九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

燃料デブリからの核物質回収のための酸溶解特性評価に係る研究

池内, 宏知

https://hdl.handle.net/2324/5068219

出版情報：Kyushu University, 2022, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

（様式２）

氏　　名　：池内　宏知

論 文 名　：燃料デブリからの核物質回収のための酸溶解特性評価に係る研究

区　　分　：甲

論　文　内　容　の　要　旨

福島第一原子力発電所の過酷事故では、炉心構成材料（UO_2 燃料、ジルカロイ、ステンレス鋼、B_4C 等）間の高温反応や水蒸気による構造材の酸化反応等を経て、酸化物相や金属相が入り混じった燃料デブリの形成に至ったと考えられている。燃料デブリ中に存在する U や Pu の同位体比や濃度は臨界評価において重要な情報であり、分析のための溶解手法の確立が不可欠である。硝酸溶解法は、ホットセル内での適用実績が豊富、かつ比較的簡便・迅速な前処理法であるが、定量分析の精度確保のためには、溶解率の向上が課題となっている。また、損傷炉心から取り出された後の燃料デブリの処理・処分方策を検討していく上で、既存の高レベル放射性廃棄物の区分概念との親和性を早期に見極める観点からは、通常の軽水炉燃料の再処理で用いられる「硝酸溶解技術」の燃料デブリへの適用範囲を明らかにしておく必要がある。

このように、分析技術の開発及び処理・処分方策の検討の双方において、燃料デブリの酸溶解特性を把握することは極めて重要なステップとなる。そこで本研究では、比較的簡便・迅速な分析プロセスの構築に資すること、及び既存の再処理技術の適用性の評価に資することを目的とし、燃料デブリ中で U 及び Pu を保持すると考えられる代表的な固相系を対象に、硝酸系での溶解特性を把握するとともに、各固相系からの U、Pu の回収可能性を評価した。

1 章では、燃料デブリの酸溶解特性の把握に対するニーズを整理するとともに、国内外における廃止措置や分析における既存溶解技術の適用事例を踏まえつつ、本研究の目的及びスコープを設定した。

2 章では、現時点では炉内に存在する燃料デブリ性状が不確かである点を踏まえ、種々の条件下での熱力学計算により燃料デブリの構成相を推定するとともに、U や Pu が選択的に分配されうる固相系を選定した。計算ではまず U のふるまいに着目し、Pu のふるまいについても既往知見をもとに議論した。計算の結果、燃料デブリ中で U が取りうる化学形は、事故進展過程での鋼材成分（ステンレス鋼）の局在化や、局所的な酸素濃度の変化に強く影響されることが分かった。特に、金属の Zr が残留するような低酸素条件では金属相側に U が移行し、比較的安定な金属間化合物として $Fe_2(Zr,U)$（Laves 相）を形成することが分かった。

3 章では、比較的単純な固相系として、照射済燃料（UO_2–PuO_2 系）の硝酸溶解性に着目し、難溶性物質である PuO_2 の固溶濃度（モル比 Pu/(U+Pu)：以後 Pu 含有率と呼ぶ）が高い条件における硝酸溶解法の適用性について論じた。高速実験炉「常陽」で照射された MOX 燃料（Pu 含有率 < 27 %、燃焼度約 40–64 GWd/t）を用い、硝酸溶液中での溶解率データの取得及び速度解析により、溶解速度の Pu 含有率依存性を調べた。その結果、Pu 含有率が 18 % より高い条件では溶解速度が指数関数的に減少することが分かった。しかしながら、Pu 含有率が 30 %程度までの条件であれば、実用時間内（数時間）で溶解反応が終了し、U、Pu の回収率として 99 % 以上が見込まれると考え

られる。ただし、U 及び Pu の全量を確実に回収したい場合は、フッ酸添加による未溶解の PuO_2 の回収が必要と考えられる。

4 章では、UO_2–ZrO_2(–PuO_2)系の溶融固化物を対象に、様々な Zr 含有率（モル比 Zr/(U+Pu+Zr)）を持った固溶体試料を用いて硝酸単独での溶解に対する適用範囲を調べるとともに、溶解率の向上策について論じた。その結果、Zr 含有率が 30 % 程度を超えない範囲では、固相は主に立方晶単相からなり、U、Zr、及び Pu の調和溶解、及び実用時間内での溶解終了が見込まれた。Zr 含有率がこれを超えると、U と Pu と比較して Zr の溶解が抑えられるとともに、溶解速度自体も大幅に低下し、実用時間内での溶解が困難となった。これは、表面において正方晶や単斜晶といった高 Zr 含有率の相が硝酸に対して安定に存在するためと考えられる。このように、高 Zr 含有率の試料に対しては硝酸単独での溶解は適さないが、微量のフッ酸添加により溶解率が大幅に向上し、実用時間内での溶解の可能性が示された。これは、自由な HF による Zr–O 結合の破壊が促進されること、及び Zr のフッ化物錯体が安定に溶存できることに起因すると考えられる。

5 章では、ステンレス鋼とジルカロイとの反応で生じる SUS–Zry 系合金を対象に、酸溶解（硝酸系、塩酸系）の実現性について論じた。このような合金相に固溶する U や Pu の割合は極めて小さいと考えられるが、回収率を向上させる観点では、金属系のデブリに対して溶解可能な手段を確保しておく必要がある。SUS–Zry 系溶融固化物（複合相）の酸溶解性を浸漬試験により調べた結果、硝酸系での溶解は見込まれず、塩酸系で継続的な溶解を示すことが分かった。固相の表面には大気との接触によると思われる ZrO_2 を主成分とする被膜が形成されていたことから、溶解速度の向上には、硝酸・フッ酸の混酸系など、この被膜を不安定化させる試薬と併用していくことが望ましい。

6 章では、本研究の成果を総括するとともに、分析技術開発及び処理・処分可能性の検討の双方の観点から、過酷事故を起こした福島第一原子力発電所の廃止措置に貢献できる点を整理した。