

U+Pu 系晶析現象確認試験

(研究報告)

2003 年 10 月

核燃料サイクル開発機構

東海事業所

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村松 4 番地 4 9
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

電話:029-282-1122 (代表)
ファックス :029-282-7980
電子メール :jserv@jnc.go.jp

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)
2003

U+Pu 系晶析現象確認試験

(研究報告)

矢野公彦、柴田淳広、野村和則、小山智造

要 旨

Pu 原子価が晶析挙動に与える影響を調べることを目的として、Pu 原子価を 4 価のみ、6 価のみ、4 価 6 価共存の条件で晶析試験を実施した。回収 MOX 粉末及び回収 U 粉末の硝酸溶液を使用して行った。

Pu 原子価が 4 価のみのときは、U を U/Pu 溶液から粗分離することができた。また、Pu 原子価が 6 価のときはその存在比に関わらず共晶析してしまうことがわかった。また、Np の挙動についても調査を行い、Pu の原子価に関わらず部分的に結晶へ移行してしまうことがわかった。

Actinides Crystallization of U/Pu Mixed System

(Research Document)

Kimihiko YANO, Atsuhiko SHIBATA, Kazunori NOMURA, Tomozo KOYAMA

Abstract

To investigate the effect of Pu valence to U crystallization, crystallization test was carried out with MOX and U powder recovered under the condition that Pu valence is Pu(IV), Pu(VI) or Pu(IV)/Pu(VI) mixture.

In U/Pu(IV) system, U is roughly separated from U/Pu solution by crystallization. In U/Pu(VI) and U/Pu(IV)/Pu(VI) system, Pu(VI) is co-crystallized with U. And Np behavior under U crystallization was investigated. Np is partly co-crystallized with U in spite of Pu valence.

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

目 次

1	はじめに	1
2	目的	2
3	試験	3
3.1	溶液	3
3.2	装置及び手順	4
3.3	分析	6
3.4	評価	6
4	結果	8
4.1	U/Pu(IV)溶液 (Run1)	8
4.2	U/Pu(VI)溶液 (Run2)	10
4.3	U/Pu(IV)/Pu(VI)溶液 (Run3)	12
5	考察	15
5.1	ウラン回収率について	15
5.2	プルトニウムの挙動について	16
5.3	ネプツニウムの挙動について	17
5.4	Run1 及び Run2 における結晶中のウラン濃度の増加について	17
6	おわりに	19
7	参考文献	20

目 次

図 3.1	溶液調整装置概略図	3
図 3.2	晶析装置概略図	4
図 3.3	晶析装置写真	4
図 3.4	冷媒循環装置系統図	5
図 4.1	Run1 冷却曲線	8
図 4.2	Run1 晶析後の晶析槽の様子	8
図 4.3	Run1 洗浄前後の結晶の様子	9
図 4.4	Run1 吸光度スペクトル	9
図 4.5	Run2 冷却曲線	10
図 4.6	Run2 晶析後の晶析槽の様子	11
図 4.7	Run2 洗浄前後の結晶の様子	11
図 4.8	Run2 吸光度スペクトル	11
図 4.9	Run3 冷却曲線	12
図 4.10	Run3 晶析後の晶析槽の様子	13
図 4.11	Run3 洗浄前後の結晶の様子	13
図 4.12	Run3 吸光度スペクトル	14
図 5.1	母液のウラン濃度	15

表 目 次

表 3.1	試験パラメータ	3
表 3.2	原子価調整方法	3
表 3.3	使用冷媒一覧	5
表 3.4	分析・測定項目一覧	6
表 3.5	分析方法	6
表 4.1	Run1 濃度分析結果	10
表 4.2	Run2 濃度分析結果	12
表 4.3	Run3 濃度分析結果	14
表 5.1	ウラン回収率(洗浄前)	15
表 5.2	結晶中ウランに対するプルトニウムの DF	16
表 5.3	Pu(VI)の DF 評価	16
表 5.4	結晶中ウランに対するネプツニウムの DF	17
表 5.5	結晶の U 濃度分析結果	17
表 5.6	硝酸ウラニル結晶の U 濃度理論値	18

1 はじめに

実用化戦略調査研究の一環として、使用済燃料の溶解液から溶媒抽出を行う前に晶析法により U を粗分離するプロセスの開発を進めている。U の約 60% を分離して、U/Pu 比の粗調整を行うことで分配工程を省略するとともに、溶媒抽出工程での処理量を低減でき、これによって核不拡散性の強化、経済性の向上、環境負荷低減が向上される。

U と Pu 混合系での試験は、これまで Pu の原子価を 4 価または 6 価に調整して実施しており、4 価の場合は U の粗分離ができるが、6 価の場合は U と Pu が共晶析することが報告されている。¹⁾ ²⁾ 実際の溶解液での Pu の原子価は、溶解直後は 6 価が多く存在し、時間が経過するにしたがって、4 価が増えていくことがわかっている。³⁾ 晶析工程前に原子価調整を実施しない場合、晶析工程に導入される溶解液中の Pu の原子価は 4 価と 6 価が共存している可能性が高い。しかしながら、4 価 6 価共存系での晶析に関するデータはこれまで採取していない。

また、晶析工程の後の U・Pu・Np の共回収を考慮した場合、Np が晶析工程でどの程度母液へ残留するか調査することは、共回収工程への供給液を評価するために必要であるが、これに関してもデータの採取はこれまで行っていない。

そこで、Pu の原子価について 4 価と 6 価が共存している系で晶析試験を実施するとともに、そのリファレンスとして Pu 原子価が 4 価のみ、6 価のみの場合についても同様の試験を実施した。また、試験液に ²³⁷Np を添加し、その挙動についても調査した。試験は平成 15 年 2 月～5 月の期間（ただし 2 月下旬～3 月は除く）に行った。その結果について報告する。

2 目的

Pu の原子価による晶析挙動の変化を調べることを目的とし、Pu(IV)/Pu(VI)比をパラメータとした晶析試験を実施し、ウラン回収率及び Pu の除染係数 (DF) を得る。また、Np の晶析挙動についても調べるため、Np の DF も得る。

3 試験

本試験でのパラメータは Pu(IV)と Pu(VI)の濃度比とした。表 3.1 に試験パラメータを示す。

表 3.1 試験パラメータ

Run No.	[Pu(IV)] / ([Pu(IV)] + [Pu(VI)]) (%)
Run1	100
Run2	0
Run3	50 程度

なお、すべての試験において HM 濃度[U+Pu]は 500g/l 以上とし、[U]:[Pu]=10:1 程度とした。

試験は高レベル放射性物質研究施設 (CPF) の実験室 A 内 GA-7 グローブボックスで実施した。

3.1 溶液

MOX 粉末の溶解試験で得られた U/Pu/Np 混合溶液を原料液として用いた。また、洗浄液として使用する硝酸ウラニル溶液については回収 U 粉末を硝酸で溶解した。Run2 及び Run3 については前 Run で発生した母液・結晶等を混合し蒸発濃縮・原子価調整を行った。(原料液及び洗浄液の濃度分析結果は、4.1.4、4.2.4 及び 4.3.4 項で示す。)

U 粉末溶解及び蒸発濃縮に使用した溶液調整装置を図 3.1 に示す。

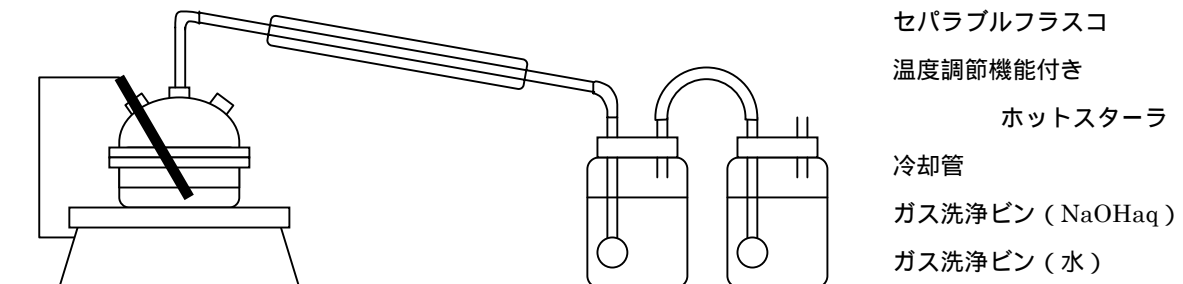


図 3.1 溶液調整装置概略図

Pu 原子価の調整方法を表 3.2 に示す。

表 3.2 原子価調整方法

Run No.	Pu 原子価	方法
Run1	粉末溶解 全量 4 価	粉末溶解後、2 週間程度放置
Run2	全量 4 価 全量 6 価	液温 110 以上で 5 時間以上煮沸
Run3	全量 6 価 4 価・6 価共存	約 0.54ml の 30%過酸化水素水を滴下

3.2 装置及び手順

本試験で使用した晶析装置の概略図を図 3.2 に、装置の写真を図 3.3 に示す。また、冷媒循環装置の構成系統図を図 3.4 に、各系統において使用した冷媒を表 3.3 に示す。

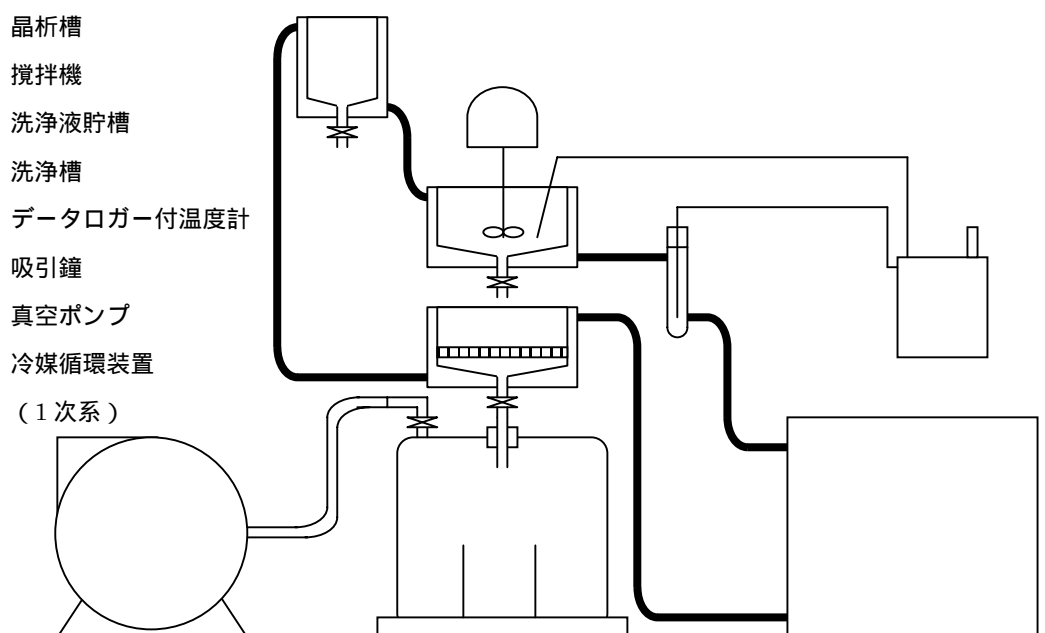


図 3.2 晶析装置概略図

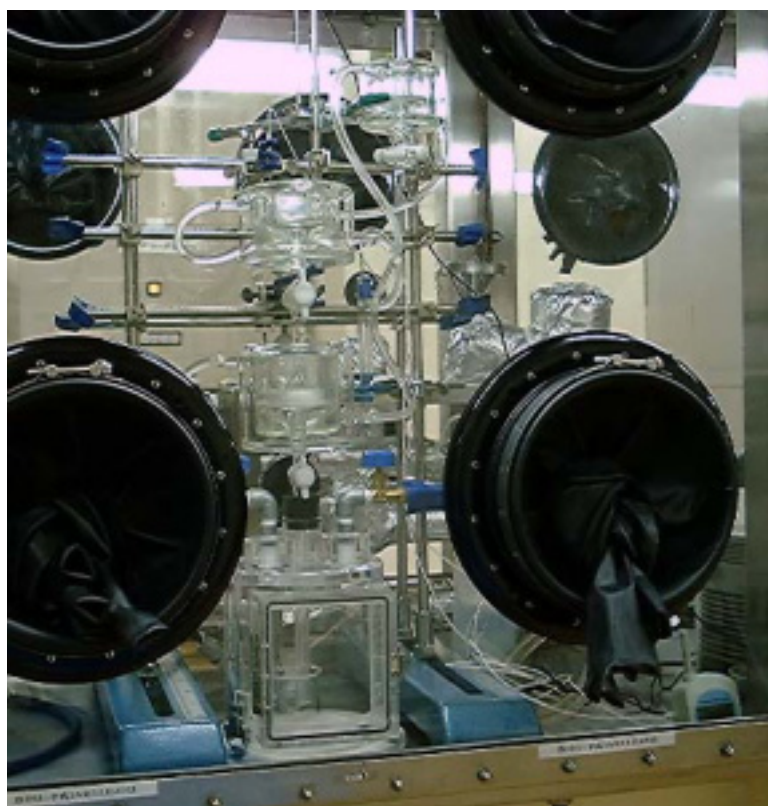


図 3.3 晶析装置写真 (CPF 実験室 A GA-7B グローブボックス内)

3.3 分析

分析・測定項目一覧を表 3.4 に示す。

表 3.4 分析・測定項目一覧

分析項目	濃度分析				重量	原子価
	H ⁺	U	Pu	Np		
洗浄液						
原料液						
母液						
洗浄後洗浄液						
洗浄前結晶						
洗浄後結晶						

原料液、洗浄液、母液、洗浄後洗浄液、洗浄前結晶、洗浄後結晶について濃度分析等を行った。ここで、洗浄液は 3Run 分のをまとめてから行った。

液体については 0.8ml を採取後 10 倍に希釈した(ただし、Run1 の原料液については 0.5ml を採取した)。また、結晶については、サンプリングした結晶重量を測定後、メスフラスコを用いて水で 5ml に定容した(ただし、Run1 については 10ml に定容した)。濃度分析値から結晶の単位重さあたりの含有量に算出した。

原料液及び母液については、吸光度スペクトルを測定した。それぞれの分析項目に対する分析方法を表 3.5 にまとめた。

表 3.5 分析方法

項目	分析方法
H ⁺ 濃度	滴定
U 濃度	吸光光度
Pu 濃度	吸光光度
Np 濃度	波高分析
原子価	吸光光度

3.4 評価

晶析挙動として、ウランの回収率 (= 結晶への移行率) 及び Pu 並びに Np のウランに対する除染係数 (以下 DF と略す) に着目した。

(1) 回収率

回収率は次式(3.1)で与えられる。

$$CY_U = \frac{C_{FU}V_F - C_{MU}V_M}{C_{FU}V_F} \quad (3.1)$$

ここで、

- CY_U : ウランの回収率
- C_{MU} : 母液中のウラン濃度 (g/l)
- C_{FU} : 原料液中のウラン濃度 (g/l)
- V_M : 母液の体積
- V_F : 原料液の体積

である。

装置の構造上、結晶及び母液は器壁やフィルタ部への付着等のロスが多く、全量回収は困難であるため、原料液及び母液の遊離酸濃度から母液量を推定した。晶析過程において硝酸ウラニル水和物の析出は電荷のバランスに影響しないので、溶液中の遊離酸 (H⁺) の総量は変わらないと考えられ、

$$A_F V_F = A_M V_M \quad (3.2)$$

ここで、

- A_M : 母液中の酸濃度 (M)
- A_F : 原料液中の酸濃度 (M)

(3.1)式及び(3.2)式から V_M を消去すると

$$CY_U = \left(1 - \frac{C_{MU}}{C_{FU}} \times \frac{A_F}{A_M} \right) \quad (3.3)$$

となる。

式(3.3)は、液量にとらわれないため、連続試験の場合も適用できる。

(2) DF

DF は以下の式に従って評価した。

$$DF_i = \frac{C_{Fi}/C_{FU}}{C_{Ci}/C_{CU}} \quad (3.4)$$

ここで、

- DF_i : 元素 i の DF
- C_{Fi} : 原料液中の元素 i の濃度 (g/l または Bq/ml)
- C_{FU} : 原料液中の U 濃度 (g/l)
- C_{Ci} : 結晶中の元素 i の濃度 (mg/g または Bq/g)
- C_{CU} : 結晶中の U 濃度 (mg/g)

である。

4 結果

4.1 U/Pu(IV)溶液 (Run1)

4.1.1 冷却曲線

Run1 での晶析槽内溶液温度及び冷媒入り口での冷媒温度の変化の様子を図 4.1 に示す。

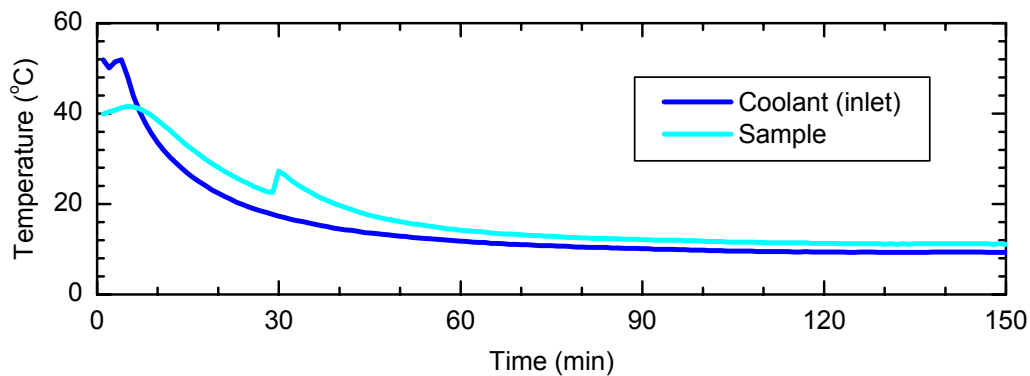


図 4.1 Run1 冷却曲線

測定開始からおよそ 30 分後、23 付近で晶析開始を示す発熱ピークが現れている。原料液の U 濃度が 540g/l、酸濃度が約 3M であったので (4.1.4 項参照) 溶解度を超える温度はおよそ 28 程度と考えられる。今回の試験条件では、約 5 の準安定領域があったと考えられる。

最終冷却温度は 11.1 であった。

4.1.2 外観観察

晶析後の晶析槽の様子を図 4.2 に示す。

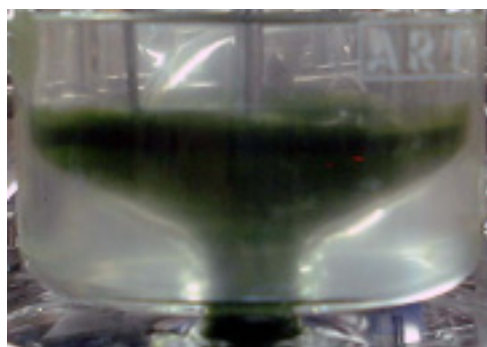


図 4.2 Run1 晶析後の晶析槽の様子

晶析時には多量の結晶核が一斉に発生し、急激に粘性が高くなったように見えた。しばらくすると、結晶が沈降し、晶析槽内に堆積した。

析出した結晶に関しては、洗浄前後の様子を図 4.3 に示す。

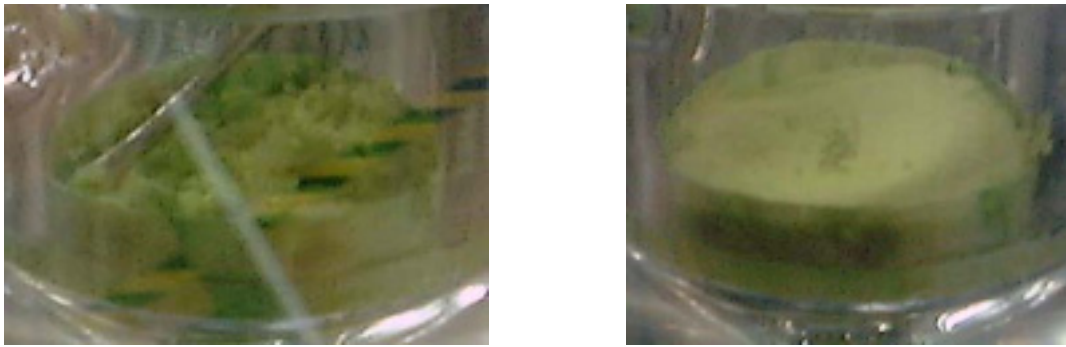


図 4.3 Run1 洗浄前後の結晶の様子（左：洗浄前、右：洗浄後）

洗浄操作により、結晶に付着していた母液が洗い流されて、結晶がより黄色くなった。しかしながら、一度の洗浄後では、若干緑がかった黄色になっている。結晶が黄色であることから、Run1 で析出した結晶は硝酸ウラニルであり、Pu の共晶析は起きていないことが推測できる。

4.1.3 吸光度測定（原子価評価）

Run1 の原料液及び母液に関して吸光度測定を実施した。原料液は 3M 硝酸で、母液は 6M 硝酸でそれぞれ 10 倍に希釈して測定した。

それぞれの吸光度スペクトルを図 4.4 に示す。

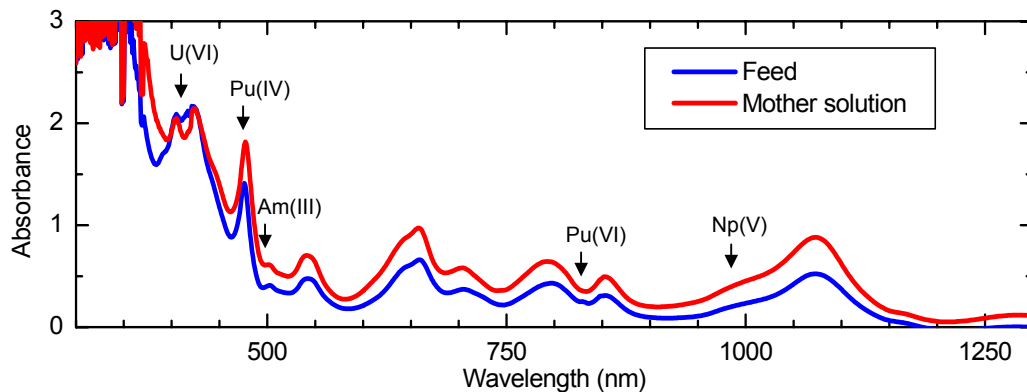


図 4.4 Run1 吸光度スペクトル（原料液、母液）

原料液に Pu(VI) のピークは見られないことが分かる。少量添加した Np のピークは確認できなかった。

晶析後の母液についても Pu(VI) や Np(V) のピークは見られなかった。Pu(IV) については晶析操作によって、母液に濃縮されているため、原料液と比較して母液の Pu(IV) ピークが高くなっていることがわかった。

4.1.4 濃度分析

Run1 の濃度分析結果を表 4.1 に示す。

表 4.1 Run1 濃度分析結果

	H ⁺ 濃度	U 濃度	Pu 濃度	Np 濃度
原料液	2.7 M	5.4 × 10 ² g/l	5.1 × 10 ¹ g/l	2.7 × 10 ² Bq/ml
洗浄液	4.8 M	1.8 × 10 ² g/l	-	-
母液	4.1 M	2.9 × 10 ² g/l	7.2 × 10 ¹ g/l	2.7 × 10 ² Bq/ml
洗浄後洗浄液	4.8 M	2.5 × 10 ² g/l	2.6 × 10 ¹ g/l	1.0 × 10 ² Bq/ml
洗浄前結晶	-	4.8 × 10 ² mg/g	9.2 × 10 ⁰ mg/g	1.2 × 10 ³ Bq/g
洗浄後結晶	-	5.2 × 10 ² mg/g	1.7 × 10 ⁰ mg/g	9.2 × 10 ² Bq/g

4.2 U/Pu(VI)溶液 (Run2)

4.2.1 冷却曲線

Run2 での晶析槽内溶液温度及び冷媒入り口での冷媒温度の変化の様子を図 4.5 に示す。

測定開始からおよそ 40 分後、28 付近で晶析開始を示す発熱ピークが現れている。原料液の U 濃度が 610g/l、酸濃度が約 6M であったので (4.2.4 項参照) 溶解度を超える温度はおよそ 33 程度と考えられる。今回の試験条件では、約 5 の準安定領域があったと考えられる。

最終冷却温度は 16.4 であった。

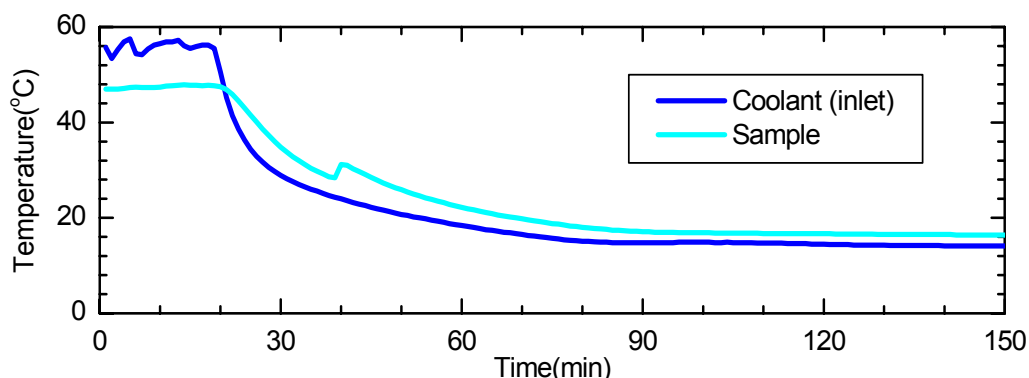


図 4.5 Run2 冷却曲線

4.2.2 外観観察

晶析前後の晶析槽の様子を図 4.6 に示す。

溶液の色は Run1 に比べて褐色であった。晶析時には Run1 と同様に多量の結晶核が一斉に発生し、急激に粘性が高くなったように見えた。しばらくすると、結晶が沈降し、晶析槽内に堆積した。

析出した結晶に関しては、洗浄前後の様子を図 4.7 に示す。

オレンジ色の結晶が析出した。洗浄により若干黄色に近くなったもののほとんど色の変化はなかった。結晶がオレンジ色であることから、Run2 で析出した結晶は硝酸ウラニル及び硝酸プルトニ

ルであると思われ、Puの共晶析が起きていることが推測できる。

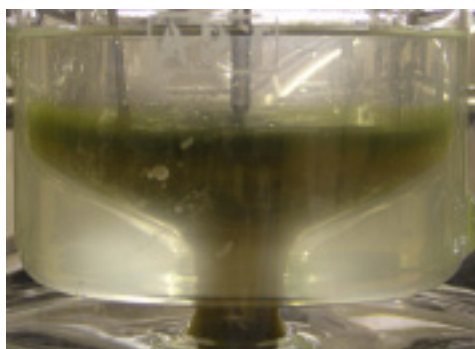


図 4.6 Run2 晶析後の晶析槽の様子



図 4.7 Run2 洗浄前後の結晶の様子（左：洗浄前、右：洗浄後）

4.2.3 吸光度測定（原子価評価）

Run2 の原料液及び母液に関して吸光度測定を実施した。原料液は 5M 硝酸で、母液は 7M 硝酸でそれぞれ 10 倍に希釈して測定した。

それぞれの吸光度スペクトルを図 4.8 に示す。

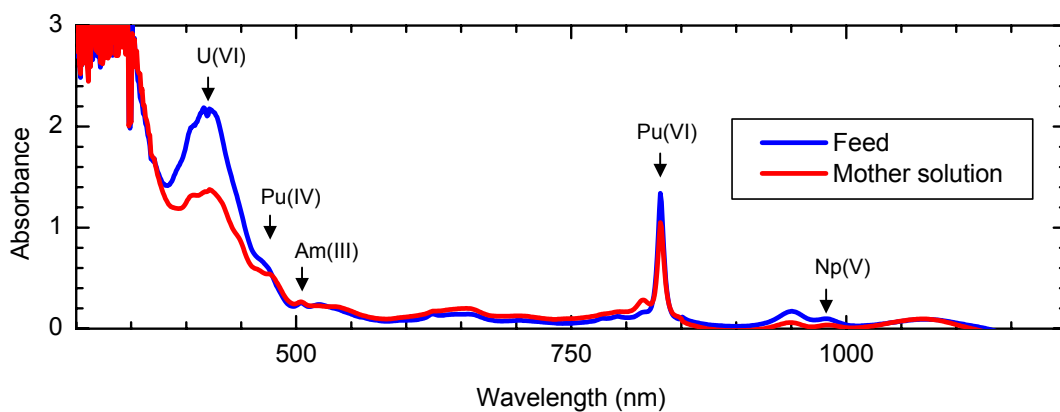


図 4.8 Run2 吸光度スペクトル（原料液、母液）

原料液に Pu(IV)のピークはほとんど見られないことがわかる。

晶析後の母液のピークでも Pu(IV)のピークはほとんど見られない。Pu(VI)については晶析操作による母液への濃縮にも関わらず、原料液よりピークが小さくなっており、原料液と比較して母液の Pu(VI)濃度は低くなっている、すなわち、Pu(VI)が結晶へ移行していることが推測できる。

また、Run2 についても Np(V)のピークはほとんど確認できなかった。

4.2.4 濃度分析

Run2 の濃度分析結果を表 4.2 に示す。

表 4.2 Run2 濃度分析結果

	H ⁺ 濃度	U 濃度	Pu 濃度	Np 濃度
原料液	5.6 M	$6.1 \times 10^2 \text{ g/l}$	$4.7 \times 10^1 \text{ g/l}$	$3.1 \times 10^2 \text{ Bq/ml}$
洗浄液	4.8 M	$1.8 \times 10^2 \text{ g/l}$	-	-
母液	7.2 M	$2.4 \times 10^2 \text{ g/l}$	$3.6 \times 10^1 \text{ g/l}$	$1.9 \times 10^2 \text{ Bq/ml}$
洗浄後洗浄液	5.5 M	$2.7 \times 10^2 \text{ g/l}$	$1.5 \times 10^1 \text{ g/l}$	$7.2 \times 10^1 \text{ Bq/ml}$
洗浄前結晶	-	$5.0 \times 10^2 \text{ mg/g}$	$2.9 \times 10^1 \text{ mg/g}$	$2.5 \times 10^3 \text{ Bq/g}$
洗浄後結晶	-	$5.6 \times 10^2 \text{ mg/g}$	$2.8 \times 10^1 \text{ mg/g}$	$2.0 \times 10^3 \text{ Bq/g}$

4.3 U/Pu(IV)/Pu(VI)溶液 (Run3)

4.3.1 冷却曲線

Run3 での晶析槽内溶液温度及び冷媒入り口での冷媒温度の変化の様子を図 4.9 に示す。

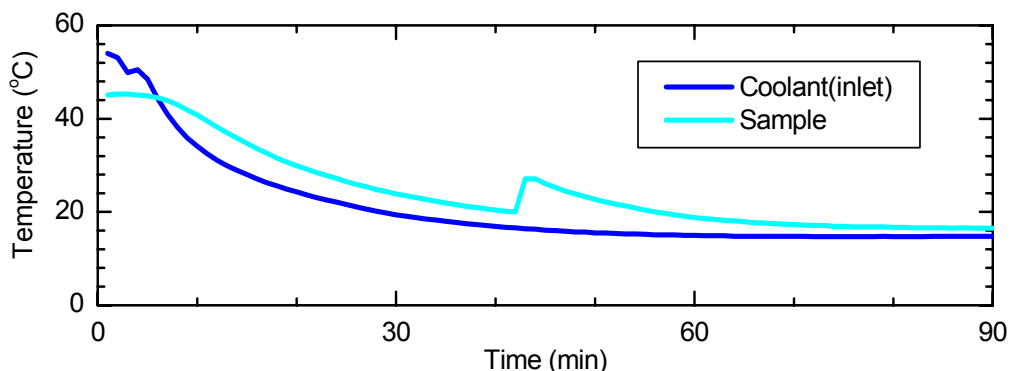


図 4.9 Run3 冷却曲線

測定開始からおよそ 40 分後、20 °C 付近で晶析開始を示す発熱ピークが現れている。原料液の U

濃度が 550g/l、酸濃度が約 6M であったので（4.3.4 項参照）溶解度を超える温度はおよそ 32 程度と考えられる。今回の試験条件では、約 10 以上の準安定領域があったと考えられる。

最終冷却温度は 16.5 であった。

3.3.2 外観観察

晶析前後の晶析槽の様子を図 4.10 に示す。

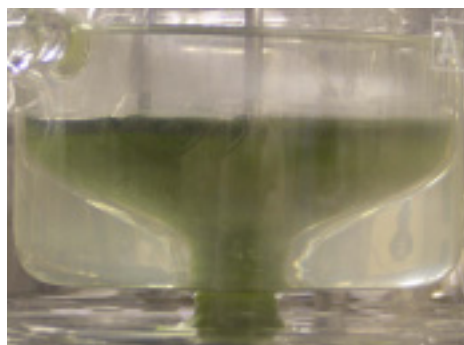


図 4.10 Run3 晶析後の晶析槽の様子

溶液の色は Run1 に比べて褐色であったが、Run2 に比べると緑色であった。晶析時には Run1、2 と同様に一斉に多量の結晶核が発生し、急激に粘性が高くなったように見えた。しばらくすると、結晶が沈降し、晶析槽内に堆積した。

析出した結晶に関しては、洗浄前後の様子を図 4.11 に示す。



図 4.11 Run3 洗浄前後の結晶の様子（左：洗浄前、右：洗浄後）

洗浄前は付着した母液の影響により緑がかった黄色であった。洗浄により付着した母液が洗い流されたためオレンジ色の結晶となった。結晶がオレンジ色であることから、Run2 で析出した結晶は硝酸ウラニル及び硝酸プルトニルであると思われる、Pu の共晶析が起きていることが推測できる。ただし、結晶のオレンジ色は Run2 と比較すると黄色に近い色となっている。

4.3.3 吸光度測定（原子価評価）

Run3 の原料液及び母液に関して吸光度測定を実施した。原料液は 5M 硝酸で、母液は 7M 硝酸でそれぞれ 10 倍に希釈して測定した。

それぞれの吸光度スペクトルを図 4.12 に示す。

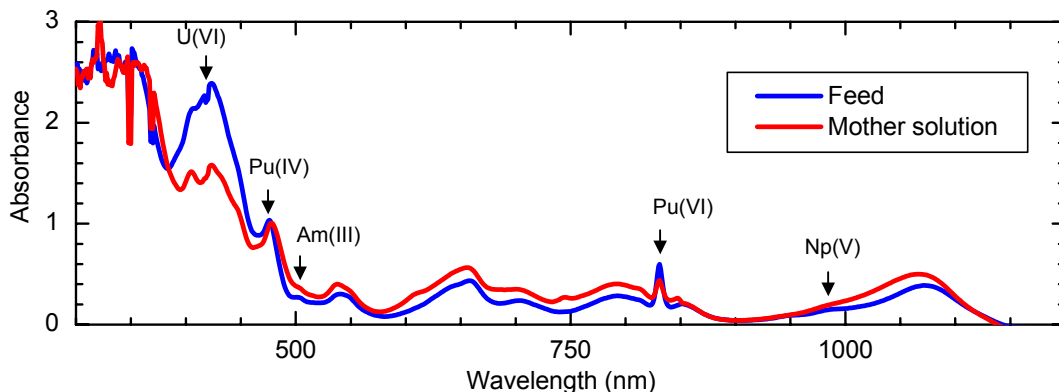


図 4.12 Run3 吸光度スペクトル（原料液、母液）

原料液に Pu(IV)及び Pu(VI)のピークがともにあらわれていることがわかる。

吸光度スペクトルのピーク高さとは濃度は比例することから、Run2 での吸光度測定及び濃度分析の結果を用いて Run3 での原料液中における Pu(VI) と Pu(IV)の濃度比を評価すると Pu(IV):62%、Pu(VI) : 38%となった。

晶析後の母液のピークでは、原料液と比較して Pu(IV)のピークが大きくなり Pu(VI)のピークは小さくなっている。このことから Pu(VI)は結晶へ移行していることが推測できる。

この Run に関しても Np のピークは観察できなかった。

4.3.4 濃度分析

Run3 の濃度分析結果を表 4.3 に示す。

表 4.3 Run3 濃度分析結果

	H ⁺ 濃度	U 濃度	Pu 濃度	Np 濃度
原料液	5.6 M	$5.5 \times 10^2 \text{ g/l}$	$4.0 \times 10^1 \text{ g/l}$	$2.2 \times 10^2 \text{ Bq/ml}$
洗浄液	4.8 M	$1.8 \times 10^2 \text{ g/l}$	-	-
母液	8.1 M	$2.4 \times 10^2 \text{ g/l}$	$5.1 \times 10^1 \text{ g/l}$	$2.2 \times 10^2 \text{ Bq/ml}$
洗浄後洗浄液	5.3 M	$2.8 \times 10^2 \text{ g/l}$	$1.5 \times 10^1 \text{ g/l}$	$7.9 \times 10^1 \text{ Bq/ml}$
洗浄前結晶	-	$5.0 \times 10^2 \text{ mg/g}$	$1.0 \times 10^1 \text{ mg/g}$	$1.2 \times 10^3 \text{ Bq/g}$
洗浄後結晶	-	$5.0 \times 10^2 \text{ mg/g}$	$7.4 \times 10^0 \text{ mg/g}$	$1.0 \times 10^3 \text{ Bq/g}$

5. 考察

5.1 ウラン回収率について

濃度分析結果から式(3.3)によって評価したウラン回収率(洗浄前)を表5.1に示す。

表 5.1 ウラン回収率(洗浄前)

Run No.	最終到達温度	原料液		母液		ウラン回収率
		H ⁺ 濃度	U 濃度	H ⁺ 濃度	U 濃度	
Run1	11.1	2.7 M	5.4×10^2 g/l	4.1 M	2.9×10^2 g/l	0.65
Run2	16.5	5.6 M	6.1×10^2 g/l	7.2 M	2.4×10^2 g/l	0.69
Run3	16.4	5.6 M	5.5×10^2 g/l	8.1 M	2.4×10^2 g/l	0.70

回収率はいずれも 60%を超える値が得られた。また、母液のウラン濃度を硝酸ウラニルの溶解度⁴⁾と比較した。図 5.1 に示す。

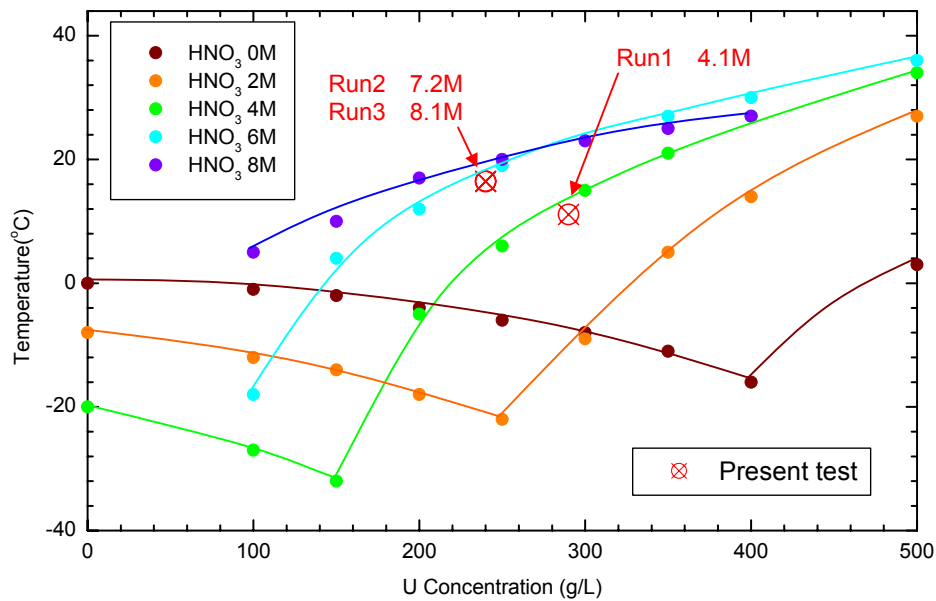


図 5.1 母液のウラン濃度

母液のウラン濃度は、溶解度曲線とほぼ同じ値になっていることがわかる。したがって、ウラン回収率への Pu 原子価の影響は小さいものと考えられる。

また、洗浄後の回収率については、洗浄前時点での母液付着量や結晶のサンプリング、装置によるロスなどが定量的に評価できないため、正確な評価は難しい。しかしながら、洗浄液の U 濃度の増加分のみを考慮して評価すると、原料液中のウランの 5~9%程度が洗浄液中に再溶解したと考えられる。今回の試験では、洗浄液に硝酸ウラニル溶液を使用しているため、洗浄による回収率の減少は比較的少ないが、洗浄液として硝酸や水を使用した場合、これ以上の回収率の減少があると考えられる。

5.2 プルトニウムの挙動について

濃度分析結果から、式(3.4)によって評価したプルトニウムの DF を表 5.2 に示す。

Run1 では洗浄前の DF と洗浄後の DF が一桁異なり、洗浄によって大部分のプルトニウムが除去される、すなわち、結晶に同伴しているプルトニウムは母液の付着によるものと判断できる。一方、Run2 及び Run3 では、洗浄により DF がほとんど変化しない。これは、プルトニウムが共晶析したためと考えられる。

表 5.2 結晶中ウランに対するプルトニウムの DF

Run No.		原料液		結晶		DF	
		U 濃度	Pu 濃度	U 濃度	Pu 濃度		
Run1	洗浄前	$5.4 \times 10^2 \text{ g/l}$	$5.1 \times 10^1 \text{ g/l}$	$4.8 \times 10^2 \text{ mg/g}$	$9.2 \times 10^0 \text{ mg/g}$	4.9) 5.9
	洗浄後			$5.2 \times 10^2 \text{ mg/g}$	$1.7 \times 10^0 \text{ mg/g}$	29	
Run2	洗浄前	$6.1 \times 10^2 \text{ g/l}$	$4.7 \times 10^1 \text{ g/l}$	$5.0 \times 10^2 \text{ mg/g}$	$2.9 \times 10^1 \text{ mg/g}$	1.3) 1.2
	洗浄後			$5.6 \times 10^2 \text{ mg/g}$	$2.8 \times 10^1 \text{ mg/g}$	1.5	
Run3	洗浄前	$5.5 \times 10^2 \text{ g/l}$	$4.0 \times 10^1 \text{ g/l}$	$5.0 \times 10^2 \text{ mg/g}$	$1.0 \times 10^1 \text{ mg/g}$	3.6) 1.4
	洗浄後			$5.0 \times 10^2 \text{ mg/g}$	$7.4 \times 10^0 \text{ mg/g}$	4.9	

Run3 での共晶析に関して、Pu(VI)のみの DF を試算して考察する。

Pu の DF 計算において、式(3.4)中の「原料液の Pu 濃度」を、「原料液の Pu(VI)濃度」とした式(5.1)にしたがって計算した(母液の Pu 濃度は合計した値とした)。

$$DF_{\text{Pu(VI)}} = \frac{C_{\text{F,Pu(VI)}}/C_{\text{FU}}}{C_{\text{C,Pu}}/C_{\text{C,U}}} \quad (5.1)$$

この値を Run2 の結果得られた Pu(VI)の DF と比較して、大きい場合は、Pu(IV)の影響により Pu(VI)の共晶析が阻害されると推測できる。また、小さくなる場合は Pu(VI)の影響により本来共晶析しないはずの Pu(IV)が共晶析を起こすこととなり、U 粗分離を目的とした晶析を行う際には Pu(VI)がまったく無い状態で実施しなければならない。同程度の値であれば、Pu(VI)は共晶析し、Pu(IV)は共晶析しないものと推測できる。

計算結果を表 5.3 に示す。

表 5.3 Pu(VI)の DF 評価

RunNo.	DF	
	洗浄前	洗浄後
Run2	1.3	1.5
Run3	1.3	1.8

洗浄前後とも、Run3 の値は Run2 と同程度であり、混合系においても Pu(VI)が共晶析し、Pu(IV)は母液に残留することが推測できる。

5.3 ネプツニウムの挙動について

濃度分析結果から、式 (3.4) によって評価したネプツニウムの DF を表 5.4 に示す。

表 5.4 結晶中ウランに対するネプツニウムの DF

Run No.		原料液		結晶		DF	
		U 濃度	Np 濃度	U 濃度	Np 濃度		
Run1	洗浄前	5.4×10^2 g/l	2.7×10^2 Bq/ml	4.8×10^2 mg/g	1.2×10^3 Bq/g	0.20) 1.4
	洗浄後			5.2×10^2 mg/g	9.2×10^2 Bq/g	0.28	
Run2	洗浄前	6.1×10^2 g/l	3.1×10^2 Bq/ml	5.0×10^2 mg/g	2.5×10^3 Bq/g	0.10) 1.4
	洗浄後			5.6×10^2 mg/g	2.0×10^3 Bq/g	0.14	
Run3	洗浄前	5.5×10^2 g/l	2.2×10^2 Bq/ml	5.0×10^2 mg/g	1.2×10^3 Bq/g	0.17) 1.2
	洗浄後			5.0×10^2 mg/g	1.0×10^3 Bq/g	0.20	

Run1、Run2、Run3 のいずれの試験に関しても、結晶中での Np/U 比が原料液中よりも高くなっており DF が 1 未満となっている。これは、Np 添加量が少量であったため、分析の誤差がかなり大きいことに起因すると考えられる。しかし、結果としては Pu の原子価に関わらず Np は結晶に取り込まれてしまうことがわかる。

吸光度が測定できなかったために原子価の特定にはいたらなかったが、硝酸溶液であることを考慮すれば 5 価あるいは 6 価であると考えられる。Np(V)及び Np(VI)は、それぞれ NpO_2^+ 、 NpO_2^{2+} というイオンを形成する。Pu(VI)が共晶析する原因のひとつと考えられているイオン種の類似という観点から考えれば Np(V)及び Np(VI)に関しても十分に共晶析する可能性はあると考えられる。

また、DF が Run1、Run3、Run2 の順、すなわち、Pu(IV)溶液、Pu(IV)/Pu(VI)溶液、Pu(VI)溶液の順に低くなっている。Pu(VI)が多いほど、Np(VI)も多くなるものと定性的に考えられるため、Np(VI)のほうが Np(V)より結晶へ移行しやすいと考えられる。

5.4 Run1 及び Run2 における結晶中のウラン濃度の増加について

本試験での結晶の U 濃度変化を表 5.5 に示す。

表 5.5 結晶の U 濃度分析結果

Run No.	乾燥時間	結晶中 U 濃度	
		洗浄前	洗浄後
Run1	3 日	480 mg/g	520 mg/g
Run2	3 日	500 mg/g	560 mg/g
Run3	1 日	500 mg/g	500 mg/g

Run1 及び Run2 において洗浄前後での結晶 U 密度の著しい増加が見られた。Run1 及び Run2 については、試験スケジュールの都合上、洗浄後に 3 日の乾燥期間をおいていた。なお、それほど密度変化が起こっていない Run3 の場合はスケジュールの都合上 1 日しか乾燥期間が無かったためと考えられる。

硝酸ウラニル結晶の水和水別の理論値 (H:1、N:14、O:16、U:238 として計算) を表 5.6 に示す。

表 5.6 硝酸ウラニル結晶の U 濃度理論値

硝酸ウラニル水和物・無水物	分子量	U 密度
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	502	474 mg/g
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	448	531 mg/g
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	430	553 mg/g
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	394	604 mg/g

洗浄前では、6 水和物あるいは 6 水和物と 3 水和物の混在であったものが、洗浄乾燥後には 3 水和物もしくは 2 水和物程度に変化していることが推測される。硝酸ウラニル 6 水和物は、常温常圧では潮解性を持つ結晶で、空気中の水分を吸収するため 6 水和物が最も安定であると考えられている。しかしながら、原子力施設の負圧条件下、さらにグローブボックス内のような強制的な換気が行われている場所では、容易に水和水が揮発してしまうことが推測される。Pu が結晶として共析出した場合も想定して、臨界安全設計において、結晶中の金属濃度を考慮する必要がある。そのため、これについては今後より詳細に調べる必要があると考える。

6. おわりに

本試験では Pu 原子価が晶析挙動に与える影響について、Pu 原子価を 4 価のみ、6 価のみ、4 価 6 価共存の条件で試験を実施した。

Pu 原子価が 4 価のみのときは、U/Pu 溶液から U は粗分離され、U を選択的に回収できる見通しを得た。また、Pu(VI)に関しては、その割合が 100%であっても、また、Pu(IV)と共存していても、存在すると結晶へ取り込まれてしまうことがわかり、Pu の DF を上げるためには Pu 原子価を 4 価にすることが必要であることが確認された。また、Np については、Pu の原子価に関わらず部分的に結晶へ移行すること、Pu(VI)の量が多いほうが Np の結晶への移行率も上がることもわかった。

これまでの晶析技術開発により U 粗分離を目的とした晶析工程は、ある程度の FP やアクチニドの移行を許容すれば、Pu を 4 価に調整することで成立することが確認できた。今後は、実溶解液を用いた試験を実施してデータを蓄積していき、更なる DF の向上や効率的な回収率向上を目指すとともに、Pu 以外の共存元素についても調査する必要があると思われる。

7. 参考文献

- 1) 矢野 肇, 他 : “ 晶析法における Pu(VI)挙動把握試験 ”, JNC TJ8400 2001-024 (2001)
- 2) R. Pateman, et al. : “ The Crystallisation of Irradiated MOX Fuel ”, JNC TJ8440 2002-006 (2002)
- 3) 峯尾英章, 他 : “ 使用済燃料溶解におけるアクチノイド元素の挙動 ”, 日本原子力学会「2003 春の年会」要旨集 第3分冊 p.780 (2003)
- 4) R.G. Hart, et al. : “ Crystallization temperature of uranyl nitrate-nitric acid solutions ”, Progr. Nucl. Energy Series III , Vol.2 , pp.544 (1958)