

フッ化技術を用いた燃料デブリの安定化処理に関する研究開発

(受託者) 日立GEニュークリア・エナジー株式会社

(研究代表者) 深澤哲生 日立事業所燃料サイクル部

(再委託先) 三菱マテリアル株式会社、国立大学法人東北大学

(研究期間) 平成25年度～29年度

1. 研究の背景とねらい

1.1 研究の背景

本研究は、革新的原子力システムと軽水炉等の既存原子力システムに共通する安全基盤技術に関する研究開発である。

福島第一原子力発電所事故は、軽水炉だけでなく、革新炉の安全を考える上でも、重要な契機となった。原子炉の重大事故を安全に収束させるためには、生じた燃料デブリ（以下「デブリ」）を管理可能な形態に安定化処理することが大きな課題となる。デブリは種々の放射性核種や構造材を含有しており、各核種の含有量や化学形態が不明確なまま保管することは、臨界管理、発熱管理等の観点から安全上のリスクが生じることになるからである。また、国際的対応上、核物質の計量管理も要求される。

米国スリーマイル島原子力発電所2号機の例より、従来の処理方法ではデブリを安定な形態に転換することは困難なことが予想されたため、フッ素があらゆる元素と反応することに着目したフッ化法によるデブリ処理技術を開発することとした。本技術ではデブリを一旦フッ化物にし、気体となるU、Pu等と固体で残る不純物を分離し、その後両者を安定な酸化物に転換する。デブリから転換された酸化物は硝酸に溶解可能であり、計量管理用の分析や、必要であれば処分廃棄体や再利用を目指した更なる分離や安定化が可能である。すなわち本技術により、デブリを計量管理・長期保管・再処理・処分のいずれにも適した形態とすることが可能となる。

本技術は、上記のとおり種々物質の保管・処理・処分に適用可能なことから、革新炉の炉心熔融事故後のデブリ処理だけでなく、革新炉と炉内の材質が類似した軽水炉で生じたデブリの処理にも適用可能な技術であり、福島第一原子力発電所で生じたデブリに対しても有効である。

また、昨今重大事故時の安全性に優れた炉内材料や、落下した熔融燃料を受止めて冷却及び放射性物質の拡散抑制を行うため原子炉格納容器下部に設置されるコアキャッチャが提案されているが、燃料成分との反応性に関する知見や万一のデブリ発生時に核物質を計量あるいは分離回収しやすい材質を、本研究開発を進めることにより明確化することができる。

1.2 研究のねらい

本研究開発では、これまで文部科学省公募研究で使用済燃料再処理技術として開発してきたフッ化物揮発法の各種開発成果及び試験設備を活用し、フッ化物揮発法を用いたデブリ処理技術を開発し、炉心熔融事故後の収束に資するものである。フッ化物揮発法を用いたデブリ処理のプロセスフローの概要を図1に示す。本処理方法により、デブリは長期保管、廃棄体化後処分、及び再処理に対応可能な酸化物となる。すなわち、将来の処理・処分シナリオを柔軟に選択することが可能となる。

本研究開発目標は、(1) 模擬デブリのフッ化試験、(2) 残渣フッ化物の酸化物転換試験、(3) 熱力学的評価を実施し、本処理方法の成立性を明らかにすることである。本研究開発は、福島第一原子力発電所の事故からの復旧・復興に向けた研究開発、特に日本原子力研究開発機構が主体となり実施されているデブリ特性把握・処理にかかわる研究開発と連携をはかって進めていくため、

半年に1回程度、日本原子力研究開発機構、電力会社、大学等の外部有識者による技術評価委員会を設けて、研究の計画及び成果の技術評価を受け、より実効的な開発を進める計画である。

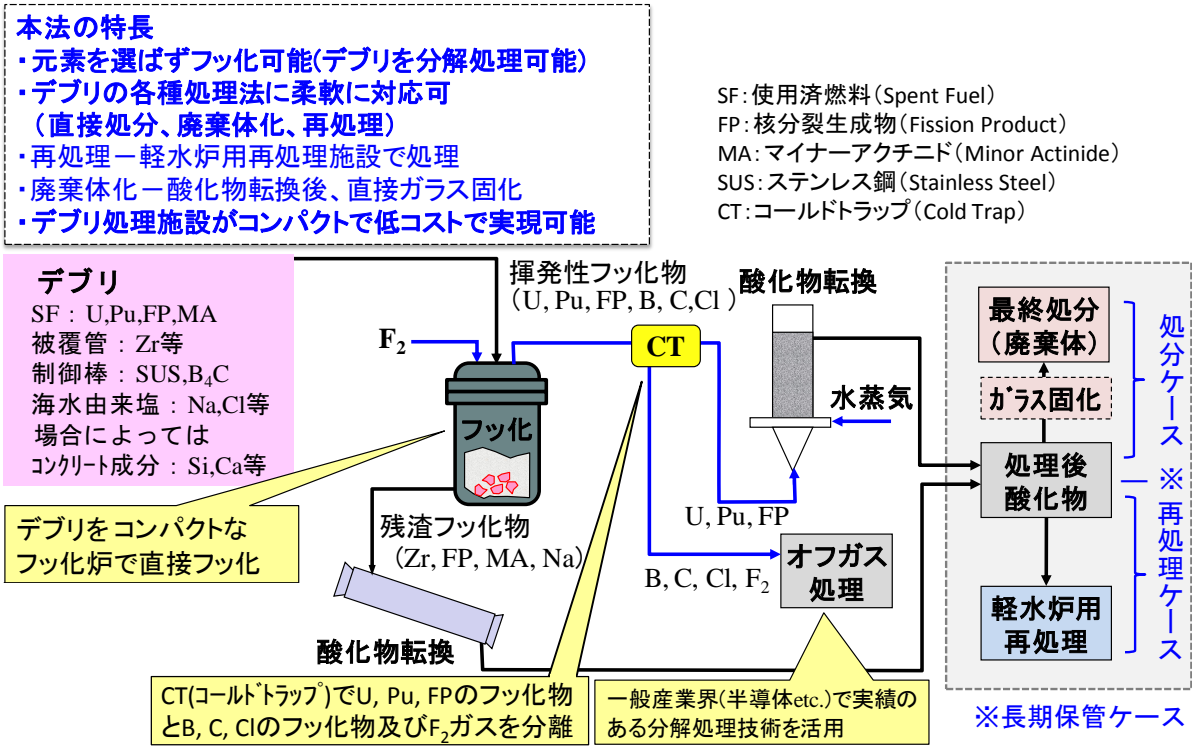


図1 フッ化物揮発法を適用したデブリ処理の概略フローと特長

2. これまでの研究成果

2.1 模擬デブリのフッ化試験

①バッチ式反応炉試験

最初に、バッチ式フッ化試験のための装置構成、試験項目・方法を決定して、フッ化反応試験装置の設計・製作及び昇温性能等の機能を確認するとともに、フッ化試験に用いる模擬デブリの調製方法を決定した。次に、フッ化反応試験装置を用いたフッ素流通、コールド試料フッ化等の予備試験を実施し、主要成分含有模擬デブリの調製を行った。

コールド試料フッ化試験では金属 Zr 薄板と Nb₂O₅ 粉末を用いた。金属 Zr フッ化試験前・中・後の試料状態を図 2 に示す。試験初期に比較的急激な発熱反応が観察され、試料部温度は 600℃から 720℃へ上昇した。試験は温度が降下した 48 分後まで継続した。フッ化後の試料は大部分容器内に残留し、その形態は X 線回折により ZrF₄であることを確認した。今回のコールドフッ化試験により、板状試料でもフッ化可能なこと、フッ素供給停止で反応制御できることが分かった。

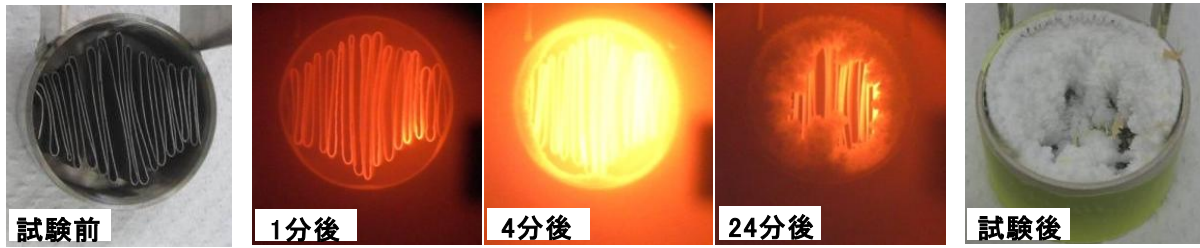


図2 金属 Zr のフッ化試験前・中・後の試料状態

回収試料量からZrのマスバランスを計算したところ、回収率は約87%であった。未回収分は、反応炉及び反応炉近傍配管の壁面に付着したものと推測し、付着量が壁面面積に比例すると仮定して評価した結果、回収率は約93±8%となった。

Nb₂O₅粉末についても同様にフッ化試験を実施し、金属Zrより反応が穏やかなこと、反応生成物NbF₅は比較的揮発しやすく潮解性があること、中間生成物NbO₂Fが一部残ったこと、が分かった。フッ化試験前・中・後の試料状態を図3に示す。NbF₅揮発により観測窓が曇っている。金属Zr試験と同様に、未回収分は、反応炉及び反応炉近傍配管の壁面に付着したものと推測し、付着量が壁面面積に比例すると仮定して評価した結果、回収率は約99±10%となった。

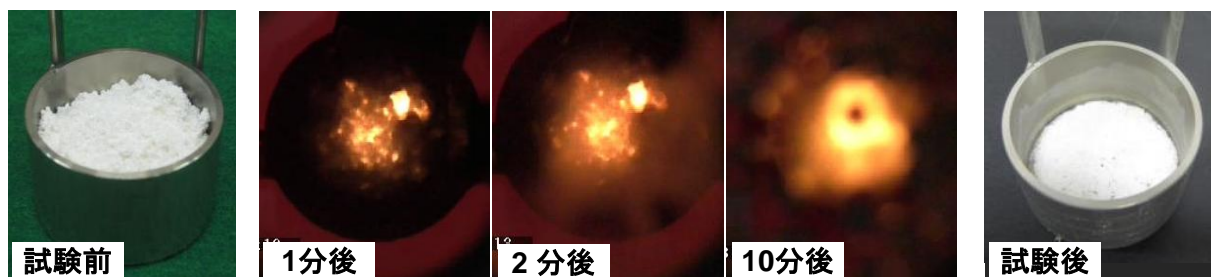


図3 Nb₂O₅粉末のフッ化試験前・中・後の試料状態

ウラン含有模擬デブリの調製は、高速(増殖)炉想定燃料デブリ UO₂-Fe, UO₂-SUS, U₃O₈-Fe₂O₃と軽水炉想定燃料デブリ UO₂-ZrO₂, UO₂-ZrO₂-Fe とした。調製条件選定のための予備試験により最適な焼結温度条件等を決め、各成分粉末混合(等モル)、加圧成形、焼結により、模擬デブリ焼結体を調製し、試料断面の金相写真と SEM-EDX(走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光法、Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray spectroscopy)分析で、ほぼ均質であることを確認した。これらの試料は平成27年度に粉砕して250μm以下の粒子とし、フッ化試験に供する。なお、UO₂-Feの模擬デブリ焼結体については、良好に粉砕できることを確認した。

②Pu系試験

ウラン含有模擬デブリの調製・フッ化試験方法の検討結果を参考として、ロシアでの試験に用いるプルトニウム(Pu)含有模擬デブリの調製・フッ化試験方法及び試験装置について検討し、Pu系試験の準備を行った。Pu含有模擬デブリは上記5種類の組成のものにPuO₂を添加することとし、添加量は高速(増殖)炉模擬の場合は13wt%、軽水炉模擬の場合は3wt%とした。模擬デブリ調製は平成27年度、フッ化試験は平成28年度の予定であるが、模擬デブリ調製方法は上記ウラン含有模擬デブリの調製方法、フッ化試験方法は平成27年度に実施するウラン含有模擬デブリフッ化試験方法に準拠することとした。また、フッ化試験装置もウラン含有模擬デブリと同様の構成となるが、多量のPuO₂を使用できないので、よりコンパクトな装置とすることに決定した。

2.2 残渣フッ化物の酸化物転換試験

模擬フッ化残渣を用いた酸化物転換試験の計画を立て、熱天秤(8元素)とボート炉(Zrのみ)を用いてNa、K、Mg、Ca、Fe、Al、Zr、Nbの単体フッ化物の酸化物への転換挙動を確認した。これまでの試験結果をまとめて以下に示す。

- NaF, KF: 融点(993°C, 858°C)よりやや低い温度で加水分解し、水酸化物(融点 328°C, 360°C)が揮発と推定。融点以上の温度ではフッ化物の形態でも揮発。

- MgF_2 , CaF_2 : 酸化物固体 (MgO , CaO) に転換。高温化と高水蒸気分圧化で転換速度が増加。水蒸気分圧 0.3atm では 1000°C 程度 (MgF_2)、1200°C (CaF_2) 程度の温度が必要。
- $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, FeF_3 : Fe_2O_3 固体に転換。水蒸気分圧 0.3atm では 200°C 程度の温度が必要。
- AlF_3 : Al_2O_3 固体に転換。水蒸気分圧 0.3atm では 600°C 程度の温度が必要。
- ZrF_4 : ZrO_2 固体に転換。水蒸気分圧 0.3atm では 200°C 程度の温度が必要。また、ポート炉試験では 500°C 保持において速やかに ZrO_2 固体に転換。残渣のフッ素除去率は 99.8% でほぼ完全に酸化物に転換。
- NbF_5 : 250~700°C でオキシフッ化物等を経て Nb_2O_5 固体に転換 (水蒸気分圧 0.3atm)。

以上の結果より、 NaF と KF は酸化物に転換されず水酸化物やフッ化物の形態で揮発すること、他のフッ化物は酸化物に転換されること、が分かった。

2.3 熱力学的評価

デブリ構成成分のフッ化基礎挙動評価試験の計画を決定し、フッ化挙動評価試験に必要なグローブボックス等を据え付け、気密性等の機能を確認した。また、デブリ構成成分のフッ化基礎挙動評価試験を行い、フッ化反応を熱力学的に評価した。

フッ化基礎挙動評価試験では、模擬デブリ ($\text{UO}_2 + \text{Fe}$) の相関係を還元雰囲気及び酸化雰囲気で確認してフッ化挙動を評価し、ウラン酸化物と金属鉄及び鉄酸化物の F_2 雰囲気での熱天秤試験によりフッ化挙動の基礎データを取得した。その結果、以下の事項が明らかとなった。

UO_2 と Fe の 1200°C までの反応は、還元雰囲気下では UO_2 と Fe のままで別相となり、酸化雰囲気下では U_3O_8 と Fe_2O_3 に酸化されるがやはり別相となる。よって、ウランと鉄についてそれぞれ単独でのフッ化挙動確認が重要となる。 F_2 雰囲気におけるウラン酸化物の TG-DTA (熱質量分析-示差熱分析、Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis) 試験では、 UO_2 は UO_2F_x を經由して、 UF_6 として揮発し、 U_3O_8 は一段反応で UF_6 として揮発する。 F_2 雰囲気における金属鉄及び鉄酸化物の TG-DTA 試験では、 FeF_2 、 FeF_3 を生成する。この際、金属鉄は低温より反応し、鉄酸化物よりは金属鉄の方がフッ化反応は容易であり、フッ化の自由エネルギー変化と傾向が一致する。

2.4 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、広く意見を聴きながら研究を進めるため委員会を開催した。

再委託先機関及び他の関係機関と密接な連携を図って、本事業の研究開発を推進した。また、本研究開発事業の妥当性を審議していただくために、技術評価委員会を半年に 1 回の頻度で開催した。委員会では、研究計画及び研究成果に関する議論、特に模擬デブリの調製方法及び試験方法に関する活発な議論が展開され、有益な助言を得ることができた。得られた助言に関しては、各研究担当者と相談して、必要なものは当該年度の報告書や次年度の試験計画に反映した。

3. 今後の展望

新規基準による許認可対応、ロシアでの国内規制強化と研究機関体制一新により模擬デブリのフッ化試験が遅延している。今後、試験を確実に実施することにより、本技術の基礎的な成立性を確認する。