

原子力システム研究開発事業基盤技術開発分野  
革新技術創出型 事後評価総合所見

評価の概略	
研究開発課題名（研究機関名）： <b>「フッ化技術を用いた自在性を有する再処理法に関する研究開発」</b> （日立GEニュークリア・エナジー株式会社）	
研究期間及び予算額：平成20年度～平成22年度（3年計画） 296,118千円	
項目	要 約
1. 研究開発の概要	<p>軽水炉、プルサーマル、高速炉の使用済燃料を共通に処理出来る自在性に富んだ再処理法として開発中のフッ化物揮発法と溶媒抽出法から構成される再処理法（略称 FLUOREX 法）において、達成されつつある回収Uの再利用や経済性向上に加えて、高精製度 UF<sub>6</sub> の回収を行うためのU精製法の確立、酸化物転換系の最小工学規模試験による技術確立を行う。</p>
2. 総合評価	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-right: 10px; font-size: 2em; font-weight: bold;">A</div> <div> <p>高精製 UF<sub>6</sub> の回収と湿式法による U-Pu 共除染を開発目標とし、UF<sub>6</sub> 精製技術については、トラップによる各元素の除去効果を国内での包括的な実験により確認した点、更に、フレーム炉で Pu のフッ化及び吸着試験をロシアの協力を得て実施した点、また、酸化物転換技術については、ロータリーキルンによる 2 段階昇温等による熱力学的観点も含めた転換挙動の把握、フッ素挙動経時変化を工学的に把握した点、など優れた成果が挙げられている。</p> <p>実用化に先立ち、装置間の連続性検証、安全面での技術深化、解体に掛かるコスト低減を見越した全体プロセスとしての完成度を高めること、などを進めて欲しい。</p> </div> </div> <p>S) 極めて優れた成果を挙げ、今後の展開が大いに期待できる。  <b>A) 優れた成果を挙げ、今後の展開が期待できる。</b>            B) 成果の一部は得られていないが、他は相応の成果を挙げている。            C) 成果の多くが得られておらず、一部についてのみ相応の成果を挙げている。            D) 成果がほとんど挙げられていない。</p>

評価の詳細

研究開発課題名（研究機関名）：

「フッ化技術を用いた自在性を有する再処理法に関する研究開発」

（日立GEニュークリア・エナジー株式会社）

機関名：日立GEニュークリア・エナジー株式会社 代表者氏名：河村 文雄

機関名：株式会社日立製作所 代表者氏名：笹平 朗

機関名：三菱マテリアル株式会社 代表者氏名：近沢 孝弘

期間名：独立行政法人日本原子力研究開発機構 代表者氏名：平野 弘康

研究期間及び予算額：平成20年度～平成22年度（3年計画） 296, 118千円

平成20年度 79, 903千円

平成21年度 117, 986千円

平成22年度 98, 329千円

項目	内容
1. 目的・目標	<p>軽水炉から高速炉サイクルへの移行期に発生する各種の使用済燃料(軽水炉、プルサーマル、高速炉)を共通に処理出来る自在性に富んだ再処理法としてフッ化物揮発法と溶媒抽出法から構成される再処理法(以下、FLUOREX 法)の確立を目的としている。FLUOREX 法とは脱被覆後の使用済燃料にフッ素を作用させ、Uの大部分を揮発性のフッ化物に転換し、高精製度の回収UF<sub>6</sub>とし、再濃縮や貯蔵への対応を容易にすると共に、Puは残余のUと共に固体フッ化物として回収し、酸化物に転換後、溶媒抽出法で精製し、高精製度のMOXを得る我が国独自の再処理法である。これまでの開発(文部科学省革新的原子カシステム技術開発公募事業など)により、軽水炉と高速炉再処理の共用、回収Uの再利用、経済性向上といったサイクル移行期の再処理法として望ましい要件を達成できる見通しを得つつある。</p> <p>本研究開発では、Uフッ化特性の把握等のこれまでの開発成果を踏まえ、(1)FLUOREX法の主要ポイントの一つである高精製度UF<sub>6</sub>の回収を行うためのU精製法の確立、(2)酸化物転換系の最小工学規模試験による技術確立、(3)実用上重要な乾式法(フッ化物揮発法)と湿式法のインターフェイスでの課題である微量フッ素持込の影響評価、を実施し、FLUOREX法の技術確立に一定の目途を得る。</p>
2. 研究成果  ・成果 ・副次的な成果 ・論文、特許等	<p>【研究開発項目1：UF<sub>6</sub>精製技術の開発】 (得られた成果) (a)UF<sub>6</sub>精製試験</p> <p>FLUOREX法では使用済燃料にフッ素を作用させ、大部分のウランをUF<sub>6</sub>ガスに転換して揮発分離する。分離したUF<sub>6</sub>は微量同伴するPuF<sub>6</sub>をPuトラップであるUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>トラップで除去したのち、UF<sub>6</sub>精製系で同伴する揮発性FPをNaF等の固体吸着剤を用いた吸着塔で捕集除去し、精製する。これまでの開発成果を受け、前公募研究において製作、使用したフレーム炉試験装置(最小工学規模；500gU/hr規模)を活用し、UF<sub>6</sub>精製試験を行った。試験は使用済燃料中で揮発性フッ化物を生成する元素(Nb、Mo、Tc、Ru、Sb、Te、Pu、Np)のうち取扱いが困難なPu、Np、Tc以外の元素を、Uならびに不揮発性FPフッ化物を生成する元素(Rb、Sr、Zr、Ce、Nd等で代表)と混合した模擬使用済燃料を用いて、フレーム炉でフッ化し、UF<sub>6</sub>精製系を構成する各種吸着剤トラップ(UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、NaF、MgF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>吸着剤、等)での模擬FPフッ化物の捕集特性を把握するUF<sub>6</sub>精製性能試験を実施した。その結果、</p> <p>①先行知見(ロシア情報等々)を再評価し、最適構成として構築したUF<sub>6</sub>精製系で想定</p>

していた元素が捕集されることがわかり、回収 UF<sub>6</sub> について所定の精製度が可能との見通しを得た。即ち、フレーム炉でのフッ化から発生した UF<sub>6</sub> をはじめとする揮発性フッ化物 (PuF<sub>6</sub>、NpF<sub>6</sub>、NbF<sub>5</sub>、MoF<sub>6</sub>、TcF<sub>6</sub>、RuF<sub>5</sub>、TeF<sub>6</sub>) は、1 段目の Pu トラップ (UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> トラップ) で Pu、Np と Nb の一部が捕集され、2 段目の NaF トラップで Ru の大部分と Nb の残りが捕集される。3 段目の MgF<sub>2</sub> トラップで Ru の残り、Mo、Tc が捕集され、当初想定していた 4 段目の BaF<sub>2</sub> トラップは省略できる可能性が高い。MgF<sub>2</sub> トラップを出た時点で UF<sub>6</sub> には TeF<sub>6</sub> が同伴するが、UF<sub>6</sub> をコールドトラップ (CT) で冷却凝固捕集する際、TeF<sub>6</sub> は凝縮しないので、UF<sub>6</sub> と分離される。CT に捕集された UF<sub>6</sub> は CT を加熱することで精製 UF<sub>6</sub> ガスとして回収される。

② 従来揮発性と考えられていた Sb フッ化物が不揮発性であることを新たに見出した。

③ 非放射性的の模擬 FP では分析精度の制約を受け UF<sub>6</sub> 精製度の詳細評価が困難であった。よりの確な評価には実使用済燃料試験が必要と考える。

#### (b) Pu トラップの Pu 試験

Pu トラップの吸着剤として選定した UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> が Pu を効果的に吸着することは前公募研究において露 Kurchatov 研究所で実施した Pu 予備試験でも確認されているが、Pu トラップの吸着特性の把握として、PuF<sub>6</sub> および同伴する UF<sub>6</sub> やこれまで検討がなされていない NpF<sub>6</sub>、TcF<sub>7</sub> についてその影響を明らかにするため、Pu、Np、Tc の各 5g 程度をフッ化して揮発性フッ化物を生成させ、吸着剤である UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> に捕集させる試験を露 RIAR (原子炉科学研究所) で実施した。その結果、当初の予想通り、PuF<sub>6</sub>、NpF<sub>6</sub> は捕集され、TcF<sub>7</sub> は捕集されないことが明らかとなった。

#### (c) 高精製度回収 UF<sub>6</sub> の評価

FLUOREX 法の特徴の一つは、使用済燃料中に含まれる大量のウランの大部分を高精製度の UF<sub>6</sub> として回収出来るという点にある。更に、回収ウランの化学形態が UF<sub>6</sub> でウラン濃縮施設に供給されるものと同じであり、かつその精製度が高いことから、濃縮ウラン製造、即ち、再濃縮のための濃縮工場に直接適用できることにある。また、回収ウランを直ちに再利用するニーズが小さい場合は、一時貯蔵・保管することも、高精製度であるが故に極めて容易となり、これらの点は燃料サイクルコスト低減効果に大きく寄与する。この高精製度 UF<sub>6</sub> 回収の得失を評価する目的で、エネルギー収支比 (EPR; Energy Profit Ratio) の観点からの評価を行うため、代表的な再処理法との比較評価のための評価スキームの構築、必要な基礎データの収集を実施した。本項目は二年度以降の予算削減のため初年度のみで開発を中断し、終了とした。

### 【研究開発項目 2 : 酸化物転換技術の開発】

#### (得られた成果)

FLUOREX 法では、使用済燃料をフレーム炉を用いてフッ化することにより U の大部分を気体の UF<sub>6</sub> として分離し、フレーム炉底部に残渣として残る不揮発性物質 (U, Pu, FP のフッ化物) を酸化物転換工程にて酸化物に転換する。その後、硝酸への溶解工程を経た上で溶媒抽出によって処理する。本項目では一連の工程の内、フレーム炉からの残渣を高温加水分解法を用いて酸化物に転換する工程について技術開発を行った。

これまでの開発成果 (前公募研究) を踏まえて、実機装置として想定されるロータリーキルン試験装置 (最小工学規模/100g 規模) を製作し、フレーム炉底部で回収されるフッ化残渣中の想定成分組成を模擬した多成分フッ化物混合原料粉を使用し、酸化物転換挙動把握試験を行った。また、転換処理後粉に残留する F の一部が次工程に移行する可能性があるため、酸化物転換で得られた転換処理後粉を硝酸溶液に溶解した際の溶解液へのフッ素移行割合を把握するための試験も実施した。その結果、

① 適切な二段階加熱処理パターンを明らかにすると共に、模擬残渣中のアルカリ土類および重希土類の一部がフッ化物あるいはオキシフッ化物 (SrF<sub>2</sub>、NdOF、SmOF) とし

て転換処理後粉に残留し、全体の酸化物転換率は約 95%となることを明らかとした。

- ②試験結果をもとに、実プロセスを想定し、物質収支等を検討評価し、次工程(湿式工程)の硝酸溶解液中でのフッ素濃度は最大で約 0.17M と見積もられた。
- ③回転式のロータリーキルン型装置における酸化物転換およびその転換処理後粉の硝酸溶解時の挙動等を把握し、これらの結果から実プロセスにおける処理条件および概略物質収支を想定できたことで、実機へのロータリーキルン型装置の適用見通しを得た。
- ④実機ロータリーキルンにおいては、加熱処理温度、水蒸気濃度、処理時間をより適正化することで、酸化物転換率を更に向上させることが可能と考える。今後は、これまでの試薬混合による原料粉と比べ反応活性が向上すると予想されるフレーム炉フッ化での実残渣による試験、実使用済燃料のフッ化で得られる残渣による試験、より実機を模擬した連続式のロータリーキルンによる試験等を実施することで、実機ロータリーキルンの設計に資するデータを蓄積することが必要と考える。

### 【研究開発項目 3：酸化物転換後回収物の湿式工程への影響評価】

(得られた成果)

FLUOREX 法における湿式工程側の装置材料の腐食については、前公募研究において前段工程の酸化物転換後に残存するフッ素成分の持ち込みを考慮し、 $\text{HNO}_3$ -HF 系の溶液条件で各種材料の腐食評価ならびに防食技術の検討を進め、 $\text{HNO}_3$ -HF 系溶液中での耐食性に合金中の Cr が有効であるとの傾向から、材料側からの防食方法としては Ni-高 Cr 合金の適用が有望であり、SUS 鋼に比べて大幅に腐食が抑制されることを明らかにした。また、溶液側からの防食方法としては、フッ素マスキング技術を提案し、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  をマスキング剤として利用することで、SUS 鋼等に対して大幅な腐食抑制効果を示すことを明らかとした。これらのこれまでの開発成果(前公募研究)を踏まえて試験を実施した。その結果、

- ①湿式工程の前段の酸化物転換工程の研究開発成果から、酸化物転換後に残留する多くのフッ化物系化合物の化学形態はオキシフッ化物(MOF)であることがわかってきた。このため、硝酸溶液中にオキシフッ化物の試薬を溶解した環境で浸漬腐食試験を行った結果、フッ化物(MF)形態で溶解した硝酸溶液よりもオキシフッ化物形態で溶解した硝酸溶液の方が材料の腐食環境としてはやや緩和されることを明らかとした。即ち、FLUOREX 法で湿式工程側に同伴する微量フッ素系化合物は、その形態がオキシフッ化物であると予想されるため、F や HF の形での同伴に比べて、装置材料の腐食はやや抑制されると推定される。
- ②実プロセスにおける装置材料の腐食では、持ち込まれるフッ素系化合物の影響のみならず、燃料溶解液中に含まれるアクチニド元素や FP 元素といった他の成分による影響も併せて評価する必要がある。酸化物転換後の回収物を想定した模擬溶解液中での材料腐食試験を実施し、実工程で想定される腐食量の評価とともに、これまでに検討・評価を進めてきた上述の防食技術(Ni-高 Cr 合金の採用、フッ素マスキング技術)の有効性の確認を行った結果、Ni-45Cr が良好な耐食性を示すこと、マスキング剤の添加により腐食速度も大幅に抑制され、その効果が模擬溶解液中においても有効であることを明らかとした。
- ③SUS310Nb 及び Ni-45Cr の腐食速度は、共存するフッ素濃度の上昇に伴いその値が一旦低下した後、増加する傾向を示す(極小値を示す)ことが明らかとなった。腐食機構解明のため電気化学データ(自然電位及びアノード分極曲線)を取得し、腐食機構(フッ素濃度の上昇に伴い、粒界腐食から全面腐食へと変化する)を明らかとした。
- ④これまでの成果をもとに、溶解槽を対象として、想定される微量フッ素持込量に応じた耐食設計の対応策を纏め、材種選択により耐食設計が可能との見通しを得た。

即ち、フッ化残渣の酸化物転換試験結果より、酸化物転換回収物の溶解液中フッ素濃度としては最大0.17M程度と想定されるため、Ni-45Cr合金を使用することで材料腐食に対しては対処可能と判断された。

#### 【研究開発項目4：技術評価委員会の開催】

(得られた成果)

本研究開発を推進するにあたって、産官学の有識者14名から構成される「FLUOREX法再処理に関する技術評価委員会」(略称：FLUOREX法委員会)を組織し、3年間に計6回の委員会を開催、本開発の計画、推進結果内容等について、レビューを受けた。FLUOREX法に限らず、次世代燃料サイクル技術をめぐる種々の外的環境等についても有益な議論を頂いた。

#### 【研究開発項目5：まとめ】

(得られた成果)

これまでの開発成果、本公募事業(Phase-3)以前に実施した経済産業省公募など(Phase-1)や前公募研究(Phase-2)での成果も併せて評価し、軽水炉サイクルから高速炉サイクルへの移行期を主な対象とし、将来的には高速炉サイクルにも展開出来るフレキシビリティに富んだ高経済性再処理法「FLUOREX法」が、移行期に予想される各種使用済燃料(軽水炉燃料、プルサーマルMOX燃料、高速炉燃料)を共通に処理できる可能性を有し、将来の第二再処理工場に適用可能と考えられる再処理法であると考えられる。これまでの開発(Phase-1～Phase-3)により、その成立性が確認されつつあると考える。

今後は、残された主要課題である、「フレーム炉を用いた使用済燃料試験」、「周辺工程の最適化」、等々を実施し、サイクル移行期の再処理法の有力なオプションとして技術確立を図っていく。

#### 【論文、特許等】

[論文発表]

1) M. Takeuchi, Y. Nakajima, K. Hoshino, F. Kawamura, Journal of Alloys and Compounds ; 506, pp194-200 (2010) : “Controls of chromium and third element contents in nickel-base alloys for corrosion resistant alloys in hot HNO<sub>3</sub>-HF mixtures”

[口頭発表]

1) 河村文雄、星野国義、阿部崇、日本原子力学会：2009年秋の大会 K20 “次世代高経済性再処理「FLUOREX法」の開発” (20)全体計画概要

2) 竹内正行、中島靖雄、星野国義、河村文雄、日本原子力学会：2009年秋の大会 K22 “次世代高経済性再処理「FLUOREX法」の開発” (22)オキシフッ化物による材料腐食への影響

3) 河村文雄、星野国義、笹平朗、渡邊大輔、日本原子力学会：2010年秋の大会 A55 “次世代高経済性再処理「FLUOREX法」の開発” (23)全体計画並びにUF<sub>6</sub>精製

4) 近沢孝弘、長田正信、吉村忠宏、星野国義、河村文雄、日本原子力学会：2010年秋の大会 A56 “次世代高経済性再処理「FLUOREX法」の開発” 同上 (24)フッ化生成物の酸化物への転換試験

5) 佐野雄一、中島靖雄、星野国義、河村文雄、日本原子力学会：2010年秋の大会 A57 “次世代高経済性再処理「FLUOREX法」の開発” 同上 (25)酸化物転換後模擬溶液中の材料腐食評価

6) 河村文雄、星野国義、笹平朗、渡邊大輔、近沢孝弘、佐野雄一、日本原子力学会：2011年秋の大会 C44 “次世代高経済性再処理「FLUOREX法」の開発” (27)全体計画と総合

	<p>評価</p> <p>7) 笹平朗、渡邊大輔、星野国義、河村文雄、日本原子力学会：2011 年秋の大会 C45 “次世代高経済性再処理「FLUOREX 法」の開発” (28)UF<sub>6</sub>精製と Pu トラップ試験</p> <p>8) 近沢孝弘、長田正信、星野国義、河村文雄、日本原子力学会：2011 年秋の大会 C46 “次世代高経済性再処理「FLUOREX 法」の開発” (29)フッ化生成物の酸化物への転換試験</p> <p>9) 佐野雄一、竹内正行、平野弘康、星野国義、河村文雄、日本原子力学会：2011 年秋の大会 C47 “次世代高経済性再処理「FLUOREX 法」の開発” (30)湿式工程への微量フッ素持込による材料腐食評価と防食策の検討</p> <p>10) . Hoshino, D. Watanabe, A. Sasahira, M. Nagata, T. Chikazawa, Y. Sano, F. Kawamura, GLOBAL 2011 (Makuhari, Japan, 2011 年 12 月) Development of Advanced Reprocessing System “FLUOREX”</p>
<p>3. 事後評価</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・目標達成度</li> <li>・技術の革新性</li> <li>・研究開発効果</li> </ul>	<p><b>【目標達成度】</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ FLUOREX 法の先行研究成果と課題を踏まえた目標設定と、それを達成するための着実な開発要素の進捗が見られたが、Ru 分散の可能性や Mo の低吸着率などの課題も明らかになった。</li> <li>・フレーム炉を用いた実使用済み燃料試験による各元素に対する DF の確認、ASTM 基準等と比較しての UF<sub>6</sub> 精製度評価、等実用化に向けた開発を継続して進めて欲しい。</li> </ul> <p><b>【技術の革新性】</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・フッ化物揮発法による高精製 UF<sub>6</sub> の回収、残留 U と Pu フッ化物の酸化物への転換、高精製 MOX の回収等、U/Pu 比を一定に制御でき、燃料種別に対して自在性を有する再処理工程を工学的に実証した点等において、優れた研究開発成果が得られている。</li> <li>・実機設計に向けて、残渣中の Pu の転換や Pu トラップ (NaF) の処理についても継続して開発を進めて欲しい。</li> </ul> <p><b>【研究開発効果】</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ (1)酸化物転換系の技術開発及び(2)微量フッ素持込の影響評価について、相応の成果が得られており、寄与が十分期待できる。</li> <li>・実用化に向け、UF<sub>6</sub> 精製度向上及びトラップ吸着剤の寿命 (処理量) とその廃棄についての方策等継続して検討して欲しい。</li> </ul>
<p>4. その他</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・軽水炉から高速炉体系への移行期の燃料サイクルのあり方に関して、融通性の高い新たな再処理法としての FLUOREX 法を提言した点は、極めてタイムリーである。</li> <li>・フッ化、回収ウランの除染、フッ化残留物の酸化物転換や溶解等、一連の工程の性能を確認出来た事を、評価出来る。</li> <li>・今後、使用済み燃料を用いたフレーム炉による実証試験を行い、工学的規模での成立性検討が望まれる。</li> </ul>