

分置

実ハル性状調査

(概要)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1988年5月

株式会社 東 芝

(日本核燃料開発株式会社)

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Evaluation and Patent Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13, 1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

実ハル性状調査

| | |
|-------|--------|
| 斎藤健弥* | 富永康夫** |
| 角田章男* | 大越由巳** |
| 大井 昇* | 樫部信司** |
| 野俣輝満* | 大内淳弘** |

要 旨

放射性核分裂生成物および ^{131}I 標識ヨウ化セシウムの高温時蒸発特性に係わる基礎データを得るために、BWR使用済燃料被覆管を用いて酸化性雰囲気の下で加熱試験およびサーモ・クロマトグラフィーを実施した。蒸発特性の要点は以下のとおりである。

- (1) 硝酸煮沸処理済みの実炉使用済燃料被覆管（冷却期間8年以上）からは ^{60}Co 、 $^{106}\text{Ru-Rh}$ 、 ^{125}Sb 、 ^{134}Cs および $^{137}\text{Cs-Ba}$ の5核種が検出された。
- (2) ^{60}Co および ^{125}Sb の蒸発量は、試験温度150~1100°Cの範囲で無視できる。
- (3) 核分裂生成物（ $^{106}\text{Ru-Rh}$ 、 ^{134}Cs および $^{137}\text{Cs-Ba}$ ）の蒸発量は、試験温度約500°C以上で温度の上昇と共に多くなる。
- (4) CsIの蒸発量は、試験温度約600°C以上で温度の上昇と共に急激に多くなる。

放射性核種の蒸発種の沈着温度の要点を以下に示す。

- (1) $^{106}\text{Ru-Rh}$ は約 330°C（～64%）および約 620°C（～28%）の温度帯に沈着する。
- (2) $^{137}\text{Cs-Ba}$ は約 620°C（～90%）および約 290°C（～8%）の温度帯に沈着する。
- (3) CsI は約 160°C以下（～60%）および約 610°C（～27%）の温度帯に沈着する。

本報告書は、（株）東芝が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：620D258

事業団担当者：川村重義（大洗工学試験センター、廃棄物処理課）

* 株式会社 東 芝

** 日本核燃料開発株式会社

Characterization of Fission Products in Hull

| | | |
|-------------------|---------|-------------------|
| Kenya | Saito* | Yasuo Tominaga** |
| Akio | Kakuta* | Yoshimi Okoshi** |
| Noboru | Oi* | Shinji Kashibe** |
| Terumitsu Nomata* | | Atsuhiko Obuchi** |

Abstract

In order to obtain basic data on the high temperature behavior of radio-active fission products and ^{131}I labeled cesium iodide, the heating experiments and thermo-chromatography were performed in the oxidizing atmosphere (air) by using BWR spent fuel claddings. Results of their volatilities were as follows:

- (1) Five of radio-active nuclides (^{60}Co , $^{106}\text{Ru-Rh}$, ^{125}Sb , ^{134}Cs and $^{137}\text{Cs-Ba}$) were observed from the spent fuel claddings rinsed in a boiling nitric acid solution for eight hours.
- (2) The amount of gaseous ^{60}Co and ^{125}Sb species were negligible small in the range of 150 ~ 1100°C.
- (3) The amount of gaseous fission products ($^{106}\text{Ru-Rh}$, ^{134}Cs and $^{137}\text{Cs-Ba}$) seemed to increase with the heating temperature above ~500°C.
- (4) The amount of gaseous iodide species seemed to increase steeply with the temperature above ~600°C.

Results of their deposition temperature measurements were as follows:

- (1) Gaseous species of $^{106}\text{Ru-Rh}$ deposited at the ~330°C (~64%) and ~620°C (~28%) thermo-chromatographic zone.
- (2) Gaseous species of $^{137}\text{Cs-Ba}$ deposited at the ~620°C zone (~90%) and ~290°C zone (~8%).
- (3) Gaseous species of cesium iodide deposited at the ~610°C zone (~27%) and below ~160°C zone (~60%).

Work performed by Toshiba Corporation under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison: Shigeyoshi Kawamura

Oarai Engineering Center, Waste Management Section

* : Toshiba Corporation, Nuclear Energy Group

** : Nippon Nuclear Fuel Development Co., Ltd.

目 次

| | |
|--|----|
| 1. 緒 言 | 1 |
| 2. 試験方法 | 1 |
| 2.1 供試材 | 1 |
| 2.2 被覆管の酸洗処理 | 1 |
| 2.3 加熱試験用治具 | 2 |
| 2.4 温度勾配付きクロマト管 | 4 |
| 2.5 気相移行特性評価試験の条件 | 4 |
| 2.6 沈着温度評価試験の条件 | 7 |
| 3. 試験結果および検討 | 9 |
| 3.1 放射性核種の被覆管残留量 | 9 |
| 3.2 放射性核種の気相移行特性 | 12 |
| 3.2.1 実ハルからの気相移行特性 | 12 |
| 3.2.2 ¹³¹ I 標識ヨウ化セシウム の気相移行特性 | 12 |
| 3.3 放射性核種の沈着温度 | 15 |
| 3.3.1 実ハルから気相移行した放射性核種 | 15 |
| 3.3.2 ¹³¹ I 標識ヨウ化セシウム | 17 |
| 4. 結 言 | 19 |

List of Figures

- Fig.2. 1 Schematic Diagram of Heating Device
- Fig.2. 2 Schematic Diagram of Thermo-chromatographic Device
- Fig.2. 3 Thermo-chromatographic Experiment
- Fig.3. 1 Amount of ^{137}Cs -Ba on/in Cladding
- Fig.3. 2 Retained Fraction of Radioactive Iodide versus Elapsed Time
- Fig.3. 3 Thermo-chromatograph of ^{106}Ru -Rh and ^{137}Cs -Ba
- Fig.3. 4 Thermo-chromatograph of ^{131}I -labeled Iodide

List of Tables

- Table.2. 1 Test Parameters for Radioactive Fission Products
- Table.2. 2 Test Parameters for Iodine-131 Tracer
- Table.3. 1 Radioactivities of Irradiated Cladding Specimens
- Table.3. 2 Release Fraction of Radioactive Nuclides versus Test Temperature

1. 緒 言

実炉使用済燃料の再処理工程において発生する放射性廃棄物（ハル）の処理技術開発を進めるにあたって、処理対象となる実ハルの性状のうち加熱時における放射性F P核種等の放出量を明らかにする必要がある。

軽水炉使用済燃料被覆管の外表面には ^{60}Co を主要放射能とするクラッドが、また被覆管内表面には $^{137}\text{Cs-Ba}$ を主要放射能とする付着物が観察される。さらに被覆管内表面の極く薄い層には $^{106}\text{Ru-Rh}$ および $^{137}\text{Cs-Ba}$ などを主要放射能とする核分裂片が観察される。実炉使用済燃料被覆管を熱硝酸溶液中で処理すると、上記の外表面付着物および内表面付着物の大部分は溶解するが、被覆管内表面近傍の放射性核分裂片の大部分はそのまま残留する。

本報告は、商用BWR使用済燃料被覆管における主要な放射性核種量を調べると共に、HIP処理を念頭に置きながら軽水炉使用済燃料被覆管の小片を酸化性雰囲気（空気）中で加熱して主要放射性核種の気相移行特性を調べたものである。

2. 試験方法

2.1 供試材

試験に供した被覆管材はジルカロイ-2であり、BWR商用炉で2サイクル（A材）および4サイクル（B材）照射した実炉使用済燃料棒から調製した長さ約5mmのリング状試料（重量：約1g）である。

A材は比較的高出力で照射された燃料棒の中央部（燃焼度約14Gwd/tU相当位置、10年冷却）から切断採取した試験片である。B材は比較的低出力で照射された燃料棒の中央部（燃焼度約30Gwd/tU相当位置、8年冷却）から切断採取した試験片である。

2.2 被覆管の酸洗処理

被覆管内外表面の付着物を除去するために、NFDホットラボ施設の化学セル内でホットプレートおよびトルビーカー（容量約200cc）を用いて供試材の酸洗処理を行った。酸洗処理の条件は、以下の通りとした。

酸濃度：約3N- HNO_3

温度：沸騰条件（約104℃）

時間：約8時間

なお、酸洗処理の前後に供試材の供試材の主要放射性核種量を高分解能ガンマ線スペクトロメータによって測定・評価した。測定された放射性核種は、 ^{60}Co 、 $^{106}\text{Ru-Rh}$ 、 ^{134}Cs および ^{137}Cs の4核種である。

2.3 加熱試験用治具

加熱時における放射性核種の気相移行特性を明らかにするために、実炉使用済燃料被覆管から調製した試験片を加熱する加熱試験用治具を製作した。本年度に製作した加熱試験用治具（Aタイプ）は、

霧囲気調節系
温調器付き小型電気炉
石英硝子製燃焼管
トラップ系

の4系統から構成されている。装置の概念をFig.2.1に示す。

霧囲気調節系は小型送風機（最大風量約600cc/min）および流量計（流量範囲約100～2000cc/min）とから構成されており、加熱試験時に試験片周囲に一定流量の担体ガス（本年度は空気）を流すためのものであり、石英燃焼管の入口側に接続されている。

温調器付き小型電気炉および石英燃焼管は本加熱試験用治具における主要構成部であり、試験片を等温加熱するためのものである。小型電気炉の最高到達温度は約1200℃、最高使用温度は約1160℃である。小型電気炉の長さは約25cm、石英燃焼管の長さは約70cmである。試験片は石英製ポートに載せたまま霧囲気条件を破らずに石英燃焼管の均熱部に入入れできる構造とした。試験片を所定温度で所定時間加熱する毎に、石英製ポートに載せた試験片を小型電気炉の外側（霧囲気調節系に近い方向）に引出して放射性核種の残存量を高分解能ガンマ線スペクトロメータによって測定できる構成とした。

トラップ系は加熱試験によって気相に移行した放射性核種を回収するために設けたものであり、ドライアイス系冷却トラップ（1段）および6N-NaOHアルカリスクラバー（2段）とで構成した。

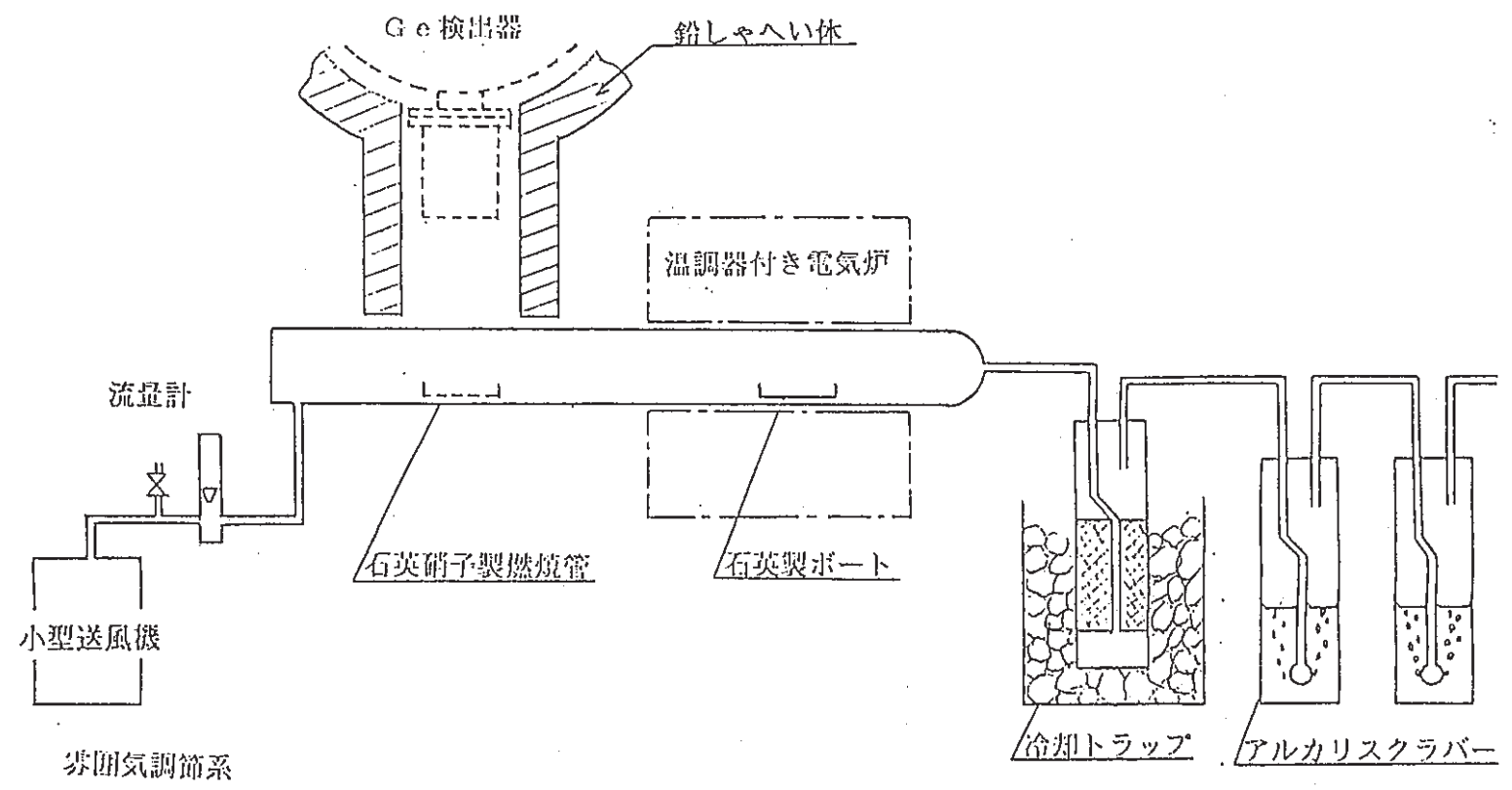


Fig.2. 1 Schematic Diagram of Heating Device

2.4 温度勾配付きクロマト管

気相移行した放射性核種の沈着温度を調べるために、Fig.2.2 に示す概念の試験装置を製作した。

雰囲気調節系・温調器付き小型電気炉・トラップ系は 2.3節で述べた加熱試験用治具と同一構成である。SUS304製温度勾配付きクロマト管の全長は約110cmであり、燃焼管部は約25cm、クロマト管部は約60cmの長さとなっている。SUS製燃焼管部およびクロマト管部入口までは気相移行した放射性核種との反応を防止するために薄肉の石英管を挿入した。クロマト管内部には石英ウールを充填して気相移行した放射性核種の沈着・保持体とした。クロマト管外側には 3mmφのシース型ヒータ（温調器付き）および保温材を巻き付けて、クロマト管入口側（小型電気炉側）を高温に、クロマト管出口側（トラップ系側）を低温にし、クロマト管（約60cm）に温度勾配がつくように設計した。クロマト管部（全長約60cm）の温度分布は5cm 間隔で取り付けられた12本の熱電対により連続的に監視出来る。

2.5 気相移行特性評価試験の条件

実炉使用済燃料棒から調製したリング状試験片（酸洗処理後）からの放射性核種の気相移行特性は、2.3 節で述べた加熱試験治具を用いて加熱温度（150℃、300℃、500℃、750℃、900℃および1100℃の 6条件）および積分加熱時間（最大 7時間）をパラメータとして測定・評価した。

試験条件をTable . 2.1 に示す。小型電気炉が設定温度に達した後に、ガンマ線スペクトロメトリーによって放射性核種量を測定済みの試験片を石英ボートに載せて電気炉中央部の均熱領域に挿入する。所定時間（約15～60分間）加熱した後、電気炉から石英ボートごと試験片を引出して放射性核種量をガンマ線スペクトロメトリーによって測定（約 5分間）した後、試験片を電気炉内に挿入して所定時間の加熱試験を継続する。試験温度が高い場合には試験片のガンマ線スペクトロメトリーによって放射性核種の気相移行量を直接的に測定・評価できる。しかし、試験温度が低い場合には放射性核種の気相移行量は極めて少ないためにガンマ線スペクトロメトリーによって気相移行量を直接測定することが出来ない。そこで、試験温度が低い場合には加熱試験終了後に石英燃焼管およびトラップ系に移行した放射性核種量をガンマ線スペクトロメトリーによって測定・評価した。なお、雰囲気ガス（本年度は空気）の流量は試

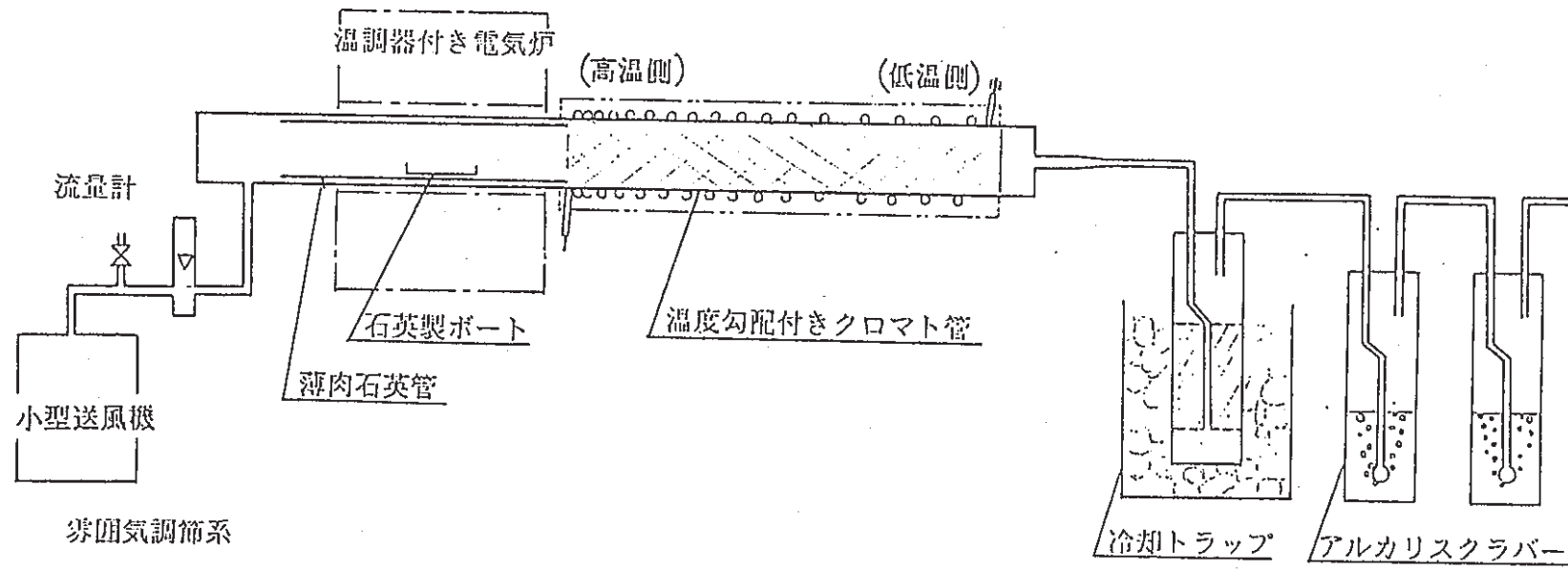


Fig.2. 2 Schematic Diagram of Thermo-chromatographic Device

Table.2. 1 Test Parameters for Radioactive Fission Products

| 試験温度(℃) | 積分加熱時間(min) | | | | | | | | | | |
|---------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 15 | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 180 | 240 | 300 | 360 | 420 |
| 150 | -/- | -/0 | -/- | -/0 | -/- | -/0 | -/0 | -/- | -/- | -/- | -/- |
| 300 | -/- | -/0 | -/- | -/0 | -/- | -/0 | -/0 | -/- | -/- | -/- | -/- |
| 500 | -/- | 0/0 | -/- | 0/0 | -/- | 0/0 | 0/0 | 0/- | 0/- | 0/- | -/- |
| 750 | -/0 | 0/0 | -/0 | 0/0 | -/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | -/0 |
| 900 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | -/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | -/0 | -/0 | -/- |
| 1100 | -/0 | 0/0 | -/0 | 0/0 | -/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | -/- |

備考) 2サイクル試験済/4サイクル試験済

Table.2. 2 Test Parameters for Iodine-131 Tracer

| 試験温度(℃) | 積分加熱時間(min) | | | | | | | | | | | | | |
|---------|-------------|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 15 | 30 | 45 | 60 | 75 | 90 | 120 | 150 | 180 |
| 150 | - | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 | 0 | - | 0 | 0 | - | 0 |
| 300 | - | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 | 0 | - | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 500 | - | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 | 0 | - | 0 | 0 | - | 0 |
| 600 | - | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - |
| 750 | - | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - | - |
| 1100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

験温度に依らず約1cm/sec と一定条件に設定した。

長寿命FPヨウ素 (^{129}I) の気相移行特性の評価は重要であるが、比放射能が極めて小さいために前述のガンマ線スペクトロメトリーによってその核種量を測定することは不可能である。そこで、未照射のZry-2 被覆管小片にRI協会から購入した短寿命の ^{131}I トレーサ (化学形態: CsI) を塗布・乾燥したものを供試材として上記と同一手順で放射性ヨウ素の気相移行特性をガンマ線スペクトロメトリーによって測定・評価した。試験条件はTable. 2.2に示すとおりであり、加熱温度 (150°C、300°C、500°C、600°C、750°C、および1100°Cの6条件) および積分加熱時間 (最大約3時間) をパラメータとした。なお、雰囲気ガスの流量は同様に約1cm/sec と一定条件に設定した。

2.6 沈着温度評価試験の条件

実炉使用済燃料棒から調製したリング状試験片 (酸洗処理後) から気相移行した放射性核種の沈着温度評価試験は2.4節で述べた温度勾配付きクロマト管を用いて行なった。核分裂生成物については小型電気炉の加熱温度を約1100°Cに、 ^{131}I トレーサについては小型電気炉の加熱温度を約900°Cに、それぞれ設定した。小型電気炉中央部の均熱領域においてガス種として気相移行した放射性核種は雰囲気ガス (面速約1.6cm/sec) と共に温度勾配付きクロマト管部に流入し、それぞれ固有の温度帯 (恐らくはそれぞれの化学形態に対応する物質の融点近傍) において沈着すると予想される。そこで、加熱試験終了後に温度勾配付きクロマト管を小型電気炉から取り出して充分冷却する。次いで、保温材を取り除いた後に、クロマト管部に沈着した放射性核種量の分布をその位置 (即ち温度) の関数として鉛製コリメータ (FP核種については約4cm幅のコリメータ、 ^{131}I トレーサについては約5cm幅のコリメータ) およびガンマ線スペクトロメータを用いて詳細に測定する。

NFDホットラボ施設の放射化学実験室における試験の実施状況をFig.2.3に示す。

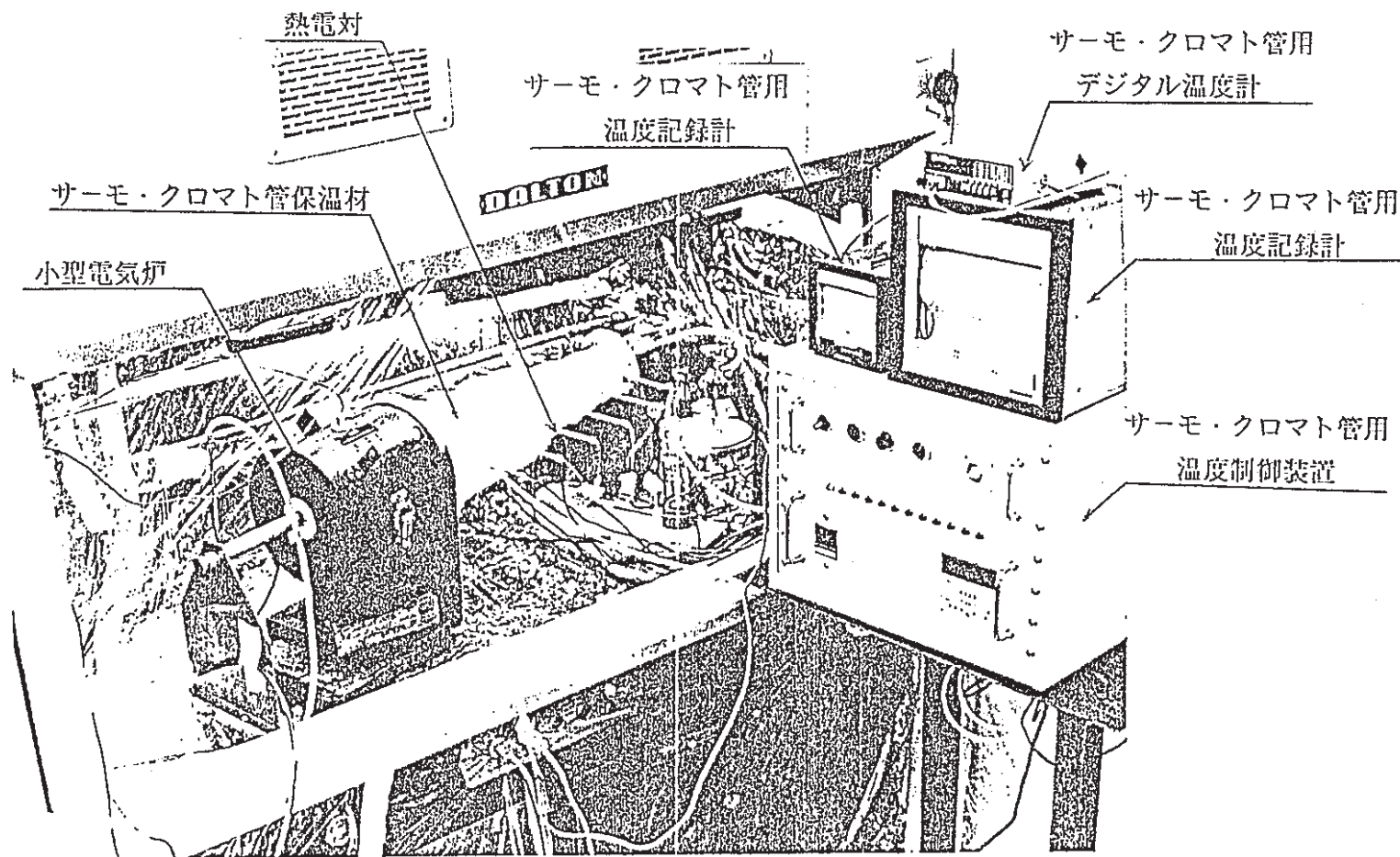


Fig.2. 3 Thermo-chromatographic Experiment

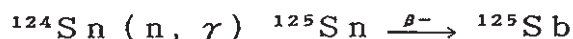
3. 試験結果および検討

3.1 放射性核種の被覆管残留量

酸洗処理前後の供試材 (A) および (B) についてガンマ線スペクトルを測定したところ、放射性核種としてはクラッドおよび Zry-2 被覆管の誘導放射能である ^{60}Co 、Zry-2 被覆管の誘導放射能および核分裂生成物としての ^{125}Sb 、核分裂生成物としての $^{106}\text{Ru-Rh}$ 、核分裂生成物 (^{133}Cs) の二次核反応生成物としての ^{134}Cs および $^{137}\text{Cs-Ba}$ の5核種が検出された。

酸洗処理前後の被覆管における放射性核種量の測定結果 (Ci/t Zry) を整理して Table 3.1 に示す。供試材 (A) は2サイクル照射済燃料被覆管 (高出力運転) であり、燃焼度は約14GWd/t U 相当位置である。一方、供試材 (B) は4サイクル照射済燃料被覆管 (低出力運転) であり、燃焼度は約30GWd/t U 相当位置である。

酸洗処理後の ^{60}Co 残留率は約27~73%の範囲であり、主として外表面付着物としてのクラッド成分が溶解したと考えられる。 ^{125}Sb の放射能は酸洗処理の前後で約1~2%程度しか減少しないことから、核分裂生成物としての ^{125}Sb 量は極めて少なく大部分は Zry-2 被覆管の微量成分としての Sn の誘導放射能と考えられる。



酸洗処理後の $^{106}\text{Ru-Rh}$ の残留率は約85~100%の範囲であり、可溶性内表面付着物としての $^{106}\text{Ru-Rh}$ 量よりは反跳により被覆管内表面に侵入した $^{106}\text{Ru-Rh}$ 量の方が多いことが判る。揮発性核分裂生成物としての ^{134}Cs および $^{137}\text{Cs-Ba}$ の残留率は約26~96%の範囲であり、その減少率は高出力運転を経験し内表面付着物が多い (A) 材において特に大きいのが特徴である。

長寿命核分裂生成物としての $^{137}\text{Cs-Ba}$ の酸洗処理前後の被覆管放射能 (Ci/t Zry) を公開データと共に Fig. 3.1 に示す。供試材 (A) の燃焼度は比較的低い、高出力運転を経験しているために燃料ペレット高温領域から揮発性核分裂生成物としてのセシウムが被覆管内表面に移行し、酸洗処理によって付着物の大部分が溶解したと考えられる。供試材 (B) の燃焼度は比較的高いが、高出力運転を経験していないために被覆管内表面へのセシウム移行量も少なく、酸洗処理によっても $^{137}\text{Cs-Ba}$ 放射能は殆ど変化せず予想される反跳量のレベルである。

供試材 (A) および (B) の内表面付着物中の長寿命 FP ヨウ素 (^{129}I) 量を同位体希釈質量分析法によって測定したところ、検出限界 (~90mg ^{129}I /t Zry) 以下であった。

Table.3. 1 Radioactivities of Irradiated Cladding Specimens

| 試験片 | | 放射性核種量 (Ci/t Zry) | | | | | 備考 |
|---------------|-------|-------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-----------------------------|
| | | ⁶⁰ Co | ¹²⁵ Sb | ¹⁰⁶ Ru-Rh | ¹³⁴ Cs | ¹³⁷ Cs-Ba | |
| A材 | 未処理 | 115~165 | 263~274 | 15~ 20 | 51~103 | 667~1398 | 2サイクル 1.4GWd/tU 高出力運転 |
| | 酸洗処理後 | 33~ 53 | 261~271 | 14~ 17 | 22~ 28 | 296~ 359 | |
| B材 | 未処理 | 345~397 | 616~663 | 50~ 66 | 67~ 91 | 410~ 521 | 4サイクル 3.0GWd/tU 低出力運転 |
| | 酸洗処理後 | 97~106 | 612~648 | 50~ 61 | 64~ 73 | 392~ 422 | |
| 酸洗処理後の残留率 (%) | | 27~ 73 | 98~ 99 | 85~100 | 27~ 96 | 26~ 96 | |

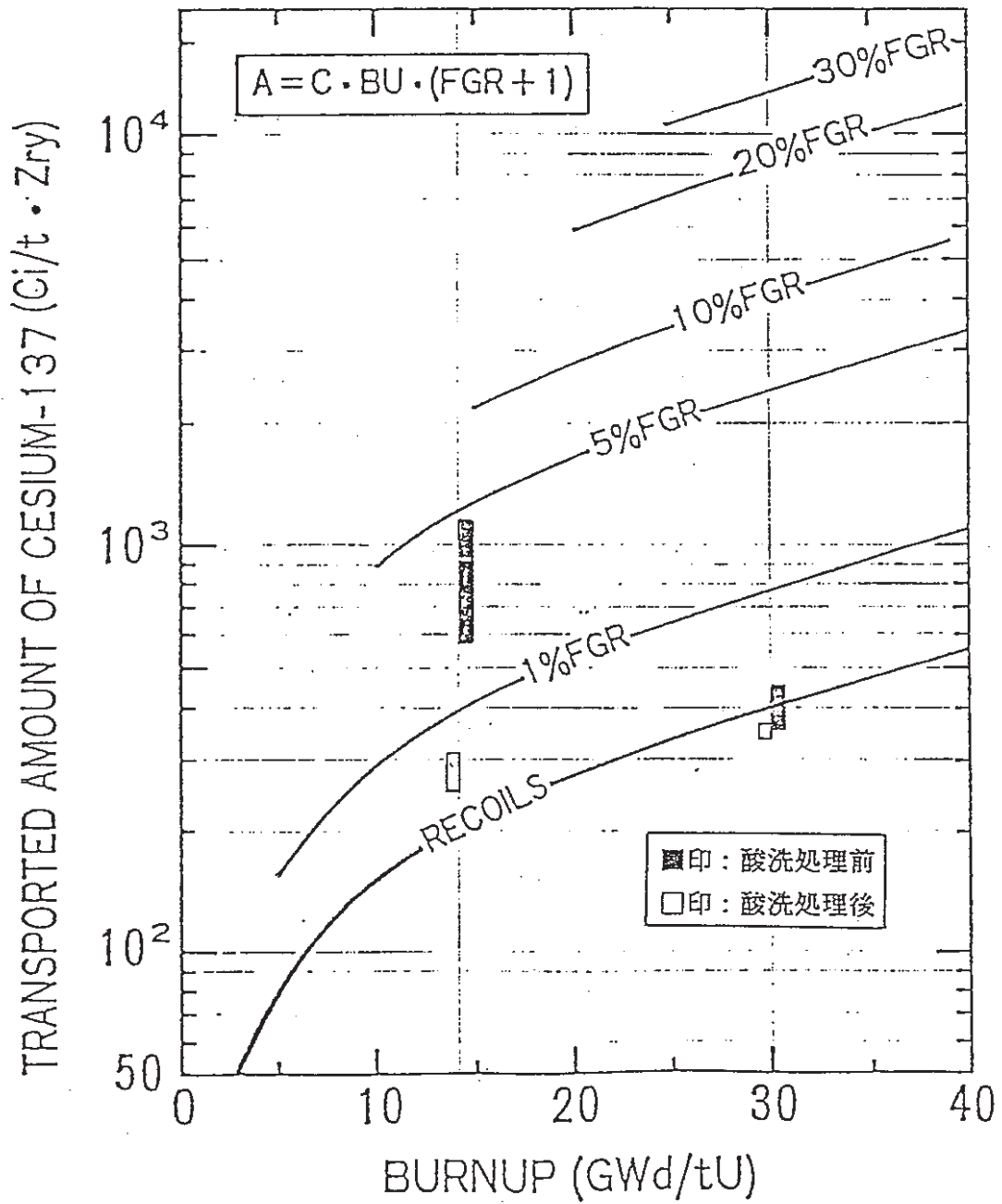


Fig. 3. 1 Amount of ¹³⁷Cs-Ba on/in Cladding

3.2 放射性核種の気相移行特性

3.2.1 実ハルからの気相移行特性

供試材 (A) および (B) から調製したリング状試料 (1ヶ) を小型電気炉 (面速約1cm/sec) の均熱領域で一定時間ほど加熱し、試験温度と加熱時間をパラメータとした場合の放射性核種の気相移行量を供試材の放射能変化から測定・評価したところ、変化量が小さく気相移行特性がはっきりしなかった。そこで、加熱試験終了後に、石英燃焼管およびトラップ系 (コールドトラップおよびアルカリスクリン) に移行した放射性核種量をガンマ線スペクトロメトリーによって測定した結果をTable 3.2 に示す。

放射性核種⁶⁰Coの気相移行は試験温度約1100°C (6時間) において1例だけ認められているが、これは蒸発種による気相移行ではなくダストの飛散と考えられる。

放射性核種¹²⁵Sbの気相移行は試験温度約1100°C (6時間) において2例ほど認められているが、その気相移行率は約 0.2~0.4%の範囲である。

放射性核種¹⁰⁶Ru-Rh の気相移行は試験温度約 500~1100°Cの範囲で認められており、試験温度が高くなるにつれて気相移行率は大きくなる傾向が認められる。

放射性核種¹³⁴Csおよび¹³⁷Cs-Ba も同様に試験温度が約 500°C以上になると気相移行が認められ、¹⁰⁶Ru-Rh と同様に試験温度依存性が認められる。

3.2.2 ¹³¹I 標識ヨウ化セシウムの気相移行特性

RI協会から購入した無担体¹³¹Iトレーサから調製した¹³¹I 標識ヨウ化セシウム溶液を未照射Zry-2 被覆管小片上で蒸発乾固したものを小型電気炉 (面速約1cm/sec) の均熱領域で一定時間ほど加熱し、試験温度と加熱時間をパラメータとした場合の¹³¹Iの気相移行量をその放射能変化から測定・評価した結果をFig.3.2 に示す。

試験温度が 500°C以下の場合には¹³¹I 標識ヨウ化セシウムの気相移行率は加熱時間約 3時間に対して極くわずか (数%程度) である。試験温度が 750°C以上の場合には極めて短時間にほぼ全量が気相に移行し、その移行所要時間は試験温度が高くなると急激に短くなる。なお、¹³¹I 標識ヨウ化セシウムの気相移行特性はヨウ化セシウム (CsI) の融点 (約 621°C) 近傍で急激に変化するようと思われる。

Table.3. 2 Release Fraction of Radioactive Nuclides versus Test Temperature

| 試験条件 | | | 核種別の気相移行率 (%) | | | | | |
|--------|--------|-----|---------------|---------------|---------------|--------------|--------|---------------|
| 試料 | 温度 | 時間 | Sb-125 | Ru-106 | Cs-134 | Cs-137 | Ce-144 | Co-60 |
| A 材 | 500°C | 6hr | ND | 0.57 (40%) | 0.08 (40%) | 0.17 (7%) | ND | ≦0.02 |
| | 750°C | 6hr | ND | 5.2 (20%) | 0.22 (30%) | 0.18 (6%) | ND | ≦0.02 |
| | 900°C | 4hr | ND | 4.0 (20%) | 1.6 (20%) | 1.5 (3%) | ND | ≦0.04 |
| | 1100°C | 6hr | 0.22 (40%) | 20 (20%) | 8.4 (5%) | 8.5 (2%) | ND | ≦0.06 |
| B 材 | 150°C | 3hr | ND | ≦0.05 | ≦0.01 | ≦0.004 | ND | ≦0.02 |
| | 300°C | 3hr | ND | ≦0.05 | ≦0.01 | ≦0.004 | ND | ≦0.02 |
| | 500°C | 3hr | ND | 0.06 (40%) | ≦0.01 | ≦0.004 | ND | ≦0.02 |
| | 750°C | 7hr | ND | 4.7 (8%) | 0.17 (20%) | 0.13 (8%) | ND | ≦0.02 |
| | 900°C | 6hr | ND | 6.9 (13%) | 3.1 (6%) | 2.9 (3%) | ND | ≦0.02 |
| | 1100°C | 6hr | 0.4 (20%) | 26 (10%) | 14.3 (3%) | 14.1 (1%) | ND | 0.03 (30%) |

() 誤差は3σで表示した。

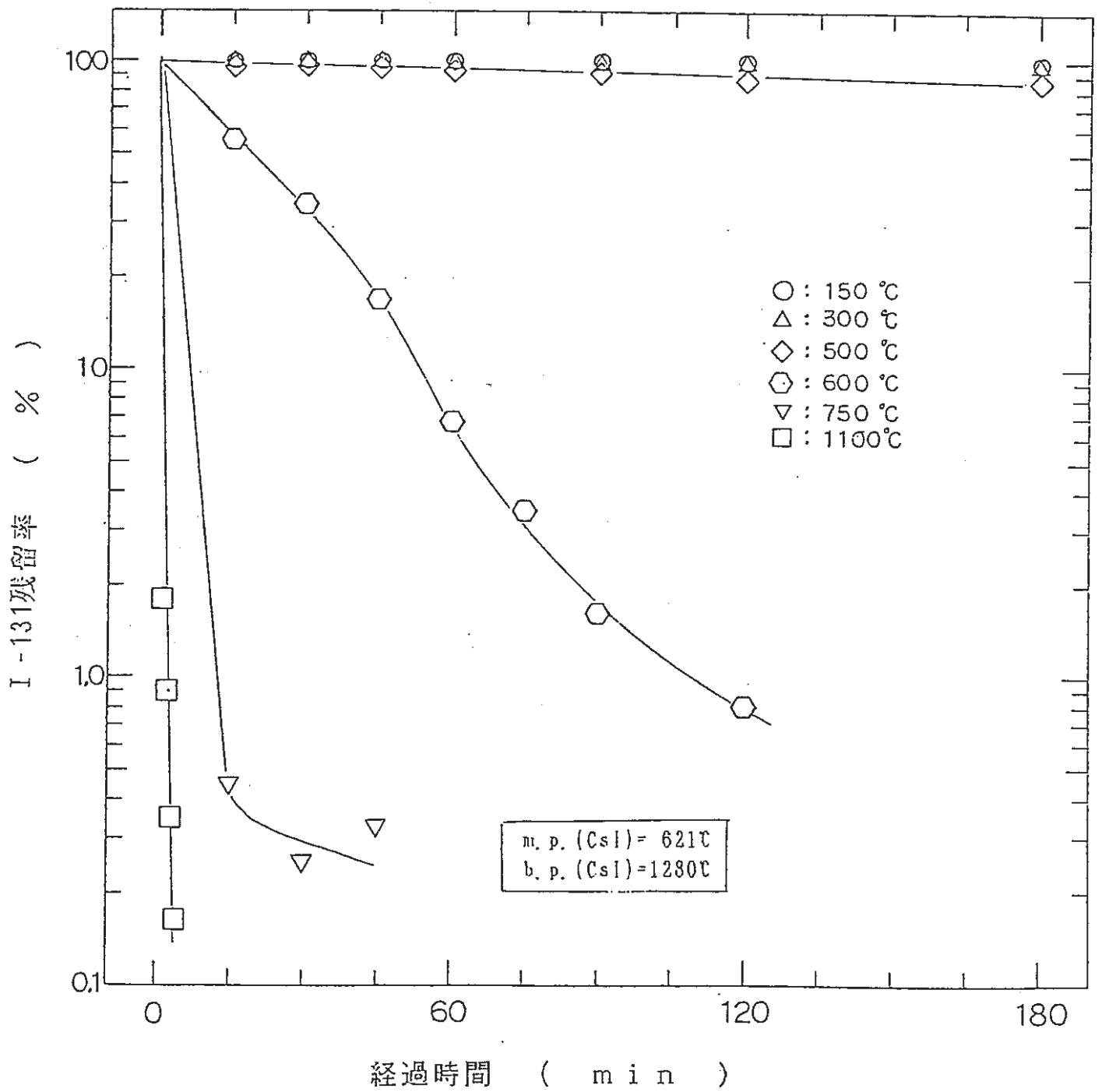


Fig. 3. 2 Retained Fraction of Radioactive Iodide versus Elapsed Time

3.3 放射性核種の沈着温度

3.3.1 実ハルから気相移行した放射性核種

供試材(B) から調製したリング状試料(2ヶ) を小型電気炉の均熱領域(約1100 ± 8 °C) で約 4時間ほど加熱した。実ハルから気相移行した放射性核種(蒸発種) は担体ガス(面速約1.6cm/sec の空気)と共に温度勾配付きクロマト管に流入し、それぞれの蒸発種に固有の凝固点(概略のところ融点に相当)近傍位置において固相として沈着すると考えられる。

小型電気炉の最高温度は加熱試験終了後約10分程度で約 580°Cまで急激に低下させたので、この間の揮発性放射性核種の気相移行量はわずかであると予想される。一方、クロマト管については加熱試験終了後約40分間ほど放冷させたのち、保温材を取除いてさらに約20分間程度で概略室温まで冷却させた。クロマト管軸方向における放射性核種量の分布測定は、幅約40mmの鉛製コリメータおよびGe(int)-SSD を検出部とする高分解能ガンマ線スペクトリメータによって行った。

前述の2.1 節で観察された放射性核種のうち⁶⁰Coおよび¹²⁵Sbの 2核種についてはクロマト管部からは検出されなかった(⁶⁰Coの気相移行率<0.1%, ¹²⁵Sbの気相移行率<0.1%)。

¹⁰⁶Ru-Rh の気相移行率(試験温度約1100°C, 加熱時間約 4時間, 面速約1.6cm/sec) は約41%, ¹³⁴Csおよび¹³⁷Cs-Ba の気相移行率は約45%(気相移行量を基準とした)である。

気相に移行した¹⁰⁶Ru-Rh および¹³⁷Cs-Ba の放射能分布の測定結果はFig. 3.3 に示すとおりであり、全体的には互いに類似した付着状況を示している。小型電気炉内の石英燃焼管端部に¹⁰⁶Ru-Rh (約7%) および¹³⁷Cs-Ba (約53%) が付着している。石英燃焼管内壁部の付着量は本加熱試験における全取扱い量を基準にすると、約2.9%の¹⁰⁶Ru-Rh および約24% の¹³⁷Cs-Ba であり、気相移行した蒸発種が燃焼管出口付近(約620 ~ 700°C) に沈着したと考えられる。

クロマト管部における¹³⁷Cs-Ba の分布形にも同様に 2ヶ所の付着帯が観察され、高温側の付着帯(約620 ~ 660 °C, ピーク中心温度約620 °C)には気相移行量の約37%, 低温側の付着帯(約140 ~ 380 °C, ピーク中心温度約290 °C)には気相移行量の約8%の¹³⁷Cs-Ba がそれぞれ沈着している。

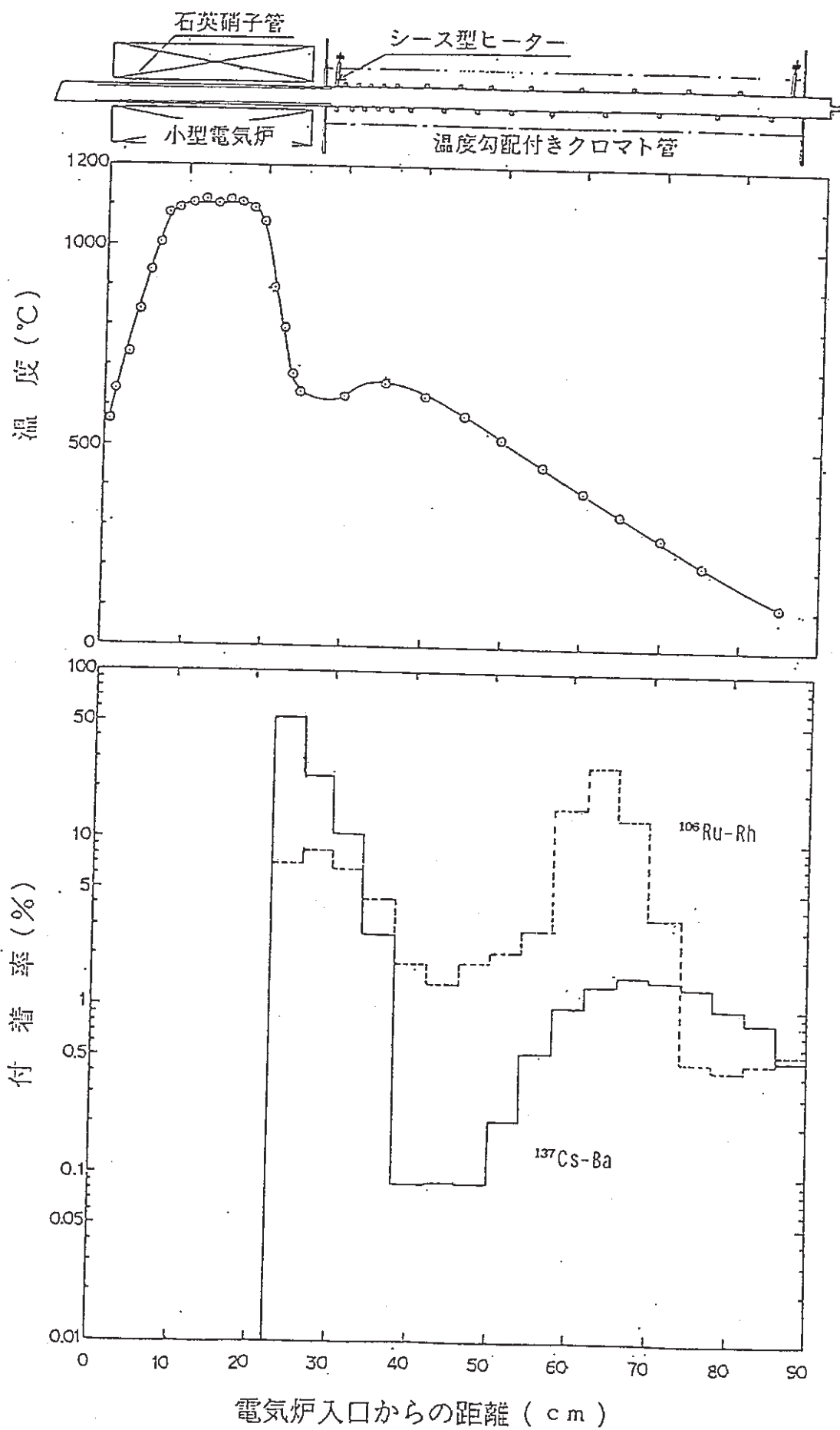


Fig. 3. 3 Thermo-chromatograph of $^{106}\text{Ru-Rh}$ and $^{137}\text{Cs-Ba}$

以上の測定結果から、900℃で気相移行した¹⁰⁶Ru-Rh は約330℃を中心とする温度域に約64%、クロマト管入口付近（約620℃）に約28%付着している。一方、1100℃で気相移行した¹³⁷Cs-Ba はクロマト管入口付近（約620℃）に約90%、350℃を中心とする幅広い温度域に約8%付着している。

燃料ペレットから放出されるヨウ素の化学形態は酸素ポテンシャルに依存するが、ヨウ化ウラン（例えば、 UI_4 、 UI_3 、 UI など）あるいは元素状ヨウ素(I_2)が報告されている。

燃料ペレット中のセシウムの化学形態としては、酸素ポテンシャルが高い場合には Cs_2O および Cs_2UO_4 として、また、酸素ポテンシャルが低い場合には金属状セシウムとして存在すると、熱力学的考察から報告されている。

燃料ペレットと被覆管との間では熱力学的に最も安定とされるヨウ化セシウム(CsI)が観察された例もある。その他事故時に軽水炉から放出されるFP核種の化学形態について詳細に検討されている。

本年度の測定結果はいずれも酸化性雰囲気における放射性核種の気相移行特性に係わるものであるが、次年度には不活性ガス雰囲気(Ar)における気相移行特性を測定し、本年度の結果と併せて蒸発種の化学形態を検討する予定である。

3.3.2 ¹³¹I 標識ヨウ化セシウム

RI協会から購入した無担体¹³¹Iトレーサから調製した¹³¹I 標識ヨウ化セシウム溶液をZry-2製ボート内で蒸発乾固したものを小型電気炉の均熱領域（約900±5℃、面速約1.6cm/sec）で約2時間ほど加熱した。気相移行した放射性ヨウ素の蒸発種は担体ガスと共に温度勾配付きクロマト管に流入し、ヨウ素蒸発種に固有の凝固点近傍において固相として沈着すると考えられる。

クロマト管軸方向における¹³¹I放射能の分布測定は、幅約50mmの鉛製コリメータおよびGe(int)-SSDを検出部とする高分解能ガンマ線スペクトロメータによって行った。クロマト管軸方向における放射性ヨウ素(¹³¹I)の分布測定結果（気相移行量を基準とした）を整理してFig.3.6に示す。

¹³¹Iの気相移行率（試験温度約900℃、加熱時間約2時間）は約57%と予想よりかなり小さい値を示した。小型電気炉の石英燃焼管端部（約730~900℃）には気相移行量の約6%、クロマト管入口近傍（約570~650℃）には気相移行量の

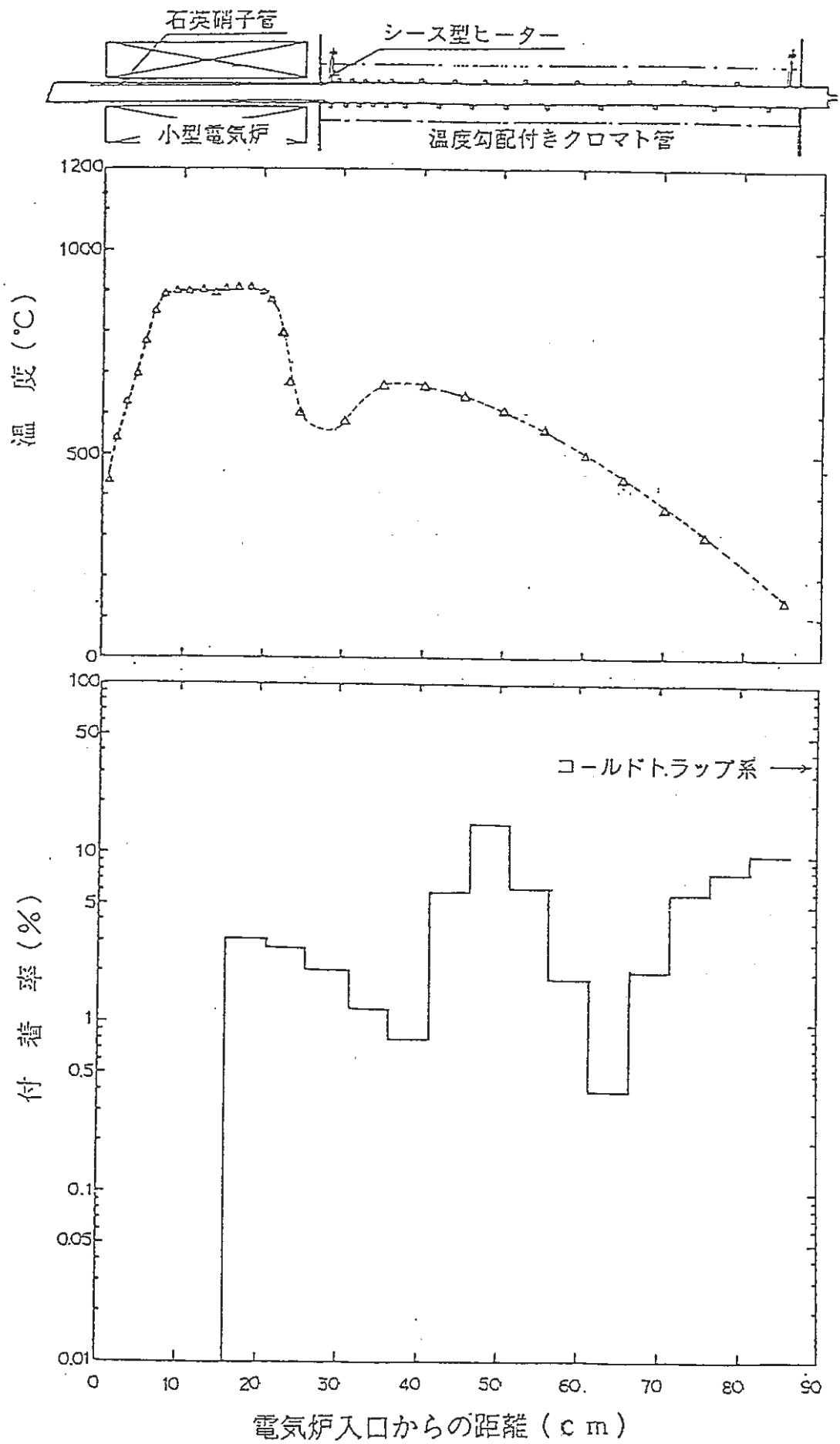


Fig. 3. 4 Thermo-chromatograph of ^{131}I -labeled Iodide

約3%、さらに低温領域（約 570～650 °C、ピーク中心温度約 610°C）には気相移行量の約27% の¹³¹I が付着している。なお、クロマト管を通過してトラップ系で回収された¹³¹I 量は気相移行量の約35% である。

ヨウ化セシウム(CsI) の融点は約 621°Cであることから、クロマト管入口近傍（約 570～650 °Cの温度域）に付着した¹³¹I 放射能の化学形態はCsI と考えられる。

4. 結 言

実ハル中の放射性核種および¹³¹I 標識ヨウ化セシウムについて、大気雰囲気中で試験温度（約 150～1100°C）および加熱時間（最大 7時間）をパラメータとして気相移行特性（蒸発率、沈着温度等）を調べ、以下の結果を得た。

- (1)酸洗処理後の軽水炉使用済燃料被覆管（冷却期間 8～10年）には、放射性核種として⁶⁰Co、¹⁰⁶Ru-Rh、¹²⁵Sb、¹³⁴Csおよび¹³⁷Cs-Ba の5核種が確認された。揮発性FP（¹³⁴Csおよび¹³⁷Cs-Ba）の被覆管内表面付着量は運転出力に依存する傾向を示した。
- (2)試験温度 150～1100°Cの範囲で、⁶⁰Coおよび¹²⁵Sbの気相移行は殆ど認められなかった。
- (3)¹⁰⁶Ru、¹³⁴Csおよび¹³⁷Cs-Ba の3核種は約 500°Cから気相移行を開始し、その気相移行量は温度の上昇と共に緩やかに多くなる。
- (4)¹³¹I 標識ヨウ化セシウムは約 600°Cから気相移行が顕著となり、その気相移行量は温度の上昇と共に急激に多くなる。

実ハル中の放射性核種および¹³¹I 標識ヨウ化セシウムについて、蒸発種の沈着温度をサーモ・クロマトグラフィーによって調べ、以下の結果を得た。

- (1)¹⁰⁶Ru-Rh の蒸発種の沈着温度は、約 330°C（約64%）および約 620°C（約28%）の2ヶ所である。
- (2)¹³⁷Cs-Ba の蒸発種の沈着温度は、約 620°C（約90%）および約 290°C（約8%）の2ヶ所である。
- (3)¹³¹I 標識ヨウ化セシウムの蒸発種の沈着温度は、約 610°C（約27%）および約 160°C近傍（約60%）の2ヶ所である。