



高Pu 富化度 MOX 燃料の溶解速度の評価

菅谷 伸一 栗田 一郎 遠藤 秀男 樋口 英俊*
木原 義之*¹ 小笠原誠洋*² 品田 雅則*² 木幡 正人*²

東海事業所 プルトニウム燃料センター 製造加工部

*東海事業所 保安管理部

*¹東海事業所 環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部

*²検査開発株式会社

Evaluation of Dissolution Rate on High Plutonium Content MOX Fuel

Shinichi SUGAYA Ichiro KURITA Hideo ENDO Hidetoshi HIGUCHI*
Yoshiyuki KIHARA*¹ Masahiro OGASAWARA*² Masanori SHINADA*² Masato KOWATA*²

Plutonium Fuel Fabrication Division, Plutonium Fuel Center, Tokai Works

* Safety Administration Division, Tokai Works

*¹ Advanced Fuel Recycle Technology Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

*² Inspection Development Company

高Pu 富化度 MOX 燃料の硝酸への溶解性の基礎データ取得を目的として、Pu 富化度をパラメータとした MOX 燃料の溶解試験を実施した。成型、焼結した MOX 燃料を、沸騰状態の 7 M 硝酸中で溶解し、溶液中の Pu 及び U の濃度を測定して溶解速度を求めた。MOX 燃料の溶解速度は、Pu 富化度の増加とともに低下し、溶解開始 6 時間を過ぎると遅くなる傾向を示した。

これらの傾向は、過去に実施された同様の試験結果とよく一致したが、溶解速度は、過去の結果よりも 3 ~ 6 倍速い値であった。この違いは、試験に使用した粉末試料の表面積を過小評価したこと及び MOX 燃料の O/M の違いにより生じたと考えられる。

The dissolution rate of high Pu content MOX fuel into nitric acid was measured as a function of Pu content. MOX fuel samples, pressed and sintered, were dissolved in 7 M of boiling nitric acid, and the dissolution rate was measured by analyzing the Pu and U concentration in the solution.

The dissolution rate of MOX fuel tended to decrease with the increase in the Pu content and was reduced after 6 hours of dissolution.

These results agreed well with previous ones, but the dissolution rate was 3-6 times faster than those. It is estimated that the cause of this difference was due to underestimation of the surface area of MOX fuel powder and the difference of the MOX O/M ratio.

キーワード

Pu, U, MOX 燃料, 高Pu 富化度, 硝酸, 溶解, 溶解速度

Plutonium, Uranium, Mixed Oxide Fuel, High Pu Content, Nitric Acid, Dissolution, Dissolution Rate



菅谷 伸一
技術開発室 燃料化学チームリーダー
副主任研究員
プルトニウム燃料の分析技術開発に従事



栗田 一郎
技術開発室室長代理
プルトニウム燃料の製造技術開発総括に従事



遠藤 秀男
技術開発室室長
プルトニウム燃料の製造技術開発総括に従事
核燃料取扱主任者, 第一種放射線取扱主任者



樋口 英俊
危機管理整備室所属研究員
現在, 危機管理対応業務に従事
第一種放射線取扱主任者



木原 義之
開発計画グループリーダー
現在 再処理/燃料製造に係る技術開発の調整業務に従事



小笠原誠洋
技術開発室 燃料化学チーム所属
プルトニウム燃料の溶解試験に従事



品田 雅則
技術開発室 燃料化学チーム所属
プルトニウム燃料の溶解試験に従事



木幡 正人
技術開発室 燃料化学チーム所属
プルトニウム燃料の溶解試験に従事

1. はじめに

現在、JCOの臨界事故による影響から濃縮Uの入手が困難となってきたこと、また、経済性向上や環境負荷低減の観点から進められている軽水炉の高燃焼度化などによりPu fissile率が低下していることから、長期的な燃料の安定供給に向け、Pu富化度を30%以上に高めた高Pu富化度MOX燃料の開発が計画されている。しかし、使用済み燃料の再処理を考慮した場合、一般的にPu富化度が30%を越えるMOX燃料は難溶性であるため、計画されている燃料仕様での溶解性を把握しておくことは重要である。これまで、MOX燃料を硝酸溶液中で加熱溶解する試験が国内及び海外で数多く行われており、MOX燃料の溶解性に関して、製造条件(Pu, Uの混合方法, 焼結温度, 昇温速度, Pu富化度など)や溶解条件(硝酸濃度, 溶解時間, 添加剤の有無など)が、溶解性に影響を与えるといわれている¹⁾²⁾。

これらのことをふまえ、本稿では、MOX燃料の再処理における溶解性を判断する上での基礎的なデータの蓄積及びMOX燃料のPu富化度の影響を定量的に評価するために、実施した試験結果について報告する。

2. 試験

2.1 試験装置

溶解槽には、試験試料の投入を短時間に行うため、容量約200mlのガラス製分割型フラスコを使

用した。溶解槽の加熱には、マントルヒータを使用した。試料の溶解時に発生するオフガスは、溶解槽上部に取り付けたガラス製玉入り冷却管で凝縮させ溶解槽へ戻る構造とし、溶解液の減少を極力抑えた。冷却管には、低温恒温水槽で冷却した約10 ℓの冷却水を循環させた。溶解液の温度は、シース表面の腐食を防止するためテフロンカバーを装着した熱電対を用いて測定した。マントルヒータには、加熱時に溶解槽内部が確認できるよう、ヒータの一部にスリットを設けた。溶解液の温度コントロールは、熱電対で溶解液温度を測定しながらグローブボックス(以下、G.B)外に設置した温度調節器で行った。溶解液の攪拌には、施設配管でG.B内に供給されている圧縮空気をを使用した。溶解液の減少を抑えるため、乾燥空気の加湿を行なった。溶解試験装置の概略を図1に示す。

溶解終了後の溶解液と不溶解残渣の分離には、減圧ろ過用フィルターホルダー、真空ポンプ及びPTFE製メンブランフィルター(直径47 mm×孔径0.5 μm)を使用し吸引ろ過を行った。回収した不溶解残渣の乾燥には、低温のホットプレートを使用した。

2.2 試薬類及び溶解試験試料の調製

(1) 試薬

硝酸は、市販の試薬特級(比重1.38, 含量99%以上)を所定の濃度に調製して使用した。調製し

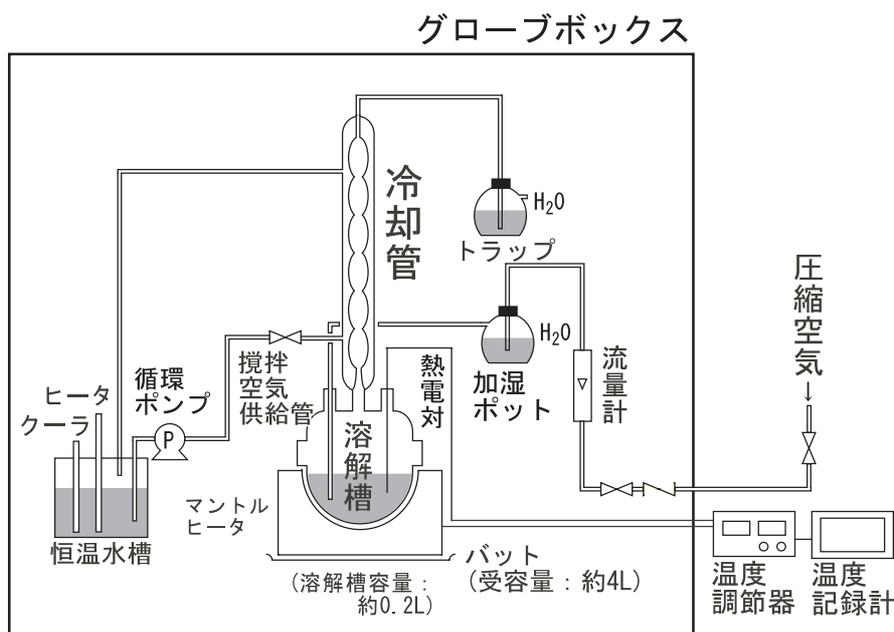


図1 溶解試験装置の概略

た硝酸溶液中の H^+ 濃度は中和滴定法で分析した。

(2) 溶解試験試料の調製

溶解試験で使用したMOX燃料の原料粉末には、Pu転換技術開発施設にて、使用済み燃料から回収された硝酸Pu溶液、硝酸U溶液をマイクロ波加熱直接脱硝法で処理したPu:U = 1:1のMOX燃料粉末及び劣化 UO_2 粉末を用いた。Pu富化度50%の試料についてはPu:U = 1:1のMOX燃料粉末を直接成型し、Pu富化度が45%以下の試料については、各原料粉末を所定のPu富化度(30%、40%、45%)になるよう劣化 UO_2 粉末を機械混合後、成型した。成型したペレットは、95% Ar 5% H_2 ガス雰囲気中で予備焼結(焼結温度: 800℃, 焼結時間: 2時間)を行った後、本焼結(焼結温度: 1700℃, 焼結時間: 2時間)を実施した。調製フローを図2に示す。

機械混合を実施していないPu富化度50%の焼結ペレットには、オートラジオグラフィにより200 μ m程度のPuスポットが確認されたが、その他の焼結ペレットにはPuスポットは確認されなかった。また、X線回折の結果から、今回の試験に使用した試料は均質な組成のものであることを確認した。焼結処理したペレットをめのう乳鉢で粉碎後、2.4mm以下の粒度になるようふるい分けを行い溶解試験試料とした。1回の試験でMOX重量約15g又は30gを使用した。

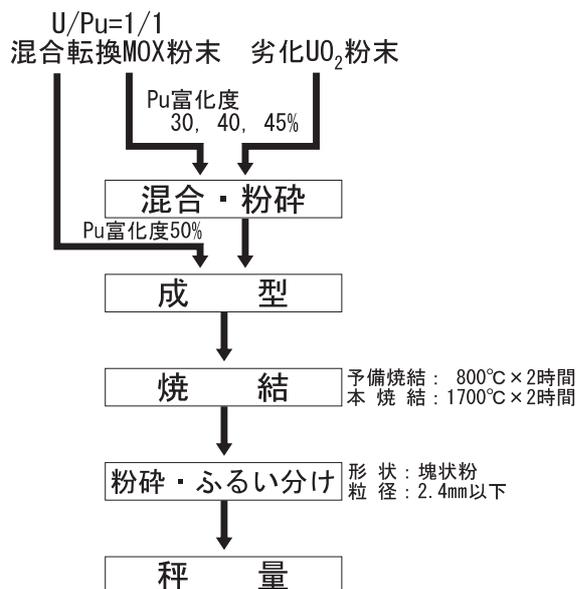


図2 溶解試験試料調製フロー

2.3 試験手順

溶解液は、7 M 硝酸溶液50ml又は100mlを、メスシリンダーで正確に測り取り、溶解槽へ投入した。溶液温度が70℃程度に到達した時点で、あらかじめ重量測定を行っておいた試料を投入し沸騰状態まで加熱後、所定の時間(3時間、6時間、12時間)溶解を行った。溶解終了後、ヒータ加熱及び攪拌を停止し、溶解槽をマントルヒータから取り外した。溶解液の温度が50℃程度になるまで自然空冷により冷却した。12時間溶解は、初日に6時間溶解を行った後冷却し、翌日再び沸騰状態まで加熱し6時間溶解を行った。溶解液及び不溶解残渣は、吸引ろ過により分離した。メスシリンダーで溶解液の液量測定を実施すると共にマイクロピペットで分析試料をサンプリングした。溶解液中のPu、U濃度を同位体希釈質量分析法で、 H^+ 濃度を中和滴定法で分析した。Pu、Uの溶解率は投入したPu、U量と溶液中のPu、U量の比から求めた。不溶解残渣を回収し、蒸留水で洗浄、ホットプレート上で低温の加熱乾燥後、秤量を行った。溶解試験手順を図3に示す。

2.4 試験条件

開発が検討されているFBR燃料の再処理溶解工程を考慮し、硝酸濃度は処理条件の候補の一つである7 Mに調製した。溶解温度は沸騰状態、試料重量(g)と溶解液量(ml)の比は15/50又は30/100にした。本試験ではMOX燃料中の PuO_2 の溶解性

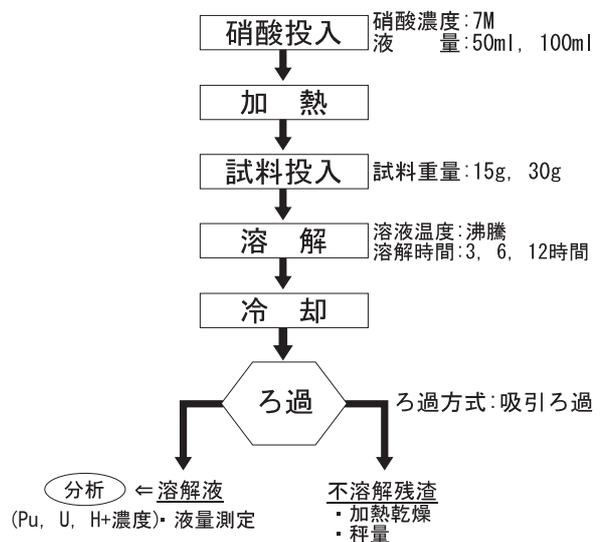


図3 溶解試験手順

表1 試験条件

項目	本試験条件
硝酸濃度 (M)	7
溶解温度	沸騰
試料重量 (g) / 溶解液量 (ml)	15 / 50, 30 / 100
Pu 富化度 (%)	30, 40, 45, 50
溶解時間 (h)	3, 6, 12

を確認するためPu富化度(30%, 40%, 45%, 50%), 溶解時間(3時間, 6時間, 12時間)を試験パラメータに設定した。試験条件を表1に示す。

3. 試験結果と考察

3.1 MOX燃料の溶解挙動

本試験でPu富化度が30%の試料は、3時間以内で全量溶解していることを確認した。また、Dieter Vollath¹⁾らは、MOX燃料においてPu富化度が高くなるほど溶解性が悪くなることを、Ronald E. Lerch²⁾は、溶解時間が長くなるほど溶解速度が低下することを報告しているが、我々の試験結果も同様の傾向を示した。7M硝酸溶液中でのMOX燃料の溶解曲線を図4に示す。図4の溶解曲線から、溶解時間6時間までは溶解率が直線的に上昇し、6時間以降は溶解率の変化が小さくなり飽和に近

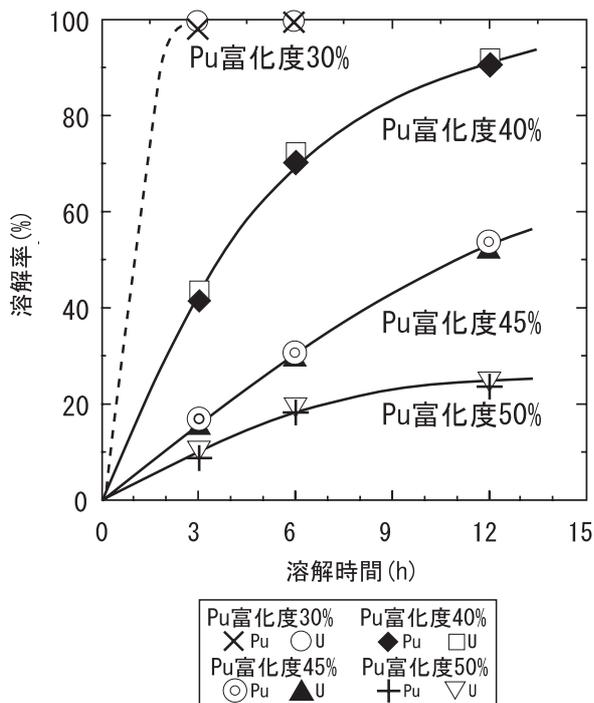


図4 7 M硝酸溶液中でのMOX燃料の溶解曲線

づくことが分かった。さらに同図から、Pu, Uの溶解は、Pu富化度、溶解時間が異なってもほぼ同じ溶解率で進行していたことから、今回の試験で使用したMOX燃料中のPu, Uの溶解性に違いはなかった。また、Pu富化度30%の試料の溶解時には、試料投入直後から徐々に亜硝酸ガスが発生した。昇温と共に亜硝酸ガスの発生が激しくなり溶解槽内部が褐色に覆われた。溶解開始から1時間後、亜硝酸ガスの発生は弱まった。Pu富化度40%の試料の溶解時には溶解開始直後わずかに亜硝酸ガスが発生した。Pu富化度が45%以上の試料の溶解時には、亜硝酸ガスの発生は確認されなかった。

3.2 溶解速度の検討

1965年に米国でArmando L. Uriarte, Robert H. Rainey³⁾は、焼結処理したPuO₂, UO₂及びMOX燃料ペレットを用い、以下の条件で溶解試験を実施し、その結果を報告している。

焼結処理したPuO₂ペレット

- ・ペレット密度：77~90%TD
- ・硝酸濃度：7~14M
- ・添加剤：有(フッ化水素酸, 他), なし

焼結処理したUO₂ペレット

- ・ペレット密度：93%TD
- ・硝酸濃度：2~15.6M
- ・添加剤：有(フッ化水素酸, 他), なし

焼結処理したMOX燃料ペレット

- ・硝酸濃度：3~14M
- ・添加剤：有(フッ化水素酸), なし
- ・試料調製法：機械混合法, 共沈法

彼らは試料を沸騰硝酸溶液中で加熱溶解し、溶解液中のPu, U量からそれぞれの溶解速度を求めている。得られた溶解試験結果からPuO₂, UO₂, 固溶したMOX燃料ペレットの初期溶解速度を求める式を報告している。溶解速度はPu富化度, ペレット密度, 硝酸濃度に依存するとしている。

$$\text{PuO}_2\text{の初期溶解速度} = 5 \times 10^3 e^{-0.27 \times n} \times C^4$$

[添加剤なしの場合]

$$\text{UO}_2\text{の初期溶解速度} = 480 e^{-0.091 \times n} \times C^2$$

$$\text{MOX燃料の初期溶解速度 (mg cm}^{-2} \text{ min}^{-1}) = (\text{PuO}_2\text{の初期溶解速度}) \times (\text{UO}_2\text{の初期溶解速度})^{-n} \dots (a)$$

: ペレット密度 (%TD)

C : 硝酸濃度 (M)

n : Pu 富化度

今回我々が実施した試験も高温で焼結処理したMOX燃料の溶解試験であることから、報告されている試験結果との比較を行った。[報告されている溶解速度の式(以下,(a)式)によると]MOX燃料の溶解速度はPu、U量、試料の表面積、溶解時間から求めることができる。本試験で使用した試料の表面積は、実測ではなく粒度分布測定結果をもとに粒子を球体と仮定して算出した。溶解速度式は溶解時間に対して溶解率の傾きが直線性を示している溶解時間3時間及び6時間におけるPu、U量から求めた。

本試験で得られた溶解時間3時間における溶解速度の実験値及びArmando L Uriarte, Robert H. Raineyの報告値を図5に示す。本試験の結果では、彼らの報告値に比べ3から6倍速い溶解速度が得られた。これらの要因としては、表面積の評価方法、試料の調製方法、攪拌、O/M比、試料と溶解液の比、試験方法の違いによる影響などが考えられる。試料の実際の表面積が計算値より大きい場合、溶解速度は小さくなる。

また、O/Mの影響について、1973年に米国のRonald L. Deaton, Gary L. Silver⁴⁾は、PuO₂に対してPuO_{1.96}は3倍以上溶解性が向上すると報告している。Uriarteらの試験で使用した試料のO/Mが不明であるため明確なことは言えないが、本試験で使用した試料のO/M(1.97)が彼らの試料のO/M

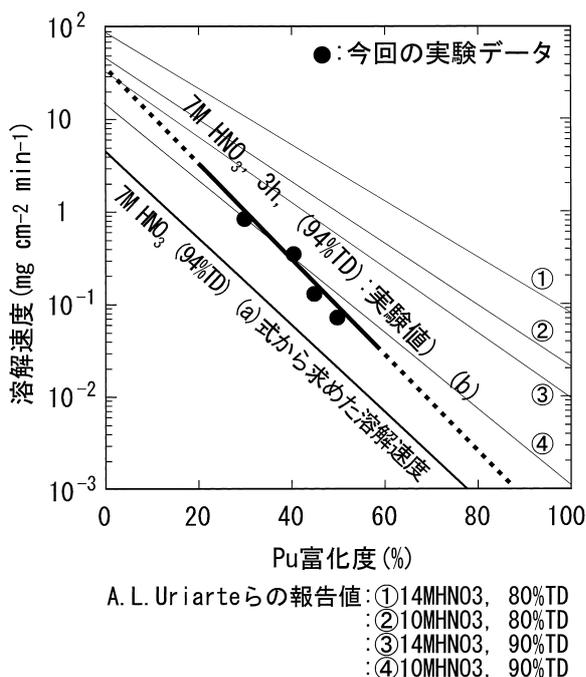


図5 溶解速度の評価

より低かった場合、本試験の溶解速度が文献値より高くなることは十分考えられる。

本試験で得られた溶解速度は(a)式同様、Pu富化度の変化に対して直線的に変化する傾向を示していた。これらのことから、7M硝酸溶液、ペレット密度94%TDにおけるMOX燃料の溶解速度の(a)式の近似式(以下,(b)式)を求めた。

$$\text{MOX燃料の初期溶解速度 (mg cm}^{-2}\text{ min}^{-1}\text{)} = (1.4 \times 10^{-4})^n \times 43^{1-n} \dots (b)$$

本試験では、溶解時間6時間までは溶解時間の変化に対するPu、Uの溶解率に直線性が見られた。溶解時間3時間、溶解時間6時間においては初期溶解速度で溶解が進行すると仮定し、得られた(b)式から溶解時間3時間及び6時間の溶解率を逆算した。Pu富化度と溶解率の関係曲線のグラフを図6に示す。また、それぞれについて溶解率100%となるPu富化度を推定した。図6から、MOX燃料が全量溶解するPu富化度は溶解時間3時間の場合で約31%、溶解時間6時間の場合で約36%と推定した。現在計画されているPu富化度が35%近傍の高Pu富化度MOX燃料であれば溶解時間6時間程度で全量溶解すると予想できる。

4. おわりに

(1)7M硝酸溶液で溶解したPu富化度40、45、50%の溶解率から、Pu富化度の増加により溶解性が低下することを確認した。

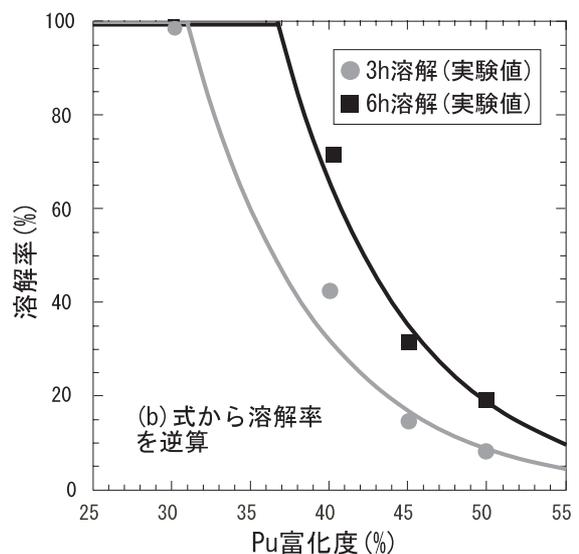


図6 溶解率100%となるPu富化度

(2) 溶解液中のPu, U比と試料のそれとの比較から, Pu, Uの選択的な溶解は起きていないことを確認した。

(3) 7 M 硝酸溶液, 沸騰状態, ペレット密度94% TD, 溶解時間3時間, 6時間における溶解速度の式を求めた。

(4) 得られた溶解速度をもとに, 溶解率100%となるPu 富化度の上限値を推定した。溶解時間3時間ではPu 富化度約31%, 6時間では約36%となった。

4.1 今後の課題

(1) 高Pu 富化度 MOX 燃料への反映

今回の溶解試験結果で推定した沸騰硝酸溶液中に100%溶解するPu 富化度の上限値を試験で確認する。

(2) 繰返し溶解

溶解メカニズム解明の手掛かりを得るために, 固液分離後の不溶解残渣をフレッシュな硝酸溶液中で繰返し溶解し, 溶解性を確認する。

(3) O/M 特性が溶解に与える影響確認

Ronald L. Deaton, Gary L. Silver の報告をもと

に, O/MをパラメータにしたMOX 燃料での溶解試験を実施する。

(4) ペレットでの溶解試験

試料表面積の違いによる溶解速度へ与える影響を確認するため 焼結処理したMOX 燃料ペレットを使用し, 溶解試験を実施する。得られた結果から, 本試験で実施した溶解試験(塊状粉)との比較を実施する。

参考文献

- 1) D. Vollath, H. Wedemeyer et al: "On the Dissolution of (U, Pu)₂O₃ Solid Solutions with Different Plutonium contents in Boiling Nitric Acid", Nuclear Technology Vol. 71, p240~245 (1985).
- 2) R. E. Lerch: "Dissolution of Mixed Oxide Fuel as a Function of Fabrication Variables", HEDL SA 1935 (1979).
- 3) A. L. Uriarte, R. H. Rainey: "Dissolution of High Density UO₂, PuO₂, and UO₂-PuO₂ Pellets in Inorganic Acids", ORNL 3695 (1965).
- 4) R. L. Deaton, G. L. Silver: "Method for Dissolving Plutonium Dioxide", United States Patent Office, 3725294 (1973).