

# 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安定化や分離が可能である。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に原子炉格納容器下部に設置されるコアキャッチャー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

本研究開発のねらいは、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ことである。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、大学、日本原子力研究開発機構、電力会社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。

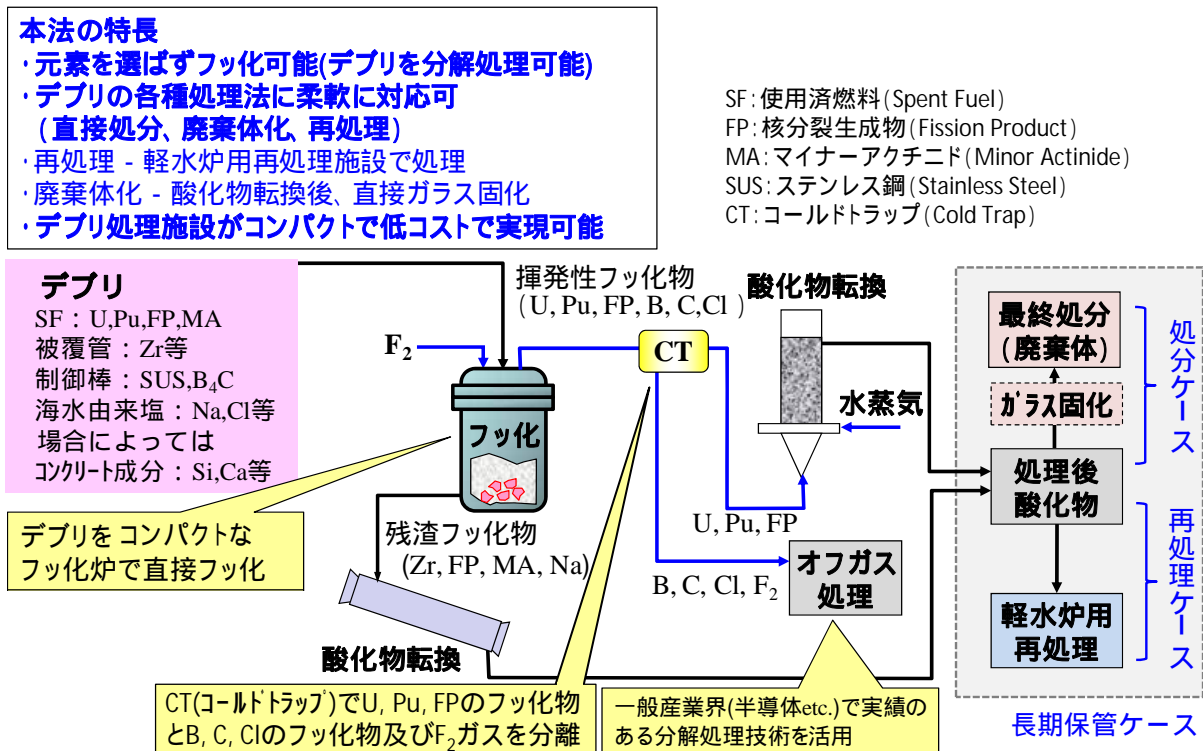


図1 フッ化物揮発法を適用したデブリ処理の概略フローと特長

## 2. これまでの研究成果

### 2.1 模擬デブリのフッ化試験

#### 2.1.1 バッチ式反応炉試験

平成28年度は、フッ化反応試験装置を用いて平成27年度に調製した多成分含有模擬デブリのフッ化試験を行うとともに、平成29年度に実施予定の模擬デブリフッ化試験で使用する多成分含有模擬デブリ試料の調製を行った。

フッ化試験では、5種類の模擬デブリ試料、 $UO_2-Fe-Na(Na_2CO_3)$ 、 $UO_2-Fe-B_4C$ 、 $UO_2-Fe-FP$  (Fission Product, 核分裂生成物,  $Cs_2CO_3/SrCO_3/Nd_2O_3$ )、 $UO_2-Fe-Al_2O_3$ 、 $UO_2-Fe$  塊状、を用いた。これらのうち、典型的な例として、 $UO_2-Fe$  塊状及び  $UO_2-Fe-FP$  のフッ化試験結果を以下に示す。

$UO_2-Fe$  塊状のフッ化試験前・中・後の試料状況を図2に示す。試験初期は比較的急激な発熱反応が観察され、試験開始7分後には試料部温度が607℃から650℃まで上昇し、試料も赤熱した。その後、徐々に、塊状試料が崩れていくとともに、フッ化反応が収束していく様子が観察された。試験開始30分後に試料部温度が試験前と同程度(607℃)まで低下したことから、この時点で反応が終了したと考えられる。フッ化後の残渣は薄緑色を帯びており、XRD (X-Ray Diffraction, X線回折) 分析より  $FeF_3$  であることがわかった(図3)。残渣及びコールドトラップ (CT, Cold Trap) の回収物を ICP-AES/MS (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry/Mass Spectrometry, 高周波誘導結合プラズマ-発光分光分析/質量分析) で分析して移行率(回収量/

装加量×100) を求めた結果、残渣中の U, Fe 移行率はそれぞれ 0.3%, 100.9%、CT 回収物中の U, Fe 移行率は 95.3%, 3.6%であった。以上より、 $UO_2$ -Fe 塊状模擬デブリ中の U はほぼ全量フッ化揮発して CT 内で回収され、Fe は不揮発性フッ化残渣として試料ポートに残留したことがわかり、平成 27 年度に実施した  $UO_2$ -Fe 粉状フッ化試験と同様の結果を得ることができた。よって、塊状の模擬デブリであっても、粉状試料と同程度の反応時間で全量フッ化でき、 $UF_6$  として揮発する U から大部分の Fe (代表的な燃料デブリ中不純物) を分離できることを確認した。

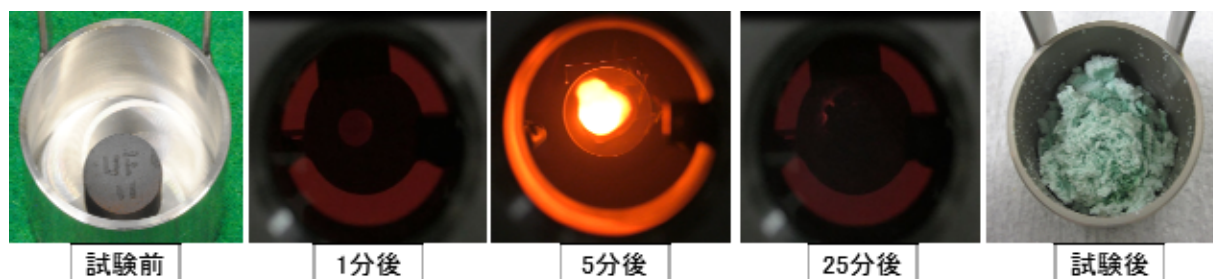


図 2  $UO_2$ -Fe 塊状模擬デブリのフッ化試験前・中・後の試料状況

$UO_2$ -Fe-FP フッ化試験では、試験前の XRD 分析より  $UO_2$  と  $Nd_2O_3$  が固溶化していることが確認されたが、 $UO_2$ -Fe 塊状や固溶化が確認された  $UO_2$ -Zr $O_2$  (平成 27 年度フッ化試験実施) と同様に試験初期から比較的急激な発熱反応が観察された。試料部温度は、試験開始 5 分後に  $620^{\circ}C$  から  $655^{\circ}C$  まで上昇し、その後徐々に低下して試験開始 30 分後には試験前と同程度 ( $620^{\circ}C$ ) まで低下した。フッ化残渣は薄緑色を帯びており、XRD 分析より  $FeF_3$  及び  $NdF_3$  であることがわかった (図 3)。残渣及び CT の回収物を ICP-AES/MS で分析し移行率を求めたところ、残渣中の U, Fe, FP (Cs/Sr/Nd) 移行率はそれぞれ 0.3%, 95.8%, 71.7%/99.4%/93.5%、CT 回収物の U, Fe, FP (Cs/Sr/Nd) 移行率は 96.5%, 4.6%, ~0%であった。以上より、 $UO_2$ -Fe-FP 試料中の U はほぼ全量フッ化揮発して CT 内で回収され、他の不純物はフッ化残渣として試料ポートに残留した。よって、固溶体を形成している模擬デブリであっても、他の試料と同程度の反応時間で全量フッ化でき、U から大部分のデブリ中主要不純物を分離できることを確認した。

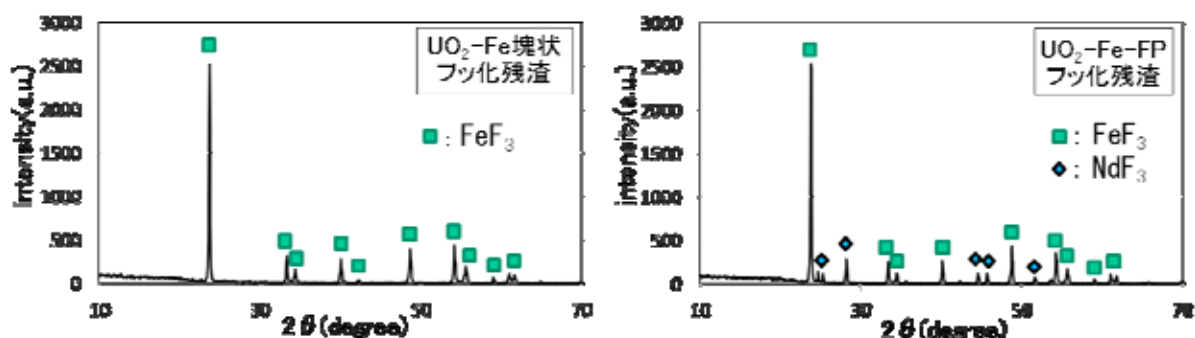


図 3  $UO_2$ -Fe 塊状フッ化残渣の XRD (左図) 及び  $UO_2$ -Fe-FP フッ化残渣の XRD (右図)

他の模擬デブリ、 $UO_2$ -Fe-Na,  $UO_2$ -Fe- $B_4C$ ,  $UO_2$ -Fe- $Al_2O_3$ 、の試験結果についても、上記の試験結果と同様の傾向を示し、U は 99%以上フッ化揮発しほぼ全量 CT 内で回収された。一方、Fe, Na,

A1 は残渣として試料ポート内に残留し、B はフッ化揮発し大部分が CT の後段側へ移行した。以上の結果から、物理的/化学的形態によらず模擬デブリ中の U はほぼ全量フッ化揮発して CT で回収され、Fe 等の不純物との分離が可能との見通しを得ることができた。

デブリ調製では、4 種類の多成分含有模擬デブリ、 $UO_2-ZrO_2-Fe-B_4C$ 、 $UO_2-ZrO_2-Fe-B_4C-FP$  ( $Cs_2CO_3/SrCO_3/Nd_2O_3$ )、 $UO_2-ZrO_2-Fe$  (高温)、 $UO_2-SiC$ 、を調製した。ほぼ均質な焼結体が作成できたので、平成 29 年度の試験前に粉砕してフッ化試験に供する。

### 2.1.2 Pu 系試験

平成 26 年度及び 27 年度の検討結果を参考に、Pu 系フッ化試験装置を準備して予備試験を実施するとともに、Pu を含む模擬デブリの調製を行った。Pu 系模擬デブリの調製装置及びフッ化試験装置を整備し、2 種類の U 含有模擬デブリ、 $UO_2-Fe$ 、 $UO_2-ZrO_2$ 、を調製して予備的なフッ化試験を行い、フッ化試験装置の基本性能を確認した。また、5 種類の Pu を含む模擬デブリ、 $UO_2-Fe-PuO_2$ 、 $UO_2-SUS-PuO_2$ 、 $U_3O_8-Fe_2O_3-PuO_2$ 、 $UO_2-ZrO_2-PuO_2$ 、 $UO_2-ZrO_2-Fe-PuO_2$ 、を調製した。

### 2.2 残渣フッ化物の酸化物転換試験

多成分含有模擬フッ化残渣の酸化物転換試験を行い、模擬フッ化残渣の酸化物への転換挙動を確認した。主要 2 成分、 $ZrF_4$ 、 $FeF_3$ 、及び FP を加えた 5 成分、 $ZrF_4$ 、 $FeF_3$ 、 $CsF$ 、 $SrF_2$ 、 $NdF_3$ 、から成る模擬フッ化残渣を対象に、熱天秤及びポート炉による酸化物転換試験を行い、酸化物への転換反応性や残渣物性等のデータを取得した。2 成分試験では、共存系においても単成分試験結果と同様に、容易に酸化物に転換されることを確認した。5 成分試験では、単体では熱的に安定なアルカリ土類フッ化物 ( $SrF_2$ ) が他の共存物 (Fe、Zr) と複合酸化物を形成することにより、 $SrF_2$  の酸化反応が促進され、単体の場合より低温で全量酸化物転換することを確認した。

### 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を行い、フッ化反応を熱力学的に評価した。デブリ構成成分として  $UO_2$  及び Zr のフッ化基礎挙動試験を行った。具体的には、模擬デブリとして  $UO_2-ZrO_2$  や  $UO_2-Zr$  などの試料を調製するとともに、同試料のフッ素によるフッ化挙動を熱天秤により調べ、それぞれ構成成分のフッ化挙動と比較し、デブリのフッ化挙動を評価した。その結果、フッ化困難だった  $ZrO_2$  量が多い  $UO_2-ZrO_2$  試料 (U:Zr=1:9) では、酸化処理により  $UO_2$  のフッ化反応が進行する傾向を示すことがわかった。また、 $UO_2-Zr$  試料では、Ar 雰囲気下での加熱処理時間がフッ化挙動に影響を与えることがわかった。さらに、500°C における Zr 及び  $ZrO_2$  のフッ化試験により生成相を同定し、フッ化反応挙動を評価した。

### 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ながら、本研究開発事業の妥当性を審議する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. 今後の研究 (継続課題の場合)

本事業最終年度として、各研究項目において実施される試験を確実に遂行していくとともに、これまでの試験・評価結果を総合的に取り纏め、本技術の適用性評価を行う。