

MOX燃料電解溶解技術開発(I)

— 平成4年度成果 —

1993年4月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

13.5.9-
13.6.9

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問合せは下記に願います。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 - 33

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

技術開発推進部・技術管理室

MOX燃料電角溶解角半技術開発 (I)

—平成4年度成果—

実施責任者 都所 昭雄*
報告者 木原 義之* 小笠原誠洋**
佐藤 進*** 根本 剛*

要 旨

硝酸に対して難溶性のPuO₂の溶解技術の向上を目指した電解溶解試験を実施している。この電解溶解法は、添加した硝酸銀の電気分解で生成したAg²⁺によりPuO₂(IV)がPuO₂⁺(V)を経由してPuO₂²⁺(VI)まで酸化され、PuO₂の溶解が進行する方法である。したがって、PuO₂の溶解速度はAg²⁺の生成速度に依存するため、まずPuO₂を用いたホット試験に先行し、電気分解によるAg²⁺の生成速度と電解電流、酸濃度あるいは硝酸銀濃度との関係等の生成挙動を明らかにし、さらにPuO₂に含まれると推測される金属不純物の影響を確認した。

その結果、Ag²⁺の生成速度は電解電流、硝酸銀濃度および陽極酸濃度に比例することを確認し、Ag²⁺の生成速度とそれぞれの関係式を明らかにした。また、金属不純物としてはクロムがAg²⁺の生成に影響することが明らかになった。

さらに、PuO₂およびMOXを用いた試験を実施した結果、PuO₂の溶解速度はAg²⁺の生成速度に律速すること、またUO₂が溶解する際に発生するNO_xガスによりAg²⁺が還元されるためにPuO₂の溶解速度が遅くなる等のPuO₂の電解溶解に関する基礎的な情報を得ることができた。

* 核燃料技術開発部 転換技術開発室
** 検査開発係
*** 瑞豊産業㈱

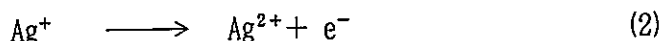
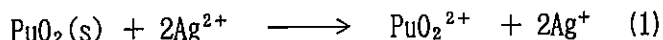
目 次

1	緒 言	1
2	コールド試験	2
2.1	概 要	2
2.2	試 験	2
2.2.1	目 的	2
2.2.2	試験装置	2
2.2.3	試験条件	3
2.2.4	試験方法	4
2.3	試験結果および考察	4
2.3.1	Ag^{2+} の電解生成挙動	4
2.3.2	Ag^{2+} の生成速度への電解電流の影響	7
2.3.3	Ag^{2+} の生成速度への硝酸銀濃度の影響	9
2.3.4	Ag^{2+} の生成速度への陽極酸濃度の影響	12
2.3.5	Ag^{2+} の生成速度への陰極酸濃度の影響	14
2.3.6	PuO_2 の溶解速度の検討	15
2.3.7	Ag^{2+} の生成に及ぼす鉄、クロム、ニッケル、アルミニウムの影響	16
2.4	ま と め	19
2.5	今後の課題	19
3	プルトニウム試験	20
3.1	概 要	20
3.2	試 験	20
3.2.1	目 的	20
3.2.2	試験装置	20
3.2.3	試験条件	20
3.2.4	試験方法	21
3.3	試験結果および考察	21
3.3.1	PuO_2 粉末溶解試験	21
3.3.2	MOX 粉末溶解試験	24
3.3.3	FBR ペレット溶解試験	27
3.4	ま と め	27
3.5	今後の課題	27
4	結 言	29
5	参考文献	30

1 緒 言

一般に、二酸化プルトニウム (PuO_2) は硝酸に対して極めて溶解し難く、分析の前処理として少量の PuO_2 を溶解する場合はフッ酸を添加するなどの溶解法が用いられている。しかし、この方法は装置の耐食性あるいは次の溶媒抽出工程でのフッ化物イオン除去の困難さなどの問題から、この方法による大量の PuO_2 を工学的規模で溶解する湿式回収工程等では適用できないために沸騰硝酸中で行っている。このため、溶解残渣が発生する等の課題があった。

PuO_2 の硝酸への溶解技術向上のために行われた開発研究の中で、硝酸銀の電気分解で生成する Ag^{2+} を酸化剤として用いる電解酸化法による溶解法^{1) 2) 3)} が注目されている。この方法は、Oak Ridge 国立研究所、Fontenay-aux Roses 研究所あるいは日本原子力研究所において研究が進められており、(1) に示す反応により、 PuO_2 (IV価) が PuO_2^+ (V価) を経由して PuO_2^{2+} (VI価) に酸化されて溶解が進行する方法であり、室温での完全溶解が可能であるだけでなく、消費した Ag^{2+} を電解酸化反応(2)で再生できるために過剰な酸化剤を添加する必要がないなどの利点がある。



このように PuO_2 の溶解に関して非常に有利な技術を、プルトニウム燃料製造施設から発生するスクラップの湿式回収における溶解工程に採用するために平成4年度から試験を開始した。電解溶解に関してこれまで行われてきた研究は PuO_2 に関するものであり、鉄、クロム、ニッケル等の金属不純物を含んだ MOX 燃料に関する研究例は見あたらない。そこで、第一ステップとして、

- ① 電気分解による Ag^{2+} の生成挙動の確認
- ② 電気分解による Ag^{2+} の生成における金属不純物の影響確認

を目的としたコールド試験を実施し、次に、

- ① PuO_2 の基本的な溶解挙動の確認
- ② PuO_2 の電解溶解における U の影響確認

を目的としたプルトニウム試験を実施した。

2 コールド試験

2.1 概 要

電解酸化による PuO_2 の溶解において、 PuO_2 の溶解反応速度は電気分解による Ag^{2+} の生成速度が律速であることが報告されている^{1) 2) 3)}ように、プルトニウム試験に先行して Ag^{2+} の生成挙動を確認しておくことが重要である。また、MOX燃料が溶解対象であるために、MOX燃料に含まれる鉄、クロム、ニッケル等のステンレス系不純物あるいは粉碎用ボールミル等から混入するアルミニウムが電気分解による Ag^{2+} の生成速度にどの程度影響するのかを確認しておく必要がある。したがって、 PuO_2 を用いた試験に先行して、硝酸銀の電気分解による Ag^{2+} の生成挙動を確認する目的でコールド試験を実施した。

種々の電解条件において試験を実施した結果、 Ag^{2+} の生成速度は電解電流、硝酸銀濃度、陽極の酸濃度に比例することが明らかとなり、その関係式からある程度 Ag^{2+} の生成速度を予想することが可能になった。さらに、含まれるクロムの酸化に Ag^{2+} が消費されるため、見掛け上 Ag^{2+} の生成開始時間が遅れることが明らかになった。

2.2 試 験

2.2.1 目 的

以下に示す項目を目的として試験を実施した。

- (1) Ag^{2+} の生成速度と電解電流、硝酸銀濃度、陽極あるいは陰極の酸濃度との関係
- (2) Ag^{2+} の生成に及ぼす鉄、クロム、ニッケル、アルミニウムの影響

2.2.2 試験装置

試験に用いた電解溶解装置の概略を図2-1に、また概略仕様を表2-1に示す。

電解溶解装置は陰極、多孔質の隔膜、陽極、外容器から成る電解槽と定電流発生装置で構成されている。

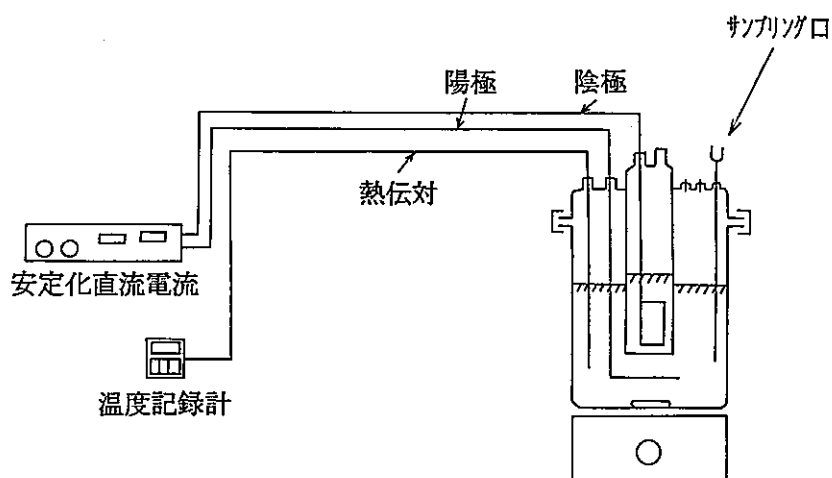


図2-1 電解溶解試験装置の概略図

表 2-1 電解溶解試験装置の概略仕様

〔電解溶解槽〕	
隔膜材質	: MKSケラミフィルタ(Al ₂ O ₃ 主体)
陽極材質	: Ti に 2 μmPt コーティングおよびPt
陽極面積	: 68 cm ²
陽極体積	: 1800cm ³ (陽極液量: 1 ℓ)
陰極材質	: Ti に 2 μmPt コーティングおよびPt
陰極面積	: 224cm ²
陰極体積	: 330cm ³ (陰極液量: 0.2 ℓ)

〔定電流発生装置〕	
型式	: SX 035-30
出力電流	: 1 ~ 30A
出力電圧	: 1 ~ 30A

また、Ag²⁺の定量分析は、滴定装置として平沼産業(株)製平沼自動滴定装置COMTITE-900を使用するとともに、電極には平沼産業(株)製白金電極PT-301および比較電極RE-201を用いた。Ag²⁺の定量分析は、Ce³⁺を含む溶液にAg²⁺を含む試料溶液を混合し、



の反応により生成するCe⁴⁺をしゅう酸ナトリウム水溶液で滴定する酸化還元滴定法に従って実施した。

2.2.3 試験条件

(1) Ag²⁺の生成速度と電解電流、硝酸銀濃度、陽極あるいは陰極の酸濃度との関係

試験は、電解電流、硝酸銀濃度、陽極および陰極の酸濃度をパラメータに実施し、それぞれの水準を以下に示す。また、試験条件を表2-2に示す。

- ① 電解電流 : 1, 2, 3, 4, 5 A
- ② 硝酸銀濃度 : 0.06, 0.12, 0.15, 0.19, 0.25M
- ③ 陽極酸濃度 : 1, 2, 4, 8 M
- ④ 陰極酸濃度 : 1, 3, 4, 6 M

表2-2 試験条件

項目 \ 試験No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
電解電流 (A)	1	2	3	4	5	2										
硝酸銀濃度 (M)	0.15					0.060	0.120	0.190	0.25	0.15						
陽極酸濃度 (M)	4									1	2	8	4			
陰極酸濃度 (M)	4												1	3	6	
温度	常温															

(2) Ag^{2+} の生成に及ぼす鉄、クロム、ニッケル、アルミニウムの影響

試験は、電解電流、硝酸銀濃度、陽極および陰極の酸濃度は一定条件とし、鉄、クロム、ニッケルおよびアルミニウムそれぞれを単独で添加した。それぞれの条件を以下に示す。なお、鉄としては硝酸鉄(III)九水和物 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、クロムとしては硝酸クロム(III)九水和物 $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、ニッケルとしては硝酸ニッケル(II)六水和物 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、アルミニウムとしては硝酸アルミニウム(III)九水和物 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ をそれぞれ使用した(いずれも関東化学(株)製「特級」)。

- ① 電解電流 : 5 A
- ② 硝酸銀濃度 : 0.15M
- ③ 陽極酸濃度 : 4 M
- ④ 陰極酸濃度 : 4 M
- ⑤ 添加する金属不純物濃度

鉄	: 2×10^{-2} M
クロム	: 6×10^{-3} M, 3×10^{-3} M, 6×10^{-4} M, 3×10^{-4} M
	6×10^{-5} M
ニッケル	: 5×10^{-3} M
アルミニウム	: 4×10^{-3} M

2.2.4 試験方法

試験は、陽極液を攪拌しながら実施し、電流を流し始めてから5分、15分、30分、45分、60分、75分、90分、105分、120分ごとに陽極液からサンプリングし、 Ag^{2+} の定量分析を行うとともに、電流、電圧、陽極液温度および陽極液あるいは陰極液の状態観察を実施した。

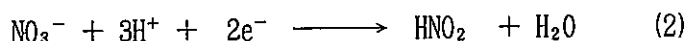
2.3 試験結果および考察

2.3.1 Ag^{2+} の電解生成挙動

電解電流3 A、硝酸銀濃度0.15M、陽極液および陰極液酸濃度4 Mの条件において電解で生成する Ag^{2+} の濃度、電圧、温度変化を図2-2に示す。 Ag^{2+} の濃度は、この図に示すように電解開始後約45分で平衡に到達する。この間陽極側の陽極液の温度は約5℃上昇したが電圧は安定していた。また、電解開始と同時に陽極表面で Ag^+ が酸化されて生成した Ag^{2+} を含む濃い褐色の溶液が拡散し

始め、約2分後には全体が濃い褐色となり、以後顕著な変化は認められなかった。一方、陰極側では、電解開始と同時に陰極表面から水素ガスが発生し、しばらくすると水素ガスの発生が減少し、やがてNO_x ガスが発生した。電解終了後の陰極液は薄い透明な青色を呈し、空気に触れると激しくNO_x ガスを発生した。

Ag²⁺の生成速度を電解開始5分後のAg²⁺濃度から求めると8.51×10⁻⁴mol/min となるが、図中破線で示したようにファラデー則に従うと仮定した場合の生成速度 (1.87×10⁻³mol/min)の約40%であった。これは、加えた電流の一部が水の電気分解に費やされたためと以下に述べることに起因しているものと考えている。図2-2に示すようにAg²⁺の濃度は平衡となることから、下に示す(1)の反応が起きており、Ag²⁺が生成している一方でAg²⁺の還元反応が起きていることを示している。陰極液を陽極液に添加あるいはNO_x ガスを陽極液にパージすると瞬時にAg²⁺は還元されたことから、陰極側において(2)の反応により生成した亜硝酸あるいはこの亜硝酸の分解で生成するNO_x ガスによるAg²⁺の還元が原因と考えられる。



今後、Ag²⁺の生成速度の向上を目指す場合、陰極側で生成する亜硝酸をヒドラジン等で分解する方法が有効と考えられる。

電解時の観察結果から推測した起こっていると考えられる反応をまとめて表2-3に示す。陽極での反応は、(3)式に示す電気分解によるAg²⁺の生成あるいは(4)式に示す水の電気分解による酸素の発生のほか、(5)式に示す亜硝酸によるAg²⁺の還元が起きているものと推測する。一方、陰極では(6)式に示す水の電気分解による酸素の発生の外に(7)に示す亜硝酸の生成あるいは(8)、(9)、(10)式に示すようにNOあるいはNO₂ が生成しており、陰極液が薄い青色を呈するのは(11)式によりNOとNO₂ が反応して生成するN₂O₃による⁴⁾ものと推測する。

表2-3 Ag²⁺の電解生成時の観察結果と反応式

観察結果		考えられる反応	
陽極	Ag ²⁺ の生成を確認	$\text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Ag}^{2+} + \text{e}^-$ (E ₀ = 1.98V)	(3)
	電極表面からガスが発生	$4\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{e}^-$ (E ₀ = 1.23V)	(4)
	Ag ²⁺ 濃度は平衡に到達	$\text{Ag}^{2+} + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ag}^+ + \text{HNO}_3 + \text{H}_2 \uparrow$	(5)
陰極	電極表面からガスが発生	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow$ (E ₀ = 0.96V)	(6)
	亜硝酸が生成	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (E ₀ = 0.94V)	(7)
	NO _x ガスが発生	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ (E ₀ = 0.96V)	(8)
		$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (E ₀ = 0.80V)	(9)
		$\text{N}_2\text{O}_4 \longrightarrow 2\text{NO}_2$	(10)
	陰極液が青色に変化	$\text{NO} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_3$	(11)

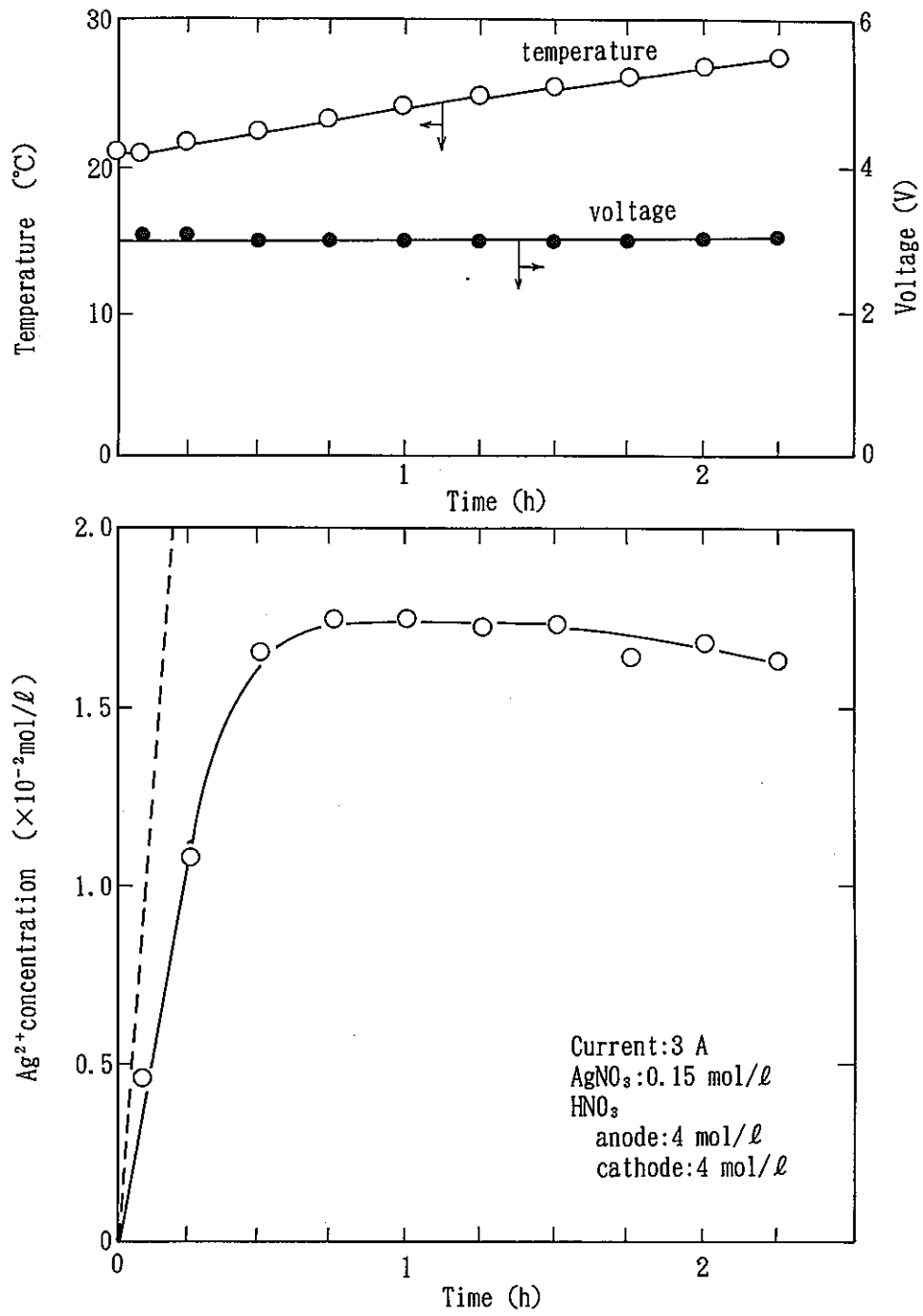


図 2 - 2 電解によるAg²⁺の生成挙動

2.3.2 Ag^{2+} の生成速度への電解電流の影響

初期の硝酸銀濃度0.15M, 陽極および陰極酸濃度4Mの電解条件において電解電流を1Aから5A (電流密度: $14.7\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 73.5\text{mA}/\text{cm}^2$) まで変化させた場合の Ag^{2+} の生成挙動を図2-3に示す。 Ag^{2+} の濃度は電解とともに上昇し, いずれも約45分後に平衡に到達した。平衡時の Ag^{2+} の濃度は電解電流に比例することを予想したが, 電解電流5Aにおいては電解開始30分後に濃度が減少したように, 平衡時の Ag^{2+} の濃度と電解電流との相関関係はみられなかった。

一方, 図2-4に電解開始5分間の Ag^{2+} の濃度から求めた Ag^{2+} の生成速度を示す。 Ag^{2+} の生成がファラデー則に従うと仮定した場合の生成速度 (図中破線で示す) の約40%となったものの, 電解電流との関係として, $y(\text{mol}/\text{min}) = 2.432 \times 10^{-4}(\text{A}) + 5.31 \times 10^{-5}$ を得た。

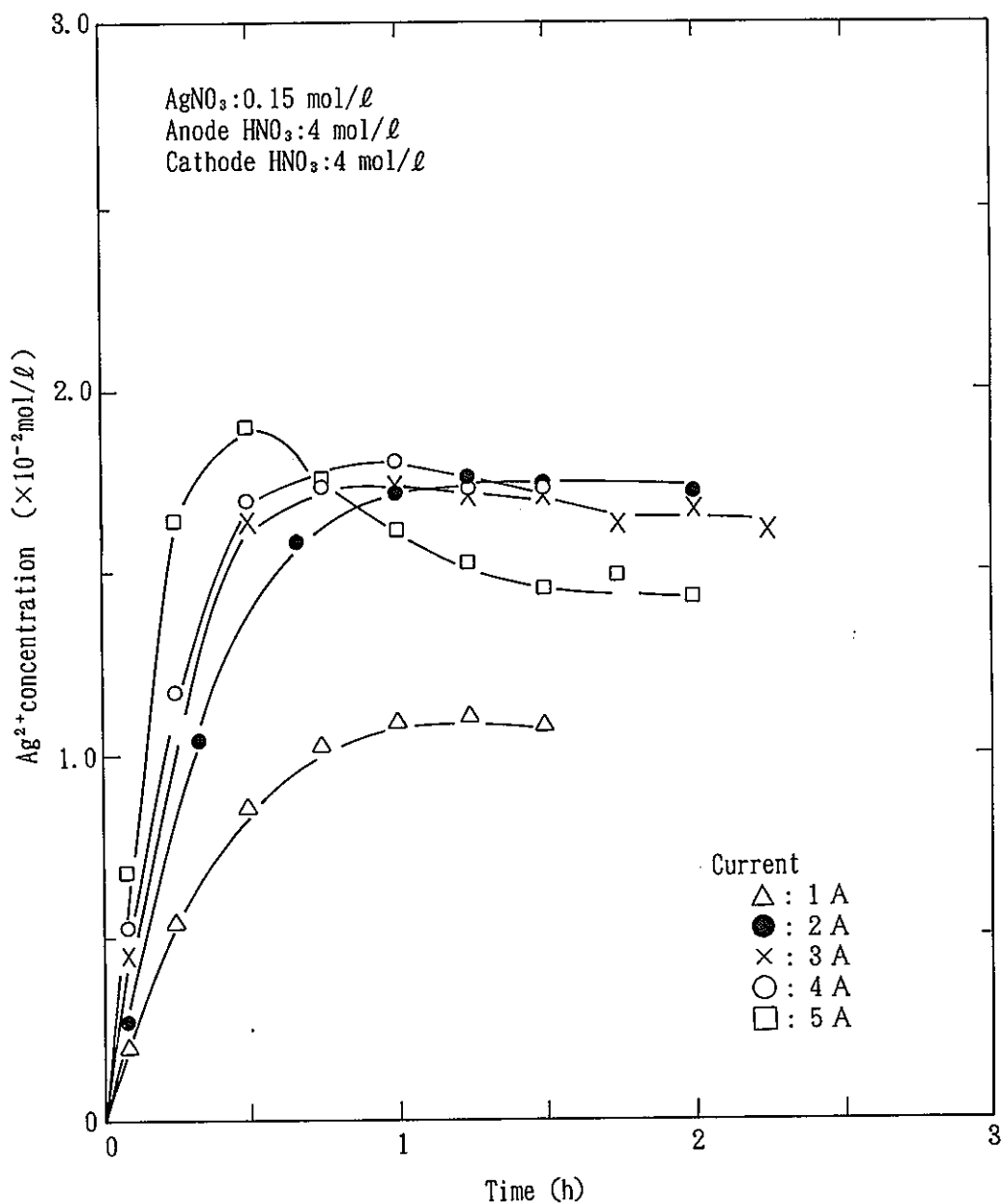


図2-3 電解電流と Ag^{2+} の生成挙動

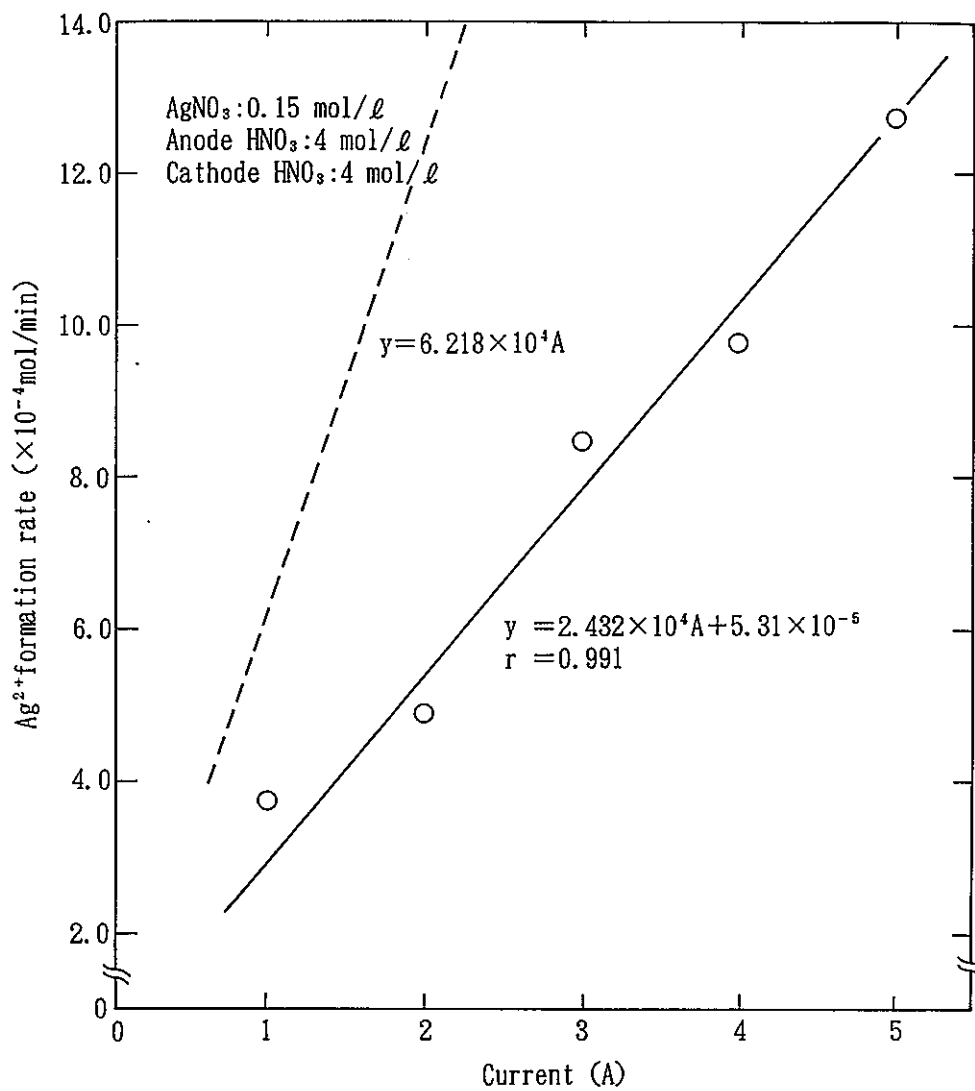


図 2 - 4 Ag²⁺の生成速度への電解電流の影響

2.3.3 Ag²⁺の生成速度への硝酸銀濃度の影響

電解電流 2 A, 陽極および陰極酸濃度 4 Mにおいて硝酸銀濃度を0.06Mから0.25Mまで変化させた時のAg²⁺の生成挙動を図2-5に示す。いずれの場合も電解開始約45分後(電気量約5400クーロン)に平衡に到達した。平衡時の濃度は、初期の硝酸銀濃度に関係しないように見える。しかし、図2-6に示すように平衡時の温度に対してAg²⁺の平衡濃度をプロットしてみると、初期の温度が高いほどAg²⁺の平衡濃度が低くなっていることからAg²⁺の平衡濃度は温度に大きく影響することがわかった。したがって、今後は温度コントロールについて考慮する必要がある。

電解溶解開始5分間のAg²⁺の濃度から求めたAg²⁺の生成速度を図2-7に示す。硝酸銀濃度0.15 M, 0.19M, 0.25Mから求めた硝酸銀濃度とAg²⁺の生成速度との関係式として、 $y(\text{mol}/\text{min}) = 3.188 \times 10^{-4} (M) + 1.30 \times 10^{-5}$ を得た。

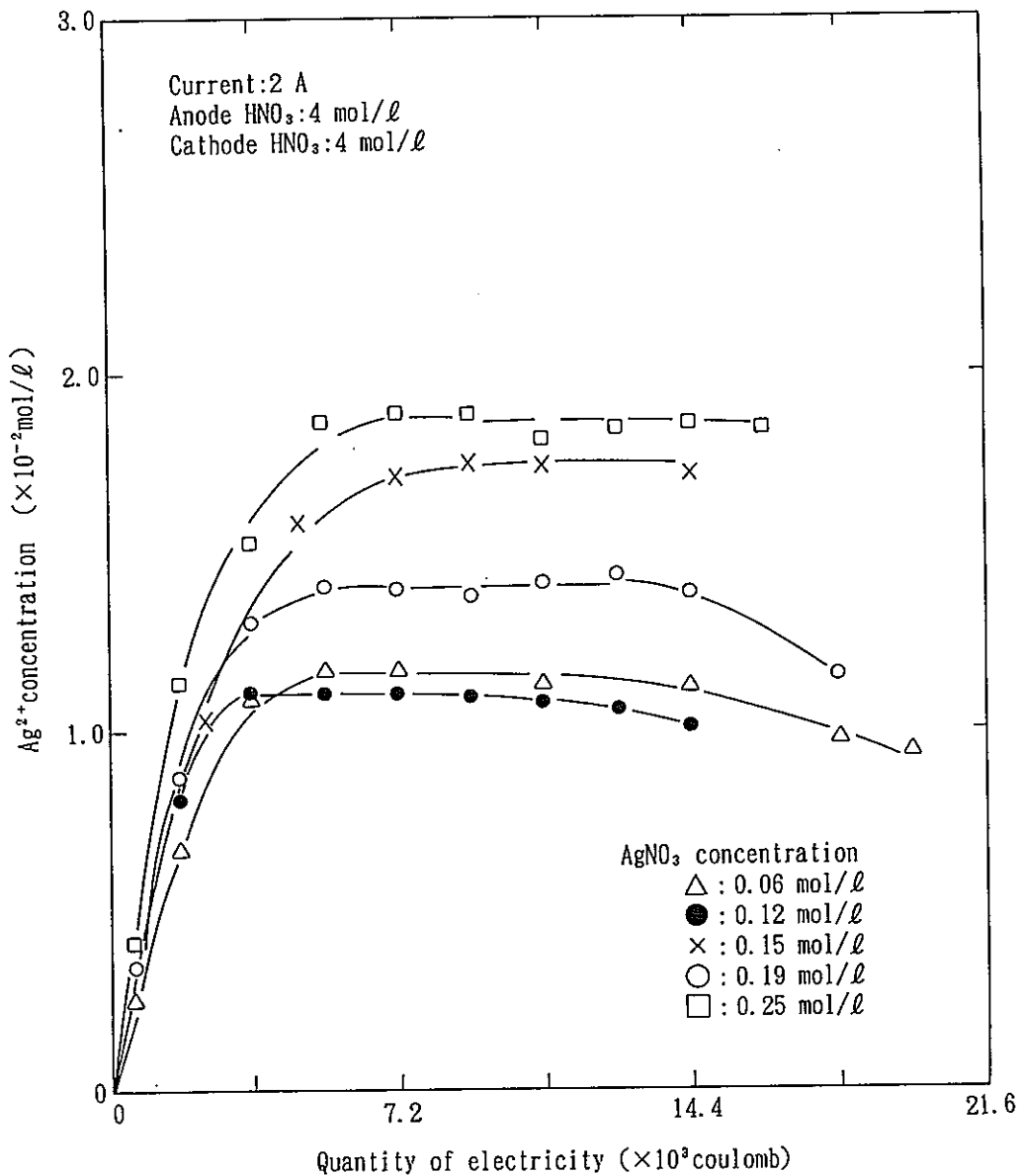


図2-5 硝酸銀濃度とAg²⁺の生成挙動

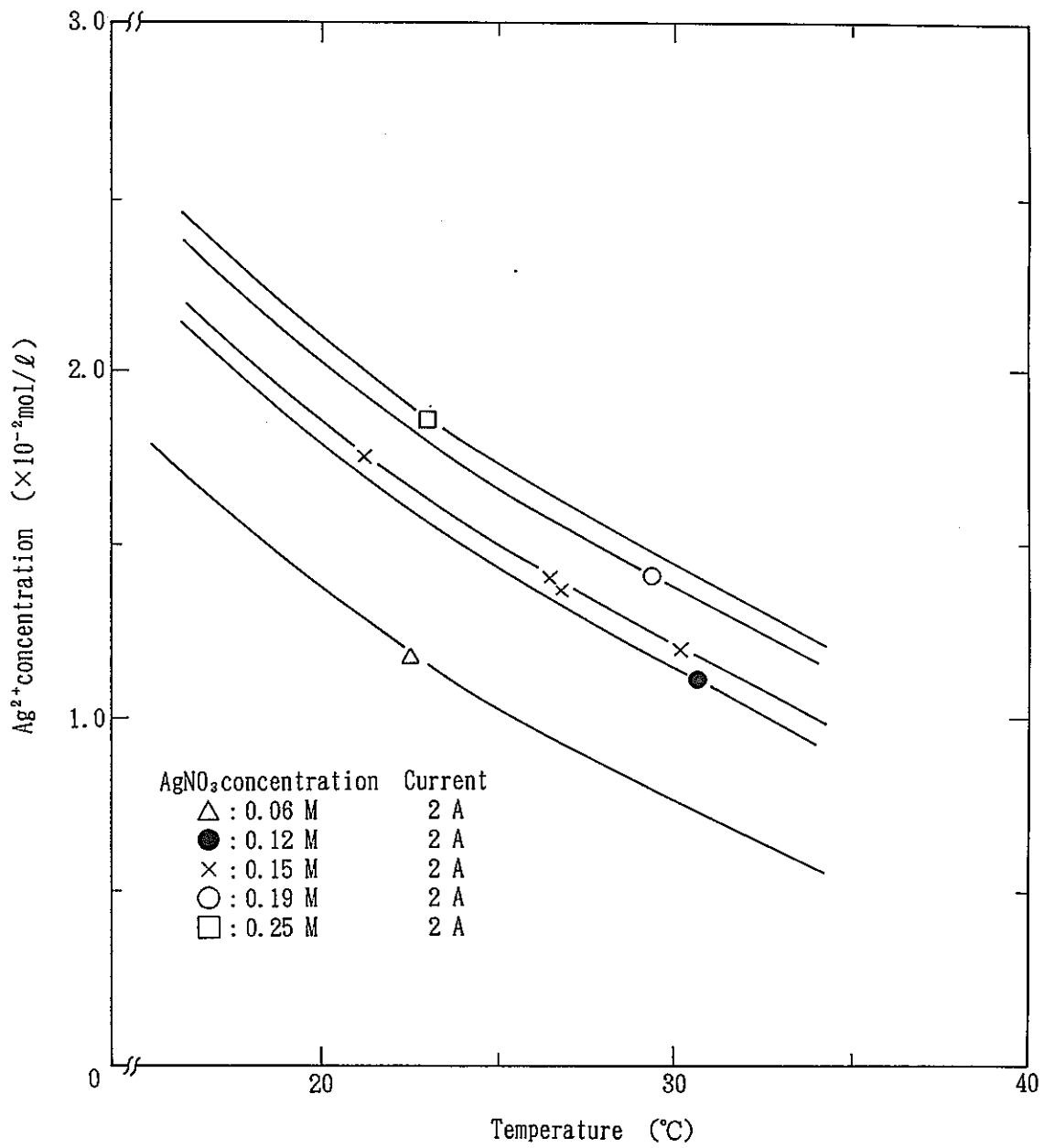


図 2 - 6 平衡時の Ag^{2+} の濃度に対する温度の影響

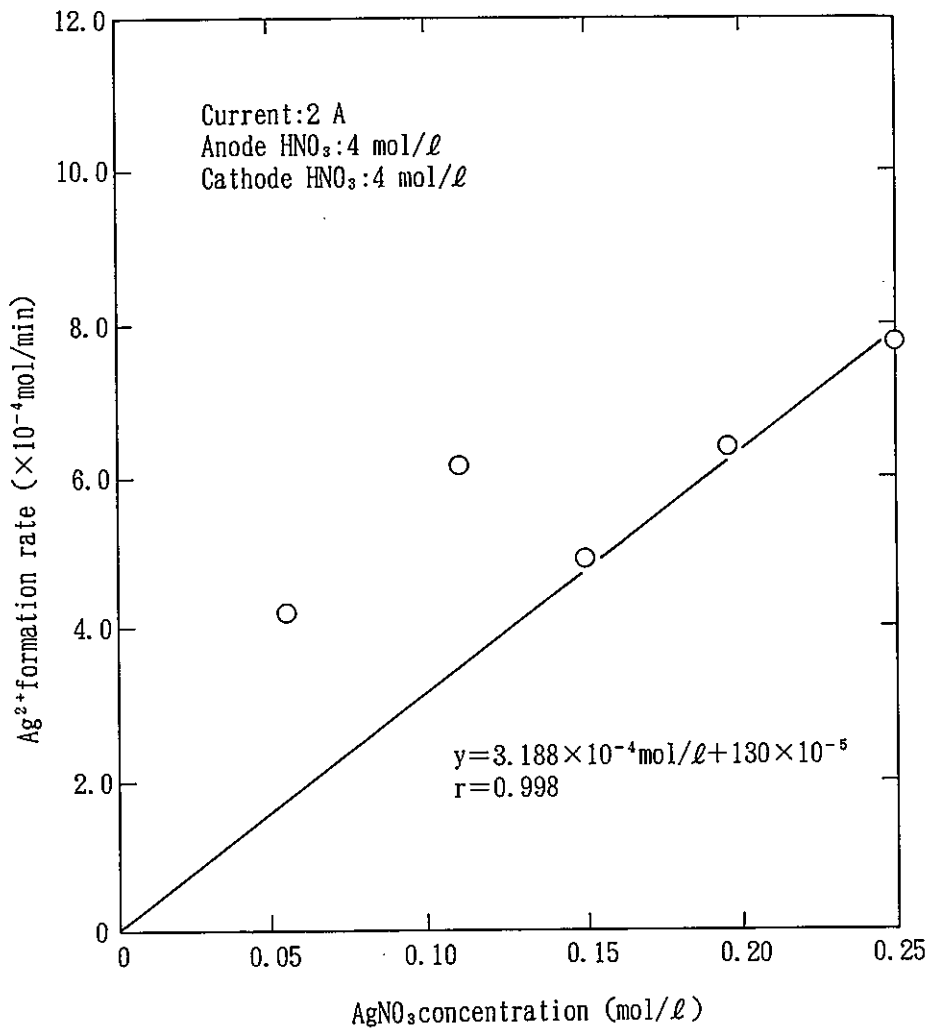


図 2 - 7 Ag²⁺の生成速度への硝酸銀濃度の影響

2.3.4 Ag^{2+} の生成速度への陽極酸濃度の影響

電解電流 2 A, 硝酸銀濃度 0.15 M, 陰極酸濃度 4 M の電解条件において陽極酸濃度を 1 M, 2 M, 4 M および 8 M としたときの Ag^{2+} の生成挙動を図 2-8 に示す。これまでと同様, Ag^{2+} の濃度は電解とともに上昇し, 約 45 分で平衡に到達した。陽極酸濃度が高くなると平衡時の Ag^{2+} の濃度も高くなる。このことから, Ag^{2+} は酸濃度が高い方が安定であると言えよう。

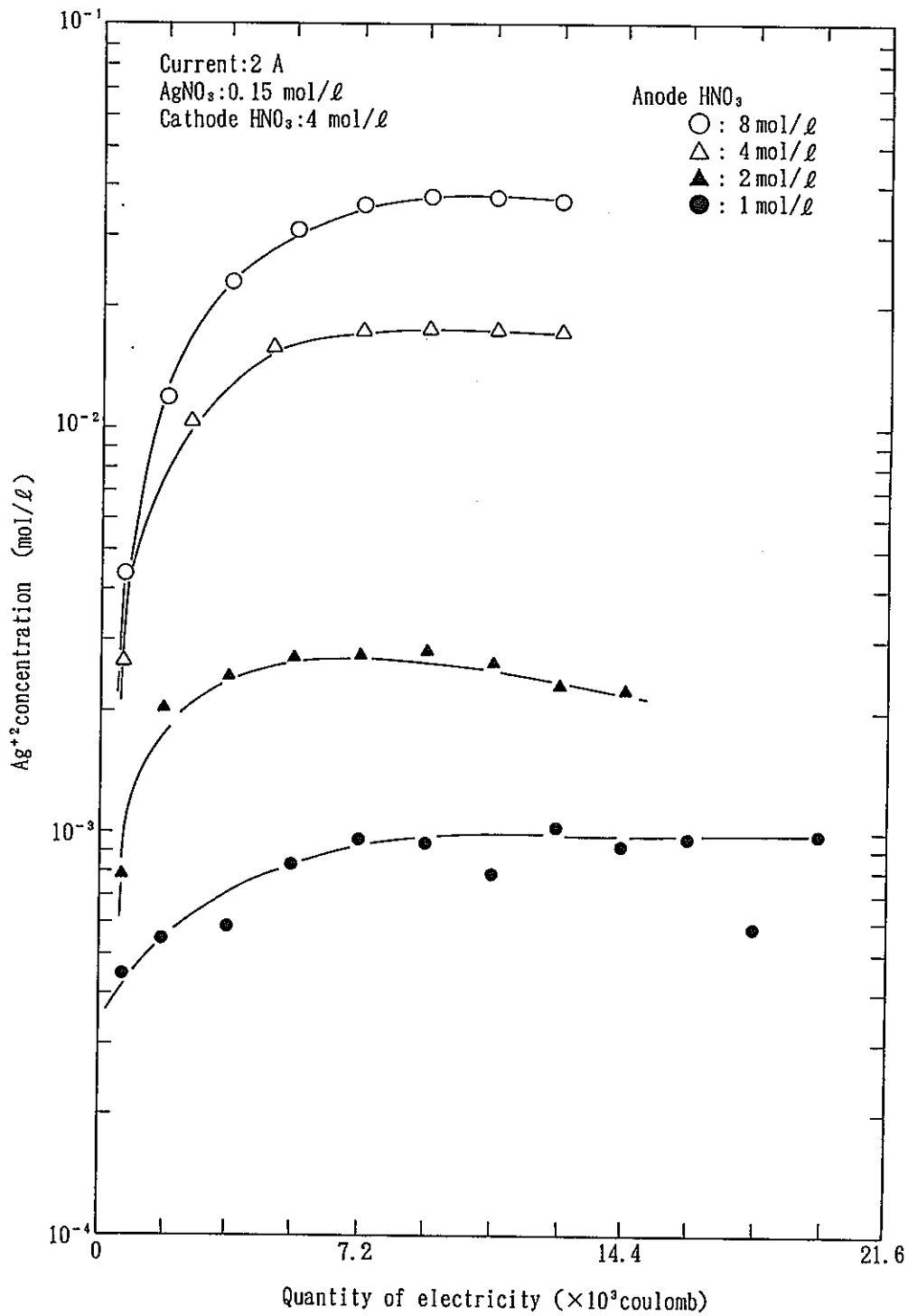


図 2-8 陽極酸濃度と Ag^{2+} の生成挙動

また、電解開始5分後の Ag^{2+} の濃度から求めた Ag^{2+} の生成速度を図2-9に示す。 Ag^{2+} の生成速度は陽極酸濃度に比例し、その関係式として $y = 1.062 \times 10^{-4} (M) - 1.14 \times 10^{-5}$ を得た。

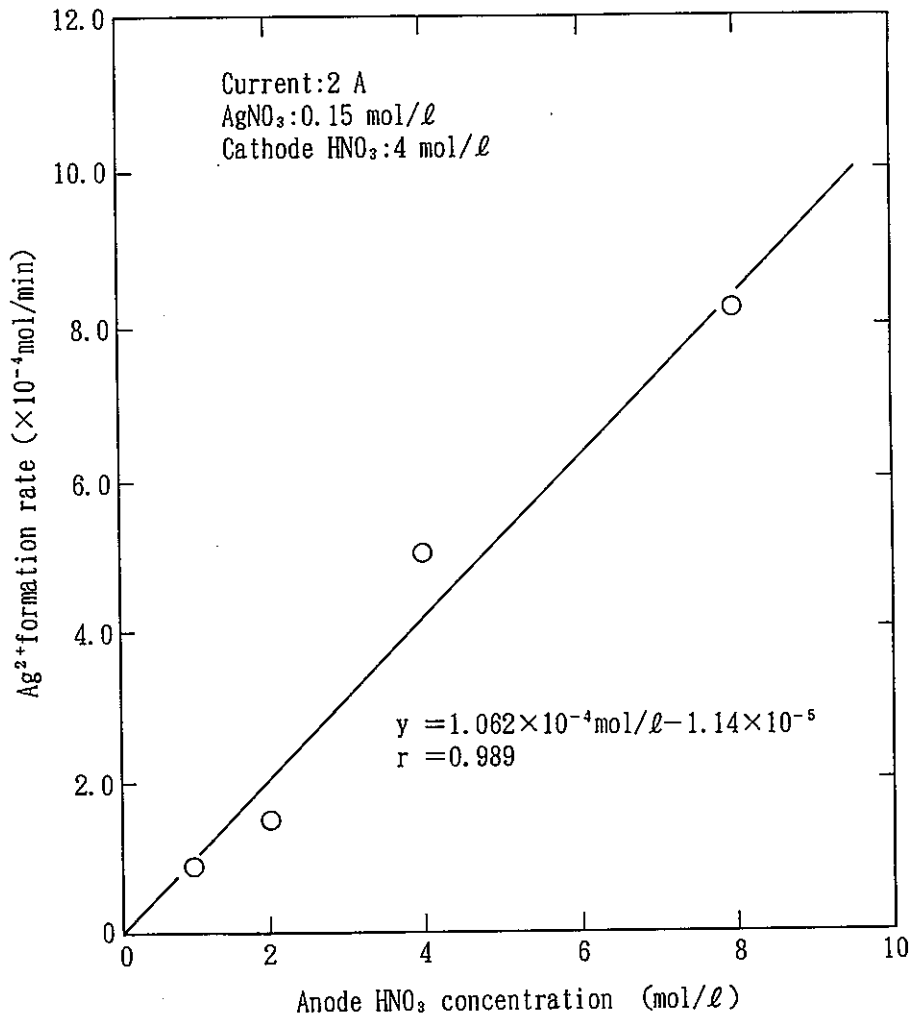
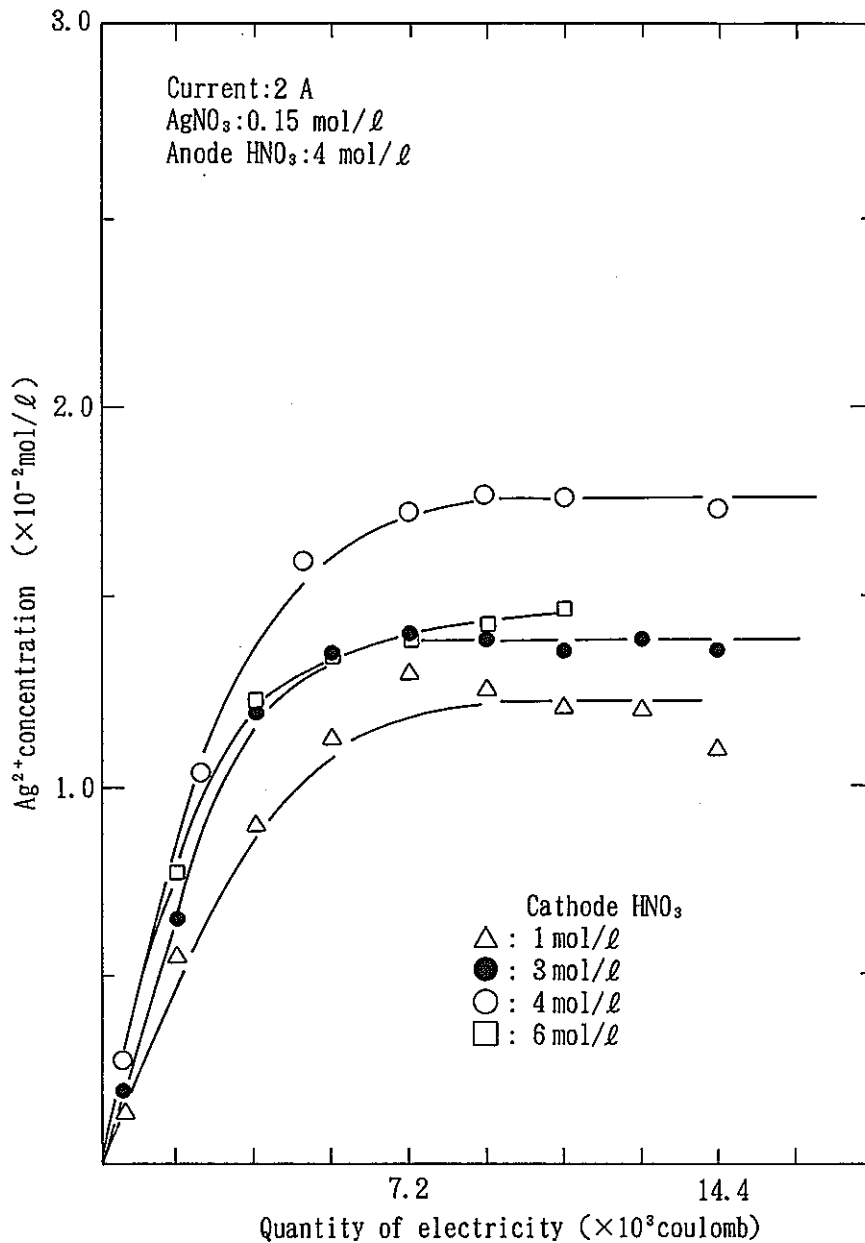


図2-9 Ag^{2+} の生成速度に対する陽極酸濃度の影響

2.3.5 Ag^{2+} の生成速度への陰極酸濃度の影響

電解電流 2 A, 硝酸銀濃度 0.15 M, 陽極酸濃度 4 M の電解条件において陰極酸濃度を 1 M, 3 M および 6 M としたときの Ag^{2+} の生成挙動を図 2-10 に示す。これまでと同様, Ag^{2+} の濃度は電解とともに上昇し, 約 45 分で平衡に到達したが, 陰極酸濃度は平衡時の Ag^{2+} の濃度に関係ないことから, Ag^{2+} の生成速度にも影響しないと考える。

図 2-10 陰極酸濃度と Ag^{2+} の生成挙動

2.3.6 PuO₂の溶解速度の検討

Ag²⁺の生成挙動を把握するために実施した電解によるAg²⁺の生成速度と電解電流、硝酸銀濃度および陽極酸濃度の関係から、今後計画しているプルトニウム試験におけるPuO₂の溶解速度について検討を試みた。前提条件として、1バッチ当たりのPuO₂量は33g(0.12mol)、硝酸銀濃度は0.15M、陽極および陰極酸濃度は4Mとし、PuO₂の溶解速度は、Ag²⁺の生成速度を律速とした。検討結果は図2-11に示すように、電解電流2Aでは3.85gPu/h(7.5時間で全量溶解)と考えられる。

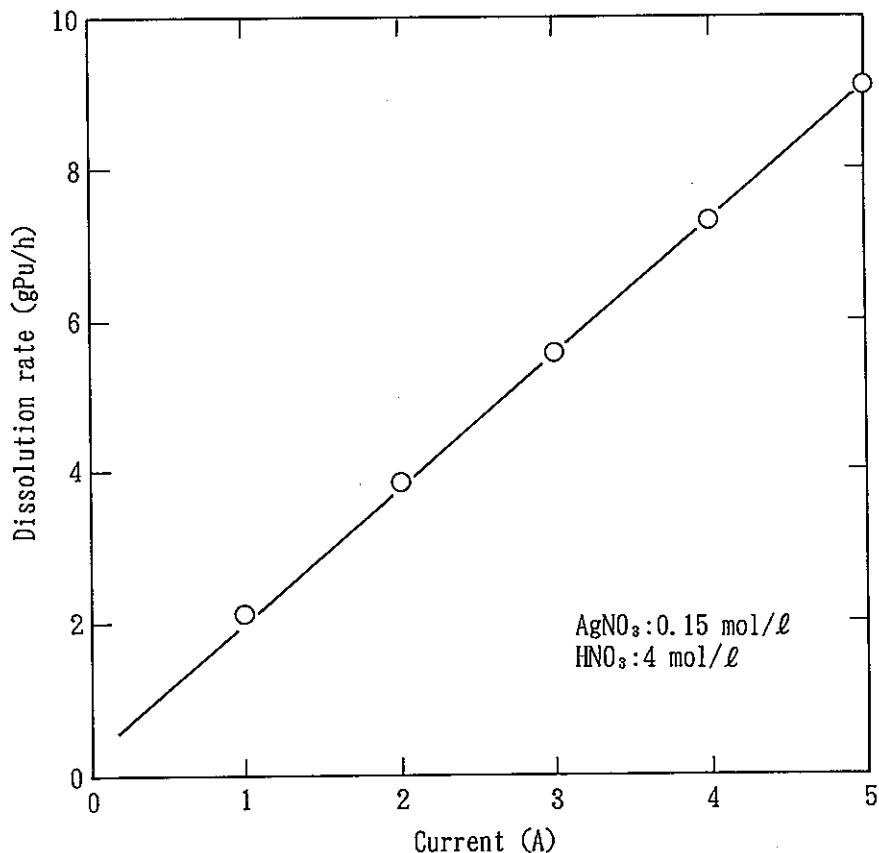


図2-11 Ag²⁺の生成速度から予想したPuO₂の溶解速度

2.3.7 Ag^{2+} の生成に及ぼす鉄、クロム、ニッケル、アルミニウムの影響

電解電流 5 A, 硝酸銀濃度 0.15 M, 陽極および陰極の硝酸濃度 4 M の条件においてそれぞれ鉄 (III価), クロム (III価), ニッケル (II価), アルミニウム (III価) を添加した場合の Ag^{2+} の生成速度について図 2-12 に示す。鉄, ニッケル, アルミニウムそれぞれを添加した場合の Ag^{2+} の生成速度は添加しない場合と変化なく, さらに電極表面等に金属が析出する等の変化はなかった。しかし, クロムを添加した場合は, Ag^{2+} の生成速度 (直線の傾き) は変化ないが, Ag^{2+} の濃度が上昇し始める時間が遅れた。通電開始後, 青色であった陽極液はしばらくすると黄色に変化し, その後 Ag^{2+} の色である黒褐色に変化した。

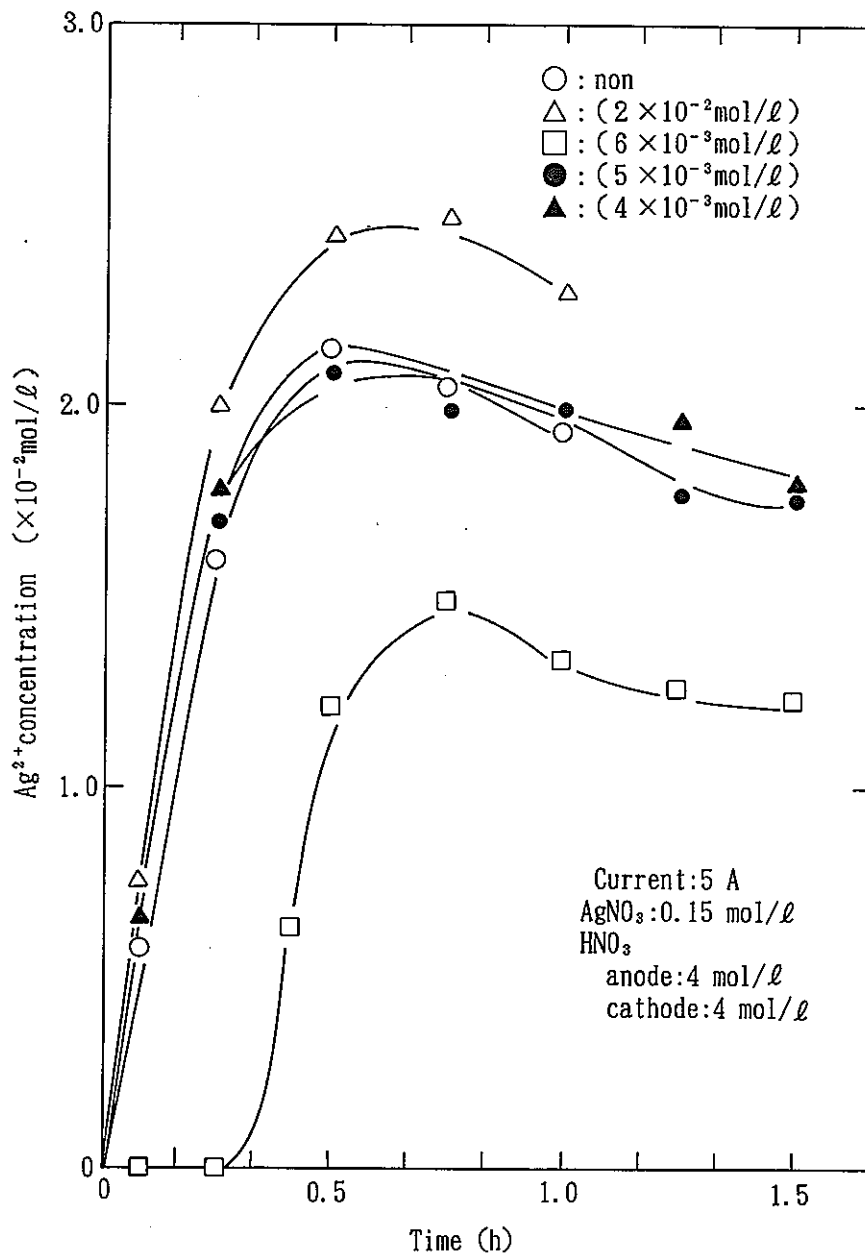


図 2-12 Ag^{2+} の生成に及ぼす金属不純物の影響

添加するクロムの濃度を $6 \times 10^{-5} \text{M}$ から $6 \times 10^{-3} \text{M}$ まで変化させた場合の Ag^{2+} の生成挙動を図 2-13 に示す。クロムの濃度に比例して Ag^{2+} の濃度が上昇し始める時間が長くなる結果となった。電解条件から求めた Ag^{2+} の生成速度 ($6.5 \times 10^{-3} \text{mol/min}$) をもとに、添加したクロムが式 (12) により酸化されるのに要する時間 (理論値) を求め実験値と併せてプロットした結果、図 2-14 に示すように実験値は理論値と良く一致した。さらに、硝酸クロム溶液のみを電気分解した結果なんら変化しなかったことから、電解による Ag^{2+} の生成に及ぼすクロムの影響は、 Ag^{2+} の生成が抑制されるのではなく、生成した Ag^{2+} がクロムの酸化に消費されるために見かけ上生成開始が遅れることを確認した。

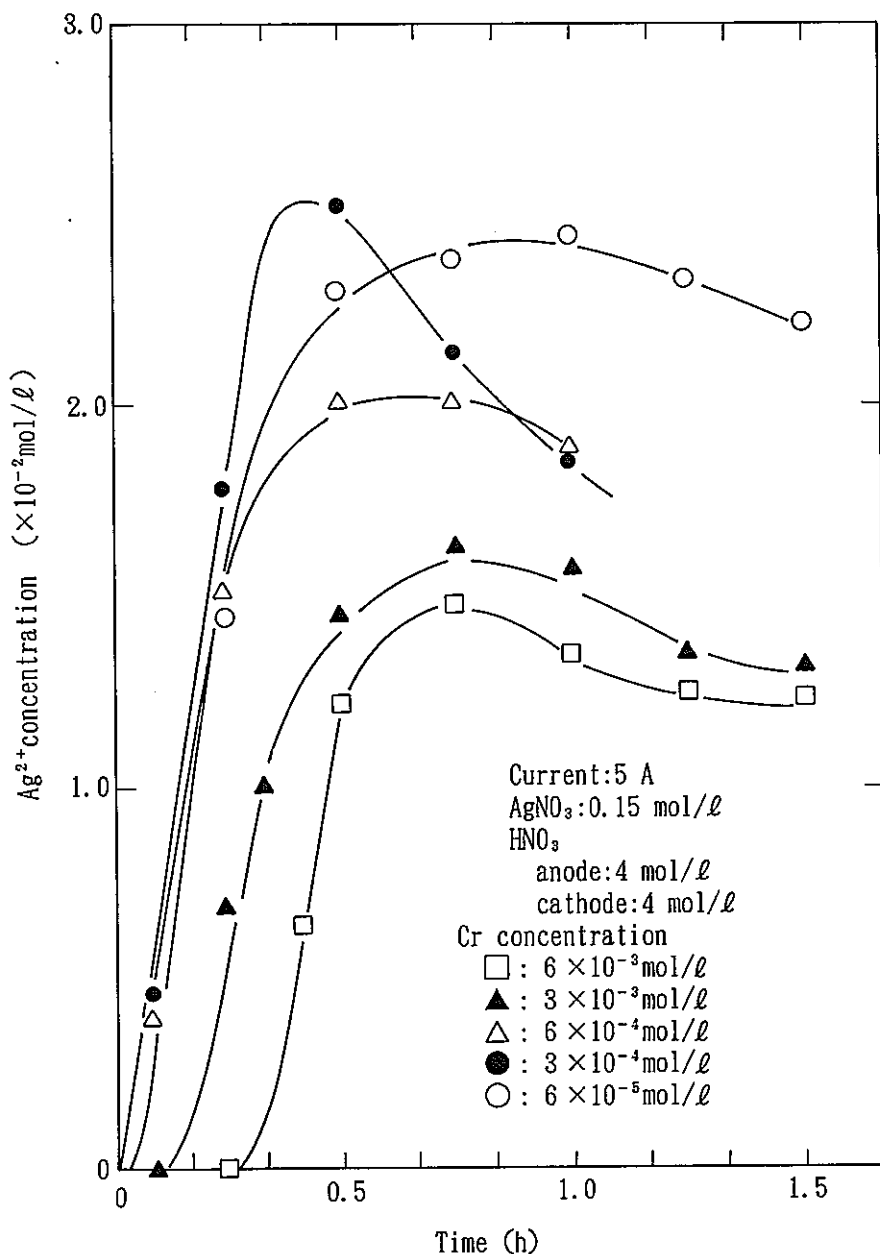
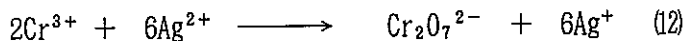


図 2-13 Ag^{2+} の生成に及ぼすクロムの影響

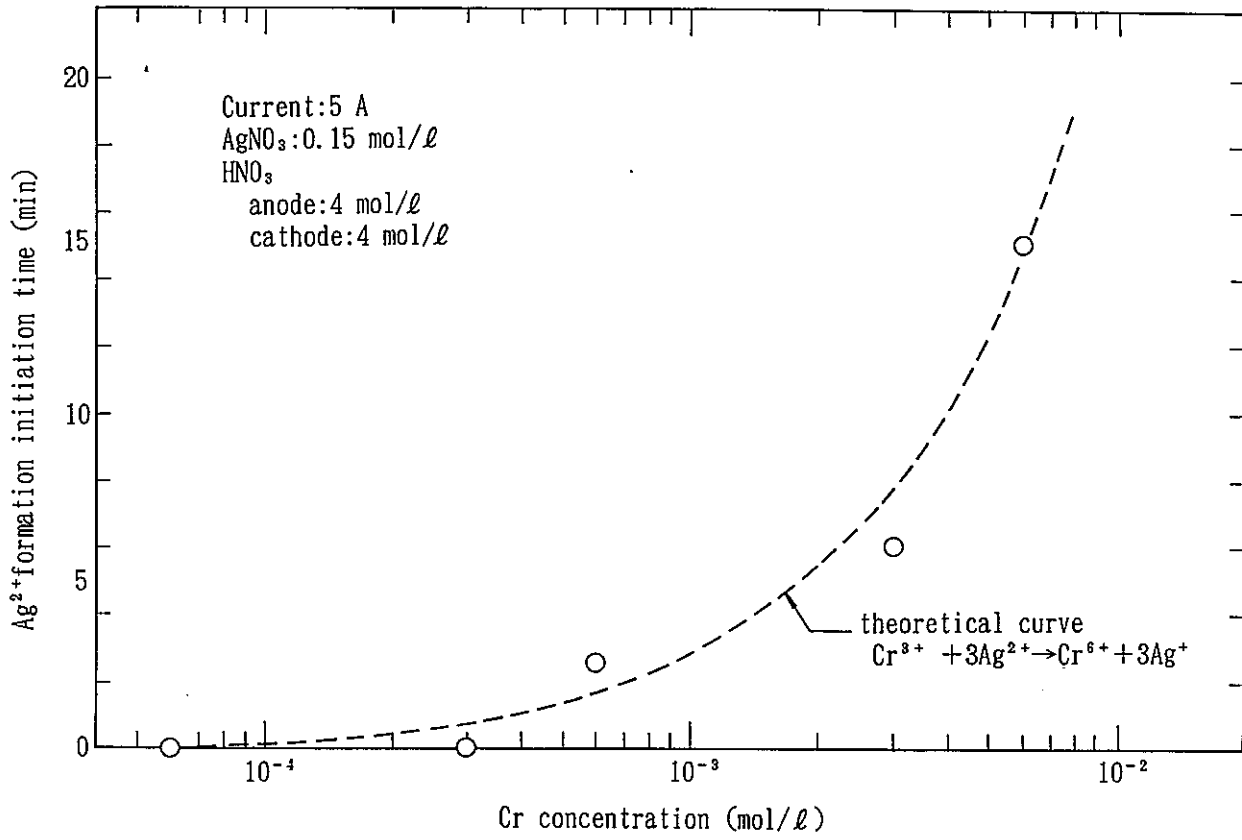


図2-14 クロムの濃度とAg²⁺の生成開始時間の関係

2.4 まとめ

コールド試験の結果をまとめて以下に示す。

- ① 電気分解による Ag^{2+} の生成速度は、電流、硝酸銀濃度および陽極酸濃度に比例し、これらの関係式から PuO_2 の溶解速度を予測することができる。
- ② Ag^{2+} は不純物として含まれるクロムの酸化に消費されるために、見かけ上、電解生成開始時間が遅れる。

2.5 今後の課題

コールド試験の結果から明らかとなった今後の課題を以下に示す。

- ① Ag^{2+} の生成に関する電流効率40%を向上させる必要がある。このため、 Ag^{2+} の生成速度の支配因子（電流密度、隔膜、温度等）を追求する。
- ② ヒドラジンを添加する等により Ag^{2+} の生成速度を向上する。
- ③ 陰極からのガスの発生挙動を解明し、安全性について確認する。
- ④ サイクリックボルタモグラムの測定等により、電気化学的な反応を解明する。
- ⑤ 銀の回収技術を確立する。

3 プルトニウム試験

3.1 概要

「2 コールド試験」で述べたように、電解による Ag^{2+} の生成速度等の生成挙動あるいは金属不純物の影響について確認し、 PuO_2 の溶解速度を予測することができた。そこで、基本的な PuO_2 の溶解挙動の確認および PuO_2 に含まれる UO_2 の影響を確認する目的でプルトニウム試験を実施した。

PuO_2 粉末を電解溶解した結果、常温で完全に溶解することを確認するとともに、溶解速度は電解による Ag^{2+} の生成速度と一致した。さらに、MOX 粉末について電解溶解した結果、含まれる UO_2 の影響が明らかになった。

3.2 試験

3.2.1 目的

以下に示す項目を目的として試験を実施した。

- (1) PuO_2 粉末の基礎的な溶解挙動の確認
- (2)MOX 粉末に含まれる UO_2 粉末の影響の確認
- (3)ペレットの基礎的な溶解挙動の確認
- (4) PuO_2 の溶解速度の確認

3.2.2 試験装置

試験に用いた電解溶解装置は「2 コールド試験」で示したものと同様である。

プルトニウム濃度の分析は、滴定装置として平沼産業(株)製平沼自動滴定装置COMTITE-900 を使用するとともに、電極には堀場(株)製白金捕獲電極#6810-06T を用いた。プルトニウム濃度の分析は、プルトニウムをVI価に酸化したのちIV価に還元するのに消費した鉄の量を重クロム酸カリウム標準溶液で滴定する、過酸化銀酸化一鉄(II)還元-重クロム酸カリウム滴定法で分析した。

また、ウラン濃度分析および酸濃度分析は、滴定装置として平沼産業(株)製平沼自動滴定装置COMTITE-7 型を使用するとともに電極には平沼産業(株)製白金電極PT-301を用いた。ウラン濃度分析は、過酸化水素でウランを沈澱させ、遊離した酸根を水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する、過酸化水素沈澱アルカリ中和滴定法で分析した。酸濃度は水酸化ナトリウム標準溶液を用いた中和滴定法で分析した。

3.2.3 試験条件

試験は、 PuO_2 粉末、MOX粉末($\text{Pu}/\text{U}=1/2.5$)およびMOXペレット($\text{Pu}/\text{U}=1/2.6$)について実施した。 PuO_2 粉末は、COGEMAにおいてしゅう酸沈澱法により転換したものを、また UO_2 粉末はスクリュ式マイクロ波加熱連続脱硝ウラン試験で転換したのを用い、 $\text{Pu}/\text{U}=1/2.5$ となるよう混合した。MOXペレットは高速増殖炉実験炉「常陽」燃料スクラップ(直径:約5mm, 高さ:約9mm)を用いた。それぞれの使用量あるいは物性値を表3-1に示す。なお、電解条件は、いずれも電解電流5 A, 硝酸銀濃度0.15M, 陽極および陰極酸濃度4 Mとした。

表 3-1 試験粉末、ペレットの量および物性値

	PuO ₂ 粉末	MOX 粉末	MOX ペレット
使用重量(g)	PuO ₂ :33.0	PuO ₂ :33.0 UO ₂ :84.23	PuO ₂ :32.7 UO ₂ :85.6
Pu/U 比	1/0	1/2.5	1/2.6
比表面積 (m ² /g)	7.74	PuO ₂ :7.74 UO ₂ :1.3	— —
平均粒径 (μm)	1.10	PuO ₂ :7.74 UO ₂ :1.3	— —
水分 (%)	0.54	PuO ₂ :0.54 UO ₂ :0.003	— —

3.2.4 試験方法

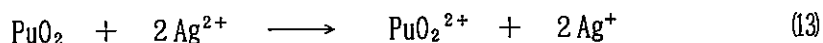
試験は陽極液を攪拌しながら実施し、電流を流し始めてから5分、15分、30分、60分、90分、120分ごとに陽極液からサンプリングし、プルトニウム濃度分析、ウラン濃度分析あるいは酸濃度分析を行うとともに、電流、電圧および陽極液温度を測定した。また、試験終了後の陽極液および陰極液の酸濃度分析を行った。

3.3 試験結果および考察

3.3.1 PuO₂粉末溶解試験

電解電流5A、硝酸銀濃度0.15M、陽極液および陰極液の酸濃度4Mの条件においてPuO₂粉末を溶解した結果を図3-1に示す。なお、本試験は2日間に分けて実施した。PuO₂33.0gの溶解は約3時間で終了し、この間の温度上昇は約20℃であった。

図中の破線で示した直線は、本電解条件から予測したAg²⁺の生成速度をもとに、(13)に示す反応でIV価のプルトニウムがVI価に酸化されてPuO₂が溶解すると仮定した場合の溶解速度(10.3gPuO₂/h)を示す。この直線とプルトニウム濃度分析結果から求めたPuO₂の溶解速度はほぼ一致したことから、PuO₂の溶解は、電解によるAg²⁺の生成速度が律速であることを確認した。なお、酸濃度はほとんど変化しなかった。



また、PuO₂溶解液の可視領域での吸収スペクトルを溶解後1時間および室温にてサンプル瓶の中に500時間保管したものについて測定した結果を図3-2に示す。830nmに吸収ピークをもつPuO₂²⁺(VI価)が主であることを確認するとともに500時間経過後でもPuO₂²⁺(VI価)がかなり安定に存在した。

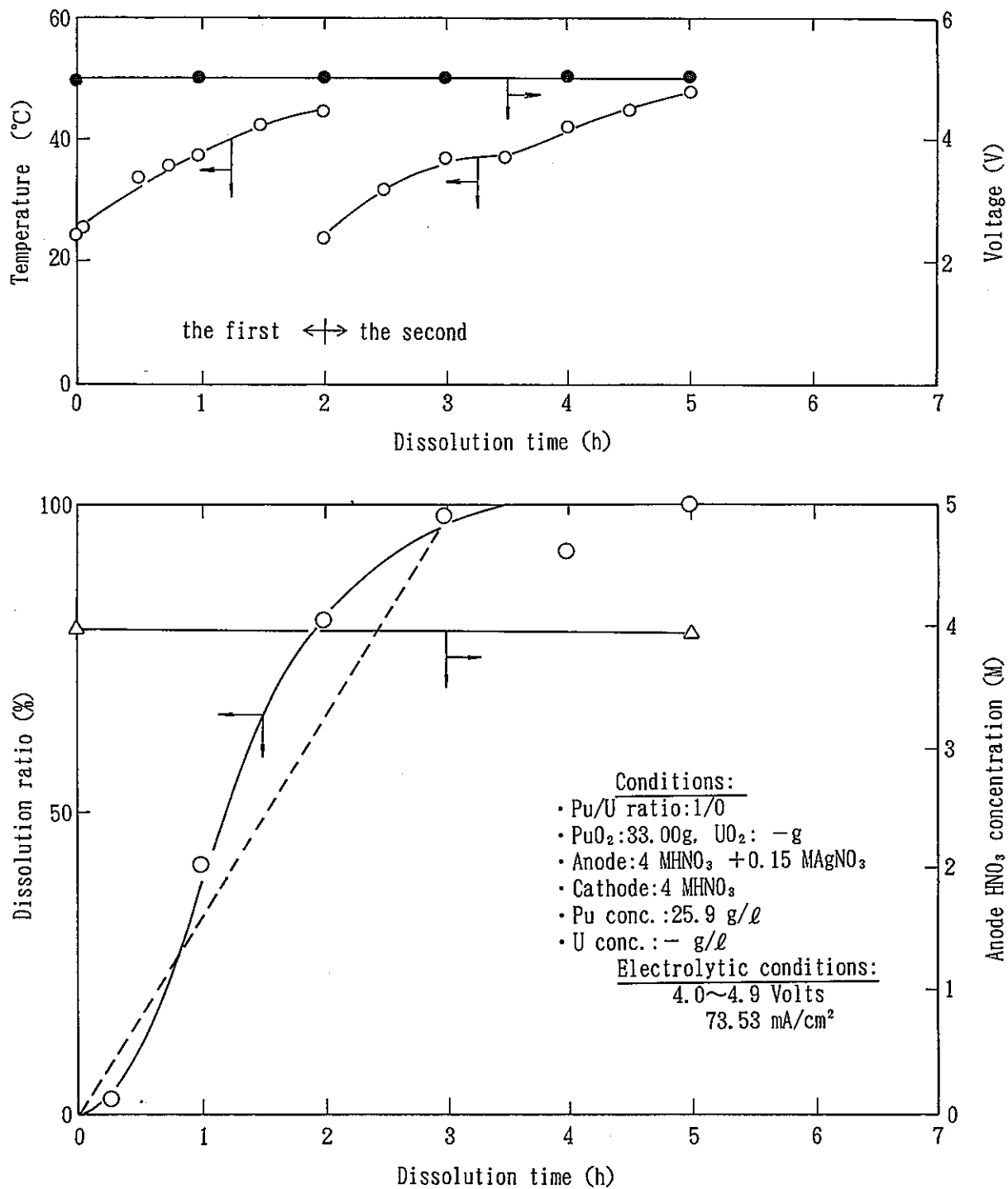


図3-1 PuO₂粉末の溶解試験結果

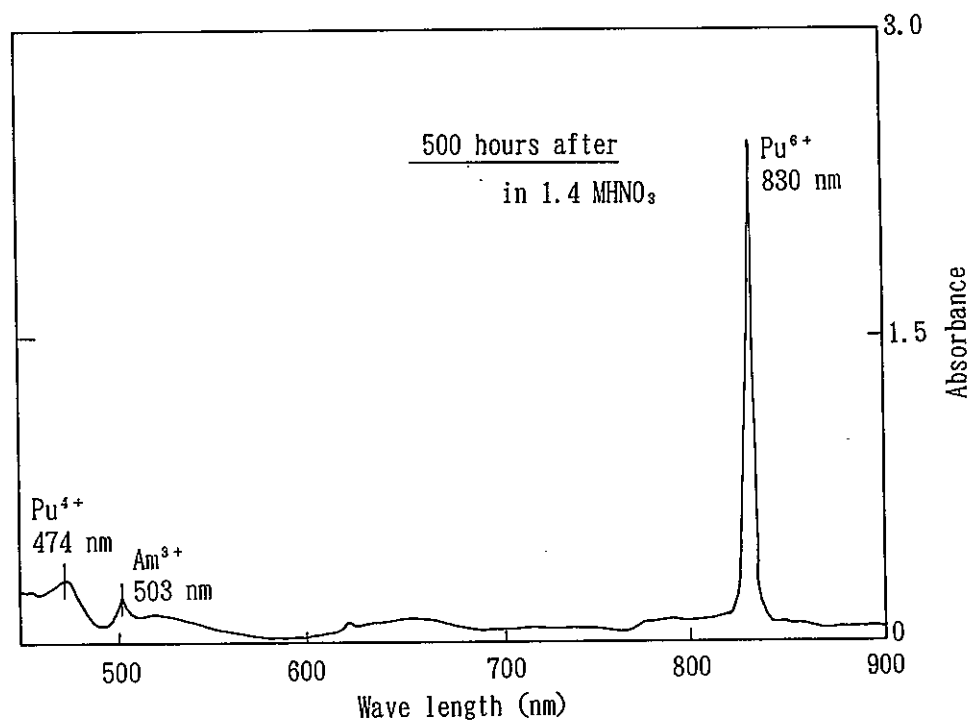
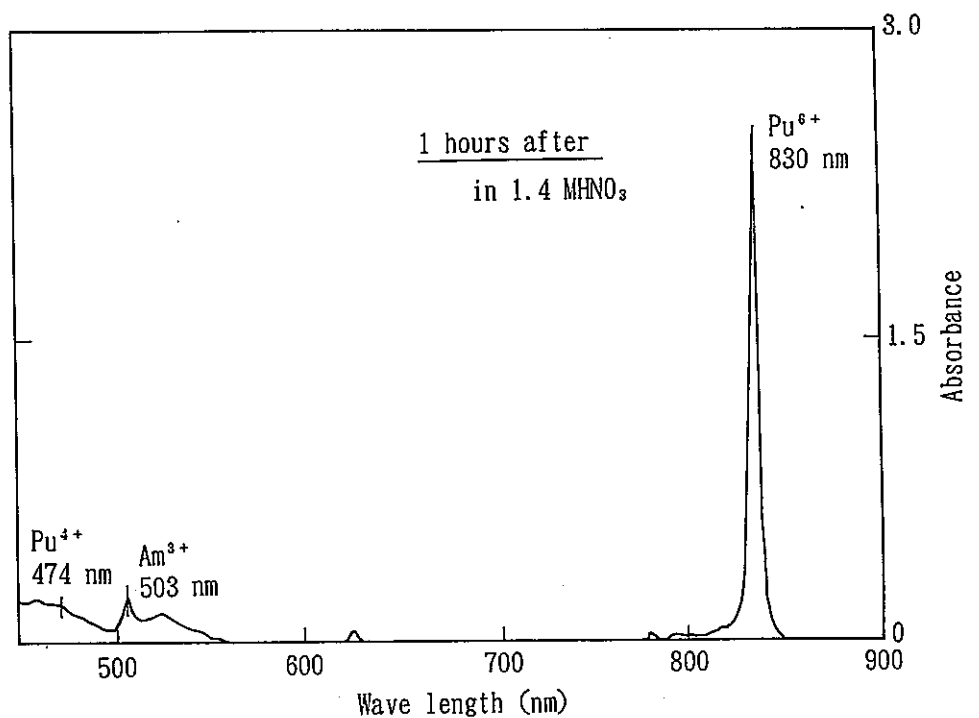
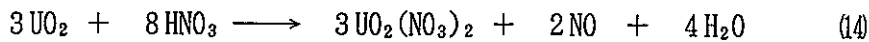


図3-2 PuO₂溶解液の吸収スペクトル

3.3.2 MOX 粉末溶解試験

電解電流 5 A, 硝酸銀濃度 0.15M, 陽極液および陰極液の酸濃度 4 M の条件において MOX 粉末を溶解した結果を図 3-3 および図 3-4 に示す。84g の UO_2 粉末は約 2 時間で溶解が完了するが、 PuO_2 粉末の溶解は UO_2 粉末の溶解がほぼ完了する 2 時間後から急速となり約 6 時間で溶解した。この間の温度上昇は PuO_2 粉末の溶解と同様約 $20^{\circ}C$ であった。

溶解初期に酸濃度が 4 M から 3.2 M まで急激に減少 (減少量: 0.8mol) しているのは、 UO_2 の溶解が(14)の反応によると仮定した場合の減少量とほぼ一致していることから UO_2 粉末の溶解の際に硝酸が消費されることによるものである。



コールド試験時において、 Ag^{2+} を含む硝酸溶液に亜硝酸を分解して発生させた NO_x ガスをパージしたところ速やかに還元されたことから、(14)式により発生した NO ガスが電解で生成した Ag^{2+} を還元することが、 UO_2 の溶解が完了するまでの間 PuO_2 の溶解があまり進行しない理由と考える。

一方、溶解開始 2 時間後からの PuO_2 の溶解速度は $6.9gPuO_2/h$ (2 回の試験結果の平均値) となった。 UO_2 が溶解した後の硝酸濃度 (3.2M) における Ag^{2+} の生成速度から予測した PuO_2 の溶解速度は、 $6.4gPuO_2/h$ となることから、MOX 粉末の溶解の場合に PuO_2 の溶解速度が PuO_2 のみの溶解の場合に比べて遅くなるのは UO_2 の溶解で消費される硝酸濃度の変化が原因である。今後、 UO_2 含有比率を変えた試験でさらに確認する必要がある。

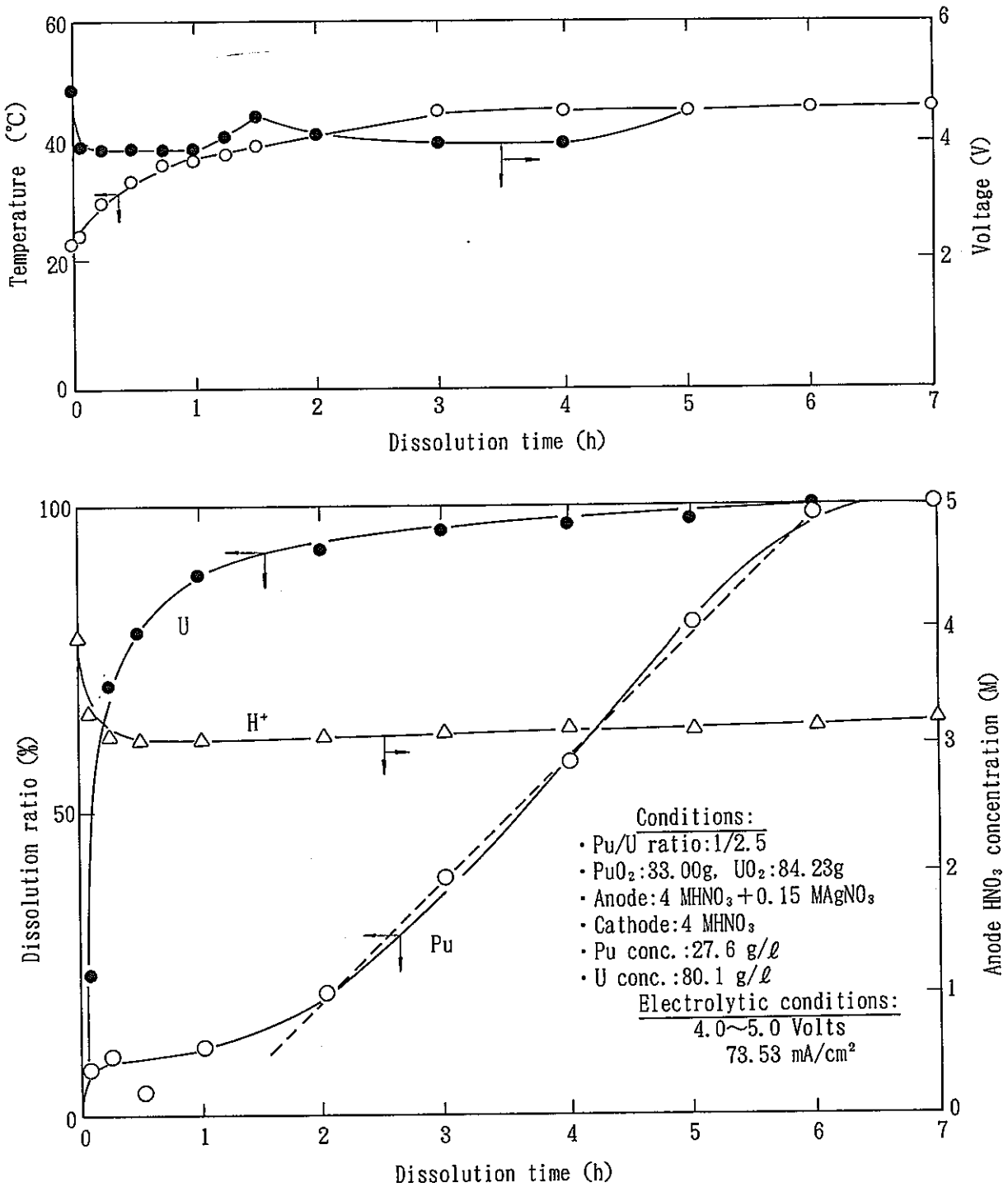


図3-3 MOX粉末の溶解試験結果(1)

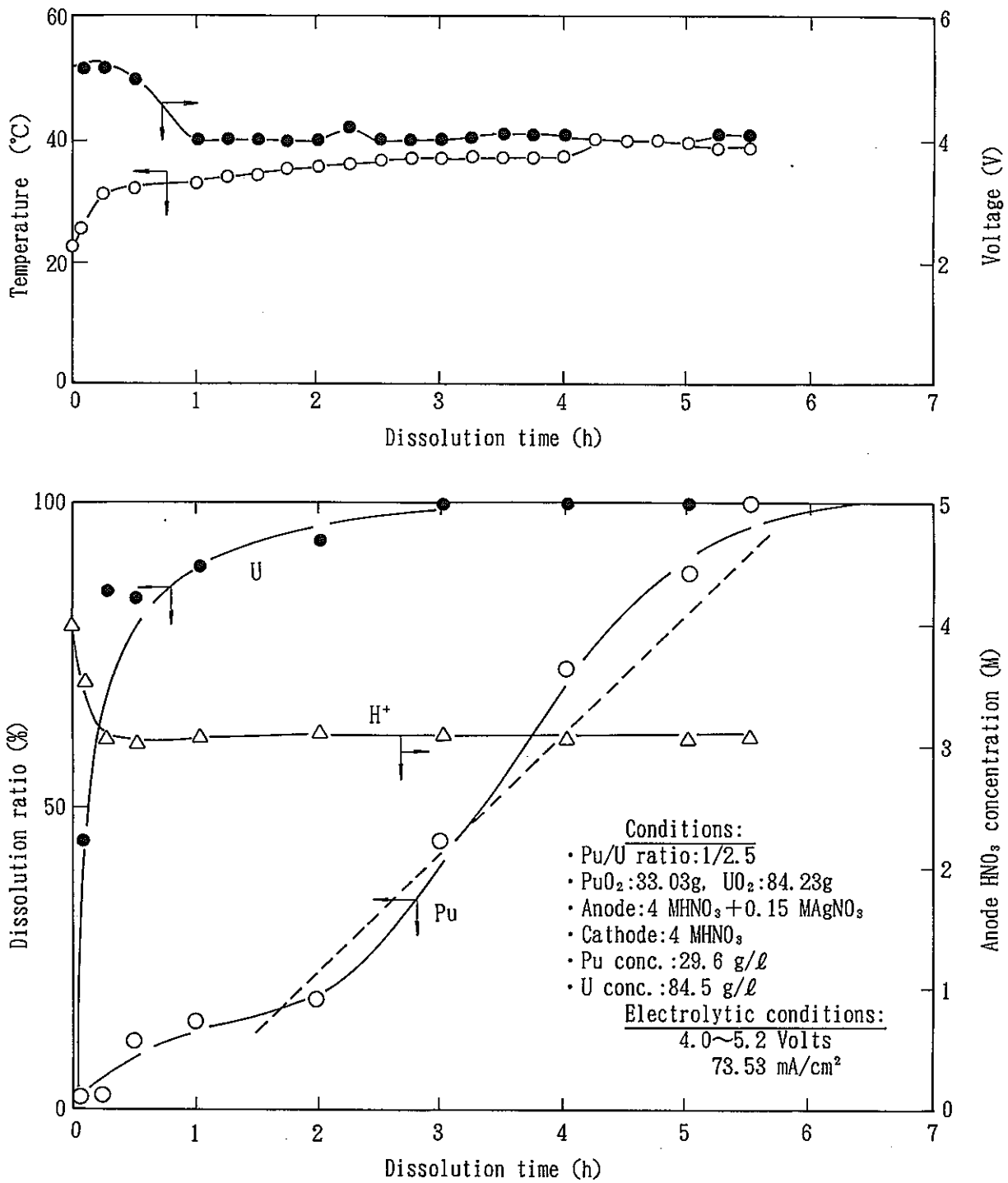


図3-4 MOX粉末の溶解試験結果(2)

3.3.3 FBRペレット溶解試験

電解電流 5 A, 硝酸銀濃度 0.15M, 陽極液および陰極液の酸濃度 4 M の条件において FBR ペレットを溶解した結果は図 3-5 に示すように 6 時間の溶解で 14% が溶解したのみであった。さらに, PuO_2 と UO_2 の溶解率は等しかった。本試験の温度範囲において, 4 M 硝酸溶液中での FBR ペレットの溶解は進行しないことから, 電解で生成した Ag^{2+} によりペレット表面の PuO_2 が溶解するとともにこの PuO_2 と固溶していた UO_2 が溶解するために PuO_2 と UO_2 の溶解率が等しくなったと考えられる。

ペレットを溶解する場合, Ag^{2+} と PuO_2 の接触面積が小さいために溶解速度が遅くなる。ペレットを粉砕するかあるいはヒータ加熱を併用する等, ペレットの溶解速度の向上が今後の課題である。

3.4 まとめ

プルトニウム試験の結果明らかとなったことをまとめて以下に示す。

- ① 電解溶解により PuO_2 を室温で完全に溶解できることを確認した。
- ② プルトニウムの溶解速度は, Ag^{2+} の生成速度から予測した値とほぼ一致することから, PuO_2 の溶解反応が電解による Ag^{2+} の生成速度が律速である。
- ③ 溶解液中のプルトニウムの原子価は VI 価であった。
- ④ MOX 粉末の場合, UO_2 の溶解で発生する NO_x ガスで Ag^{2+} が還元されるために PuO_2 の溶解開始が遅れる。さらに, UO_2 の溶解による酸濃度の変化が PuO_2 の溶解速度に影響する。
- ⑤ ペレットの溶解は, Ag^{2+} と PuO_2 の接触面積が小さいために粉末に比べて溶解速度が遅い。

3.5 今後の課題

プルトニウム試験の結果明らかとなった今後の課題をまとめて以下に示す。

- ① UO_2 の溶解で発生する NO_x ガスによる Ag^{2+} の還元の防止
- ② ペレットの溶解速度の向上

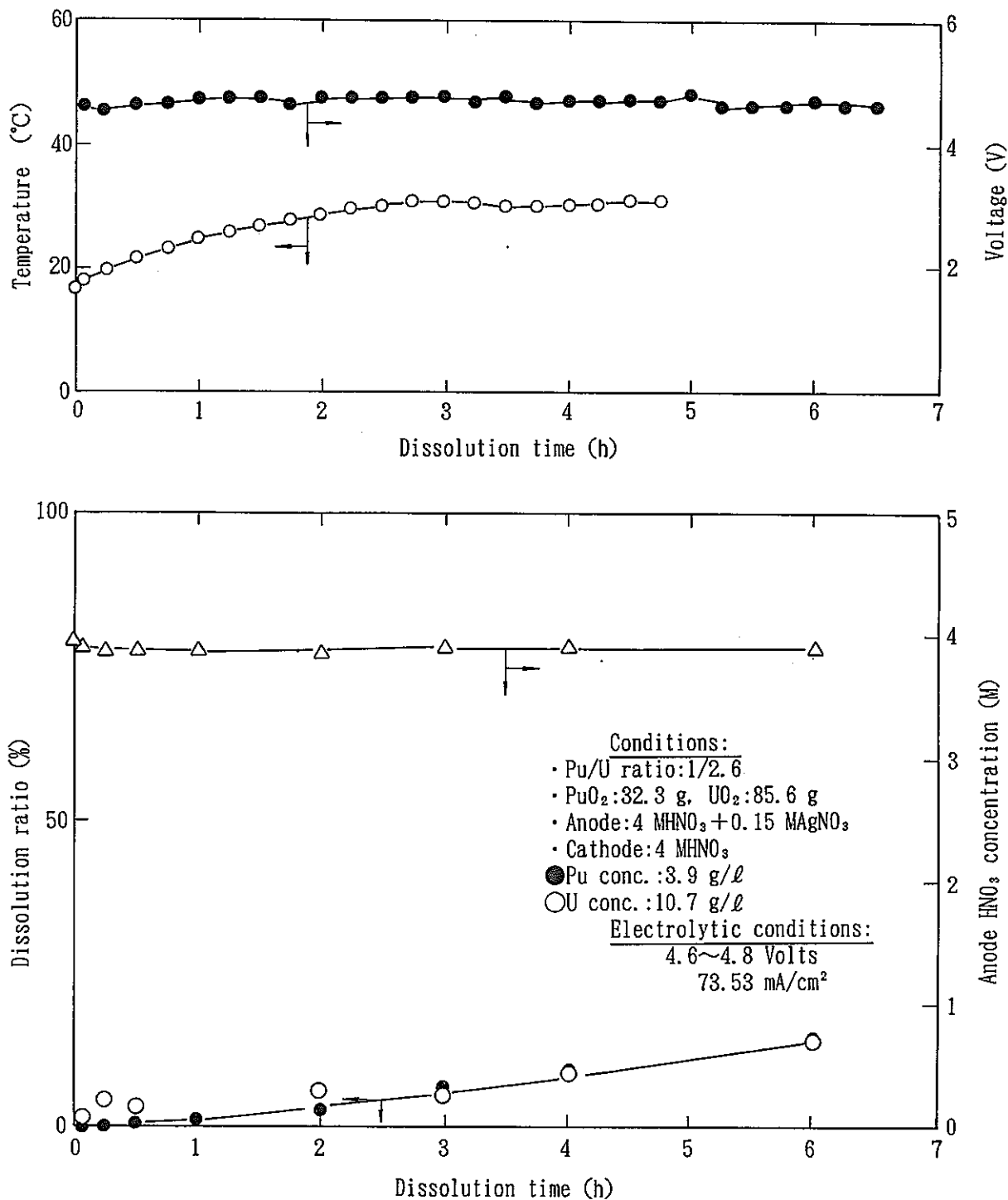


図3-5 MOXペレットの溶解試験結果

4 結 言

電気分解による Ag^{2+} の生成挙動を確認するために実施したコールド試験および PuO_2 の基本的な溶解挙動を確認するために実施したプルトニウム試験において、 Ag^{2+} を触媒として用いた電解酸化による PuO_2 の溶解法は非常に有効な方法であることを確認した。すなわち、 PuO_2 は常温で完全に溶解することを確認し、その溶解速度は電気分解による Ag^{2+} の生成速度から予測した値と良く一致した。

一方、 PuO_2 の溶解速度を向上させるための情報を得ることができた。 PuO_2 の溶解速度を支配している Ag^{2+} は陰極側で生成する亜硝酸あるいは亜硝酸の分解および UO_2 の溶解時に発生する NO_x ガスにより速やかに還元されることと温度が低い方がより安定に存在することを確認した。

また、陰極から発生するガスについては本試験において突っ込んだ検討をするには至らなかったものの、反応初期においては水の電気分解により水素ガスが発生し、その後亜硝酸の分解による NO_x ガスが発生することを観察した。水素ガスは可燃性であるため、できる限り発生を抑制する条件を検討する必要があると考える。

さらに、本溶解法は銀を触媒として用いるために、溶解液の中から電気化学的な方法等により銀を回収し、再び使用できる可能性がある。本技術を確立するためには銀の回収リサイクル技術の開発が重要である。

以上述べたように、これらの結果を平成5年度の試験計画に反映し、 PuO_2 溶解速度の向上を目指して行く計画である。

5 参考文献

- (1) Bray. l. a., et al. : PNL-SA-13738, (1986).
- (2) 桜井 聡, 他 : 原子力誌, 31[11], 1243(1989).
- (3) 桜井 聡, 他 : 原子力誌, 35[2], 147(1993).
- (4) 長 哲郎, 他 「NO_xの化学」, P48, 共立出版(株), (1978).