

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、革新炉の炉心溶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、落下した溶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、炉心溶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、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。

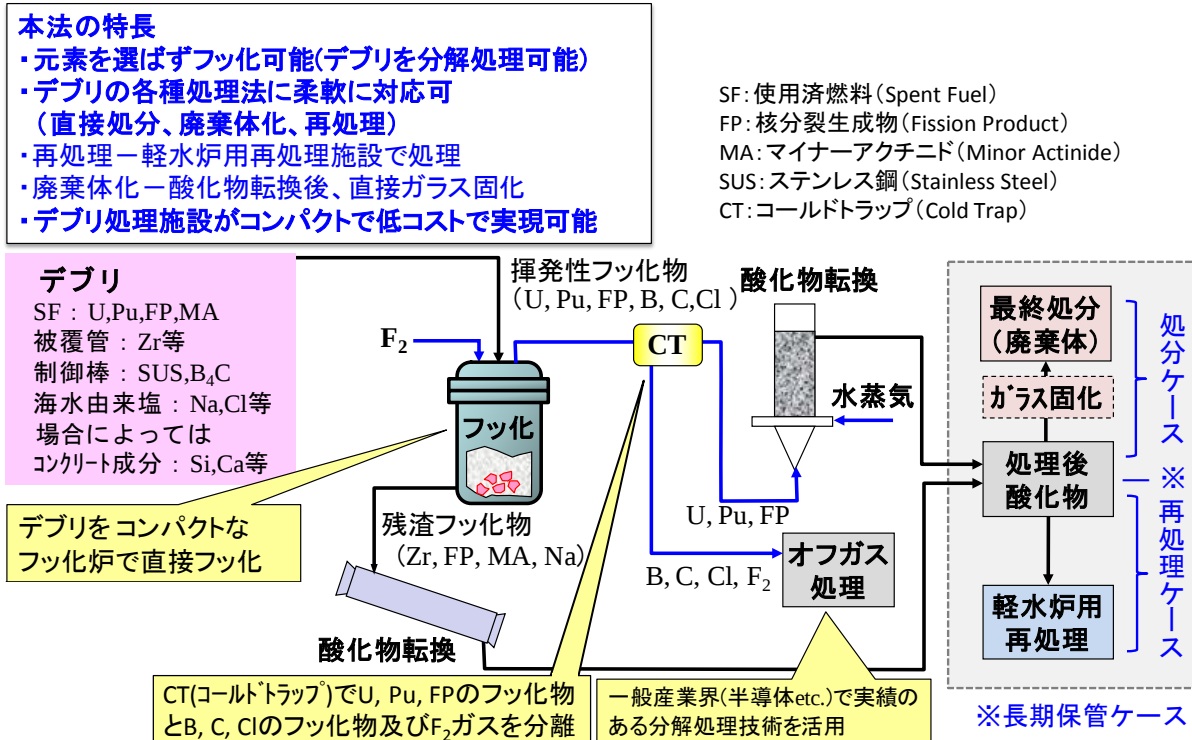


図1 フッ化物揮発法を適用したデブリ処理の概略フローと特長

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

模擬デブリフッ化のバッチ式反応炉試験では、平成25年度に製作したフッ化反応試験装置を用いて平成26年度に調製した主要成分含有模擬デブリのフッ化試験を実施した。本年度は、5種類の主要成分含有模擬デブリ試料 (UO₂-Fe, UO₂-SUS, U₃O₈-Fe₂O₃, UO₂-ZrO₂, UO₂-ZrO₂-Fe) 及び比較用リファレンス試料 (UO₂) のフッ化試験を実施したので、その代表的な例として、UO₂-Fe と UO₂-ZrO₂ のフッ化試験結果を以下に示す。

UO₂-Fe のフッ化試験前、フッ化試験中、及びフッ化試験後の試料状態を図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5分後には試料部温度が605度から650度まで上昇し、試料も赤熱していた。試験開始30分後には試験前温度 (605度) まで低下したので、そ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分析より FeF₃ であることがわかった (図4)。残渣及びCT回収物を ICP-AES/MS で分析し移行率 (回収量/装加量×100) を求めた結果、①残渣中の U, Fe 移行率はそれぞれ 0.2%、99.7%、②CT回収物中の U, Fe 移行率は 95.5%、1.5%となった。以上①②より、UO₂-Fe 中の U はほぼ全量フッ化揮発し CT 内でほぼ全量回収されたことがわかった。また、UO₂-Fe 中の Fe はフッ化し残渣として試料ポートに残留した。よって、UO₂-Fe 中から U, Fe を分離することができ、且つ分離した U をほぼ全量回収できることが確認できた。

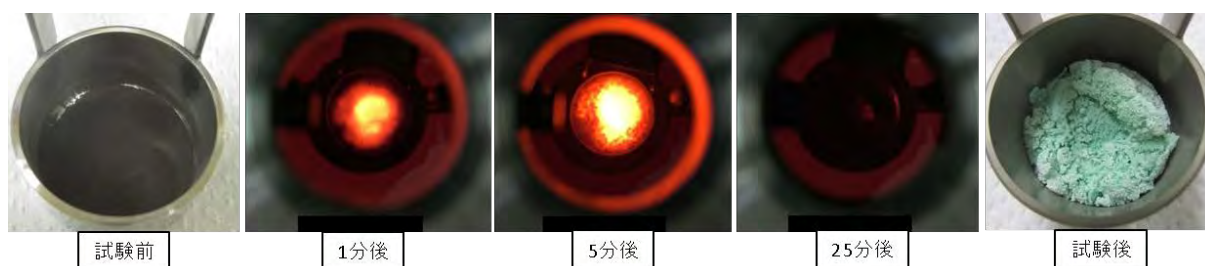


図 2 $\text{UO}_2\text{-Fe}$ 模擬デブリのフッ化試験前・中・後の試料状態

次に $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ のフッ化試験前、フッ化試験中、及びフッ化試験後の試料状態を図 3 に示す。 $\text{UO}_2\text{-Fe}$ 同様、試験初期から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 600 度から 630 度まで上昇し、試験試料も赤熱していた。試験開始 30 分後には試験前温度（600 度）まで低下したので、その時点で反応が終了したと考えられる。フッ化残渣は薄白緑色を帯びており、XRD 分析より ZrF_4 であることがわかった（図 4）。残渣及び CT 回収物を ICP-AES/MS で分析し移行率を求めたところ、①残渣中の U、Zr 移行率がそれぞれ 0.7%、93.6%、②CT 回収物の U、Zr 移行率は 89.3%、0% となった。以上①②より、 $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ 中の U はほぼ全量フッ化揮発し CT 内で回収されたことがわかった。また、 $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ 中の Zr はフッ化し一部は後段に移行したものの大部分は残渣として試料ボートに残留した。よって、 $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ 中から U/Zr を分離回収できたことを確認した。

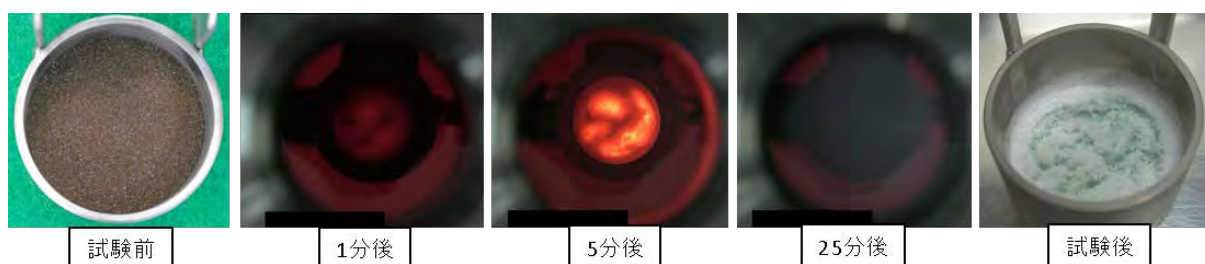


図 3 $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ 模擬デブリのフッ化試験前・中・後の試料状態

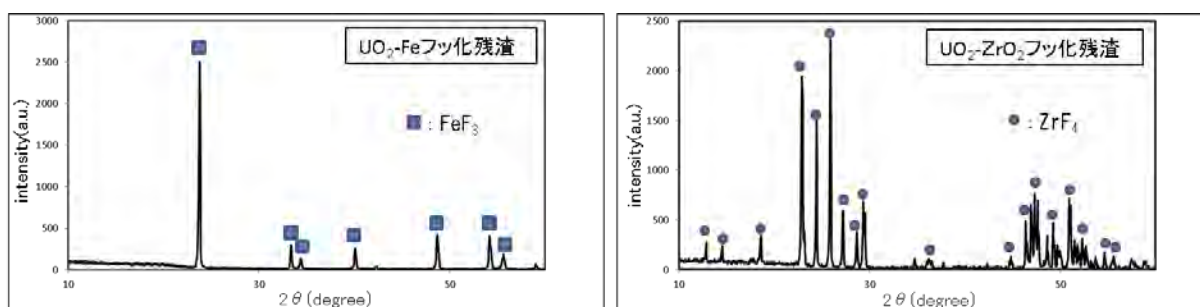


図 4 $\text{UO}_2\text{-Fe}$ フッ化残渣の XRD（左図）と $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ フッ化残渣の XRD（右図）

他の模擬デブリ（ $\text{UO}_2\text{-SUS}$ 、 $\text{U}_3\text{O}_8\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}$ 、 UO_2 リファレンス）の試験結果についても同様の傾向を示した。以上の結果から、模擬デブリは化学形態によらず全量フッ化され、模擬デブリ中の U は、化学形態によらず 99.3% 以上フッ化揮発することがわかった。一方、構造材で

ある Fe、Zr については、93%以上フッ化残渣に残留しており、U (Pu) と、構造材との分離が可能との見通しを得た。

2.1.2 デブリ調製

平成 28 年度に実施予定の模擬デブリフッ化試験で使用する 5 種類の多成分含有模擬デブリ ($\text{UO}_2\text{-Fe-Na}_2\text{CO}_3$, $\text{UO}_2\text{-Fe-B}_4\text{C}$, $\text{UO}_2\text{-Fe-Cs}_2\text{CO}_3/\text{SrCO}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$, $\text{UO}_2\text{-Fe-Al}_2\text{O}_3$, $\text{UO}_2\text{-Fe}$ 塊状) を調製した。ほぼ均質な焼結体を調製できたので、来年度 $\text{UO}_2\text{-Fe}$ 塊状以外の 4 試料は粉碎し、 $\text{UO}_2\text{-Fe}$ 塊状の試料はそのまま、フッ化試験に供する。

2.1.3 Pu 系試験

Pu 系試験の準備として Pu を含む模擬デブリの調製及びフッ化試験を実施する施設の再検討作業を行った。実施場所として予定していたロシア研究機関から、国内規制強化により実施困難との連絡があった。そのため代替機関を探していたが、チェコ研究機関の Rez で平成 28 年度以降に実施可能なことが確認できたため、平成 27 年度及び平成 28 年度の試験を 1 年ずつ後ろ倒しする。

2.2 残渣フッ化物の酸化物転換試験

主要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。熱天秤試験で酸化物転換されることを確認した FeF_3 , AlF_3 , MgF_2 , CaF_2 の 4 種類の模擬残渣フッ化物のボート炉試験を行い、設定条件 (反応温度、水蒸気分圧等) における酸化物転換反応性や残渣物性等のデータを取得した。その結果、何れのフッ化物も熱天秤試験から予想された酸化物形態に転換されることを確認した。 FeF_3 , AlF_3 , MgF_2 については、設定条件において 100%近い転換率が得られたのに対して、 CaF_2 については、酸化物転換には比較的高温が必要なのことがわかった。

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 U-Zr 混合酸化物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 TG-DTA 法により調べ、それぞれ構成成分のフッ化挙動と比較し、デブリのフッ化基礎挙動を評価した。その結果、 UO_2 量が多い試料では U のフッ化・揮発が見られたものの、 ZrO_2 量が多い試料では UO_2 のフッ化・揮発反応が阻害されることがわかり、今後、高温フッ化、酸化等の対策を検討する。

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. 今後の研究 (25 年度～27 年度採択課題の場合)

来年度の本事業最終年度に向けて、各試験を確実に実施し、これまでの試験・評価結果を総合的に取り纏め本法の適用性評価を行う。