

TBP-硝酸溶媒への  
U, Pu混合酸化物の溶解  
(研究報告)

2002年5月

核燃料サイクル開発機構  
東 海 事 業 所

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大字村松4-49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

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)

2002



2002年5月

## TBP-硝酸溶媒への U, Pu 混合酸化物の溶解 (研究報告)

宮原幸子\*, 杉剛\*<sup>2</sup>, 川崎諭\*<sup>2</sup>, 柴正憲\*<sup>3</sup>, 斎藤和則\*<sup>3</sup>, 駒義和\*, 菅沼隆\*<sup>4</sup>, 青嶋厚\*,

### 要　　旨

硝酸を含む TBP (TBP-硝酸溶媒) を用いて混合酸化物 (MOX) 粉末から U 及び Pu を選択的に溶解する方法 (粉化燃料抽出法) を検討している。この方法は硝酸による溶解工程および TBP 溶媒による抽出から成る工程 (共除染工程) を一体化でき、比較的低温かつ大気圧で操作できるので、再処理工程の簡素化が期待できる。Pu 酸化物は U 酸化物と比較して硝酸に溶解しにくいことから Pu の溶解挙動を把握する必要があり、TBP-硝酸溶媒への Pu と U の混合酸化物 (MOX ペレット焙焼粉) の溶解特性を調査した。

U, Pu 混合酸化物 (Pu 富化度 ( $Pu/(Pu+U)$ ) 18%) の焼結ペレットを、空気雰囲気中 400°C で 4 時間加熱し平均粒径約 10 μm の U, Pu 混合酸化物の粉末を調製した。この粉末 (MOX ペレット焙焼粉) を 4.74 mol/L 硝酸を含む TBP 溶媒に投入し 300 分攪拌した。

MOX ペレット焙焼粉 6 g を 20 mL に投入した試験では、300 分経過後の TBP 溶媒中の Pu 濃度は 0.17 mol/L となり、初期投入量の約 9 割が溶解した。MOX ペレット焙焼粉は硝酸を含む TBP 溶媒に溶解することが分かった。このときの初期の溶解速度は、同条件下での MOX 燃料の硝酸水溶液への溶解速度とほぼ一致した。Pu の溶解速度は硝酸水溶液系の溶解速度から推測できるものと考えられる。また、MOX 中に含まれる Am も、Pu より溶解速度が遅いものの硝酸を含む TBP 溶媒に溶解することが分かった。

\* 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

\*<sup>2</sup> 検査開発株式会社

\*<sup>3</sup> 常陽産業株式会社

\*<sup>4</sup> 環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部 施設運転グループ

May, 2002

Dissolution of uranium and plutonium oxide using TBP-HNO<sub>3</sub> complex  
(Reserch Document)

Sachiko MIYAHARA\*, Tsuyoshi SUGI\*<sup>2</sup>, Satoshi KAWASAKI\*<sup>2</sup>, Masanori SHIBA\*<sup>3</sup>, Kazunori SAITO\*<sup>3</sup>, Yoshikazu KOMA\*, Takashi SUGANUMA\*<sup>4</sup>, Atsushi AOSHIMA\*,

### Abstract

The current technology for the selective separation of plutonium and uranium from spent nuclear fuel (MOX) using TBP-HNO<sub>3</sub> complex is being developed (Powdered fuel extraction process). It is promising to simplify the reprocessing process for the selective separation because of its potential to unite the chemical processes, dissolution process using nitric acid and co-extraction process using TBP solvent, and to operate under the ambient pressure and at relatively "mild" temperature. Plutonium oxide has reported to provide slower dissolution than uranium oxide in nitric acid. In this work dissolution behaviors of plutonium into TBP-HNO<sub>3</sub> complex from powdered plutonium and uranium mixed oxide were examined.

The powdered MOX fuel (average particles size 10 μ m) was prepared from PuO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub> pellets by heating for 4 hours at 400°C. The prepared powder was dissolved into TBP-4.74mol/L HNO<sub>3</sub> complex and was stirred for 300 minutes.

In the test with 6 grams of powdered MOX fuel and 20 mL of the TBP-HNO<sub>3</sub> complex, the concentration of plutonium reached 0.17 mol/L and about 90 percent of plutonium was dissolved. It is experimentally confirmed plutonium was dissolved into the TBP-HNO<sub>3</sub> complex from plutonium and uranium mixed oxide. The early dissolution rate was almost the same as that obtained with nitric acid solution. It is likely to predict the dissolution rate from the rate for nitric acid solution. Americium that was contained in the MOX fuel was also dissolved into the TBP-HNO<sub>3</sub> complex, but was slower than plutonium.

---

\* Recycle Process Technology Group, Advanced Fuel Recycle Technology Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

\*<sup>2</sup> Inspection Development Company Ltd.

\*<sup>3</sup> Joyo Industry

\*<sup>4</sup> Operation Management Group, Advanced Fuel Recycle Technology Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 試験概要 .....	2
3. 試験条件 .....	3
3.1 MOX ペレット焙焼粉 .....	3
3.1.1 MOX ペレット焙焼粉の調整法 .....	3
3.1.2 ペレット及びMOX ペレット焙焼粉の性状 .....	3
3.2 TBP-硝酸溶媒組成 .....	6
3.3 溶解方法 .....	6
3.4 Pu, Am 濃度分析方法 .....	7
4. 試験結果及び考察 .....	8
4.1 溶解熱 .....	8
4.2 Pu, Am 溶解率 .....	8
4.3 Pu 溶解速度 .....	13
4.4 溶解残さ .....	14
4.5 溶解液の処理 .....	15
5. おわりに .....	16
6. 参考文献 .....	17

図 目 次

図 2.1 試験フロー .....	19
図 3.1 MOX ペレット焙焼粉の粒度分布（体積標準） .....	20
図 3.2 試験装置概要 .....	21
図 4.1 温度変化（9g 試験） .....	22
図 4.2 温度変化（6g 試験） .....	23
図 4.3 温度変化（4g 試験） .....	24
図 4.4 溶解率（9g 試験） .....	25
図 4.5 溶解率（6g 試験） .....	26
図 4.6 溶解率（4g 試験） .....	27
図 4.7 Pu 溶解率の比較 .....	28

写 真 目 次

写真 3.1 ペレット焙焼粉 SEM 写真 .....	29
写真 4.1 ペレット焙焼粉投入直後の様子 .....	30
写真 4.2 60 分後の様子 .....	30
写真 4.3 ろ過後のろ紙 .....	31
写真 4.4 ろ過後の TBP-硝酸溶媒 .....	32
写真 4.5 希硝酸と接触後の TBP-硝酸溶媒の様子 .....	33

## 表 目 次

表 3.1 MOX ペレットの同位体組成 .....	3
表 3.2 MOX ペレットの不純物組成 .....	3
表 3.3 MOX ペレットおよびその焙焼粉の O/M .....	4
表 3.4 MOX ペレット焙焼粉の粒度分布 .....	4
表 3.5 MO <sub>2</sub> の格子定数 .....	5
表 3.6 MOX ペレット焙焼粉 (30g) の線量率 .....	6
表 4.1 Pu 及び Am の溶解率 .....	10
表 4.2 Pu の溶解率 .....	13
表 4.3 Am の溶解率 .....	13
表 4.4 溶解残さの線量率 .....	14
表 4.5 Pu 溶解率 (硝酸への再溶解) .....	15

## 1. はじめに

超臨界流体を用いた U, Pu の抽出分離は、1990 年代から米国 Idaho 大学、日本原子力研究所等で検討され、U 及び Pu が抽出できることが報告されている<sup>1-8)</sup>。いずれも U, Pu 等の金属イオンを含む硝酸水溶液に TBP を含む超臨界 CO<sub>2</sub>を接触し、目的金属を TBP 化合物として回収する分離法で、有機溶媒を起源とする廃棄物の発生量を大幅に低減できるとして期待されている。

名古屋大学及び三菱重工業株式会社（以下、三菱重工）はこの分離方法を発展させ、金属酸化物から直接 U, Pu を回収する方法を提案した<sup>9-11)</sup>。これにより、金属酸化物を硝酸に溶解する作業を省略することができる。また、使用する硝酸量の削減、ひいては大幅な二次系廃棄物の削減効果があるものと期待されている。三菱重工はこの方法を Super-DIREX 法と称している<sup>11)</sup>。超臨界二酸化炭素は、他の超臨界流体と比較して臨界温度、臨界圧力が比較的低い。しかし、高圧流体のハンドリングが必要であり安全性に関する対策が必要である。

常圧下で TBP-硝酸溶媒に金属酸化物を溶解する方法は、超臨界流体抽出に関する基礎研究の一環として三菱重工<sup>12)</sup>、名古屋大学<sup>13)</sup>でそれぞれ実施されている。その結果、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>及びNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は溶解するが、SrO は溶解しないことが分かっている。この方法は超臨界流体を使用せずに、つまり常圧条件で、Super-DIREX 法と同様の機能を実現できると考えられる（以下、「粉化燃料抽出法」という。）。

高速炉燃料中には約 20~30% の Pu が含まれる。Pu 酸化物は U 酸化物と比較して硝酸に溶解しにくいことから Pu の溶解挙動を把握する必要がある。そこで、硝酸を含む TBP（以下、TBP-硝酸溶媒という。）への Pu と U の混合酸化物（MOX ペレット焙焼粉）の溶解特性を調査した。

粉化燃料抽出法は酸化物核燃料から U, Pu を液体である有機溶媒に選択的に移すことで分離する。この現象は、有機溶媒への金属イオンの「溶解」であるとともに、酸化物固体と有機溶媒間の分配という観点から「抽出」とも表現できるが、本報告では用語として「溶解」を用いた。

## 2. 試験概要

粉化燃料抽出法におけるPuの溶解反応は式2.1, 2.2で示すようにTBPに含まれる硝酸によりPu<sup>4+</sup>イオンとなった後、TBPと錯体を作るものと予想される。式2.2の反応が十分進行しやすないと仮定すれば、式2.1の反応が律速段階となり硝酸水溶液中での溶解反応と似た性質を示すと考えられる。



硝酸溶液への溶解（式2.1）では、燃料の露出比表面積の増大とともに溶解性が向上し、ペレット試料より粉体試料の方が溶解速度が速いことが知られている<sup>14)</sup>。

同様の効果を期待して、乾式熱処理法によりMOXペレットを粉体化し、得られた焙焼粉を用いて試験を実施した。UO<sub>2</sub>がU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>に酸化する時の体積膨張を利用して燃料を粉体化した。

試験フローを図2-1に示す。はじめにU, Puの焼結ペレットを酸化熱処理により粉体とした（以下、MOXペレット焙焼粉という）。これをあらかじめ調製しておいたTBP-硝酸溶媒（溶解液）に投入しホットスター上で加温、攪拌した。溶解液の温度変化を測定しながら、一定時間毎に溶解液を採取し、溶解液中のPu, Amの濃度を測定した。物質収支を求めるため、溶解残さをろ過により回収し、硝酸水溶液で再び溶解操作を行った。

溶解操作の終了後、U, Puを含む有機溶媒から希硝酸を用いて金属を逆抽出した。

### 3 試験条件

#### 3.1 MOX ペレット焙焼粉

##### 3.1.1 MOX ペレット焙焼粉の調製法

原料となる MOX ペレットは、JNC の 1:1MOX 転換粉と BNFL の IDR(Integrated Dry Route) 法 UO<sub>2</sub> 粉末をポールミルにて Pu 富化度 (Pu/Pu+U) が 18% になるよう調整し焼結した。このペレットを空気雰囲気中 400°C で 4 時間加熱し粉末を得た。焙焼後、殆どが粉体化していたが、スパチュラで押さえると崩れる程度のものが塊状に残った。処理後の粉末は乳鉢に移し、塊状に残ったものを乳棒で粉碎しながら均一になるように手混合を行った。

##### 3.1.2 ペレット及び MOX ペレット焙焼粉の性状

###### (1) 同位体組成

MOX ペレットの同位体組成 (分析値) を表 3.1 に示す。Pu 富化度は 17.4 % であった。

表 3.1 MOX ペレットの同位体組成

	プルトニウム	ウラン
含有率	15.256 % Pu	72.071 % U
同位体組成	Pu-238 : 1.043 % Pu-239 : 63.192 % Pu-240 : 25.722 % Pu-241 : 5.937 % Pu-242 : 4.106 %	U-234 : 0.019% U-235 : 0.604% U-236 : 0.005% U-238 : 99.372%
Am-241 含有量	2.80 %	—

同位体分離日 12 年 2 月 18 日

###### (2) 不純物組成

MOX ペレットの不純物組成 (分析値) を表 3.2 に示す。

表 3.2 MOX ペレットの不純物組成

成分	分析値 (ppm)	成分	分析値 (ppm)
Ag	< 5	Mn	70
Al	< 100	Ni	< 50
B	< 5	Si	212
Cd	< 5	V	< 50
Cr	< 50	Zn	< 100
Cu	< 10	Cl	< 10
Fe	118	F	< 10
Mg	< 15	N	< 50

## (3) O/M

MOX ペレットおよびその焙焼粉の O/M を表 3.3 に示す。

表 3.3 MOX ペレットおよびその焙焼粉の O/M

	MOX ペレット	MOX ペレット焙焼粉
O/M	1.97	2.42

## (4) 粒度分布

MOX ペレット焙焼粉の粒度分布測定値を表 3.4 に示す。

粒度分布は、粒径に対する個数分布を測定した。個数基準はこの分布を累積し、体積基準は粒径から球として体積を求めその分布を累積した。100%に満たないのは、検出範囲に入らない粒子分と考えられる。また、個数基準および体積基準から算出した値にずれがあることから粒径分布が一様ではないと推定される。図 3.1 に体積基準の値をプロットしたものを見ると、MOX ペレット焙焼粉の平均粒径は約 10  $\mu\text{m}$  であった。

表 3.4 MOX ペレット焙焼粉の粒度分布

粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	個数基準 (%)	体積基準 (%)
45.00	100	99.8
31.00	100	98.1
22.00	100	93.0
16.00	100	84.1
11.00	100	69.5
4.50	99.99	53.3
5.30	99.97	39.9
3.70	99.92	28.5
2.60	99.82	19.9
1.80	99.60	13.5
1.30	99.20	9.4
0.88	98.26	6.1
0.60	99.34	4.0
0.43	92.81	2.7
0.30	85.95	1.8
0.17	60.25	0.9
0.10	0	0.5

## (5) X 線回折

MOX ペレットおよびその焙焼粉の X 線回折分析を行った。MOX ペレットについては  $M_0_2$  を ( $M = U$  または  $Pu$ )、焙焼粉については、 $M_0_2 \pm x$  と  $U_3O_8$  を同定した。 $M_0_2$  および  $M_0_2 \pm x$  の格子定数を表 3.5 に示す。MOX ペレット ( $Pu$  富化度約 17.4%) の  $M_0_2$  の格子定数は、 $Pu$  富化度約 15% の  $PuO_2 - UO_2$  固溶体の文献値<sup>15)</sup> とほぼ一致した。焙焼後の格子定数の低下は、 $UO_2$  が  $U_3O_8$  に酸化されたためと考えられる。

測定条件

スキャンスピード :  $4^\circ / \text{min}$  and  $2^\circ / \text{min}$ , スキャンステップ :  $0.02^\circ$

操作範囲 :  $2\theta = 10 - 90^\circ$  and  $110 - 140^\circ$

X 線 : Cu K $\alpha$  / 40kV / 40mA

表 3.5  $M_0_2$  の格子定数

	MOX ペレット	MOX ペレット焙焼粉
$M_0_2$ および $M_0_2 \pm x$ の格子定数	5.4639	5.43

## (6) SEM 観察

SEM 装置の具合により 100 倍の倍率で観察した。100  $\mu\text{m}$  程度の塊状の焙焼粉が確認された（写真 3.1）。

## (7) 線量率

ガラス及び鉛容器中の MOX ペレット焙焼粉 30g の線量率をグローブボックス内のビニルバッグ越しに測定した結果を表 3.6 に示す。

表 3.6 MOX ペレット焙焼粉 (30g) の線量率

線量率, $\mu\text{Sv}/\text{h}$			
	ガラス容器表面 ( $\gamma$ )	鉛容器表面	
		( $\gamma$ )	(n)
0cm	> 1,000	38	
10cm	350	20	1.5
50cm	50	8	

### 3.2 TBP-硝酸溶媒組成

TBP (100%, 80mL) と硝酸 (約 13.2mol/L, 80mL) を 30 分間接触し静置により相分離した。有機相のみを新たな硝酸を用いて同様の操作を行い TBP-4.74mol/L 硝酸溶媒約 100mL を得た。溶媒中の硝酸は溶媒の 100 倍体積の H<sub>2</sub>O で逆抽出し、中和滴定法により定量分析した。TBP-硝酸溶媒中の TBP および水の濃度は約 2.9 mol/L, 1.5mol/L と推定される<sup>16)</sup>。

### 3.3 溶解方法

試験装置概要を図 3.2 に示す。沸点以下の硝酸溶液による U の溶解速度は、硝酸濃度、溶解温度に依存する<sup>14)</sup>。本試験でも同様の傾向であると仮定して、試験条件を決定した。圧力、温度、時間等の条件は、TBP の引火点 (146<sup>17)</sup> °C) 及び作業時間等を考慮して設定した。本試験では、UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> や Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> に対して TBP が 1 : 2 の錯体が生成すると仮定し、TBP-硝酸溶媒 20mL に保持できる PuO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub> の最大濃度を評価するのに十分な量 (9g) を使用した。また、全量を溶解させることを目的として MOX ペレット焙焼粉をそれぞれ 6 g, 4 g 用いた試験を実施した。溶解温度については、MOX ペレット焙焼粉の投入直後に溶解とともに溶媒液温が上昇するため、安全の観点から、溶媒液の温度上昇が観察されなくなつてから手動で 50°C に調整した。試験条件を以下にまとめると。

#### 試験条件

溶解液：TBP-4.74mol/L 硝酸溶媒 20mL

溶解温度：50°C

溶解時間：300 分

MOX ペレット焙焼粉量：9, 6, 4 g

### 3.4 Pu, Am 濃度分析方法

約 0.3mL の溶解液を注射器で分取した後、注射器の先に 0.5 μm のフィルターをとりつけてサンプル瓶中に押出し、酸化物固体を分離した。ろ過した溶媒液数 μL を約 1mL の n-ドデカンで希釈した後、高周波加熱により試料皿に焼付け、α スペクトル分析を行い、同位体組成比から Pu を定量した。

Am 濃度については、5.49MeV 付近の <sup>238</sup>Pu と <sup>241</sup>Am の混合ピークから <sup>238</sup>Pu の計数を減

じて算出した。また、溶解残さの再溶解、溶解液処理で発生した試料については、n-ドデカンで希釈した溶液をそのまま用いγスペクトル分析を行った。

#### 4. 試験結果および考察

##### 4.1 溶解熱

MOX ペレット焙焼粉の溶解にともなう発熱があると予想されたため、MOX ペレット焙焼粉 9 g を用いた試験（以下 9 g 試験とする。）では、溶解液の温度上昇を監視しながら MOX ペレット焙焼粉を少量ずつ約 10 回に分けて投入した。図 4.1 に温度変化の様子を示す。全量（9 g）投入後の液温は 38°C であった。全量投入時を 0 分として 300 分間温度変化を観察し、液温が 50°C となるように温度制御した。サンプリング時（30, 60, 180, 300 分）はヒーターによる加熱ができなかつたため一時的に液温が低下した。

ペレット焙焼粉を投入した直後（1 分以内）に茶褐色の気体が発生し液温が上昇したが（写真 4.1），60 分後にはこれらの現象はみられなくなつた（写真 4.2）。溶解液は、試験開始直後にはやや黄色みがかつた黒褐色だったが、時間の経過とともにやや緑がかつた黒褐色に変化した。

9 g 試験の結果より溶解熱により温度は 40°C 程度までしか上昇しないことがわかつたため、6 g, 4 g 試験では MOX ペレット焙焼粉を一度に投入し、この時間を溶解の開始時間とした。図 4.2 と 4.3 に温度変化の様子を示す。投入後、溶解熱による液温の上昇がみられなくなったことを確認し、ヒーターによる加熱を開始した（溶解試験開始から 20 分後であった）。6 g 試験において 20 分までにみられるピークは、溶解熱によるものと考えられる。溶解熱による最高温度は、9 g, 6 g, 4 g 試験でそれぞれ 38°C, 28°C, 25°C となつたことから、溶解熱による液温の上昇は MOX ペレット焙焼粉の量に依存すると考えられる。

##### 4.2 Pu, Am 溶解率

Pu 及び Am の溶解率を表 4.1 (1) ~ 4.1 (3) に示す。9 g, 6 g, 4 g の各試験での溶解率の変化を図 4.4~4.6 に示す。9 g 試験での Am のデータは物質収支が合わなかつたので記載していない。

6 g 試験では、300 分経過後の TBP 溶媒中の Pu 濃度は 0.17 mol/L となり、初期投入量の約 90% が溶解した。MOX ペレット焙焼粉中の Pu は、硝酸を含む TBP 溶媒に溶解することが明らかとなつた。MOX ペレット焙焼粉全量を溶解することを目的として実施した 4 g 試験では、Pu 溶解率は 95% にとどまり一部溶け残つた。

9, 6, 4 g を投入した各試験とも 180 分から 300 分で溶解率が低下する傾向がみられる。TBP-硝酸溶媒による MOX ペレット焙焼粉からの Pu の溶解は、主に TBP 溶媒に含まれる硝酸との反応（式 2.1）と TBP との錯形成反応（式 2.2）によるもので、溶

解反応で発生した少量の水との分配により溶解率が変化したものと考えられる。

表 4.1(1) Pu 溶解率

	溶解時間, 分	サンプル No.	Pu239+Pu240 濃度, Bq/mL	Pu 濃度, g/L (同位体組成より算出)	Pu 濃度, mol/L	Pu 溶解率, %
9g 試験	溶解前			0	0.00	0%
	0	1-0	4.17E+07	12	0.05	15%
	30	1-1	1.19E+08	33	0.14	42%
	60	1-2	2.07E+08	57	0.24	72%
	180	1-3	2.62E+08	72	0.30	92%
	300	1-4	1.76E+08	49	0.20	62%
6g 試験	0	2-0	5.93E+07	0	0.00	0%
	15	2-1	1.00E+08	16	0.07	31%
	30	2-2	1.65E+08	28	0.12	53%
	60	2-3	1.78E+08	46	0.19	87%
	180	2-4	1.70E+08	49	0.21	93%
	300			47	0.20	89%
4g 試験	0	3-0	3.53E+07	0	0.00	0%
	15	3-1	6.75E+07	10	0.04	28%
	30	3-2	9.69E+07	19	0.08	53%
	45	3-3	9.50E+07	27	0.11	76%
	60	3-4	1.18E+08	26	0.11	75%
	180	3-5	1.19E+08	33	0.14	93%
	300			33	0.14	94%

表 4.1(2) Am 溶解率

	溶解時間, 分	サンプル No.	PU238+Am241 濃度, Bq/mL (A)	Pu238 濃度, Bq/mL(Pu 濃度と同位 体組成比から算出) (B)	Am241 濃度, Bq/mL (C=A-B)	Am 濃度, g/L(同位体組 成比から算出)	Am 濃度, mol/L	Am 溶解 率, %
9g 試験	溶解前		0.00E+00	0.00E+00				
	0	1-0	9.01E+07	6.45E+07				
	30	1-1	2.89E+08	1.83E+08				
	60	1-2	3.86E+08	3.19E+08				
	180	1-3	4.91E+08	4.04E+08				
6g 試験	0		0.00E+00	0.00E+00	0.0000E+00	0.0E+00	0.0E+00	0%
	15	2-0	1.32E+08	9.15E+07	4.0188E+07	3.2E-01	1.3E-03	14%
	30	2-1	2.18E+08	1.55E+08	6.3856E+07	5.0E-01	2.1E-03	23%
	60	2-2	3.31E+08	2.55E+08	7.5851E+07	6.0E-01	2.5E-03	27%
	180	2-3	3.81E+08	2.74E+08	1.0690E+08	8.4E-01	3.5E-03	38%
	300	2-4	4.11E+08	2.62E+08	1.4918E+08	1.2E+00	4.9E-03	54%
4g 試験	0		0.00E+00	0.00E+00	0.0000E+00	0.0E+00	0.0E+00	0%
	15	3-0	7.73E+07	5.45E+07	2.2831E+07	1.8E-01	7.5E-04	12%
	30	3-1	1.57E+08	1.04E+08	5.2925E+07	4.2E-01	1.7E-03	29%
	45	3-2	2.34E+08	1.49E+08	8.4054E+07	6.6E-01	2.7E-03	45%
	60	3-3	2.39E+08	1.47E+08	9.2359E+07	7.3E-01	3.0E-03	50%
	180	3-4	3.15E+08	1.82E+08	1.3309E+08	1.0E+00	4.3E-03	72%
	300	3-5	3.37E+08	1.84E+08	1.5339E+08	1.2E+00	5.0E-03	83%

表 4.1(3) 残さ溶解、溶解液の処理後の Pu, Am 濃度

	投入ペレット 培焼粉又は溶 解液	Pu 濃度, Bq/mL (Pu239+Pu240)	Pu 濃度, g/L (同位体組成よ り算出)	Pu 濃度, mol/L	初期投入 Pu 量 に対する Pu の 割合, %	Am241, Bq/mL	Am 濃度, g/L	Am 濃度, mol/L	初期投入 Am 量に対 する Am の割合, %
残さ溶解液 (51mL)	9g 試験残さ + 6g 試験残さ	8.10E+05	2.2E-01	9.4E-04	0.43%	1.47E+07	1.2E-01	4.8E-04	8.5%
残さ溶解液 (55mL)	4g 試験残さ	7.34E+03	2.0E-03	8.5E-06	0.016%	8.27E+05	6.5E-03	2.7E-05	1.7%
溶解液処理後水相 (450mL)		1.78E+07 1.76E+07	4.9E+00 4.9E+00	2.1E-02 2.0E-02	66% 66%	5.50E+06	4.3E-02	1.8E-04	21.5%
溶解液処理後有機相 (190mL)	9g 試験溶解液 + 6g 試験溶解 液 + 4g 試験溶 解液	1.02E+05 1.17E+05	2.8E-02 3.2E-02	1.2E-04 1.4E-04	0.16% 0.18%	5.73E+03	4.5E-05	1.9E-07	0.0095%
アルカリ洗浄水相 (240mL)		8.64E+02 1.45E+03	2.4E-04 4.0E-04	1.0E-06 1.7E-06	0.0017% 0.0029%	3.85E+04	3.0E-04	1.3E-06	0.080%

Pu の溶解率をまとめたものを表 4.2 に示す。TBP-硝酸溶媒中に含まれる硝酸の一部は、加熱または金属の溶解により蒸発または分解し気化する。このため TBP-硝酸溶媒の体積は減少する。6 g, 4 g 試験の溶解率は表 4-1 (1) に示したように溶液の重量測定により体積変化を補正した値を用いた。9 g 試験については、重量測定を行わなかったので、TBP-硝酸溶媒中の硝酸がすべて蒸発または消費されたものと仮定して補正を行った。補正の方法は異なるものの、9 g, 6 g 試験とともに Pu の溶解度は約 0.18 mol/L となりほぼ一致した。

表 4.2 Pu の溶解率

サンプル No.	MOX ペレット焙焼 粉投入量 (g)	Pu 溶解率 (%)	溶解液中の Pu 濃度	
			g/L	mol/L
1-4	9	>62	>42	>0.18
2-4	6	89	40	0.17
3-5	4	94	28	0.12

MOX ペレット焙焼粉には Pu の不純物として約 3% にあたる Am が含まれている。Am の溶解率をまとめたものを表 4.3 に示す。Am の溶解率は、9 g 試験を除いて、300 分後も増加し、定常状態には達しなかった。Am の溶解率は 6 g 試験で 54%, 4 g 試験で 83% となり、Pu の溶解率より低い値であった。9 g 試験のデータは記載していないが、溶解率は MOX ペレット焙焼粉の量が増大すると減少する傾向を示した。Pu が優先的に溶解されていることがうかがえる。

表 4.3 Am の溶解率

サンプル No.	MOX ペレット焙焼 粉投入量 (g)	Am 溶解率 (%)	溶解液中の Am 濃度	
			g/L	mol/L
1-4	9	-	-	-
2-4	6	54	1.2	0.0049
3-5	4	83	1.2	0.0050

#### 4.3 Pu 溶解速度

4.74 mol/L 硝酸水溶液による Pu の溶解率を照射済高速炉燃料溶解試験より得られた溶解速度の推定式<sup>18)</sup> を用いて計算した結果を図 4.7 に示す。初期の溶解速度は TBP-硝酸溶媒系の実験値とほぼ一致している。これより Pu の溶解速度は、硝酸水溶液系の溶解速度から推測できると考えられる。一方、Pu の溶解率は TBP-硝酸溶媒系での実験値が若干低い値となった。この理由は同定されていないが、その一因として  $\text{PuO}_2$  の影響が考えられる。Armando らの報告によれば<sup>19)</sup>,  $\text{PuO}_2$  濃

度が 28%までの範囲では  $\text{PuO}_2$  が  $\text{UO}_2$  中で固溶体を形成していれば硝酸による溶解が可能である。すなわち、固溶化が十分進行しなかった場合には、 $\text{PuO}_2$  を主体とする部分の溶解性が悪く硝酸に溶解せずに残る可能性がある。今回使用した MOX ペレットは燃料製造の規格上はスクラップであり、Pu スポットの存在が確認されている。また、粉体化処理を行ったことにより固溶体中の  $\text{PuO}_2$  が単離したことと考えられる。溶解残さ中の  $\text{PuO}_2$  の存在を確かめるため、別途、溶解残さを硝酸で溶解する試験を実施した。

#### 4.4 溶解残さ

溶解試験終了後の TBP-硝酸溶媒をろ過し、ろ紙に付着した溶解残さの線量を測定した。試験終了後の溶解液は粘性が非常に高く、特に U, Pu 濃度の高い 9g 試験後の溶解液はろ紙を用いた固液分離には適していない。そのため溶解試験で  $\text{NO}_x$  ガスをトラップするために使用したポンプをロートにつなぎ、溶解液を吸引した。この時、ろ紙は緑色に変化し黒色の粉末が付着した。溶解残さは、MOX ペレット焙焼粉と同様の黒褐色の粉末で、5B のろ紙で完全にろ過することができた（写真 4.3, 4.4）。粉末がろ紙に付着すると表面積が広がることから、0.02mol/L 硝酸で粉末をろ紙の底に集めた状態で測定した。測定結果を表 4.4 に示す。MOX 投入量が多いすなわち残さ量の多いものほど線量率が高いことが分かる。

表 4.4 溶解残さの線量率

試験 No	MOX ペレット焙焼粉量 (g)	mSv/h
1-4	9	2
2-4	6	0.6
3-5	4	- *

\*検出下限値以下（バックグラウンドと同等）

ろ過した残さを 3 mol/L 硝酸 50mL に投入し約 1 時間煮沸した。残さ中に硝酸に溶解する成分 ( $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  等) が含まれていれば硝酸に溶解する。

液温が 80°C となったとき 少量の  $\text{NO}_x$  が発生したものの、硝酸への再溶解後の溶解液はあまり着色せず溶解残さが残った。表 4.5 に TBP-硝酸錯体に投入した Pu 量に対する回収残さを硝酸で再溶解した時の Pu 量（溶解率）を示す。溶解率は 0.5%以下で非常に低い。これらより、今回使用した MOX ペレット焙焼粉には  $\text{PuO}_2$  などの硝酸に溶解しに

くい化学形態のものが含まれていたと考えられる。

表 4.5 Pu 溶解率（硝酸への再溶解）

投入ペレット焙焼粉	Pu 溶解率 (%)	Pu 濃度 (g/L)
9g 試験残さ + 6g 試験残さ	0.43	0.22
4g 試験残さ	0.016	0.002

#### 4.5 溶解液の処理

試験後の溶解液 (U, Pu を含む TBP-硝酸溶媒) から U, Pu を回収するため、希硝酸による逆抽出を試みた。

ろ過により得られたろ液にドデカンを加えて 30%TBP-ドデカン溶液に調製した。これに同体積の 0.01M 硝酸を添加し 15 分間接触した。しばらくの間静置し相分離の様子を観察した。有機相側は緑がかった薄い茶色で、水相側は濃い茶色となり、U, Pu が逆抽出されている様子が観察されたが、有機相側の相分離があまり良くない上に有機相側に不溶性の生成物が観察された（写真 4.5）。低濃度の硝酸溶液との接触では不溶性の Pu 重合体が生成する可能性がある。

有機相だけを分取し、同様の手順で再び新たな 0.01mol/L 硝酸溶液と接触した。水相側に大量の不溶解物質が発生したが、その後の分相、ろ過作業後にはろ紙上に不溶解物質は観察されなくなった。ろ紙の線量率が高く ( $200 \mu\text{Sv/h}$ )、1mol/L 硝酸で洗浄してもほとんど変化はなかったが、目視では確認できない状態で不溶解性物質がろ紙上に残っていたものと考えられる。2 回の逆抽出操作後に溶媒中の Pu 濃度を測定したところ約 30mg/L だった。さらに、この溶媒を 2mol/L 炭酸ナトリウム溶液を接触したが、Pu はほとんど逆抽出されなかった。

## 5. おわりに

硝酸を含む TBP 溶媒への MOX ペレット培焼粉の溶解を検討した。U, Pu 混合酸化物 (Pu 富化度 ( $Pu/(Pu+U)$ ) 18%) の焼結ペレットを、空気雰囲気中 400°Cで 4 時間加熱し平均粒径約  $10\mu m$  の U, Pu 混合酸化物の粉末を調製した。この粉末 (MOX ペレット培焼粉) を  $4.74\text{mol/L}$  硝酸を含む TBP 溶媒に投入し 300 分攪拌した。TBP 溶媒中の Pu, Am 濃度を  $\alpha$  波高分析法により測定し溶解率を求めた。

MOX ペレット培焼粉を投入した直後に茶褐色の気体が発生し液温が上昇したが、1 時間後にはこれらの現象はみられなくなった。MOX ペレット培焼粉 6 g を用いた試験では、300 分経過後の TBP 溶媒中の Pu 濃度は  $0.17\text{mol/L}$  となり、初期投入量の約 9 割が溶解した。MOX ペレット培焼粉は硝酸を含む TBP 溶媒に溶解することが分かった。このときの初期の溶解速度は、同条件下での MOX 燃料の硝酸水溶液への溶解速度とほぼ一致した。Pu の溶解速度は硝酸水溶液系の溶解速度から推測できるものと考えられる。また、MOX 中に含まれる Am も、Pu より溶解速度が遅いものの硝酸を含む TBP 溶媒に溶解することが分かった。

最後に、この試験で使用した MOX ペレット培焼粉は、Pu 燃料センター 製造加工部 技術開発室で調製されたもので、物性測定データの提供や核物質移動手続き等で技術開発室や核物質管理室の方々のご協力頂いた。ここに付記して感謝の意を表する。

## 6. 参考文献

- 1 N.G.Smart, et al. : " Solubility of Chelating Agents and Metal-containing Compounds in Supercritical Fluid Carbon Dioxide ", *Talanta*, 44, pp.137-150 (1997)
- 2 K.L.Toews, et al. : " Complexation and Transport of Uranyl Nitrate in Supercritical Carbon Dioxide with Organophosphorus Reagents ", *Radiochimica Acta*, 75, pp179-184 (1996)
- 3 N.G.Smart, et al. : " Uranium Extraction Process Using TBP Modified Supercritical Fluids ", Proceedings of International Conference on Future Nuclear Systems (Global '97), pp.350-354 (1997)
- 4 S.Iso, et al. : " Pressure Dependence of Extraction Behavior of Plutonium (IV) and Uranium (VI) from Nitric Acid Solution to Supercritical Carbon Dioxide Containing Tributylphosphate ", *Prog. Nucl. Energy*, Vol.37, No.1/4, pp423-428 (2000)
- 5 S.Iso, et al. : " Supercritical Carbon Dioxide Fluid Extraction of Uranium and Fission Product Elements in Nitric Solution with Tributylphosphate ", *Recent Progress in Actinides Separation Chemistry*, pp.237 (1997)
- 6 Z.Yoshida, et al. : " Extraction of Uranium(VI) in Nitric Acid Solution with Supercritical Carbon Dioxide Fluid Containing Tributylphosphate ", *Radiochimica Acta*, 75, pp.185-191 (1996)
- 7 S.Iso, et al. : " Extraction of Uranium(VI) from Nitric Acid Solution into Supercritical Carbon Dioxide Containing Tri-n-butylphosphate ", *Chemistry Letters*, pp.365 (1995)
- 8 K.E.Lantz, et al. : " Extraction of Lanthanides from Acidic Solution using Tributylphosphate Modified Supercritical Carbon Dioxide ", *Anal. Chem.*, 66, pp.2190-2193 (1994)
- 9 O.Tomioka, et al. : " Solvent Extraction of Lanthanides from Their Oxides with TBP in Supercritical Carbon Dioxide ", *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol.35, No.7, pp.515-516 (1998)
- 10 O.Tomioka, et al. : " Solvent Extraction of Lanthanides from Their Oxides with TBP in Supercritical CO<sub>2</sub> ", NUCEF'98, pp91-92 (1998)

- 11 島田隆, 他 : “超臨界流体を用いた再処理技術（直接抽出法）の開発-（1）直接抽出法のシステム概要と特徴-”, 日本原子力学会「2000年春の年会」, pp. 992 (2000)
- 12 小雲信哉, 他 : “超臨界流体を用いた再処理技術（直接抽出法）の開発-（4）TBP 硝酸錯体によるウラン溶解試験-”, 日本原子力学会「2000年秋の大会」, pp. 574 (2000)
- 13 富岡修, 他 : “超臨界二酸化炭素抽出法における混合酸化物からの選択的元素分離”, 日本原子力学会「1999年秋の大会」, pp. 692 (1999)
- 14 菊池孝, 他 : “使用済燃料の溶解と溶解槽の運転”, 動燃技報, No. 57 (1986)
- 15 T.L. Markin, et al. : “The Uranium-Plutonium-Oxygen Ternary Phase Diagram”, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2265-2280 (1967)
- 16 W. Davis, et al. : “The System: Tri-n-butylphosphate (TBP)-Nitric acid-Water-I”, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2110-2014 (1966)
- 17 化学大辞典、共立出版
- 18 佐野雄一, 他 : “CPFにおける照射済高速炉燃料溶解試験データの評価”, JNC TN8400 2000-014 (2000)
- 19 L. Armando, et al. : “Dissolution of High-Density UO<sub>2</sub> and UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> Pellets in Nitric Acid System”, ORNL-3695 (1965)

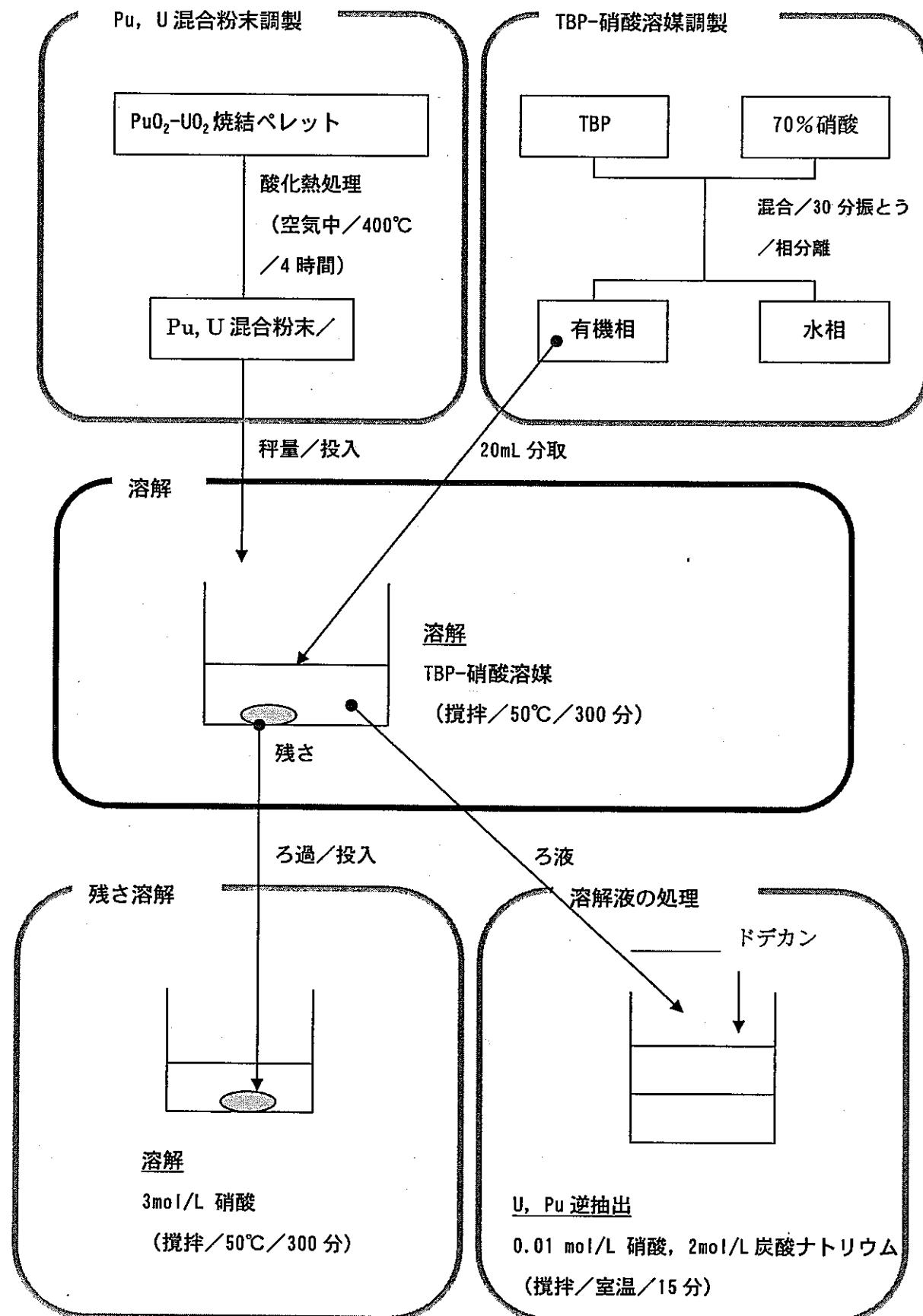


図 2.1 試験フロー

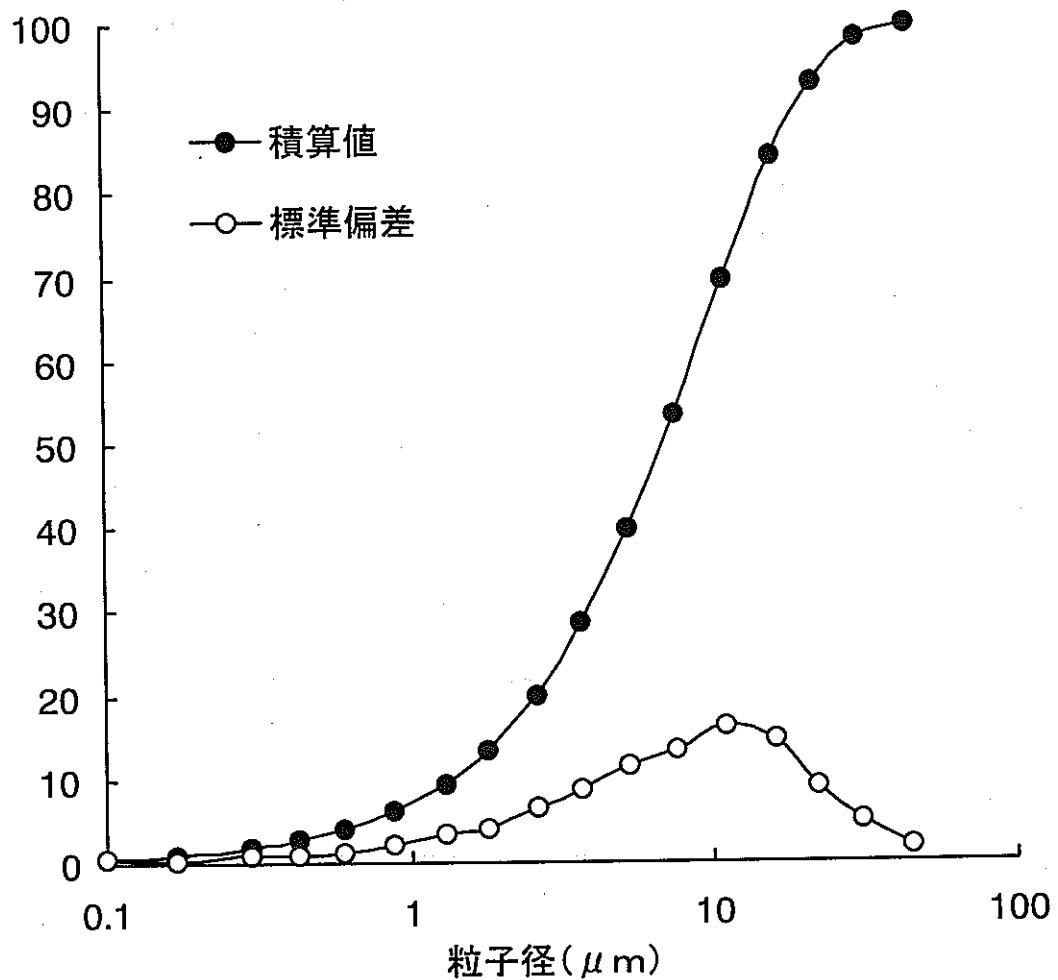


図3.1 MOXペレット焙焼粉の粒度分布(体積基準)

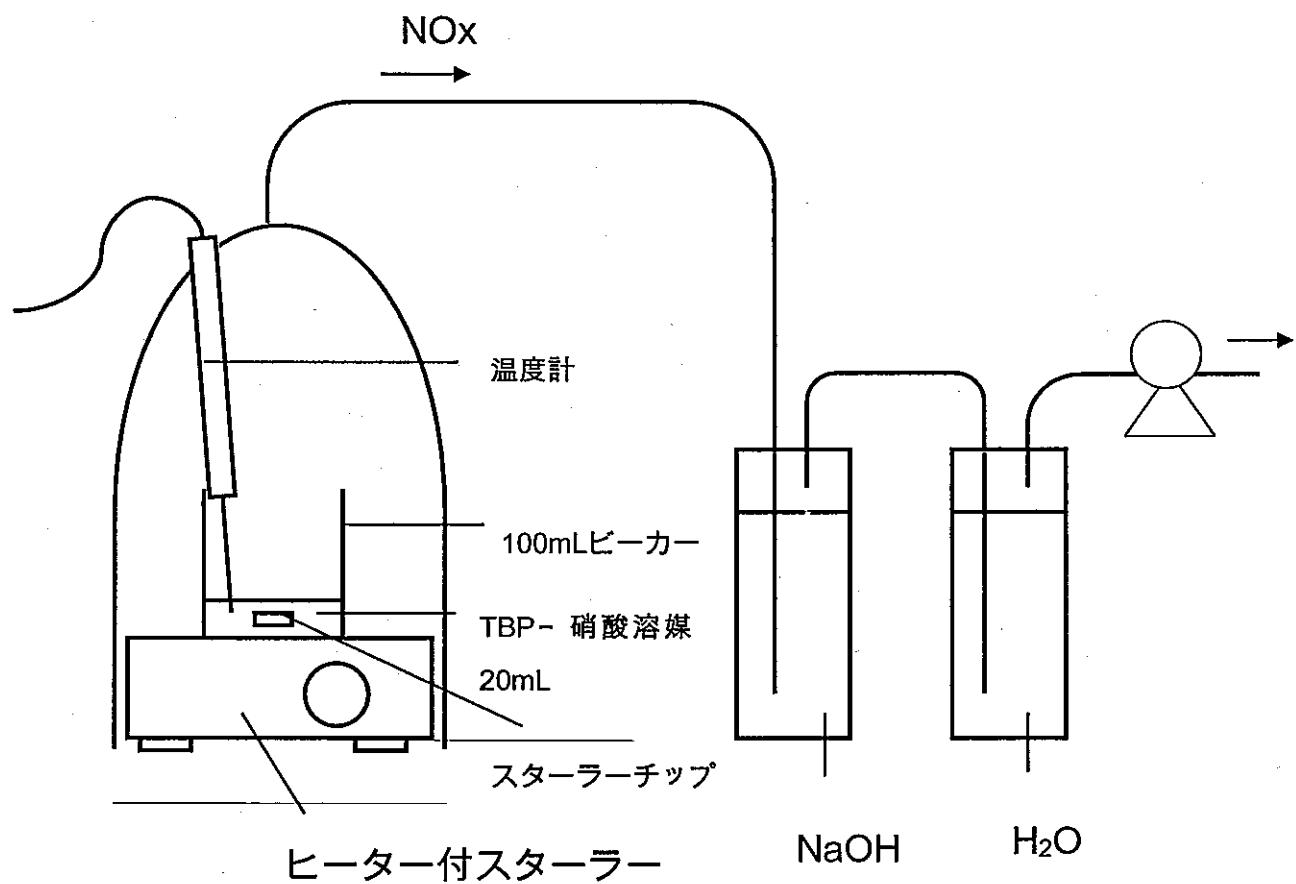


図3.2 試験装置概要

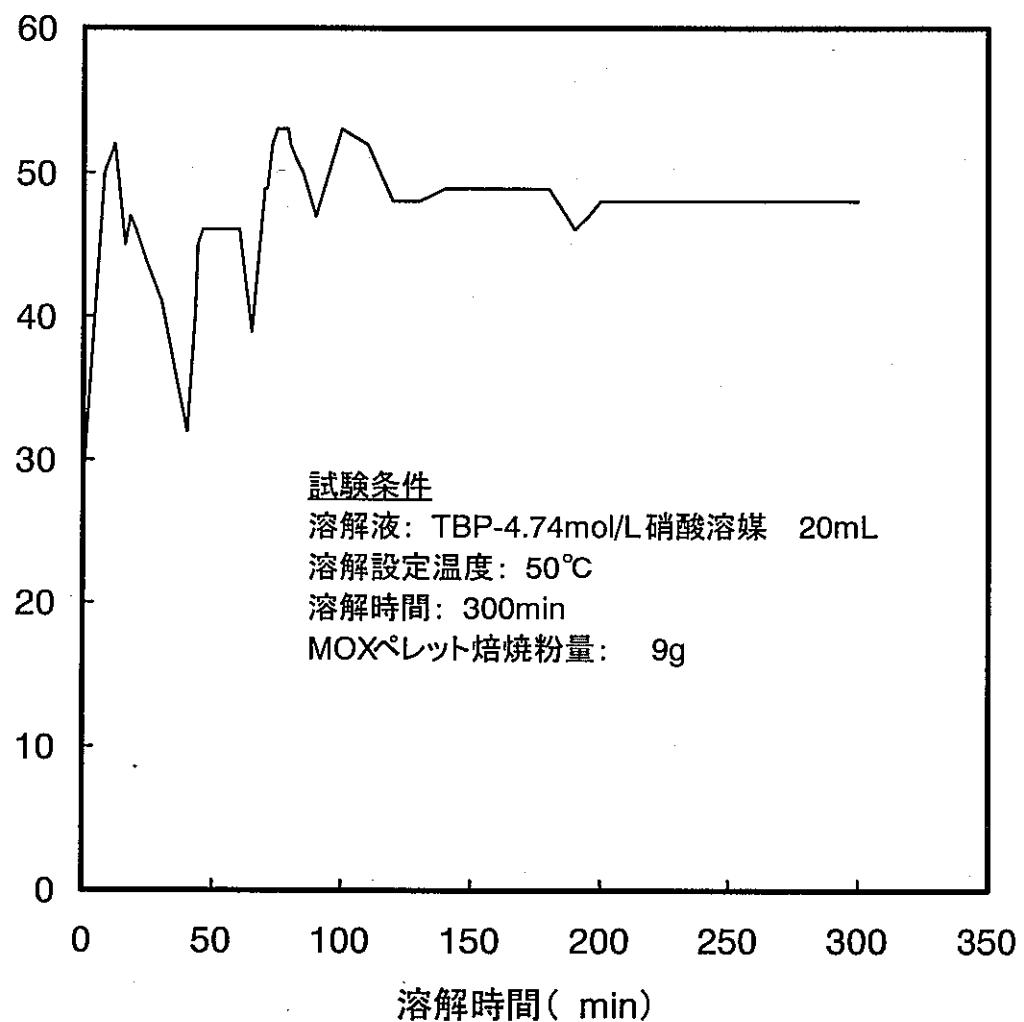


図4.1 溫度変化( 9g試験)

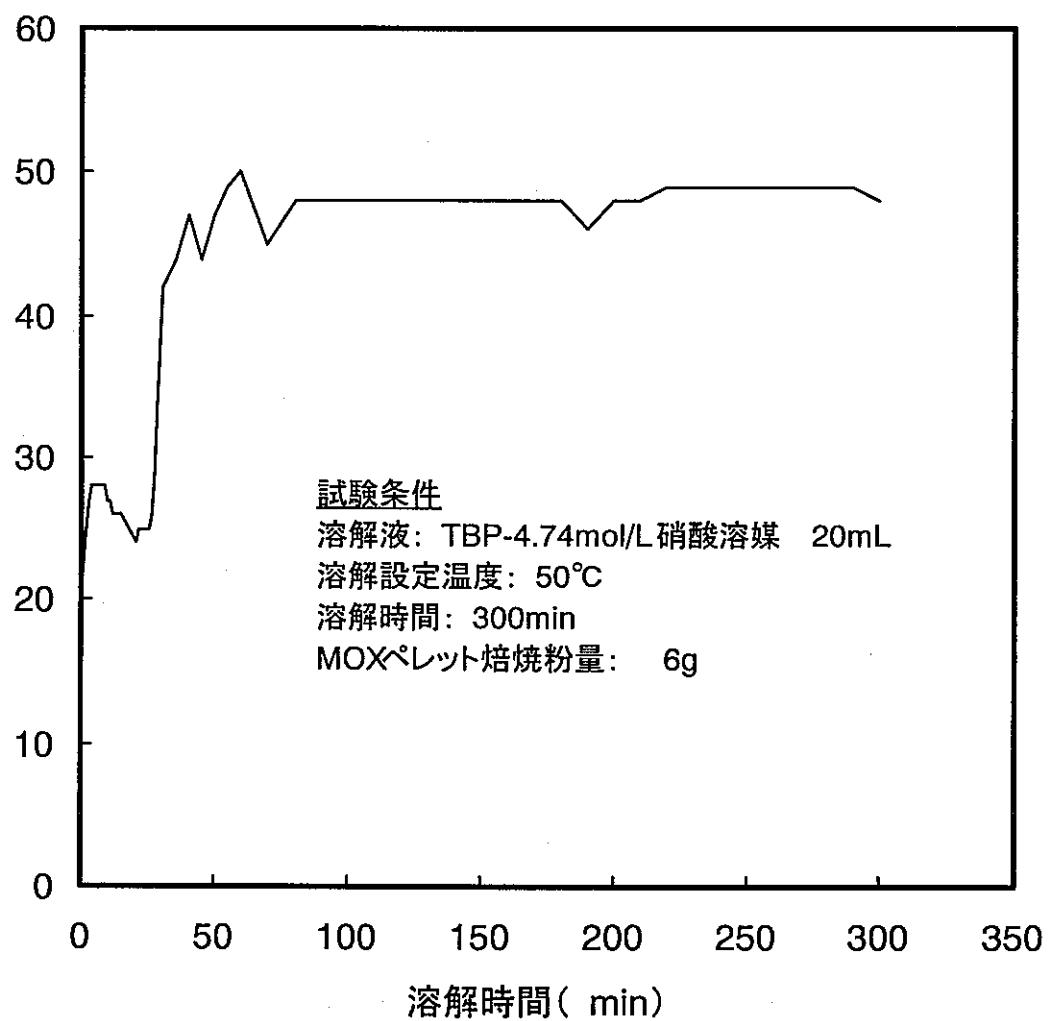


図4.2 温度変化( 6g試験)

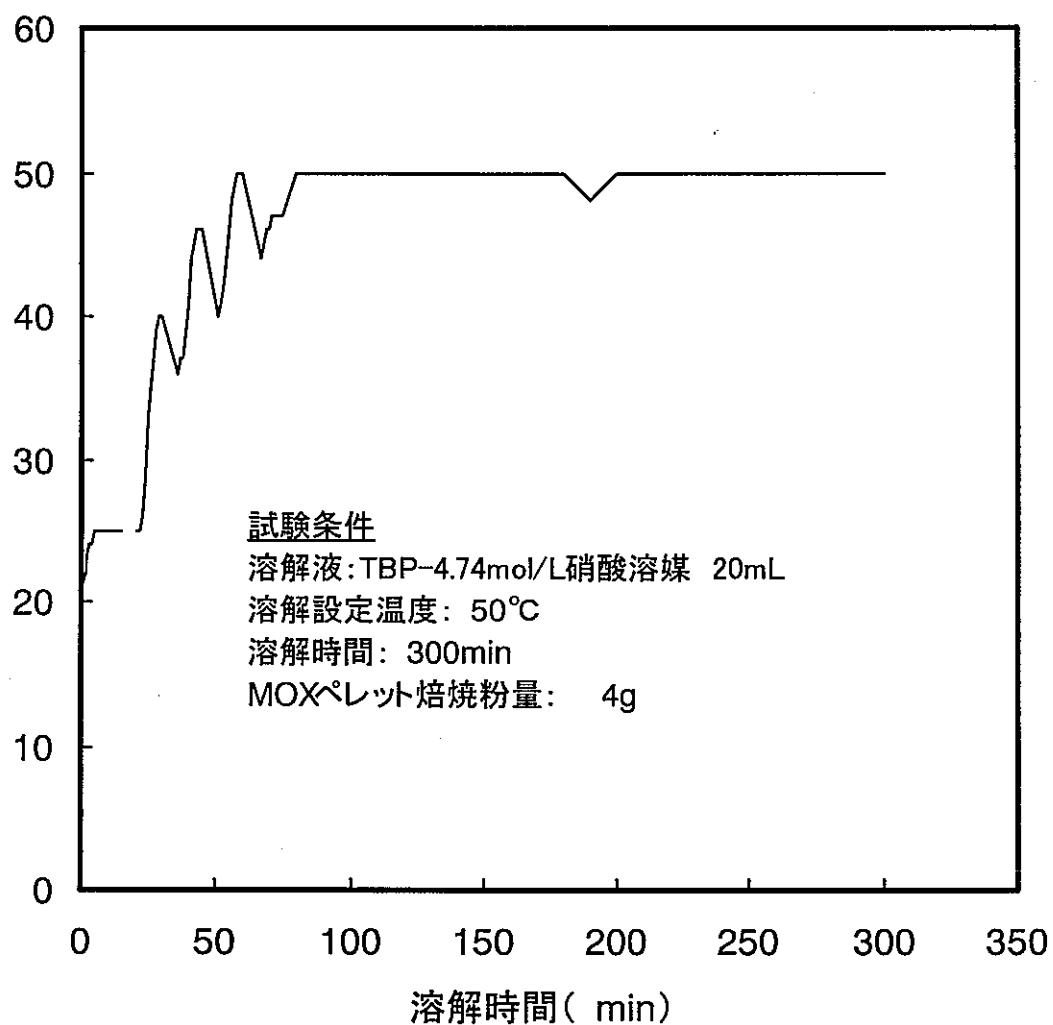


図4.3 温度変化( 4g試験)

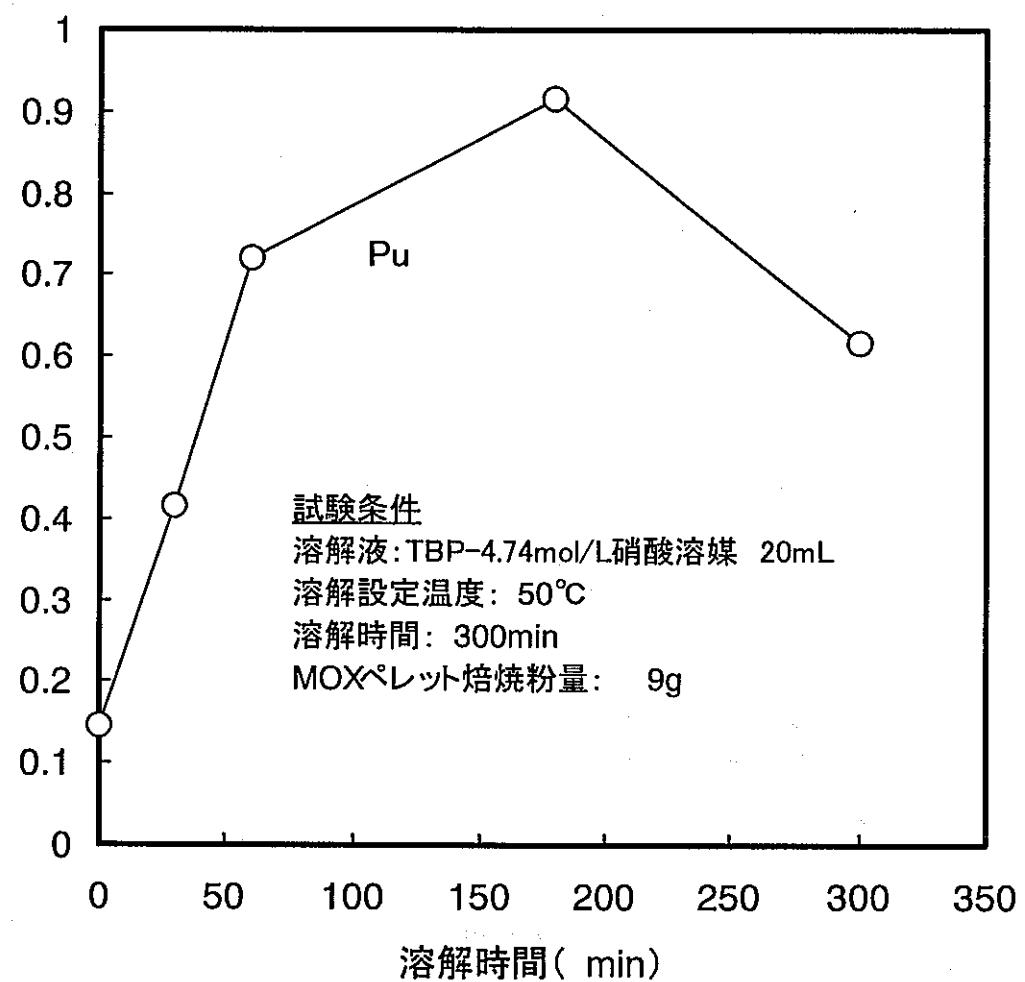


図4.4 溶解率( 9g試験)

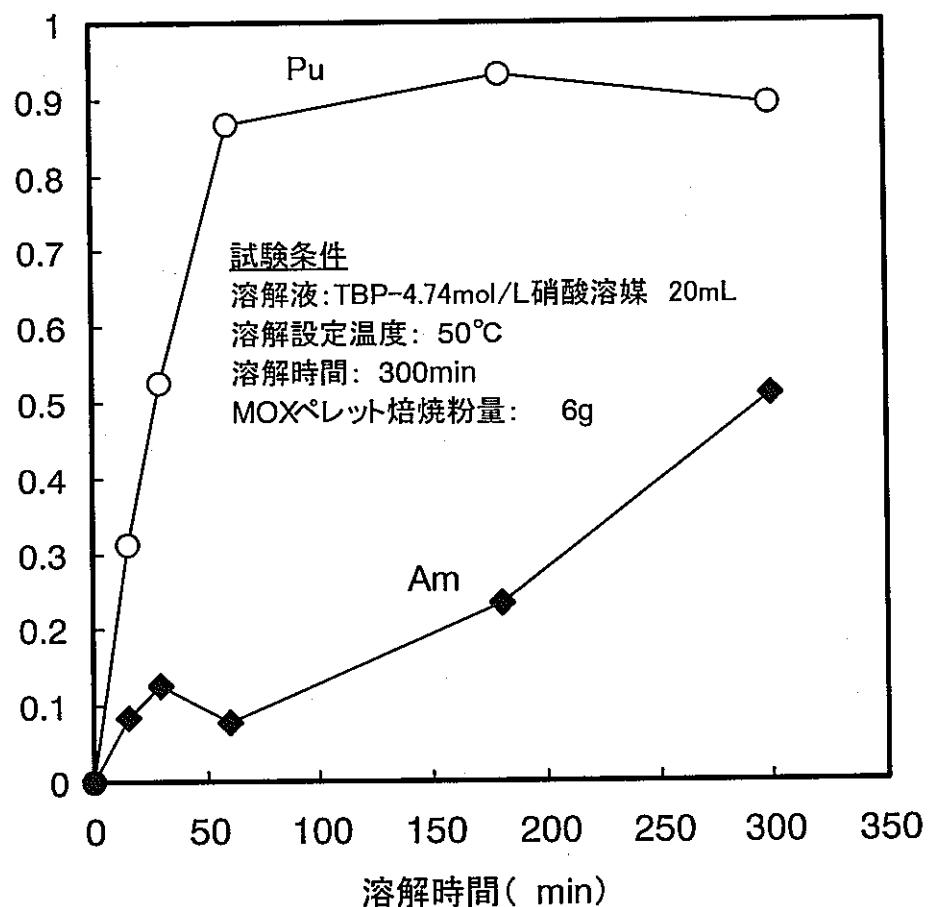


図4.5 溶解率( 6g試験)

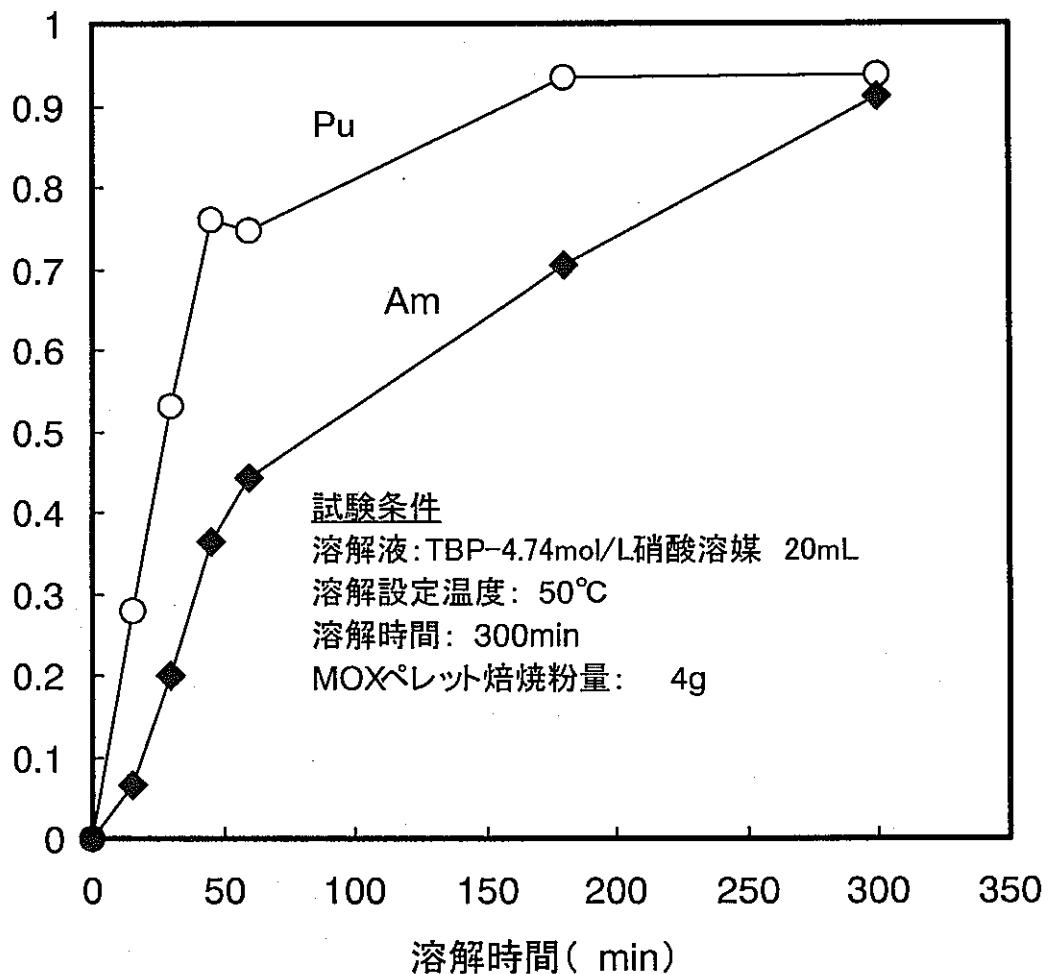


図4.6 溶解率( 4g試験)

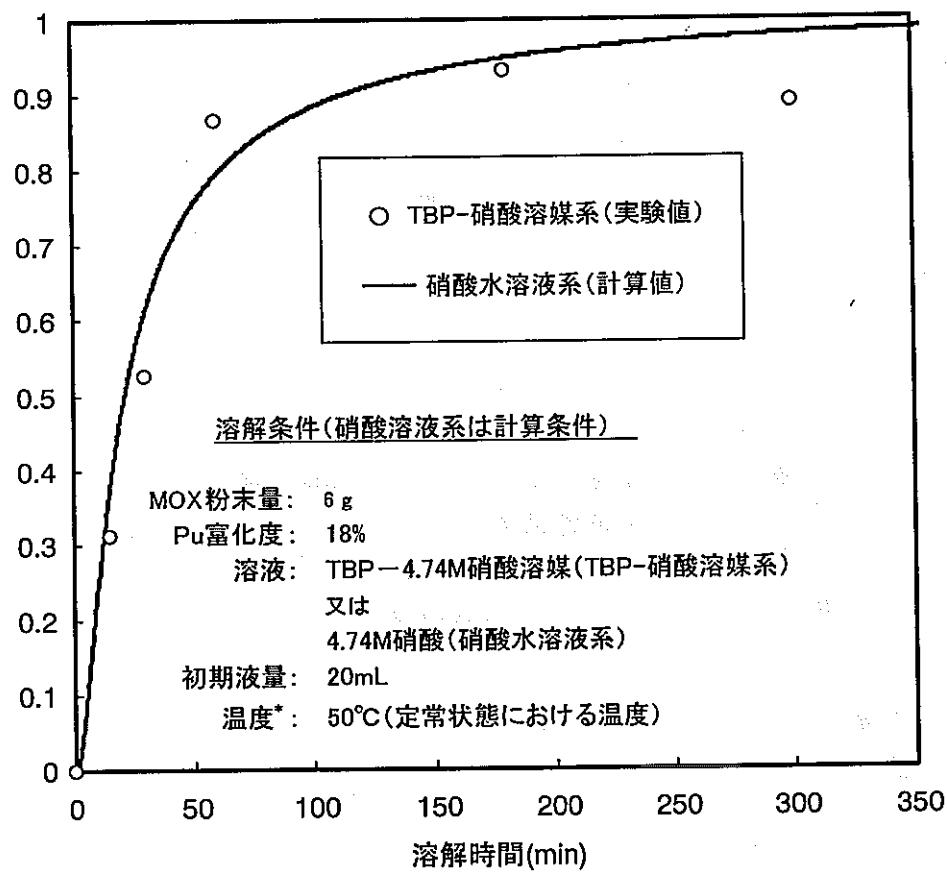
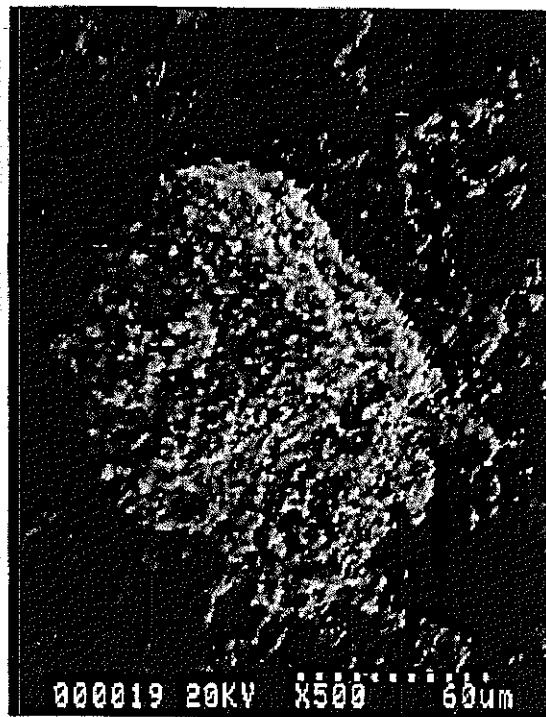


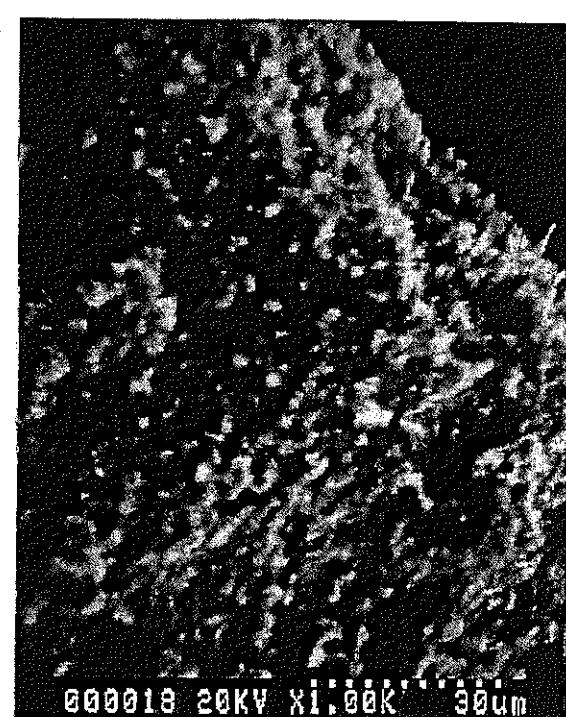
図4-7 Pu溶解率の比較



100 倍



500 倍



1000 倍

写真 3.1 ペレット焙焼粉 SEM 写真



写真 4.1 ペレット焙焼粉投入直後の様子

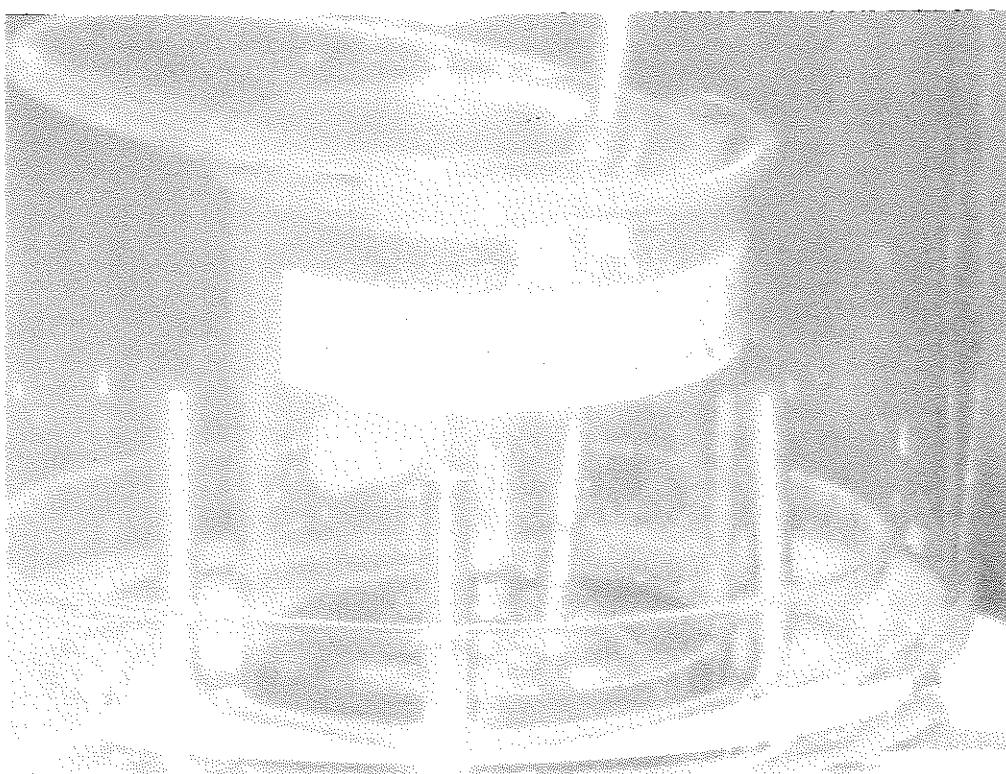


写真 4.2 60 分後の様子



写真 4.3 ろ過後のろ紙

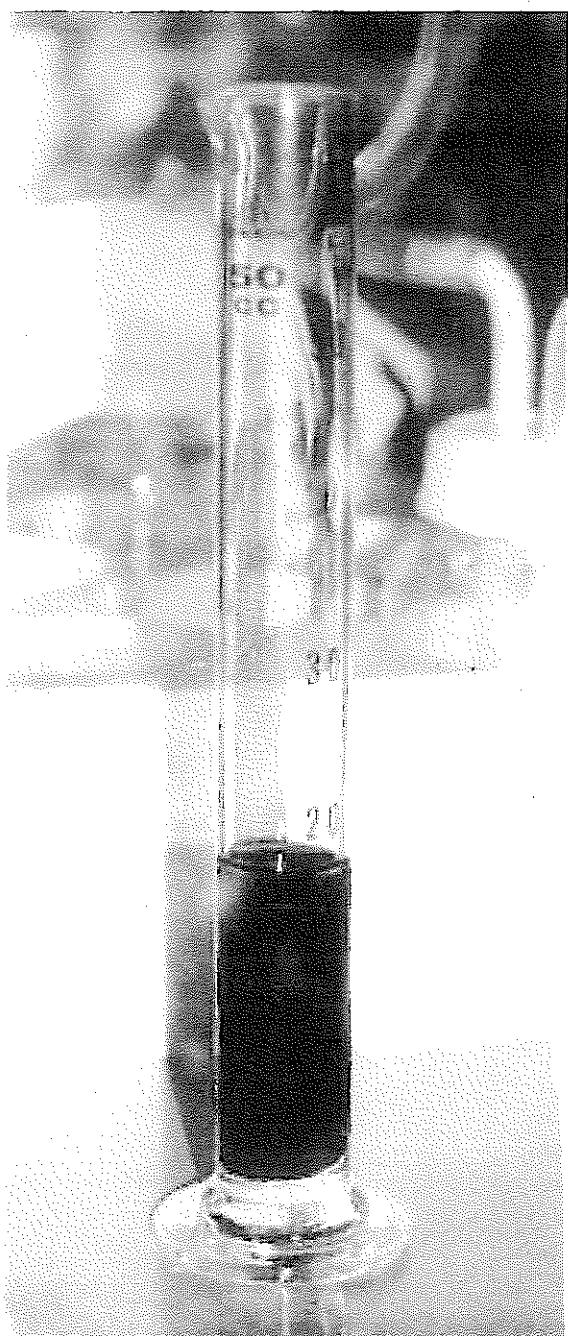


写真 4.4 ろ過後の TBP-硝酸溶媒

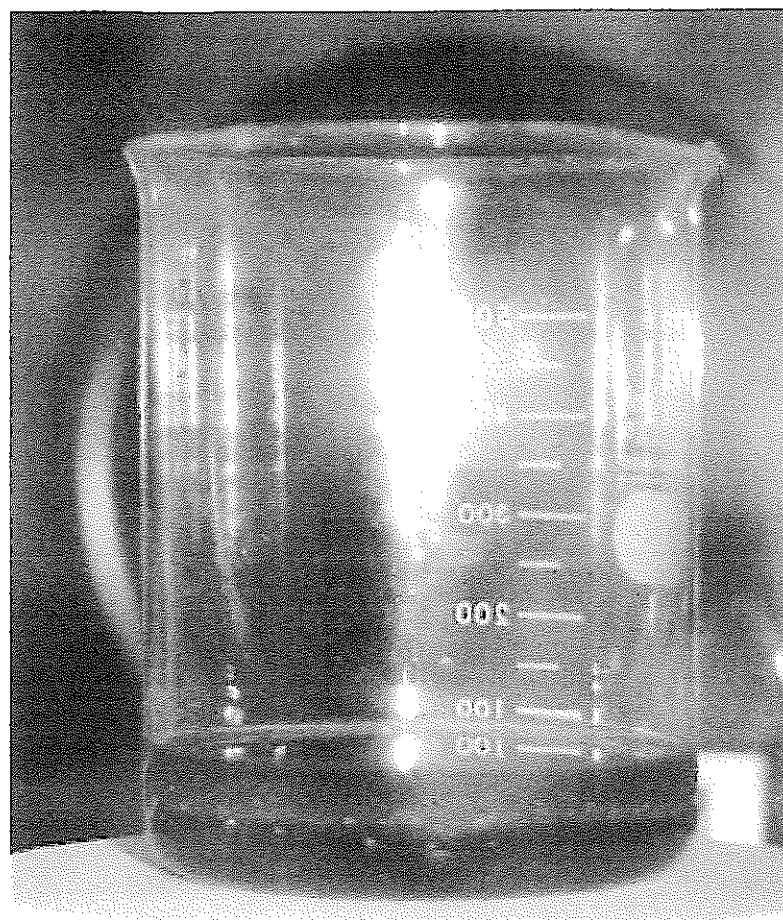


写真 4.5 希硝酸と接触後の TBP-硝酸溶媒の様子