JNC TN6440 2001-008

平成元年度人形峠事業所環境資源開発部
業務報告

1991年2月

動力炉・核燃料開発事業団
人形峠事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒708-0698 岡山県苫田郡上斎原村1550番地
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

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Co-ordination Section,Environmental Research and Development Division,
Ningyo-Toge Environmental Engineering Center,
Japan Nuclear Cycle Development Institute,
1550 Kamisaibara-son, Tomada-gun, Okayama-ken, 708-0698
Japan Nuclear Cycle Development Institute,

© Japan Nuclear Cycle Development Institute
(核燃料サイクル開発機構)

JNC TN6440 2001-008
1991年　2月

目　　次

1. 転換技術開発課関係業務報告 …… 1
1－1　平成元年度転換技術開発課成果概要 …… 安田式郎 …… 1
1－2　回収ウラン利用実証試験 …… 3
1－2－①　試験の経緯と成果の概要 …… [redacted] …… 3
1－2－②　安全性評価 …… [redacted] …… 6
1－2－③　不純物核種の挙動評価 …… [redacted] …… 8
1－3　金属燃料試験 …… [redacted] …… 6
1－4　分析技術開発（核種挙動分析） …… 51
1－4－①　種々マトリックス中Tc，Ruの分離 …… [redacted] …… 51
1－4－②　種々マトリックス中Np，Puの分離 …… [redacted] …… 61
1－4－③　種々マトリックス中Am，Cmの分離 …… [redacted] …… 65
1－5　核種分離技術の開発 …… [redacted] …… 78
1－6　UF_6還元試験装置の製作 …… [redacted] …… 86
1－7　F_2昇圧設備の改良 …… [redacted] …… 93
1－8　回収ウラン転換実用化試験概要 …… [redacted] …… 99
1－9　脱硝工程高度化確証試験概要 …… [redacted] …… 107
2. 環境資源開発課関係業務報告 …… 121
2－1　平成元年度環境資源開発課成果概要 …… 音村圭一郎 …… 121
2－2　ミッドウエストプロジェクト関係鉱石試験 …… [redacted] …… 125(対象外資料)
2－3　含ウラン鉱石からの塩化揮発法による回収試験 …… [redacted] …… 134
2－4　液膜を利用した新製錬法の開発 …… [redacted] …… 148
2－5　生体系物質によるウラン吸着試験研究 …… 河本薫明 …… 171
2－6　X線マイクロアナライザ（EPMA）を用いた
固体表面微小部元素分析技術開発 …… [redacted] …… 182
2－7　鉱物試験研究 …… [redacted] …… 189
2－8　土壌－植物系特性調査 …… [redacted] …… 201
2－9　MPシステムの導入と地下水分布技術開発 …… [redacted] …… 207
2－10　人形峠深部岩盤の地質環境特性研究 …… [redacted] …… 214
2－11　ミルテーリング処理・処分技術開発 …… [redacted] …… 223
2－12　ヒープリーチング施設の保全管理 …… [redacted] …… 228
2－13　中津河捨石堆積場の管理について …… [redacted] …… 230
2－14　計量管理ソフトの開発 …… [redacted] …… 235

1. 転換技術開発課

1－1　平成元年度転換技術開発課業務成果概要

報告者　転換技術開発課　安　田　弐　郎

平成元年度は昨年度に引続き，電力10社との共同研究「国内回収ウラン利用実証試験研究」及びスクラップウランの処理を実施した。また今年度より，研究開発を積極的に行うため新たに研究開発部門を発足し，成果を得た。

1.　国内回収ウラン利用実証試験研究

回収ウラン転換に関する設備の運転については，９月末まで東京電力分[　　]のUF_6を製造し，電力共研に係る運転を終了した。運転終了後は，ケミカルトラップ充てん物，装置等の蓄積物のサンプリングを実施した。運転データ及び核種分析結果を基に中間報告書を作成し，元年９月末及び２年３月末に電力10社へ提出した。

2.　スクラップウラン処理

回収ウラン運転終了後，設備のクリーンアップ等を行った後，元年10月末からスクラップウラン処理及び在庫UF_6の48Ｙシリンダの詰替えを実施した。製造したUF_6は，四国電力へ24^{t-u}，九州電力へ16^{t-u}それぞれ売却した。

3.　基　礎　試　験

(1)　金属ウラン燃料

ＦＢＲ新型燃料開発の一部としてＵ，Ｚｒ合金の製造試験，酸化物還元試験を実施した。また，溶融塩電解に関する検討を行うと共に，試験装置の製作に着手した。

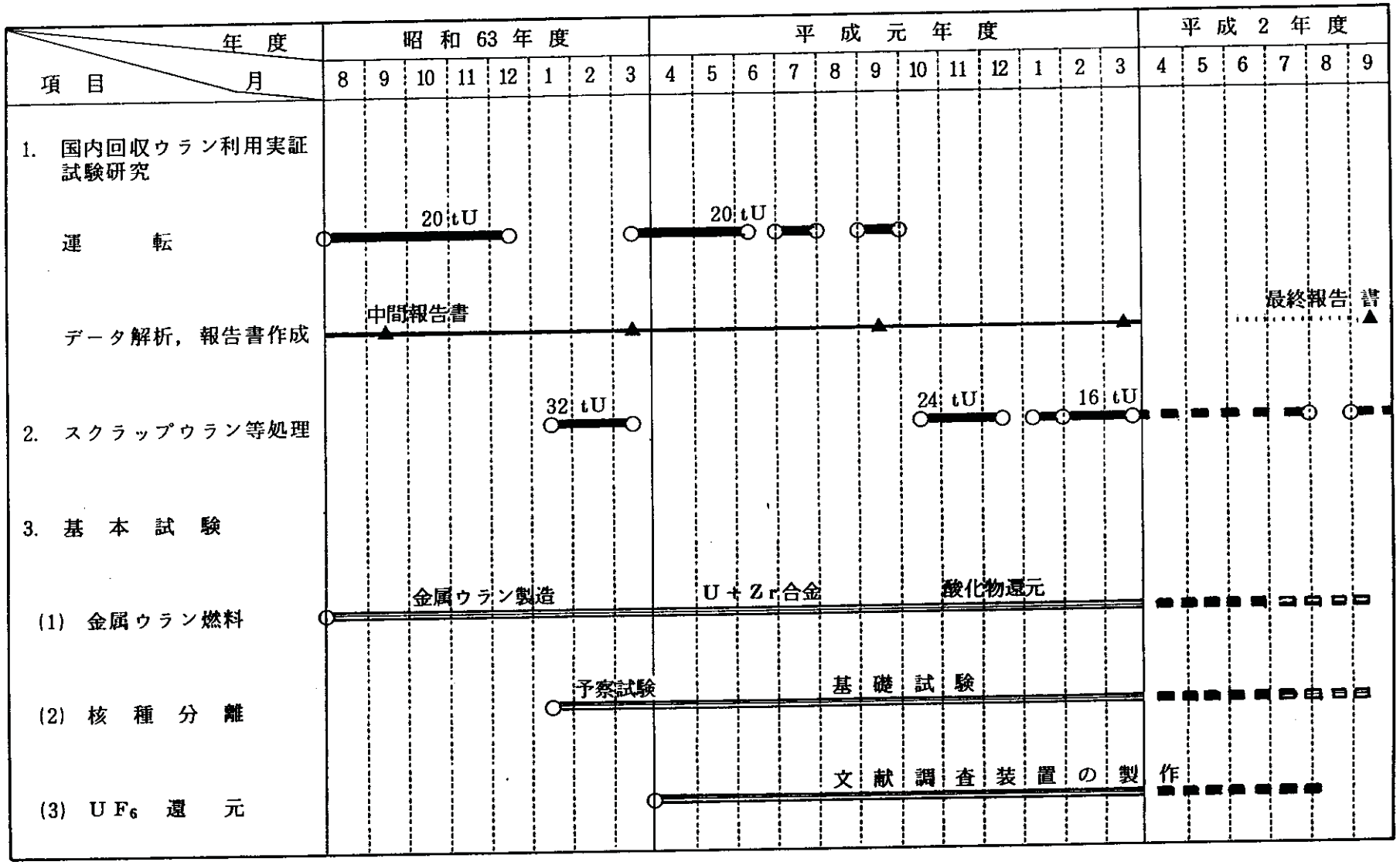
(2)　核種分離

高レベル廃液模擬液を調整し，溶媒抽出，沈殿，キレート吸着法を適用してＣｓ，Ｓｒ，希土類の分離試験を行った。一部の元素については，熱天秤を用いてふっ化挙動を調べると共に，電気泳動法について，適用の検討を行った。

(3)　UF_6還元試験

UF_6を効果的にUF_4へ還元し，かつF_2を有効に取り出せる方法について文献調査を行うと共に，H_2によるUF_6還元試験装置を製作した。

平成元年度転換技術開発課業務成果概要



1－2－① 国内回収ウラン利用実証試験研究

（経緯と成果の概要）

報告者　転換技術開発課 [redacted]

1. はじめに

今後，国内の再処理施設からは回収ウランが大量に発生し，近い将来，本格的な回収ウランの利用の必要性が生じてくるものと予想されるが，回収ウランには天然ウランには存在しないU同位体とその娘核種及びＦＰ，ＴＲＵ核種（以下，不純物核種という。）が含まれている。これらの不純物核種は含有量が極めて少なく，これまでの小規模試験ではその挙動が把握できておらず許認可の安全評価等においては文献情報に基づく評価値を用いている。

そのため，転換から濃縮，加工，炉内照射に至る一連の工程にて回収ウランの諸特性を把握し，本格利用に必要な技術の実証を行うことを目的とした試験研究が計画された。

本研究は，上記工程のうち転換工程についてUO_3輸送を含めた安全性評価及び不純物核種挙動評価を目的として，回収ウランを約40TU 使用し昭和63年３月から平成２年９月までの計画で電力会社と共同で実施しているものである。

ここでは，安全性と不純物核種の挙動評価について元年度の結果をシリーズで報告する。

2. 転換プロセス

東海再処理工場から受入れたUO_3は反応性向上化のため水和処理を行う。次に脱水還元・ＨＦふっ化処理によりUF_4とする。そしてF_2ふっ化処理によりUF_6を得る。出来たUF_6はケミカルトラップを通りコールドトラップで捕集される。F_2ふっ化工程は２つのタイプの反応炉とケミカルトラップ（MgF_2）で構成されている。本工程ではUF_6との蒸気圧差及びMgF_2への吸着特性の差を利用して不純物核種の除染が行われる。図－１にプロセス概要を示す。

3. 結　果

元年度の結果は以下のとおりである。

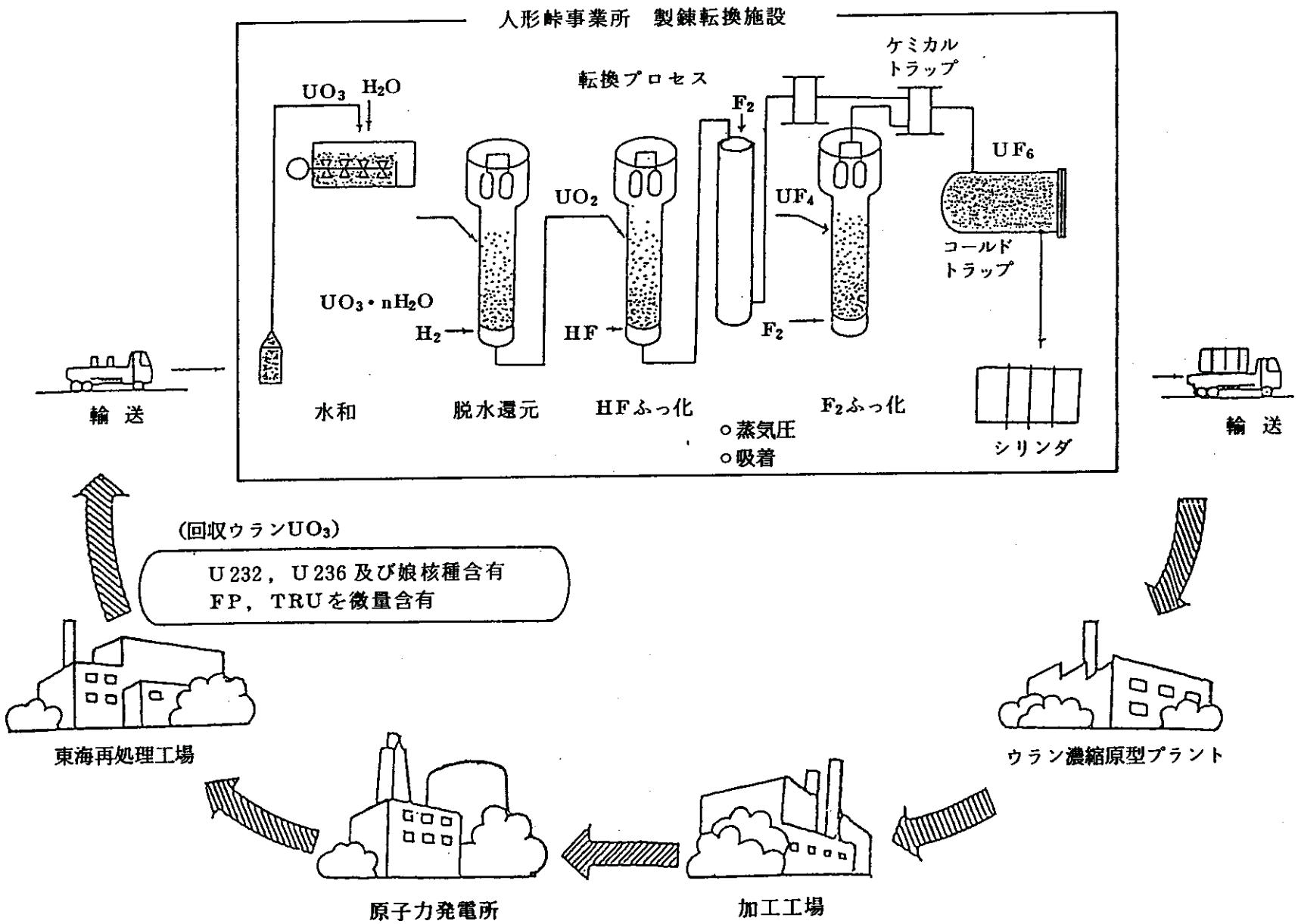
- ○ ＰＷＲ，ＢＷＲ系回収ウランの輸送・転換・濃縮への払出しは完了した。
- ○ 本プロセスの転換率は，約95％であり，全て製品仕様を満足していた。
- ○ F_2ふっ化炉の線量当量率が上昇したが，安全上の問題はなかった。
- ○ Ｒｕ，Ｎｐ，Ｐｕ及びＡｍ，Ｃｍについて本プロセスの除染係数を導出した。
- ○ 現在までに得られた知見をもとに，商用転換プラントを考慮した回収ウランの本格利用に

関する検討に着手した。

○　電力共研報告書（第４報）を作成・納品した。

4.　今後の予定

転換各工程から採取したサンプルの分析・測定及び取得したデータの解析・評価並びに最終報告書に向けた本試験研究の総合評価を行う。


人形峠事業所　製錬転換施設
転換プロセス
UO_3
H_2O
$UO_3 \cdot nH_2O$
H_2
UO_2
HF
F_2
UF_4
F_2
ケミカル
トラップ
UF_6
コールド
トラップ
水和
脱水還元
HFふっ化
F_2ふっ化
○蒸気圧
○吸着
シリンダ
輸　送
輸　送
(回収ウランUO3)
U 232，U 236 及び娘核種含有
FP，TRUを微量含有
東海再処理工場
ウラン濃縮原型プラント
原子力発電所
加工工場

図－1　プロセス概要

1－2－② 国内回収ウラン利用実証試験研究

（安全性評価）

報告者　転換技術開発課 [redacted]

1. はじめに

約2年間に亘り実施された「国内回収ウラン利用実証試験研究」では回収ウランのUF_6への転換処理中，各種の安全性に関するデータを採取した。ここでは，これらを用いて回収ウランの転換施設に対する安全評価について述べる。

なお，F_2ふっ化工程での運転方式として初年度のＰＷＲ系の原料には流動床単独運転，２年度のＢＷＲ系の原料にはフレームタワー／流動床併用運転を実施した。

2. 機器等の表面線量当量率

(1) 単体機器等の表面線量当量率

転換工程における機器のうち代表的な５つの機器に対する表面線量当量率の測定結果を表－１に示す。

測定値としては，最小値と最大値を示しており，流動床及びフレームタワーを除いては，原料ウランの特性等に起因すると思われるバラツキを示している。

流動床においては，流動媒体中へのウラン娘核種等の不純物の蓄積により線量当量率が大きな値となった。

フレームタワーにおいて，は当初予想しえなかった現象がみられた。本装置は空塔であるため不純物の蓄積はないと考えられていたが，内壁面に付着したと考えられる不純物等に起因すると思われる高い値の表面線量当量率が測定された。

これら２つの機器については，ウランの累積処理量とともに線量当量率が増加する傾向がみられた。

(2) 機器内への不純物の蓄積

① 流　動　床

ウラン処理量と表面線量当量率の関係を図－１に示す。

ウラン処理量とともに表面線量当量率の増加がみられた。これは，原料中の放射性不純物が流動床中の流動媒体中に蓄積するためであると考えられる。

流動媒体の分析結果からはＰａ－234ｍ，Ｔｌ－208等のウラン娘核種が検出されている。

② フレームタワー

ウラン処理量と表面線量当量率の関係を図－2に示す。

本装置は空塔であるため，不純物等の蓄積による表面線量当量率の上昇はないと考えられたが，流動床と同等の高い値の表面線量当量率が測定された。また，若干ではあるがウラン処理量とともに表面線量当量率の増加の傾向がうかがえる。これは，内壁面に付着したと考えられる不純物等に起因すると思われる。

しかし，転換処理後のファイバースコープによる内壁面の観察では付着物はみられなかった。

③ ケミカルトラップ

ウラン処理量と表面線量当量率の関係を図－3に示す。

本装置は，フレームタワーの後段にあり，主にＦＰ核種等を吸着除去する目的で設置されたものである。吸着剤としては，MgF_2が充填されている。

BWR系の約20 tU の処理においても表面線量当量率の増加はみられなかった。また，表面線量当量率の値も先に述べた流動床，フレームタワーに比べて非常に小さな値である。分析結果では，Ｎｐ，Ｐｕ，Ｒｕ等の不純物が検出されているが表面線量当量率の増加に寄与するほどではないと考えられる。

3. 安全性評価

(1) 作業従事者の被ばく

① 空間線量当量率

フレームタワーの線量当量率が増加したことにより，本機器が設置されている脱水転換室の空間線量当量率の上昇がみられた。

② 線量当量

2年間に亘る回収ウラン転換試験における線量当量の測定結果を表－2に示す。

表には，過去の天然ウランの処理時及び回収ウランの小規模試験時における線量当量とを比較してある。線量分布をみると回収ウランの方が線量当量の値の大きい方の度数が多くなっている。また，実際に転換処理に従事する運転グループ及び運転管理グループの平均線量当量は天然ウランの処理時と比較すると約4倍の値となっており，回収ウランの使用によって線量当量が増加したことがわかる。ＢＷＲ系の値がＰＷＲ系の値より大きいのは，定検作業時等に高線量当量率となったフレームタワー等に近接する作業があったため

と考えられる。

しかし，本試験研究における最高線量当量該当者の年間換算値と法令値との比をとると0.088と小さな値となっている。

従って，本施設での回収ウランの取扱いに伴う作業従事者の被ばくには問題はないと考えられる。

(2) 作業環境への影響

① 空気中放射性物質濃度

空気中放射性物質濃度の測定結果の一例を図－4に示す。基準値に対して測定値は十分小さな値となっている。本試験研究に使用したその他の部屋についても問題はなかった。

② 表面密度

表面密度の測定結果の一例を図－5に示す。基準値に対して測定値は十分小さな値となっている。本試験研究に使用したその他の部屋についても問題はなかった。

以上，2つの項目より作業環境への影響はないと考えられる。

(3) 周辺環境への影響

① 排気中放射性物質濃度

BWR系における排気中放射性物質濃度の測定結果の一例を図－6に示す。基準値に対して全α，全βとも低い値となっている。PWR系の処理についても同様であった。

② 排水中放射性物質濃度

BWR系における排水中放射性物質濃度の測定結果の一例を図－7に示す。基準値に対して全α，全βとも低い値となっている。PWR系の処理についても同様であった。

以上，2つの項目より周辺環境への影響はないと考えられる。

4. まとめ

以上，述べてきたことより，安全性評価のまとめとして次のことがいえる。

① フレームタワーにおいて，比較的高い線量当量率が測定された。

② 空間線量当量率の一部及び作業従事者の線量当量が若干増加したが，空気中放射性物質濃度，表面密度，排気中放射性物質濃度及び排水中放射性物質濃度を含めて，いずれの項目についても安全上問題はなかった。

以　上

質　疑　応　答

Ｑ１：フレームタワーの内壁には付着物はないとのことだが線量当量率の原因は何か？

Ａ１：ファイバースコープで観察した程度なので十分な観察ではない。原因究明の方法としては，γ線スペクトルの測定を考えている。また，究明の方法についても検討していく予定である。

Ｑ２：流動床においてウラン処理量とともに線量当量率が上昇していくが，年間 120 tU の処理をした場合，更に線量当量率が上昇すると思われるが，安全上問題はないか？

Ａ２：流動床では流動媒体として，[　　]を使用している。この[　　]は流動の継続とともに物性が変化するため，流動床の運転操作上の理由により，[　　]の処理毎に流動媒体の交換を実施している。従って，処理量が増加しても線量当量率が上昇することはない。

Ｑ３：排水中放射性物質濃度のうちα線放出核種の濃度が基準値に極めて近い値となっていたが，問題はないか？

Ａ３：本報告での排水中放射性物質濃度の値は製錬転換施設からの排出時における値であり，その後，他の施設の排水と混ざり，事業所外へ放出される。この際に希釈の効果があるため，排水中放射性物質濃度はより小さな値となるので問題はないと思われる。

表－1　表面線量当量率

（単位：μSv／hr）

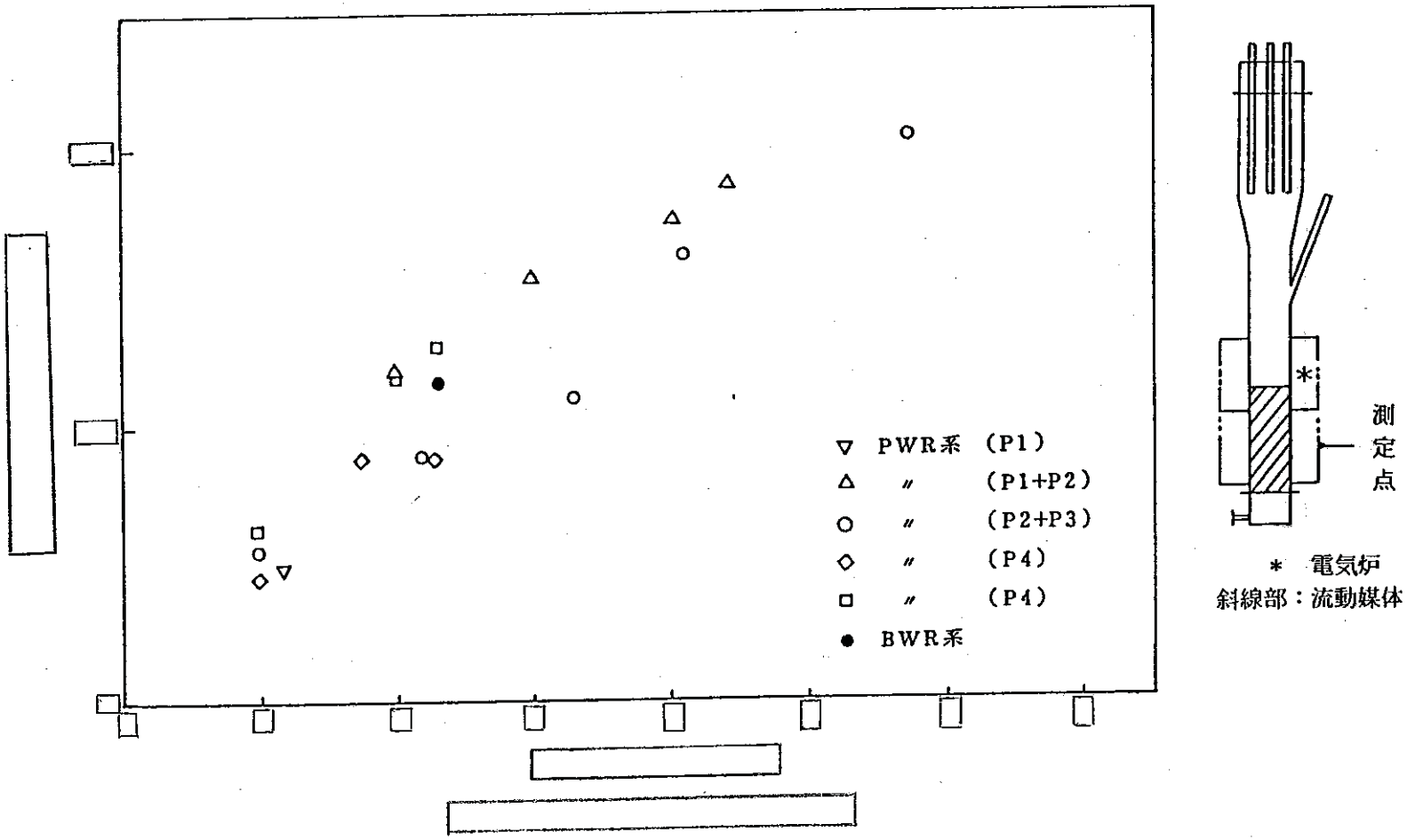
機器名称	ウラン重量〔kgU〕	PWR系処理	BWR系処理
UO_3 収納容器	230	[redacted]	[redacted]
フレームタワー	0.5	[redacted]	[redacted]
流動床	15	[redacted]	[redacted]
ケミカルトラップ	—	[redacted]	[redacted]
コールドトラップ	1,400	[redacted]	[redacted]

表－2　線量当量比較

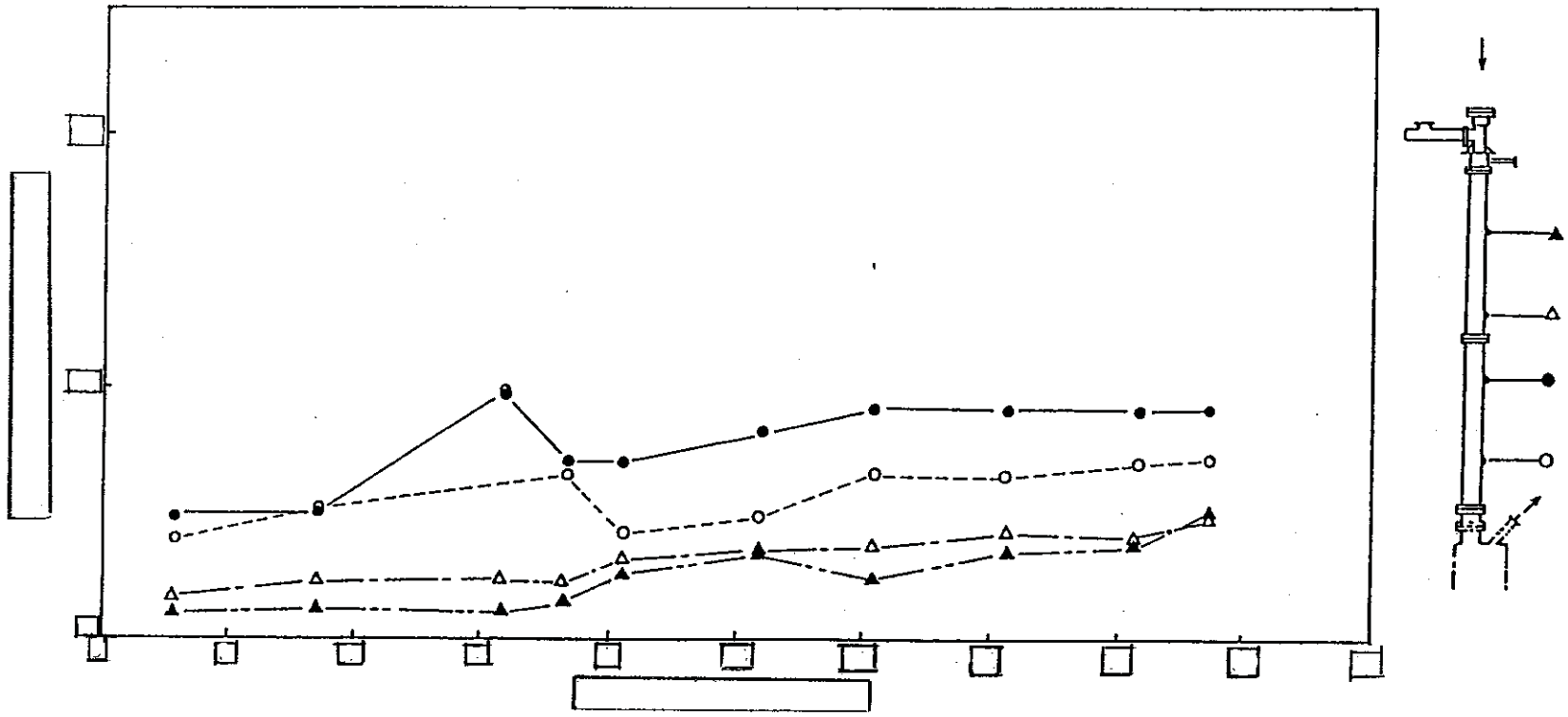
項目＼期間		実証試験研究		小規模試験		天然ウラン転換	
		平成元年 *1 4月～9月 (mSv/6ケ月)	昭和63年 *2 7月～12月 (mSv/6ケ月)	昭和59年～昭和60年 9月～3月 (mSv/6ケ月)		昭和62年～昭和63年 9月～3月 (mSv/6ケ月)	
		製錬転換施設		製錬転換パイロットプラント	ウラン転換試験設備	製錬転換パイロットプラント	ウラン転換試験設備
線量当量分布	＞0.7 mSv	12 人	9 人	0 人	0 人	0 人	0 人
	0.6 mSv	3	4	0	1	2	0
	0.5 mSv	2	4	1	5	2	1
	0.4 mSv	2	3	3	4	3	1
	0.3 mSv	7	2	4	1	4	1
	0.2 mSv	8	5	5	0	14	3
	0.1 mSv	5	8	10	1	15	2
	＜0.1 mSv	21	14	60	1	35	3
平均線量当量・運転・運転管理	mSv／人	0.63	0.41	0.03	0.30	0.15	0.23
	相対比	1	0.65	0.048	0.48	0.24	0.37

*1　BWR系　　*2　PWR系

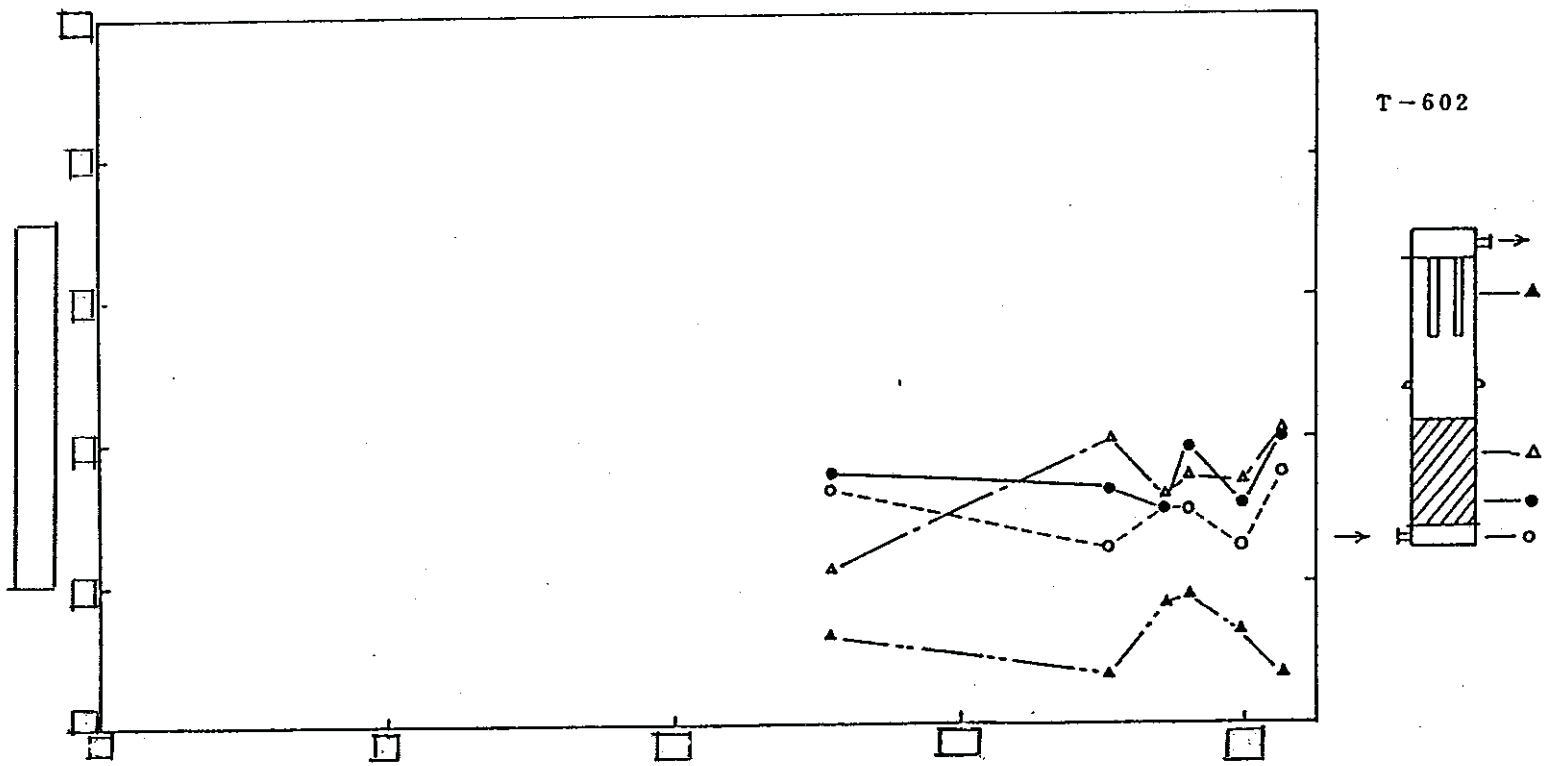
最高線量当量該当者の年間換算値 (A)	4.4 mSv／年
法令値 (B)	50 mSv／年
(A)／(B)	0.088



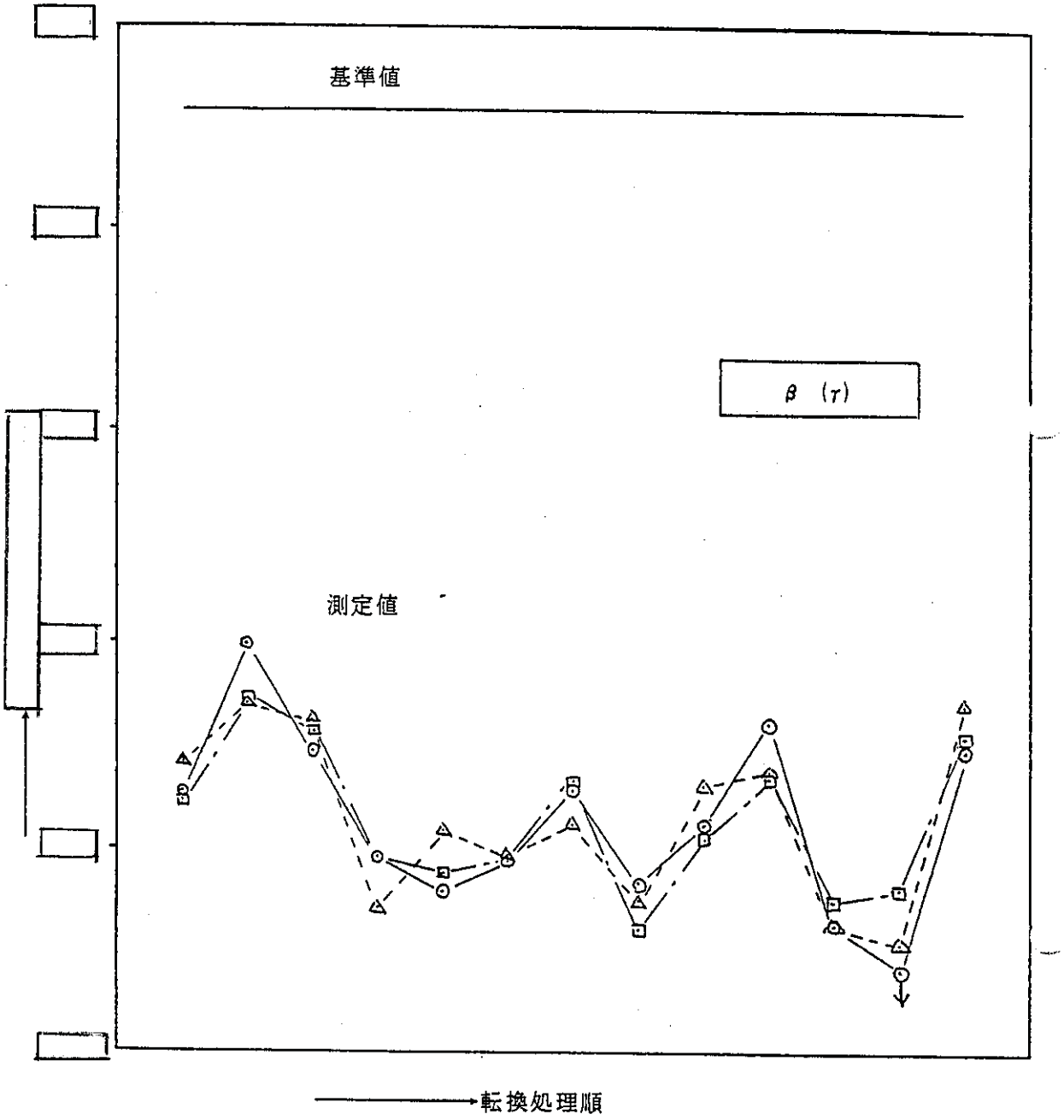
図－1　流動床におけるウラン処理量と表面線量当量率の関係



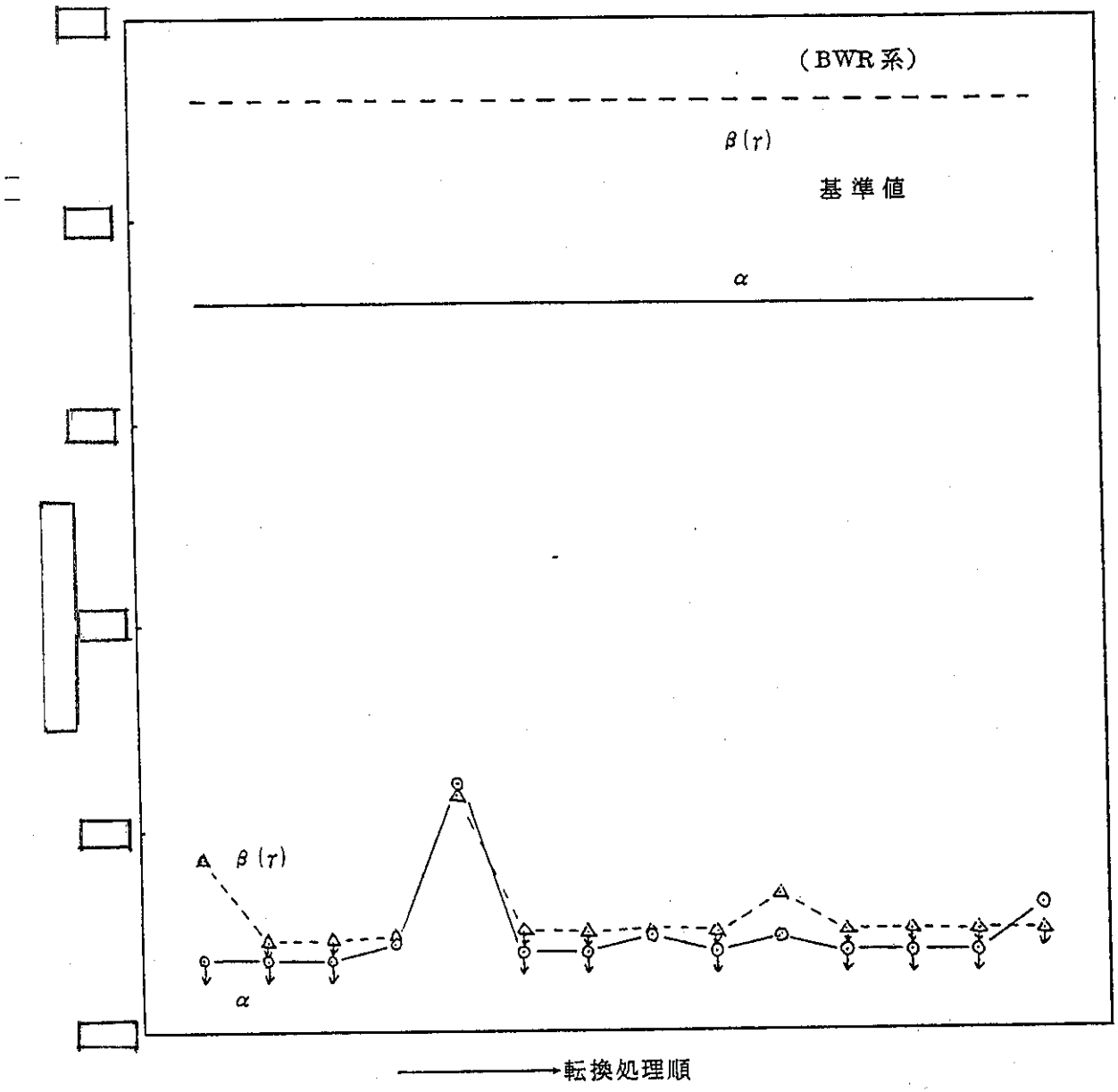
図－2　フレームタワーにおける処理量と表面線量当量率の関係



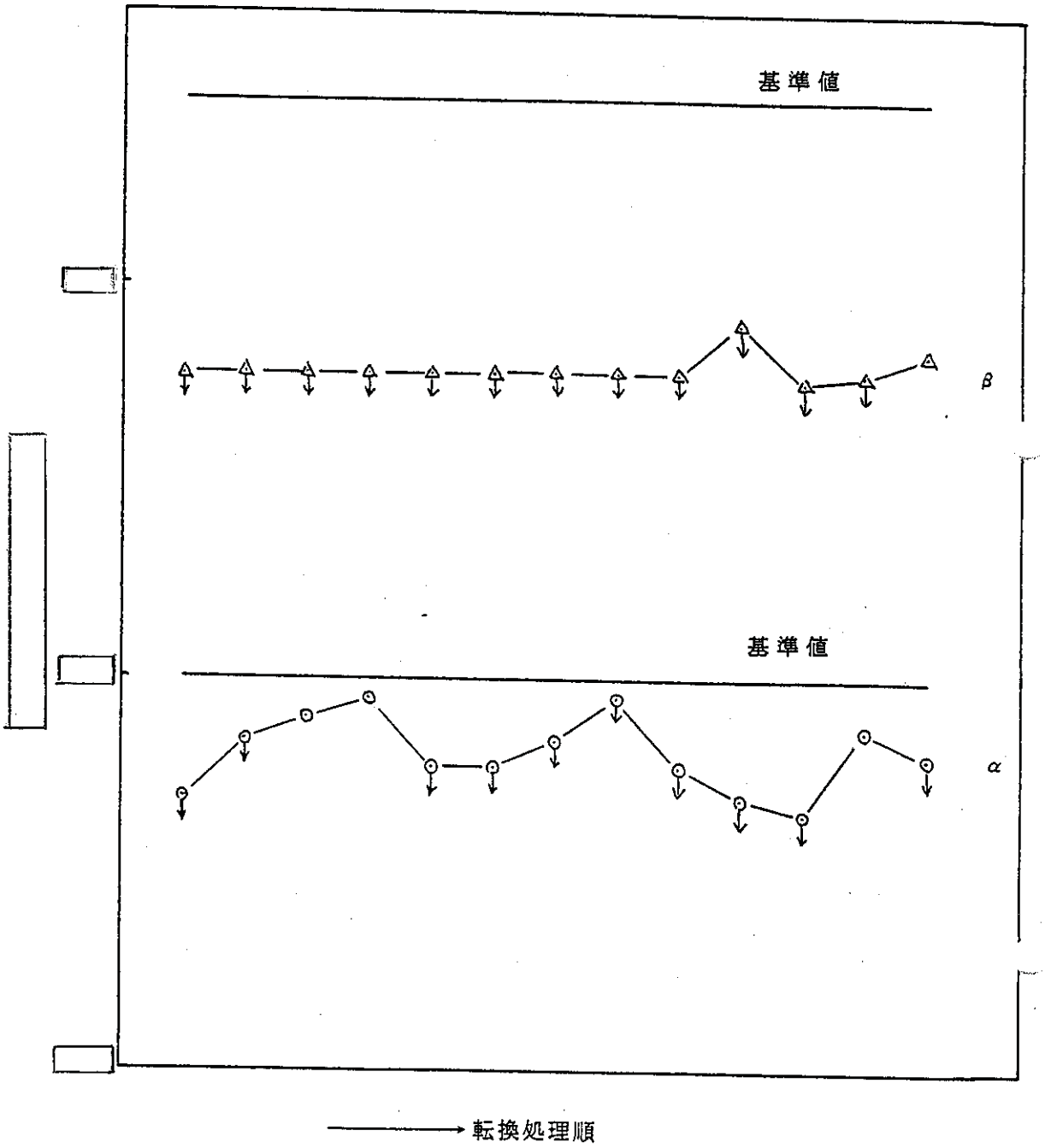
図－3　ケミカルトラップ（T－602）におけるウラン処理量と表面線量当量率の関係



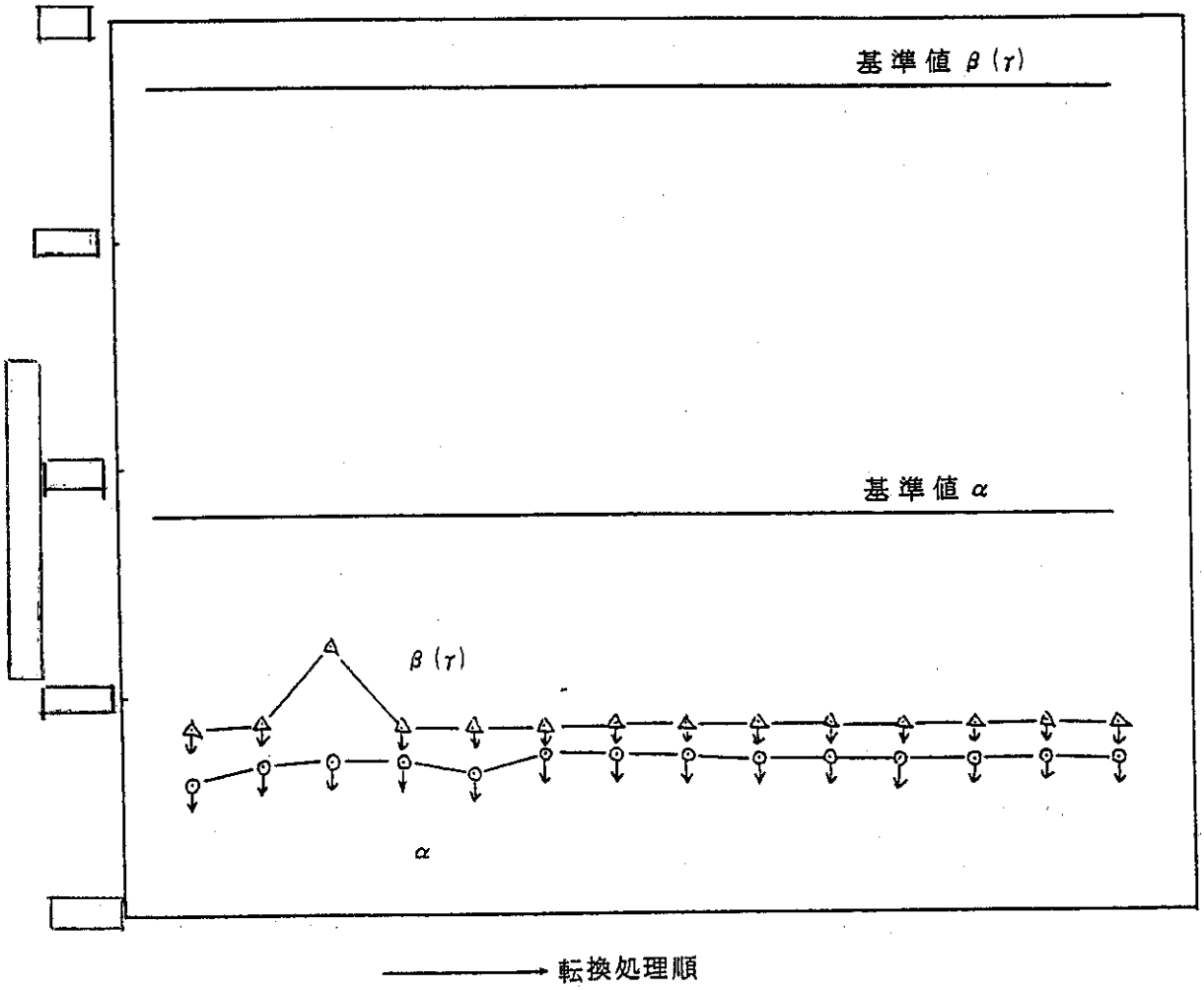
図－４　脱水転換室（１階）の空気中放射性物質濃度
（BWR系）



図－5　転換試験室内の表面密度（脱水還元工程）



図－6　製錬転換施設の排水中放射性物質濃度
（BWR系）



図－7　製錬転換施設の排気中放射性物質濃度
（BWR系）

1－2－③　国内回収ウラン利用実証試験研究

（不純物核種の挙動評価）

報告者　転換技術開発課

1. 概　　要

回収ウラン転換工程の各工程のサンプルを分析して，不純物核種の挙動評価を実施した。評価内容は主に以下の２点である。

① 原料UO_3と製品UF_6の分析を行い，不純物核種の工程内の除染係数を評価する。

② 除染箇所を把握し，不純物核種の除染の分布を評価する。

なお，本試験研究においては，F_2ふっ化工程の主反応装置に，流動床とフレームタワーの２基のタイプの異なるふっ化炉を用いており，ＰＷＲ系の原料の転換には流動床単独運転，ＢＷＲ系の原料の転換にはフレームタワーと流動床の併用運転を実施した。図－１及び図－２にそれぞれのフローシートを示す。F_2ふっ化工程では，まず，固体のUF_4が気体のUF_6に転換される際に，不揮発性の不純物核種の化合物はふっ化炉（流動床の流動媒体）に残留し除染されるのに対し，揮発性の不純物核種の化合物はUF_6に同伴するため，ふっ化炉の後にケミカルトラップを配置し，UF_6に同伴した不純物をケミカルトラップ中のMgF_2粒子に吸着除去するシステムをとっている。

2. 不純物核種の転換工程内の除染係数

それぞれの運転モードにおける原料UO_3と製品UF_6中の各核種の分析結果から，回収ウラン転換工程における除染係数を評価した。表－１に原料又は製品中から検出された核種の除染係数を示す。Ｎｐ 237，Ｐｕ 239＋240，Ｒｕ 106の３核種について除染係数が把握できた。このうちＮｐの併用系の運転モードにおける除染係数は，UF_6 中の濃度が分析下限値を下回ったため算出できなかった。Ａｍ 241，Ｃｍ 244についても，UO_3 からは検出されたがUF_6中の濃度が分析下限値以下であるため，工程内で除染があることの確認にとどまった。

Ｔｃ 99，Ｓｂ 125，Ｃｓ 137，Ｃｅ 141，144，Ｅｕ 154 等のＦＰ核種は，UO_3中，UF_6中の濃度が分析下限値以下であり，除染係数の算出はできなかった。

除染係数が計算できたＮｐ 237，Ｐｕ 239＋240，Ｒｕ 106については，流動床単独系の除染係数の方がフレームタワー，流動床併用系に比べ１オーダー程度大きいことが確認された。

3. 除染箇所の確認

除染の確認された核種について，工程内のどの箇所で除染されたかを調査した。転換工程は連続前処理工程（UO_3の水和物の生成），脱水還元工程（H_2還元によりUO_2の生成），ＨＦふ

っ化工程（UF_4の生成），F_2ふっ化工程（UF_6の生成）から成り立っている。図－3にNp，Pu，Ruの，原料から製品に至る間の中間製品中の濃度推移を示すが，大きな濃度変化はUF_4がUF_6に転換されるF_2ふっ化工程で起こることが明らかになった。

さらに，これらの核種のF_2ふっ化工程内における除染の分布を評価した。

(1) Np，Puの分布

図－4に，Np，PuのF_2ふっ化工程内の分布を，2つの運転モードについて，原料UF_4中の含有量を100として示す。

Np，PuはF_2ふっ化工程において，ウランと同様に6ふっ化物に転換されるが，その融点，沸点，蒸気圧等の物性はUF_6に近い。それにも関わらず，流動床の流動媒体中で除染されているのは以下の理由によると考えられる。

① 表－2に，U，Np，Puの4ふっ化物から6ふっ化物へのふっ化反応の標準生成自由エネルギーを示すが，U＞Np＞Puの順で転換されやすい（表は298Kの数値を示すが，ふっ化反応の温度条件である420℃でも同様の傾向）。

② Np，Puは6ふっ化物（気体）が生成しても，周辺に大量に存在するUF_4固体との反応で4ふっ化物へ還元されることが推定される（①と同様に，表－2に還元反応の標準生成自由エネルギーを示す）。還元されやすさはNpよりもPuの方が大きい。

さらに，ふっ化反応の反応速度についてもU＞Np＞Puの順で大きく，これらのことから，Np，Puの一部が流動床で分離され，その除染の程度がPuの方が大きいことが裏付けられる。

ケミカルトラップでの吸着除去については，Npの場合は図－4より明らかなように，ある程度の除染が観察されるが，Puの場合の吸着量はNpに比べて微量である。

(2) Ruの分布

図－5にRuのF_2ふっ化工程内の分布を，原料UF_4中の含有量を100として示す。

Ruの場合は，F_2ふっ化工程で生成すると考えられるRuF_5または，$RuOF_4$の沸点が，それぞれ227℃，184℃であり，F_2ふっ化炉の運転温度の420℃では揮発するため，流動媒体からの検出量はわずかである。

ケミカルトラップでの除染は，併用系の運転モードの場合は十数%検出されているが，流動床単独系の場合はわずかである。また，原料に含まれていた量から各サンプルで検出された量を差し引いたMUFの割合が多い。これは，先に述べたように，ふっ化炉で生成したRUF_5または，RuOFの沸点が約200℃であるため，フィルタ，配管等の保温温度では固化するためと考えられる。

質疑応答

Q：流動床単独系の除染係数の方が，フレームタワー，流動床併用系の除染係数より大きい理由は？

A：フレームタワーの運転条件は，流動床よりも運転温度が50℃程度高く，また，F_2濃度も，流動床の場合が約20％であるのに対し，フレームタワーの場合は約90％と大きく，不純物がふっ化炉で揮発しやすい環境にあるためと考えられる。

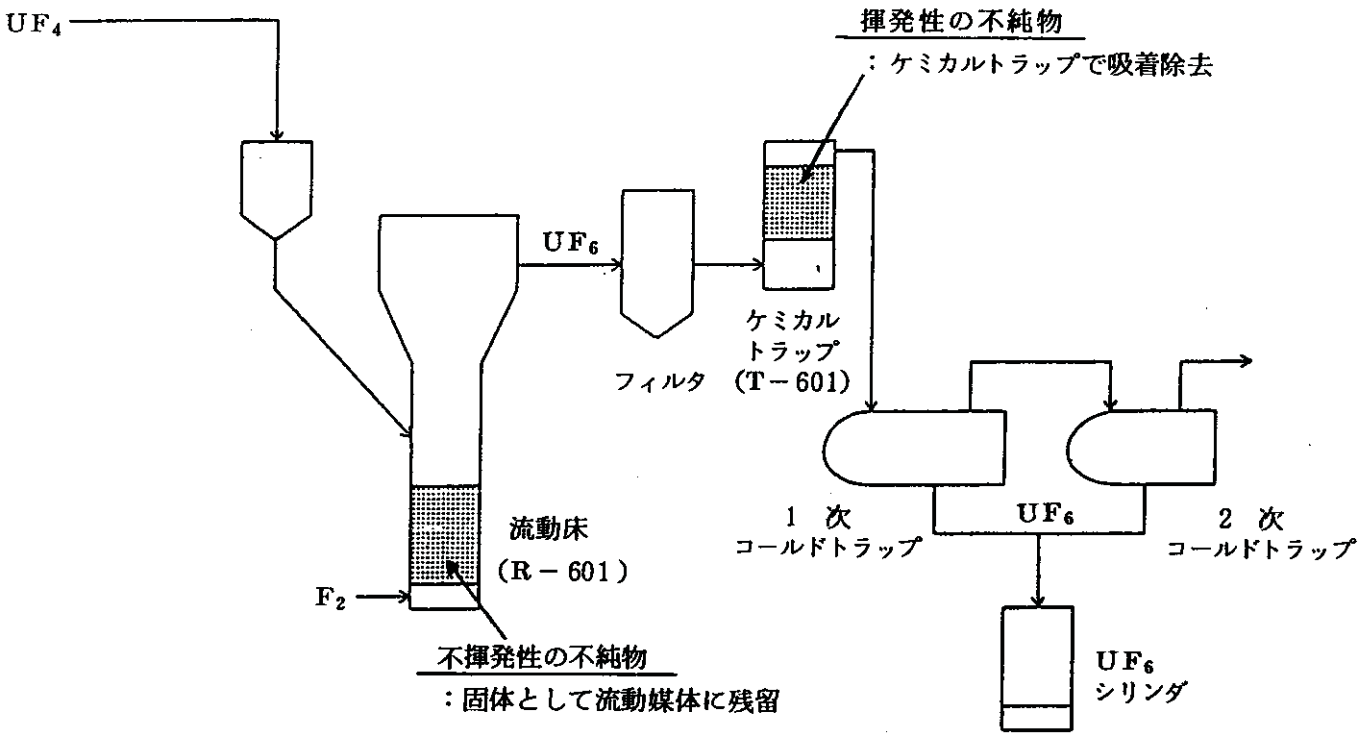
表－1　工程内除染係数

核　　種	除　染　係　数	
	流動床単独系	併　用　系
Np 237	[redacted]	[redacted]
Pu 239＋240	[redacted]	[redacted]
Ru 106	[redacted]	[redacted]
Am 241	[redacted]	[redacted]
Cm 244	[redacted]	[redacted]
Tc 99 Sb 125 Cs 137 Ce 141，144 Eu 154	UO_3，UF_6中の含有量が検出下限値以下であり， ＤＦが計算できない。	

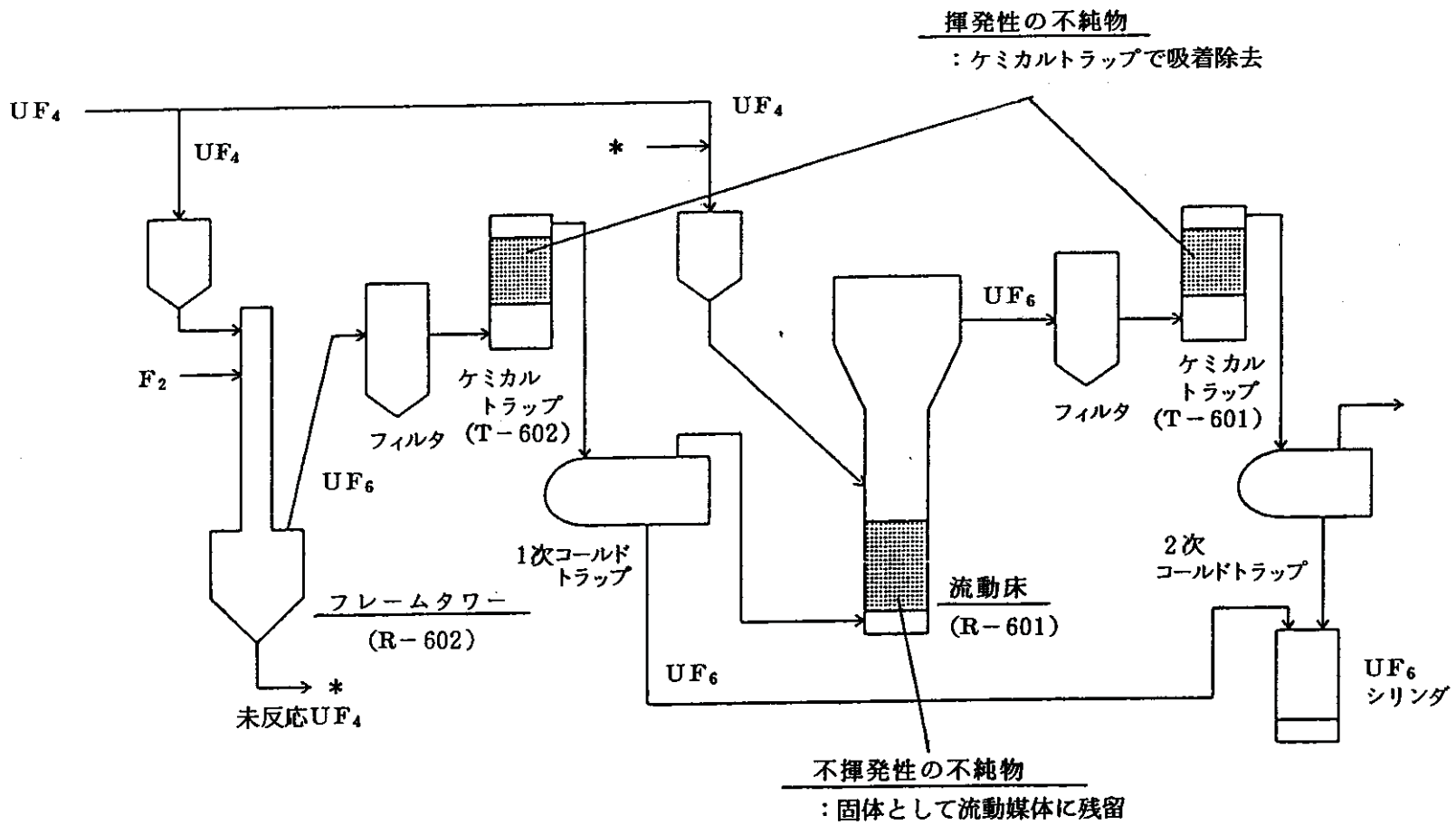
表－2　ふっ化反応，還元反応の標準生成自由エネルギー

298K

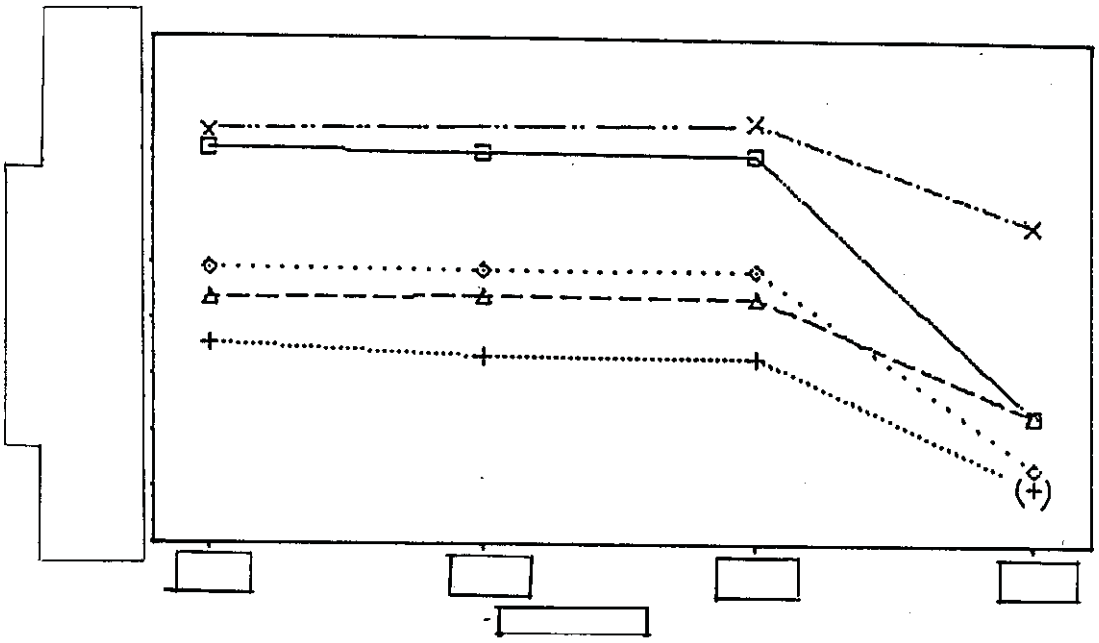
反　　応　　式	ΔG kcal/mol
$UF_4(s) + F_2(g) \rightarrow UF_6(g)$	－58
$NPF_4(s) + F_2(g) \rightarrow NpF_6(g)$	－37
$PuF_4(s) + F_2(g) \rightarrow PuF_6(g)$	＋6.0
$NpF_6(g) + UF_4(s) \rightarrow NpF_4(s) + UF_6(g)$	－21
$PuF_6(g) + UF_4(s) \rightarrow PuF_4(s) + UF_6(g)$	－64



図－1　F_2 ふっ化工程のフローシート（流動床単独運転系）



図－2　F_2 ふっ化工程のフローシート（フレームタワー，流動床併用運転系）



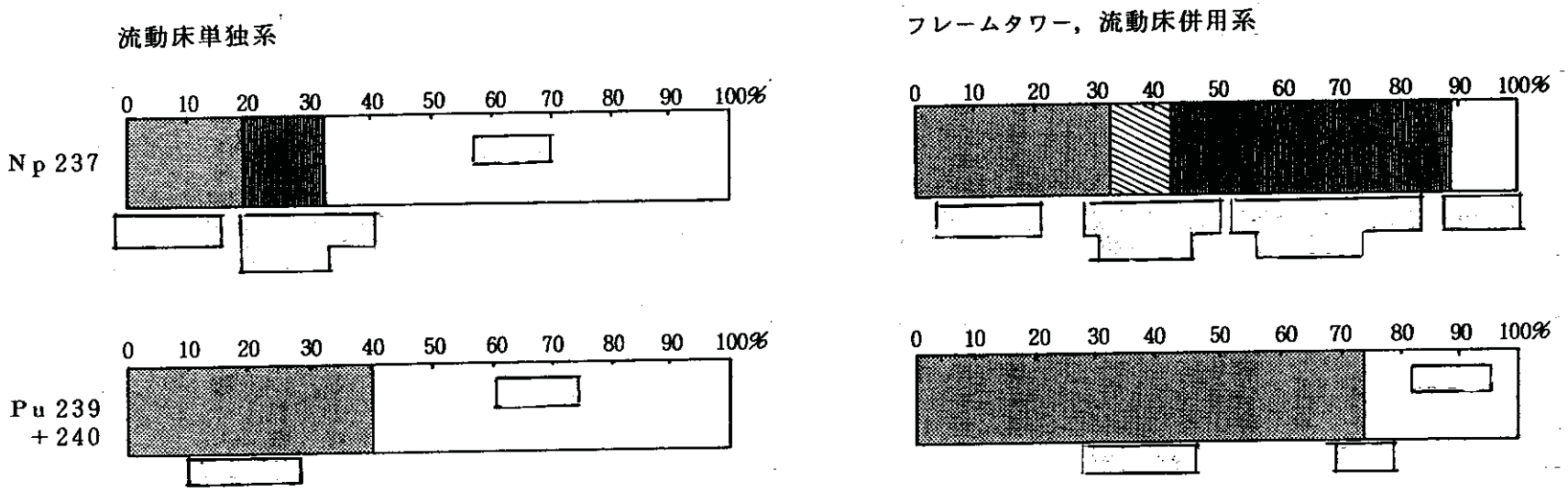
□ Np 237 (単独系)　　+ Np 237 (併用系)

◇ Pu 239+240 (単独系)　　△ Pu 239+240 (併用系)

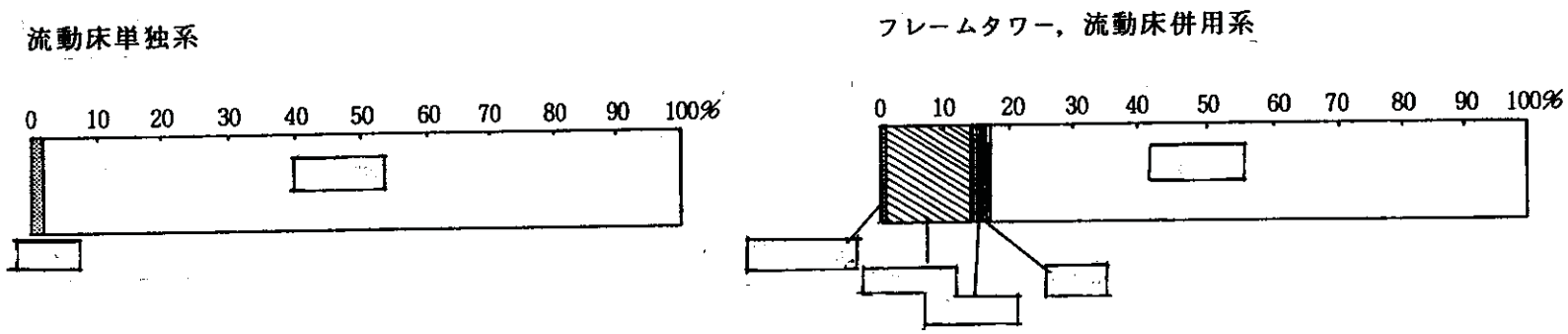
× Ru 106 (併用系)

( ) : 検出下限値以下

図－3　転換工程内におけるNp，Pu，Ru濃度の推移



図－4　F_2 ふっ化工程内のNp・Puの分布



図－5　F_2 ふっ化工程内の Ru の分布

1－3　金属燃料製造試験

報告者　転換技術開発課 [　　]

1. 概　　要

金属燃料製造試験は，ＦＢＲ新型燃料技術開発の一環として人形峠事業所にて取り組んでいる研究開発のテーマであるが，同所では主として天然や回収ウランを用いた従来のフッ化物還元法の確証試験を中心とした金属ウラン転換基礎試験を実施し，フッ化物還元法による金属ウラン転換最適条件や同法の熱挙動解析を行ってきた。平成元年度はこれまでに得られた知見や手持ちの金属ウランを材料としたウラン酸化物還元基礎試験及びウラン合金製造基礎試験についての検討を行った。

2. 目　　的

ウラン酸化物の還元により金属ウラン塊を製造する技術が確立することができれば，

(1) 従来法（フッ化物還元法）によると金属ウランへの転換原料であるウラン酸化物（UO_2）を四フッ化ウラン（UF_4）にＨＦフッ化するＨＦフッ化工程が不要となりこれに伴う，経済性及び安全性の向上，省力化等の効果が期待できる。

(2) 従来法（酸化物還元法）によるとウラン酸化物（UO_2等）を金属ウランに転換することは可能であるが，回収率が極めて悪く，かつ，生成された金属ウランがスラグ中に粒状または粉体状で点在し，塊状にまとまらないため，スラグ中の金属ウランの回収工程や酸化物還元によって発生したスラグの後処理工程を必要とするためこれらの工程を簡略化できる。さらに，同法で回収した金属ウランは，表面積が大きいため空気等と反応易く取扱難いという欠点を克服できる。

等の利点を得ることができるとの観点よりウラン酸化物還元法の開発を行った。

また，ウラン合金製造試験については，炉心燃料（ウラン－ジルコニウム－プルトニウム三元合金）及びブランケット燃料（ウラン－ジルコニウム二元合金）製造法の確立を目指し，ウラン－ジルコニウム二元合金をアーク溶解にて鋳造し製造する方法を検討し，さらに，製造した二元合金を試験片として，合金中のジルコニウム濃度と雰囲気温度が同合金に及ぼす影響を解析することを目的とした。

3. 試験結果

3.1 ウラン酸化物還元基礎試験

3.1.1 試験概要

これまでの文献・報告書等の検索結果によるとウラン酸化物を還元し直接金属ウラン塊を得た試験結果についての報告はないようである。また，従来の技術によると，ウラン酸化物の還元により粒状や粉体の金属ウランを製造することはできるものの収率は上がらないようであった。その原因のひとつとして，同酸化物還元反応で生成されるスラグ（酸化カルシウム）の融点が約2,572℃と非常に高く，それ故，金属ウランがスラグより分離できなかったことが考えられる。本ウラン酸化物還元基礎試験では，スラグ融点の高さに着目し，スラグの溶融温度を何らかの方法にて，金属ウランの融点である1,133℃以下に下げてやり，酸化物還元反応によって生成した反応生成物が反応生成熱で溶融している間に液ー液分離させ，金属ウラン塊を得ることを試みてみた。

3.1.2 熱分析装置による酸化カルシウムの溶解試験

酸化カルシウム（以下，CaOと記す)を溶解する物質としては，塩化カルシウム（以下，$CaCl_2$と記す）がよく知られており，$CaCl_2$の融点は772℃である。本試験では，$CaCl_2$のCaOに対する溶媒としての効果について検討を行った。また，$CaCl_2$は，ある種のハライド化合物と混合することにより$CaCl_2$の融点以下の温度にて共融することがわかっているので本試験においては，塩化リチウム（LiCl）ー塩化ナトリウム（NaCl）ー塩化バリウム（$BaCl_2$）の混合塩（以下，共融塩と称する)を共融剤として用い，$CaCl_2$の溶解特性との比較をしてみた。同溶解試験は，㈱リガク製の熱分析装置ＴＡＳ 100を使用した。その結果，図ー1に示すような結果を得ることができた。図ー1は，熱分析装置によりCaOと$CaCl_2$または，共融塩を混合した試料の融点を測定した結果である。同図によると，$CaCl_2$の場合，CaOを混合しないときはその融点である772℃付近で溶融しているが，CaOを添加することにより融点が約800℃となる。このとき，CaOの添加率とは関係なく800℃付近で溶融しているようである。次に，共融塩の場合は，CaOを添加しないときは約500℃で溶融するがCaOを添加することにより480℃付近で溶融しているようである。これについても，CaOの添加率による温度変化は見受けられなかった。

3.1.3　目視による酸化カルシウムの溶解試験

熱分析装置によるCaO溶解試験の結果，$CaCl_2$をCaOの溶媒として用いた場合，CaOの添加率に関係なく800℃付近でCaOを溶融しているようであり，また，共融塩をCaOの溶媒として用いた場合，CaOの添加率に関係なく480℃付近で溶融しているような傾向をみることができた。しかしながら，このような傾向は，CaOの溶解時の熱を本熱分析装置では十分に観測することができず，CaOの$CaCl_2$に対する溶解率はある一定量で飽和となるため，融点の変化が生じなくなっていると考えた方が良いようである。このような観点に基づき図－2に示すような方法にて$CaCl_2$の溶解に関する目視観察を行ってみた。なお，図－2の目視観察については，一定の割合で混合したCaOと共融塩を詰めたアルミナるつぼを通常のマッフル炉にて加熱していく方法をとった。このとき，溶融状態や温度を観察項目とし，るつぼ内の試料が透明となる温度をCaOの溶解終了点とした。その結果を「図－3　目視による融点観察」に示す。同図によると，共融塩はCaOを添加しないとき約450℃にて透明となり，同温度が共融塩の融点と考えられる。熱分析装置による融点測定結果との間に20℃の差があるが，熱分析装置による測定精度の方が極めて高いことを考えると，これは，測定誤差であるように思われる。CaOの添加率を40％としたとき目視によると約500℃で透明となった。なお，目視観察によると，約450℃で試料は半透明のゾル状になっているので，熱分析装置にて観測された融点はこのときの温度であるように推察される。CaOの添加率を60％としたとき，目視によると常温より約750℃までの温度勾配において透明となることはなかった。即ち，温度を高めてやることにより，450℃付近で試料は半透明のゾル状になりはするものの，透明になることはなく，約750℃で共融塩が分解を始め，気体が発生することを確認できる。これは共融塩中の塩化ナトリウム（融点804℃）が分解を開始したものであるようである。750℃を越すと共融塩の分解は激しくなり，最終的には固化してしまう。よって，共融塩を本試験に用いる場合，750℃以下に温度設定をしておく必要がある。ウラン酸化物還元基礎試験では，同試験にて発生するスラグをできる限り低い温度，つまり，可能であれば500℃以下にて溶融することを目標の一つとしているので，図－3よりCaOの溶解可能範囲を検討してみると，斜線の範囲，つまり，CaO添加率0～40％の範囲であることがわかる。

3.1.4 酸化物還元炉を用いたウラン酸化物還元基礎試験

3.1.2及び3.1.3の結果を踏まえ，転換技術開発課にて製作した酸化物還元炉を用いてウラン酸化物還元基礎試験を行った。その結果について以下に述べる。

(1) 試薬及び装置

① 試　　薬：(イ) 二酸化ウラン　　（転換技術開発課にて製造したもの）

(ロ) 金属カルシウム　（昭和電工㈱製）

(ハ) 無水塩化カルシウム　試薬特級（和光純薬㈱製）

(ニ) 塩化バリウム　　試薬特級（和光純薬㈱製）

(ホ) 無水塩化リチウム　　試薬特級（和光純薬㈱製）

(ヘ) 塩化ナトリウム　　試薬特級（和光純薬㈱製）

(ト) 沃　素　　試薬特級（和光純薬㈱製）

② 装置名称：酸化物還元炉（図－4酸化物還元炉概略図参照）

③ 装置構成：(イ) 酸化物還元炉本体

(ロ) 真空排気系設備

(ハ) 雰囲気ガス・冷却系設備

(ニ) 計装・制御装置

④ 装置詳細：酸化物還元炉本体及び真空排気系設備

(イ) 酸化物還元炉本体

	本　　体	る　つ　ぼ	ヒ　ー　タ	リフレクター
形　式	円筒竪型	円筒竪型	円筒竪型	円筒竪型
材　質	SUS－304	タングステン	タングステンメッシュ	タングステン(W)とモリブデン(Mo)の組合せ
内　寸	400⌀×425 H	50⌀×50 H	85⌀×250 H	
その他	昇温範囲 2,000℃		容量：40 KW	

(ロ) 真空排気系設備

	真空ポンプ
形　　式	回転ポンプ
排　気　速　度	500 ℓ/min
到達真空度	10^{-3} torr
空炉到達真空度	10^{-2} torr

(2) ウラン酸化物還元基礎試験還元条件

① 使用ウラン量：50g・UO_2

② 使用Ca 量：17.1g

③ 共融塩使用量：31.8g

④ 共融塩混合率：$CaCl_2$：$BaCl_2$：NaCl：LiCl（10.6：39.4：8.9：41.1）

昇温方法

(3) ウラン酸化物還元基礎試験結果

3.1.4(1)の試薬及び装置を用いて，3.1.4(2)の条件にてウラン酸化物還元基礎試験を行った結果，写真－1に見られるような金属ウラン塊を生成することができた。写真－1(A)は，タングステンるつぼより取り出した直後の写真であり，(B)は，スラグを取り除いた写真，(C)は(B)を基礎試験アーク炉にて再溶融させ冷却した後の写真であり，銀色の光沢があることがわかる。同ウラン塊の重量は，33.4gであるので，ウラン塊収率は，約75.8%となる。

(4) まとめ及び今後の課題

ウラン酸化物還元反応において，スラグ溶媒として$CaCl_2$を，また$CaCl_2$の融点を低下させる共融剤としてハライド化合物を併用することにより，金属ウラン塊を製造することができた。これは，同還元反応にて生成される反応生成物であるスラグが，ウランより低い融点で溶融することが可能になったためである。また，反応時に発生した反応生成熱も装置の断熱性が優れていたために，あまり損失することなく金属ウランとスラグの溶融と分離に有効に使用されたものと推察される。

今後の課題として，

① 本試験に用いる共融剤の種類や還元条件をパラメータとし，最適条件を決定する必要がある。

② 本試験における金属ウラン転換についての熱的挙動の解析を行う必要がある。

③ 大型化についての検討をする必要がある。

3.2 ウラン合金製造試験

3.2.1 試 験 概 要

高速増殖炉用金属燃料の中，炉心燃料としてウラン－プルトニウム－ジルコニウム（U－Pu－Zr）合金，ブランケット燃料としてウラン－ジルコニウム（以下，U－Zr と記す）合金が注目されているが，これら合金の製造は，通常，溶解鋳造により行われる。それ故これら合金の溶解鋳造に関する知見を得ることは重要であるように考えられる。それに対応し，本試験では，U－Zr 合金の溶解鋳造に関する検討を行った。

3.2.2 U－Zr 系状態図

U－Zr 系状態図を図－5 に示す。

本合金は，高温で全組成範囲にわたり，体心立方晶の γ 固溶体を形成し，ウラン（以下，Uという）リッチ側において，693 ℃でのモノテクトイド反応，662 ℃での β 共析反応，617 ℃での δ 包析反応を経て室温で α U相（斜方晶）と δ 相（金属間化合物）の 2 相構造となる。αU中のジルコニウム（以下，Zrと記す）の溶解度は 1 w/o 以下と少ない。今回は，5 w/o (12.1 a/o)，10 w/o (22.5 a/o)，15 w/o (31.5 a/o)の Zr を含む合金及び 48 w/o (70.7 a/o) の Zr を含む合金の製造を行った。

3.2.3 原料金属U及び金属Zr

原料の金属Uは昭和34年から昭和44年の間に，原子燃料公社において製造されていた金属Uビレットを使用した。このビレットはイエローケーキからエクサー法により四フッ化ウラン（以下，UF_4と記す）を製造し，UF_4を金属マグネシウム（以下，Mg と記す）により還元してできたダービーを黒鉛製のルツボ，モールドを使用した真空高周波誘導加熱炉により溶解鋳造したものである。

原料の金属 Zr（スポンジ状）は，塩化 Zr を金属Mgで還元したもので純度は，99%以上である。

3.2.4 合金製造（図－6 ウラン合金製造フロー参照）

金属Uビレットを高速切断機により，水に水溶性油を溶かした液で，潤滑・冷却しながら適当な大きさに切断を行った。その後，非消耗タングステン電極アーク炉により，一度，適当な形状にアーク溶解インゴットを作製し，そのインゴット表面をワイヤブラシで研いた。

さらに，もう一度，適当な大きさに高速切断機で切断後，Ｚｒスポンジと切断Ｕ片とをアーク溶解により合金化し，主に，幅 30㎜×厚さ 15㎜×長さ 100㎜のインゴットを製造した。また，直径 50㎜×厚さ 15 ㎜のインゴットも製造した。

3.2.5　アーク溶解について

図－7にアーク炉概略図を示す。炉体チャンバ内を真空排気後，Ａｒガス置換を行い，チャンバ内を常に正圧に保つ。直流アーク方式であり，マイナス極が可動式であり，先端にタングステンチップが取り付けられている。モールドはプラス極で，クロム銅製であり水冷されている。モールドの寸法形状は数種類ある。

合金化は，Ｕインゴットの下にＺｒスポンジ粒を敷き，均一化するため，表裏を溶解することを数回繰り返した。溶融温度は，測定していないが，同様の電圧（約24 V），電流（500 ～600 A)で，Ｍｏ（融点 2,630℃）やＮｂ（融点 2,520℃）の溶解ができているため，溶融Ｕ合金の温度も 2,500℃程度に上昇しているものと考えられる。モールドは水冷されているため，また，インゴットも小さいため冷却速度が大きい。

3.2.6　結　　果

(1)　インゴットの分析

不純物の主なものを表－1に示す。元々，金属不純物元素は少なく，不純物としては炭素（C），酸素（O)が主なものである。アルミニウム（Ａｌ），ニッケル（Ｎｉ），鉄(Fe)についてはアーク溶解による変化はあまりない。クロム（Ｃｒ），銅（Ｃｕ)は溶解により増加する傾向がある。このことはモールドの材質がクロム銅のためコンタミしてくるものと考えられる。低沸点のマグネシウム（Ｍｇ）や亜鉛（Ｚｎ）は元々少なく，誤差範囲の可能性もあるが減少傾向があるようである。原料Ｕのアーク溶解中，すす状の物質がチャンバ内壁に蒸着する場合としない場合があり，蒸着する場合も，何回かアーク溶解を繰り返すと蒸着しなくなった。このすす状の物質の形態は分からなかったが，Ｍｇ，フッ素（Ｆ）を主に含むものであった。この原因は，UF_4のＭｇ還元の際に生成したMgF_2スラグが，溶解鋳造後もスラグインクルージョンとして残留偏在しており，アーク炉の高温で蒸発するためと考えられる。（MgF_2の沸点 2,260 ℃）

原料Ｕ中の炭素については，ダービーの溶解鋳造の際，黒鉛ルツボ等からのコンタミが大きく，かつ，本アーク溶解では精製効果は期待できない。

また，原料U中の酸素も多いが，本アーク溶解で精製されない。

(2) インゴット内介在物

写真－2にU－10w/o Zr合金のSEM写真を示す。図（合金断面内）に黒く写っている10μm程度の介在物が偏在している。この介在物は特に底部や上部に偏析しているわけでなく多少の密度の粗密はあるが断面全体に見られる。

図－8に介在物についてのEPMA面分析の結果を示す。左の図はUについての分析結果であり，介在物のところがUが極端に少なくなっている。右の図はZrについての分析結果であるがZrが著しく多くなっている。

図－9に，インゴット断面のEPMA線分析結果を示す。この図はインゴットの中央付近を底から8mm走査したもので，UとZrが対称的になっており，Zrが多くUが少ないところがZrリッチ介在物が存在するところである。Zr，Uのマトリクス部の平均レベルはあまり変化しないので長範囲の偏析はないと考えられる。

このZrリッチな介在物については，炭素，酸素あるいは窒素を含むものと考えているが，もう少し詳しい調査が必要である。

(3) 示差熱分析

図－10にU－Zr合金を10℃/mで昇温していった場合の示差熱分析結果を示す。U－5，10，15w/o Zr合金について約590℃以下で，明瞭なピーク は検出されず，約590℃で，$\alpha+\delta$から$\alpha+\gamma$相への変態が始まり，約720℃までにU，Zr固溶体単相になることが言える。U－48w/o Zrについては約600℃から変態し，約630℃までに固溶体単相となっている。図中の矢印は，状態図から予想される変態点であるが，各合金について若干のずれがある。室温についてのX線回折からは，U－5，10，15w/o ZrではαU相のみしか検出されていない。

U－48 w/o Zrについては，δ－UZr_2 にほぼ一致するX線回折結果になっている。

(4) 硬さと熱処理

図－11に，合金断面の平均ビッカース硬さを示す。100 w/o Uの時に比べZrを含有する方が著しく硬くなっている。しかも，15w/o までZrの含有量が多い方が硬さの増加量が大きい。但し，δ相と思われる領域では硬さ増加はあまりない。同合金について

10℃／m で昇温し，540℃×2hr熱処理した場合の硬さの変化を同図に示す。100w/oU，U－48w/o Zr については熱処理前後の硬さ変化は，ほとんどなかったが，5，10，15 w/o Zr 合金については硬さ減少が大きい。この540℃という温度は状態図，示差熱分析の最初のピーク以下の温度であり，平衡状態なら相変態は生じない領域である。写真－3に，熱処理後の合金断面のＳＥＭ写真を示す。介在物については熱処理前後で，ほとんど変化なく硬さ減少と関係ないと考えられる。このＳＥＭ写真で注目すべきはマトリクス部に凹凸が見られる事である。

もう少しマクロ的に見たのが写真－4であり，研磨状態で組織が見られる。この組織はＳＥＭ写真の凹凸のために見られる。この組織は硬さの異なる相が存在していることを示していると考えられる。

熱処理前の合金のＸ線回折の結果からは，αＵ相のみ検出されたが，熱処理後，別のピーク（たぶんδ相）がでてきており，他相の存在が示唆される。

熱処理前後の示差熱分析結果を図－12に示すが，あまり変態のピークに差がない。

以上のことをまとめると，U－5，10，15w/o Zr 合金は冷却速度が速いため，室温では過飽和にZrを含んだαU相単相になっており，過飽和Zrによって結晶格子が歪んで硬くなるものと推定される。したがって，変態温度以下の温度でも，昇温によりZrリッチ相のδ相が析出成長し軟化するものと推定される。

3.2.7 まとめ

(1) 金属Uビレット中に残留偏在すると考えられるMgF_2はアーク溶解により精製されると考えられる。

(2) U－Zr 合金インゴット内には，Zr リッチな介在物が偏在していた。

(3) U－5，10，15w/o Zr 合金インゴットの硬さは非常に硬いものであり，Zr 含有量が増加するほど硬くなるが，その硬さは熱処理により減少する。このことは冷却速度の速い鋳造によって過飽和にZrを含むαU相が生成し，熱処理によりZrリッチ相が析出して軟化するものと推定した。

3.2.8 今後の課題

本報告にて十分な結果を得ることができなかった課題として

(1) U－Zr 合金インゴット内のZr リッチ介在物の同定。

(2) 鋳造時，冷却（凝固）速度の違いによる組織変化調査。

等を挙げることができるが今後はこれらに対する解析を実施する予定である。

質疑応答

Q：ウラン酸化物還元法におけるウランとスラグの分離のメカニズムについて伺いたい。

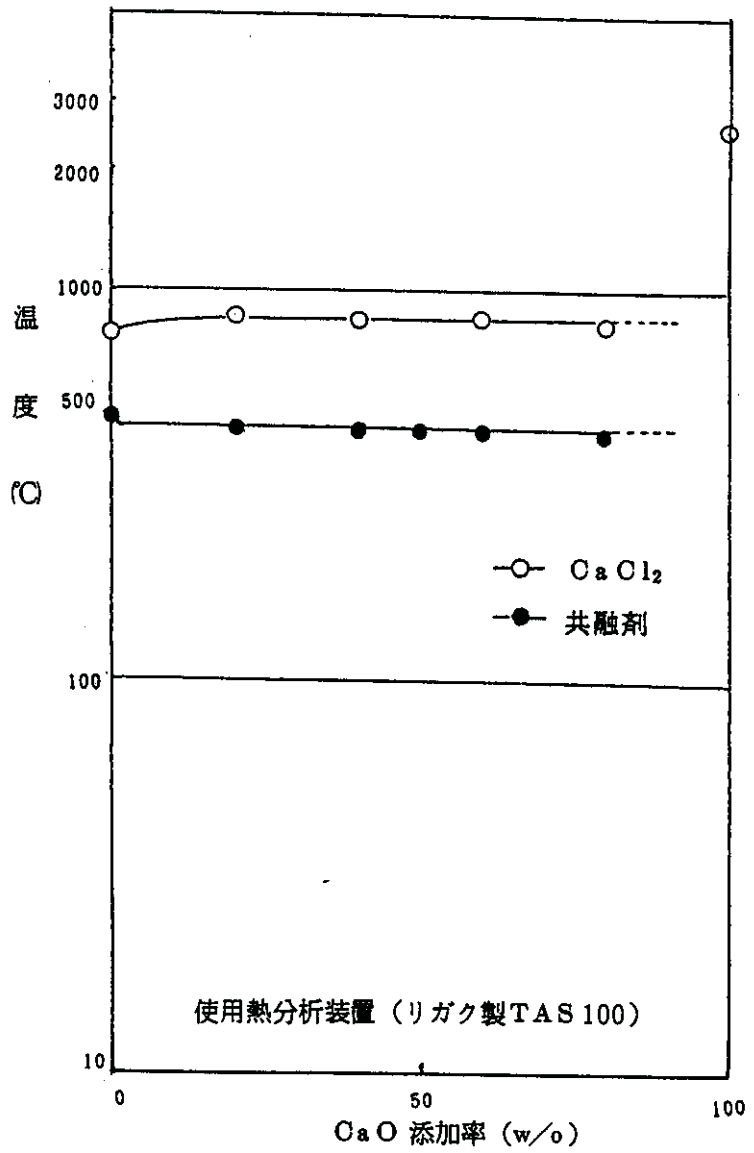
A：ウラン酸化物とカルシウムが還元反応を起こすとき発生する熱量が金属ウランとスラグの溶融に有効に費やすことができれば，同反応生成物は，還元反応後，前述した反応生成熱によって溶融し，後は金属ウランとスラグの比重差によって分離する。基本的メカニズムは，フッ化物還元反応による金属ウランの生成時の挙動と同様である。同法と異なるところは，融点の高いスラグをスラグ溶媒と共融剤を用いることにより融点を低下させ，反応生成物の分離効果を高めているところにある。

Q：フッ化物還元法と酸化物還元法の経済性を比較した場合，現状の酸化物還元法はどのような利点があるのか。

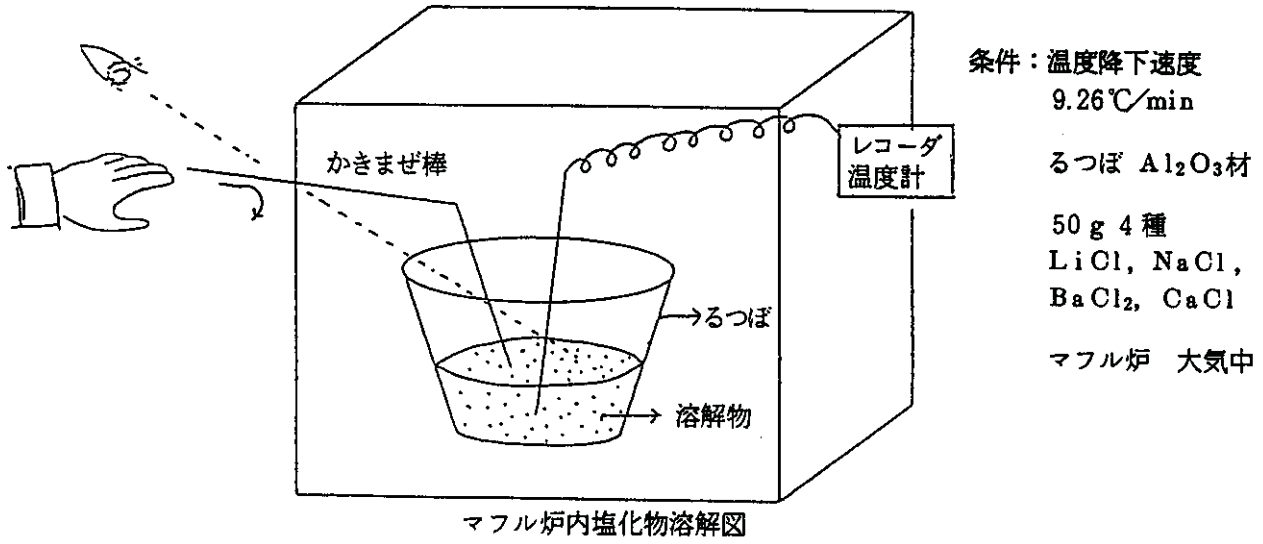
A：ウラン酸化物還元法は基礎試験の段階であり，商業ベースで運転されているようなフッ化物還元反応とは単純に比較することはできないように思われる。但し，今回報告した酸化物還元法はウラン酸化物より直接金属ウラン塊を生成することに成功した唯一の例であるとおもわれるのでその観点からみると意義があるようである。

Q：今回報告された酸化物還元法を用いて酸化ウランと酸化プルトニウム混合物の転換によりウラン－プルトニウム合金を製造することは可能か。

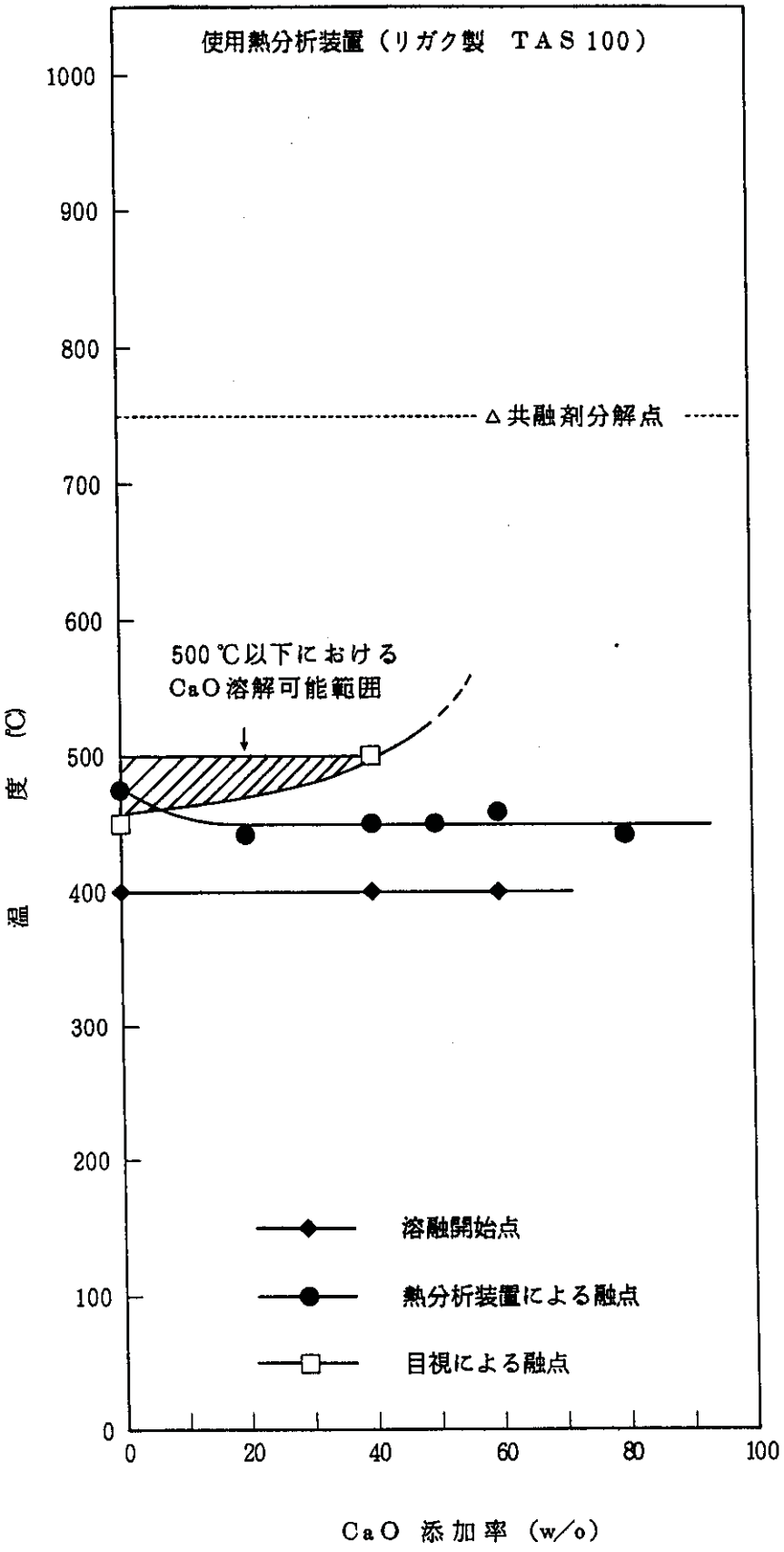
A：実際に行ってみない限り，さまざまな予測されない障害が生じてくる可能性が高いため断言はできないが，熱力学的には十分製造可能であるように考えられる。



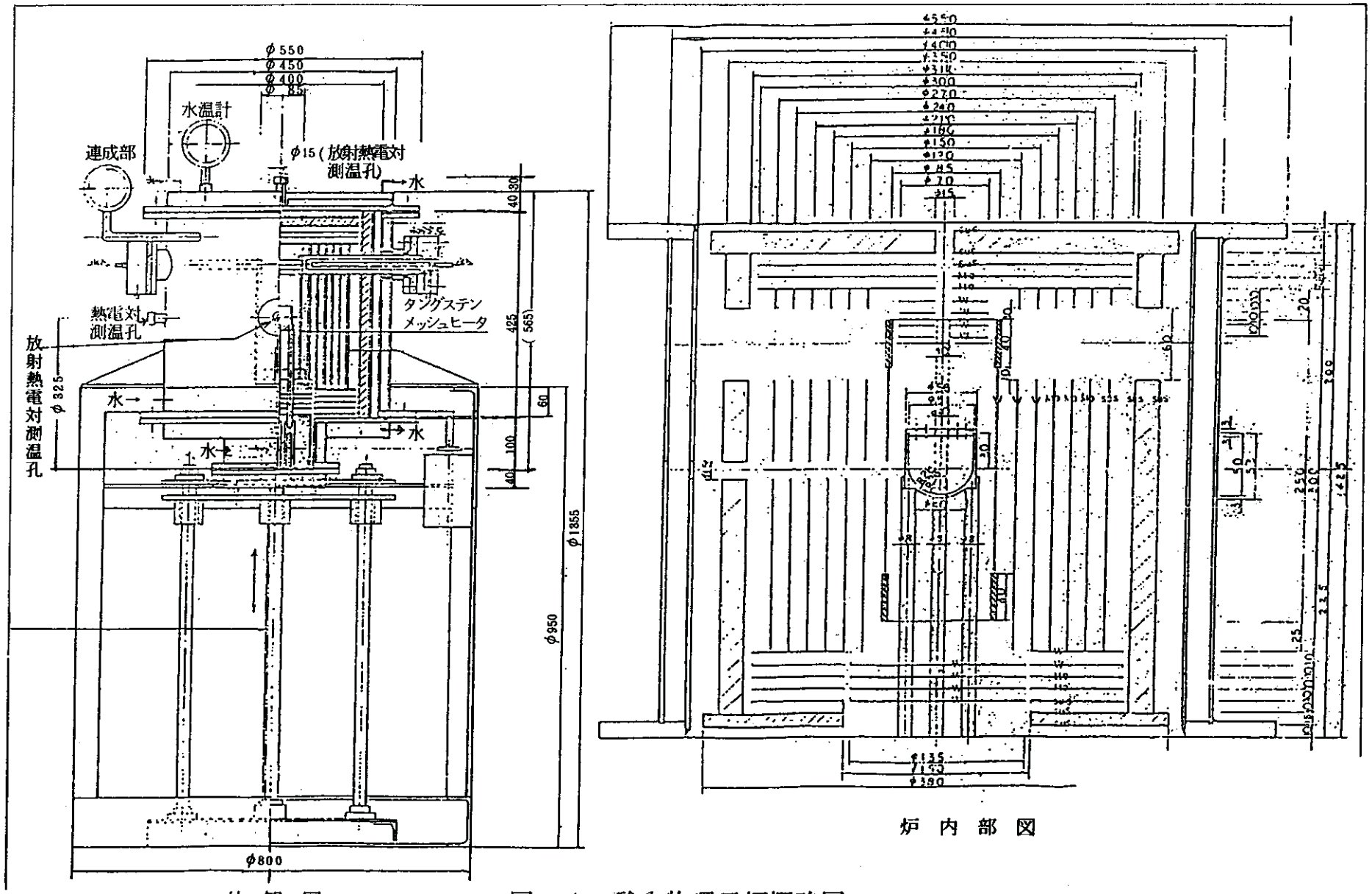
図－1　熱分析装置による融点測定



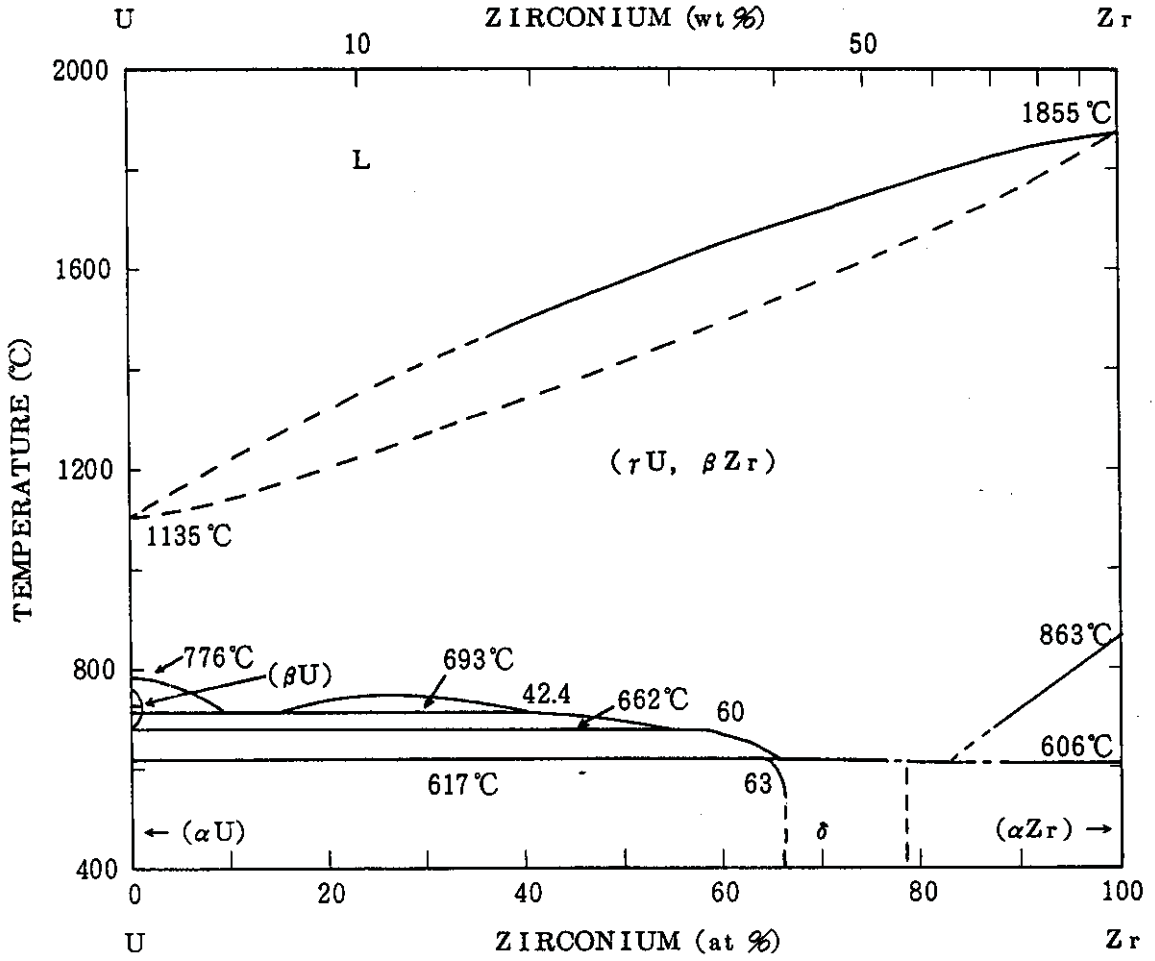
図－2　目視観察方法



図－３　目視によるＣａＯ融点観察

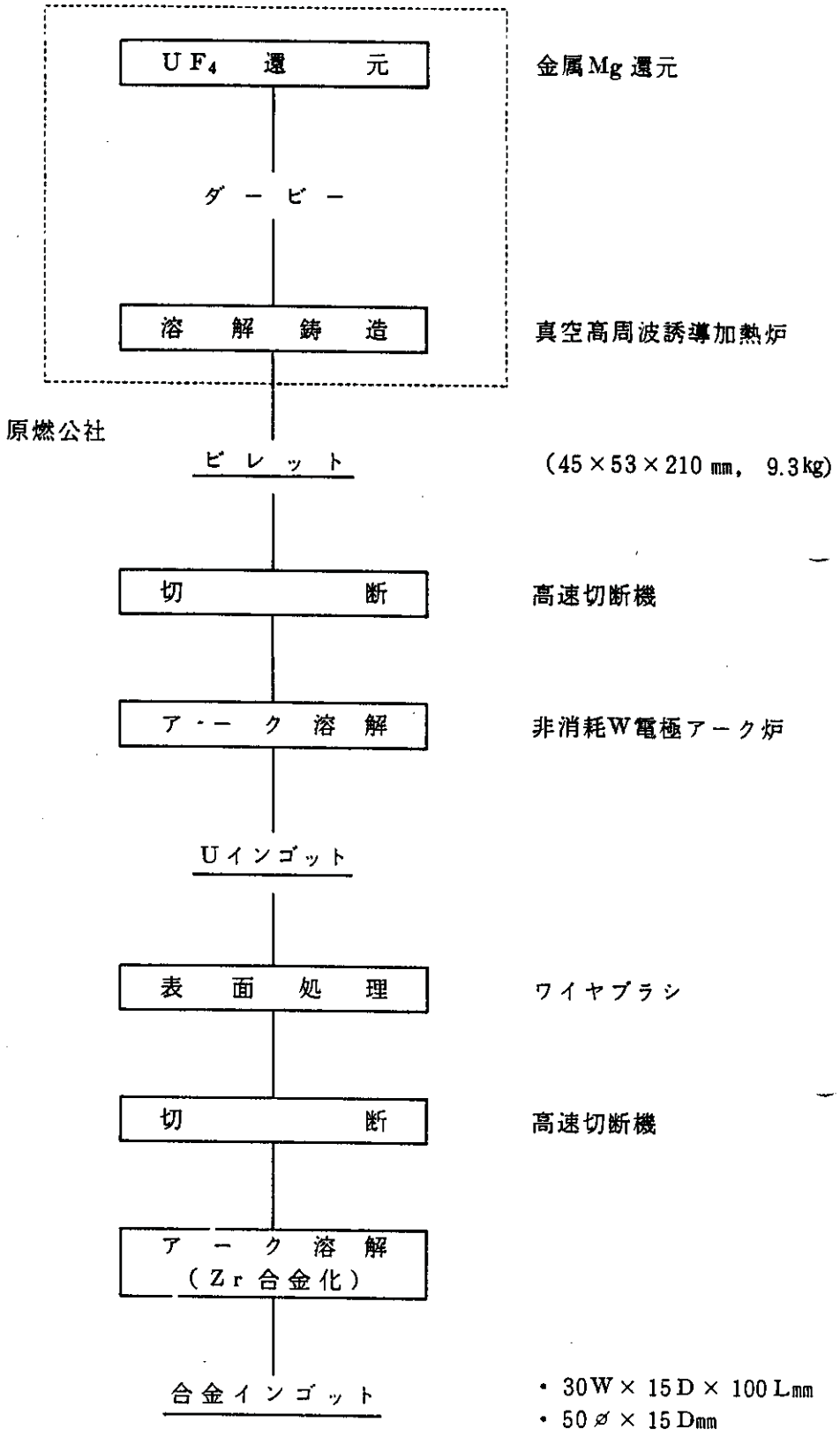


図－4　酸化物還元炉概略図

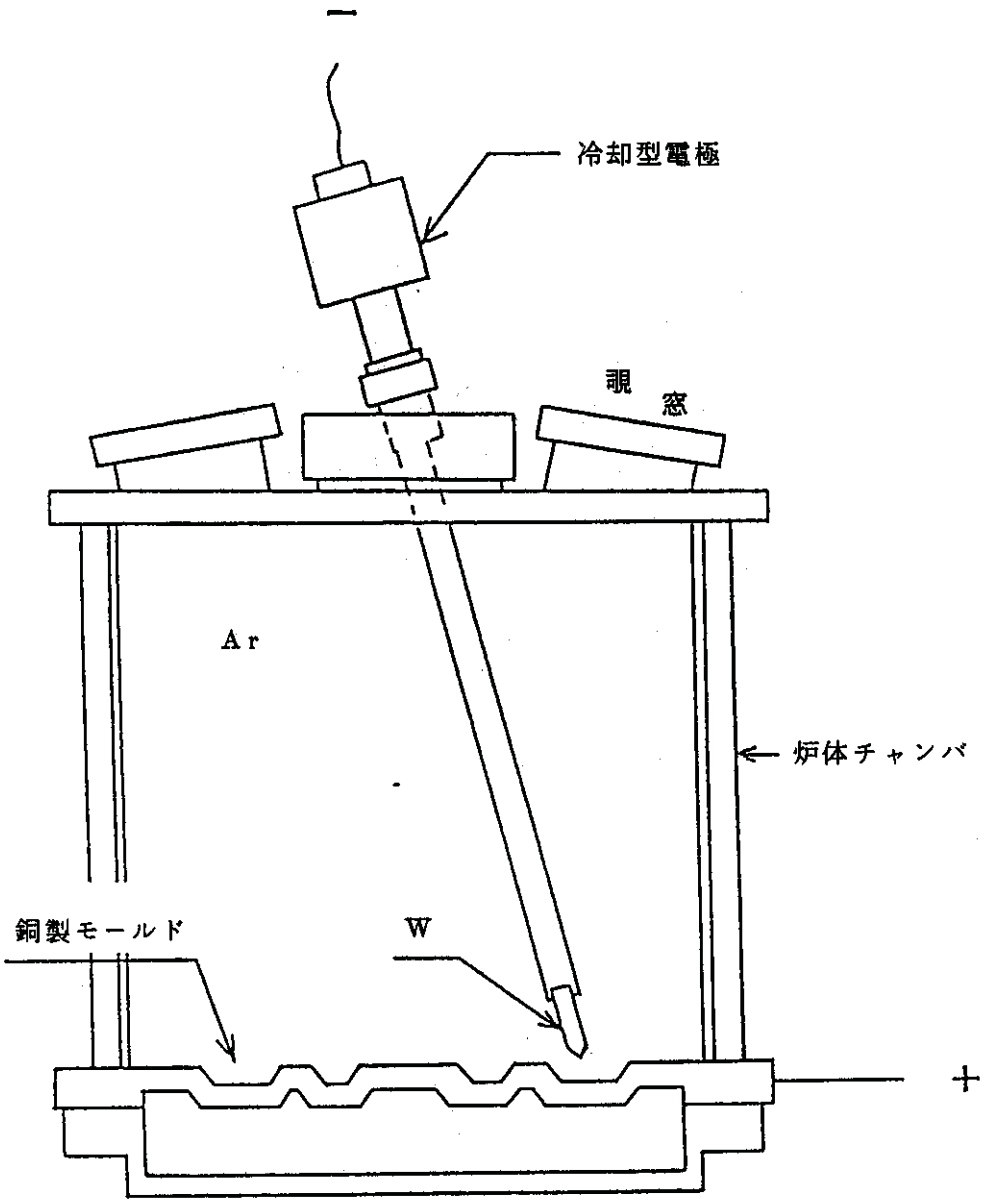


図－5　U－Zr系状態図

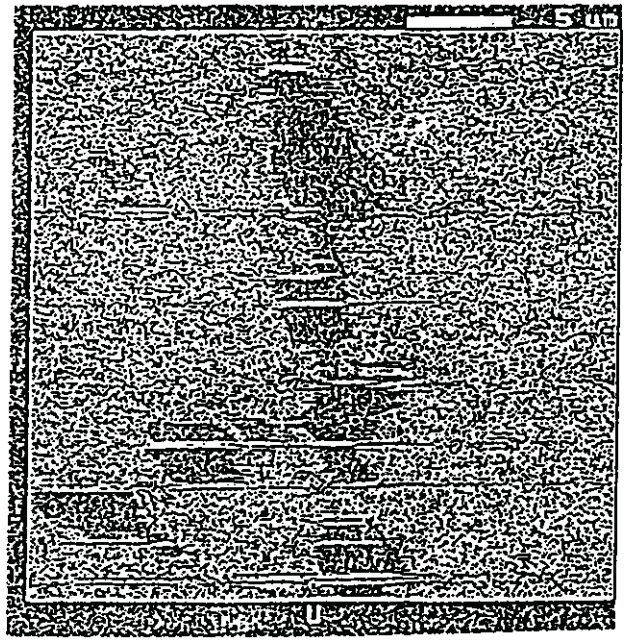
出　典
M. Kanno et al, Journal of Nuclear Materials 154 (1988)



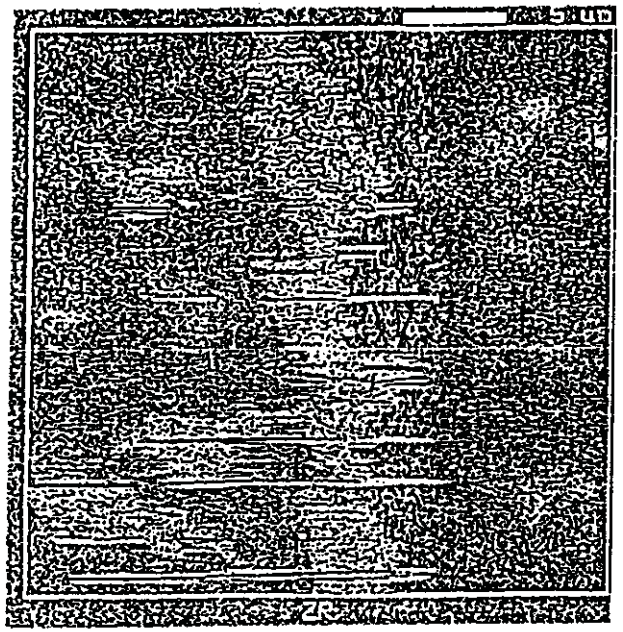
図－6　U－Zr合金製造フロー



図－7　アーク炉概略図

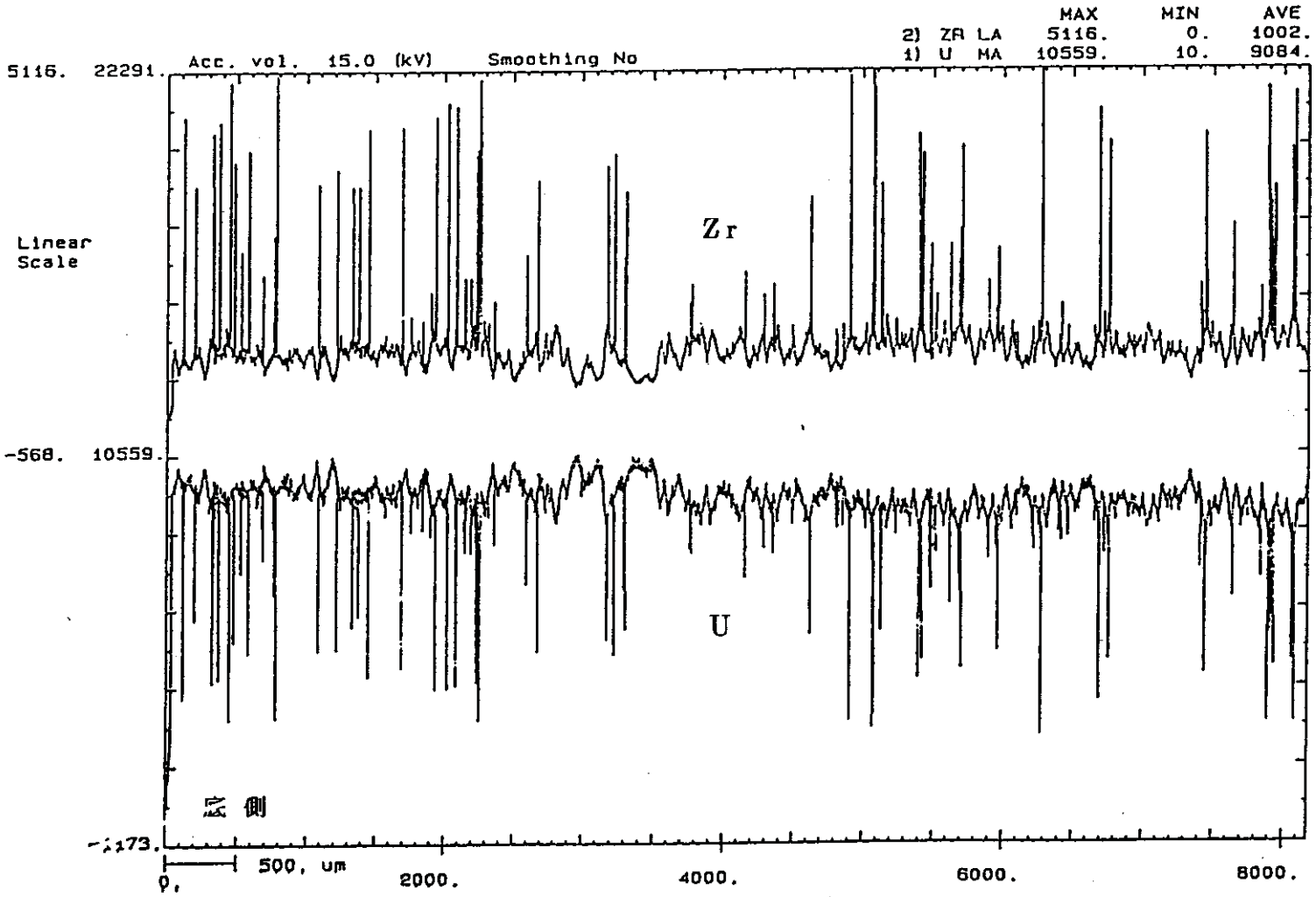


(1) U

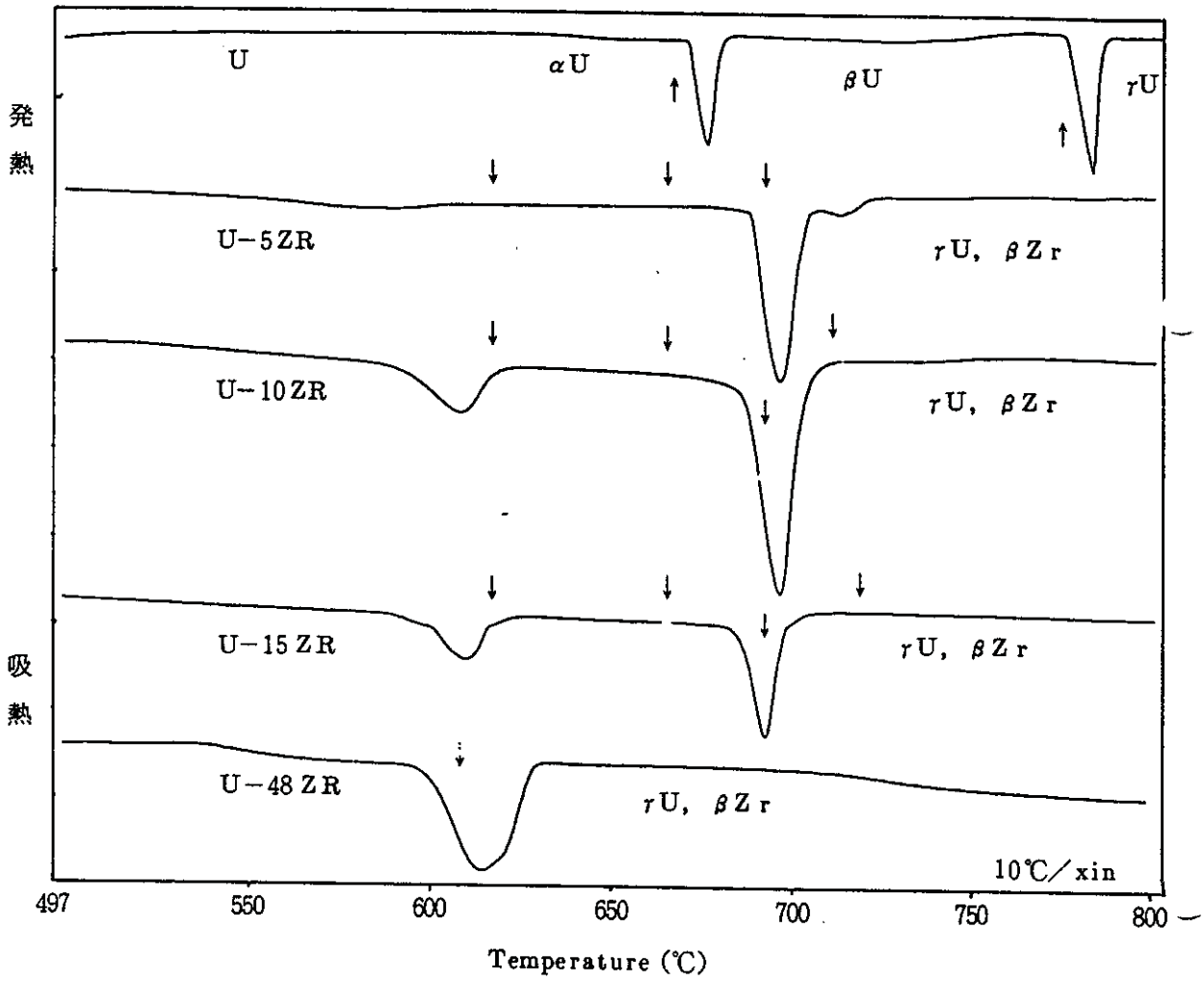


(2) Zr

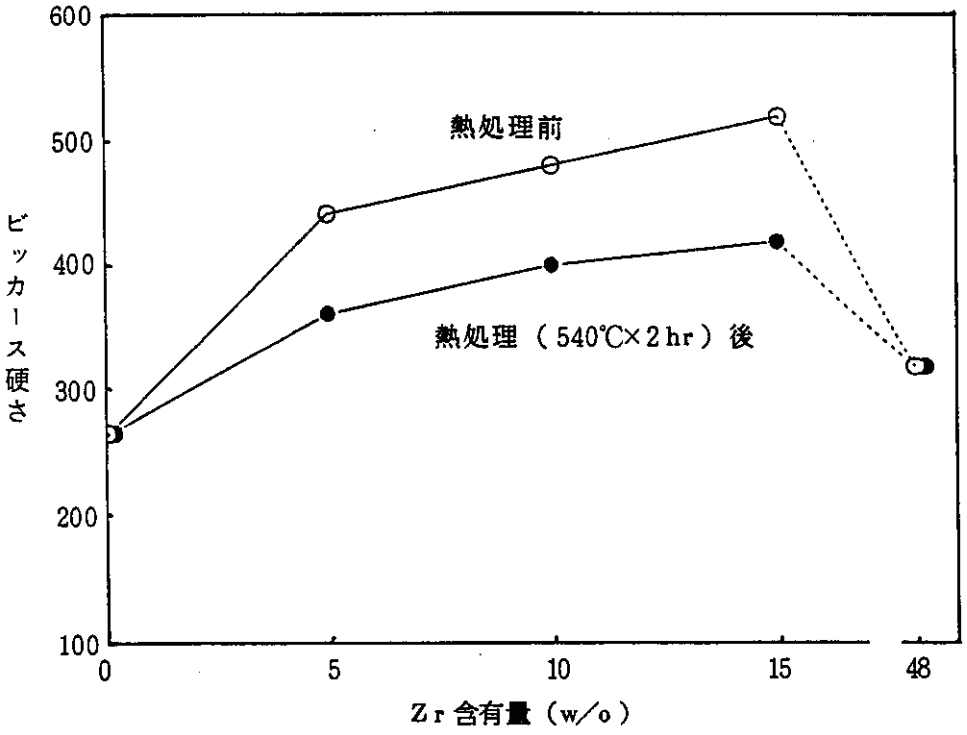
図－8　EPMA面分析（U－15w/o Zr）



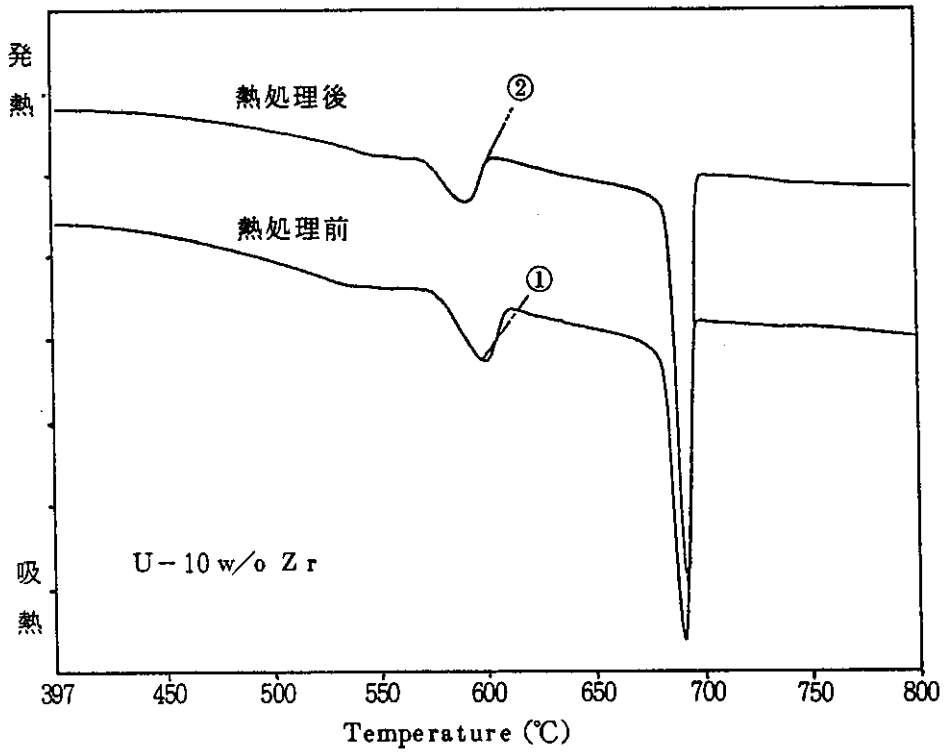
図－9　EPMA 線分析（U－15 w/o Zr）



図－10　U－Zr合金の示差熱分析曲線



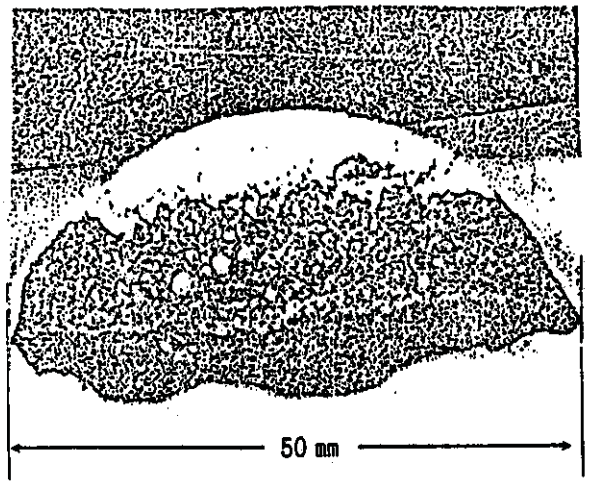
図－11　U－Zr合金硬さの組成依存性



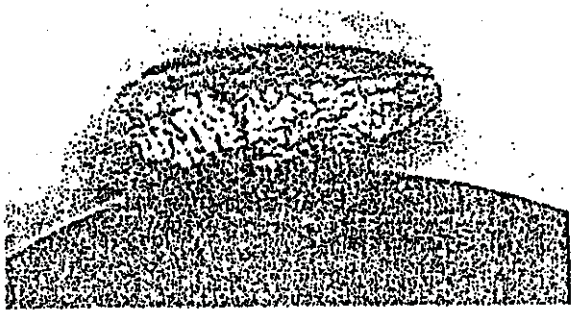
図－12　U－Zr合金の示差熱分析曲線

表－1　ウラン合金分析例

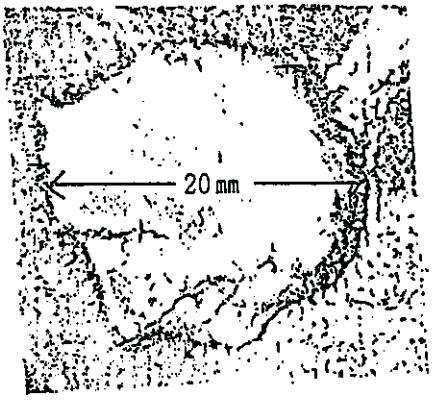
	原料U	アーク溶解		原料Zr	分析方法
		U	U－10w/oZr		
Al	17	16	36	406	TBP抽出--原子吸光光度法
Cr	1.8	2.7	6.0	< 1	TBP抽出—ICP発光分析法
Cu	2.9	23	44	0.5	
Fe	45	52	65	66	
Ni	14	15	14	54	
Mg	1.3	< 1	< 1	29	
Zn	3.2	1.4	1.0	< 0.5	
C	456	596	455	41	燃焼—熱伝導度法
O	310	172	528	264	融解—赤外吸収法
N	48	151	103	6	融解—熱伝導度法



(A) 金属ウラン転換直後，るつぼより取り出した写真。
（上部に白く見られるのはスラグであり，下部の黒い部分が生成された金属ウランである。）

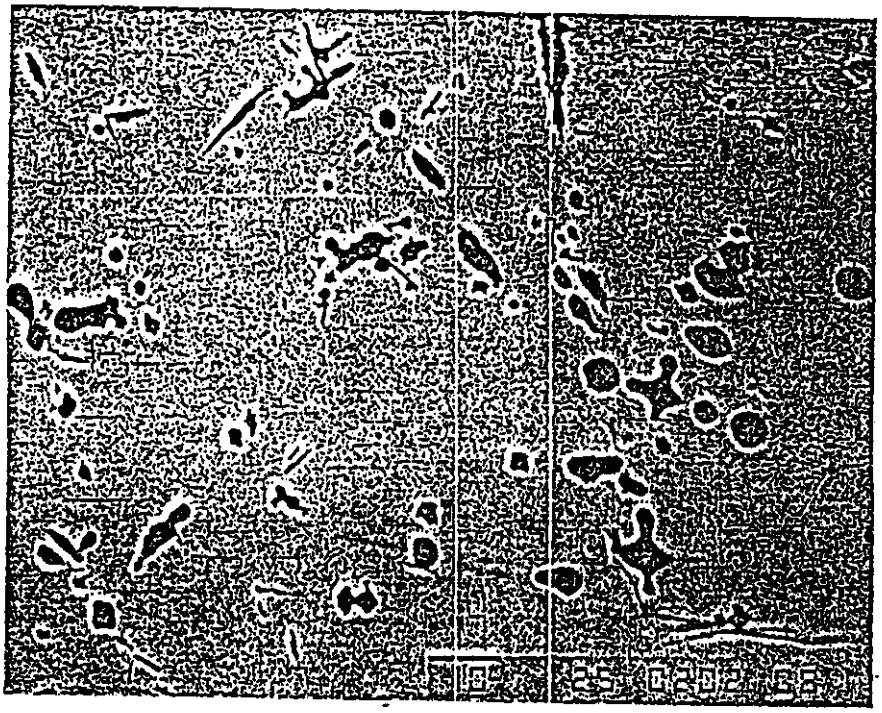


(B) (A)の試料よりスラグを取り除いた写真。

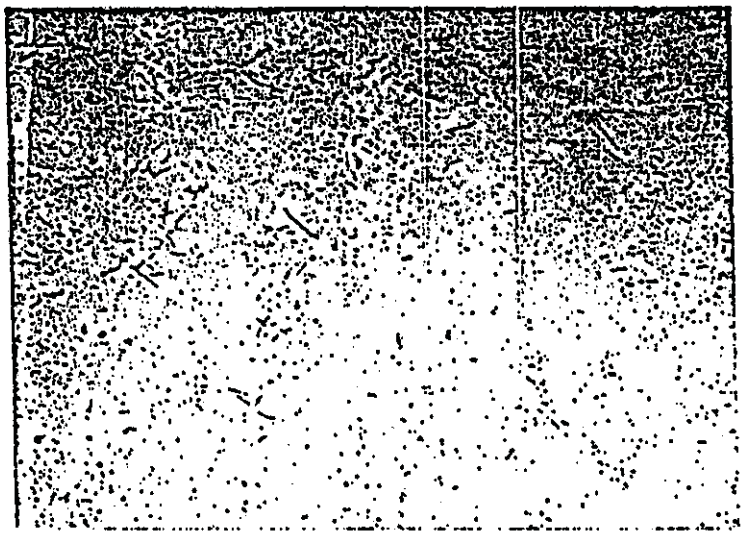


(C) (B)の試料を基礎試験用アーク炉にて溶解精製した写真。
（溶解精製することにより銀色の光沢を持った金属ウランを得ることができる。）

写真－1　金属ウランの生成

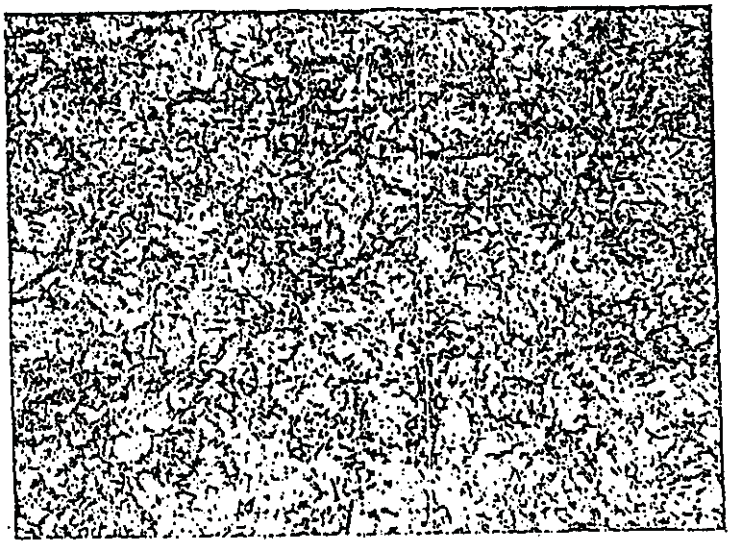


写真－２　介在物（Ｕ－10 w/o Ｚｒ）



100 μ

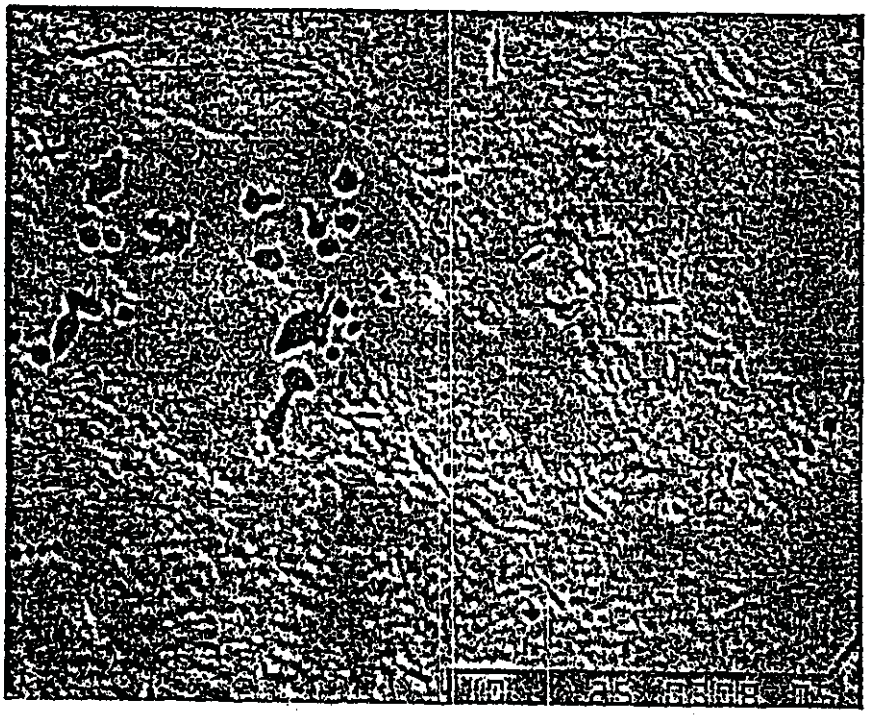
(A) 熱処理前



100 μ

(B) 熱処理後

写真－3　U－Zr合金の組織変化（U－10 w/o Zr）



熱処理後（540℃×2 hr）

写真－4　介 在 物（U－10 w/o Zr）

1－4　核種分析技術開発

1－4－①　（種々マトリックス中のTc，Ru の分離）

報告者　転換技術開発課

1. は じ め に

回収ウラン転換工程の核種挙動評価にあたり，U・Mg・Na・Al・F 等を主マトリックスとする化学形態の試料が対象となる。（図－1参照）

これら多様な試料からの核種の分離を行う時には，前処理工程・分離工程（イオン交換・溶媒抽出・蒸留等）及び測定の各分離工程において，マトリックス元素の影響の検討及び除去方法についての技術開発が，必要である。元年度は，種々マトリックス中の核種分離技術開発として，Tc・Ru（転開－4－①），Pu・Np（転開－4－②），Am・Cm（転開－4－③）の三件について核種分離の試験・検討を行ったので，報告する。

2. 概　　要

^{99}Tc 及び^{106}Ru の分離測定法は，二段蒸留によりTcとRuを分離し，Tcについては，更にイオン交換により妨害核種を除去した後，β線或いはγ線測定により定量している。（図－2参照）しかし，蒸留の際Fが試料中に存在すると，蒸留フラスコ等の器具（ガラス製）内部が侵され，Tc及びRuの回収率の低下をきたす。（図－3参照)そこで含F試料を対象とし，Tc及びRu分離前処理としてFの除去法について試験・検討を行った。

3. 試 験 及 び 結 果

種々含F試料に対しての，F除去方法の問題点と対策についての調査・検討結果及び分離試験結果を以下に述べる。

3.－1　F除去法の検討

通常Fを除去する場合は，試料に酸を添加し加熱によりFを揮散させる方法が一般的である。表－1に，回収U転換工程中の含F試料に硝酸，過塩素酸，硫酸により加熱脱Fする場合の問題点と対策をあげた。完全脱Fが可能なものは，過塩素酸・硫酸である。F揮散温度は約120℃であり，この温度においてTcは過塩素酸・硫酸の存在下で，Ruは，強酸化剤（過塩素酸・酸化鉛・過マンガン酸塩等）の存在下で，それぞれTc_2O_7，RuO_4の形で揮散してしまう。そこで，揮発性Tc，Ruの化学形態がTc_2O_7，RuO_4のみであることに注目し，これらを還元により，不活性の形態にすることで，揮散を抑制することが，可能であると考

えた。過塩素酸は強酸化性であるためTc・Ruを還元することはできないため，硫酸脱Fにおいて Tc を還元し，その揮散を抑制する方法を考えた。文献に於いても，有機物等の還元性物質が存在すると，その還元性物質が分解等により喪失するまで（この場合，温度の上昇により 155 ℃で還元性物質が分解している）Tc の揮散が抑制された報告があり前述の方法が有効であることがうかがえた。（図－4 参照）

3.－2　還元剤の選択

還元剤の条件としては，以下の条件が必要である。

(1)　120 ℃以下の硫酸系で，分解せず，還元力を維持すること。

(2)　125 ℃～ 200 ℃の硫酸系において分解され酸化蒸留に影響しない。

(3)　酸化剤（PbO_2）で分解され，酸化蒸留に影響しない。

(4)　その他（爆発等の危険性が無いもの）

これらの条件について，いくつかの還元剤について調査，検討した結果これらの条件を満たすものとして臭化水素酸（HBr）が適当であることがわかった。（表－2 参照）

3.－3　分　離　試　験

臭化水素酸・硫酸による脱F法を用いて図－5 に示すフローに従って標準試料を添加した実試料及び模擬試料について分離分析を行い，その回収率を求めた。結果を表－3 に示す。

試料の種類によって回収率の値はばらついているが，同一試料についてはTc・Ruとも安定した回収率を得た。HFとNaOHについて実試料の回収率が模擬試料の回収率より低い傾向があるが，これは実試料に微量の有機物が混入しているためと考えられる。

4.　考察及び今後の課題

硫酸による脱F法において，臭化水素酸を添加することにより，Tc の揮散を抑制し効率良くFを除去する方法を確立した。

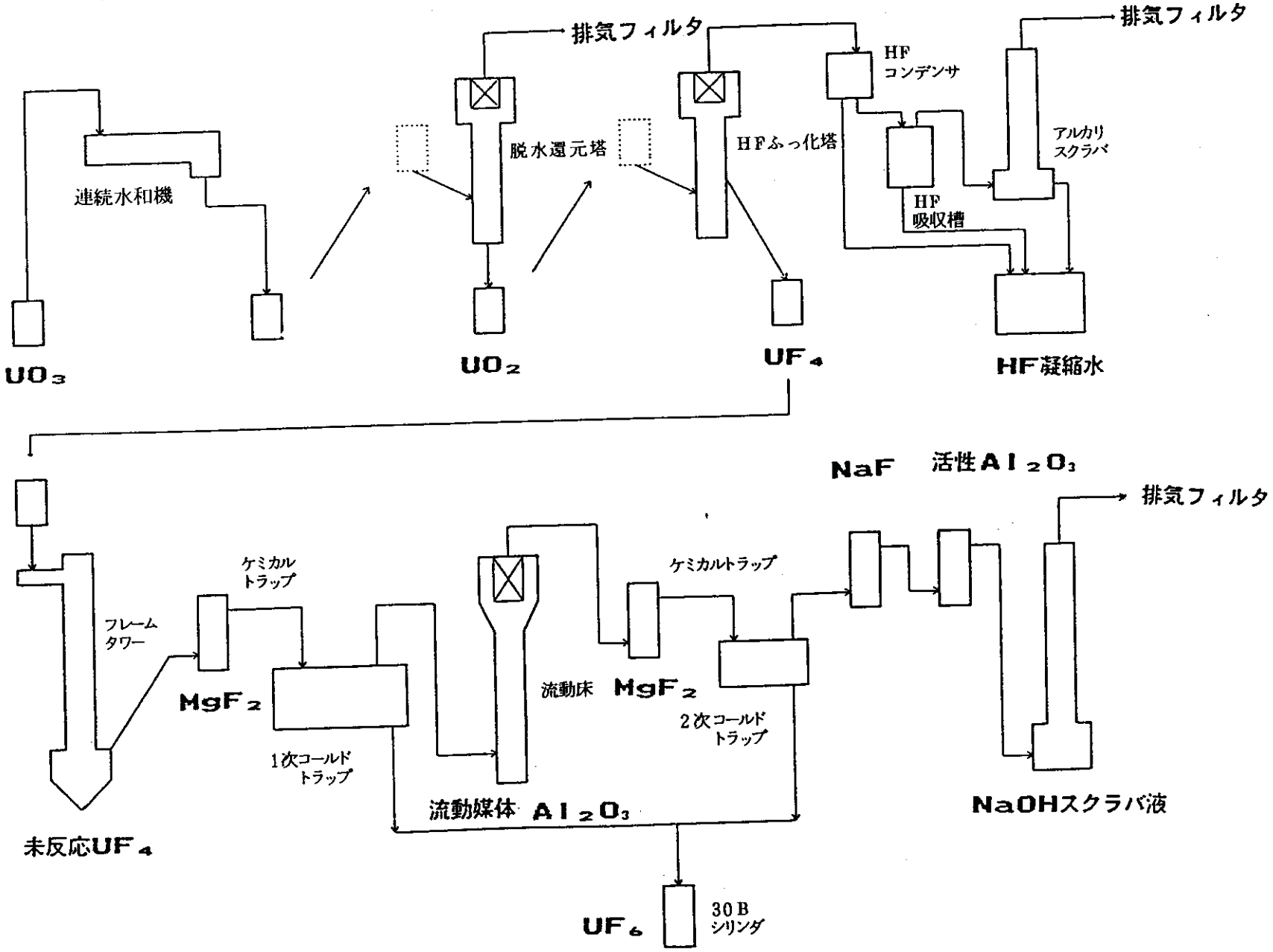
これにより，回収U転換工程中の含F試料中の，Tc・Ruが高精度で分析可能となった。今後さらに，以下の様な項目についても，詳細な検討を行っていきたい。

(1)　種々マトリックス試料の脱F特性の確認

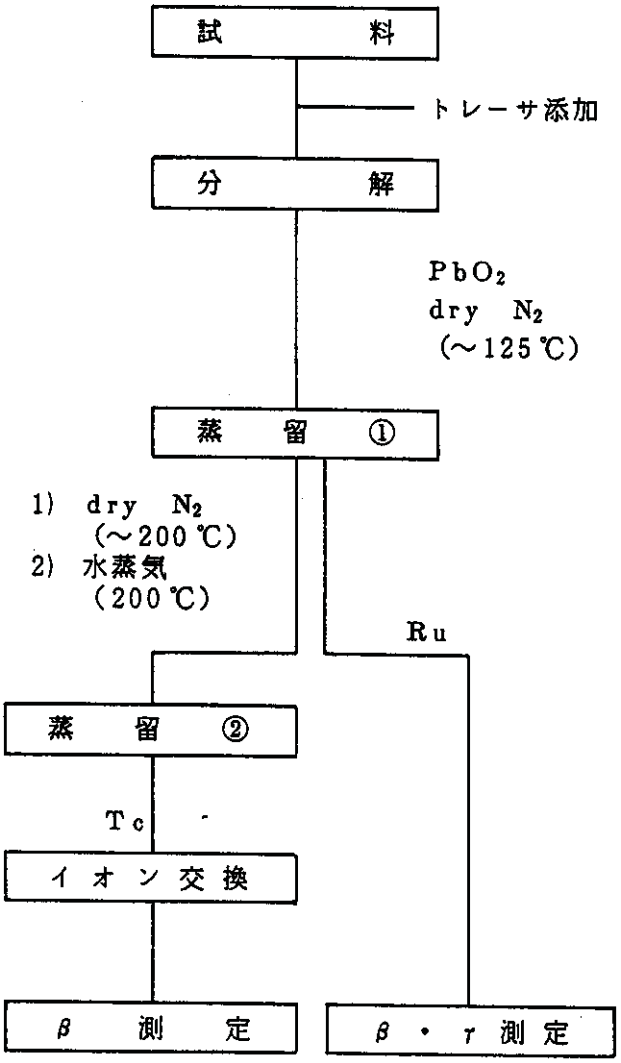
（臭化水素量－脱F温度－時間）

(2)　種々マトリックス下におけるTc・Ru蒸留特性の確認

（臭化水素量－酸化剤量－蒸留温度－時間）



図－1　回収ウラン転換試験におけるサンプル

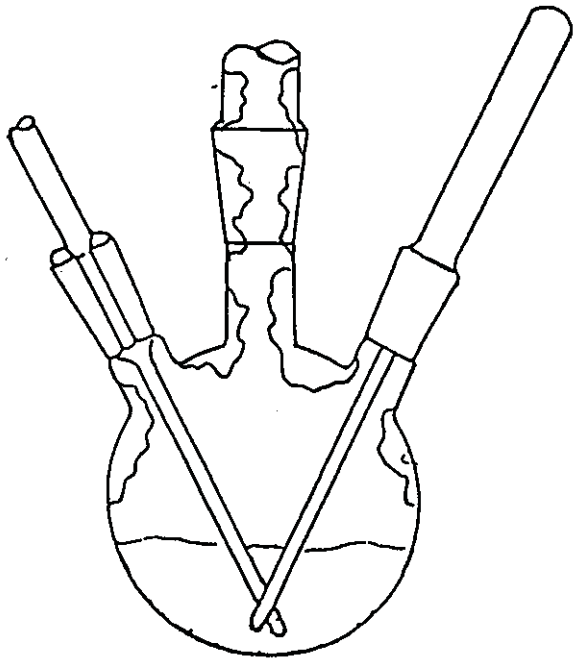


図－2　Tc，Ru 分析フロー

試料＼回収率	Tc (%)	Ru (%)
HF凝縮水	50～80	2～60
NaOH		

〔低収率・バラツキの原因〕

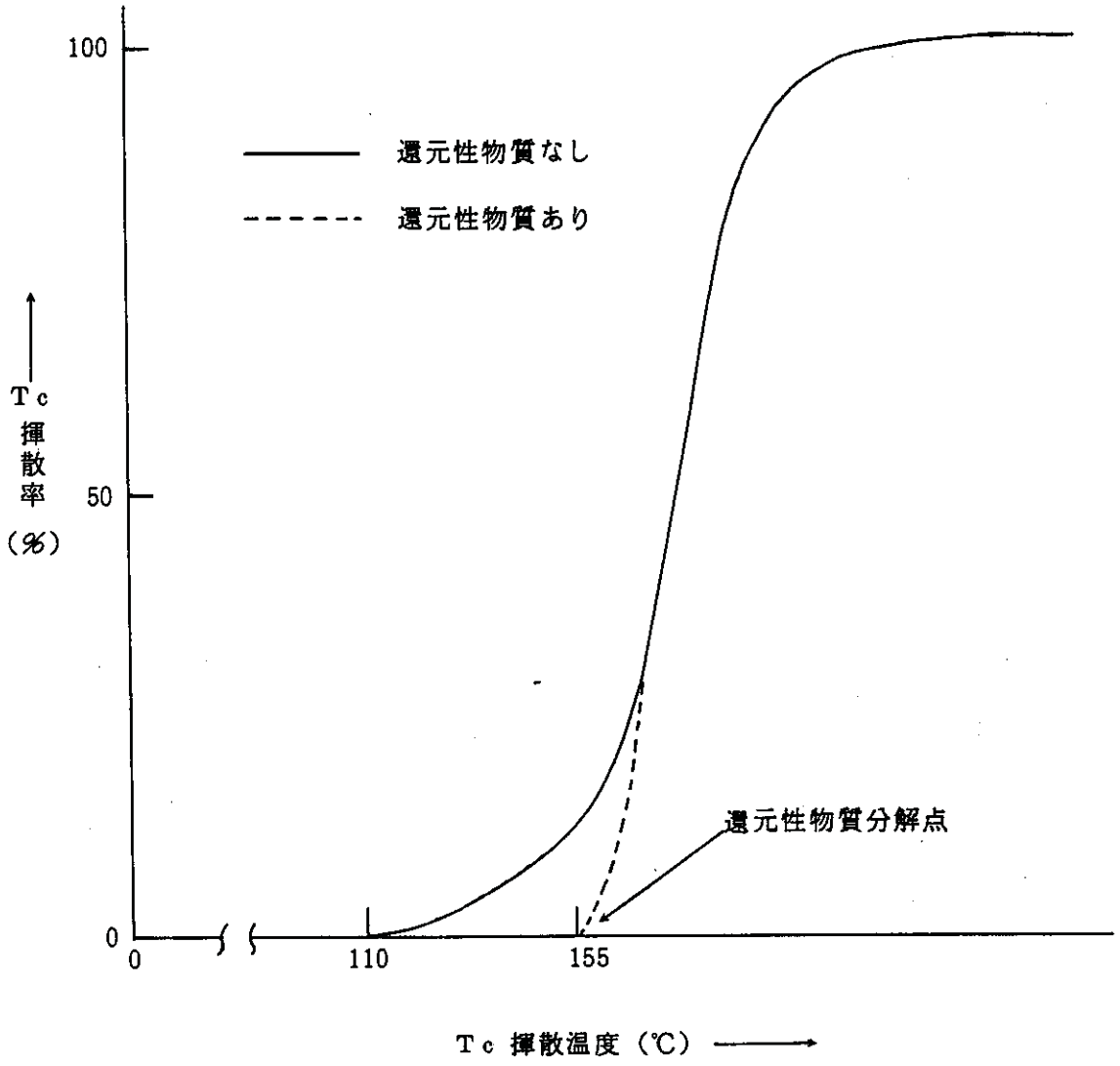
- フラスコ・分留管に析出したケイフッ化物に凝集沈着
- 分留管中ケイフッ化物による分留性能（コンデンス能力）の低下



図－3　含F試料蒸留回収率と蒸留後フラスコ

表－1　脱F方法の問題点と対策

<table>
<tr><th>脱F方法
含F試料</th><th>HNO_3
加熱・脱F</th><th>$HClO_4$
加熱・脱F</th><th>H_2SO_4
加熱・脱F</th></tr>
<tr><td>UF_6
（UO_2F_2）</td><td rowspan="2">脱F効率　低
完全脱F　不可</td><td rowspan="5">脱F効率　中
完全脱F　可
ただし
Ru，Tc　揮散</td><td rowspan="5">脱F効率　高
完全脱F　可
ただし
Tc揮散</td></tr>
<tr><td>Al_2O_3
（UO_2F_2，AlF_3）</td></tr>
<tr><td>MgF_2</td><td rowspan="4">脱　F　不可</td></tr>
<tr><td>NaF</td></tr>
<tr><td>HF凝縮水
（NaF，HF）</td></tr>
<tr><td>NaOH
（NaOH，NaF）</td></tr>
<tr><td>Ru・Tc
揮散対策</td><td></td><td>還元剤による揮散抑制は，$HClO_4$が残存するため効果的でない。</td><td>還元剤
添加</td></tr>
</table>



図－4　還元性物質共存時の Tc 蒸留特性

表－2　還元剤の選択

1. 選　択　条　件

① 脱F温度（約120℃）以下で硫酸と反応しにくいこと。

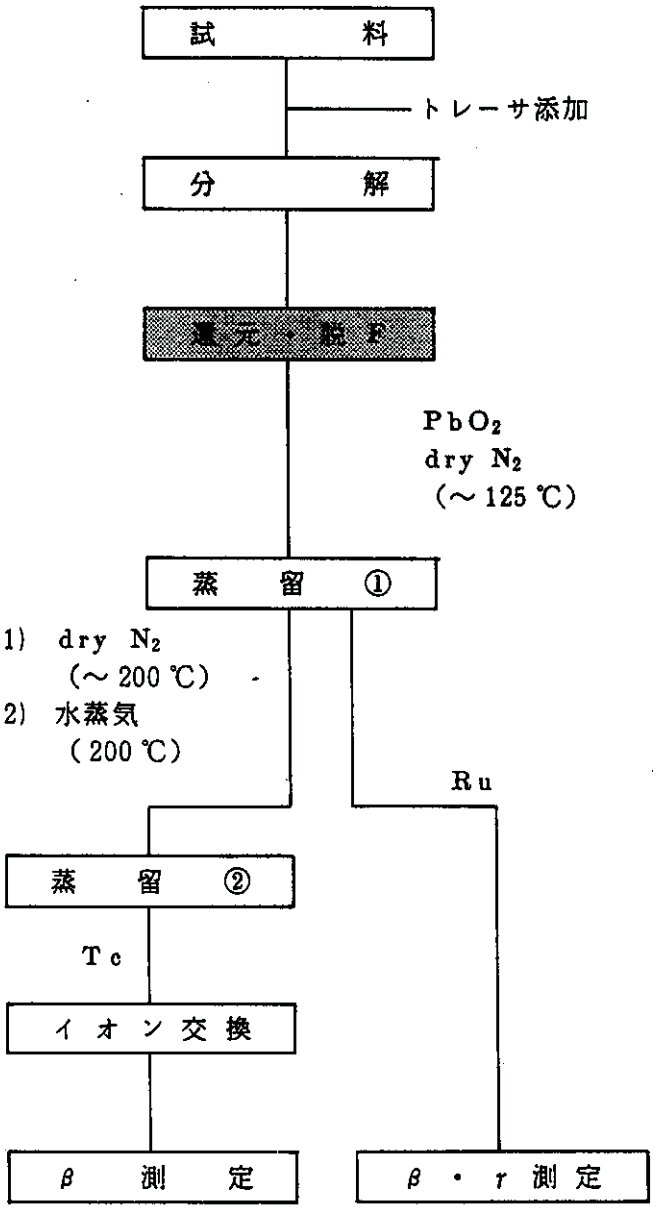
② 蒸留時の温度（125 ～ 200℃）で分解されること。

③ PbO_2で分解されること。

④ その他（安全性等）

2. 還元剤の対比

対比項目 / 還元剤	還元力	H_2SO_4との反応性		PbO_2との反応性	その他（安全性）
		脱F温度（120℃）	蒸留温度（125～200℃）		
臭化水素酸 HBr		否	徐々に分解		やや不安定
ヒドロキシルアミン NH_2OH	強	分解	分解	分解	加熱により爆発の危険
亜硫酸 H_2SO_3					
チオ硫酸 $H_2S_2O_3$	中				不安定
チオシアン酸 $HSCN$	弱				



図－5　Tc, Ru 分析フロー

表－3　種々マトリックス試料中Tc，Ruの回収率

（HBr 添加－H_2SO_4 脱F）

試料 ＼ 回収率		Tc(%)	Ru(%)
HF凝縮液	模擬液	81	83
	実試料	68～69	47～50
NaOH スクラバー液	模擬液	99	96
	実試料	70～71	54～59
NaF	実試料	76～83	56～58
UF_6	実試料	93～99	50～95

1－4－② 種々マトリックス中のNp，Puの分離

報告者　転換技術開発課 [redacted]

1. はじめに

回収ウラン転換工程におけるNp，Puの挙動評価において分析対象試料は，UO_3，UF_6等のウラン化合物以外に，媒体，吸着剤，HF凝縮液，アルカリスクラバー液，NaF，活性アルミナがある。

これら，多様な試料からのNp，Puの分離にあたっては，UO_3，UF_6等のウラン化合物で既に確立している分析方法（Np－TTA抽出法，Pu－TTA抽出・陰イオン交換法）の適用が効率的である。このため，種々マトリックス元素のTTA抽出及び陰イオン交換の特性について調査検討し基礎試験の結果，適用出来ることを確認した。

2. 検討試験項目

既分析法適用のため，以下の項目について調査検討を行った。

(1) 各試料中の含有元素の調査

(2) TTAによる金属の抽出特性

(3) 塩酸及び硝酸溶液からの陰イオン交換樹脂への吸着特性

(4) Np・Pu分離回収試験

3. 各試料中不純物のTTA抽出・イオン交換特性

1) 各試料中の不純物元素

分析対象試料に含有する不純物元素の蛍光X線分析結果を表－1に示す。

表－1　不純物元素

試料＼元素	マトリックス元素	その他含有元素
流動媒体 [redacted]	Al	U，F＞Na，Ca
吸着剤（MgF_2）	Mg，F	Ca，Fe＞Si，Na
NaOHスクラバー液	Na，F	Si，S，U
HF凝縮水	Na，F	Fe，S，Si
NaF	Na，F	U＞Si
活性アルミナ	Al	U，Zr，Fe，Si＞Ca

2) 不純物のTTA抽出・イオン交換特性

調査対象元素は，(1)の実試料に含有する重金属元素とし，Np・Puと共に電着（SUS 板上に）されα線検出に影響するものとした。

表－2　TTA抽出・イオン交換特性

分析法 ＼ 元素		Np	Pu	Th	Al	Mg	Na	Ca	Zr	Fe
TTA抽出率(%)	1NHNO$_3$	>99.9	100	< 1	否	否	否	―	否	否
陰イオン交換吸着率(%)	10NHCl		>99.9	否	否	否	否	否	>99	100
	8NHNO$_3$		>99.9	>99					<50	否

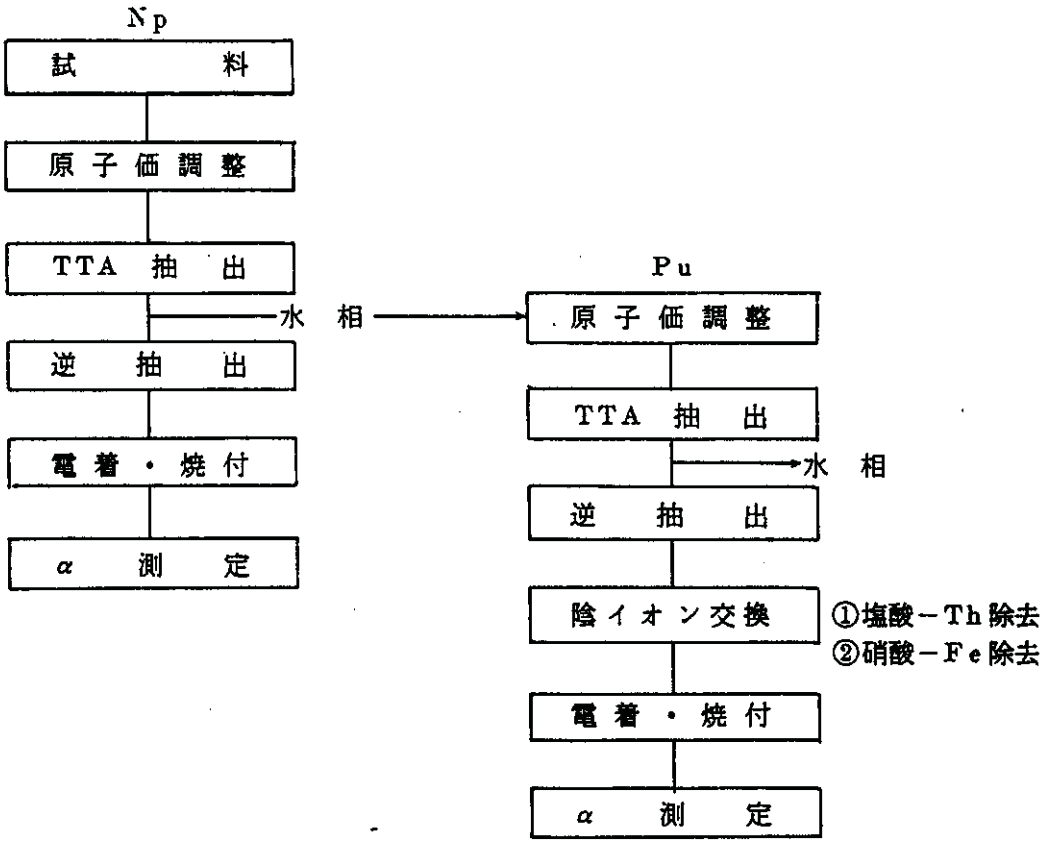
Npは4価で抽出される。その時Puは3価の状態なので抽出されない。Thは少し抽出されるが，Npとα線エネルギーが異なるので影響しない。その他の元素は抽出されない。

Puは4価で抽出される。その時わずかなThと3価の鉄も抽出される。それ以外の元素は抽出されないが，Th（Th^{228}）はP_u^{238}のα線検出で妨害し，鉄はPuと共に電着されα線の放出に妨害するので除去する必要がある。Thは10N塩酸，鉄は8N硝酸溶液の陰イオン交換により分離出来る。

以上の調査結果から，既分析法の適用が可能であることがわかった。尚，回収試験は，表－3に示す前処理を行ったのち，図－1の分析フローにより実施した。

表－3　試料の前処理方法

流動媒体・吸着剤	加圧浸出法……テフロン製加圧容器で，1＋1硝酸により2時間浸出
アルカリスクラバー液	濃硝酸により3回乾固（脱フッ素及びNaの硝酸化）
HF凝縮液	濃硝酸により3回乾固（脱フッ素及びNaの硝酸化）
NaF	過塩素酸で加熱溶解及び脱フッ素後濃硝酸により3回乾固（Naの硝酸化）



図－1　分析フロー

4. Np・Pu分離回収試験結果

試験用試料としては，模擬液（ほとんどの試料は脱フッ素後，Naが主成分であるためNaを多く含むスクラバー液とした）と媒体，吸着剤，スクラバー液，HF凝縮液のそれぞれ実試料により回収試験を行った。以下にその結果を示す。

○　模擬液（2.5％NaOH，0.5％HF）

	回収率(%)	
	Np	Pu
1		
2		
3		
4		
平　均		

○ 実 試 料

	媒体 ( )	吸着剤 (MgF_2)	NaOH スクラバー液	HF凝縮液
	回収率(%)	回収率(%)	回収率(%)	回収率(%)
Np				
Pu				

模擬液は，マトリックス元素（Na）以外の不純物は入っていないので，バラツキが少ない。Puの収率が低いのは，原子価調整が不完全であるためと考えられる。また実試料で全体的にバラツキがあるのは，試料中の不純物が原子価調整に起因していると考える。放射能分析における化学収率は，トレーサー法によるスペクトル解析，演算を行っているので分析結果の信頼も十分である。

結論として，これら試料に対し既分析法の適用が可能なことがわかった。

5. 今後の予定

(1) NaFのTTA抽出及び測定

(2) 活性アルミナの前処理及びTTA抽出

1－4－③　種々マトリックス中のAm, Cmの分離

報告者　転換技術開発課 [　　]

1. 概　　要

電力共研核種挙動評価分析において，回収ウラン転換工程の種々マトリックス試料からAm, Cmの分離法を確立した。

回収UO_3中のＡｍ，Ｃｍの分離分析法基礎フローを図－１に示す。

基礎フローは，ウランマトリックスからの分離を示しているが，回収ウラン転換工程に発生する試料では，種々マトリックスにより，α線スペクトルによる定量に妨害が発生する。

α線測定を妨げる要因として，次の３点が挙げられる。

① α線スペクトル上妨害する他の核種の混入

② 金属イオン共存によるα線検出率の低下

③ 多段分離操作による低収率

1) 原因と対策

① Ａｍ，Ｃｍのα線スペクトル上妨害する核種はＴｈ 228，Ｐｕ 238，Ｕ 232 等である。基礎フローによる分離を経て残存するＴｈ 228 が，Ａｍ 241 のスペクトルと近接し，比放射能が高いため，Ａｍ 241 のスペクトルを隠ぺいし測定を困難にする。図－２参照。

その対策として，Ｔｈ除去イオン交換時に天然Ｔｈを添加し，担体効果によりＴｈ 228 除去レベルの向上を計った。

② 基礎フローのイオン交換では，マトリックス元素の大半は吸着除去されず，α線測定の電着工程に残存する。

微量の（mg）マトリックス元素が残存すると，電着時にＡｍ，Ｃｍと共に析出し，α線検出を低下させるため精密な除去を必要とする。

多量（ｇ）のマトリックス元素の存在は，試料前処理とイオン交換で，多段の分離操作（試料溶解，脱Ｆ，沈殿，液性変換等）により，Ａｍ，Ｃｍの収率低下しα線測定が困難となる。そのため，試料前処理段階での，マトリックス元素の粗い除去，Ａｍ，Ｃｍの分離が必要となる。

対策として，微量金属元素（Ａｌ）によるα線検出妨害率を測定し，除去限界濃度を設定した。（Ａｌの場合 30 μg）

マトリックス元素の除去には（粗い，精密ともに）過塩素酸－強酸性陽イオン交換樹脂の吸着特性を応用して，効率的なＡｍ，Ｃｍの分離およびマトリックス元素の精密除去を

可能とした。

2. 試　験

1) Th 228 の除去

Th 228 α線スペクトルによるAm 241 α線スペクトルの隠ぺいは図―2に示したが，その影響度は次のように計算される。

(1) 存在量計算

① 回収ウラン中の含有量

Th 228	1.8×10^{-5}	μg/g・U
Th (total)	1.8×10^{-3}	μg/g・U

② 放射能換算

Th 228	1.44×10^{-2}	μCi/g・U

③ Am 241 の存在量（測定レベル）

2.7×10^{-8} μCi/g・U

④ 陰イオン交換後のTh 228

（イオン交換　DF = 250）

5.8×10^{-7} μCi/g・U

上記に示すように，試料中ではTh 228はAm 241の約10万倍（5桁)の差があり，イオン交換後では，吸着除去によりイオン交換の分配比とTh (total)の担体効果で約20倍程度と計算される。

さらに，実試料では，計算量より高いレベルでTh 228を検出してAm測定を困難にしていた。イオン交換条件を検討すると，U数gの試料より数mlのThイオン交換試料溶液が調整されるので，Th濃度は

1.8×10^{-3} μg/g・U/ml = 1.8 ppb

と希薄であり，イオン交換が十分で行われていないと判断した。その対策として，天然Thを添加してTh濃度を高めてイオン交換能を十分発揮させて，さらに担体効果によりTh 228の除去率の向上を計った。

天然Thの添加量は10 μg/g・Uとした場合，イオン交換試料溶液のTh濃度は

10.001 μg/g・U/ml = 10 ppm

となる。

担体効果によるTh 228の存在量は計算量では

1.1×10^{-10} μCi/g・U

となりAmの測定レベルより低く，添加前に比べ約5万分の1となる。

(2) 評価試験

Amを含まない天然Uを用いて，Cl型イオン交換（U除去）—天然Th 10 μg添加—NO_3型イオン交換（Th除去）処理後—α線測定

添加の有無についてTh 228のα線測定結果を示す。

(3) 結　果

天然Thの添加により，Th 228の検出量はおよそ1／60に低下した。

添　加	97 count
未添加	6,282 count
	DF = 65

2) マトリックス元素の除去

マトリックス元素（Na, Mg, Al）からのU，Th，TRU等の分離法として溶媒抽出法，イオン交換法の検討を行った。

結果，吸着特性がAm，Cmに高く，マトリックス元素に対して吸着特性が低く，かつ吸着容量の少ない過塩素酸溶液から強酸性陽イオン交換樹脂への吸着を利用して，Am，Cm等を吸着，溶離による分離（マトリックスの除去）を行った。

図—3に過塩素酸—強酸性陽イオン交換樹脂のマトリックス元素およびU，TRU元素の吸着特性を示す。

横軸に過塩素酸濃度，縦軸に分配係数の対数で示している。U，TRUは過塩素酸が高濃度（9M　60%溶液—通常試薬濃度）で高い分配係数を示しAmでは約2,500で，樹脂相への効率的な吸着が予想される。

一方，マトリックス元素の分配係数は全般に低く，一番高いAlでも過塩素酸9Mでは約3と低い。

マトリックス元素とAm，Cmが共存する場合，Am，Cmが選択的に吸着され，大量に存在するマトリックス元素は，樹脂への分配で一部が吸着されるが，溶離後のAm，Cmに対するマトリックス元素の存在比は大幅に減少する。

(1) 試験結果

実試料への適用結果を表—1に示す。NaF吸着剤，活性アルミナ，MgF_2吸着剤浸出

液について実施した。

試料は脱F，乾固後，過塩素酸（60%）に溶解。強酸性陽イオン交換樹脂（Dowx 50w 100 − 200 mesh）を充填し，過塩素酸でコンディショニングしたカラムに，SV3以下の通液速度で吸着させた。洗浄として，樹脂量の2−10倍量の過塩素酸を通液した。

吸着洗浄後，樹脂量の5倍の10N−HClで溶離し，濃度分析を行った。

(2) マトリックス除去時のU吸着量

処理条件の吸着樹脂量を決定する要因であるU，TRU吸着容量を求めるため，同様の条件で，使用済NaF（UF_6吸着）を試料として，Uを飽和吸着させ，溶離して飽和吸着容量を求めた。

U飽和吸着容量

21 mg・U/ml − resin

（Dowx 50w 100 − 200 mesh）

表−1の，イオン交換後のマトリックス元素存在量および除去率に見るように，過塩素酸−強酸性陽イオン交換樹脂による吸着分離は，マトリックス元素の低減とU，TRUの分離に有効であった。

3) α線検出妨害金属元素の除去

微量（mg量）のマトリックス元素は，Am，Cm分離工程（U除去，Th除去)後も，吸着除去されず残存する。電着時にはAm，Cmと共に電着板上に析出してα線放出を妨げ，α線の検出，測定を低下させる。その対策として，マトリックス元素量とα線検出率の関係を求め，マトリックス元素量の低減方法を検討した。

(1) マトリックス元素量とα線検出率

回収U転換工程のマトリックス元素として，代表的なアルミによるα線検出率妨害を測定した結果をグラフ化した。図−5

既知量のトレーサ（Cm244 1304 dpm)にAl 5〜2000 μg を添加して，電着後，α線測定を行い検出率を求めた。

図−5に示すように，Al，30 μg以下でα線検出率は100%と妨害はなく，30〜500 μgの範囲で対数比例部分が認められ，500 μg以上では20%までα線検出率が低下している。この結果より，アルミの残存量を30 μg 以下，少なくとも，数百μg以下に低減する必要が認められる。

(2) 微量マトリックス元素の低減

微量（mg量）のマトリックス元素（Na, Mg, Al）からのAm, Cmの分離法として溶媒抽出法，イオン交換法の検討を行った。結果，マトリックス除去同様，吸着特性がAm, Cmに高く，マトリックス元素に対して低い，過塩素酸溶液一強酸性陽イオン交換樹脂の吸着を利用して，Am, Cmを吸着し，洗浄によるマトリックス元素量の低減後，溶離によるAm, Cm分離回収する分離法を適用した。

① 過塩素酸一強酸性陽イオン交換樹脂の吸着後洗浄条件の検討

図一6は，マトリックス元素として代表的な，アルミを過塩素酸溶液より強酸性陽イオン交換樹脂に吸着させた後，過塩素酸で通液洗浄した時の樹脂中に残存するアルミ量の変化を示している。処理条件に示すようにAl 50mgの負荷に対して初期吸着で2mgに低減し，以後洗浄量に対数比例して残存量が減少した。この時の，Cmの収率は79%であった。

この結果より，過塩素酸の通液量によりAl残存量を低減することが可能と判断した。前項のα線検出に妨害の無いAl量 30μgにするためには，樹脂量の60～70倍量の過塩素酸による洗浄が必要と推定した。

② 実試料への適用

表一2に，回収ウラン転換工程試料のAl除去への適用結果を示す。

Th除去後の試料中には，Alが2～54mg存在している。70倍量以上の洗浄の後，溶離液（電着液）中に残存するAl量は6～33μgに低減し，α線測定に影響の無いレベルになった。また，試料に添加したCmトレーサの全工程後の収率は，70%以上であった。

3. まとめ

回収ウラン転換工程Am, Cm分離では，図一1に示すようにU吸着除去，Th吸着除去，の基本フローに，

(1) 試料前処理段階で，マトリックス元素が多量に存在する場合は，過塩素酸一強酸性陽イオン交換樹脂による，マトリックス元素の低減とU，TRUの分離回収を適用する。

(2) Th吸着除去には，天然Thを10μg以上添加して，担体効果によりTh 228の除去レベルを高くして，α線測定時の，Th 228によるAm 241スペクトルの妨害を除去する。

(3) Th吸着除去後，微量のマトリックス元素が残存しα線検出を妨害する場合は，過塩素酸一強酸性陽イオン交換樹脂による吸着，洗浄によりマトリックス元素を除去する。

の以上３項目を加えてAm，Cmの分離法を確立した。

4. 今後の検討課題

(1) Th担体量，吸着条件の最適化

(2) 過塩素酸一陽イオン交換分離条件の標準化

質 疑 応 答

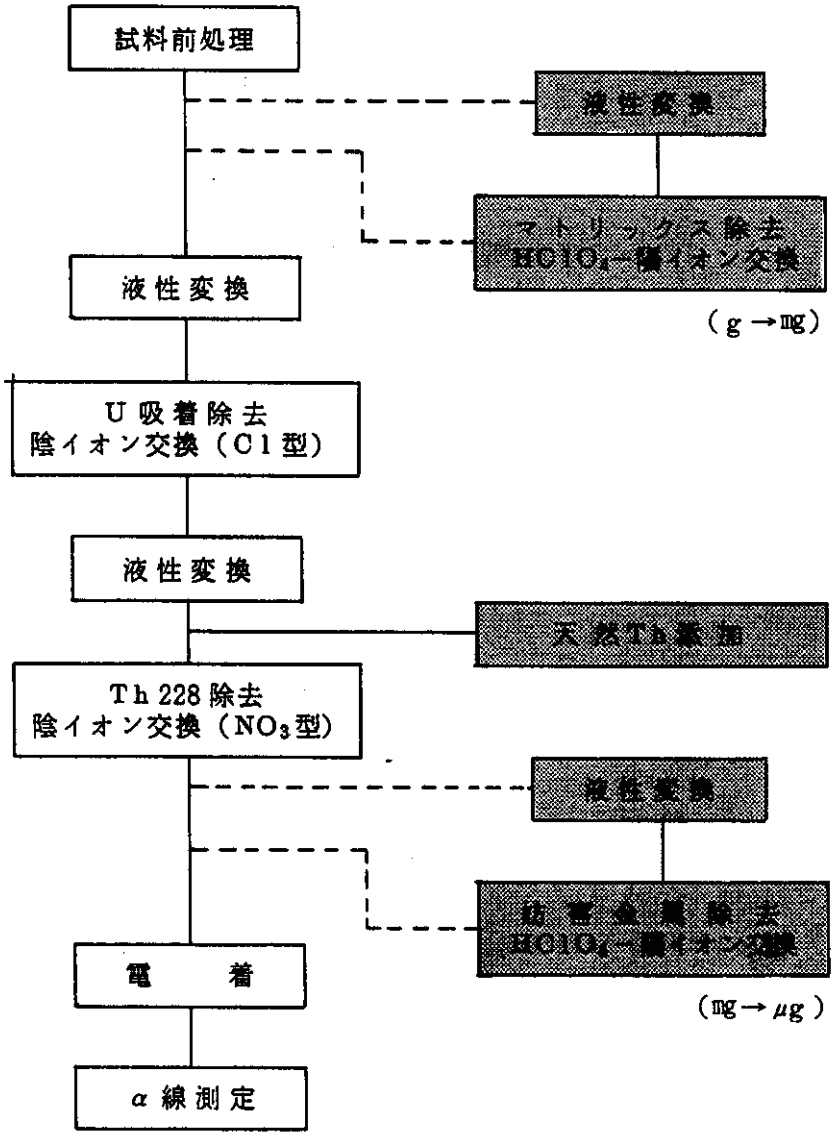
Q：Th担体として天然Thを使用しているが，天然Th中にもTh 282 が含まれているのではないか，そのTh 282は影響が無いのか。

A：天然Th中にもTh 228は存在する。

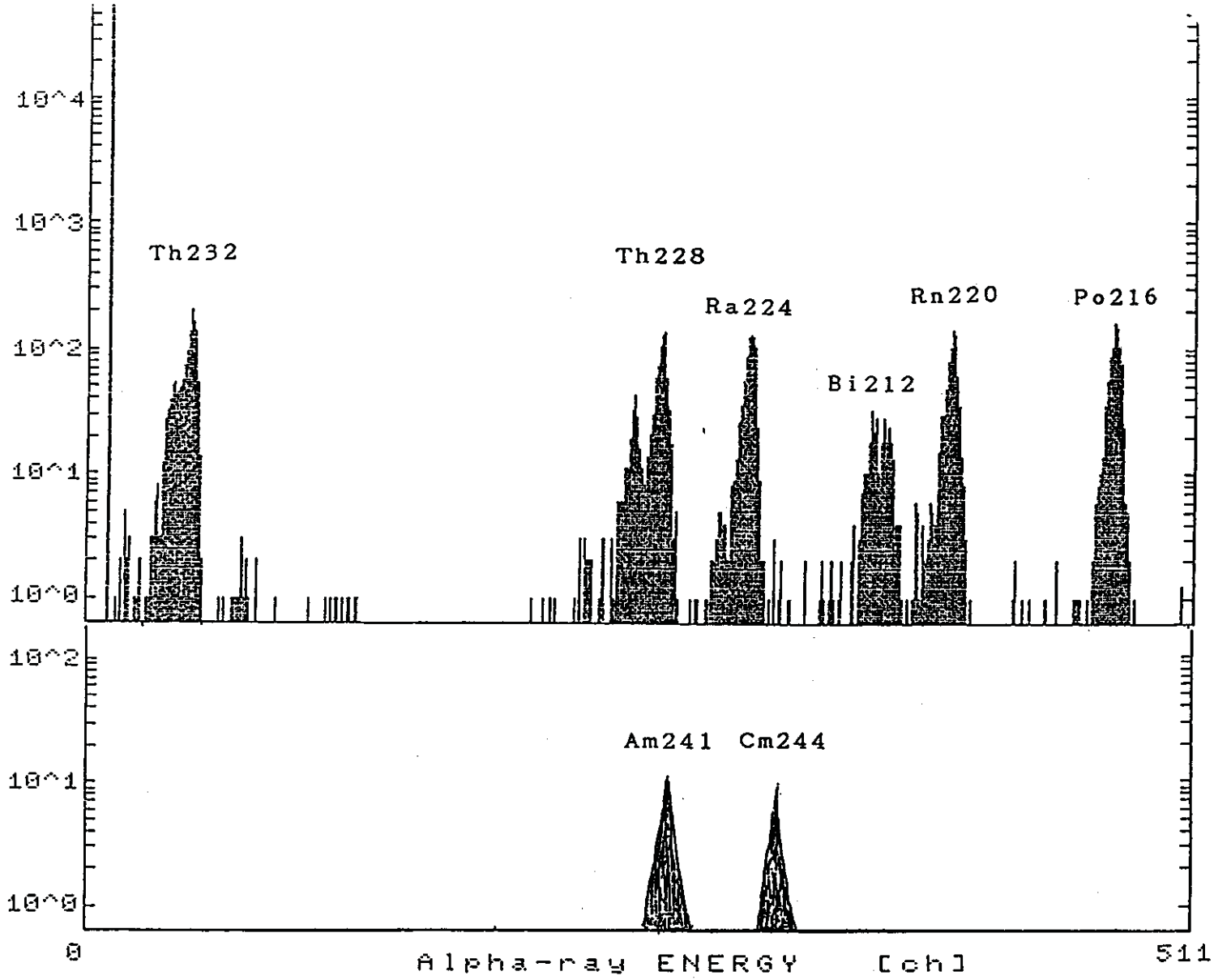
試験に用いたTh10μgについて測定した結果，Th 228の存在量は6.7×10^{-7} μCiであり，回収ウラン中のTh 228の存在量は

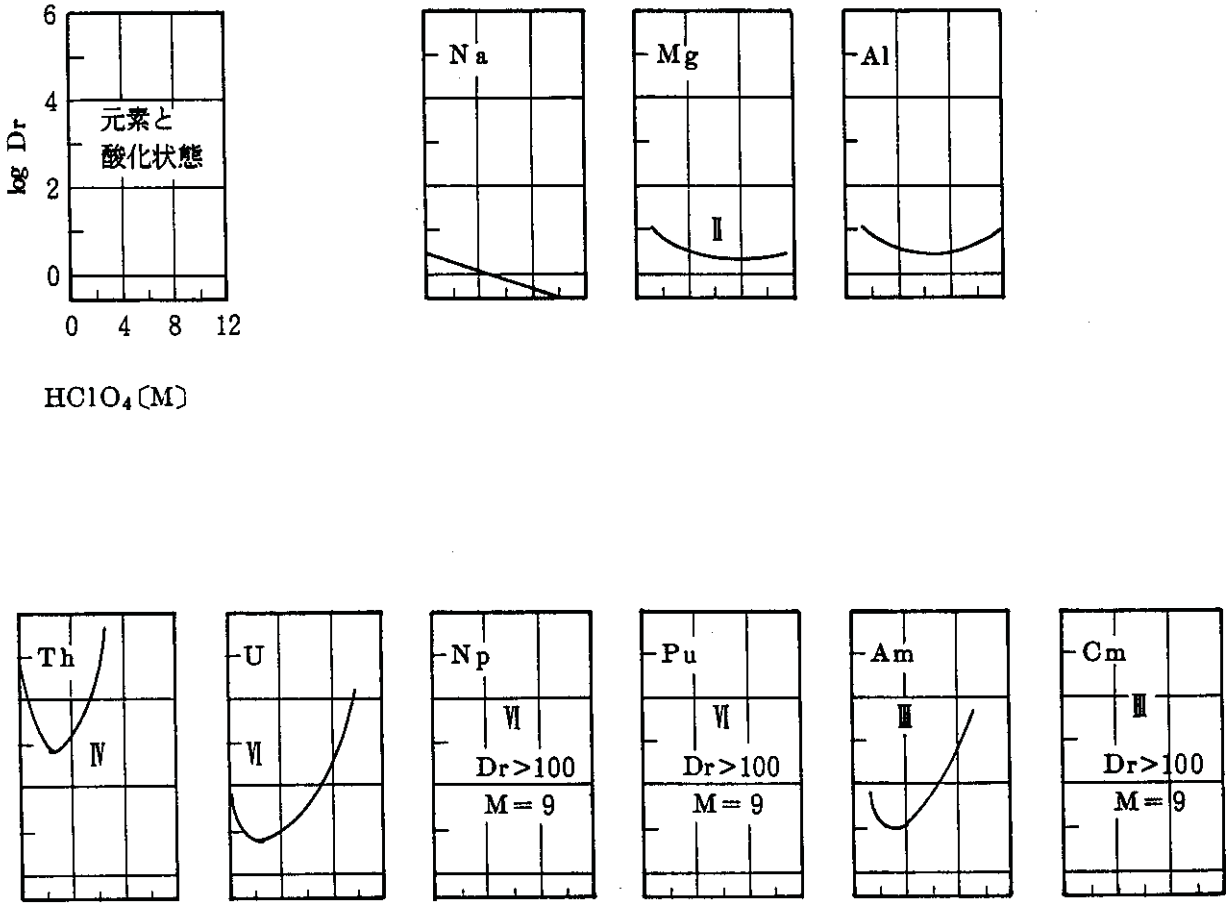
1.44×10^{-2} μCi/g・U

とおよそ５桁（10万倍）の差があり，天然Th添加による影響は無視できる。



図－1　回収ウラン転換工程Am，Cm分離フロー


10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
Th232
Th228
Ra224
Bi212
Rn220
Po216
10^2
10^1
10^0
Am241
Cm244
0
Alpha-ray ENERGY [ch]
511

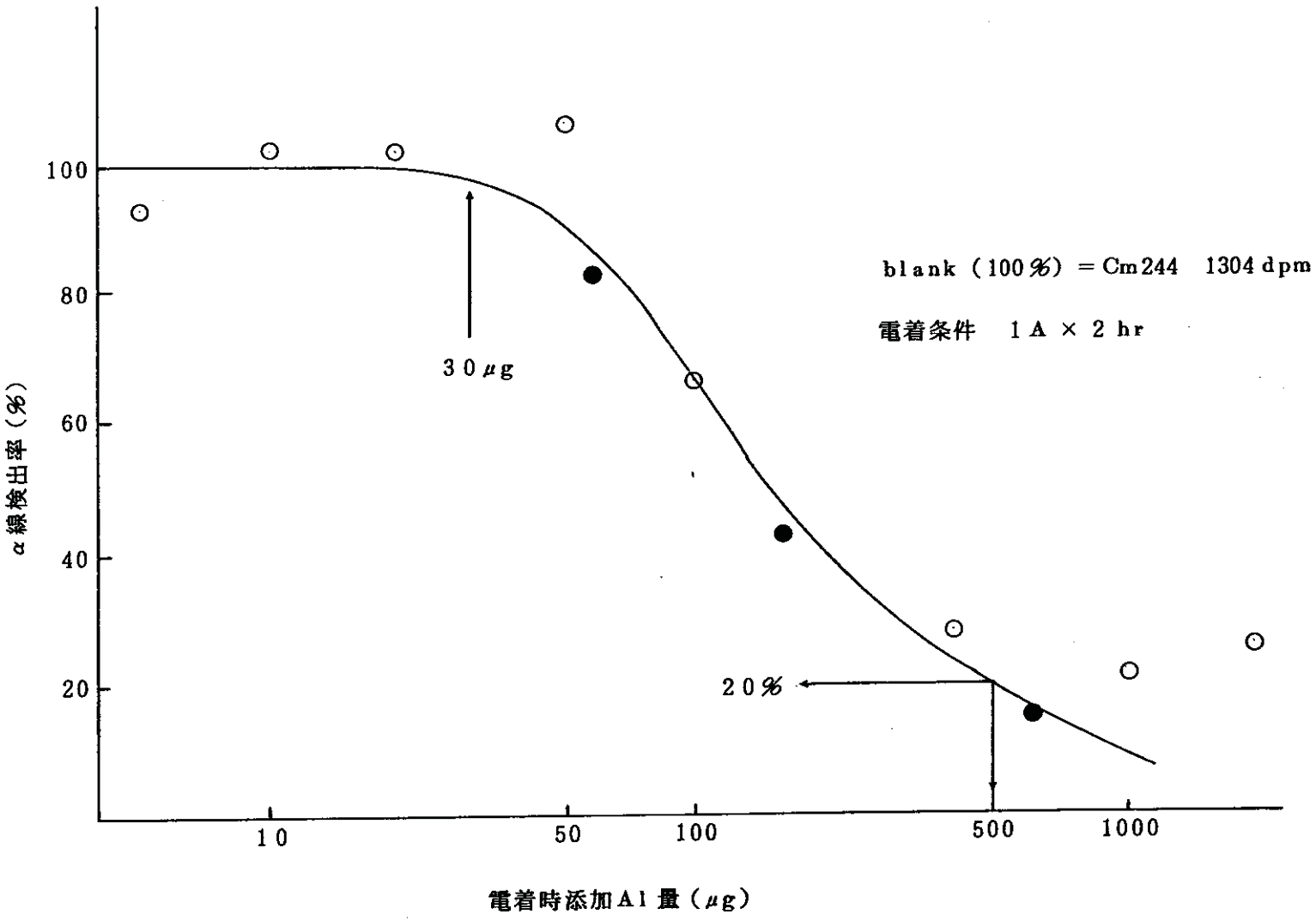


図－3　過塩素酸溶液からの強酸性陽イオン交換樹脂への吸着

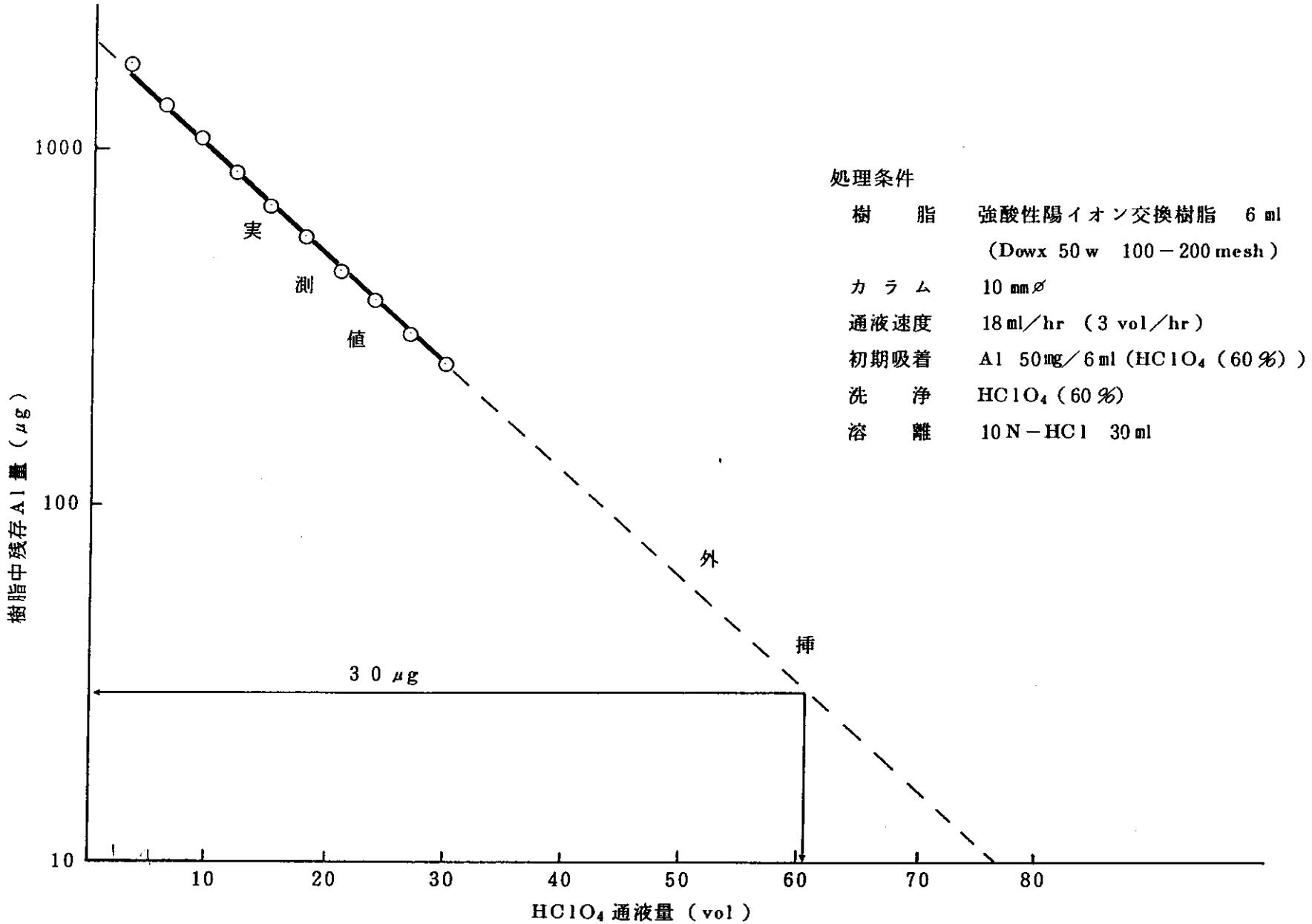
表－1　$HClO_4$－強酸性陽イオン交換によるマトリックス除去

試料		イオン交換前		イオン交換後	処理条件			除去率
	g	マトリックス元素	mg	mg	溶解液量 ml	樹脂量 ml	洗浄量 vol	%
NaF 吸着剤	2	Na	560	0.06	40	30	2	99.99
活性 Al_2O_3	5	Al	1,330	18.8	180	15	10	98.56
MgF_2 吸着剤 浸出液	5	Mg	86	0.41	20	6	10	99.52
		Al	115	3.42				97.03

測定：ICP発光分析



図－4　Al存在によるα線検出妨害



図－5　$HClO_4$－強酸性陽イオン交換樹脂吸着後洗浄によるAl量の低減

表－2　$HClO_4$－強酸性陽イオン交換によるAl除去結果

試　　料	Th除去後 Al存在量 (mg／試料)	洗浄$HClO_4$ (60%) 通液量 (vol／vol−resin)	溶離後 残存Al量 (μg／試料)	Al残存率 (%)
未反応UF_4 ① ② ③ ④				
P系流動媒体 ① ②				
B系流動媒体 ①	54.40	70.0	32.78	0.06
②	50.69	70.0	24.69	0.05

測定：ＩＣＰ発光分析

1－5　核種分離技術の開発

報告者　転換技術開発課 [redacted]

1. はじめに

使用済燃料の再処理により発生する高レベル廃液（以下ＨＬＷと略す。）の処分の効率化と資源化のため，長半減期核種及び有用な核種を効果的に分離・回収する技術が求められており，転開課では，従来技術の応用と新技術の利用の観点から検討を進めている。

昨年度は，ＨＬＷ組成と模擬廃液を用いた溶媒抽出・沈殿・キレート樹脂吸着法による予察試験結果及びふっ化物の蒸気圧データから予見されるふっ化揮発法の利用性について概要を報告した。

当年度は，ふっ化揮発法において分離に重要な役割を持つふっ化物吸着剤の特性及びふっ化揮発法以外の分離法に関する文献等調査結果について報告する。

2. 目　　的

① ふっ化揮発分離法において重要な分離要素である吸着剤とその特性調査

② その他の分離法に関する適用性評価

（膜利用，光利用，電場・磁場利用）

3. 結　　果

3－1　吸着剤特性

ＨＬＷから分離・回収の対象としている元素を表－１に示す。この中では蒸気圧の高いＭＵ，Ｐｕ，Ｎｐ，Ｔｃ，Ｒｕが吸着剤による分離対象元素である。

吸着剤の種類と吸着元素を表－２に示す。(1) アルカリ金属，アルカリ土類金属のふっ化物は吸着能力が高く，温度コントロールにより吸脱着が可能である。

3－2　ふっ化吸着法プロセスイメージ

ＨＬＷ構成元素の蒸気圧データと吸着特性データを組み合わせると図－１の如きプロセスフローがイメージ出来る。

蒸気圧の高いＴｃ，Ｒｕ，Ｍｏ，Ｎｐ，Ｐｕ等はＬｉＦ，ＮａＦ，MgF_2を組み合わせて吸着回収する。蒸気圧の低い希土類は，ふっ化炉から残渣として回収後，ふっ化揮発法以外の方法を適用して分離する。

3－3　その他の分離法

① 膜　利　用

本方法は，相変化を必要としないから省エネルギー型のプロセスを構築出来る。しかし，現時点で，市販されているものでは，液体膜・固体膜ともにＨＬＷに直ちに適用出来る膜は無い。

② 光　利　用

光感応元素を図－２に示す。光による原子価変換が可能な希土類元素にはＣｅ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｙｂがある。

本法は未だ原理検討のレベルであり，また，他分離法と併用しなければ目的元素の分離は出来ないので適用性は低い。

③ 磁場の利用

高磁場と沈殿剤の組み合わせによるビーカーレベルの検討例がある。磁気的性質から希土類の相互分離は困難である。

④ 電場利用

溶液中のイオンの移動度の差を利用する電気泳動法は，原理が比較的簡単であり，既に，無機多元素系からの元素分取にも利用され始めている。また，イオンの移動度は適当な錯形成剤を用いることによりコントロールが可能であることから，ＨＬＷからの元素分離法としての適用性が高い。

以上まとめて表－３に示す。

4. ま　と　め

○ ＨＬＷ中に存在する元素のふっ化物蒸気圧差と吸着特性差から，ふっ化揮発分離プロセスイメージを創出した。

○ 膜，光，電場，磁場の利用性について調査した結果，電気泳動法が有望であった。

5. 今後の予定

○ ふっ化物蒸気圧，F_2との反応性，材料耐食性，吸着特性（吸着剤，吸着速度，吸着量，耐久性）等に関する調査及びデータ精度の向上化。

○ 電気泳動法に関しては，大学等の協力を得ながらＨＬＷからの元素分離回収法としての適用性について検討を進める。

Reference

A.A.Jonke.
Reprocessing of Nuclear Reactor Fuels by Processes Based on Volatilization. Fractional Distilation. and Selective Adsorption.
Atomic Energy Review Vol.3.

R.K.Steunenberg. R.C. Vogel.
Fluoride and Other Halide Volatility Processes.
Chap. 6 Reactor Handbook II Fuel Processing.
Interscience Publishers. Inc. New York USA(1961)

D.C.Brater. H.L. Kaufman.
J.H. Pashley. S.H. Smiley.
Removal of Impurities from Uranium Hexafluoride by Selective Sorption Techiques
K-1666 (1966)

M.J.Stephenson. J.R.Merriman.
H.L.Kaufman.
Removal of Impurities from Uranium Hexafluoride by Selective Sorption Techiques
Progress Report for 1966
K-1713 (1967)

S.H.Smiley. J.H.Pashley.
H.L.Kanfman. M.J.Stephenson.
J.R.Merriman.
Removal of Impurities from Uranium Hcxafluoride by Selective Sorption Techniques
K-L-6167-S (1967)

W.R.Golliher. R.A.Ledoux.
S.Bernstein. V.A.Smith.
Separation of Technetium-99 from Uranium Hexafluoride.
TID-18290 (1960)

F.L.Culler. et al.
Chemical Technology Division Annual Progress Report for Period Ending May 31. 1965
P.85～87
ORNL-3830 (1965)

D.E.Ferguson et al.
Chemical Technology Division Annual Progress Report for Period Ending May 31 1966
P.66～69
ORNL-3945

D.E.Ferguson et al.
Chemical Technology Division Annual Progress Report for Period Ending May 31 1967
P.78～82
ORNL-4145 (1967)

D.E.Ferguson. et al.
Chemical Technology Division Annual Progress Report for Period Ending May 31. 1968
P.69～71
ORNL-4272 (1968)

Reprocessing of Irradiated Fuels Quarterly Progress Report №26. July ～ Sept 1966
P.50～59
EURAEC-1832 (1967)

M.J.Steindler. J.Riha.
L.Trevorrow.
Adsorption of PuF_6 on NaF and Recovery of Plutonium.
Chemical Engineering Division.

F.L.Culler. et al.
Chemical Technology Division
Annual Progress Report for
Period Ending May 31. 1963.
P.37
ORNL-3452 (1963)

R.C.Weasst (Editor in Chief)
Handbook of Chemistry and
Physics 48th Edition.
The Chemical Rubber Co.
Cleveland. Ohio U.S.A. (1967)

B.Weinstock E.E.Weaver.
J.G.Malm.
Vapour-Pressures of NpF_6 and
PuF_6 : Thermodynamic Calculations
with UF_6 . NpF_6 and PuF_6
J.Inorg. Nucl. Chem. Vol.11.
P.104 ～ 114 (1959)

S.Katz
Reduction on Uranium Hexafluoride
Retention on Beds of Magnesium
Fluoride Used for Removal of
Technetium Hexafluoride.
ORNL-3544 (1964)

L.E.Mcneese.
Chromium Fluoride Trapping.
P.6 ～ 12
Unit Operations Section
Monthly Progress Report March 1965.
ORNL-TM-1103 (1965)

L.E.Mcneese.
Chromium Fluoride Trapping.
P.10～16
Unit Operations Section
Quarterly Progress Report.
July ～ Sept. 1965
ORNL-3916 (1966)

Reprocessing of Irradiated
Euels Quarterly Progress
Report №29. Apr. ～ June 1967
P.44～48
EURAEC-1934 (1968)

Reprocessing of Irradiated
Fuels Quarterly Progress
Report №30. July～Sept.1967.
P.33～35
EURAEC-2030 (1968)

F.R.Groves. Jr.
Measurement of Dissociation
Pressure of Molybdenum
Fluoride-Sodium Fluoride
Complex.
ORNL-3088

V.N.Prusakov. V.K.Ezhow.
O.F.Lebedev. V.K.Popow.
I.V.Kurchatov.
Atomic Energy Institute.
Moscow.

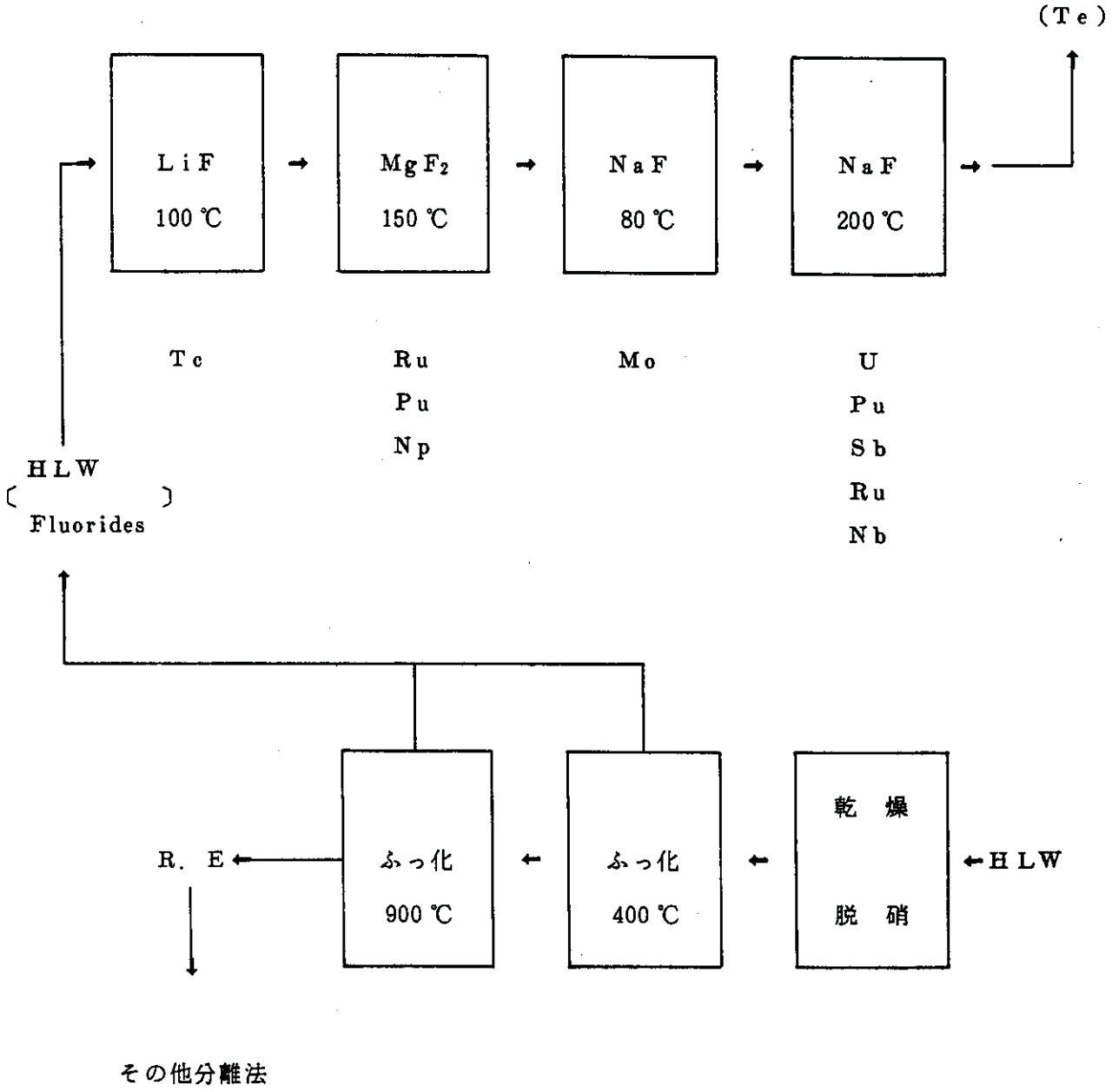
D.R.Vissers. M.J.Steindler
Removal of Tellurium
Hexafluoride from Gaseous
Systems by Solid Reagents.
Ind. Eng. Chem. Proc. Design.
Devel. Vol 7. №4
P.496 ～ 502
(1968)

表－1　分離・回収対象元素

対象元素	理　　由
Cs, Sr	核変換 ⟶ 処分軽減化
Ru, Rh, Pd	利　用
Tc	利　用
Mo	利　用
R. E	利　用
TRU	核変換 ⟶ 処分軽減化

表－2　吸　着　剤

吸着剤	吸　着　元　素
LiF	Tc, Pu, Zr, Nb, U, Np, Pu,
NaF	U, Mo, Np, Pu, W, Sb, Ru, Tc, Mo, Zr, Cr, Ti
RbF	Pu
KF	Pu
CsF	Pu
MgF_2	Nb, Mo, Ti, V, Np, Ru, Pu, Mo, Zr, Cr, Ti
CuF_2	Ti, As, Nb, V
CaF_2	Mo, Ti, V, Zr, Tc, Pu
BaF_2	Nb, Ti, Cr, Zr, Tc, Pu
NiF_2	Mo, Ti, V, Nb
SrF_2	Cr, Nb, V
AlF_3	Mo, As, Tc, Ti, Zr, Sb
BiF_3	Cr, Mo, Ti, V



図－1　吸着分離フロー概念

IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti ■	23 V ■	24 Cr ■	25 Mn ■	26 Fe ■	27 Co ■	28 Ni	29 Cu ■	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb ■	42 Mo ■	43 Tc	44 Ru ■	45 Rh ■	46 Pd ■	47 Ag ■	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W ■	75 Re	76 Os □	77 Ir ■	78 Pt ■	79 Au ■	80 Hg ■	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 ?														

d. Series of Transition Metals

f Series of Transition Metals

58 Ce ■	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm ■	63 Eu ■	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm □	70 Yb ■	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U ■	93 Np ■	94 Pu ■	95 Am □	96 Cm	97 Bk □	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md □	102 No □	103 Lr

■ photoredox observed

□ photoredox speculative

光酸化・還元

図－2 光 感 応 元 素

表－3　その他の分離法

分　離　法		現　　状	適　用　性
膜		早期適用無理 省エネタイプ（相変化無）	△
光		原理的検討の段階 他法と組み合わせる必要有り	△
場	磁　場	模擬ＨＬＷに対するビーカー試験程度　高磁場が必要	△
	電　場	有機物，無機物の微量分離例有り	○

1－6　UF_6還元試験装置の製作

報告者　転換技術開発課 [redacted]

1. はじめに

ウラン濃縮工場から発生する劣化ウラン量は，原料UF_6を8 tU（48Yシリンダ1本分)処理した場合，約6.6 tU発生する。これは製品である濃縮UF_6 1.4 tUの5倍で，現在劣化UF_6の形態でシリンダ貯蔵されている。

しかし，UF_6のシリンダ貯蔵には以下のような問題点がある。

① UF_6は化学的に不安定

- 火災，漏洩等による潜在的な危険性が高い。

② 管理コストが高価

- 海外のようにシリンダの屋外貯蔵ができない。
- 上記①の理由により貯蔵庫も厳重なものが必要となる。
- 貯蔵容器として使用するシリンダが高価である。
- 定期的なシリンダの健全性確認（バルブの点検等）が必要となる。

③ フッ素資源の大量死蔵

これらの問題は商業ウラン濃縮プラントにおいてはさらに重大となる。したがって上記問題点を解決するような合理的なシステムの開発を急ぐ必要がある。

2. 目　　的

劣化UF_6を化学的に安定でコンパクト，しかも再利用を考慮した形態に再転換して貯蔵す合理的なシステム（フッ素の有効回収を含む）の確立を図る。そのためにまず再転換プロセスの選定をし，装置の設計・製作及び基礎試験を実施してプロセスの可能性を探る。

3. プロセスの選定

再転換プロセスを選定するにあたり，文献等によるプロセス調査を実施し，プロセス選定の条件に基づきプロセスを選定していった。

プロセス選定の条件はまず経済性追求の面から，

① ランニングコスト低減から考え，プロセスがシンプルなこと。

② 濃縮UF_6の再転換に比べ処理量が多いことも考え，廃棄物の発生量が少ないこと。

③ 貯蔵効率を上げるため，経済的に有利な範囲で製品密度が高いこと。

などが挙げられる。

また技術や安全性の面から，

① リサイクル可能なＨＦの形態でフッ素が回収できること。

② 製品が化学的に安定な形態で取扱いも容易であること。

が要求される。

プロセスについては大きく分けて湿式法と乾式法とがあるが，それぞれ長所・短所を持っている。

湿式法については，

- 多くの国内外燃料加工施設で採用され，実績がある。
- 工程が複雑である。
- 廃棄物の発生量が多い。
- フッ素が直接再利用しやすいフッ酸の形態で回収できない。

などが挙げられる。

一方，乾式法については，

- 工程，設備とも極めてシンプルである。
- 湿式法に比べて放射性排水量が非常に少ない。
- 反応が高温であるため，耐熱や温度制御等の装置上の問題がある。

などが挙げられる。

以上のことをプロセス選定の条件と照らし，また世界の動向として乾式法に移行しつつあることを考慮して当試験では乾式法を選定した。

次にUF_6をどのような形態に再転換すべきか，その形態に要求される条件として以下のようなことが考えられる。

① 長期貯蔵，事故対策及び再利用時のスペック等の観点から，可能な限り変質，溶出，揮発，蒸発等がないこと。（長期安定性）

② その物質自身の変質のみでなく，貯蔵保管容器を腐食させないこと。（容器との両立性）

③ 理論密度が大きく，ウラン含有率が高いこと。（高貯蔵効率）

④ 保管容器への充てん，移し替え，再利用時の取り出し等の際の作業性を考慮すると，可能な限り流動性が良く，粉塵発生が少なく，毒性が少ないこと。（取り扱い容易性）

⑤ 金属ウラン等再利用に適した形態に容易に転換できる化学形態であること。（再利用時の適用性）

⑥ UF_6から再転換する際のプロセスが容易でかつ経済的であること。（再転換容易性）

これらの条件に適合するウランの形態としては，UF_4とU_3O_8が考えられる。両者を比較すると，U_3O_8の方が理論密度が大きくウラン含有率が高い（UF_4：理論密度6.70 g／㎤ ウラン含有率75.8％，U_3O_8：理論密度8.39 g／㎤ ウラン含有率84.8％)点から貯蔵性に優れているが金属ウランへの転換については一度UF_4を経由しなければならず，マグネシウム還元法の確立しているUF_4の方が再利用時の適用性に優れているといえる。ここでは劣化ウランのＦＢＲ金属燃料やＡＬＶＩＳによる再濃縮原料あるいは遮へい材やカウンタウエイトなどの金属材料としての再利用の可能性を重視し，金属ウランへの転換の適用性に優れているUF_4を再転換の形態として選定した。

UF_6をUF_4へ再転換（還元）する乾式プロセスの比較表を表－1に示す。水素還元法以外パイロット規模以下であることがわかるが，ここでのチェックポイントは，

- フッ素がフッ酸の形態で回収できること。
- プロセスで新たな化学物質を多く使用しないこと。
- 装置材料の腐食が少ないこと。

などである。これらの条件に一番適合しているのは，水素還元法である。

水素ガスによるUF_6の還元については，反応を開始させるために高い活性化エネルギーが必要となる。この活性化エネルギーの与え方としては，

- ヒータ熱利用
- 副反応熱利用
- 紫外線利用
- 電気スパーク利用

などが考えられる。実際にヒータ熱を利用した反応炉としては，フレームタワー型（Hot Wall Type）と流動層型がある。副反応熱を利用した反応炉としてはフレームタワー型（Cold Wall Type）があり，その副反応と反応熱を以下に示す。

$$H_2 + F_2 \longrightarrow 2HF \qquad \Delta H = -128\ \mathrm{kcal/mol}$$

上記反応炉の特徴は以下のとおりである。

① フレームタワー型（Cold Wall Type）

- 製品UF_4の品質が高い。
- 運転温度が低い。（室温～200℃）
- 副反応に用いるF_2ガスの取り扱いに技術と経験がいる。

② フレームタワー型（Hot Wall Type）

- F_2ガスを使用しない。
- 運転温度が高い（600～700℃）のため炉の変形対策等が必要である。
- 炉壁にスラグを形成する。

③ 流動層型

- F_2ガスを使用しない。
- 炉壁にスラグを形成しない。
- 運転温度は500～600℃である。
- 流動制御が困難である。（流動媒体はUF_4）
- 装置が複雑になる。

反応炉の選定については，装置の操作性・安定性が高いこと，既存の設備が流用できることを考慮して，フレームタワー型（Cold Wall Type）を選定した。

4. UF_6還元基礎試験装置の概要

UF_6還元基礎試験装置の概略図を図－1に示す。基礎試験装置は既設のフレームタワー実験装置をベースに改造したもので，UF_6ガス発生部，還元炉，UF_4受容器，ケミカルトラップ，分析部，冷却部等からなる。

Cold Wall Typeでは還元炉中でUF_6をH_2還元するためのイグニッション反応として，H_2とF_2の反応を利用する。還元反応時は還元炉が変形しないように炉壁温度を200℃程度に冷却制御する。生成したUF_4粉は受容器に捕集され，後に純度，粉体物性等を測定する。オフガスは赤外分光分析器等で分析されるとともにケミカルトラップで未反応UF_6，HFガスを捕集したのち既設のオフガススクラバーを通して排気される。

5. 今後の予定

本基礎試験装置はまだ調整不十分のところがあるのでまず調整を行う。また，コールドの予備試験を実施して装置の健全性，操作性を確認する。確認後，ホットの基礎試験によりプロセスの可能性を探る。その際，研究開発課題として以下のようなことを考慮する。

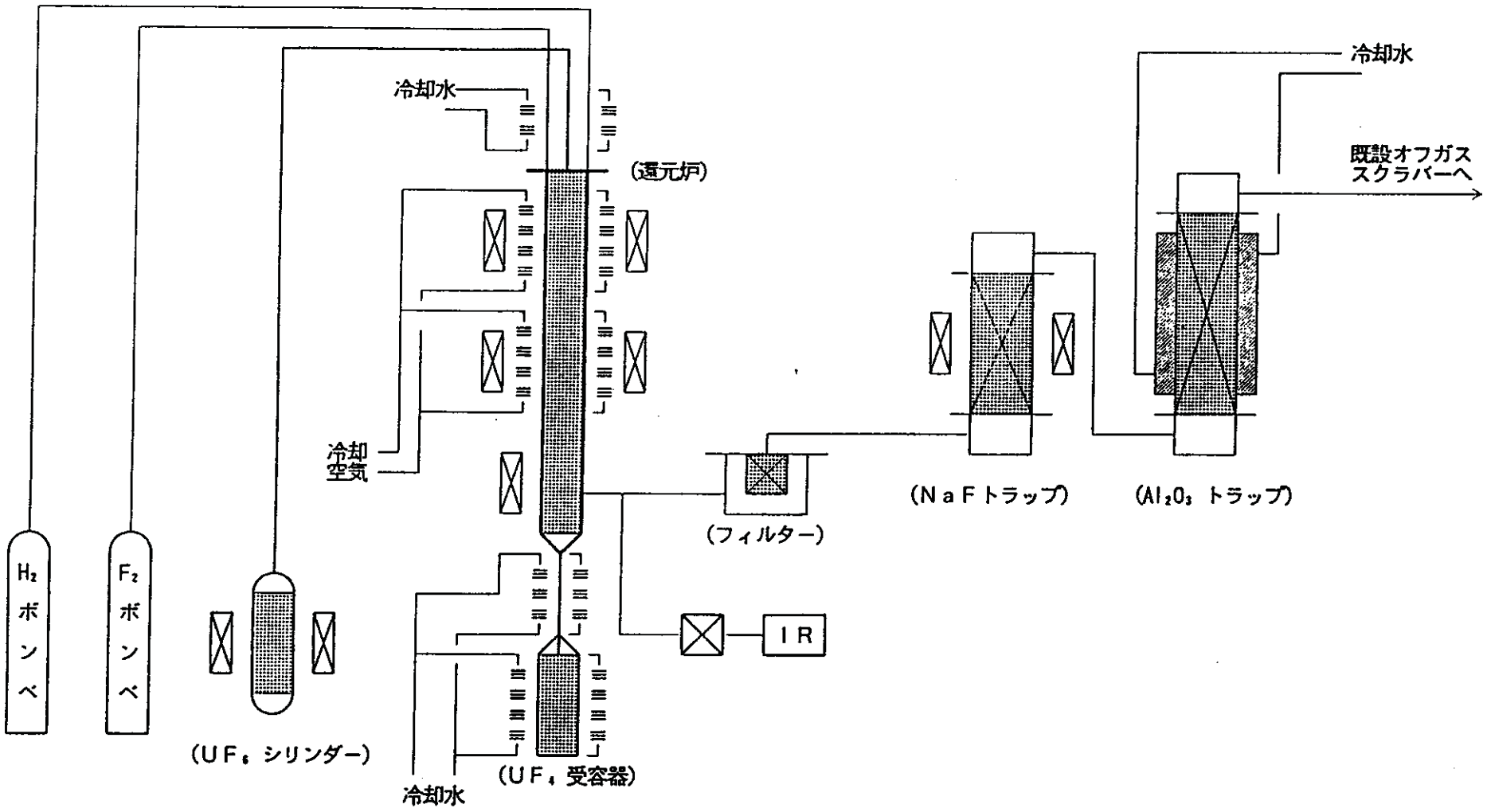
- 品質の高いUF_4を製造する。
- 触媒の使用等，反応性の向上を図る。

6. 質疑応答，要望等

杉之原副所長より，劣化UF_6貯蔵の合理的なシステムの確立にあたってはウラン濃縮工場とタイアップして進めて欲しい，との要望があった。

表－1　UF_6還元プロセスの比較表（$UF_6 \rightarrow UF_4$）

No.	プロセス	反応式	主反応炉	副生品	開発度	備考
1	水素還元	$UF_6 + H_2 \longrightarrow UF_4 + 2HF$	タワー式	AHF	商業規模	現在は稼動していない
2	HCl 還元	$UF_6 + 2HCl \longrightarrow UF_4 + 2HF + Cl_2$	タワー型撹拌式	AHF Cl_2	パイロット	
3	HBr 還元	$UF_6 + 2HBr \longrightarrow UF_4 + 2HF + Br_2$		AHF Br_2	実験室	HBr による装置材料の腐食
4	C_2HCl_3 還元	$UF_6 + C_2HCl_3 \longrightarrow UF_4 + HF + C_2FCl_3$	タワー式	AHF フレオン	パイロット	UF_4中の炭素残留量大
5	CCl_4 還元	$UF_6 + 2CCl_4 \longrightarrow UF_4 + Cl_2 + 2CCl_3F$	ロータリーキルン	Cl_2 フレオン	パイロット	
6	C_2Cl_4 還元	$UF_6 + C_2Cl_4 \longrightarrow UF_4 + Cl_2 + C_2Cl_2F_2$	流動層式	Cl_2 フレオン	パイロット	
7	PF_3 還元	$UF_6 + PF_3 \longrightarrow UF_4 + PF_5$		PF_5	実験室	PF_3による装置材料の腐食



図－1　UF_6還元基礎試験装置概略図

1－7　F_2昇圧設備の改良

報告者　転換技術開発課 [redacted]

1. はじめに

本設備は製錬転換施設において，UF_4をUF_6に転換する工程であるF_2ふっ化工程のフレームタワー型反応塔（第2F_2ふっ化炉）に，ふっ素電解設備を用いて発生させたF_2ガスを昇圧して供給することを目的に，平成元年度より運転を開始したが，不具合な箇所があり，原因を調査し数々の改良を実施した。

2. 設備の概要

本設備はF_2昇圧機，バッファタンクA，B，配管等で構成される。（図－1参照）F_2昇圧機はダイヤフラム型圧縮機（モネル製）で大気圧のF_2ガスを加圧できる装置である。（図－2，図－3参照）

3. 問題点

問題点をまとめると，下記に示す通りであった。

(1) F_2昇圧機吐出弁のポペットが破損する。

(2) F_2昇圧機吐出弁のスプリングが摩耗する。

(3) F_2昇圧機ダイヤフラム作動用注油ポンプの油が変色し流れが悪い。

(4) F_2昇圧設備のメンテナンス性が悪い。

4. 調査及び調査結果

上記問題点について原因を調査した。調査結果をまとめると下記に示す通りであった。

(1) 吐出弁のポペットが破損する。

① 破損の原因は機械的な外力による金属疲労と応力腐食割れであると判明した。

(2) 吐出弁のスプリングが摩耗する。

① 摩耗の原因は，金属接触による摩擦と腐食であると判明した。

(3) 油が変色する。

① 油の変色は，鉄サビによるもので，油の成分は異常なかった。又，鉄サビ，ロワーヘッド（材質ＳＳ）のＯリング周囲より発生していたものと判明した。

(4) 油の流れが悪い。

① 配管サイズ，種類が統一されておらずまた配管径，ストレーナが小さいため圧力損失，抵抗が生じていたと判明した。

5. 改良の実施

これらの調査結果等を考慮し，対策を立案して実施した。

(1) 吐出弁改良

① 吐出弁ポペット，シート，スプリングの材質をモネルからSUS 316に変更した。

② ポペットの形状を破損した部分に応力が集中しないようRの面取りを行い，厚みを少し厚くした。

(2) ロワーヘッド材質変更

① ロワーヘッドの材質をＳＳからＳＵＳ 316に変更した。

(3) 油配管改良

① 配管サイズを1／4Bから3／8Bに変更し，配管材質をＳＵＳ配管に統一した。

② ストレーナをろ過面積，メッシュの大きいものに変更した。

③ 油抜弁の位置を操作しやすい場所に変更した。

④ エア抜弁を設置した。

(4) F_2昇圧設備メンテナンス性の改良（図－4参照）

① 本体ヘッド取外しが容易にできるよう，上部フードを取外し可能な分割フードにして，その上部に吊装置を設置した。

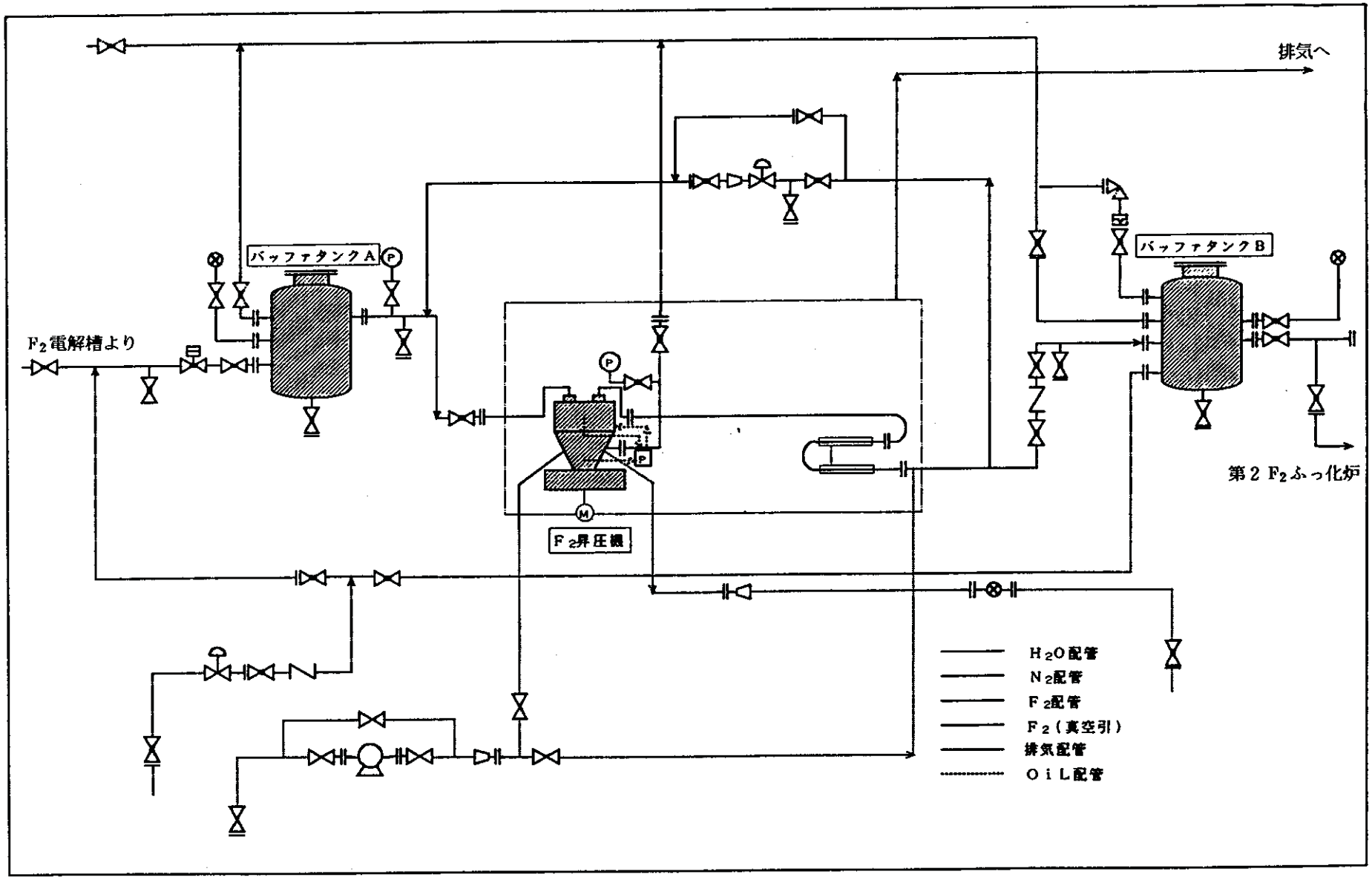
② F_2昇圧機本体分解の際，F_2の置換ができているか確認するために，F_2濃度計を設置した

③ 吸入，吐出弁が正常に作動しているか確認するために温度計，温度記録計を設置した。

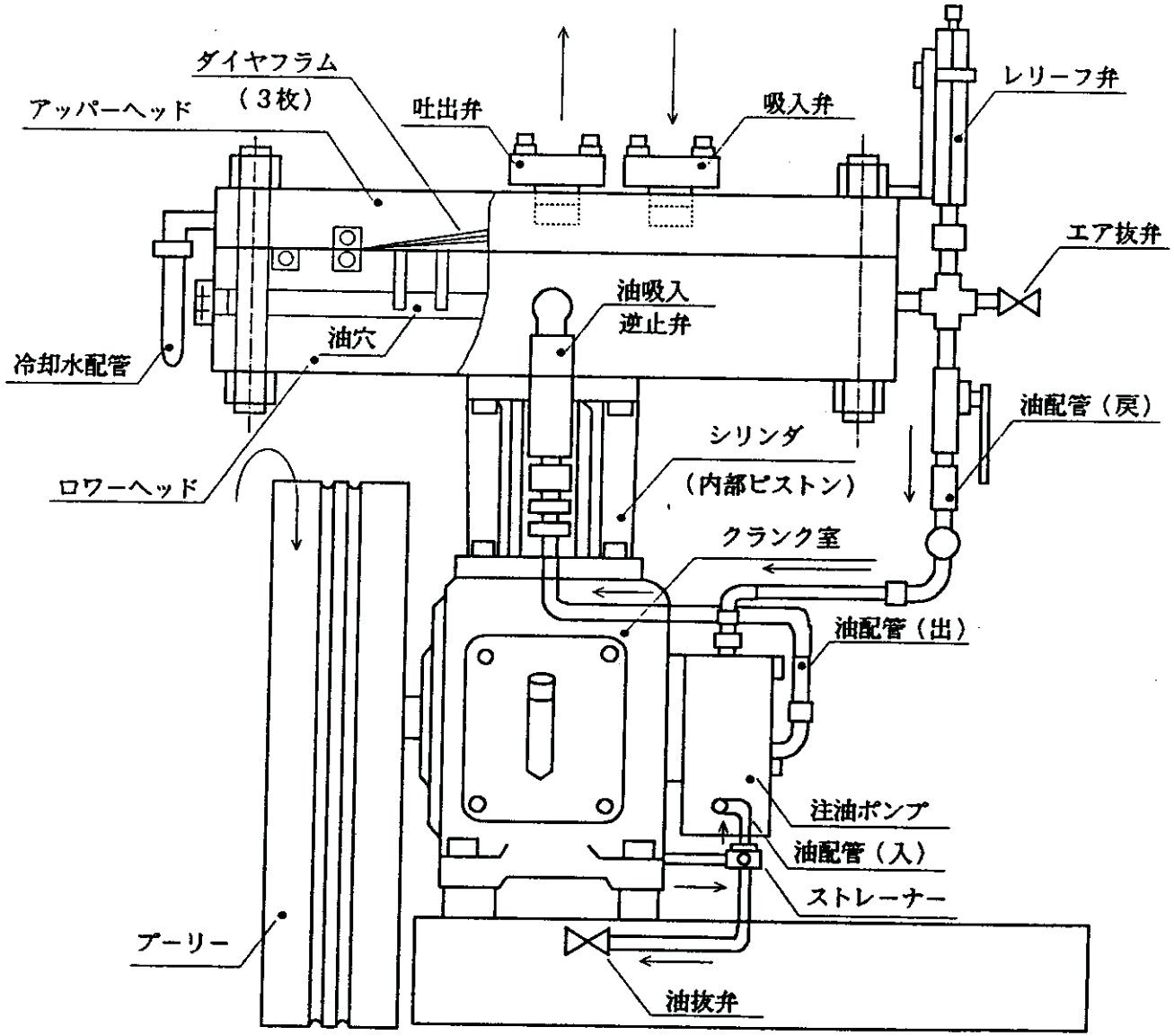
④ 各機器のN_2パージが単独でできるようN_2ヘッダー，配管を設置した。

6. 改 良 結 果

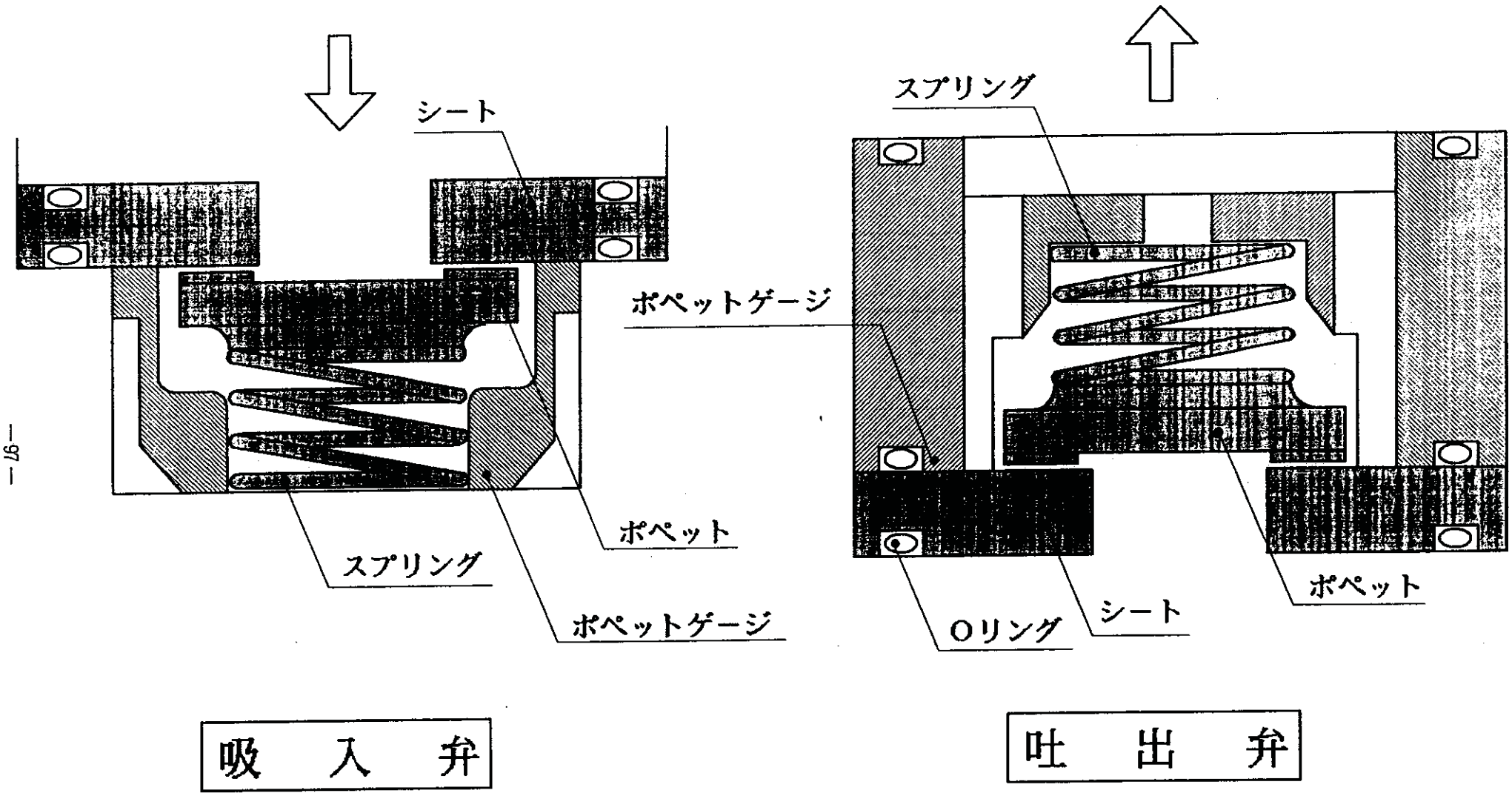
改良の結果，吐出弁のポペットの破損，鉄サビの発生がなくなり，油の流れもよくなったため，連続運転が可能になり稼動率を高めることができた。そして，F_2昇圧機の吸入弁，吐出弁の温度を記録することにより，弁の状態が把握出来るようになった。又，F_2昇圧設備の点検が容易になった。しかし，ポペット，スプリングの摩耗，腐食の進行具合は充分確認できておらず，連続運転所要時間の把握が，今後の課題である。



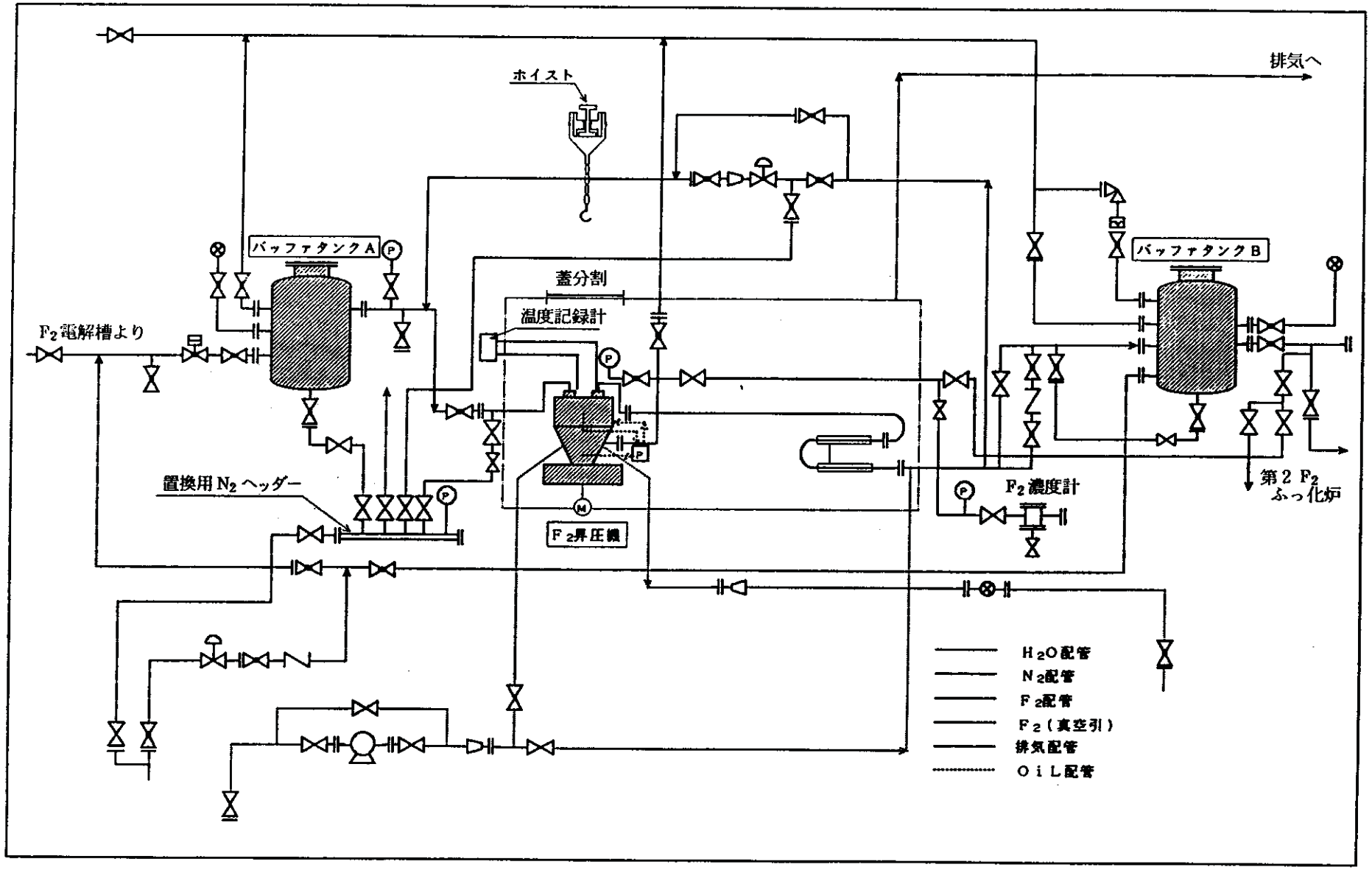
図－1　F_2昇圧設備改造前フローシート


ダイヤフラム
（3枚）
アッパーヘッド
吐出弁
吸入弁
レリーフ弁
エア抜弁
油吸入
逆止弁
油穴
冷却水配管
油配管（戻）
シリンダ
（内部ピストン）
ロワーヘッド
クランク室
油配管（出）
注油ポンプ
油配管（入）
ストレーナー
プーリー
油抜弁

図－2　F_2昇圧機本体



図－3　F_2昇圧機吸入弁，吐出弁



図－4　F_2昇圧設備フローシー

1－8　回収ウラン転換実用化試験概要

報告者　転換技術開発課

1.　回収ウラン研究開発の経緯

人形峠事業所における回収ウラン研究開発は，まず昭和57年から昭和61年までの間，年間数tU規模の設備で基礎試験を実施し，反応基本特性の把握，スケールアップデータの取得，最適操作条件の確認などの基礎データを得た。

これらの基礎データを踏まえ昭和63年より2年間で国内回収ウラン利用実証試験研究として約40 tUの処理を行い，不純物の挙動評価，施設の安全性評価などに関するデータを得ることができた。

以上の成果をうけ，平成4年度から9年度にかけ回収ウラン実用化試験を電力会社との共同研究として実施する予定である。

（表－1「人形峠における回収ウラン研究開発の経緯」参照）

2.　目　　的

(1)　回収ウラン転換の総合評価

(2)　将来の本格転換施設に反映するための技術データの蓄積

3.　試験計画概要

(1)　回収ウラン実用化試験に使用する原料は，電力会社の所有する回収ウラン（UO_3)を東海事業所から輸送し，本試験に供する。（図－1「回収ウラン実用化試験」参照）

回収ウラン実用化試験プロセスは回収ウラン（UO_3）を水和工程で水和物（$UO_3 \cdot nH_2O$）とし脱水還元工程で二酸化ウラン（UO_2），HFふっ化工程で四ふっ化ウラン（UF_4），F_2ふっ化工程で六ふっ化ウラン（UF_6）に転換する。

試験で得られたUF_6はウラン濃縮原型プラントで再濃縮し，再転換，燃料加工を行った後，炉に装荷していく計画である。

(2)　回収ウラン（UO_3）はU^{235}含有率が天然ウランより高く，不純物を極微量含有しており反応性が悪いことから天然ウランと異なった配慮が必要となる。

試験項目はこれまでの研究開発で残された課題について実施しデータを取得することである。

①　不純物核種の挙動及びその影響調査

今までの試験でも評価を試みたが，取扱いウラン量が少ない等の理由から予定していた

ほど多くの知見は得られなかった。今回は，取扱いウラン量を増加させ，さらに吸着剤の種類も一種類追加して吸着特性の把握と吸着システムの最適化を図る。

② 腐食耐性の確認

ウランとともに使用されるフッ素ガス，ＨＦガスが回収ウラン転換設備に及ぼす腐食の特性は現在まで充分なデータがなく，そのデータの取得は安全性及び経済性を考慮したプラント設計上不可欠である。そのため腐食量が確認できる期間の運転を行い腐食データを取得する。

③ 全工程連結後の全体システムの安全評価

今までバッチ運転の経験しかない各工程を全工程連結し，同時運転を行った場合の，立ち上げ，立ち下げ時の特性の把握，長期運転でのシステムとしての安全性に関するデータの蓄積を行い評価を加える。

④ 廃棄物の低減化

「国内回収ウラン利用実証試験研究」の結果では，余剰ＨＦオフガス処理に伴う殿物やＮａＦ，アルミナ等の廃棄物の発生量が多く，その低減化が課題である。

HFふっ化塔の２塔化，ＮａＦの再使用，アルミナの使用率の向上等の技術開発を図る。

⑤ 全工程同時運転時の運転条件の評価

今までバッチ運転の経験しかない各工程を全工程連結し，同時運転を行った場合の安定運転を続けるために必要な最適温度，ガス濃度，原料供給量等の運転条件を把握する。

⑥ 保守・補修技術の確立

ウランとともにF_2ガス，ＨＦガス，UF_6等の回収ウラン転換設備に特有な物質を取り扱う設備の保守・補修について，迅速かつ安全に作業ができる技術を確立するとともに予防保全に関する知見及び技術に関し評価を加える。

(3) 回収ウラン実用化試験設備の改造についてはウラン転換試験設備（通称ＣＴＦ－11）の原料供給設備連続前処理設備，脱水還元設備，ＨＦふっ化設備を製錬転換パイロットプラントの酸回収室１，２，３Ｆに移設し設備を集中化する。更に，全工程を気流輸送で連結し全工程連続同時運転が可能な設備とする。

（図－２「回収ウラン転換試験に使用する主要機器の設置場所」参照）

又，水和前処理装置，F_2昇圧機を２重化し稼動率の向上を図るとともに，不純物核種の挙動調査を行うため第１，第２F_2ふっ化塔にトミカルトラップを新設する。

全工程連続同時運転することでプロセスデータを大量処理，蓄積できるように計装設備の

改造を行うほか，廃棄物の低減化を図るためＨＦふっ化２塔化をはじめ改良ＮａＦトラップの試験設備を設置する。

その他，UF_6の液化均質化を目的とした48Ｙシリンダ均質化槽を設置する。

（図－３「回収ウラン転換試験工程改造計画（案）」参照）

4. 今後のスケジュール

平成２年６月現在は設計研究を実施しており７月末に終了する予定である。許認可については平成２年10月よりヒアリングを開始し，既設設備の解体撤去及び新設設備据え付け工事を平成３年５月より実施後実用化試験は平成４年４月より開始する計画である。

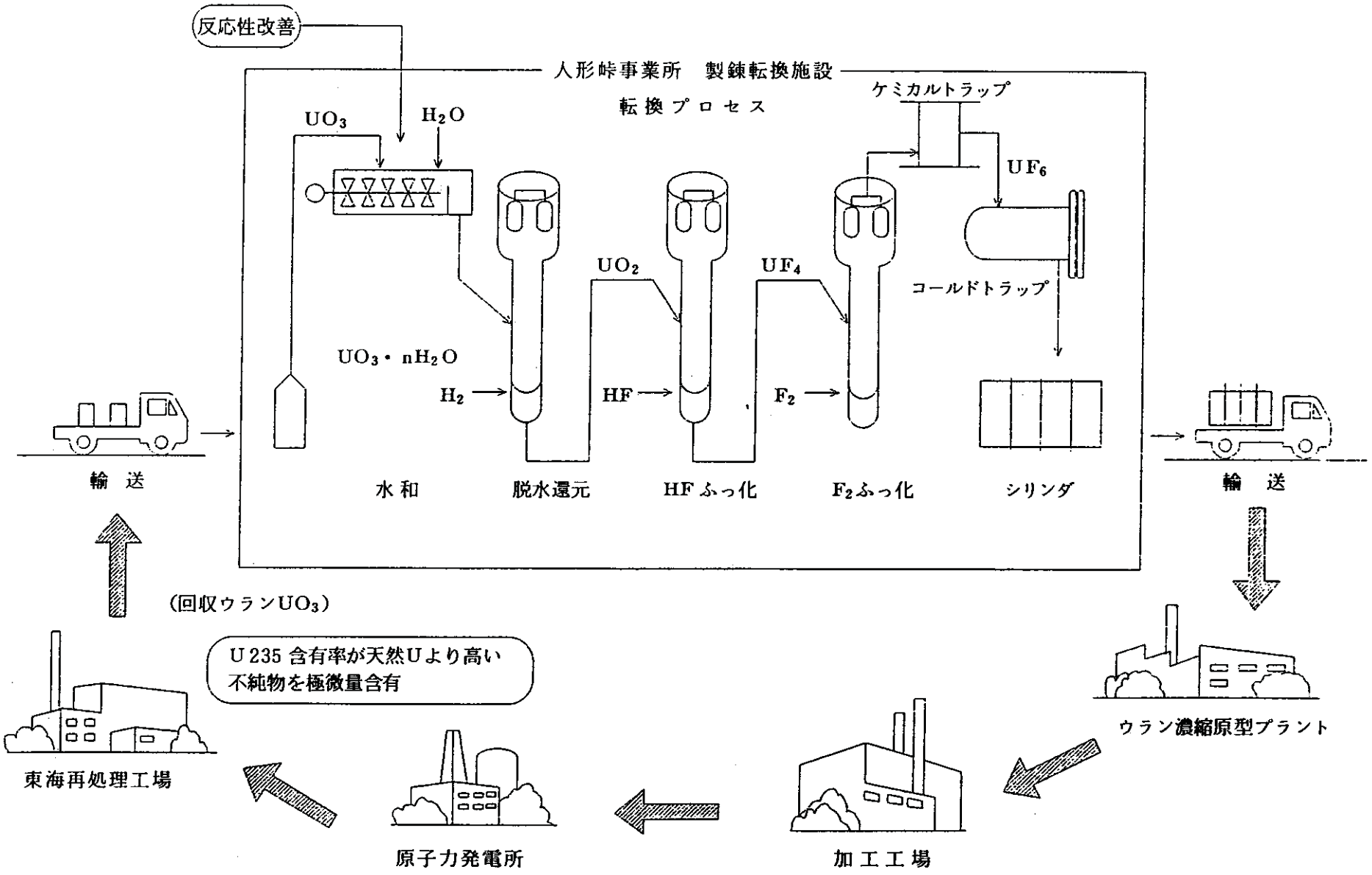
（表－２「回収ウラン転換試験実施スケジュール（案）」参照）

表－1　人形峠における回収ウラン研究開発の経緯

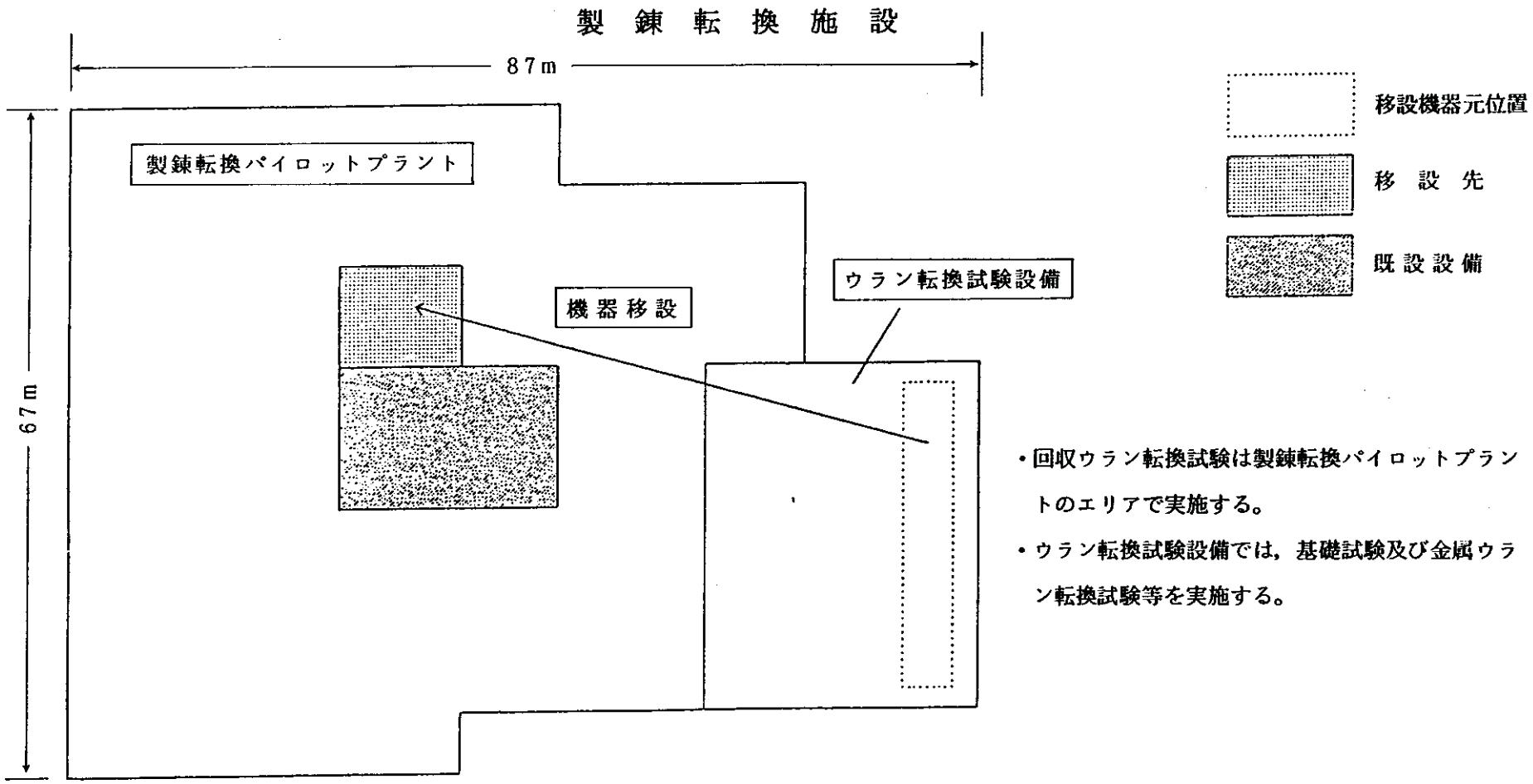
項目＼年	S55 1980	56 1981	57 1982	58 1983	59 1984	60 1985	61 1986	62 1987	63 1988	H元 1989	2 1990	3 1991
1. ウラン転換試験設備における研究開発												
・許認可	――	▽										
・建設		――										
・調整			――									
・回収ウラン試験				回収ウラン転換基礎試験（約7 tU処理） HF大型化　還元大型化								
								水和連続大型化 F_2ふっ化装置追加				
JNFS転換施設基本設計コンサルティング								═══		═══		
2. 回収ウラン利用実証試験												
・許認可								――	▽			
・建設									═══			
・回収ウラン試験									回収ウラン利用実証試験 （40 tU処理）			

表－2　回収ウラン転換試験実施スケジュール（案）

年　　度	昭和62	63	平成1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1. 基本スケジュール			合意契約 ▽		▽								
			協議	手続き	共同研究								
2. 試験内容													
(1) UO_3 の輸送					容器製作	UO_3 の輸送							
(2) 転換試験				許認可	改造	転換試験							
転換量〔tU〕						50	70	120	120	120	120		
(参考) 本格転換施設計画		基本設計							詳細設計		許認可		建設
下北再処理工場計画					建設				試験運転				



図－1　回収ウラン実用化試験



図－2　回収ウラン転換試験に使用する主要機器の設置場所

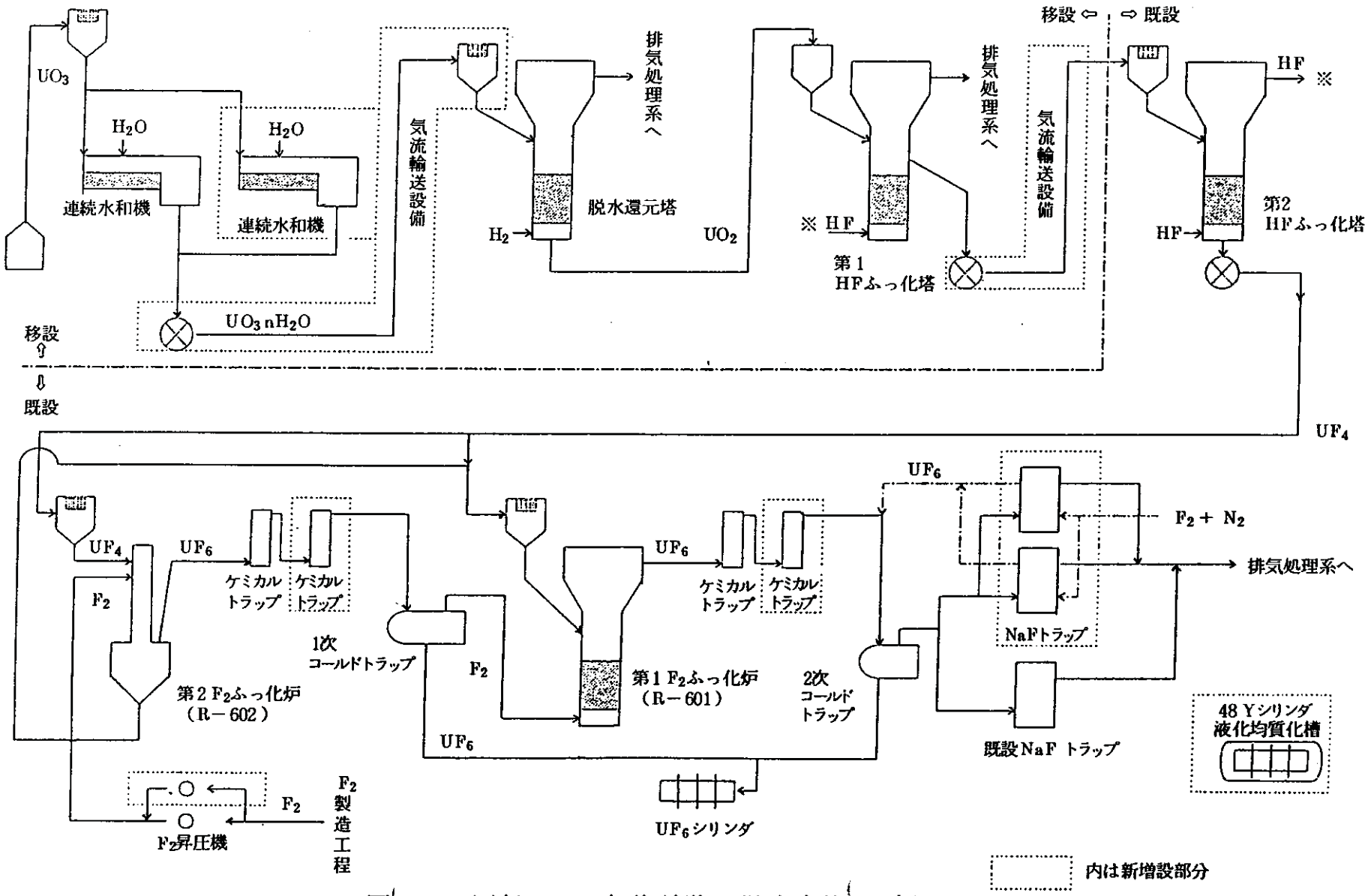


図 3 回収ウラン転換試験工程改造計画(案)

1－9　脱硝工程高度化確証試験概要

報告者　転換技術開発課 [redacted]

1.　これまでの経緯と目的

動燃は，世界に先駆け独自の技術としてマイクロ派加熱直接脱硝法によりウラン・プルトニウム混合液から酸化物に転換する技術を開発した。

この技術により得られた粉末で製造した燃料ペレットは照射中の核分裂生成物（ＦＰガス）の放出が少ないなどの優れた特性を有している。

マイクロ波加熱直接脱硝法による転換技術は昭和53年より開発を進め，現在，プルトニウム転換技術開発施設（通称10kgＭＯＸ／ｄ施設）にて中規模の工学試験を昭和57年より実施している。ここでの成果は，日本原燃サービス再処理工場（以下ＪＮＦＳ再処理工場という）のプロセスとして採用され昭和60年度の「ウラン・プルトニウム転換・貯蔵施設概念設計」（ＪＮＦＳ）及び昭和63年度の「ＪＮＦＳ基本設計コンサルティング」に反映させてきた。（図－1 脱硝工程高度化確証試験の反映先を参照。）

しかしながら，動燃の10kgＭＯＸ／ｄ施設とＪＮＦＳ混合転換施設は処理能力，運転方法などに異なった面があり，ＪＮＦＳ混合転換施設の建設・操業に向けていくつかの確認すべき点が残されている。

よって今回，実規模試験設備を設計・製作し連続操業を含めた機器の信頼性等について確証することを目的としたシステム試験等を実施する。また，本確証試験で得られるデータは，現在ＪＮＦＳにて実施中の詳細設計等に反映させていく。

なお，本確証試験は，電力会社との共同研究で実施する。

2.　確証試験設備のプロセス

本確証試験設備は，再処理工程において使用済燃料を再処理して取り出される硝酸ウラニル溶液及び硝酸プルトニウム溶液を，原子炉燃料ペレットの原料であるUO_2・PuO_2の混合粉末へ転換する設備の実規模試験設備（図－3にプロセスフローを示す。）であり，図－4～図－8に示す機器で構成される。以下に各工程及び機器の処理内容並びに動燃の10kgＭＯＸ／ｄ施設との相違点を示す。（図－2 設備の相違点を参照。）

2.1　溶液混合工程

[redacted]

[redacted]

2.2 脱硝工程

[redacted]

2.3 焙焼・還元工程

[redacted]

2.4 粉砕工程

[redacted]

2.5 粉末混合充填工程

[redacted]

[redacted]

3. 試験実施内容

本試験は，単体機器の試験及びシステム全体の試験をウランを用いて行い処理能力，粉体物性機器の操作性等を評価する。また一連の性能試験を実施後，機器の補修，交換等を行い保守作業性等の確認を行う。

以下に，主な試験項目の概要を示す。

3.1 単体機器の試験

3.1.1 溶液混合工程

溶液混合試験

[redacted]

3.1.2 脱硝工程

(1) 処理能力確認試験

[redacted]

(2) 異常検知機能確認試験

[redacted]

3.1.3 焙焼・還元工程

(1) 粉末詰まり検知機能の確認試験

[redacted]

(2) 粉体移送機能確認試験

[redacted]

3.1.4 粉砕工程

処理能力確認試験

[redacted]

3.1.5　粉末混合充塡工程

(1)　粉末詰まり検知機能の確認試験

[redacted]

(2)　混合状態確認試験

[redacted]

3.2　システム試験

3.2.1　定格運転試験

脱硝工程から粉末混合充塡工程までの一連の工程を連続運転させ定格処理条件[redacted]の確認を行う。また，この時発生したトラブルの種類，原因等を確認する。

3.2.2　最大処理試験

脱硝工程から粉末混合充塡工程までの一連の工程を連続運転させ最大処理条件[redacted]の確認を行う。また，この時発生したトラブルの種類，原因等を確認する。

3.2.3　工程濃度確認試験

連続運転において，原料溶液の濃度を変化させた時の処理量等に及ぼす影響を確認する。

3.2.4　非定常状態確認試験

定格運転中に電源喪失その他想定される非定常状態を起こし，この時の処理能力，粉体物性等に及ぼす影響を確認する。

3.3　保守試験

本試験で修理・交換作業を行った機器及び定期交換作業等が予想される機器について，グローブ操作を想定した模擬作業を行い保守作業性を確認する。

4.　実施スケジュール

本試験は，平成4年度から平成5年度までの約2年間を計画している。試験の実施にあたり以下に示す作業を本年度より実施する。平成2年度から平成5年度までのスケジュールを表－1に示す。

4.1　取り合い設計

本試験用に設計製作する設備は，製錬転換施設の溶媒抽出室（1，2F）に設置する。そのため主工程設備（設計製作は電力会社が担当）と既設のユーティリティー設備との取り合い等について設計を行う。

4.2　許　認　可

既設設備の解体撤去，試験設備の設置，本試験の実施等に伴い必要となる許認可を取得する。

4.3　既設設備の整備改造

試験設備・機器の設置にあたり，溶媒抽出室（1，2F）内の機器を解体撤去し設置場所の整備を行う。また，取り合い設計に基づく動燃設備の改造を行う。

4.4　試験設備の据え付け

動燃施設既存の機器の解体撤去及び設備の改造作業終了後，試験装置を搬入し据え付けを行う。

4.5　試験及び解析評価

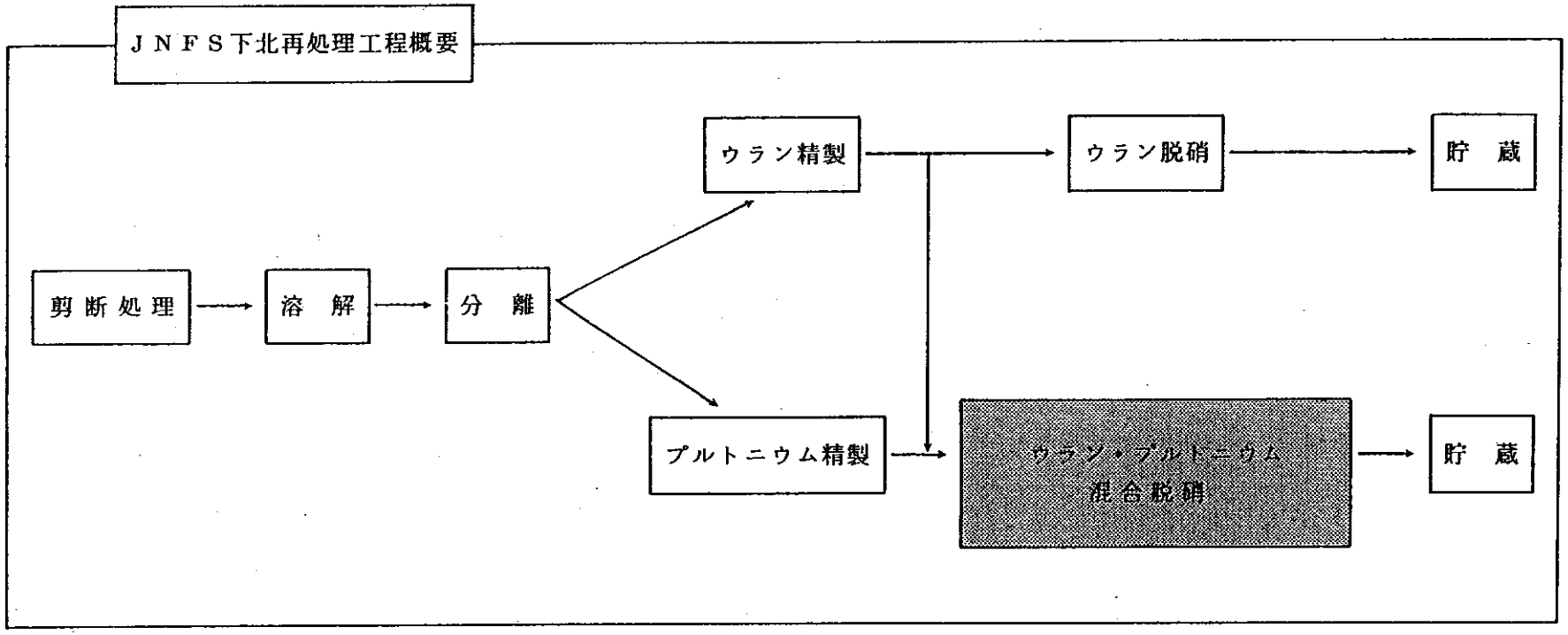
前項3に示す試験を実施する。また試験終了後は，本試験設備の解体撤去を行う。

5.　質疑応答

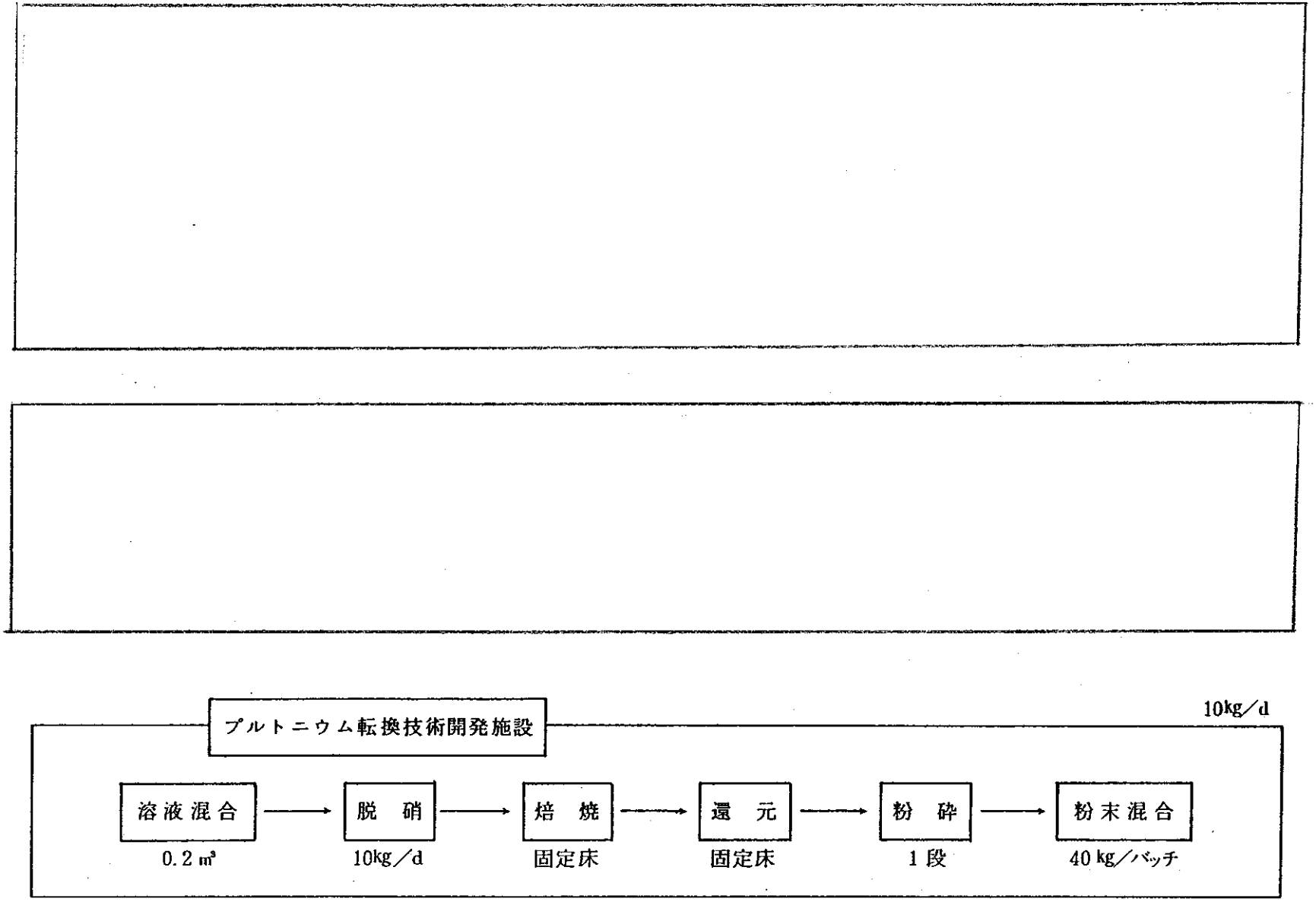
なし。

表－1　確証試験実施スケジュール

	平成2年度		平成3年度		平成4年度		平成5年度	
	上期	下期	上期	下期	上期	下期	上期	下期
1. 主工程機器の設計製作	(設計製作は電力会社が担当)							
2. 取り合い設計								
3. 許認可								
4. 既設設備の整備改造								
5. 試験設備の据え付け								
6. 試験及び解析評価								
7. 試験設備の解体撤去								



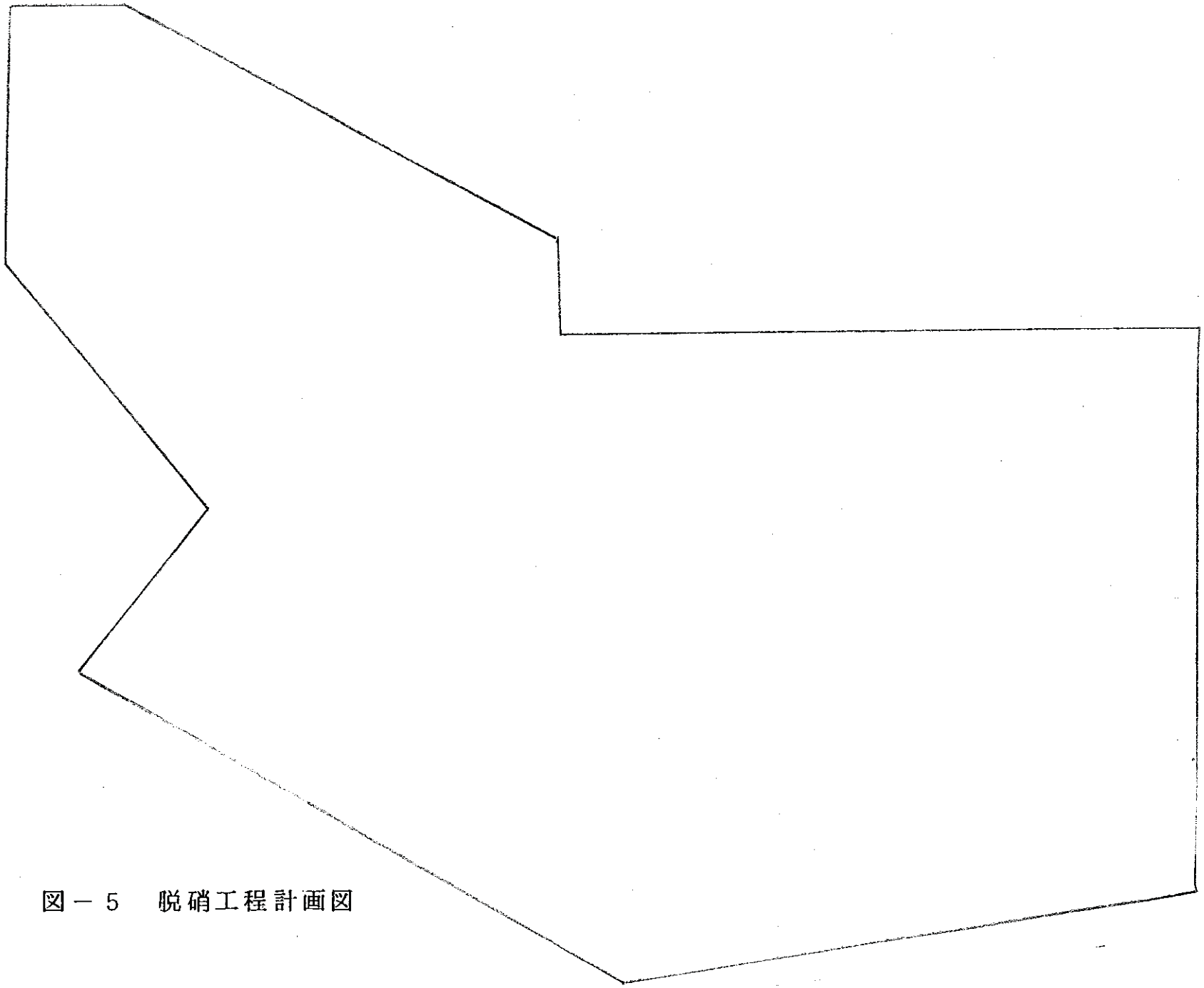
図－１　脱硝工程高度化確証試験の反映先


プルトニウム転換技術開発施設
10kg／d
溶液混合
0.2 m³
脱　硝
10kg／d
焙　焼
固定床
還　元
固定床
粉　砕
1 段
粉末混合
40 kg／バッチ

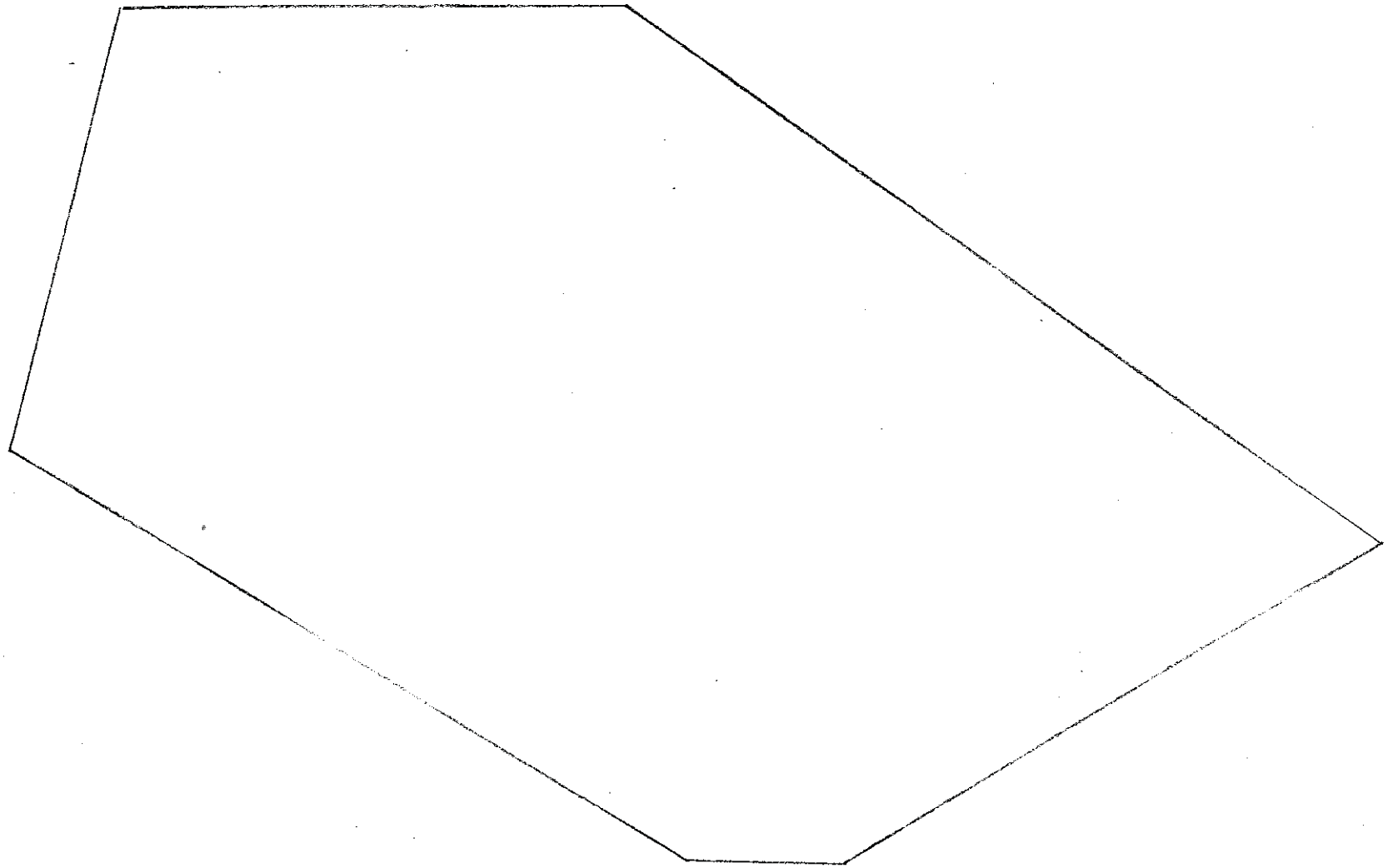
図－2　設備の相違点

図－3　脱硝工程高度化確証試験設備プロセスフロー

図－4　溶液混合槽計画図



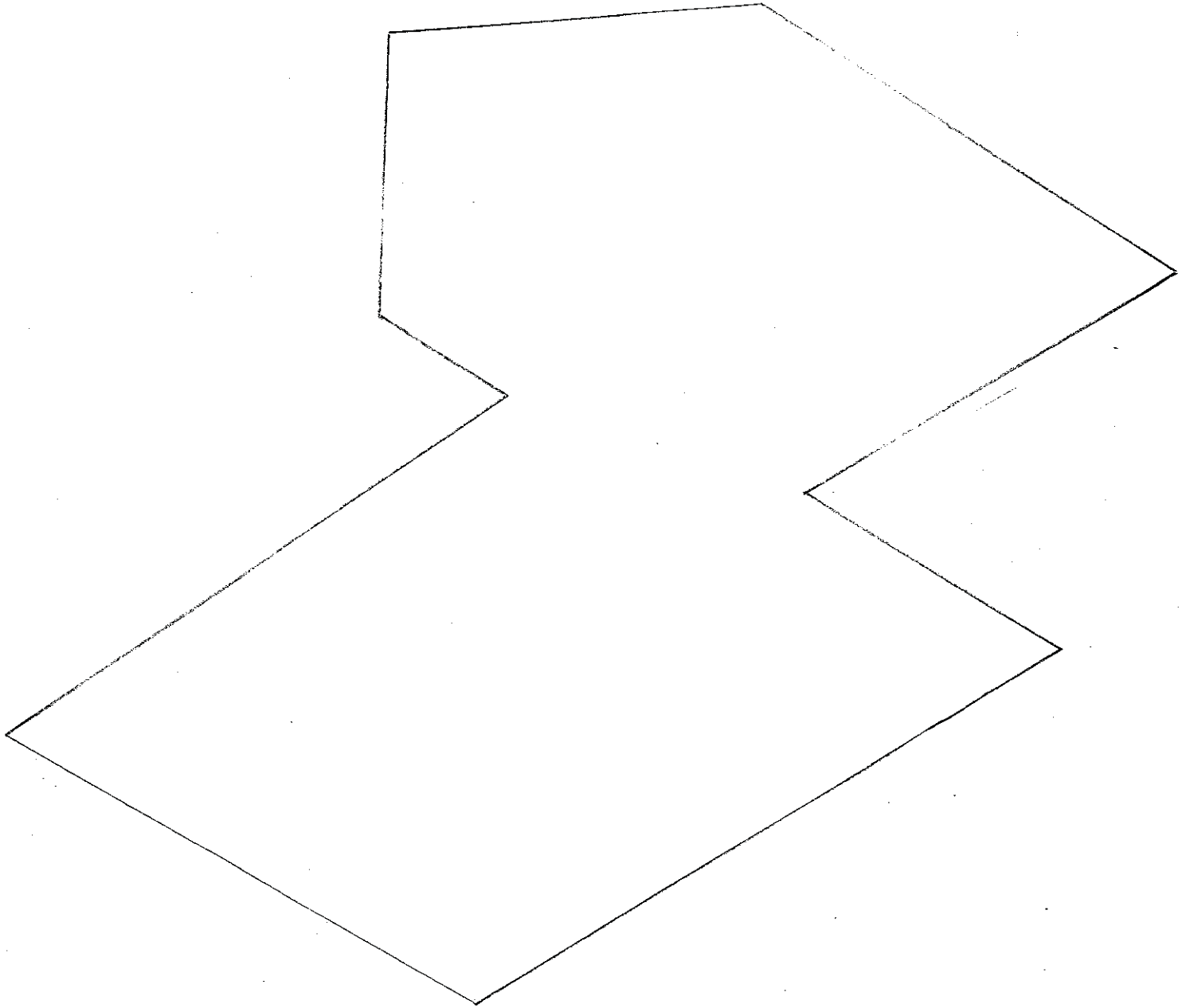
図－５　脱硝工程計画図



図－6　焙焼還元工程計画図

焙焼還元工程

図－7　粉砕工程計画図



図－8　粉末混合充填工程計画図

2. 環境資源開発課

2－1　平成元年度環境資源開発課成果概要

報告者　環境資源開発課　音　村　圭一郎

平成元年度環境資源開発課の業務内容は以下のとおりである。

1. 資源開発関連研究

① 鉱物試験

鉱物試験の実績は，214件でうち海外探鉱関係108件，所内関係等106件であった。海外探鉱関係ではジンバブエ，オーストラリア，ガボン，カナダ及び中国の試料について実施した。

② 鉱石処理試験

塩化製錬法の基礎試験として，横型炉とたて型炉との違いによる塩化揮発のための諸要因の影響を調査し，最適化条件を把握した。

また，ミッドウエストプロジェクトの予備企業化調査に基づく製錬試験を実施した。

③ 低濃度ウラン回収技術開発試験

極低濃度ウラン溶液からのウラン採取システム技術開発の一環として，アミドキシム型及びホスホン酸型樹脂等の高性能吸着剤の開発を実施した。

2. 環境技術開発

① 地質環境調査技術開発

地質環境調査のための調査手法の確立と解析技術の向上を目指し，深部地下水調査（MPシステム）等技術開発及び室内試験，分析を実施するとともに人形峠深部の地質環境特性を把握した。

② ウラン系廃棄物調査・研究

夜次鉱さいダムを利用して，ウラン系廃棄物の安全評価に必要なウラン等の核種移行モデル開発，インプットパラメータの収集を図った。

③ 廃棄物処理，貯蔵管理

各施設から発生する廃水の処理及び放射性廃棄物の焼却，貯蔵・管理を継続すると共にウラン系廃棄物のインベントリー調査を実施した。

3. 鉱山後処置技術開発

① 鉱山後処置技術開発

鉱山跡地の安全評価，モニタリング技術の確立を目指したミルテーリングの処理，処分研究を実施するとともに，露天採掘場周辺における水文調査，核種の挙動に関する室内試験とモニタリングシステムの検討を行った。

② 鉱害対策

人形峠事業所周辺の旧鉱山跡地処置工事，露天採掘場跡地及び鉱さい堆積場等の鉱害防止のための管理を行うとともに，人形峠鉱山，東郷鉱山，旧倉吉捨石堆積場の対策工事，施設の維持管理及び定期的な巡視，点検を実施した。

③ ヒープリーチング施設運転，管理

中津河堆積場等から搬入した捨石について約 1,500 t を処理した。

4. 計量管理，許認可業務

核燃料物質の計量管理に係る受払手続き，測定及び在庫調査などを実施し，ＩＡＥＡ，科技庁等の査察について対応を行った。

これらは大きく分けて４つに大別されるが，ルーチン業務あり，研究開発ありで互いに関連はあまりない。それは環境資源開発課のおいたちに従っているので，まず沿革をみてみる。（図　環境資源開発課沿革参照）環境資源開発課の源はまず東海における原子燃料試験所である。これが昭和44年７月の技術部開発研究室に名前を変え，昭和52年８月の人形峠における鉱石試験室の発足時に引継がれる。この時鉱物試験，低濃度ウラン回収とともに製錬課でおこなわれていた鉱石処理試験業務も鉱石試験室の業務となった。人形峠鉱山の鉱石の採鉱試験を行っていた鉱務課がもう一方の源である。鉱務課は昭和44年７月に鉱石の本格的採鉱に備えて採鉱課と名前を変えたが，その後同じ事業所内の探鉱課，及び倉吉にあった西部探鉱事務所の業務停止に伴い，鉱山後処置業務を担当するようになった。そして，昭和61年４月には鉱石試験室に併合されることになり，露天掘，ヒープリーチング，鉱山後処置，ミルテーリング技術開発等の業務は鉱石試験室で見ることになった。さらに，昭和62年４月には環境資源開発課と名称を変更し，同時に環境資源開発部の筆頭課ということで，計量管理，許認可業務を引受けることになった。また事業所の放射性廃棄物の処理・処分も引受けることになり，従来工務課が所掌していた放射性廃棄物の焼却，貯蔵・管理，管理排水，ダム排水の処理も業務内容に組み入れ

られた。この時期から，環境技術開発も徐々に進められて行った。環境資源開発課は人形峠周辺における古いものをすべて背負い込んでいると言えなくもない。

このような経緯から環境資源開発課の業務は多彩でお互いに関連がなく，課としての取りまとめや方針の出しようがないのでやりにくいが一方では強みを持っている。それは廃棄物の管理や鉱山処置といった業務は，事業所や事業団がなくなっても続くということである。この強みを背景に，人的，技術的なつながりを利用して，将来の核となるような新しい研究開発の芽が育っている。これから発表する13件の報告の中にも見られると思うので，最後まで，ご静聴願いたい。

2－3　含ウランリン鉱石からの塩化揮発法によるウラン回収試験

報告者　環境資源開発課

1. は　じ　め　に

塩化揮発条件の確立をはかるために，試料形態をこれまでの粉状からペレット球に変えて粉状とペレットとの違い，そして，横型炉とたて型炉との違いによる鉱石中のウランを塩化揮発するための諸要因の影響を調査し，基礎試験における最適な揮発条件の設定を目的に試験を実施した。

2. 供　試　料

中央アフリカ　バクーマ鉱石　粒径<－100 mesh（100％）

2－1　主要構成鉱物

Quartz，Gypsum，Micaclaymineral，Kaolinitemineral，Smectite，なお，ウランは，Apatite に伴うものである。

2－2　化学分析値

化学分析値を表－1に示す。

3. 試験装置及び方法

3－1　ペレット試料の調整

－100 mesh以下に粉砕した鉱石に炭材として粉末活性炭又は微粉砕した石炭を，所定量添加し，充分に混合した後，適当量加え手作りでペレット状とした。途中からは，ポバール液（0.25％ポリビニールアルコール）を用いて造粒した。

生ペレットの含有水分量は，20～25％であるので乾燥器（温度110℃）で一昼夜乾燥し，水分のない乾ペレットを供試サンプルとした。

3－2　反応装置及び試験方法

反応装置及び温度パターンを図－1に示す。

試験方法は次の手順により実施した。

① 反応管内に試料を入れたのち，チッ素ガスで反応管内の空気をチッ素置換し，炉内温度600℃まで昇温する。

② 温度600℃に達したのち，塩素ガス，酸素ガスをそれぞれ所定量供給開始し，更に炉内温度を保持温度まで昇温する。

③ 保持温度で一定時間保持する。

④ 一定時間経過後，塩素ガス，酸素ガスの供給を停止し，チッ素ガスを通じながら，炉内温度を下げる。

⑤ 炉内温度が300～400℃に低下したのち，試料（残渣）を取り出し，残渣重量を秤量する。

⑥ 残渣中の各成分（U，P，Al，Si）を分析し，元鉱の含有量から残渣中の含有量を差し引いて各成分の揮発率を算出する。

4. 試験結果と考察

4－1 横型管状炉でのペレット状サンプルによる試験

4－1－1 チッ素ガス流量の影響

塩素ガス，酸素ガス流量一定でチッ素ガス流量を変えて，ウラン揮発への影響を調べた。その結果を図－2に示す。

この反応条件は，横型管状炉で，試料形態粉状での最適な反応条件とほぼ同条件（反応時間だけが，ペレット状の方が長い）で実施したが，図－2からいえるように，ウランの揮発率が30～40％と低く，粉状と比べてウランの塩化効率が非常に悪いことがわかった。

4－2 たて型炉でのペレット状サンプルによる試験

4－2－1 全ガス量一定で保持温度の影響

結果を図－3に示す。

この結果から，ウランの揮発率は，横型管状炉での粉状と同様に温度が高いほどウラン揮発率はアップしており，温度依存性が高いといえる。

又不純物の挙動をみると，粉状の場合，特にP，Alの揮発率が温度とともに高くなるが，ペレットの場合は温度が高くなっても，特に変った挙動はなく5％以下の揮発率であった。

4－2－2 全ガス量，反応時間一定で活性炭添加量の影響

結果を図－4に示す。

この結果から，活性炭の添加量が多いいと，ウランの揮発に悪影響を及ぼし，又，不純物成分の揮発率もアップする。

活性炭10％添加の場合，酸素ガス流量25㎖／分でウランの揮発率は，活性炭5％添加時に比べて極端に低下するが，酸素ガス流量を25㎖／分から35㎖／分と多くすることによって，ウランの揮発率はアップし90％台の揮発率が得られた。

このことから，試料形態粉状の場合と同様に，ウラン揮発率を高め，不純物成分の揮発を抑制するための活性炭の添加量と添加量に応じた酸素ガス流量との関係を把握しておかなければならない。

4－2－3　活性炭添加量と酸素ガス流量の影響

結果を図－5に示す。

この結果から，活性炭の添加量に応じた最適な酸素ガス流量の領域が存在していることがわかる。

又，ウランの揮発率を少しでも高めるためには，活性炭の添加量は2.5～5％必要である。

不純物成分の挙動をみると，活性炭を添加して酸素ガスを流さない場合，不純物成分の揮発率は高く，酸素ガスを流すことによって，不純物成分の揮発を抑制することが確認された。

4－2－4　石炭の種類の違いによる影響

これまでは，塩化反応を複雑化させないため活性炭を炭材として用いてきたが，活性炭による塩化揮発反応条件がほぼ把握されたことから，実用的炭材と考えられる石炭を使用して，塩化揮発法における炭材としての使用の可否，又は，優劣等について試験した。

石炭のサンプルは，㈶石炭技術研究所（春日部試験所）に依頼し，入手することができた。

その石炭の工業分析値を表－2に示す。

4－2－4－1　酸素ガス流量，保持時間の影響

結果を図－6に示す。

この結果から，無煙炭，れき青炭，かつ炭と3種別に異なった傾向を示している。この要因として石炭中の揮発分，固定炭素分の違いが単独か又は，お互い関係しあって，塩化揮発反応に何かの影響を与えているものと推察される。

適当な炭種を選定すれば，酸素ガス流量の変動に対して殆んど影響を受けないかつ炭等の石炭化度の低い低級石炭が有利である。

4－2－4－2　粒径と保持時間の影響

結果を図－7に示す。

この結果から，粒径8～10φではウランの揮発率に差が現われてこないが13φと大きくなるとれき青炭（コールバレー炭）では，ウランの揮発率が低下する。しかし，かっ炭（帯広炭）では殆んど影響がなく8φ粒径と同程度の揮発率が得られた。そして，データは載せてはいないが，帯広炭の場合，ペレット粒径を16φにしても殆んど同じウランの揮発率が得られた。

帯広炭の場合，8～16φと粒径を変えても，保持時間45分で，ほぼ同じウランの揮発率が得られた。

5.　試験結果のまとめ

(1)　横型管状炉による試験

①　試料形態粉状で，ウラン揮発率90％以上，リン，アルミ，シリカ等の不純物の揮発率を10％以下に抑制できる揮発条件が得られた。

但し，鉄はウランより反応性が高いことから，100％近くの揮発率である。

②　試料形態ペレットで，粉状と同条件の揮発条件では，ウランの揮発率は30～40％であることから反応効率が非常に低いといえる。

(2)　たて型炉による試験（試料形態ペレット）

①　横型炉の粉状揮発条件と比較すると，反応時間を10～20分長くするだけで，ウラン及び不純物成分の挙動は，ほぼ同じ傾向を示す。

②　塩素ガス，チッ素ガス流量の影響は，横型炉の粉状の場合と同じ傾向を示し，ウランの塩化揮発に最適な流量域がある。

③　炭材として石炭を用いることは可能で，添加量は炭種にもよるが，活性炭と同じように2～5％が最適な添加量である。

④　炭種によって，塩化揮発反応に異なった影響を与えていることから，使用にあたっては，炭種を選定する必要がある。

⑤　炭種の選定については，石炭化度の低いかっ炭等の低級石炭が有利といえる。

⑥　反応効率を高めるためには，ペレット粒径は小さい方が望ましい。

しかし，かっ炭配合のペレットのように8～16φの範囲で，ウラン揮発率に差がないことから，粒径のサイズに特に影響を与えない炭種もある。

6. 今後の課題

種々要因によるウランの塩化揮発への詳細な調査項目は残されているが，ほぼ主要因についてのウラン塩化への影響が把握されたため，今後は揮発塩化物をいかにして回収するかに主眼をおいて，以下に示す項目について試験を実施していく計画である。

① 揮発塩化物の回収法の確立

㋑ 各物質の収率，分布の調査

② リン酸カルシウム鉱石の塩化挙動についての検討

③ 排ガス中に含まれる未使用塩素ガスの効率的な回収精製法の確立

㋑ ウラン以外の塩化物からの塩素の回収

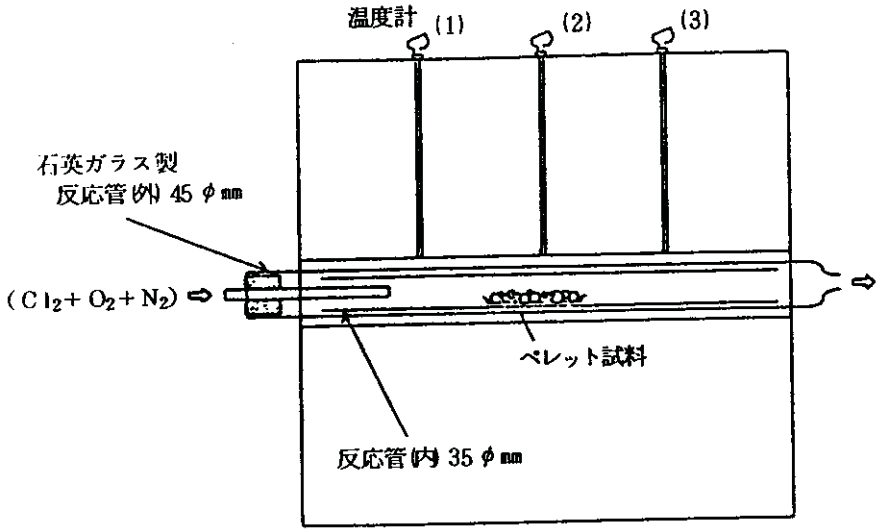
表－1 化学分析値

	バクーマ（PNC94＋153）鉱石
U_3O_8	0.32 %
ThO_2	5 ppm
P_2O_5	14.38 %
SiO_2	46.04 %
Al_2O_3	4.659 %
T－Fe	1.604 %
FeO	0.129 %
Fe_2O_3	2.151 %
TiO_2	0.211 %
CaO	21.04 %
K_2O	1.225 %
MgO	0.705 %
Na_2O	0.444 %
MnO	0.092 %
Cl^-	＜0.01 %
Ni	0.005 %
Pb	0.011 %
Zn	0.015 %
S	1.061 %
CO_2	0.939 %
Zr	114 ppm
$H_2O(-)$	1.414 %
$H_2O(+)$	2.515 %

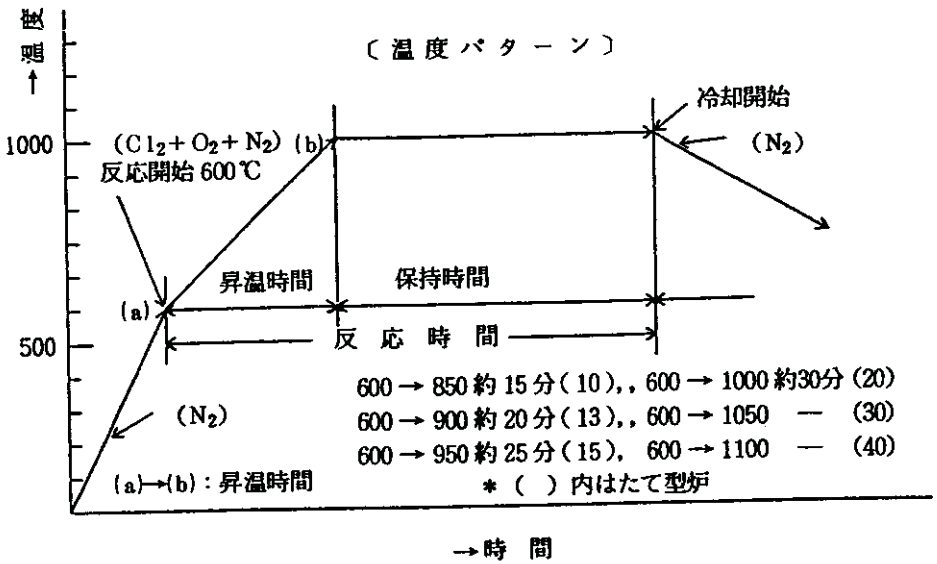
表－2　石炭の工業分析表（供試石炭）

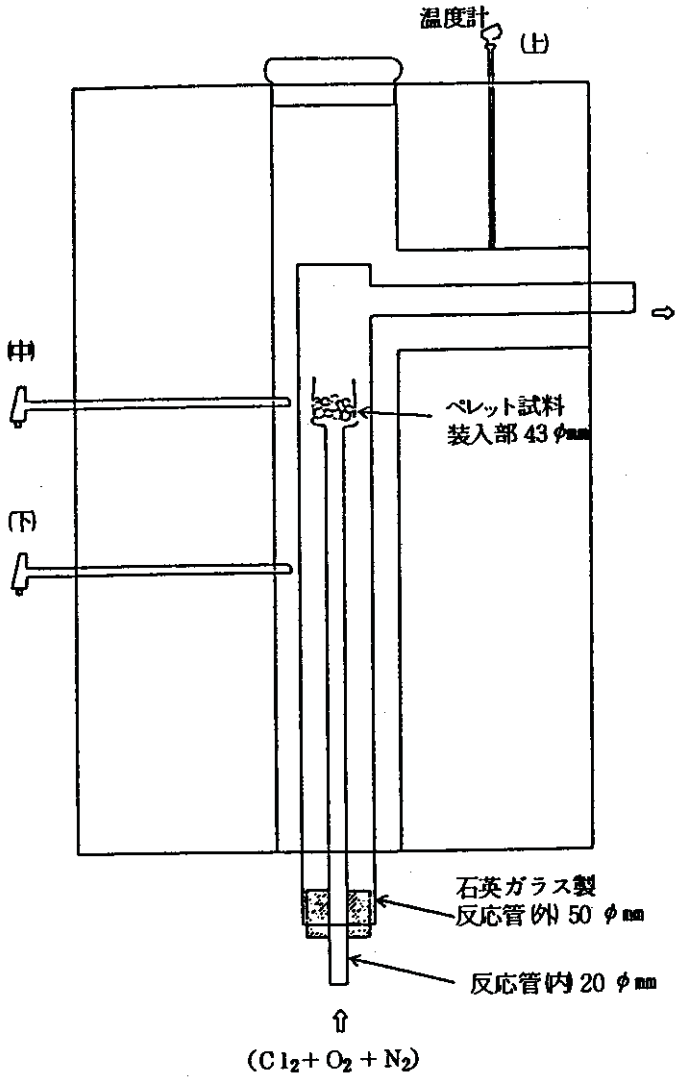
名称＼国＼項目		水分 (%)	灰分 (%)	揮発分 (%)	固定炭素 (%)	総発熱量 (kcal/kg)	炭種
北鮮無煙	北鮮	3.6	12.2	3.2	81.0	6,560	無煙炭
太平洋	日	6.1	8.9	45.5	39.5	6,670	れき青炭
コールバレー	加	8.0	9.9	32.5	49.6	6,200	れき青炭
バルガ	米	18.9	11.7	42.0	27.4	4,710	かつ炭（亜炭）
帯広	日	10.7	12.9	50.1	26.3	4,590	かつ炭（亜炭）

（(財) 石炭技術研究所　分析値）



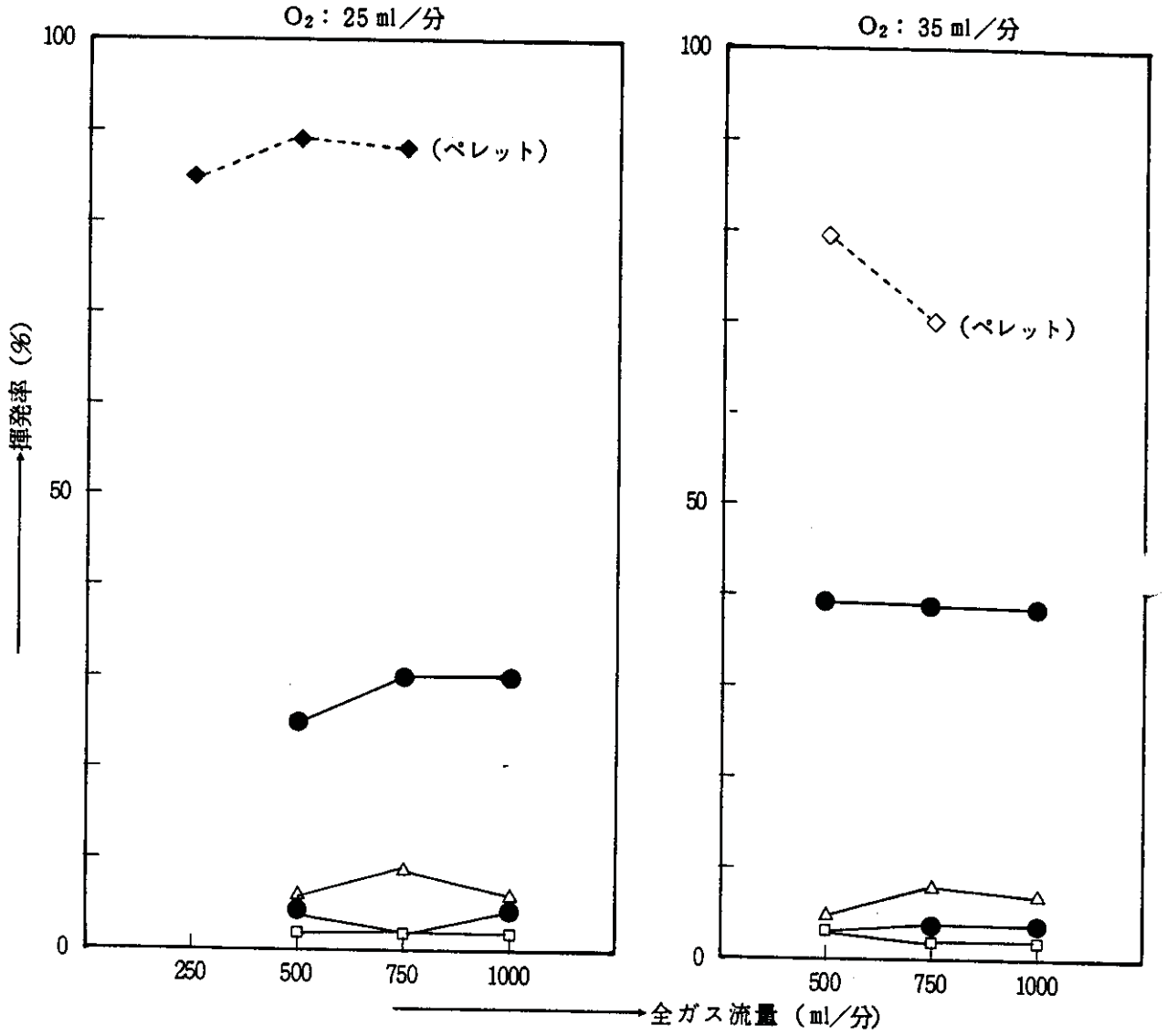
横型電気炉360φ×500¹mm, ヒーター3KW





たて型電気炉 300w×350w×400Hmm, ヒーター2KW

図－1 反応装置及び温度パターン

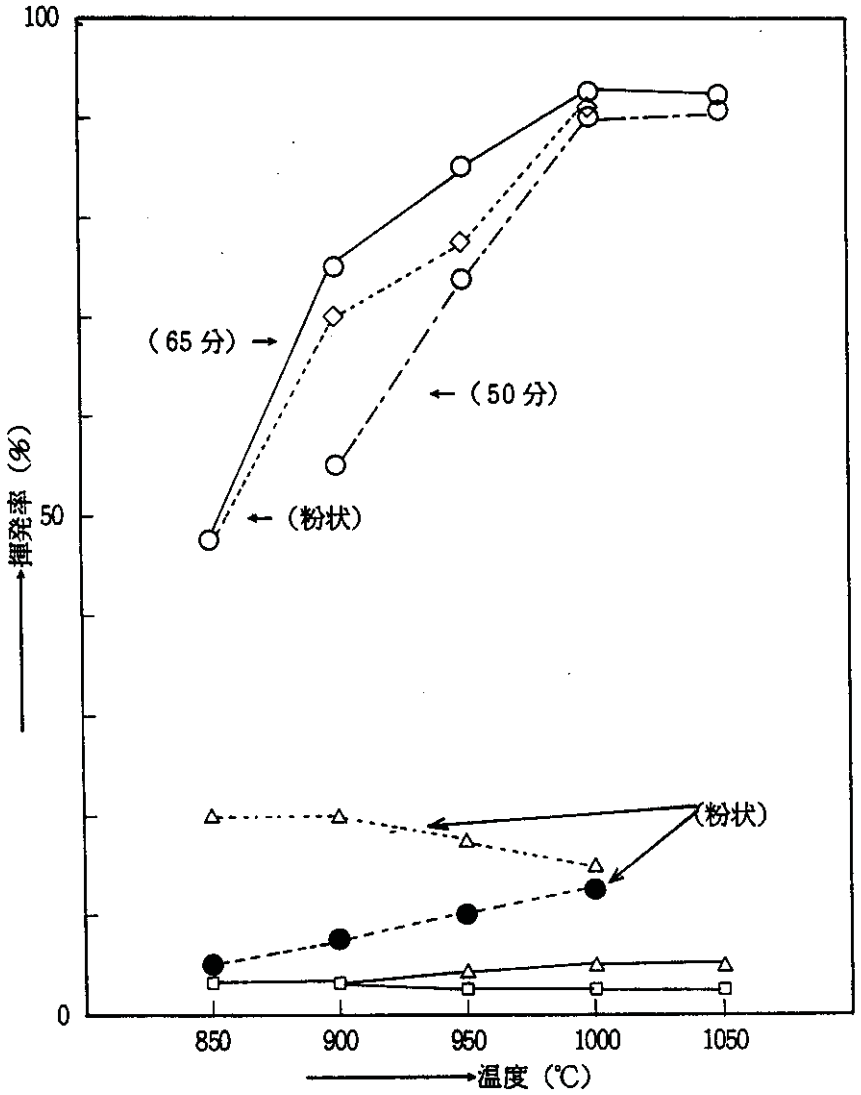


図－2　チッ素ガス流量の影響

ペレット量：10～11 g　　活性炭添加量：5％（対鉱石重量）
保持温度：1,000℃　　塩素ガス流量：100 ml／分
反応時間：60分

参考　◇印：たて型炉　{ O_2：25 ml／分，サンプル10g，反応時間　50分 / O_2：35 ml／分，サンプル20g，反応時間　50分 }

◆：U_3O_8（ペレット）　●：U_3O_8　△：Al_2O_3　●：P_2O_5　□：SiO_2

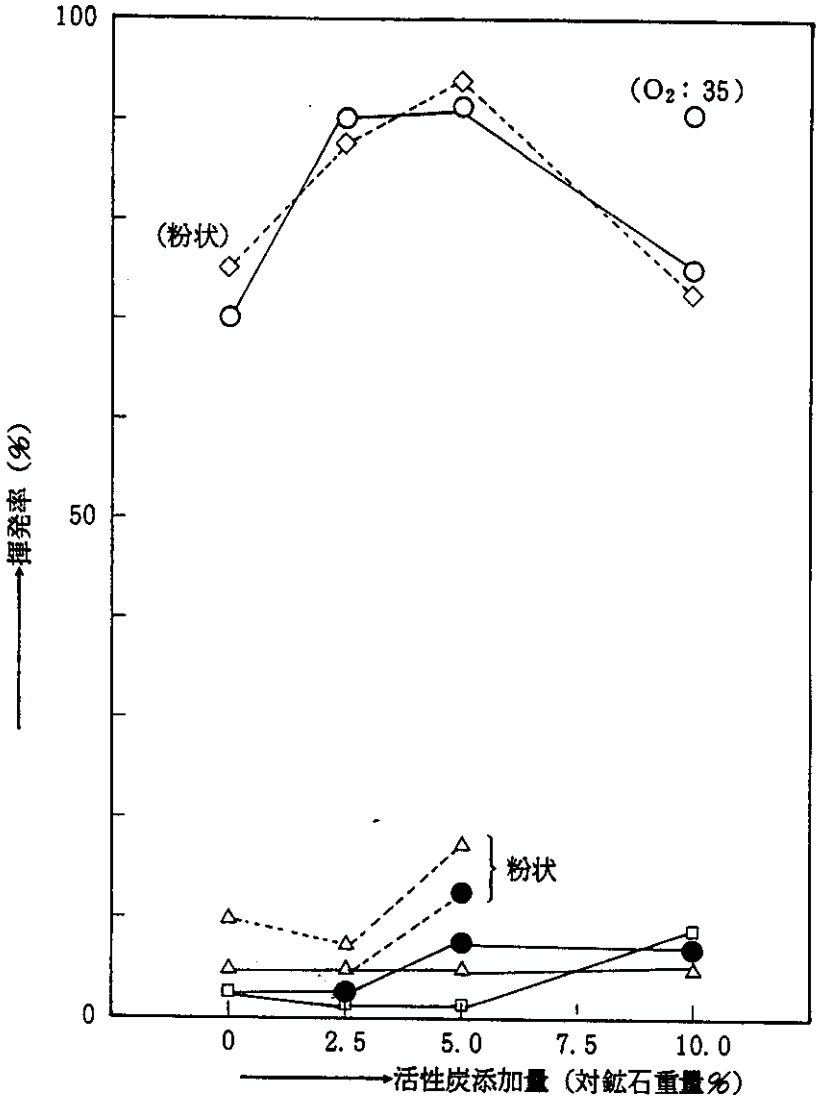


図－3　全ガス量一定で保持温度の影響

ペレット量	：11～12 g	塩素ガス流量	：100 ml／分
反応時間	：50分，65分	酸素ガス流量	：25 ml／分
活性炭添加量	：5％（対鉱石重量）	窒素ガス流量	：375 ml／分

参考　◇印：横型管状炉（粉状10 g，反応時間　40分）

◇：U_3O_8（粉状）　○：U_3O_8　△：Al_2O_3　●：P_2O_5　□：SiO_2

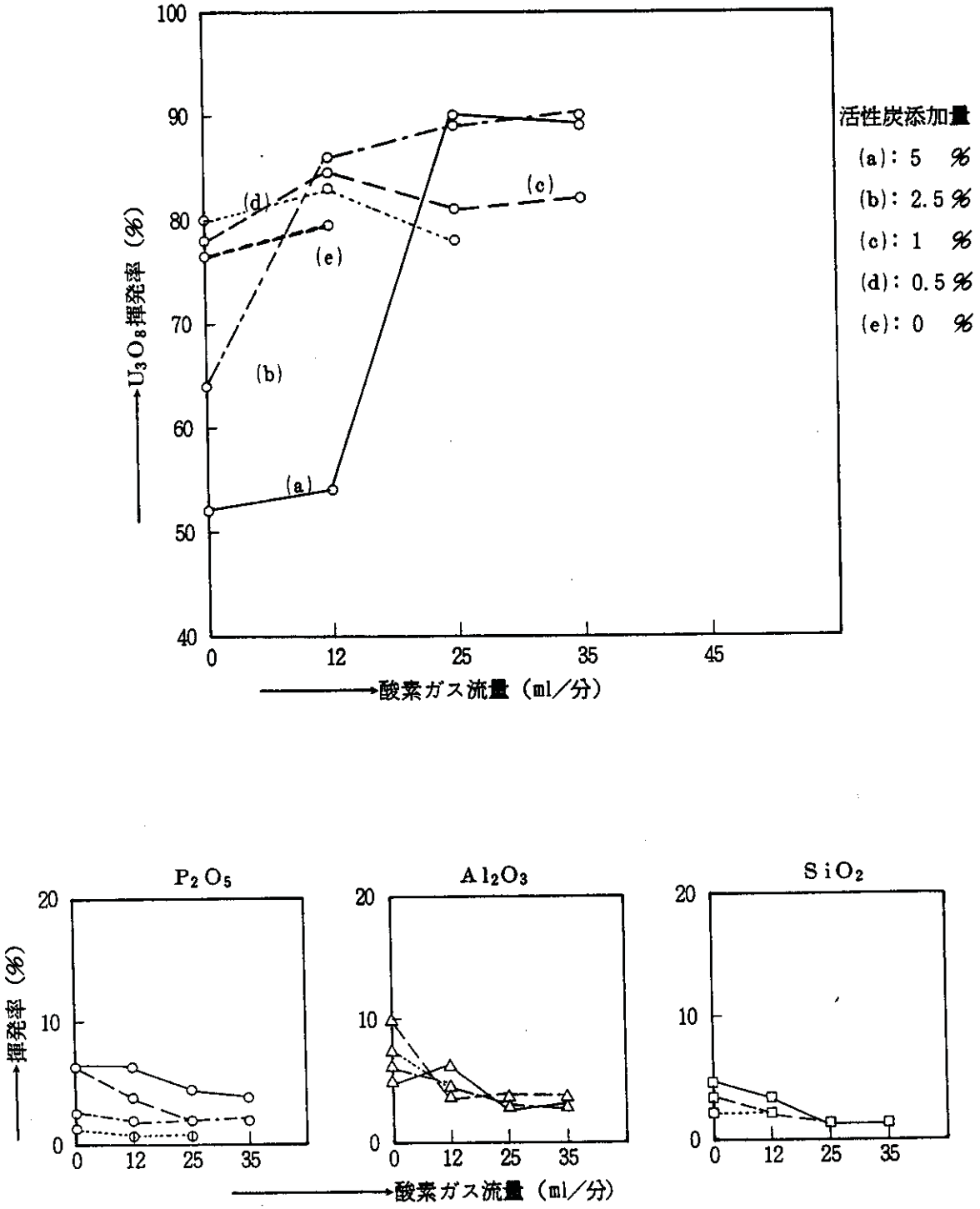


図－4　全ガス量，反応時間一定で活性炭添加量の影響

ペレット量：11～12g	塩素ガス流量：100ml／分
保持温度：1,000℃	酸素ガス流量：25ml／分
反応時間：50分	窒素ガス流量：375ml／分

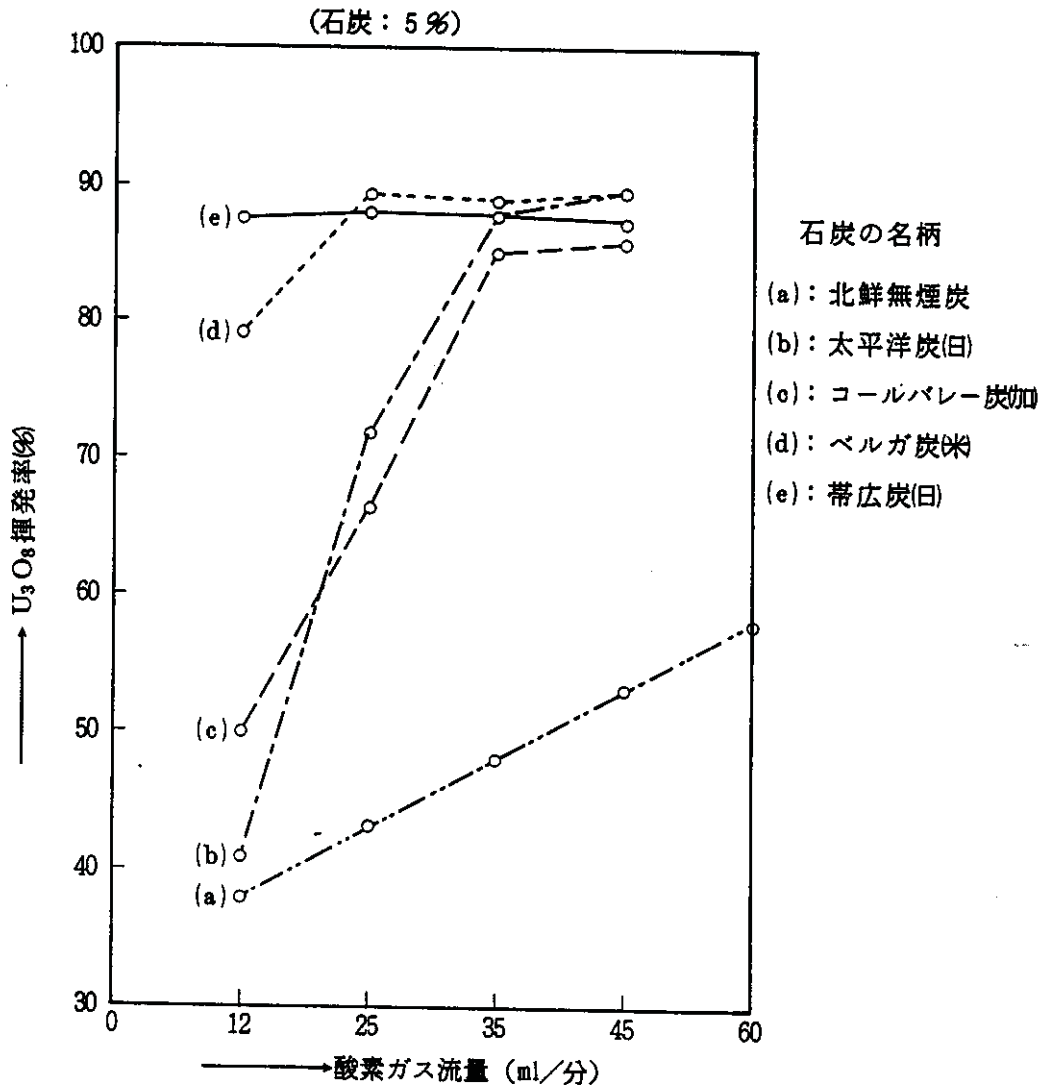
参考　◇印：横型管状炉（粉状10g，反応時間 40分）

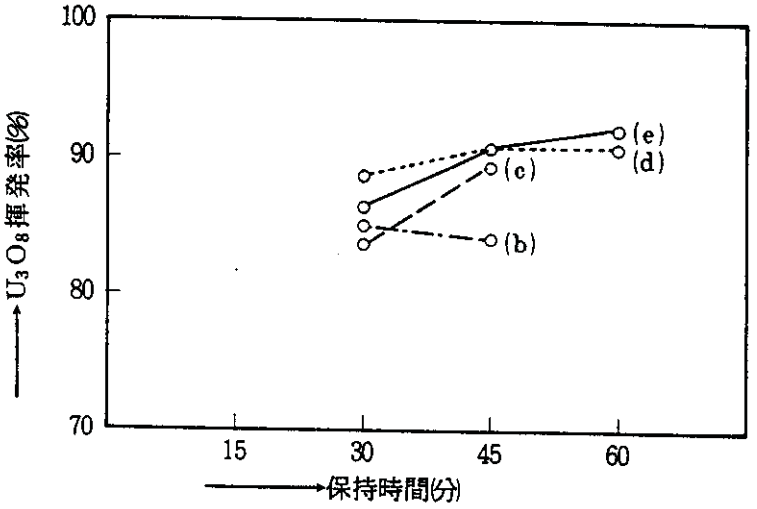
◇：U_3O_8（粉状）　○：U_3O_8　△：Al_2O_3　●：P_2O_5　□：SiO_2



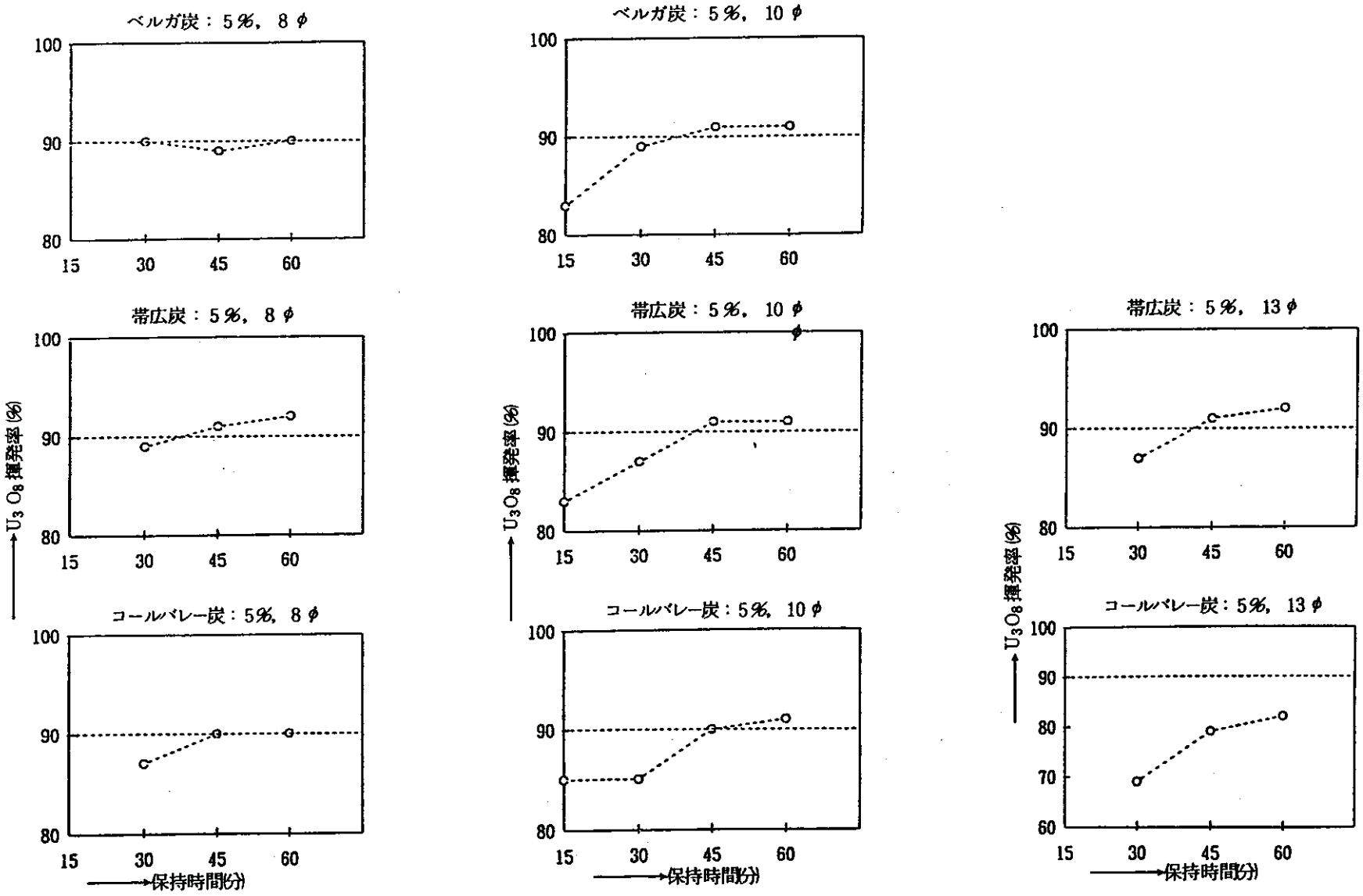
図－5　活性炭添加量と酸素ガス流量の影響（ペレット）

ペレット量：11～12g　　塩素ガス流量：100 ml/分
保持温度：1,000 ℃　　全ガス量：500 ml/分
反応時間：50 分





図－6　石炭の種類と酸素ガス流量・保持時間の影響



図－7　石炭の種類とペレット粒径・保持時間の影響

2－4　液膜を利用した新製錬法の研究

報告者　環境資源開発課

1. 概　　要

1988年（昭和63年）度から，乳化型液膜法のウラン湿式製錬，精製・濃縮工程適用への試験を京都大学工学部に委託により実施している。

この乳化型液膜法は比較的低い濃度から高い濃度範囲の金属塩水溶液から，金属イオンを回収するのに適しており，また従来の溶媒抽出法における抽出工程及び逆抽出工程を一つの工程で行うことができる他，ミキサ・セトラが利用できる，抽出剤の使用量が少なくてすむ，処理時間が短くてすむ等の利点がある。しかしながら，問題点として，抽出時のエマルジョンの安定性，解乳化の難易，解乳化後の有機相の再利用等の問題点が指摘されている。

初年度である1988年度は抽出剤としてＴＮＯＡ，界面活性剤としてＳpan 80を含むケロシン溶液を有機相とし，Na_2CO_3水溶液を内部水相に用いたw／o型エマルジョンによるU(Ⅵ)の回収に関して，主として抽出時のエマルジョンの安定性，及びU(Ⅵ)の回収率ならびに抽出速度について検討し，1 kg・m^{-3} 程度のU(Ⅵ)を含む硫酸一硫酸ウラニル水溶液からのU(Ⅵ)の回収への乳化型液膜法の適用の可能性があることがわかった。

今年度は，界面活性剤としてＳpan 80のかわりにポリアミン系の界面活性剤であるECA4360Ｊを用いたエマルジョンによるU(Ⅵ)の抽出挙動について検討するとともに，エマルジョンの解乳化及び，解乳化後の有機相の再利用について検討した。図－1に乳化型液膜法による工程の概略図を示す。

2. 乳化型液膜法によるU(Ⅵ)の回収

昨年度は界面活性剤として，Ｓpan 80を用いたエマルジョンによるU(Ⅵ)の回収について調べた。その結果，有機相中のＴNOA濃度の増大，外部水槽中のH_2SO_4濃度の増大，及び内部水槽のpHの増大とともにエマルジョンが著しく不安定になること，また，Ｓpan 80濃度が増大すると，外部水相の巻き込みによる膨潤が著しい等の問題点が判った。そこで本年度は，特に，界面活性剤としてSpan 80の代わりにポリアミン系の界面活性剤ＥＣＡ 4360Ｊを用いたエマルジョンによるU(Ⅵ)の回収について調べた。得られた実験結果に基づき，乳化型液膜法によるU(Ⅵ)回収の最適条件下における二段階抽出の模擬試験を行った。

2－1　実　験　方　法

2－1－1　試　　薬

抽出剤としてTNOAを，界面活性剤としてSpan 80，あるいはECA 4360 J（エクソン化学社製），希釈剤には市販のケロシンをそれぞれ精製することなく使用した。

2－1－2　エマルジョンの作製

あらかじめ所定の組成に調整した有機相と内部水相を，所定の体積比の下で合計体積80 cm³とし，これを内径4.7 cm，容積150 cm³のガラス製容器に入れ，高速ホモジナイザー（特殊機化工業株式会社・TKホモミクサーM型，最高撹拌速度12000 $r \cdot min^{-1}$）を用いて撹拌乳化した。特にことわらない限り，ホモジナイザーの撹拌速度は12000 $r \cdot min^{-1}$，乳化時間5 minとし，有機相には0.02 $kmol \cdot m^{-3}$ TNOA－2 wt％ECA 4360 J－ケロシン溶液，内部水相には1.5 $kmol \cdot m^{-3}$ Na_2CO_3水溶液を用いた。また内部水相と有機相との体積比，W_I／Oは1／1とした。ただし，W_Iは内部水相の体積，Oは有機相の体積を表わす。

2－1－3　抽　出　実　験

図2－1は，抽出実験に用いた抽出槽および撹拌翼を模式的に示したものである。抽出槽としては，ガラス製五口セパラブルフラスコを，また撹拌翼はテフロン製の二枚羽根のものを用いた。図に示すように，これらをセットして恒温槽中に浸漬した。あらかじめU(VI)濃度と硫酸濃度を調整した供試液（外部水相）400 cm³を恒温槽中に浸漬した抽出槽に入れ，所定温度に到達したのち，上部のサンプル口よりろう斗を用いて乳化したエマルジョンを静かに注ぎ入れ撹拌を開始した。この時点を以って抽出実験の開始時間とした。抽出条件は特にことわらない限り，温度298 K，撹拌速度170 $r \cdot min^{-1}$，外部水相組成1.15 $kg \cdot m^{-3}$ U(VI)－33 $kg \cdot m^{-3}$ H_2SO_4，内部水相・有機相及び外部水相の体積比は1／1／10である。所定の時間毎に外部水相を15cm³採取した。サンプル液中に混入しているエマルジョンを取り除くため，ろ紙（5 A）でろ過した後U(VI)濃度の分析を行った。サンプル液中のU(VI)濃度が0.2 $kg \cdot m^{-3}$以下の場合は，チオシアン比色法で行った。なお抽出率は次式によって決定した。

$$抽出率 = \left\{ 1 - \frac{外部水相中の残留U(VI)濃度}{外部水相中の初期U(VI)濃度} \right\} \times 100\ (\%)$$

また，上記と同様な方法でMo(VI)の抽出実験も行ったが，その時のMo(VI)の分析には$SnCl_2$を還元剤とするチオシアン比色法を用いた。

2－2　U(VI)回収試験結果

U(VI)あるいはMo(VI)の回収に及ぼす，各種因子の影響を検討し，次の諸点が明らかになった。

（抽出実験を行うに先立ち，適当な抽出条件を決定するため，Mo(VI) の抽出実験を行った。理由はTNOAによるMo(VI)抽出特性がU(VI)と類似しているため。）

(a)　Mo(VI)抽出に及ぼすECA 4360 J濃度の影響〔図2－2〕

界面活性剤としてECA 4360 Jを用い，界面活性剤濃度のMo(VI)抽出に対する影響を調べた。ECA 4360 Jの濃度が1wt%以上であれば，ECA 4360 Jの濃度はMo(VI)の抽出率にほとんど影響しない。

(b)　Mo(VI)抽出に及ぼす界面活性剤の種類の影響〔図2－3〕

外部水相中のH_2SO_4の濃度を105 kg・m^{-3}とした場合，界面活性剤としてSpan 80を用いるよりも，ECA 4360 Jを用いた方が，エマルジョンは安定であり，Mo(VI)の抽出率も高い。

(c)　U(VI)の抽出率に及ぼす界面活性剤の種類の影響〔図2－4〕

U(VI)の抽出においては，界面活性剤としてSpan 80を用いるよりも，ECA 4360 Jを用いた方が，U(VI)抽出の初期のU(VI)抽出速度は大きい。

(d)　U(VI)抽出に及ぼすTNOA濃度の影響〔図2－5〕

界面活性剤としてECA 4360 Jを用いた場合，有機相中のTNOA濃度の増加は，U(VI)の抽出率にほとんど影響しない。

(e)　向流二段階抽出模擬実験〔表2－1〕

内部水相を1.5 kmol・m^{-3} Na_2CO_3水溶液，有機相を0.02 kmol・m^{-3} TNOA－2wt%ECA 4360 J－ケロシン溶液としたエマルジョンを用いて，向流二段階抽出の模擬実験を行った。その結果，初期濃度約1 kg・m^{-3} U(VI)程度の原液を処理し，抽出残液中のU(VI)濃度を約1 ppmとすることができた。

(f)　U(VI)抽出に及ぼす外部水相へのNaCl添加の影響〔図2－6〕

U(VI)とMo(VI)が共存する硫酸水溶液に濃度が1 kmol・m^{-3}のNaClを添加し，乳化型液膜法で抽出実験を行ったところ，Mo(VI)の選択的な抽出が可能であった。

3.　エマルジョンの解乳化及び回収した有機相の再利用

乳化型液膜法による分離・濃縮操作の実用化にあたって，操作の最終段階である解乳化過程を効率良く行うことが，重要な課題である。

エマルジョンの解乳化法としては，数種の方法があるが，すでに報告されている研究によれば，直流あるいは交流の高電圧を用いる方法が最も有効であるといわれている。従来より，エマルジョンの電気的解乳化に関する基礎的な研究はいくつか報告がなされているものの，実際の金属イオンの抽出工程と直接結びついた研究は数少ない。本研究では，有機相中に抽出剤としてTNOAを含むエマルジョンの直流高電圧を利用した解乳化実験を行い，解乳化に及ぼす印加電圧などの解乳化の操作条件およびエマルジョンの作製条件の影響を検討した。さらに，抽出実験に供したエマルジョンの解乳化によって回収した有機相の再利用の可能性についても検討した。

3－1　実　験　方　法

3－1－1　試　　薬

本実験で用いた試薬は，2－1－1で述べたものと同様である。

3－1－2　エマルジョンの作製

本実験においても2－1－2に述べたのと同様の方法で，エマルジョンを作製した。ただし，特に断わらない限り，有機相には0.02 kmol・m^{-3} Na_2CO_3水溶液を用いた。

3－1－3　解乳化実験

本実験で用いた解乳化装置の模式図を図3－1に示す。装置本体は，ガラス製分液ろう斗の下部に断面1 cm×1 cm，長さ5 cmの角形ガラス管を継ぎ足し，この中央部に電極として面積1 cm^2の2枚の白金板を電極間距離が1 cmとなるように互いに平行に取り付けたものである。この電極は，高電圧発生装置（ノイズ研究所製ESS－625S）に接続されている。本実験で使用した高電圧発生装置は充電方式で所定の電圧（25 kV以下）を所定のパルス間隔（0.6～10 s）で高電圧を発生させることができる。

エマルジョンの解乳化実験は，以下のように行った。すなわち，作製したエマルジョンを，ガラス容器の上部の口よりガラス棒を用い静かに注ぎ入れた後，電極間に直流の静電気高電圧をパルス状に印加した。エマルジョンが解乳化すると，水相は下部に，有機相は上部に分離するので，エマルジョンと解乳化により生じた水相との界面が，常に白金電極の下端より5 mm下に位置するように，コックを調節して下部の取り出し口より解乳化により生じた水相を連続的に回収した。所定時間毎に回収した水相の体積を測定し，エマルジョンの解乳化率を次式に従って求めた。

$$解乳化率(\%) = \frac{(回収された水相の体積)}{(あらかじめエマルジョンに含まれていた水相の体積)} \times 100$$

本研究では，特に断わらない限り，解乳化時の印加電圧10 kV，パルス間隔0.6／s とした。

3－1－4　抽　出　実　験

抽出実験の方法は，2－1－3で述べたものと同様である。

3－2　解乳化及び有機相再利用試験結果

エマルジョンをパルス状の直流の静電気高電圧を印加することによって，解乳化し，エマルジョンの解乳化に及ぼす各種因子の影響について検討し，次の諸点が明らかになった。

(a)　エマルジョンの解乳化に及ぼす印加電圧の影響〔図3－2〕

解乳化時の印加電圧が高いほど，エマルジョンの解乳化速度は大きく，最終的な解乳化率も高い。

(b)　エマルジョンの解乳化に及ぼすTNOA濃度の影響〔図3－3〕

エマルジョンの有機相中のTNOA濃度が0.1 kmol・m^{-3} 以下では，エマルジョンの解乳化挙動はTNOA濃度に依存しない。

(c)　エマルジョンの解乳化に及ぼすECA 4360 Jの濃度の影響〔図3－4〕

界面活性剤Span 80及びECA 4360 Jの濃度が高いほど，解乳化速度は小さく，最終的な解乳化率も低い。また界面活性剤濃度が同じであれば，界面活性剤として，Span 80を使用した場合よりもECA 4360 J を使用した場合の方が，はるかに解乳化が困難である。

(d)　エマルジョンの解乳化に及ぼす内部水槽と有機相の体積比の影響〔図3－5〕

エマルジョン中の有機相に対する内部水相の体積比が大きいほど解乳化が容易であり，最終的な解乳化率も高い。

(e)　エマルジョンの解乳化に及ぼすNa_2CO_3の濃度の影響〔図3－6〕

エマルジョンの内部水相中のNa_2CO_3の濃度が高いほど，解乳化速度は大きく，最終的な解乳化率も高い。

(f)　エマルジョンの解乳化に及ぼす抽出時間の影響〔図3－7〕

抽出条件によっては抽出操作を行うことによって，エマルジョンの解乳化速度が著しく増大する。

(g)　エマルジョンの解乳化に及ぼす抽出実験後のエマルジョンの放置時間の影響〔図3－8〕

抽出後のエマルジョンの放置時間が長いほど最終的な解乳化率は低くなる。

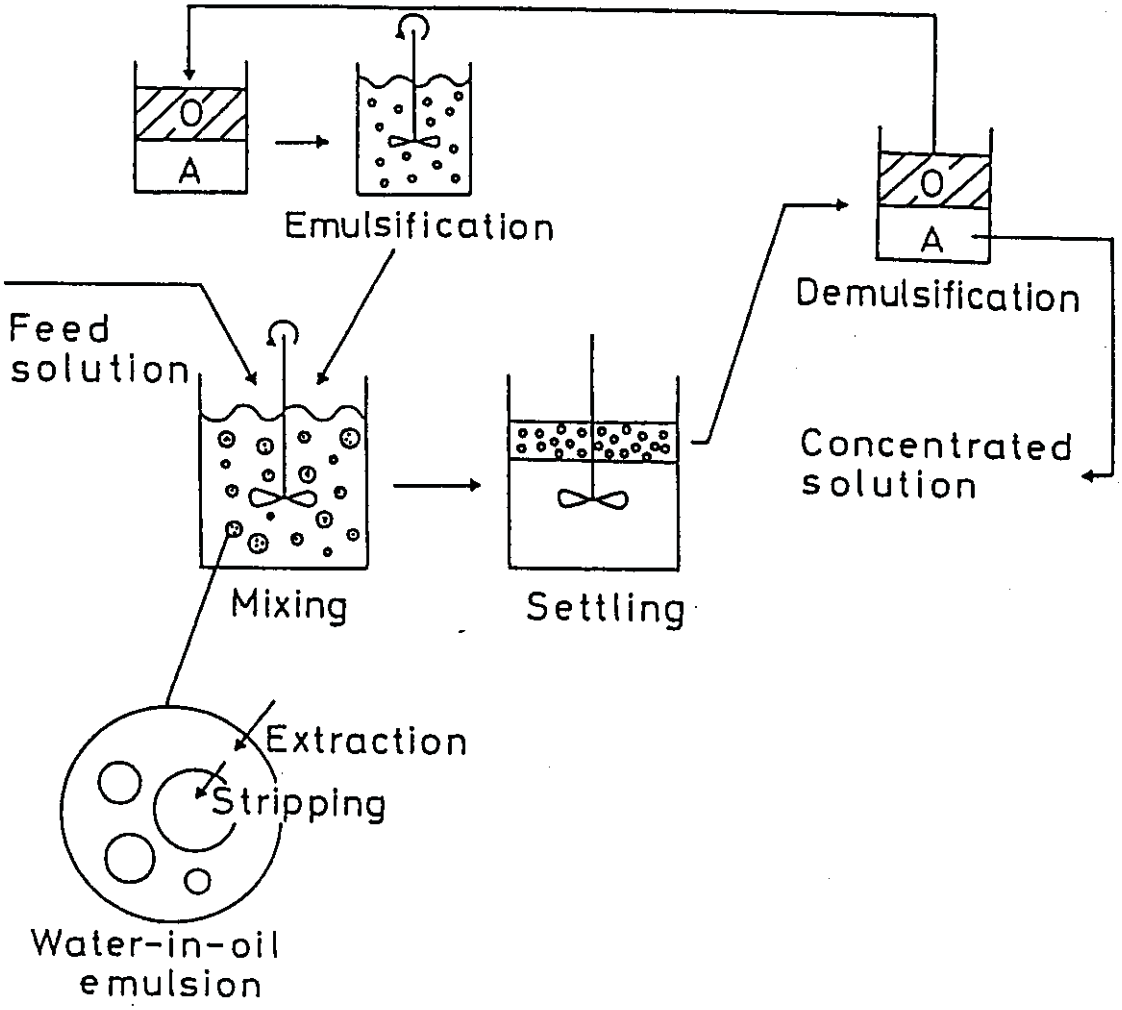
(h) 界面活性剤としてECA 4360 J を含む回収有機相を用いて作製したエマルジョンによるU(VI)の抽出〔図3－9〕

界面活性剤としてECA 4360 J を用いたエマルジョンは，有機相の再利用時においても，U(VI)及びMo(VI)の抽出に対して，十分な能力を示す。

4. 結　　言

ポリアミン系の界面活性剤であるECA 4360 J を用いても，向流二段抽出の模擬実験の結果，初期濃度約 1 kg・m^{-3} U(VI) 程度の原液を処理し抽出残液中のU(VI)濃度を約 1 ppmとすることができた。また有機相の再利用の実験においても，U(VI)の抽出に対して十分な能力を示した。(Span 80 では，再利用により抽出率低下)

従って，解乳化の容易性に問題はあるが，有機相の再利用の観点から，界面活性剤は，Span 80 よりも，ECA 4360 J を用いる方が望ましい。



図－1　乳化型液膜法による工程の概略図

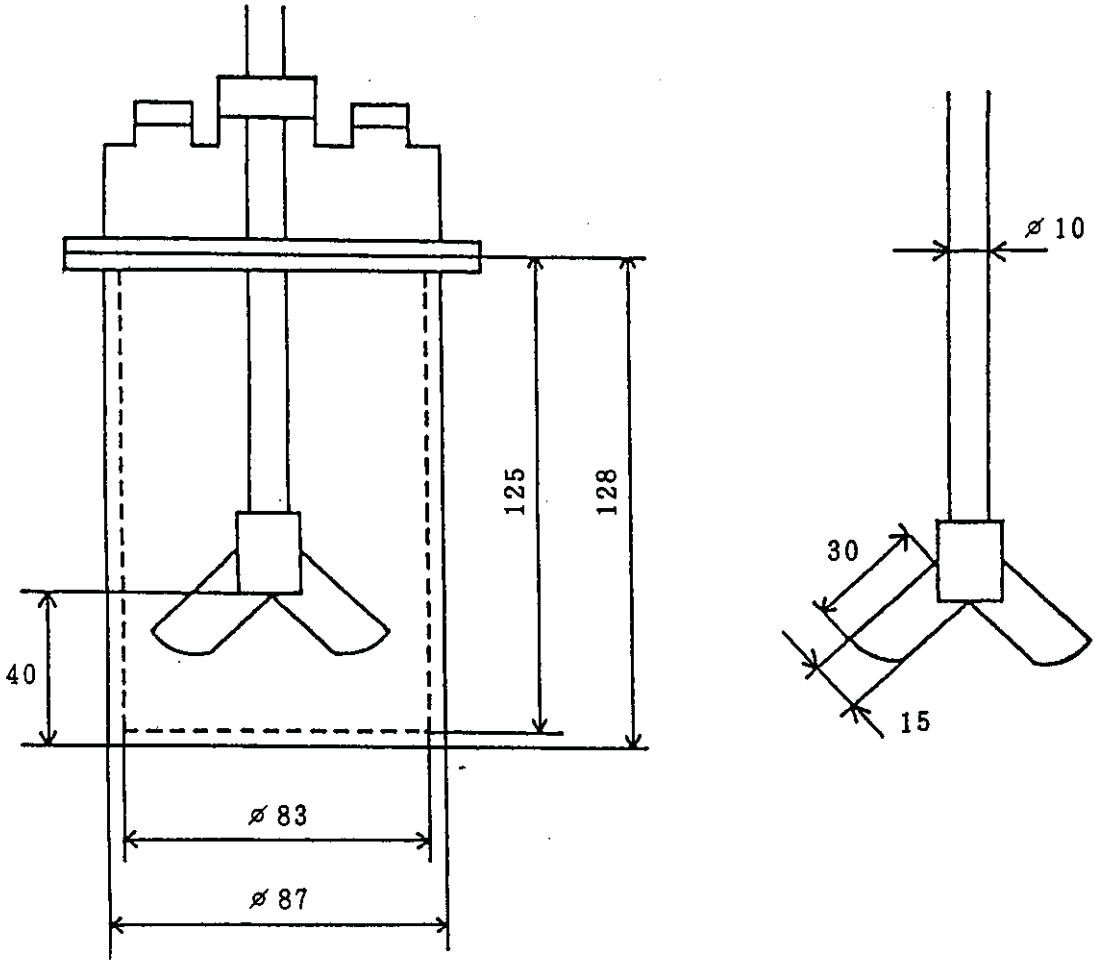


図２－１　抽出実験で用いた抽出槽および攪拌翼の模式図

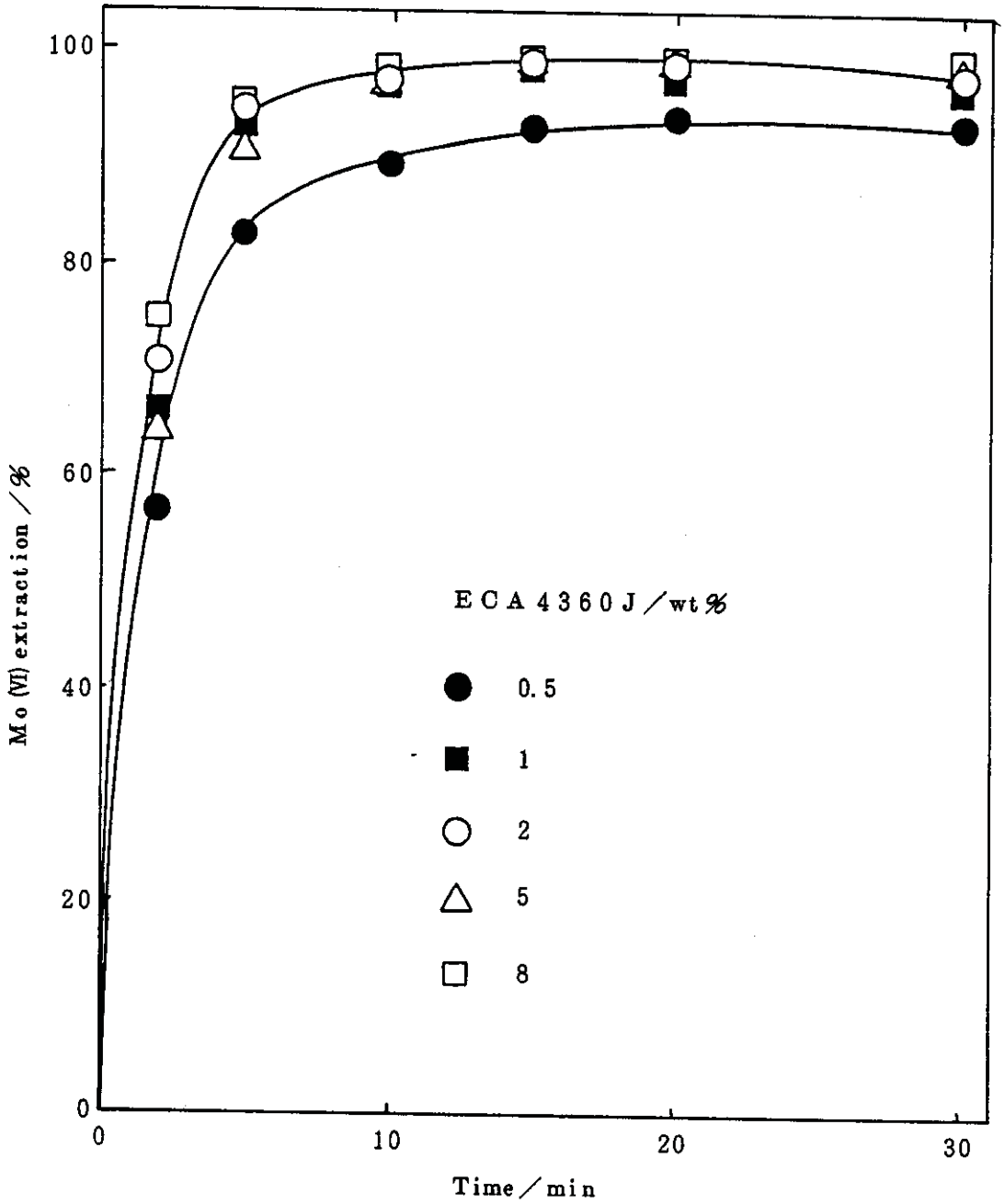


図２－２　Mo(Ⅵ)抽出に及ぼすECA4360J濃度の影響

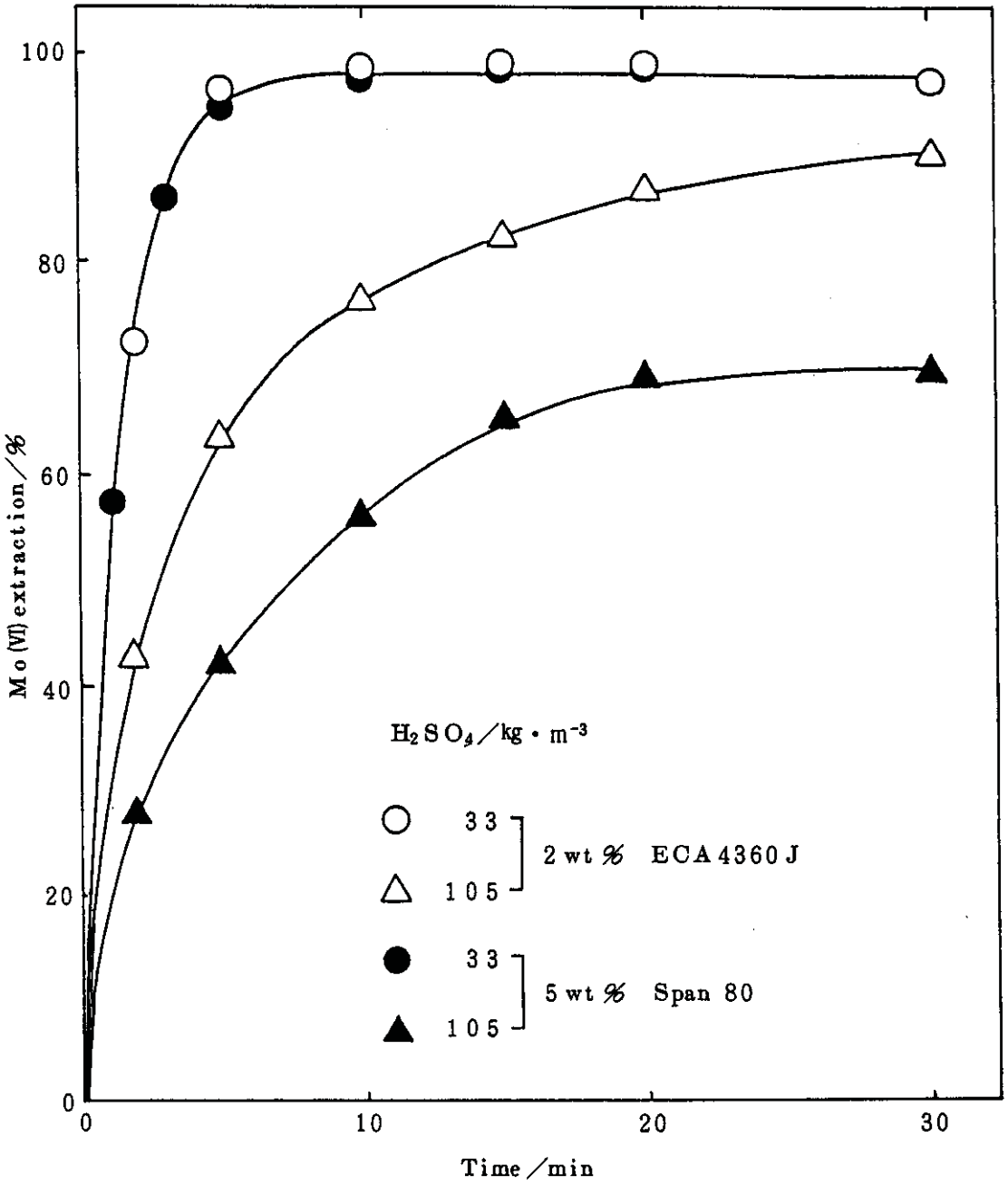


図２－３　Mo(Ⅵ) 抽出に及ぼす界面活性剤の種類の影響

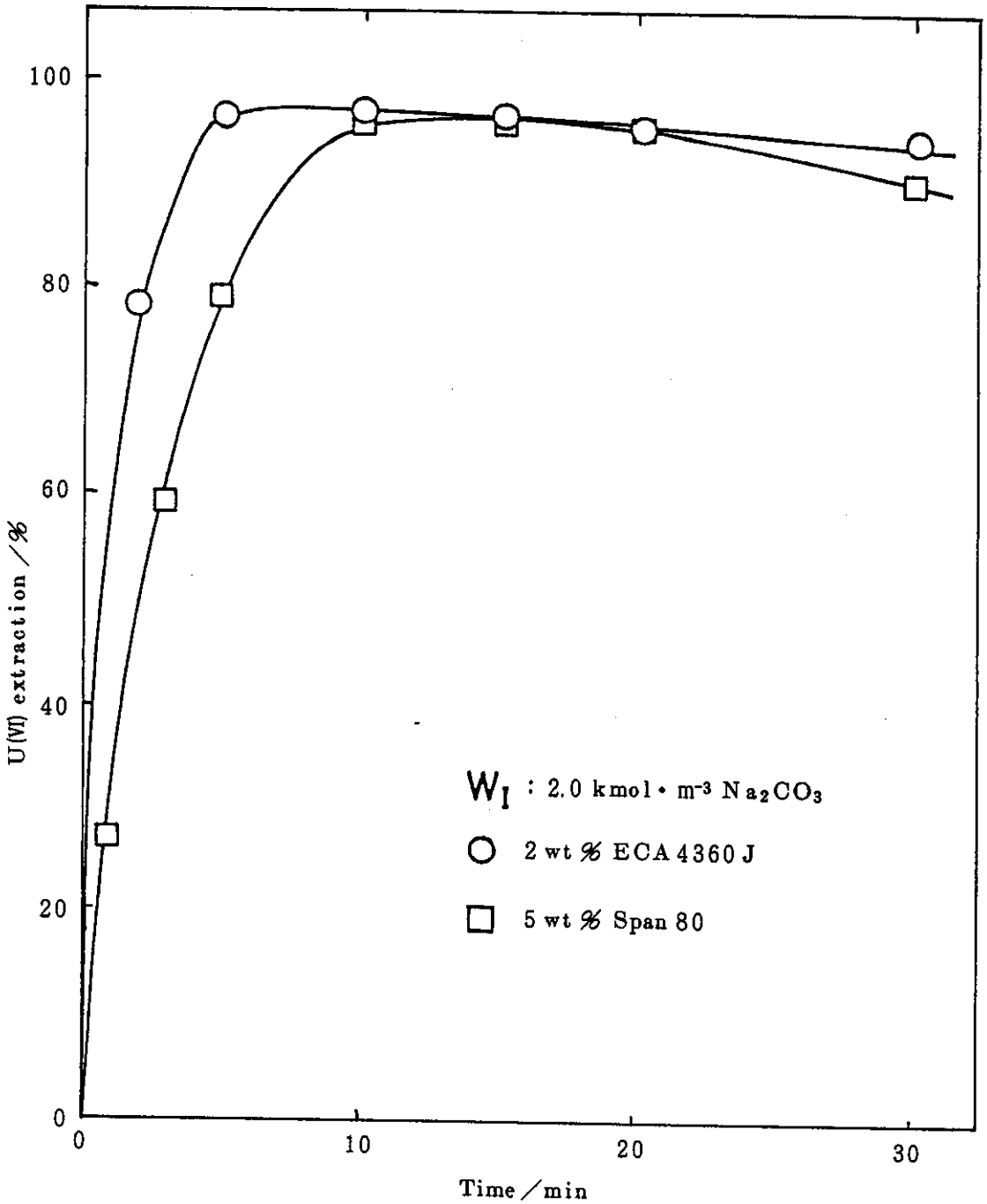


図２－４　U（Ⅵ）の抽出率に及ぼす界面活性剤の種類の影響

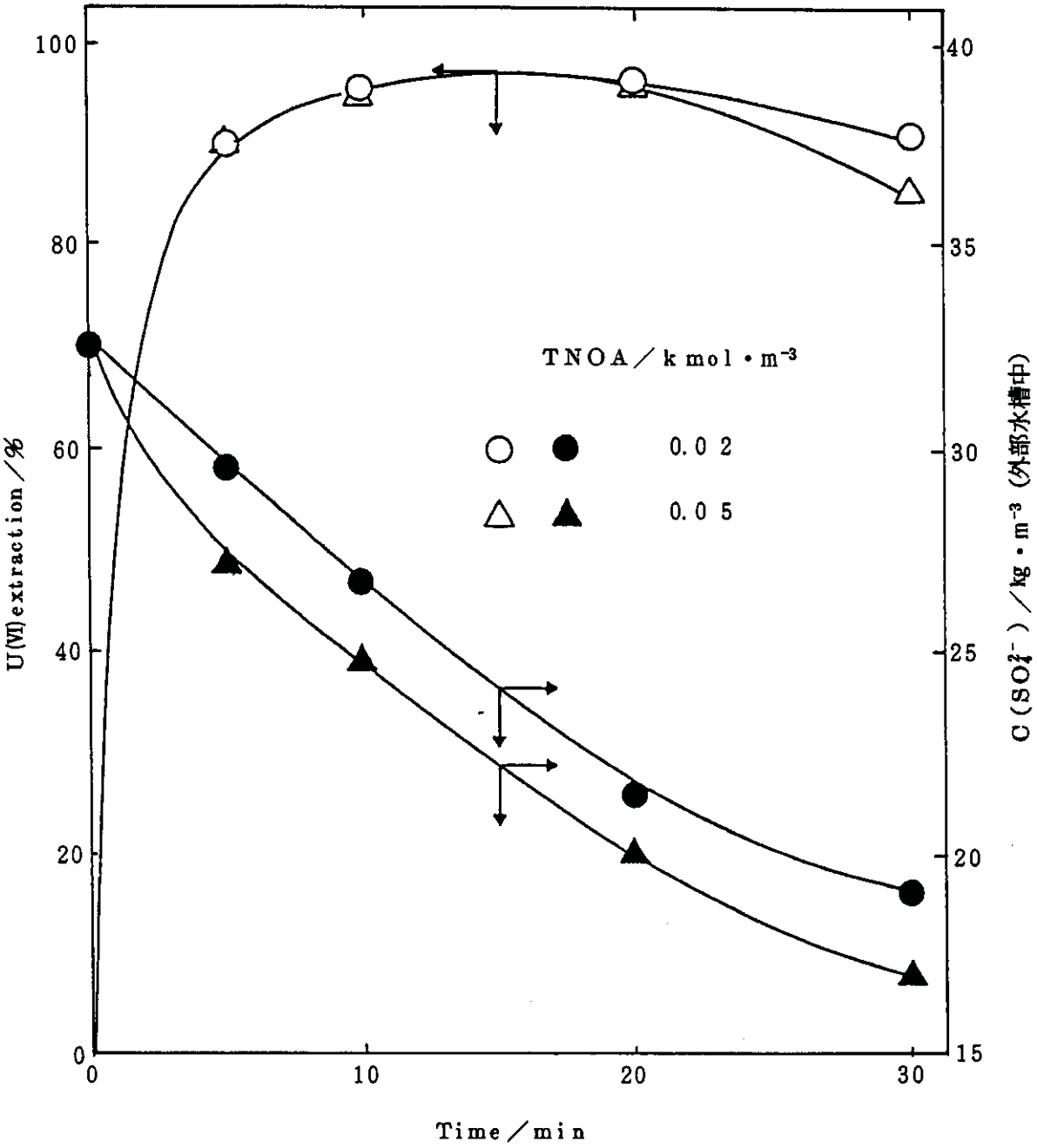


図２－５　U(Ⅵ)抽出に及ぼすＴＮＯＡ濃度の影響

表２－１　二段階抽出における初期U(Ⅵ)濃度及び抽出残液中のU(Ⅵ)濃度

		Surfactant	Na_2CO_3／kmol・m^{-3}	U(Ⅵ)／kg・m^{-3}	
				Initial	Final
S 1	(a)	2 wt % ECA 4360 J	1.5	1.11	0.09
	(b)	5 wt % Span 80	2.0	1.15	0.26
	(c)	5 wt % Span 80	2.0	0.58	0.07
S 2	(a)	2 wt % ECA 4360 J	1.5	0.111	0.0011
	(b)	5 wt % Span 80	2.0	0.29	0.007
	(c)	5 wt % Span 80	2.0	0.115	0.0011

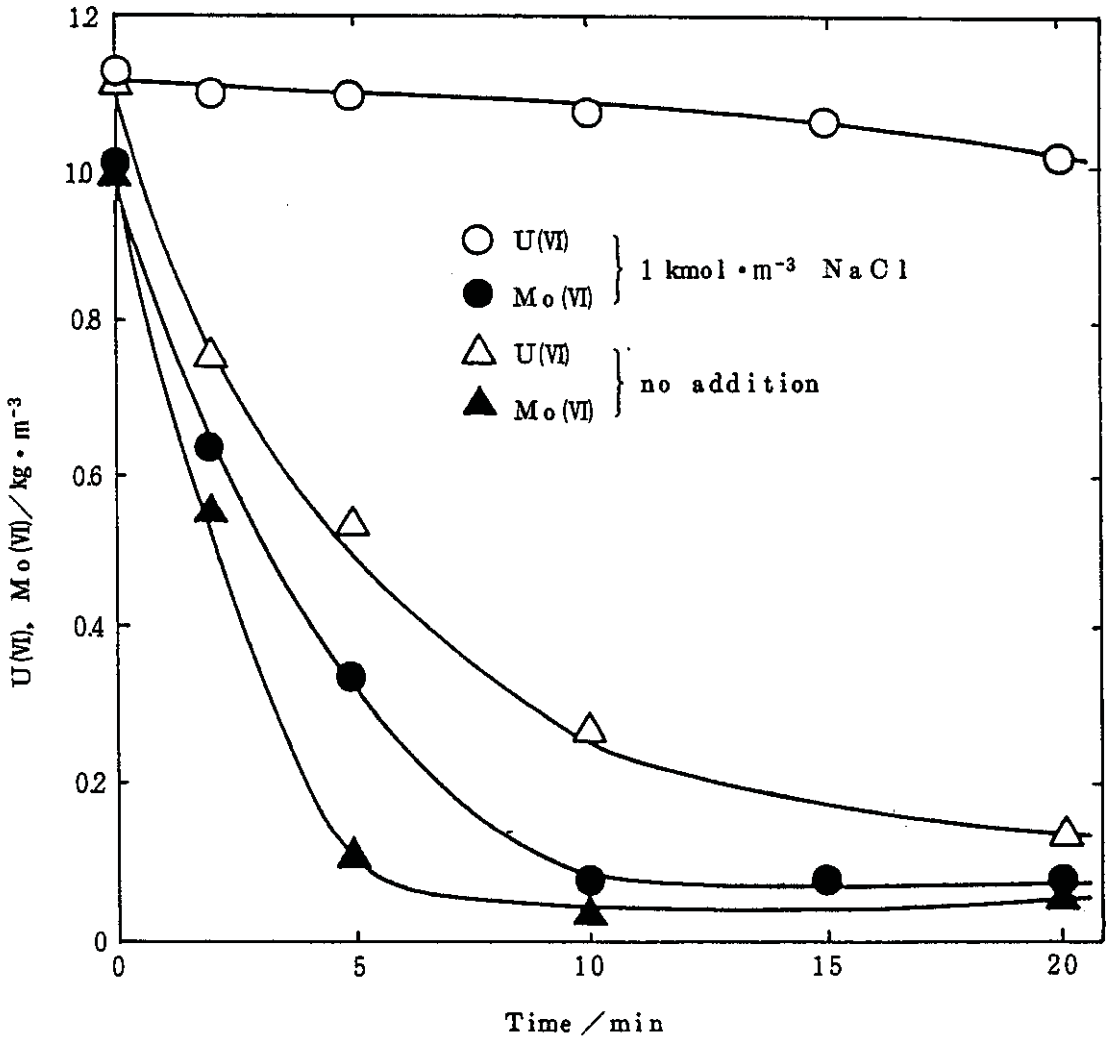


図２－６　U(Ⅵ)抽出に及ぼす外部水相へのＮａＣｌ添加の影響

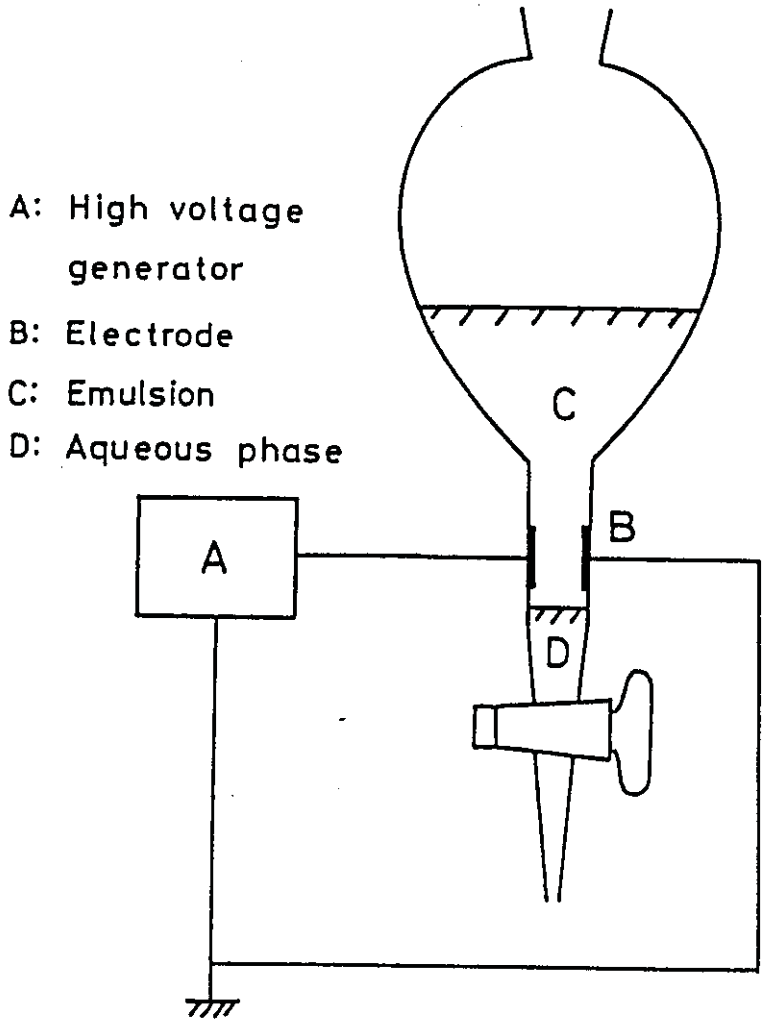


図３－１　解乳化実験で用いた装置の模式図

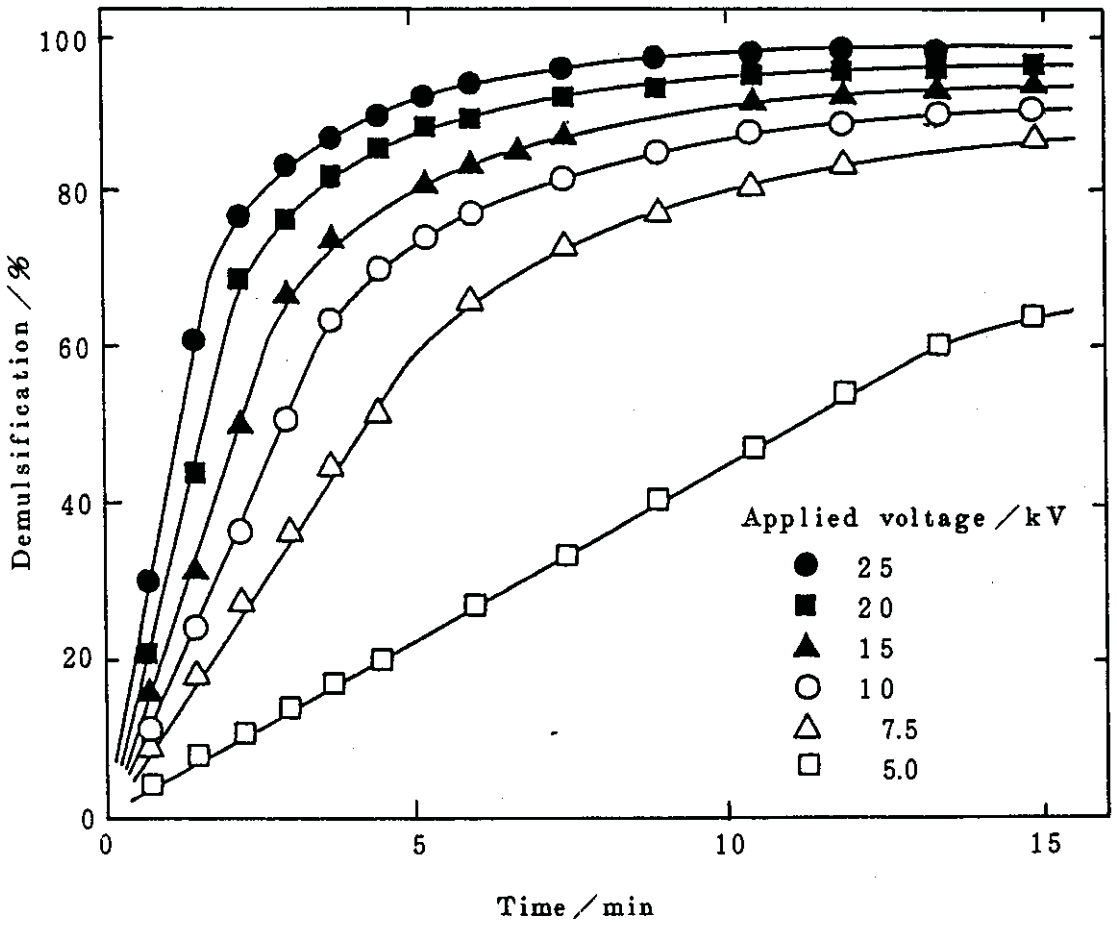


図３－２　エマルジョンの解乳化に及ぼす印加電圧の影響

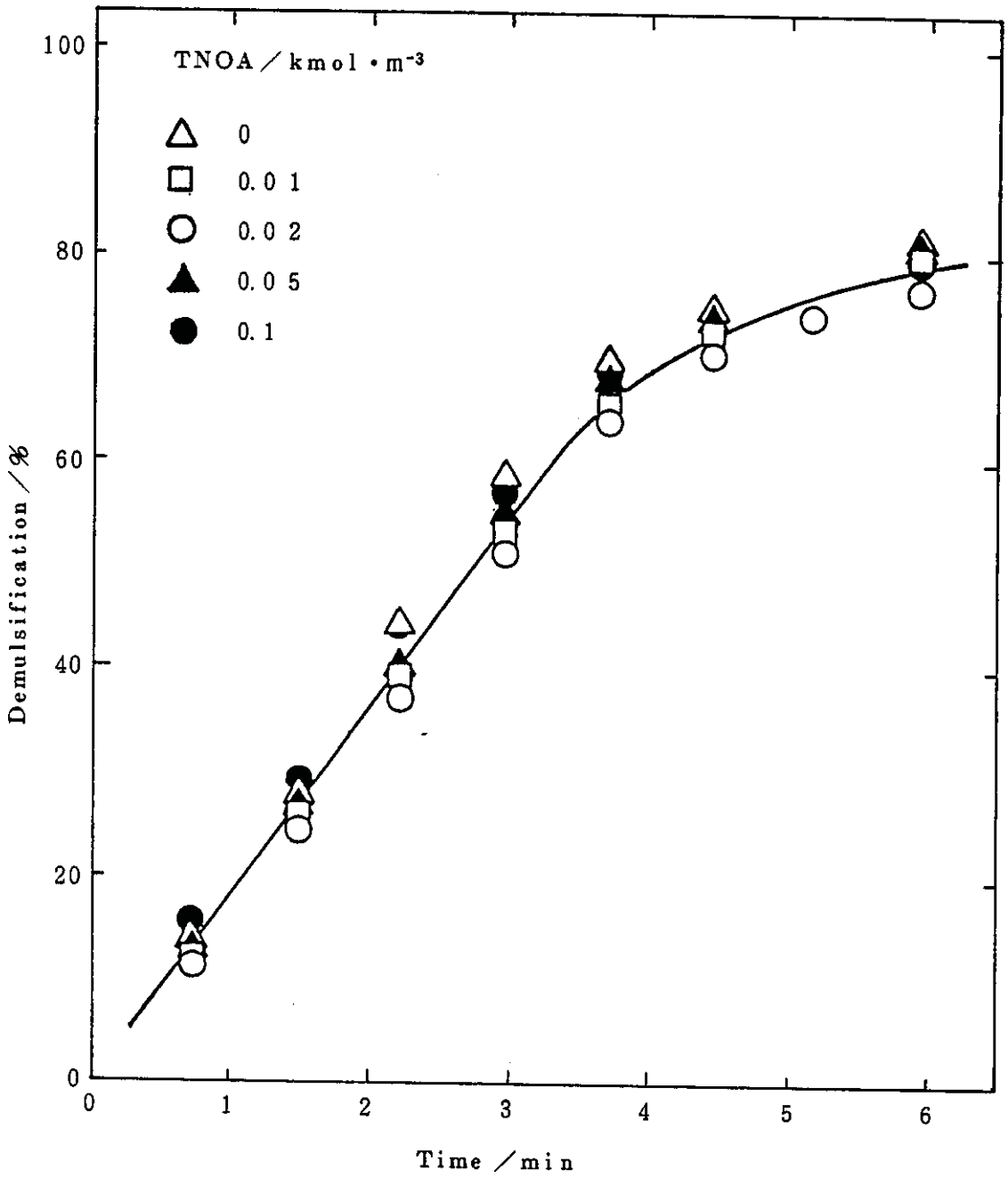


図３－３　エマルジョンの解乳化に及ぼすＴＮＯＡの濃度の影響

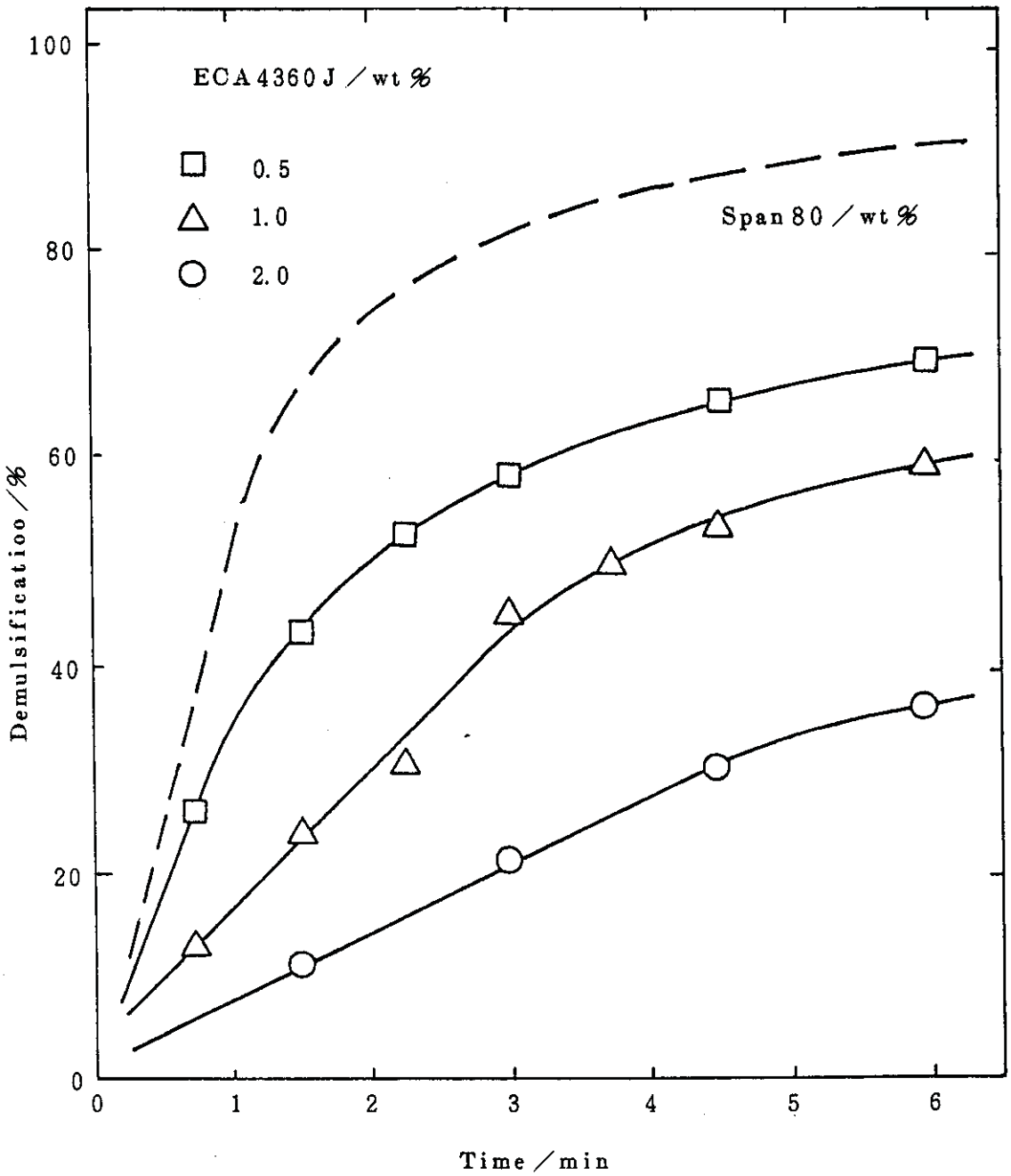


図３－４　エマルジョンの解乳化に及ぼすＥＣＡ４３６０Ｊの濃度の影響

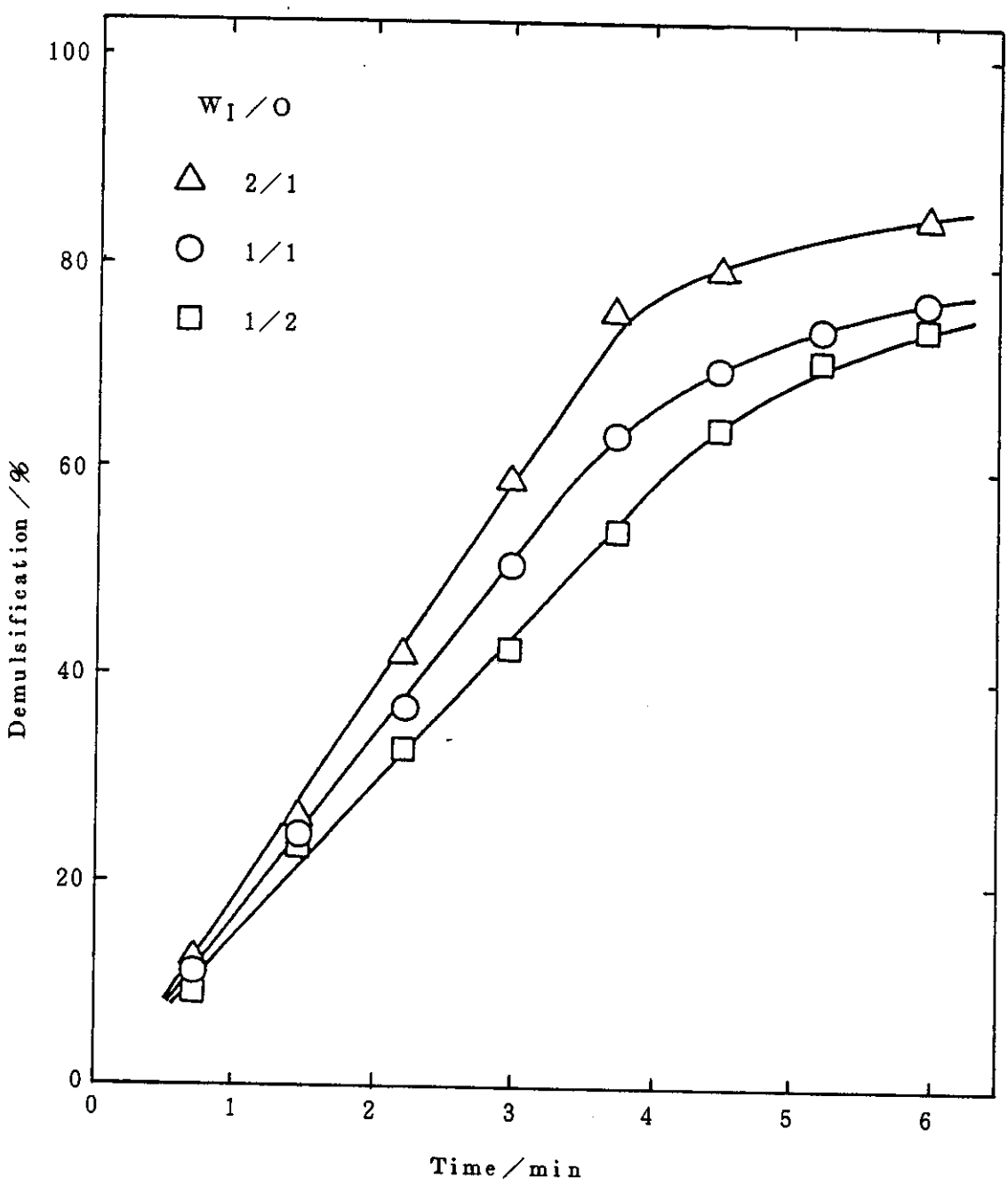


図３－５　エマルジョンの解乳化に及ぼす内部水相と有機相の体積比の影響

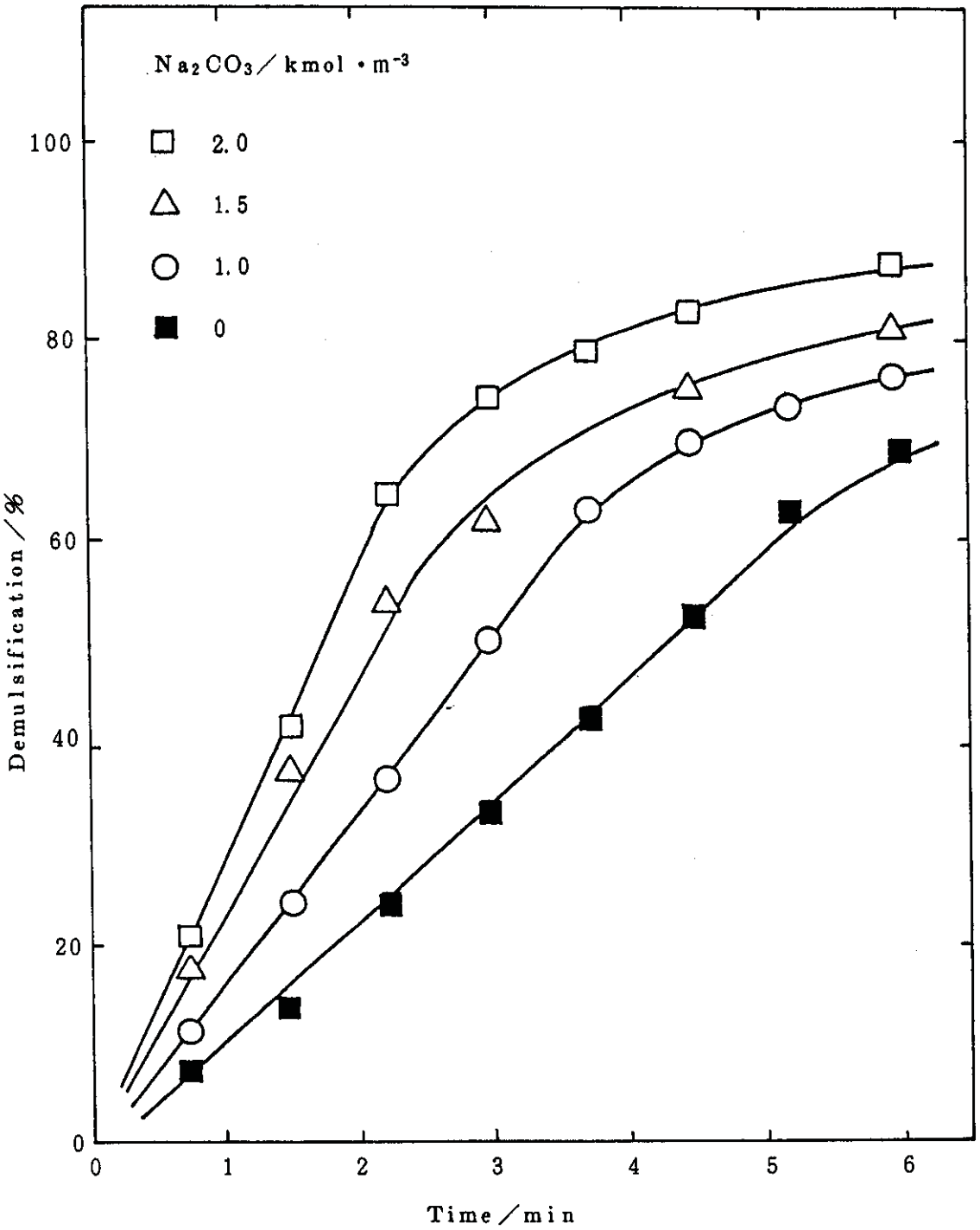


図３－６　エマルジョンの解乳化に及ぼすNa_2CO_3の濃度の影響

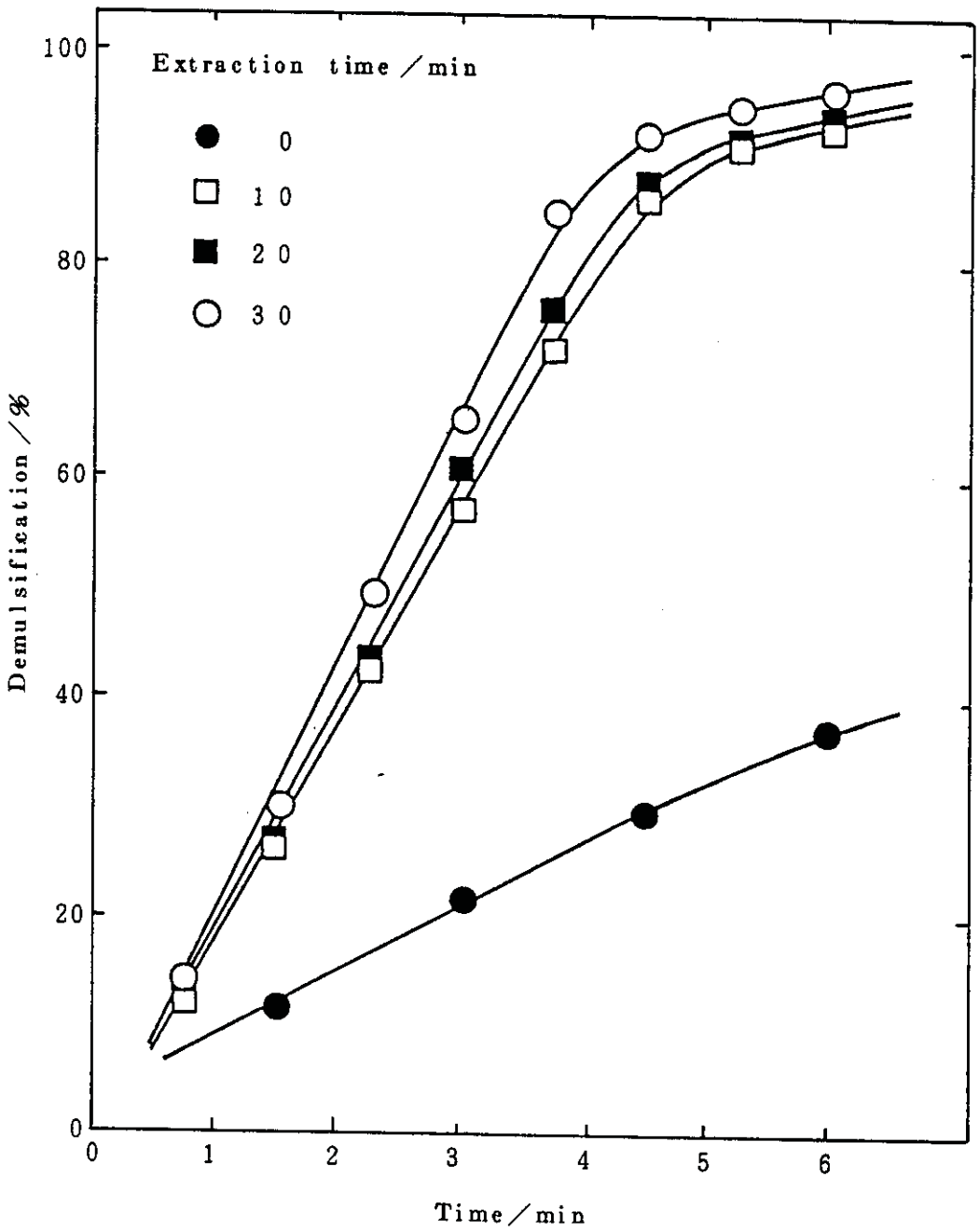


図３－７　エマルジョンの解乳化に及ぼす抽出時間の影響

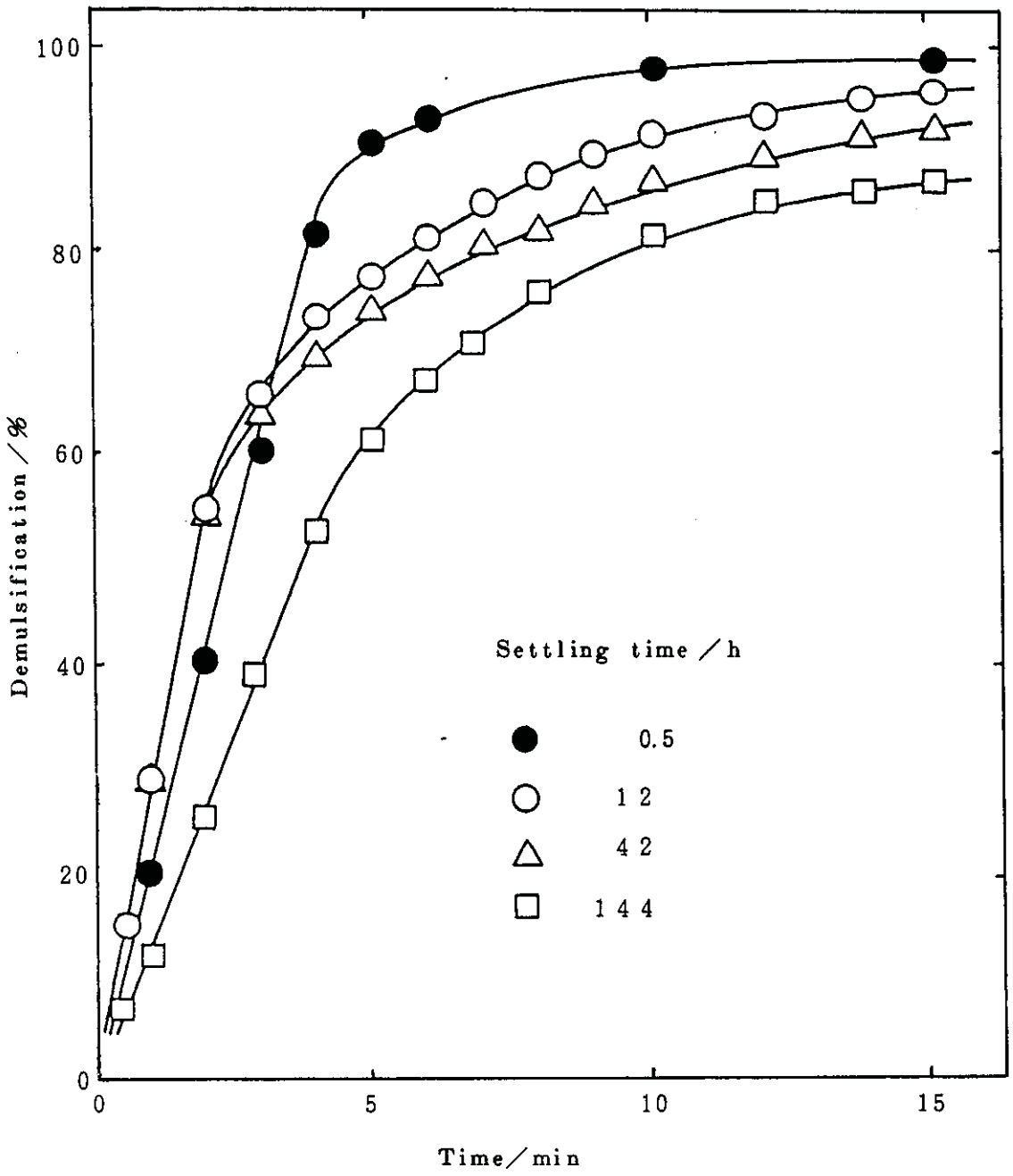


図３－８　エマルジョンの解乳化に及ぼす，抽出実験後のエマルジョンの放置時間の影響

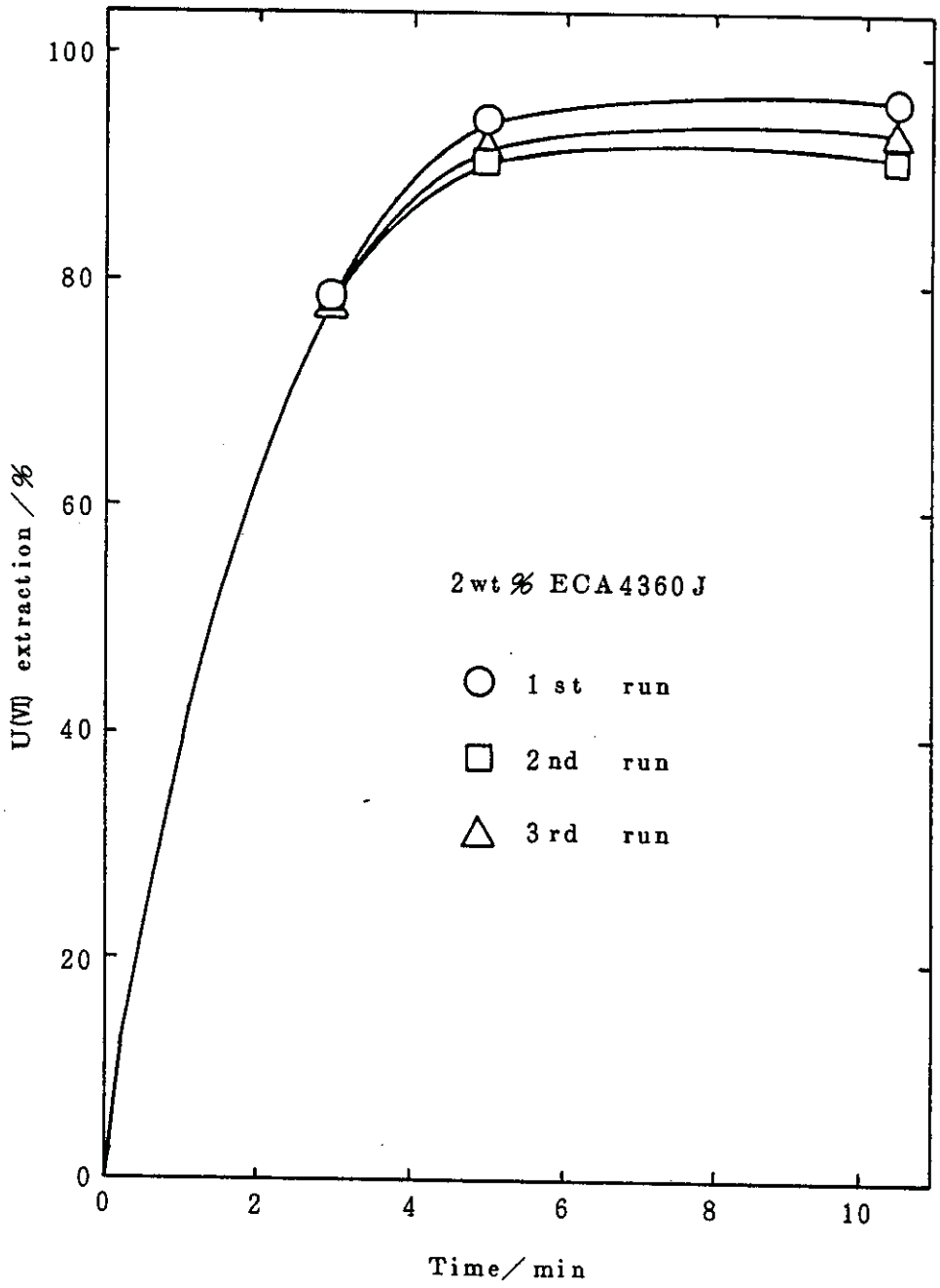


図３－９　界面活性剤としてＥＣＡ４３６０Ｊを含む回収有機相を用いて作製したエマルジョンによるＵ(Ⅵ)の抽出

2－5　生体系物質によるウラン吸着試験研究

報告者　環境資源開発課　河　本　薫　明

1. は　じ　め　に

ウラン製錬廃水，鉱山水等のウラン回収，除去処理研究を進めているところであるが，従来の無機系あるいは合成キレート樹脂ではなく，優れた重金属イオン濃縮能をもったバイオマスが知られている。このバイオマスのうちタンニン系吸着剤を利用し，夜次ダム廃水中の微量ウランの回収，除去試験を実施し実用化への適用性を検討した。

2. バイオマスとは

ポリフェノール系の物質を含む，果物の皮などを材料とするバイオマス（生物資源）であるクリ果皮，タマネギ外皮，オレンジ皮等が優れたウラン濃縮能をもっていることが知られている。これらのバイオマスによるウラン濃縮における実態や機構については，カルボキシル基，リン酸基及びポリオキシフェニル基などの官能基がウラン吸着に強く関与しているためである。

その中でもポリオキシフェル基を多数もっているタンニン系化合物がウラン，トリウムなどに対して極めて強い親和性を示すことが見出され，新規のウラン吸着剤として着目されている。

3. タンニン系吸着剤の概要

タンニンを多量に含んでいる柿渋は，安価で，自然界に豊富に存在する天然資源であり，通常，液体又は粉末状として得られるが，そのまゝの形態ではウラン吸着剤として利用できないため種々の方法で固定化が試みられている。

その一例として，液状の柿渋をグルタルアルデヒドやホルムアルデヒドと接触させ柿渋を水に溶けないゲル状に変換し，この固定化柿渋をウラン吸着剤として使用する。

固定化柿渋が極めて高いウラン吸着能を示すのは，柿渋中にはタンニン，フラボノールなどポリフェノールなどのポリフェノール系化合物が著量存在し，これらのもっている多数の隣接OH基がウランとキレートリングを形成するためと考えられている。また，柿渋をゲル状物質に固定化することにより，隣接OH基とウランとがキレートリングをさらに作り易い立体的な場をつくり，且つ，この物質は極めて親水性であるのでウランに対して強い親和性を示すのである。（第１図）

4. ダム廃水からのウラン回収除去試験

固定化タンニン（固定化柿渋）を使用し，夜次ダム水からのウラン回収除去試験を行った。

以下の結果が得られた。

1）ウラン吸着におよぼすpHの影響（バッチ法）

ダム水のpHを4，5，6，7及び8の5段階に変え吸着におよぼす影響を調べた。

（結果）　ウラン吸着量はpH 6で最大値を示しpH 5～8の範囲で利用できることがわかった。（第2図）

2）ウラン吸着におよぼす水温の影響（バッチ法）

ダム水の温度を10，20，30及び40℃の4段階に変え吸着におよぼす影響を調べた。

（結果）　ウランの吸着は30°～40℃で高い値を示すが，液温の低下に伴ない減少する傾向が認められた。（第3図）

3）ウランの脱着（バッチ法）

固定化柿渋に吸着されたウランを脱着するため塩酸，硫酸を使ってその脱着条件を調べた。

（結果）　塩酸，硫酸，いずれの酸についても0.1 N 程度の薄い酸濃度で吸着されたウランを定量的に脱着できることがわかった。（第1表）

4）カラム法によるウラン回収

内径8㎜のカラムを使ってカラム法によるウラン回収試験を行った。

（結果）　吸着剤容積の約2000倍のダム廃水を流しても100％のウランを回収することができ，ダム廃水中に存在しているppb ～ppm レベルの微量ウランを定量的に回収できることがわかった。（第4表）

また，ダム水中に溶存している陰イオンについて検討した結果については，ほとんど吸着されず素通りしてくることがわかった。（第2表）

5）吸脱着繰り返し試験

バッチ法及びカラム法による吸脱試験を行った。

（結果）　バッチ法による吸脱着試験を10回繰り返しても吸着能の劣化は認められず吸脱着操作を繰り返し行えることがわかった。また，カラム法による吸脱着試験を5回繰り返しても，バッチ法同様吸着能の劣化は全く認められず，吸脱着操作を繰り返し行えることがわかった。（第4図，第5図）

6. 結果（今後の課題）

固定化柿渋は極めて優れたウラン吸着能をもっており，ppbレベルの低濃度のウラン溶液からもppmの高濃度のウランからも効率良くウラン回収できることがわかり，また吸着されたウランは0.1N程度の薄い酸溶液で容易に脱着することができ，繰り返し使用しても吸着能が劣化しないことがわかった。

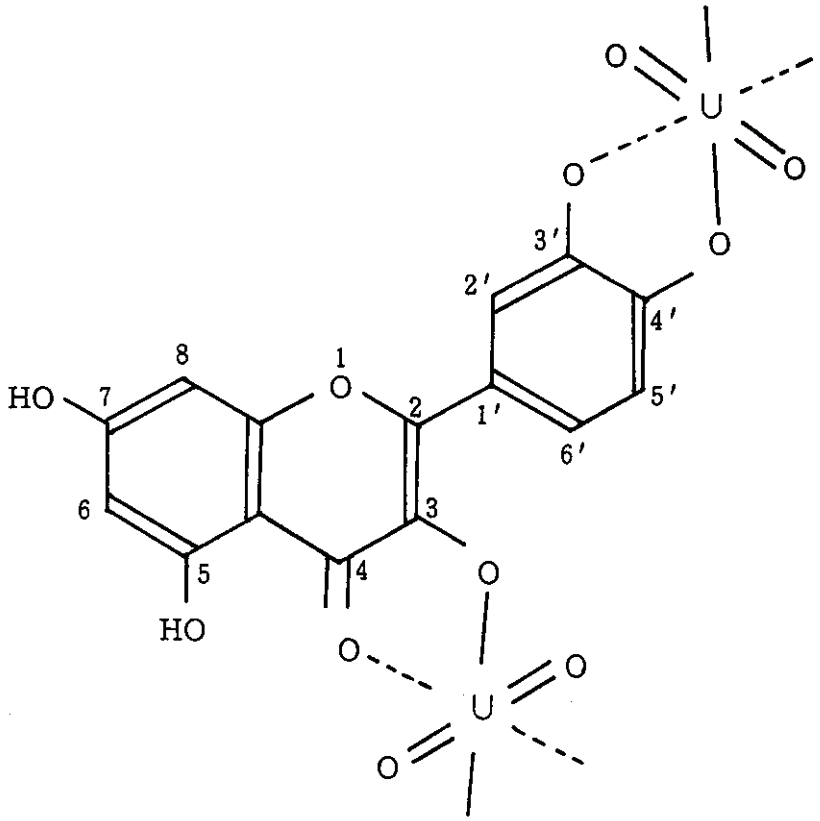
以上の知見に基づき，今後以下の事項について検討を行う。

① スケールアップテスト（数百～数千リットル規模）を行い，基礎条件の総合的解析を行う。

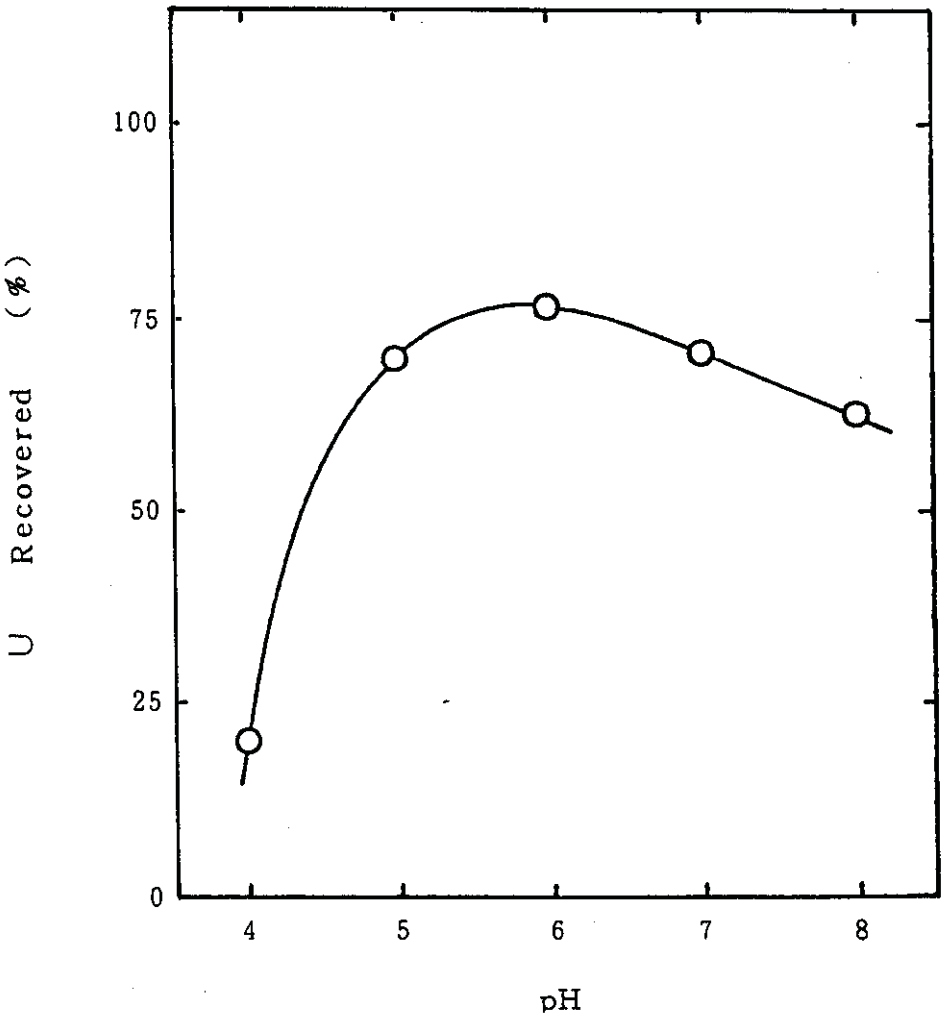
② 高速条件下（SV：100～200 h^{-1}）でのウラン吸着能の調査

③ トリウム，ラジウム及び各種金属の吸着能調査の検討

以　上

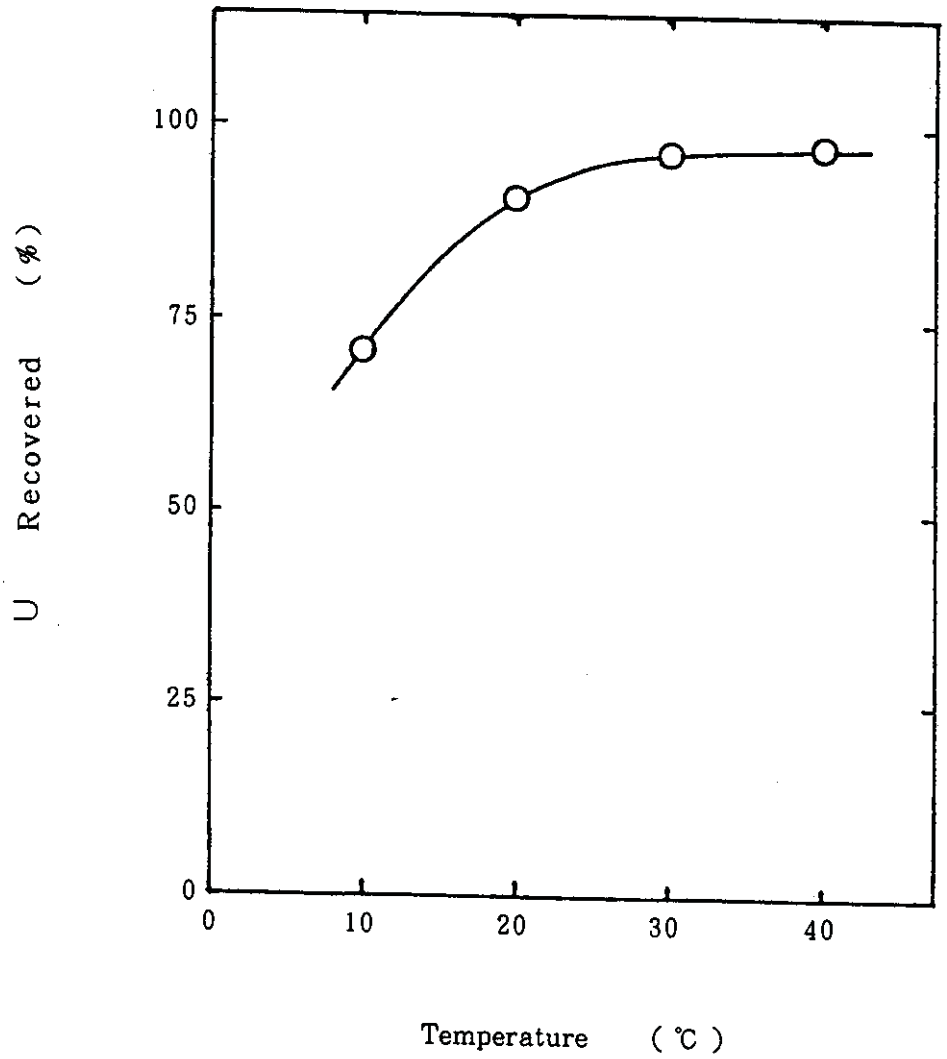


第１図　クェルセチンにおけるウラニルイオンのキレート形成



第２図　固定化柿渋のウラン吸着におよぼすダム水のpHの影響

５ppmのウランを添加したダム水のpHを，４～８の５段階に変え，それぞれの溶液に，吸着剤５mg（乾重量として）を，室温で30分間撹拌しながら接触させた。吸着実験後，濾過して吸着剤を除き，溶液中のウランをアルセナゾⅢ比色法で定量した。



第3図　固定化柿渋のウラン吸着におよぼすダム水の水温の影響

5 ppmのウランを添加したダム水（150 ml，PH 6）の水温を，10，20，30，40℃の4段階に変え，それぞれの溶液に，吸着剤5 mg（乾重量として）を30分間撹拌しながら接触させた。

第1表　固定化柿渋に吸着されたウランの脱着

脱・着　液	ウラン脱着率（%）
0.1N　HCl	100
0.5N　HCl	100
0.1N　H_2SO_4	100
0.5N　H_2SO_4	100

5ppmのウランを添加したダム水150ml（PH6）に，吸着剤5mg（乾重量として）を，室温で30分間撹拌しながら接触させ，ウランを吸着させた。吸着されたウランは，各酸溶液20mlで脱着した。なお，ウランはICP法で定量した。

第２表　ダム水中の陰イオン組成

陰イオン	濃　　度（PPm）	
	ダム原水	カラム流出液
Cl^-	17.1	17.0
SO_4^{2-}	147.8	147.0
Br^-	<0.10	<0.10
NO_3^-	0.44	0.33

測定条件：島津イオンタロマトグラフＨＩＣ－６Ａ

カラム：Shim-Pak　IC—Al

移動相：2.5ｍＭフタル酸

2.4ｍＭトリス

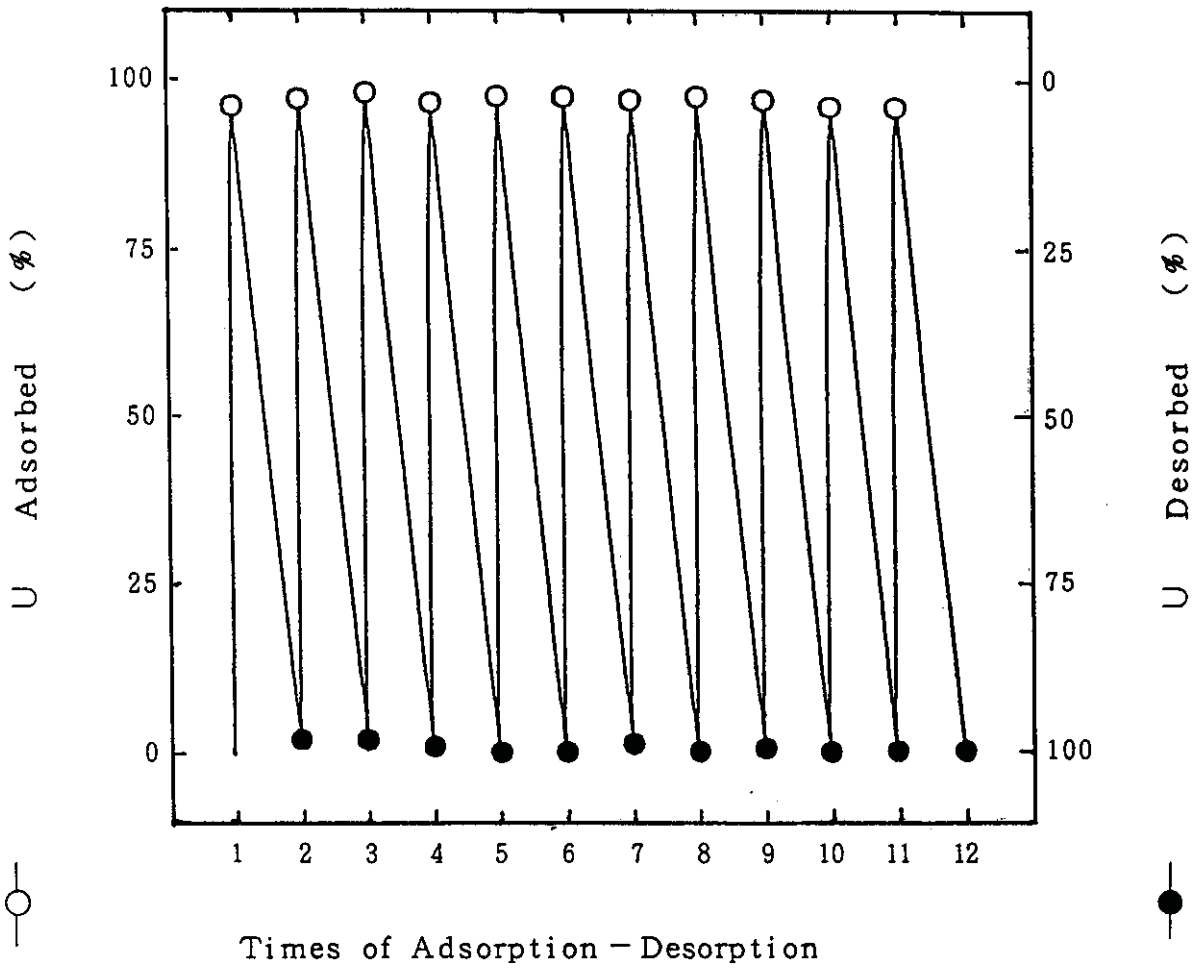
（ｐＨ3.96）

オーブン温度：40℃

圧力：120 kgf/cm²

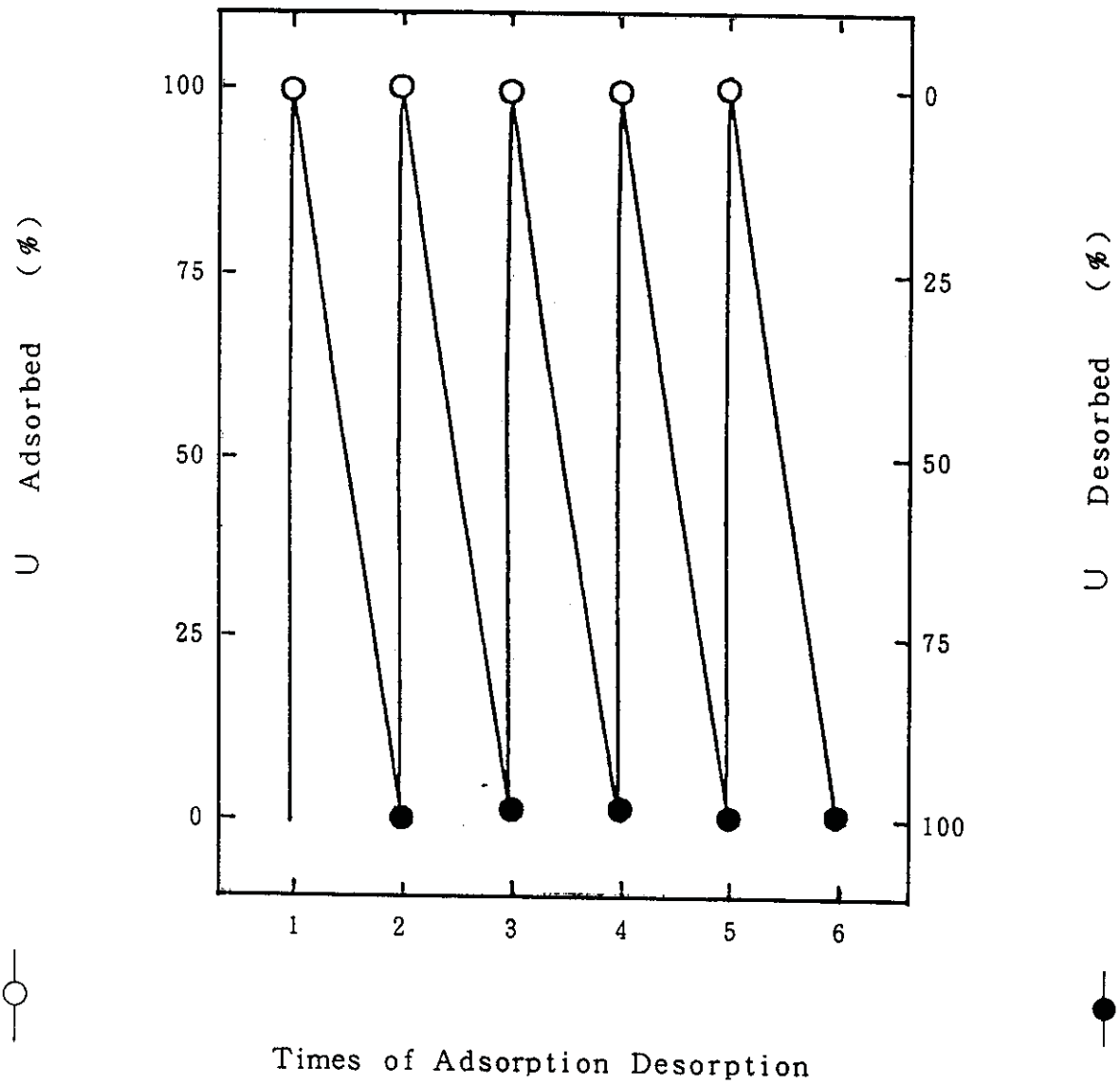
流速：1.5 ml/分

供試水：20 μl



第4図　バッチ法によるウラン吸脱着繰り返し試験

5 ppmのウランを添加したダム水100 mlに，吸着剤10 mg（乾重量として）を，室温で，30分間撹拌しながら接触させた。吸着されたウランは，0.1 N　HCl 20 mlで脱着した。



第5図　カラム法によるウラン吸脱着繰り返し試験

内径8㎜，高さ40㎜，床容積2.0mlのカラムに，5㎪のウランを添加したダム水50mlを，S．V　40 h^{-1}で通した。吸着されたウランは，0.1N　HCl 20mlで脱着した（S．V　20 h^{-1}）

第3表　カラム法によるダム水からのウラン回収

試験Ⅰ．担体97.6 mg（乾重量として）S.V 42h⁻¹		
分取		ウラン回収率（%）
フラクションNo.	液量（ml）	
1	1160	100
2	916	100
3	1109	100
4	878	100

試験Ⅱ．担体97.9 mg（乾重量として）S.V 40h⁻¹		
分取		ウラン回収率（%）
フラクションNo.	液量（ml）	
1	1121	100
2	886	100
3	920	100
4	842	100

内径8 mmφ，高さ40 mm，床容積2.0 mlのカラムに，ダム水（pH 7.93，U 11.2 ppb）を通した。　2連試験。

2－6　X線マイクロアナライザ（EPMA）を用いた固体表面微小部元素分析技術開発

報告者　環境資源開発課　○[redacted]

1. はじめに

材料科学や地球科学など固相の関与する化学反応の詳細なプロセス，メカニズムの解明には，固体表面の微小部分の化学分析が必要不可欠となっている。今回，固体表面微小部分の化学組成分析装置であるEPMAの導入に伴い，分析領域精度を必要とする超微小試料及び電子ビームによるダメージを受けやすい試料を対象とした分析技術開発を行った結果を報告する。

2. EPMAの概要

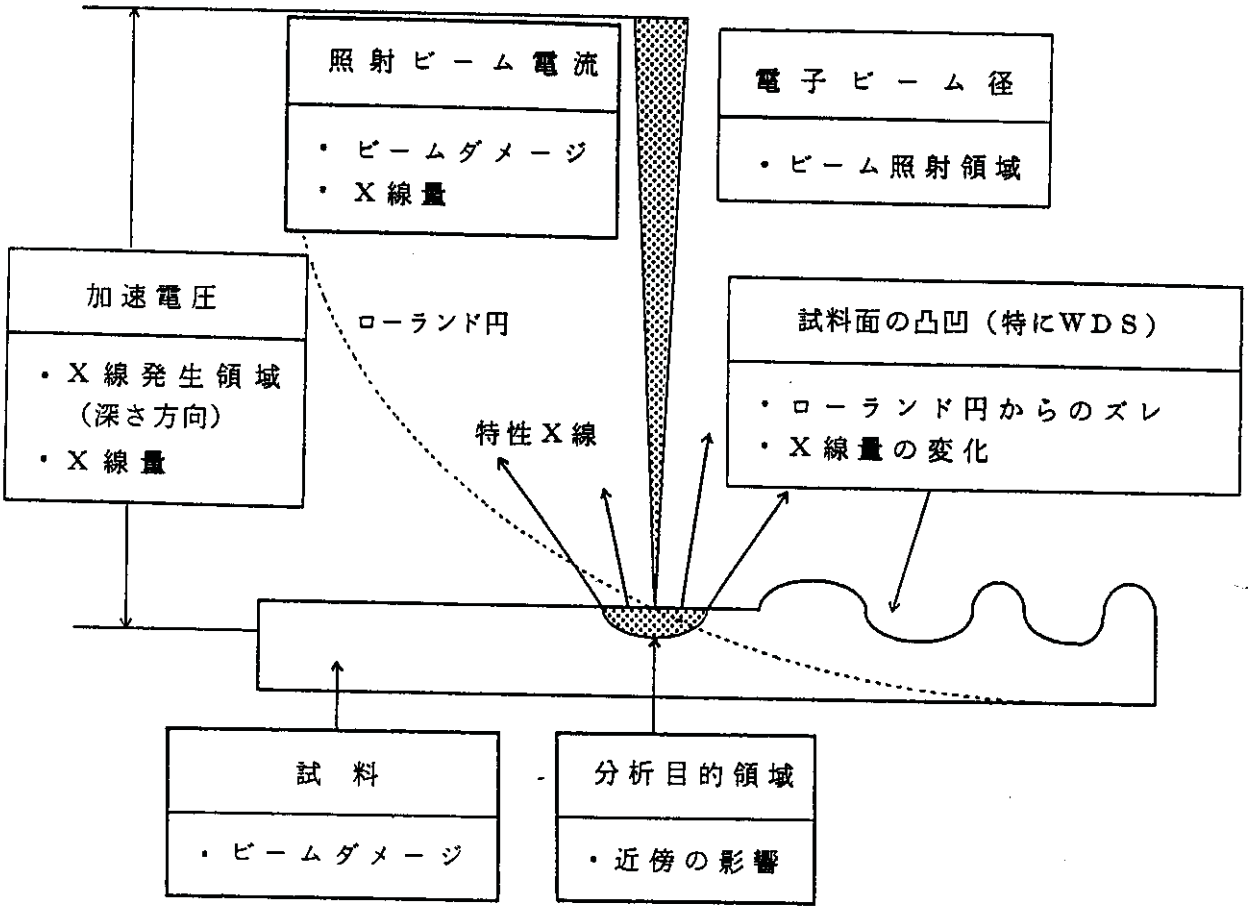
EPMAは固体試料の表面に細く絞った電子線を照射し，発生する特性X線等を検出し，化学組成を得るものである。線分析や面分析も行える。分析の際，考慮すべき条件は電子線照射系では，照射ビーム電流，ビーム径，加速電圧等があり，分析試料ではビームダメージによる試料自身の変形及び破損，表面の凹凸等があげられる（図－1）。X線の検出方法として，エネルギー分散型〔（以下，EDSと略す）；測定速度，凹凸試料測定及び試料にダメージを与えない分析に優れる〕と波長分散型〔（以下，WDSと略す）；定量精度と微量元素分析に優れ，分析元素範囲が広い〕の2種類があり，分析目的に応じて使用する（表－1）。

3. 超微小試料の分析技術開発

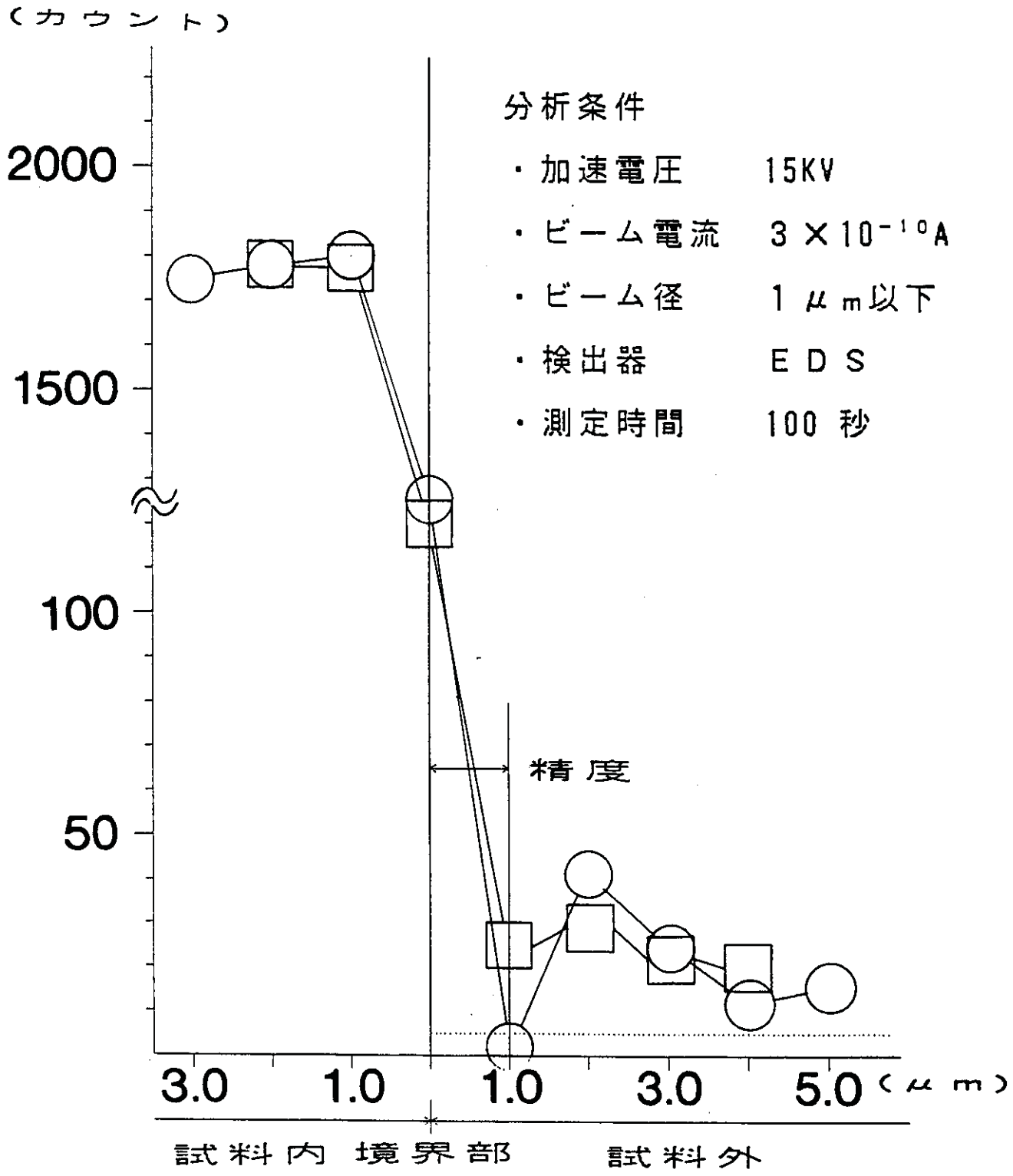
東濃鉱床においてウランの産状の解明を目的として電子顕微鏡観察を行った結果，1μm以下の超微小粒子が黒雲母の表面に見出され，これがウラン鉱物か確認する必要が生じた。このような超微小粒子はビーム径を最小に絞り，且つビーム照射領域外の影響を考慮した分析が必要である。ビーム照射領域外の影響のない条件を把握するためEDSを用いて，Ag標準試料(ASTIMEX社)の境界部での，Agのピーク強度変化の測定を行った。ビーム径1μm以下の時，ビーム照射領域外の影響は±1μm以上では検出されず，3μm以上の大きさの試料であれば周辺の影響のない測定が可能であることが判った（図－2）。黒雲母表面の超微小粒子を分析した結果，U，Si，Al，Ca，Feが検出され，周辺の分析結果などを総合すると，ウラン鉱物である可能性が高いことが確認できた。

4. 電子ビームによるダメージを受けやすい試料の分析技術開発

濃縮フィード原料中の浮遊物質は，電子顕微鏡観察で形態の異なるいくつかのものが認められ，化学成分が異なることが予測されていた。このような試料は電子ビームによるダメージを受けやすいため（写真－1），弱いビームでダメージは少ないが微量分析が困難なEDSと，強いビームで微量分析は可能なもののダメージが大きいWDSを最適条件下で組み合わせることにより，分析を試みた。浮遊物質はU，F及び少量のSからなり，FやSはWDSのみで検出可能であった。最適条件は，ビーム電流が4×10^{-9} A 程度であることが判った（図－3）。 今回検討した試料においては，WDS が使用可能な範囲の最弱ビーム電流条件下で， 主成分については一応の分析を行うことができたが，さらにビーム電流を強めた条件下では，試料とテフロンフィルターに破損が起こり，これ以外の微量成分の検出には至っていない。これらの検出ならびにWDSを用いた測定が行えないさらに不安定な試料の分析のためには，試料冷却装置の導入を検討する必要があると思われる。

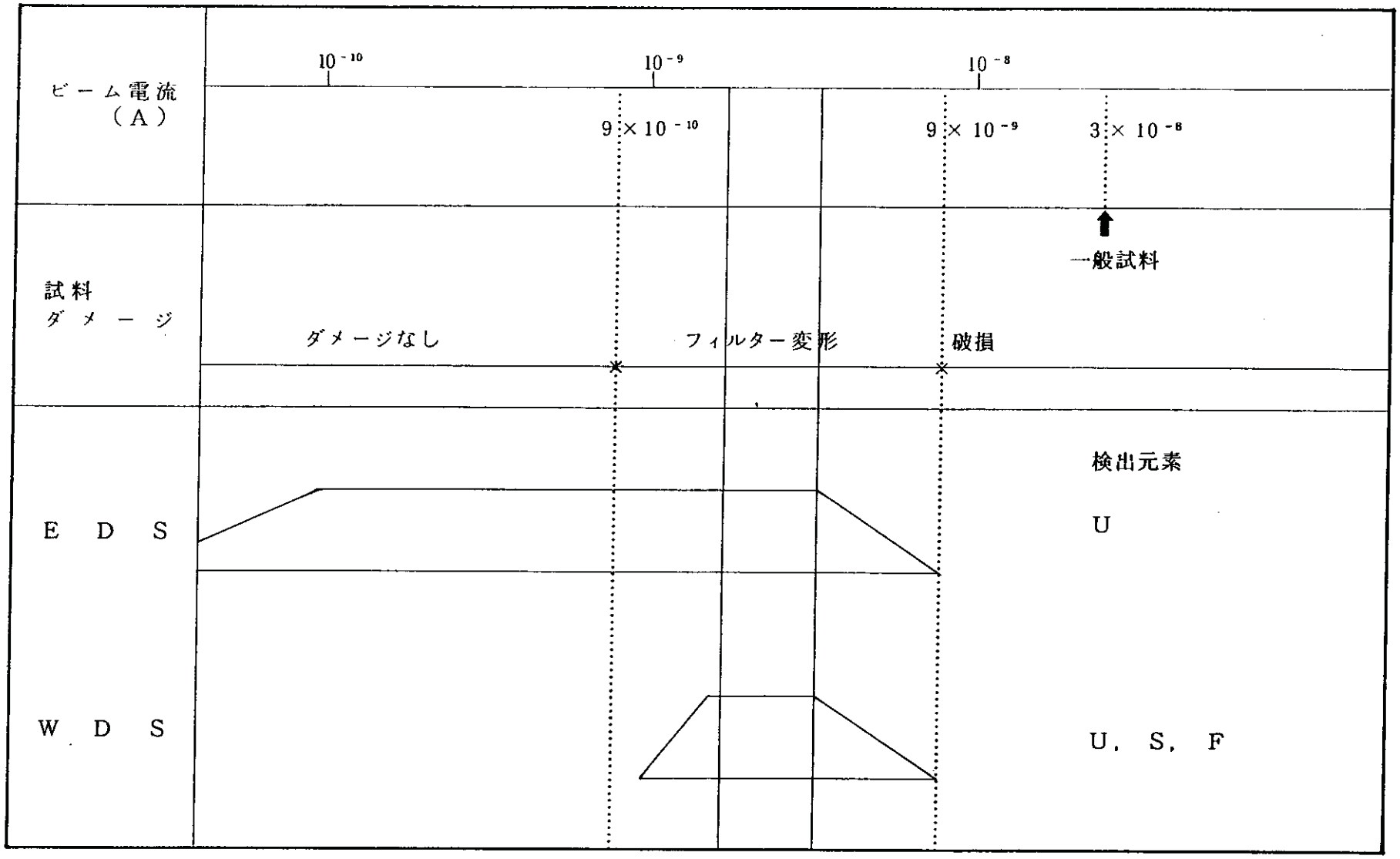


図－1　EPMA分析において考慮すべき諸条件

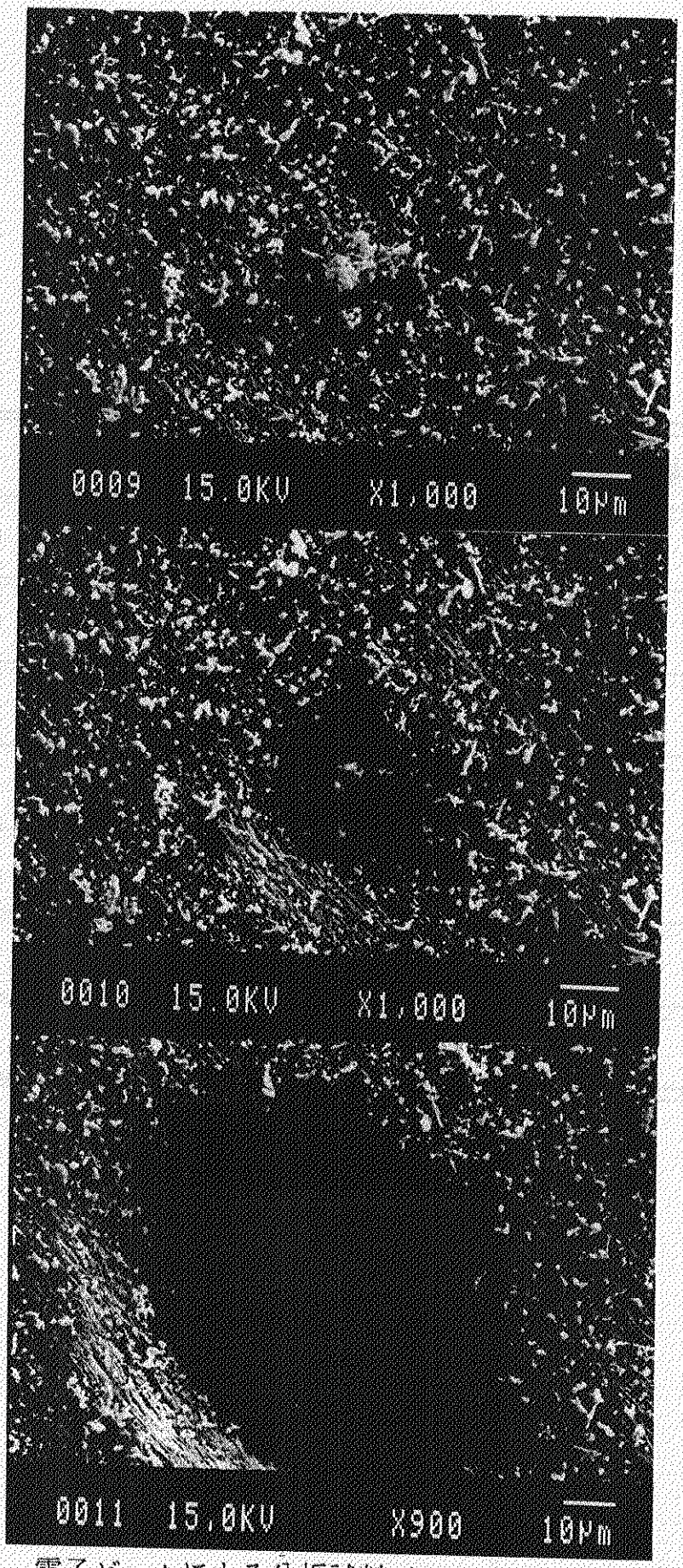


図－2　超微小部の分析精度の検討

分析は2箇所について行い，それぞれを○，□で示す。



図－3　ビーム電流を変化させた条件下でのEDS，WDSの分析可能範囲



A

B

C

写真－1　電子ビームによる分析試料ダメージ（電子顕微鏡写真）

A：電子ビーム電流　3×10^{-10} A程度，　B：電子ビーム電流　5×10^{-9} A，200秒照射
C：電子ビーム電流　9×10^{-9} A，200秒照射

表－1　X線検出器の特徴比較

比較項目	EDS	WDS
電流	10^{-10}～10^{-11} A	10^{-5}～10^{-9} A
ビームダメージ	弱い	強い
測定速度	速い	遅い
凹凸試料測定	得意	難しい
定量分析精度	良い	大変良い
微量分析精度	可	得意
測定元素	Na ～ U	B ～ U

2－7　鉱物試験研究

報告者　環境資源開発課　○[redacted]

1. はじめに

平成元年度の鉱物試験においては，既存手法に加えて，変質ハロー解析，有機地化学分析，産状解析（走査型および透過型電子顕微鏡）の高度化，化学分析（X線マイクロアナライザ）の高度化等新手法の導入および適用や技術開発を行いつつ試験研究を実施し，所内関係１０１件，海外探鉱関係１０８件（うち，ジンバブエ１０２件，カナダ６件），東濃鉱山ナチュラルアナログ関係５件の実績があった（表－１）。他に，ニジェール，中国は継続中，以下に，成因プロセス試験研究を進めているジンバブエ，およびウランの固定形態を解明した東濃月吉鉱床の成果を示す。

2. ジンバブエ鉱物試験

ジンバブエ・カニヤンバ（Kanyemba）鉱床の，還元鉱における変質ハローについて，特に粘土鉱物と主成分元素に着目して検討した。

本鉱床および近傍の粘土鉱物としては，X線回折では，smectite, mixed layer mica/smectite, hydromica minerals が確認される。これらの粘土鉱物の分布は鉱体の分布と極めて良い一致を示しており，高品位鉱石（＞1.0％U_3O_8）ではhydromica minerals, 低品位鉱石（1.0～0.01％U_3O_8）ではmixed layer mica/smectite が見出されるのに対し，非鉱化帯（＜0.01％U_3O_8）では smectite である（図－１）。mixed layer mica/smectite が見られる低品位鉱石は，hydromica minerals が見られる高品位鉱石の近傍に数ｍのオーダで分布する。高品位鉱石に見出されるhydromica minerals は，ＥＰＭＡ分析，ＴＥＭ，ＳＥＭ観察等に基づけばV-clayと考えられる。鉱床周辺のバルク試料の元素分析では，Ｖはウランと良い相関を示しており，ウラン鉱化作用との密接な関係を示唆している。

カニヤンバ鉱床において，小規模ではあるものの変質ハローが存在したことは，砂岩型ウラン鉱床の探査手法の一環として変質ハロー解析の適用を考慮する必要性を示している。また，本鉱床におけるＶ-clay を伴う変質ハローの存在は，ヒューメイトモデルが提唱されているグランツ地域のウラン鉱床とも類似しており，一連のＵ－Ｖ鉱化作用について統一的検討が必要であると思われる。今後，有機地化学分析の高度化などを行い，総合的研究を続ける。

3. 東濃月吉鉱床鉱物試験

岐阜県東濃地域月吉鉱床KNA－3号孔の土岐夾炭累層中の細一中礫岩，細一中粒砂岩中の富鉱部のウランの産状について，顕微鏡観察，X線回折，EPMA分析などを用いて検討した。

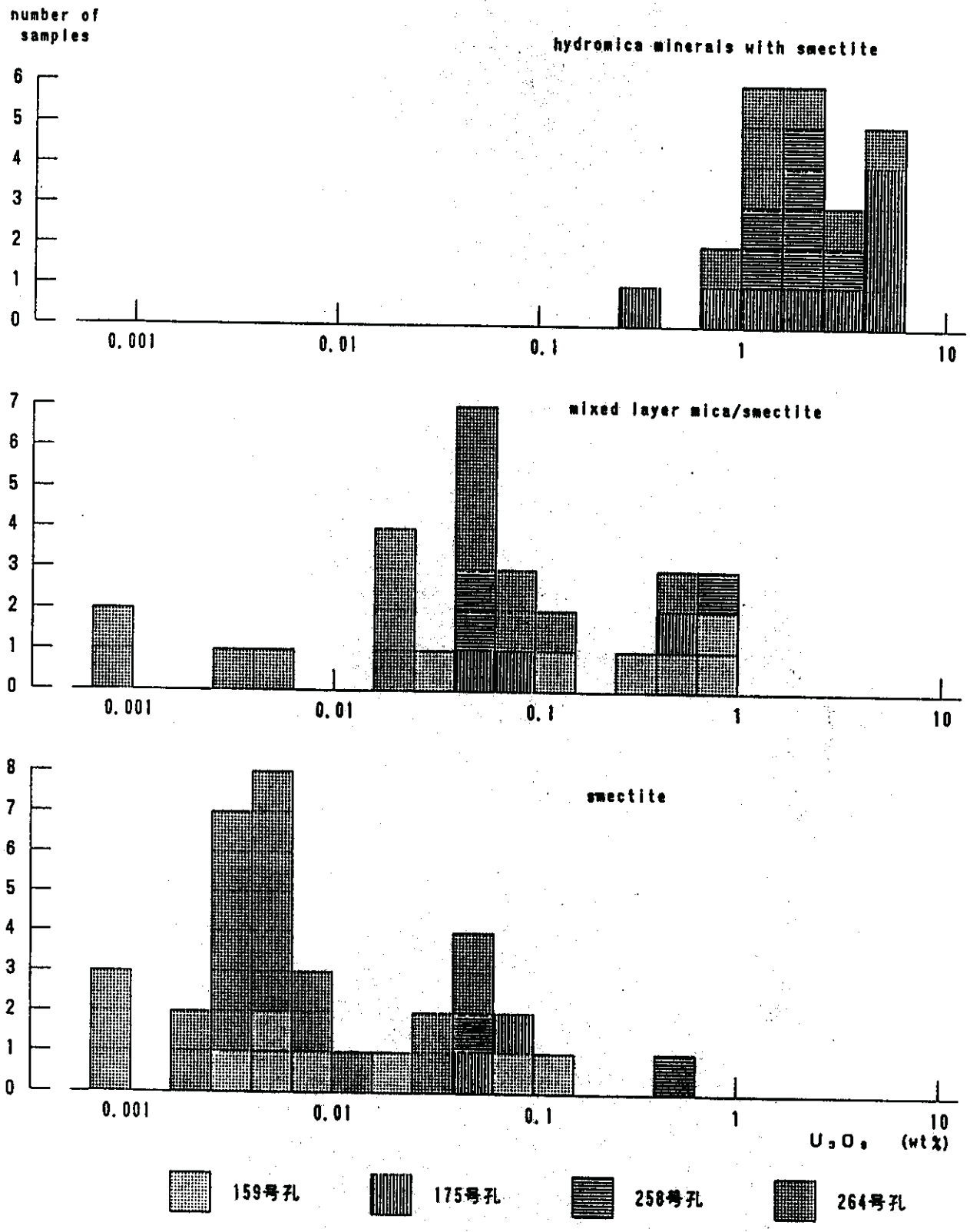
ウランの富鉱部は，オートラジオグラフなどによれば，ウランがbiotiteに富む部分，heulanditeと粘土鉱物に富む部分，および炭質物に富む部分に存在する。今回，特にbiotiteに富む部分について詳細な検討を行ったところ，biotiteは一部変質しており，変質部にはcoffinite, pitchblendeがsmectiteと共に見出され，一部pyriteを伴う部分があり，また，smectite中にbiotiteのrelictが認められることが明らかになった（図－2～9）。

以上，既にbiotiteのsmectite化の過程における変質部に，pyriteを伴ってcoffiniteなどのウランの一次鉱物が見出されたことは，変質部に選択的にウランが濃集し，還元環境下でウランが一次鉱物として固定されたことを示していると考えられる。今後，このウランの固定の地質環境やプロセスの解明を目指し，精度の高い研究を進めていく。

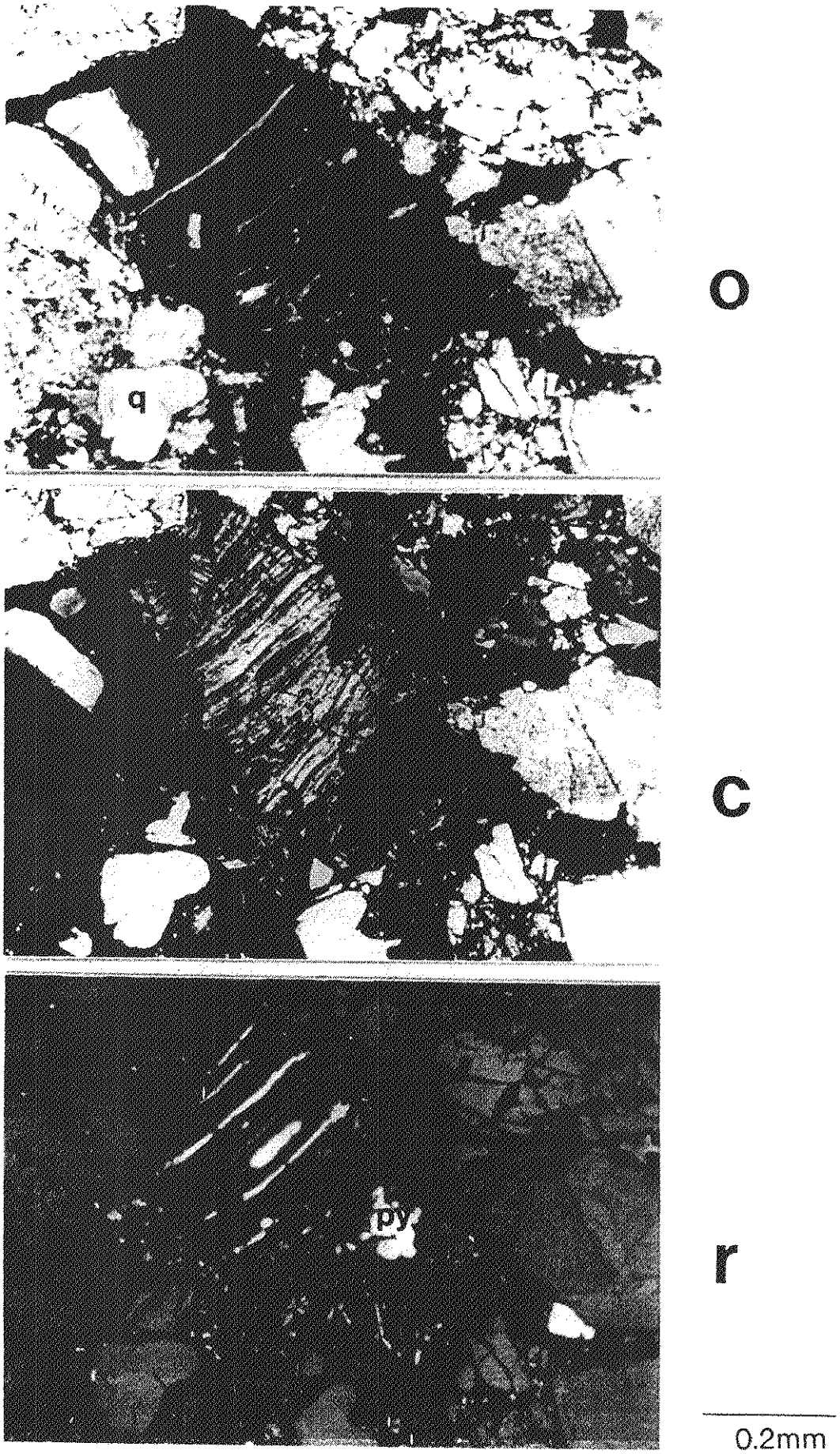
質疑応答

Q：同じ砂岩型鉱床であれば，粘土鉱物とU濃度の関係についてジンバブエと同様の傾向がみられるのか。

A：粘土鉱物であっても変質とか続成でできたものがあり，産状をチェックする必要があるため，検討が必要である。

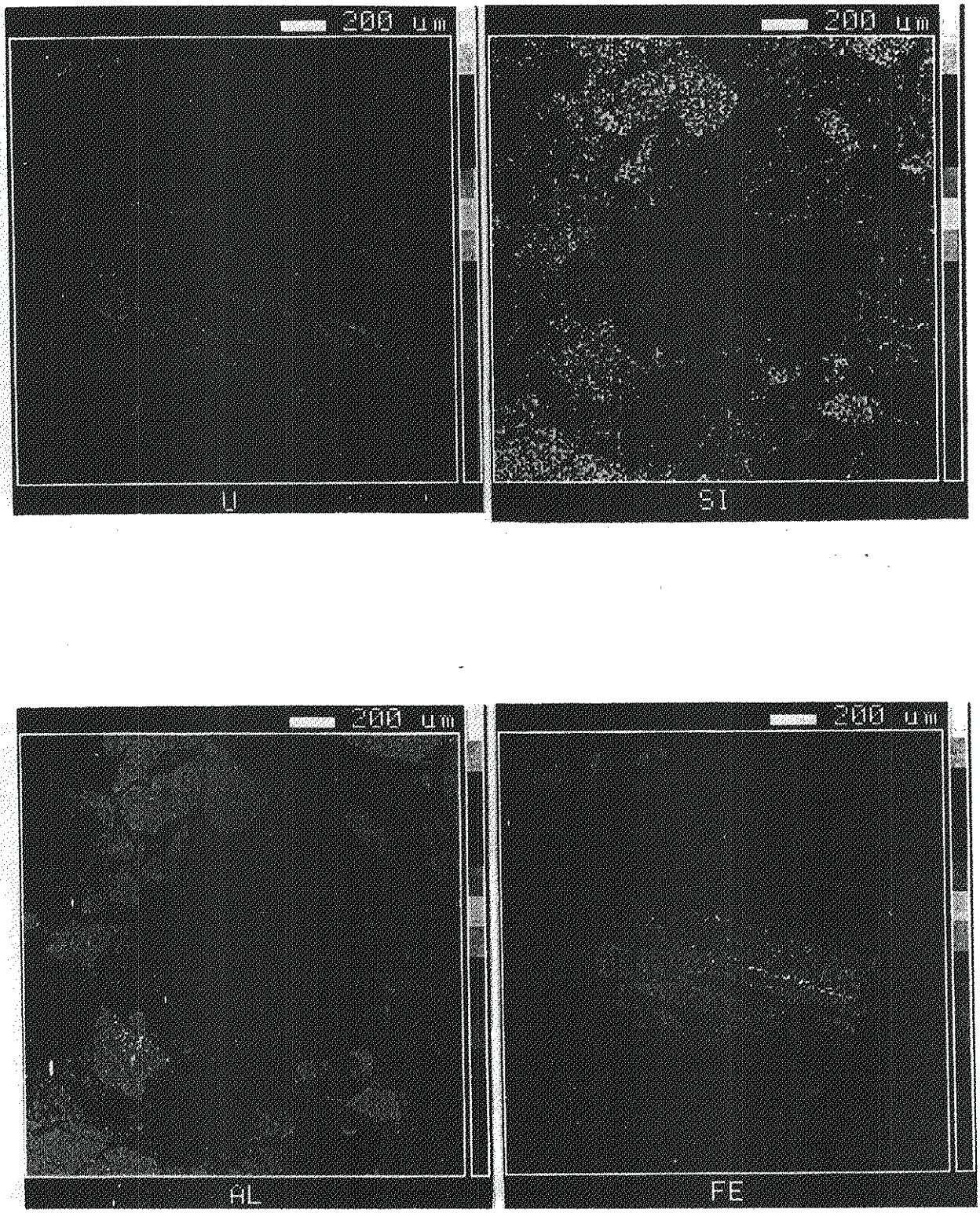


図－1　ジンバブエ・カニャンバ鉱床のウラン品位と変質鉱物種の関係



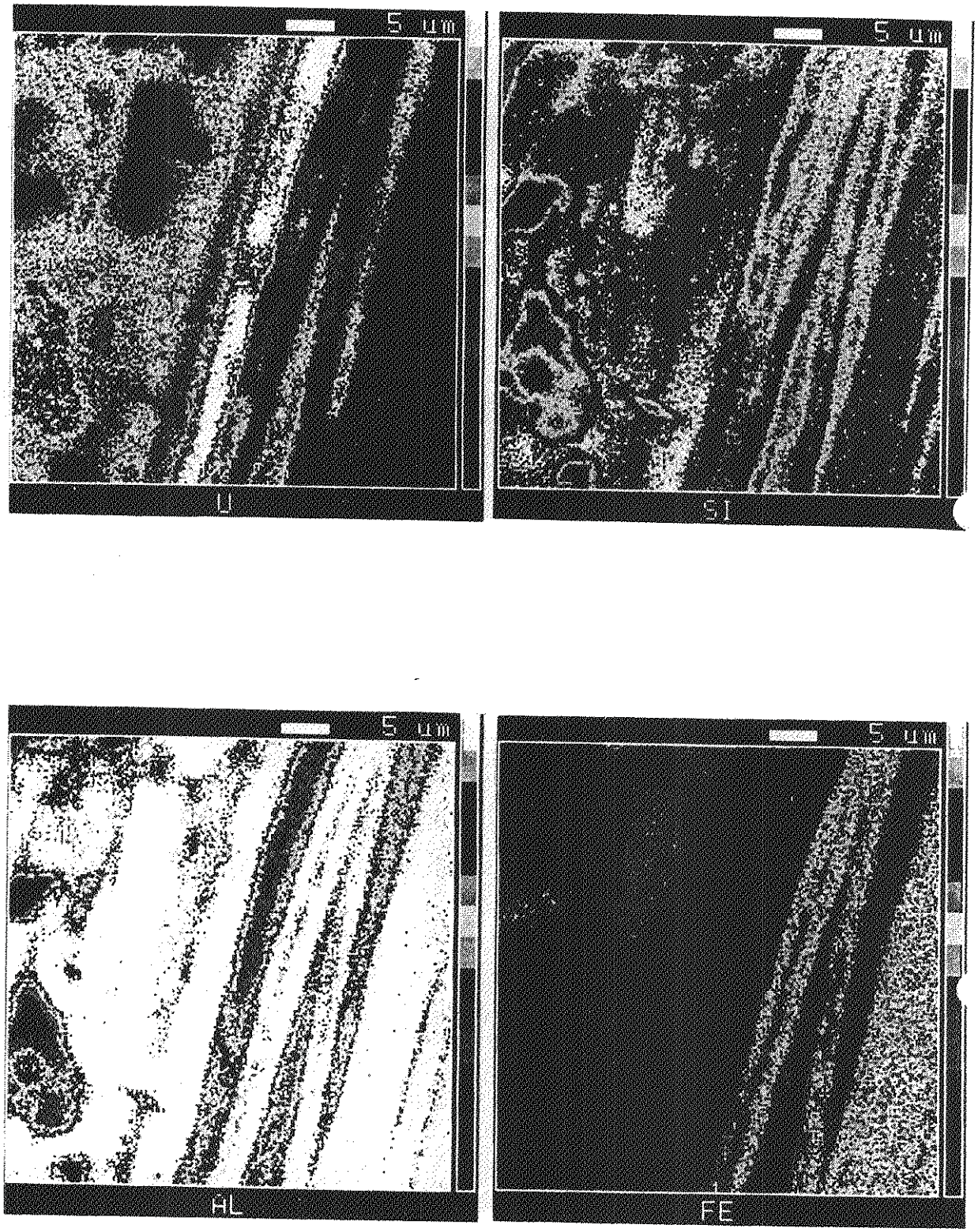
図－2　biotite部の顕微鏡観察

q : quartz,　py : pyrite,　bi : biotite,　o : open nicol,　c : crossed nicols,　r : reflected light.



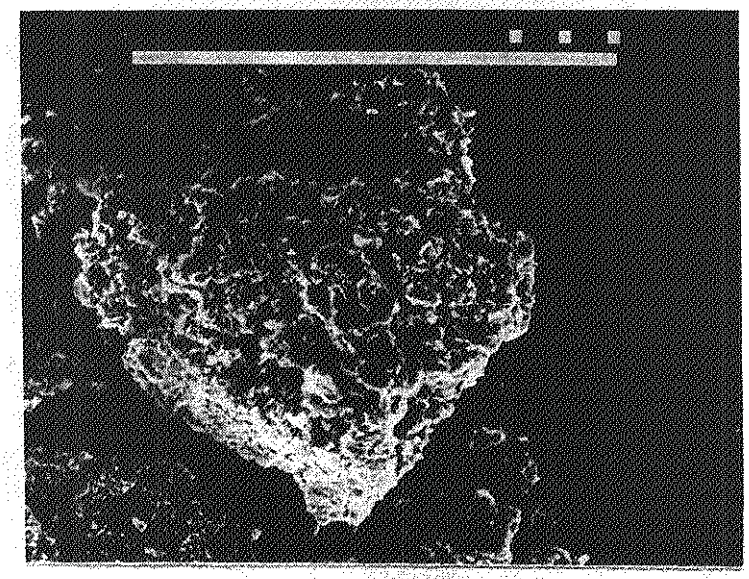
図－3　biotite部のEPMAによる元素濃度マップ

U:uranium,　SI:silicon,　AL:aluminium,　FE:iron.
ウランはbiotite部に富む。

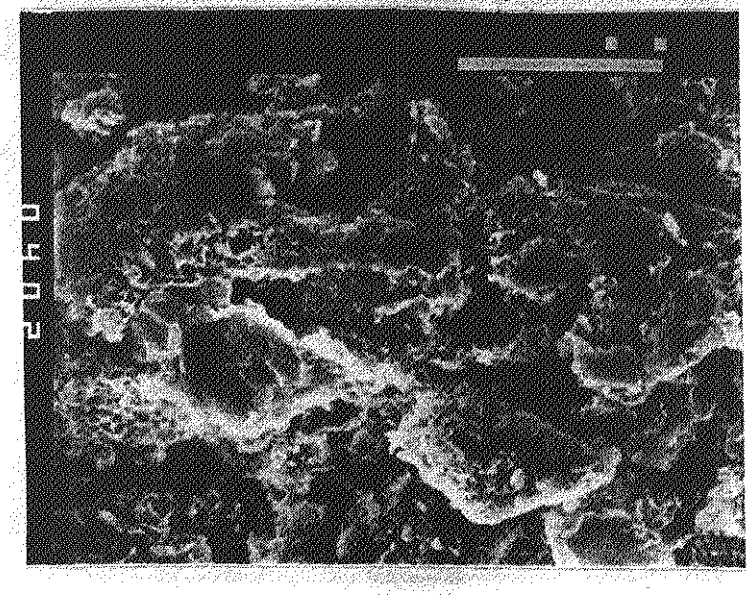


図－4　biotite拡大部のＥＰＭＡによる元素濃度マップ

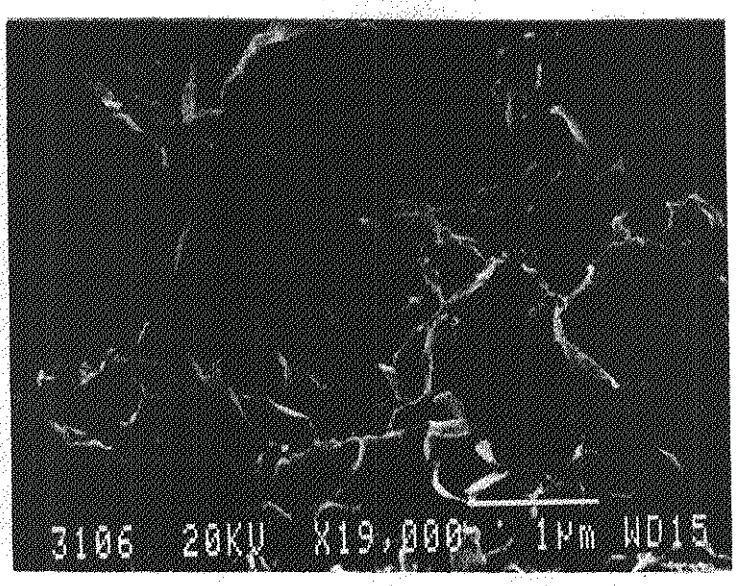
U:uranium,　SI:silicon,　AL:aluminium,　FE:iron.
ウランに富む部分の化学組成は，biotiteとは異なっている。



A



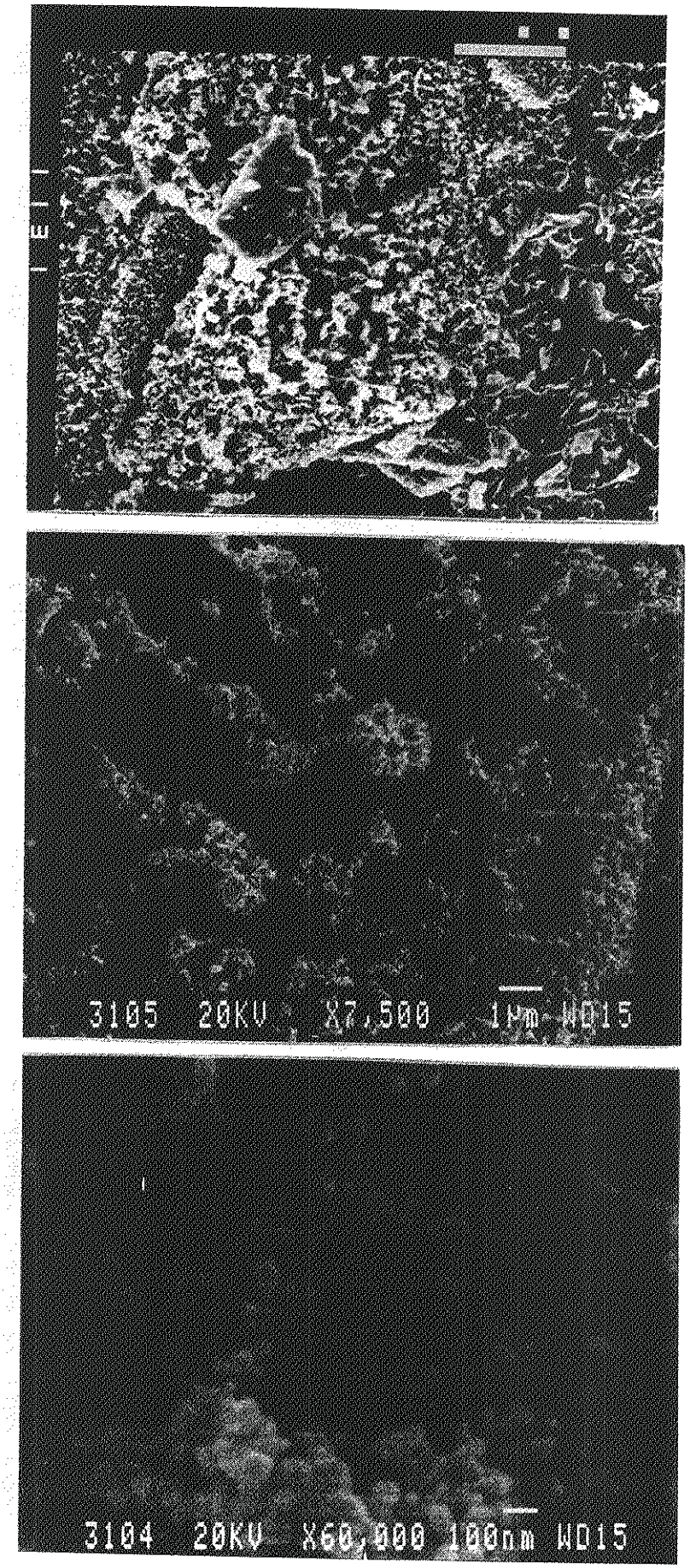
B



C

図－5　biotite部（ウランに富まない部分）の電子顕微鏡写真

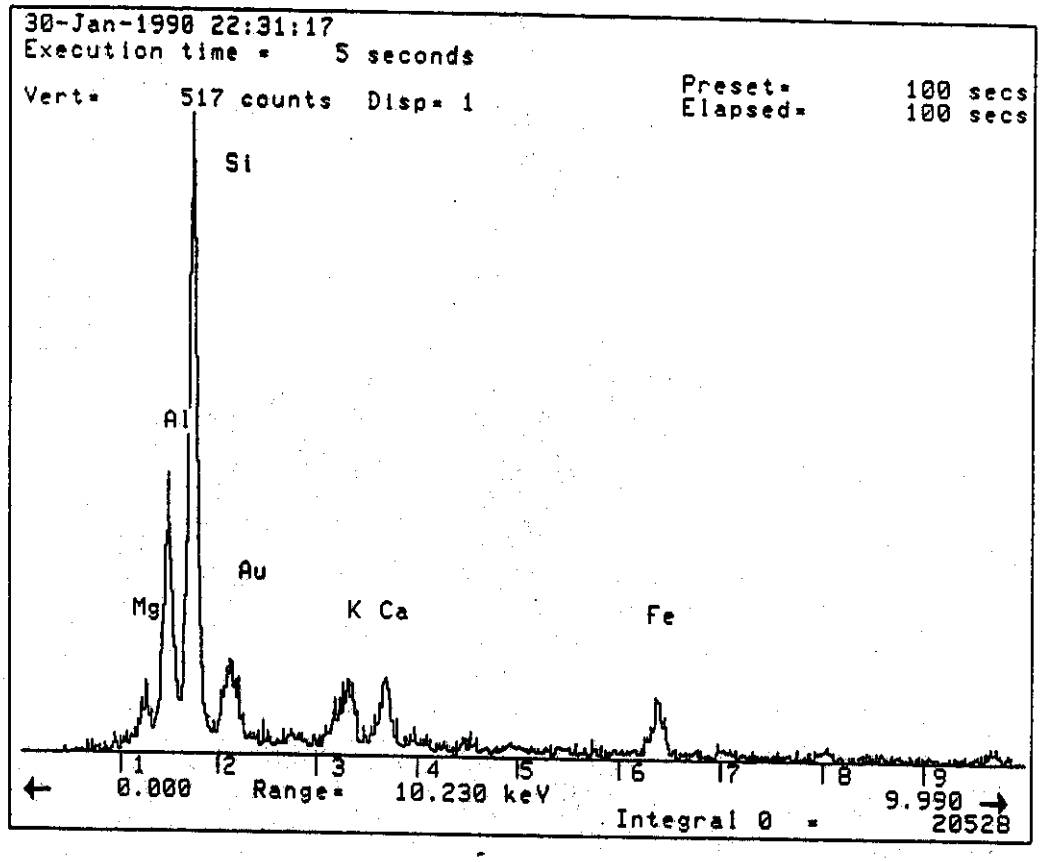
蜂の巣状構造を示す。表面にカーリング（スメクタイト化？）が観察される。
スケールバー：（A：100 μm，B：10 μm，C：1 μm）

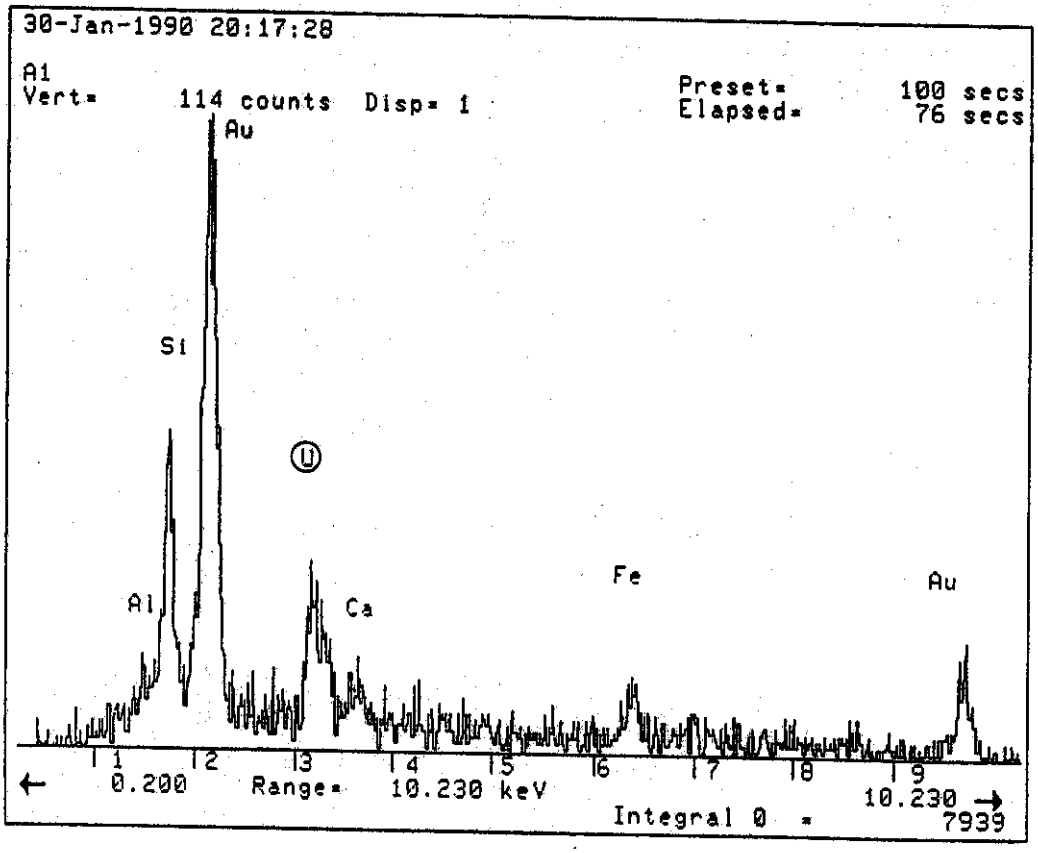


図－6　biotite部（ウランに富む部分）の電子顕微鏡写真

微細な粒子（ウラン鉱物？）が蜂の巣状構造の表面に見出される。

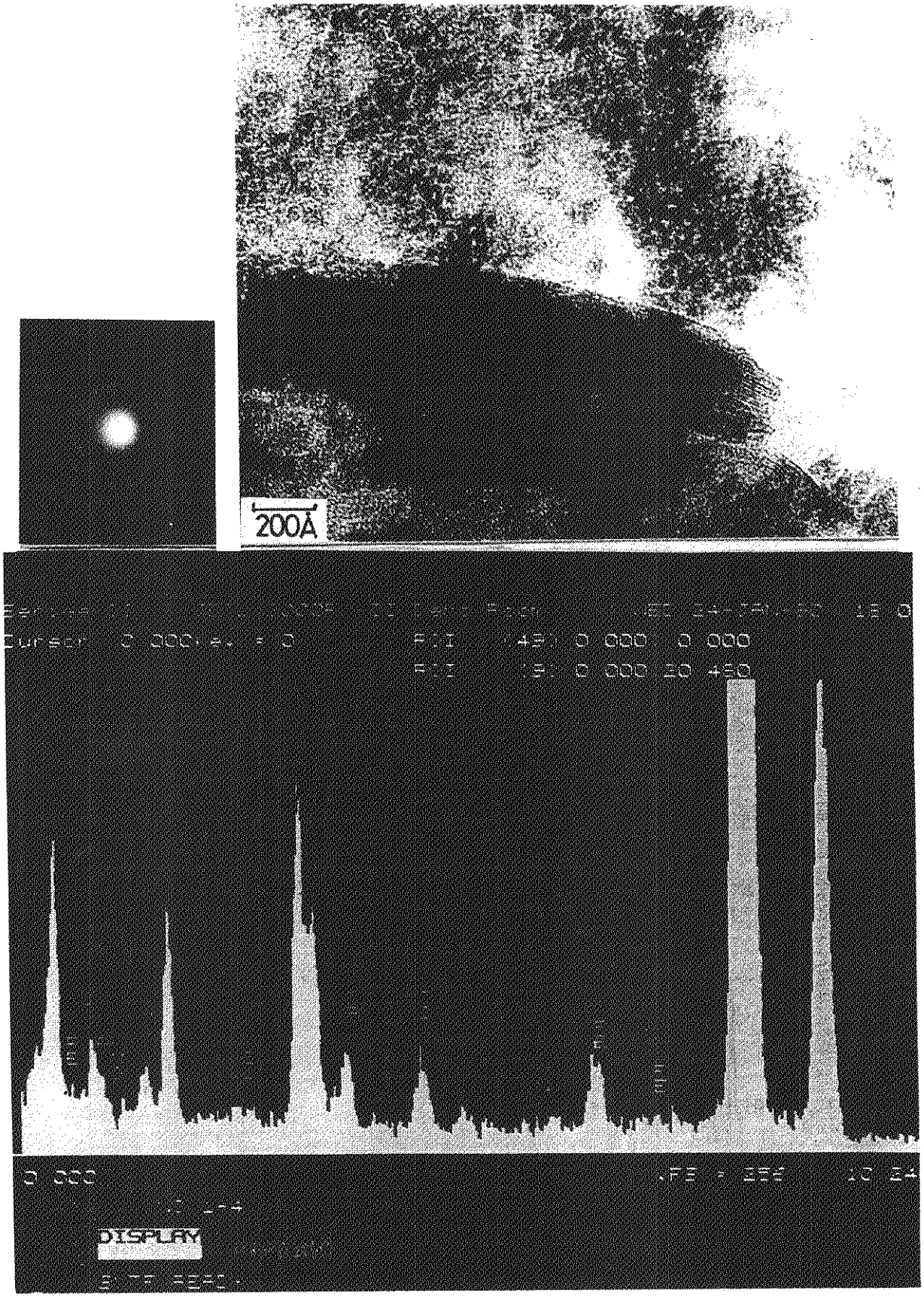
スケールバー：（A：10 μm，B：1 μm，C：0.1 μm）





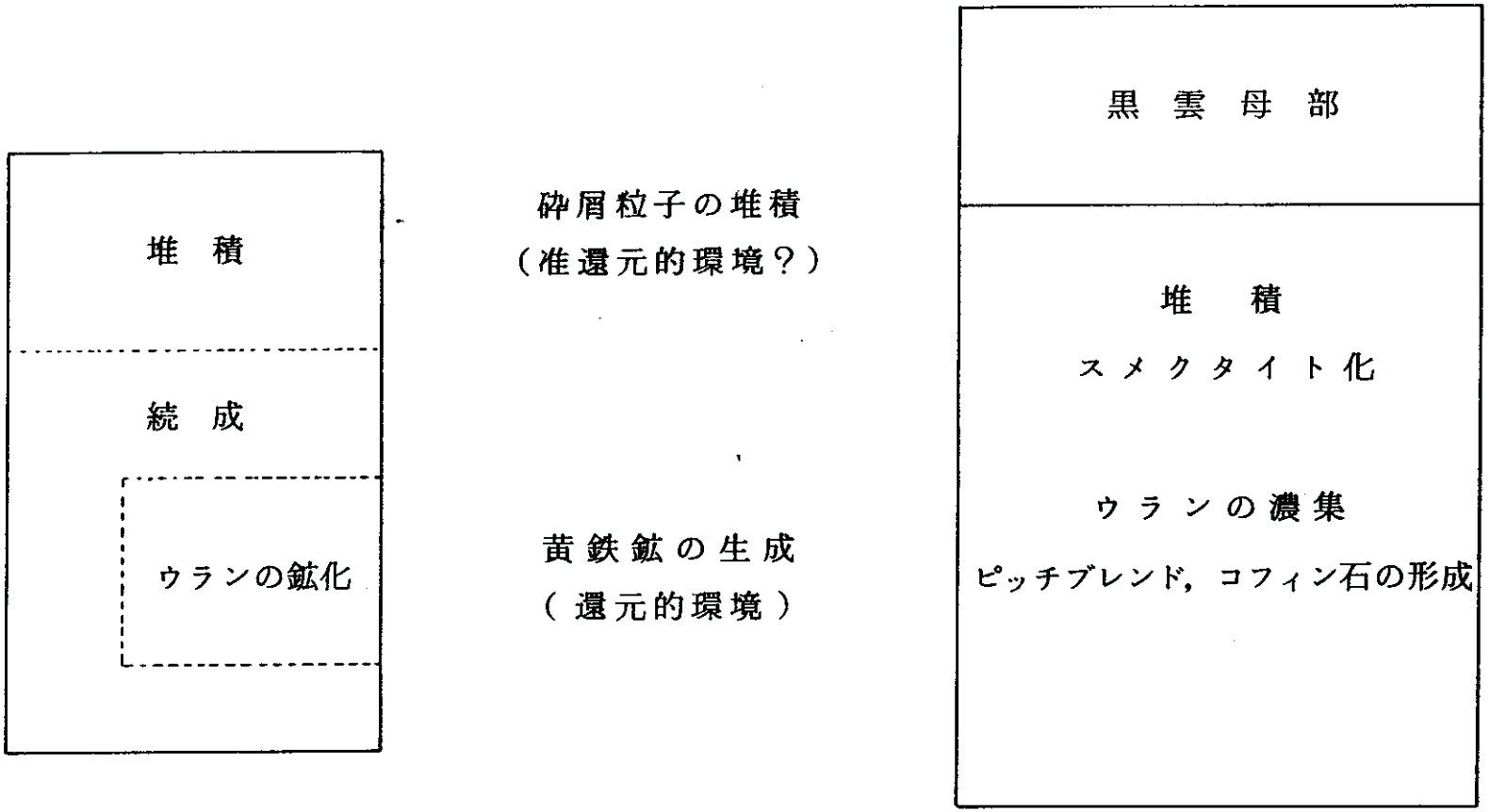
図－7　ＥＤＳによる元素分析

上は図－５に，下は図－６に対応し，図－６の微細な粒子からはウランが検出される。



図－8　ウランに富むbiotite変質部のＴＥＭ観察

上段左はウランに富む微細粒子の電子線回折イメージ。電子線回折イメージはPitchblendeを示す。下段はEDSによる元素分析。



図－9　ＫＮＡ－３号孔におけるウラン鉱化作用の推定

表－1　鉱物試験研究の平成元年度の実績

	実績（件数）	外部発表	変質ハロー	有機地化学	産状解析	微小分析
所内	101	—				●
海外探鉱	108	2	●	●	●	●
ジンバブエ	102	2	●	●	●	●
カナダ	6	—				●
中国 ニジェール	（継続）	—	●	●		●
東濃関係	5	1			●	●

2－8　土壌－植物系特性調査

報告者　環境資源開発課　○[redacted]

1. はじめに

地表付近における元素の分布や挙動は，物理プロセス（吸着，蒸発など），化学プロセス（溶解，沈澱など）に加えて，生物プロセスも関与するため，極めて複雑である。多湿温暖という日本特有の自然環境下におけるウラン鉱床付近の元素の分布や挙動を把握することを目的として，本年度は事業所構内の夜次鉱さいダム周辺地域をフィールドとした土壌－植物系特性調査を行った。以下に主要な成果を示す。

2. 調査地域

今回，調査した夜次鉱さいダム周辺地域は，北東－南東系の谷を堰堤により堰き止めて造った夜次鉱さいダムを中心とした約20000 m²の地域である。本地域は，人の手が加わってない部分（地山），土地造成を行った部分，鉱さいなど堆積物が埋積した部分に区分される。

3. 土壌調査

本地域の人の手が加わってない部分の土壌の表面部は，主に「黒ボク土」よりなる。土地造成を行った部分は，主に「褐色土」よりなるが，一部には「黒ボク土」と類似しているものも見出される。鉱さいなど堆積物が埋積した部分は，「粘土」（礫，砂まじりを含む）と「砂質土」を主とするが，「褐色土」と類似したものも見られる（図－1）。土壌の鉱物組成はいずれも，主に，石英，長石類，雲母鉱物，角閃石類，粘土鉱物（カオリナイト等），ギブサイトよりなり，鉱さいなど堆積物が埋積した部分の土壌は，さらに石膏，重晶石を含む場合がある。

4. 植生調査

目視観察による相観植物の把握，および17地点を設定して実施した植物社会学的手法による植生調査を行った結果，12の群落が見出された（図－2，3）。 最も広く分布しているのはヨシ群落で，中央部のほとんどを占める。水深のやや深くなるところは，ヨシーガマ群落およびガマ群落が見られる。ヨシ群落の縁辺部で，礫分の多い湿性のところはタニウツギ群落，土壌の乾燥化が見られるところはススキ群落，人の手が全く加わってない部分はコナラークリ群落が認められる。その他，断片的にヨモギ群落，ワラビ群落，カゼクサーオオバコ群落，メヒシバ群落，ヤナギ群落，スギナ群落が見られる。本地域に生育が確認された植物は，50科107種である。

5. 土壌一植物系における元素の分布

土壌一植物系における元素の分布を把握するため，土壌と植物（地表部のみ）を組で採取し，化学分析を行った。植物は，ヨシ，ススキ，ヨモギ，ワラビ，タニウツギを主に選定した。各元素の濃縮比率（植物体中濃度／土壌中濃度）を見ると，植物種の相違にかかわらず，一般的に濃縮比率がP, S は1程度，Mn, Mg, Ca, K, Pb, は10^{-1}程度，Na は10^{-2} 程度，Al, Fe は10^{-3}程度である。Si は分散が大きく植物種による違いが顕著で，ヨシ，ススキ，ワラビは10^{-1}程度であるのに対し，ヨモギは10^{-2}程度である。Uは10^{-1}から10^{-4}と分散が大きい（図―4）。今後は，調査精度を上げるとともに，移行，吸収のプロセスなどについても実験を加えて検討していく。

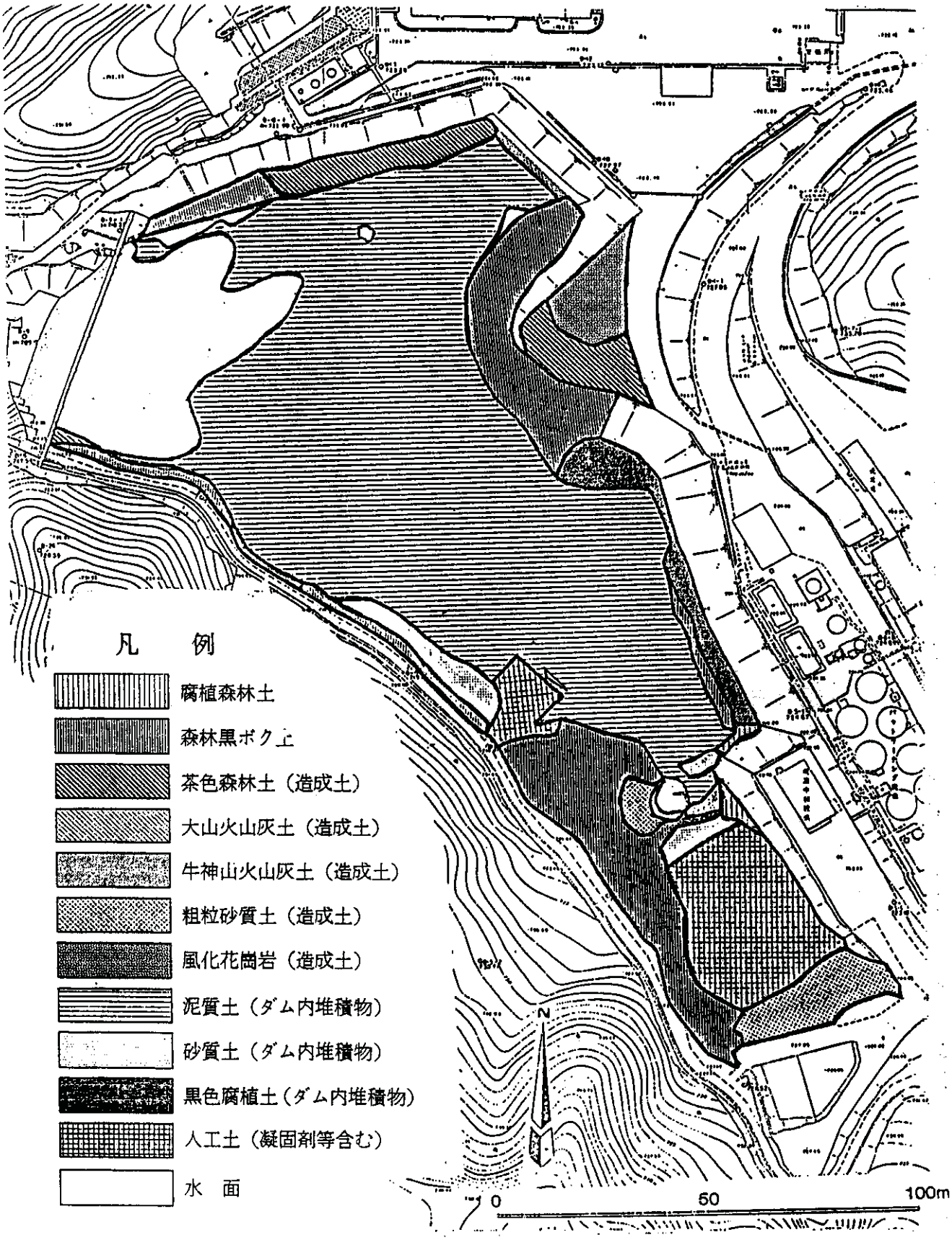
質疑応答

Q1 ：土壌から植物への元素の挙動を調べる目的は？

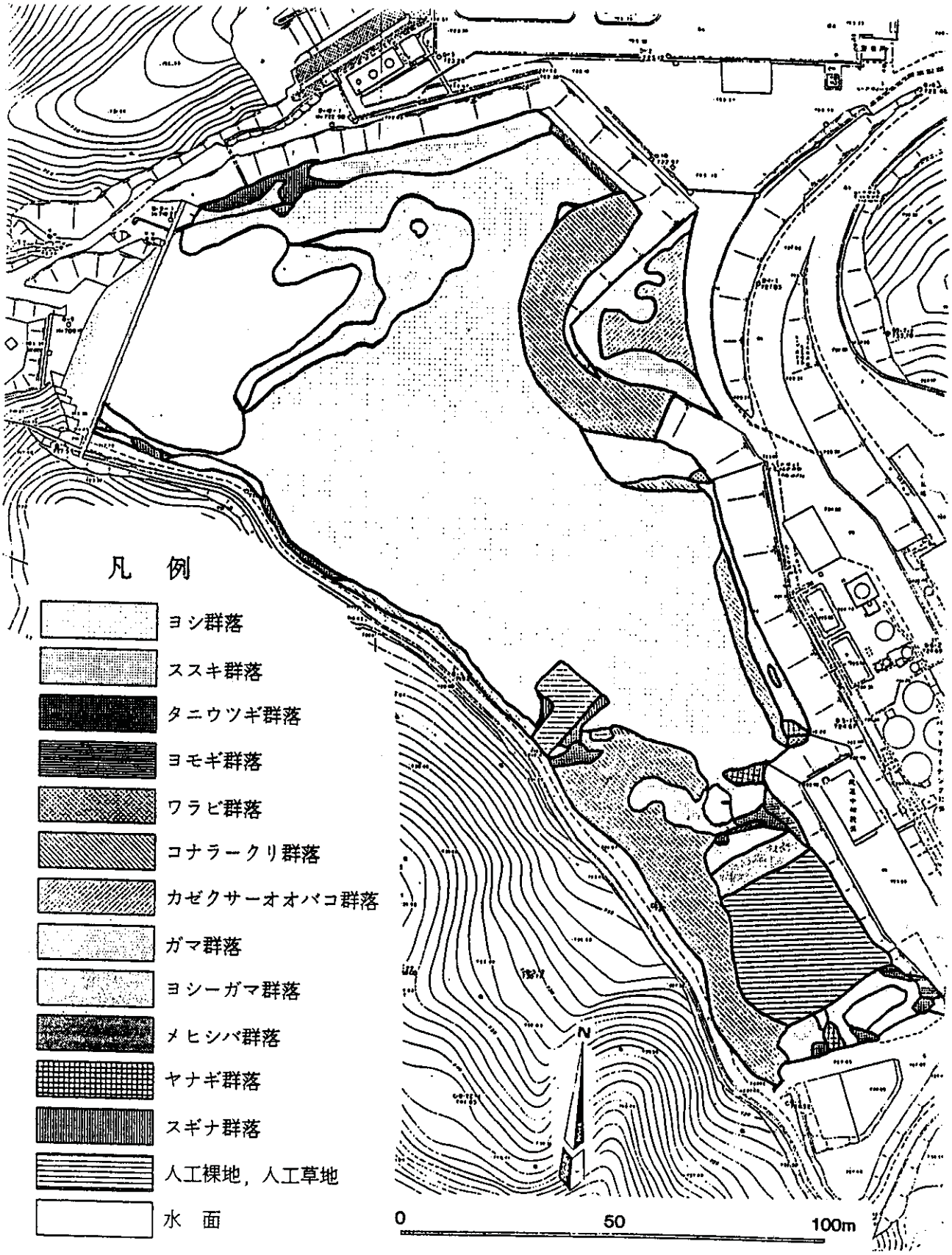
A1 ：Uは長半減期の元素であり，天然環境においてどの様な挙動をするかを把握することは重要である。人形峠では，その点でよいフィールドである。

Q2 ：U鉱床付近には特殊な植物が生えている例があるが，人形峠ではどうか。

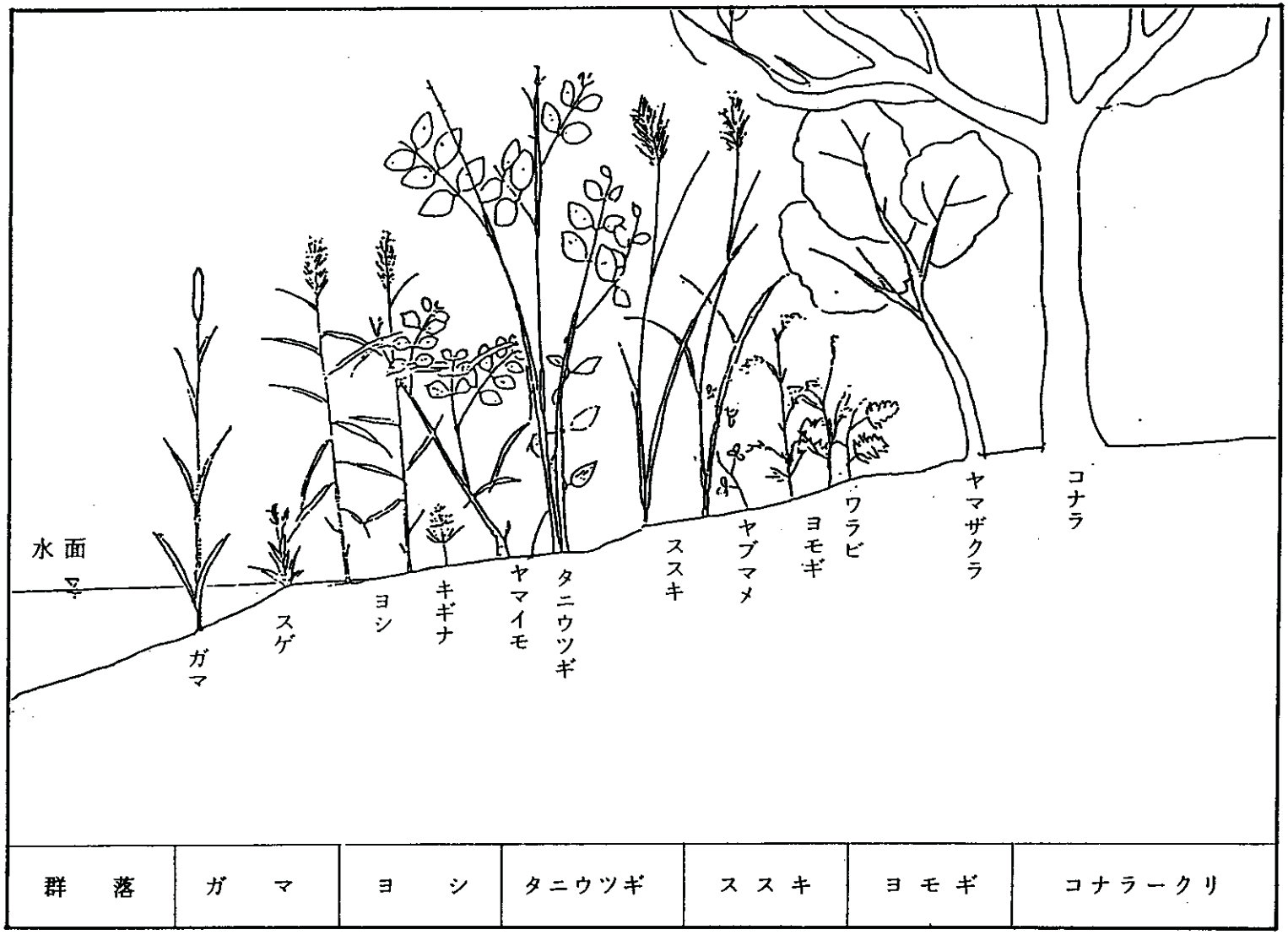
A2 ：夜次ダム周辺においては，ススキ・ヨシ等の極めて一般的な植物ばかりであり，特殊な植物は確認されなかった。


凡　例
腐植森林土
森林黒ボク土
茶色森林土（造成土）
大山火山灰土（造成土）
牛神山火山灰土（造成土）
粗粒砂質土（造成土）
風化花崗岩（造成土）
泥質土（ダム内堆積物）
砂質土（ダム内堆積物）
黒色腐植土（ダム内堆積物）
人工土（凝固剤等含む）
水　面
N
0
50
100m

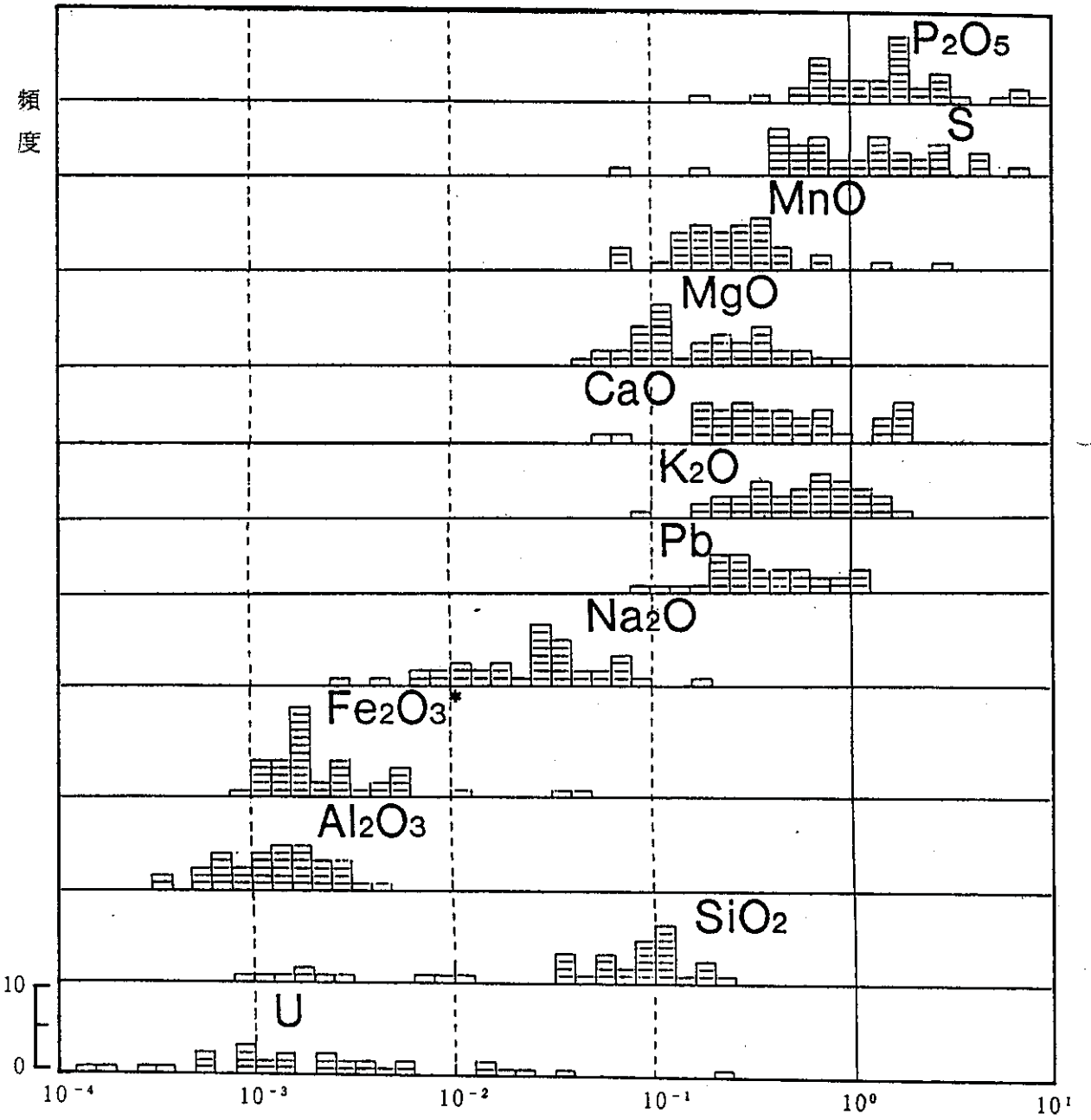
図－1　土　壌　の　分　布


凡　例
ヨシ群落
ススキ群落
タニウツギ群落
ヨモギ群落
ワラビ群落
コナラークリ群落
カゼクサーオオバコ群落
ガマ群落
ヨシーガマ群落
メヒシバ群落
ヤナギ群落
スギナ群落
人工裸地，人工草地
水　面
N
0
50
100m

図－2　植　生　の　分　布



図－3　植物の分布様式（模式断面図）



濃縮比率＝植物体中濃度／土壌中濃度

図－4　元素の植物／土壌比率

（注：分析値は乾重で比較）

2－9　ＭＰシステムの導入と地下水分析技術開発

報告者　環境資源開発課　○[redacted]

1. はじめに

地質環境調査研究の中で，地下深部の水理・水質の特性把握は最重点課題である。人形峠事業所では，これらの特性把握を精度良く行う目的で，平成元年度MPシステム(Multiple Piezometer System：単孔式多点間隙水圧計）を導入し，間隙水圧測定，採水及び分析の一環した技術開発を開始した。以下に成果を示す。

2. ＭＰシステムの概要

ＭＰシステムは，1976年カナダのWESTBAY社が開発したもので，単一試錐孔で，多深度の地下水の間隙水圧測定及び圧力を保持した条件下での採水を，長期間継続出来る特徴を持つ（図－1）。環境技術開発においては，本システムは既に諸外国では深部水理の把握に利用されているが，日本では本報告で示す人形峠の例が最初であり，ついで中部事業所がこれを導入した。

3. ＭＰシステム導入

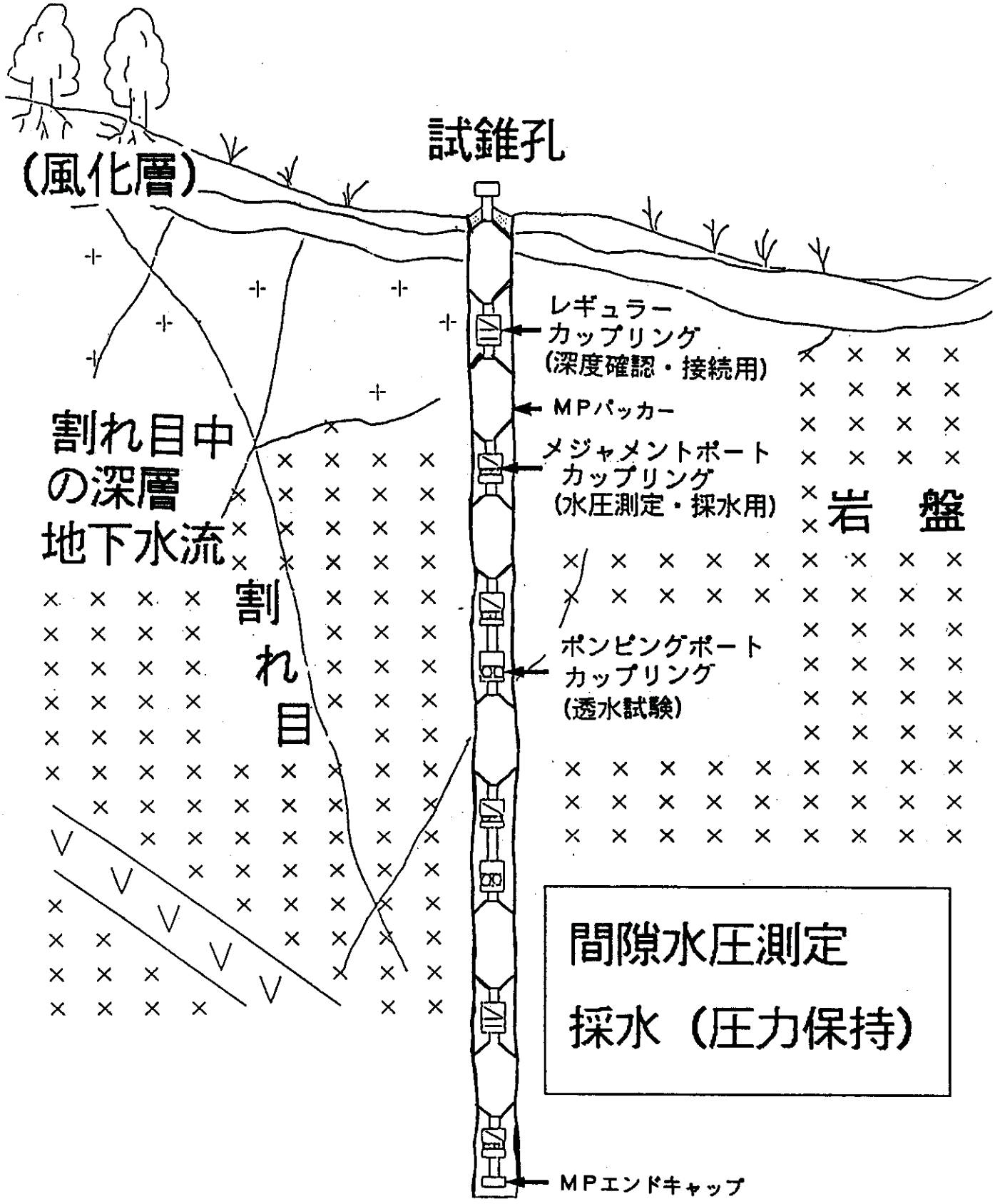
人形峠事業所では，上記のＭＰシステムを構内の試錐孔（NKS－1)(図－2）に平成元年7月導入した。採水測定区間は，これまでの物理探査，試錐調査，試錐岩芯の鉱物試験結果をもとに岩石の種類，割れ目の規模などに着目して，16区間選定した。特に導入時において，ケーシングのつなぎ及びパッカーの気密性が今後の測定・採水全般に影響を及ぼすため，ケーシングのつなぎに関しては設置前にインフレーションパッカーを用いた水圧ジョイントテスト，パッカーに関しては気密性のチェックをするなど注意し設置した。

4. 連続モニタリング

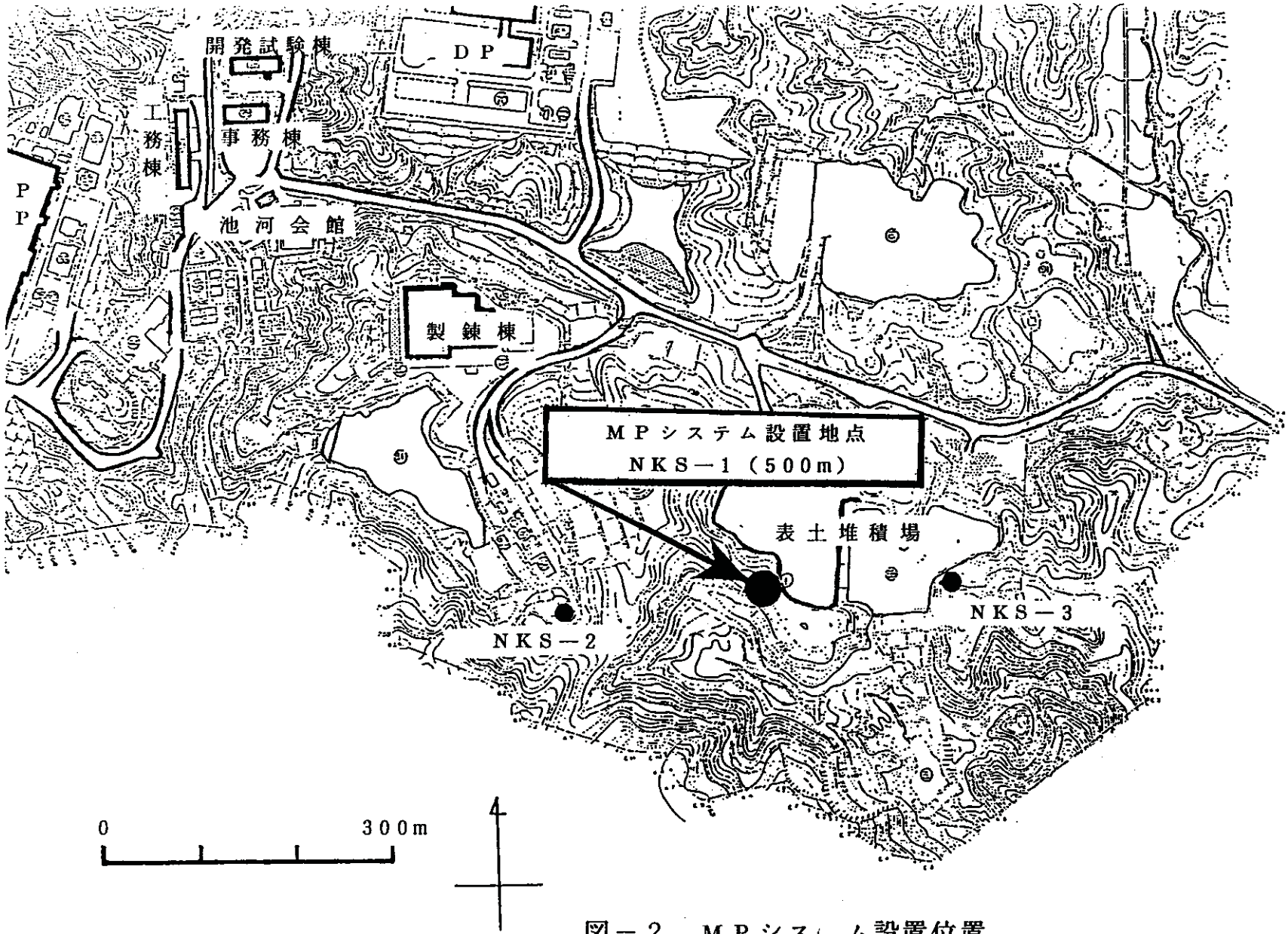
間隙水圧は，パッカー設置後1週間前後で各箇所で安定した値に収束した（図－3）。安定した後，空間的差異に着目すると，パッカーが正常に機能していることが推察される（図－4）。また，採水については，採水容器の真空度が重要なため真空度があがるよう改良を加えた結果，ほとんどの区間では問題なく採水が出来るようになったが，一部では地下水の供給が遅いためか，短時間では充分な採水が出来ない区間も見られた。

5. 地下水分析技術開発

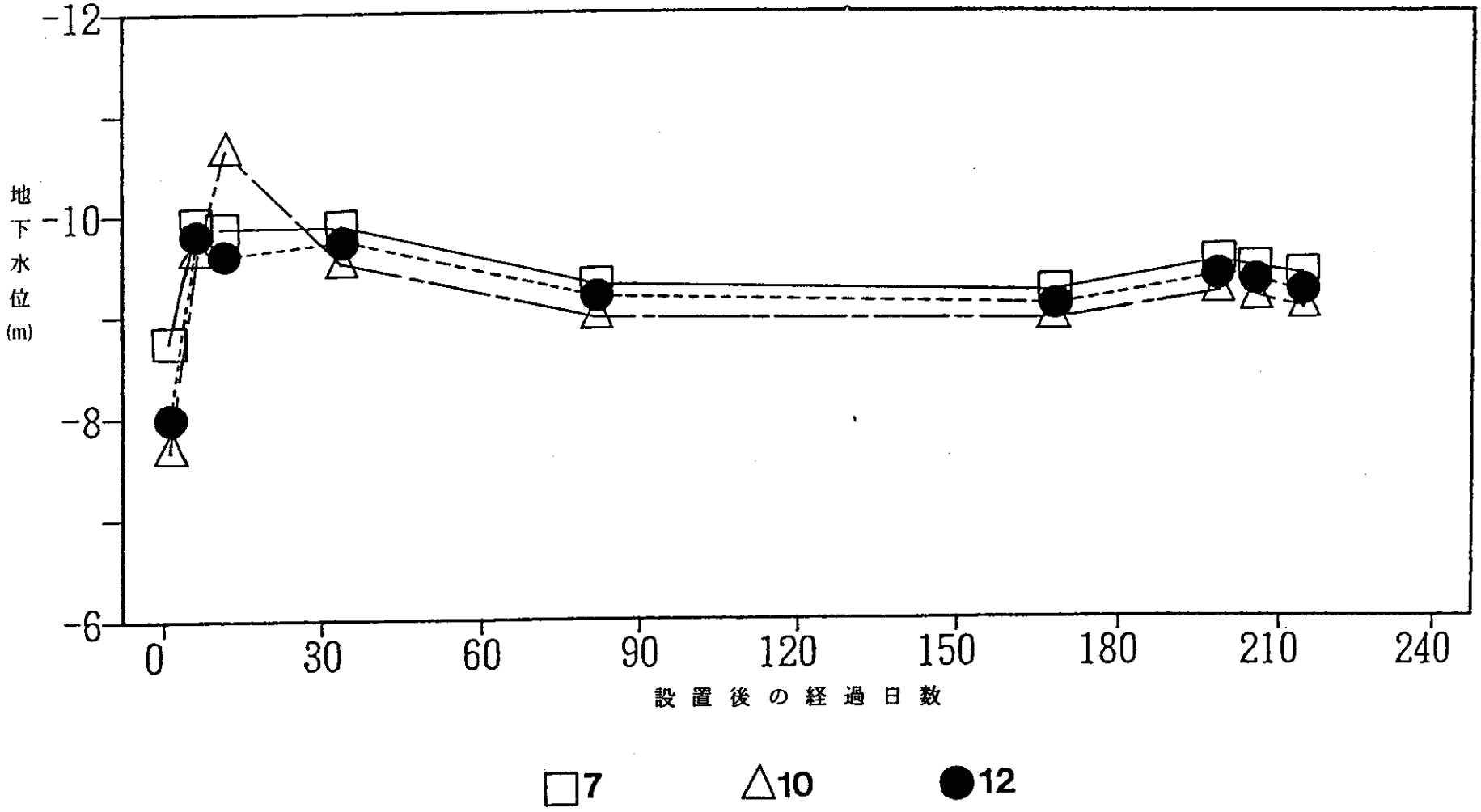
採水した深部地下水試料の分析は，採水方法によっては圧力を大気圧に開放する場合などもあり，これまで通常は圧力開放状態で行っている例が多い（図－5）。このような方法では，溶存ガスの散逸が起こり，試料の化学的性質に変化をきたす可能性がある。今回，ＭＰシステムで採水した試料では，容器開放時に気泡が観察された。散逸するガスの分析は，今後の深部地質環境調査研究において不可欠のものと考えられるので，試料より散逸するガスをガスクロマトグラフに直接捕集出来るようサンプリング部を改造し，試料容器をつなぐだけで一貫してガス分析の出来る加圧水溶存ガス分析装置を開発した（図－6）。これまでの予備的分析では，一部の試料の散逸ガスは炭酸ガスを主とし，他に硫化水素，メタンガス等が微量含まれることが明らかになった。今後は，これらを精度良く定量する方法について研究を進めるとともに，モニタリングを継続し，さらに加圧状態でpH，Ehを測定出来る耐圧センサーの開発を行っていく。



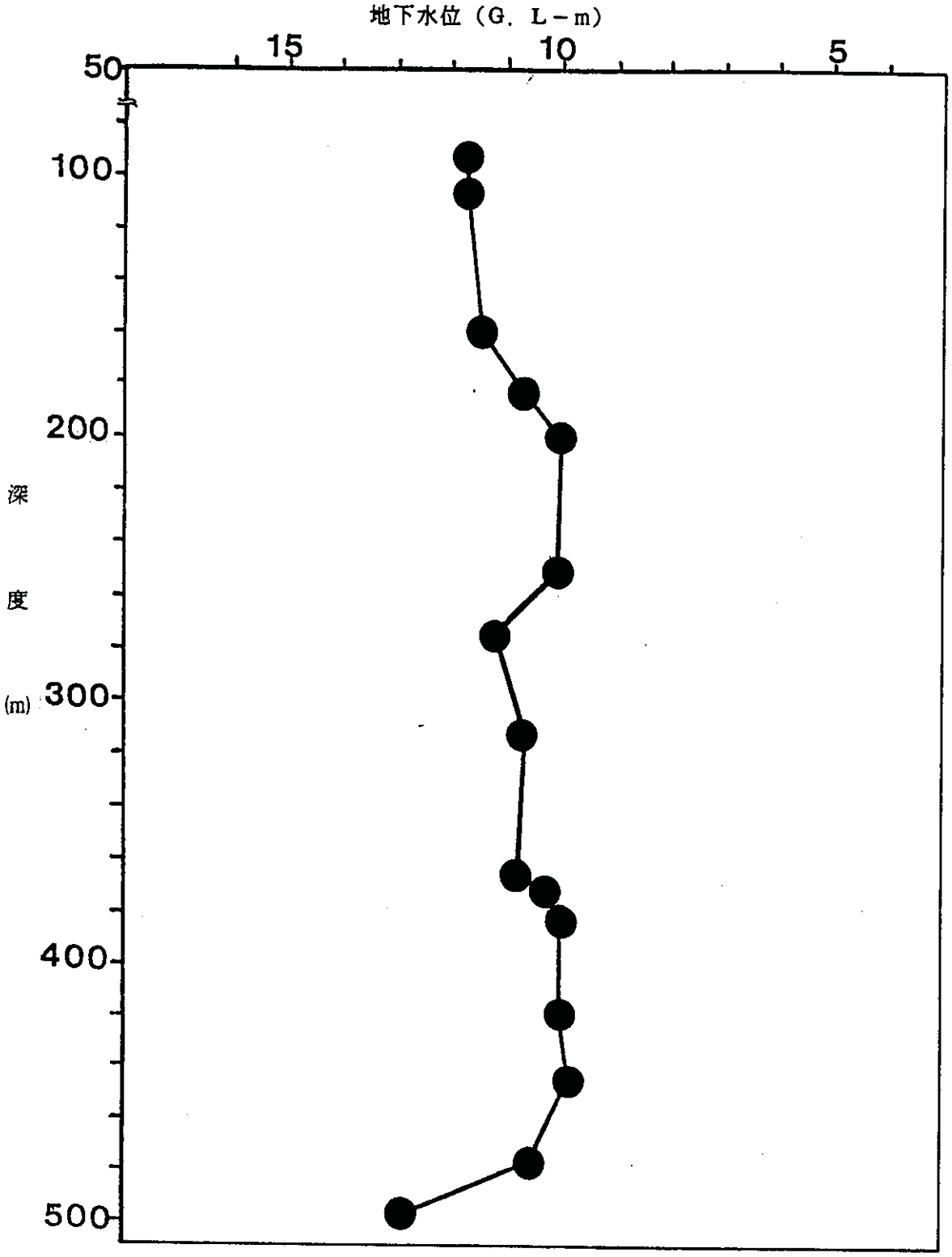
図－1　ＭＰシステムの概要



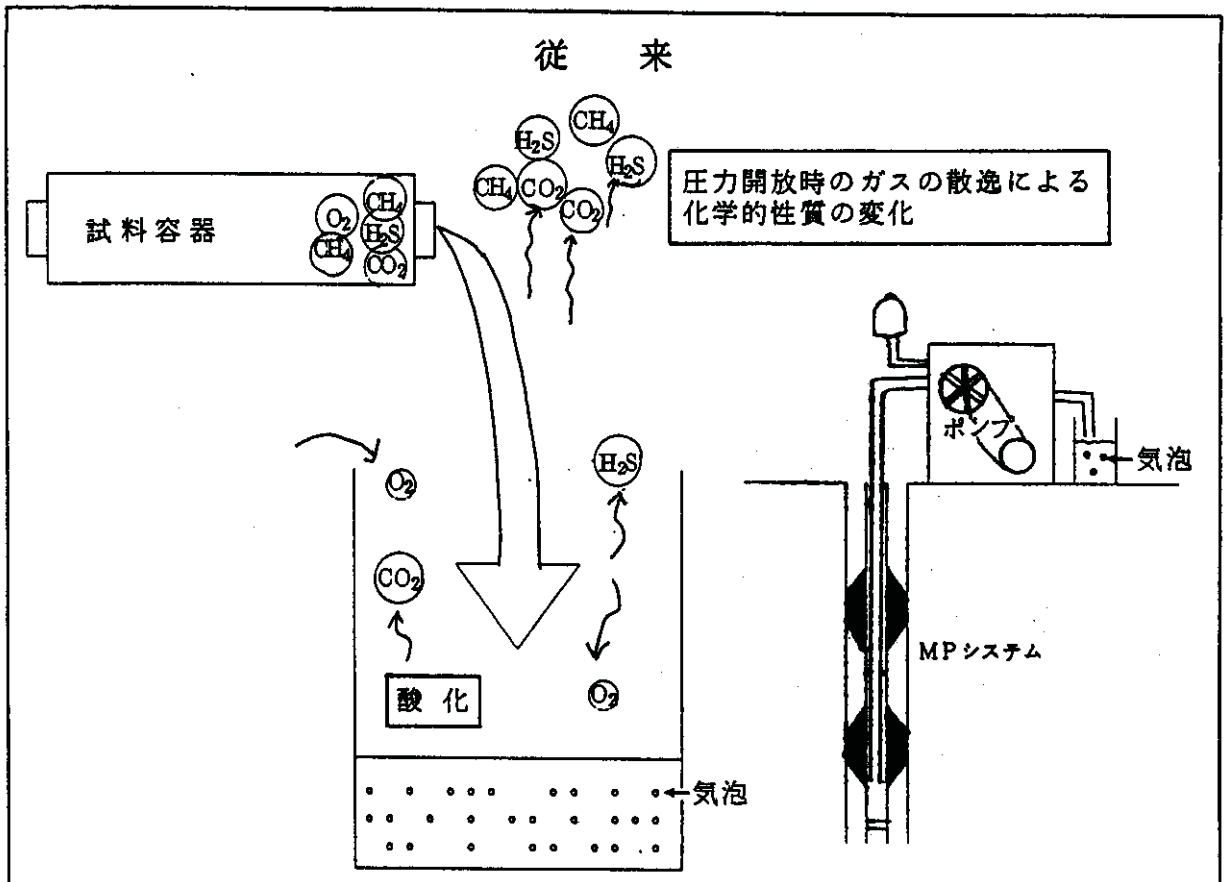
図－2　MPシス　ム設置位置



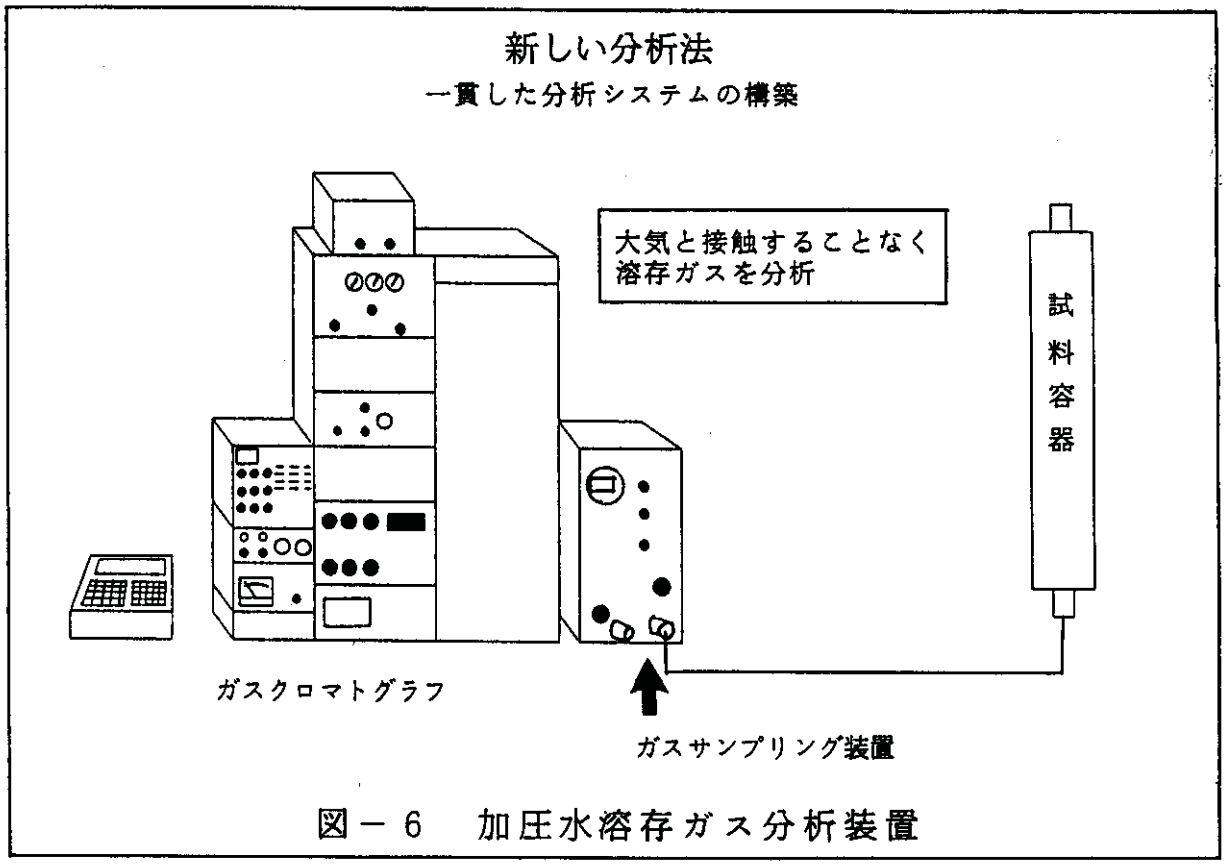
図－3　間隙水圧の経時変化



図－4　深度と間隙水圧の関係



図－5　深部地下水分析上における圧力開放



図－6　加圧水溶存ガス分析装置

2－10　人形峠地域深部岩盤の地質環境特性研究

報告者　環境資源開発課　○[redacted]

1. は じ め に

地下深部岩盤の地質環境特性の把握および把握する技術の開発を目的として，人形峠地域の花崗岩類の岩盤を対象に地質岩石学，構造地質学，岩石力学，地球化学，水理学等からのアプローチによる総合研究を開始した。平成元年度では，試錐岩芯試料については割れ目解析，変質鉱物解析，Sr同位体分析を，地下水についてはMPシステムの導入，加圧水分析技術の開発を行った。以下に，これらを通じてこれまでに探知できた人形峠地域の深部地質環境の主な性状を示す。

2. 人形峠地域の深部地質環境

① 岩盤岩石の地質岩石学的特徴：岩盤の岩石は主として花崗岩類よりなり，脈状のひん岩，および石英斑岩，塊状の閃緑岩を伴う，花崗岩類は，鉱物組成や組織に基づけば4種に大別される（図－1，2，表－1）。岩盤の主要部を構成する分化指数の相対的に低い「花崗閃緑岩」，「花崗岩」は50～60 Maであるのに対し，分化指数の高い「細粒花崗岩」は若干若い生成年代を示す。構成鉱物は「花崗岩」，「細粒花崗岩」では，主として石英，斜長石，アルカリ長石，黒雲母，緑泥石よりなり，「花崗閃緑岩」では，これらに加えてさらに普通角閃石を含む。これらの花崗岩類のうち破砕帯などに関係したごく一部においては，黒雲母の緑泥石化，長石類の粘土鉱物化等の変質も検出される。ひん岩は，花崗岩類を貫いており，生成年代も37 Ma前後と若い。

② 岩盤岩石の岩石力学的特徴：新鮮な花崗岩類は，見掛比重：2.58～2.75，有効空隙率：0.44～1.41％，超音波速度（縦波）：4.90～5.75 kg/s，ショア硬度：90～107，一軸圧縮強度：1,530～1,820 kgf/cm²，圧裂引張強度：74～144 kgf/cm²で，分化指数が高いほど，見掛比重，超音波速度（縦波），一軸圧縮強度が低くなる。また，変質した試料では，相対的に見掛比重，ショア硬度が若干低い傾向を示す。

③ 破砕帯と割れ目分布：破砕帯（顕著な割れ目帯）は，岩相の境界部，ひん岩脈等の岩脈，細粒花崗岩体およびその近傍に分布する傾向がある。また，割れ目頻度（RQD値）は，分化指数が高い岩種ほど高い傾向にある（図－3）。これらの破砕帯や割れ目は，岩体本体の形成と関係があると考えられる。

④ 割れ目充填鉱物：割れ目充填鉱物は，普遍的に束沸石，濁沸石，方解石，スメクタイト，雲

母粘土鉱物が，一部に苦灰石，菱鉄鉱，霰石等がみられる（表－2）。全体では，母岩に比べアルカリ成分，特にCaに富む鉱物が多い傾向がある。Caに富む割れ目充填鉱物のSr同位体比は，母岩のSr同位体比初生比に比較して僅かに高めにシフトしている。

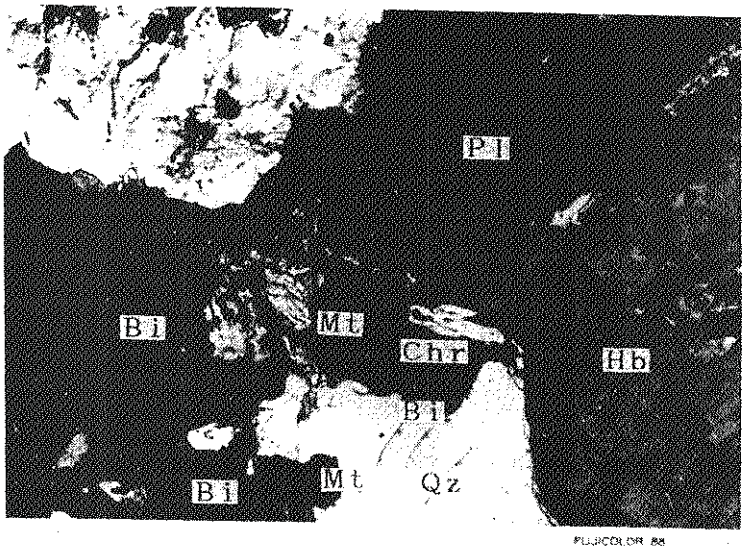
⑤ 間隙水圧：MPシステムで測定した間隙水圧結果からピエゾ水頭を求めると，いくつかのゾーンに区分され，かつ測定区間ごとに水頭が異なる。

⑥ 深部地下水の水質：MPシステムで採水した深部地下水の水質分析の結果，数区間を除いてpH: 7.1～10.1，$Na^{+}+K^{+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$，$HCO_3^{-} > SO_4^{2-} \geqq Cl^{-}$ の$NaHCO_3$型で，表層水や雨水と比較して著しく各成分に富んでいる（図－4）。これらの地下水の酸素水素同位体比は日本の天水線の領域に入り，トリチウムは1TR以下でその年齢が約40年以上前であることを示している。

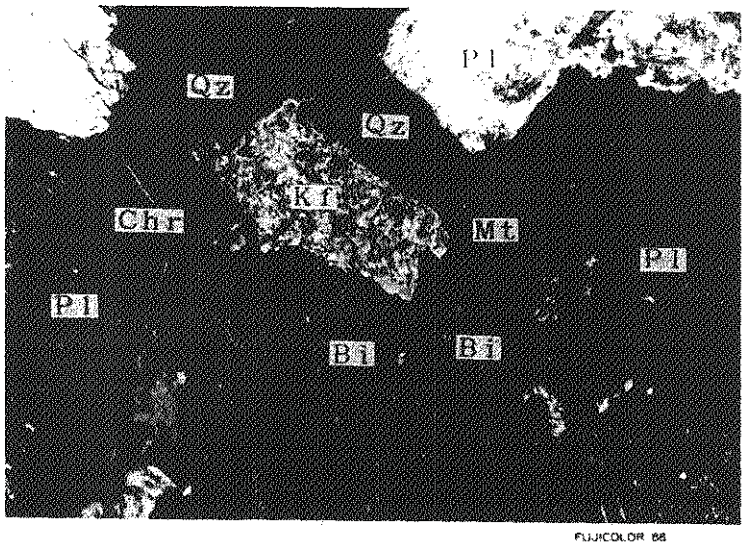
質疑応答

Q：岩盤のRQD値において，人工と天然の割れ目の区別の判断はどうしているか。

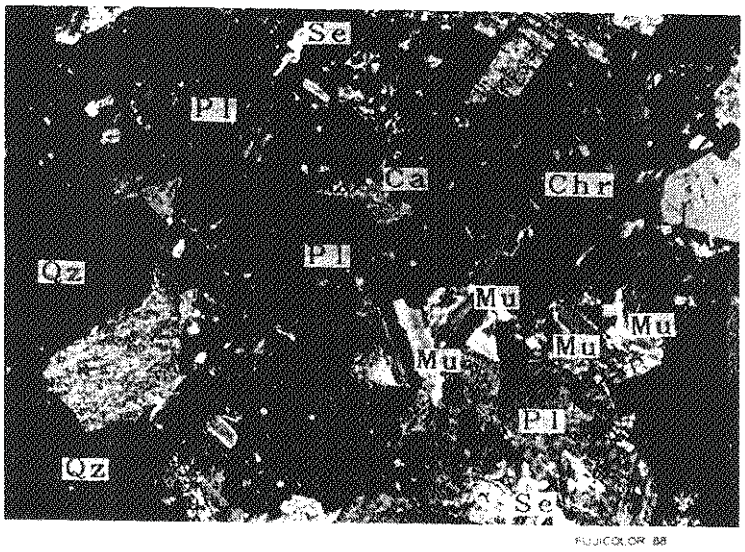
A：割れ目の詳細な観察で判断できるが，中には区別しづらいものも存在している。本来なら，bore hole cameraとサンプルとの比較・検討が必要である。



「花 崗 閃 緑 岩」



「花 崗 岩」



「細 粒 花 崗 岩」

Qz：石英

Pl：斜長石

Bi：黒雲母

Mu：白雲母

Se：絹雲母

Hb：普通角閃石

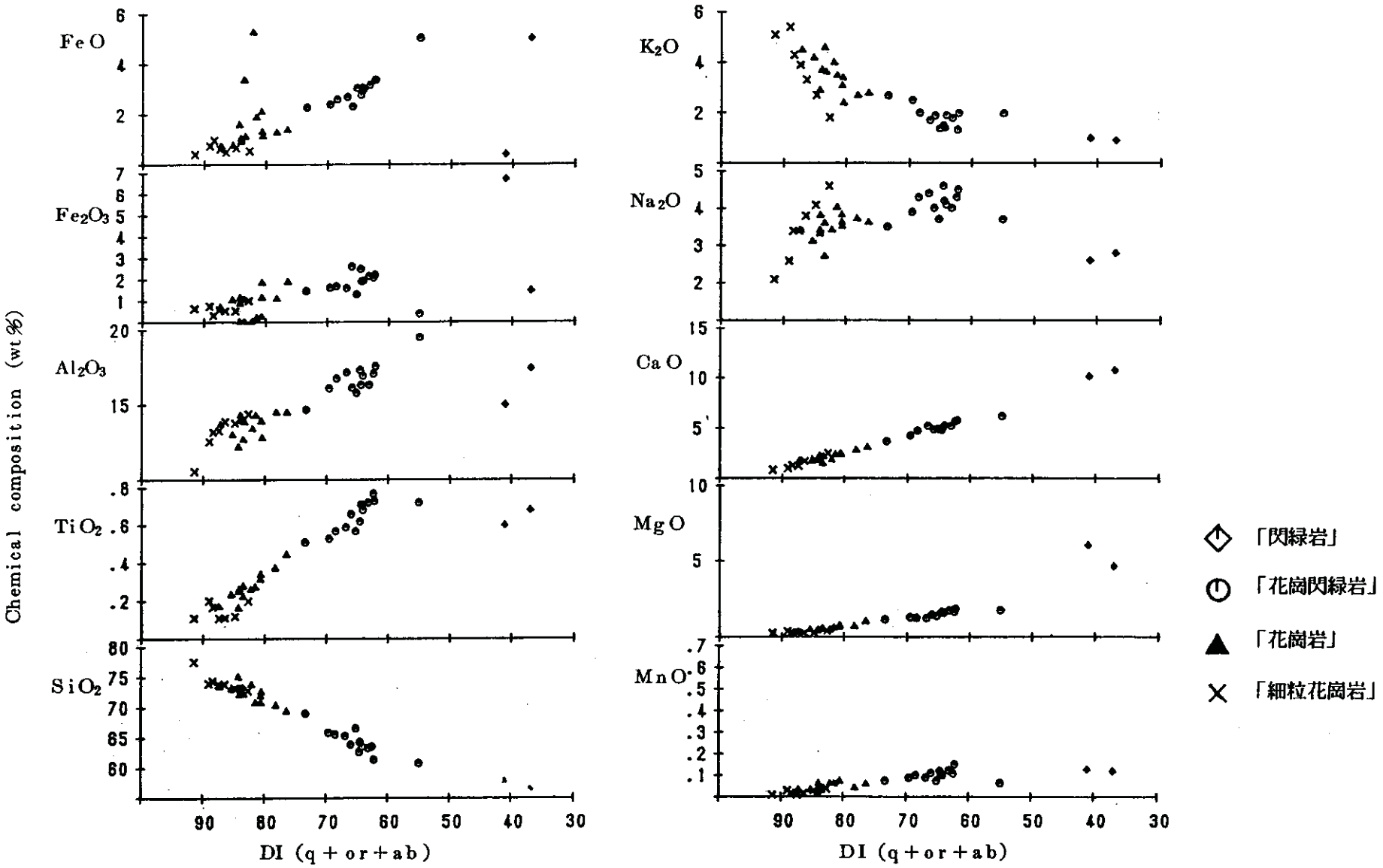
Ca：方解石

Chr：緑泥石

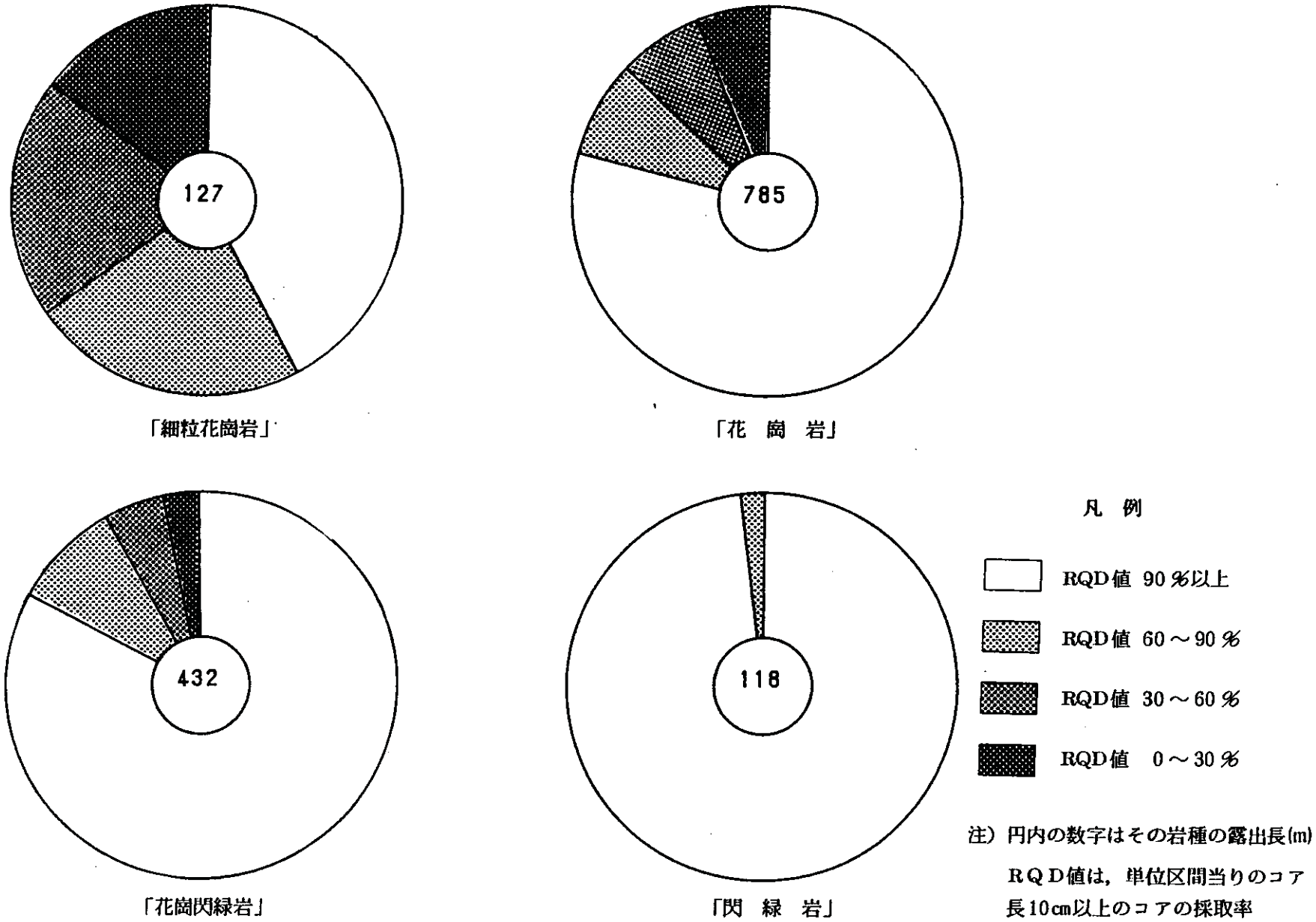
Mt：スメクタイト

1 mm

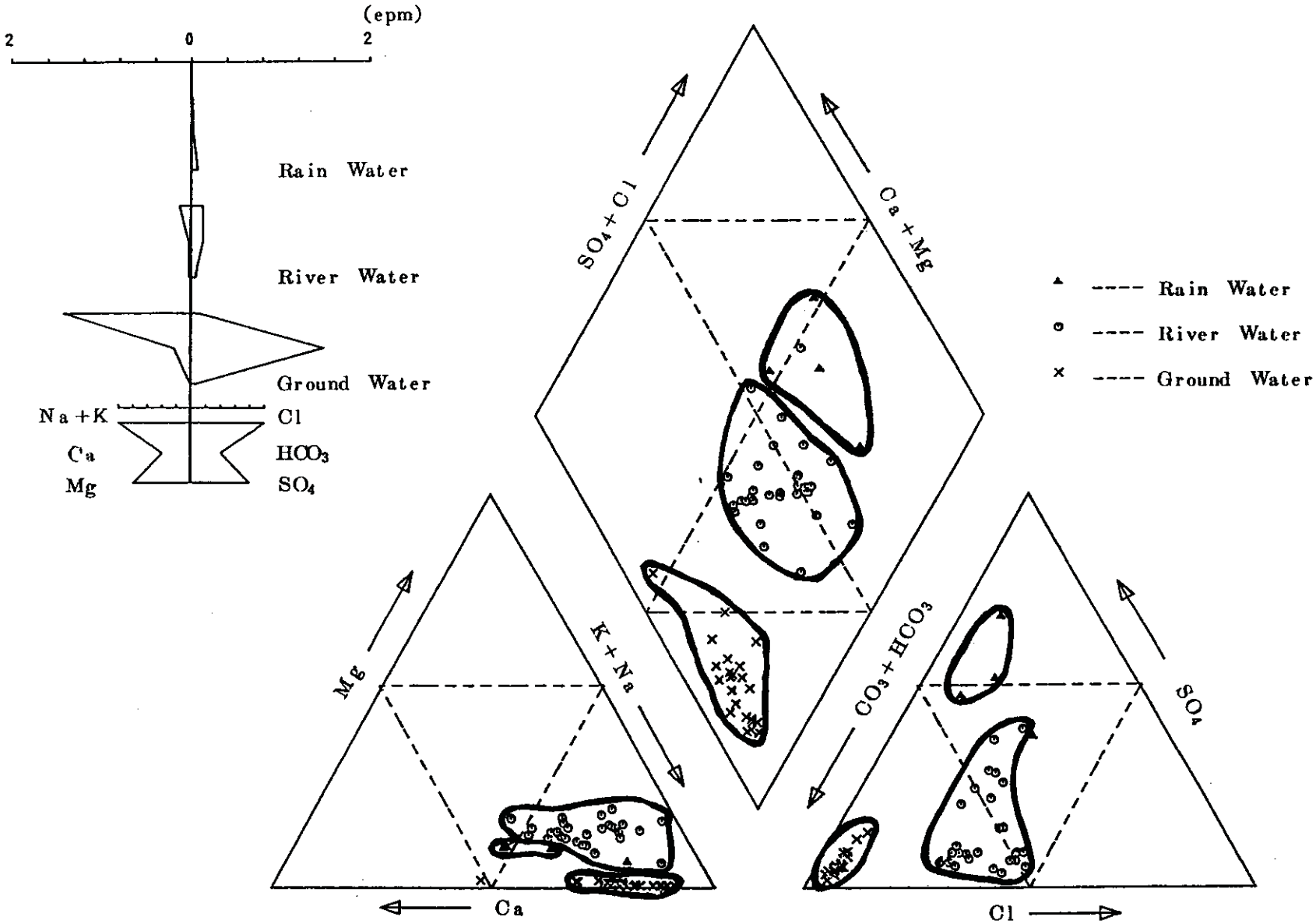
図－1　主な岩石の偏光顕微鏡写真



図－2　岩石の成分変化図（D. I. 一酸化物図）



図－3　RQD値と岩種の関係



図－4　人形峠地域深部地下水の化学組成（Ground Water）

比較のために，本地域の雨水（Rain Water），河川水（River Water）の組成も示す。

左上：ヘキサダイアグラム，　右下：トリリニアダイアグラム

表－1　岩石の区分とそれぞれの特徴

	粒径	粒度	主成分鉱物					生成年代（Ma）	RQD 値90%以上
			石英	アルカリ長石	斜長石	黒雲母	角閃石		
「閃緑岩」	粗粒	1－2 mm	＊	＋	＊＊＊＊＊	＊	＊＊＊	58	97 %
「花崗閃緑岩」	粗粒	1－8 mm	＊	＋	＊＊＊＊＊＊	＊	＊	49－54	83 %
「花崗岩」	粗粒	1－10 mm	＊＊＊	＊＊＊＊	＊＊	＊	－	47－59	79 %
「細粒花崗岩」	細粒	1－3 mm	＊＊＊＊	＊＊＊＊	＊	＋	－	40－44	43 %
「ひん岩」	—	—	—	—	—	—	—	37	—

多い＞＊＊＊＊＊＊＊＞＊＊＊＊＞＊＊＞＊＞＋＞少ない，－：認められない。

表－2　母岩と割れ目系の鉱物組成

（陽イオンによる区分）

Ca	方解石	$CaCO_3$	85
	あられ石	$CaCO_3$	3
	濁沸石	$CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 4H_2O$	72
Ca-(Na,K)	斜長石	$NaAlSi_3O_8-CaAl_2Si_2O_8$	★
	束沸石	$NaCa_2Al_5Si_{13}O_{36} \cdot 14H_2O$	68
	スメクタイト	$Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	92
(Na, K)	アルカリ長石	$KAlSi_3O_8-NaAlSi_3O_8$	★
	ソーダ沸石	$Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$	1
	スメクタイト（12Å）	$Na_{0.33}Al_{2.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$	7
	雲母鉱物	$K_2Al_4(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$	☆
(Na, K)-Mg	黒雲母	$K_2(Mg,Fe)_6(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$	★
Mg	緑泥石	$(Mg,Fe,Al)_{12}(Si,Al)_8O_{20}(OH)_{16}$	☆
Ca-Mg	苦灰石	$CaMg(CO_3)_2$	4
全部	ホルンブレンド	$(Na,K)Ca_2(Fe,Mg)_5(Al,Si)_8O_{22}(OH)_2$	★

解析割れ目数　163

注）右欄の

★　母岩の鉱物

☆　割れ目充填鉱物，母岩の鉱物

数字　出現割れ目数

表－2　母岩と割れ目系の鉱物組成（前頁からの続き）

（陰イオンによる区分）

CO_3	方解石	$CaCO_3$	85
	あられ石	$CaCO_3$	3
	苦灰石	$CaMg(CO_3)_2$	4
	菱鉄鉱	$FeCO_3$	2
（S）	黄鉄鉱	FeS_2	2
	輝水鉛鉱	MoS_2	1
他	針鉄鉱	FeOOH	1

解析割れ目数　163

2－11　ミルテーリングの処理・処分技術開発

報告者　環境資源開発課 [redacted]

1. はじめに

ミルテーリング処理・処分研究開発の一環として，廃滓堆積場及びその周辺の安全性の評価システムの確立を目指して，平成元年度は特に水文地質調査及び核種の挙動に関する室内試験を行った（図－1）。

2. 実施内容

(1) 水文地質調査

夜次露天採掘場跡地及びその周辺の地下水流動解析上重要な水位固定点の確認を行うこととともに地下水の水素－酸素同位体比法による表層水理調査を行った。

(2) 核種の挙動に関する室内試験

核種の挙動解析上重要となる夜次露天採掘場跡地周辺の泥岩，礫岩，風化花崗岩及び廃滓を用いたカラム試験を行いウランの収着・溶離に関する基礎データの収集を行った。

3. 結果

(1) 水文地質調査

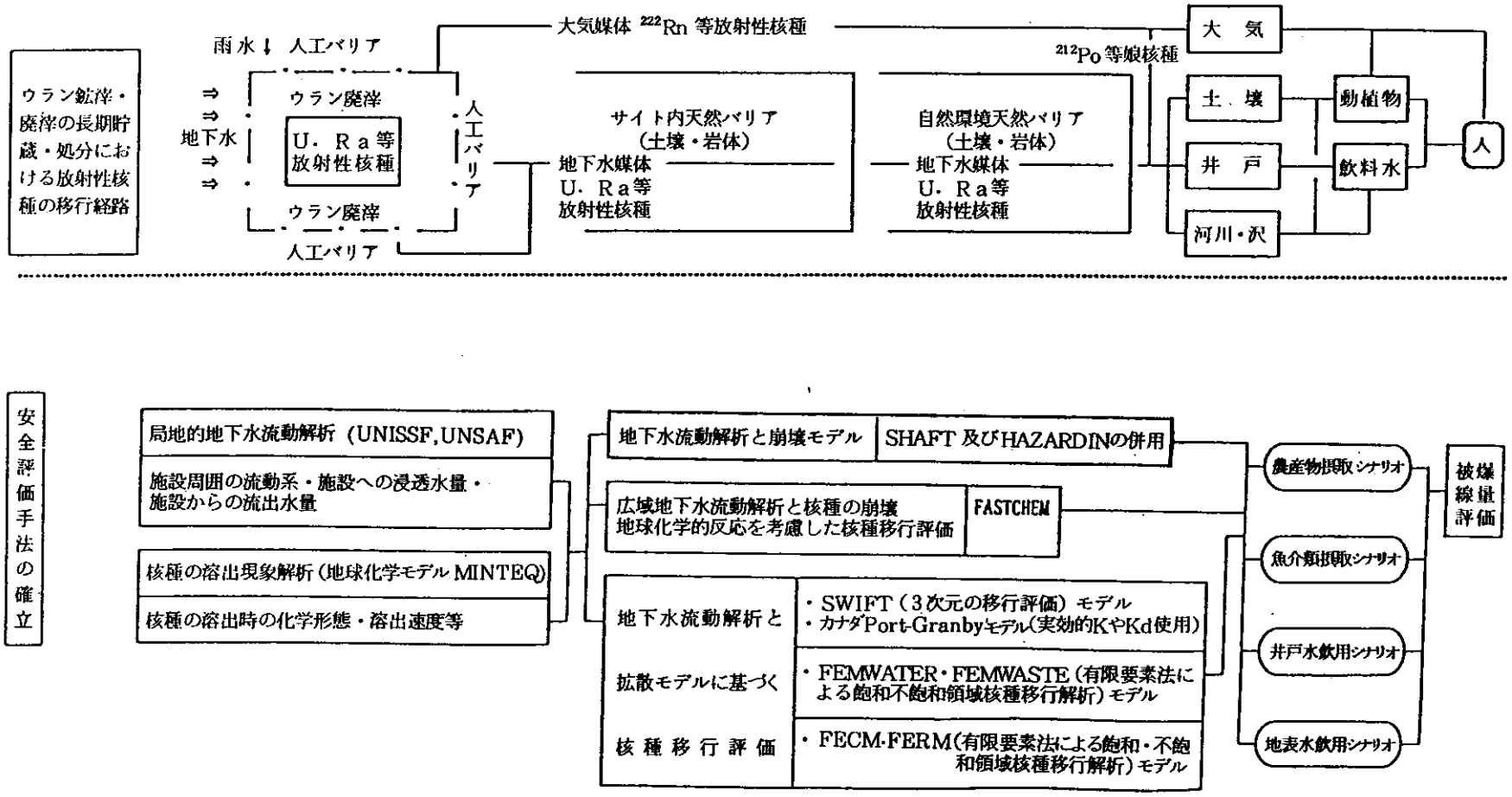
夜次露天採掘場跡地及びその周辺の地下水15点及び沢水5点の同位体比測定を行った結果，全体的に類似した値が得られたことより，異なる同位体比を持つ水の混入等といった同位体比を変化させるような現象が起こってないと言える。これは，1回のみの測定でかつ取得データが少ないため断定はできないが，今後の調査手法の指針を示していると考えられる（図－2）。

(2) 核種の挙動に関する室内試験

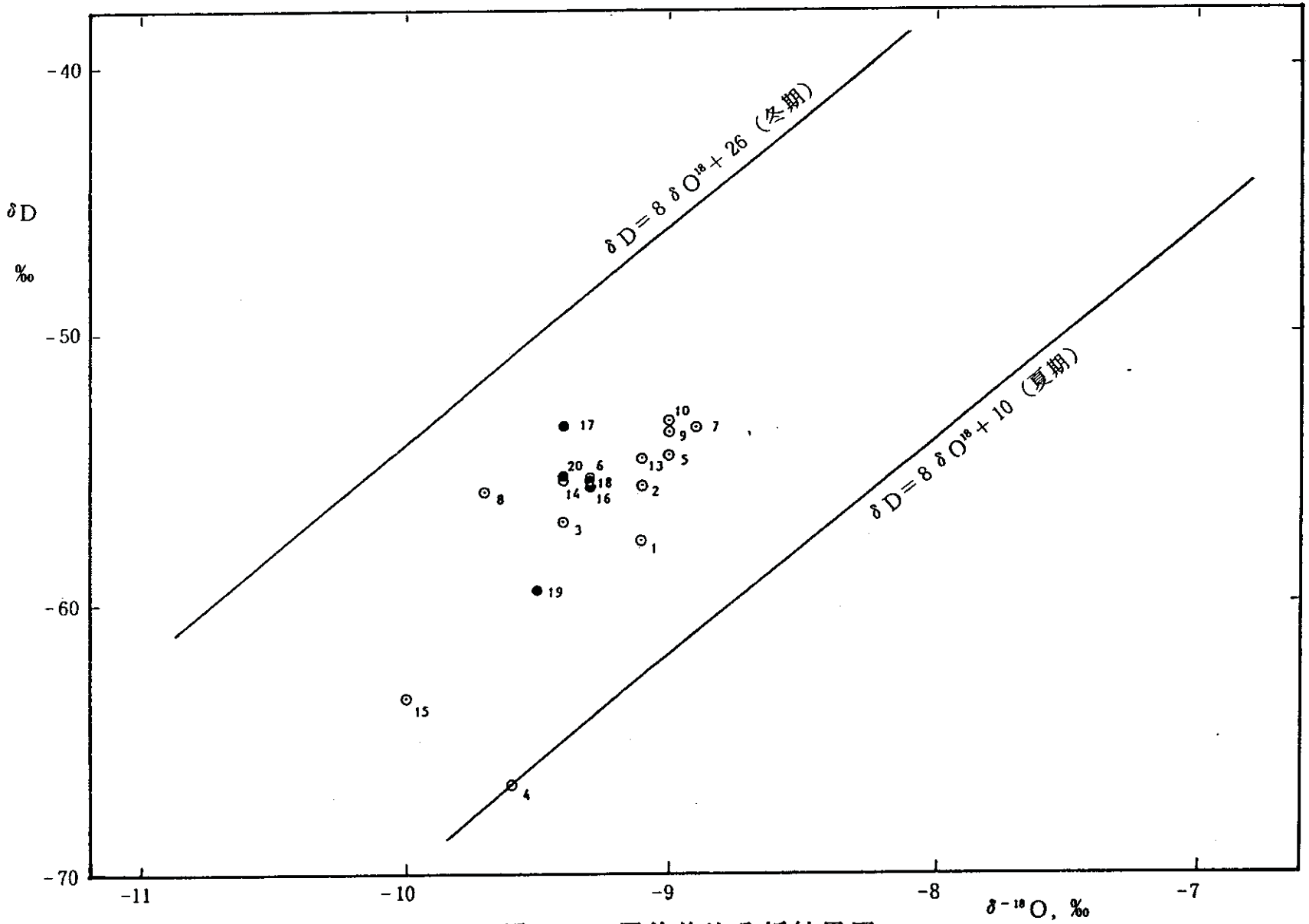
カラム試験は通液速度を10^{-4}cm/s程度の高速とその1/2程度の低速の2条件で行った結果，収着試験による水に対するウランの遅延係数は泥岩で44.7，64，礫岩で4.5，8.7，風化花崗岩で9.0，19.2，また収着試験終了後に行った溶離試験によりウランの溶離率は泥岩で5.1％，5.4％，礫岩で61.8％，38.4％，風化花崗岩で38.0％，25.4％，廃滓で0％，0％であった。これより，通液速度を約1/2にするとウランの遅延係数は約2倍に，ウランの溶離率は約2/3になり，流速条件がウランの移行に大きな影響を与えることが判明した。つまり，本試験における流速よりも1桁以上遅いと推定される夜次露天採掘場跡地から周辺環境へウランは容易に移行し難いことを示していると言える（図－3，表－1）。

4. 今後の方針

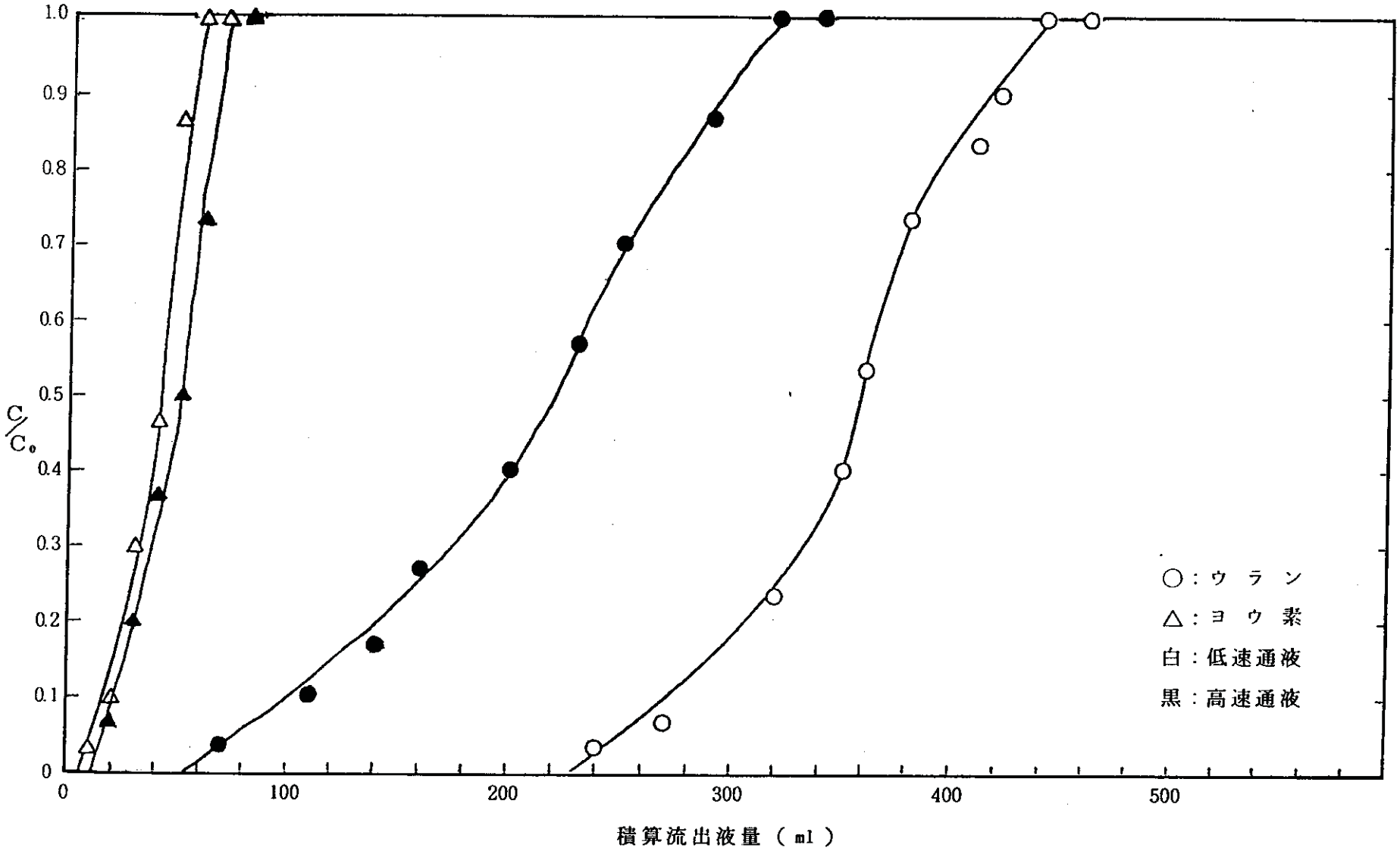
今後は，モニタリングを継続するとともに，物性値等のデータベースを完備し，地下水流動解析と合わせた現実的な核種移行解析を行うとともに，ウラン鉱山のミルテーリング処理・処分における安全評価システムを確立する。



図－1　放射性核種の移行経路及び安全評価手法



図－2　同位体比分析結果図



図－3　礫岩におけるヨウ素とウランの破過曲線

表－1　カラム試験結果表

1.　収着試験

項目＼カラム	泥岩		礫岩		風化花崗岩	
	低速	高速	低速	高速	低速	高速
通液速度（$\times 10^{-5}$ cm/s）	5.1	9.6	5.6	9.8	7.3	12
100%破過時点の岩石単位重量当たりのウラン吸着量（μg/g）	3000	2940	610	360	520	320
50%破過時点におけるウランのヨウ素に対する遅延係数	64	44.7	8.7	4.5	19.2	9.0

2.　溶離試験

項目＼カラム	泥岩		礫岩		風化花崗岩		廃滓	
	低速	高速	低速	高速	低速	高速	低速	高速
通液速度（$\times 10^{-5}$cm/s）	5.1	9.6	5.6	9.8	7.3	12	7.5	13
ウラン含有量（μg/g）	3.4	3.4	39.4	39.4	4.6	4.6	39.1	39.1
ウラン吸着量（μg/g）	3000	2940	610	360	520	320	—	—
ウラン保有量（mg/カラム）	48.8	45.0	11.2	6.8	11.4	7.1	0.8	0.8
ウラン流出量（mg/カラム）	2.5	2.5	4.5	4.4	3.1	2.9	0.0	0.0
ウラン溶離率（%）	5.4	5.1	38.4	61.8	25.4	38.0	0.0	0.0

2－12　ヒープリーチング施設の保全管理

報告者　環境資源開発課

1. はじめに

ヒープリーチング施設は，昭和54年度に操業化試験を開始以来，昭和62年度まで種々の技術開発試験を重ねてきた。63年度には施設のクリーンアップを行ない，平成元年度からは捨石の処理試験として再開し，約2,000 ton の処理を円滑に行っている。今回は，将来的な要素も踏まえ本施設の維持管理的の見地から，設備の保全管理について再検討してみた。

2. 保全管理内容

(1) 設備の現状一般

本施設は建設以来10年以上経過しているが，屋外設備のわりに外観は，比較的良好である。しかし，個々の機器類については運転休止時の整備不足の点もありオーバーホール等の保全が必要である。また，設備改造の際に不用となった機器，配管等がそのままの状態となっている部分もあり撤去処分が必要である。

図－1に施設全体配置図を示す。又，表－1に施設内の主要設備を示す。

(2) 保守点検の実績

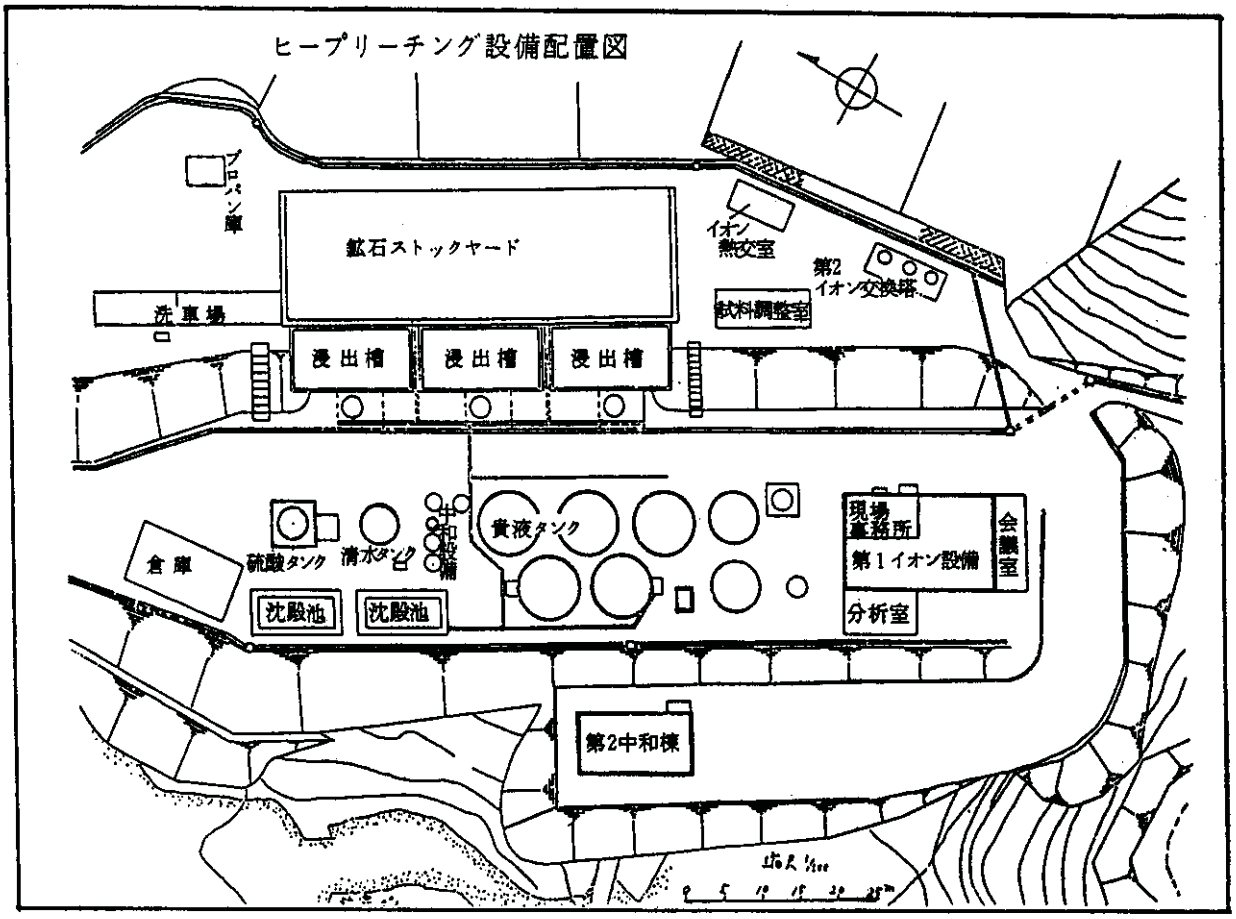
ヒープリーチング施設の保全管理業務は，操業運転員がこれを行っているが，技術的に不備な部分も見られ，又，運転重視の理由から十分な保全は行われていないものがある。そのため現状では，点検要領を作成し，日常の点検および外注依頼する方法等で，整備を徹底するよう努力している。

(3) 運転休止中の保全管理

運転休止中の機器の保全管理は，特に回転機器等の作動点検を加味して行う必要がある。また，用水等が利用できる機器については，水運転を行うことが望ましい。目視点検，作動点検，メーカーによる点検を定期的に確実に行うことによって，施設の長期維持が可能と考えられる。

3. 設備の転用について

次期の施設運転が完了すれば，ヒープリーチング設備は操業終了となるが，設備機器は十分な保全管理によって再利用できるものが多い。将来最も利用価値の高い機器類は，その見地で最適な保全方法で管理されるべきである。例えばイオン交換設備，第2中和処理設備，貯液タンク類等が該当し，これらの設備は徹底した保全管理を行うべきである。



図－1　設備配置図

表－1　主要設備一覧表

設備名称	仕様	材質
浸出槽　3基	容量　500 ton	RC＋FRP/L
貯液槽　7基	容量　300 m³	SS＋FRP/L
イオン交換設備	処理量　15 m³/h	SS＋　R/L
第2中和設備	処理量　10 m³/h	SS＋FRP/L
濃硫酸貯槽	容量　50 ton	SS 41
苛性ソーダ貯槽	容量　10 m³	SS 41
沈殿池	容量　40 m³	素掘りゴムシート

2－13 中津河捨石堆積場の管理について

報告者　環境資源開発課

1. はじめに

金属鉱山等保安規則の改正が平成元年4月1日に行われ，鉱業権者は，捨石堆積場に周辺監視区域を設定して必要な措置を講じ，この区域外における実効線量当量限度を1mmSv/Y とするように規制された。人形峠事業所では，中国四国鉱山保安監督部の指示により全捨石堆積場について調査を行って措置計画を立て，昭和63年度から対策工事を開始した。

岡山県側堆積場の対策工事は平成元年度でほぼ完了したが，鳥取県側堆積場の対策工事は地元の了解が得られず一部の施工のみとなっている。（図－1に堆積場の概略位置を示す。）

2. 中津河捨石堆積場における措置工事の概要（表－1参照）

(1) 周辺監視区域境界柵設置

(2) 堆積場法尻外縁部の堆積土除去・覆土（砕石）

(3) かん止堤補強・河川敷整備

(4) 堆積場内の部分除去・全面覆土（真砂土）

(5) 堆積場周辺整備

(6) 堆積場内全面客土・緑化（粘性土）

3. 措置工事の結果

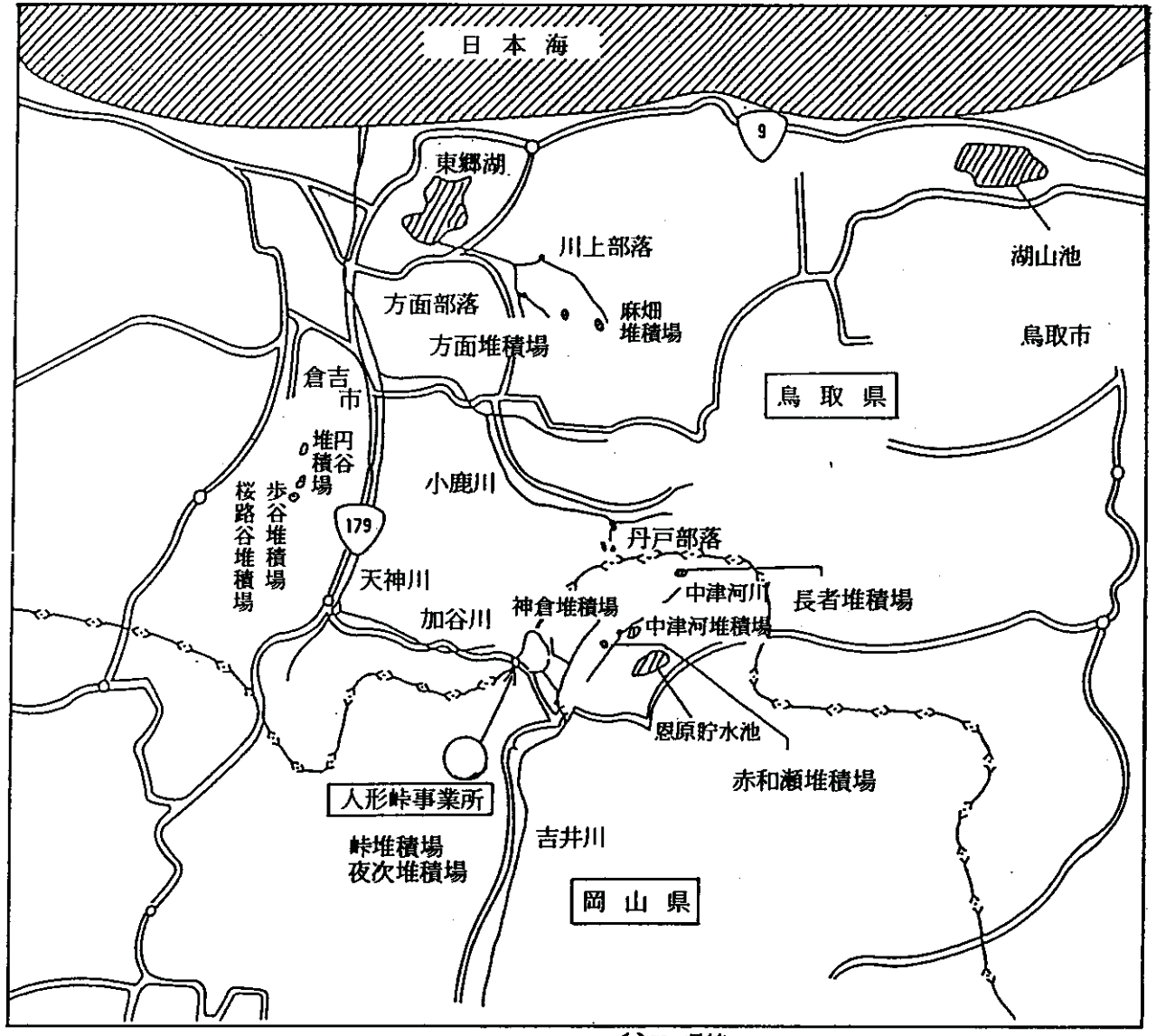
上記(1)～(4)の措置によって，周辺監視区域部における実効線量当量は法基準及び県協定値を遵守している。又，(5)及び(6)の措置により，堆積場全体の環境管理が向上した。

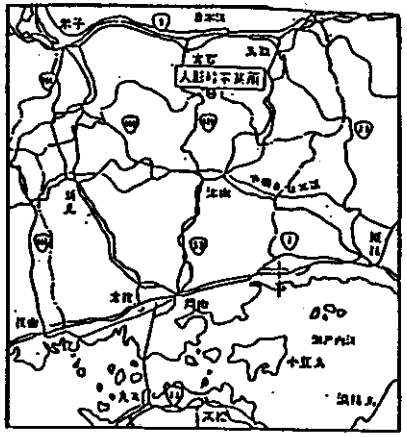
(4)の全面覆土工事に際しては，文献データ及び覆土小試験の結果からγ線の減衰率を推定して覆土厚さを決定した。従って，現場における線量の実際の減衰率を確認するために，覆土後に現場を5mグリッドで測定した結果，線量の減衰率は設計時の期待値にほぼ合致した。当工事の約3ケ月後に施工した長者捨石堆積場対策工事においても，線量の減衰率はほぼ同様の値を得た（図－2参照）。又，(6)の工事に際しては，安全管理課が実施したラドン評価に基づいて客土厚さを決定し，粘性土による全面客土を施工した後に，全面種子吹付による緑化を実施した。この結果，ラドン湧出量は明らかに減少効果をしめしており，現在，安全管理課で検討中である（表－1参照）。

4. 今後の堆積場の管理について

中津河捨石堆積場における今後の管理重点は，吹付種子の早期活着・育成を図る事にある。種子の活着・育成によって，降雨水等による法面表土の流出を防止し，環境（美観）の向上に努める事が肝要である。

一方，排水施設等の管理を密にして諸施設の機能を維持し，豪雨・融雪による法面への雨裂発生を防止しなければならない。周辺監視区域境界柵は定期巡視，特に融雪後の巡視を入念に実施する事によって必要な措置をとり，その機能を維持しなければならない。

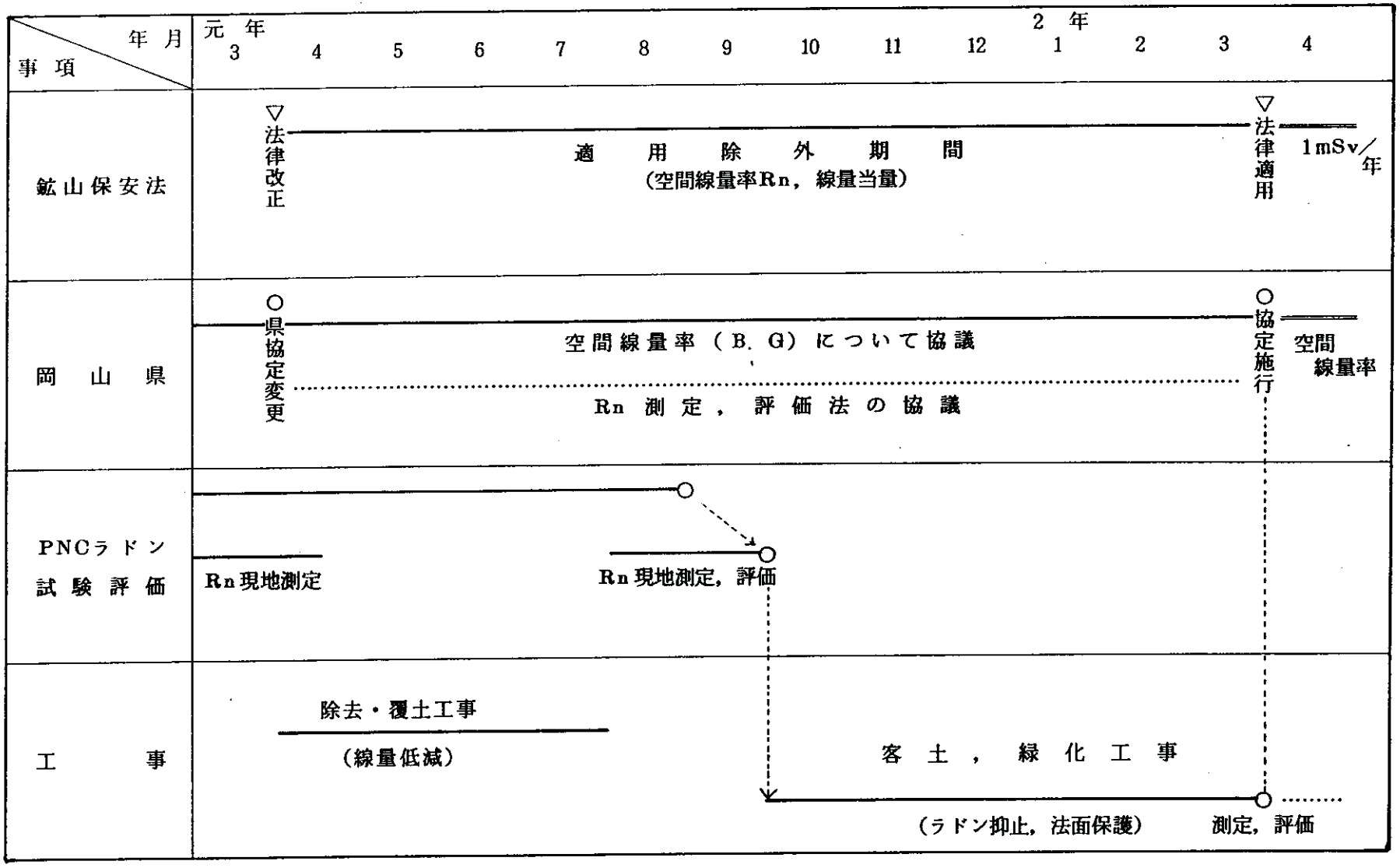




人形峠事業所位置図

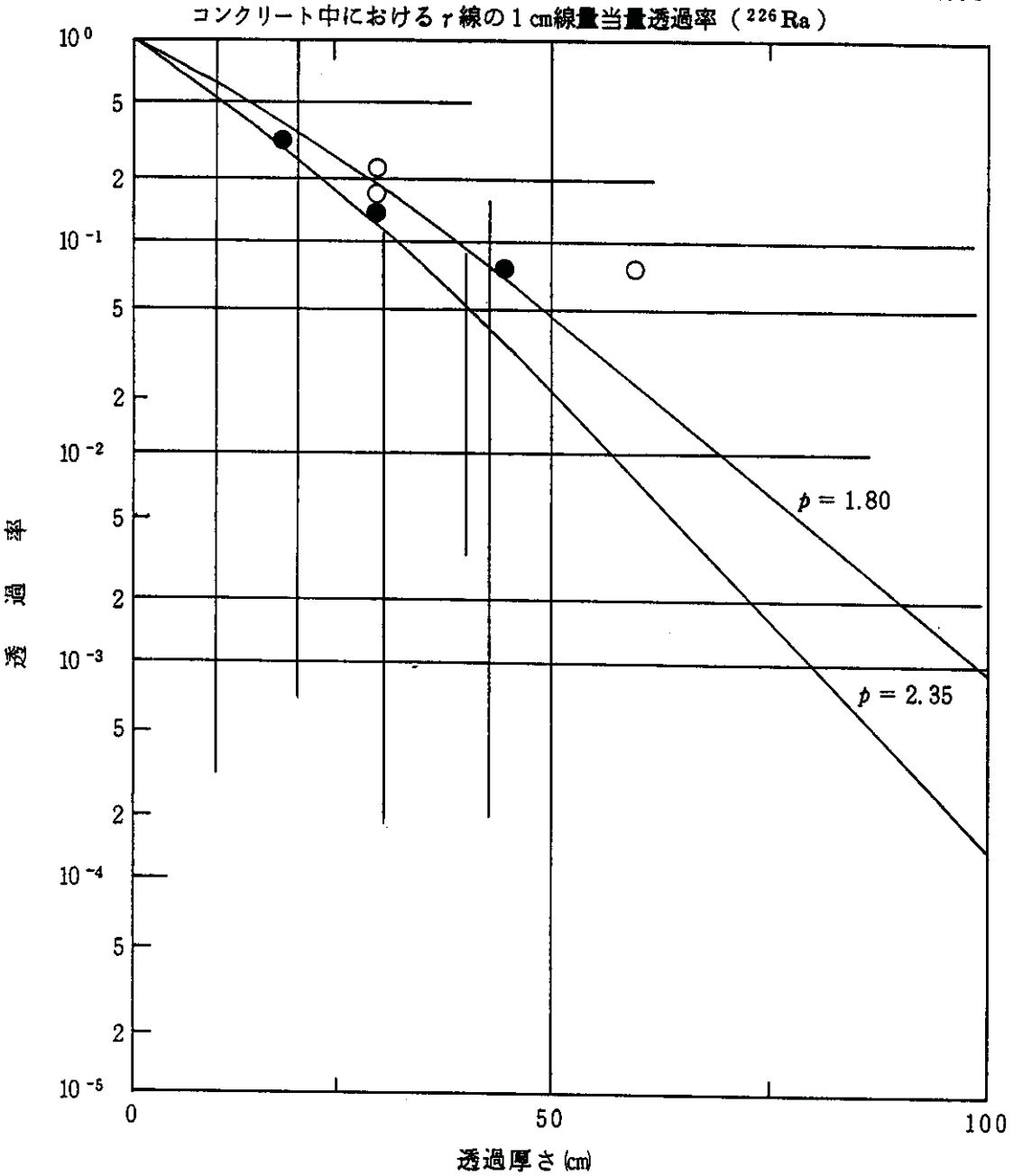
「－1　人形峠周辺たい積場位置」

表－1　中津河大切坑たい積場対策工事と外部状況



田中，鈴木：Radioisotopes，38，162（1989）より作図

コンクリート中におけるγ線の1cm線量当量透過率（^{226}Ra）



この表に密度の補正を加える。

$$覆土厚さ = コンクリート厚さ \times \frac{コンクリート比重(2.35)}{覆土材比重(1.80)}$$

凡例

○ 中津河観測値

● 長者観測値

図－2　γ線の1センチメートル線量当量透過率

2－14 計量管理ソフトの開発

報告者　環境資源開発課 [redacted]

1. はじめに

本件のソフトは，核物質の国際保障措置制度に基づき実施されている環境資源開発施設の計量管理業務で運用するために開発したものである。

核物質を取り扱う施設は法律に基づき，核物質の受入れ，払出しに関する報告を国に行う必要があるが，その報告をより正確，適切に行うために，施設内では，より細かい計量管理情報の管理を行っている。

施設内の計量管理情報は選別され，加工されて国へ報告するデータ（ＩＣＲ：在庫変動報告書等）を作成しなければならないが，本ソフトを運用することによって，大幅な作業性，正確さ及び整合性の向上を図ることを目的に開発し作成した。

2. 開発したソフトの概要

施設内の各エリアで在庫の変動が発生したとき，その都度在庫移動に関する情報をパソコンに入力し集積する。集積した在庫移動情報を加工，整理することによって在庫状況に関する各種情報を適宜出力する。

以下にその概要を示す。

(1) 使用するハードウエア及び言語

ハードウエアは，本社核管部のシステムとリンクする必要があり富士通製FMR70HX3を選定し，言語はdBASEⅢを使用した。

図－1にハードウエアの外観を示す。

(2) ソフトの概要

① ソフトの構成

ソフトは，4つの処理から構成されていてそれぞれのメニュー画面から処理項目を選定し，実行するようになっている。日常的な処理としては，在庫移動の入力処理がある。パソコン画面で移動情報を入力してデータベースを構築し，それを基に在庫移動伝票を発行する。

各リスト印刷処理では，必要に応じて施設内の在庫変動リスト，報告用の在庫変動リスト，各エリアの在庫リストをプリントアウトすることができる。

棚卸し処理では，通常年に１回実在庫との突き合わせを行い，その結果でデータベースの再構築を行う。

ファイルメンテナンス処理は，パソコンの内部事情に関するものでインデックスファイルを作成し直すものである。

図―２にソフトの構成を示す。

② ＭＢＡ（物質収支区域）の構成

現在，環境資源開発施設の核物質の管理エリアは，図―３に示すように区分されている。ＭＢＡ（物質収支区域）として，天然ウランのみを取り扱う区域のＪＨＪＴとその他の核物質も取り扱う区域のＪＨ−Ｔがある。核物質がこれらの区域を越えて移動するときは，国へ報告することになっている。次に，ＫＭＰ（測定点）としてＪＨＪＴでＡ，ＢがＪＨ−ＴでＡ，ＢＣがある。核物質がこの区域を越えて移動するときは，国に報告する必要はないが施設者として管理しておく必要がある。

ＳＵＢＭＢＡとして，精製ウラン貯蔵区域〜製錬分析の８区域を定め，これらの区域からの移動等も国に報告する必要はないが施設者としては，移動及び在庫の状況を把握しておく必要がある。

③ 処理フローの改良点

図―４に処理フローの新旧の対比を示す。

現行の処理では，核物質の移動が発生したら移動担当者は伝票を発行し，それを受けて計量管理担当者は整合性のチェック，コード化，データの選別等を行い大型計算機に入力する。入力されたデータは，通常１カ月分をまとめ月次処理を行い大型計算機を通じて本社保障措置室に送る。この方法ではチェック事項が殆ど人手で行われ，かなりの労力を要している。

本ソフトを導入した場合は，核物質の移動が発生したら直接パソコンに情報を入力していけば，データのチェック，コード化等もパソコンが行うので移動伝票等の発行内容の記入ミス，打鍵ミスが無くなる。また，情報を入力した時点で在庫情報がリバイスされるので在庫リスト等の出力の即時性が向上する。

④ 情報の入力

核 物質の移動情報を入力するときの，パソコン画面を図―５に示す。

画面上の反転文字で示している部分に移動情報を入力していく。「払出元」，「払出先」については，オペレーションメッセージに従い番号を選択すれば良く打鍵ミスが生じない。

次に，バッチ入力画面に移る。その画面を図－6に示す。この画面では容器番号以下の情報を入力する。先の画面で入力したバッチ番号が既に登録されているものなら，自動的にパソコン側でジェネレートしてくれる。また，新しくバッチ情報を入力する場合についても，オペレーションメッセージに従えば良いので入力作業は，非常に少なくて済むことになる。

入力が終了したらパソコン内でそれに基づくデータベースが構築され図－7に示すような移動伝票（1例）が発行される。この伝票のフォーマットは，現在使用しているものに比べて，不要な情報を少なくして判り易くした。

3. 成果及び今後の課題

本ソフトを導入して得られる成果をまとめると，以下のようになる。

① 移動情報等の入力時の人手による作業量の軽減が図られる。

② 記入ミス，打鍵ミスが減少する。

③ 在庫情報の即時性が向上する。

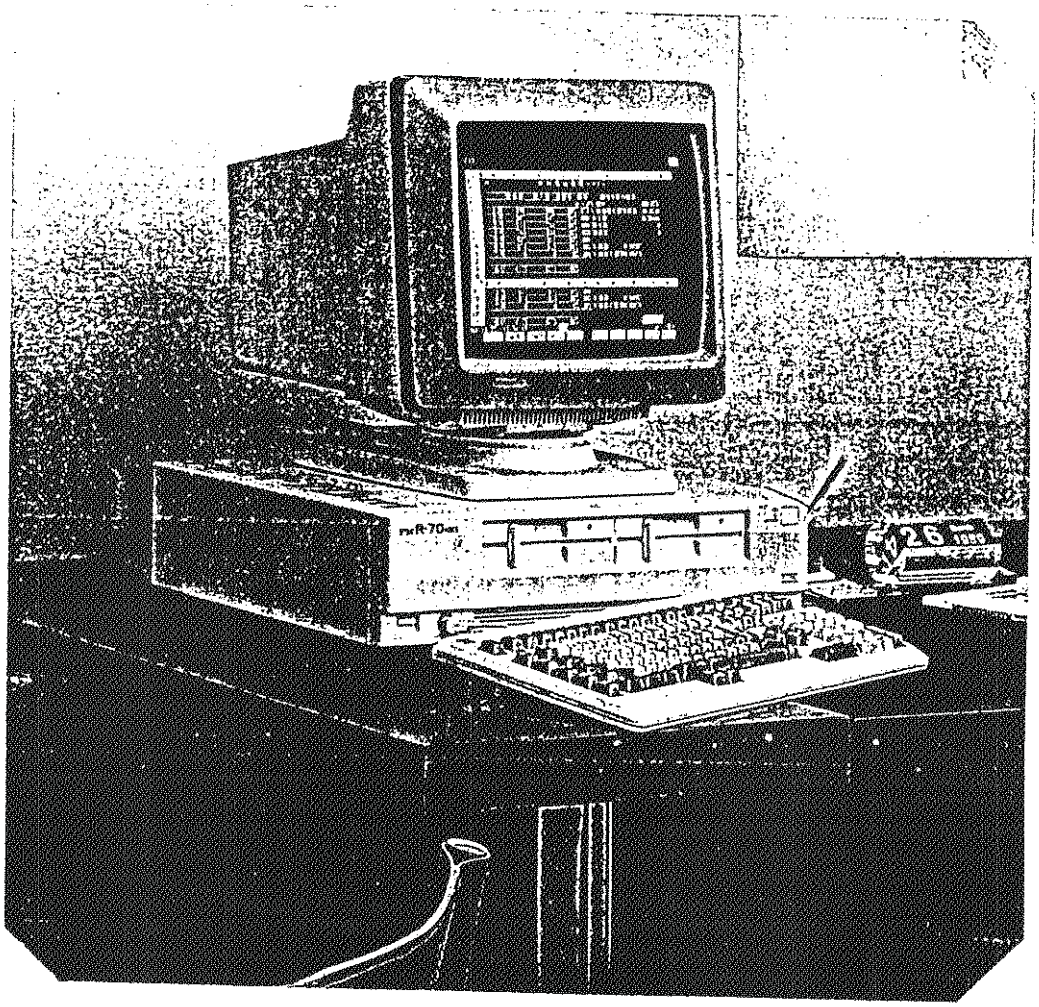
④ 計量管理情報の利用拡大が図られる。

また，パソコンそのもののメリットとしては，全社的にネットワーク化されつつある電子メールの利用，大型計算機とのリンク等がある。

本社核管部の核物質在庫表作成システムと接続して，本社において迅速に在庫量の把握ができる。

計量管理以外の用途として電子メールの機能も持たせており，本社一事業所，事業所一事業所間のメールのやりとりができる。

現在，パソコンを購入し，インストール及び試運転を終了した。今後，保有している核物質の在庫データを入力し早期の運用開始を目指す。



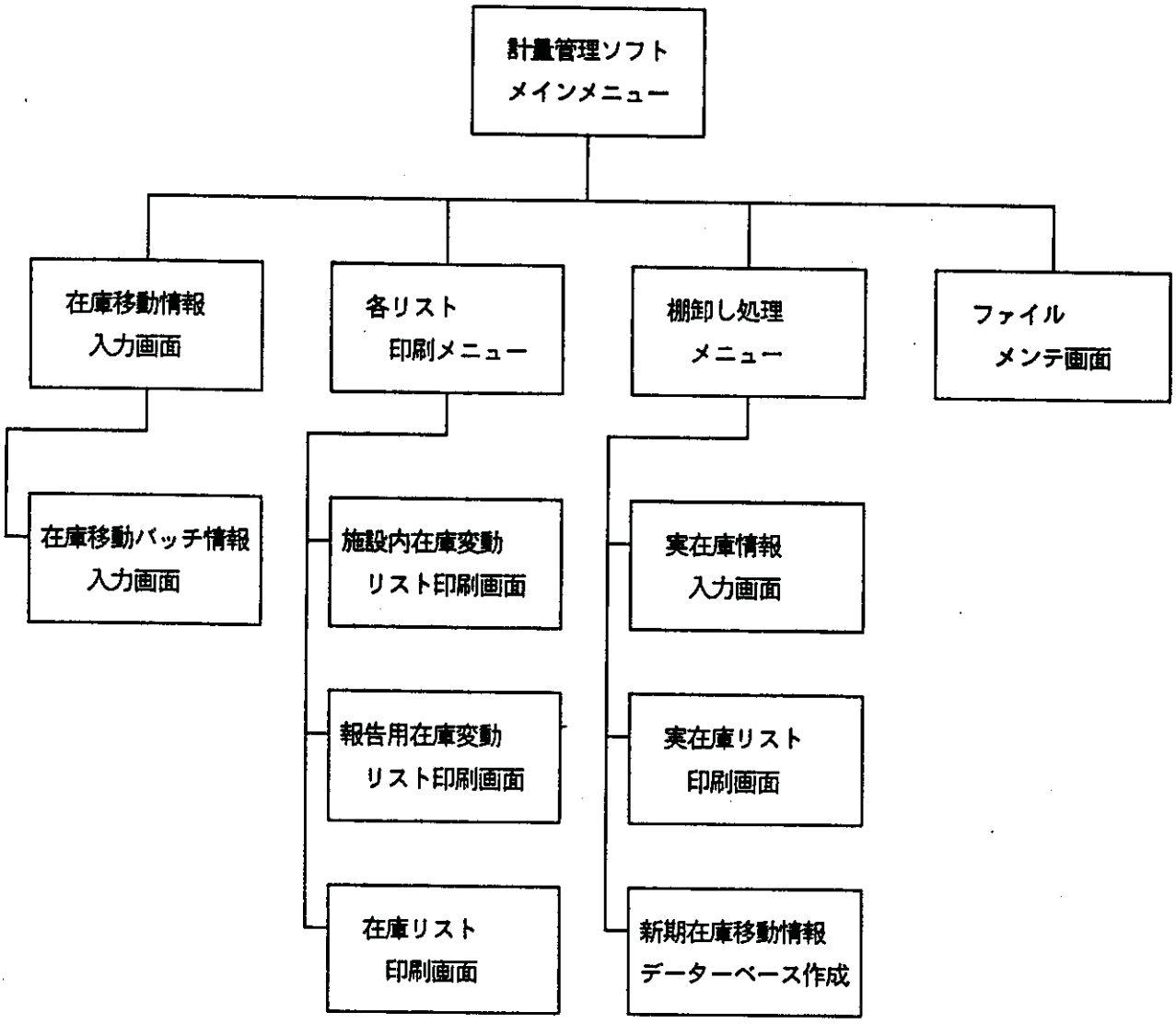
ソフトウェア

＊ OS　:MSDOS
＊言語　:dBASES III PLUS

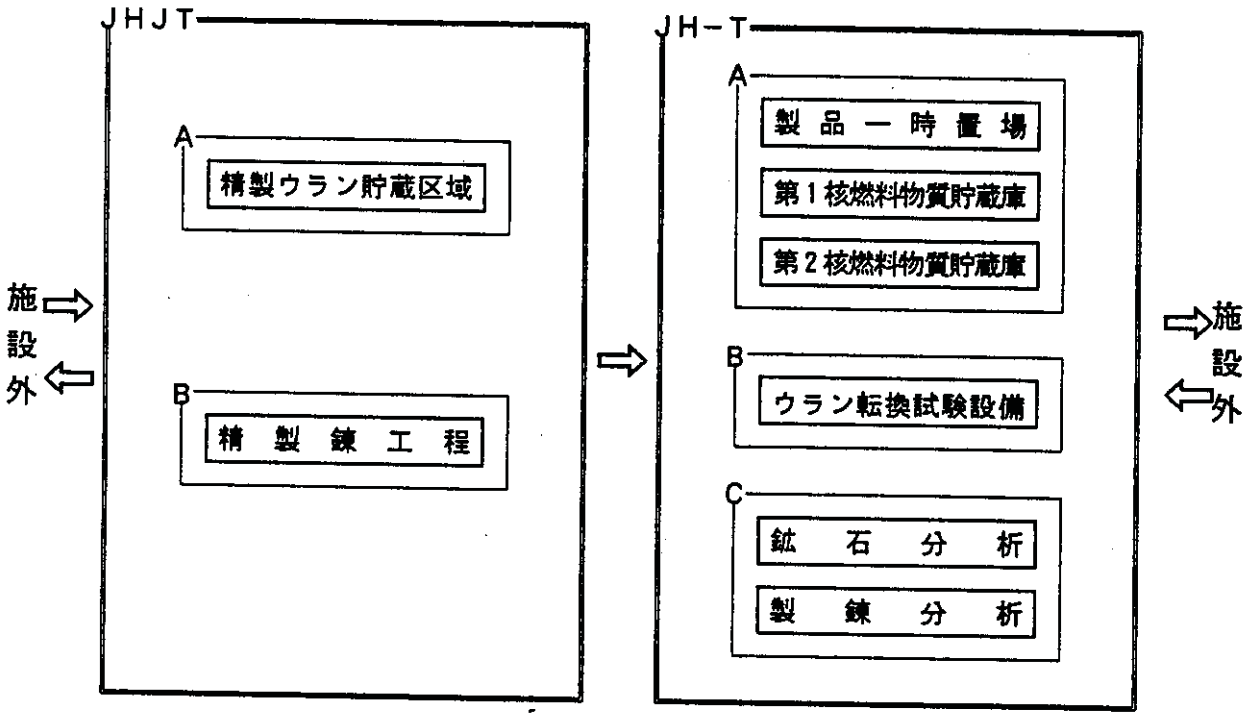
ハードウェア

富士通製　FMR70HX3
＊C　P　U　　:80386(32bit)
＊メインメモリー　:4MB
＊ハードディスク　:3.5in　170 MB

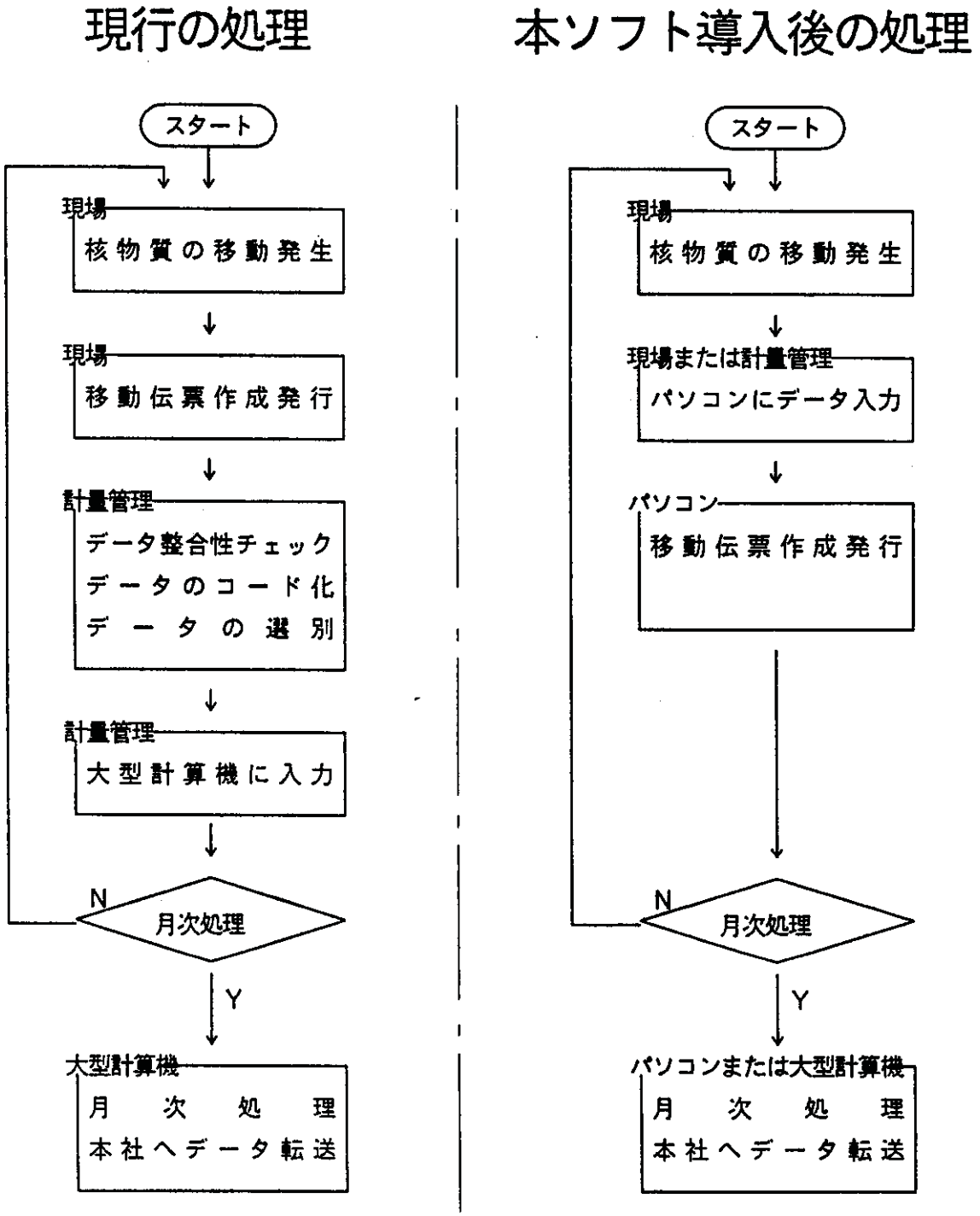
図―1　ハードウエアの外観


計量管理ソフト
メインメニュー
在庫移動情報
入力画面
各リスト
印刷メニュー
棚卸し処理
メニュー
ファイル
メンテ画面
在庫移動バッチ情報
入力画面
施設内在庫変動
リスト印刷画面
報告用在庫変動
リスト印刷画面
在庫リスト
印刷画面
実在庫情報
入力画面
実在庫リスト
印刷画面
新期在庫移動情報
データーベース作成

図－２　ソフトの構成



図－3　核物質の管理エリア


現行の処理
本ソフト導入後の処理
スタート
現場
核物質の移動発生
現場
移動伝票作成発行
計量管理
データ整合性チェック
データのコード化
データの選別
計量管理
大型計算機に入力
N
月次処理
Y
大型計算機
月次処理
本社へデータ転送
スタート
現場
核物質の移動発生
現場または計量管理
パソコンにデータ入力
パソコン
移動伝票作成発行
N
月次処理
Y
パソコンまたは大型計算機
月次処理
本社へデータ転送

図―4　処理フローの対比

＊＊在庫の移動情報＊＊

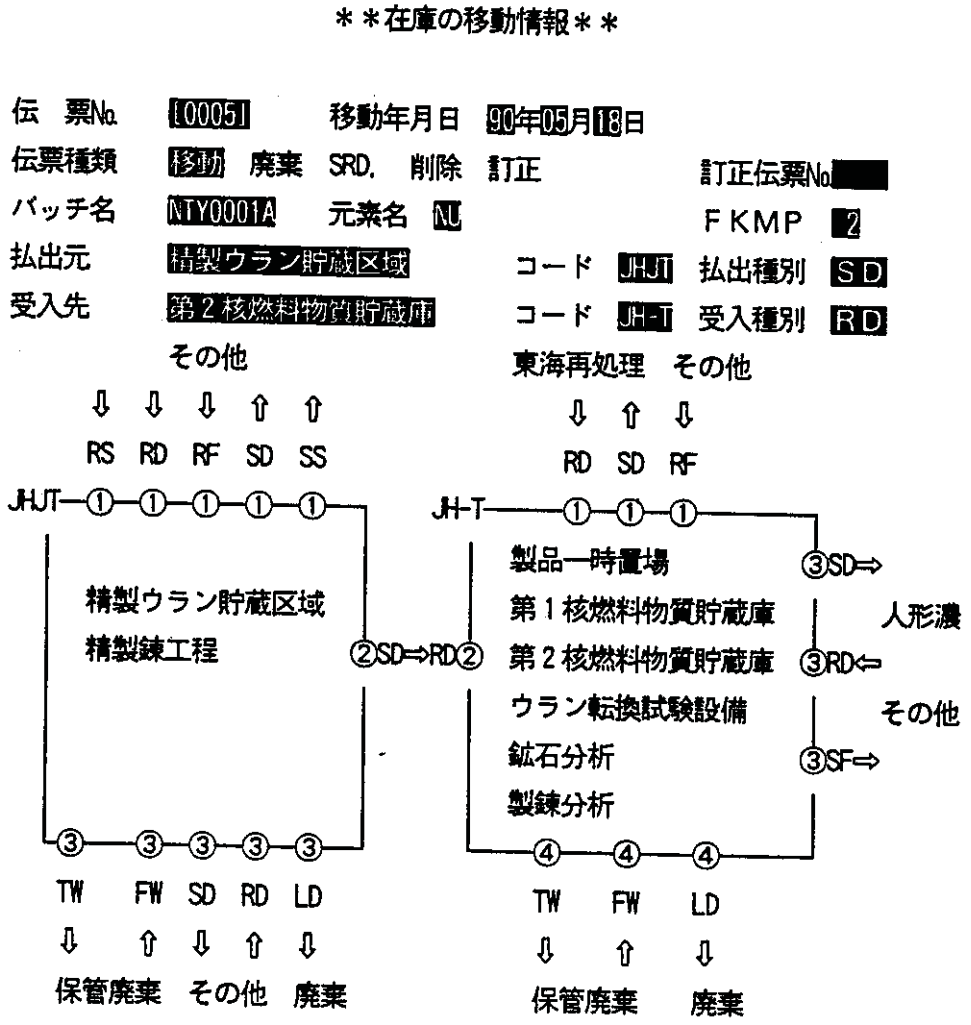
伝　票No.　[0005]　移動年月日　90年05月18日

伝票種類　移動　廃棄　SRD.　削除　訂正　訂正伝票No.

バッチ名　NTY0001A　元素名　NU　FKMP　2

払出元　精製ウラン貯蔵区域　コード　JHJT　払出種別　SD

受入先　第2核燃料物質貯蔵庫　コード　JH-T　受入種別　RD



#オペレーションメッセージ##########################

図－5　移動情報の入力画面

＊＊在庫移動のバッチ情報＊＊

伝　票No.　[0005]　　移動年月日　90年05月18日

伝票種類　移動　廃棄　SRD.　削除　訂正　　訂正伝票No.

バッチ名　NTY0001A　　元素名　NU　　ＦＫＭＰ　2

払出元　精製ウラン貯蔵区域　　コード　JHJT　　払出種別　ＳＤ

受入先　第２核燃料物質貯蔵庫　　コード　JH-T　　受入種別　ＲＤ

容器番号　########　　容器の種類　################　　アイテム　####

風袋重量　##.###.###.##（g）　　総重量　##.###.###.##（g）

NET 重量or容量　##.###.###.##（g)or(l)

元素含有率　###.###(%)or(g/l)　　元素重量　##.###.###.##（g）

Ｆｉ含有率　###.###(%)　　Ｆｉ重量　##.###.###.##（g）

物質記述　####　　測定ベース　###

物理化学的形状　##########

国籍　##########

所有者　##########

保管場所　##########

備考１　##########

＃オペレーションメッセージ##########################

##

図－６　バッチ情報の入力画面

1．変動情報

伝　票　No.	1001
移動年月日	1990年　9月　1日
在庫変動の種類（伝票区分）	① 在庫エリア間の移動 2 核物質の一部使用廃棄 3 受払間データの差異 4 以前の入力データの削除 5 以前の入力データの訂正
バッチ名称	

→削除及び訂正伝票のNo.

→ 元素名

（受入先）

- 精製ウラン貯蔵区域
- 精製錬工程
- 製品一時置場
- ●第1核燃料物質置場
- 第2核燃料物質置場
- ウラン転換試験設備
- 鉱石分析
- 製錬分析
- 保管廃棄(JHJT)
- 保管廃棄(JH-T)
- 人形濃縮
- 東海再処理
- その他(　　)

⇦

（払出元）

- 精製ウラン貯蔵区域
- ●精製錬工程
- 製品一時置場
- 第1核燃料物質置場
- 第2核燃料物質置場
- ウラン転換試験設備
- 鉱石分析
- 製錬分析
- 保管廃棄(JHJT)
- 保管廃棄(JH-T)
- 人形濃縮
- 東海再処理
- その他(　　)

2．バッチ情報

アイテム数	1	容器重量　(g)	25,000.00
測定ベース	他測定	総重量　(g)	252,500.00
容器番号	ADU－0001	中身重量・容量(g)or(l)	227,500.00
容器の種類	ADUドラム	元素含有率 (%)or((g/l)	85.900
物化的形状	重ウラン酸アンモニウム	元素重量　(g)	149,929.00
国　籍	J	Fi含有率　(%)	0.711
所有者	動燃	Fi重量　(g)	1,066.00

計量管理			⇦	移動先			⇦	移動元		
管理者	責任者	担当者		管理者	責任者	担当者		管理者	責任者	担当者

図－7　発行される移動伝票（例）