

晶析法におけるPu (VI) 挙動把握試験

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2001年 3月

三菱マテリアル株式会社

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下さい。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4-49
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)
2001

晶析法におけるP u (VI) 挙動把握試験

矢野 肇* 西村建二*
近沢孝弘* 寺前直樹*

要 旨

晶析法は不純物を含む大量のU溶液から、Uのみを部分的に回収するのに適しておりPUREX法を基盤とする新しい再処理施設の要素技術として適合すると思われる。

晶析法適用プロセスの実用化検討に必要なデータのうち、P uの析出に関するデータが不足していたため、昨年度から原子価ごとのP u析出データの採取を開始している。昨年度は、P u (IV) の挙動を把握する試験を実施し、現在想定している晶析試験条件下ではP uの原子価を4価に調整すればP u結晶は析出しないことを確認した。

そこで本年度は、晶析法適用プロセスにおける想定晶析条件下でのP u (VI) の挙動把握を目的とし、P u原子価を6価に調整して、P u結晶析出温度データを取得した。また、U-P u混合系で、UとP uの共析出が生じるか否かの確認を目的としたピーカ規模の晶析試験を実施した。試験は昨年度と同様に、英国AEA Technology Harwell研究所にて実施し、結果の評価を三菱マテリアルが実施した。

本年度の試験結果は以下の通りである。

(1) P u (VI) 晶析試験

P u (VI) 溶液について、硝酸濃度6 M、P u濃度を50, 100, 200gPu/ℓでの晶析試験を行い、-60℃まで冷却した結果、H₂Oの結晶及びHNO₃・3H₂Oの結晶混合物は生成したが、硝酸フルトウムの結晶は生成しなかった。

(2) U-P u混合系での晶析試験

U-P u (VI) 混合溶液について、10℃及び0℃までの冷却試験を行った。

この結果、当初想定していないU-P u (VI) の共晶析が観察された。生成した結晶は鮮やかなオレンジ色であり、P u (VI) の結晶の同伴が明白である。共晶析した原因は、両者の化学形が非常に近く、結晶系も同じであり、格子定数も非常に近いことによりUNH結晶にP u (VI) 結晶が誤って取り込まれるためであると考えられる。

U-P u (VI) の共晶析データは、Uの代わりにP uが析出するものとして、UNH単身での晶析データとほぼ近いことが確認された。

報告書は、三菱マテリアル株式会社が核燃料サイクル開発機構との契約により実施した業務成果に関するものである。

開発機構担当課：東海事業所 環境保全・研究開発センター
先進リサイクル研究開発部 先進再処理技術開発グループ

* 三菱マテリアル株式会社

Pu (VI) Nitrate Crystallization Behavior Confirmation Experiment

Hajime Yano Kenji Nishimura
Takahiro Chikazawa Naoki Teramae

Abstract

Crystallization procedure is considered to have an advantage in recovering rather pure uranium from contaminated uranium solution and to be applicable for a new reprocessing process.

It is considered necessary to collect data for Pu crystallization for design of the process with crystallization procedure. Last year the test for Pu(IV) nitrate crystallization was performed and it was confirmed that Pu crystallization is not observed under supposed crystallization condition if Pu valence is adjusted to 4.

In this study, two type beaker tests were performed,

- ① Pu(VI) nitrate crystallization test to confirm a behavior of Pu (VI) nitrate under crystallization condition.
- ② U-Pu(VI) nitrate crystallization test to confirm a U-Pu(VI) co-crystallization phenomena

These tests were performed in AEA Technology Harwell Laboratory and the results were examined by Mitsubishi Materials Corporation.

Test results were as follows.

(1) Pu (VI) crystallization test

- ① Pu(VI) nitrate solution of 200,100 and 50gPu/L with HNO₃ 6M were cooled down up to -60°C to confirm Pu(VI) nitrate crystallization or freezing of the solution.
- ② Crystal of H₂O and HNO₃ · 3 H₂O were observed but Pu(VI) nitrate crystallization was not observed.
- ③ We can estimate that Pu(VI) nitrate crystallization will not occurred in the reprocessing process with crystallization procedure.

(2) U-Pu(VI) nitrate crystallization test

- ① U-Pu(VI) mixed nitrate solution is cooled to 10°C and 0°C.
- ② U-Pu(VI) co-crystallization was confirmed by orange colored crystal in both cooling temperatures.
- ③ It is considered that Pu(VI) nitrate crystal is co-crystallized with uranyl nitrate crystal by the following reasons.
 - chemical formula of both crystal are similar.
 - crystal form is same and lattice parameters are very near.
- ④ U+Pu(VI) crystallization data is very near with uranyl nitrate crystallization data if Pu(VI) nitrate is considered to be crystallized in a same manner as uranyl nitrate.

This work was performed by Mitsubishi Materials Corporation under the contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison :

Recycle Process Technology Group, Advanced Fuel Cycle Technology Division,
Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

目 次

1. 目 的	1
2. 実施内容	2
2.1 Pu (VI) 晶析試験	2
2.2 U-Pu混合系での晶析試験	3
3. Pu (VI) 晶析試験	7
3.1 試験方法	7
3.2 試験結果	12
3.2.1 「200gPu/ℓ、6M HNO ₃ 」溶液の晶析試験結果	12
3.2.2 「100gPu/ℓ、6M HNO ₃ 」溶液の晶析試験結果	15
3.2.3 「50gPu/ℓ、6M HNO ₃ 」溶液の晶析試験結果	17
3.3 試験結果のまとめ	19
4. U-Pu混合系での晶析試験	23
4.1 試験方法	23
4.2 試験結果	25
4.2.1 「0℃冷却試験」の試験結果	25
4.2.2 「10℃冷却試験」の試験結果	34
4.3 試験結果の考察	37
5. まとめ	44
6. 今後の課題	45
参考文献	46

表目次

- 表 4.2.1 「0℃冷却試験」の分析データおよび解析結果
- 表 4.2.2 「10℃冷却試験」の分析データおよび解析結果
- 表 4.3.1 硝酸プルトニウム (VI) の結晶データ
- 表 4.3.2 硝酸ウラニル (VI) の結晶データ

図目次

- 図 2.1 晶析試験装置の概略構成
- 図 2.2 ろ過・洗浄試験装置の概略構成

- 図 3.1.1 晶析槽の概要図
- 図 3.1.2 晶析槽の外観（その 1）
- 図 3.1.3 晶析槽の外観（その 2）
- 図 3.1.4 メインクーラー外観図
- 図 3.1.5 2次冷却系外観図
- 図 3.2.1 「200gPu/l、6M HNO₃」溶液の冷却時及び昇温時の温度変化
- 図 3.2.2 「200gPu/l、6M HNO₃」溶液試験の試験終了後の Pu 溶液の紫外線／可視スペクトル
- 図 3.2.3 硝酸－水系の固液平衡状態図
- 図 3.2.4 「100gPu/l、6M HNO₃」溶液の冷却時及び昇温時の温度変化
- 図 3.2.5 「100gPu/l、6M HNO₃」溶液試験の試験終了後の Pu 溶液の紫外線／可視スペクトル
- 図 3.2.6 「50gPu/l、6M HNO₃」溶液の冷却時及び昇温時の温度変化
- 図 3.2.7 「50gPu/l、6M HNO₃」溶液試験の試験終了後の Pu 溶液の紫外線／可視スペクトル
- 図 3.3.1 各試験の Pu 濃度分析値の温度変化
- 図 3.3.2 蒸発乾固により生成した硝酸プルトニウム結晶の外観（その 1）
- 図 3.3.3 蒸発乾固により生成した硝酸プルトニウム結晶の外観（その 2）
- 図 3.3.4 硝酸プルトニウム結晶の SEM 像（その 1）
- 図 3.3.5 硝酸プルトニウム結晶の SEM 像（その 2）

- 図 4.2.1 晶析原料液の外観
- 図 4.2.2 晶析操作初期の外観
- 図 4.2.3 晶析操作終期の外観
- 図 4.2.4 「0℃冷却試験」の晶析操作時の冷却温度曲線
- 図 4.2.5 母液ろ過後の外観
- 図 4.2.6 生成結晶の第 1 回洗浄時の外観（その 1）
- 図 4.2.7 生成結晶の第 1 回洗浄時の外観（その 2）
- 図 4.2.8 生成結晶の第 2 回洗浄時の外観
- 図 4.2.9 生成結晶の第 3 回洗浄時の外観
- 図 4.2.10 得られた結晶サンプルの外観
- 図 4.2.11 得られたろ液および洗浄液サンプルの外観
- 図 4.2.12 「10℃冷却試験」の晶析操作時の冷却温度曲線

- 図 4.3.1 U-Pu 混合系晶析試験で得られた U,Pu 濃度と U 溶解度の関係
- 図 4.3.2 「0℃冷却試験」で得られた結晶の SEM 像 (その 1)
- 図 4.3.3 「0℃冷却試験」で得られた結晶の SEM 像 (その 2)
- 図 4.3.4 「0℃冷却試験」で得られた結晶の SEM 像 (その 3)
- 図 4.3.5 「0℃冷却試験」で得られた結晶の SEM 像 (その 4)

1. 目的

核燃料サイクル開発機構殿（以下、JNC殿と称す）において検討されている将来の湿式再処理技術では、処理で発生する廃液量を最小化することが重要な課題となっている。晶析法は不純物を含む大量のUから、Uのみを部分的に回収するのに適しており、PUREX法を基盤とする再処理施設の要素技術として適合すると思われる。

晶析法適用プロセスの実用化検討に必要なデータのうち、Puの析出に関するデータが不足していたため、昨年度から原子価ごとのPu析出データの採取を開始している。昨年度は、Pu（IV）の挙動を把握する試験を実施し、現在想定している晶析試験条件下ではPuの原子価を4価に調整すればPu結晶は析出しないことを確認した。

本年度は、晶析法適用プロセスにおける想定条件下でのPu（VI）の析出挙動把握を目的として、Pu原子価を6価に調整して、Pu結晶析出温度データを取得する。また、U-Pu混合系でUとPuの共析出が生じるか否かの確認を目的としたビーカー規模の晶析試験を行う。

2. 実施内容

2.1 Pu (VI) 挙動把握試験

Pu-HNO₃系の溶解度データは、比較的高濃度域でいくつかの情報があるのみであり、晶析条件及び臨界安全を考える上で、想定している晶析供給液濃度付近でのPu析出温度データを取得する必要がある。本年度は、Puの原子価を6価に調整し、Pu結晶の析出又は凝固温度の測定を行う。以下に当初想定した試験方法及び試験方法及び測定項目を示す。後述する試験方法の中では、本実験を実施したABA テクノ社における試験方法等を改めて示す。

(1) Puの原子価調整

Puの原子価をAg²⁺イオンにより酸化して6価に調整した後に、イオン交換によりAgを分離する。Puは不均化反応に伴う原子価変化が予想されるため、調整溶液中のPu(VI)が90%程度以上であること、及び試験期間中の原子価変化が無視できることを予め確認する。なお、Puの原子価は紫外/可視スペクトル分析で確認する。

(2) Pu (VI) 晶析試験

使用する晶析槽、冷却装置は平成11年度と同様とする。

- ①表2.1のPu溶液を、冷却速度(約1°C/min)で-60°Cまで冷却し、Pu溶液の温度を測定記録する。溶液温度が-60°Cに到達したら、温度制御機能により、Pu溶液を約1°C/minの昇温速度で昇温する。
- ②溶液温度が-40°Cに到達したら、溶液の攪拌を1分間停止し、静置する。その後、Pu溶液を晶析槽の中心部から採取し、攪拌を再開する。
- ③その後、-30°C、-20°C、-10°Cまで同様の昇温、攪拌停止、静置、サンプリングを繰り返す。
- ④なお、Pu(VI)の晶析温度は、Pu(IV)と較べて高いと想定され、溶液を-60°Cに冷却するまでに晶析温度が見出されると考えられる。従って、冷却温度については、晶析現象の発生に応じて、適宜変更するものとする。

表2.1 Pu溶液の濃度条件

溶液 No.	Pu濃度 (g/ℓ)	HNO ₃ 濃度(M)	Pu 原子価
1	50	6	6
2	100		
3	200		

(3) 試験結果のまとめ

- ・試験後のPu溶液の原子価を分析し、Puの原子価を確認する。
- ・Pu溶液の冷却時の温度の経時変化、溶液中の結晶或いは凝固の発生を確認する。
- ・Pu溶液の昇温時の温度の経時変化、溶液中の結晶或いは凝固の溶解を確認する。
- ・採取したサンプルの分析により、Pu濃度及び硝酸濃度を確認する。
- ・試験中の溶液及びPu結晶の析出状態等の外観は、適時写真及びビデオに記録する。

2.2 U-Pu混合系での晶析試験

Pu単独系と同様に、U-Pu混合系でのU及びPuの結晶析出挙動及び結晶析出データは、晶析操作条件及び臨界安全を考える上で重要である。

本年度は、想定している晶析供給液濃度にU-Pu混合硝酸溶液を調整し、U結晶を析出させ、U析出温度、U収率、Pu同伴率を測定する。

(1) 試験液の調整

硝酸ウラニル溶液及び硝酸Pu溶液を混合し、以下の濃度の試験溶液を調整する。

450gU/ℓ、 60gPu/ℓ、 HNO₃ 4.4 M、 100mℓ

なお、Puの原子価は6価に調整を行う。

晶析試験は冷却温度を10℃と0℃の2ケース行うため、1回の試験には50mℓずつ使用する。

(2) 晶析操作

晶析試験装置の概略構成を図2.1に示す。

①試験液は攪拌され、溶液温度は熱電対で測定される。容器は約50mℓの試験液を内蔵し、外部冷却ジャケットを備えている。冷媒は試験液を0℃まで冷却できるものを選定し、温度制御可能な冷却ループを備えているものとする。

②試験液を約40℃から、冷却速度約0.5℃/minで10℃又は0℃まで冷却する。

(3) ろ過・洗浄操作

ろ過・洗浄試験装置の概略構成を図2.2に示す。

①晶析操作により得られたUNH結晶を含むスラリの全量を、速やかに、ろ過・洗浄装置に移し、吸引ろ過する。

②ろ過・洗浄装置に残ったUNH結晶に対して、10℃（又は0℃）の硝酸ウラニル溶液で洗浄・ろ過する。

(4) 試験結果のまとめ

上記の試験中に適宜分析を行うことにより、10℃と 0℃の2ケースについて、以下の点に着目して試験結果をまとめる。

- ・母液、洗浄液のウラン濃度等から、晶析操作によるウランの収率を確認。
- ・洗浄前後のウラン結晶を溶解した分析結果から、UのP uに対するDFを確認。
- ・試験後の溶液中のP uの原子価を分析し、6 価の割合を確認。
- ・試験中の溶液及び結晶の析出状態等の外観は、適時写真及びビデオに記録する。

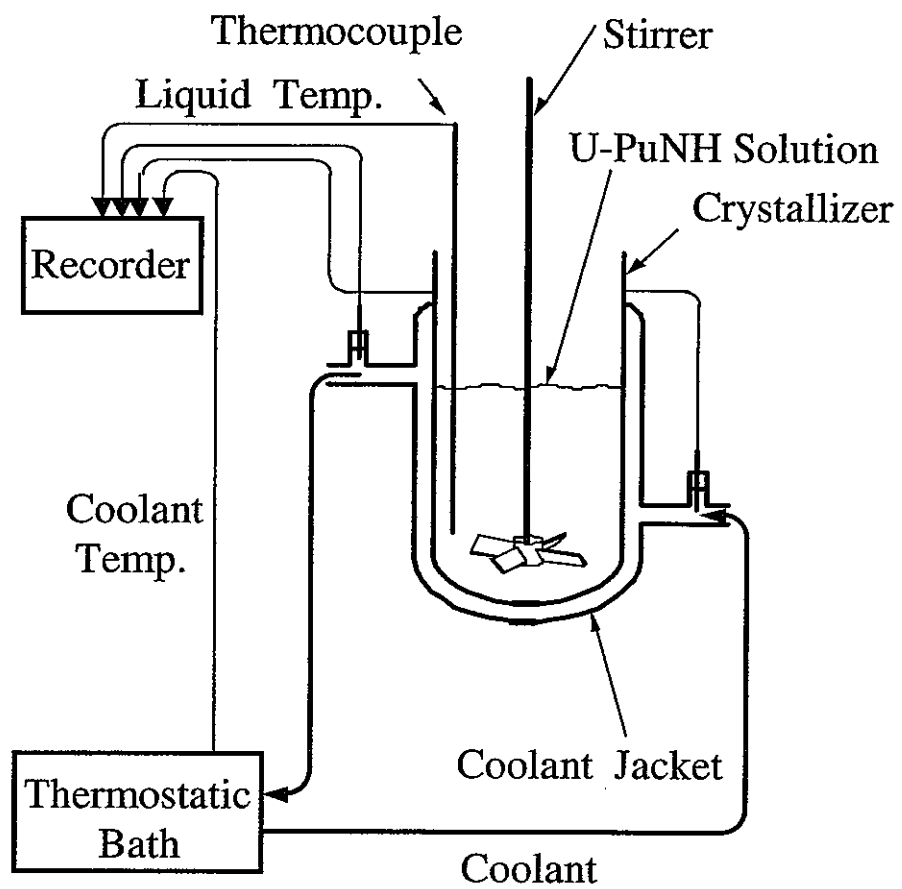


図 2.1 晶析試験装置の概略構成

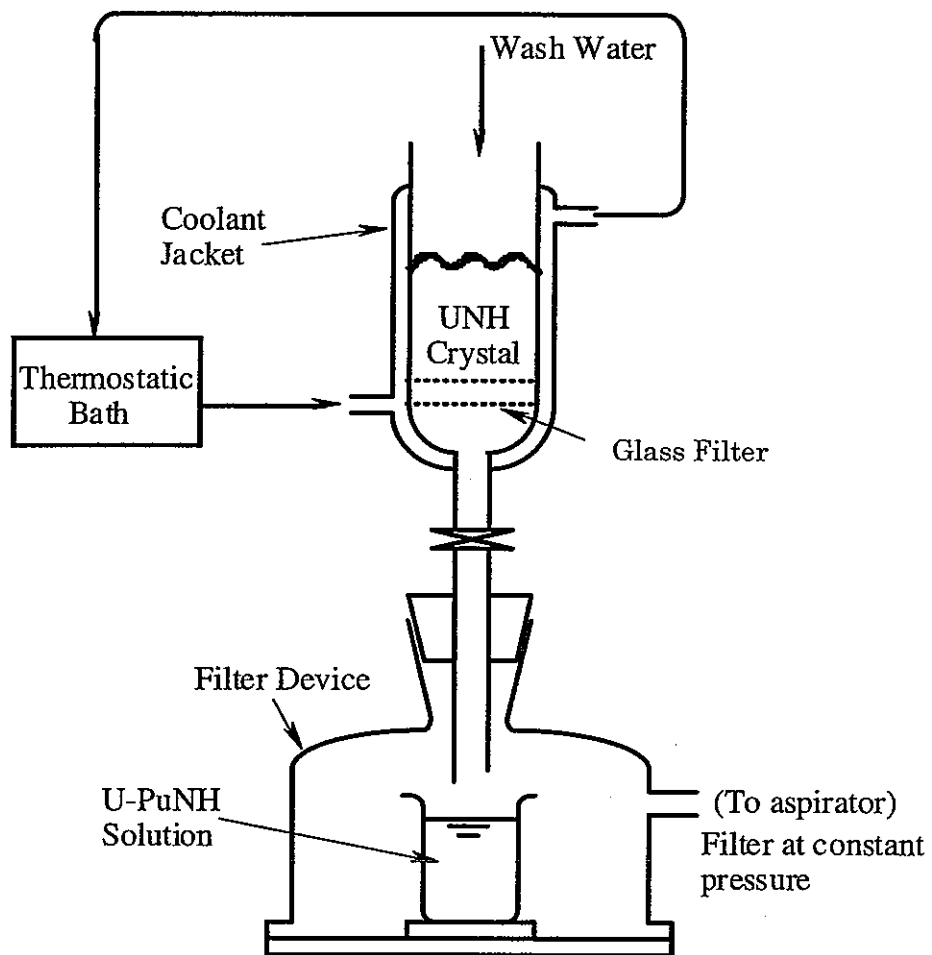


図 2.2 ろ過・洗浄試験装置の概略構成

3. Pu (VI) 晶析試験

本試験は、英国AEA Technology Harwell 研究所にて実施し、結果の評価を三菱マテリアルが実施している。試験報告書の英文原文を添付資料-1に示す。

3.1 試験方法

(1) Pu 溶液の調整

電気分解で得られた Ag^{2+} により硝酸Pu (IV) 溶液を酸化し、硝酸Pu (VI) 溶液を調整し、紫外線/可視スペクトル分析により、Pu (VI) を確認した。

硝酸Pu (VI) 溶液は30%TBP/n-ドカン で抽出し、0.1M硝酸で逆抽出することにより、Agを分離し、得られたPu 溶液は、表面に窒素を通過させることにより濃縮した。

最終的にPu 溶液は、紫外線/可視スペクトル によるPu (VI) の確認と、中和滴定による硝酸濃度の確認を実施した。

(2) 試験機器

試験に使用した晶析槽を図3.1.1、図3.1.2 及び図3.1.3 に示す。晶析槽はグローブボックス内に設置し、外側に冷媒が通過するジャケットを備えている。PTFE製の上部蓋から、攪拌羽根と熱電対が挿入されている。晶析槽は熱的絶縁の上に設置するが、横方向は溶液の内部状態が目視でき、晶析又は凝固が観察できるように、開放している。

試験に使用した冷却装置を図3.1.4 及び図3.1.5 に示す。ミクサー は図3.1.4 に示すHuber HS90である。ミクサー は、一次系の冷媒であるGALDEN HT90 を運転温度+50 ~ -120°Cの温度範囲で、晶析槽のジャケットに供給できる。一次系は水で冷却されており、図3.1.5 に示す2次冷却系が必要となる。2次冷却系は、2つのLAB plant RC75の水冷却器、長い銅製の冷却コイルによる水冷却器から構成されている。溶液温度の測定用熱電対は、実験の温度範囲についてNAMAS で検定されている。検定の結果、温度の読みが真値よりも少し(0.7°C) 高いことが確認され、この検定結果を用いて、実験温度プロフィールを作成した。

(3) 試験手順

以下の試験手順により試験を実施した。

なお溶液の攪拌は、記載の無いかぎり、常に継続しているものとする。

①Pu 溶液を冷却速度-1°C/minで-60°Cまで冷却して、Pu 溶液の温度を測定、記録する。

②溶液温度が-60°Cに到達したら、温度制御機能により、Pu 溶液を約1°C/minの昇温速度で昇温する。

③溶液温度が-40°Cに到達したら、溶液の攪拌を1分間停止し、静置する。その後、

Pu 溶液を晶析槽の中心部から採取し、攪拌を再開する。

- ④溶液温度が約 1°C/minの昇温速度で約-30°Cに到達したら、溶液の攪拌を1分間停止し、静置し、その後、Pu 溶液を晶析槽の中心部から採取し、攪拌を再開する。
- ⑤溶液温度が約 1°C/minの昇温速度で約-20°Cに到達したら、溶液の攪拌を1分間停止し、静置し、その後、Pu 溶液を晶析槽の中心部から採取する。

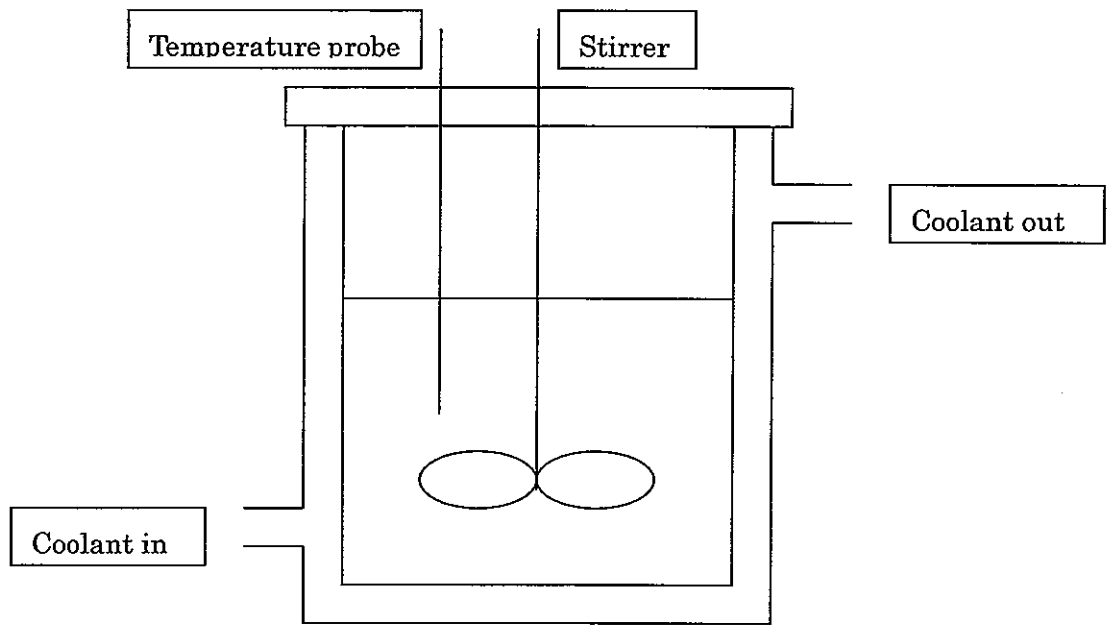


図 3.1.1 晶析槽の概要図

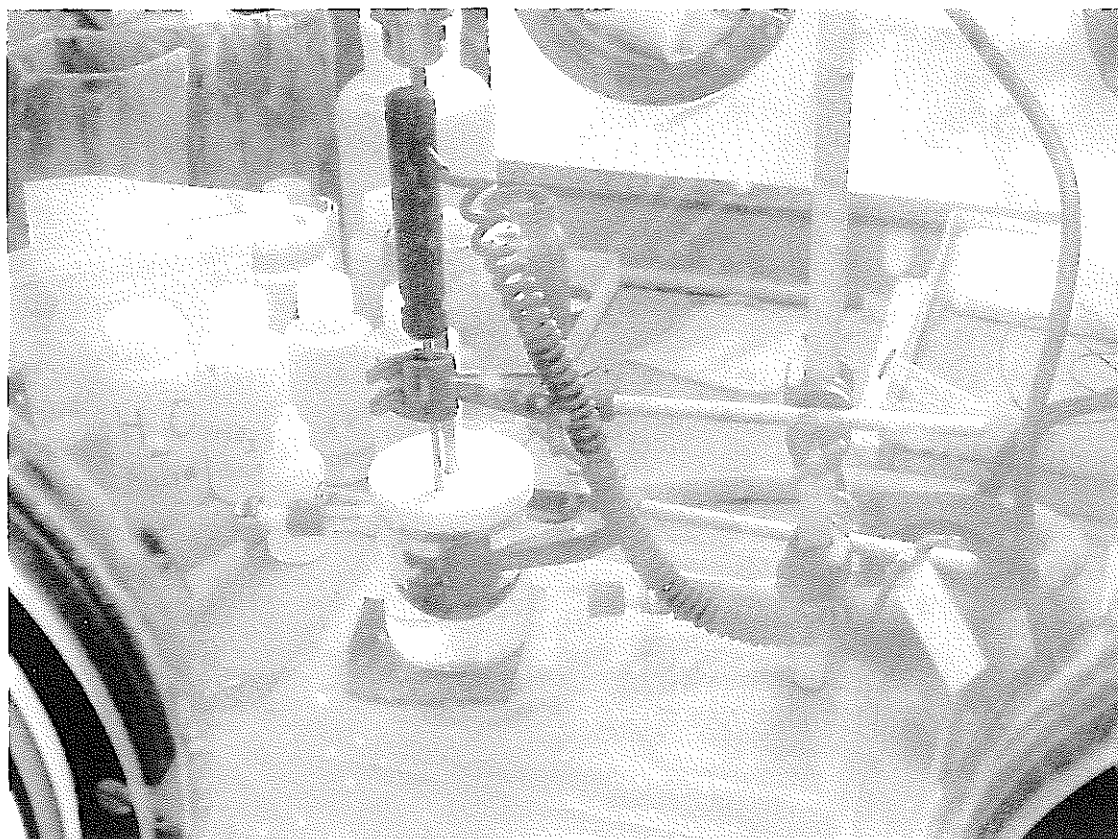


図 3.1.2 晶析槽の外観（その1）

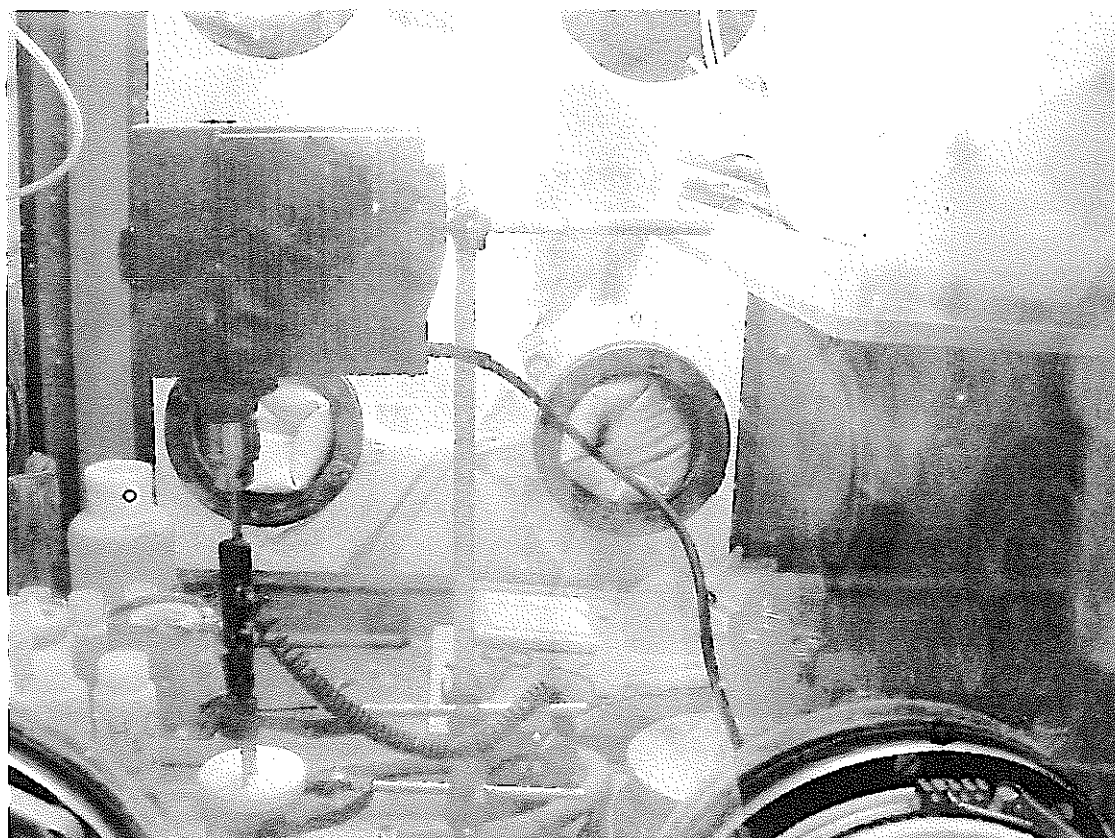


図 3.1.3 晶析槽の外観（その2）

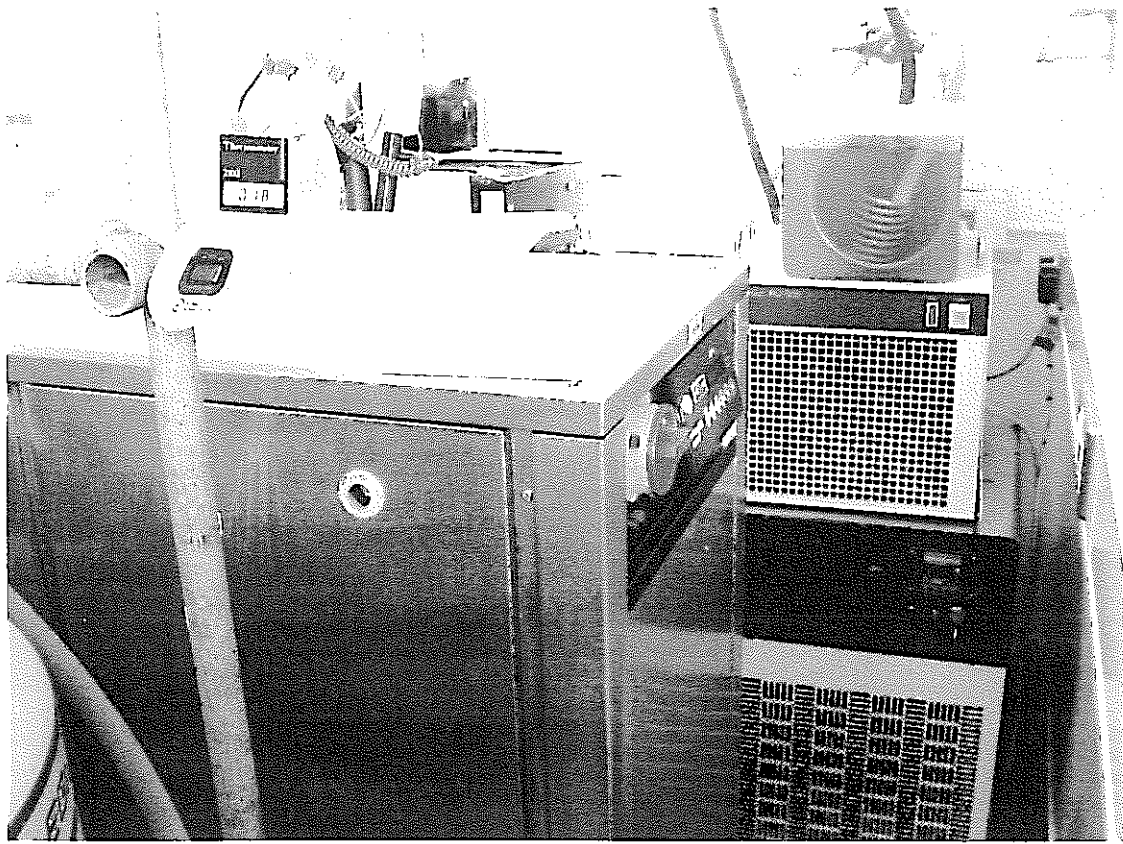


図 3.1.4 メインクーラー外観図



図 3.1.5 2次冷却系外観図

3.2 試験結果

3.2.1 「200gPu/ℓ、6M HNO₃」溶液の晶析試験結果

(1) Pu 溶液の調整

調整後の Pu 溶液の原液は、198g/L、6.1M硝酸溶液であった。この溶液は調整後、一晩放置し、目視観察したが、硝酸 Pu の結晶は観察されなかった。このことは、紫外線/可視ペクトルによる Pu (VI) 濃度の測定により確認されている。

(2) Pu 溶液の冷却時の状態の観察

Pu 溶液を約 $-1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却速度で -64°C まで冷却した。(図3.2.1 参照)

冷却時の温度の経時変化からも、結晶或いは凝固の生成は確認されず、また溶液の目視観察でも、溶液が黒色であり、凝固の生成を確認できなかった。

(3) Pu 溶液の昇温時の状態の観察

-64°C から $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で昇温し、 -50°C でのサンプリングの直後に、溶液が凝固し、 -36°C に昇温し、溶液に戻るまで、サンプリングが不能となった。(図3.2.1 参照)

(4) Pu 溶液の濃度変化データ

試験中にサンプリングした溶液をγスペクトルで分析した結果を Pu 濃度に換算した結果を、硝酸濃度と合わせて以下に示す。

溶液温度 ($^{\circ}\text{C}$)	Pu (VI) 濃度 (g/ℓ)	硝酸濃度 (M)
室温	198	6.1
-64	195	6.1
-60	195	6.1
-50	201	6.0
-36	198	6.0
-30	195	6.1
-20	194	6.1

(5) 試験結果の考察

- ①昇温曲線 (図3.2.1) によれば、 -43°C 付近から結晶の溶融が観察されている。この結晶は、平成11年度の試験でも観察されたように、 H_2O 及び $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶混合物が生成しているものと考えられる。この結果は、図3.2.3 の硝酸-水系の固液平衡状態図から得られる硝酸の共晶点 (-43°C) とほぼ一致している。
- ②試験終了後の Pu 溶液の紫外線/可視ペクトルの結果は図3.2.2 の通りであり、約 833nm での Pu (VI) のピークが明瞭に確認され、476nm に Pu (IV) のピークがないことが確認されている。

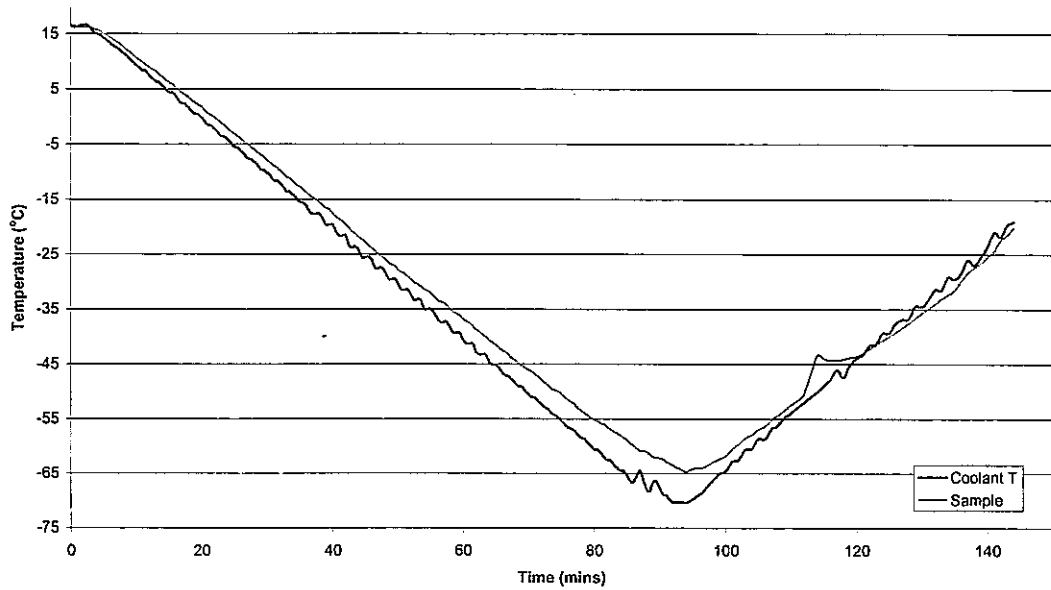


図 3.2.1 「200gPu/l、6M HNO₃」溶液の冷却時及び昇温時の温度変化

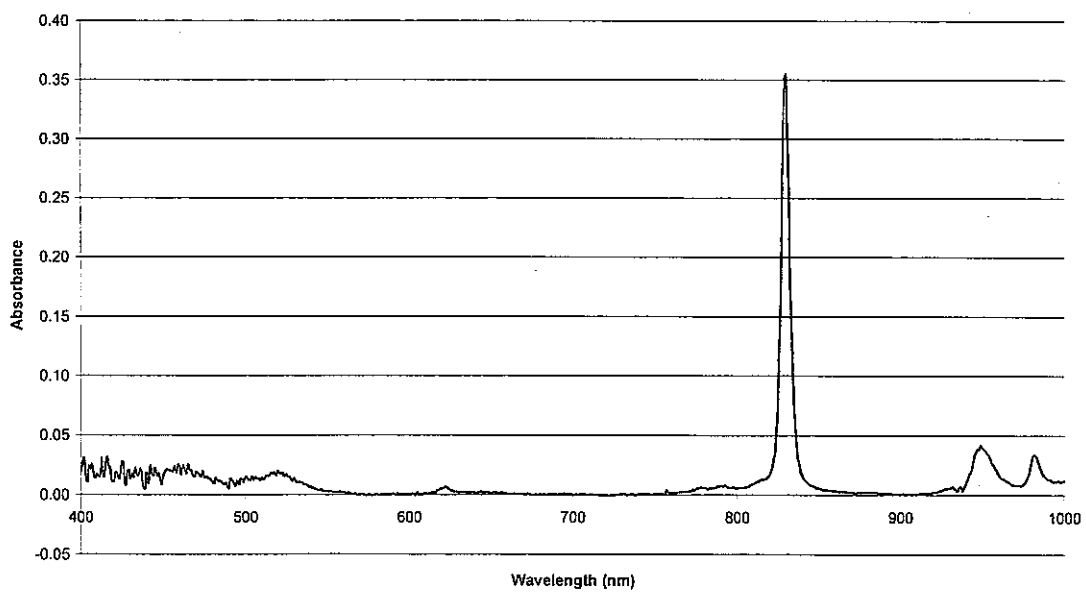


図 3.2.2 「200gPu/l、6M HNO₃」溶液試験の試験終了後の Pu 溶液の紫外線/可視スペクトル

硝酸-水系固液平衡状態図

John-Wiley & Sons, Inc. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of chemical Technology, 2nd Ed" (1963 ~) の文献から、硝酸は $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HNO_2 の複雑な3種類の結晶体が発生すると報告されている。例えば、3 N硝酸を冷却していくと過冷却を伴って徐々に水が結晶化してゆき、6 N硝酸まで濃縮し、硝酸の共晶点 (-43°C) で結晶体が発生する。

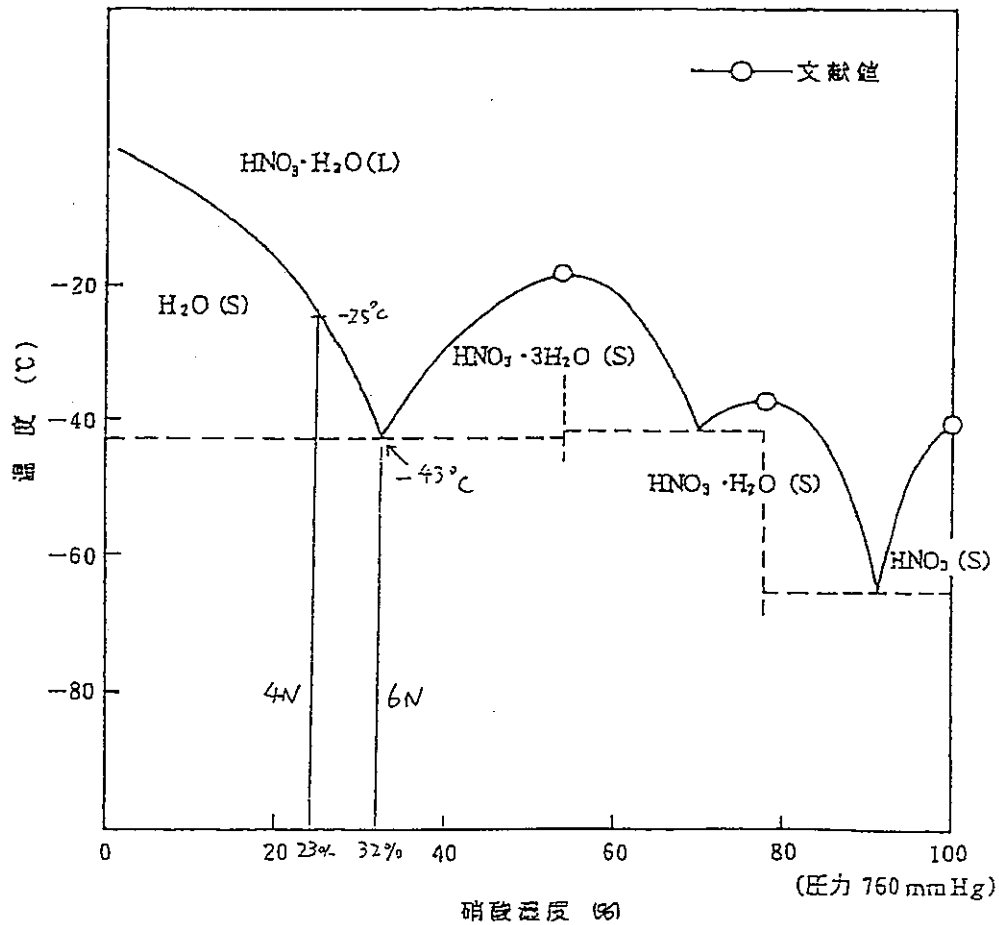


図 3.2.3 硝酸-水系の固液平衡状態図

3.2.2 「100gPu/ℓ、6M HNO₃」溶液の晶析試験結果

(1) Pu溶液の調整

調整後のPu溶液の原液は、102g/L、6.0M硝酸溶液であった。また紫外線/可視スペクトルによるPu(VI)濃度の測定により、Pu(IV)が測定下限値以下であることが確認されている。

(2) Pu溶液の冷却時の状態の観察 (図3.2.4 参照)

Pu溶液を約-1℃/minの冷却速度で室温(20℃)から-56℃まで冷却した。冷却時の温度の経時変化から、-50℃付近で凝固の生成が観察されている。但し、溶液の目視観察では、溶液が黒色であり、凝固の生成を確認できなかった。

(3) Pu溶液の昇温時の状態の観察

-56℃でサブリグを行った後、1℃/minの昇温速度で昇温し、-52℃、-48℃、-45℃、-40℃、-30℃及び-20℃でサブリグを行った。(図3.2.4 参照)

(4) Pu溶液の濃度変化データ

試験中にサブリグした溶液をγスペクトルで分析した結果をPu濃度に換算した結果を、硝酸濃度と合わせて以下に示す。

溶液温度(℃)	Pu(VI)濃度(g/ℓ)	硝酸濃度(M)
室温(20)	102	6.0
-56	114.8	6.4
-52	117.2	6.4
-48	108.3	6.2
-45	102.2	6.0
-40	105.0	6.0
-30	102.8	6.0
-20	102.7	6.0

(5) 試験結果の考察

上記の試験結果について、以下の考察を行った。

①昇温曲線(図3.2.4)によれば、-48℃付近から結晶の溶融が観察されている。この結晶は200gPu/ℓと同様にH₂O及びHNO₃・3H₂Oの結晶混合物と考えられ、-48℃以下で採取したサンプルのPu濃度及び硝酸濃度の上昇がH₂O及びHNO₃・3H₂Oの結晶混合物の生成を裏付けている。

②試験終了後のPu溶液の紫外線/可視スペクトルの結果は図3.2.5の通り200gPu/ℓの結果と同様である。

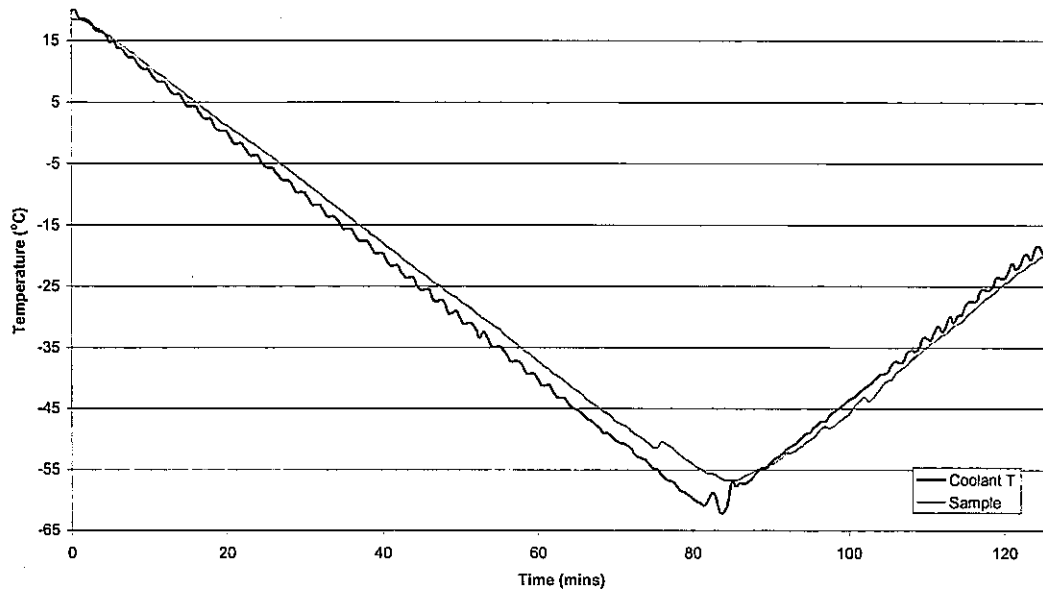


図 3.2.4 「100gPu/l、6M HNO₃」溶液の冷却時及び昇温時の温度変化

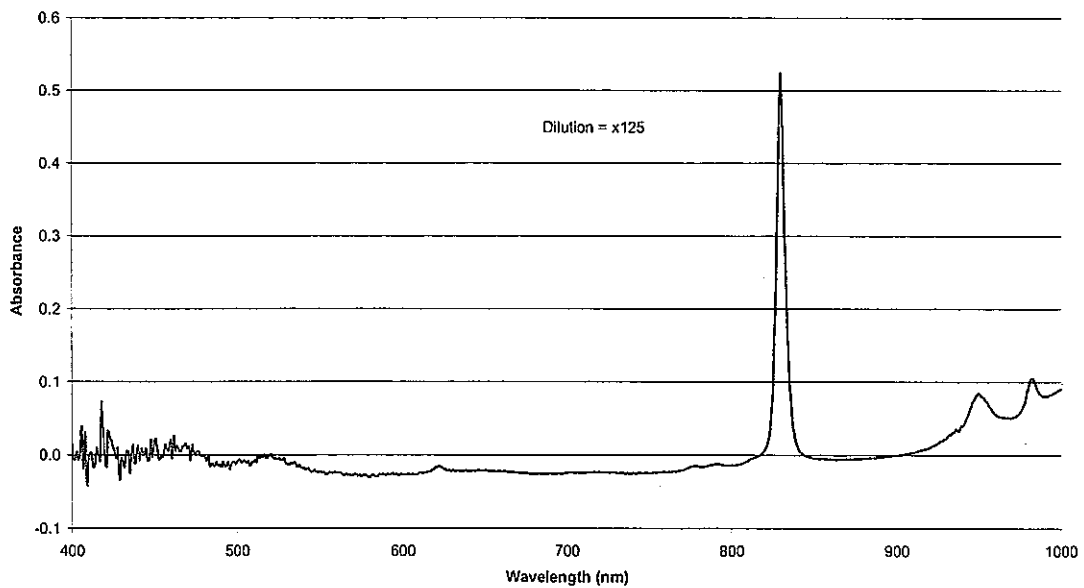


図 3.2.5 「100gPu/l、6M HNO₃」溶液試験の試験終了後の Pu 溶液の紫外線/可視スペクトル

3.2.3 「50gPu/ℓ、6M HNO₃」溶液の晶析試験結果

(1) Pu 溶液の調整

調整後の Pu 溶液の原液は、49.5g/L, 6.1M 硝酸溶液であった。また紫外線/可視スペクトルによる Pu (VI) 濃度の測定により、Pu (IV) が測定下限値以下であることが確認されている。

(2) Pu 溶液の冷却時の状態の観察 (図3.2.6 参照)

Pu 溶液を、室温から -20℃まで急冷した後に、約 -1℃/min の冷却速度で -50℃まで冷却した。冷却時の温度の経時変化から、-45℃付近で凝固の生成が観察されている。なお溶液の目視観察では、溶液が黒色であり、凝固の生成を確認できなかった。

(3) Pu 溶液の昇温時の状態の観察

-49℃でサブリグを行った後、1℃/min の昇温速度で昇温し、-47℃、-45℃、-40℃、-30℃及び-20℃でサブリグを行った。(図3.2.6 参照)

(4) Pu 溶液の濃度変化データ

試験中にサブリグした溶液をγスペクトルで分析した結果を Pu 濃度に換算した結果を、硝酸濃度と合わせて以下に示す。

溶液温度 (°C)	Pu (VI) 濃度 (g/ℓ)	硝酸濃度 (M)
室温 (20)	49.5	6.1
-49	52.6	6.3
-47	53.8	6.3
-45	52.6	6.2
-40	49.5	6.1
-30	48.4	6.1
-20	50.3	6.1

(5) 試験結果の考察

上記の試験結果について、以下の考察を行った。

- ①昇温曲線 (図3.2.6)によれば、-45℃付近から結晶の溶融が観察されている。この結晶は、200gPu/ℓ及び100gPu/ℓと同様にH₂O及びHNO₃・3H₂Oの結晶混合物が生成しているものと考えられ、-45℃以下で採取したサンプルのPu濃度及び硝酸濃度の上昇が、H₂O及びHNO₃・3H₂Oの結晶混合物の生成を裏付けている。
- ②試験終了後のPu溶液の紫外線/可視スペクトルの結果は図3.2.7に示す通り200及び100gPu/ℓの場合と同様である。

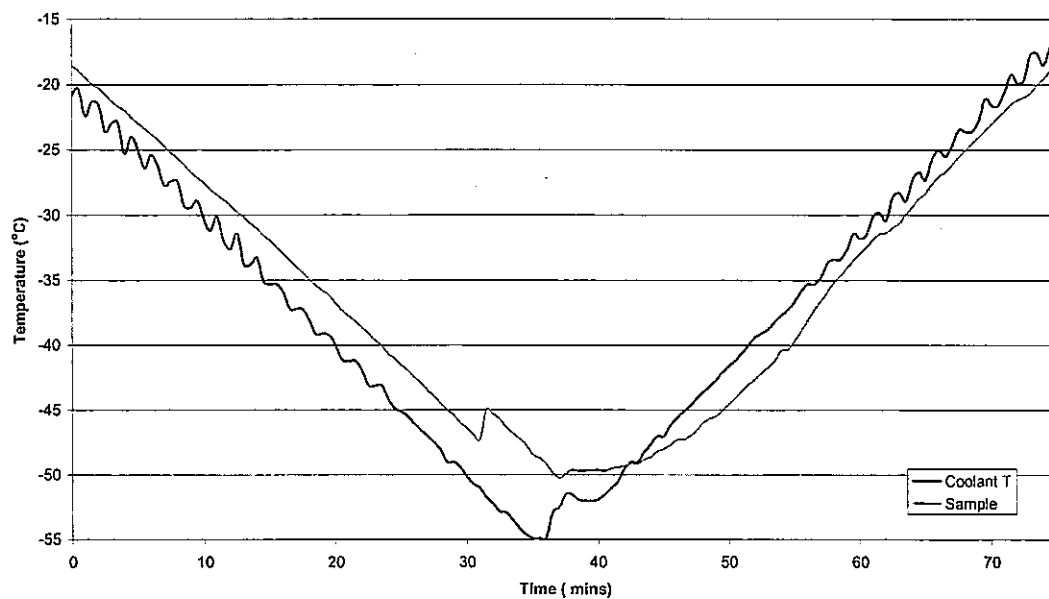


図 3.2.6 「50gPu/l、6M HNO₃」溶液の冷却時及び昇温時の温度変化

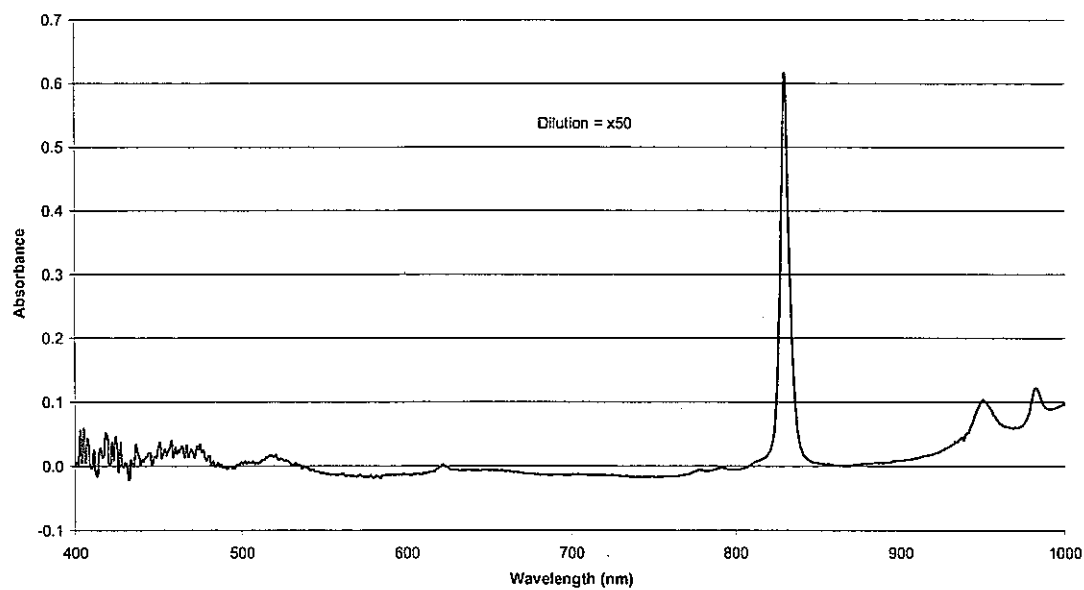


図 3.2.7 「50gPu/l、6M HNO₃」溶液試験の試験終了後の Pu 溶液の紫外線/可視スペクトル

3.3 試験結果のまとめ

Pu (VI) 晶析試験の結果をまとめると以下の通りとなる。

- ①硝酸プルトニウムの結晶が生成する可能性が高いと想定して今年度実施した、Puの原子価6価での晶析試験では、Pu濃度 200, 100, 50 gPu/ℓ、6M HNO₃ の条件では、硝酸プルトニウムの結晶は生成せず、H₂O の結晶及びHNO₃・3H₂Oの結晶混合物が生成している。
- ②硝酸Pu溶液の凝固点として、表3.3.1 の値が確認された。

表3.3.1 硝酸Pu溶液の凝固点データまとめ

	硝酸濃度 6 M
0gPu/ℓ	-43°C
50gPu/ℓ	-45°C
100gPu/ℓ	-48°C
200gPu/ℓ	-50°C

- ③各試験のPu濃度の分析値の温度変化を図3.3.1 に示す。

この結果、50及び 100gPu/ℓの場合に、結晶生成に伴う溶液のPu濃度上昇が示されている。一方、200gPu/ℓの場合には、溶液のサンプルに固溶体の巻き込みが避けられないため、Pu濃度の上昇がないものと考えられる。

- ④以上より、Puの原子価が6価であっても、硝酸Puの結晶が生成しない可能性が示された。

- ③今年度のPu (VI) 晶析試験の結果、残念ながら硝酸プルトニウムの結晶が生成しなかった。

このために、硝酸Pu 200gPu/ℓ溶液に窒素パージし、溶液を蒸発乾固させることにより、硝酸プルトニウムの結晶の作成を試みた。図3.3.2 及び図3.3.3 に蒸発乾固後の硝酸プルトニウムの結晶の写真を、図3.3.4 及び図3.3.5 に結晶のSEM写真を示す。

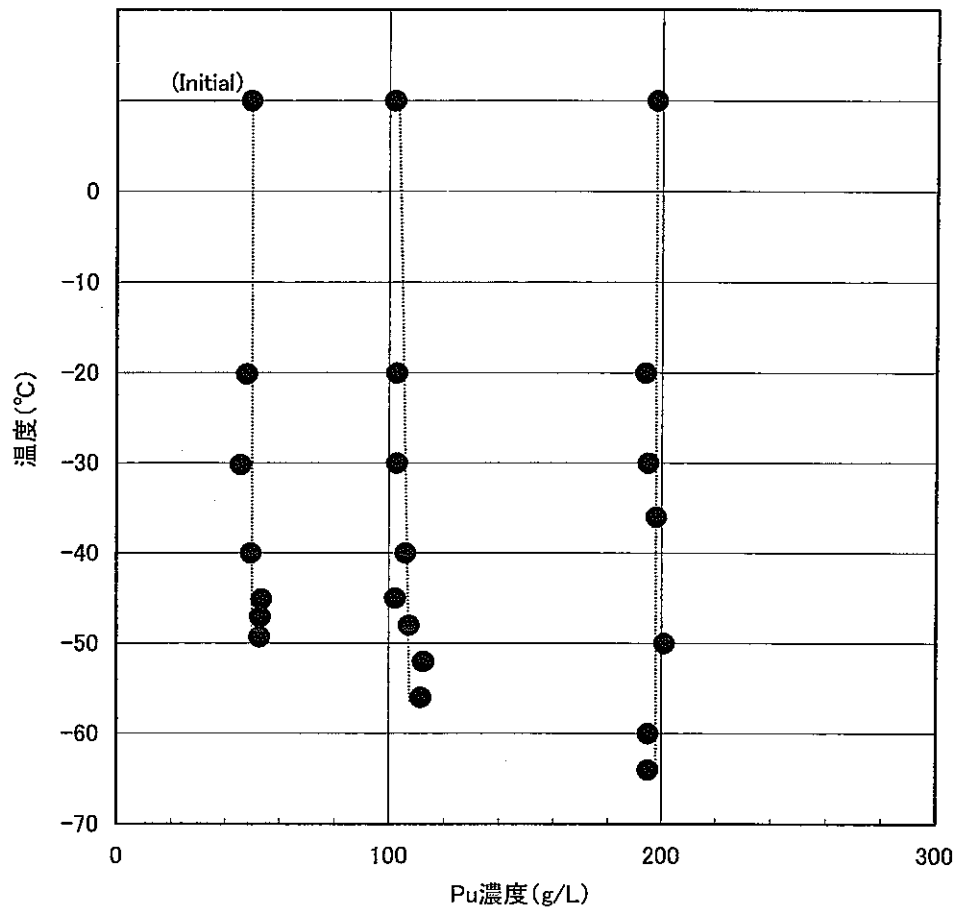


図 3.3.1 各試験の Pu 濃度分析値の温度変化

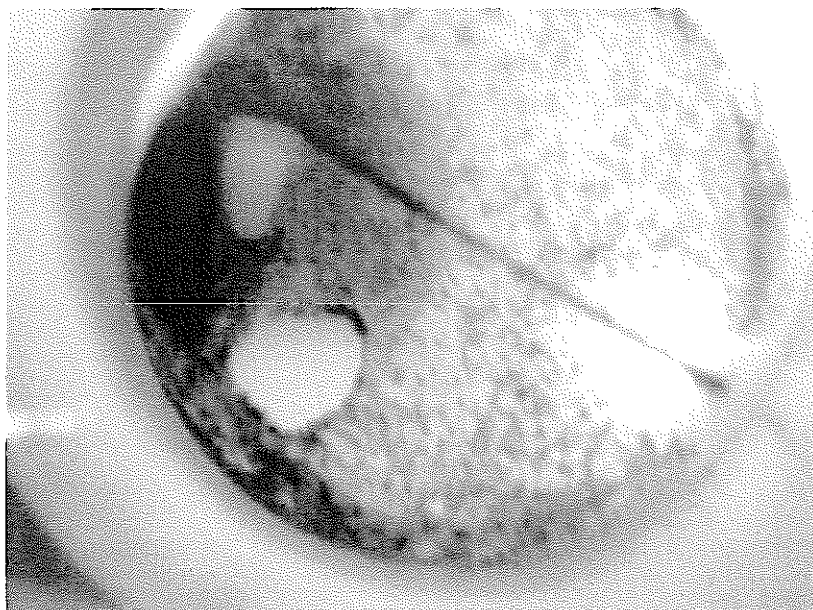


図 3.3.2 蒸発乾固により生成した硝酸プルトニウム結晶の外観（その1）



図 3.3.3 蒸発乾固により生成した硝酸プルトニウム結晶の外観（その2）

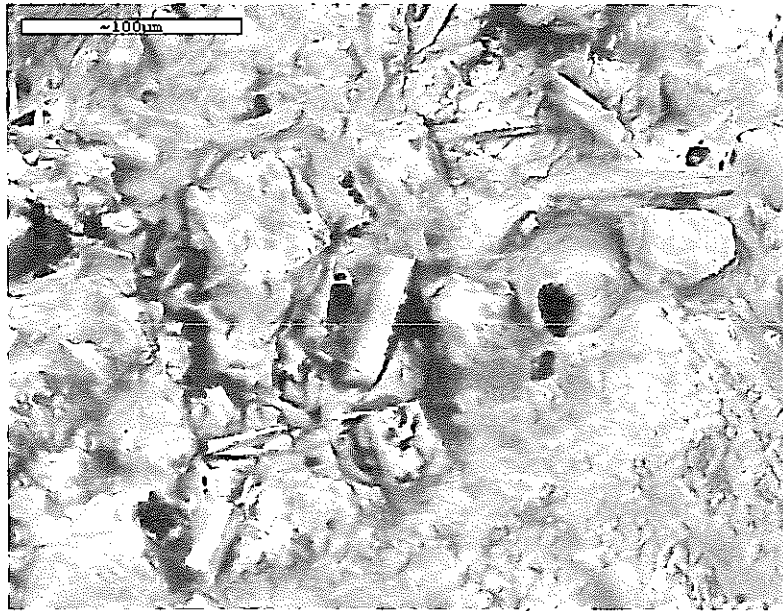


図 3.3.4 硝酸プルトニウム結晶の SEM 像 (その 1)

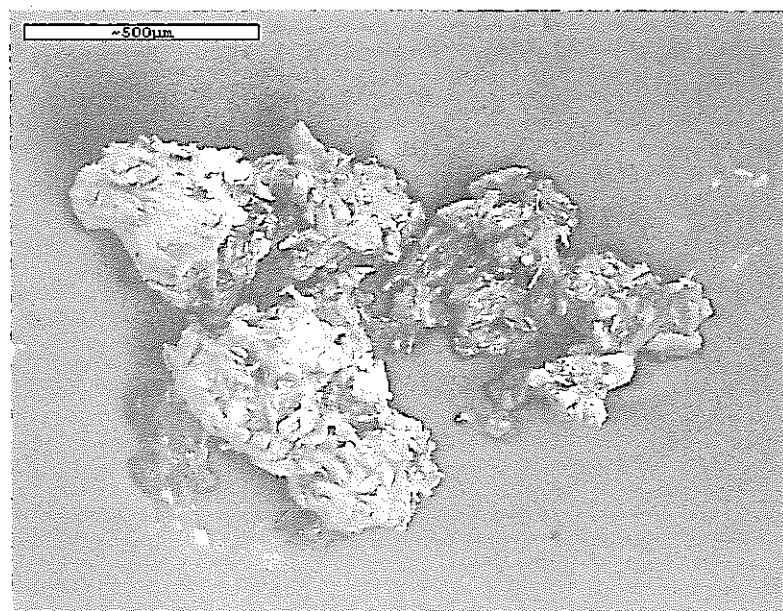


図 3.3.5 硝酸プルトニウム結晶の SEM 像 (その 2)

4. U-Pu混合系での晶析試験

本試験も、Pu(VI)晶析試験と同様に、英国AEA Technology Harwell 研究所にて実施し、結果の評価を三菱マテリアルが実施している。試験報告書の英文原文を添付資料-1に示す。

4.1 試験方法

(1) U-Pu溶液の調整

Pu(VI)晶析試験で使用したPu(VI)溶液を、硝酸ウラニル溶液と混合し、以下の濃度の溶液を調整した。なお、UNH結晶の洗浄時の洗浄効率を確認するために、Cs-137をトレーサーとして添加している。溶液の分析結果は以下の通りである。

	U(g/l)	Pu(g/l)	HNO ₃ (M)	Cs-137 kBq/ml	Pu原子価
10°C冷却試験用	446	59.7	4.6	64.4	6
0°C冷却試験用	446	60.8	4.6	38.2	6

(3) 試験手順

試験手順を以下に示す。

a. 晶析操作

晶析操作に使用するガラス製の晶析試験装置を図2.1に示す。

- ①晶析試験装置に冷却剤を供給し、溶液温度が40°Cに数分維持されるまで待つ。
- ②40°Cに保温したU-Pu試験溶液50mlを、晶析試験装置に張り込む。
- ③攪拌装置の運転を開始し、溶液が飛散しないように回転数を調整する。
- ④攪拌しながら、U-Pu試験溶液50mlを冷却速度-0.5°C/minで冷却する。
- ⑤試験溶液の状況を観察しながら、溶液温度が32°Cになったら、少量(約0.05g)のUNH結晶を種晶として、溶液に供給し、結晶の生成を促進させる。
- ⑥冷却が継続され、晶析槽の下部にUNH結晶が蓄積し、上部が溶液となった場合には、攪拌装置の回転数を増す。
- ⑦10°Cまで冷却すると、冷却を停止し、10°Cに維持し、攪拌を停止し、静置する。
- ⑧晶析槽内の上澄み液をサンプリングする。

b. ろ過・洗浄操作

ろ過・洗浄操作に使用される試験装置を図2.2に示す。

- ①UNH結晶の洗浄液として、10°Cの冷却試験の場合は、200gU/l、5M HNO₃、100mlを10°Cに冷却維持する。
- ②ろ過・洗浄装置に10°Cの冷却剤を供給する。

- ③ろ過・洗浄装置の下部バルブを開とし、アスピレータを起動する。
- ④晶析試験で得られたUNH結晶を含むスラリの全量を、ろ過・洗浄装置に移す。
- ⑤ろ液が落ちないことを確認して、アスピレータを停止する。
- ⑥ろ過・洗浄装置の下部バルブを閉とする。
- ⑦ろ過後のUNH結晶からサブリグする。(C-0)
- ⑧ろ液をサブリグする。(L-0)
- ⑨洗浄液25mlをろ過・洗浄装置に供給する。
- ⑩メッシュを用いて手動で、UNH結晶と洗浄液を数回攪拌し、下部バルブを開け、アスピレータを起動する。
- ⑪ろ液が落ちないことを確認して、アスピレータを停止する。
- ⑫ろ過・洗浄装置の下部バルブを閉とする。
- ⑬UNH結晶をサブリグする。(C-1)
- ⑭ろ液をサブリグする。(L-1)
- ⑮洗浄液25mlを再度、ろ過・洗浄装置に供給し、⑩から⑭までの操作を繰り返す。
結晶のサブルはC-2, ろ液はL-2 となる。
- ⑯洗浄液25mlを再度、ろ過・洗浄装置に供給し、⑩から⑭までの操作を繰り返す。
結晶のサブルはC-3, ろ液はL-3 となる。

以上の試験は、10℃冷却試験についての試験手順であり、0℃冷却試験では洗浄液の組成が150gU/l、5M HNO₃であり、供給温度は0℃である。

4.2 試験結果

4.2.1 「0°C冷却試験」の試験結果

(1) 晶析状況の観察

①晶析原料液の写真を図4.2.1 に示す。溶液の分析値は446gU/ℓ、Pu60.8gPu/ℓであるが、Puの色が明らかである。

②晶析操作初期の状況を図4.2.2 に、終期の状況を図4.2.3 に示す。

図4.2.4 に示す冷却温度曲線で、約31°CでのUNH結晶の晶析による発熱に伴う昇温が観察されている。

③母液をろ過したUNH結晶の状況を図4.2.5 に示す。

得られたUNH結晶の色は、当初想定していたUNH結晶の黄色ではなく、6価のPuに起因すると考えられるオレンジ色であった。

④結晶の第1回洗浄時の状況を図4.2.6 及び図4.2.7 に示す。

結晶のオレンジ色は、母液が洗浄により除去されることにより、さらに鮮やかなオレンジ色となった。

⑤結晶の第2回洗浄後及び第3回洗浄後の状況を図4.2.8 及び図4.2.9 に示す。

結晶のオレンジ色は、洗浄を繰り返す程、さらに鮮やかなオレンジ色となった。

⑥得られた結晶カゲル、洗浄液及びろ液カゲルを図4.2.10及び図4.2.11に示す。

(2) 分析データ

表4.2.1 に分析データ及び解析結果を示す。

- ・晶析操作によるUの収率は、89.0% であり、Puの収率は75.6% であった。Puが予想に反してUと共析出した理由については、後で考察する。
- ・Uに対する添加したCsのDFは、2回洗浄後で980以上である。



図 4.2.1 晶析原料液の外観

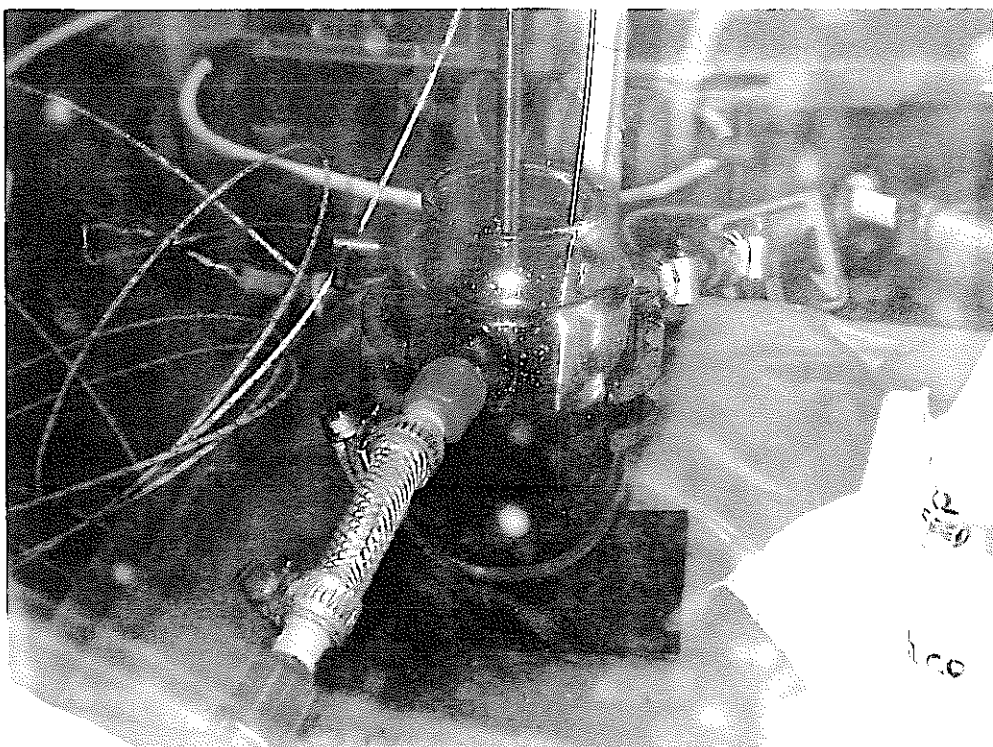


図 4.2.2 晶析操作初期の外観

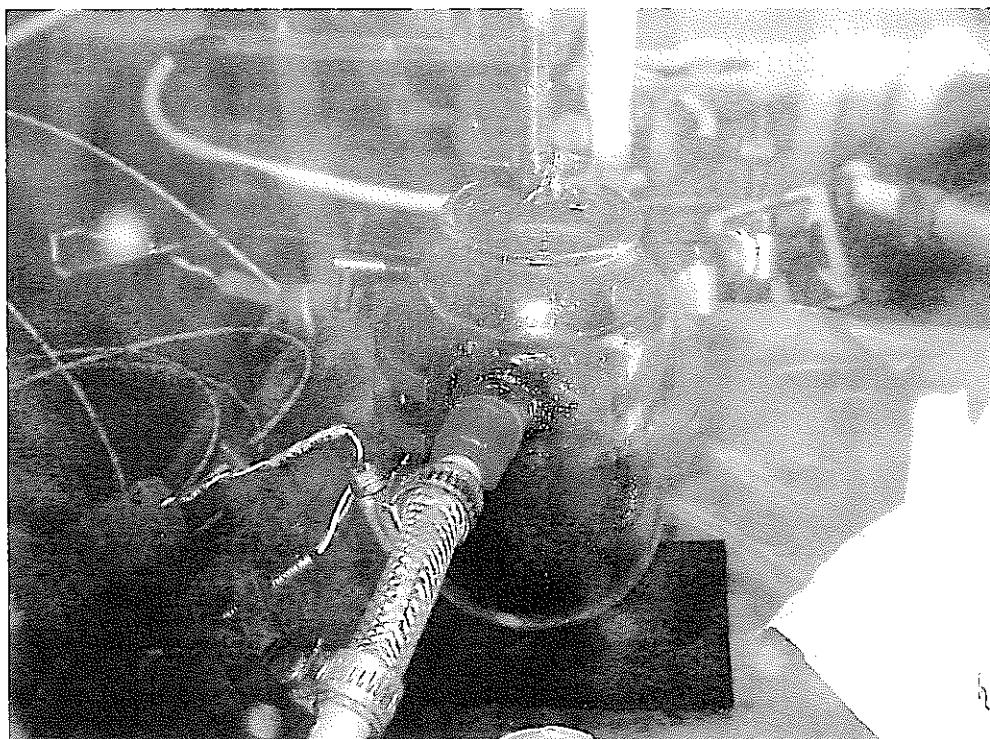


図 4.2.3 晶析操作終期の外観

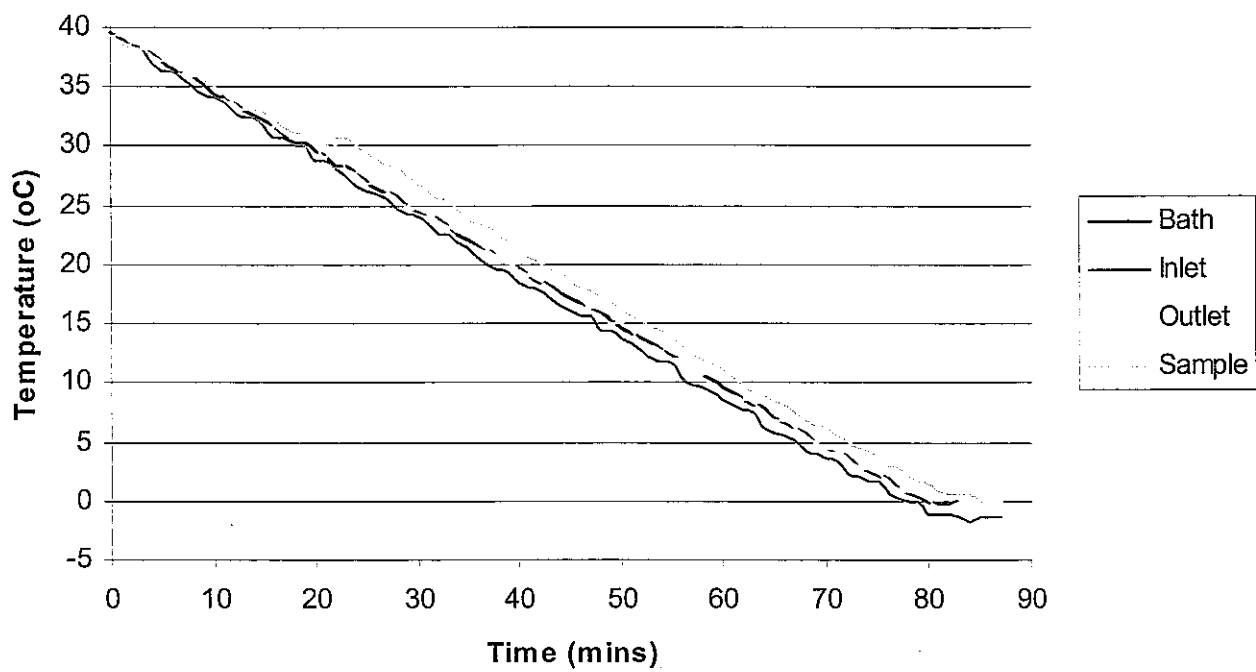


図 4.2.4 「0°C冷却試験」の晶析操作時の冷却温度曲線

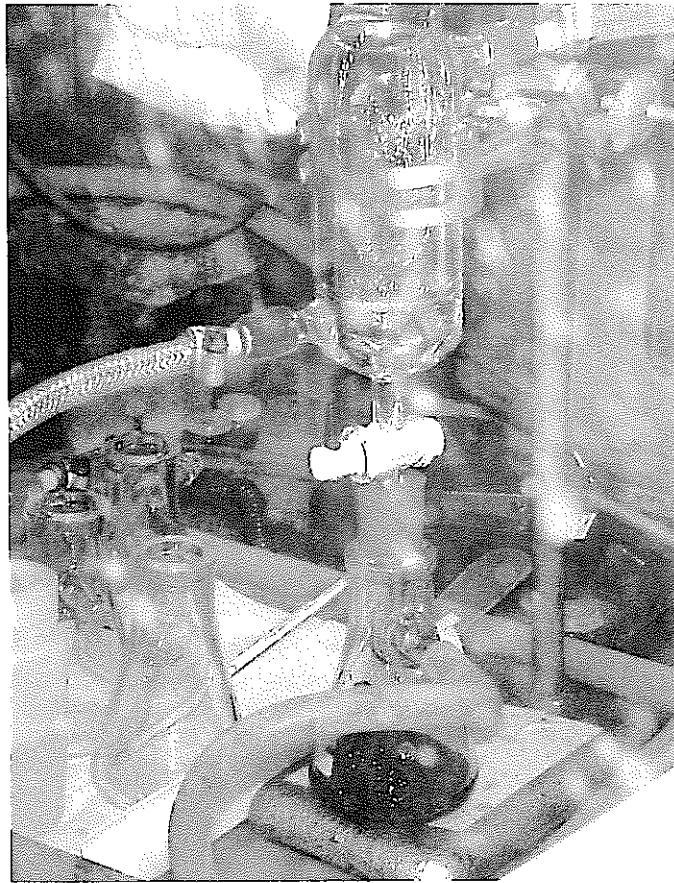


図 4.2.5 母液ろ過後の外観



図 4.2.6 生成結晶の第1回洗浄時の外観（その1）

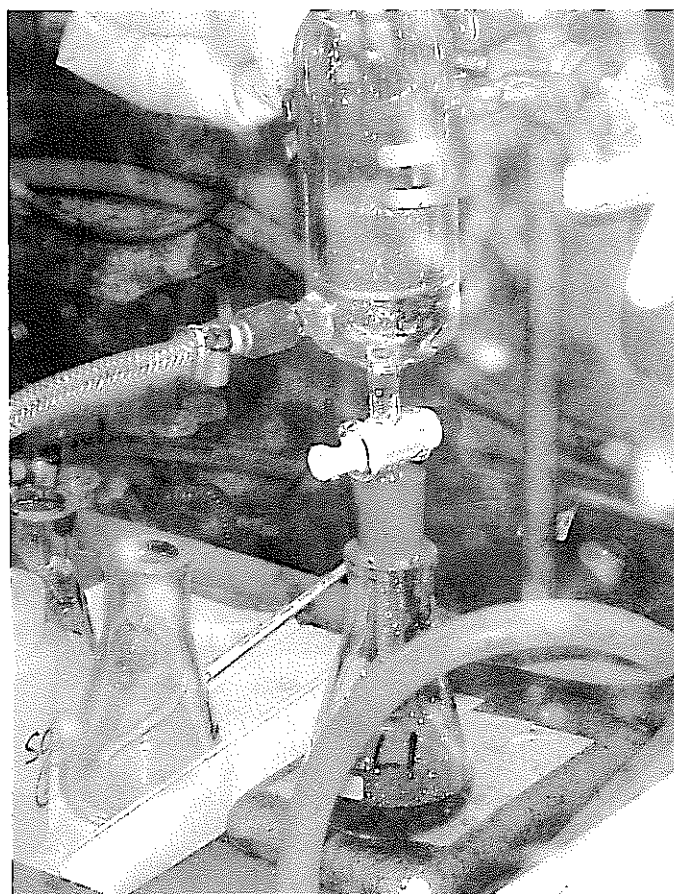


図 4.2.7 生成結晶の第1回洗浄時の外観（その2）

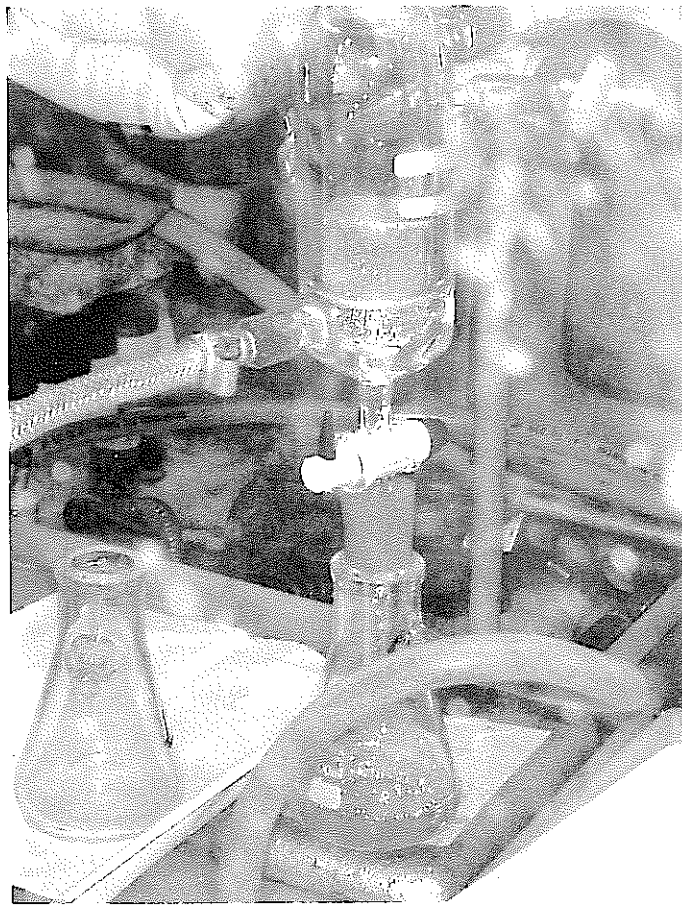


図 4.2.8 生成結晶の第 2 回洗浄時の外観

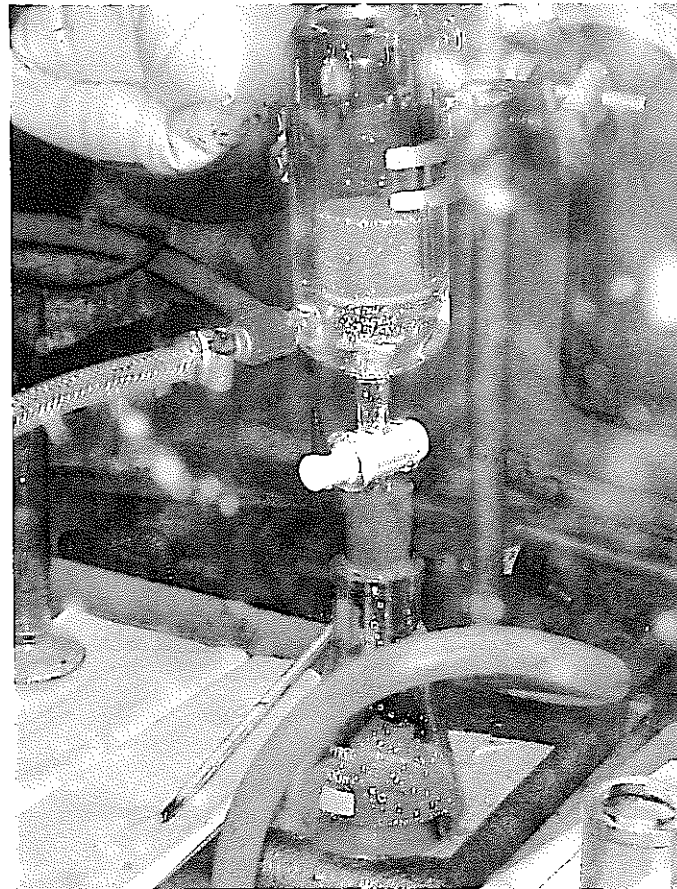


図 4.2.9 生成結晶の第 3 回洗浄時の外観



図 4.2.10 得られた結晶サンプルの外観

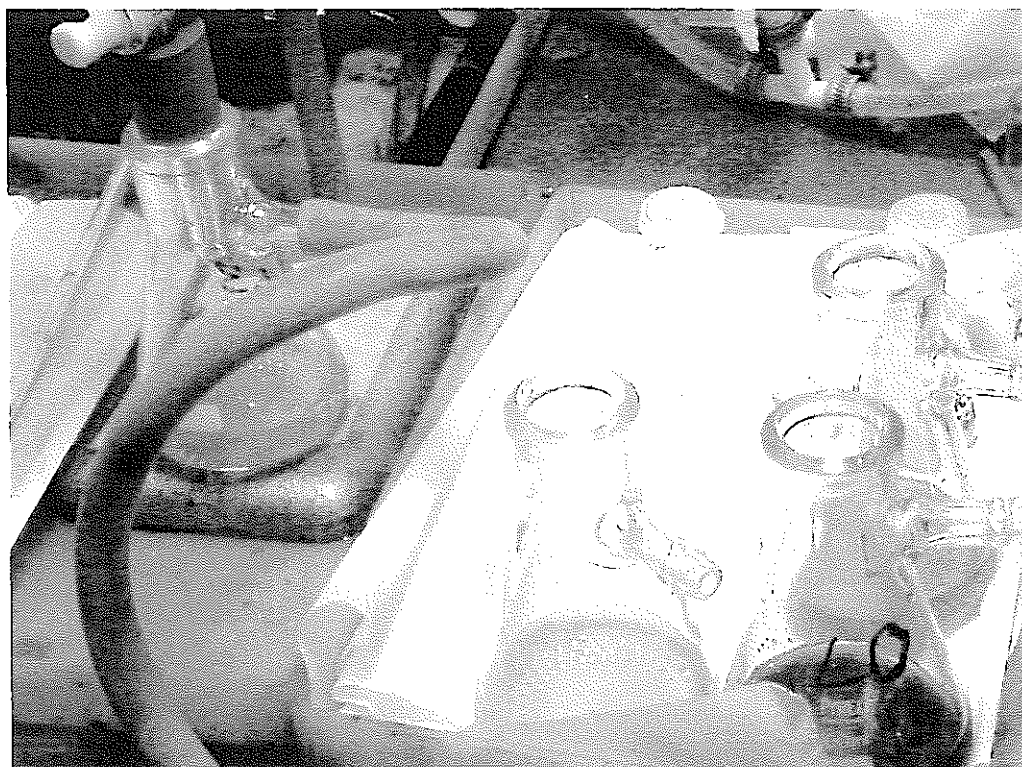


図 4.2.11 得られたろ液および洗浄液サンプルの外観

表4.2.1 「0℃冷却試験」の分析データおよび解析結果

試料名	液量 (mL)	濃度分析値				移行率/原料液	
		U濃度 (g-U/L)	Pu濃度 (g-Pu/L)	Cs濃度 (kBq-Cs/mL)	遊離HNO ₃ 濃度 (M)	U (%)	Pu (%)
原料液	50.0	446	60.8	38.2	4.6	100	100.0
母液	(30.3)*1	81	24.5	38.7	7.6	(11.0)	(24.4)
洗浄液	—	151	—	—	5	—	—
L-0(母液)	23.0	63	24.5	39.4	7.6	6.5	18.5
L-1(第1洗浄液)	26.5	148	5.2	5.1	—	0.7	4.5
L-2(第2洗浄液)	25.0	158	3	0.3	—	0.8	2.5
L-3(第3洗浄液)	25.5	175	2.3	<0.2	—	3.1	1.9
生成結晶(洗浄前)						89.0	75.6
合計						100.0	103.1
試料名	濃度分析値			U基準の除染係数			
	mg-U/g	mg-Pu/g	kBq-Cs/g	Pu-DF	Cs-DF		
C-0(未洗浄結晶)	454	45.7	3.5	1.35	11.1		
C-1(第1回洗浄結晶)	483	48.2	0.32	1.37	129		
C-2(第2回洗浄結晶)	480	46.2	<0.07	1.42	>587		
C-3(第3回洗浄結晶)	475	44.2	<0.07	1.47	>581		

*1: 遊離硝酸濃度の変化から算出した計算値

4.2.2 「10℃冷却試験」の試験結果

(1) 晶析状況の観察

- ① 溶液の分析値は446gU/l、Pu59.7gPu/lであるが、Puの色が明らかである。
- ② 図4.2.12に示す冷却温度曲線で、約31℃でのUNH結晶の晶析による発熱に伴う昇温が観察されている。
- ③ 得られたUNH結晶の色は、0℃冷却試験と同様に、当初想定していたUNH結晶の黄色ではなく、6価のPuに起因すると考えられるオレンジ色であった。洗浄後のオレンジ色の状況も同様である。

(2) 分析データ

表4.2.2 に分析データ及び解析結果を示す。

- ・ 晶析操作によるUの収率は、79.4% であり、Puの収率は63.1% であった。Puが予想に反してUと共析出した理由については、後で考察する。
- ・ Uに対する添加したCsのDFは、2回洗浄後で350以上である。

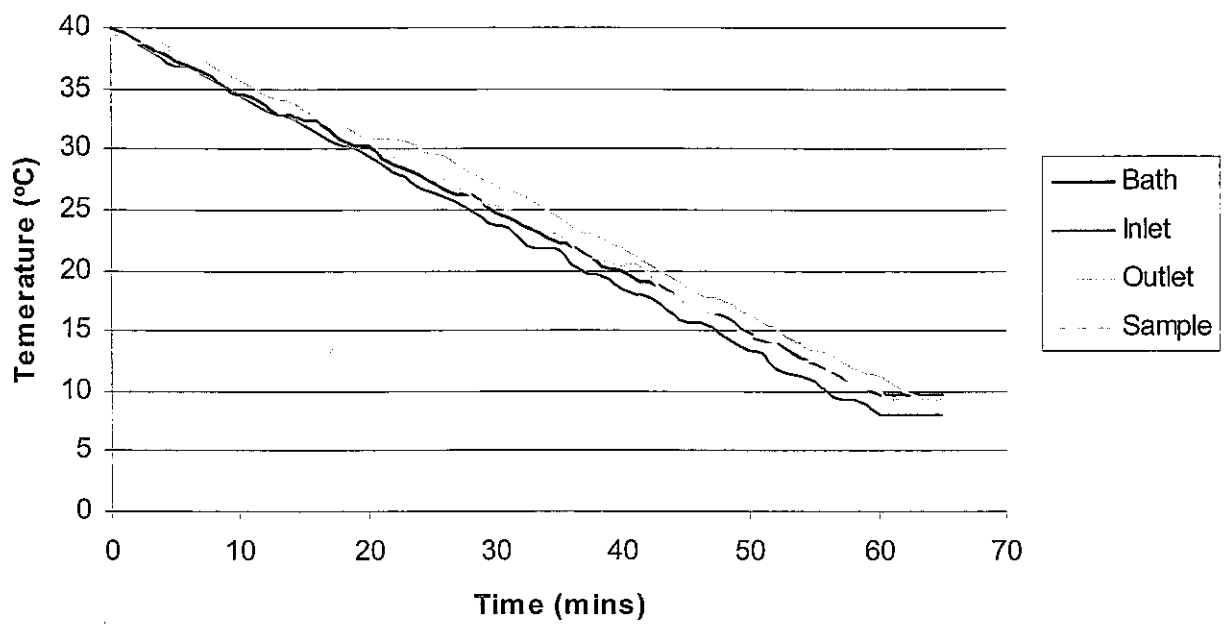


図 4.2.12 「10°C冷却試験」の晶析操作時の冷却温度曲線

表4.2.2 「10℃冷却試験」の分析データおよび解析結果

試料名	液量 (mL)	濃度分析値				移行率/原料液	
		U濃度 (g-U/L)	Pu濃度 (g-Pu/L)	Cs濃度 (kBq-Cs/mL)	遊離HNO ₃ 濃度 (M)	U (%)	Pu (%)
原料液	50.0	446	59.7	64.4	4.6	100	100
母液	(33.3)*1	138	33	66.8	6.9	(20.6)	(36.9)
洗浄液	—	203	—	—	5	—	—
L-0(母液)	28.5	138	32.2	65.9	6.9	17.6	30.7
L-1(第1洗浄液)	25.0	200	5.1	6.8	—	0.0	4.3
L-2(第2洗浄液)	25.0	214	2.2	0.3	—	1.6	1.8
L-3(第3洗浄液)	25.0	213	1.8	<0.2	—	1.5	1.5
生成結晶(洗浄前)						79.4	63.1
合計						100.0	101.5
試料名	濃度分析値			U基準の除染係数			
	mg-U/g	mg-Pu/g	kBq-Cs/g	Pu-DF	Cs-DF		
C-0(未洗浄結晶)	459	47.6	3.5	1.29	18.9		
C-1(第1回洗浄結晶)	432	45.6	0.14	1.27	446		
C-2(第2回洗浄結晶)	339	38.8	<0.14	1.17	>350		
C-3(第3回洗浄結晶)	370	43.8	<0.14	1.13	>382		

*1: 遊離硝酸濃度の変化から算出した計算値

4.3 試験結果の考察

①今年度実施したPu 6価単身硝酸溶液の晶析試験では、Pu濃度が50, 100, 200gPu/ℓの6M硝酸溶液について、-60℃までの冷却試験を行った結果、H₂Oの結晶とHNO₃・3H₂Oの結晶の混合物は得られているが、硝酸Pu 6価の結晶は得られていない。従って、U-Pu混合系の試験で、Pu 6価がウランと共析出した理由は以下の通りと考えられる。

◎化学形が類似しており、結晶系が同じで、格子定数が非常に近いため、UNH結晶の中にPu 6価の結晶が誤って取り込まれたため

表4.3.1には硝酸Pu 6価の結晶のデータを、表4.3.2には硝酸ウラニルの結晶のデータを示す。このうち、本試験で対象となる化合物は以下の通りである。

化合物	結晶系	格子定数		
		a ₀	b ₀	c ₀
PuO ₂ (NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	Orthorhombic 斜方晶形の一種	13.099	7.961	11.497
UO ₂ (NO ₃) ₂ ・6H ₂ O		13.08	8.02	11.45

②Pu 6価の結晶がUNHの結晶に誤って取り込まれたと考え、U-Pu混合試験の結果は、U単身の試験結果で評価することができる。図4.3.1はUNH溶液の晶析データにU-Pu混合試験結果をプロットしたものである。母液のU濃度とPu濃度を合計した曲線がU単身の曲線に近づくことから、U-Pu(VI)混合溶液の場合には、UとPuの共晶析が起り、Uの代わりにPuが析出していると考えられる。

③UとPu(VI)が共晶析した結晶のSEM写真を図4.3.2～図4.3.5に示す。比較のために、通常の晶析で得られるUNH結晶のSEM写真を図4.3.6及び図4.3.7に示すが、両者の明確な差異は見出せない。

表 4.3.1 硝酸プルトニウム (VI) の結晶データ

Table 7.90 X-ray crystal structure data of plutonium salts prepared from aqueous media.

Pu valence	Compound	Color	Symmetry	Space group	Lattice parameters				Density (g cm ⁻³)	Refs.
					a ₀ (Å)	b ₀ (Å)	c ₀ (Å)	Angle (deg)		
<i>Oxalates and carbonates</i>										
Pu(III)	Pu ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 10H ₂ O	bluish green	monoclinic	P2 ₁ /m P2 ₁ /c	11.595(3) 11.84 11.15	9.599(5) 9.40 9.60	10.171(2) 10.66 10.18	β = 118.94(1) β = 120.13 β = 114.26	3.09	1099 1100 1101, 1118, 1119
Pu(IV)	Pu(C ₂ O ₄) ₂ · 6H ₂ O	green	triclinic		6.377(4)	6.377(4)	7.931(9)	α = 91.74(1) β = 91.74(1) γ = 89.26(1)		1102
	Pu(C ₂ O ₄) ₂ · 2H ₂ O	green	tetragonal		10.527(5)		8.861(5)			1102
	Pu(C ₂ O ₄) ₂ · 2H ₂ O · (acetone)	pink	tetragonal		8.642(2)		8.088(5)			1102
Pu(VI)	PuO ₂ C ₂ O ₄ · 3H ₂ O	pink to red	monoclinic		5.619(3)	16.865(6)	9.420(4)	β = 98.43(1)		1099
Pu(V)	NH ₄ PuO ₂ CO ₃	grayish white	hexagonal	C6/mmm	5.09		9.83			1103
	KPuO ₂ CO ₃	grayish white	hexagonal	C6/mmm	5.09		10.39		4.99	1103
Pu(VI)	PuO ₂ CO ₃	pink to light buff	orthorhombic	Pmmm	4.80(1)	9.26(2)	4.25(1)			1104-1106
	(NH ₄) ₄ PuO ₂ (CO ₃) ₃	fern green	monoclinic		12.882(2)	9.279(2)	10.477(2)	β = 97.05(1)		1105, 1106
	(NH ₄) ₄ U _{0.2} Pu _{0.7} O ₂ (CO ₃) ₃	deep green	monoclinic		12.736(2)	9.403(2)	10.732(2)	β = 96.39(1)		1105, 1106
	(NH ₄) ₄ U _{0.3} Pu _{0.5} O ₂ (CO ₃) ₃	grayish green	monoclinic		12.852(2)	9.329(2)	10.620(2)	β = 96.51(1)		1105, 1106
	(NH ₄) ₄ U _{0.7} Pu _{0.3} O ₂ (CO ₃) ₃	green	monoclinic		12.744(2)	9.295(2)	10.628(2)	β = 96.03(1)		1105, 1106
<i>Acetates</i>										
Pu(VI)	NaPuO ₂ (CH ₃ COO) ₃	pink	cubic	P2 ₁ 3	10.643(2) 10.670(1)				2.578	1107 1108
<i>Nitrates, phosphates, and arsenates</i>										
Pu(IV)	Pu(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	moss green	orthorhombic	Fdd2	11.14(2)	22.58(3)	10.51(3)		2.90	1109
Pu(VI)	PuO ₂ (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	deep red	orthorhombic		13.099	7.961	11.497			1110, 1117
	PuO ₂ (NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	deep red	triclinic		5.790	7.000	7.104	α = 115.2 β = 120.6 γ = 81.9		830, 1110
Pu(III)	PuPO ₄ · 0.5H ₂ O	blue	hexagonal		7.011(2)		6.401(2)		6.27	1111
	PuPO ₄	blue	monoclinic		6.73(2)	7.00(2)	6.42(2)	β = 103.8	7.55	1111
Pu(IV)	PuP ₂ O ₇	colorless	cubic		8.560(6)				4.37	1111
	Pu(PO ₃) ₄	pink-tan	orthorhombic	Pnab	8.93(2)	14.89(3)	6.87(2)		4.03	1112
Pu(VI)	HPuO ₂ PO ₄ · γH ₂ O	grayish white	tetragonal		7.02(6)		8.85(7)			1113
	NH ₄ PuO ₂ PO ₄ · γH ₂ O	pale green	tetragonal		7.00(4)		9.07(6)			1113
	KPuO ₂ PO ₄ · γH ₂ O	pale green	tetragonal		6.96(4)		8.94(5)			1113
Pu(III)	PuAsO ₄	light green	monoclinic	P2 ₁ /n	6.92(2)	7.09(2)	6.66(2)	β = 104.45	7.97	1114
Pu(VI)	HPuO ₂ AsO ₄ · 2-3H ₂ O	grayish white	tetragonal		7.12(3)		9.06(3)			1113
	NH ₄ PuO ₂ AsO ₄ · γH ₂ O	pale green	tetragonal		7.10(4)		8.77(5)			1113
	KPuO ₂ AsO ₄ · γH ₂ O	pale green	tetragonal		7.12(2)		8.92(3)			1113
	(Rb _{0.4} H _{0.6})PuO ₂ AsO ₄ · γH ₂ O	olive green	tetragonal		7.14(2)		17.83(6)			1113
	(Ca _{0.3} H _{1.0})PuO ₂ AsO ₄ · γH ₂ O									
	(PuO ₂ AsO ₄) ₂ · zH ₂ O	beige	tetragonal		7.13(7)		17.06(16)			1113
	(Sr _{0.3} H _{0.3})PuO ₂ AsO ₄ · γH ₂ O									1113
	(PuO ₂ AsO ₄) ₂ · zH ₂ O	olive green	tetragonal		7.14(2)		19.65(6)			1113
<i>Sulfates</i>										
Pu(III)	Pu ₂ (SO ₄) ₃	blue-violet	tetragonal		8.59		10.26			1115
Pu(IV)	Pu(SO ₄) ₂ · 4H ₂ O	coral red	orthorhombic		14.750	10.876	5.695			1117
Pu(VI)	PuO ₂ SO ₄ · 2.5H ₂ O	brownish red	orthorhombic		19.915	12.489	6.765			1117

出典：The Chemistry of the Actinide Elements SECOND EDITION Vol.1

表 4.3.2 硝酸ウラニル (VI) の結晶データ

Table 5.44 (Contd.)

Compound	Color	Symmetry	Space group	Lattice parameters			Angle (deg)	Z	Density (g cm ⁻³)	
				a ₀ (Å)	b ₀ (Å)	c ₀ (Å)			X-ray	Other
UO ₂ TeO ₃	straw yellow	orthorhombic	Pmab	7.860	10.089	5.363			6.916	6.878
UO ₂ (NO ₃) ₂ · 2NO ₂	orange									
UO ₂ (NO ₃) ₂	yellow									
UO ₂ (NO ₃) ₂ · H ₂ O	lemon yellow with green fluorescence	monoclinic	Cm	14.124	8.432	7.028	β = 105	4	3.47	3.35
UO ₂ (NO ₃) ₂ · 2H ₂ O		triclinic	P1	5.73	6.99	7.21	α = 115	1	3.28	2.93
UO ₂ (NO ₃) ₂ · 3H ₂ O							β = 119.5			
							γ = 82			
UO ₂ (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O		orthorhombic	Cmc2 ₁	13.08	8.02	11.45		4	2.772	2.742
(UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂	yellow-green									
(UO ₂) ₃ (AsO ₄) ₂	yellow-green									
UO ₂ CO ₃ (rutherfordine)	greenish yellow	orthorhombic	Pm2 ₁ n or Pmmm	4.84	9.20	4.29		2		
UO ₂ CO ₃ · H ₂ O	greenish yellow	triclinic								
UO ₂ (HCOO) ₂	yellow									
UO ₂ (HCOO) ₂ · H ₂ O										
UO ₂ (HCOO) ₂ · 3H ₂ O										
α-UO ₂ (CH ₃ COO) ₂	greenish yellow									
β-UO ₂ (CH ₃ COO) ₂										
UO ₂ (CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O	greenish yellow	orthorhombic	Pbn2 ₁	14.95	9.61	6.93		4		2.89
UO ₂ C ₂ O ₄	greenish yellow	monoclinic		5.50	16.67	10.57	β = 96° 38'			
UO ₂ C ₂ O ₄ · 3H ₂ O	greenish yellow	monoclinic	P2 ₁ /c	5.61	17.04	9.41	β = 98° 12'		3.07	3.076
UO ₂ CrO ₄										
UO ₂ CrO ₄ · 5.5H ₂ O										
UO ₂ MoO ₄										
UO ₂ WO ₄		monoclinic	P2 ₁ /c	7.205	5.482	13.57		4		6.63
UO ₂ W ₃ O ₁₀										
UO ₂ (ReO ₄) ₂										
UO ₂ (ReO ₄) ₂ · 1.5H ₂ O										
UO ₂ (ReO ₄) ₂ · H ₂ O										
UO ₂ (CNO) ₂	golden yellow									
UO ₂ (CNS) ₂ · 3H ₂ O										

出典: The Chemistry of the Actinide Elements SECOND EDITION Vol.1

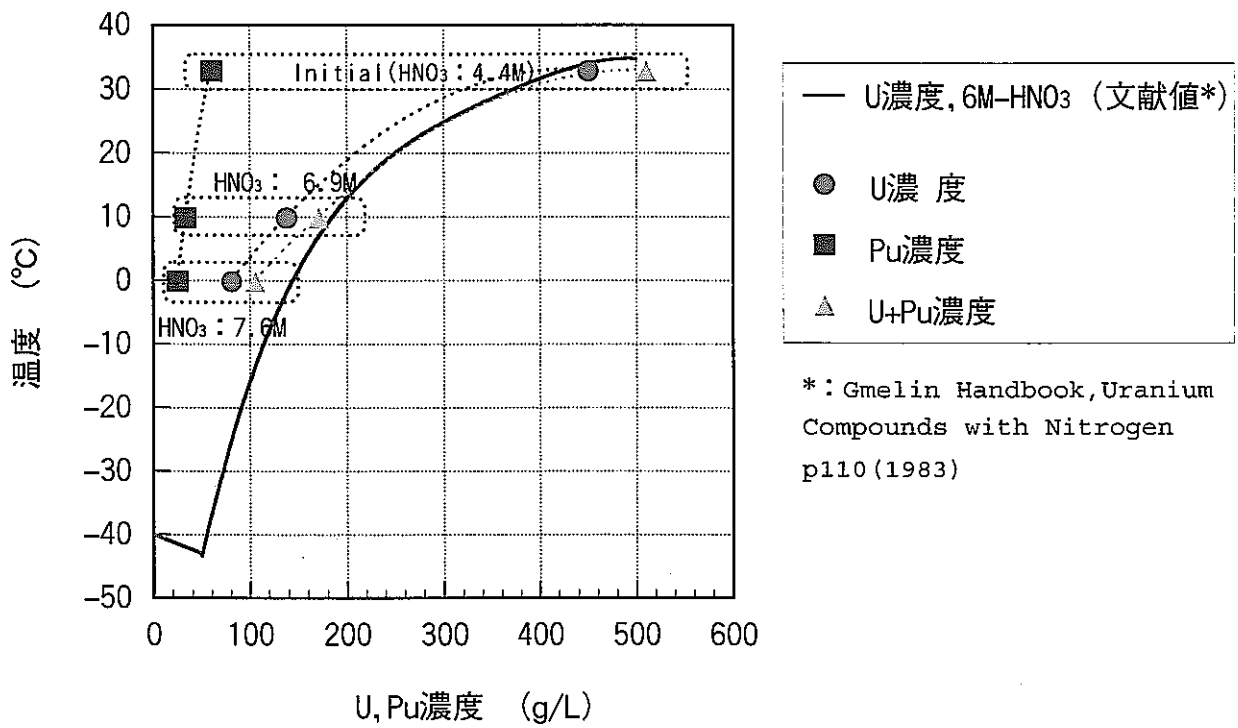


図 4.3.1 U-Pu 混合系晶析試験で得られた U, Pu 濃度と U 溶解度の関係

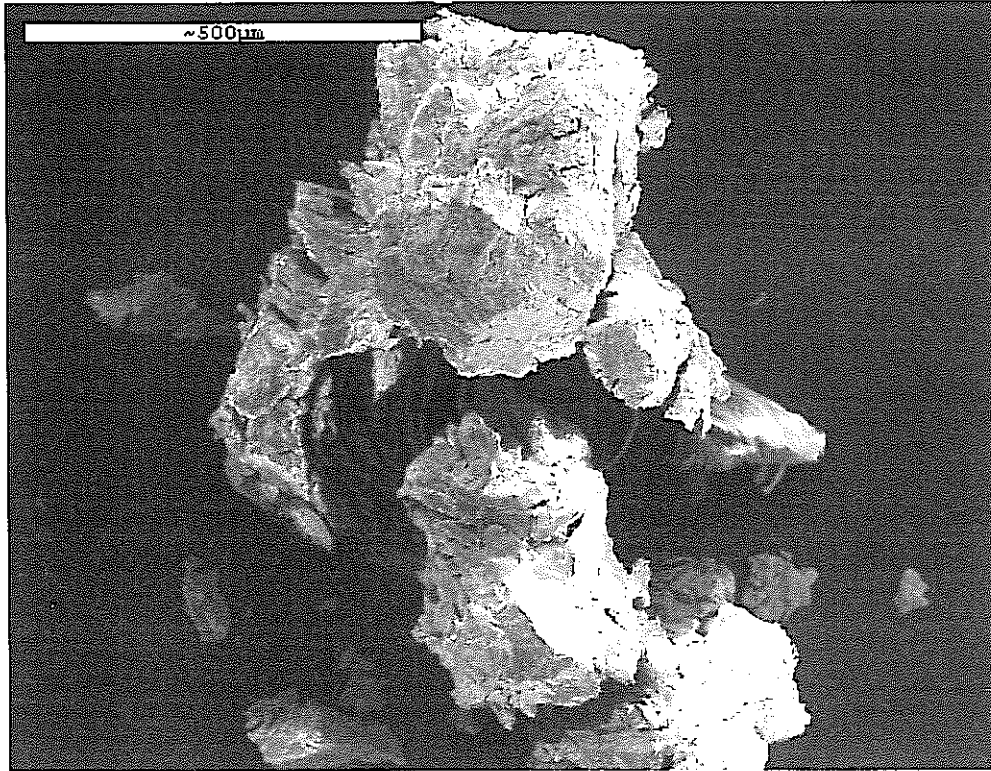


図 4.3.2 「0℃冷却試験」で得られた結晶の SEM 像 (その1)

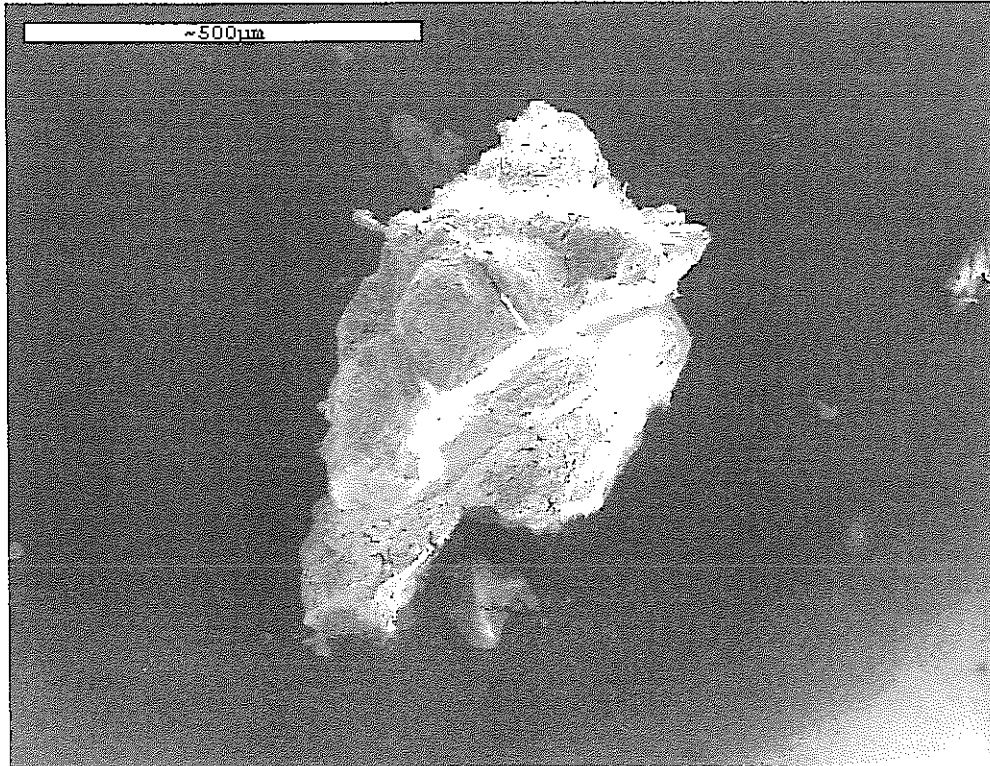


図 4.3.3 「0℃冷却試験」で得られた結晶の SEM 像 (その2)

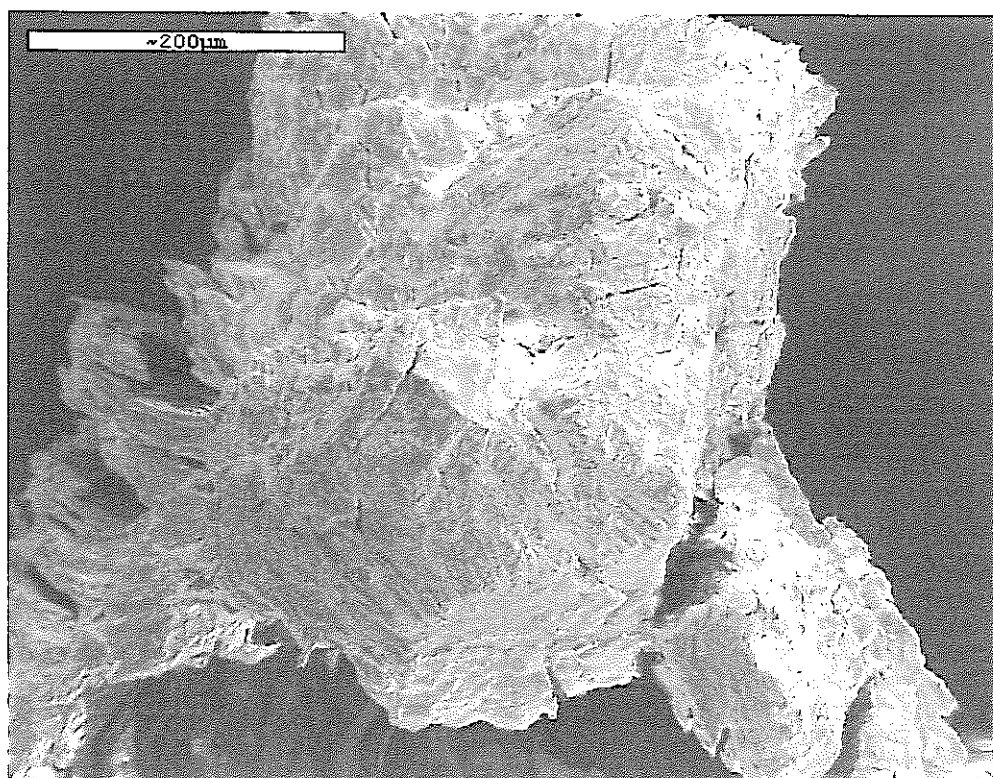


図 4.3.4 「0°C冷却試験」で得られた結晶の SEM 像 (その 3)

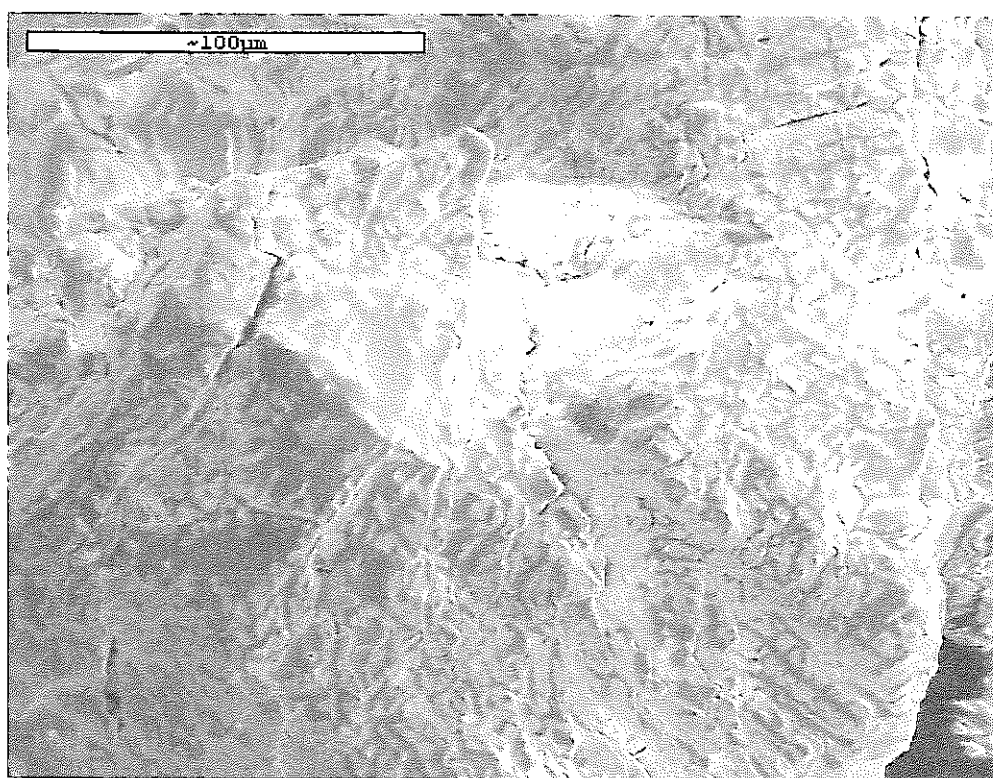


図 4.3.5 「0°C冷却試験」で得られた結晶の SEM 像 (その 4)

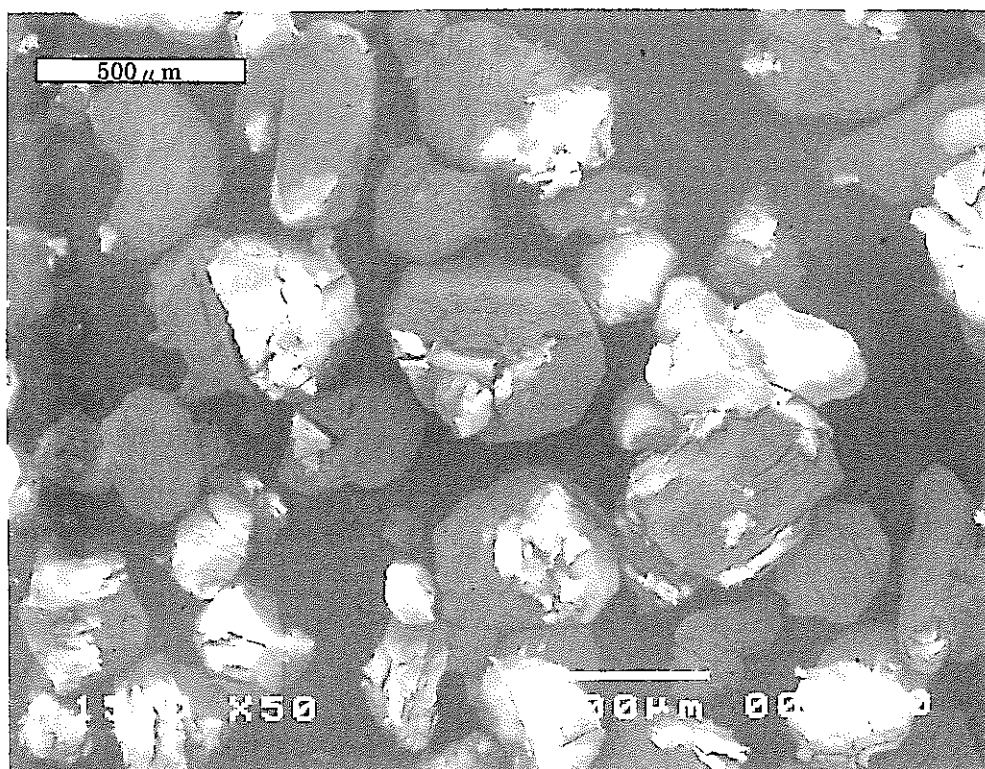


図 4.3.6 U 単身試験で得られた結晶の SEM 像 (その 1)

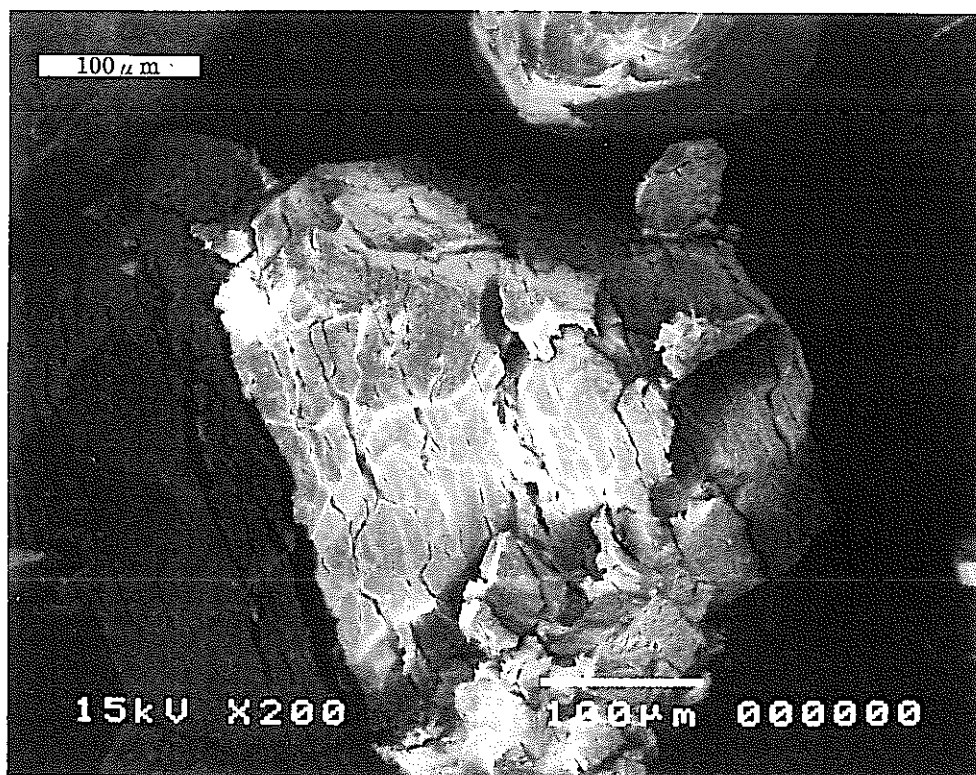


図 4.3.7 U 単身試験で得られた結晶の SEM 像 (その 2)

5. まとめ

本年度の試験結果をまとめると以下の通りである。

(1) P u (VI) 晶析試験

P u (VI) 溶液について、硝酸濃度 6 M、P u 濃度を 50, 100, 200gPu/ℓ での晶析試験を行い、 -60°C まで冷却した結果、 H_2O の結晶と $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶の混合物が生成したが、硝酸 P u の結晶は得られなかった。

(2) U - P u 混合系での晶析試験

U - P u (VI) 混合溶液について、 10°C 及び 0°C までの冷却試験を行った。

この結果、当初、想定していない U - P u (VI) の共晶析が観察された。この原因は両者の化学形が非常に近く、結晶系も同じであり、格子定数も非常に近いことにより UNH 結晶に P u (VI) 結晶が誤って取り込まれるためであると考えられる。UNH の晶析データと U + P u (VI) を加えた晶析データが近いことから、U - P u (VI) 混合溶液の場合には、U と P u の共晶析が起こり、U の代わりに P u が析出していると考えられる。

6. 今後の課題

今後必要な晶析に関する試験としては以下が考えられる。

- ・ 各種元素が共存する溶解液でのセル内晶析試験
- ・ U-Pu (IV) 混合系晶析試験

参 考 文 献

- 1) 動力炉・核燃料開発事業団, 「硝酸プルトニウム・ウラニル溶液の晶析試験」,
動燃技報 No. 79 (1991)
- 2) The Chemistry of the Actinide Elements SECOND EDITION Vol. 1