

成果概要

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. 20

[技術情報室]



核分裂生成貴金属合金の物理的・化学的性質に関する調査研究 (Ⅲ)

名大・工 松井恒雄・内藤奎爾

1. 目的

不溶性残渣中の貴金属元素回収において必要となる貴金属合金の硝酸への溶解挙動について調査・研究する。

2. 貴金属 (合金) の硝酸溶解に関する従来の研究調査

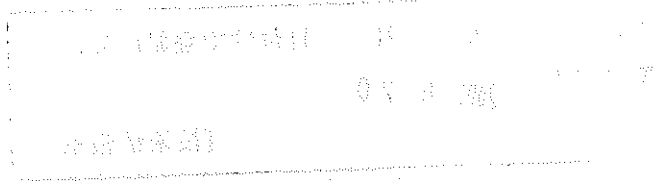
前回の報告書で抜けていたり、その後報告された模擬および実際の核分裂生成貴金属合金の硝酸溶解に関係する文献は次の4報である。

- (1) T. Adachi, T. Muromura, H. Takeishi and T. Yamamoto, "Metallic Phases Precipitated in UO₂ Fuel, II. Insoluble Residue in Simulated Fuel", J. Nucl. Mater. 160 (1988) 81-87.
- (2) T. Adachi, M. Ohnuki, N. Yoshida, T. Sonobe, W. Kawamura, H. Takeishi, K. Gunji, T. Kimura, T. Suzuki, Y. Nakahara, T. Muromura, Y. Kobayashi, H. Okashita, and T. Yamamoto, "Dissolution Study of Spent PWR Fuel: Dissolution Behavior and Chemical Properties of Insoluble Residues", J. Nucl. Mater. 174 (1990) 60-71.
- (3) B. S. M. Rao, E. Gantner, J. Reinhardt, D. Steinert and H. J. Ache, "Characterization of the Solids Formed from Simulated Nuclear Fuel Reprocessing Solutions", J. Nucl. Mater. 170 (1990) 39-4.
- (4) T. Matsui, T. Yamamoto and K. Naito, "Dissolution of a Simulated Fission - Produced Noble Metal Alloy in Nitric Acid Solution at 383K", J. Nucl. Mater. 174 (1990) 16-21.

2. 1. 文献概要

- (1) T. Adachi et al., J. Nucl. Mater. 160 (1988) 81-87.

種々の条件 (温度 1273 - 2273 K, 酸素分圧: He, CO₂+50% CO, 10%CO₂+90%CO, 4%H₂+96%He) で作った 5-30% FIMA 燃焼度模擬燃料を 3M硝酸溶液に 368 K で 2 時間溶解した。溶解せず



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番地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)
2001

に残った不溶解残渣は ICP-AES, XRD等を用いて分析した。不溶解残渣の主成分はMoとRuであり、RhとPdの濃度は低かった。残渣の量は10% FIMA 燃焼度まで1wt%以下であったが、それ以上の高燃焼度では著しく増加した。1873K以上の高温で作った時は¹⁾、 α 相の形成の為、残渣量が減少した。高酸素分圧下で作った時は、金属残渣量とMo/Ru比は共に減少した²⁾。また、高燃焼度・高酸素分圧下で作った模擬燃料の溶解過程の際には、ジルコニウムモリブデン酸水酸化物(水和物) $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ が発生した(多分、再沈殿物であろう)³⁾。

- 1) PdがSb, Te, Agなどと硝酸に溶けやすい α 相(fcc)金属間化合物を作る為
- 2) Moの酸化の為
- 3) どの燃焼度においても中位の酸素ポテンシャルで残渣量が最大になる。これは、 $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ の形成の為と考えた。

(2) T. Adachi et al., J. Nucl. Mater. 174(1990)60-71.

7000-39000 MWd/tの燃焼度のPWR使用済燃料を3M硝酸溶液に100°Cで2時間溶解した際の不溶解残渣をX線回折、SEM, EPMA等を用いて調べた。残渣量は、7000-30000 MWd/tの間は燃焼度に対して直線的に増加したが、30000 MWd/t以上では、高燃焼度での²³⁹Puの核分裂寄与が増加し、Ru, Rhが増加した為、直線からはずれて著しく増加した。残渣の約70%は、Mo, Tc, Rh, Pdの核分裂生成物(ϵ 相のみ確認)から成り立ち、残りの30%は被覆管等であった。残渣中の重量存在割合はRu > Mo > Rh \geq Pd > Tcの順序であり、Origen 2計算コードによるF. P. 生成量の推定濃度の順番Mo > Ru > Pd \geq Tc > Rhとは異なっていた。

特に興味ある結果は、次の3点である。

①粒径の成長の件

溶解後の2.5h後の硝酸溶液中に懸濁している不溶解残渣の平均粒径は68nm(0.68 μ m, 少なくとも100nm以下)、更に1時間後(合計溶解後3.5h後)には粒径が114nmに増加し、24時間後には、5-50 μ mへと巨大化した。つまり、溶液中の不溶解粒子は、お互いに集まって1日程で大きな粒子となるものと考えられる。

②燃焼度による残渣の組成変化

燃焼度の増加につれて、残渣中のRuの濃度がわずかに増加するが、MoとPdはほとんど不変、RhとTcはわずかに低下した。しかし、一般的に言ってほとんど不変と考えた方が良い。

③溶解率の推定

OGRIGENによる生成量と実際の残渣の組成の比から、溶解率の大小関係は $Tc > Pd > Mo > Rh > Ru$ の順で不均一溶解であると推定した。Tcが一番良く溶けるのは不明。また、Pdが次に良く溶けるのは ϵ 相合金以外にも Ag, Sn, Te 等と硝酸に溶けやすい α 相 (fcc) を形成する為であり Mo が溶けるのは、Mo は燃料中の PO_2 に応じて、 MoO_2 の形でも存在し、これがよく溶ける為等と考えられる。

なお、上記不均一溶解の順番は、文献4) の $Mo-Ru-Pd$ 三元系模擬合金の硝酸溶解率の実験結果 ($Pd > Mo > Ru$) と良く合っており、また我々の $Mo-Ru-Rh-Pd$ 四元系合金の予備的結果とも良く一致している。

(3) B. S. M. Rao et al., J. Nucl. Mater. 170(1990)39-49.

照射燃料の硝酸溶解実験から Mo の化合物 (水和酸化物) が溶解過程で形成され再沈殿することがわかってきた (KleykampやAdachiらの研究によって)。しかし、この再沈殿物に関する研究はまだ少ない。本論文は、模擬再処理溶液 (不溶解残渣の主成分である Zr, Mo, Ru に、U, Pu を加えた溶液) 3M の HNO_3 からの沈殿物を、X線回折、蛍光 X線分析、ラマンおよび赤外分光分析、熱重量分析等を用いて調べた。また ^{60}Co を用いた γ 線照射の沈殿への影響についても調べた。

主な結果は次の4点である。

① Mo/Ru モル比と沈殿物組成との関係

$Mo/Ru \leq 2$ の時、 $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ が形成。

$Mo/Ru > 2$ の時、 " " に加えて MoO_3 が形成。

② Zr がいない時、 $UO_2Mo_2O_7 \cdot 1.3H_2O$ や $Pu(MoO_4)_2H_2O$ が析出。

③ Ru の効果

Ru の有無にかかわらず沈殿物の組成に変化がなかった。従って Ru の効果なしと考えられる。

④ γ 線による照射効果

^{60}Co による室温での照射 (最大 $220K Gy$) によっても沈殿は余分に生じない。照射効果なしと考えられる。Kleykampの照射効果があり、特に Ru が良く再沈殿するという考え方とは反する。

(4) T. Matsui et al., J. Nucl. Mater. 174(1990)16-21.

$Mo-Ru-Pd$ 三元系模擬合金粉末 (0.36 と $0.66 \mu m$) の $3N$ および $8N$ 沸騰硝酸への溶解挙動を調べた。次の結論を得た。

① 溶解速度は $Pd > Mo > Ru$ の順であり、不均一溶解であった。

② 同じ $8N$ の硝酸では、粒径の小さい方が良く溶け、同じ粒径の試料では、 $3N$

よりも8 Nの硝酸に良く溶けた。しかしその差は少ない。

③溶解機構は、粒径、硝酸濃度によらず、1次反応である表面反応律速であることが解った。表面反応律速に基づいて、解析を行った結果、溶解速度定数は、各条件において $10^{-3} \sim 10^{-1} (\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$ となった。

3. 貴金属合金の硝酸溶解に関する実験

3. 1. 目的

貴金属合金の硝酸への溶解挙動を、試料の組成と粉末粒径を変えて調べる。なお前回の報告では、Mo-Ru-Pd三元系合金の硝酸溶解の実験結果について報告した¹⁾。今回はMo-Ru-Rh-Pd四元系合金について実験を行った。

3. 2. 実験方法

模擬核分裂生成貴金属合金：Mo：Ru：Rh：Pd = 40：40：10：10 at %

溶解温度：383 K、硝酸濃度：3 N

粒径：1.83 μm

溶解時間：0 - 50 時間

溶液中の各成分濃度を蛍光 X 線を用いて分析する。

3. 3. 実験結果

- (1) 合金粉末の溶解率（硝酸中の溶解量を溶解前の合金中の成分量で割ったもの（重量%））の溶解時間依存性を図1に示す。溶解率は、Pd > Rh > Mo > Ruの順番であることがわかる。つまり不均一溶解挙動を示す。また、前回報告したMo-Ru-Pd三元系合金の粉末（0.36 μm）の3 N沸騰硝酸への溶解率の順番Pd > Mo > Ruと傾向は一致した。しかし、今回得られたMo-Ru-Rh-Pd四元系合金の溶解率の値は、前回の三元系Mo-Ru-Pd合金の溶解率よりもかなり大きかった。前回の最長溶解時間12時間で比較すると、今回得られた値は、1 - 2桁大きかった。一方Adachi et al. の³⁾PWR使用済燃料の3 N、373 Kの硝酸中への2時間の溶解率は、Pd > Mo > Rh > Ruの順となり、今回の結果とは少し異なった。

- (2) 第一次近似として、球状粒子に対するJanderの式に従った溶解を仮定して、次式を用いて解析を行った。

$$\Delta m / s = \rho r_0 [1 - (1 - x)^{1/3}] = k t^n$$

ここで、 Δm は溶解量（g）、 s は試料粉末の表面積（ cm^2 ）、 ρ は密度（ g/cm^3 ）、 r_0 は溶解前の球状粒子の初期半径（cm）、 x は溶解率、 k は溶解速度定数（ $\text{g} \cdot \text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ ）、 t は溶解時間（h）。

$n = 1$ の時は表面反応律速、 $n = 1/2$ の時は拡散律速。

(3) 図2に、上記Janderの式に従って整理した $1 - (1 - x)^{1/3}$ vs. t プロットを示す。図から明らかな様に、 $n = 1$ ではなく三元系合金の場合¹⁾と異なった。三元系合金の最長溶解時間12時間までの溶解速度定数を、四元系の12時間までの溶解速度定数と比較すると、Pdで約30倍、Moで約50倍、Ruで約90倍四元系の方が大きかった。また、Kleykampによる $\text{Mo}_{0.35}\text{Ru}_{0.35}\text{Rh}_{0.15}\text{Pd}_{0.15}$ 合金の7N硝酸への全溶解速度定数に比べると、今回得られた四元系合金の全溶解速度定数は約1桁小さかった。

(4) 図3に、 $1 - (1 - x)^{1/3}$ vs. $t^{1/2}$ プロットを示す。図から明らかな様に図2の $1 - (1 - x)^{1/3}$ vs. t プロットに比べて直線性が良く、今回の四元系合金の溶解挙動は、 $n = 1/2$ で表せるものと考えられる。この原因として次のことが考えられる。

① 今回の試料の粒径 ($1.83 \mu\text{m}$) が三元系合金 ($0.36 \mu\text{m}$) に比べて約5倍大きい為、溶解挙動は合金試料中の原子の拡散が律速である。

② 溶解量が三元系合金に比べて大きい為、試料の組成が溶解過程で時間とともに変化する為、みかけ上溶解速度が変化した。時間とともに溶解率が大きいPdやRhの濃度が低下し、相対的にRuの濃度が高い合金組成となると、Kleykamp²⁾のデータによると全溶解率は低下する(例えば、 $\text{Mo}_{0.35}\text{Ru}_{0.35}\text{Rh}_{0.15}\text{Pd}_{0.15}$ に比べて $\text{Mo}_{0.10}\text{Ru}_{0.65}\text{Rh}_{0.135}\text{Pd}_{0.135}$ の全溶解率は約半分となる)。

③ 溶解量が大きい為、試料の周辺の硝酸中のイオン濃度が高くなり、それによって、試料からの各元素の溶解がおさえられた為。つまり、硝酸中のイオンの拡散が律速である。これは、フラスコ中のスターラーの回転数(現在800回/分)や、試料と硝酸との比(現在は100mg合金/100cc硝酸)等を変えて更に検討する予定。

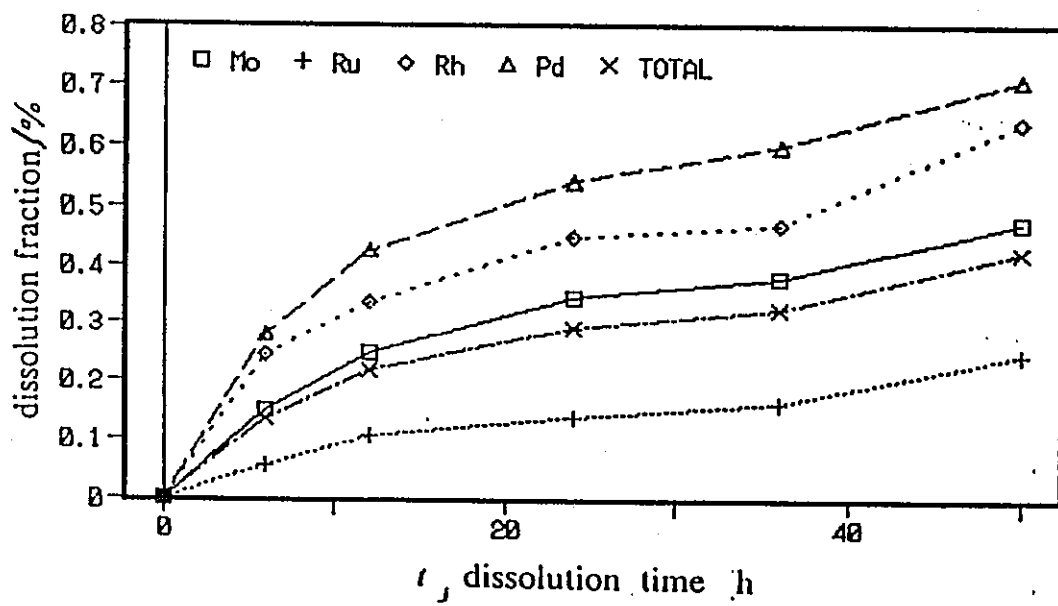


Fig.1 Time dependences of the dissolution fractions of 1.83 μm alloy powder in 3N nitric acid solution at 383 K after subtracting the dissolution fraction at $t = 0$ from the dissolution fractions at $t > 0$ in fig. 1.

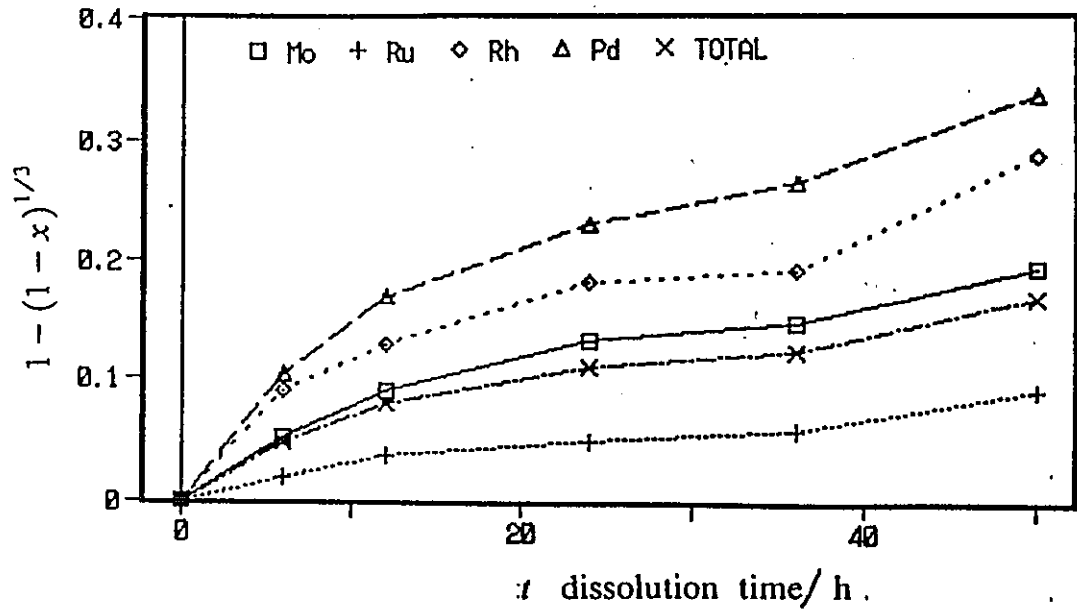


Fig. 2 $1 - (1 - x)^{1/3}$ versus t plot for the dissolution of 1.83 μm alloy powder in 3N nitric acid solution at 383 K.

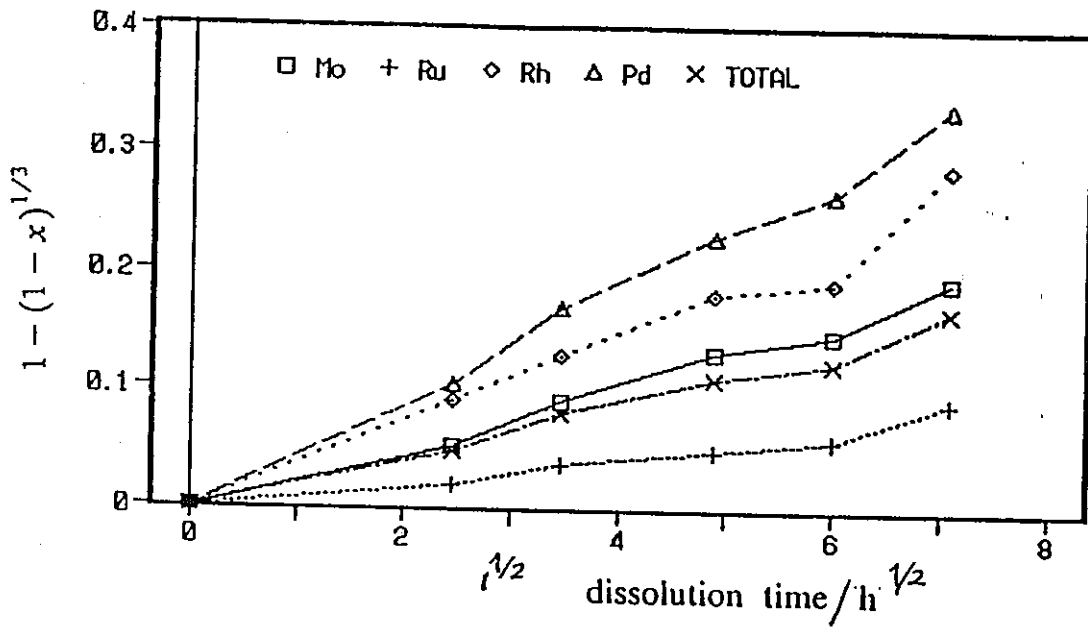


Fig. 3 $1 - (1 - x)^{1/3}$ versus $t^{1/2}$ plot for the dissolution of 1.83 μm alloy powder in 3N nitric acid solution at 383 K.

参考文献

- 1) T.Matsui, T.Yamamoto and K.Naito, J.Nucl.Mater. 174 (1990) 16.
- 2) H.Kleykamp, Proc. RECOD'87, vol.2 (1987) p.583.
- 3) T.Adachi et al., J.Nucl.Mater. 174 (1990) 60.