

### 3-1 ウラン転換

#### 1. はじめに

核燃料サイクルのウラン転換は、精製されたウラン（酸化物あるいは四フッ化物）を六フッ化ウラン(UF<sub>6</sub>)に転換することを意味する。UF<sub>6</sub>は、昇華点56.4℃、三重点64.02℃の物性を持ちガス化し易いので、世界的に主流の遠心法ウラン濃縮の原料として重要な物質である。

以下、海外の主な商用天然ウラン転換工場を例として、現在実用されているウラン転換技術について述べる。さらに、再処理回収ウランの再濃縮利用に係る回収ウラン転換について記す。

2-2に一部述べられたとおり、日本でも天然ウランの精製と転換に関する技術開発が行われた。この技術は、商業化には至っていないが、続く回収ウラン転換技術の開発に応用された。日本のウラン転換技術については、回収ウラン転換に関する説明で取り上げる。

#### 2. 商用天然ウラン転換技術と事業の現状

天然ウラン転換工場のプロセスを第1図に示す。ウランの精製とUF<sub>6</sub>に転換する部分が同一工場内に設置されている場合と、それぞれが別の工場に分離設置されている場合の両ケースがある。各々の工場の特徴と用いられている反応装置等は次のとおりである<sup>1)</sup>。

##### (1) フランスCOMURHEX社

AREVA傘下のCOMURHEX社が、UF<sub>4</sub>を経る2段フッ化方式

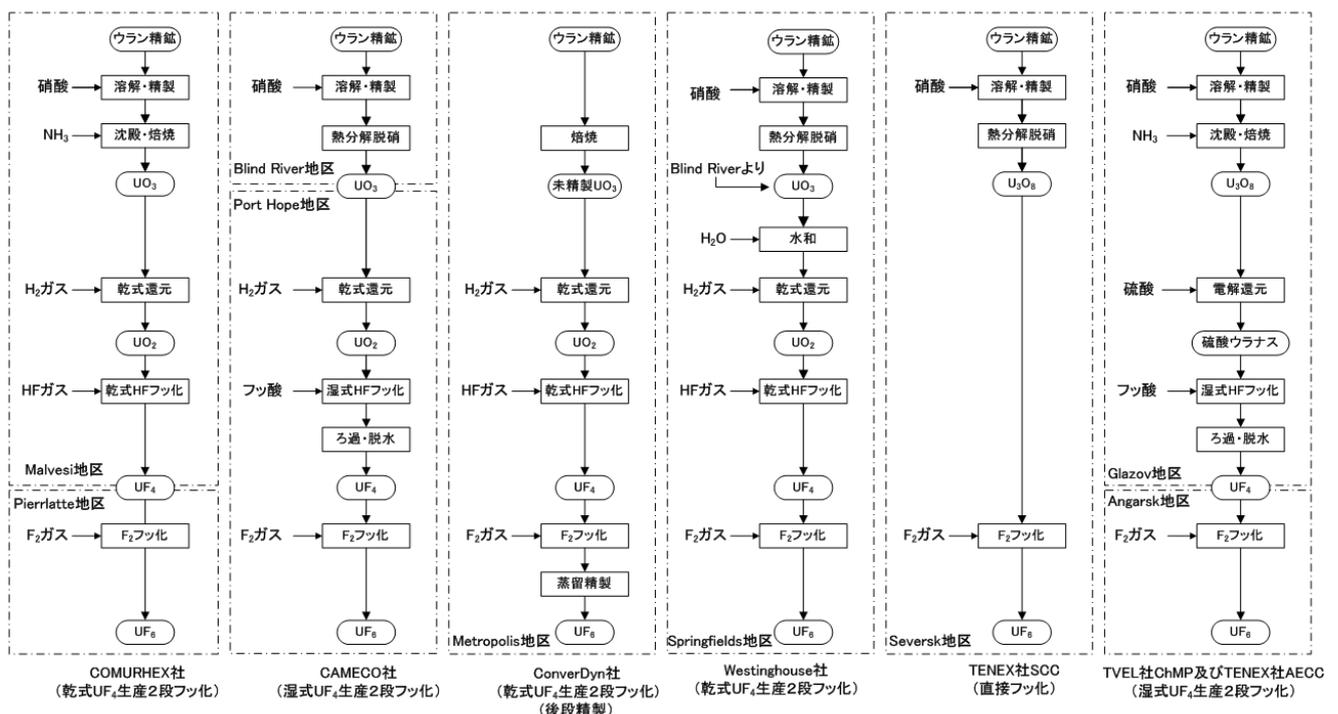
を採用している。フランス南部のMalvesiにUF<sub>4</sub>を生産する工場、PierrlatteにUF<sub>4</sub>からUF<sub>6</sub>を生産する工場がある。UF<sub>4</sub>粉体は、トレーラーで輸送される。全体として、年間のUF<sub>6</sub>生産能力は14,000tUである。

Malvesiでは、ウラン精鉱（「イエローケーキ」ともいう）を精製した後、得られた溶解液中のウランをアンモニアで沈殿させて回収し、これを加熱焙焼してUO<sub>3</sub>を得ている。次に、LC炉と呼ばれる連続的な反応炉で、UO<sub>3</sub>と還元用水素ガスとを高温で接触、反応させてUO<sub>2</sub>とした後、400℃を超える温度でHFガスと接触、反応させUF<sub>4</sub>とする。Pierrlatteでは、フレーム炉と呼ばれる円筒縦型反応炉で、UF<sub>4</sub>とF<sub>2</sub>ガスを高温で接触、反応させてUF<sub>6</sub>とする。フレーム炉については、次頁ロシアの例で詳述する。

##### (2) カナダCAMECO社

CAMECO社は、2段フッ化方式を採用している。カナダ西部のBlind Riverの工場でUO<sub>3</sub>までを生産し、このUO<sub>3</sub>をPort Hopeの工場でUF<sub>6</sub>に転換している。また、UO<sub>3</sub>はカナダ国内の原子炉燃料用に用いられる他、イギリスのUF<sub>6</sub>転換工場の原料として輸出されている。Blind Riverの年間のUO<sub>3</sub>生産能力は18,000tU、UF<sub>6</sub>生産能力はイギリスでの6,000tUを含めて18,500tUとされる。

CAMECO社のプロセスの特徴は、UF<sub>4</sub>の生産を湿式沈殿法で行っている点である。転換工場の円滑な操業には、残



第1図 主な商用天然ウラン転換工場とプロセス

留 $UO_2$ の少ない良質の $UF_4$ 粉体を得ることが欠かせない。そこで、 $UO_2$ から $UF_4$ を生産する反応では当量よりも過剰のHFを供給して反応率を高める。この過剰HFの回収再利用は、環境負荷低減と経済性向上の鍵となる。湿式の $UF_4$ 生産では高温のHFガスを扱うことはなく、 $UF_4$ 沈殿をろ過した後の反応残液を回収、返送することによって過剰HFの再利用が難なく行える。沈殿処理に関連する機器類は、高温耐久性が要求されないので、安価な樹脂ライニング材等で構成し得る。ただし、湿式反応では得られる $UF_4$ が水和物なので、 $UF_6$ 転換原料として用いるにはさらに乾燥脱水処理が必要となる。次の工程で、 $UF_4$ と $F_2$ ガスの反応にはフランスと同様のフレーム炉を用いている。

### (3) アメリカConverDyn社

ConverDyn社が、アメリカ中西部のMetropolis工場で2段フッ化方式(後段精製方式)によりウラン精鉱から $UF_6$ の生産を行っている。年間の生産能力は17,600tUとされている。

ConverDyn社のプロセスの特徴は、ウラン精鉱を精製せずに2段フッ化方式で $UF_6$ とした後、この $UF_6$ を蒸留精製して製品化する点である。水溶液を扱わないため、全体に単純な系統構成のプロセスである。 $UO_2$ への還元、 $UF_4$ へのHFフッ化、 $UF_6$ への $F_2$ フッ化は、全て400~500℃程度の温度域の流動層型反応炉を用いている。

### (4) イギリスWestinghouse社

Westinghouse社が、国営機関の原子力廃止措置機構NDAからSpringfieldsの転換工場を長期リースし $UF_6$ の生産を行っている。この施設は、イギリスの改良型ガス冷却炉燃料生産終了に伴い2006年3月に停止の予定だった。前述のCAMECO社との役務契約で、さらに10年間の稼働が継続されている。施設の年間生産能力は6,000 tUである。

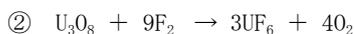
同転換工場のプロセスは、2段フッ化方式に基づいている。ウラン精鉱を溶解精製し、この精製ウランを流動層で加熱脱硝して $UO_3$ を得る。最近では、前記のようにカナダからの $UO_3$ を直接用いている。次に $UO_3$ に水を添加して水和し粉体の反応性を高めた後、ロータリーキルン型の反応炉で脱水還元とHFフッ化を行い $UF_4$ とする。 $F_2$ フッ化には流動層型反応炉が用いられている。いずれも、反応部は400~500℃程度の温度域である。

### (5) ロシアTENEX 社等

TENEX社のSiberian Chemical Complex (SCC)及びAngarsk Electrolysis Chemical Combine (AECC)で $U$ 酸化物あるいは $UF_4$ から $UF_6$ への転換が行なわれ、各々ウラン濃縮工場に供給されている。 $UF_4$ の生産は、第1図の最右フロー図に示すとおり、TVEL社のChepetsky Mechanical Plant (ChMP)において湿式で行われている。 $UF_6$ の年間生産能力はAECCで17,000tU、SCCで8,000 tUとされているが、実際の生産量は生産能力の50~60%程度とされている。

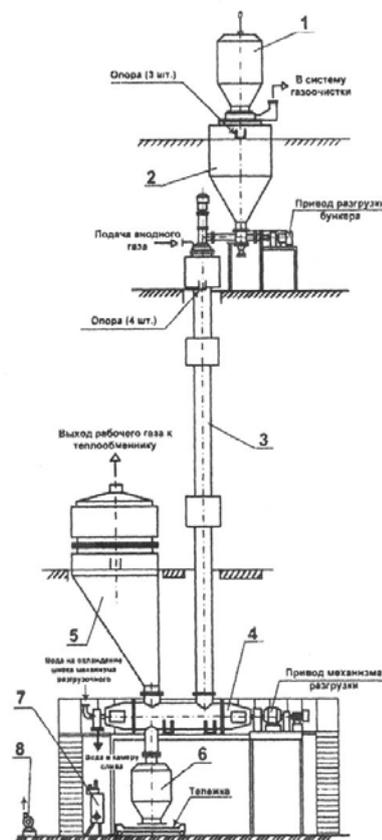
ロシアの特徴として、第1図TENEX社SCCのフロー図のように、酸化物ウランと $F_2$ ガスを直接反応させる直接フッ

化方式が実用されている点があげられる。直接フッ化では、 $UF_4$ のフッ化に比べ単位ウラン量当たり3倍の $F_2$ ガスが必要となる。



$F_2$ ガスは無水フッ酸の電解で生産するので、単位フッ素量当たりのコストはHFガスより高い。また、単位ウラン量当たりの反応熱は直接フッ化では $UF_4$ の $F_2$ フッ化の場合に比べ3倍程度と言われ、直接フッ化では反応炉の温度制御が問題となる。反応管の冷却が不十分であれば、反応管の腐食が進行して寿命が短くなる。冷却し過ぎれば、反応性低下で残渣発生が多くなる。直接フッ化法にはこれらの難点があるが、設備構成は単純なので電力単価の安いロシアでは現に実用されている。

ロシアの直接フッ化炉を第2図に示す。いわゆるフレーム炉が用いられている。ウランは、反応性を高めるため



1.  $U_3O_8$ または $UF_4$  用容器(容積=500L)、2. 供給ホッパー、3. 反応管、4. 残渣粉抜き出し機、5. ガスエキスパンダー、6. 残渣容器(容積=280L)、7. 残渣抜き出し機冷却水タンク、8. 残渣抜き出し機冷却水ポンプ

第2図 ロシアのウラン転換フレーム炉<sup>2)</sup>

$U_3O_8$ 微粉に調整して供給し、炉内を落下させる。上部で加熱 $F_2$ ガスと接触して直ちに反応し $UF_6$ に変化する。最高温部は2,000℃に達するが、反応管の外周は水冷構造で管内壁を100℃程度になるよう冷却し、反応管の耐久性を確

保している。反応残渣は、下部のスクリー構造抜き出し機で残渣容器に抜き出す。残渣容器は着脱式で、容器をはずして運搬することによって残渣粉体を再び原料供給側に戻して供給することができる。

多くの天然ウラン転換工場では、生成したUF<sub>6</sub>はフィルタ等で微粉、不純物を除去した上、コールドトラップと呼ばれる切り替え式の複数系列熱交換器で冷却固化し捕集している。捕集後にコールドトラップを切り替えてUF<sub>6</sub>を加熱液化し、必要に応じ非凝縮ガスを排気脱ガスの上で、UF<sub>6</sub>を鋼製シリンダに充填して出荷する。ロシアでは、捕集後に切り替えてUF<sub>6</sub>を加熱気化させそのまま濃縮工場へUF<sub>6</sub>ガスを供給することも行われている。

### (6) 転換製品UF<sub>6</sub>の品質管理

転換製品 (=ウラン濃縮原料) としてのUF<sub>6</sub>の適合性や取扱い時の安全性を確保するため、各転換事業者はUF<sub>6</sub>の品質基準を定め管理している。

ウラン濃縮原料用UF<sub>6</sub>の仕様規格として広く知られているものに米国試験材料協会 (ASTM) 規格の中のC787がある。この規格では、UF<sub>6</sub>中の不純物や蒸気圧、ウラン同位体組成等に関し制限値が定められている。また、同C761では、UF<sub>6</sub>の試験、分析方法が規定されている。例えば、C787で不純物に関して第1表のような制限値が定められている。

第1表 ASTM C787で規定されているUF<sub>6</sub>中不純物の制限値

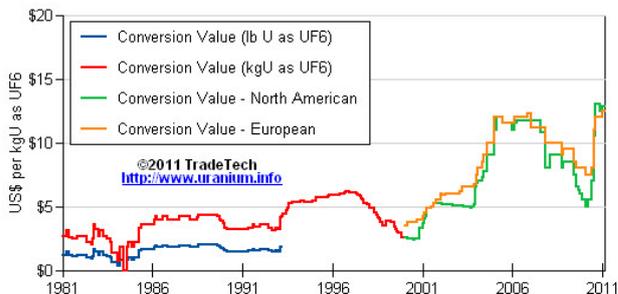
不純物の種類	規定の内容		
非揮発性フッ化物生成元素	以下の元素含有量の合計 < 300 μg/gU Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Ca, Cr, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Ni, K, Si, Na, Sr, Th, Sn, Zn, Zr		
揮発性フッ化物生成元素	各々次の値 (μg/gU)		
	Sb < 1	Cr < 10	Si < 100
	As < 3	Mo < 1.4	Ta < 1
	B < 1	Nb < 1	Ti < 1
	Br < 5	P < 50	W < 1.4
	Cl < 100	Ru < 1	V < 1.4

### (7) 天然ウラン転換の市場

世界のウラン転換需要は、年間6万tU程度とされている。前記の主な転換事業者の生産能力は合計では7万tUを超えていて、当面は需要を満たせるとされている。一方で、これらの事業者の設備は経年化しており、生産余力は少なくなっている。2000年代に入り、操業トラブルによる長期停止や経年化による施設停止の発表に加え、世界的な原子力発電への期待の高まりでウラン需要が拡大し、ウラン転換役務価格も上昇傾向にあった。2014年ごろからは転換役務の供給不足が予測されて<sup>3)</sup>、新規の

ウラン転換工場建設計画も報じられた。

第3図に、ウラン転換のスポット価格の推移を示す<sup>4)</sup>。2008年から2009年ごろにかけ、一時的に需給は緩んだ。2008年後半からの世界的な無水フッ酸価格の高騰の影響でCAMECO社のPort Hopeの工場が2008年から2009年にかけて長期停止したことなどから、2010年ごろには価格は再び上昇した。



第3図 ウラン転換スポット価格の推移<sup>4)</sup>

前記のように世界のウラン転換工場はUF<sub>6</sub>生産余力がなくなっていて、転換役務の需給は引き締まっている。東京電力福島第一原子力発電所事故後、新規のウラン転換工場建設計画は止まっているものの、ウラン転換工場の更新計画はフランスやロシアで続行されている。

### 3. 再処理回収ウランの転換

核燃料サイクル関連の事業として天然ウラン転換が大規模に実施されている他に、欧州では再処理回収ウランの再濃縮利用のため回収ウラン転換が行われている。日本でも、1980年ごろから2000年まで再処理回収ウランの転換が試験的に実施された。

回収ウラン転換は基本的には天然ウラン転換と同様の反応過程で行われる。一方で、回収ウラン転換には、天然ウランとのウラン組成の相違に基づく安全上の配慮が求められる。以下、回収ウラン転換について述べる。

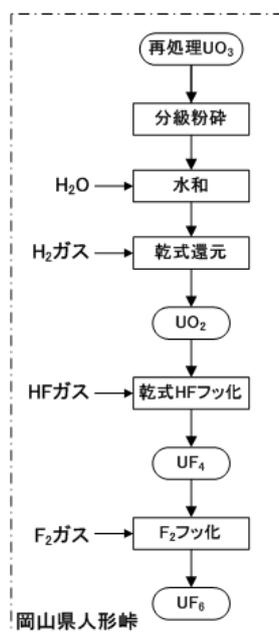
#### (1) 各国の回収ウラン転換技術<sup>1)</sup>

回収ウラン転換実績が最多のフランスでは、COMURHEX社のPierrlatteに、年間330tUの転換能力の回収ウラン専用施設を1972年から設けていた。ここでは再処理工場から硝酸ウラニルの形態で原料を受け入れて、重ウラン酸アンモニウム (ADU) の沈殿で回収し、以降は第1図の天然ウラン転換と同様の工程を経る。焙焼、還元、HFフッ化は、ロータリーキルン型の反応装置が用いられ、F<sub>2</sub>フッ化はフレーム炉が用いられた。

ロシアの回収ウラン転換は、第1図に示したSCCの工場、天然ウラン転換と共用の直接フッ化方式で行われている。ただし、回収ウラン転換の許可量は年間500tUとされている。また、受け入れた回収ウランは、同じ工場内の再処理施設で硝酸溶解再精製を経て、濃縮度も1.0%以下に希釈調整した後に転換プラントに供給される。

日本の回収ウラン転換技術開発は、岡山県の旧動燃事業団人形峠事業所において1978年ごろから基礎的な試験検討が始まった。その後、回収ウランの再濃縮を含めて、旧核燃料サイクル機構(現日本原子力研究開発機構)と電力10社との共同研究として技術開発が進められた。

この技術開発で採用されたプロセスを第4図に示す。図のように、乾式UF<sub>4</sub>製造を経る2段フッ化方式が採用された。原料である東海再処理工場のUO<sub>3</sub>は流動層脱硝方式で



第4図 日本の回収ウラン転換プロセス

生産され、緻密な球状粒子でガスとの反応性が低い。そこで、まず分級・粉碎して粒径を整え、水を添加して水和物に変化させてガスとの反応性を上げる。その後、還元、HFフッ化、F<sub>2</sub>フッ化してUF<sub>6</sub>とする。還元、HFフッ化は流動層反応器を用い、F<sub>2</sub>フッ化はフレーム炉を主とし流動層反応器をバックアップとして用いる方式である。最終的に、天然ウラン転換パイロットプラントの反応機器類を転用し、年間120tU処理の設計能力を持つ実用化試験設備として設置し、1994年から2000年ごろまで稼働した。

## (2) 内外の回収ウラン転換の状況<sup>5)</sup>

日本と同様の軽水炉における回収ウランの転換、再濃縮、再転換による利用は、フランス、ドイツの他、ベルギー、オランダ、スイスで実績がある。フランスとドイツでは、特定の発電炉で回収ウラン燃料が定常的に利用されている。そのための回収ウランの転換は、フランスのPierrelatteの専用施設で行われていた。この施設は1972年から2006年まで稼働し、累計で約4,000tUの回収ウランを転換した。

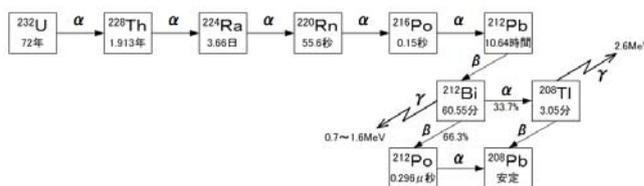
1992年ごろからは、欧州の回収ウラン転換、再濃縮はロシアにも委託された。1992年から1998年までの間、回収ウラン酸化物がロシアへ約1,300tUが送られた。その後も中断をはさんで継続されたが、フランスとロシアとの回収ウラン転換等に係る契約は2010年に終了した。その後、フランスでは、遠心法による新ウラン濃縮工場の建設、稼働を契機に、その一部を回収ウラン用とするため、回収ウラン転換工場の更新増強計画が進められている。

日本では、1980年ごろから2000年まで、合計約335tUのUF<sub>6</sub>が転換された。この回収ウランUF<sub>6</sub>は、人形峠の施設で再濃縮され、さらに国内で燃料加工され実際に国内発電炉で用いられている。

## (3) 回収ウラン転換の特徴的問題

回収ウラン転換における特徴的な問題として、天然ウランには含まれないウラン同位体や微量の核分裂生成物、超ウラン元素の影響が上げられる。特に、U-232とその子孫核種の影響は明瞭である。

U-232は、軽水炉回収ウランでは0.5~4ppb/U程度の濃度で存在する。U-232の崩壊系列を第5図に示す。



第5図 U-232の崩壊系列と子孫核種の半減期

U-232は半減期72年で崩壊しTh-228を生成する。Th-228の半減期が1.9年程度であるため、回収ウランを精製してTh-228を除去しても放射平衡となるまで約10年間は回収ウラン中の濃度が上昇し続ける。Th-228より下の世代の子孫核種は、全て半減期が短く、短期間でTh-228と放射平衡濃度となる。その中で子孫核種のBi-212とTl-208は高いエネルギーのγ線を放出する核種として知られ、回収ウラン取扱い時のγ線問題の主因となる。特に、Thのフッ化物は蒸気圧がUのフッ化物に比べて低く、転換反応炉出口の操作温度域では揮発し難いので、反応残渣にはThが沈着濃集し、周囲のγ線量が上昇する。回収ウラン転換での転換反応炉周囲のγ線量は、天然ウラン転換時の6倍程度となる例が報告されている<sup>1)</sup>。フランスの回収ウラン転換フレーム炉は、下部の表面線量当量率が1-2mSv/h程度、残渣容器の表面線量当量率は10-20mSv/h程度で、設備には遮蔽対策が施され残渣容器の取扱い従事者は鉛エプロン装着である<sup>1)</sup>。ロシアでは、この問題を回避するため、前記のように回収ウラン受入れ後に回収ウランを精製してThを除去し、その後直ちに転換する。

## 参考文献

- 1) 平成21年度回収ウラン利用技術開発報告書、経済産業省
- 2) A.A. Kopyrin, A.I. Karelin, V.A. Karelin. "Technologies of Nuclear Fuel Production and Reprocessing", Atomizdat, Moscow, 2006, p. 576 (in Russian) (株式会社アイ・ビー・ティ提供)
- 3) TradeTech社、日本原子力研究開発機構 小林孝男 等
- 4) TradeTech社提供
- 5) 平成22年度回収ウラン利用技術開発報告書、経済産業省

三菱マテリアル株式会社 森 良平  
(2013年1月25日)