

JAERI-Tech
2003-024



JP0350076



銀媒体電解酸化法を用いたMOX溶解基礎試験

2003年3月

梅田 幹・中崎 正人・木田 孝・佐藤 賢二
加藤 忠仁・木原 武弘・杉川 進

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問い合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 2003

編集兼発行 日本原子力研究所

銀媒体電解酸化法を用いた MOX 溶解基礎試験

日本原子力研究所東海研究所安全試験部

梅田 幹・中崎 正人・木田 孝・佐藤 賢二・加藤 忠仁・木原 武弘・杉川 進

(2003 年 1 月 30 日受理)

燃料サイクル安全工学研究施設 (NUCEF) では、定常臨界実験装置 (STACY) で用いる硝酸プルトニウム溶液燃料の調製のため、銀媒体電解酸化法を用いた MOX 粉末の溶解を計画している。銀媒体電解酸化法は、酸化力の強い Ag(II)イオンを用いて二酸化プルトニウムなどを溶解する手法であり、硝酸には難溶性の MOX の溶解に対しても有効な手法であると考えられる。

本報は、NUCEF の MOX 溶解設備への銀媒体電解酸化法の適用にむけて、同法による MOX 粉末の溶解速度、溶解液組成等の確認のため、約 100 g の MOX 粉末を用いたピーカー規模の溶解基礎試験の結果についてまとめたものである。試験結果から、STACY に用いる予定の MOX 粉末は銀電解酸化法により完全に溶解できることを確認した。また溶解液については、NO₂ ガス通気により Pu(VI)イオンを完全に 4 価に還元できることを確認した。

Characteristics of MOX Dissolution with Silver Mediated Electrolytic Oxidation Method

Miki UMEDA, Masato NAKAZAKI, Takashi KIDA, Kenji SATO, Tadahito KATO,
Takehiro KIHARA and Susumu SUGIKAWA

Department of Safety Research Technical Support
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 30, 2003)

MOX dissolution with silver mediated electrolytic oxidation method is to be applied to the preparation of plutonium nitrate solution to be used for criticality safety experiments at Nuclear Fuel Cycle Safety Engineering Research Facility (NUCEF). Silver mediated electrolytic oxidation method uses the strong oxidation ability of Ag(II) ion. This method is thought to be effective for the dissolution of MOX, which is difficult to be dissolved with nitric acid.

In this paper, the results of experiments on dissolution with 100 g of MOX are described. It was confirmed from the results that the MOX powder to be used at NUCEF was completely dissolved by silver mediated electrolytic oxidation method and that Pu(VI) ion in the obtained solution was reduced to tetravalent by means of NO₂ purging.

Keywords : MOX, Dissolution, Silver, Electrolytic Oxidation, Criticality Safety Experiment,
Plutonium Nitrate Solution, Divalent Silver Ion, NUCEF

目次

1. はじめに	1
2. 試験方法	2
2.1 試験装置	2
2.2 試験条件	2
2.3 試験操作	3
2.4 サンプル採取及び分析	4
3. 結果及び考察	5
3.1 第1回溶解試験及び溶解液の還元処理	5
3.2 第2回溶解試験	6
3.3 第3回溶解試験	6
3.4 まとめ	7
4. おわりに	9
謝辞	9
参考文献	10

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Apparatus	2
2.2 Conditions	2
2.3 Procedures	3
2.4 Sampling and Analysis	4
3. Results and Discussion	5
3.1 Dissolution Experiment 1 and Reduction of Solution	5
3.2 Dissolution Experiment 2	6
3.3 Dissolution Experiment 3	6
3.4 Summary	7
4. Conclusion	9
Acknowledgement	9
References	10

This is a blank page.

1. はじめに

燃料サイクル安全工学研究施設 (NUCEF) の定常臨界実験装置 (STACY) では、硝酸プルトニウム溶液燃料を用いた臨界実験を計画している。硝酸プルトニウム溶液燃料は、銀媒体電解酸化法による MOX 溶解設備を用いて、MOX 粉末を溶解することにより調製する。銀媒体電解酸化法は、電気化学的に生成する Ag(II)イオンの酸化力を利用するもので、沸騰硝酸溶液での溶解に比べて、室温付近の温度で二酸化プルトニウムをほぼ完全に溶解可能、通電を停止することにより溶解反応の制御が容易などの特徴を有する。

フランスのラアーグ再処理工場では、MOX 加工工程で発生する規格を外れた二酸化プルトニウム粉末からのプルトニウムの回収やプルトニウムで汚染した廃棄物のプルトニウム除染のために銀媒体電解酸化法が用いられている。前者は 100 A の電流で 1 日あたり 1 kg のプルトニウムの溶解処理、後者は 400 A 規模での廃棄物処理の実績がある⁽¹⁾。

上述の実績をはじめとして銀媒体電解酸化法による二酸化プルトニウムの溶解はいくつか報告されているが、MOX の溶解に関する報告は少なく、共存するウランが溶解挙動に及ぼす影響については不明な点が多い。MOX の溶解性は MOX の製造履歴や組成などに依存する。NUCEF で使用する MOX 粉末は、酸化ウラン (主として U_3O_8) と二酸化プルトニウムの粉末を機械的に均一混合した後、95 % Ar-5 % H_2 雰囲気において 800 °C で 2.5 時間の熱処理を実施したものであり、プルトニウム富化度約 25 %、粒径約 7 μm である。今回の熱処理は焙焼処理ではなく還元処理であるため、ウラン酸化物の化学形態としては U_3O_8 以外に UO_2 なども含まれていると考えられる。この MOX 粉末の溶解性をあらかじめ把握することは、今後の溶解スケジュールを検討する上で重要である。また、溶解液の組成及び溶解液の原子価調整法を確認しておくことは、溶解工程の後段のウランとプルトニウムの分離・精製等の燃料調製において重要である。このような観点から、MOX 粉末の溶解特性の把握及び溶解液組成の確認のために、約 100 g の MOX 粉末を用いたビーカー規模で 3 回の溶解試験を実施し、溶解液の原子価調整法の確認のために還元処理試験を 1 回実施した。第 1 回溶解試験では MOX 粉末がほぼ完全に溶解できることの確認及び溶解液の組成の把握を主目的とした。第 2 回溶解試験では MOX 粉末及び Ag(II)イオンの攪拌特性の改善を図った改良型溶解槽を用いて溶解を行ない、第 1 回溶解試験結果との比較から溶解速度及び試験中に通電した電流のうち溶解反応に利用された電流の割合 (以下、電流効率と記す。) に影響を与える主な因子を確認した。第 3 回溶解試験は、実機の運転条件の中から MOX の溶解性に最も影響を与えられ温度に着目し、温度上昇時の溶解性を把握することを主目的として実施した。本報は、これらの試験結果及び試験から得られた知見についてまとめたものである。

2. 試験方法

2.1 試験装置

試験装置全体の概略を Fig.2.1 に示す。試験装置はグローブボックス内に設置され、溶解槽、定電流電源、温度制御用恒温槽及び陰極オフガス処理用ガス洗瓶からなる電解溶解部と溶解液中の Pu(VI)イオンを還元するための還元槽から構成される。

第1回溶解試験に用いた溶解槽を Fig.2.2 に、また第2回及び第3回溶解試験に用いた改良型溶解槽を Fig.2.3 に示す。どちらの溶解槽とも円筒型ガラス容器内に筒状の隔膜を設置し、隔膜の内側に陰極を、外側に陽極を配置した。隔膜には、ニッカトー（株）製電解隔膜（多孔質アルミナ製、見掛気孔率43%）を用いた。電極は、陽極及び陰極ともに白金のメッシュを円筒状に加工したものである。溶解槽の外側には冷却水ジャケットを備え、恒温槽からの循環水により陽極液の温度が一定となるように制御した。陽極液の温度は、温度計を用いて定期的に監視した。電解にともない陰極からは NO_x ガスが発生するため、陰極は密封構造とし、オフガスは NO_x ガス除去用に水を張った2段のガス洗瓶を通して処理できる装置とした。

第1回溶解試験用溶解槽では、陽極液の攪拌にテフロンコーティングした攪拌羽根を2基用いた。この攪拌羽根の配置に空間が必要であったため、陽極は隔膜に密着して巻き付ける構造とした。陽極及び陰極の表面積は、それぞれ 141.3 cm² 及び 76.9 cm² であった。

第2回及び第3回溶解試験用溶解槽では、MOX 粉末及び Ag(II)イオンの攪拌の改善を図った。まず、攪拌効率を上げるため、隔膜の位置を偏心させて攪拌羽根用の空間を溶解槽下部に確保し、大型の攪拌羽根を1基設置した。これにより、投入した MOX 粉末を試験開始時から陽極液中に広く分布させることができるようになった。また、発生した Ag(II)イオンと MOX 粉末が接触する空間を十分確保するため、陽極は溶解槽の壁面側まで広げて設置した。改良型溶解槽の陽極及び陰極の表面積は、それぞれ 155.4 cm² 及び 67.8 cm² であった。

プルトニウムの原子価を調整するための還元槽を Fig.2.4 に示した。還元槽はガラス製であり、NO₂ ガス供給用ラインを設置した。温度制御及び溶液の攪拌にはホットスターラーを用い、溶液の温度は温度計により監視した。

2.2 試験条件

(1) 溶解試験

溶解試験条件は、基本的に実機の運転条件を模擬できるように選定した。各溶解試験の条件及び実機の運転条件を Table 2.1 に示す。

第1回溶解試験の陽極液及び陰極液の組成は、実機の運転条件と同じである。第2回及び第3回溶解試験では溶解後の陽極液と陰極液をあわせた溶解液の遊離硝酸濃度を低く抑えるために、溶解には直接影響のない陰極の硝酸濃度を低くした。溶解後のウラン及びプ

ルトニウムの濃度がそれぞれ実機で計画されている約 180 gU/l 及び約 60 gPu/l となる陽極液量は約 350 ml であるが、陽極全体が陽極液に浸るようするために陽極液量は 500 ml とした。電流効率が低い場合、二酸化プルトニウムの溶解速度は生成される Ag(II) イオン量すなわち電流値に依存し、陽極液量にはほとんど依存しないと考えられる。したがって、陽極液を増量したことによる実機の MOX 溶解性評価への影響はほとんどないと考えられる。陰極液は隔膜内の全容量とした。

実機と本試験に用いる溶解槽の陽極液量の比及び初期 MOX 量の比から算出された電流値は 4~6 A となるが、試験時間短縮のため第 1 回溶解試験の初期電流値は 8 A とし、試験途中で 10 A、13 A と増加した。第 2 回及び第 3 回溶解試験の電流値は 10 A で一定とした。電流値を増加させると生成する Ag(II) イオン量が増加するが、電解電流が水を直接分解する、あるいは Ag(II) イオンが水の分解に消費されるおそれがあるので、電流効率は低下する傾向を示すと考えられる。したがって、電流値の大きい本試験の結果を用いて、実機による MOX 粉末の溶解性を評価することは安全側である。第 1 回及び第 2 回溶解試験の温度は実機の運転温度である 25℃ とし、第 3 回溶解試験の温度は温度上昇時の溶解挙動を把握するため 45℃ とした。

(2) 還元処理試験

還元処理試験には、第 1 回溶解ガス試験で得られた溶解液を使用した。試験条件は、Table 2.2 に示すとおり温度約 35℃、NO₂ ガス供給流量 10 l/min (一部 20 l/min)、処理時間 34 分とした。これらの条件は桜井らの報告⁽²⁾を参考にして、短時間で還元処理が可能となるよう選定した。

2.3 試験操作

(1) 第 1 回溶解試験

MOX 粉末の入った Pu 缶から秤量器で 99.92 g の MOX 粉末を正確に秤量した。分取した MOX 粉末は、硝酸に浸すことにより粉末の飛散を防止した。スラリー状となった MOX 粉末は漏斗を用いて溶解槽に投入した。陰極液、陽極液をそれぞれ規定量注入した後、冷却器、攪拌装置、電極、オフガスライン、温度計及びサンプリング用シリンジが所定の位置に設置されていることを確認して定電流電源の電源を入れ、溶解試験を開始した。試験中は、定期的に温度、電流及び電圧の監視、サンプル採取を行なった。また、必要に応じて陰極液の補充を行なった。

溶解終了の確認は、一定時間後に電流と攪拌を停止して溶解液中の MOX 粉末の様子を観察することにより行った。また、MOX 粉末を完全に溶解させるため、翌日も一定時間電流を流し溶解を継続した。この時、2 日目の溶解開始前に陰極液を抜き取り陽極側に移送し、新たな硝酸を陰極側に供給した。これは、陰極での電解により硝酸濃度が低下して、通電時に水素が発生することを防止するためである。

2 日間にわたる溶解操作を Table 2.3 にまとめて示す。

(2) 第2回及び第3回溶解試験

MOX粉末の入ったPu缶から秤量器で秤量しながら第2回溶解試験では99.95 g、第3回溶解試験では99.94 gのMOX粉末を分取した。その後の操作は、第1回溶解試験と同様である。第2回及び第3回溶解試験では、オフガスの処理は行わず、陰極からのオフガスはそのままグローブボックス内に排気した。これは、ガス洗瓶を用いてオフガス処理を行うことにより陰極内圧が上昇し、陰極で発生した亜硝酸を含む陰極液が陽極液中に漏れ出してAg(II)イオンをAg(I)イオンに還元するのを防止するためである。

第2回及び第3回溶解試験においても、溶解終了の確認を兼ねて一定時間後に電流と攪拌を停止して溶解液の様子を観察し、溶解を終了した。

第2回及び第3回溶解試験の溶解操作をTable 2.4及びTable 2.5にそれぞれまとめて示す。

(3) 還元処理試験

第1回溶解試験で得られた溶解液の全量及び溶解槽を洗浄した溶液を還元槽に入れ、NO₂ガス供給ラインの接続を確認した後、ホットスターラーの電源を入れ温度を所定の値に昇温した。昇温を確認した後、NO₂ガスを所定時間供給して還元処理を行なった。Table 2.3に還元処理操作を示す。

2.4 サンプル採取及び分析

溶解試験中は、試験開始してから溶解終了まで定められた時間に陽極液のサンプルを採取した。サンプルの採取はシリンジを用いて行なった。陽極液を2~3回シリンジと溶解槽間で往復させることにより、シリンジと溶解槽内の溶液を均一化させ代表サンプルとした。1回のサンプル量は、分析に必要な最小量である3~5 mlとした。溶解終了時のサンプルは不純物測定を実施することから8~10 mlとした。還元処理後のサンプルは、8 ml採取した。

サンプルのウラン及びプルトニウム濃度は、第1回溶解試験では同位体希釈質量分析法を用い、第2回及び第3回溶解試験ではより簡易な方法である紫外・可視分光光度法をウラン濃度分析に、ガンマ線スペクトル測定法をプルトニウム濃度分析に用いた。溶解液中の遊離硝酸濃度は中和滴定法によって分析を行なった。ウランとプルトニウムの同位体比及びプルトニウムの原子価測定は、それぞれ質量分析法及び紫外・可視分光光度法で行なった。溶解液中の不純物はICP発光分光分析法またはガンマ線スペクトル測定法で測定した。これらの分析手順は参考文献(3)による。

3. 結果及び考察

3.1 第1回溶解試験及び溶解液の還元処理

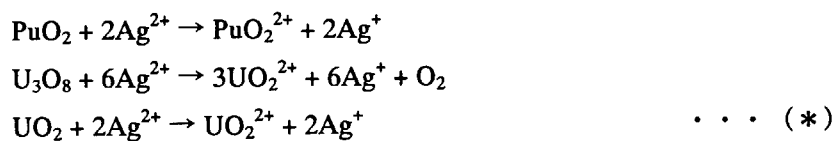
投入したウラン及びプルトニウム量に対する溶解液中のそれぞれの量の比を溶解率とし、その変化を Table 3.1 及び Fig.3.1 に示す。今回使用する MOX 粉末の溶解では、試験初期においてウランの溶解が先行するがウランとプルトニウムの溶解が終了する時期はほぼ同じであった。

2.3 試験操作で述べたとおり、今回の試験では分取した MOX 粉末の飛散を防止するために、分取した MOX 粉末は硝酸に浸した。この時、気泡の発生が観察された。気泡が室温及び 4 mol/l 硝酸の条件で発生したこと並びに気泡の発生が収まった後の溶液の色が淡い黄色であったことから、試験開始前に U_3O_8 の溶解が始まっており、この溶解が試験初期のウランの溶解率を高めていたものと思われる。

試験中の陽極液は MOX 粉末及び生成した $Ag(II)$ イオンのため黒色であり、目視による溶解の様子の確認はできなかった。当初の溶解終了予定時間 (140 分) を経過した後もサンプル中に未溶解成分が確認できたため電流値、攪拌速度を大きくしたが、Fig.3.1 からわかるとおり溶解速度はあまり変化しなかった。溶解開始 10 分以降のデータから求めたウラン及びプルトニウムの平均溶解速度は、それぞれ 53.3 mgU/min 及び 36.2 mgPu/min であった。

Table 2.3 の操作のとおり、試験は電解時間 420 分で終了した。試験後、溶解液をろ過したところ、不溶性残渣量は 276 mg であった。これは投入 MOX 粉末量の 0.28 % に相当する量であった。ただし、ガンマ線スペクトル測定により、不溶性残渣中に未溶解のウラン及びプルトニウムが存在しないことが確認されたので、MOX 粉末は完全に溶解していた。不溶性残渣中には ^{241}Am のピークが検出されたが、詳細な核種分析を行うには不溶性残渣量が少なかったため詳細な組成を把握することはできなかった。最終的な溶解及び還元処理後の溶解液組成を Table 3.4 に示す。

電流効率の計算にあたっては、陽極での MOX の溶解を以下の反応式によるとした。

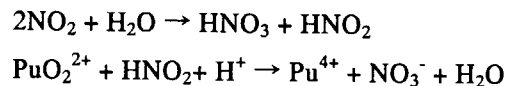


MOX 中の UO_2 の量は少ないと予想されるが、(*) の反応も考えられる。しかし、 UO_2 の溶解に必要な $Ag(II)$ イオンの量はウラン 1 原子あたり 2 個であり、 U_3O_8 の場合と同じであるため、MOX 中の両者の存在比に関係なく電流効率を求めることができる。

Table 2.1 に示した投入 MOX 量、Table 3.4 に示したウラン及びプルトニウムの濃度並びに Table 2.3 に示した試験操作記録より求めた電流効率は 11.0 % であった。この値は文献値⁽⁴⁾と比較するとかなり低い値である。この原因として、まず、陽極が隔膜に密着して設置さ

れていたことが挙げられる。このため、陽極と隔膜間の陽極液を十分に攪拌することができず、生成した Ag(II)イオンの陽極液中への十分な攪拌が妨げられたものと考えられる。また、陰極オフガスは水を張ったガス洗瓶を通過させた後に排気していたため、陰極にはガス洗瓶中の水による圧力が加わり、陰極で発生した亜硝酸を含む陰極液が陽極液中に押し出されていたと推測される。この亜硝酸により Ag(II)イオンは還元されていたと考えられる。Fig.3.1 の結果において、140 分後及び 185 分後で電流値を上げてても溶解速度に変化が見られないのは、Ag(II)イオンの生成量が増加しても、攪拌効率が低い状態で亜硝酸の陽極への押し出し量が増えたため、陽極と隔膜の間の狭い空間に滞留した Ag(II)イオンがそのまま還元されていたことによると思われる。

還元処理前後の溶液の吸光光度計による測定結果を Fig.3.4 及び Fig.3.5 に示す。測定結果からわかるとおり、処理前のプルトニウムの吸光光度スペクトルは 6 個のピークだけが観察されるのに対し、処理後は 4 個のピークのみが認められている。NO₂ の水への溶解及び亜硝酸による Pu(VI)イオンの還元は、以下の反応式によると考えられる。



34 分以前に還元が終了していたと考えられるが、完全な還元には 34 分を要したとすれば、供給量の 57 % の NO₂ ガスが上記の還元反応に使われたことになる。

3.2 第 2 回溶解試験

第 2 回溶解試験では 2.1 試験装置で述べた改良型溶解槽を使用した。また、高電流効率を得るために、陰極で発生した亜硝酸の陽極への押し出し防止を考慮して、陰極オフガスはガス洗瓶を通さずに排気し、陰極内が加圧されないようにした。

試験時のウラン及びプルトニウム溶解率の変化を Table 3.2 及び Fig.3.2 に示す。これらの結果より、溶解時間 60 分で溶解は終了したと考えられる。この仮定のもとにウラン及びプルトニウムの平均溶解速度を求めると、それぞれ 1.92 gU/min 及び 0.69 gPu/min であった。この時の電流効率は、Table 2.1 に示した投入 MOX 量、Table 3.5 に示したウラン及びプルトニウムの濃度並びに Table 2.4 に示した試験操作記録より約 100 % であった。

試験後、溶解液をろ過したところ、不溶性残渣量が 259 mg 確認された。これは投入 MOX 粉末量の 0.26 % に相当する。ただし、第 1 回溶解試験と同様に、ガンマ線スペクトル測定により不溶性残渣中に未溶解のウラン及びプルトニウムが存在しないことが確認されたので、MOX 粉末は完全に溶解していた。最終的な各溶液組成を Table 3.5 に示す。

3.3 第 3 回溶解試験

第 3 回溶解試験においても、第 2 回溶解試験と同様に改良型溶解槽を使用した。また、

陰極オフガスはガス洗瓶を通さずに排気したのも同様である。

試験時のウラン及びプルトニウム溶解率の変化を Table 3.3 及び Fig.3.3 に示す。これらの結果より、溶解は溶解時間 90 分で終了したと考えられる。この仮定のもとにウラン及びプルトニウムの平均溶解速度を求めると、それぞれ 0.23 gU/min 及び 0.14 gPu/min であった。Table 2.1 に示した投入 MOX 量、Table 3.6 に示したウラン及びプルトニウムの濃度並びに Table 2.5 に示した試験操作記録より、電流効率は 50.6 % であった。

試験後の不溶性残渣量は 382 mg であり、投入 MOX 粉末量の 0.38 % に相当していた。ただし、第 1 回及び第 2 回溶解試験と同様、不溶性残渣中に未溶解のウラン及びプルトニウムは存在せず、MOX 粉末は完全に溶解した。最終的な各溶液組成を Table 3.6 に示す。

3.4 まとめ

第 1 回溶解試験の結果をはじめ全ての試験結果から、NUCEF で使用する MOX 粉末は銀媒体電解酸化法により完全に溶解できることを確認した。第 2 回溶解試験では、MOX 粉末及び陽極で生成した Ag(II)イオンを十分に攪拌できる構造の溶解槽を用い、陰極で発生した亜硝酸が陽極に押し出されることを防止したことにより、高い電流効率を得ることができた。陽極液の温度を第 2 回溶解試験における 25 °C から 45 °C に上昇させて実施した第 3 回溶解試験では、電流効率が 50.6 % に低下した。これは、陽極液の温度が高くなることにより Ag(II)イオンと水との反応が活発化し、MOX 粉末の溶解に利用される Ag(II)イオンが減少したためと考えられる。以上のことから、MOX 溶解時の電流効率を高く維持するためには、MOX 粉末及び Ag(II)イオンの攪拌を十分に行なうこと、陰極で発生する亜硝酸を含む溶液の陽極液中への漏れ出しを防ぐこと及び陽極の温度を室温付近に制御することが重要であることがわかった。

今回の試験で最も電流効率の良かった第 2 回溶解試験（電流効率：約 100 %）で得られたウラン及びプルトニウムの平均溶解速度は、それぞれ 1.92 gU/min 及び 0.69 gPu/min であった。実機では、攪拌性能についてモックアップ装置で十分確認しており、槽ベント設備のプロワにより陰極を微負圧に制御して亜硝酸を含む溶液の陽極液中への漏れ出しを防止している。また、冷却水ジャケットを設置し、ジャケット内に冷却水を循環することにより陽極液の温度を室温付近に制御する設計となっている。これらから、実機を用いた MOX 溶解においても十分高い電流効率が期待できると思われる。したがって、実機で計画されている電流値 100 A では今回の試験での溶解速度の 10 倍が得られると予想され、ウラン及びプルトニウムの溶解速度はそれぞれ 19.2 gU/min 及び 6.9 gPu/min となる。この場合、実機で計画されている 2.5 kg の MOX 粉末の溶解は約 1.5 時間で終了すると推測され、1 日あたり 2.5 kg の MOX 粉末の溶解運転が十分に可能である見通しを得た。

溶解後の不溶性残渣は、各溶解試験ともに投入 MOX 粉末量の約 0.3 % であった。実機の溶解における不溶性残渣の量は、1 バッチあたり約 8 g と推測される。不溶性残渣は溶解槽の後段に設置されるろ過器でろ過されるため、不溶性残渣の蓄積によるろ過器のフィル

タ交換の頻度については今後検討しておく必要がある。

還元処理では、 NO_2 ガスの供給により、 Pu(VI) イオンの完全な還元を確認できた。今回の処理では、溶解液中の Pu(VI) イオンを全て還元するのに必要となる NO_2 ガスの化学量論値の約 1.8 倍量を供給したが、 NO_2 ガスの供給量が増加すると溶解液の硝酸濃度が上昇する。溶解工程後段の精製工程を考慮すると NO_2 ガス供給量は可能な限り少なくすべきであり、 NO_2 ガス供給量の最適化を今後検討する必要がある。

4. おわりに

STACY で使用する硝酸プルトニウム溶液燃料を調製するための MOX 溶解槽の運転にむけて、約 100 g の MOX 粉末を用いたピーカー規模の溶解基礎試験を行なった。

試験結果から、Ag(II)イオンを用いた電解酸化法により NUCEF で使用する MOX 粉末は完全に溶解できることを確認した。溶解時には、MOX 粉末及び Ag(II)イオンの攪拌を十分に行うこと、陰極で発生する亜硝酸を含む溶液の陽極液中への漏れ出しを防ぐこと、溶解時の温度を室温付近に制御することにより、電流効率をほぼ 100 % にすることができた。このときの溶解速度は、実機において 2.5 kg の MOX 粉末を 1 日 (8 時間) で溶解するために十分な溶解速度であることを確認した。また、Pu 同位体比、U 濃縮度をはじめとする燃料組成、Am 含有率、Np 含有率などの MOX 不純物組成などの溶解に関するデータの取得並びに NO₂ ガス通気による溶解液の原子価調整法の確認ができ、実機の運転にむけて貴重な知見を得ることができた。

謝辞

東京ニュークリアサービス (株) の林靖浩氏には実験操作に協力していただきました。安全試験部 NUCEF 管理課の方々には、サンプルの分析を行なっていただきました。保健物理部施設放射線管理第 2 課 NUCEF 管理係の方々には、放射線防護についてご指導いただきました。東京ニュークリアサービス (株) の福島奨氏には、プルトニウムの取り扱い技術についてご指導いただきました。環境科学研究部環境技術開発グループの桜井聡氏には、レポートの作成にあたり多くの助言をいただきました。また、安全試験部長 鈴木康文氏には、本試験を進めるにあたり操作手順を含めた試験全般について貴重なコメント及びご指導をいただきました。ここに深く感謝いたします。

参考文献

- (1) F.J.Pncelet, M.H.Mouliney, V.Decobert, M.Lecomte : “Industrial Use of Electrogenerated Ag II for PuO₂ Dissolution”, Proc. of RECOD’94, volume I (1994).
- (2) 桜井 聡、白田 重和、阿見 則男、平田 勝、若松 幸雄、館盛 勝一 : “電解酸化法による二酸化プルトニウムの溶解、(II)スケールアップ実験と精製法”, 日本原子力学会誌, vol.35, No.2, 147-154 (1993).
- (3) 園部 保 : “NUCEF プルトニウム臨界実験用分析方法の調査・選定”, JAERI-Tech 99-083 (1999).
- (4) J. Bourges : “Dissolution of Plutonium Dioxide with Electrogenerated Silver(II) in Nitric Media”, CEA-CONF-8280 (1985).

Table 2.1 溶解試験初期条件と実機運転条件

		第1回溶解試験	第2回溶解試験	第3回溶解試験	実機運転条件
陽極液	硝酸銀濃度	0.05 mol/l	0.05 mol/l	0.05 mol/l	0.05 mol/l
	硝酸濃度	4 mol/l	4 mol/l	4 mol/l	4 mol/l
	液量	500 ml	500 ml	500 ml	8.5 l
陰極液	硝酸濃度	11 mol/l	7 mol/l	7 mol/l	13.6 mol/l
	液量	160 ml	160 ml	160 ml	0.96 l
温度		25 °C	25 °C	45 °C	25 °C
電流		8 A	10 A	10 A	100 A
攪拌速度		700 rpm	1200 rpm	1200 rpm	80 l/min *
投入 MOX 量		99.92 gMOX	99.95 gMOX	99.94 gMOX	2.5 kgMOX

* 実機は、3つの縦型円筒槽を配管で連結した構造で、攪拌機による溶液の循環により MOX 粉末と Ag(II)イオンの攪拌を行う。

Table 2.2 還元処理条件

温度	35 °C
NO ₂ ガス供給量	10 l/h、20 l/h
時間	34分 (10 l/h : 26分、20 l/h : 8分)

Table 2.3 第1回溶解及び還元操作

<1日目>

経過時間 (分)	操作
電解前準備 (溶解槽に MOX 粉末と陽極液を入れてから電解開始までの放置時間は 159 分)	液供給 $\left[\begin{array}{l} \text{陽極: } 0.05 \text{ molAgNO}_3/\ell, 4 \text{ molHNO}_3/\ell, 500 \text{ ml} \\ \text{陰極: } 11 \text{ molHNO}_3/\ell, 160 \text{ ml} \end{array} \right]$ 温度 25℃ 設定 攪拌機起動 (700 rpm)
0	電解開始 (8 A)
10	第1回サンプル採取 (3 ml)
60	第2回サンプル採取 (3 ml) 11 mol/l硝酸 24 mlを陰極に追加
120	第3回サンプル採取 (3 ml) 11 mol/l硝酸 30 mlを陰極に追加
140	温度を 25℃から 35℃に変更 電流を 8A から 10A に変更
145	攪拌機の回転数を 700rpm から 1000rpm に変更
180	第4回サンプル採取 (3 ml)
185	電流を 10A から 13A に変更
240	第5回サンプル採取 (3 ml) 11 mol/l硝酸 24 mlを陰極に追加
300	第6回サンプル採取 (3 ml) 電解終了

<2日目>

経過時間 (分)	操作
電解前準備	陰極液を抜き取り、陽極へ移送 陰極液装荷 (8 molHNO ₃ /ℓ, 160 ml) 温度 30℃ 設定 攪拌機起動 (1000 rpm)
0	電解開始 (13 A)
120	第7回サンプル採取 (8 ml) 電解終了

<3日目>

経過時間 (分)	操作
還元前準備	溶解槽から還元槽へ陽極液及び陰極液の移送 洗浄液 (0.3 molHNO ₃ /ℓ, 317 ml) でクリーンアップ 温度 35 ℃ 設定
0	還元開始 (10 ℓ/h)
26	NO ₂ ガス供給量 10 ℓ/h から 20 ℓ/h に変更
34	第 8 回サンプル採取 (8 ml) 還元終了

Table 2.4 第 2 回溶解操作

経過時間 (分)	操作
電解前準備 (溶解槽に MOX 粉末と陽極液を入れてから電解開始までの放置時間は 147 分)	液供給 $\left[\begin{array}{l} \text{陽極: } 0.05 \text{ molAgNO}_3/\ell, 4 \text{ molHNO}_3/\ell, 500 \text{ ml} \\ \text{陰極: } 7 \text{ molHNO}_3/\ell, 160 \text{ ml} \end{array} \right]$ 温度 25 ℃ 設定 攪拌機起動 (1200 rpm)
0	第 1 回サンプル採取 (5 ml) 電解開始 (10 A)
20	第 2 回サンプル採取 (5 ml)
40	第 3 回サンプル採取 (5 ml)
60	第 4 回サンプル採取 (5 ml)
80	第 5 回サンプル採取 (5 ml)
100	第 6 回サンプル採取 (5 ml)
120	第 7 回サンプル採取 (5 ml)
150	第 8 回サンプル採取 (5 ml)
180	第 9 回サンプル採取 (5 ml)
210	第 10 回サンプル採取 (5 ml)
240	第 11 回サンプル採取 (5 ml)
270	第 12 回サンプル採取 (10 ml) 電解終了

Table 2.5 第3回溶解操作

経過時間 (分)	操作
電解前準備 (溶解槽に MOX 粉末と陽極液を入れてから電解開始までの放置時間は 195 分)	液供給 $\left[\begin{array}{l} \text{陽極: } 0.05 \text{ molAgNO}_3/\ell, 4 \text{ molHNO}_3/\ell, 500 \text{ ml} \\ \text{陰極: } 7 \text{ molHNO}_3/\ell, 160 \text{ ml} \end{array} \right]$ 温度 45 °C 設定 攪拌機起動 (1200 rpm)
0	第 1 回サンプル採取 (5 ml) 電解開始 (10 A)
20	第 2 回サンプル採取 (5 ml)
40	第 3 回サンプル採取 (5 ml)
60	第 4 回サンプル採取 (5 ml)
80	第 5 回サンプル採取 (5 ml)
100	第 6 回サンプル採取 (5 ml)
120	第 7 回サンプル採取 (5 ml)
150	第 8 回サンプル採取 (5 ml)
180	第 9 回サンプル採取 (5 ml)
210	第 10 回サンプル採取 (5 ml)
240	第 11 回サンプル採取 (5 ml)
270	第 12 回サンプル採取 (10 ml) 電解終了

Table 3.1 ウラン及びプルトニウムの溶解率 (第1回溶解試験)

	経過時間 (分)	電解時間 (分)	U 溶解率 (%)	Pu 溶解率 (%)
一 日 目	0	0	0	0
	10	10	64.3	28.3
	60	60	72.7	41.1
	120	120	74.2	50.8
	180	180	77.5	65.0
	240	240	79.9	75.0
	300	300	92.3	87.6
二 日 目	0	300	—	—
	120	420	104.2	100.2

Table 3.2 ウラン及びプルトニウムの溶解率 (第2回溶解試験)

電解時間 (分)	U 溶解率 (%)	Pu 溶解率 (%)
0	38.1	7.1
20	98.6	73.0
40	89.7	79.2
60	101.0	92.3
80	95.5	91.3
100	96.3	74.5
120	79.0	89.4
150	98.8	95.1
180	92.2	74.4
210	93.9	99.5
240	92.8	96.3
270	81.5	62.8

Table 3.3 ウラン及びプルトニウムの溶解率 (第3回溶解試験)

電解時間 (分)	U 溶解率 (%)	Pu 溶解率 (%)
0	79.7	38.0
20	83.6	47.1
40	94.4	53.6
60	99.5	85.3
80	99.3	86.7
100	98.2	92.6
120	97.9	91.6
150	95.4	84.0
180	95.1	85.3
210	91.2	75.7
240	90.2	81.3
270	78.3	81.8

Table 3.4 還元処理後の第1回溶解液の組成

液量	1181 ml
ウラン濃度	56.39 gU/l
ウラン濃縮度	^{234}U : 0.04 %, ^{235}U : 0.39 %, ^{236}U : 0.01 %, ^{238}U : 99.56 %
プルトニウム濃度	17.03 gPu/l
プルトニウム原子価	すべて 4 価
プルトニウム同位体比	^{238}Pu : 1.16 %, ^{239}Pu : 64.55 %, ^{240}Pu : 24.58 %, ^{241}Pu : 5.56 %, ^{242}Pu : 4.15 %
遊離硝酸濃度	3.62 mol/l
アメリカウム含有率	Pu に対して 4.74 wt%
ネプツニウム含有率	Pu に対して約 2 wt% 以下 (分析下限値付近のため定量不可)
不純物濃度	Fe : 75 mg/l, Ni : 25 mg/l, Cr : 18.8 mg/l, Ag : 1090 mg/l

Table 3.5 第2回溶解後の各溶液の組成

	陽極液	陰極液
液量	448 ml	115 ml
ウラン濃度	129.1 gU/l	14.2 gU/l
プルトニウム濃度	33 gPu/l	1 gPu/l
遊離硝酸濃度	3.7 mol/l	0.7 mol/l

Table 3.6 第3回溶解後の各溶液の組成

	陽極液	陰極液
液量	422 ml	103 ml
ウラン濃度	124 gU/l	20 gU/l
プルトニウム濃度	20 gPu/l	2.5 gPu/l
遊離硝酸濃度	4.3 mol/l	0.7 mol/l

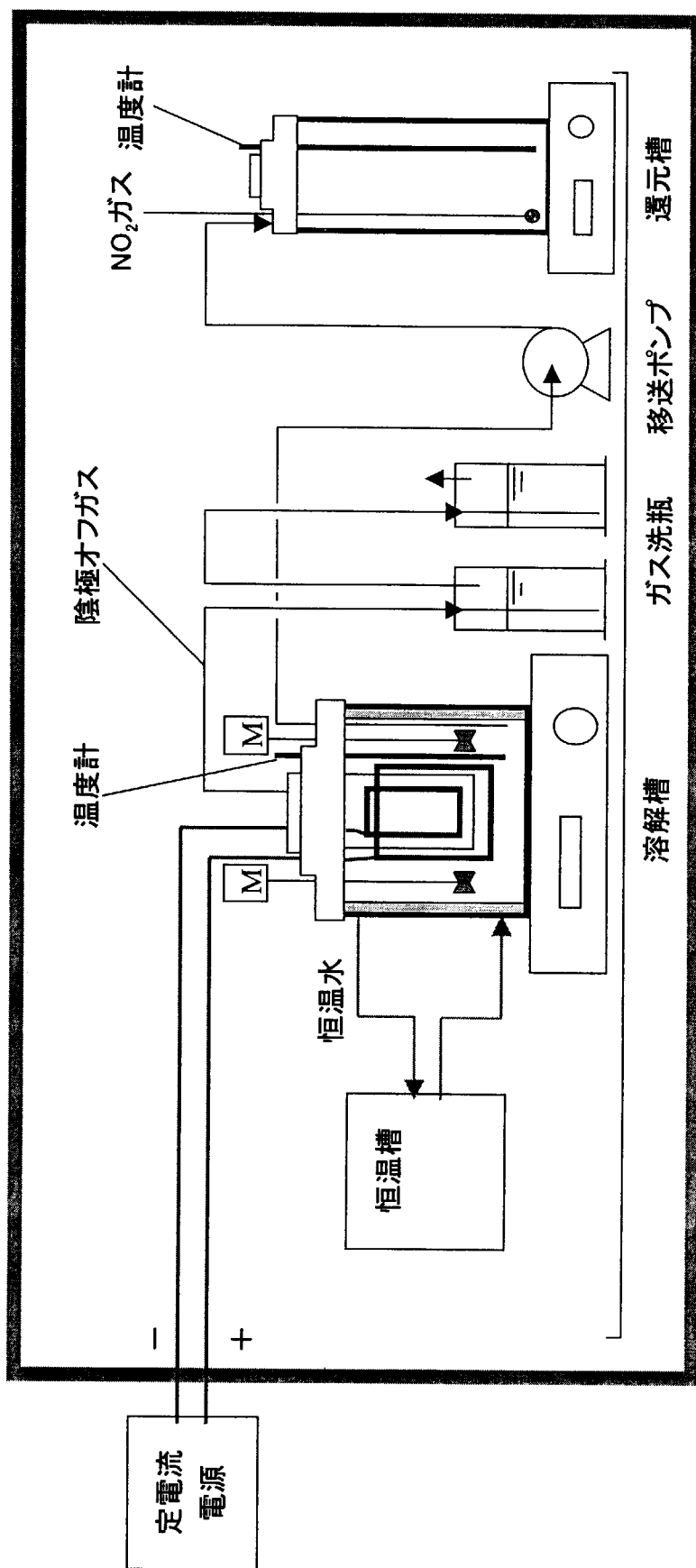


Fig.2.1 溶解装置全体概略図

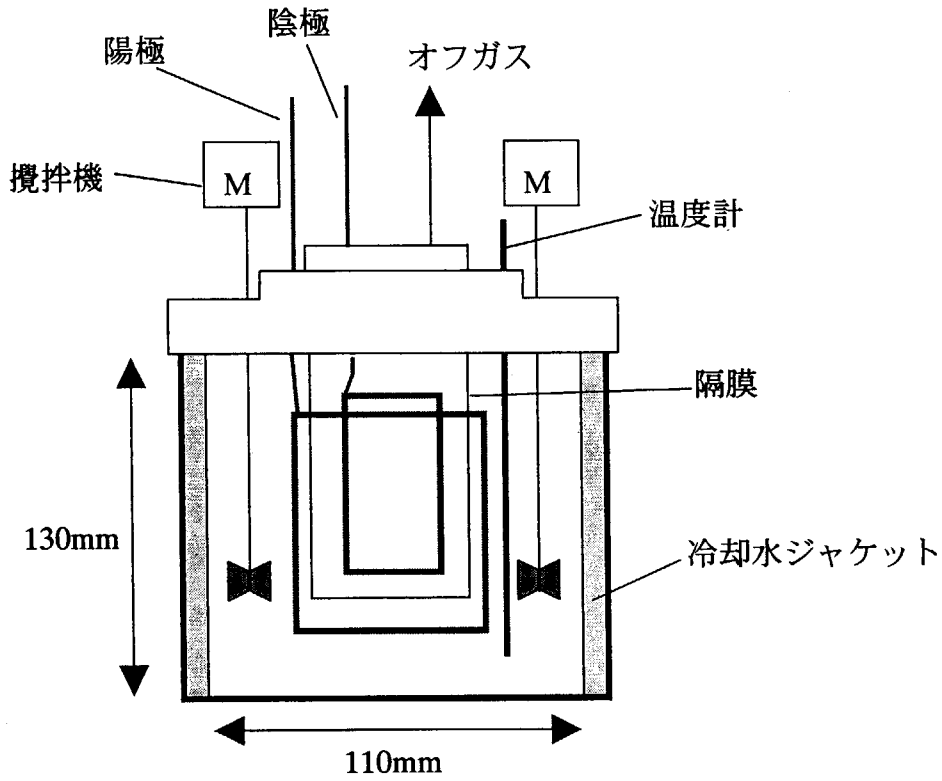


Fig.2.2 第1回溶解試験用溶解槽概略図

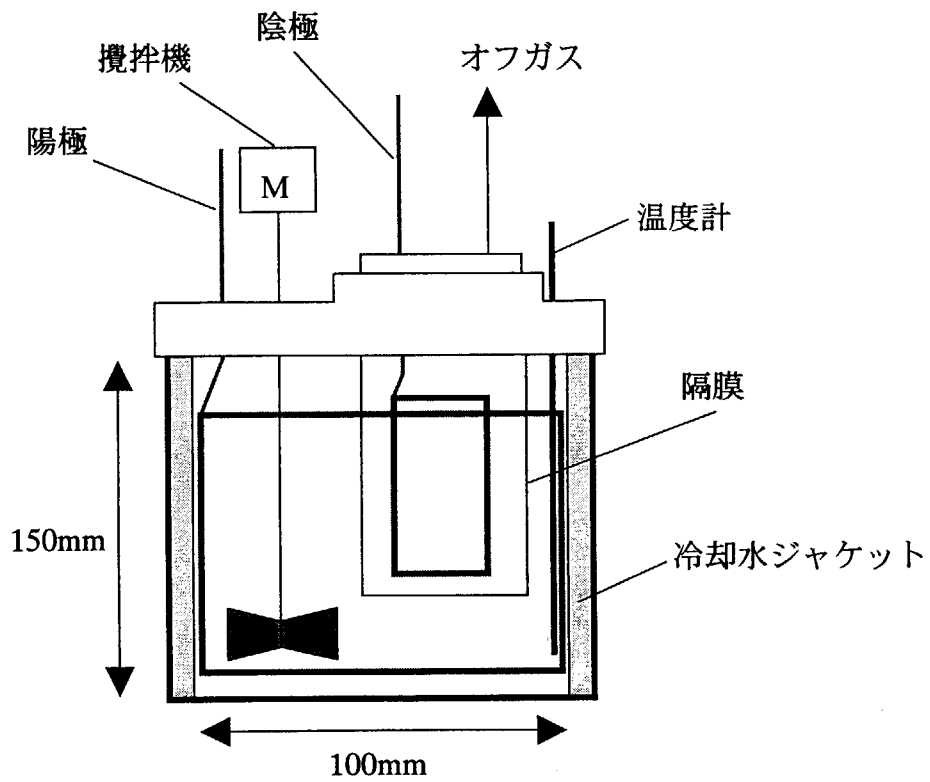


Fig.2.3 第2回及び第3回溶解試験用溶解槽概略図

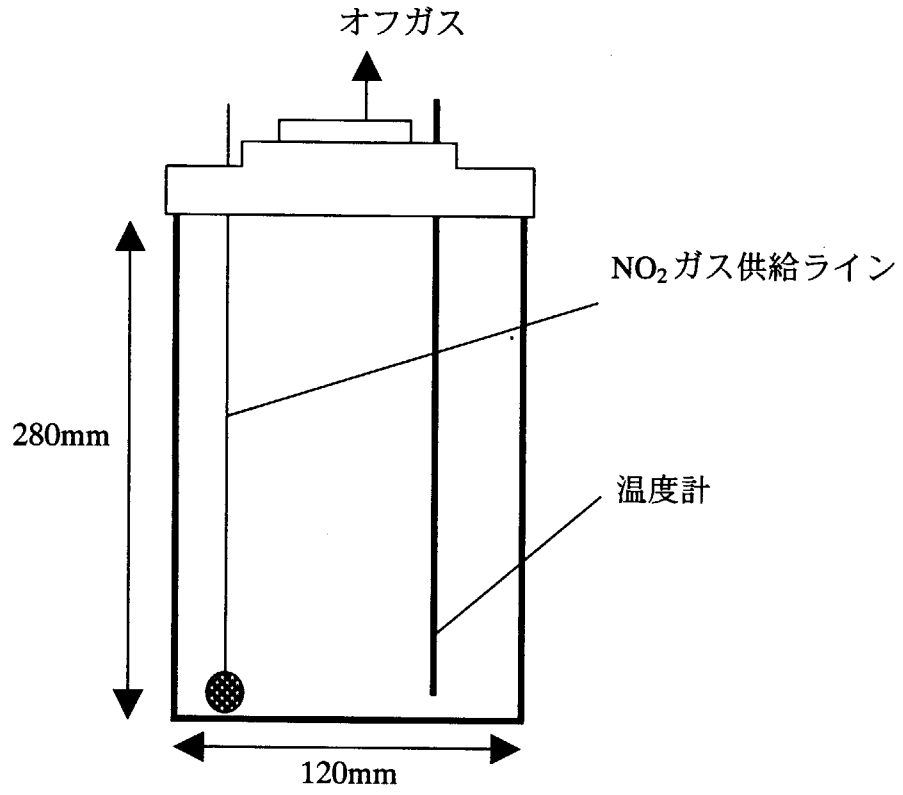


Fig.2.4 還元槽概略図

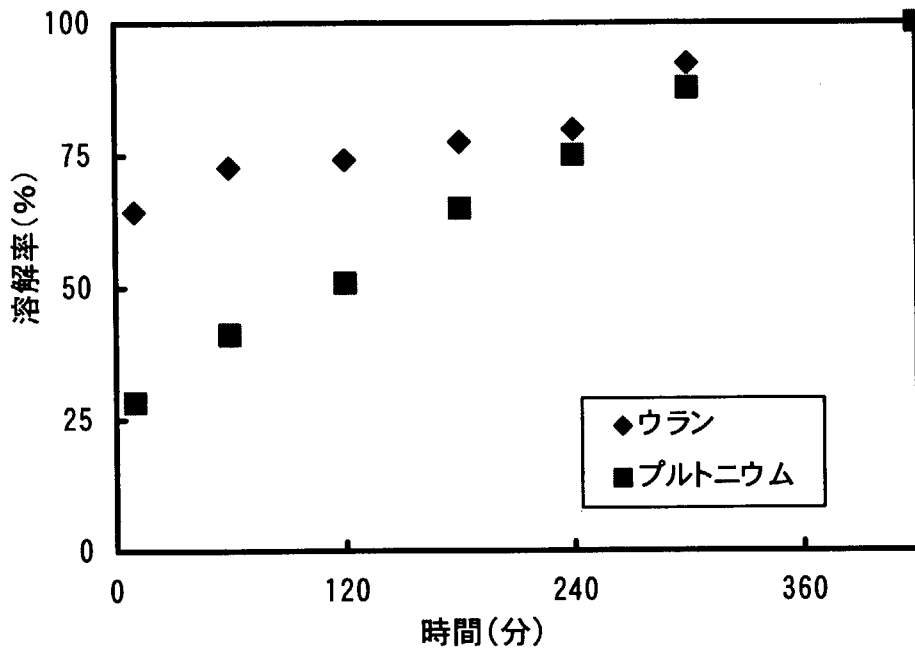


Fig.3.1 ウラン及びプルトニウム溶解率の時間変化 (第1回溶解試験)

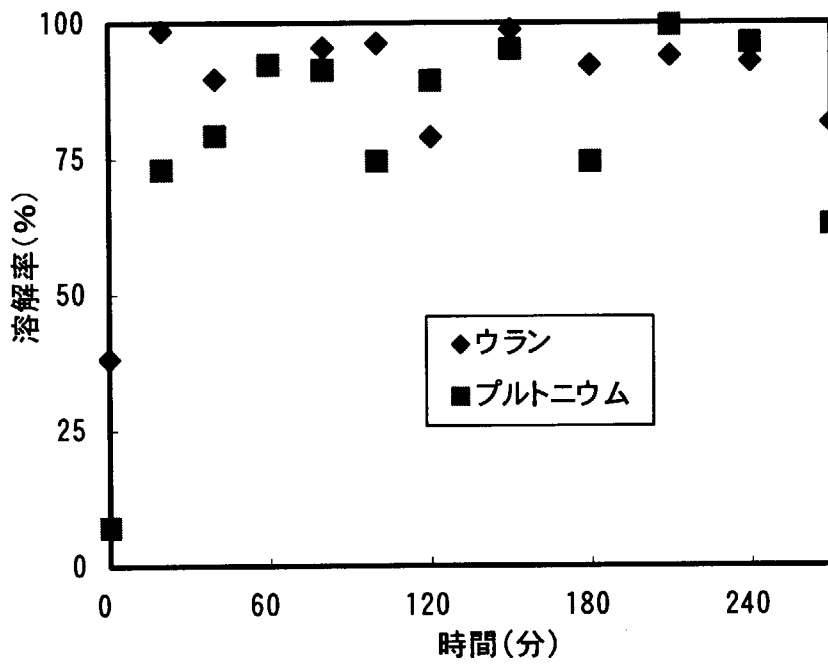


Fig.3.2 ウラン及びプルトニウム溶解率の時間変化 (第2回溶解試験)

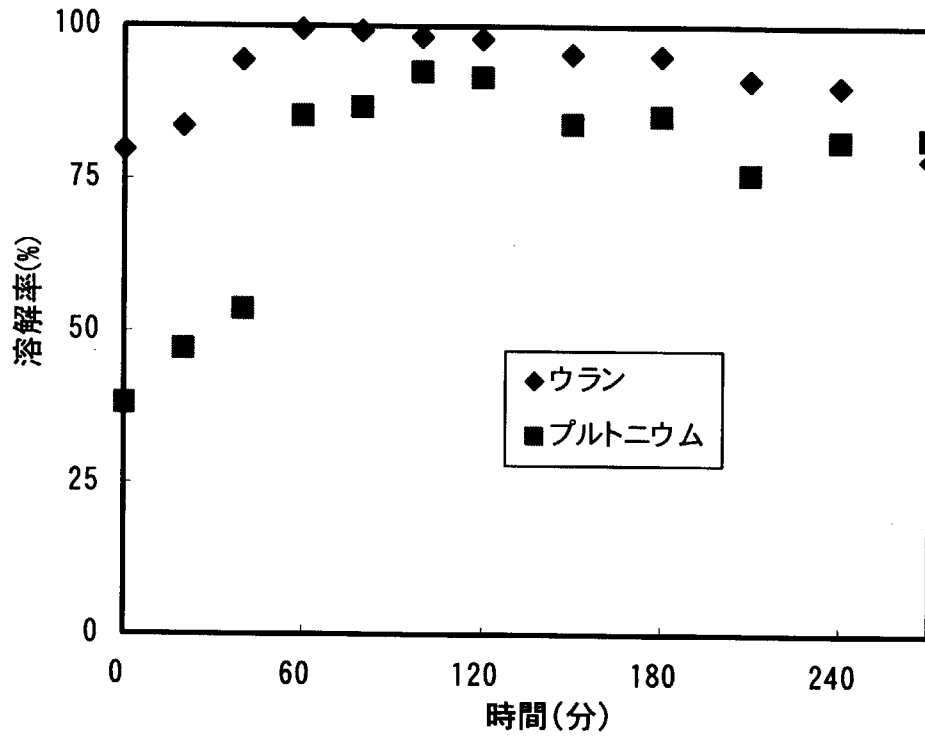


Fig.3.3 ウラン及びプルトニウム溶解率の時間変化 (第3回溶解試験)

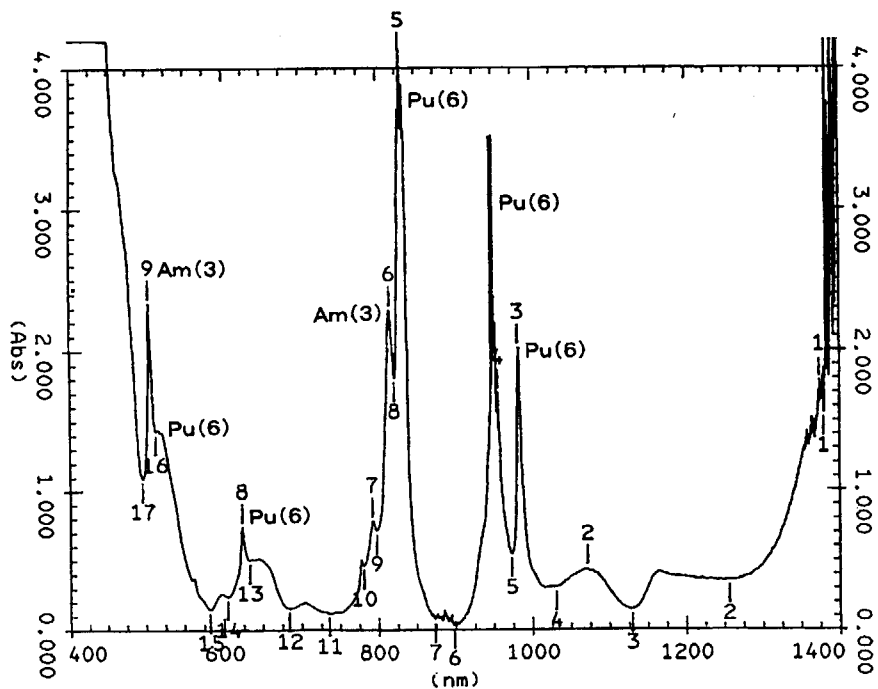


Fig.3.4 吸光光度計の測定結果 (還元処理前)

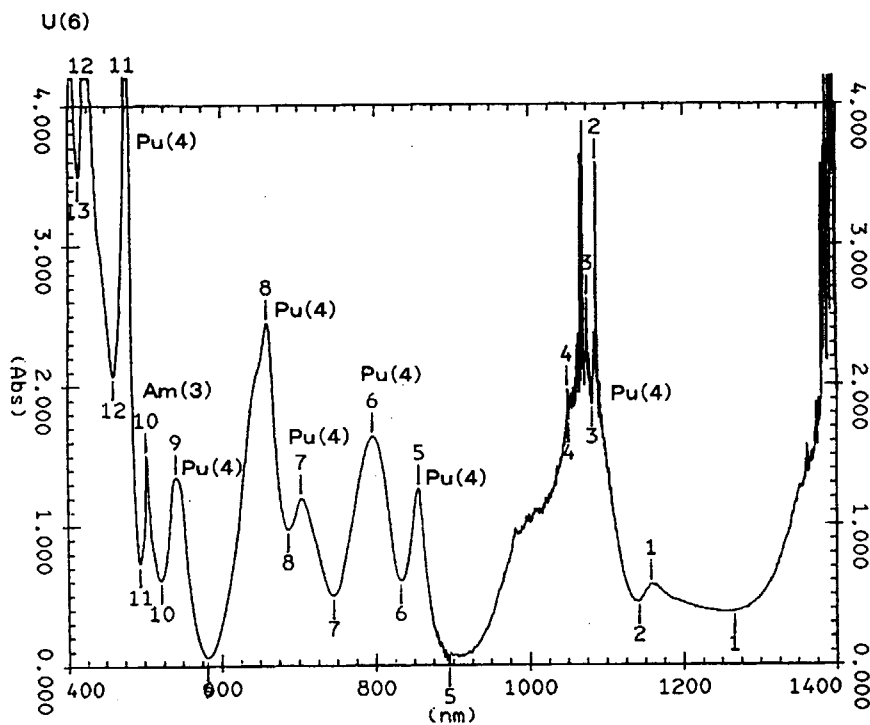


Fig.3.5 吸光光度計の測定結果 (還元処理後)

This is a blank page.

国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N·m
工率, 放射束	ワット	W	J/s
電気量, 電荷	クーロン	C	A·s
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光照射度	ルクス	lx	cd·sr/m ²
放射線量当量	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分, 時, 日	min, h, d
度, 分, 秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV = 1.60218 × 10⁻¹⁹ J
1 u = 1.66054 × 10⁻²⁷ kg

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バ	b
バール	bar
ガリ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

1 Å = 0.1 nm = 10⁻¹⁰ m
1 b = 100 fm = 10⁻²⁸ m²
1 bar = 0.1 MPa = 10⁵ Pa
1 Gal = 1 cm/s² = 10⁻² m/s²
1 Ci = 3.7 × 10¹⁰ Bq
1 R = 2.58 × 10⁻⁴ C/kg
1 rad = 1 cGy = 10⁻² Gy
1 rem = 1 cSv = 10⁻² Sv

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局 1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクトールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

力	N (=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度 1 Pa·s (= N·s/m²) = 10 P (ポアズ) (g/(cm·s))

動粘度 1 m²/s = 10⁴ St (ストークス) (cm²/s)

圧	MPa (=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg (Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 ³	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 ⁻⁴	1.35951 × 10 ⁻³	1.31579 × 10 ⁻³	1	1.93368 × 10 ⁻²
	6.89476 × 10 ⁻³	7.03070 × 10 ⁻²	6.80460 × 10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J (=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal (計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778 × 10 ⁻⁷	0.238889	9.47813 × 10 ⁻⁴	0.737562	6.24150 × 10 ¹⁸
	9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	6.12082 × 10 ¹⁹
	3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵	1	8.59999 × 10 ⁵	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	2.24694 × 10 ²⁵
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	2.61272 × 10 ¹⁹
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 ²¹
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	8.46233 × 10 ¹⁸
	1.60218 × 10 ⁻¹⁹	1.63377 × 10 ⁻²⁰	4.45050 × 10 ⁻²⁶	3.82743 × 10 ⁻²⁰	1.51857 × 10 ⁻²²	1.18171 × 10 ⁻¹⁹	1

1 cal = 4.18605 J (計量法)
= 4.184 J (熱化学)
= 4.1855 J (15 °C)
= 4.1868 J (国際蒸気表)
仕事率 1 PS (仏馬力)
= 75 kgf·m/s
= 735.499 W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 ⁻¹¹
	3.7 × 10 ¹⁰	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 ⁻⁴	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

銀媒体電解酸化法を用いたMOX溶解基礎試験

R100

古紙配合率100%
白度度70%再生紙を使用しています