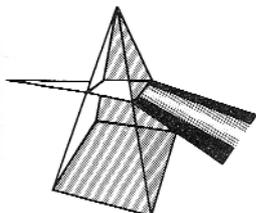


## 【技術報告】



# 遠心分離法ウラン濃縮プラントにおけるウラン化合物除去技術開発

米川 茂 田中 祥雄 井上 義也\*

人形峠環境技術センター 施設管理部  
\*株式会社ベスコ

資料番号：5-3

The Removal Technology Development of Uranium Compound  
for the Centrifuge Enrichment Plant

Shigeru YONEKAWA Yasuo TANAKA Yoshiya INOUE\*  
Facility Management Division, Ningyo-touge Environmental Engineering  
Center

\*PESCO Co., Ltd.

遠心分離法ウラン濃縮プラントに供給する原料である六フッ化ウランガス ( $UF_6$ ) は、反応性の高い物質であることから、長期間にわたるプラント運転において遠心機部品と反応し、その結果、固体ウラン化合物を生成する。このウラン化合物が、遠心機の回転安定性に影響を与え、遠心機の寿命を短くする可能性がある。また、固体ウラン化合物は、プラント内に滞留するウランとして、保障措置上の検認の対象となる。

本技術開発は、遠心分離法ウラン濃縮プラントのウラン化合物を除去する方法として、遠心機を運転しているカスケードに、固体ウラン化合物と反応するフッ化ハロゲンガスを導入することによって、固体ウラン化合物を  $UF_6$  に転換し、除去するものである。

この方法は、プラントを解体するための前処理工程として位置づけられ、プラントの配管を切断することなく、ウラン化合物の除去を効率的に行うことができる。

The raw material input to the centrifuge in uranium enrichment plants is a highly reactive gas called uranium hexafluoride ( $UF_6$ ). This gas reacts with components in the centrifuge producing solid uranium compounds after a long period of use, which occasionally affect the rotational stability of the centrifuge and shorten its life span. Since these uranium compounds remain in the uranium enrichment plant, they become subject to verification safeguards.

This method can remove deposited uranium compounds by converting them to  $UF_6$  using interhalogen gas which is introduced into the cascade.

This method should be used as a pretreatment process in the dismantling of the plant. It is capable of removing uranium compounds effectively without the need to cut any plant piping.

## キーワード

遠心法、ウラン濃縮プラント、ウラン化合物、除去、フッ化ハロゲン、寿命、カスケード、解体、ウラン系廃棄物

Centrifuge Method, Uranium Enrichment Plant, Uranium Compound, Removal, Interhalogen, Lifetime, Cascade, Dismantling, Uranium waste

## 1. はじめに

遠心分離法ウラン濃縮プラントに供給する原料である六フッ化ウランガス ( $UF_6$ ) は、反応性の高い物質であることから、長期間にわたるプラント運転によって遠心分離機部品と反応し、その結果、固体ウラン化合物を生成する。このウラン化合物が、遠心分離機の回転安定性に影響を与え、

遠心分離機の寿命を短くする可能性がある。また、固体ウラン化合物は、プラント内に滞留するウランとして、保障措置上の検認の対象となる。さらに、プラント解体時の作業員の被ばくや放射性廃棄物の取り扱い上での制約条件となる。

したがって、長期間のプラント運転維持及び運転終了後の処置などの点から、固体ウラン化合物

の除去に関する技術は極めて重要である。しかし、現状では海外濃縮プラントでの取組みも含めて、情報は限られたものであるため、技術開発に関する必要性は高いものとなっている。

本技術開発は、遠心分離法ウラン濃縮プラントのウラン化合物を除去する方法として、遠心分離機を運転しているカスケードに、固体ウラン化合物と反応するフッ化ハロゲンガス（以下、フッ化ガス）を導入することによって、固体ウラン化合物をUF<sub>6</sub>ガスに転換し、除去するものである。

この方法は、プラントを解体するために、遠心分離機を分解し、部品ごとに処理をする工程の前処理工程として位置づけられ、遠心分離機及びカスケードの配管等を切断することなく、そのままの状態、固体ウラン化合物を効率的に除去するものである。

10年を超えたプラント運転実績を持つ原型プラントを活用して本技術開発を、平成13年度から16年度にかけて行う計画である。

2. フッ化ガスの種類と選定

2.1 プラントに滞留するウラン化合物の種類

ガス拡散濃縮プラントでは、固体ウラン化合物を除去するために、三フッ化塩素（ClF<sub>3</sub>）を使用している。この理由は、UF<sub>6</sub>と水分との反応によって生成するフッ化ウラニル（UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>）やUF<sub>6</sub>と機器との反応によって生ずるウランの中間フッ化物UF<sub>x</sub>（4 x 5）が、ガス拡散濃縮プラントの同位体分離用隔膜に付着し目詰りを生じるので、それを除去するためである。

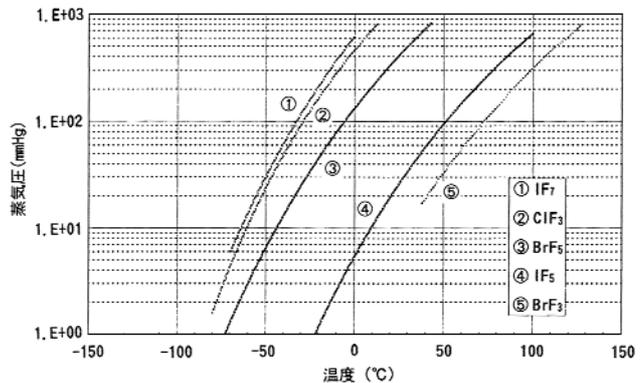
我が国の遠心法ウラン濃縮プラントの場合、除去の対象とする固体ウラン化合物は、プラント内設備の機器等から採取された化合物の分析結果から、UF<sub>6</sub>と機器材料が反応して、UF<sub>6</sub>が還元されて生成する五フッ化ウラン（UF<sub>5</sub>）であることがほぼ分かってきている。UF<sub>5</sub>は、ウランの中間フッ化物UF<sub>x</sub>（4 x 5）の一つである。この中間フッ化物は、温度と圧力によってAgron のダイアグラムに従って変化する<sup>1)</sup>。

2.2 フッ化ガスの種類

フッ化ガスとして使用可能と考えられるものは、主に七フッ化ヨウ素（IF<sub>7</sub>）、三フッ化塩素（ClF<sub>3</sub>）、三フッ化臭素（BrF<sub>3</sub>）、五フッ化臭素（BrF<sub>5</sub>）等がある。表1に上記のフッ化ガスの主な性質、図1にフッ化ガスの蒸気圧を示す。

表1 フッ化ガスの主な性質

	融点 ( )	沸点 ( )	常温での状態	G 標準自由エネルギー ( kcal/mole )
ClF <sub>3</sub>	- 76.34	11.75	気体	- 29.5
BrF <sub>3</sub>	8.77	125.75	液体	- 57
BrF <sub>5</sub>	- 60.5	40.76	液体	- 101.9
IF <sub>5</sub>	9.43	100.5	液体	- 180.3
IF <sub>7</sub>	5~6	4.5/昇華	気体	- 194.3



注) 参考文献 1)より抜粋

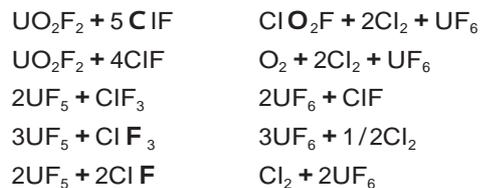
図1 フッ化ガスの蒸気圧

2.3 ウラン化合物とフッ化ガスとの反応

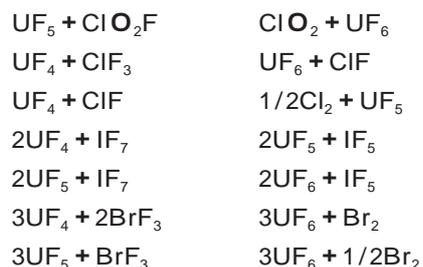
UF<sub>6</sub>と水分との反応によって生成するUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>や、UF<sub>6</sub>と機器との反応によって生ずるウランの中間フッ化物UF<sub>x</sub>（4 x 5）とこれらのフッ化ガスとの反応は、以下のとおりである<sup>2), 3)</sup>。



反応で生成するClFも、UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>と反応する。

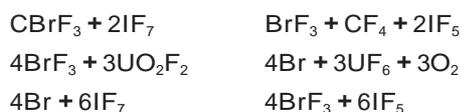


また、UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>との反応で生成するClO<sub>2</sub>Fは、UF<sub>5</sub>と反応して、ClO<sub>2</sub>を生成する。



ClF<sub>3</sub>とUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>との反応で、ClF<sub>3</sub>の濃度が低い場合や水分がある場合は、ClO<sub>2</sub>が生成する可能性がある。ClO<sub>2</sub>は、コールドトラップなどで一定量以上凝縮させた後、加熱すると爆発することがあるので、取扱いには注意を要する。

上記の方法とは別に、フッ化ガスに臭化剤を加えて、二次的にBrF<sub>3</sub>を生成させ、UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>の除去を行う方法もある。プラントにUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>が多いと推定される場合には、以下の臭化剤を加える方法が、ClF<sub>3</sub>を使用する場合より安全性が高いと考えられる。ここで用いるCBrF<sub>3</sub>は、フロン系のガスである。



#### 2.4 使用するフッ化ガスの選定

UF<sub>5</sub>に対するIF<sub>7</sub>のフッ化力は、ClF<sub>3</sub>のそれより高いといわれている。また、UF<sub>4</sub>との反応は、二段階で進むとみられており、まずUF<sub>4</sub>とIF<sub>7</sub>と反応してUF<sub>5</sub>が生成し、それとIF<sub>7</sub>が反応してUF<sub>6</sub>とIF<sub>5</sub>が生成する。ただし、IF<sub>7</sub>とUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>の反応は極めて困難なので、固体ウランフッ化物としてUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>が多い場合は、ClF<sub>3</sub>の方が有利である。

また、ウラン濃縮分離カスケードにおいて、遠心分離機を運転しながらClF<sub>3</sub>を導入する場合、ClF<sub>3</sub>の分子量が92しかないことから、ウラン濃縮用の遠心分離機に回転不安定性が出てくる可能性がある。一方、IF<sub>7</sub>の分子量は260であり、遠心分離機の回転安定性上は、全く問題ない。

BrF<sub>3</sub>やBrF<sub>5</sub>は、ウランの中間フッ化物UF<sub>x</sub> (4 < x < 5) に対するフッ化力の点では、IF<sub>7</sub>とほぼ同等であり、分子量も137～175であるので、ウラン濃縮用の遠心分離機に使用できる可能性がある。

これらを総合的に検討した結果と過去にIF<sub>7</sub>を取扱った経験があることから、遠心法ウラン濃縮カスケード内にある固体ウラン化合物を除去するために使用するフッ化ガスとして、IF<sub>7</sub>を選定した。

### 3. ウラン化合物除去システムの概要

#### 3.1 一般的な除去システム

##### システムの特徴

図2に示すプラント内の固体ウラン化合物を除去する一般的なシステムは、バッチ的にプラント内へフッ化ガスを導入し、反応が終了した時点で

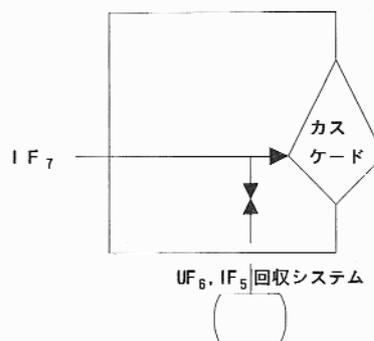


図2 一般的な除去システム

反応生成ガスの排気を行うものである。

例えば、IF<sub>7</sub>を使用してバッチ的にカスケードを処理する場合を想定すると、以下のような短所がある。

第1に、フッ化ガスがカスケード内で循環しないため、固体ウラン化合物と反応して生成するガス（UF<sub>6</sub>、IF<sub>5</sub>）とフッ化ガス（IF<sub>7</sub>）が、混合してカスケード内に滞留するため、固体ウラン化合物とフッ化ガスとの反応性が低下する。

第2に、生成するガス（UF<sub>6</sub>、IF<sub>5</sub>）が混合物であるため、これらの分離を行う必要がある。

##### 臨界安全上の評価

一般的な除去システムの場合は、遠心分離機が停止している状態のカスケードに、一定圧力のIF<sub>7</sub>を導入する。その後、反応して生成するガスを回収システムへ回収する操作を繰り返す。この場合、回収ガスのU<sup>235</sup>濃縮度は、カスケード内の固体ウラン化合物の平均のU<sup>235</sup>濃縮度となる。固体ウラン化合物のU<sup>235</sup>濃縮度は、カスケードの各遠心分離機により異なり、カスケード製品に近い遠心分離機ほど濃縮度が高い。

しかし、濃縮ウランの生産時においてカスケード製品濃縮度を5wt%以下に管理してきたため、カスケード内の固体ウラン化合物の濃縮度も5wt%以下である。したがって、臨界安全のための濃縮度管理は必要ない。

#### 3.2 遠心法特有な除去システム

##### システムの特徴

一般的な除去システムの短所を補い、かつ遠心法濃縮カスケードの長所を生かしたシステムの概要を以下に示す<sup>4)</sup>。

まず、濃縮ウランを生産するときと同じように、カスケードの遠心分離機を運転状態とする。この状態で、カスケードにフッ化ガス（IF<sub>7</sub>）を導入

する。フッ化ガスと各遠心分離機内の固体ウラン化合物が反応して生成するガス ( $UF_6$ 、 $IF_5$ ) は、カスケード内で分離され、分子量の小さい  $IF_5$  及び未反応の  $IF_7$  は、カスケード製品側から排気される。一方、分子量の大きい  $UF_6$  は、カスケード廃品側から排気される。

製品側から出てきたガス ( $IF_5$ 、 $IF_7$ ) は、回収設備で回収される。回収設備の温度条件を適度に設定することによって、製品側から出てきたガスのうち、 $IF_5$  のみを回収し、未反応の  $IF_7$  は回収せずに再びカスケードに循環させることができる。また、廃品側から出る  $UF_6$  は、凝縮させて回収する。

さらに、生成した  $IF_5$  は、再フッ化設備を用いて、フッ素ガス ( $F_2$ ) と反応させ、 $IF_7$  として再びカスケードに供給することができる。図3に遠心法特有な除去システムを示す。

臨界安全上の評価

現状の、濃縮ウランを生産する場合の臨界管理は、単一ユニットの場合、機器に応じて濃縮度のみの管理、濃縮度管理と中性子減速条件管理 ( $H/U^{235}$ ) の組合せ、濃縮度管理と形状管理の組合せにより実施している。

このうち、濃縮度管理については、カスケードの濃縮度を質量分析装置により随時測定するとともに、図4に示すように、製品濃縮度がカスケードへ供給する  $UF_6$  原料の流量及びカスケードの圧力に依存することを利用し、流量及び圧力に対し

インターロックを設け、濃縮度が5%を超えないように管理している。

遠心法特有な除去システムを用いる場合も、カスケード製品側から出てくるウランの濃縮度管理が必要となる。

この場合は、カスケードへ供給した  $IF_7$  と固体ウラン化合物が反応し、遠心分離機内で  $IF_5$  と  $UF_6$  が生成する2成分系となるので、濃縮ウランを生産する場合とカスケード内の  $UF_6$  の挙動が異なってくる。すなわち、カスケード内で生成する  $UF_6$  流量は、供給する  $IF_7$  の流量に依存して変化するため、従来のような  $UF_6$  流量が一定の場合に用いるコントロール方法を採用できない。これを解決するための方法を以下に述べる。

図5に示すような、製品と廃品を分けて回収するシステムの場合、濃縮度管理の有効な方法の一つは、カスケード製品側の「分離段」の運転段数を減らすことである。運転する「分離段」の数は、遠心分離機単機で実施する試験データを基に解析を行い、 $U^{235}$ 濃縮度が5%を超えないような段数を決めることになる。ここで、V-1、V-2は開、V-3は閉とする。

もう一つは、図5において、製品側と廃品側を合流させて (V-1、V-3は開、V-2は閉) 回収システムへ導入する方法がある。この場合は、製品の  $U^{235}$ 濃縮度は、カスケード内の固体ウラン化合物の濃縮度となるので、濃縮度管理の必要はない。

3.3 一般的なシステムと遠心法特有なシステムの相違点

遠心法特有のシステムは、遠心分離機を運転しながら、処理をする点で、一般的な除去システムと大きく異なる。以下、本システムの特徴を述べる。

第1に、フッ化ガスの流量を制御しながら、反応に必要なフッ化ガス量に限りてカスケードに導入することができる。これより、フッ化ガスの使

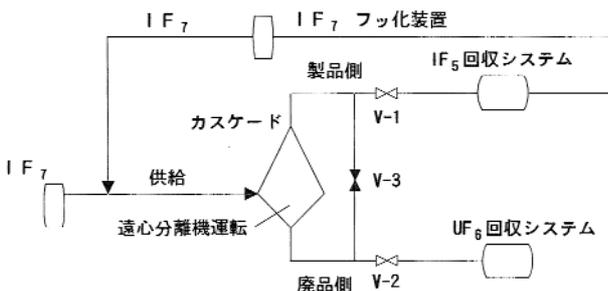


図3 遠心法特有な除去システム

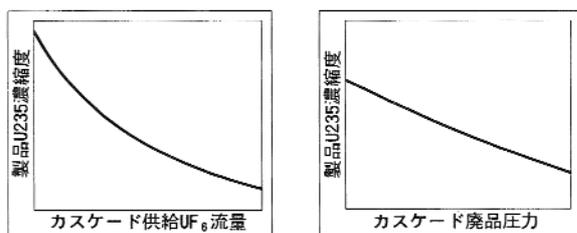


図4 カスケードの濃縮度管理方法

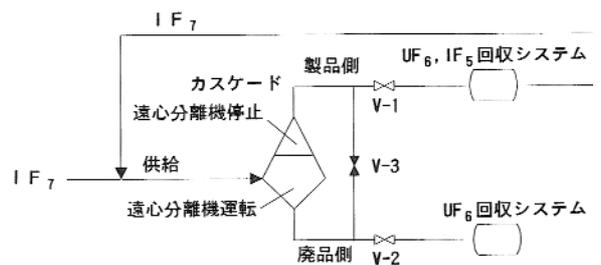


図5 臨界安全性を考慮した除去システム

用量を最小にすることができる。

第2に、反応によって生成する $UF_6$ と $IF_5$ は、カスケード内で速やかにかつ完全に製品側と廃品側に分離される。したがって、あとでガスを分離する必要がない。

第3に、カスケード内をフッ化ガスが流動するので、固体ウラン化合物とフッ化ガスの反応性が上がることが期待できる。

第4に、反応によって生成する $IF_5$ は、再フッ化して $IF_7$ としてリサイクルできる。したがって、二次廃棄物の少ないシステムにできる。

### 3.4 その他の除去システム

実際のカスケードにおいて、停止遠心分離機の台数が多い場合は、遠心法特有のシステムの適用が難しいことも想定できる。この場合は、上記の二つの方法に加えて、以下のシステムを適用する考えである。

停止遠心分離機台数が多い場合は、図6のように遠心分離機を停止しておき、循環ポンプを利用して、フッ化ガス及び反応生成ガスを循環させ、

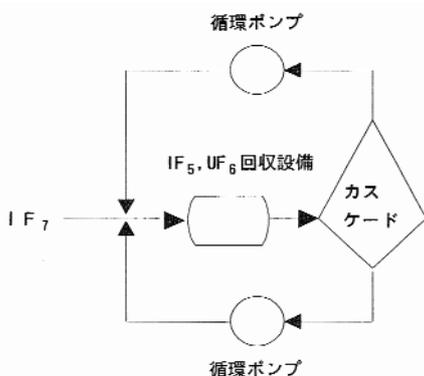


図6 停止遠心機台数が多い場合の除去システム

再びカスケードの供給部へ戻す。カスケードの供給部に、回収設備を設置しておく、反応によって生成する $UF_6$ と $IF_5$ は、ここで回収され、循環するのは $IF_7$ のみとなる。また、フッ化ガスが足りない場合は、追加して循環させる。

カスケードへのフッ化ガスの供給及び反応が終了した後は、他のカスケードの遠心分離機を運転状態とし、回収設備から発生させたガスを供給することで、 $UF_6$ と $IF_5$ の分離を行う。

### 4. 今後の試験計画

図7にウラン化合物の除去及び回収に係る試験研究の工程を示す。原型プラント(DOP-2)は、平成11年度の下期に所定のウラン濃縮役務運転を終了する。また、原型プラント(DOP-1)は、平成12年度末までウラン濃縮役務運転を行い、その後平成13年度は、役務関連作業を行う。

ウラン化合物の除去及び回収に関する試験研究は、原型プラント(DOP-2)で、ウラン化合物の除去試験を実施する前に、濃縮工学施設で、遠心分離機単機及び遠心分離機セットを用いて、カスケードを処理する場合の運転条件及び除去効果の確認を行う。また、処理後の遠心分離機の分解調査を行う。

その後、原型プラント(DOP-2)を使用して、平成13年下期から平成14年度にかけて、共同研究としてウラン化合物の除去及び回収に関する試験研究を実施する。

この期間、製錬転換施設では、反応によって生成する $IF_5$ を、再フッ化して $IF_7$ を製造し、再びフッ化ガスとして、カスケードへ供給(リサイクル)するための作業を行う。

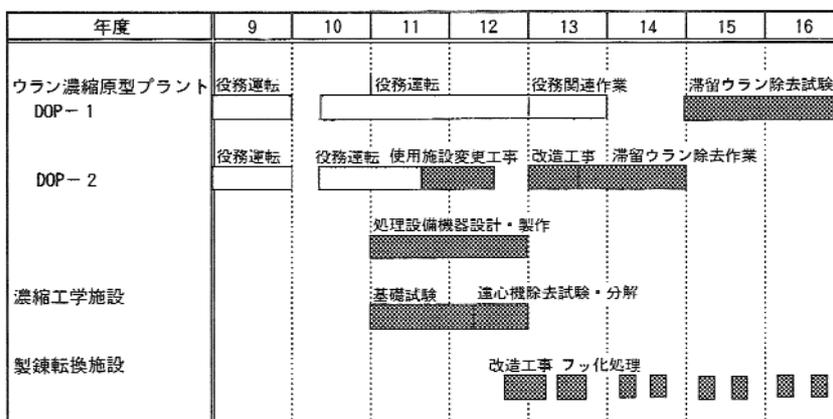


図7 ウラン化合物の除去・回収試験研究工程

## 5. おわりに

ここで述べたウラン化合物除去のための技術開発は、主に遠心分離法のプラントに特有なシステムを紹介した。しかし、広い観点では、本システムも、ウラン系廃棄物処理法の一つということができる。

特に、 $IF_7$ 、 $ClF_3$ 、 $BrF_5$ 、 $BrF_3$ などのフッ化ガスを用いる乾式除せん法は、単に遠心法プラントのみならず、他のプラントへも幅広い応用が期待できる。

また、乾式法を前期の除せんとして、湿式法を後期の除せんとして組み合わせる方法や、それぞれ乾式法または湿式法のみを使用する方法などが考えられるので、今後、処分までを考慮したコス

トによってこれらの中から処理法が選択される。

したがって、ここで得られる成果を、ウラン系廃棄物処理の技術開発の一つとして位置づけ、クリアランスレベルを考慮しながら、処理法として完成させていく考えである。

## 参考文献

- 1) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, (1980).
- 2) フッ素化学と工業( ), 化学工業社 (1973).
- 3) E.Jacob et al., :Method for removing uranium containing deposits in uranium hexafluoride processing equipment, United States Patent 4311678 (1982).
- 4) 米川 茂 他:ウラン濃縮分離カスケード内の固体ウラン化合物の除去方法、特許出願(1997).