF ペレットの外観	23
写真 - 13	試験 No.11 終了後の NaF ペレットの外観	23
写真 - 14	試験 No.12 終了後の NaF ペレットの外観	23

1. 目的

本研究は、核燃料サイクル開発機構 人形峠環境技術センター殿（以後、「センター殿」と称する）が保管するスクラップウランに対する三フッ化塩素（ ClF_3 ）ガスによるフッ化処理法の適用性について調査・確認することを目的とする。

2. 試験内容

試験は、六フッ化ウラン（ UF_6 ）を吸収したフッ化ナトリウム（ NaF ）ペレットを対象として実施する。 NaF に含まれるウランを、三フッ化塩素（ ClF_3 ）で UF_6 に転換して揮発・除去する操作を行った後、処理前後の試料に含まれるウラン濃度を分析・比較することによって、除染性能を検討する。

2.1 研究の経緯

ClF_3 は 100°C 未満の比較的低温でも、 UO_2 や U_3O_8 等の酸化物や、 $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot \text{UF}_4$ 等のフッ化物を UF_6 までフッ化できることが知られている。フッ素（ F_2 ）等、他のフッ化剤では同等のフッ化力を得るために高温を必要とすることと比較すると、 ClF_3 を使用したフッ化反応では、負荷が低い効率の良いプロセス構築が期待できる。

そこで、平成 12 年度の試験では、 ClF_3 ガスをフッ化ガスとした除染試験を行い、粉砕した NaF 試料から 99.7wt%のウランを除去して 84ppm とし、未粉砕の NaF 試料から 97.7%のウランを除去して 789ppm まで濃度が低減できることが分かった。また、同条件の F_2 ガスと性能を比較した結果、 ClF_3 の方が高い除去性能を示すことを明らかにした。

しかし、 NaF ペレットの発生量低減のためには、再利用が有効と考えられるため、ペレットを未粉砕のまま除染性能を向上する必要がある。そこで、本年度の試験では除染後の再利用を想定して、 NaF ペレットを粉砕せずに、試料として使用する。

過去の報告によると、 ClF_3 と F_2 の最大の相違点は低温域でのフッ化力であり、室温～ 200°C 程度の低温域では ClF_3 が F_2 よりも高いフッ素化力を持つとされている。この特性が発現する条件の確認と、処理プロセスに活用するための検討が必要である。この特性は、低温領域のフッ化操作による材料腐食の抑制・長寿命化や、高温領域の除染処理時間短縮等への活用等が期待できる。

但し、低温でウランのフッ化反応が十分に進行した後でも、 NaF ペレットに吸収された UF_6 の平衡蒸気圧が揮発・除去に必要な大きさとなるためには 400°C 程度の高温を要

する。そこで、本試験では最初に200℃程度の低温で、試料に含まれるウランをUF₆まで十分にフッ化し、次に装置材料への負荷及び使用フッ化ガス量低減のため、フッ化ガス分圧を下げるとともに、試料を約500℃に加熱してUF₆を揮発・除去する試験を行う。

2.2 対象試料

試験対象のスクラップウランサンプルは下記とする。

- ① NaF (センター殿提供のUF₆を吸収したスクラップウラン (U: 2.7×10^8 ppm))

装置構成要素	内容
フッ化反応容器	マントルヒーター・耐熱容器・真空ポンプ
ガス供給系統	UF ₆ ガス発生装置、UF ₆ ガス供給管、UF ₆ ガス供給弁
ガス排気系統	UF ₆ ガス排気管、UF ₆ ガス排気弁
洗浄機 (本試験では不使用)	洗浄機 (未使用)
装置系統	ダイブソラ・スクラップウラン

写真 - 1 除染前の NaF ペレット試料の外観

2.3 使用装置

(1) フッ化試験装置

試験は、フッ化試験装置を使用して実施する。試験装置の主要構成を表 - 1 に示す。

図 - 1 に装置のフロー図を示すとともに、写真 - 2 に試験装置及びフッ化反応容器の外観を示す。

表 - 1 試験装置の主要構成

装置構成要素	内容
フッ化反応容器	マントルヒーター；制御範囲：室温～500℃
ガス供給系統	ClF ₃ 、N ₂ ガスボンベ、F ₂ ガス供給ライン(センター殿提供)、圧力センサー
ガス排気系統	ハロゲントラップ (エキシマレーザ用；破碎活性炭に各種金属(アルカリ)を添着)
	ドライポンプ
洗浄瓶 (本試験では不使用)	水、NaOH 溶液 (各 1 本)
配管系統	管材：純 Ni
	ダイヤフラムバルブ：モネル
	メタルフィッティング：モネル

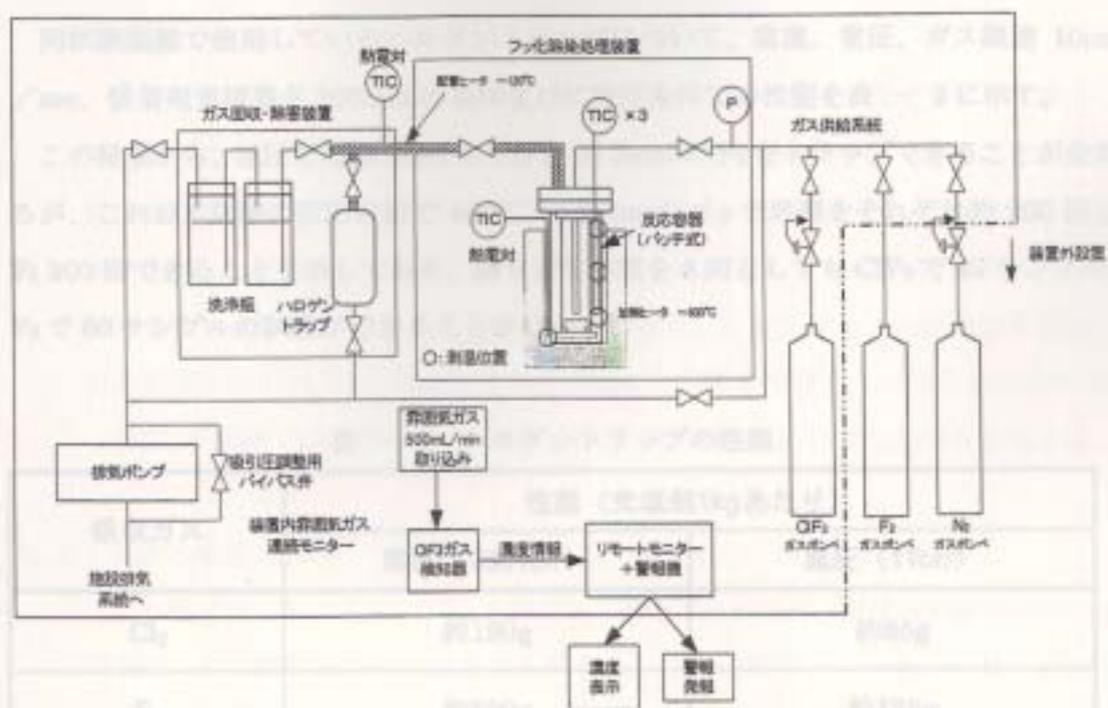


図 - 1 フッ化試験装置の装置フロー図

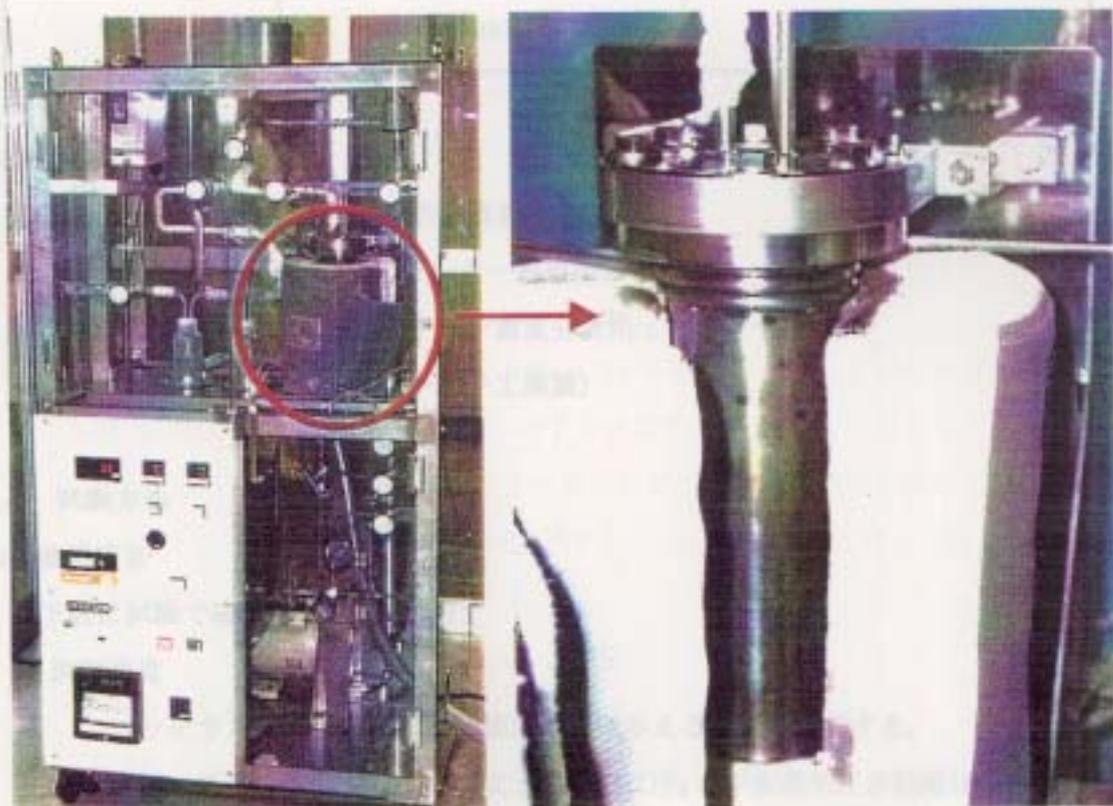


写真 - 2 フッ化試験装置の外観 (左: 全体、右: フッ化反応容器を拡大)

同試験装置で使用しているハロゲントラップについて、室温、常圧、ガス線速 10cm/sec、吸着剤充填高さ 200mm の条件並びに減圧条件での性能を表 - 2 に示す。

この結果から、減圧下で約 2mol の ClF₃、約 3mol の F₂ をトラップできることが分かるが、これは本試験の反応容器で 400℃、0.9atm のバッチ処理をそれぞれ約 200 回と約 300 回できることを示しており、繰り返し処理を 5 回としても ClF₃ で 40 サンプル、F₂ で 60 サンプルの試験ができることが分かる。

表 - 2 ハロゲントラップの性能

吸収ガス	性能 (充填剤1kgあたり)	
	常圧 (760Torr)	減圧 (1Torr)
Cl ₂	約190g	約85g
F ₂	約280g	約125g
HCl	約140g	約60g
ClF ₃	約400g	約180g

(2) その他

試料の前処理や分析のため、以下の装置を使用した。

- a. 真空乾燥炉 (試料乾燥用 ; センター殿提供)
- b. ICP-AES (試料に含まれるウラン濃度分析用 ; センター殿提供)
- S P S 7 0 0 0 型 (セイコー電子工業製)

2.4 試験方法

(1) 確認項目

下記に試験で確認する項目を示す。

a. 試験温度

フッ化ガス雰囲気温度が、除染性能に与える影響を評価する。

高温一括処理試験では、NaF に含まれる UF₆ の平衡蒸気圧が脱離に十分な圧力となる 400℃ を設定するとともに、昇温による試料内拡散の向上を期待して、500℃

を設定して結果を比較する。

低温+高温処理では低温でのフッ化を 200℃、高温でのフッ化を 500℃に固定して試験を行う。低温側は 100℃程度でも十分フッ化が進むと考えられるが、試験時間の制約から試料内拡散や反応の速度を稼ぎつつ、反応系材料への腐食作用が小さい温度として 200℃を選定した。高温側は、400℃でも NaF 中の UF₆ の平衡蒸気圧が高く、UF₆ の脱離に十分な条件であるが、フッ化反応・試料内拡散促進・反応容器材料の純 Ni が耐腐食性を示す温度上限等を考慮して 500℃を設定する。

なお、本試験では比較として ClF₃ による試験の他に、F₂ による試験を実施する。

b. フッ化ガス種類

フッ化ガスとして ClF₃ と F₂ を設定し、他のフッ化条件（温度や試験時間等）を同条件として試験を行い、結果を比較する。この比較で、フッ化ガス自身が持つフッ化力の差を明らかにする。

c. フッ化ガス使用量

本試験では、容積一定の反応容器内で、温度やフッ化ガス圧力を変えるため、NaF に含まれるウランに対して供給するフッ化ガスの物質質量比が異なる。そこで、試験毎に使用する全フッ化ガス量と試料に含まれるウランの物質質量比に対する除染性能を比較する。

d. フッ化ガス混合

ClF₃ は昇温に伴い、ClF と F₂ に分解していく割合が増加していくとされている。ClF や F₂ 自身も一定のフッ化力を有するが ClF₃ との比較では劣ると考えられる。

ClF₃ ガスに一定の F₂ ガスを混合することで、昇温時の解離平衡が ClF₃ 生成側にシフトし、昇温時にフッ化力が低下することを抑制可能と考えられるため、これを検討するための試験を実施する。

e. フッ化ガス組み合わせ

ClF₃ が持つ低温側での高いフッ化力は、同温度での他のフッ化剤が持つフッ化力と比較して高いとされているが、400℃以上の高温では F₂ も比較的高いフッ化

力を持つ (図 - 2 参照)。これらのフッ化ガスを組み合わせて使用することで、低温で強いフッ化力を持つが材料腐食性の低い ClF_3 と、低温ではフッ化力が低いが高温で安価・安定な F_2 の利点を生かしたプロセスとすることが可能になると考える。

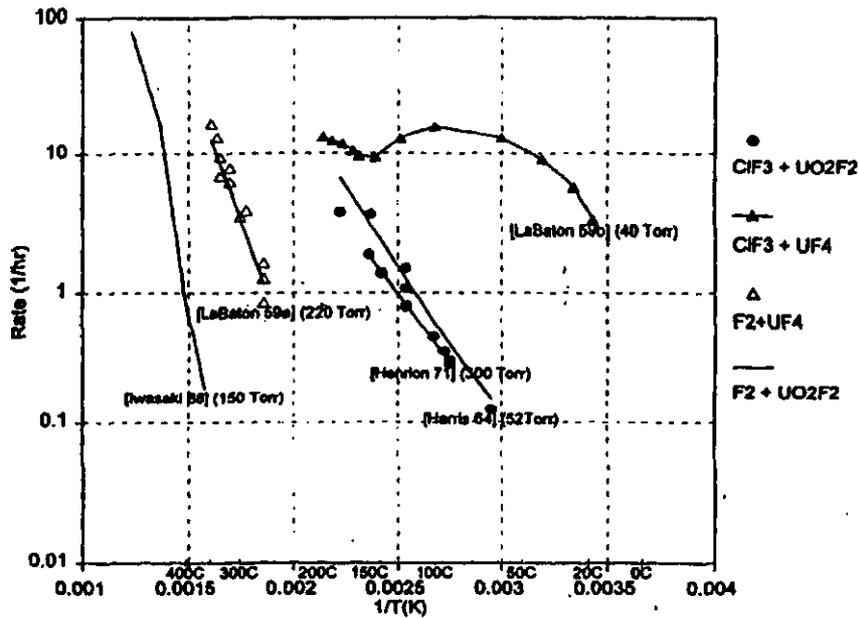


図 - 2 ClF_3 と F_2 の UO_2F_2 , UF_4 に対する反応速度と温度との関係¹⁾

以上の確認項目を検討するために必要と考えられる試験条件を、表 - 3 に示す。試験は同条件に従って実施する。

表には、確認項目を分類するための記号を併記し、明示している。試験結果は、除染後の試料に含まれるウランの濃度と、除去率 (除染前のウラン濃度に対する除染後のウラン濃度の比) としてグラフ上に整理する。

¹⁾ L.D.Trowbridge, "Technical Bases for the Use of ClF_3 in the MSRE Reactive Gas Removal Project at Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee", ORNL/ER-402, June 1997.

表 1-3 回収ウラン系 NaF ペレットの除染試験パラメータ

試験 No.	条件1				条件2				評価分類 ^{*)}								
	温度 (°C)	フッ化ガス 圧力 ^{*)} (Torr)	フッ化ガス 種類	試験時間 (min.)	温度 (°C)	フッ化ガス 圧力 ^{*)} (Torr)	フッ化ガス 種類	試験時間 (min.)	温度	ガス 種類	ガス 使用量	ガス 混合	フッ化 ガス組 合わせ				
1	400	630	ClF ₃	30 × 5回	500	350	ClF ₃	30 × 2回	◎	◎							
2	500										◎	◎	○				
3	400		F ₂	30 × 5回					500	35	F ₂	30 × 2回	◎	◎			
4	500														◎	◎	○
5	200	ClF ₃	90 × 1回	500	350	ClF ₃	30 × 2回	◎					◎			○	
6								◎					◎				
7	200	F ₂	90 × 1回					500	350	F ₂	30 × 2回	◎	◎			○	
8												◎	◎				
9	500	ClF ₃ (濃度比)25% F ₂ (濃度比)75%	30 × 5回	500	35	F ₂	30 × 2回								◎		
10	500	ClF ₃ (濃度比)75% F ₂ (濃度比)25%	30 × 5回														
11	200	ClF ₃	90 × 1回					500	350	F ₂	30 × 2回					◎	
12																	

◎ : (高温一括処理)、□ : (低温+高温処理)、◎ : 比較対象条件、○ : 参考用比較条件

【*1】フッ化ガスのみが反応容器にあり、N₂等による希釈はしていない。また圧力は試験時の大気圧 700Torr を基準として、その 90% (630Torr)、50% (350Torr)、5% (35Torr) とした。

【*2】評価分類の中でも、さらに同色の試験結果同士で比較する。

【注】試料は平均的に黄色に着色した NaF ペレット 6 粒を全試験で使用した。

(2) 試験手順

フッ化試験と分析の操作は、図 - 3 に示す手順に従う。

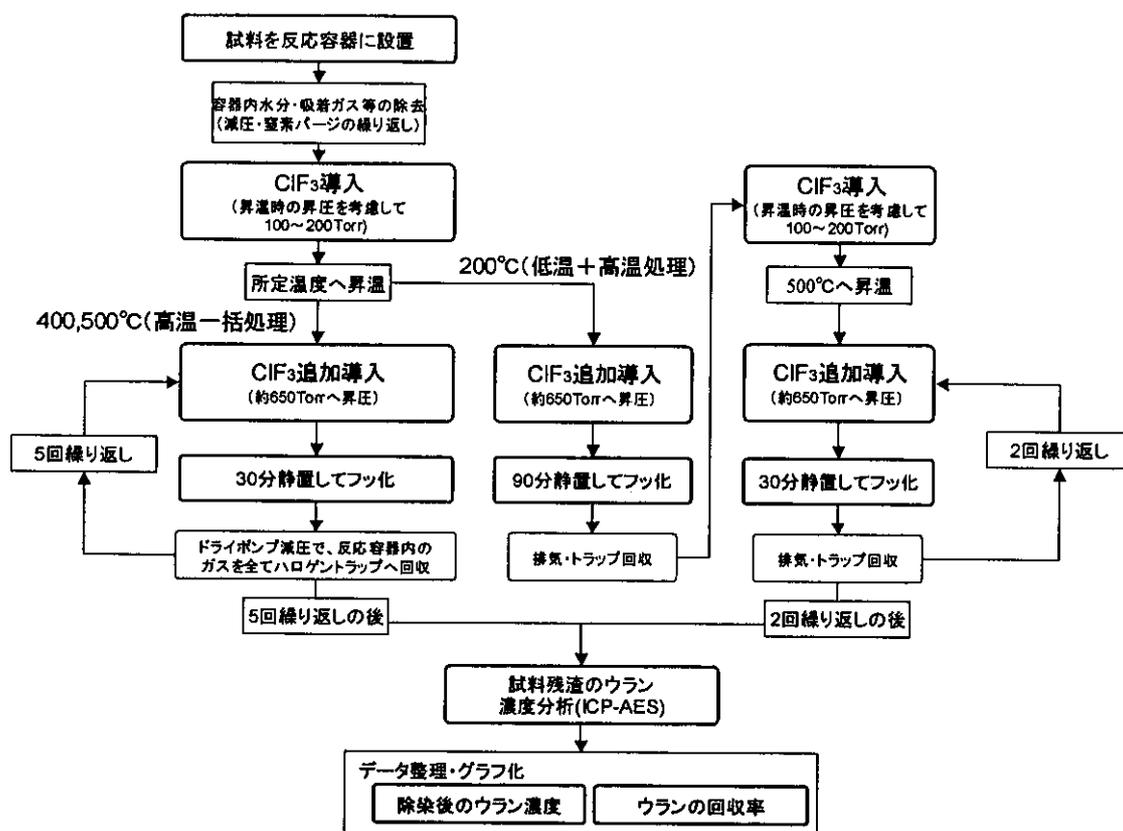


図 - 3 フッ化試験と分析の操作手順フロー図

a. 前処理

(a) 乾燥

真空乾燥機を用いて、試料を約 120°C に加温・排気して乾燥する。その後、取り出した試料はデシケータに入れて保管し、大気に含まれる水分の吸収による加水分解を極力防止する。

(b) 反応容器内の乾燥

試験装置の反応容器内に試料を置いた後、反応容器内壁や試料に付着した水分等を除去するために反応容器全体を排気・減圧する操作と、窒素を反応容器内に導入する操作を繰り返す（この操作を以後窒素パージと称す）。

(c) 粉砕

ペレット形状のまま試験に供する。粉砕は実施しない。(平成 12 年度の試験では、NaF ペレットを乾燥後にメノウ乳鉢で粉砕した。)

b. フッ化試験

(a) 高温一括処理 (表 - 3、試験 No.1~4, 9, 10)

- i. 窒素パージ操作の後、容器内を減圧する。減圧後、フッ化ガス (ClF_3 , F_2) を 100 ~200Torr 導入してから徐々に温度を上げ、所定の温度 (400℃又は 500℃) に調整する。
- ii. 所定の温度に達してから、目的の分圧になるまでフッ化ガスを容器内へ導入後、30 分間静置し、フッ化反応を進行させる。試料中のウラン量(mol)に対するフッ化ガスのモル比は 1 バッチで約 4 倍であり、ウラン量に対して過剰としている。
- iii. 揮発ウラン・未反応フッ化ガス・副生成ガス等は、全てドライポンプで試験容器から排気し、ポンプ上流に接続したハロゲントラップで回収する。そのため、揮発ウランの定量は実施しない。(試験容器内のガスを洗浄瓶で回収すれば揮発ウラン量を定量できる。)
- iv. ii. と iii. の操作を 5 回繰り返す。

(b) 低温+高温処理 (表 - 3、試験 No.5~8, 11, 12)

- i. 窒素パージ操作の後、容器内を減圧する。減圧後、フッ化ガス (ClF_3 , F_2) を 100 ~200Torr 導入してから徐々に温度を上げ、所定の温度 (200℃) に調整する。
- ii. 所定の温度に達してから、目的の分圧になるまでフッ化ガスを容器内へ導入後、90 分間静置し、フッ化反応を進行させる。試料中のウラン量(mol)に対するフッ化ガスのモル比は低温の 1 バッチで約 6.5 倍、高温 1 バッチで約 0.5 倍又は約 2.3 倍であり、ウラン量に対して過剰としている。
- iii. 揮発ウラン・未反応フッ化ガス・副生成ガス等は全てドライポンプ上流のハロゲントラップで回収する。
- iv. ガス排気後、フッ化ガス (ClF_3 , F_2) を目的の分圧の 1/5 程度導入してから徐々に温度を上げ、所定の温度 (400℃又は 500℃) に調整する
- v. 所定の温度に達してから、目的の分圧になるまでフッ化ガスを容器内へ導入後、

30 分間静置してフッ化反応を進行させる。

- vi. 揮発ウラン・未反応フッ化ガス・副生成ガス等は、全てドライポンプで試験容器から排気し、ポンプ上流に接続したハロゲントラップで回収する。
- vii. v.と vi.の操作を 2 回繰り返す。

c. 分析

(a) 試料重量測定

試料乾燥後及びフッ化試験終了後に、試料の重量を測定する。

(b) ウラン濃度の測定

試料に含まれるウラン濃度は、ICP-AES による分析で確認する。試験前分析は代表サンプルの NaF を 1 点、試験後分析は全ての試料に対して実施する。

試験前の分析では、ウラン濃度の代表性を確保するために、NaF ペレットから無作為に複数個サンプリングした後、試料全量を溶解して分析試料とする。

除染試験では、試料の全量を溶解して分析試料を調製する。ここで求めるウラン濃度は、フッ化試験の条件に依存することから、分析前に作成した検量線の定量濃度範囲（数 ppm～数百 ppm）よりも高くなる可能性がある。そこで、必要に応じて試料溶液を純水で希釈してウランの濃度を下げて、分析を実施する。

3. 試験結果

3.1 フッ化処理に伴う NaF ペレット試料の重量変化

フッ化試験前後の NaF ペレット試料の重量変化を、表 - 4 に示す。本試験で使用した NaF ペレットに含まれるウランの濃度は、試験前で平均 27.6% であることから、表 - 4 の減重率は、ウランの減重に相当すると考えられる。減重率が試験毎に相違しているのは、1 回の試験で分取する 6 個の NaF ペレットに含まれるウラン濃度に相違があるためと考えられるが、除染試験に影響を与えるオーダーの相違では無いと考える。

表 - 4 フッ化処理前後における NaF ペレット試料の重量変化

試験 No.	フッ化前 試料重量 (g)	フッ化後 試料重量 (g)	重量変化 (g)	減重率 (%)
1	0.337	0.249	0.088	26.1
2	0.328	0.240	0.088	26.8
3	0.353	0.236	0.117	33.1
4	0.335	0.233	0.102	30.4
5	0.330	0.238	0.092	27.9
6	0.335	0.250	0.085	25.4
7	0.330	0.234	0.096	29.1
8	0.351	0.229	0.122	34.8
9	0.352	0.242	0.110	31.3
10	0.333	0.239	0.094	28.2
11	0.341	0.236	0.105	30.8
12	0.361	0.239	0.122	33.8

3.2 フッ化試験後の NaF に含まれるウラン濃度の比較評価

フッ化試験後の NaF に含まれるウラン濃度の分析結果を、表 - 5 に示す。分析結果から導いた、除染後ウラン濃度(ppm)、ウランの残存率(wt%)、ウランの除去率(wt%)を試験条件とともに表 - 6 に示す。

表 ー 5 NaF ペレット試料に含まれるウラン濃度の ICP-AES による分析結果

試験 No.	試料サンプリング重量 (g)	定容 (mL)	希釈倍率	ウラン濃度測定値 (ppm)	回収率*1 (%)	U重量 (mg)	U含有率 (%)	処理後ウラン濃度 (ppm)
除染前試料	0.3888	100	100	9.139	85.28	107.165	27.6	—
1	0.2384	100	1	1.128	85.28	0.132	0.0555	555
2	0.2329	100	1	0.798	85.28	0.094	0.0402	402
3	0.2334	100	1	1.624	85.28	0.190	0.0816	816
4	0.2265	100	1	1.194	85.28	0.140	0.0618	618
5	0.2326	100	1	0.618	85.28	0.072	0.0311	311
6	0.2492	100	1	1.002	85.28	0.117	0.0471	471
7	0.2322	100	1	1.261	85.28	0.148	0.0637	637
8	0.2277	100	1	2.964	85.28	0.348	0.1526	1526
9	0.2323	100	1	2.358	85.28	0.277	0.1190	1190
10	0.2340	100	1	1.073	85.28	0.126	0.0538	538
11	0.2370	100	1	0.873	85.28	0.102	0.0432	432
12	0.2412	100	1	1.548	85.28	0.182	0.0753	753

* 1 : ICP-AES の分析で F⁻を除くため、イオン交換を実施した後のウランの回収率

表 - 6 回収ウラン系 NaF ペレットの除染試験パラメータと試験結果の対応

試験 No.	条件1				条件2				Uとフッ化ガス総使用量のモル比	試験結果		
	温度 (°C)	フッ化ガス圧力 (Torr)	フッ化ガス種類	試験時間 (min.)	温度 (°C)	フッ化ガス圧力 (Torr)	フッ化ガス種類	試験時間 (min.)		除染後試料のウラン濃度 (ppm)	U残存率 (wt%)	U除去率 (wt%)
1	400		ClF ₃	30 × 5回	/	350	ClF ₃	30 × 2回	23	555	0.123	99.88
2	500											
3	400		F ₂	30 × 5回		35	ClF ₃	30 × 2回	20	402	0.087	99.91
4	500											
5	200	630	ClF ₃	90 × 1回	350	ClF ₃	30 × 2回	11	311	0.068	99.93	
6	200		F ₂	90 × 1回	35	F ₂	30 × 2回	7	471	0.110	99.89	
7	200		ClF ₃ (濃度比)25% F ₂ (濃度比)75%	30 × 5回	350	F ₂	30 × 2回	11	637	0.138	99.86	
8	200											ClF ₃ (濃度比)75% F ₂ (濃度比)25%
9	500		ClF ₃	90 × 1回	350	F ₂	30 × 2回	20	1190	0.258	99.74	
10	500		F ₂	90 × 1回	35	F ₂	30 × 2回	20	538	0.117	99.88	
11	200		ClF ₃	90 × 1回	350	F ₂	30 × 2回	11	432	0.096	99.90	
12	200											

■ : (高温一括処理)、□ : (低温+高温処理)

(1) 試験温度

試験結果を、フッ化処理温度について比較した結果を図 - 4 に示す。

a. 高温一括処理

(a) ClF₃ (No.1(400°C), No.2(500°C))

試験後の NaF に含まれるウラン濃度は、400°Cで 555ppm、500°Cで 402ppm であり、温度上昇に伴う除染性能の向上が見られた。

(b) F₂ (No.4, 5)

試験後の NaF に含まれるウラン濃度は、400°Cで 816ppm、500°Cで 618ppm であり、温度上昇に伴う除染性能の向上が見られたが、前項の ClF₃ の 2 つの結果と比べて除染性能が低いことが分かった。

b. 低温+高温処理

(a) ClF₃ (No.5, No.6)

試験後の NaF に含まれるウラン濃度は、試験 No.5 (500°C処理での ClF₃ 圧力が 350Torr) で 311ppm となった。200°Cの低温処理過程を与えることで 500°Cでの高温一括処理の結果 (402ppm) よりも高い除染性能が得られることが分かった。

試験 No.6 (500°C処理での ClF₃ 圧力が 35Torr) では 471ppm となり、No.5 と比べて除染性能が低下した。但し、F₂ で得られた最も低い試験後ウラン濃度 618ppm よりも高い除染性能が維持されていることが分かった。

(b) F₂ (No.7, 8)

試験後の NaF に含まれるウラン濃度は、試験 No.7 (500°C処理での ClF₃ 圧力が 350Torr) で 637ppm となった。ClF₃ の結果と異なり、200°Cの低温処理過程を与えることで 500°Cでの高温一括処理の結果 (618ppm) よりも除染性能が若干低下することが分かった。

試験 No.8 (500°C処理での ClF₃ 圧力が 35Torr) では 1526ppm となり、No.7 と比べて除染性能が大きく低下した。この低下率は ClF₃ の結果で見られた低下率よりも大きいことが分かった。

(単位:[ppm])

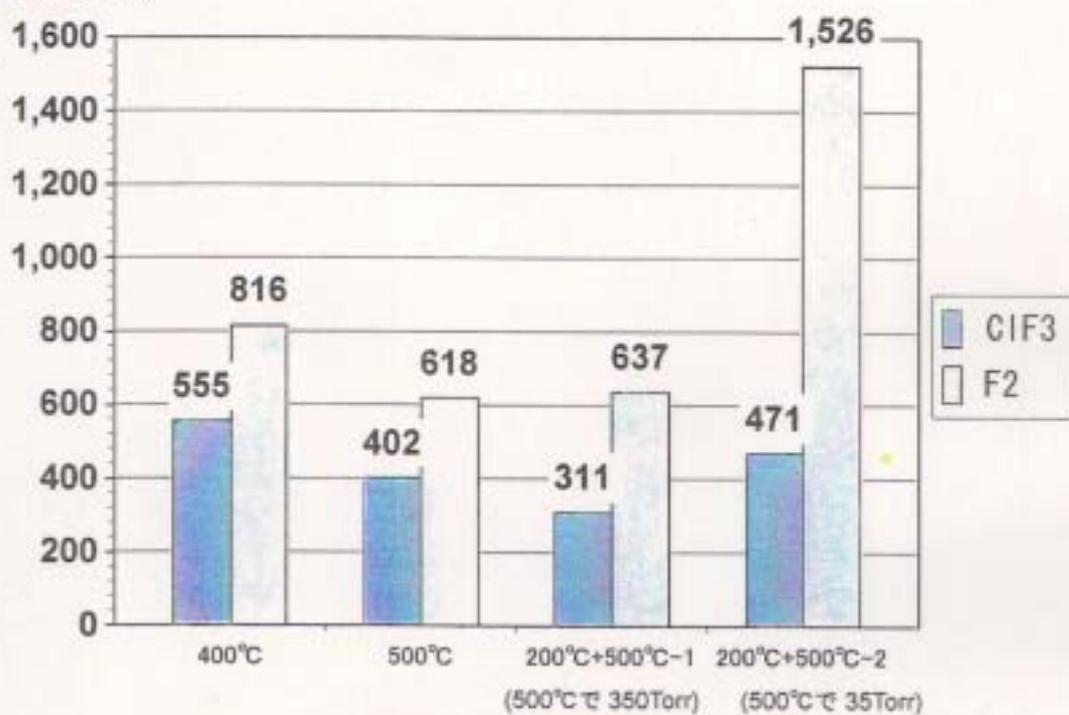


図 - 4 試験温度がウラン除去効率に与える影響

(2) フッ化ガス種類

試験結果を、フッ化ガス種類について比較した結果を図 - 5 に示す。

a. 高温一括処理

(a) 400°C (No.1, 3)

試験後の NaF に含まれるウラン濃度は、 ClF_3 で 555ppm、 F_2 で 816ppm であり、比較すると除染性能は ClF_3 のほうが高いことが分かった。

(b) 500°C (No.2, 4)

試験後の NaF に含まれるウラン濃度は、 ClF_3 で 402ppm、 F_2 で 618ppm であり、400°C の場合と同様、比較すると除染性能は ClF_3 のほうが高いことが分かった。

b. 低温+高温処理

(a) 630Torr 90min.+350Torr 30min.×2 (No.5, 7)

試験後の NaF に含まれるウラン濃度は、 ClF_3 で 311ppm、 F_2 で 637ppm であり、400°C、500°C の場合と同様、比較すると除染性能は ClF_3 のほうが高いことが分かった。

(単位:[ppm])

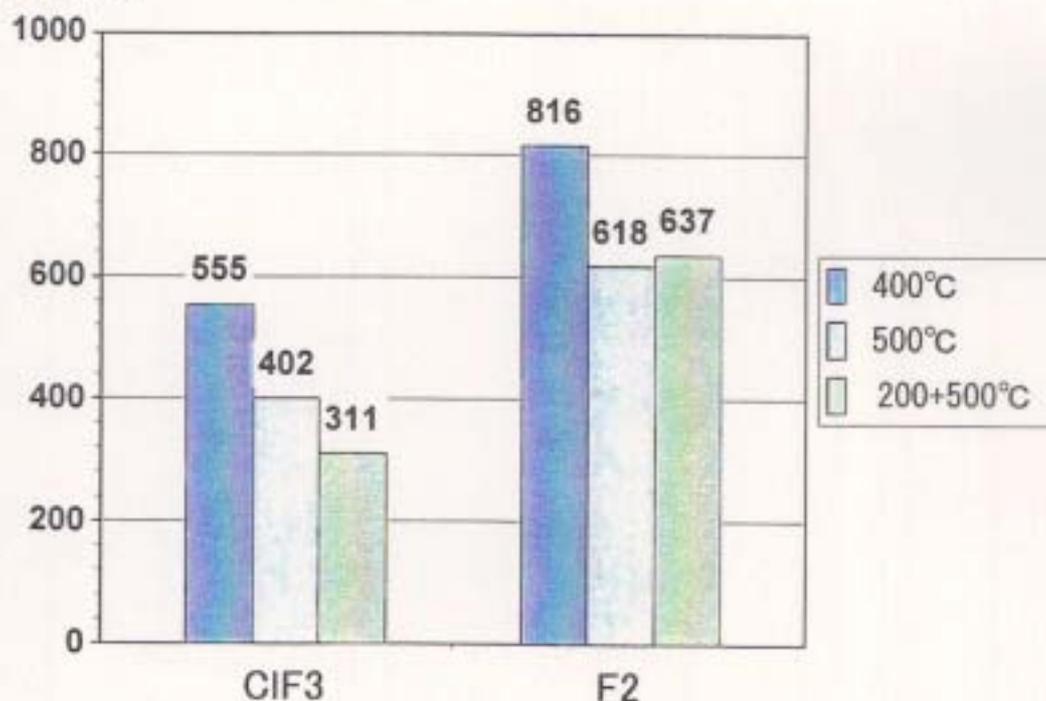


図 - 5 フッ化ガス種類がウラン除去効率に与える影響

(3) フッ化ガス使用量

試験結果を、フッ化ガスの使用量について比較した結果を図 - 6 に示す。横軸の値は、フッ化前の NaF ペレットに含まれる U とフッ化ガス総使用量のモル比を示す。

a. ClF_3 (No.1, 2, 5, 6)

ClF_3 ガスでは、低温+高温処理を実施することで、 ClF_3 ガスの使用モル比が U の約 11 倍（本試験中では 2 番目に少ないフッ化ガス使用量）でも、最も高い除染性能を得られることが分かった。

b. F_2 (No.3, 4, 7, 8)

F_2 ガスでは、500℃での高温一括処理における使用量が最も少なく、低温+高温処理を実施すると除染性能が若干低下することが分かった。

(単位:[ppm])

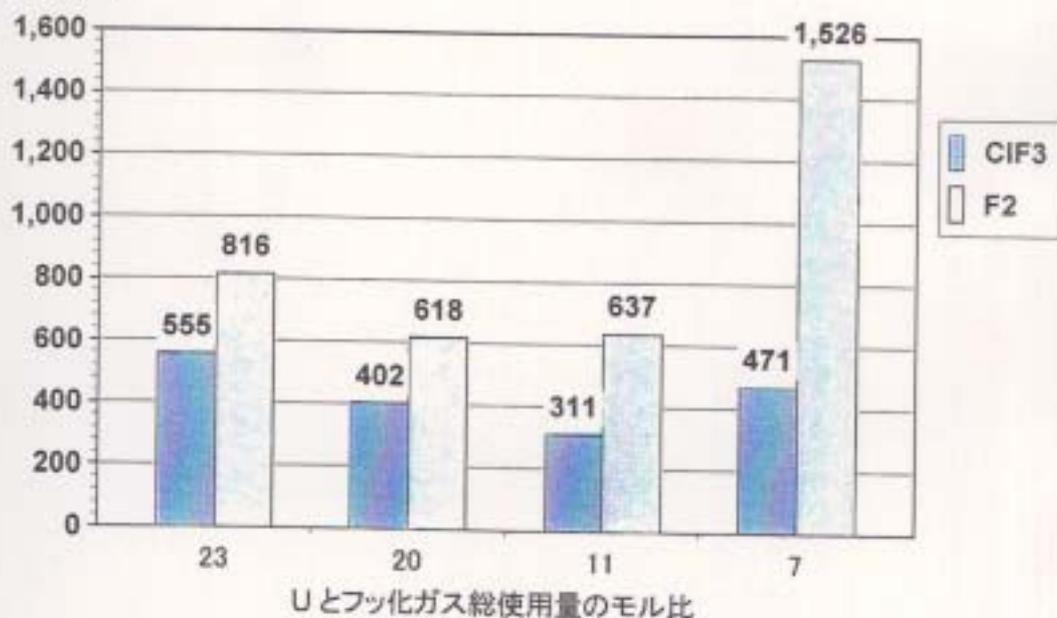


図 - 6 フッ化ガス使用量がウラン除去効率に与える影響

(4) フッ化ガス混合の影響 (No.9, 10)

試験結果を、フッ化ガスの混合比について比較した結果を図 - 7 に示す。同グラフには ClF_3 の 500°C での高温一括処理試験 (No.2) と F_2 の 500°C での高温一括処理試験 (No.4) の結果を比較のために追加した。

a. $\text{ClF}_3 : \text{F}_2 = 3 : 1$ (混合モル比) (No.10)

試験後の NaF に含まれるウラン濃度は、538ppm であり、比較のために示した ClF_3 単成分(402ppm)と F_2 単成分 (618ppm) の結果の中間値を示すことが分かった。

b. $\text{ClF}_3 : \text{F}_2 = 1 : 3$ (混合モル比) (No.9)

試験後の NaF に含まれるウラン濃度は、1190ppm であり、比較のために示した ClF_3 単成分(402ppm)と F_2 単成分 (618ppm) の結果と比較して低い除染性能しか得られないことが分かった。

—補記—

No.9 では、試験操作時にハロゲン吸着剤の粉末が反応容器内に若干入る誤操作があったため、ウラン濃度が高くなっている可能性がある。

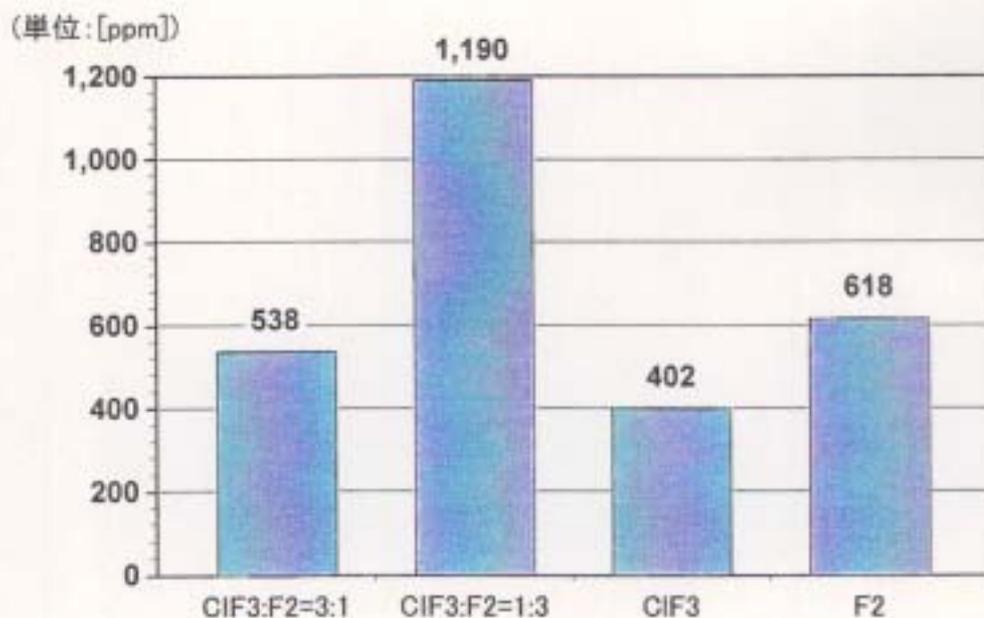


図 - 7 フッ化ガスの混合がウラン除去効率に与える影響

(5) フッ化ガスの組み合わせ使用 (No.11, 12)

試験結果を、フッ化ガスの組み合わせ使用時のガス圧力について比較した結果を図 - 8 に示す。同グラフには ClF_3 のみの試験 (No.5, 6) と F_2 のみの試験 (No.7, 8) の結果を比較のために追加した。

a. 500℃処理で F_2 が 350Torr (No.11)

試験後の NaF に含まれるウラン濃度は、432ppm であり、 ClF_3 のみで実施した試験 No.5 の結果 311ppm よりも除染性能が低下している。 F_2 のみの試験で得られた 637ppm と比較すると、小さな値を示していることが分かる。

b. 500℃処理で F_2 が 35Torr (No.12)

試験後の NaF に含まれるウラン濃度は、763ppm であり ClF_3 のみで試験を実施した試験 No.5 の結果 471ppm よりも除染性能が低下している。 F_2 のみの試験で得られた 637ppm と比較すると、大きな値を示していることが分かる。

(単位: [ppm])

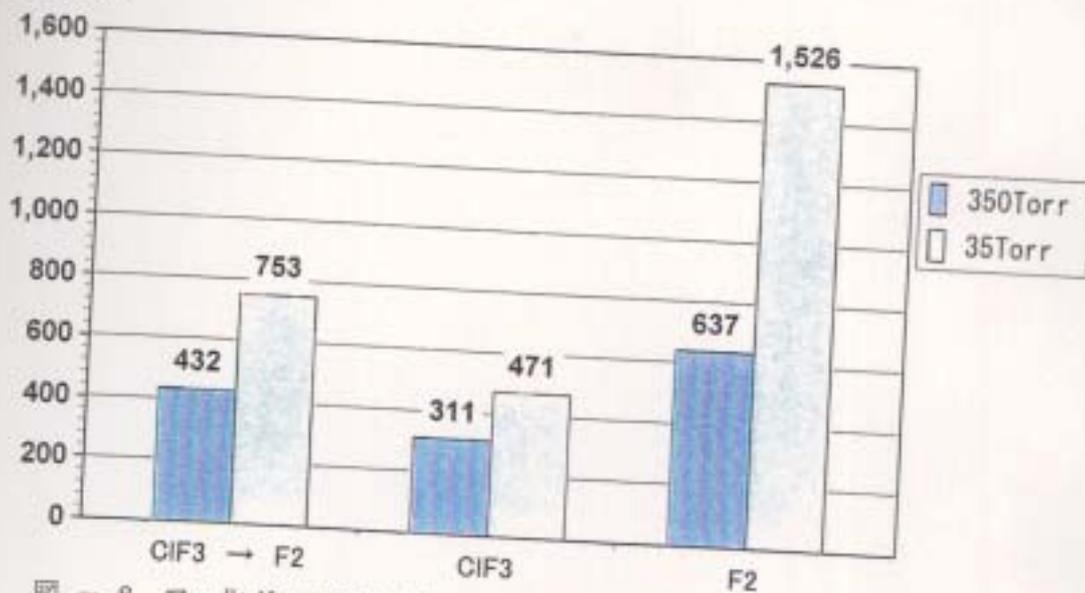


図 - 8 フッ化ガスの組み合わせ使用がウラン除去効率に与える影響

3.3 フッ化試験後の試料写真

試験後の試料写真を写真 - 3 から写真 - 14 に示す。また、試験前後の試料色の变化について表 - 7 に示す。



写真 - 3 試験 No.1 終了後の NaF ペレットの外観



写真 - 4 試験 No.2 終了後の NaF ペレットの外観

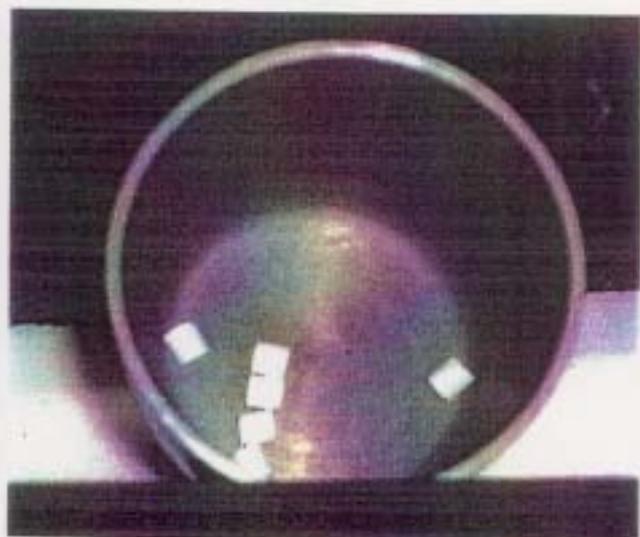


写真 - 5 試験 No.3 終了後の NaF ペレットの外観

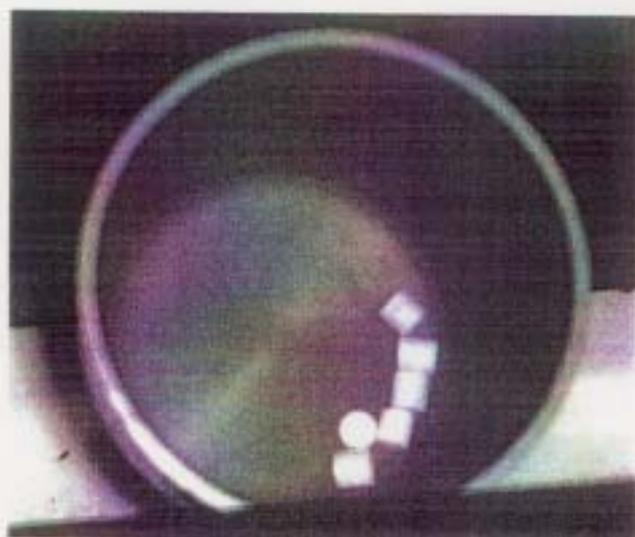


写真 - 6 試験 No.4 終了後の NaF ペレットの外観

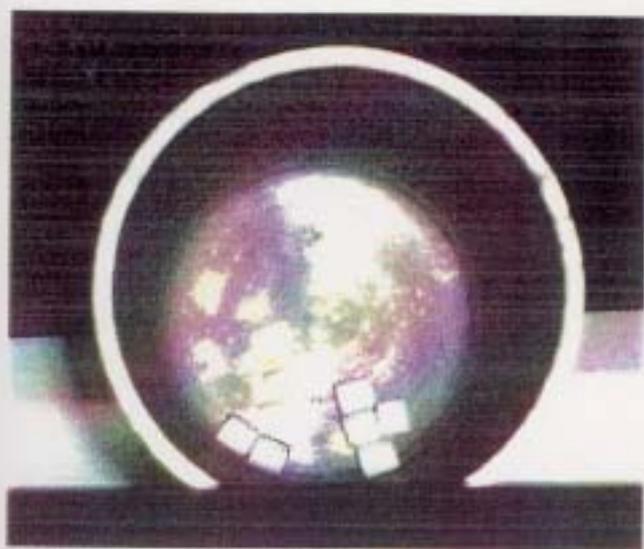


写真 - 7 試験 No.5 終了後の NaF ペレットの外観

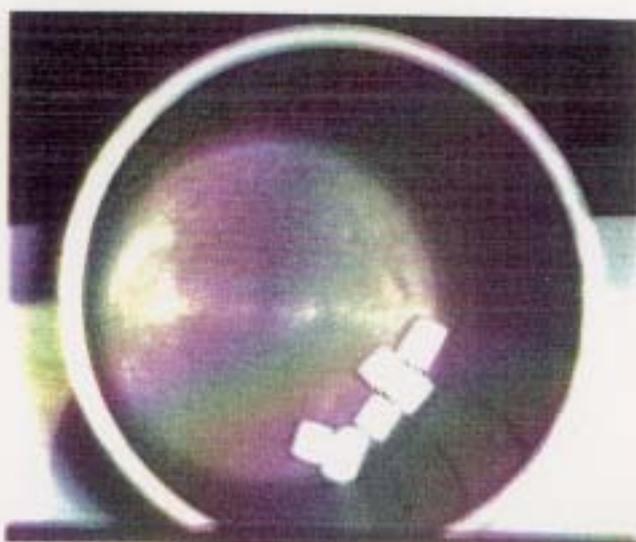


写真 - 8 試験 No.6 終了後の NaF ペレットの外観

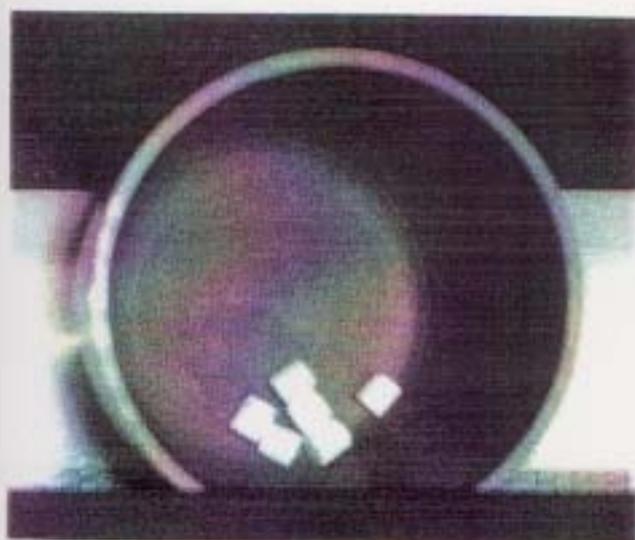


写真 - 9 試験 No.7 終了後の NaF ペレットの外観

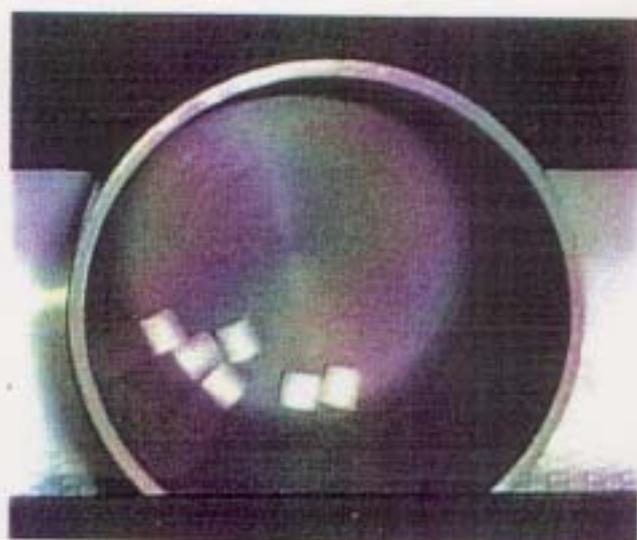


写真 - 10 試験 No.8 終了後の NaF ペレットの外観



写真 - 11 試験 No.9 終了後の NaF ペレットの外観
(ハロゲン吸着剤の微粉末 (黒色) が若干混入している)

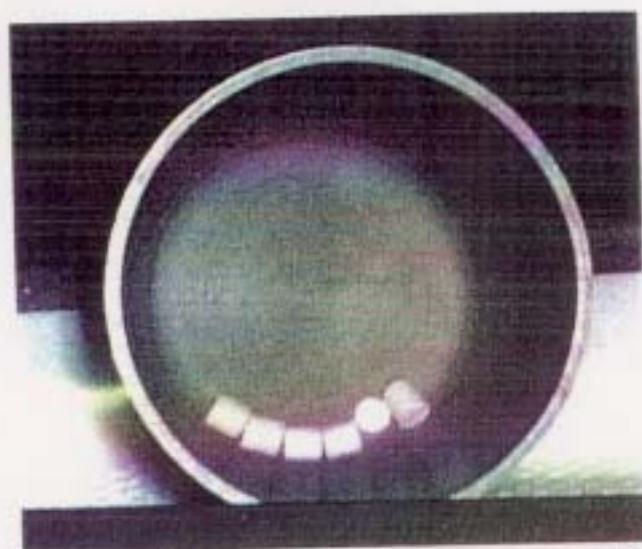


写真 - 12 試験 No.10 終了後の NaF ペレットの外観

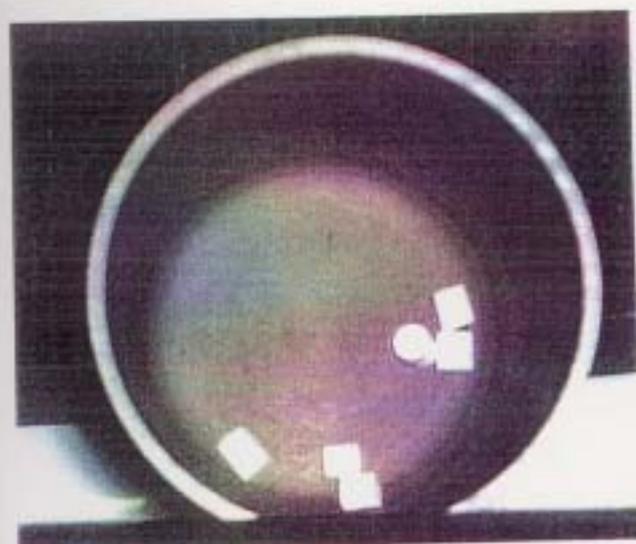


写真 - 13 試験 No.11 終了後の NaF ペレットの外観

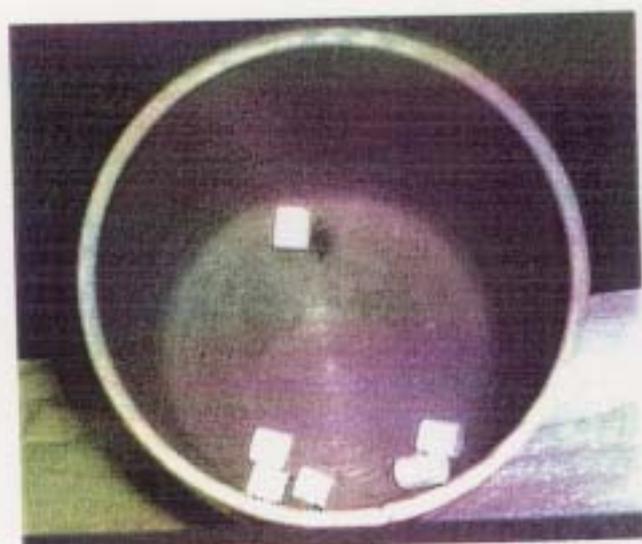


写真 - 14 試験 No.12 終了後の NaF ペレットの外観

表 - 7 試験前後の試料外観の変化

		フッ化ガス	U 濃度 (ppm)	温度(°C)	試験後の外観
平成 13 年度 試験 (未粉碎)	試験前試料	—	2.7×10^5	—	黄色 (試験前)
	No.8, No.10	ClF ₃ or F ₂	538, 1526	最大 400 or 500	薄い黄色
	上記以外		311~816		白色
平成 12 年度試験 (粉碎)		ClF ₃	84	400	橙
		ClF ₃	3.5×10^4	100	白
		ClF ₃	ブランク試験	400	薄緑
		F ₂	3.5×10^4	400	緑
		F ₂	ブランク試験	400	緑
		F ₂ →ClF ₃ *1	909	400	緑→橙

*1 : F₂ でフッ化し、ClF₃ で再度フッ化を行なっている。

4. 考察

(1) 試験温度

a. 高温一括処理

(a) ClF₃ (No.1(400°C), No.2(500°C))

試験後の NaF に含まれるウラン濃度は、400°C の 555ppm から、500°C での 402ppm になって除染性能の向上が見られた。昇温による効果として除染性能に寄与する条件は、NaF ペレット細孔内の拡散係数や試料表面近傍での物質移送速度の他、NaF ペレット内のウラン化合物を UF₆ に転換する反応速度等が考えられる。これらのうち、何れかの段階が律速過程となり、昇温に伴って反応速度が向上していると考えられる。

(b) F₂ (No.4, 5)

試験後の NaF に含まれるウラン濃度は、400°C の 816ppm から 500°C での 618ppm になって除染性能の向上が見られた。除染性能に寄与する条件は、ClF₃ の場合と同様、昇温による効果と考えられる。

b. 低温+高温処理

(a) ClF₃ (No.5, No.6)

試験 No.5 (500℃処理での ClF₃ 圧力が 350Torr) では試験後のウラン濃度が、200℃の低温処理過程と 500℃での高温処理 (ClF₃ 圧力が 350Torr) を組み合わせることで、311ppm となった。この結果は、500℃での高温一括処理の結果 (402ppm) よりも高い除染性能が得られたことを示す。しかし、この結果は、500℃での処理時間短縮や、ClF₃ の使用量低減等を伴っているため、前述した昇温による反応速度の向上だけでは説明することができない。これは F₂ には見られない ClF₃ 特有の傾向である。ClF₃ を使用した場合は、200℃の低温処理過程で NaF に含まれる U の UF₆ への転換が、F₂ と比べて高い効率で生じるとともに、500℃としたときに高い平衡蒸気圧となった UF₆ が効率良く NaF から除去されたと考えられる。

試験 No.6 (500℃処理での ClF₃ 圧力が 35Torr) では試験後のウラン濃度が 471ppm となり、No.5 と比べて除染性能が低下した。200℃での低温処理過程は、前述した 500℃・350Torr 処理の試験と同一条件であることから、結果の相違は 500℃昇温時の ClF₃ 圧力の相違に起因することが分かる。UF₆ の揮発の容易さで比較すると、ClF₃ 圧力の低い本条件の方が UF₆ は揮発しやすく、除染性能が向上すると考えられるが、実際には低下している。このことから、200℃でフッ化して UF₆ として存在しているウランは平衡蒸気圧の向上でほとんど除去されており、除染性能の低下は ClF₃ と NaF に含まれるウラン間で生じる反応効率の低下が原因と考えられる。ここで言う反応効率は、NaF に含まれる U(V) や U(IV) を UF₆ にする反応を指すと考える。また、この結果を得るためには、200℃の低温処理過程で、UO₂F₂ 等のフッ化が困難な物質が十分にフッ化していることが必要であると考えられる。

(b) F₂ (No.7, 8)

試験後の NaF に含まれるウラン濃度は、試験 No.7 (500℃処理での ClF₃ 圧力が 350Torr) で 637ppm となった。ClF₃ の結果と異なり、200℃の低温処理過程を経ることで 500℃での高温一括処理の結果 (618ppm) よりも除染性能が低下することが分かった。これは、F₂ の場合、200℃での反応が生じていない又は非常に遅いため、500℃でのフッ化反応量が支配的となり、実質的なフッ化回数が減少し、除染性能の低下につながったと考えられる。

試験 No.8 (500℃処理での ClF₃圧力が 35Torr) では試験後のウラン濃度が 1526ppm となり、No.7 と比べて除染性能が大きく低下した。この低下率は、同条件の ClF₃の結果で見られた低下率よりも大きいことが分かった。この条件でも、No.7 と同様 200℃で供給した F₂ は、ほとんど反応しないまま排出されていると考えられるため、500℃で F₂ガス供給量を削減することで全ウランに対する F₂ガスの 1 バッチ当たりのモル比が 0.5 と小さくなってフッ化効率が低下し、除染性能が低下したと考えられる。

(2) フッ化ガス種類

試験結果を、フッ化ガス種類について比較した結果を図 5 に示す。

a. 高温一括処理

(a) 400℃ (No.1, 3)

試験後の NaF に含まれるウラン濃度は、ClF₃で 555ppm、F₂で 816ppm であり、比較すると除染性能は ClF₃のほうが高いことが分かった。これは、前項の試験温度の影響で考察した律速過程にある反応速度が、ClF₃と F₂による同一温度のフッ化では ClF₃のほうが高いことを示している。

(b) 500℃ (No.2, 4)

試験後の NaF に含まれるウラン濃度は、ClF₃で 402ppm、F₂で 618ppm であり、400℃の場合と同様、比較すると除染性能は ClF₃のほうが高いことが分かった。この結果も 400℃での結果と同様、同一温度のフッ化では ClF₃のほうが高いことを示している。

b. 低温+高温処理

(a) 630Torr 90min. + 350Torr 30min. × 2 (No.5, 7)

試験後の NaF に含まれるウラン濃度は、ClF₃で 311ppm、F₂で 637ppm であり、400℃、500℃の場合と同様、比較すると除染性能は ClF₃のほうが高いことが分かった。フッ化ガスの相違で比較すると、ClF₃と F₂は逆の傾向を示しており、前述したとおり特に ClF₃の場合は、昇温による反応速度の増加では説明できず、200℃、500℃での反応の相違を解明する必要がある。

(3) フッ化ガス使用量

温度履歴と供給フッ化ガス濃度の関係などが同一ではないため、フッ化ガス使用量が反応に寄与した割合等は評価できないが、今回の試験範囲で分かったことを評価する。

a. ClF₃ (No.1, 2, 5, 6)

ClF₃を使用し、200℃と500℃の温度条件を組み合わせた場合に、NaFに含まれるウランに対する ClF₃の使用量が最も少なく、最も高い除染性能が得られた。今後さらに200℃、500℃での処理時間延長や供給ガス量の減量等を組み合わせて実施することにより、最適なフッ化ガス使用量が得られると考える。

b. F₂ (No.3, 4, 7, 8)

F₂ガスの場合、500℃の高温一括処理で、最も高い除染性能が得られ、ClF₃と同様に使用量を減じながら温度履歴を与えても除染性能が低下してしまうことが分かった。F₂の場合は、ClF₃と異なり、低温処理が除染に寄与しないと考えられるため、少ないF₂で除染性能を上げるには、500℃程度の高温で、さらに長時間のフッ化処理時間を与えることが必要と考える。しかし、材料腐食等の観点では不利となるため、検討を要する。

(4) フッ化ガス混合

a. ClF₃ : F₂ = 3 : 1 (混合モル比) (No.10)

試験後のNaFに含まれるウラン濃度は538ppmであり、ClF₃単成分(402ppm)とF₂単成分(618ppm)の結果の中間値を示すことが分かった。

本試験の目的は、500℃における式(1)のClF₃の解離反応平衡をClF₃側にシフトさせることで、ClF₃が持つ高いフッ化作用を高温でも維持させることの可否について検討することであった。



ClF₃単成分の結果よりも除染性能が低下したのは、全ClF₃の1/4をF₂と入れ替えたことによるフッ化効率の低下が主な原因と考えられ、式(1)の平衡が左側に移動することによるフッ化力向上では補うことができなかった可能性が高い。平衡の移動による効果を確認するためには、今後同量のClF₃にF₂を混合する試験を実施する等の方法が考え

られる。

b. $\text{ClF}_3 : \text{F}_2 = 1 : 3$ (混合モル比) (No.9)

試験後の NaF に含まれるウラン濃度は 1190ppm であり、 ClF_3 単成分(402ppm)と F_2 単成分 (618ppm) の結果と比較して低い除染性能しか得られないことが分かった。

No.9 では、試験操作時にハロゲン吸着剤の粉末が反応容器内に若干入る誤操作があったため、ウラン濃度が高くなっている可能性がある。もし誤操作がなければ、 ClF_3 と F_2 単成分の結果である 402ppm と 618ppm の間の値まで除染できた可能性が高い。

(5) フッ化ガスの組み合わせ使用 (No.11, 12)

a. 500℃処理で F_2 が 350Torr (No.11)

試験後の NaF に含まれるウラン濃度は、432ppm であり、 ClF_3 のみで実施した試験 No.5 の結果 311ppm よりも除染性能が低下している。これは、 F_2 による 500℃フッ化処理過程で、同条件の ClF_3 によるフッ化処理過程と比較して除染性能低下が見られることを示している。また、 F_2 のみの試験で得られた 637ppm と比較すると、小さな値を示している。これは、 ClF_3 による 200℃でのフッ化処理過程が F_2 と比較して効率が高いことを示していると考ええる。

b. 500℃処理で F_2 が 35Torr (No.12)

試験後の NaF に含まれるウラン濃度は、763ppm であり ClF_3 のみで試験を実施した試験 No.5 の結果 471ppm よりも除染性能が低下している。また、 F_2 のみの試験で得られた 637ppm と比較すると、大きな値を示していることが分かる。500℃フッ化処理でフッ化ガス圧力をパラメータとした場合に見られる除染後ウラン濃度の変化量は、 ClF_3 で 311ppm から 471ppm と比較的小さいが、 ClF_3 と F_2 の組み合わせ使用では 432ppm から 753 まで低下し、変化幅が大きくなっている。さらに F_2 のみのフッ化処理では、637ppm から 1526ppm まで変化している。

以上から、 ClF_3 の場合はフッ化効率の圧力依存性が F_2 と比較して小さいことが分かった。前述のとおり ClF_3 では 200℃でウランのフッ化反応が進むことから、500℃での ClF_3 使用量が少なく済み、結果的に圧力依存性が小さくなっていると考えられる。

(6) その他

a. NaF に含まれるウランの化学形変化について

NaF からウランをフッ化・脱離する過程では、ウランが複数の化学形で存在していると考えられる。昨年度に考察したように、ウランが NaF 中で加水分解してウラニル化合物になっている他、UF₆ 脱離の前段階で UF₄ や UF₅ になっている可能性がある。そこで、これらが ClF₃ や F₂ によってどのようにフッ化されているかを評価することで、低温・高温処理の処理条件を最適化できると考える。

b. 試料性状の相違（平成 12 年度と平成 13 年度）

平成 13 年度の試験では、平成 12 年度と同条件の試験と比べて高い除染性能が得られている（例 ClF₃, 400℃, 粉碎なし, バッチ処理のとき、平成 12 年度：18370ppm、平成 13 年度：555ppm）。このことから、試料性状に除染性能に影響を与える何らかの相違点があると考えられる。

平成 12 年度と平成 13 年度の試験に使用した試料は、下記の通りである。

- (a) 平成 12 年度：センター殿提供の使用前 NaF ペレットに、U₃O₈ を ClF₃ でフッ化した UF₆ を含む混合ガスを通気・吸収させて調製
- (b) 平成 13 年度：センター殿提供の NaF ペレット（スクラップウラン）

試料調製後の乾燥操作や乾燥防止のデシケータ保管等の方法は同一であり、NaF への HF 吸着防止を目的とした H₂O の除去などの対策を実施しているため、原因については今後の検討が必要である。

c. 試料の色の変化

試験後の試料の色は、そのほとんどが使用前 NaF ペレットと同色の白色を呈することが分かった。一部淡い黄色を示す試料は、分析結果から高いウラン濃度を示すことが分かった。

本年度の試験で昨年度のような着色が生じなかったのは、反応容器に Ni を使用しており、昨年度の SUS 製反応容器で見られたような Cr 等の揮発が生じていないと考える。

d. フッ化時間の影響

本年度の試験は、試験時間を1試験当たり150分に固定していたため、試験時間延長による除染性能への影響を評価することはできない。低温+高温処理等、本試験でも比較的高い除染性能が得られた試験条件は、今後処理工程ごとの時間を延長ないし短縮して、影響を評価する必要があると考える。

5. まとめと今後の課題

5.1 まとめ

- a. ウランを27.6wt% (2.76×10^5 ppm) 含む未粉碎のNaFペレットを ClF_3 で除染した結果、最も除染性能が高い場合ではウラン濃度を311ppmまで低減できた。
- b. a.の除染後ウラン濃度311ppmは、200℃と500℃の2段階処理で得られた結果であり、500℃で同時間処理した結果の402ppmよりも低い。
- c. a.と同条件でフッ化ガスのみ F_2 に変更すると、除染後ウラン濃度は500℃の F_2 で処理した結果の618ppmより高い637ppmとなり、除染性能が低下する。これは、 ClF_3 とは逆の傾向を示している。
- d. b.では ClF_3 が200℃程度の低温で強いフッ化作用を示すことで、500℃への昇温・平衡蒸気圧向上だけで UF_6 として揮発するウランを増やしていると考えられる。このため、500℃では、 ClF_3 が UF_5 や UF_4 等のフッ化に効率良く使用されると考える。
- e. c.では、 F_2 が200℃程度の低温では高いフッ化作用を示さないことから、フッ化作用のほとんどが500℃で生じていると考えられる。また、反応時間も供給ガス量も200℃と比較して少ないため、 ClF_3 の結果と比べてフッ化効率が低下していると考えられる。

5.2 課題

- ・ 処理後の処分で求められる除染性能を目標として、数10ppmから数ppm程度の極めて高い除染効率を得るための手法を検討する必要がある。

(高度除染オプション)

- ・ 除染後の NaF をリサイクル使用するために達成すべき要件 (除染後の NaF ペレット性状、元素含有量、吸着容量等) を整理するとともに、除染後の NaF ペレットに再度 UF₆ を吸収させた後にフッ化除染試験を行う、「リサイクル利用の性能評価手法」を開発していくことが重要と考える。

(NaF ペレットリサイクル利用オプション)

(除染後の NaF ペレットは、除染前の 0.1%未満までウラン濃度が低減すると共に、微粉末等が発生せず使用前 NaF と同じ外観を示す。このことから、除染後の NaF ペレットは、UF₆ 吸着剤として再利用できる可能性が高く、廃棄物低減の観点からも有益であると考え。また、再利用する場合に、高度除染オプションで求められるウラン除染性能を要しないことが分かれば、処理コスト低減にもつながると考える)

- ・ ClF₃ による低温処理過程の効果を確認することができたが、処理時間やガス圧力、温度履歴等の最適化が必要である。このとき、最適化の方針は反応装置の長期健全性確保や、処理効率、コスト等のバランスを考慮する必要がある。
- ・ ウランの回収率で比較すると、ClF₃ でも F₂ でも 99%以上の効率が得られていることから、ClF₃ による除染性能向上と共に、比較的安価な F₂ を組み合わせ使用することによるコスト低減等の優位性も同時に評価していく必要がある。

NaF 吸・脱着特性の調査

1. はじめに

一般に、UF₆精製におけるトラップ類には、コールドトラップとケミカルトラップが用いられる。ケミカルトラップはその用途に応じて、MgF₂、活性アルミナ等も用いられるが、最も普通に用いられているのは NaF ペレットである。

NaF ペレットの吸着操作は通常 100℃程度行われ、吸着量は 0.6~0.9g·UF₆/g·NaF^[1]である。UF₆を吸着した NaF の 100℃における UF₆平衡分圧はコールドトラップ・100℃に匹敵する。また、脱着操作は平衡分圧から考えて、400℃程度とされている。

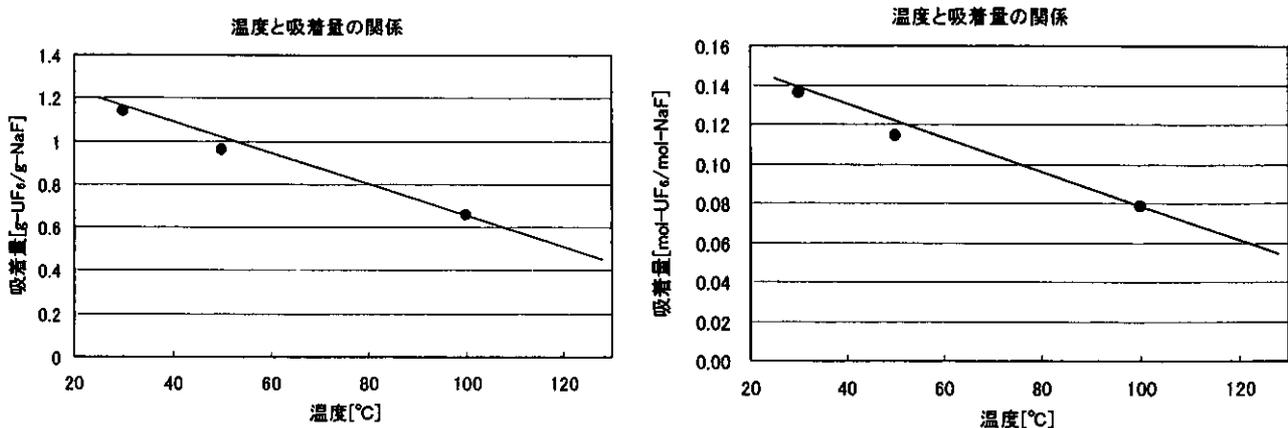
ここでは、NaF の UF₆に対する吸・脱着特性について調べた結果を示す。

2. UF₆ 吸着^[1]

NaF の UF₆との反応は以下の通りである。



吸着容量は図・1,2 に示す通りである。



図・1 温度と吸着量

3. UF₆ 脱着^{[1][2]}

UF₆に吸着された UF₆の平衡分圧は以下の式で示される。(図・2 参照)

$$\text{Log } P = 10.88 - 5.09 \times 103/T \quad P[\text{torr}], T[\text{K}] \quad (3)$$

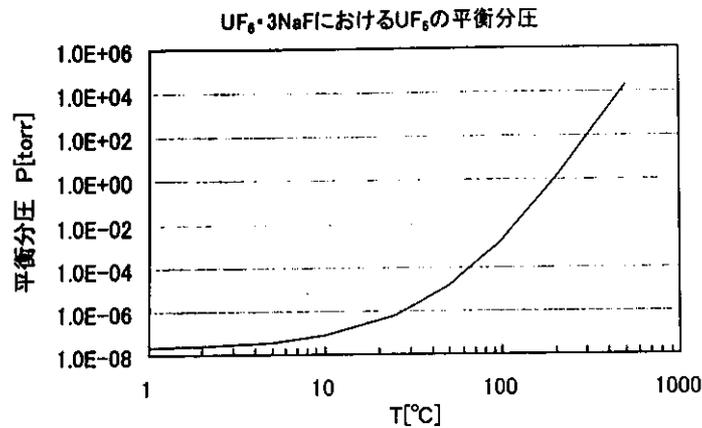
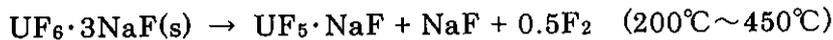


図-2 UF₆・3NaFにおけるUF₆の平衡分圧

4. UF₆分解反応^[2]

NaF中のUF₆との反応は以下の通りである。



つまり、UF₆を脱着するために、400°Cまで昇温すると、平衡分圧によって、UF₆は揮発するが、一方でUF₅およびUF₄が生成するとの報告もある。しかし、F₂共存下はこれらUF₆の分解反応が抑制されるとの報告もあることから、脱着を行う際には、F₂等のフッ化剤共存下で昇温する必要がある。

5. その他成分に対する吸・脱着特性^[3]

NaFに対する揮発性フッ化物の吸・脱着特性は以下の通りである。

- 100°Cで吸着されないもの : IF₇、TeF₆
- 100°Cで部分的に吸着されるもの : MoF₆、TcF₆
- 100°Cで完全に吸着されるもの : HF、UF₆、NpF₆、WF₆、PuF₆、NbF₅
- 400°Cで完全に脱着するもの : HF、UF₆、NpF₆、WF₆、PuF₆、TcF₆
- 400°Cで不可逆的に吸着、ないし固体粉末としてフィルターされるもの
: ZrF₄、NbF₅、CrF₄、CrF₅、PuF₆、RuF₅、
Cs・Sr 希土類のフッ化物

6. まとめ

-NaF からの UF₆ 脱着は平衡分圧から考えて、400℃程度で十分である。

$$\left(\begin{array}{l} 25^{\circ}\text{C} : 6.4 \times 10^{-7} [\text{torr}], 100^{\circ}\text{C} : 1.74 \times 10^{-3} [\text{torr}], \\ 363^{\circ}\text{C} : 7.66 \times 10^2 [\text{torr}], 400^{\circ}\text{C} : 2.08 \times 10^3 [\text{torr}] \end{array} \right)$$

-NaF に吸着された UF₆ を N₂ 雰囲気中で昇温すると 200℃以上から、UF₆ の分解反応が起き、UF₅ や UF₄ が生成する。しかし、F₂ 雰囲気では分解が抑制される。

-使用済み NaF ペレットを空気中に放置した後、F₂ 共存下で脱離操作を行った場合、ウラン化合物が残留する。これは、放置中に空気中の水分や酸素が UF₆ と反応し、UO₂F₂ が生成したためと考えられる。

引用文献

- [1] 動力炉・核燃料開発事業団：UF₆ の取り扱いと関連諸問題(1969)
- [2] G.I. CATHERS, M.R BENNETT, and R.L. JOLLEY; 3NaF Complex Formation and Decomposition, INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, VOL.50, NO.11,p1709-1710(1958)
- [3] 森田化学工業(株)：ナフペレット 技術資料 (多孔質フッ化ナトリウム) (1979)