

使用済み燃料再処理における溶解条件温和化に関する研究[†]安池由幸¹ 池田泰久² 長谷川伸一³ 西村建二³ 近沢孝弘³ 宮下洋介³ 高島洋一¹

温和な条件での溶解工程の確立を目的に、被覆管付き UO_2 ペレットの硝酸溶液中での溶解挙動を種々の条件で研究し、その結果、90℃においても沸騰条件と同等の速度で UO_2 ペレットが溶解すること、かつ溶解液中の亜硝酸濃度が沸騰条件より 90℃において最高 50 倍高くなることから、従来と同様の溶解促進は、溶解により生成する亜硝酸による影響であることが確認された。また、温和条件での溶解における不溶性残渣挙動について調べるため、模擬 FP を混入した UO_2 ペレットを種々の温度で溶解した。その結果、残渣量は、沸騰温度に比べて 90℃の方が少なく、得られた残渣の主成分は、使用済み燃料の溶解液から得られる残渣と類似していることがわかった。更に、沸騰以下の温度における SUS 材料の腐食挙動についても調べた。その結果、90℃における腐食速度は、沸騰温度より約 10 倍遅いこと、その原因が低温化だけでなく亜硝酸の作用であることが明らかとなった。以上の知見より、現行の使用済み燃料についても、沸騰以下の温和な条件で溶解しうること、その結果として溶解工程の信頼性・安全性の向上が図られると期待し得る。

Keywords:再処理, UO_2 , 溶解, 不溶性残渣, 腐食速度

In order to develop the dissolution process of irradiated fuels under mild conditions, the dissolution behavior of UO_2 pellet with clad in HNO_3 solutions has been examined under various conditions. The dissolution rate at the boiling point (b.p.) was confirmed to be almost the same as that at 90℃ and such a phenomenon was found to be due to the effect of HNO_2 , because the concentrations of HNO_2 in the dissolvent solution at 90℃ is maximally 50 times that at b.p. The UO_2 pellets containing 13 elements as simulants of fission products (FP) were dissolved in HNO_3 solutions at various temperatures to examine the behavior of undissolved residues under the mild dissolution conditions. It was found that a total amount of undissolved residues at 90℃ is less than that at b.p. and that main components of undissolved residues in the dissolution of simulated fuels are almost the same as those of irradiated fuels. Furthermore, corrosion rates of materials such as SUS304ULC and SUS310Nb were examined in the HNO_3 solutions containing simulated FP ions at various temperatures. It was clarified that the corrosion rates of these materials at 90℃ are almost 1/10 those at b.p. and that the retardation of corrosion rate is attributed to the effect of lowering temperature and HNO_2 . From these results, it is expected that the dissolution of irradiated fuels becomes possible under milder conditions than those in conventional reprocessing processes and this results in improvements of confidence and safety in the dissolution process.

Keywords: reprocessing, UO_2 , dissolution, corrosion rate, residue

1 緒言

核燃料再処理における溶解工程において、使用済み燃料は沸騰硝酸中で溶解されている。そのため溶解槽や周辺機器材料への高い耐食性が要求される。また、沸騰温度では発泡現象が起こるため、液面上昇による溶解槽内圧に影響を及ぼすことが報告されている[1,2]。それゆえ、燃料溶解工程の信頼性、安全性の向上の観点から、溶解条件の温和化が望まれる。

これまでに著者らは、いわゆるチョップ・アンド・リーチ法に代わる方法として、燃料と被覆管を分離し、得られた粉体状燃料を連続的に溶解する新しいヘッド・エンド・プロセスを提案し、研究・開発を行ってきている。この新ヘッド・エンド・プロセスの開発の一環として、粉体状 UO_2 の硝酸中での溶解挙動に関する速度論的研究を行い、 UO_2 ペレットを粉体化することにより溶解し易くなることを実証するとともに、溶解が UO_2 と硝酸の間の直接電子移動により開始すること、粉体状 UO_2 の溶

解速度定数 ϕ ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$) を式(1)で表されることを提案している[3-10]。

$$\phi = \{A_1 \exp(-79500/RT) + A_2 \exp(-36800/RT)[HNO_2]\} [NO_3]_T^{2.3} \quad (1)$$

ここで、 A_1 と A_2 はそれぞれ 2.2×10^4 , 0.46 であり、 R , T , $[NO_3]_T$ は気体定数 (8.314 J K^{-1})、絶対温度 (K)、全硝酸根濃度 (M, (M = mol/l)) である。

式(1)から得られる、種々の亜硝酸濃度における溶解速度定数 ϕ と溶解温度との関係より、沸騰以下の温度においても溶解液中の亜硝酸濃度が高くなる条件では、沸騰温度と同等かそれ以上の溶解速度が得られることが示唆される[7]。また、Taylor らも、 UO_2 ペレットが、沸騰温度より 90~100℃付近において速く溶解することを報告している[11]。その理由として、著者らは、亜硝酸の自己分解が温度の上昇とともに顕著になり、沸騰温度では溶解液中の亜硝酸濃度が著しく低下するためであることを明らかにしている。

このような UO_2 粉体およびペレットの溶解挙動に及ぼす亜硝酸の溶解促進効果が、被覆管付き燃料の溶解においても得られるならば、現行の再処理におけるチョップ・アンド・リーチ法における溶解条件を温和化しうることが期待される。

一方、低温化により亜硝酸濃度が高くなると、亜硝酸

[†] Study on Dissolution System under Mild Conditions in the Reprocessing of LWR Spent Fuel, by Yoshiyuki Yasuie (yasuie@iri.or.jp), Yasuhisa Ikeda, Shinichi Hasegawa, Kenji Nishimura, Takahiro Chikazawa, Yosuke Miyashita and Yoichi Takashima.

1 (財)産業創造研究所 柏研究所 Institute of Research and Innovation 〒277-0861 柏市高田1201
2 東京工業大学 原子炉工学研究所 Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology 〒152-8550 目黒区大岡山2-12-1
3 三菱マテリアル(株)環境・エネルギー研究所 Mitsubishi Materials Co. 〒311-0102 那珂郡那珂町向山1002-14

の分解による NO_x の発生挙動、不溶性残渣の生成量、溶解槽の主要部品であるステンレス系材料の腐食速度にも影響を及ぼすことが予想される。亜硝酸の分解については、江口らによる均一水溶液中の亜硝酸消失速度の解析が行われているが[12]、急速な液面上昇につながるような条件での検討は行われていない。また、ステンレス系材料の腐食に関しては、Ce(III)、Ru(IV)等の共存イオンが腐食電位を高める働きをして腐食を促進することが知られているが[13-15]、NO_x や亜硝酸が存在するとこれら高酸化性のイオンを還元して、腐食を抑制することも報告されている[15-18]。これらはいずれも沸騰温度付近に関するデータであり、沸騰より低い温度域でのデータは少ない。

そこで、著者らは、現行再処理プロセスにおける溶解工程の温和化の可能性を検討するため、被覆管付き UO₂ ペレットの溶解挙動、亜硝酸濃度と溶解時の液面上昇現象との関係、不溶性残渣生成や材料腐食挙動について研究を行った。ここでは、その結果について報告する。

2 実験方法

2.1 模擬被覆管付き UO₂ ペレットの溶解挙動検討

(1) 試験材料

被覆管付 UO₂ ペレットの溶解挙動について検討するため、模擬燃料を作製した。その仕様を Table 1 に示す。なお、UO₂ ペレットは、すべて三菱マテリアル(株)製で、密度が理論密度の 95±1% で、大きさが PWR 燃料と同等の 8.2 mm φ×12 mmH のものである。

模擬 FP 入り UO₂ ペレットは、Table 1 に示すような 13 種類の添加可能な模擬 FP 元素を添加したもので、その添加量を燃焼度 45000 MWd/t で 4 年冷却の PWR 燃料を想定した ORIGEN II コードによる計算値に基づき決定した。

Table 1 Compounds for preparing UO₂ pellet containing 13 elements as simulant of fission products

Elements	Compounds	Weight of compounds
		g
U	UO ₂	6.2729
Sr	SrO	0.0082
Zr	ZrO ₂	0.0396
Mo	MoO ₂	0.0356
Ru	RuO ₂	0.0225
Rh	Rh ₂ O ₃	0.0040
Pd	PdO	0.0117
Ag	Ag ₂ O	0.0006
Ba	BaO	0.0145
La	La ₂ O ₃	0.0115
Ce	CeO ₂	0.0234
Pr	Pr ₂ O ₃	0.0108
Nd	Nd ₂ O ₃	0.0380
Sm	Sm ₂ O ₃	0.0068
Total	-	6.5000

模擬被覆管としては、PWR 燃料用の内径 8.2 mm φ のジルカロイチューブを用いた。

(2) バッチ溶解試験

溶解試験は、Fig.1 に示す回分式攪拌槽と Fig.2 のようなベンチスケールサイズの溶解槽（以下模擬溶解槽とする）で行った。回分式攪拌槽を用いた実験では、所定の濃度と温度に調整された硝酸溶液 500 ml に長さ 12 mm の模擬被覆管付き UO₂ ペレット 1 個（約 6.5 g）を溶解し、溶解終了時の硝酸濃度の変化を 5% 以下となるよう

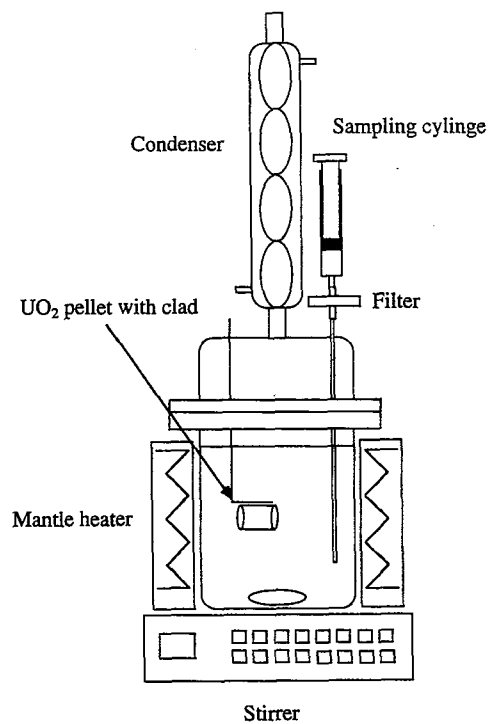


Fig.1 Beaker scale dissolver

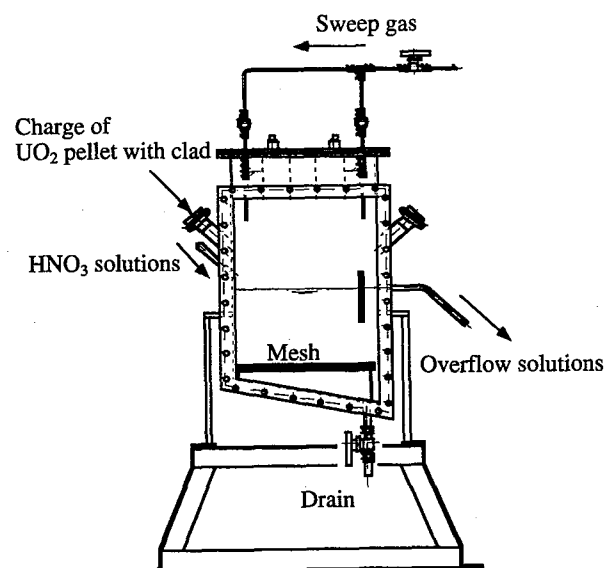


Fig.2 Bench scale dissolver

にした。模擬溶解槽では、硝酸溶液 2 l に UO_2 ペレットを 10 個 (約 65 g) を溶解した。なお、被覆管としては長さ 30 mm のジルカロイチューブを使用し、被覆管 1 個につき UO_2 ペレットを 2 個装填した。

いずれの溶解槽においても、所定の濃度と温度に調整された硝酸溶液に被覆管付き UO_2 ペレットを投入し、適当な時間間隔で溶解液を採取した。溶解液中の U 濃度および亜硝酸濃度を測定し、 UO_2 ペレットの溶解率 (最終溶解濃度に対する割合, %) と亜硝酸濃度の経時変化を求めた。U 濃度の分析は、ICP 発光分析法 (以下 ICP とする) と蛍光 X 線分光法 (以下 XRF とする) により、亜硝酸濃度の分析は、スルファニルアミドおよび N-1 ナフチルエチレンジアミンを発色剤とした分光光度法により行った。

(3) 連続溶解試験

連続溶解試験では、溶解槽運転条件を模擬した条件での溶解特性を把握することを目的として、オーバーフロー液の U 濃度が約 1 M となる条件で溶解試験を行った。試験装置は(2)で使用した模擬溶解槽により行い、模擬 FP 入り UO_2 ペレット (Table 1 参照) を用いた。燃料の供給は、Finney らの報告をもとに剪断工程からの燃料粉砕粉を考慮し、被覆管付きのものと同様の供給した[19]。供給速度は、12 分ごとに UO_2 重量で 26g を投入し、オーバーフロー液の U 濃度および亜硝酸濃度の分析を行った。各濃度の分析は (2) と同様の方法で行った。なお、 UO_2 の溶解率は、試験終了後に投入した被覆管を取り出し、投入時間ごとの溶け残った UO_2 の重量測定から求めた。連続溶解試験の試験条件を Table 2 に示す。

2.2 不溶性残渣の挙動に関する検討

模擬 FP 入り UO_2 ペレットを種々の溶解条件において溶解した。溶解に用いた試験装置は 2.1(2) で使用したも

Table 2 Experimental conditions for continuous dissolutions of UO_2 pellets with clad

Parameter	Conditions
Temperature	90°C, Boiling point(b.p.)
Solutions	3.4M HNO_3 , 1M UO_2^{2+}
Amount of solutions	2 l
Residence time	4 hr
Materials	Simulated UO_2 pellets
Amount of materials	26g/12min
Flow rate of solutions	8.33ml/min
Experiment time	12 hr
Feed gas	N_2 , 2l/min

のと同じである。溶解試験は、バッチ法および連続溶解法で行い、バッチ溶解試験では初期濃度 6 M の硝酸溶液 300 ml に、模擬 FP 入り UO_2 ペレットを 12 個 (約 78 g) 投入した。連続溶解試験は、2.1(3) で行われた試験と同じである。

残渣の分析は、0.45 μm のメンブランフィルターで不溶性残渣と溶解液を濾別することにより得られた不溶性残渣の重量測定を行う方法と、ICP 分析により求めた溶解液中の模擬 FP 元素濃度と燃料作製時の各元素の添加量から計算により求める方法で行った。なお、回収した残渣について、XRF による定性分析を行った。

また、連続溶解試験では溶解槽残留残渣とオーバーフロー液中の残渣を分別回収し、それぞれについて残渣性状を調べた。

2.3 腐食挙動の検討

(1) 試験材料

腐食挙動試験の材料として、R-SUS304ULC および R-SUS310Nb 材 (以下 304ULC および 310Nb と称す) を選定し、304ULC および 310Nb 材の 20×20×2 mm 試験片をエメリー紙 400 番で研磨した後、アルコールで脱脂した。

(2) 試験方法

Fig. 3 に示す装置を用いて、硝酸 300 ml に試験片 3 枚を浸漬し、比液量 10 ml/cm² にて試験を行った。試験時間として、目的温度に到達してから試料取り出しまでを 1 バッチ (100 時間) とし、各バッチごとに溶液の交換を行いながら 3 バッチ (合計 300 時間) の浸漬試験を行った。試験終了後の試験片を蒸留水、アルコールの順に各 15 分間超音波洗浄し、アセトン洗浄および温風乾燥を行った後、試験片の重量測定と SEM 観察を行った。

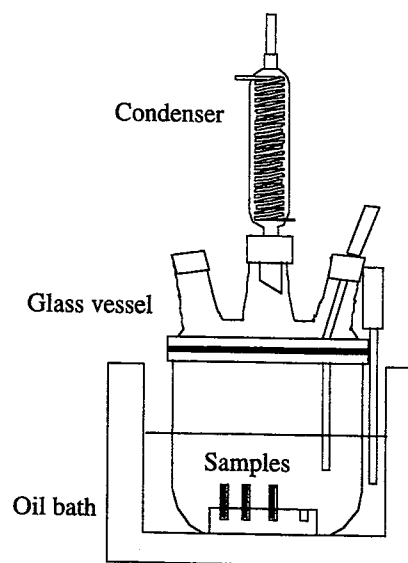


Fig.3 Apparatus for measuring corrosion rate

腐食速度は、300 時間の平均腐食速度（以後、単に腐食速度と称す）とし、試験片の腐食量は、試験片の重量変化量から求めた試験片の減肉量とした。また、重量測定下限値以下の腐食量を考慮し、各バッチ終了後の硝酸溶液中の SUS 系材料の主要元素である Fe, Ni, Cr の濃度を ICP を用いて測定した。

(3) 試験条件

試験パラメーターは、温度、共存イオン、共存ガス (NOx) である。共存イオンの影響では模擬腐食液を用いた。模擬腐食液の調製は、梶村ら[20-22]の報告を参考に、使用済み燃料中に含まれる FP 元素の中で、腐食に対する影響の大きいと考えられる7元素を Table 3 に示す代替元素により模擬した。また、高濃度で存在する U も添加した。なお、添加元素の濃度は ORIGEN II コード (PWR 燃料: 45000 MWd/t, 4年冷却) による計算結果を基に、Table 3 で示した元素がすべて溶解したと仮定した濃度とした。

共存ガスの影響試験は、NO ガスと Air を 1:1 で混合し、1 l/hr で吹き込むことにより行った。各試験において、昇温開始から 4 時間吹き込みを行い、以降は 24 時間ごとに 1 時間づつ 4 回の吹き込みを行った。腐食速度測定の試験条件を Table 4 に示す。

3 結果と考察

3.1 模擬被覆管付き UO₂ ペレットの溶解挙動

(1) 温度の影響

溶解温度をパラメーターとして 80, 90, 100 °C, 沸騰温度において被覆管付き UO₂ ペレットの溶解挙動をピーカースケール試験により調べた。その結果を Fig.4 に示す。90 と 100 °C での溶解が最も速く、沸騰温度と 80 °C の溶解速度がほぼ同等であることがわかる。また、沸騰

Table 4 Experimental conditions for measuring corrosion rate

Solutions	Temp °C	NOx gas Feed
Pure HNO ₃	70, 90, b.p.	No
Simulated dissolvent solutions	70, 90, b.p.	No
Simulated dissolvent solutions	70, 90, b.p.	Feed

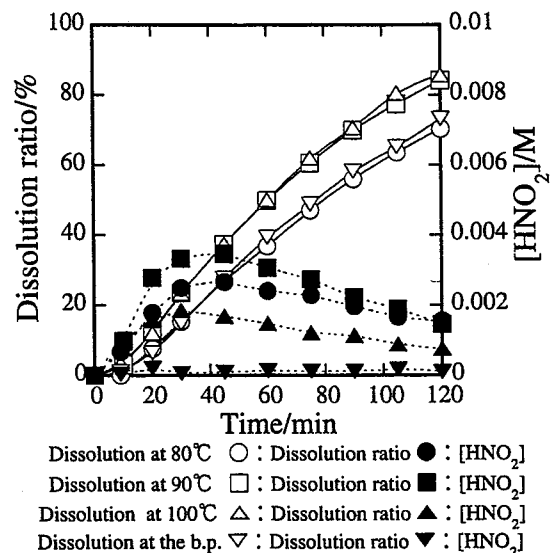


Fig.4 Plots of Dissolution ratios and [HNO₂] vs. time for dissolution of UO₂ pellets with clad in 8M HNO₃ at various temperatures

Table 3 Compounds of dissolver solutions containing oxidative ions as simulant of fission products for measuring corrosion rate

Spent fuel elements			Simulated elements					
	Potential		Potential		Concentration		Regants	
	Eo (V)		Eo (V)		mol/l			
Ce	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	1.610	Ce ⁴⁺	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	1.610	Ce ⁴⁺	6.30 × 10 ⁻³	Ce(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O
Am	AmO ₂ ⁺ /Am ³⁺	1.721	Ce ⁴⁺	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	1.610	Ce ⁴⁺	6.30 × 10 ⁻³	Ce(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O
Ru	Ru ₂ O ₃ /Ru ²⁺	1.304	Ru ³⁺	Ru ₂ O ₃ /Ru ²⁺	1.304	Ru ³⁺	7.44 × 10 ⁻³	Ru(NO ₃) ₃ (NO)
Pu	PuO ₂ /Pu ⁴⁺	1.042	V ⁵⁺	VO ₂ ⁺ /VO ²⁺	1.004	V ⁵⁺	1.17 × 10 ⁻²	V ₂ O ₅
Np	NpO ₂ ²⁺ /NpO ⁺	1.149	V ⁵⁺	VO ₂ ⁺ /VO ²⁺	1.004	V ⁵⁺	1.17 × 10 ⁻²	V ₂ O ₅
Rh	Rh ³⁺ /Rh ²⁺	1.198	Rh ³⁺	Rh ³⁺ /Rh ²⁺	1.198	Rh ³⁺	1.40 × 10 ⁻³	Rh(NO ₃) ₃
Pd	Pd ²⁺ /Pd	0.987	Pd ²⁺	Pd ²⁺ /Pd	0.987	Pd ²⁺	4.32 × 10 ⁻³	Pd(NO ₃) ₂
U	-	-	UO ₂ ²⁺	-	-	U	1	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O

温度の場合の溶解液中の亜硝酸濃度が、80℃と比較して1/10以下となっていることから、沸騰温度での溶解速度の低下は、亜硝酸濃度の低下に起因すると考えられる。予想通り、被覆管付きUO₂ペレットの溶解においても、沸騰温度以下でも、沸騰温度と同様の速度で溶解しうることが確認された。

次に、ベンチスケール試験における温度の影響について調べた。その結果をFig.5に示す。ピーカースケール試験では、沸騰温度と80℃が同じ溶解時間であったのに対して、ベンチスケール試験では、90℃における溶解挙動と沸騰温度の溶解挙動が同じで、80℃における溶解が最も速く溶解していることがわかる。これは、ピーカースケール試験に比べて亜硝酸濃度が10倍以上高くなっているためと考えられる。この亜硝酸濃度の違いは、ピーカースケール試験では溶解槽内をスターラーにより強制攪拌を行っているが、ベンチスケール試験では機械的な攪拌は行わず、熱対流による攪拌のみであるため、亜硝酸の消失が少なくなったことに起因している。

さらに連続溶解における温度の影響について検討した。溶解試験は、Fig.5の結果から、沸騰温度と90℃で行った。溶解率の経時変化をFig.6に示す。バッチ試験と同様に連続溶解試験において90℃でも沸騰温度と同等の溶解時間で溶解しうることが確認された。

(2) 溶解における液面上昇現象の検討

連続溶解試験におけるオーバーフロー液中のU濃度の経時変化をFig.7に示す。U濃度が90℃において約0.8Mで一定推移しているのに対して、沸騰条件ではU濃度が上昇しており、最終的には約1.0Mとなっている。Fig.8

に90℃と沸騰温度での燃料投入時の溶解槽の状態を示す。沸騰温度においては燃料投入時に激しい発泡現象による溶解液の液面上昇が起きているが、90℃では見られない。このように沸騰温度においては発泡現象が起こり、これに伴う液面上昇によるオーバーフロー液の不規則な流出が起こったため、溶解槽出口のオーバーフロー液中のU濃度が変化したと考えられる。溶解温度を沸騰温度以下に下げることが、Fig.8に示すような発泡現象を抑制することに寄与し、結果として溶解槽の安全性、信頼性の向上につながると考えられる。

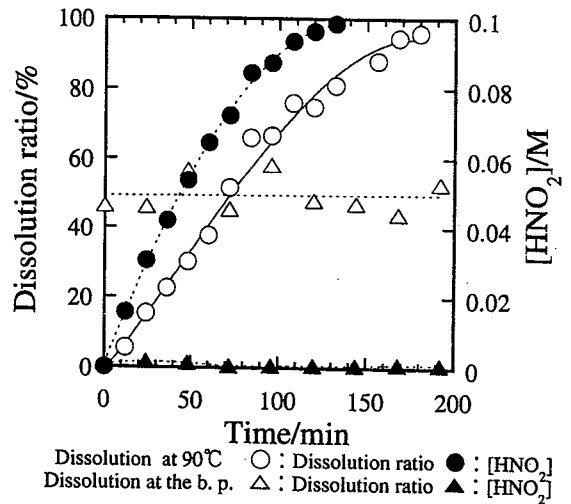


Fig.6 Plots of dissolution ratios and [HNO₂] vs. time for continuous dissolutions of UO₂ pellets with clad at 90°C and boiling point (b. p.).

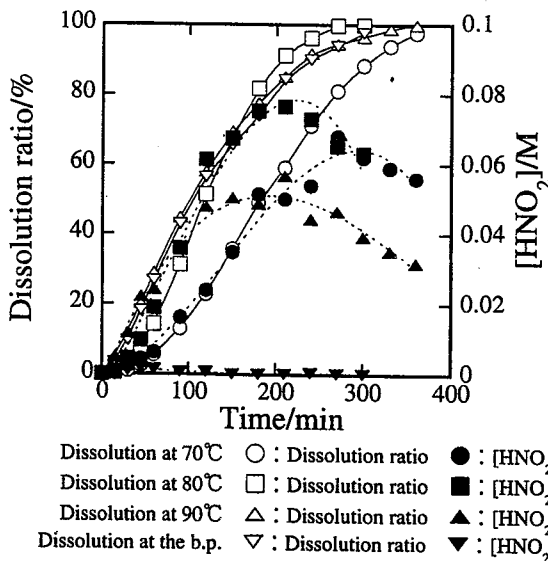


Fig.5 Plots of dissolution ratios and [HNO₂] vs. time for dissolution of UO₂ pellets with clad by using bench scale dissolver in 6M HNO₃ at various temperatures

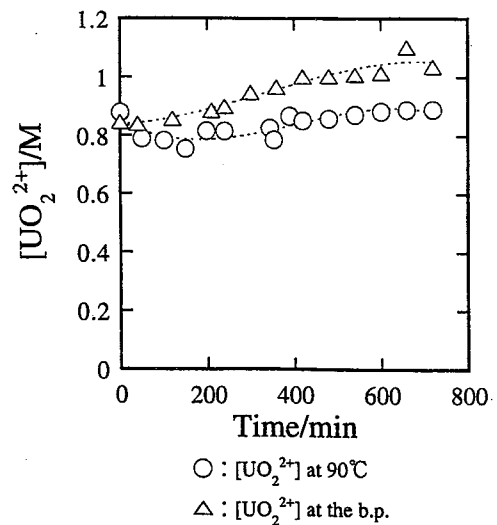
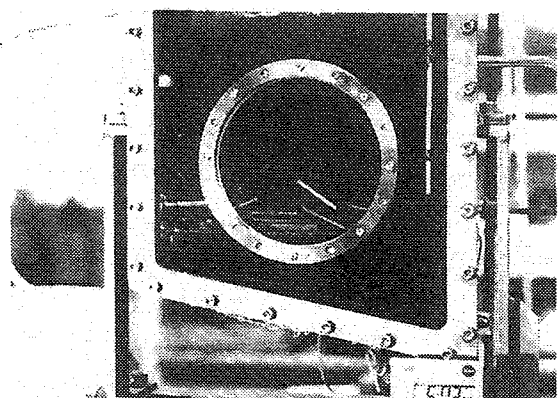
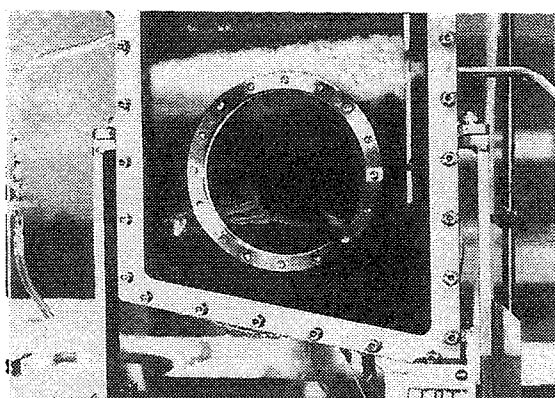


Fig.7 Plots of [UO₂²⁺] in the overflow solutions vs. time for continuous dissolutions of UO₂ pellets with clad at 90°C and b. p.



90°C



b.p.

Fig.8 Externals of simulated dissolver in continuous dissolutions of UO₂ powders and pellets with clad at 90°C and b. p.

3.2 不溶性残渣の挙動に関する検討

バッチ試験の結果として、溶解液の分析から求めた各元素の溶解率と、溶解率の測定結果から回収された残渣中の各元素の割合を計算した結果を Table 5 と 6 にそれぞれ示す。

Table 5 Dissolution ratio (%) of simulated FP elements in the dissolver solutions

Temperature °C	Element								
	Sr	Ba	Zr	Mo	Ru	Pd	La	Ce	Nd
80	~100	~100	~100	50	14	48	~100	~100	~100
90	~100	~100	~100	60	15	61	~100	~100	~100
b.p.	~100	~100	~100	41	13	47	~100	~100	~100

添加した模擬 FP 元素の中で、Sr, Ba, Zr, La, Ce, Nd はほぼ 100 % が溶解していることがわかる。また、Ag, Rh は添加量が少ないため、Pr は溶解液中に多量に存在する U の影響により濃度分析ができなかった。残りの元素については、ばらつきがあるがどの温度においても Ru が 10%, Mo と Pd が約 50 % 溶解していることがわかった。

不溶性残渣の XRF 分析の結果からは、Mo, Ru, Pd が主に存在することがわかった。これらの結果は、使用済み燃料溶解時の不溶性残渣の主成分が、Mo, Tc, Ru, Rh, Pd 等の白金族元素と被覆管の剪断粉が主であるとの報告と一致する[23,24]。また、不溶性残渣の重量は、わずかであるが沸騰以下の温度の方が少ないことがわかった。

次に、連続溶解試験における残渣性状の検討結果を Fig.9 に示す。

各溶解条件において回収された不溶性残渣の全量は、バッチ式溶解試験の結果と同様に、沸騰温度より 90 °C のほうが少ないことがわかった。回収位置別にみると、沸騰温度では、試験終了後の模擬溶解槽中に残った溶解液・オーバーフロー液から回収された残渣が多く、装置に付着した量は少なかった。90 °C では、装置に付着した残渣が多くみられ、オーバーフロー液からの回収量は少なかった。これは、90 °C に比べて沸騰条件では溶液の対流が激しかったためと考えられる。また、得られた残渣の成分はバッチ試験の結果と同じであった。

Table 6 The amounts of undissolved residues and fractions for weight of all undissolved residues

Temperature °C	Weight of residue mg(%)			
	Total	Elements		
		Mo	Ru	Pd
80	486	154(32%)	170(35%)	61(16%)
90	422	127(30%)	172(41%)	47(11%)
b.p.	541	183(34%)	173(32%)	63(12%)

3.3 腐食挙動の検討

各試験条件での腐食速度と温度の逆数とのプロットを Fig.10 に示す。

いずれの温度においても、腐食速度が純硝酸系よりも模擬腐食液の方が一桁以上速いことがわかる。これは、模擬腐食液の方が腐食電位が高いことに起因していると考えられる。事実、模擬腐食液の腐食電位は 905 mV と測定され、武田らにより報告された[25,26] FBR 燃料溶解液の電位 957 mV よりも低いものの、純硝酸溶液の 750 mV より高い値であった。また、NO_x ガスを吹き込んだ場合、腐食速度が遅くなることがわかった。とくに、90~70 °Cにかけての低温側でその効果が大きいことがわかった。これは、沸騰以下の温度では、NO_x の吹き込みにより UO₂ ペレットの溶解と同様に腐食液中に亜硝

酸が生成し、高酸化性の化学種を還元したためと考えられる。

一方、模擬腐食液を用いた系では、いずれも腐食速度と温度の関係に直線関係が得られていない。そこで、試験終了後の試験片の SEM による表面分析を行った。その結果を Fig.11 示す。

模擬腐食液を用いた試験では、いずれの温度においても粒界腐食が起こっていることがわかった。とくに温度が高くなるほど粒界腐食が激しいことから、沸騰温度あるいは 90 °Cでも試験片の脱粒が起こっていることが予想される。つまり、模擬腐食液においては、純硝酸系で

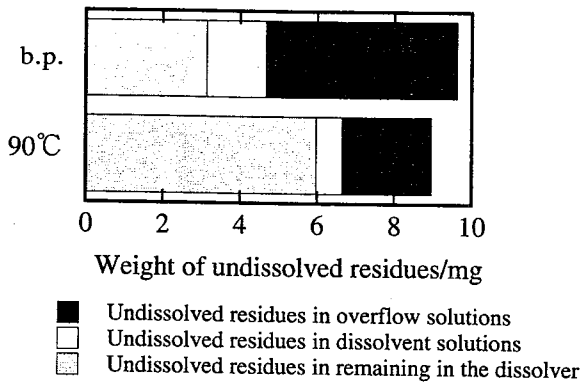


Fig.9 Amounts of undissolved residues at various site in the simulated dissolver solutions.

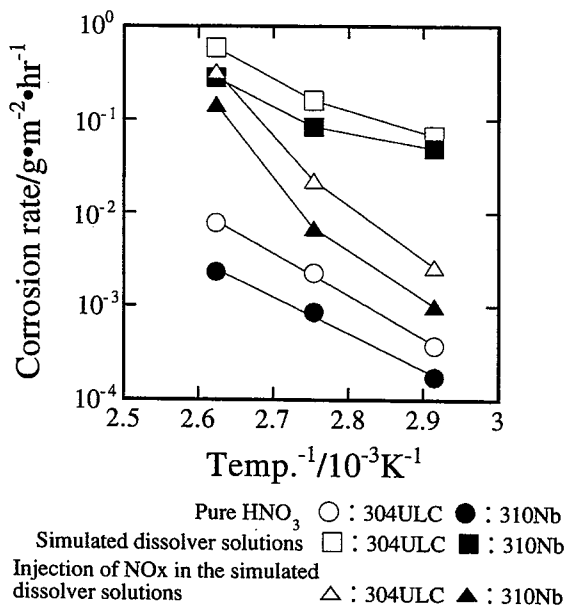
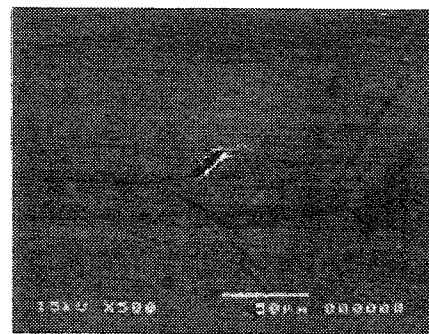
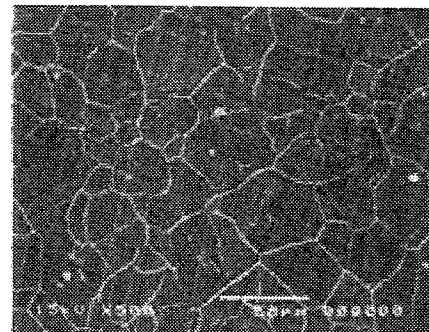


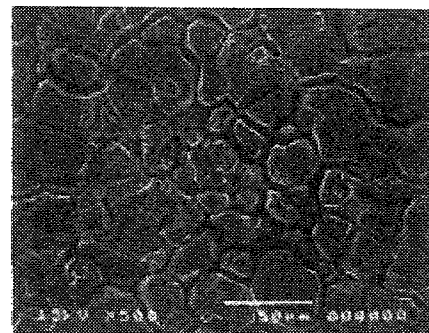
Fig.10 Semilogarithmic plots of corrosion rates vs. reciprocal temperatures for the corrosion experiments in various dissolver solutions



70°C



90°C



b.p.

Fig.11 Photographs of SEM analysis of SUS304ULC on the corrosion experiments in simulated dissolver solution at various temperatures

の全面腐食とは異なり腐食速度が加速されている可能性が示唆され、このことが、腐食速度と温度の関係が Fig.10 のようになった理由であると考えられる。

4 まとめ

本研究における結果を以下にまとめて示す。

- ・被覆管付き UO_2 ペレットにおいても、80~90 °C の温度でも沸騰温度と同等の溶解速度で溶解することが確認された。その原因の一つが、溶解により生成する亜硝酸の影響であることがわかった。
- ・沸騰温度では剪断片とともに溶解される破碎燃料により溶解槽の液面が上昇するが、このような現象は、90 °C では起こらないことがわかった。
- ・不溶性残渣量は、沸騰温度での溶解より沸騰以下の温度で溶解した方が少ないことがわかった。また、沸騰温度以下では、オーバーフロー液中の残渣量が、沸騰温度に比べて少なく、後工程への残渣移行を抑制できることが期待される。
- ・溶解温度を低温化することにより腐食速度を抑えること、溶解により生成する亜硝酸が材料の腐食を抑える働きがあることがわかった。
- ・以上の知見より、被覆管付き燃料においても、沸騰温度以下の 80~90 °C において沸騰温度と同等の速度で溶解しうること、溶解温度の温和化により発泡および材料腐食が抑制しうると考えられることが明らかとなり、不溶性残渣の生成挙動については今後より詳細に検討する必要があるものの、溶解条件の温和化により、再処理溶解工程の安全性・信頼性を向上しうると期待される。

参考文献

- [1] 科学技術庁：動力炉・核燃料開発事業団東海事業所再処理施設溶解槽の運転停止について、第 15 回原子力安全委員会資料 3 号(1991)。
- [2] 科学技術庁原子力安全局：核燃料開発事業団東海事業所再処理施設溶解槽の内圧上昇の調査結果について、原子力安全委員会月報、14(4), 57(1991)。
- [3] Takashima, Y. et al. : New concept on the end of PUREX process toward the next century. RECOD 87, 2, 569-575 (1987)。
- [4] Yasuike, Y. et al. : Dissolution of UO_2 powders in nitric acid. RECOD 91, 2, 692-697 (1991)。
- [5] Ikeda, Y. et al. : Kinetic study on dissolution of UO_2 powders in nitric acid. *J. Nucl. Mater.*, 224, 266-272 (1995)。
- [6] Ikeda, Y. et al. : ^{17}O NMR on dissolution reaction of UO_2 in nitric acid. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 30, 962-964 (1993)。
- [7] Ikeda, Y. et al. : Effect of nitrous acid on dissolution of UO_2 powders in nitric acid. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 32, 157-159 (1995)。
- [8] Ikeda, Y. et al. : R & D establishing continuous dissolution system with voloxidation. RECOD 94, 2, (1994)。
- [9] Yasuike, Y. et al. : Kinetic study on dissolution of U_3O_8 powders in nitric acid. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 32, 596-598 (1995)。
- [10] Ikeda, Y. et al. : Dissolution behavior of pulverized irradiated fuels in nitric acid solutions. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 36, 358-363 (1999)。
- [11] Taylor, R. F. et al. : Dissolution rate of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid system. *J. appl. chem*, 13, 23-40 (1963)。
- [12] 江口彌 他：酸性水溶液中における亜硝酸の自己分解。化学工学論文集, 15(6), 1102-1108 (1989)。
- [13] 黛正己 他：高酸化性イオンを含む硝酸溶液中でのステンレス鋼及びジルコニウムの腐食挙動。電力中央研究所, T93030 (1993)。
- [14] 宇野秀樹 他：2N-硝酸環境におけるステンレス鋼粒界腐食に及ぼす酸化性金属イオンの影響。腐食防食講演集, A105, 13-16 (1993)。
- [15] 武田誠一郎 他：核分裂生成物を含む硝酸溶液中でのステンレス鋼の耐食性。腐食防食講演集, A-103, 7-10 (1995)。
- [16] 服部貞勇他：各種金属イオンおよび NO_x ガスを含む常圧沸騰硝酸中におけるステンレス鋼の耐食性。腐食防食講演集, A-308, 121(1985)。
- [17] 篠原正朝 他：溶解過程における NO_x ガスとステンレス鋼の腐食挙動。日本原子力学会 1988 秋の大会, L27 (1988)。
- [18] Suzuki, K. et al. : Corrosion study of stainless steels in a dissolver off-gas environment. RECOD 91, 2, 564-569 (1991)。
- [19] Finny, B. C. et al. : Shear-leach process, Semicontinuous and batch leaching of sheared, Unirradiated Stainless-Steel -Clad and Zircaloy-2-Clad UO_2 and UO_2 - ThO_2 , ORNL-3984(1969)。
- [20] 梶村治彦, 長野博夫：原子力プラントの腐食環境と耐食材料。日本金属学会報, 31, 725 (1992)。
- [21] Okubo, M. et al. : Demonstration test on corrosion resistance of equipments for spent fuel reprocessing process. RECOD 87, 3, 1181-1188 (1987)。
- [22] Gonda, K. Oka, K. Nemoto, T.: Nonsoluble fission product residues crud and fine chips of zircaloy cladding in head-end process., *Nucl. Technol.*, 65, 102-108(1984)。
- [23] Adachi, T. et al. : Dissolution study of spent PWR fuel dissolution behavior and chemical Properties of insoluble residues. *J. Nucl. Mater.*, 174(1), 60-71(1990)。
- [24] Kleykamp, H.: Post-irradiation examinations and

composition of the residues from nitric acid dissolution experiments of high burnup LWR fuel. *J. Nucl. Mater.*, **171**, 181-188 (1990).

[25] 武田誠一郎 他 : FBR 使用済み燃料溶解液中での

各種金属材料の耐食性. 日本原子力学会誌, **36**, 46-57(1993).

[26] 武田誠一郎 他 : 硝酸プルトニウム溶液での各種金属材料の耐食性. 材料と環境, **44**, 24-29(1995).