

TN8430 87-039

PNC ~~I8430 87-27~~

~~内部資料~~

(資料コード番号)

取扱区分

本資料は 年 月 日付で登録区分、
変更する。 2001. 6. 20
[技術情報室]

(標題) ホロキシテーション法についてのまとめ

(発行年)

1985年 12月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

(キーワード) 標題に含まれない主用語(原理, 理論, 条件, 対象, 材料, 方法, 効果, 問題, 範囲等)で著者の自由選択語とする。

① ホロキシデーション ② 揮発性核分裂生成物

③ 燃料溶解特性 ④ 高速炉燃料リサイクル試験施設

⑤

⑥

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)



ボロキシデーション法についてのまとめ

(副表題)

- 1. (目的) 次記をまとめて記述する。
 - 2. 本文が英文の場合でも和文の書き方とする。
 - 3. 要旨は本文のような内容を記述する。
- 目的、方法、結果、結論

(筆者氏名) 小島久雄^{*}, 榎原英子^{**}
林正太郎^{*}

要 旨

10

20

(目的) ボロキシデーション法についての特徴, R&D概要及びF再試験施設に採用しない主な理由をまとめた。

(結果) ボロキシデーション法は燃料の溶解に先立ち揮発性F₂(H₂, Kr, I, など)をオフガス中に放出させる方法であるが, 同法により燃料溶解特性が悪化する事, 高温で駆動部を有する装置の保守性, 等の観点から, F再プラントへの採用を中止した。

(結論)

* 技術開発部, 機器材料開発室
** " , 建設室

ボロキシデーション法について

山本部長説明資料

1. ボロキシデーションの特徴

使用済燃料中の揮発性F.P. (${}^3\text{H}$, Kr, I など) を燃料溶解と先立ち、 500°C 程度の酸化性雰囲気下で加熱し、こゝらFPをオフガス中へ放出させる方法である。

2. 動燃における開発経緯 (別紙参照)

S. 52 ~ 56年度において、振動トレイ型 ボロキシダイザの開発及び
深冷分離法 ($-20^\circ\text{C} \sim -30^\circ\text{C}$ の冷凍水) によるボロキシデーションオフガス処理
 装置の開発を行った。

なお、ボロキシデーションについては、原研との共研が進められ、原研においては、ロータリーキルン型のボロキシダイザーを製作し、試験を行った。

3. ボロキシデーション法の評価

高速炉燃料リサイクル試験施設での本法の採用は、以下の理由により見送った。

① 燃料溶解特性の悪化。

UO_2/PuO_2 が均一な固溶体の状態になっていると、硝酸による溶解性は良好である。しかるに、ボロキシデーションは、

$$\text{UO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$$
 と酸化させ、固溶体状態を破壊することになる。

このため、 PuO_2 富化度の高い FBR 燃料に対し、本法を用いることは、不利益である。

ただし、微粉化するため、見かけ上溶解速度は速くなることは期待できる。

(参考文献添付)

②揮発性下Pの追出し

このような工程を設けなくとも Kr は溶解工程で全量オフガスへ追出し可能である。また、I も溶解工程(条件、システム)を少し

工夫することによりほぼ全量追出し可能である。

3H をどうするか、どけが本法を採用するか、どうかの議論のホ

イントとなる。F再p.p.の場合、 3H の量は少く、環境評価上問題もないので、本法は必要ない。

③安全性

セル内で $500^{\circ}C$ 以上に加熱することに対する安全性の検討が必要である。さらに、Pu燃部よりのコメントとして、酸化だけでは粉体

化には不十分で、適宜 H_2 還元も必要である。このため、 H_2 爆燃への考慮も必要である。

④装置の保守

高温でかつ駆動部を有し、取扱対象が高放射能量の、固体状のものである。

このため、装置の信頼性・保守性についてのR&D項目が多い。

ボロキマイサーの開発

年度	実施内容	成果
52	3kg/batch の定格処理能力を持つボロキマイサー工法試験装置と製作した。	
53	ボロキマイサー工法試験装置を用いて、基礎機能確認試験及び総合性能確認試験を行った。	ボロキマイサー本体及び粉体飛取物捕集装置についてはほぼ期待された性能が得られたが、燃料供給ガスシール装置について改良点を見つけた。 総合性能確認試験では、総合装置としての妥当性を確認した。
54	53年度に引き続き、処理能力上昇試験及び酸化比の特性試験を行った。 ボロキマイサー工法試験装置(II)の設計を行った。	液層管入り UO ₂ 7.4t の酸化、粉化率は 85~95% であったが、条件の最適化と訂正率により解決できる見通しを得た。
55	UO ₂ 断片の定量供給性試験を実施した。	適切な条件を決定する率により、装置内での均量、取器のない、定量供給性が得られる見通しを得た。
56	ボロキマイサー工法 F再.P.P. の適合性について調査を実施した。	ボロキマイサー工法は乾式工法でありガスの流出し (T, I, K 等) に対し有効であるが、 i) I, K は溶解工程で全量をガスで流出させる T は P.P. では処理が必要がある。 ii) ボロキマイサー工法処理後の MOX 燃料の溶解性が悪化する iii) 炉内を 500~600°C の高温と取扱いが H ₂ ガスも取扱える、安全上の問題がある。 iv) 駆動部の信頼性、保守性に対し R&D 項目が99%。 の理由によりボロキマイサー工法を F再.P.P. に採用する事を中止した。

参考文献

- ・ 溶解性悪化 に関し、一例を 添付しました。
- ・ P.19 の 2 番目の グラフ を参照して下さい。
燃料溶解率の違いを 従って 製造方法 と 照射履歴と
によるもの、としてありますが、認め難い説明で、むしろ、ホドキシ
レーションによる D_{50}/P_{50} の 相変化 による 悪化と
考えを 示す 素直か と思います。

“未照射 よりも 照射した方が 溶けやすい”

と言うのは、多くの文献で 言われていることです。

5/

CONF-800943 - (Summary)

Fuel Cycles For The 80's

DP-MS-80-10X

Proceedings

(1980, Gatlinburg, Tennessee)

VOLOXIDATION AND DISSOLUTION OF IRRADIATED PLUTONIUM RECYCLE FUELS

J. R. Cadieux and J. A. Stone, E. I. du Pont de Nemours & Co. (Inc.),
Savannah River Laboratory, Aiken, SC 29801

Voloxidation (roasting under controlled conditions) has been proposed as a method for removing tritium from LWR fuels prior to aqueous dissolution. Uranium-based fuels are heated in the presence of oxygen, converting the UO_2 ceramic into a fine U_3O_8 powder. Tritium released during the reaction appears in the off-gases as HTO . Previous studies have dealt with the voloxidation and dissolution of enriched uranium fuels (pure UO_2).¹⁻³ This paper describes initial experiments at Savannah River with LWR plutonium recycle fuels (PuO_2 driver).

Hot-cell tests with irradiated mixed-oxide (MOX) fuels have demonstrated the removal of tritium and other volatiles by the voloxidation process. The impact of this process on subsequent dissolution of the fuel have also been evaluated. Samples (200 g each) of UO_2/PuO_2 fuels from the Saxton, Big Rock Point, and Quad Cities reactors were used. These MOX fuels had been fabricated by mechanical blending and were Zircaloy clad. PuO_2 concentrations in the fuels before irradiation were 6.6, 1.5, and 2.6%, and burnups were 40,000, 25,000, and 9,450 MWD/MTHM, respectively. Cooling times ranged from 3 to 7 years. Five of a total of seven runs were with the Saxton MOX fuel. This fuel most closely resembled projected commercially recycled fuel in initial PuO_2 concentration and high burnup.

Segments (1.0-inch) were sheared from the appropriate fuel rods and placed in the voloxidizer/dissolver. The test charge included broken fragments of fuel that separated from the hulls on shearing. The samples were roasted at either 490 or 590°C in 20 or 100% oxygen with rotary agitation. An off-gas system attached to the voloxidizer/dissolver assembly trapped tritium, ^{14}C , ^{85}Kr , and ^{129}I released during each test.¹ Oxygen consumption and cumulative ^{85}Kr evolution were measured online to monitor the progress of the reaction.

The voloxidation reactions proceeded smoothly and usually were complete in one to four hours after reaching operating temperature. Figure 1 shows ^{85}Kr data from the five Saxton MOX runs. A 100% oxygen atmosphere increased the reaction rate by a factor of two over that obtained with 20% oxygen. Temperature (490 or 590°C) had no apparent effect on the rate. In all cases, greater than 99.4% of the tritium was removed by the voloxidation. One of the runs at 490°C and 20% O_2 had an unusually slow rate of reaction. There was some evidence that the shearing process may have crimped the ends of several of the hulls used in this run, thereby reducing the surface area of fuel exposed for reaction and, in turn, the reaction rate.

61

The U_3O_8/PuO_2 products were dissolved in nitric acid by a batch procedure previously used for voloxidized UO_2 fuels.² The spent hulls were then leached two more times with nitric acid. Off-gases were again collected during these steps, and the dissolver solution was centrifuged and analyzed. Table I shows the distribution of the volatile activities between the voloxidation and dissolution steps.

Approximately 1 gram of an insoluble residue was recovered for each 100 grams of heavy metal (U+Pu) dissolved. As previously observed with pure UO_2 fuels, voloxidation concentrated noble metal fission products (such as ruthenium, palladium, and molybdenum) in the residues.^{2,3} Of the total ruthenium in the fuels, 60 to 80% was found in the residues. However, unlike residues from processing enriched uranium fuels, the MOX residues also contained considerable amounts (2 to 5%) of the total plutonium inventory. A dissolution experiment with non-voloxidized Saxton fuel from the same rod found 0.81% of the plutonium in a total residue of approximately 0.7 g per 100 g of heavy metal. Thus, a considerable amount of insoluble plutonium and residue is inherent with the dissolution of this fuel and not associated with the voloxidation treatment. This may be attributable to prior fabrication and irradiation history of the fuel.

Wet chemical leaching with 10M nitric acid and Thorex reagent (13M HNO_3 - 0.1M Al^{+3} - 0.05M HF) removed most of the plutonium from the residues. The fluoride leaches were repeated until analyses of the supernate did not show significant amounts of plutonium to be present. Finally, the remaining material was dissolved in aqua regia at high temperature and pressure in a dissolution bomb. Table II lists the plutonium recoveries from the treatment of a typical Saxton residue.

Further work is planned to characterize the voloxidized fuels. In particular, the residues will be analyzed by electron microscopy to determine plutonium distribution in the particles.

ACKNOWLEDGMENT

The information contained in this article was developed during the course of work under Contract No. DE-AC09-76SR00001 with the U. S. Department of Energy.

REFERENCES

1. J. A. Stone and D. R. Johnson. "Measurement of Radioactive Gaseous Effluents from Voloxidation and Dissolution of Spent Nuclear Fuel." Proceedings of the 15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, Boston, Massachusetts, August 7-10, 1978. USDOE Report CONF-780819, pp. 570 to 583 (1979).
2. D. R. Johnson. "Light-Water Reactor Fuel Reprocessing: Dissolution Studies of Voloxidized Fuel." Proceedings of the American Nuclear Society Topical Meeting, Savannah, Georgia, March 19-23, 1978. USDOE Report CONF-780304, pp. III-7 to III-10 (1978).
3. R. G. Stacy and J. H. Goode. "Voloxidation and Dissolution of Irradiated LW Fuel." Proceedings of the American Nuclear Society Topical Meeting, Savannah, Georgia, March 19-23, 1978. USDOE Report CONF-780304, pp. X-11 to X-13 (1978).

TABLE I

Removal of Volatile Activities from Saxton Fuel

Source	Quantity of Isotope Removed, %*			
	³ H	¹⁴ C	⁸⁵ Kr	¹²⁹ I
Voloxidizer Off-Gas	>99.9	39	10	8
Dissolver Off-Gas		61	90	92
Dissolver Solution	<0.1			

* Each value is an average of 5 runs and is reported as percent of total isotope collected.

TABLE II

Plutonium in a Saxton Fuel Residue

Leach Conditions	Total Pu Collected, %	Residue Dissolved, wt %
10M HNO ₃ ; 90°C, 8 hr	0.94	14.8
Three Leaches with Thorex; 90°C, 8 hr each	2.22	18.3
HCl/HNO ₃ Dissolution; 200°C, 24 hr	0.41	66.9
Total	3.57*	

* The majority of the plutonium (96.43%) was recovered from the nitric acid dissolver solution.

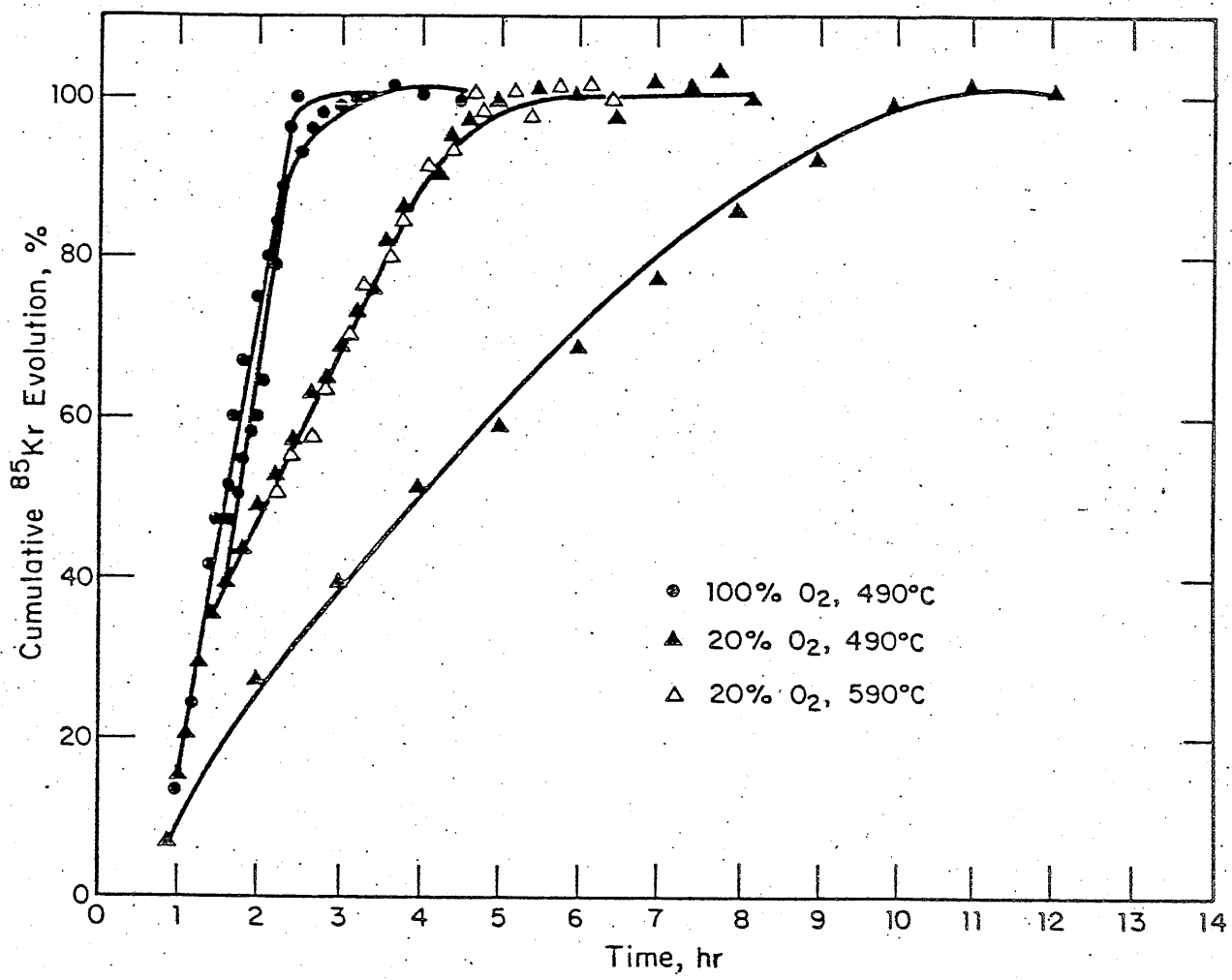


FIGURE 1. Effect of Oxygen Concentration and Temperature of the Voloxidation of Saxton Fuel