

JNC TJ8400 2003-013

TBP-硝酸溶媒へのウラン酸化物の溶解

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2002年12月

三菱重工業株式会社

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49

核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

電話:029-282-1122 (代表)

ファックス :029-282-7980

電子メール : jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,
Japan

©核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2003

2002年12月

TBP-硝酸溶媒へのウラン酸化物の溶解
(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

水野 峰雄^{*1} 高阪 裕二^{*1} 森 行秀^{*2} 島田 隆^{*2}

要旨

使用済燃料粉化のための前処理として、機械式粉化法（シュレッダー法）と酸化熱処理法が検討されており、それぞれの処理後の粉末のU主成分はUO₂とU₃O₈である。また粉化処理条件によっては異なる粒径の粉体が得られる。これらの試料形態および温度の違いにより溶解速度に差違があると考えられたことにより、本試験では粉体粒径の異なるウラン酸化物および試験温度条件を変えた溶解試験を実施し、下記の結果を得た。

- ① 比較的粒径が類似するU₃O₈粉体（平均粒径3.7μm）とUO₂粉体（平均粒径2.4μm）で溶解性に関して顕著な差違は認められなかった。
- ② UO₂粉体の粒径を変えた試験（平均粒径2.4μm～1mm）により、粉体粒径が大きくなるほど溶解速度が小さくなる傾向が確認された。粒径1mmでは試験時間5時間においてもなお未溶解粉体が観察される等、溶解速度に対する粉体粒径の影響が大きい事が判った。
- ③ 中間粒径が1mmのUO₂粉体を使用し、温度をパラメータとした試験により、温度が高くなる程、溶解速度が大きくなる溶解速度の温度依存性が確認され、活性化エネルギーとして11 kcal/molが得られた。
- ④ 硝酸濃度が変化を開始する時間については小粒径のU₃O₈粉体及びUO₂粉体ではUO₂粉体の方がU₃O₈粉体に比べて早く、また変化幅もUO₂粉体の方が大きくなった。これは溶解反応に消費されるウランと硝酸のモル比の差違(UO₂:3:8に対し、U₃O₈:3:7)に起因するものである可能性が大きいと考えられる。
- ⑤ 燃料を微小な粒径にすれば、溶解速度の観点からは40°Cにおいて機械式粉碎法および酸化熱処理法の両者に差異はなく、共に適用可能と考えられる。

本報告書は、核燃料サイクル開発機構との契約により、三菱重工業株式会社が実施した業務成果に関するものである。

機構担当部課室：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 先進再処理技術開発グループ

※1 ニューキリア・デベロップメント株式会社 ※2 三菱重工業（株）

Dissolution of Uranium Oxide TBP-HNO₃ Complex

(Document Prepared by Other Institute, Based on the Contract)

Mineo Mizuno^{*1} Yuji Kosaka^{*1} Yukihide Mori^{*2} Takashi Shimada^{*2}

Abstract

As a head end process for the pulverization of the spent fuel, the mechanical method(the shredder method) and the pyro-chemical method (oxidation heat-treatment) have been examined. UO₂ is a main ingredient of Uranium oxide powder by the mechanical method, and U₃O₈ is that by the pyro-chemical method. Moreover, the particle size of the pulverized powder depend on the conditions of the pulverizing process.

As it was considered that the difference of dissolution rates of samples was caused by the difference of sample chemical forms and dissolution temperature, parametric surveys on chemical form and particle size of powder and dissolution temperature were carried out, and the following results were obtained.

- ① The remarkable difference of dissolution rate between U₃O₈ powder(average particle size 3.7 μm) and UO₂ powder(average particle size 2.4 μm) which have comparatively similar particle size was not observed.
- ② It was confirmed that the dissolution rate became lower according to the particle size increase(average particle size 2.4 μm~ 1 mm)
And it was considered that dissolution rate had strong dependency on particle size, according to the results that the powder with 1mm particle size did not dissolve completely after 5 hours test.
- ③ The temperature dependency of the dissolution rate was confirmed by dissolution test with UO₂ powder (average particle size 2.4 μm~ 1 mm). The higher dissolution rate was obtained in the higher dissolution temperature, and 11 kcal/mol was obtained as activation energy of dissolution.
- ④ In the dissolution test of UO₂ powder, the nitric acid concentration started to change earlier than that of U₃O₈ powder and concentration change range became larger compared with that in the dissolution test of U₃O₈ powder. It was considered that those differences were caused by difference in mole ratio of Uranium and nitric acid which are consumed in the dissolution reaction(3:7 for U₃O₈ , 3:8 for UO₂)
- ⑤ In case that the particle sizes of powder are pulverized to fine one, it is considered that there is not significant difference between the mechanical method and the pyro-chemical method in the dissolution rate of Uranium oxide powder in 40°C.

This work was performed by Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison: Recycle Process Technology Group, Advanced Fuel Recycle Technology Division,
Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works JNC

*1 Nuclear Development Corporation , *2 Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. head office

目 次

1. はじめに -----	1
2. 供試体 -----	1
3. 試験装置 -----	4
4. 試験方法および条件 -----	6
4.1 試験条件 -----	6
4.2 試験手順 -----	8
4.3 分析方法 -----	9
5. 試験結果 -----	11
5.1 試料調製 -----	11
5.2 溶解試験 -----	12
6. 考察 -----	49
6.1 溶解速度に及ぼす粉体化学形態の影響 -----	49
6.2 溶解速度に及ぼす粉体粒径の影響 -----	49
6.3 溶解速度に及ぼす試験温度の影響 -----	49
6.4 溶解反応におけるウラン／硝酸モル比 -----	50
6.5 溶解率評価誤差 -----	51
6.6 機械式粉碎法と酸化熱処理法の適用性 -----	51
7. おわりに-----	60
8. 今後の課題-----	61
9. 参考文献 -----	61

表目次

表 2.1 溶解試験用ウラン酸化物粉体 -----	3
表 4.1 ウラン酸化物溶解試験条件-----	10
表 5.1 ウラン酸化物溶解試験データまとめ(1)-----	17
表 5.2 ウラン酸化物溶解試験データまとめ(2)-----	18
表 5.3 ウラン酸化物溶解試験データまとめ(3)-----	19
表 5.4 平均粒径 $3.7\mu\text{m}$ の U_3O_8 溶解試験 (J1) における溶解状況観察結果-----	20
表 5.5 平均粒径 $2.4\mu\text{m}$ の UO_2 溶解試験 (J2) における溶解状況観察結果-----	21
表 5.6 中間粒径 $90\mu\text{m}$ の UO_2 溶解試験 (J3) における溶解状況観察結果-----	22
表 5.7 中間粒径 1mm の UO_2 溶解試験 (J4) における溶解状況観察結果-----	23
表 5.8 中間粒径 $500\mu\text{m}$ の UO_2 溶解試験 (J5) における溶解状況観察結果-----	24
表 5.9 中間粒径 1mm の UO_2 溶解試験 (J6) における溶解状況観察結果-----	25
表 5.10 中間粒径 1mm の UO_2 溶解試験 (J7) における溶解状況観察結果-----	26
表 6.1 UO_2-TBP 硝酸錯体溶解反応の活性化エネルギー計算データ-----	53
表 6.2 UO_2-TBP 硝酸錯体溶解反応における U/硝酸モル比-----	54

図目次

図 3.1 ウラン酸化物溶解試験 装置配置図-----	5
図 5.1 平均粒径 : $3.7\mu\text{m}$ の U_3O_8 粉体の溶解試験(J1)における U 溶解率及び硝酸濃度変化-----	27
図 5.2 平均粒径 $2.4\mu\text{m}$ の UO_2 粉体 の溶解試験 (J2) における U 溶解率及び硝酸濃度変化-----	28
図 5.3 中間粒径 $90\mu\text{m}$ の UO_2 粉体の溶解試験 (J3) における U 溶解率及び硝酸濃度変化-----	29
図 5.4 中間粒径 1mm の UO_2 粉体の溶解試験 (J4) における U 溶解率及び硝酸濃度変化-----	30
図 5.5 中間粒径 $500\mu\text{m}$ の UO_2 粉体の溶解試験(J5) における U 溶解率及び硝酸濃度変化-----	31
図 5.6 中間粒径 1mm の UO_2 粉体の溶解試験(J6) における U 溶解率及び硝酸濃度変化-----	32
図 5.7 中間粒径 1mm の UO_2 粉体の溶解試験(J7) における U 溶解率及び硝酸濃度変化-----	33
図 6.1 U 化学形態の異なる溶解試験 (J1,J2) における U 溶解率の比較-----	55
図 6.2 粉体粒径の異なる溶解試験 (J2,J3,J4,J5) における溶解率の比較-----	56
図 6.3 試験温度を変えた 溶解試験 (J4,J6,J7) における溶解率の比較-----	57
図 6.4 試験温度を変えた 溶解試験 (J4,J6,J7) における硝酸濃度変化の比較-----	58
図 6.5 溶解速度データのアレニウスプロット図-----	59

写真目次

写真 5.1	粒径 3.7 μm の U ₃ O ₈ 粉体の 40°Cでの溶解試験(J1)における溶解状況 (1)	34
写真 5.2	粒径 3.7 μm の U ₃ O ₈ 粉体の 40°Cでの溶解試験(J1)における溶解状況 (2)	35
写真 5.3	粒径 2.4 μm の UO ₂ 粉体の 40°Cでの溶解試験(J2)における溶解状況 (1)	36
写真 5.4	粒径 2.4 μm の UO ₂ 粉体の 40°Cでの溶解試験(J2)における溶解状況 (2)	37
写真 5.5	粒径 90 μm の UO ₂ 粉体の 40°Cでの溶解試験(J3)における溶解状況 (1)	38
写真 5.6	粒径 90 μm の UO ₂ 粉体の 40°Cでの溶解試験(J3)における溶解状況 (2)	39
写真 5.7	粒径 90 μm の UO ₂ 粉体の 40°Cでの溶解試験(J3)における溶解状況 (3)	40
写真 5.8	粒径 1mm の UO ₂ 粉体の 40°Cでの溶解試験(J4)における溶解状況 (1)	41
写真 5.9	粒径 1mm の UO ₂ 粉体の 40°Cでの溶解試験(J4)における溶解状況 (2)	42
写真 5.10	粒径 0.5mm の UO ₂ 粉体の 40°Cでの溶解試験(J5)における溶解状況 (1)	43
写真 5.11	粒径 0.5mm の UO ₂ 粉体の 40°Cでの溶解試験(J5)における溶解状況 (2)	44
写真 5.12	粒径 1mm の UO ₂ 粉体の 50°Cでの溶解試験(J6)における溶解状況 (1)	45
写真 5.13	粒径 1mm の UO ₂ 粉体の 50°Cでの溶解試験(J6)における溶解状況 (2)	46
写真 5.14	粒径 1mm の UO ₂ 粉体の 60°Cでの溶解試験(J7)における溶解状況 (1)	47
写真 5.15	粒径 1mm の UO ₂ 粉体の 60°Cでの溶解試験(J7)における溶解状況 (2)	48

1. はじめに

粉化燃料抽出法は、従来の PUREX 法と比較して工程数及び廃棄物発生量が低減できるものとして注目されている。使用済燃料粉化のための前処理として、機械式粉化法（シュレッダー法）と酸化熱処理法が検討されており、それぞれの処理後の粉末の U 主成分は UO_2 と U_3O_8 である。また粉化処理条件によっては異なる粒径の粉体が得られる。これらの試料形態および温度の違いにより溶解速度に差違があると考えられたことにより、本試験では粉体粒径の異なるウラン酸化物および試験温度条件を変えた溶解試験の結果から溶解速度を比較し、溶解反応を推測した。

2. 供試体

(1) 粉体試料

溶解試験に供する粉体試料として 表 2.1 に示す下記 5 種類の粉体を調製する。

① U_3O_8 粉末

UO_2 ペレットを酸化が十分完了する大気中、 480°C – 2 時間の熱処理にかけ、 U_3O_8 粉（約 25g）として回収する。粉体の平均粒径はフィッシャー・サブシープサイザー法により測定する。

② UO_2 粉末（目標平均粒径：数 μm ）

UO_2 ペレット 6 個（約 36g）を 2 回に分け、ディスクミルに 30 秒間かける事により粉碎し、回収した粉体の平均粒径をフィッシャー・サブシープサイザー法により測定する。

③ UO_2 粉末（中間粒径：90 μm ）

UO_2 ペレットを鋼板の間に挟み、衝撃を加える事により粉碎したペレット片をふるい目：106 μm 及び 75 μm の 2 種のふるいにかけ、ふるい目：106 μm を通過し、75 μm にかかる粉体（粒径範囲中間値：90 μm ）を採取する。

④ UO_2 粉末（中間粒径：約 500 μm ）

上記③と同一の方法で粉碎したペレット片をふるい目：600 μm 及び 425 μm の 2 種のふるいにかけ、ふるい目：600 μm を通過し、425 μm にかかる粉体（中間粒径：約 500 μm ）を採取する。

⑤ UO₂粉末（中間粒径：約1mm）

上記③と同一の方法で粉碎したペレット片をふるい目：0.85mm 及び 1.18mm の2種のふるいにかけ、ふるい目：1.18mm を通過し、0.85mm にかかる粉体（粒径範囲中間値：約1mm）を採取する。

(2) 溶解液

溶解液には、濃硝酸（15.6mol/L）及びTBPを振とう混合し、硝酸濃度：約4.8mol/L、TBP濃度：約2.8mol/L-錯体に調整したものを使用する。硝酸濃度は滴定法により測定する。

表 2.1 溶解試験用ウラン酸化物粉体

粉体 No	U 酸化物	試料調製法	備考
①	U_3O_8 粉末	酸化熱処理による U_3O_8 粉末	UO_2 ペレットの酸化熱処理により作製。 平均粒径: $3.7 \mu\text{m}$
②	UO_2 粉末	UO_2 ペレットの機械式粉碎粉	UO_2 ペレットのディスクミルでの粉碎により作製。 平均粒径: $2.4 \mu\text{m}$
③	UO_2 粉末	UO_2 ペレットの機械式粉碎粉	UO_2 ペレットを鋼板に挟んで粉碎させた粉体よりふるい分級で採取。粒径範囲中間値: $90 \mu\text{m}$
④	UO_2 粉末	UO_2 ペレットの機械式粉碎粉	UO_2 ペレットを鋼板に挟んで粉碎させた粉体よりふるい分級で採取。粒径範囲中間値: $500 \mu\text{m}$
⑤	UO_2 粉末	UO_2 ペレットの機械式粉碎粉	UO_2 ペレットを鋼板に挟んで粉碎させた粉体よりふるい分級で採取。粒径範囲中間値: 1mm

3. 試験装置

溶解試験にはドラフター内に設置した、ホットスターーラー及びビーカーを使用する。図3.1に装置配置を示す。ホットスターーラーによる昇温は、ビーカー内に入れた熱電対により溶解液温を測定し、温度調節つまみにより昇温速度をコントロールしながら行う。溶解液の攪拌は予めビーカー内に入れたテフロン被覆攪拌子の回転速度をホットスターーラーの攪拌つまみにより調節して行う。

蒸発による試験中の溶解液の減少を抑えるため、ビーカー上にテフロン製時計皿を設置する。

熱電対による溶解液温度測定値は、レコーダーによりチャート紙に記録する。

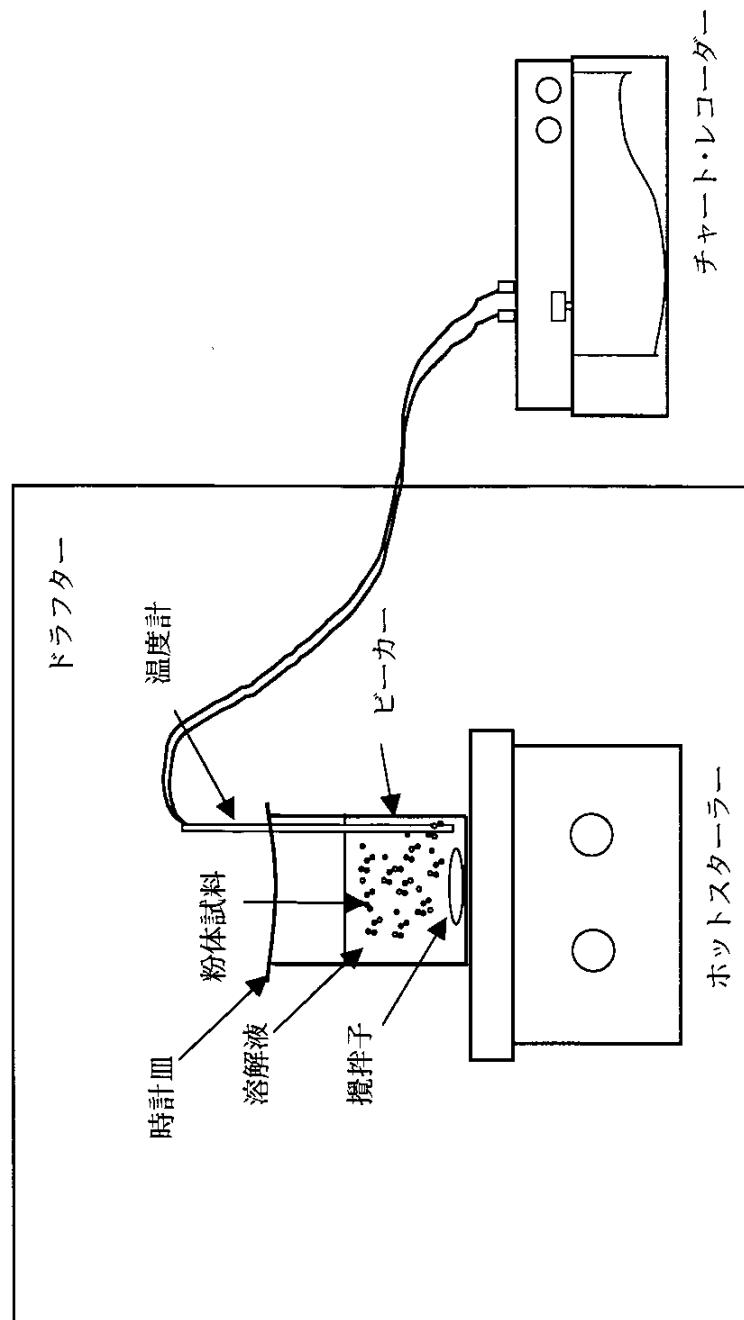


図 3.1 ウラン酸化物溶解試験 装置配置図

4. 試験方法及び条件

試験は、ホットスターーラー上に置いた TBP 硝酸錯体を入れたビーカーに粉体試料を投入し溶解させる。

粉体の溶解状況を目視で観察（写真撮影を含む）するとともに、溶解液を所定時間毎に 2mL サンプリングし、溶解液中のウラン濃度（ICP 発光分光分析）及び硝酸濃度（滴定法）の経時変化を測定する。

4.1 試験条件

主要な試験条件を 表 4.1 にまとめて示す。また、主要条件の設定根拠を以下に示す。

(1) 試験温度

Swanson 等¹⁾により提案されている下記に示す UO_2 の溶解速度の評価式によると、試験温度を高くすると溶解速度は指數関数的に増大する。

$$R = 2.25 \times 10^5 \exp(-5800/T) \times S(t) \times (C_H + 2C_U)^{2.6} \times 10^6 / (10^4 \times 60) \quad (4.1)$$

但し、 R : 溶解速度(mg-U/cm²/min)

T : 溶解温度(K)

S(t) : 反応表面積変化率 (cm²/cm²)

C_H : 硝酸濃度(mol/L)

C_U : ウラン濃度(mol/L)

しかし、溶解速度が大きくなり過ぎると化学形の異なる酸化ウランの溶解特性を比較評価できなくなるおそれがある事から、本試験では実機で使用される可能性のある温度条件範囲内で低温側の 40°C を基本条件とする。

本試験では TBP 硝酸錯体が使用される等、条件は異なるが、硝酸溶液に対する UO_2 粉末の活性化エネルギーとして報告²⁾されている 8~15 kcal/mol が適用できることを仮定し、試験温度条件を 40°C から 50°C に変更した時の溶解速度の変化率(%)を Vf とすると、Vf は下式で計算される。

$$Vf = \exp(-Ea/(R \cdot T2)) / \exp(-Ea/(R \cdot T1)) * 100 \quad (4.2)$$

但し、Ea : 活性化エネルギー (kcal/mol)

R : 気体定数 (1.987 cal/mol/K)

T1 : 試験温度 40°C (313K)

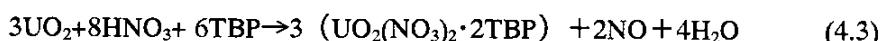
T2 : 試験温度 50°C (323K)

(4.2)式より、活性化エネルギーを8~15kcal/molとするとき、Vf=150~210%となり、10°Cの試験温度上昇で溶解速度の変化量は明瞭に捉えられると考えられることより、試験温度をパラメータとした試験での温度条件は50°Cおよび60°Cに設定した。

(2) 溶解液量

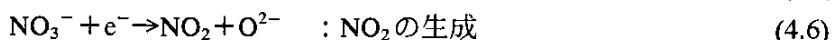
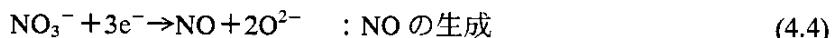
UO_2 及び U_3O_8 のTBP硝酸錯体への溶解は以下の反応が考えられる。

【 UO_2 】



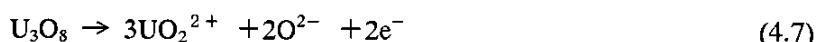
【 U_3O_8 】

U_3O_8 のTBP硝酸錯体への溶解反応において、酸化剤としての硝酸塩 NO_3^- の反応式として以下の3通りが考えられる。

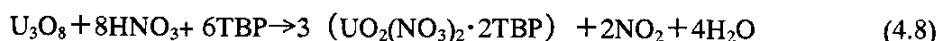


即ち、酸化の程度によって生成物の化学形が変わる。

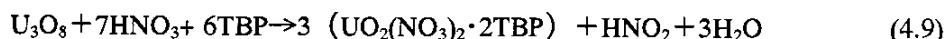
次に U_3O_8 の酸化反応は以下の通り。



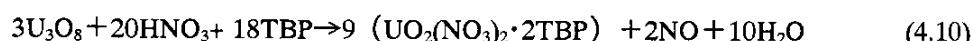
上記の酸化、還元反応の組合せから、以下の反応式が考えられる。



【(4.7)と(4.6)の組合せ】 溶解反応に消費されるウラン/硝酸 モル比：0.38



【(4.7)と(4.5)の組合せ】 溶解反応に消費されるウラン/硝酸 モル比：0.43



【(4.7)と(4.4)の組合せ】 溶解反応に消費されるウラン/硝酸 モル比：0.45

UO_2 の溶解反応では(4.3)式よりウラン/硝酸モル比は UO_2 は0.38、 U_3O_8 では

(4.8)～(4.10)式より 0.38～0.45 の値となる。

上記よりウラン／硝酸モル比として硝酸消費量が大きくなる側の 0.38 を使用すると、TBP-4.8mol/L 硝酸錯体:1mL に溶解しうるウラン量は、

$$4.8 \times 0.38 \times 238 \times 0.001 = 0.43\text{gU/mL-錯体} \quad (4.11)$$

となり、仮に U_3O_8 量を 20g (17gU) として、これを溶解させるのに必要な TBP 硝酸錯体量は

$$17/0.43 = \text{約 } 40\text{mL} \quad (4.12)$$

となる。

ウランの溶解反応による硝酸消費で TBP 硝酸錯体中の硝酸濃度が低下するとウランの溶解速度に影響が生ずるため、ウラン溶解による硝酸濃度変化が小さくなるように、溶解液量は出来るだけ大きくする事が望ましいが、溶解液の均温性を確保する観点より、溶解液量は 200mL とした。

また TBP-4.8mol/L 硝酸錯体中の TBP 濃度を 2.81mol/L、ウラン : TBP モル比を 1:2 とすると、ウラン(17gU)と錯体を形成させる上で必要な TBP 量は

$$17/238 \times 2/2.81 \times 1000 = 51\text{mL-錯体} \quad (4.13)$$

となり 200mL を十分下回る。

その結果、溶解液量 200mL、 U_3O_8 量 20g (17gU) の時のウラン／硝酸モル比は 0.075 となる。

(3) 試料重量

溶解速度に与える粉体の化学形態の差違や粒径の差違による影響をとらえる上で、供試する試料量は多い方が有利であるが、溶解液の硝酸濃度変化による溶解反応への影響を抑制する観点からは試料量を溶解液量に対して小さくする必要がある。

溶解液量 200mL で溶解させることのできる U_3O_8 粉体量は(4.10)式より

$$200\text{mL}/40\text{mL} \times 20\text{g} = 100\text{g} \quad (4.14)$$

となるが、本試験では溶解液の硝酸濃度変化を抑制する観点から U_3O_8 粉体投入量を溶解可能な量の 1/5 の 20g (17gU) とした。

UO_2 粉体については U 量が U_3O_8 粉体試料と同一 (17gU) となる重量 (19.24g) とした。

(4) サンプリング時間

本試験では溶解液のサンプリング時間は、原則として試験開始後 10 分～30 分間隔に設定した。試験時間は最大 5 時間までとした。

4.2 試験手順

試験手順を以下に示す。

- ① 室温で、ビーカー内に粉体試料を入れる。
- ② ビーカー内に溶解液（TBP 硝酸錯体：200mL）を投入して試験開始時刻とし、温度記録を開始する。
- ③ 反応熱に伴う温度上昇が収まった時点で、攪拌子を短時間回転させた後停止させ、シリンジにより第1回の溶解液サンプリング（約2mL）を行う。但し、溶解液投入時に反応熱に伴う温度上昇が認められない場合には溶解液サンプリングを省略する。サンプリングの際、サンプリング液内に未溶解の粉体が存在すると、その粉体の溶解によりサンプリング液のウラン濃度が変化する。そのため、サンプリング液はシリンジに取付けたフィルターにより液内に残留する粉体を除去した上で、サンプリング瓶に保管する。
- ④ ホットスターによる加熱により、溶解液温度を所定の試験温度まで昇温する。
- ⑤ 試験終了まで粉体の溶解状況を観察するとともに、適宜、写真撮影を行う。
- ⑥ 溶解液温度が所定の試験温度に安定した時点で、第2回の溶解液サンプリング（約2mL）を行う。
- ⑦ 試験開始～試験終了までに、所定時間間隔で溶解液（約2mL）サンプリングを合計4～5回行う。
- ⑧ 各サンプリング溶解液より1mLを分取し、ウランおよび硝酸濃度分析用試料とする。

4.3 分析方法

- ① ウラン濃度分析では、分析用溶解液1mLより採取した0.5mLのTBP錯体試料を3mLのドデカンで希釈し、50mLの純水を加えて5分間振とう混合した後、1昼夜放置することにより水相と有機相を分離する。水相側に逆抽出されたウラン濃度をICP発光分析により測定する。
- ② 溶解液の硝酸濃度分析では、溶解液1mLを100mLのビーカーに入れ、30%solの硫酸アンモニウム溶液5mLを加えた後、純水で50mLとする。攪拌しながらpHを連続的に測定しながら1N-NaOHを滴下し、第1pH飛躍点まで消費したNaOH量から溶解液中の酸濃度を算出する。
- ③ 溶解液の比重は、マイクロピベットにより採取した溶解液0.5～1mLの電子天秤による重量測定値(g)を溶解液量(mL)で除して求める。

表 4.1 ウラン酸化物溶解試験条件

試験名	J1	J2	J3	J4	J5	J6	J7
試験粉体	U_3O_8 粉体 (平均粒径:3.7 μm)	UO_2 粉体 (平均粒 径:2.4 μm)	UO_2 粉体 (粒径中間 値:90 μm)	UO_2 粉体 (粒径中間 値:1mm)	UO_2 粉体 (粒径中間 値:0.5mm)	UO_2 粉体 (粒径中間 値:1mm)	UO_2 粉体 (粒径中間 値:1mm)
粉体投入量	20g (17gU)	19.24g (17gU)	←	←	←	←	←
試験温度	40±5°C	←	←	←	←	50±5°C	60±5°C
溶解液	TBP-4.8mol/L 硝 酸錯体	←	←	←	←	←	←
溶解液量	200mL／試験	←	←	←	←	←	←
溶解液サンプ リング時間	試験開始後 5～ 30 分間隔 試験終了まで合 計 5～6 回	←	←	←	←	←	←
サンプリング 液量	各 2mL	←	←	←	←	←	←
試料温度記録 方法	チャートレコーダー	←	←	←	←	←	←

5. 試験結果

5.1 試料調整

(1) 粉体試料

溶解試験に供する粉体試料として下記 5 種類の粉体を調製した。

① U₃O₈粉末（平均粒径：3.7 μm）

UO₂ペレットを酸化が十分完了する大気中、480°C—2 時間の熱処理にかけ、U₃O₈粉（約 25g）として回収した。粉体の平均粒径はフィッシャー・サブシープサイザー法により 3.7 μm と測定された。

② UO₂粉末（平均粒径：2.4 μm）

UO₂ペレット 6 個（約 36g）を 2 回に分け、ディスクミルに 30 秒間かける事により粉碎し、回収した粉体の平均粒径をフィッシャー・サブシープサイザー法により測定した。平均粒径は 2.4 μm と測定された。

③ UO₂粉末（中間粒径：90 μm）

UO₂ペレットを鋼板の間に挟み、衝撃を加える事により粉碎したペレット片をふるい目：106 μm 及び 75 μm の 2 種のふるいにかけ、ふるい目：106 μm を通過し、75 μm にかかる粉体（粒径範囲中間値：90 μm）を採取した。

④ UO₂粉末（中間粒径：約 500 μm）

上記 3)と同一の方法で粉碎したペレット片をふるい目：600 μm 及び 425 μm の 2 種のふるいにかけ、ふるい目：600 μm を通過し、425 μm にかかる粉体（中間粒径：約 500 μm）を採取した。

⑤ UO₂粉末（中間粒径：約 1mm）

上記 3)と同一の方法で粉碎したペレット片をふるい目：0.85mm 及び 1.18mm の 2 種のふるいにかけ、ふるい目：1.18mm を通過し、0.85mm にかかる粉体（粒径範囲中間値：約 1mm）を採取した。

(2) 溶解液

溶解液には、濃硝酸（15.6 mol/L）及び TBP（水飽和）を振とう混合し、硝酸濃度：約 4.8 mol/L、TBP 濃度：約 2.8 mol/L-錯体に調整したものを使用した。硝酸濃度は滴定法により測定した。

5.2 溶解試験

ウラン酸化物溶解試験（J1～J7）の結果を表5.1～表5.3にまとめた。各試験における溶解状況の観察結果を表5.4～表5.10に、観察写真を写真5.1～写真5.15に示す。

表5.1～表5.3に示す溶解率は、サンプリングによる溶解液の減少を考慮して評価した全溶解ウラン量を投入ウラン量で除することにより求めた。

ウラン回収率は、溶解試験終了後の回収溶解液中のウラン量に全サンプリング液中ウラン量を加えた回収ウラン量を、投入ウラン量で除する事により求めた。未溶解粉体が存在する場合には洗浄、乾燥後の粉体重量より求めたウラン重量を回収ウラン量に加えた。

以下に各溶解試験におけるウラン溶解率、硝酸濃度の経時変化及び溶解状況の観察結果を示す。

(1) 平均粒径 $3.7\mu\text{m}$ の U_3O_8 粉体の 40°C での溶解試験（J1 試験）

平均粒径 $3.7\mu\text{m}$ の U_3O_8 粉体のウラン溶解率及び硝酸濃度の経時変化を図5.1に示す。

溶解液温度は図5.1に示すように、試験開始とともに溶解反応熱により上昇し、数分で 30°C を超える、約5分後に安定したため、試験時間6分で第1回のサンプリングを実施し、ヒーター加熱による昇温を開始した。溶解液温度は試験開始より約20分までゆっくりと上昇し、 38°C に到達した後安定した。

ウラン溶解率は、試験時間約17分までほぼ一定速度で単調に増大し、約24分で飽和レベルに到達した。

硝酸濃度は、試験時間6分過ぎから下降し始め、試験時間約17分で 4.0mol/L に到達し、その後の大きな変化は認められなかった。

溶解過程の観察結果を表5.4、写真5.1及び写真5.2にまとめた。錯体投入時（試験開始時刻）に溶解液は粉体の分散により黒色化し、反応による褐色気体の発生が1分後に確認された。

ウラン溶解率が60%を越えた試験時間約13分には、溶解液が透明度を増すとともに溶解反応により生成した黒色の液滴が観察され、試験時間とともに淡色化した。液滴を試験後に錯体と分離して調べた結果、反応により生成した水相であることが判り、黒色の液滴は、水相に粉末が含まれている状態と考えられる。

(2) 平均粒径 $2.4\mu\text{m}$ の UO_2 粉体の 40°C での溶解試験（J2 試験）

平均粒径 $2.4\mu\text{m}$ の UO_2 粉体のウラン溶解率及び硝酸濃度の経時変化を試験温度

とともに図 5.2 に示す。

溶解液温度は試験開始後、約 1 分で反応熱により 30°C に到達し、その後緩やかな上昇を続けたため、試験時間 5 分で 30 秒間攪拌した所、約 2°C 温度が上昇した。試験時間 6 分での第 1 回サンプリング実施後も反応熱による温度上昇が継続したためヒーター加熱は行わず、試験時間 14 分で約 40°C に到達した。

ウラン溶解率は試験開始後、一定速度で増大し、試験時間約 24 分の第 4 回サンプリング時点ではほぼ飽和値に近い 99.7% となった。ウラン溶解率は試験時間約 51 分では変化はなかったが、さらに試験時間を延長した約 151 分で 100% に到達した。硝酸濃度については U_3O_8 粉体の溶解試験時 (J1 試験) と異なり、試験開始直後から下降し始め、試験時間 14 分で飽和値 (3.8mol/L) レベルに到達した。

溶解状況の観察結果を表 5.5、写真 5.3 及び写真 5.4 にまとめた。本試験では錯体投入時 (試験開始時刻) に溶解液は粉体の分散により黒色化し、試験開始直後から褐色気体が発生し始めた。試験時間 7 分には J1 試験と同様に黒色の液滴 (水相) の溶解液内移動が観察された。

試験時間約 6 分及び 11 分における攪拌子の回転開始時には、発生気体の濃色化、及び気泡発生の増大等、攪拌による溶解反応の加速が観察された。

(3) 中間粒径 $90 \mu\text{m}$ の UO_2 粉体の 40°C での溶解試験 (J3 試験)

中間粒径 $90 \mu\text{m}$ の UO_2 粉体の溶解試験におけるウラン溶解率及び硝酸濃度の経時変化を試験温度とともに図 5.3 に示す。

試験開始後の溶解液温度変化は平均粒径 $3.7 \mu\text{m}$ の U_3O_8 粉体 (J1 試験) 及び平均粒径 $2.4 \mu\text{m}$ の UO_2 粉体 (J2 試験) に比較すると緩やかなものとなり、試験時間 1 分での温度上昇は 1°C 程度に留まった。しかし J1 及び J2 試験と異なり、試験時間約 6 分での第 1 回サンプリング後に約 40°C に到達するまで温度上昇はほぼ一定速度で継続した。

ウラン溶解率は第 1 回サンプリング時点では 6.1% と平均粒径 $3.7 \mu\text{m}$ の U_3O_8 粉体 (J1 試験) 及び平均粒径 $2.4 \mu\text{m}$ の UO_2 粉体 (J2 試験) の約 30% と比較して低い値となったが、試験時間 11 分では 54.6% と J1 及び J2 試験に近い値にまで上昇した。ウラン溶解率の上昇は試験時間 15 分まで続いたが、試験時間 22 分では上昇が止まり、さらに試験時間 29 分では再度上昇し飽和レベルに到達するという変則的な変化を示した。試験時間 22 分におけるウラン濃度についてはサンプリング液の再分析を実施したが、再現性のある分析結果であった。

硝酸濃度は平均粒径 $3.7 \mu\text{m}$ の U_3O_8 粉体 (J1 試験) と同様に試験初期には変化は認められず、試験時間約 6 分より一定速度で下降し始めた。飽和レベルに到達した試験時間は 22 分と平均粒径 $2.4 \mu\text{m}$ の UO_2 粉体 (J2 試験) に比較して 8 分遅くなつたが、飽和値は 3.8mol/L と J2 試験と同一となつた。

溶解状況の観察結果を表 5.6、写真 5.5～写真 5.7 にまとめた。本試験では錯体投入時に平均粒径 $3.7\mu\text{m}$ の U_3O_8 粉体（J1 試験）及び平均粒径 $2.4\mu\text{m}$ の UO_2 粉体（J2 試験）とは異なり粉体粒子は沈殿し、分散による溶解液黒色化は生じなかった。しかし溶解液温度が約 40°C 近傍まで到達した試験時間 6 分頃より溶解反応の加速を示す、気体発生量増大及び溶解液の濃色化が生じた。

本試験後に TBP 硝酸錯体と分液された水相の分析結果は、ウラン濃度： 1.96 mg/mL 、比重： 1.34 g/mL 、硝酸濃度： 11.5 mol/L であった。

(4) 中間粒径 1mm の UO_2 粉体の 40°C での溶解試験（J4 試験）

中間粒径 1mm の UO_2 粉体の溶解試験におけるウラン溶解率及び硝酸濃度の経時変化を試験温度とともに図 5.4 に示す。

溶解状況の観察結果を表 5.7、写真 5.8 及び写真 5.9 にまとめた。

錯体投入時、小粒径粉体 ($2.4\mu\text{m}$) 溶解試験時に観察された錯体の黒色化及び反応熱による錯体温度の上昇は認められなかつたため、ホットプレートによる昇温を開始し、 40°C 到達時点（試験時間約 15 分）で第 1 回サンプリングを実施した。昇温中において、中間粒径 $90\mu\text{m}$ の UO_2 粉体の 40°C での溶解試験（J3 試験）で観察されたような、ウラン溶解率および試験温度の急激な上昇は認められなかつた。ウラン溶解率は 40°C 到達後約 29 分（錯体投入後 43 分）の時点で約 65% と J3 試験では 40°C 到達後約 24 分で飽和レベルに到達したのに比較してはるかに低いものとなつた。サンプリングは 10 分～120 分間隔で実施し、未溶解粉体が観察されたが 40°C 到達後 5 時間で試験を終了した。溶解残液の濾過により回収された未溶解粉体重量は 1.42g であった。

硝酸濃度は 40°C 到達時点では 4.7 mol/L と変化量は僅かであり、 40°C 到達後より顕著な下降を示した。しかしウラン溶解率変化が遅くなつたのに対応して硝酸濃度変化も遅くなり、試験終了時まで緩やかに下降を続けた。試験終了時点における硝酸濃度は 3.5 mol/L となつた。

(5) 中間粒径 $500\mu\text{m}$ の UO_2 粉体の 40°C での溶解試験（J5 試験）

中間粒径 $500\mu\text{m}$ の UO_2 粉体の溶解試験におけるウラン溶解率及び硝酸濃度の経時変化を試験温度とともに図 5.5 に示す。溶解状況の観察結果を表 5.8、写真 5.10 及び写真 5.11 にまとめた。

錯体投入時に、反応熱による錯体温度の上昇は認められなかつた。これよりホットプレートによる昇温を開始し、 40°C 到達時点（試験時間 23 分）で第 1 回サンプリングを実施した。以後、サンプリングは中間粒径 1mm の UO_2 粉体の 40°C で

の溶解試験（J4 試験）と同一の 10 分～120 分間隔で実施し、40°C 到達後、5 時間（300 分）の時点で試験を終了したが、J4 試験に比較して微少ながら未溶解粉体が観察された。溶解残液の濾過により回収された未溶解粉体重量は 0.1g (J4 試験では 1.42g) であった。

図 5.5 に示すように、本試験での試験時間 23 分における溶解率は約 37% であり、中間粒径 1mm の UO₂ 粉体の 40°C での溶解試験（J4 試験）における試験時間 24 分における溶解率約 33% と比較して大きな差違はない。これは図中の溶解液温度変化より判断して、ホットプレートによる溶解液温度上昇が遅くなった影響と考えられる。40°C 到達後は本試験の溶解率は J4 試験に比較して大きな上昇速度を示すとともに、試験時間 143 分で溶解率は飽和レベルに到達した。

硝酸濃度は 40°C 到達時点で 4.4mol/L まで下降し、その後単調に下降して溶解率と同様に試験時間 143 分で飽和レベルの 3.5mol/L となった。

(6) 中間粒径 1mm の UO₂ 粉体の 50°C での溶解試験（J6 試験）

中間粒径 1mm の UO₂ 粉体の溶解試験におけるウラン溶解率及び硝酸濃度の経時変化を試験温度とともに図 5.6 に示す。

溶解状況の観察結果を表 5.9、写真 5.12 及び写真 5.13 にまとめた。

錯体投入時、反応熱による錯体温度の上昇は認められず、ホットプレートによる昇温を開始した。50°C 到達時点（試験時間 22 分）で第 1 回サンプリングを実施した。以後、サンプリングは 10 分～120 分間隔で実施し、50°C 到達後、5 時間で試験を終了した。溶解残液の濾過により回収された未溶解粉体重量は 0.4g であった。

本試験における硝酸濃度は 50°C 到達時点で 4.2mol/L となり、40°C 到達後も単調に降下を続け試験時間 82 分で飽和レベルの 3.5mol/L となった。

本試験の溶解率は中間粒径 1mm の UO₂ 粉体の 40°C での溶解試験（J4 試験）を上回る経時変化を示し、中間粒径 500 μm の UO₂ 粉体の 40°C での溶解試験（J5 試験）に近いものとなった。

(7) 中間粒径 1mm の UO₂ 粉体の 60°C での溶解試験（J7 試験）

中間粒径 1mm の UO₂ 粉体の溶解試験におけるウラン溶解率及び硝酸濃度の経時変化を試験温度とともに図 5.7 に示す。溶解状況の観察結果を表 5.10、写真 5.14 及び写真 5.15 にまとめた。

錯体投入時、反応熱による溶解液温度の上昇は認められず、ホットプレートによる昇温を開始した。本試験では試験温度が 60°C と高く、試験温度 50°C での試験（J6 試験）に比較して溶解速度の増大が予想されたため、昇温途中の 40°C 到達時点（試験時間 5 分）で第 1 回サンプリングを行ない、60°C 到達時（試験時間 12 分）に第

2回サンプリングを実施した。以後、サンプリングは6分～120分間隔で実施し、60°C到達後、5時間で試験を終了した。溶解残液の濾過により回収された未溶解粉体重量は0.02gであった。

本試験における溶解率は溶解液温度条件が10°C上昇したことにより、試験温度50°Cでの試験（J6試験）に比較して大きな勾配で増大変化を示し、試験時間35分で溶解率は約94%となり約100分で飽和レベルに到達した。硝酸濃度の変化速度も大きく、試験時間35分で3.6mol/Lと飽和濃度（3.5mol/L）に近いレベルの値となった。

表 5.1 ウラン酸化物溶解試験データまとめ(1)

試験名 : J1																			
粉体①(U3O8, 平均粒径: 3.7 μ m)							粉体投入量(g): 20.0 U投入量(g): 17.0												
錯体投入後の時間(分)	液温(°C)	サンプリング液量(mL)*4	シング後溶解液量(mL)*1	U濃度(mg/mL)	サンプリングU量(g)	サンプリングU量積算値(g)	溶解液中U量(g)	溶解U量合計(g)	溶解率(%)*2	溶解率(%)*3	硝酸濃度(mol/L)								
0.0	25.3	0.0	200.0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	4.8								
6.0	30.1	2.0	198.0	25	0.05	0.05	4.95	5.00	29.4	31.4	4.8								
12.5	34.8	2.0	196.0	57	0.11	0.16	11.17	11.34	66.7	70.8	4.2								
16.5	38.5	2.0	194.0	76	0.15	0.32	14.74	15.06	88.6	93.5	4.0								
23.5	39.3	2.0	192.0	83	0.17	0.48	15.94	16.42	96.6	101.1	4.0								
29.5	39.1	2.0	190.0	83	0.17	0.65	15.77	16.42	96.6	100.0	4.0								
回収溶解液量(mL)				回収溶解U量(g)*3				16.00											
				回収未溶解U量(g)				0.00											
				回収U量合計(g)				16.00											
回収率: 94.1%																			
試験名 : J2																			
粉体②(UO2, 平均粒径: 2.4 μ m)							粉体投入量(g): 19.2 U投入量(g): 17.0												
錯体投入後の時間(分)	液温(°C)	サンプリング液量(mL)*4	シング後溶解液量(mL)*1	U濃度(mg/mL)	サンプリングU量(g)	サンプリングU量積算値(g)	溶解液中U量(g)	溶解U量合計(g)	溶解率(%)*2	溶解率(%)*3	硝酸濃度(mol/L)								
0.0	25.3	0.0	200.0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	4.8								
6.0	32.3	2.0	198.0	26	0.05	0.05	5.15	5.20	30.6	32.6	4.4								
10.5	36.3	2.0	196.0	44	0.09	0.14	8.62	8.76	51.6	54.6	4.1								
14.0	39.4	2.0	194.0	68	0.14	0.28	13.19	13.47	79.4	83.5	3.8								
23.5	37.9	2.0	192.0	82	0.16	0.44	15.74	16.18	95.4	99.7	3.7								
50.5	40.1	2.0	190.0	82	0.16	0.60	15.58	16.18	95.4	98.7	3.8								
150.5	40.2	2.0	188.0	84	0.17	0.77	15.79	16.56	97.6	100.0	3.7								
回収溶解液量(mL)				回収溶解U量(g)*3				15.89											
				回収未溶解U量(g)				0.00											
				回収U量合計(g)				15.89											
回収率: 93.5%																			
試験名 : J3																			
粉体③(UO2, 中間粒径: 90 μ m)							粉体投入量(g): 19.2 U投入量(g): 17.0												
錯体投入後の時間(分)	液温(°C)	サンプリング液量(mL)*4	シング後溶解液量(mL)*1	U濃度(mg/mL)	サンプリングU量(g)	サンプリングU量積算値(g)	溶解液中U量(g)	溶解U量合計(g)	溶解率(%)*2	溶解率(%)*3	硝酸濃度(mol/L)								
0.0	26.0	0.0	200.0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	4.8								
5.5	38.8	2.0	198.0	5	0.01	0.01	0.99	1.00	5.9	6.1	4.8								
11.0	34.9	2.0	196.0	45	0.09	0.10	8.82	8.92	52.6	54.6	4.2								
15.0	38.5	2.0	194.0	63	0.13	0.23	12.22	12.45	73.4	75.6	4.0								
22.0	40.7	2.0	192.0	65	0.13	0.36	12.48	12.84	75.6	77.2	3.8								
29.0	39.8	2.0	190.0	86	0.17	0.53	16.34	16.87	99.4	101.1	3.7								
150.0	39.9	2.0	188.0	86	0.17	0.70	16.17	16.87	99.4	100.0	3.7								
回収溶解液量(mL)				回収溶解U量(g)*3				16.18											
				回収未溶解U量(g)				0.00											
				回収U量合計(g)				16.18											
回収率: 95.2%																			

*1 初期溶液量よりサンプリング液量を差引いた計算値 *2 溶解ウラン量合計/投入ウラン量合計

*3 溶解ウラン量合計/試験終了時溶解ウラン量合計

*4 サンプリング液を含む

*5 計算値

表 5.2 ウラン酸化物溶解試験データまとめ(2)

試験名:J4 粉体⑤(UO ₂ , 中間粒径:1mm)											
錯体投入後の時間(分)	液温(°C)	サンプリング液量(mL)*4	サンプリング後溶液量(mL)*1	ウラン濃度(mg/mL)	サンプリングウラン量(g)	サンプリングウラン量積算値(g)	粉体投入量(g): 19.24 U投入量(g): 16.97				
							溶解液中ウラン量(g)	溶解ウラン量合計(g)	溶解率(%)*2	溶解率(%)*3	硝酸濃度(mol/L)
0	26.0	0.0	200.0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	4.8
14.5	40.1	2.0	198.0	9	0.02	0.02	1.78	1.80	10.6	11.0	4.7
24	43.4	1.9	196.1	28	0.05	0.07	5.49	5.56	32.8	34.0	4.3
33	41.6	1.9	194.2	45	0.09	0.16	8.74	8.90	52.5	54.4	4.1
43	40.1	2.2	192.0	54	0.12	0.28	10.37	10.64	62.8	65.1	4.1
73	39.5	1.7	190.3	69	0.12	0.39	13.13	13.52	79.7	82.7	3.7
133	39.6	1.9	188.4	78	0.15	0.54	14.70	15.24	89.8	93.1	3.7
193	40.1	1.8	186.6	79	0.14	0.68	14.74	15.42	90.9	94.3	3.6
313	39.9	2.0	184.6	84	0.17	0.85	15.51	16.36	96.4	100.0	3.5
回収溶解液量(ml) 181.00				回収溶解U量(g)*3 16.05 回収未溶解U量(g) 1.25 回収U量合計(g) 17.30							回収率:101.9%
試験名:J5 粉体④(UO ₂ , 中間粒径:500 μm)											粉体投入量(g): 19.24 U投入量(g): 16.96
錯体投入後の時間(分)	液温(°C)	サンプリング液量(mL)	サンプリング後溶液量(mL)*1	ウラン濃度(mg/mL)	サンプリングウラン量(g)	サンプリングウラン量積算値(g)	溶解液中ウラン量(g)	溶解ウラン量合計(g)	溶解率(%)*2	溶解率(%)*3	硝酸濃度(mol/L)
0	23.3	0.0	200.0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	4.8
23	39.7	2.0	198.0	31	0.06	0.06	6.14	6.20	36.6	35.2	4.4
33	43.0	1.3	196.7	57	0.07	0.14	11.21	11.35	66.9	64.5	4.1
43	39.5	1.0	195.7	70	0.07	0.21	13.70	13.91	82.0	79.0	3.9
53	38.7	1.6	194.1	75	0.12	0.33	14.56	14.88	87.8	84.6	3.8
83	39.1	1.7	192.4	83	0.14	0.47	15.97	16.44	96.9	93.4	3.6
143	40.5	1.7	190.7	88	0.15	0.62	16.78	17.40	102.6	98.9	3.5
203	40.3	1.6	189.1	90	0.14	0.76	17.02	17.78	104.8	101.1	3.5
323	40.3	1.8	187.3	89	0.16	0.92	16.67	17.59	103.7	100.0	3.5
回収溶解液量(ml) 180.00				回収溶解U量(g)*3 16.94 回収未溶解U量(g) 0.10 回収U量合計(g) 17.04							回収率:100.5%

*1 初期溶液量よりサンプリング液量を差引いた計算値

*3 溶解ウラン量合計/試験終了時溶解ウラン量合計

*4 サンプリング液を含む

*5 計算値

*2 溶解ウラン量合計/投入ウラン量合計

表 5.3 ウラン酸化物溶解試験データまとめ(3)

試験名:J6												
粉体⑤(UO ₂ , 中間粒径:1mm)				粉体投入量(g): 19.24 U投入量(g): 16.97								
錯体投入後の時間(分)	液温(°C)	サンプリング液量(mL)*4	サンプリング後溶液量(mL)*1	ウラン濃度(mg/mL)	サンプリングウラン量(g)	サンプリングウラン量積算値(g)	溶解液中ウラン量(g)	溶解ウラン量合計(g)	溶解率(%)*2	溶解率(%)*3	硝酸濃度(mol/L)	
0	24.9	0.0	200.0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	4.8	
22	50.0	1.8	198.2	35	0.06	0.06	7.02	7.08	41.7	40.8	4.2	
32	49.2	1.2	197.0	59	0.07	0.13	11.54	11.68	68.8	67.3	3.9	
42	48.2	1.6	195.4	70	0.11	0.25	13.66	13.90	81.9	80.1	3.7	
52	48.8	1.5	193.9	76	0.11	0.36	14.66	15.02	88.5	86.5	3.7	
82	49.4	1.8	192.1	83	0.15	0.51	15.98	16.49	97.2	95.0	3.5	
142	49.7	1.6	190.5	86	0.14	0.65	16.44	17.09	100.7	98.5	3.5	
202	50.2	1.7	188.8	87	0.15	0.79	16.35	17.14	101.0	98.8	3.5	
322	50.1	1.9	186.9	88	0.17	0.96	16.39	17.35	102.3	100.0	3.5	
回収溶解液量(ml)				182.0	回収溶解U量(g)*3							
					16.92							
					回収未溶解U量(g)							
					0.40							
					回収U量合計(g)							
					17.32							
					回収率:102.1%							
試験名:J7												
粉体⑤(UO ₂ , 中間粒径:1mm)				粉体投入量(g): 19.24 U投入量(g): 16.97								
錯体投入後の時間(分)	液温(°C)	サンプリング液量(mL)*4	サンプリング後溶液量(mL)*1	ウラン濃度(mg/mL)	サンプリングウラン量(g)	サンプリングウラン量積算値(g)	溶解液中ウラン量(g)	溶解ウラン量合計(g)	溶解率(%)*2	溶解率(%)*3	硝酸濃度(mol/L)	
0	24.9	0.0	200.0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	4.8	
5	41.3	1.5	198.5	6	0.01	0.01	1.13	1.14	6.7	6.3	4.7	
12	60.1	1.8	196.8	31	0.05	0.06	6.08	6.14	36.2	33.8	4.4	
19	61.9	1.7	195.1	66	0.11	0.17	12.86	13.03	76.8	71.6	3.8	
25	58.2	1.6	193.5	76	0.12	0.30	14.76	15.06	88.7	82.8	3.8	
35	58.2	1.5	192.0	83	0.12	0.42	15.96	16.38	96.5	90.0	3.6	
95	60.5	1.6	190.5	90	0.14	0.56	17.12	17.68	104.2	97.2	3.5	
155	60.7	1.2	189.3	91	0.10	0.66	17.13	17.80	104.9	97.8	3.5	
215	60.3	1.9	187.4	92	0.18	0.84	17.24	18.08	106.5	99.3	3.5	
335	60.7	1.3	188.0	92	0.12	0.96	17.24	18.20	107.2	100.0	3.6	
回収溶解液量(ml)				180.00	回収溶解U量(g)*3							
					17.29							
					回収未溶解U量(g)							
					0.02							
					回収U量合計(g)							
					17.31							
					回収率:102.0%							

*1 初期溶液量よりサンプリング液量を差引いた計算値

*3 溶解ウラン量合計/試験終了時溶解ウラン量合計

*4 サンプリング液を含む

*5 計算値

*2 溶解ウラン量合計/投入ウラン量合計

表5.4 J1試験における溶解状況観察結果

(試験条件)	試験温度	40 °C
TBP硝酸錯体量	200 mL	
試料の種類	U_3O_8	(平均粒径:3.7 μm)
試料重量	20.00 g	

No	試験時刻	試験操作	溶解液温度(°C)	試験時間(min)	特記事項	備考
1	10:28:00	粉体投入			粉体の一部はビーカー内面に付着	写真5.1-①
2	10:29:00	錯体投入	25.3	0.0	溶解液全体が黒色化した。 (溶解液上層部はやや淡色)	写真5.1-②
3	10:30:00	溶解状況観察	31.7	1.0	溶解液上面より淡黄色気体発生開始。反応熱による液温上昇ピーク	写真 5.1-③
4	10:34:00	スターラー回転:30秒 →停止	30.5	5.0		
5	10:35:00	サンプリング①	30.1	6.0	発生気体の色が濃くなった(黄色→褐色)	写真5.2-④
6	10:36:00	スターラー回転開始 及びヒーターON	30.7	7.0		
7	10:39:00	溶解状況観察	32.4	10.0		
8	10:41:00	スターラー停止	34.4	12.0	昇温開始後5分	
9	10:41:30	サンプリング②	34.8	12.5		
10	10:42:00	スターラー回転開始	35.1	13.0	溶解液が淡色化し、黒色の液滴が溶解液の中を上下しながら回転	写真5.2-⑤
11	10:45:00	スターラー停止	38.5	16.0		
12	10:45:30	サンプリング③	38.5	16.5		
13	10:46:00	スターラー回転開始	38.4	17.0		
14	10:50:00	溶解状況監視	39.3	21.0		
15	10:52:00	スターラー停止	39.4	23.0	40°C到達	
16	10:52:30	サンプリング④	39.3	23.5		
17	10:53:00	スターラー回転開始	39.3	24.0	黒色の液滴の色が淡色化	
18	10:58:00	スターラー停止	39.2	29.0		
19	10:58:30	サンプリング⑤	39.1	29.5	液滴が無色化	写真5.2-⑥
20	11:00:00	ヒーターOFF	38.8	31.0		

表5.5 平均粒径 2.4 μmのUO₂溶解試験(J2)における溶解状況観察結果

(試験条件)	試験温度	40.0	°C
TBP硝酸錯体量	200.0	mL	
試料の種類	UO ₂	(平均粒径:2.4 μm)	
試料重量	19.24	g	

No	試験時刻	試験操作	溶解液温度 (°C)	試験時間 (min)	特記事項	備考
1	14:54:00	粉体投入			粉体の一部はビーカー内面に付着	写真 5.3-①
2	14:55:00	錯体投入	28	0.0	溶解液全体が濃褐色化し、褐色の気体が発生した。(溶解液上層部はやや淡色) 時々小気泡発生	写真 5.3-②
3	14:56:00	溶解状況観察	30	1.0	発生気体の色が徐々に濃くなる	写真 5.3-③
4	15:00:00	スターラー回転:30秒 →停止	30.9	5.0	溶解液が淡色化し始めた。	
5	15:01:00	サンプリング①	32.3	6.0		
6	15:01:21	スターラー回転	33.1	6.4	発生気体の色が濃褐色となる	
7	15:03:00	溶解状況観察	33.7	7.0	溶解液下部の黒色の液体が液滴として上昇。黒色の液滴の一部は筋状にビーカー内面を上昇。	写真 5.4-④
8	15:05:00	スターラー停止	35.8	10.0	溶解液上部の黒色の液滴が筋状にビーカー内面を下降。その反対に下方より上昇する黒色の液滴もあり。	
9	15:05:30	サンプリング②	36.3	10.5		
10	15:06:00	スターラー回転開始	36.7	11.0	気泡の発生増大	
11	15:08:30	スターラー停止	39.5	13.5		
12	15:09:00	サンプリング③	39.4	14.0		
13	15:09:30	スターラー回転開始	39.7	14.5		
14	15:11:00	ヒーターON	39.7	16.0	液滴の色が淡色化	
15	15:18:00	スターラー停止	38.3	23.0		
16	15:18:30	サンプリング④	37.9	23.5		
17	15:19:00	スターラー回転開始	38.2	24.0		
18	15:40:40	スターラー停止30秒 →回転開始	40.1	24.7	40°C到達	
19	15:45:00	スターラー停止	40.1	50.0		
20	15:45:30	サンプリング⑤	40.1	50.5	液滴の色は非常に薄い	写真 5.4-⑤
21	17:25:00	スターラー停止	40.8	150.0		
22	17:25:30	サンプリング⑥	40.8	150.5	溶解液は澄んだ黄色	写真 5.4-⑥
23	17:30:00	ヒーターoff	40.8	155.0		

表5.6 J3試験における溶解状況観察結果

(試験条件)	試験温度	40.0	°C
TBP硝酸錯体量		200.0	mL
試料の種類	UO ₂		(粒径範囲中間値:90 μm)
試料重量	19.24		g

No	試験時刻	試験操作	溶解液温度 (°C)	試験時間 (min)	特記事項	備考
1	14:47:00	粉体投入			ビーカー内面への粉体付着なし	写真 5.5-①
2	14:48:00	錯体投入	26	0.0	溶解液内で粉体が舞い上がるがすぐ沈降し、溶解液は透明のままで黒色化せず	写真 5.5-②
3	14:49:00	溶解状況観察	26.3	1.0	気泡と褐色気体が発生。	写真 5.5-③
4	14:53:00	スターラー回転:30秒 →停止	37.5	5		
5	14:53:30	サンプリング①	38.8	5.5	溶解液は褐色に着色し半透明の状態	写真 5.6-④
6	14:54:00	溶解状況観察	38	6	発生気体と共に黒色の液滴が上昇し始め、溶解液の着色が濃くなつた。	写真 5.6-⑤
7	14:58:00	スターラー回転及び 昇温開始	35	10	溶解液は濃褐色半透明	
8	14:58:30	スターラー停止	34.9	10.5	溶解液上部より黒色の液滴が下降。	
9	14:59:00	サンプリング②	34.9	11		
10	14:59:12	スターラー回転開始	34.9	11.2	黒色の液滴が溶解液中で回転	
11	15:02:30	スターラー停止	38.5	14.5	溶解液中で黒色の液滴が上昇／下降を繰り返す。	
12	15:03:00	サンプリング③	38.5	15	溶解液は濃褐色	写真 5.6-⑥
13	15:04:00	スターラー回転開始	39.9	16	黒色の液滴が溶解液の中で上下しながら回転。	
14	15:08:00	溶解状況観察	41.4	20	黒色の液滴が小さくなり観察し難い。	
15	15:10:30	スターラー停止30秒 →回転開始	41.1	22.5	40°C到達	
16	15:11:00	サンプリング④	40.7	23	溶解液の色はサンプリング③時点から大きな変化なし。発生気体はやや濃色化	写真 5.7-⑦
17	15:11:18	スターラー回転開始	40.7	23.3		
18	15:17:30	スターラー停止	41	29.5		
19	15:18:00	サンプリング⑤	39.8	30	溶解液やや淡色化	写真 5.7-⑧
20	15:18:10	スターラー回転開始	39.8	30.1		
21	17:17:30	スターラー停止	39.9	149.5		
22	17:18:00	サンプリング⑥	39.9	150	溶解液は澄んだ黄色	写真 5.7-⑨
23	17:19:00	ヒーターoff	39.9	151		

表5.7 J4試験における溶解状況観察結果

(試験条件)	試験温度	40	°C
TBP硝酸錯体量	mL	200	
試料の種類	UO ₂	(粒径範囲中間値:1mm)	
試料重量	g	19.24	

No	試験時刻	試験操作	溶解液温度(°C)	試験時間(min)	特記事項	備考
1	13:29:00	粉体投入				
2	13:30:00	錯体投入	25.3	0.0	投入時の溶解液着色は認められない。	写真5.8-①
3	13:32:00	スターラー回転開始及びヒーターON	30.7	2.0	錯体投入による温度上昇は生じなかつたためヒーターON。	
4	13:43:00	スターラー停止	40.1	14.0	40°C到達、昇温途中より気泡が発生し、溶解液が徐々に褐色に着色	
5	13:43:30	サンプリング①	40.1	14.5	溶解液は淡褐色化	写真5.8-②
6	13:44:00	スターラー回転開始	40.1	15.0		
7	13:54:00	サンプリング②	41.6	24.0	溶解液は次第に濃色化し、ビーカー内部の気体も褐色に着色	写真5.8-③
8	13:55:00	スターラー回転開始	41.6	25.0		
9	14:03:00	サンプリング③	43.4	33.0	溶解液は濃褐色	
10	14:04:00	スターラー回転開始	43.4	34.0		
11	14:13:00	サンプリング④	41.6	43.0	溶解液およびビーカー内部の気体は濃褐色	写真5.9-④
12	14:14:00	スターラー回転開始	41.6	44.0		
13	14:43:00	サンプリング⑤	40.1	73.0	溶解液およびビーカー内部の気体は濃褐色	
14	14:44:00	スターラー回転開始	40.1	74.0		
15	15:43:00	サンプリング⑥	39.5	133.0	褐色気体の発生が少くなり溶解液の色がやや薄くなる。	写真5.9-⑤
16	15:44:00	スターラー回転開始	39.5	134.0		
17	16:43:00	サンプリング⑦	40.1	193.0	溶解液は黄色化、溶解液内で黒色液滴が上下	
18	16:44:00	スターラー回転開始	40.1	194.0		
19	18:43:00	サンプリング⑧	39.9	313.0	溶解液は淡黄色	写真5.9-⑥
20	18:44:00	スターラー停止	39.9	314.0		
21	18:45:00	ヒーターOFF	39.9	315.0		

表5.8 J5試験における溶解状況観察結果

(試験条件) 試験温度 40 °C
 TBP硝酸錯体量 200 mL
 試料の種類 UO₂ (粒径範囲中間値: 500 μm)
 試料重量 19.24 g

No	試験時刻	試験操作	溶解液温度(°C)	試験時間(min)	特記事項	備考
1	13:36:00	粉体投入				
2	13:37:00	錯体投入	23.3	0.0	投入時の溶解液着色は認められない。	写真5.10-①
3	13:38:00	スターラー回転開始及びヒーターON	23.3	2.0	錯体投入による温度上昇は生じなかったためヒーターON。	
4	14:00:00	スターラー停止	39.7	23.0	40°C到達、昇温途中より気泡が発生し、溶解液が徐々に褐色に着色。J4に比較すると粉体の減少が顕著	
5	14:01:00	サンプリング①	39.7	24.0	溶解液およびビーカー内部気体は褐色化	写真5.10-②
6	14:02:00	スターラー回転開始	39.7	25.0		
7	14:01:00	サンプリング②	43.2	34.0	溶解液は濃褐色、気体の色も濃い	写真5.10-③
8	14:02:00	スターラー回転開始	43.2	35.0		
9	14:21:00	サンプリング③	39.5	44.0	溶解液は濃褐色、ビーカー内部の気体はやや薄くなる	
10	14:22:00	スターラー回転開始	39.5	45.0		
11	14:31:00	サンプリング④	38.7	54.0	溶解液およびビーカー内部の気体は淡褐色化	写真5.11-④
12	14:32:00	スターラー回転開始	38.7	55.0		
13	15:01:00	サンプリング⑤	39.1	84.0	溶解液の色がかなり薄くなる、気泡発生は殆どない	
14	15:02:00	スターラー回転開始	39.1	85.0		
15	16:01:00	サンプリング⑥	40.5	144.0	溶解液の色は淡褐色。	写真5.11-⑤
16	16:02:00	スターラー回転開始	40.5	145.0		
17	17:01:00	サンプリング⑦	40.3	204.0	溶解液は淡黄色。	
18	17:02:00	スターラー回転開始	40.3	205.0		
19	19:01:00	サンプリング⑧	40.3	300.0	溶解液は淡黄色。	写真5.11-⑥
20	19:02:00	ヒーターOFF	40.3	301.0		
21						

表5.9 J6試験における溶解状況観察結果

(試験条件)	試験温度	50	°C
TBP硝酸錯体量	200	mL	
試料の種類	UO ₂	(粒径範囲中間値:1mm)	
試料重量	19.24	g	

No	試験時刻	試験操作	溶解液温度(°C)	試験時間(min)	特記事項	備考
1	13:55:00	粉体投入				
2	13:57:00	錯体投入	24.9	0.0	投入時の溶解液着色は認められない。	写真5.12-①
3	13:58:00	スターラー回転開始及びヒーターON	25.1	2.0	錯体投入による温度上昇は生じなかつたためヒーターON.	
4	14:18:30	スターラー停止	50	21.5	50°C到達、昇温途中より気泡が発生し、溶解液が濃褐色に着色。J4に比較して粉体の減少が顕著	
5	14:19:00	サンプリング①	50	22.0	溶解液およびビーカー内部の気体は濃褐色	写真5.12-②
6	14:20:00	スターラー回転開始	50.5	23.0		
7	14:29:00	サンプリング②	49.2	32.0	溶解液は濃褐色、粉体量は少	写真5.12-③
8	14:30:00	スターラー回転開始	49.4	33.0		
9	14:39:00	サンプリング③	48.2	42.0	溶解液およびビーカー内部の気体は濃褐色	
10	14:40:00	スターラー回転開始	48.2	43.0		
11	14:49:00	サンプリング④	48.8	52.0	溶解液の色がやや薄くなる。	写真5.13-④
12	14:50:00	スターラー回転開始	48.8	53.0		
13	15:19:00	サンプリング⑤	49.4	82.0	褐色気体の発生が少くなり溶解液の色がかなり薄くなる。	
14	15:20:00	スターラー回転開始	49.4	83.0		
15	16:19:00	サンプリング⑥	49.7	142.0	溶解液の色がかなり薄くなる。	写真5.13-⑤
16	16:20:00	スターラー回転開始	49.7	143.0		
17	17:19:00	サンプリング⑦	50.2	202.0	溶解液は黄色化	
18	17:20:00	スターラー回転開始	50.2	203.0		
19	19:19:00	サンプリング⑧	50.1	322.0	溶解液は淡黄色	写真5.13-⑥
20	19:20:00	ヒーターOFF	50.1	323.0		

表5.10 J7試験における溶解状況観察結果

(試験条件) 試験温度 60 °C
 TBP硝酸錯体量 200 mL
 試料の種類 UO₂ (粒径範囲中間値: 1mm)
 試料重量 19.24 g

No	試験時刻	試験操作	溶解液温度 (°C)	試験時間 (min)	特記事項	備考
1	13:54:00	粉体投入				
2	13:55:00	錯体投入	23.7	0.0	投入時の溶解液着色は認められない。	写真5.14-①
3	13:56:00	スター回転開始 及びヒーターON	24	1.0	錯体投入による温度上昇は生じなかったためヒーターON。	
4	14:00:00	スター停止	41.3	5.0	40°C到達、昇温途中より気泡が発生し、溶解液が徐々に褐色に着色	
5	14:01:00	サンプリング①	41.3	6.0	溶解液は淡褐色	写真5.14-②
6	14:02:00	スター回転開始	40.1	7.0		
7	14:07:00	サンプリング②	60.1	12.0	溶解液は非常に濃い褐色となる	写真5.14-③
8	14:08:00	スター回転開始	60.1	13.0		
9	14:14:00	サンプリング③	61.9	19.0	溶解液は濃褐色、ビーカー内部の気体は褐色。粉体の減少顕著	
10	14:15:00	スター回転開始	61.9	20.0		
11	14:20:00	サンプリング④	58.2	25.0	褐色気体の発生が少くなり溶解液の色がやや薄くなる。	写真5.15-④
12	14:21:00	スター回転開始	58.2	26.0		
13	14:30	サンプリング⑤	58.2	35.0	褐色気体の発生が少くなり溶解液の色がやや薄くなる。	
14	14:31:00	スター回転開始	58.2	36.0		
15	15:30:00	サンプリング⑥	60.5	95.0	溶解液の色がかなり薄くなる。	写真5.15-⑤
16	15:31:00	スター回転開始	60.5	96.0		
17	16:30:00	サンプリング⑦	60.7	155.0	溶解液は黄色化	
18	16:31:00	スター回転開始	60.7	156.0		
19	17:30:00	サンプリング⑧	60.3	215.0	溶解液は淡黄色	
20	17:31:00	スター回転開始	60.3	216.0		
21	19:30:00	サンプリング⑨	60.7	335.0	溶解液は淡黄色	写真5.15-⑥
22	19:31:00	ヒーターOFF	60.7	336.0		

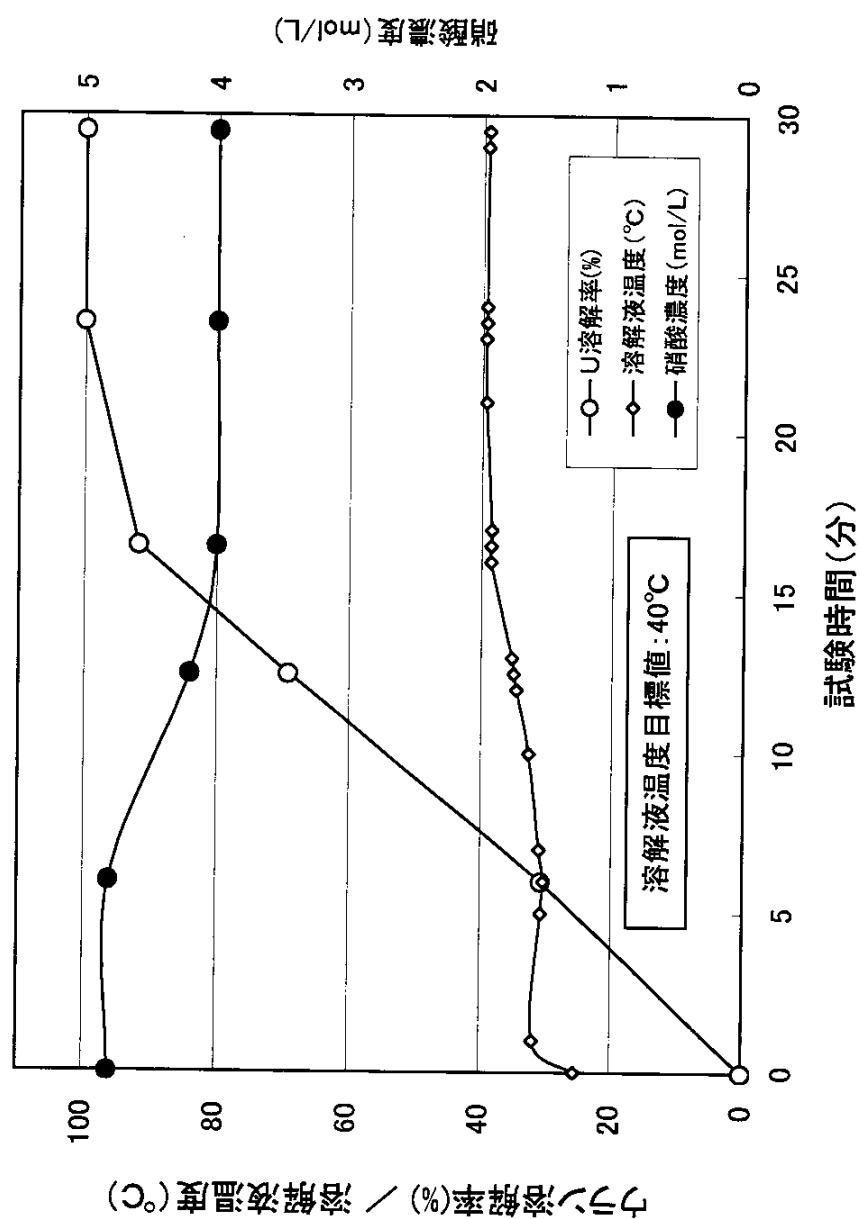


図5.1 平均粒径:3.7 μ mのU₃O₈粉体の溶解試験(J1)におけるU溶解率及び硝酸濃度変化

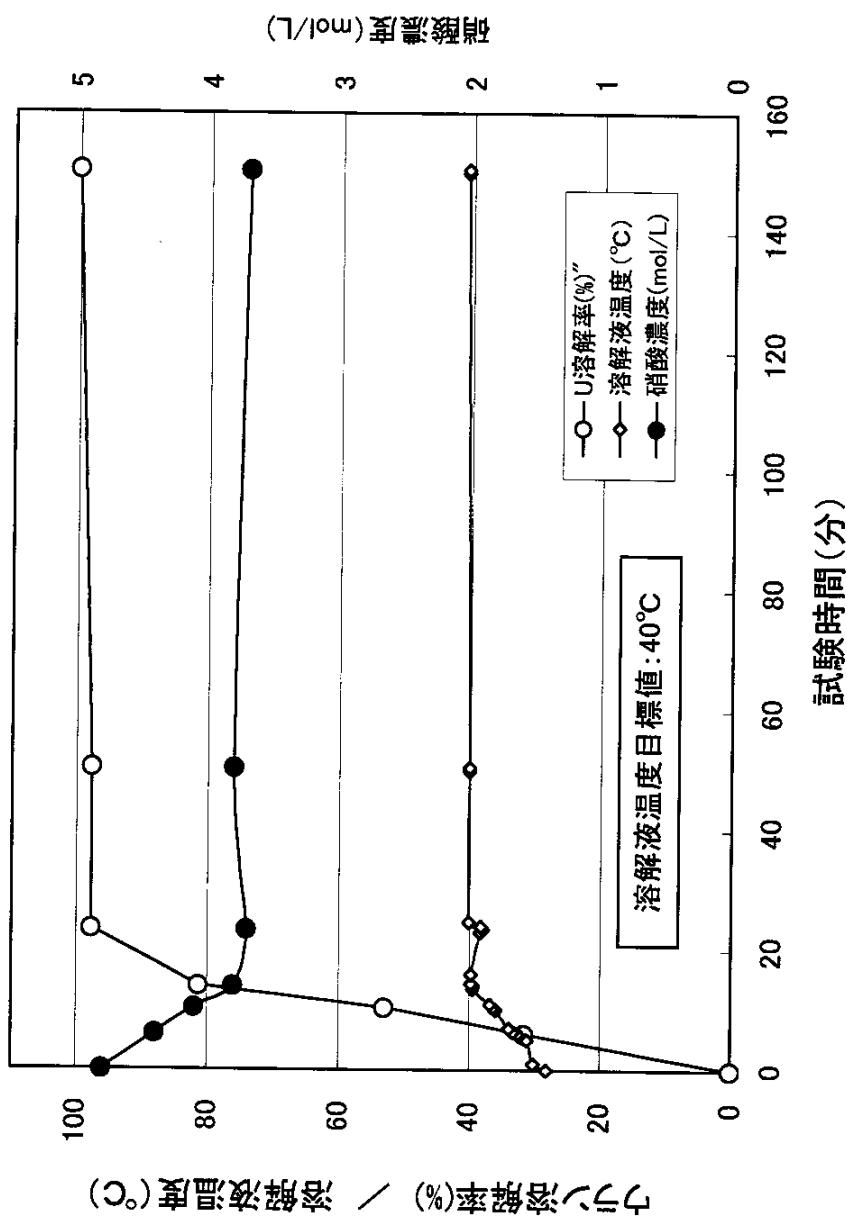


図5.2 平均粒径 $2.4 \mu\text{m}$ の UO_2 粉体 の溶解試験(J2)におけるU溶解率及び硝酸濃度変化

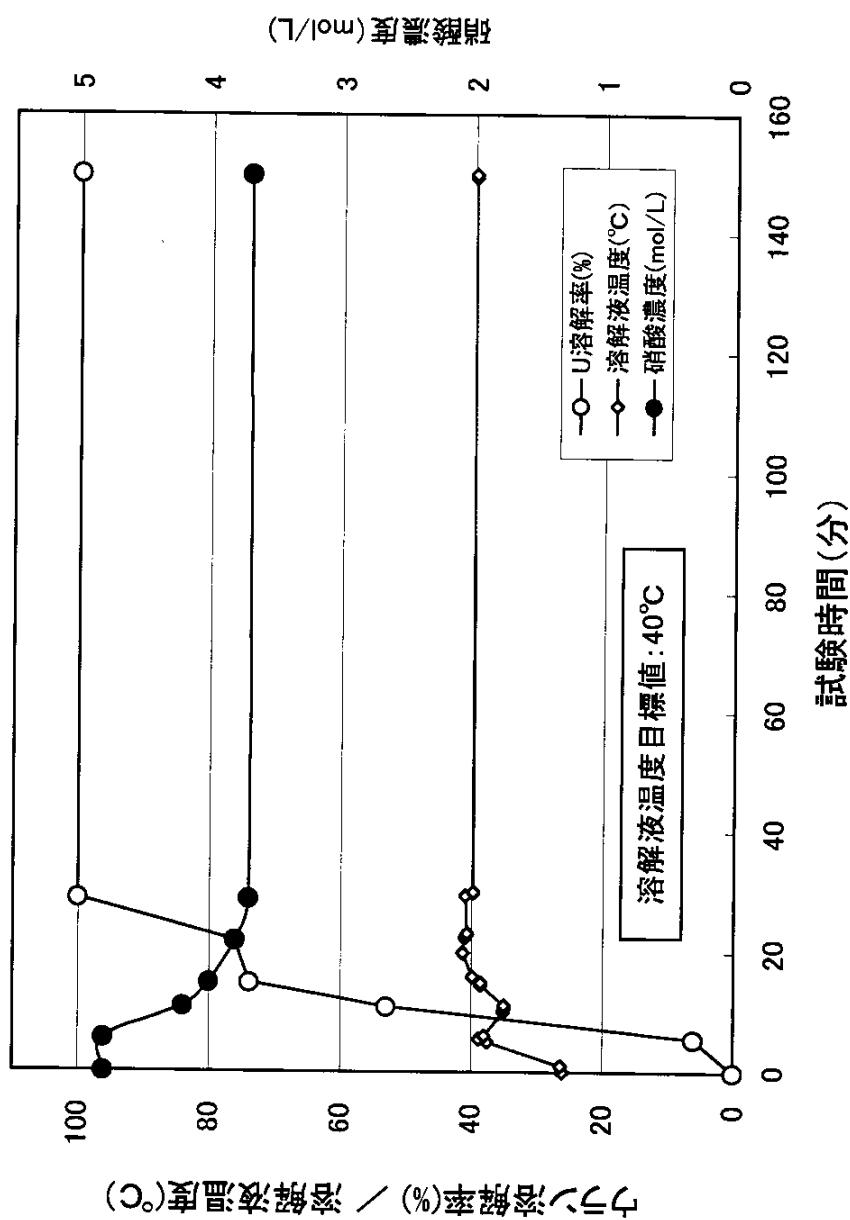


図5.3 中間粒径 90 μmのUO₂粉体の溶解試験 (J3)におけるU溶解率及び硝酸濃度変化

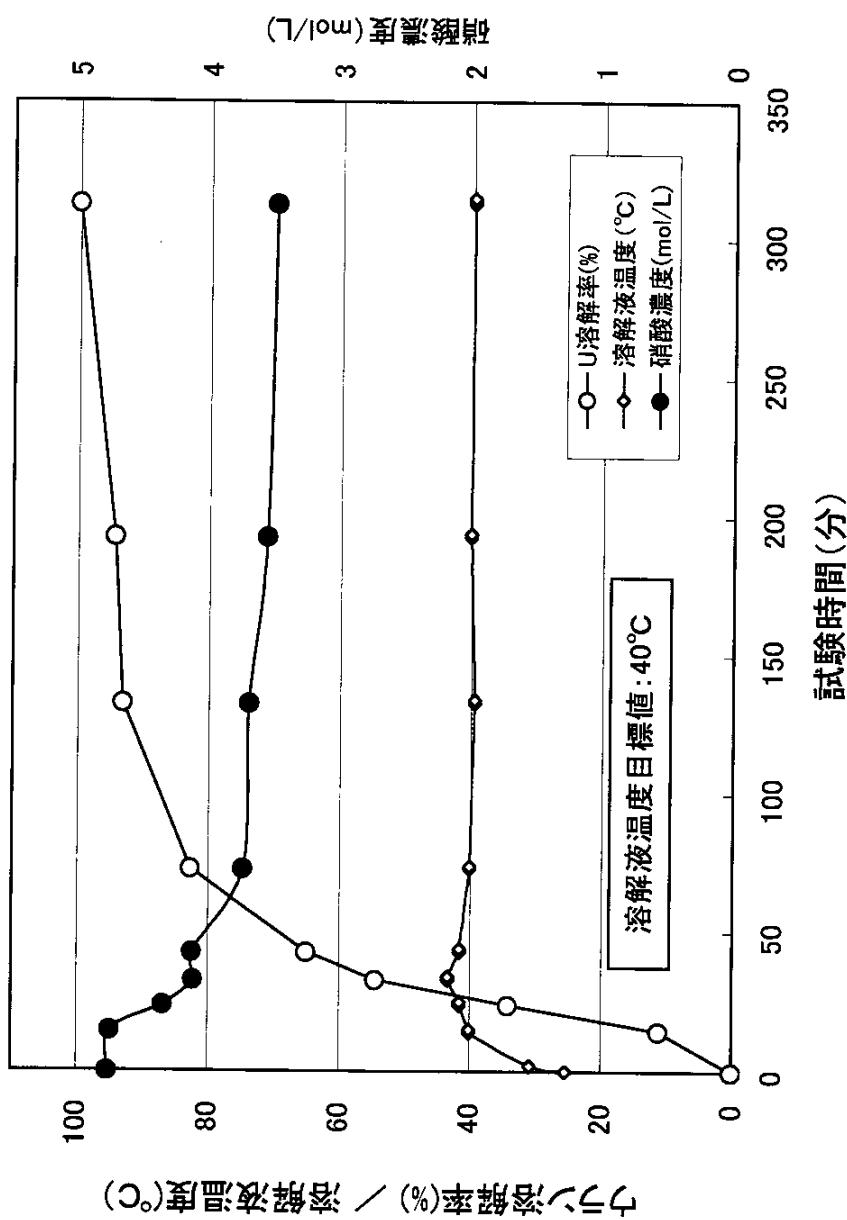


図5.4 中間粒径 1mm の UO_2 粉体の溶解試験(J4)におけるU溶解率及び硝酸濃度変化

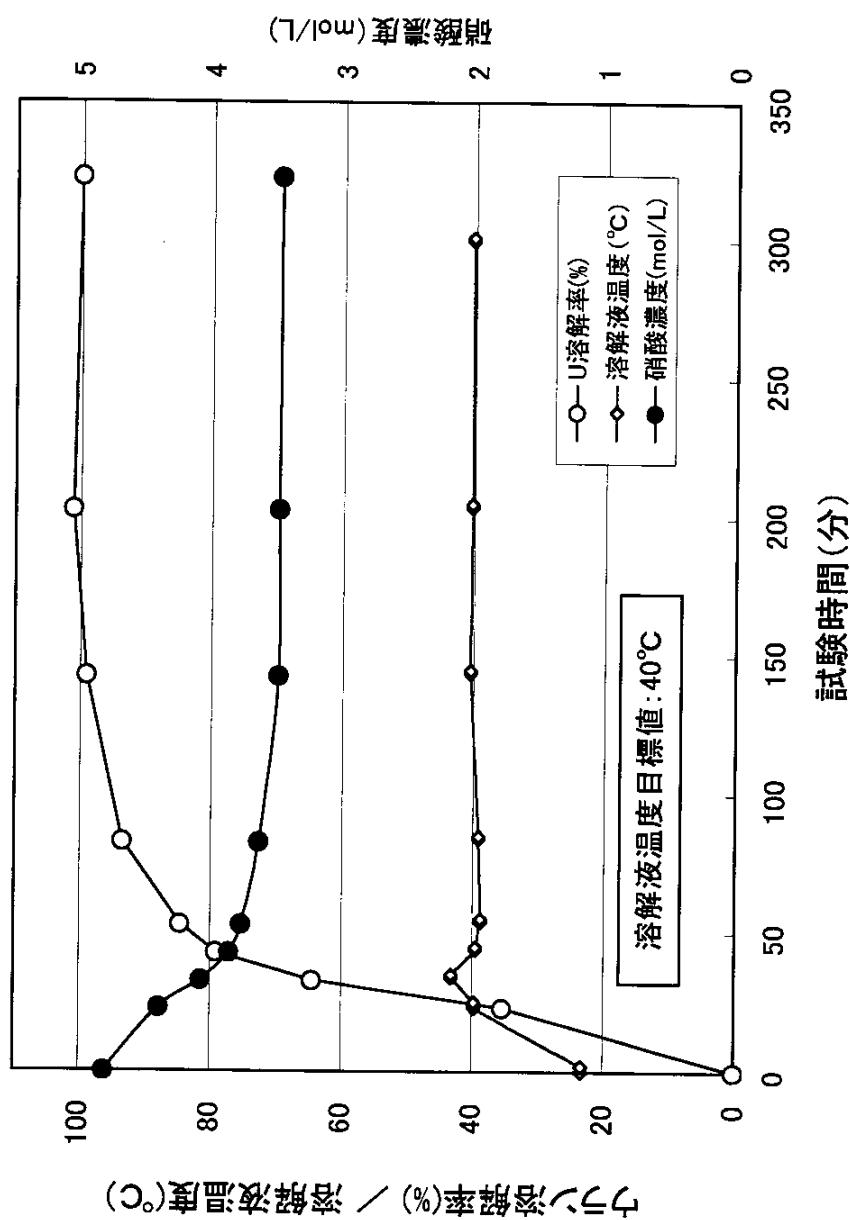


図5.5 中間粒径 500 μ mのUO₂粉体の溶解試験(J5)におけるU溶解率及び硝酸濃度変化

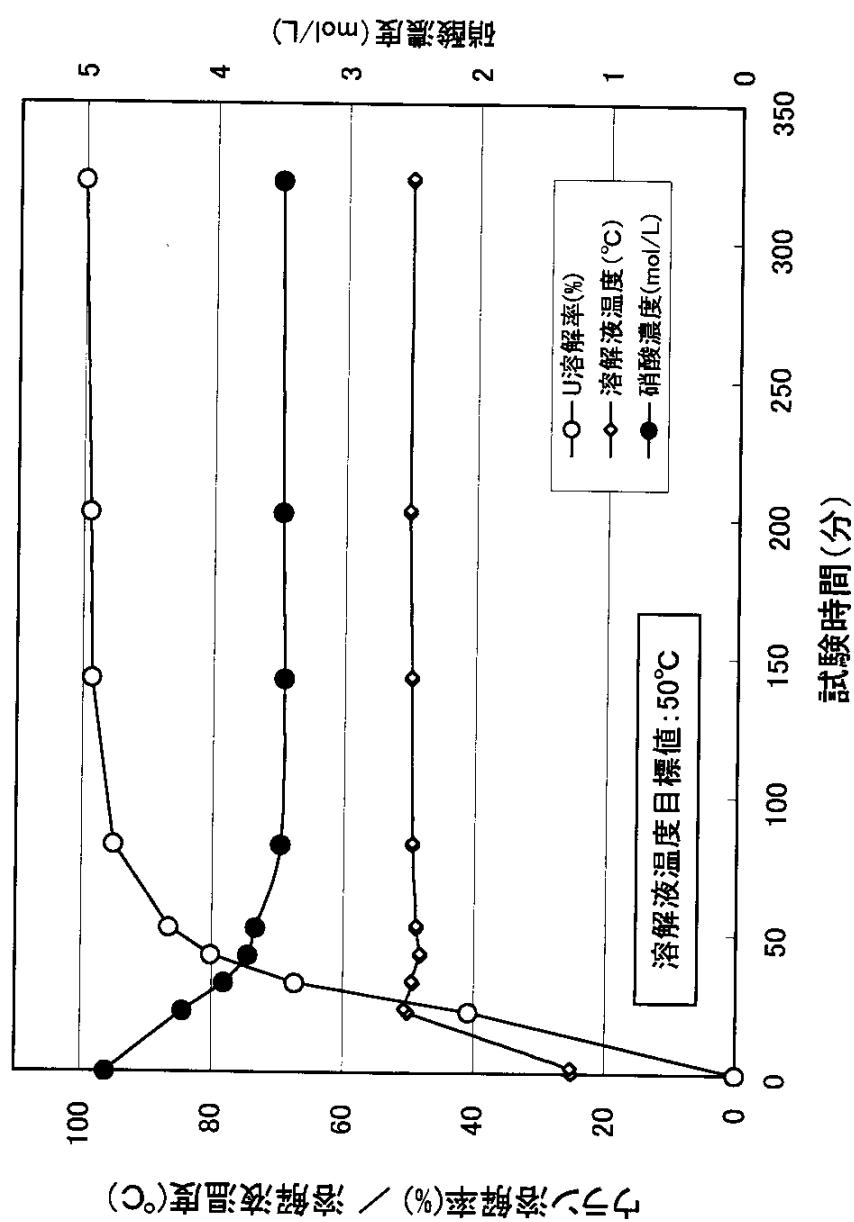


図5.6 中間粒径 1mmの UO_2 粉体の溶解試験(J6)におけるU溶解率及び硝酸濃度変化

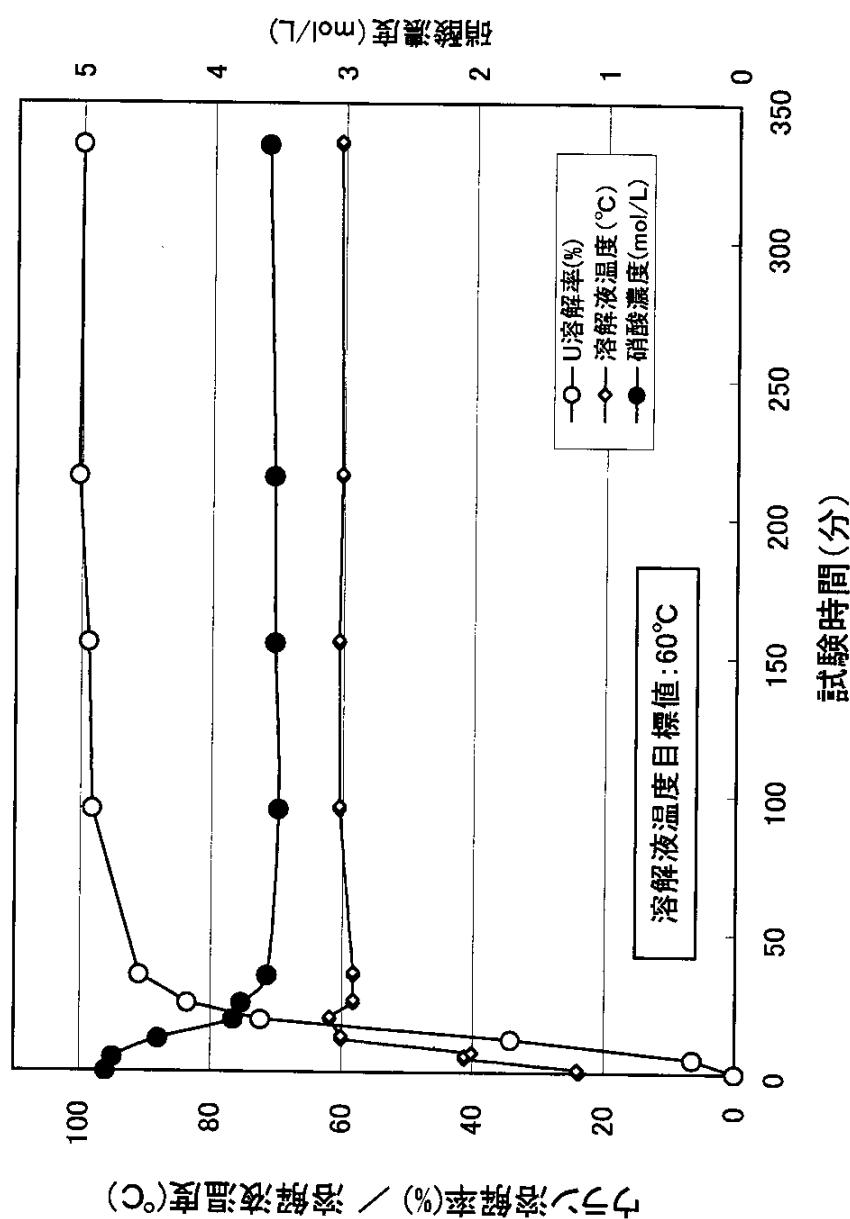
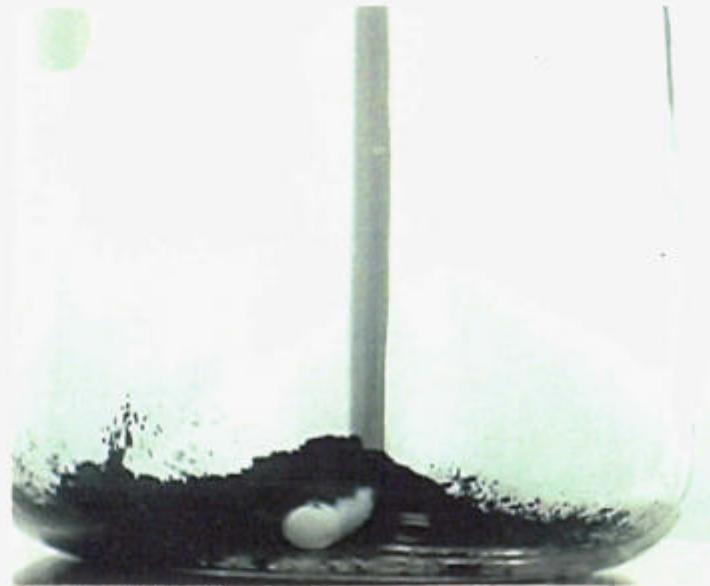
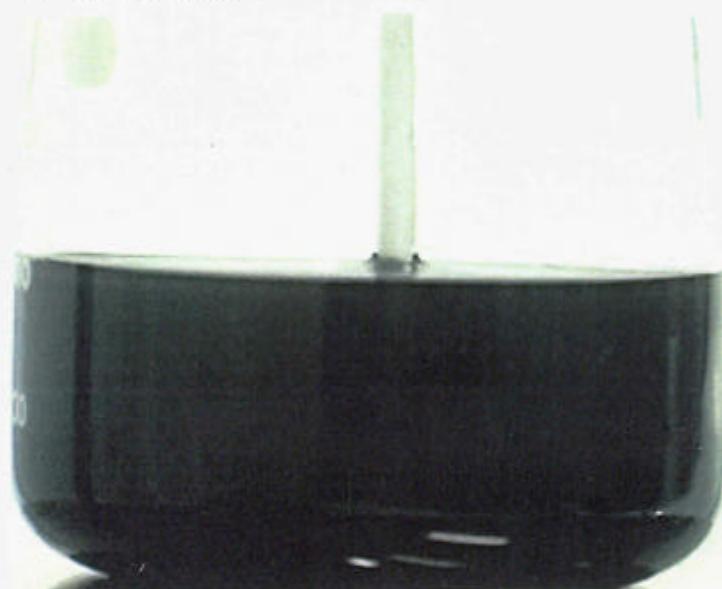


図5.7 中間粒径 1mmの UO_2 粉体の溶解試験(J7)におけるU溶解率及び硝酸濃度変化



① (粉体投入時)



② (錯体投入時, 試験時間: 0 分)

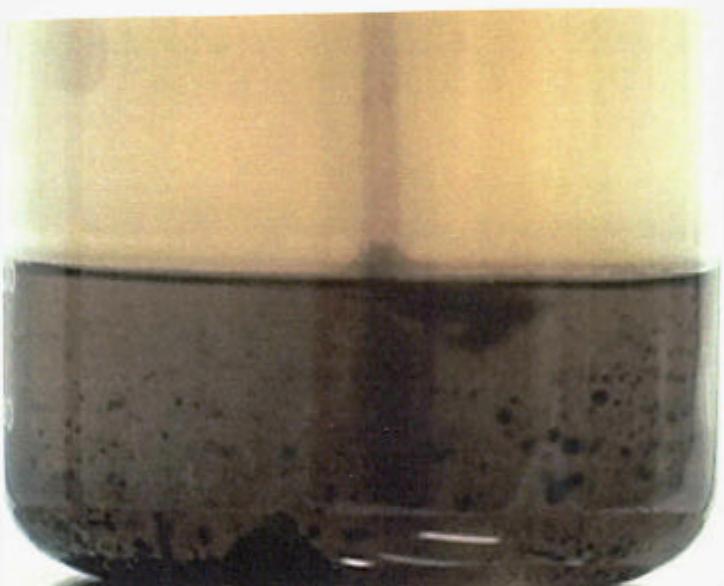


③ (気体発生時, 試験時間: 1 分)

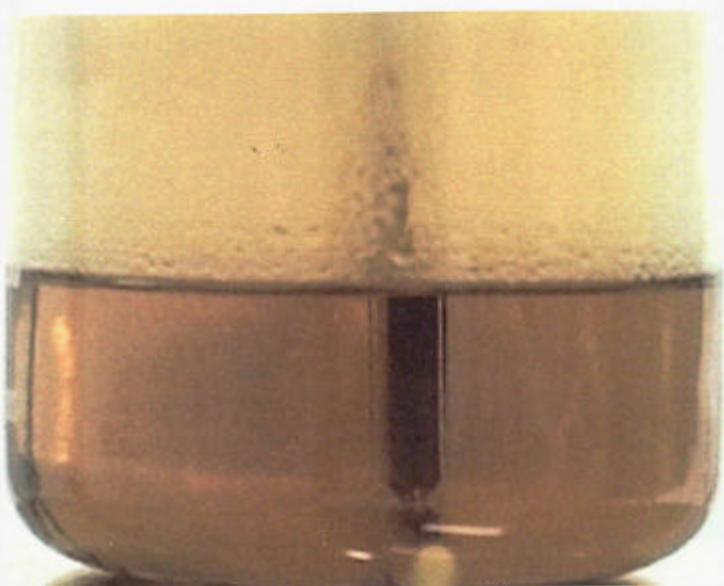
写真 5.1 粒径 $3.7 \mu\text{m}$ の U_3O_8 粉体の 40°C での溶解試験(J1)における溶解状況 (1)



④(気体濃色化, 試験時間: 6分)

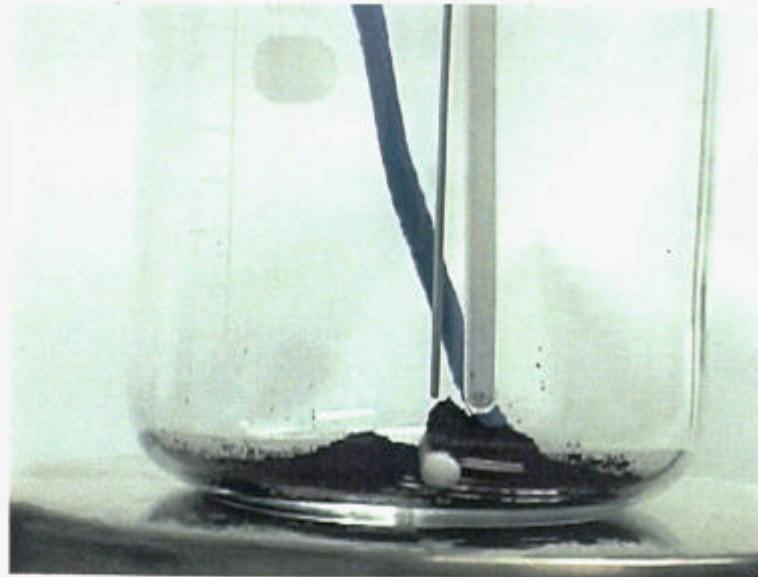


⑤(溶解液淡色化, 試験時間: 13分)



⑥(液滴透明化, 試験時間: 29.5分)

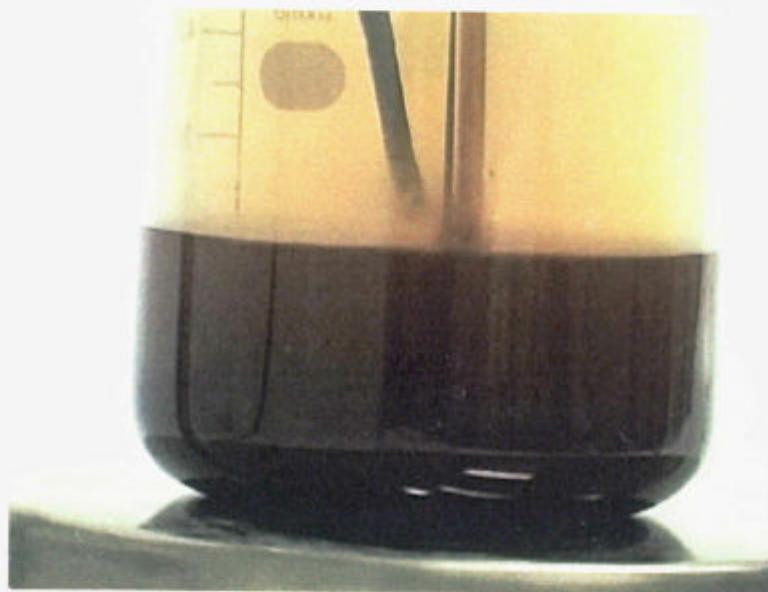
写真 5.2 粒径 $3.7\mu\text{m}$ の U_3O_8 粉体の 40°C での溶解試験(J1)における溶解状況 (2)



① (粉体投入時)



② (錯体投入時, 試験時間: 0 分)



③ (気体濃色化, 試験時間: 1 分)

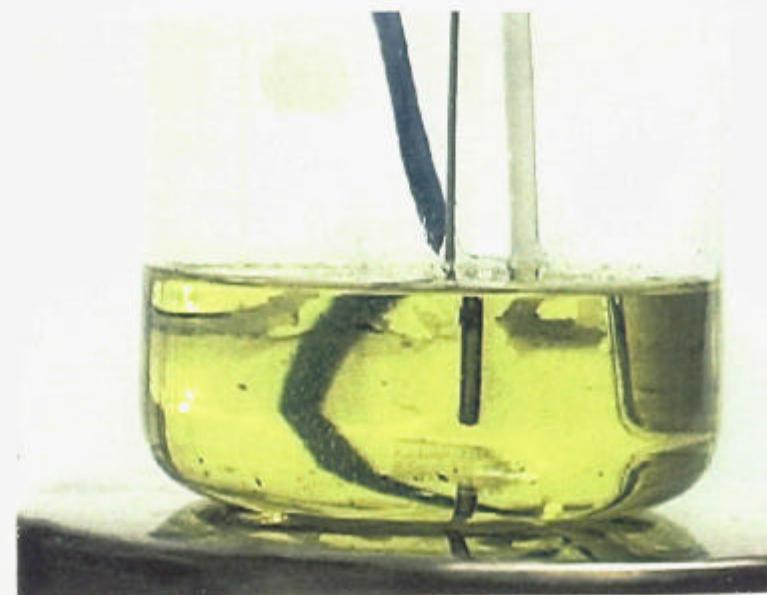
写真 5.3 粒径 $2.4\mu\text{m}$ の UO_2 粉体の 40°C での溶解試験(J2)における溶解状況 (1)



④(黒色の液滴上昇, 試験時間: 7分)



⑤(液滴淡色化, 試験時間: 50.5分)

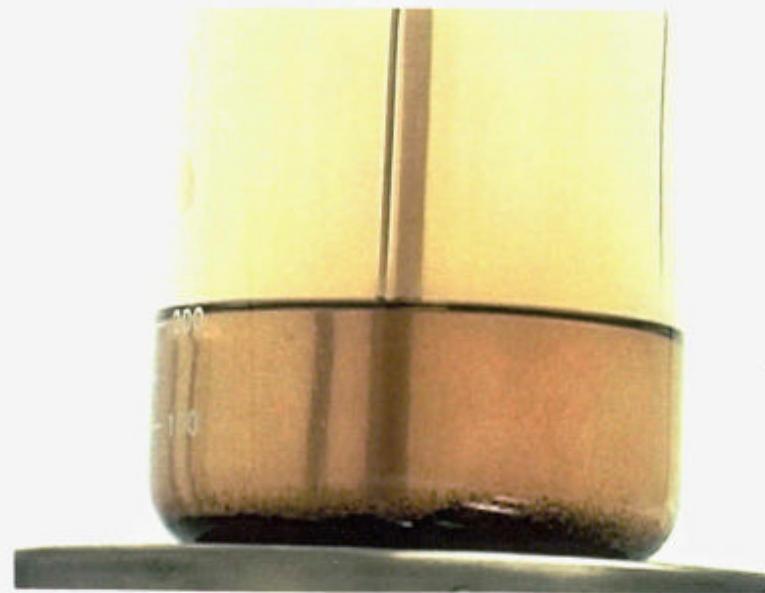


⑥(溶解液黄色化, 試験時間: 150.5分)

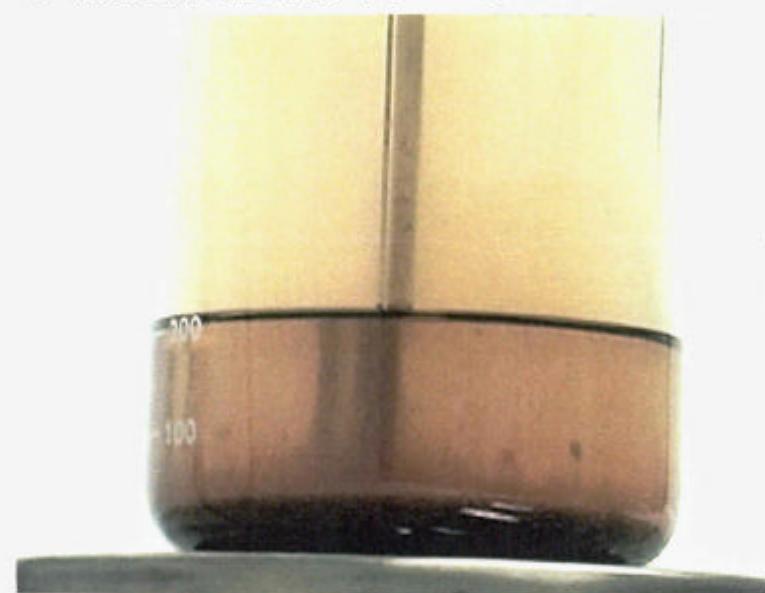
写真 5.4 粒径 $2.4 \mu\text{m}$ の UO_2 粉体の 40°C での溶解試験(J2)における溶解状況 (2)



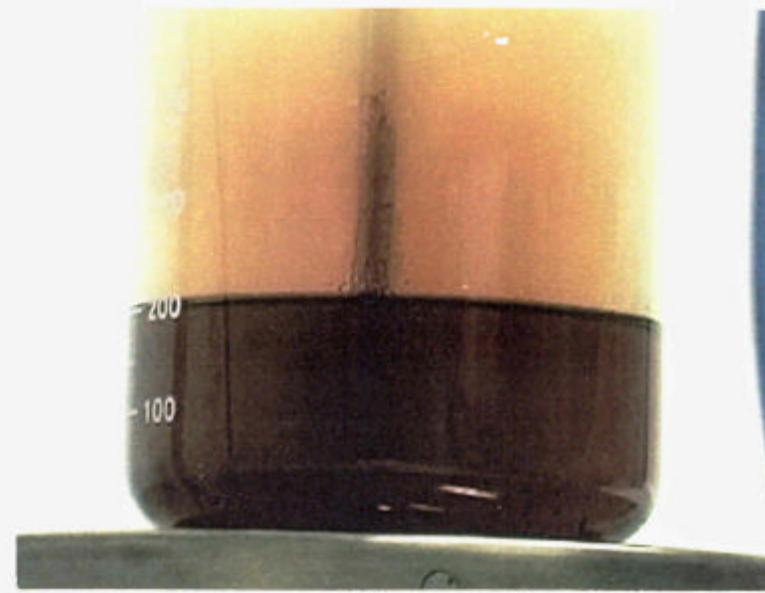
写真 5.5 粒径 $90\text{ }\mu\text{m}$ の UO_2 粉体の 40°C での溶解試験(J3)における溶解状況 (1)



④(溶解液褐色化, 試験時間: 5.5分)

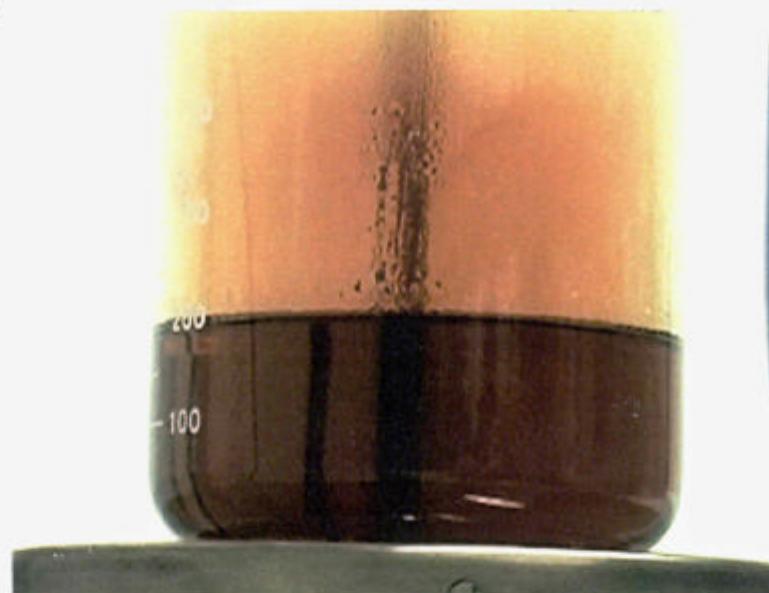


⑤(液滴上昇, 試験時間: 6分)

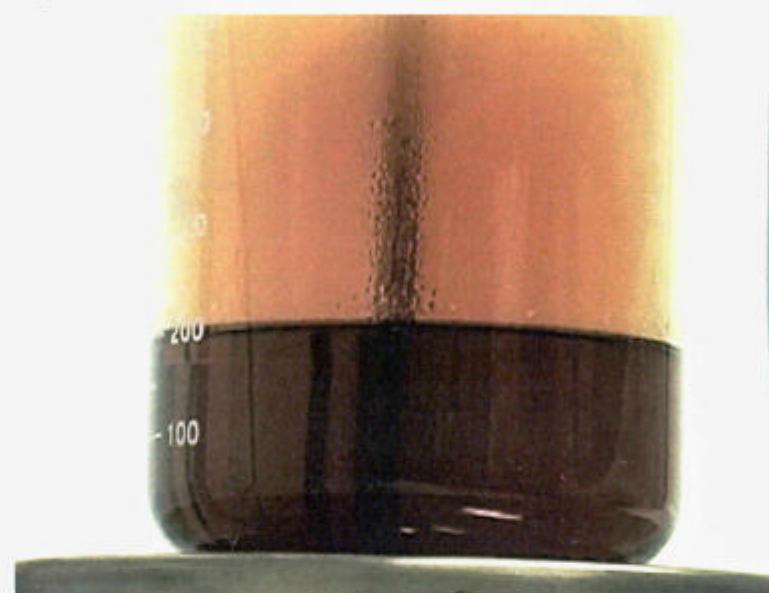


⑥(溶解液濃褐色化, 試験時間: 15分)

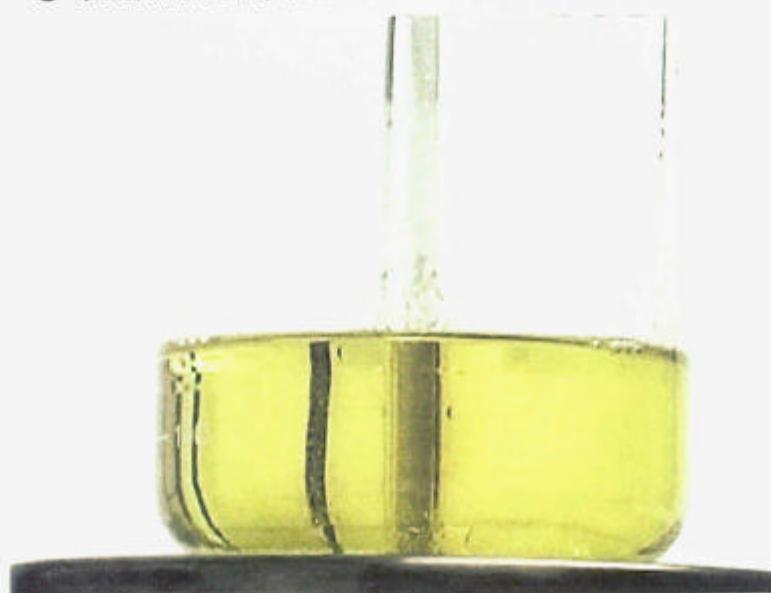
写真 5.6 粒径 90 μm の UO₂ 粉体の 40°Cでの溶解試験(J3)における溶解状況 (2)



⑦(発生気体濃色化, 試験時間: 23分)



⑧(溶解液淡色化, 試験時間: 30分)

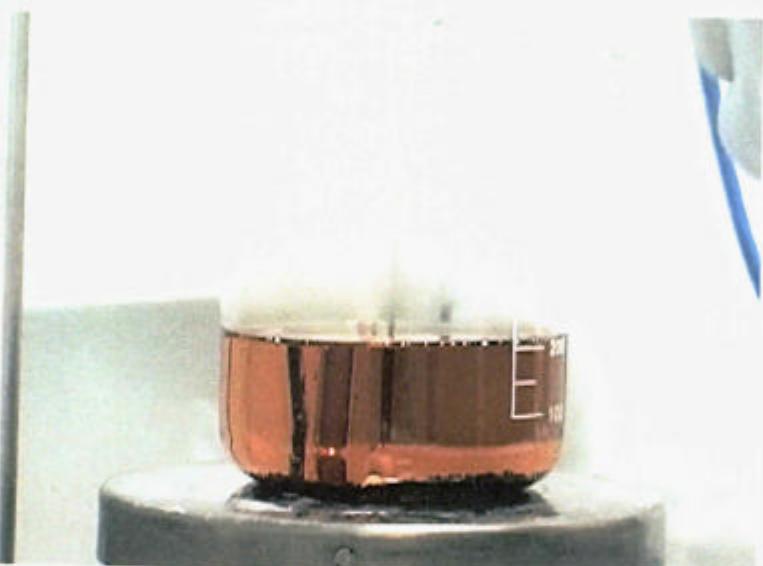


⑨(溶解液黄色化, 試験時間: 150.5分)

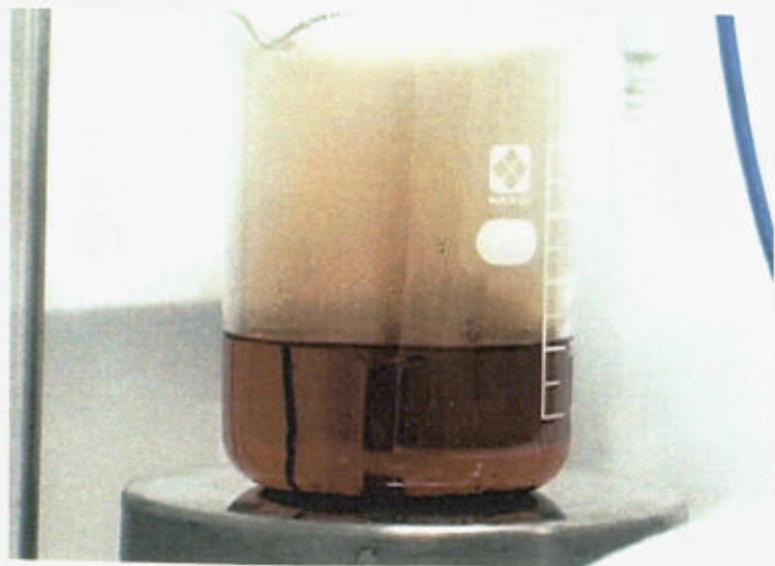
写真 5.7 粒径 90 μm の UO₂粉体の 40°Cでの溶解試験(J3)における溶解状況 (3)



①(錯体投入時, 試験時間: 0分)



②(溶解液淡褐色化, 試験時間: 14.5分)

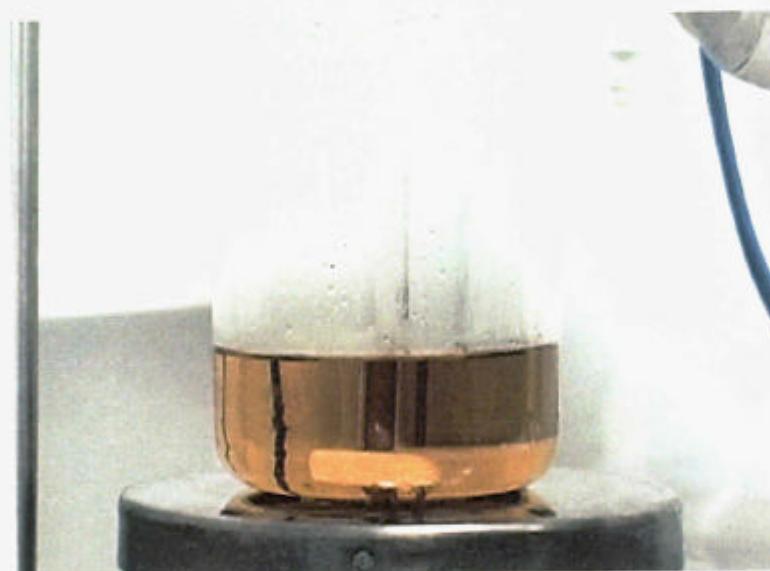


③(気体褐色化, 試験時間: 24分)

写真 5.8 粒径 1mm の UO₂ 粉体の 40°Cでの溶解試験(J4)における溶解状況 (1)



④(溶解液濃褐色, 試験時間: 43分)

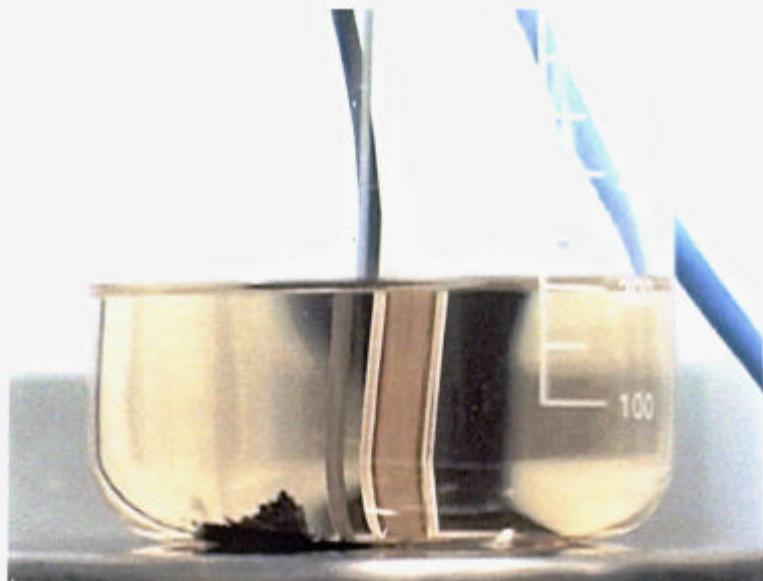


⑤(褐色気体発生少, 試験時間: 133分)



⑥(溶解液淡黄色, 試験時間: 313分)

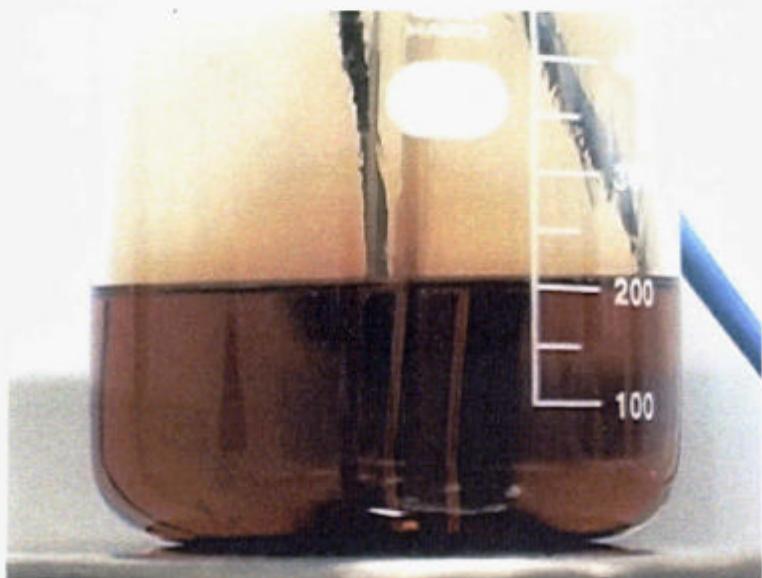
写真 5.9 粒径 1mm の UO_2 粉体の 40°Cでの溶解試験(J4)における溶解状況 (2)



① (錯体投入時, 試験時間: 0 分)

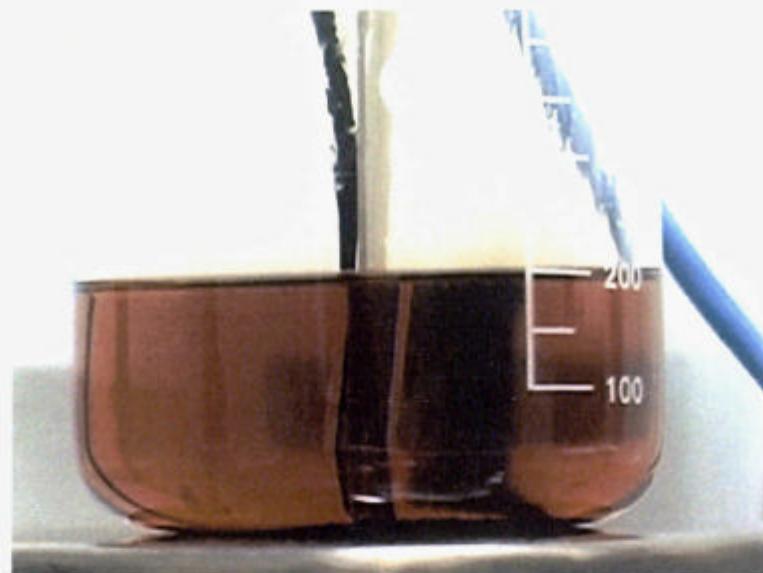


② (溶解液, 気体褐色化, 試験時間: 24 分)

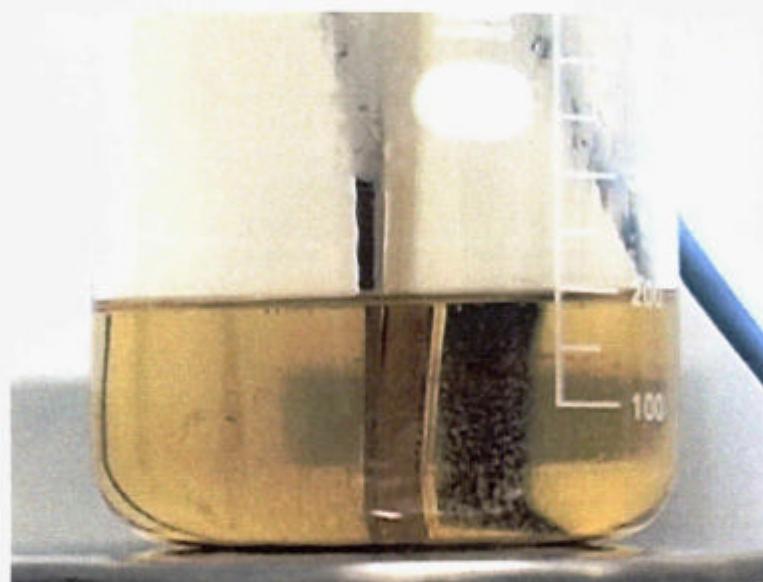


③ (溶解液濃褐色, 試験時間: 34 分)

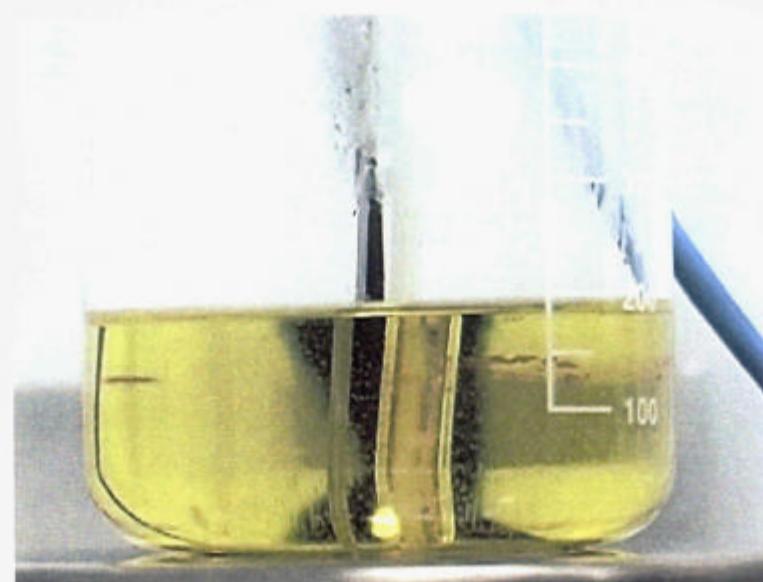
写真 5.10 粒径 0.5mm の UO_2 粉体の 40°Cでの溶解試験(J5)における溶解状況 (1)



④ (溶解液、気体淡褐色化、試験時間：54分)

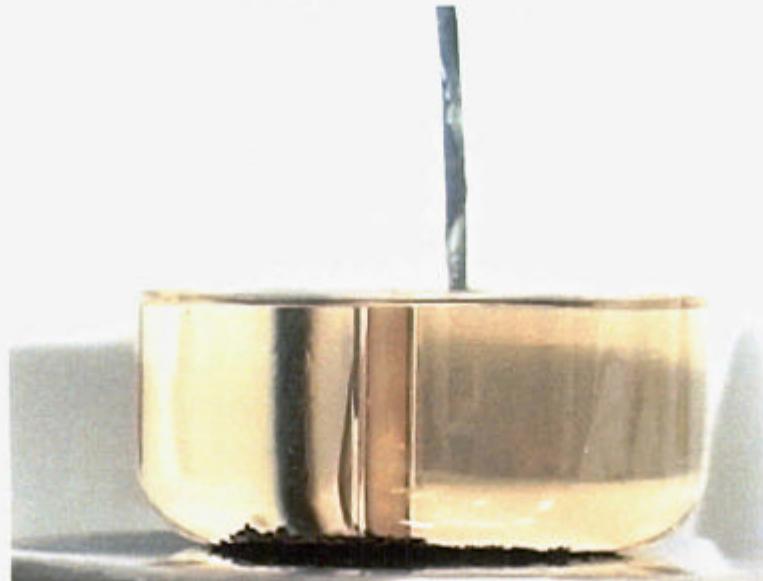


⑤ (溶解液淡褐色、試験時間：144分)

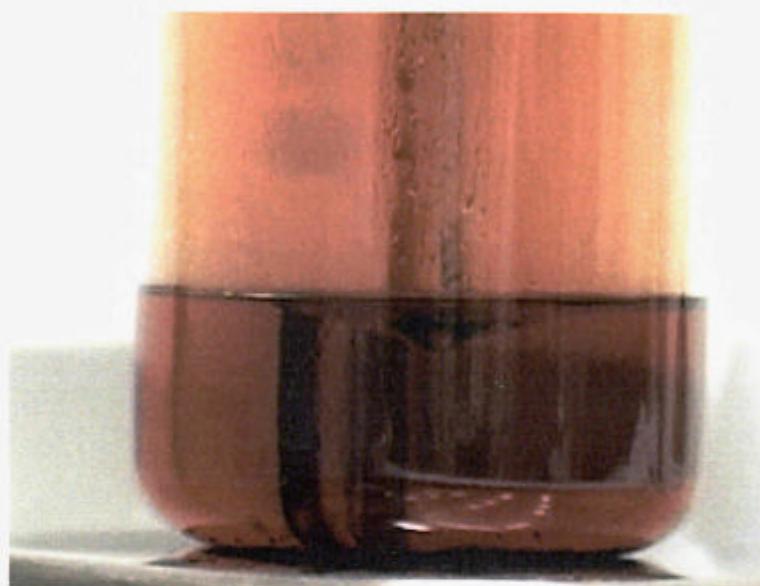


⑥ (溶解液淡黄色、試験時間：300分)

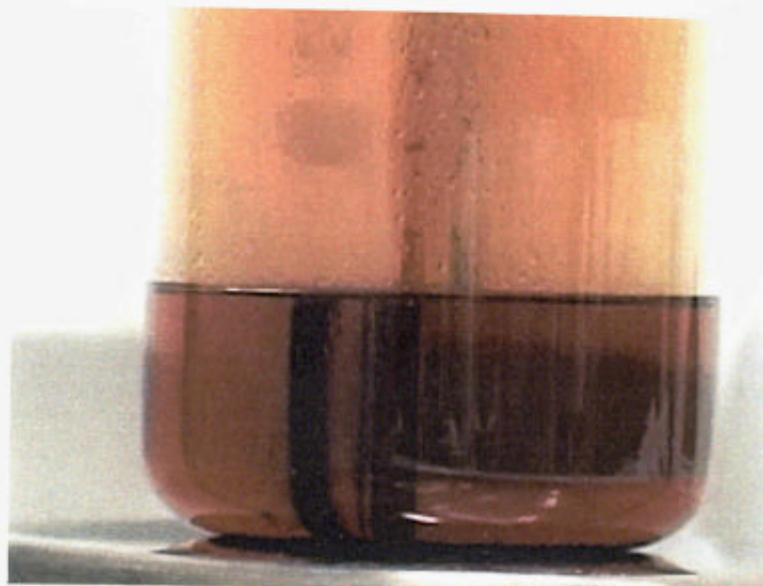
写真 5.11 粒径 0.5mm の UO₂粉体の 40°Cでの溶解試験(J5)における溶解状況 (2)



① (錯体投入時, 試験時間: 0 分)

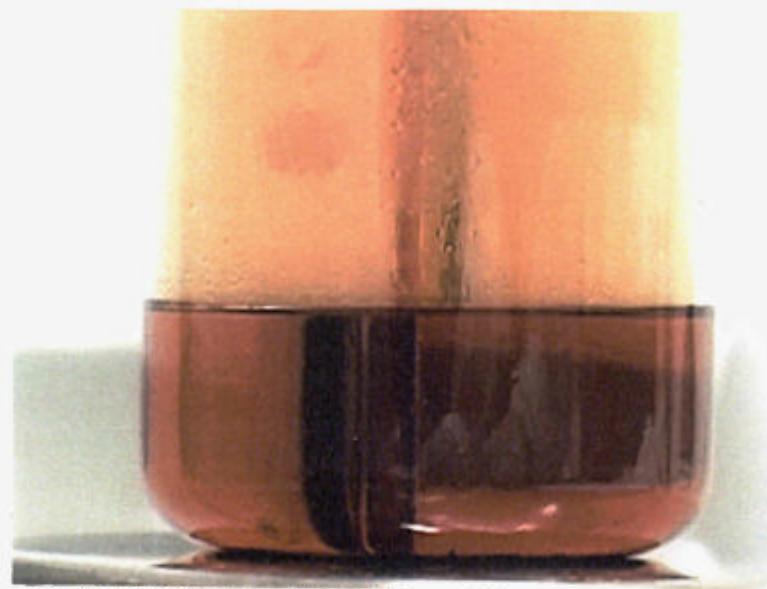


② (溶解液, 気体濃褐色, 試験時間: 22 分)

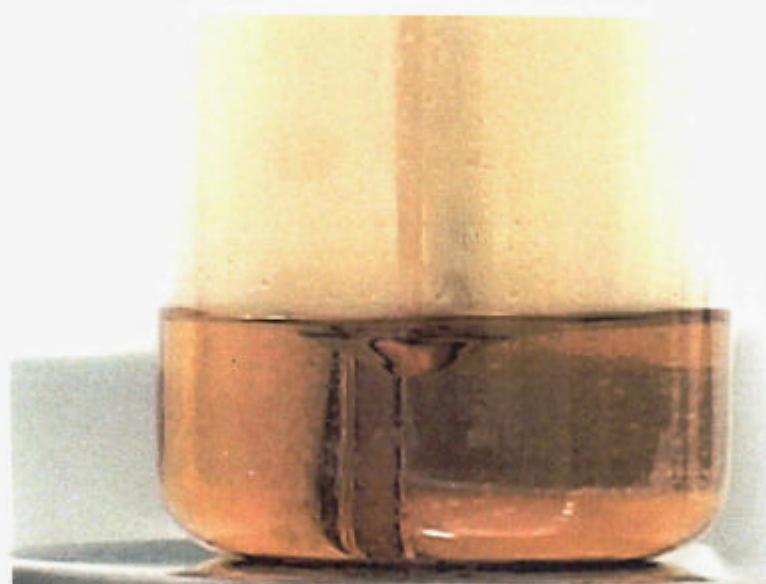


③ (溶解液濃褐色, 試験時間: 32 分)

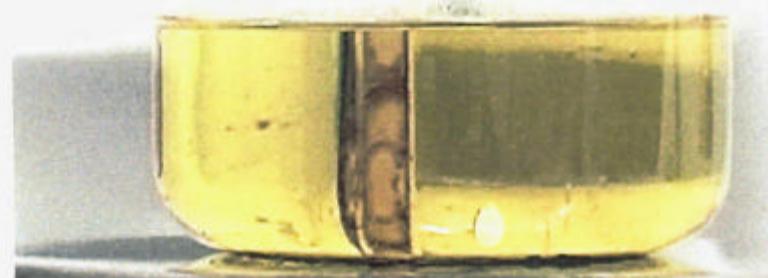
写真 5.12 粒径 1mm の UO₂ 粉体の 50°Cでの溶解試験(J6)における溶解状況 (1)



④ (溶解液薄褐色, 試験時間 : 52 分)

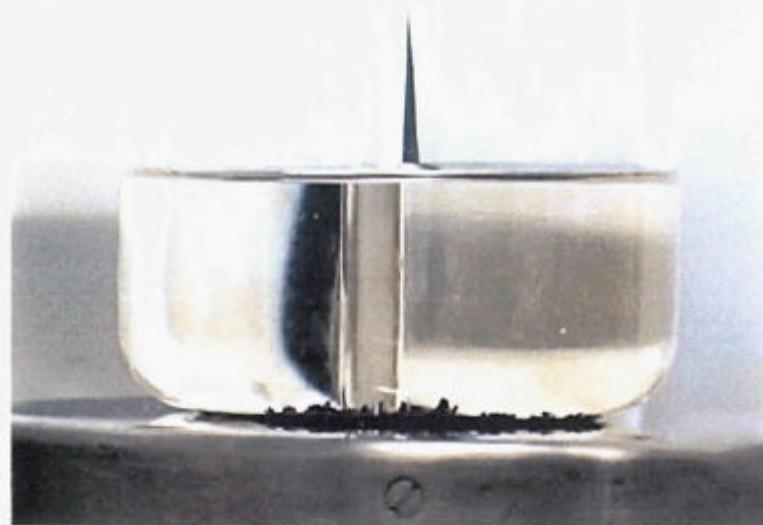


⑤ (溶解液黄色化, 試験時間 : 142 分)

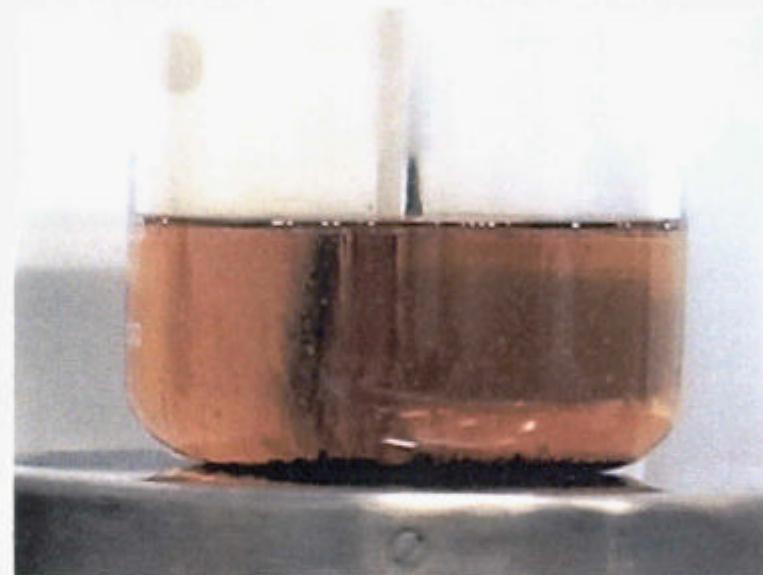


⑥ (溶解液淡黄色, 試験時間 : 322 分)

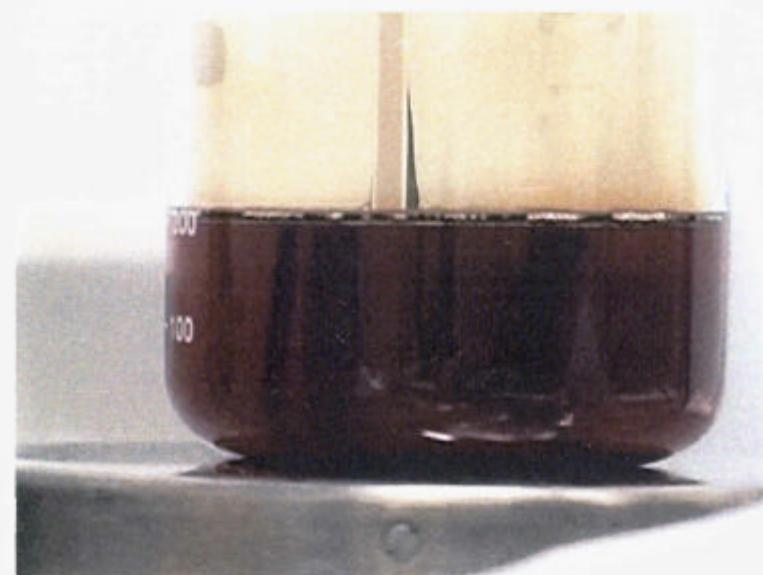
写真 5.13 粒径 1mm の UO₂粉体の 50°Cでの溶解試験(J6)における溶解状況 (2)



① (錯体投入時, 試験時間: 0 分)

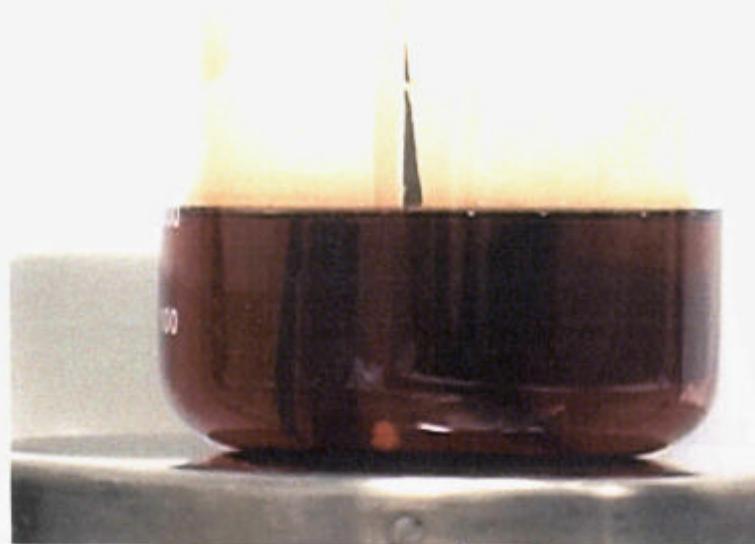


② (溶解液淡褐色, 試験時間: 6 分)

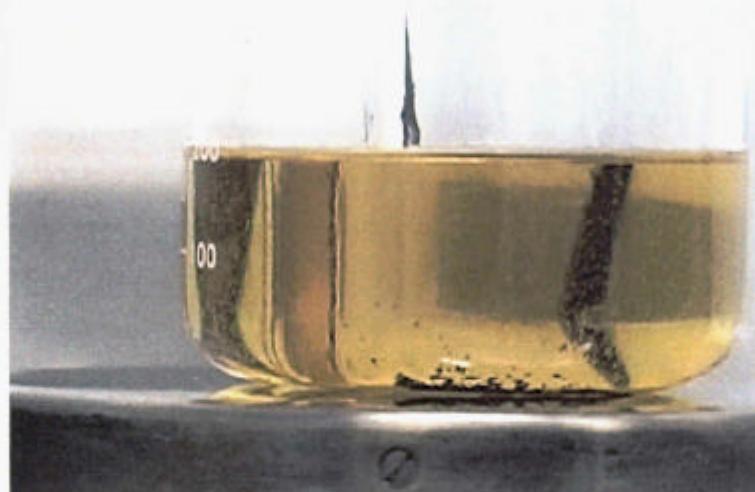


③ (溶解液濃褐色, 試験時間: 12 分)

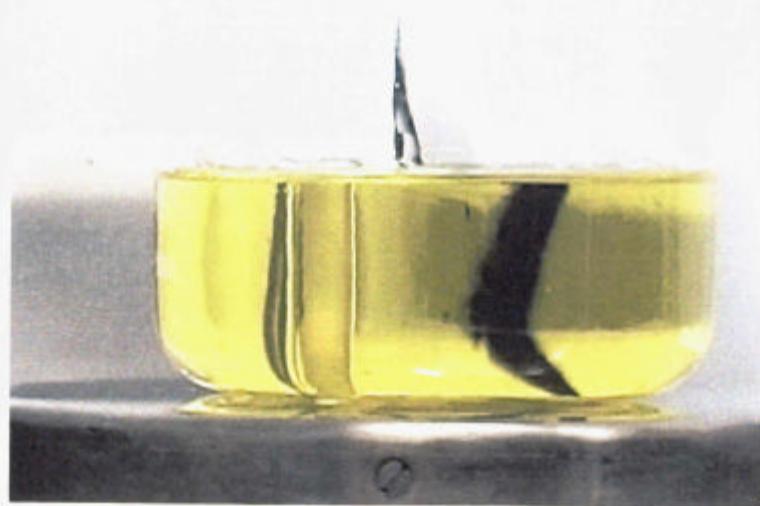
写真 5.14 粒径 1mm の UO₂ 粉体の 60°Cでの溶解試験(J7)における溶解状況 (1)



④(気体発生少、試験時間：25分)



⑤(溶解液淡褐色化、試験時間：95分)



⑥(溶解液淡黄色、試験時間：335分)

写真 5.15 粒径 1mm の UO₂粉体の 60°Cでの溶解試験(J7)における溶解状況 (2)

6. 考察

6.1 溶解速度に及ぼす粉体化学形態の影響

同程度の平均粒径を有し化学形態の異なる、平均粒径 $3.7\mu\text{m}$ の U_3O_8 粉体の溶解試験（J1 試験）および平均粒径 $2.4\mu\text{m}$ の UO_2 粉体の溶解試験（J2 試験）におけるウラン溶解率経時変化の比較を示すが、比較的粒径が類似する U_3O_8 粉体と UO_2 粉体で溶解性に関して顕著な差違は認められなかった。

小粒径の UO_2 粉体と U_3O_8 粉体でウラン溶解率の経時変化に殆ど差違が認められなかったことは、いずれも大きな比表面積を有することが溶解速度を増大させた効果が大きく、酸化物の化学形態の違いによる溶解速度への影響が有意に捉えられなかったためと考えられる。

6.2 溶解速度に及ぼす粉体粒径の影響

図 6.2 に粒径の異なる UO_2 粉体（粒径 $2.4\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ ）を使用した J2～J5 試験における溶解率経時変化の比較を示す。図 6.2 に示すように、粒径が平均粒径 $2.4\mu\text{m}$ (J2 試験) と中間粒径 $90\mu\text{m}$ (J3 試験) と大きく異なる試験の溶解率変化で、飽和レベルに到達した時間は 23 分 (J2 試験) と 30 分 (J3 試験) で大きな差違は無かった。これは中間粒径 $90\mu\text{m}$ (J3 試験) では昇温中に溶解反応熱によると考えられる溶解液温度の上昇が溶解速度に大きく影響したものと考えられる。

しかし、さらに大粒径領域の中間粒径 $500\mu\text{m}$ (J4 試験) および中間粒径 1mm (J5 試験) では粒径が大きく（比表面積は小）なるほど溶解速度がより小さくなる傾向が認められた。

6.3 溶解速度に及ぼす試験温度の影響

溶解速度に及ぼす温度の影響を調べるため、 UO_2 の溶解速度の評価式として、Swanson 等¹⁾ の提案に基づく (4.1)式 を用いて、その影響度を考察した。

(4.1)式より明らかのように、溶解速度は温度が指数関数的に影響することから、溶解速度の比較に際しては、溶解反応熱による温度上昇の影響を十分考慮する必要がある。

反応表面積については、幾何学的な試料表面積の変化だけではなく、試料形態や攪拌条件、反応生成物の介在による試料と溶解液の実効的な接触面積が影響するものと考えられる。

中間粒径が 1mm の UO_2 粉体を使用し、試験温度を変えた J4 (40°C)、J6 (50°C) ならびに J7 (60°C) 試験における溶解率変化の比較を図 6.3 に、硝酸濃度変化の比較を図 6.4 に示す。

図 6.3 より、試験温度が上昇すると溶解速度が増大する傾向が示されているが、

下記評価方法を使用して上述した各試験の溶解速度より活性化エネルギーを評価した。

通常、活性化エネルギーの決定には単位面積当たりの溶解速度のアレニウス・プロットの勾配が使用される。本試験では溶解過程における試料表面積変化は測定されていないことから、文献2)に基づき、試料表面積比は溶解率に依存すると仮定した。

具体的にはJ4、J6ならびにJ7試験で同一粒径(1mm)の粉体を使用していることより、同一溶解率における試料表面積がほぼ同一であると仮定すると、溶解速度のアレニウス・プロット勾配より活性化エネルギーが決定できる。

そこで目標試験温度到達後に各試験における溶解率が類似の値(34~41%)となるサンプリング点を選定し、2点のサンプリング間におけるウラン溶解量変化と時間より溶解速度を求め、アレニウス・プロットを行った結果を図6.5に示す。

図6.5における直線回帰式の勾配より、UO₂のTBP-4.8mol/L硝酸錯体への溶解反応における活性化エネルギーは約11kcal/molと評価された。

この活性化エネルギーは文献2)にて報告されている5~8mol/L硝酸に対するMOX剪断片の値(11kcal/mol)及び未照射UO₂ペレットの値(8~15kcal/mol、硝酸濃度は未確認)と良く一致した。

本検討で活性化エネルギー計算に使用した試験データを表6.1にまとめた。

6.4 溶解反応に及ぼすウラン/硝酸モル比の影響

溶解試験における硝酸濃度変化幅実測値より、消費ウラン/硝酸モル比を計算した結果を表6.2に示す。

表6.2に示すUO₂粉体の溶解試験(J2~J7)における消費ウラン/硝酸モル比は、0.27~0.32と溶解反応式(4.1)より計算される消費ウラン/硝酸モル比3:8=0.38に比較して低めの値となった。

U₃O₈粉体の溶解試験(J1)では消費ウラン/硝酸モル比は0.43となり、溶解反応式(4.3)より計算される消費ウラン/硝酸モル比3:7=0.43の関係に近い事が判った。

上記より、UO₂粉体とU₃O₈粉体の溶解試験における消費ウラン/硝酸モル比には有意な差違があることが判った。

溶解試験における消費ウラン/硝酸モル比が溶解反応式より計算される消費ウラン/硝酸モル比に比較して低くなる原因として、表5.4~表5.10の溶解状況の観察結果に示すように、褐色の反応生成ガス(NO_xと推定)の気相への移動が考えられる。しかし、反応生成ガスの気相への移動は全ての溶解試験で観察されており、UO₂粉体とU₃O₈粉体の溶解試験における消費ウラン/硝酸モル比の差違に大きく影響するものではないと考えられる。

図5.1と図5.2より、小粒径のU₃O₈粉体及びUO₂粉体を用いた試験で硝酸濃度が

変化し始める試験時間は、 UO_2 粉体の方が U_3O_8 粉体に比べて早く、また濃度変化幅も UO_2 粉体の方が大きい。これは上述のように溶解反応に消費されるウランと硝酸のモル比の差違 (UO_2 : 3:8 に対し、 U_3O_8 : 3:7) に起因するものである可能性が大きいと考えられる。

一方図 6.4 に示すように中間粒径 1mm の UO_2 粉体の試験温度を変えた溶解試験 (J4, J6, J7 試験) における硝酸濃度の変化速度は試験温度により異なったが、最終的な変化幅に試験温度による差違は認められなかった。

6.5 溶解率評価誤差

表 5.1～表 5.3 に示した各試験における投入ウラン量より求めたウラン溶解率は、96.4～107.2% となった。ウラン溶解率が 100% 以上となった理由として、下記に示した評価誤差の影響が考えられる。

ウラン溶解率の評価値は 投入ウラン粉体量、投入溶解液量、試験中の溶解液量の減少（蒸発、サンプリング時の採取器具への付着、拭取り分等）、溶解液中ウラン分析精度に依存するが、投入ウラン粉体量は測定精度の高い電子天秤（最小目盛 $0.1 \mu\text{g}$ ）により測定されているので誤差要因より除外した。

上記以外の誤差については、

- ・投入溶解液量の誤差：±0.5%以内
- ・溶解液量の減少：試験終了時の計算溶解液量と回収量の差より ±4% 以内
- ・ウラン濃度の分析誤差：再分析値の変動幅（実績）より ±3% 以内

として、これらを乗算項として処理すると、

$$1.005 \times 1.04 \times 1.03 = 1.077 \quad (6.1)$$

より、溶解率評価誤差は ±7.7% となる。

6.6 機械式粉碎法と酸化熱処理法の適用性

現在、FBR 再処理の前処理工程のうち、燃料ビンから燃料粉を得る方法として、機械的に燃料を破碎して UO_2 粉体を得る機械的粉碎法と、熱処理によって U_3O_8 粉体をえる酸化熱処理法がある。

これら機械式粉碎法と酸化熱処理法によって得られた燃料粉体は、粒径分布について、前者が比較的大きな粒径、後者は微小粒径が得られるという特徴がある。

これまでの試験結果から、2～4 μm 程度の微小粒径においては、化学形態の違いに関わらず試験温度 40°C では 20 分程度で溶解率 90% を達成した。従って、燃料を微小な粒径にできれば、溶解速度の観点からは機械式粉碎法および酸化熱処理法の両者に差異はなく、共に適用可能と考えられる。

粒径 $90\mu\text{m}$ 程度の UO_2 粉体について、溶解速度は初期には比較的小さかったが、25 分程度で溶解率 90% を達成した。従って、数 μm より大粒径の粉体となる可能性があるが、機械式粉碎法は、得られる粉末の粒径が数十 μm 程度であれば、溶解速度の観点からは適用可能と考えられる。

粒径 $500\mu\text{m}$ の UO_2 粉体では 40°C で溶解率が 90% に達するのに約 60 分を要し、粒径 1mm では試験時間 5 時間においてもなお未溶解粉体が観察される等、溶解速度に対する粉体粒径の影響が大きい事が判った。しかし試験温度をパラメータと

した試験結果より粒径 1mm の UO_2 粉体でも溶解温度条件の調整により溶解速度を大きくすることが可能であることがわかり、機械式粉碎法が適用できる可能性はあるものと考えられる。

表6.1 UO₂—TBP硝酸錯体溶解反応の活性化エネルギー計算データ

試験名	J4	J6	J7
錯体投入後の時間 (min)	24	22	12
試験温度 (°C)	43	51	62
試験温度 (K)	316.2	324.2	335.2
1/T (1/K)	0.00316	0.00308	0.00298
溶解率 (%)	34	40.8	33.8
硝酸濃度 (mol/L)	4.3	4.4	4.4
溶解速度を計算した錯体投入後の開始/終了時間 (min)	24／33	22／32	12／19
溶解速度*:k (mol/sec)	2.60E-05	3.20E-05	6.90E-05
In(k) (K)	-10.557	-10.350	-9.581
In(k)-1/T 勾配 (K)	5547		
活性化エネルギー (kcal/mol)	11.02		
	46.12		

*1 試験温度到達後に各試験における溶解率が概ね同等となる時点を間に持つ、
2回のサンプリング間におけるウラン溶解量変化と時間より計算

表6.2 UO₂—TBP硝酸錯体溶解反応におけるU/硝酸モル比

試験名	使用粉体	試験温度 (°C)	最終U溶解 量(mol)	最終硝酸濃度 (mol/L)	硝酸消費量 (mol)	U/硝酸モル 比
J1	U ₃ O ₈ (平均粒径:3.7 μ m)	40	0.069	4.0	0.16	0.43
J2	UO ₂ (平均粒径:2.4 μ m)	40	0.070	3.7	0.22	0.32
J3	UO ₂ (中間粒径:90 μ m)	40	0.071	3.7	0.22	0.32
J4	UO ₂ (中間粒径:1mm)	40	0.069	3.5	0.26	0.27
J5	UO ₂ (中間粒径:0.5mm)	40	0.074	3.5	0.26	0.28
J6	UO ₂ (中間粒径:1mm)	50	0.073	3.5	0.26	0.28
J7	UO ₂ (中間粒径:1mm)	60	0.076	3.5	0.26	0.29

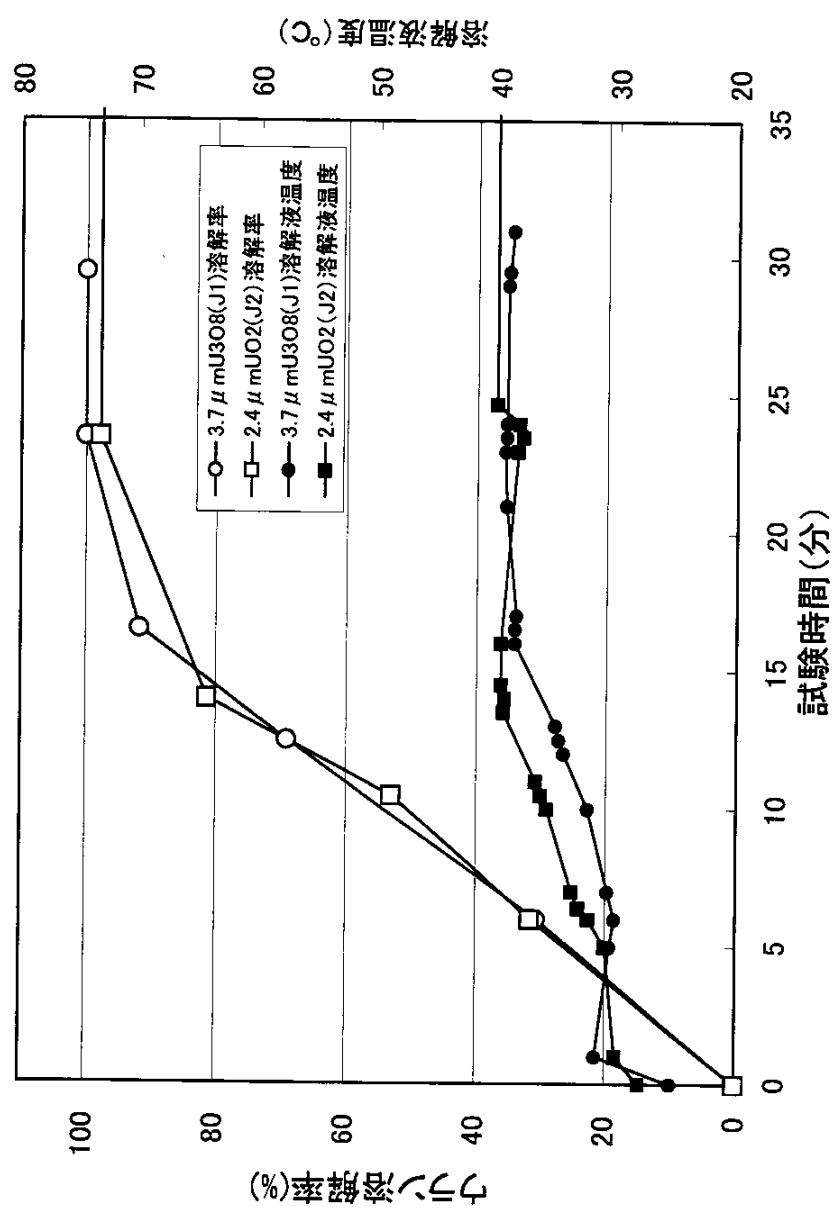


図6.1 U化学形態の異なる溶解試験(J1, J2)におけるU溶解率の比較

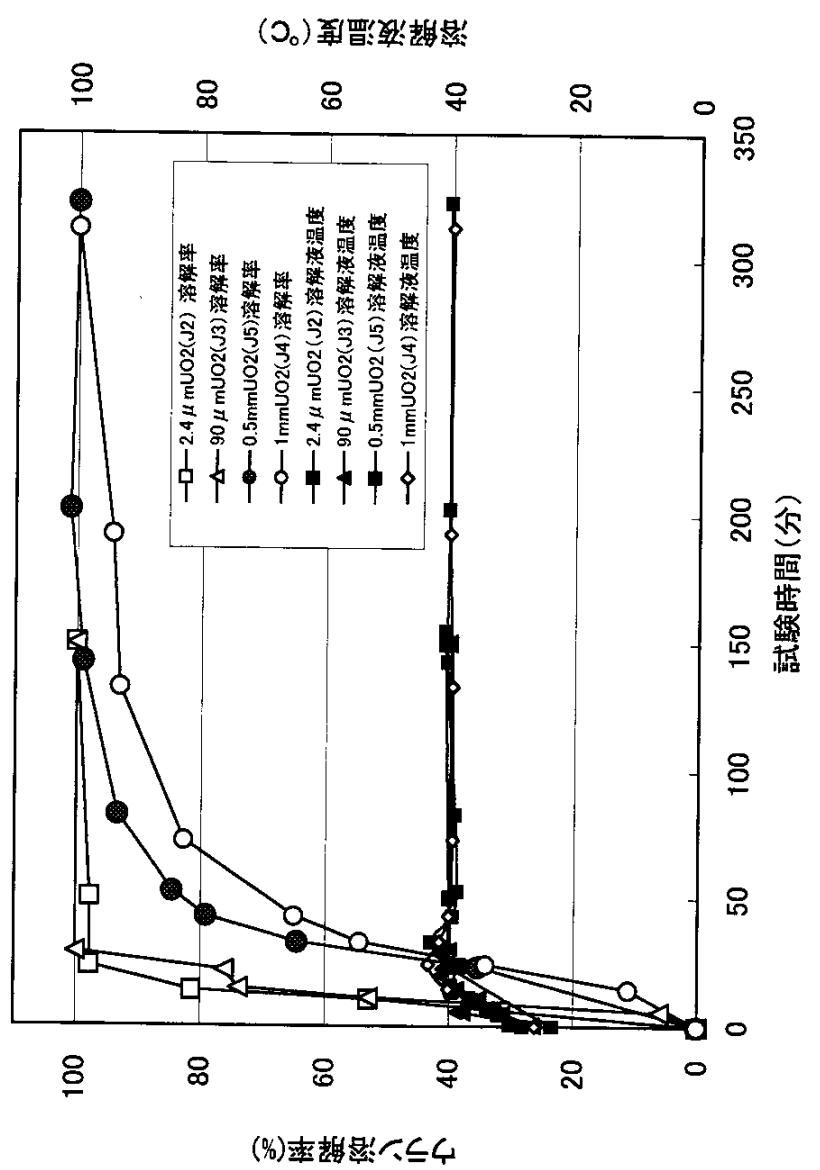


図6.2 粉体粒径の異なる溶解試験(J2, J3, J4, J5)における溶解率の比較

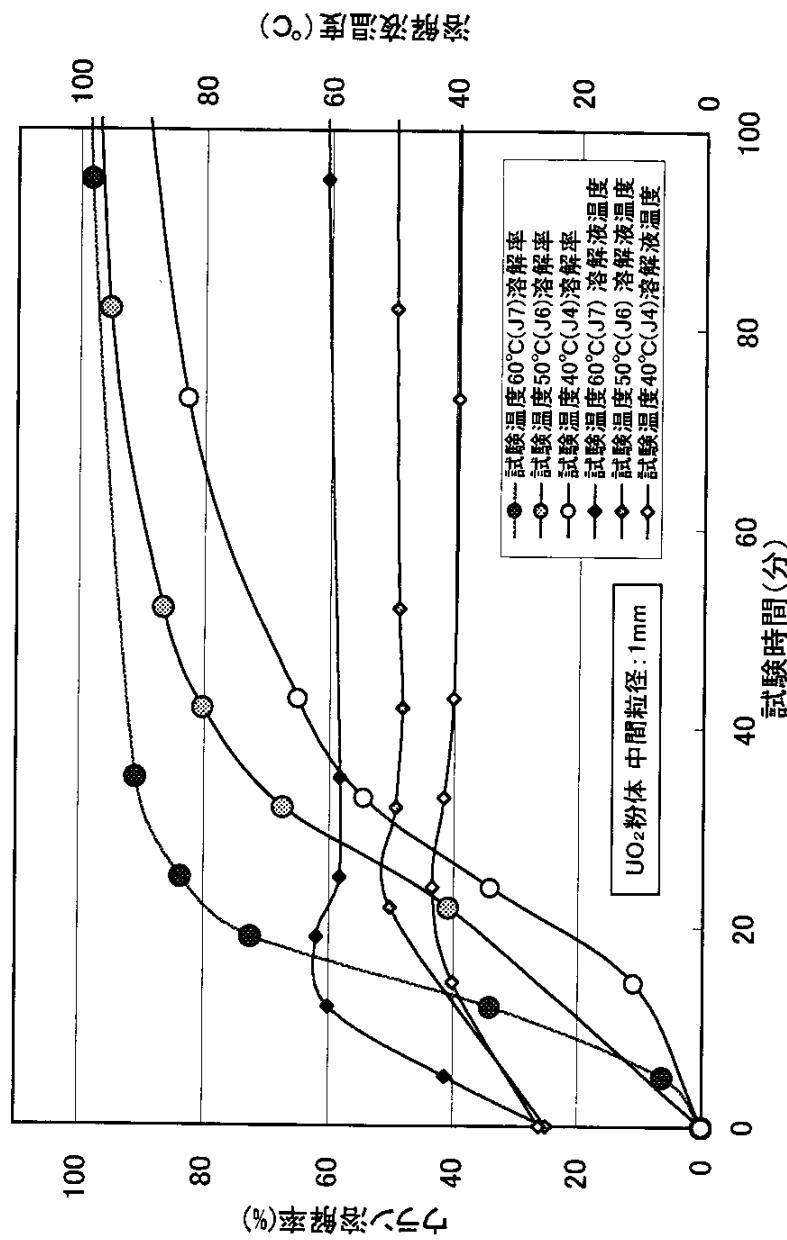


図6.3 試験温度を変えた溶解試験(J4, J6, J7)における溶解率の比較

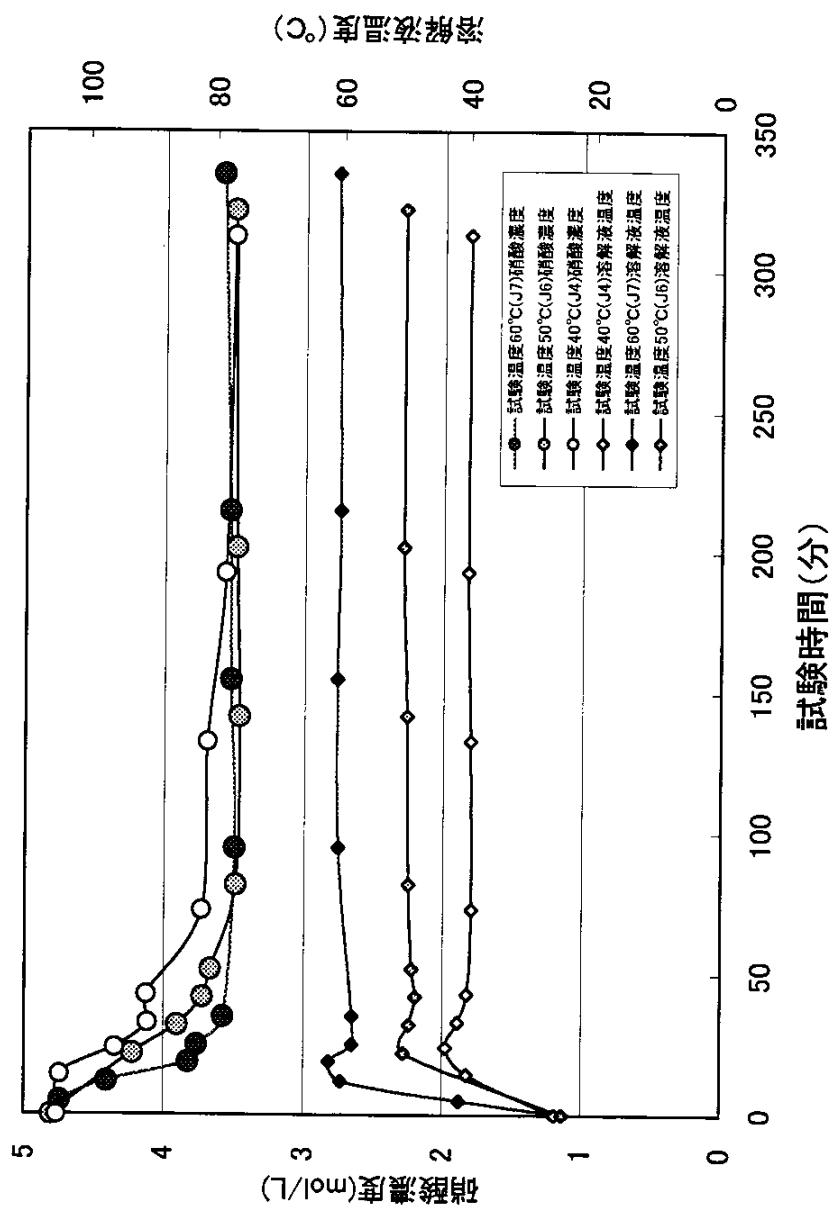


図6.4 試験温度を変えた溶解試験(J4, J6, J7)における硝酸濃度変化の比較

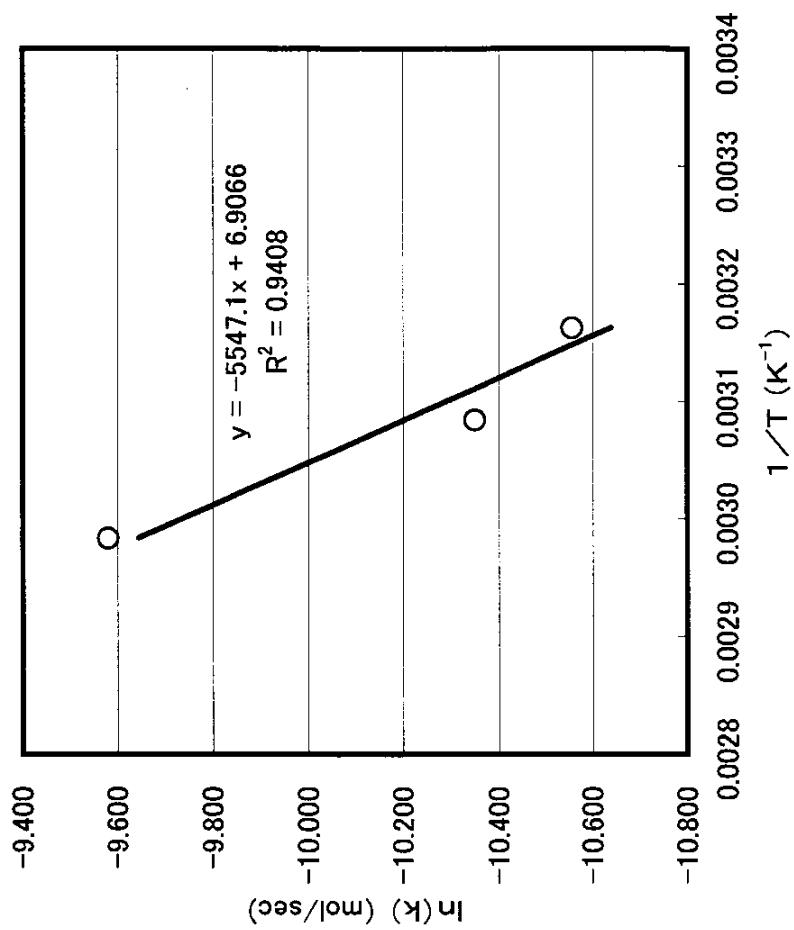


図6.5 溶解速度データのアレニウスプロット図

(注) 各プロット点で硝酸濃度及び溶解率が同程度である事より、試料比表面積は同一とし、グラフの傾きには影響しないとした。

7. おわりに

本試験の実施により下記事項が明らかとなった。

- ① 比較的粒径が類似する U_3O_8 粉体（平均粒径 $3.7 \mu\text{m}$ ）と UO_2 粉体(平均粒径 $2.4 \mu\text{m}$)で溶解性に関して顕著な差違は認められなかった。これは両者がともに大きな比表面積を有することが溶解速度を増大させた効果が大きく、酸化物の化学形態の違いによる溶解速度への影響が有意にとらえられなかつたためと考えられる。
- ② UO_2 粉体の粒径を変えた試験（平均粒径 $2.4 \mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ ）により、粉体粒径が大きくなるほど溶解速度が小さくなる傾向が確認された。粒径 1mm では試験時間 5 時間ににおいてもなお未溶解粉体が観察される等、溶解速度に対する粉体粒径の影響が大きい事が判った。
- ③ 中間粒径が 1mm の UO_2 粉体を使用し、温度をパラメータとした試験により、温度が高くなる程、溶解速度が大きくなる溶解速度の温度依存性が確認され、活性化エネルギーとして 11 kcal/mol が得られた。
- ④ 硝酸濃度が変化を開始する時間については小粒径の U_3O_8 粉体及び UO_2 粉体では UO_2 粉体の方が U_3O_8 粉体に比べて早く、また変化幅も UO_2 粉体の方が大きくなつた。これは溶解反応に消費されるウランと硝酸のモル比の差違 ($\text{UO}_2 : 3:8$ に対し、 $\text{U}_3\text{O}_8 : 3:7$) に起因するものである可能性が大きいと考えられる。
- ⑤ 燃料を微小な粒径にすることができるれば、溶解速度の観点からは 40°C において機械式粉碎法および酸化熱処理法の両者に差異はなく、共に適用可能と考えられる。これに対し、機械式粉碎法で想定される粒径 1mm では $40^\circ\text{C} \sim 5$ 時間の溶解条件で全溶解しない事が確認されたが、試験温度をパラメータとした試験結果より粒径 1mm の UO_2 粉体でも溶解温度条件の調整により溶解速度を大きくすることが可能であることより、溶解温度の調整により機械式粉碎法が適用できる可能性はあるものと考えられる。

8. 今後の課題

本試験を通じて明らかとなった今後の課題を以下に示す。

① 機械式粉碎法の適用条件検討

機械式粉碎法により得られる粒径分布の燃料粉体を、プロセス設計上必要とされる処理時間内で溶解させることができる温度条件の検討。

② MOX 燃料への適用性検討

本試験では機械式粉碎法の UO₂ 燃料への適用見通しが得られたが、MOX 燃料の適用性については本試験結果から予測することは困難であり、機械式粉碎法で得た MOX 粉体の溶解速度データ取得が必要と考えられる。

③ プロセス設計検討

今後さらにプロセス設計検討を進めるためには、温度パラメータの他に、燃料表面積、硝酸濃度、ウラン濃度をパラメータとした溶解速度データを蓄積する必要がある。

9. 参考文献

- 1) J.L.Swanson et al “ Laboratory Studies of Shear/Leach Processing of Zircaloy Clad Metallic Uranium Reactor Fuel” PNL-5708 UC-70 (1985)
- 2) 根本慎一他 “高速炉照射済燃料の溶解に関する研究” 動燃技報 No.95 (1995)