論文

スクラップ MOX 粉末中の PuO_2 の硝酸への溶解性向上技術開発

加藤 良幸^{1,*}

Development of Solubility Improvement Technology for Nitric Acid of Plutonium Dioxide in Scrap MOX Powder

Yoshiyuki KATO^{1,*}

¹Tokai Reprocessing Center, Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories, Japan Atomic Energy Agency, 4-33 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1194, Japan

(Received July 2, 2014; accepted in revised form October 31, 2014; published online March 11, 2015)

In the MOX pellet fabrication process, the MOX powder is mixed, granulated, and pressed into MOX pellets and then finally sintered. In this process, a small amount of MOX powder disperses into the globe box and adheres to its wall and floor. This powder is recovered and stored, but rejected from further MOX pellet fabrication processes, because it does not meet the specifications. By the conventional method, this scrap MOX powder is pelletized once and dissolved with hot nitric acid. Then, plutonium is recovered by extraction. In this study, a new simple method of recovering plutonium was developed. We used pure MOX powder as a substitute for the scrap MOX powder in our examination. The scrap MOX powder is reacted with silicon carbide (SiC) and dissolved in nitric acid at room temperature. Nearly 70% of plutonium was recovered with uranium, although MOX powder without the above reaction cannot be dissolved in nitric acid at room temperature.

KEYWORDS: *plutonium, oxide, soluble, silicate compound, nitric acid, scrap, MOX, powder, solid solution*

I. はじめに

ウラン・プルトニウム混合酸化物(以下, MOX という)燃料製造工程で燃料製造のために MOX 粉末を取り扱っていると, サブミクロンの微細な粉末であるがゆえに, そのうちのごく一部の MOX 粉末がグローブボックス(以下, GB という)内に飛散・付着する. GB 内に飛散してしまった MOX 粉末は, GB 内の床ゴミと混ざって不純物濃度が高くなるなどして燃料製造仕様に合わなくなる. その粉末は MOX 燃料製造にはそのまま使用できないためダースクラップ(以下, DS という)粉末として保管している. この DS 粉末を再び MOX 燃料製造に使用できるようにするには, DS 粉末中のプルトニウム(以下, Pu という)を硝酸で溶解した後に, 抽出(精製)する必要がある. Pu 転換技術開発施設で製造する MOX 原料粉末中の Pu は, 焙焼還元処理による 750℃ という低温度でしか加熱されていないのでウラン(以下, U という)との固溶が進んでおらず, Pu と U との混合比が約 50% と Pu が高濃度で

ある MOX 粉末であるため硝酸では溶解し難いものである. この Pu 溶解技術について, これまでの技術では DS 粉末を焼結温度まで加熱して U-Pu を固溶させて沸騰硝酸で溶解^{1,2)}するか電解溶解^{3,4)}する必要がある. この沸騰硝酸で溶解して回収する工程は 1980 年代中盤に当研究所のプルトニウム第 2 開発室に 2.5 kg MOX/日の設備を設置して工学試験を実施⁵⁾したが, 溶解槽や容器などが厳しい腐食環境下に置かれ, 手順も煩雑であり DS 粉末中の Pu を回収するために用いるには課題が多い.

そこで, 本研究では, DS 粉末の代わりに不純物の影響を考慮しなくてよく, 粉末物性が均一な Pu を高濃度に含有した MOX 粉末を用いて, これに炭化珪素(以下, SiC という)粉末を混ぜ, 粉末状のまま 1,300℃ 程度に加熱し, 珪酸塩の生成や PuO_2 の微細化, PuO_2 の一部が 3 価となることで硝酸による Pu の溶解性を向上させる試験を実施した. これにより, これまで室温の硝酸での MOX 粉末中の Pu の溶解率は約 10% であったが, 本方法により Pu の溶解率を約 70% にできることを確認した.

II. 試験方法

本試験での操作流れ図を Fig. 1 に示す.

¹ (独)日本原子力開発機構 核燃料サイクル工学研究所

* Corresponding author, E-mail: kato.yoshiyuki@jaea.go.jp

Fig. 1 Examination flow

1. 試料の調製

試験に用いた MOX 原料粉末は、次の方法で作成した。U と Pu の混合比が 1 : 1 の混合溶液をマイクロ波加熱直接脱硝法 (Microwave Heating direct de-nitration method: 以下, MH 法という) により脱硝した。脱硝した MOX 脱硝粉末を, 空气中で約 750℃ で加熱した後に同温度で 5% H₂-95% N₂ 雰囲気にする事で還元して MOX 原料粉末にした。MH 法による MOX 粉末の詳細な調製方法は, 文献^{6~8)}に示されている。一方, MOX 原料粉末に混合した SiC 粉末は, 市販の β 型 SiC 試薬 (和光純薬工業 (株) 製) を使用した。SiC 粉末と MOX 粉末中の PuO₂ との混合割合は, 反応において SiC 不足による PuO₂ の未反応が生じないように mol 比で 10 : 1 になるように乳鉢で混合した。SiC 粉末と MOX 粉末を混合した粉末 (以下, SiC-MOX 粉末という) や MOX 原料粉末, 加熱した試料の比表面積 (BET 法) の測定装置は島津製作所製の Flow Sorb II を用いて, 測定条件は試料量を 0.5 g とし, 吸着ガスには He : N₂ 比が 7 : 3 の混合ガスを用いた。平均粒子径は, 堀場製作所製のレーザ回折・散乱法による粒度分布測定装置 LA-920 を用いて, 測定条件としては分散媒に水を用い, フローセルを使用して測定した。走査電子顕微鏡 (以下, SEM という) - エネルギー分散型 X 線分析 (以下, EDX という) は, SEM が日立製作所製の S-4300 型であり, EDX を行うために堀場製作所製の EDX EX-400 型を取り付けたものを用いた。次に, X 線回折 (以下, XRD という) 測定には, リガク製の Mini Flex を用いた。測定条件は, Cu 管球で 30 kV-15 mA であり, フィルタには $k\beta$ フィルタを用いた。バックグラウンドと $k\alpha_2$ は測定機に付属するソフトにより計算除去した。格子定数計算は, 装置に付属した解析ソフト JADE (6.0) を用いてリートベルト解析して求めた。O/M は酸化還元重量法⁹⁾で測定した。測定条件は, 試料を 850℃ で加熱して酸化雰囲気中で 2 時間保持した後に還元雰囲気中で 4 時間保持し,

Fig. 2 The sectional view of a heating furnace

Table 1 Specifications of heating furnace

Max. temperature (°C)	1,800
Max. heating rate (°C/h) at 300°C	10
Specimen table (mm)	φ20
Specimen cell	Size φ18 mm × 10 mm Material Molybdenum
Heating element	LaCrO ₃

冷却後に試料重量を測定して, その時の試料の O/M を 2.0 として重量変化から試料の O/M を算出した。水分含有率は常圧乾燥法で測定した。測定条件は, 昇温しながら重量減少を測定し, 約 160℃ で重量変化がなくなることを確認して, その重量減少量を水分量とした。

2. 試料の加熱

試料の加熱に用いた加熱炉の仕様を Table 1 に, 装置の概略を Fig. 2 に示す。加熱炉の発熱体として, ランタクロマイト (LaCrO₃) を使用した。試料は, 内径 18 mm, 高さ 10 mm のモリブデン容器に入れ, 1,200 ~ 1,500℃ で加熱した。試料重量は, 約 4 g である。加熱場の雰囲気は, 100% N₂ による不活性雰囲気と 5% H₂-95% N₂ による還元雰囲気を用いた。

試料温度の測定は, 試料容器底面に接触させた熱電対温度計で測定した。また, 加熱炉の温度制御は, 発熱体の外表面に接触させた保護管付き熱電対を用いた。試料の加熱条件を Table 2 に示す。試料の加熱温度保持時間は, 1 時間を基本とし加熱時間の影響を評価するために試験 No. 9 のみ 5 時間とした。昇温および降温時の温度履歴の一例として, 1,300℃ で 1 時間温度保持した試験 No. 2 のパターンを Fig. 3 に示す。高温用の電気炉は, 室温近辺での温度制御性が悪いため, 室温から 300℃ までは 5℃/min. で昇温し, 300℃ 以上は 10℃/min. で昇温した。加熱による物性変化の比較用試料として, SiC 粉末のみ (試験 No. 10) と MOX 粉末のみ (試験 No. 11), SiC 粉末と

Table 2 Heating condition of the specimen

Test No.	Specimen name	Atmosphere	Heating temperature (°C)	Retention time (h)	PuO_2 : SiC (Mole fraction)
1	SiC-MOX1	100% N_2	1,200	1	1 : 10
2	SiC-MOX2	100% N_2	1,300	1	1 : 10
3	SiC-MOX3	100% N_2	1,400	1	1 : 10
4	SiC-MOX4	100% N_2	1,500	1	1 : 10
5	SiC-MOX5	5% H_2 -95% N_2	1,200	1	1 : 10
6	SiC-MOX6	5% H_2 -95% N_2	1,300	1	1 : 10
7	SiC-MOX7	5% H_2 -95% N_2	1,400	1	1 : 10
8	SiC-MOX8	5% H_2 -95% N_2	1,500	1	1 : 10
9	SiC-MOX9	100% N_2	1,300	5	1 : 10
10	SiC 1	100% N_2	1,300	1	0 : 1
11	MOX 1	100% N_2	1,300	1	1 : 0
12	SiC- UO_2 1	100% N_2	1,300	1	1 : 10(UO_2)

Fig. 3 Heating temperature profile (1,300°C-1h)

UO_2 粉末の混合(試験 No. 12)を 1,300°C の 100% N_2 による不活性雰囲気中で加熱した。

3. 加熱試料の室温での溶解試験

加熱した試料から、約 3.7 g の試料を採取して、約 7 mol/L、50 mL の硝酸に入れ、室温のままスターラで 24 時間攪拌しながら試料を溶解した。

24 時間経過後に溶解液はろ過し、ろ紙上の残渣は、SEM 観察と XRD 測定を行った。さらに残渣中の Pu 量を非破壊測定装置のプルトニウムスクラップ測定装置：Plutonium Scrap Multiplicity Counter (PSMC) で測定した。本装置¹⁰⁾は、米国ロスアラモス研究所が開発した不純物を含むスクラップ試料に含まれるプルトニウム量を数 mg オーダから測定できるものであり、キャンベラ社から発売されている。一方、ろ過した溶液は容量を測定した後に、試料を採取して Pu と U の濃度測定と一部の試料の溶液中からの Si 成分の検知とをリガク製の蛍光 X 線分析装置 EDXL300 を用いて測定した。Pu と U については検量線が最大 1 g/L で校正してあるのでその濃度以下となるように希釈して測定した。Si については検量線を作成していないので定性分析とした。さらに一部の残渣を熱水に入れ、上澄液を乾燥させて、その回収物を XRD 測定し

Table 3 Powder properties of MOX and SiC powder

	MOX powder	SiC powder	SiC-MOX Powder
Specific surface area (m^2/g)	3.9	16.8	8.5
Mean particle diameter (μm)	1.1	(0.27)	0.7
O/M (—)	2.01	—	—
Moisture (wt.%)	0.1	—	—
Reported value			
Lattice constant PuO_2 ($\text{\AA}$)	5.3960	5.42	—
UO_2 ($\text{\AA}$)	5.4702	5.46	—

(): Nominal value.

て回収物を同定した。

溶解試験については比較用試料として、MOX 粉末のみを 1,300°C の 100% N_2 による不活性雰囲気中で加熱したもの(試験 No. 11)と未加熱の SiC-MOX 粉末(試験 No. 13)を用いた。なお、SiC 粉末のみや SiC- UO_2 粉末を加熱した試料(試験 No. 10, 12)は Pu を含有しないため溶解試験には用いなかった。

III. 試験結果

1. 試験に用いた試料の粉末物性等の測定結果

本試験に用いた MOX 粉末の比表面積、平均粒子径、O/M 比、水分含有率、格子定数を **Table 3** に示す。SiC-MOX 粉末および混合した SiC 粉末の物性も合わせて示す。未加熱の SiC-MOX 粉末の SEM-EDX 測定結果を **Fig. 4** に示す。まず、SEM 観察の結果はこれまでの MH 法で調製した MOX 粉末の外観と同様であり、サブミクロンの細かい粒子が凝集したようにみえる。EDX 分析結果では、SEM 写真にみられる塊状粒子に Pu と U との濃度が同程度であり、かつ均一に分布し、この粒子に対して Si が振り掛けたかのごとく、細かく均一に分散されているのがわかる。次に、未加熱の SiC-MOX 粉末の XRD 測定結果を **Fig. 5** に示す。Fig. 5(a) の XRD 測定スペクトルをみると、MOX と SiC の個々の回折スペクトルが重畳

している。このスペクトルのうち、 PuO_2 と UO_2 のピークについては、Fig. 5(b)に示すように高角度側では明確に分離され、固溶が進んでいないことを示している。ちなみに、 $1,300^\circ\text{C}$ や $1,500^\circ\text{C}$ などの高温で熱処理して PuO_2 と UO_2 が固溶するとXRD測定結果はFig. 12(b)に示したようにFig. 5(b)とは異なり、スペクトルが1つになる。XRD測定結果から算出した PuO_2 と UO_2 の格子定数をTable 3に合わせて示す。試験に用いたMOX粉末のO/Mは、プルトリウム転換技術開発施設でのMOX製品粉末の製造実績である $\text{O/M}=2.10\pm0.03^{(11)}$ と比べても2.01とMOX原料粉末としてはよく還元されているが、MOX焼結ペレットなどとは異なり、全体としては MO_{2-x} にはなっていない。この要因は、還元後の UO_2 の再酸化によるものが主であると考えられる。なお、測定して得られたMOXの格子定数は、 PuO_2 と UO_2 の理論値に近いのであまり固溶が進んでいないことがわかる。

2. 加熱試験結果

加熱試験結果をTable 4に示す。加熱前後で試料重量

の減少は1 wt%程度であり、温度や雰囲気の違いによる差はみられなかった。

(1) 加熱試料の物性測定結果

(a) 比表面積測定結果

加熱した試料の比表面積測定結果をTable 4とFig. 6に示す。これらの値をTable 3に示した加熱前のSiC粉末やMOX粉末と比較する。まず、MOX粉末は加熱によって試験No. 11の結果から比表面積が $3.9(\text{m}^2/\text{g})$ から $0.2(\text{m}^2/\text{g})$ に大きく減少したが、SiC粉末では試験No. 10の結果からSiC粉末単体であると加熱しても比表面積は $16.8(\text{m}^2/\text{g})$ から $13.0(\text{m}^2/\text{g})$ にしか減少せず、同じ加熱温度 $1,300^\circ\text{C}$ で比較するとその減少割合が小さい。次に、同じ加熱温度 $1,300^\circ\text{C}$ である試験No. 2のSiC-MOX粉末をみると、加熱前の比表面積が $8.5(\text{m}^2/\text{g})$ から $4.6(\text{m}^2/\text{g})$ にしか減少していない。これは、MOX粉末は $1,300^\circ\text{C}$ に加熱すると UO_2 と PuO_2 は固溶するが、SiCを混合することで PuO_2 がSiCと化合物を生成するため固溶が抑制されて粒成長が生じ難くなっているためであると考えられる。

Fig. 4 The SEM-EDX measurement result of pre-heated SiC-MOX powder

Fig. 6 Specific surface areas of heated SiC-MOX powders

Fig. 5 The XRD measurement result of pre-heated SiC-MOX powder

Table 4 Analysis results of the heated specimen

Test No.	Heating condition of the sample	Weight of after heating (g)	Specific surface area (m^2/g)	Mean particle size (μm)	XRD result	
					Identified the crystal form	Lattice constant ($\text{\AA}$)
1	1,200°C-1 h 100% N_2	3.96	6.0	1.0	PuO_2 , UO_2 , SiC, $\text{Pu}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$	5.462
2	1,300°C-1 h 100% N_2	3.96	4.6	1.3	PuO_2 , UO_2 , SiC, $\text{Pu}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$	5.459
3	1,400°C-1 h 100% N_2	3.95	3.0	1.5	PuO_2 , UO_2 , SiC, Ce_2SiO_5	5.458
4	1,500°C-1 h 100% N_2	3.94	2.4	2.1	PuO_2 , UO_2 , SiC, Ce_2SiO_5 , La_2SiO_5	5.455
5	1,200°C-1 h 5% H_2 -95% N_2	3.97	6.5	1.3	PuO_2 , UO_2 , SiC, $\text{Pu}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$	5.462
6	1,300°C-1 h 5% H_2 -95% N_2	3.98	5.8	1.7	PuO_2 , UO_2 , SiC, $\text{Pu}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$	5.457
7	1,400°C-1 h 5% H_2 -95% N_2	3.97	3.2	2.0	PuO_2 , UO_2 , SiC, Ce_2SiO_5	5.456
8	1,500°C-1 h 5% H_2 -95% N_2	3.95	2.1	2.1	PuO_2 , UO_2 , SiC, Ce_2SiO_5 , La_2SiO_5	5.452
9	1,300°C-5 h 100% N_2	3.98	3.8	1.9	PuO_2 , UO_2 , SiC, $\text{Pu}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$	5.462
10	1,300°C-1 h 100% N_2	(2.94) At 3.0(g)	13.0	1.3	SiC	—
11	1,300°C-1 h 100% N_2	4.00	0.2	—	PuO_2 , UO_2	5.426
12	1,300°C-1 h 100% N_2	3.95	—	—	SiC, UO_2	5.460

Fig. 7 Mean particle size of heated SiC-MOX powders

また、加熱時間を延長する影響は、試験 No. 9 の試験結果を試験 No. 2 と比較することで確認したが比表面積の変化は加熱温度を 1,300°C から 1,400°C へ昇温するよりも効果が低く、影響は小さかった。

(b) 平均粒子径測定結果

測定した平均粒子径の加熱温度依存性を **Fig. 7** に示す。加熱雰囲気の影響もみられるが、平均粒子径は加熱温度の増加とともに大きくなっている。ただし、加熱前の SiC-MOX 粉末の平均粒子径が $0.7(\mu\text{m})$ であること、加熱温度が 1,300°C と MOX 粉末を単体で加熱すれば PuO_2 と UO_2

Fig. 8 Heated SiC-MOX2 (1,300°C-1h, in N_2)

とが固溶し、**Fig. 9(b)** の SEM 写真に示したように粉末粒子同士の合体・粒成長するほどの高温での加熱処理であることを考えると、1,200°C で約 $1(\mu\text{m})$ であるものが 1,500°C では約 $2(\mu\text{m})$ になっているのは、大きな増加割合ではないことがわかる。これは **Fig. 8** に示した 1,300°C で加熱した後の SiC-MOX 粉末をみれば **Fig. 9(b)** の SEM 写真のような粉末粒子同士の合体・粒成長は起きていないことがわかる。

次に、MOX 原料粉末だけで 1,300°C に加熱した試料についても同様な方法で平均粒子径を測定したが、加熱による粒成長が大きくなり過ぎ、通常の MOX 原料粉末を測定する条件の測定手法では粒度分布が測定できなかった。こ

の粉末は Fig. 9(a) の SEM 写真に示すように 30~50 (μm) の粒子径であることがわかる。高温で加熱されていない MOX 原料粉末の平均粒子径は Table 3 に示すように約 1 (μm) であり、Fig. 10 の SEM 写真のように微細である。よって、MOX 原料粉末が単体で 1,300°C に加熱されると大きな粉末粒子同士の合体・粒成長が起きることがわかる。

なお、試験 No. 9 の試験結果を試験 No. 2 と比較することで確認した加熱時間の影響については、平均粒子径も比表面積と同様に加熱温度を 1,300°C から 1,400°C へ昇温す

(a) Low magnification (b) High magnification

Fig. 9 Heated MOX powder (1,300°C-1h, in N_2)

Fig. 10 MOX raw powder (Calcination and reduction at 750°C)

るよりも効果が低く、影響は小さかった。

(c) XRD 測定結果

同定した結晶形態を Table 4 に、固溶した $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ の格子定数を Table 4 と Fig. 11 に示す。代表的な例として、試験 No. 2 と No. 4 の窒素雰囲気中で 1,300°C と 1,500°C で加熱した SiC-MOX 粉末の XRD 測定結果を Fig. 12 に示す。この X 線回折スペクトルから次のようにして生成した化合物を同定した。 $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ の固溶体と未反応の SiC については、公表された文献がありピークを同定できたが、 $\text{UO}_2\text{-PuO}_2\text{-SiC}$ 化合物については、公表されたデータが少ない¹²⁾が、 $\text{Pu}_{4.667}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ については先行研究とよく合致したのでこれを採用し、それ以外の形態に珪酸塩については、U, Pu と同様な挙動を示すと考えられるランタノイド系元素(La, Ce)のデータと U, Pu, Si, O 化合物のデータを用いて同定した。この同定結果を Table 4 に示す。これをみると、1,200°C や 1,300°C では、珪酸塩の形態は主に $\text{Pu}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ とよく一致するスペクトルが得られ、わずかに Ce_2SiO_5 や La_2SiO_5 のデータと一致するピークがみられた。これが 1,400°C や

Fig. 11 Lattice constant of the heated specimen

(a)

(b)

Fig. 12 XRD measurement result of the examination specimen which heated SiC-MOX2 and SiC-MOX4

1,500℃と温度を高くしていくと、珪酸塩は $\text{Pu}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ のデータと一致するピークが消失し、 La_2SiO_5 と Ce_2SiO_5 と一致するピークがみられるようになった。それ以外のピークについては、SiC のピークと PuO_2 と UO_2 が固溶したピークと Pu 珪化物が同定できた。高温で処理した 1,500℃ の条件で測定したスペクトルは、同定できないピークがいくつかある。これらのピークは、一度 Pu 珪酸塩が生成したが、高温で処理されることで分解して Pu 珪化物になったものと考えられ、この Pu 珪酸塩が Pu 珪化物へと変化する途中の中間生成物が生じており、これらを検出しているのものであると考える。 PuO_2 - UO_2 のピークから算出した格子定数は、Fig. 11 に示すように加熱場の雰囲気によらず加熱温度が高くなるにつれて小さくなり、1,200℃ が一番大きな値を示した。

さらに、SiC- UO_2 粉末を 1,300℃-100% N_2 雰囲気中で加熱した試料(試験 No. 12)は、U が SiC とは珪酸塩を生成するような反応をしなかった。試験 No. 12 の加熱前後の XRD 測定結果を Fig. 13 に示す。この結果が示すように加熱前後で XRD のスペクトルに大きな違いがみられず、加熱後のスペクトルでいくつかの小さなピークを検知したが、同定できたのは SiC と UO_2 のピークのみであり、MOX 粉末を用いたときのように珪酸塩のピークなどは検出されず、大きな反応は生じなかった。

(d) SEM 観察結果

加熱した試料の SEM のうち、代表的な例として 1,300℃、 N_2 雰囲気中で加熱した SiC-MOX 粉末(試験 No. 2)の観察結果を Fig. 8 に示す。加熱前試料の結果と比較

するために未加熱の SiC-MOX 粉末の結果を Fig. 4(a) に、MOX 原料粉末の結果を Fig. 10 に示す。これらと比較すると、3 者ともに大きな違いはみられない。これまでの研究結果からも MH 法で調整した MOX 粉末は 1,000℃ を超える温度に加熱すると Fig. 9 の SEM 写真(試験 No. 12: MOX 原料粉末のみを N_2 雰囲気中で 1,300℃-1h 加熱)のように粉末間のネック部が成長して粒子径が大きくなり、表面が滑らかになってくる⁷⁾ことがわかっている。しかし、SiC 粉末と混合して加熱した MOX 粉末では、加熱前後で粉末の表面状態に大きな違いがみられず、微細な状態を維持していることがわかる。

Fig. 13 XRD measurement result of the specimen before and after the heating of the SiC- UO_2

Table 5 Heated specimen dissolution examination results

Test No.	Heating condition of the sample	Before the dissolution			Percolated nitric acid solution				Insoluble residual			
		Powder weight (g)	Pu Metal weight (g)	U Metal weight (g)	Pu Metal weight (g)	U Metal weight (g)	Pu Recovery rate (wt.%)	U Recovery rate (wt.%)	Pu Metal weight (g)	Pu Residual ratio (wt.%)	Specific surface area (m^2/g)	Mean particle size (μm)
1	1,200℃-1 h 100% N_2	3.7	0.93	0.94	0.62	0.69	67	74	0.23	25	35.0	(3.3)
2	1,300℃-1 h 100% N_2	3.7	0.92	0.93	0.64	0.71	69	76	0.20	22	37.9	1.9
3	1,400℃-1 h 100% N_2	3.7	0.92	0.92	0.47	0.62	51	67	0.33	36	20.6	1.4
4	1,500℃-1 h 100% N_2	3.7	0.93	0.94	0.24	0.39	25	41	0.60	65	12.5	1.2
5	1,200℃-1 h 5% H_2 -95% N_2	3.7	0.93	0.94	0.62	0.70	66	75	0.24	12	20.9	1.4
6	1,300℃-1 h 5% H_2 -95% N_2	3.7	0.93	0.93	0.64	0.69	69	74	0.22	11	22.6	1.2
7	1,400℃-1 h 5% H_2 -95% N_2	3.7	0.93	0.93	0.50	0.64	54	69	0.35	16	16.1	1.3
8	1,500℃-1 h 5% H_2 -95% N_2	3.7	0.92	0.93	0.22	0.33	24	35	0.54	20	7.9	1.1
9	1,300℃-5 h 100% N_2	3.7	0.93	0.94	0.35	0.49	37	52	0.48	18	11.7	1.0
11	1,300℃-1 h 100% N_2	3.2	1.35	1.36	0.9×10^{-3}	1.8×10^{-3}	0	0	1.1	84	0.4	—
13	Pre-heated	3.7	0.90	0.91	0.09	0.59	10	65	0.6	69	15.3	1.0

3. 硝酸溶解試験結果

未加熱の試料と加熱後の試料とを室温で24時間かけて溶解した結果を **Table 5** に示す。この表において、第1欄は試験番号、第2欄は試料の加熱条件、第3欄は試料質量、第4, 5欄に溶解前試料のPu, U含有量、第6, 7欄に室温の硝酸に溶解したPu, U溶解量、第8, 9欄に溶解前後のPu, U量から求めた回収率、第10, 11欄にろ紙で回収した不溶解性の残渣中のPu量とその値から算出したPuの残留率、第12, 13欄に残渣の比表面積と平均粒子径を示す。この表のうち、残渣の比表面積と平均粒子径を **Fig. 14** と **Fig. 15** に示す。まず、比表面積は、1,200℃, 1,300℃では35~38(m²/g)と極端に大きな値を示したが、1,400℃で20(m²/g)、1,500℃で13(m²/g)と加熱温度が高くなるにつれて比表面積が未加熱SiC-MOX粉末の8.5(m²/g)と変わらない程度まで低くなってきた。また、平均粒子径は、窒素雰囲気中の1,200℃と1,300℃では測定粒子の分散が悪く大きな値を示したが、それ以外の条件では平均粒子径は未加熱SiC-MOX粉末の0.7(μm)と大きな違いを示さない程度の小さな値であった。一般的な粉末

では比表面積と平均粒子径とは反比例の関係となるが、今回の測定結果はそうにはならなかった。この理由は、粉末相互を比較する前提条件として各粉末の表面状態や内部空孔は、粉末相互で同等とみなすことができなければならないが、加熱温度の違う試料で溶解率が大きく異なるため、それらが大きく異なっているためであると考えられる。

次に、1,300℃で加熱した試料の溶解前後のXRD測定結果を **Fig. 16** に示す。これを見ると、1,300℃でもUO₂とPuO₂が固溶してピークが1つになっており、溶解前後でのピークの大きさの変化から硝酸に溶解していることがわかる。特に、2θで28°近傍のPuO₂-UO₂のメインピークが極端に小さくなっていることがわかる。これは **Fig. 17** に示したMOX粉末のみを1,300℃で加熱した試料の溶解前後の測定では28°近傍のPuO₂-UO₂のメインピークがほとんど変化していない結果が得られていることと比較すれば明らかであり、SiC粉末と混合して加熱した試料はPuO₂の形態でも溶けていることがわかる。さらに、溶解前にあったPu_{4.67}(SiO₄)₃Oのピークが消失しており、珪酸塩の形態になったPuが溶解していると考えら

Fig. 14 Specific surface areas of residual substance

Fig. 15 Mean particle size of residual substance

Fig. 16 XRD measurement result of the specimen before and after the dissolution of SiC-MOX2

Fig. 17 XRD measurement result of the specimen before and after the dissolution of MOX1

Fig. 18 XRD measurement result of the specimen before and after the dissolution of SiC-MOX4

Fig. 19 Result of solubility examination

れる。これが Fig. 18 に示した 1,500°C で加熱した試料の溶解前後の測定をみると溶解前後でピークの高さが PuO_2 と UO_2 のピークが少し小さくなっているのみであり、 La_2SiO_5 や Ce_2SiO_5 のピークはあまり小さくなっていないことがわかり、この形態の珪酸塩は室温の硝酸に溶けづらいことを示している。

加熱した SiC-MOX 粉末の溶解率温度依存性を Fig. 19 に示す。この図から 1,200°C、1,300°C では加熱試料の溶解率は 75% 前後であり、加熱するときの雰囲気の影響がわずかにあり、5% H_2 -95% N_2 よりも N_2 雰囲気下で加熱した試料の方が溶解率は高い。加熱温度を 1,300°C よりも高くすると、溶解率は加熱温度の上昇とともに減少し、1,500°C になると U も溶解率が 40% 程度になり、Pu の溶解率は 25% 程度に低下し、溶け難くなった。これらのことから、Pu の回収率を高めるための SiC-MOX 粉末の加熱条件は 1,200~1,300°C が最適であることがわかる。

ここで、溶解試験における Pu のマスバランスを評価してみる。まず、残渣中の Pu 量は PSMC で測定し、Table 5 の第 10, 11 欄に示した。すべての試験において、第 8

Fig. 20 XRD measurement result of the specimen dried residue of the water which heated residual substance

欄に示した溶解液中の Pu と第 10 欄に示した残留中の Pu を足し合わせると、各試験に用いた MOX 中の Pu の約 9 割を検出できていることがわかる。試料量が加熱前で約 4 g (Pu 量が 1 g 未満) と少ない実験において、Pu 濃度分析については分取誤差、測定精度を足し合わせると精度が 5% 程度になることや容器等への溶解液の付着、ろ紙への溶液吸収などにより Pu が損失していることを考慮すると、本試験では Pu の挙動をよく捕捉できており、溶解率などのデータも精度よく示せていると考える。より高い精度での溶解率等のデータについては、今後の試験において試料量を増やすなどにより示していく予定である。

なお、溶解液中には珪酸塩が溶解したことによる Si が存在すると考えて溶解液中の Si 成分を分析したが、溶解した溶液中では Si を検知できなかった。そこで Si は残渣中に珪酸として存在するものと推定し、珪酸が熱水に可溶性性質を利用して回収することを試みた。残渣を水に入れて加熱沸騰させ、上澄み液を採取して乾燥した。乾燥して得られた固体の XRD 測定結果は、Fig. 20 に示すように珪酸であることを確認した。なお、未加熱の SiC-MOX 粉末は、Table 5 の試験 No. 13 に示したように Pu が 10 wt.%, U が 65 wt.% の割合で室温の硝酸に溶けた。1,300°C に加熱した MOX 粉末は、Table 5 の試験 No. 11 に示したように室温の硝酸には溶けなかった。

IV. 考 察

まず、SiC- UO_2 粉末では加熱しても SiC と UO_2 とでは大きな反応が生じない¹³⁾ことが知られており、今回の試験結果でも Fig. 13 の XRD 測定結果に示されているように SiC-MOX 粉末の場合とは異なり、珪酸塩が生じるなどの反応は生じなかった。一方、SiC-MOX 粉末を加熱すると、Pu 珪酸塩などの化合物が生成した。これは、混合した SiC は MOX 粉末中の UO_2 とは大きな反応は生じず、 PuO_2 と反応したものと考えられる。この要因として、 PuO_2 は SiC の還元力により原子価が 3 価になる可能性が

あるが、 UO_2 は 3 価にはならないことが挙げられる。例えば、Gulbransen ら¹⁴⁾ により、真空中で SiO_2 -SiC を $1,000^\circ\text{C}$ 超の温度に加熱すると、SiC の還元性が発揮されて SiO や Si が生じることが示されている。したがって、この温度領域において SiC は還元性を示し、これが Pu を 3 価に還元する可能性が示唆される。

次に、SiC-MOX 粉末を加熱したとき、低温領域 ($1,200^\circ\text{C}$, $1,300^\circ\text{C}$) より高温領域 ($1,400^\circ\text{C}$, $1,500^\circ\text{C}$) で加熱したときの方が PuO_2 - UO_2 の固溶および SiC-MOX の反応がより進行していることが Fig. 12 に示した XRD の測定結果からわかる。一方、両試料を室温で硝酸に溶解すると Pu の溶解率は高温領域で加熱した試料の方が、低温領域で加熱した試料と比べて小さい。この理由を考えてみる。加熱した SiC-MOX 粉末の物性は、加熱温度が $1,200 \sim 1,500^\circ\text{C}$ において加熱温度の上昇とともに Fig. 6 や Fig. 7 に示されるように、比表面積が減少し平均粒子径は増加する。これは、加熱温度が上昇すると粉末粒子同士の合体・粒成長によって微細な粉末間の境界は消失して粉末の密度は上昇するとともに、大きくなった粉末粒子の表面粗さが減少するためであると考えられる。この結果、室温での硝酸溶解時に硝酸と試料粒子の反応接触面は、低温領域で加熱した試料の方が高温領域で加熱した試料と比べて大きくなる。よって、低温領域で加熱した試料の方が溶解率は大きくなったと考えられる。

加熱試料の溶解率が向上した要因は、以下の 3 つの効果によるものであると考える。

① 珪酸塩の生成による影響

加熱試料を室温で硝酸に溶解し、溶解液をろ過するとろ紙上に不溶解性の残渣が残る。 $1,300^\circ\text{C}$ - N_2 雰囲気中で加熱した SiC-MOX 粉末 (試験 No. 2) を室温で硝酸に溶解した時の溶解前後試料の XRD 測定結果を Fig. 15 に示す。溶解前試料と溶解残渣の XRD スペクトルを比較すれば明らかのように、溶解前にあった珪酸塩のピークのうち $\text{Pu}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ のピークは、溶解後にはほとんど消失している。このことから、 $\text{Pu}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ の形態をもつ珪酸塩が生成し、この化合物が Pu の溶解に寄与していることを示している。したがって、珪酸塩を合成して Pu の溶解率を向上させるためには、この形態の珪酸化合物が効率よく生成する条件を見い出すことが重要である。

一方、珪酸塩のうち、 La_2SiO_5 のデータと合致したピークは、溶解前後の試料でピークの高さがほとんど変わらず室温では硝酸には溶け難いと考えられる。これについては、Fig. 15 より La_2SiO_5 や Ce_2SiO_5 が多く生成している $1,500^\circ\text{C}$ で加熱した条件である Fig. 17 をみると溶解前後でピークの高さに違いが少なく、この形態の珪酸塩が室温の硝酸に溶け難いことを示している。また、 $1,500^\circ\text{C}$ で処理した試料では Fig. 17 の下側に示したように、 PuSi_2 のような珪化物と思われるピークやその他多数の不明ピークを検知している。これらの珪化物は、 La_2SiO_5 や Ce_2SiO_5

のピークと同様に溶解前後でピークの高さがほとんど変わらないので、室温では硝酸には溶け難いと考えられる。

② PuO_2 の微細化による影響

MOX 粉末を $1,300^\circ\text{C}$ で加熱すると Table 4 の下から 2 段目に示したように、比表面積は $0.2(\text{m}^2/\text{g})$ と極端に小さくなり、平均粒子径は、Fig. 9 の SEM 観察結果から $30 \sim 50(\mu\text{m})$ まで大きくなる。一方、SiC と混合した SiC-MOX 粉末は、 $1,300^\circ\text{C}$ で加熱しても、その比表面積は加熱前の値とほとんど変わらない。この粉末を室温で硝酸に溶解した後の残渣の比表面積は、 $35 \sim 38(\text{m}^2/\text{g})$ と非常に大きな値を示した。この理由として、溶解可能な $\text{Pu}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ が試料中に広く均一に分散しているため、その可溶な化合物が溶解することで試料に細孔が多数生じて比表面積を増大させたと考える。これにより、MOX 粉末中の PuO_2 が微細化され、珪酸塩が合成されずに PuO_2 の形態のまま残っている Pu であっても微細化されることで反応性が増大して PuO_2 の形で溶解されたものと考えられる。

この結果は、Fig. 8 の SEM 写真からも明らかである。SiC-MOX 粉末を加熱した試料の外観は、Fig. 4(a) に示した加熱前の SiC-MOX 粉末の外観とほとんど変わらないが、MOX 粉末だけを加熱した試料では Fig. 9(b) のように大きな粒成長が起こっていることがわかる。

この結果から、MOX 粉末を SiC 粉末と混合して加熱することにより、MOX 粉末中の PuO_2 と SiC が反応することで MOX 粉末の粒成長が抑えられ、MOX 粉末中の PuO_2 の一部が溶解可能な Pu 珪酸塩となり硝酸に溶解して、 PuO_2 が微細化するので PuO_2 が室温の硝酸に溶解したと考える。

③ Pu の原子価による影響

Table 3 に示した原料に用いた MOX 粉末中の PuO_2 と UO_2 の格子定数は既報値¹⁵⁾ (PuO_2 : $5.3960\text{\AA}$, UO_2 : $5.4702\text{\AA}$) に近い値を示しており、原料の MOX 粉末の状態では固溶はさほど進行していないことがわかる。次に、 $1,200^\circ\text{C}$ 以上で加熱した SiC-MOX 粉末の PuO_2 と UO_2 のピークは Fig. 12(b) の上側に示したように PuO_2 と UO_2 のピークが 1 本になっており固溶している。Fig. 11 に示した加熱温度に対する試料の格子定数をみると低温度で加熱する方が格子定数は大きくなっていることがわかる。これは低温度で加熱した試料の方がイオン半径の大きな 3 価の Pu の割合が高い可能性を示している。硝酸への溶解性が高い 3 価の Pu が生じることで溶解性が向上している可能性があると考えられる。

V. 結 論

MOX 粉末に SiC 粉末と混ぜた後に粉末状のまま $1,300^\circ\text{C}$ 前後に加熱することで、MOX 粉末中の Pu を室温の硝酸で溶解するときの溶解率を 10% から 70% へ大幅に向上できることを確認した。この研究において、室温の硝酸に溶け難い Pu が溶解できるようになったのは、以下の

3つの理由であることを示した。

① 珪酸塩の生成

Pu 珪酸塩のうち、 $\text{Pu}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ が生成し、室温の硝酸に溶解する。

② 二酸化 Pu の微細化

珪酸塩生成のための加熱時に粒成長が生じないように比較的低温条件(1,300℃以下)で加熱することで、SiC-MOX 粉末の反応面積を大きく確保できる。また、 PuO_2 の一部が珪酸塩になっており、珪酸塩は硝酸で溶かされると残る PuO_2 は結果として著しく微細化することで、 PuO_2 の形態でも溶解しやすくなる。

③ Pu の原子価

1,200~1,500℃の温度領域では、SiC の還元力により Pu が 3 価となっている可能性がある。1,200℃で加熱した試料の格子定数が最も大きな値を示しており、Pu が 3 価となることで溶解性が向上する要因の 1 つであると考えられる。

本報執筆に当たって、20 年も前にこの現象に気付かされていた高橋芳晴氏、追試を行われた高橋直樹氏と向 泰宣氏、原稿執筆時にご指導、ご教授頂いた九州大学名誉教授古屋廣高氏、および本研究に携わった数多くの関係者に深く感謝の意を表します。

— 参考文献 —

- 1) A. L. Uriarte, R. H. Rainey, *Dissolution of High Density UO_2 , PuO_2 , and UO_2 - PuO_2 Pellets in Inorganic Acids*, ORNL-3695 (1965).
- 2) D. Vollath, H. Wedemeyer *et al.*, "On the dissolution of (U, Pu) O_2 solid solutions with different plutonium contents in boiling nitric acid," *Nucl. Technol.*, **71**, 240-245 (1982).
- 3) S. Sakurai, S. Tachimori, J. Akatsu, T. Kimura, Z. Yoshida, H. Mutoh, T. Yamashita, K. Ohuchi, "Dissolution of plutonium dioxide by electrolytic oxidation method, (I) Determination of dissolution conditions and preliminary test for scaling-up," *Nihon-Genshiryoku-Gakkai Shi (Trans. At. Energy Soc. Jpn.)*, **31**[11], 1243-1250 (1989), [in Japanese].
- 4) M. Umeda, M. Nakazaki, T. Kida *et al.*, *Characteristics of MOX Dissolution with Silver Mediated Electrolytic Oxidation Method*, JAERI-Tech, 2003-024 (2003), [in Japanese].
- 5) Development section, Conversion technology development division, Tokai works, "Design and tests of wet recovery equipment using solvent extraction by pulsed column," *PNC Tech. Rev.*, **59**, 50-55 (1986), [in Japanese].
- 6) H. Oshima, "Development of microwave heating method for co-conversion of plutonium-uranium nitrate to MOX powder," *J. Nucl. Sci. Technol.*, **26**, 161-166 (1989).
- 7) Y. Kato, T. Kurita, T. Abe, "Reaction mechanism of denitration of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ by the microwave heating," *Nihon-Genshiryoku-Gakkai Shi (Trans. At. Energy Soc. Jpn.)*, **4**, 77-83 (2005), [in Japanese].
- 8) K. Asakura, Y. Kato, H. Furuya, "Characteristics and sinterability of MOX powder prepared by the microwave heating denitration method," *Nucl. Technol.*, **162**, 265-275 (2008).
- 9) Y. Ohuchi, M. Hirao, M. Sato *et al.*, *Standard analysis work procedure, —Plutonium Conversion Development Facility Version—*, PNC TN8520 92-003 (1992), [in Japanese].
- 10) Y. Tokoro, S. Terakado, T. Wada *et al.*, *The Outline of Nondestructive Analysis Equipment*, PNC report PNC TN8440 95-040, 3-4 (1995), [in Japanese].
- 11) T. Hosoma, K. Ichige, Y. Takahashi, "History of 20 years demonstration of Pu-U co-conversion process using a microwave heating direct denitration method, —Operational experiences and developments at the plutonium conversion development facility—," *JNC Tech. Rev.*, **24**, 11-26 (2004), [in Japanese].
- 12) T. Uchida, S. Nakamichi, T. Sunaoshi *et al.*, "Phase states in the Pu-Si-O ternary system," *IOP Conf. series; Mat. Sci. Eng.*, **9**, 012004-1 (2001).
- 13) C. M. Silva, T. B. Lindemer, R. D. Hunt *et al.*, "Evaluation of sintering effects on SiC-incorporated UO_2 kernels under Ar and Ar-4% H_2 environments," *J. Nucl. Mater.*, **443**, 596-602 (2013).
- 14) E. A. Gulbransen, S. A. Jausson, "The high temperature oxidation, reduction, and volatilization reactions of silicon and silicon carbide," *Oxidation Met.*, **4**[3], 181-201 (1972).
- 15) M. Kato, H. Uno, T. Tamura *et al.*, "Phase relation of mixed oxide fuel containing Np and Am," *Proc. Eighth Actinide Conf., Actinides 2005*, Manchester, UK, 367-369 (2005).