

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. 6

[技術情報室]

LOTUS プロセス技術開発(II)

— 低温領域での硝酸濃度をパラメータとした硝酸塩の溶解度 —

1 9 9 1 年 5 月

動力炉・核燃料開発事業団
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大字村松4番地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



LOTUSプロセス技術開発(Ⅱ)

— 低温領域での硝酸濃度をパラメータとした硝酸塩の溶解度 —

根本 剛* 大内 仁*
岡田 尚* 鈴木 徹*
近藤 勲* 高橋芳晴*
猪熊康夫** 遠藤 丈**

要 旨

再処理プロセスまたはスクラップ燃料回収プロセスにおいて、溶媒抽出工程で使用し劣化した溶媒は、炭酸ナトリウム溶液を主成分とする溶媒再生法で処理している。しかし、この処理に伴って発生する硝酸ナトリウムを含む二次副生物の低減化が重要な課題になっている。現在、これらの課題を解決するため、溶媒抽出工程の短縮化、抽出装置での有機相/水相の分離時間の短縮化、ソルトフリー溶媒再生技術の開発等が検討されている。

我々は、溶媒抽出工程の短縮化の一つとして、低温晶析法の分配工程への分離・精製の可能性について技術開発を進めている。この低温晶析法を定量的に評価するために、分離・精製時の硝酸ウラニルあるいは硝酸プルトニウム中に含まれる微量成分の挙動が重要な要素になる。これまでの既存文献では、低温領域での硝酸濃度をパラメータとした硝酸塩の溶解度についての測定値がほとんどない。今回、室温から -30°C までの温度範囲における一部の硝酸塩(Cs, Sr, Ce, Nd, Zr)の溶解度を測定し、温度-硝酸濃度を変数とする溶解度を数式化した。また、硝酸ウラニル溶液については、既存の文献値を用いて数式化した。

今後、引き続き核分裂生成物の硝酸塩についての溶解度を測定し、数式化したデータを蓄積することにより、低温晶析法の分離・精製の可能性を定量的に解析するデータにすると共に、低温技術開発の基礎データとして活用できるものとする。

* 核燃料技術開発部 転換技術開発室

** 住金テクノリサーチ株式会社

目次

1. 緒言	1
2. 実験装置及び実験方法	2
2.1 試薬及び実験装置	2
2.1.1 試薬	2
2.1.2 実験装置	2
2.2 実験方法	2
2.2.1 硝酸塩飽和溶液の調製	2
2.2.2 液温の制御及び測定試料の採取	3
2.3 溶解度の測定	3
3. 実験結果及び考察	4
3.1 硝酸セシウム溶液の溶解度	4
3.2 硝酸ストロンチウム溶液の溶解度	6
3.3 硝酸セリウム溶液の溶解度	8
3.4 硝酸ネオジウム溶液の溶解度	10
3.5 硝酸酸化ジルコニウム溶液の溶解度	12
3.6 温度と硝酸濃度を独立変数とした各硝酸塩の溶解度式	14
3.6.1 硝酸セシウム溶液の溶解度式	15
3.6.2 硝酸ストロンチウム溶液の溶解度式	16
3.6.3 硝酸セリウム溶液の溶解度式	17
3.6.4 硝酸ネオジウム溶液の溶解度式	18
3.6.5 硝酸酸化ジルコニウム溶液の溶解度式	19
3.6.6 硝酸ウラニル溶液の溶解度式	20
4. 結論	21
5. 参考文献	22

1. 緒言

通常、使用済燃料またはスクラップ燃料溶解液中の硝酸ウラニル及び硝酸プルトニウムから核分裂生成物（F P s）、TRU、腐食生成物（C P）、その他の不純物を効率的に除去する方法として、TBP-nドデカン系溶媒を使用した溶媒抽出法が採用されている。この溶媒抽出法の共除染工程で粗精製された硝酸ウラニル/硝酸プルトニウムは、さらに分配工程及び各精製工程を経て精製する。しかし、この抽出操作を繰り返すことにより、硝酸ウラニウム及び硝酸プルトニウムの純度は向上するが、一方で、

(1)溶媒劣化の進行とその再生処理の困難さ

(2)溶媒再生処理に伴う硝酸ナトリウムを含む二次副生物の発生とその処理

等^{1)・2)}が課題になっている。現在、これらの課題を解消するため、抽出工程の短縮化^{3)・4)}、抽出効率の優れた抽出器の開発^{5)・6)・7)・8)}、ソルトフリー溶媒再生法の開発^{1)・9)・10)}等が行われている。

LOTUSプロセスでは、抽出工程の短縮化及び溶媒再生技術の高度化として低温晶析法による硝酸ウラニル/硝酸プルトニウムの分離技術の開発を進めている¹¹⁾。また、K f Kを中心に低温晶析法による溶媒抽出工程の短縮化を目指した技術開発が行われている^{12)・13)・14)・15)}。硝酸ウラニル/硝酸プルトニウムの分離、硝酸ウラニル中の微量不純物の除去にこの低温晶析法を適用すると、次のような長所や短所が挙げられる。

(1)低温下で処理するため装置の腐食削減が達成できる

(2)処理試薬や抽出溶媒を必要としない

(3)製品純度を上げるのに晶析操作を繰り返し行う必要がある

(4)また、晶析法は溶媒抽出法に比べて処理速度が遅い

(5)結晶化した製品の遠隔ハンドリングが容易でない

しかし、この低温晶析法による分離・精製操作は未だ解決すべき開発項目があるが、全体工程を評価した場合に前に記した(2)の利点が大きいため、十分成立するものと考えられる。したがって、これらを定量的に評価するためには、低温晶析法で精製処理を行った場合の精製製品中に微量存在するF P s等の挙動が重要になる。これまでの既存文献¹⁶⁾で、代表的なF P sの定性的な挙動が示されているが、低温領域での硝酸濃度をパラメータとした硝酸塩の溶解度についての測定値はほとんど見当たらない。今回、低温晶析法を評価する1つの手段として、室温から-30℃までの温度範囲における一部の硝酸塩の溶解度を測定したので、その結果について報告する。

2. 実験装置及び実験方法

2.1 試薬及び実験装置

2.1.1 試薬

本測定には、次の示すようにいずれも市販の試薬を精製処理を行わず使用した。

- (1) 硝酸 $[\text{HNO}_3]$: 特級 (和光純薬製)
- (2) 硝酸セシウム $[\text{CsNO}_3]$: 99%以上 (キシダ化学製)
- (3) 硝酸ストロンチウム $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$: 特級, 99%以上 (キシダ化学製)
- (4) 硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$: 特級, 99%以上 (キシダ化学製)
- (5) 硝酸ネオジム $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$: 99%以上 (キシダ化学製)
- (6) 硝酸酸化ジルコニウム $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$: 特級, 99%以上 (キシダ化学製)

2.1.2 実験装置

本測定には、測定する温度範囲により次の示すように2種類の冷却装置を使用した。

- (1) 冷却装置(I) (クライオンバス, コールド技研製)

本装置は、測定温度 -10°C , -20°C , -30°C 用に使用したもので、液体窒素により冷媒(エタノール)を冷却する装置であり、 $\pm 1^\circ\text{C}$ の範囲に制御できる。

- (2) 冷却装置(II) (LAB COOL, ADVANTEC製)

本装置は、測定温度 0°C , 20°C 用に使用したもので、冷媒(水+エタノール)を使用し、必要に応じて加熱装置(LAB THERMO, ADVANTEC製)を併用して、 $\pm 1^\circ\text{C}$ の範囲で温度コントロールが可能である。

また、測定試料採取時に溶液中にシャーベット状あるいは浮遊沈澱が認められた場合、沈澱物等の混入を防ぐために、図-2.1に示すようにマイクロピペット(1ml)の先端にグラスウールを詰めたろ過器を取り付けたろ過器付マイクロピペットを使用した。

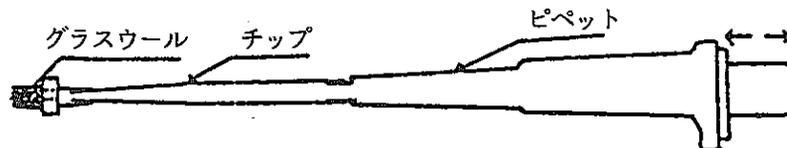


図-2.1 ろ過器付マイクロピペット

2.2 実験方法

2.2.1 硝酸塩飽和溶液の調整

0.5 N , 3 N 及び 6 N の硝酸溶液 15 ml ~ 40 ml を 50 ml の蓋付ガラス容器に分取し、液温を 20°C 以上に保ちながら、それぞれ5種類の硝酸塩を少量ずつ加えて溶解し、その一部がわ

ずかに残存するようにして各硝酸塩の飽和溶液を調整した。

2.2.2 液温の調整及び測定溶液の採取

蓋付ガラス容器に測定溶液を入れ、あらかじめ20℃にコントロールした冷媒中に浸漬し、溶液を時々振とう（20分に1分間程度）しながら3時間放置した。その後、上澄液の一部を前述したろ過器付マイクロピペットで採取して測定試料とした。さらに、同一条件で2時間放置後、再び測定試料を採取し、両方の分析結果から平衡到達を確認した。なお、0℃、-10℃、-20℃及び-30℃についても同様にして測定した。

沈澱の析出量が多く、かつ測定試料の採取が困難な場合、硝酸溶液の量を追加して、沈澱を溶解した。放置するときは必ず沈澱が生成している状態で行った。また、低温のため溶液がシャーベット状になった場合及び浮遊沈澱が認められた場合、ろ過器付マイクロピペットにより測定試料を採取した。

2.3 溶解度の測定

採取した測定試料の一定量を分取して定容に希釈したのち測定した。測定は、分析成分により表-2.1に示す分析方法及び分析条件で分析した。なお、各溶液の測定はすべて2回づつ行った。

表-2.1 各硝酸塩の分析方法及び分析線

成分	分析方法	分析線 (nm)	分析装置
C s	炎光光度法	452.80	炎光光度分析装置 (島津製作所製)
S r		407.77	
C e	発光分光光度法	413.73	誘導結合高周波プラズマ発光分光
N d	(I C P法)	401.23	分析装置 (島津製作所製)
Z r		339.20	

3. 測定結果と考察

3.1 硝酸セシウムの溶液の溶解度

硝酸セシウムの各液温における硝酸溶液への溶解量(g/100ml)を求めた結果を表-3.1, 図-3.1及び図-3.2に示す。0.5 N硝酸の-10℃, 3 N硝酸の-20℃及び-30℃ではシャーベット状になるが, 0.5 N硝酸の-20℃及び-30℃では凍結するため, 測定試料は採取できなかった。20℃及び0℃における溶解量は, 硝酸濃度に依存し, 6 N > 0.5 N > 3 Nの順になった。-10℃では, 6 N > 3 N > 0.5 Nの順になった。

表-3.1 硝酸セシウムの種々の液温での硝酸への溶解量

(g/100ml)

硝酸濃度	0.5 N		3 N		6 N	
	3 hr	5 hr	3 hr	5 hr	3 hr	5 hr
20℃	17.3	17.3	13.7	13.6	21.6	21.4
	17.4	17.4	13.7	13.7	21.6	21.4
0℃	6.2	6.3	5.7	5.8	12.0	12.1
	6.1	6.3	5.7	5.8	11.9	12.0
	6.1	6.0	5.4	5.4	11.6	11.5
	6.0	5.9	5.4	5.5	11.6	11.5
-10℃	* 3.1	* 3.0	3.4	3.5	9.1	9.1
	* 3.1	* 3.0	3.4	3.5	9.1	9.1
-20℃	—	—	* 2.8	* 2.8	6.5	6.6
	—	—	* 2.8	* 2.8	6.4	6.8
-30℃	—	—	* 2.8	* 2.8	4.5	4.5
	—	—	* 2.8	* 2.8	4.4	4.4

*) 溶液がシャーベット状となったもの

-) 凍結状態でサンプリングできないもの

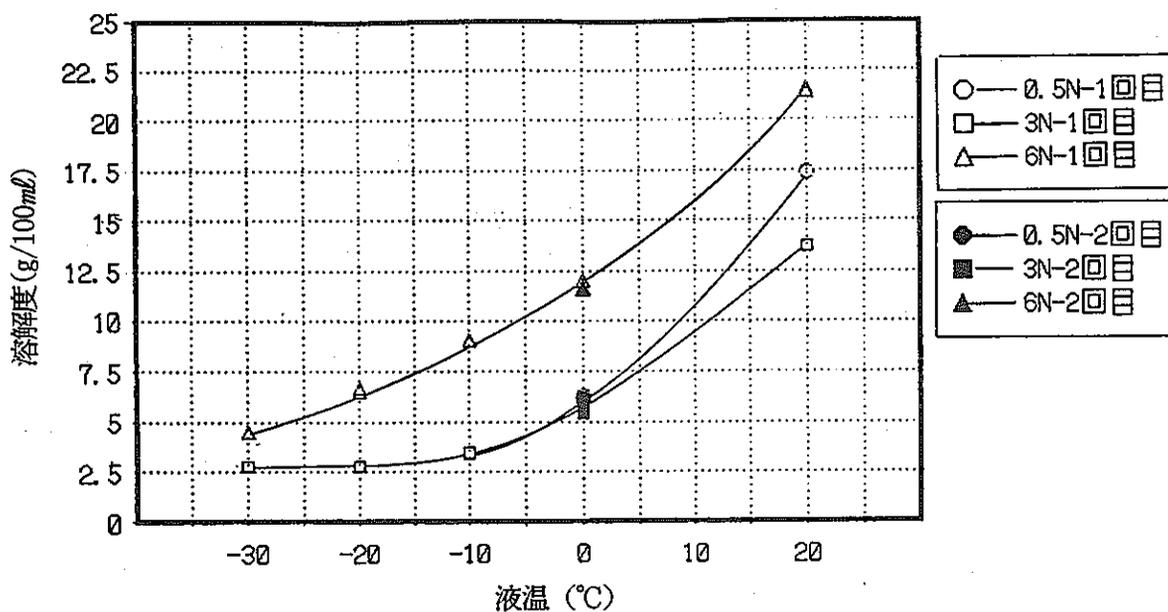


図-3.1 硝酸セシウムの溶解量と硝酸濃度, 液温 (I)

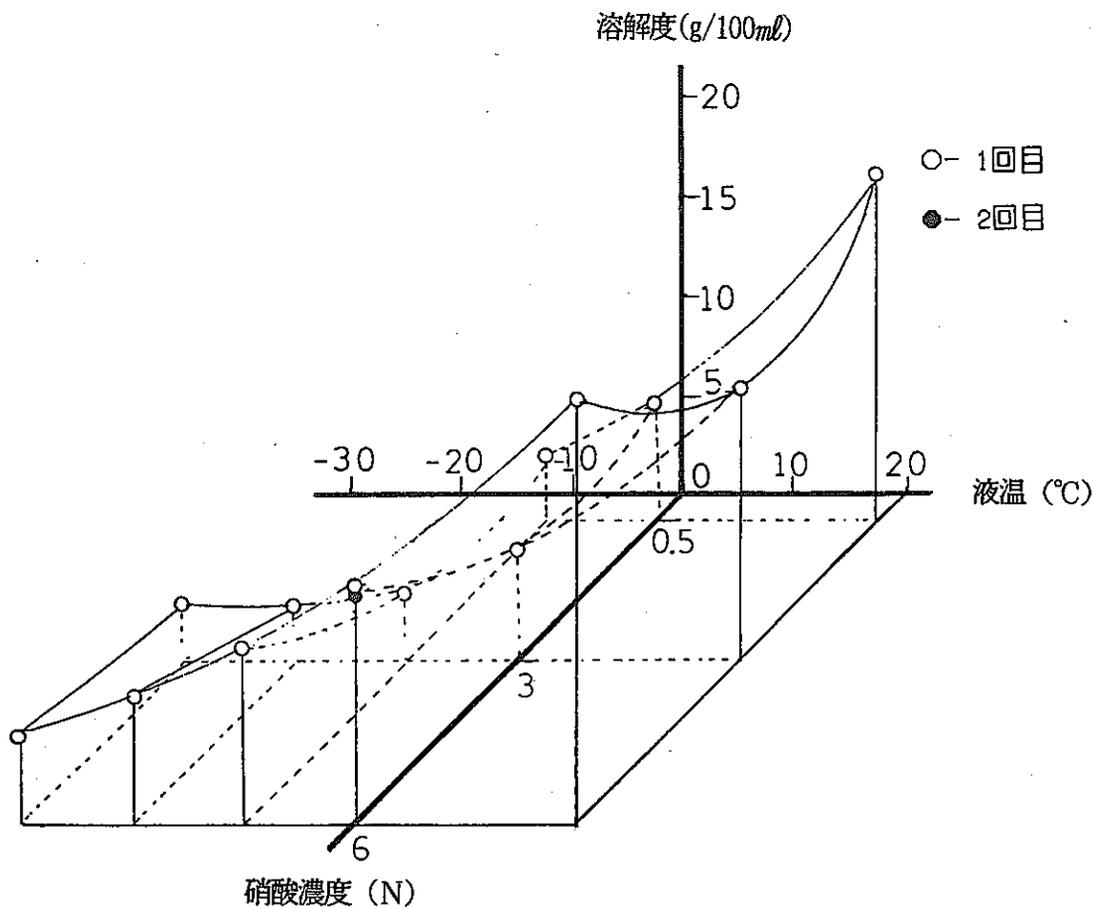


図-3.2 硝酸セシウムの溶解量と硝酸濃度, 液温 (II)

3.2 硝酸ストロンチウム溶液の溶解度

硝酸ストロンチウムの各液温における硝酸溶液への溶解量(g/100ml)を求めた。表-3.2, 図-3.3及び図-3.4に示す。0.5 N硝酸の-10°C, 3 N硝酸の-20°C及び-30°Cでは溶液がシャーベット状になり, 0.5 N硝酸の-20°C及び-30°Cでは凍結のため, 硝酸セシウムと同様測定試料は採取できなかった。

硝酸ストロンチウムは硝酸濃度が薄く, また液温が高いほど溶解量が多くなる。特に, 硝酸濃度が高くなると溶解量は急激に減少する傾向が認められた。

表-3.2 硝酸ストロンチウムの種々の液温での硝酸への溶解量
(g/100ml)

硝酸濃度	0.5 N		3 N		6 N	
	3 hr	5 hr	3 hr	5 hr	3 hr	5 hr
20°C	53.6	53.1	27.1	26.8	7.1	7.0
	53.4	53.4	27.0	26.8	7.1	7.1
0°C	30.5		9.9	9.8	4.8	4.3
	30.5		9.9	9.8	4.8	4.3
	30.0	30.5	8.5	8.7	3.2	3.1
	30.6	30.5	8.4	8.7	3.2	3.1
-10°C	*25.0	*22.8	4.9	4.8	1.9	1.9
	*25.2	*22.8	4.9	4.8	1.9	1.9
	*23.7	*24.0				
	*23.9	*24.0				
-20°C	-	-	* 2.0	* 1.9	1.0	1.0
	-	-	* 2.0	* 1.9	1.0	1.0
-30°C	-	-	* 0.7	* 0.6	0.6	0.6
	-	-	* 0.7	* 0.6	0.6	0.6

- *) 溶液がシャーベット状となったもの
-) 凍結状態でサンプリングできないもの

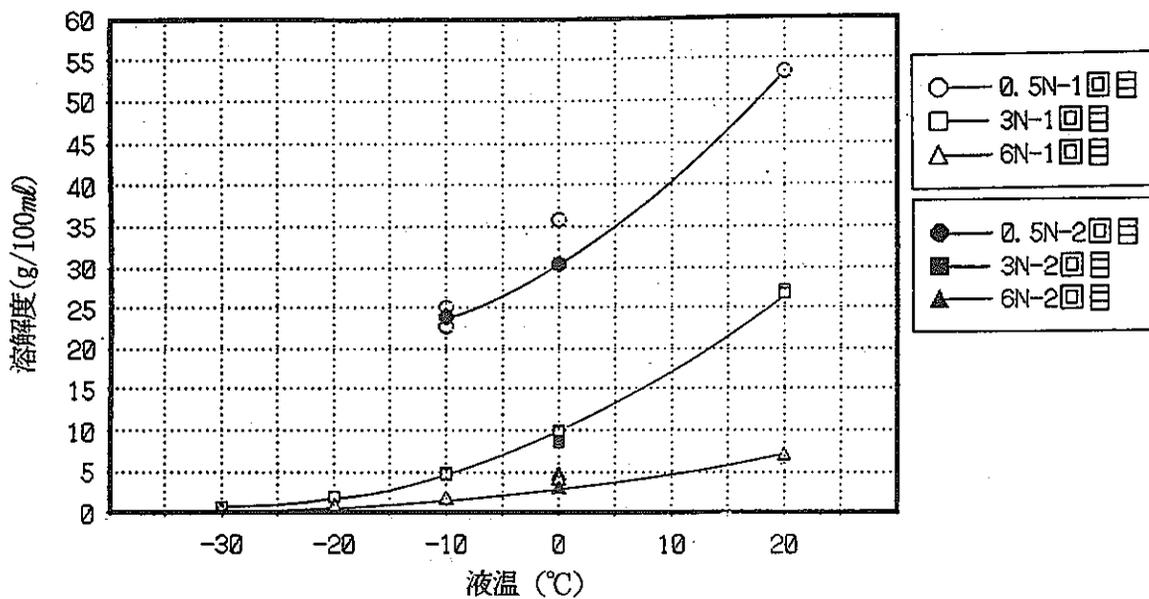


図-3.3 硝酸ストロンチウムの溶解量と硝酸濃度, 液温 (I)

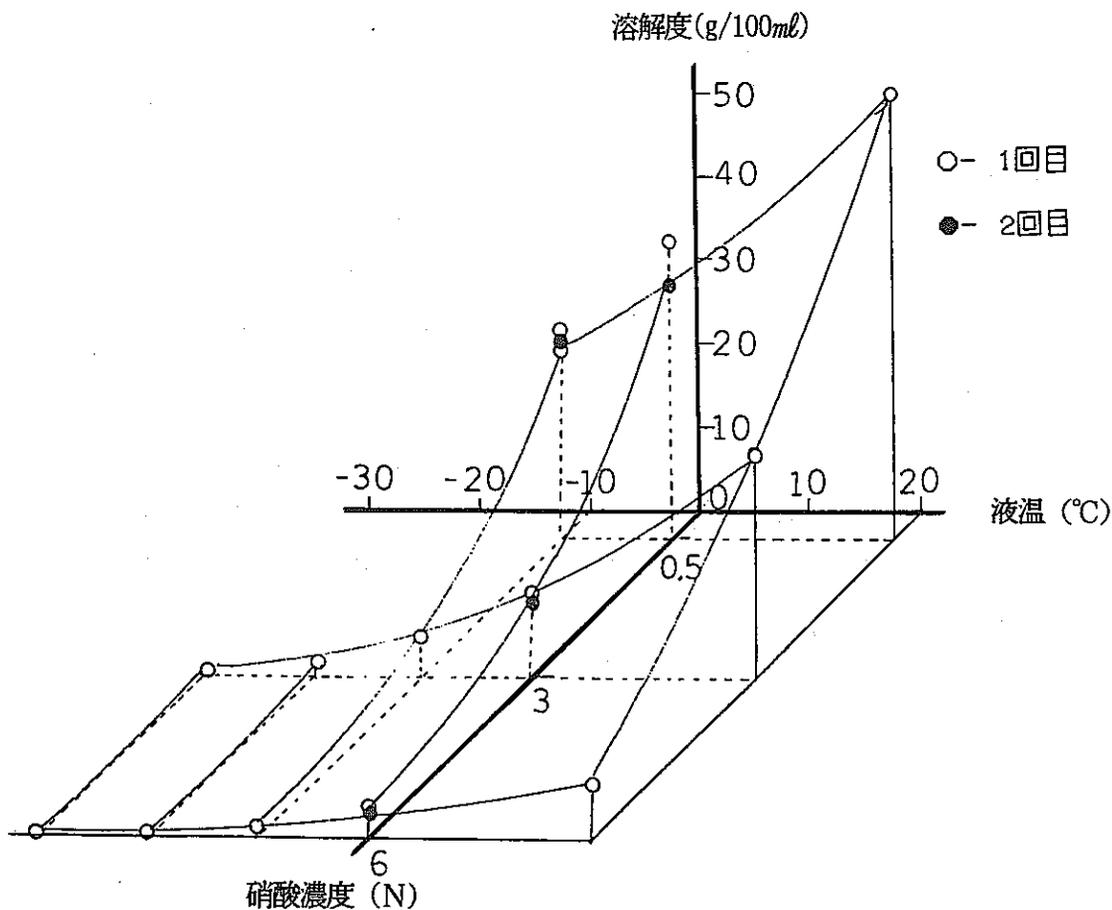


図-3.4 硝酸ストロンチウムの溶解量と硝酸濃度, 液温 (II)

3.3 硝酸セリウム溶液の溶解度

硝酸セリウムの各液温における硝酸溶液への溶解量(g/100ml)を求めた。表-3.3, 図-3.5及び図-3.6にその結果を示す。硝酸セリウムは硝酸濃度が高く, また液温が低いほど溶解量は減少する傾向が認められ, ほぼ硝酸ストロンチウムと同じ傾向を示した。

表-3.3 硝酸セリウムの種々の液温での硝酸への溶解量

(g/100ml)

硝酸濃度	0.5 N		3 N		6 N	
	3 hr	5 hr	3 hr	5 hr	3 hr	5 hr
20℃	152.5	150.1	140.4	138.1	120.9	119.0
	152.2	149.6	140.3	138.5	121.0	118.4
0℃	134.7	120.5	109.8	121.3	92.4	92.9
	134.6	120.4	110.2	120.8	92.8	93.0
	137.2	118.1	103.7	118.1	89.3	88.9
	1137.9	117.7	102.7	116.9	78.9	88.8
-10℃	130.2	131.3	112.2	111.9	81.1	78.4
	130.7	131.7	112.2	112.1	81.0	78.2
-20℃	122.6	123.1	102.1	102.4	72.1	70.5
	122.8	122.5	102.0	101.5	71.7	70.3
-30℃	118.3	118.6	95.6	95.6	65.2	62.9
	118.8	118.1	95.8	95.3	65.0	63.1

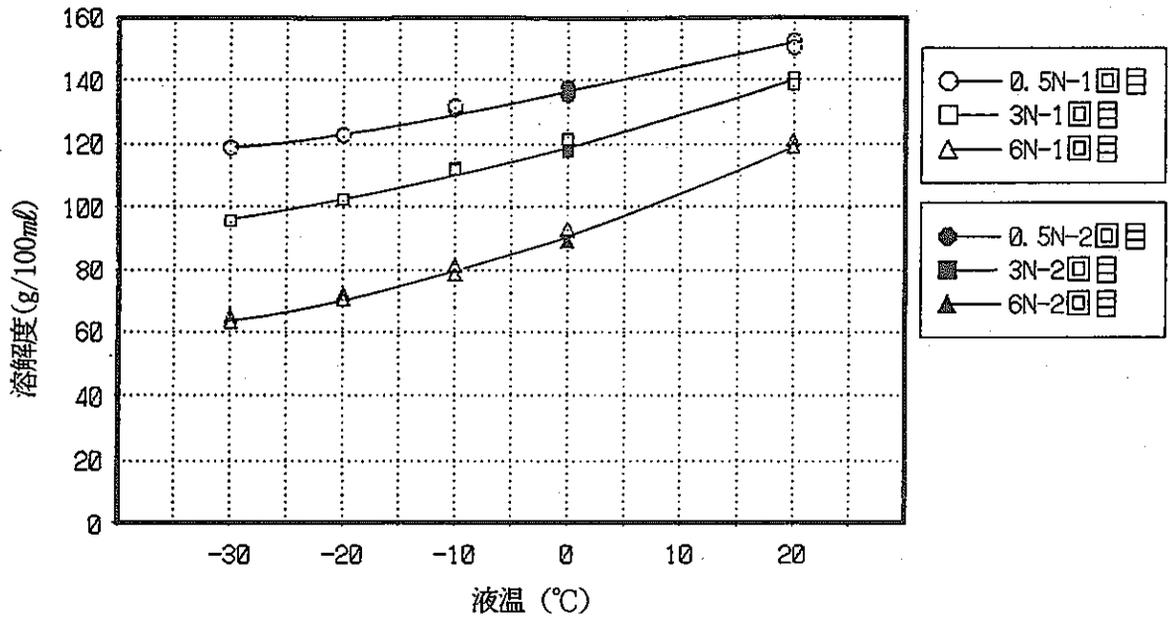


図-3.5 硝酸セリウムの溶解量と硝酸濃度, 液温 (I)

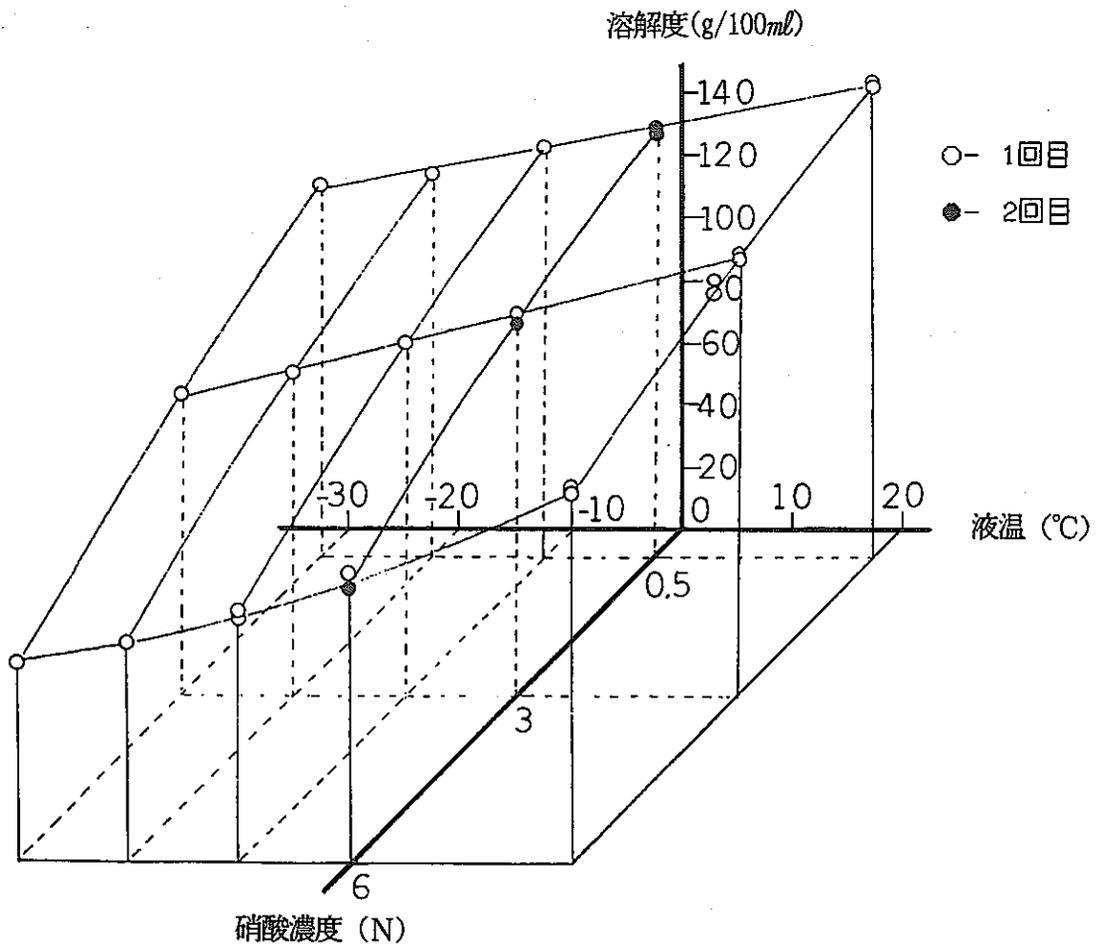


図-3.6 硝酸セリウムの溶解量と硝酸濃度, 液温 (II)

3.4 硝酸ネオジム溶液の溶解度

硝酸ネオジムの各液温における硝酸溶液への溶解量(g/100ml)を求めた。表-3.4, 図-3.7及び図-3.8にその結果を示す。硝酸ネオジムは硝酸濃度が高く, また液温が低いほど溶解量は減少する傾向が認められ, ほぼ硝酸セリウムと同じ傾向を示した。

表-3.4 硝酸ネオジムの種々の液温での硝酸への溶解量

(g/100ml)

硝酸濃度	0.5 N		3 N		6 N	
	3 hr	5 hr	3 hr	5 hr	3 hr	5 hr
20°C	142.2	139.6	125.7	125.1	99.7	99.8
	141.8	140.0	124.9	125.7	100.6	100.0
0°C	128.1	127.4	109.8	108.2	73.4	77.6
	127.8	127.8	110.2	108.3	73.4	77.2
	122.8	121.9	103.7	102.3	72.0	72.9
	123.6	122.5	102.7	105.1	71.6	71.6
-10°C	122.2	121.6	99.2	99.2	63.3	62.6
	122.1	121.7	99.4	99.3	62.8	62.8
-20°C	116.7	117.2	93.3	93.3	54.1	53.9
	117.1	117.4	92.9	93.5	53.7	54.0
-30°C	113.0	113.0	87.0	87.1	51.1	48.7
	112.5	112.4	87.5	87.3	51.0	48.7

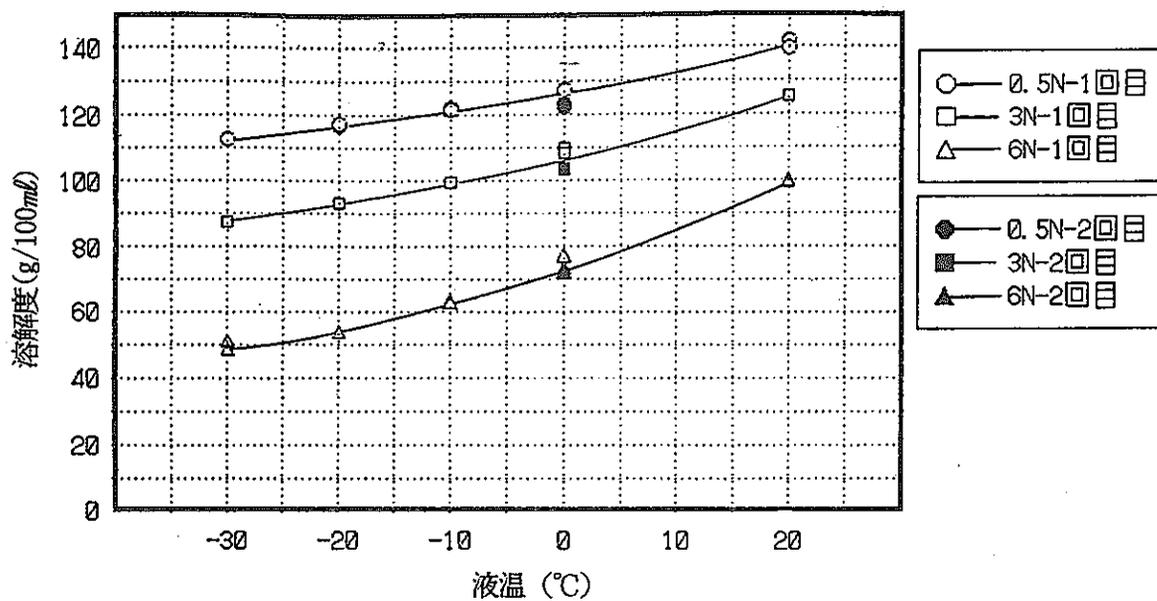


図-3.7 硝酸ネオジウムの溶解量と硝酸濃度, 液温 (I)

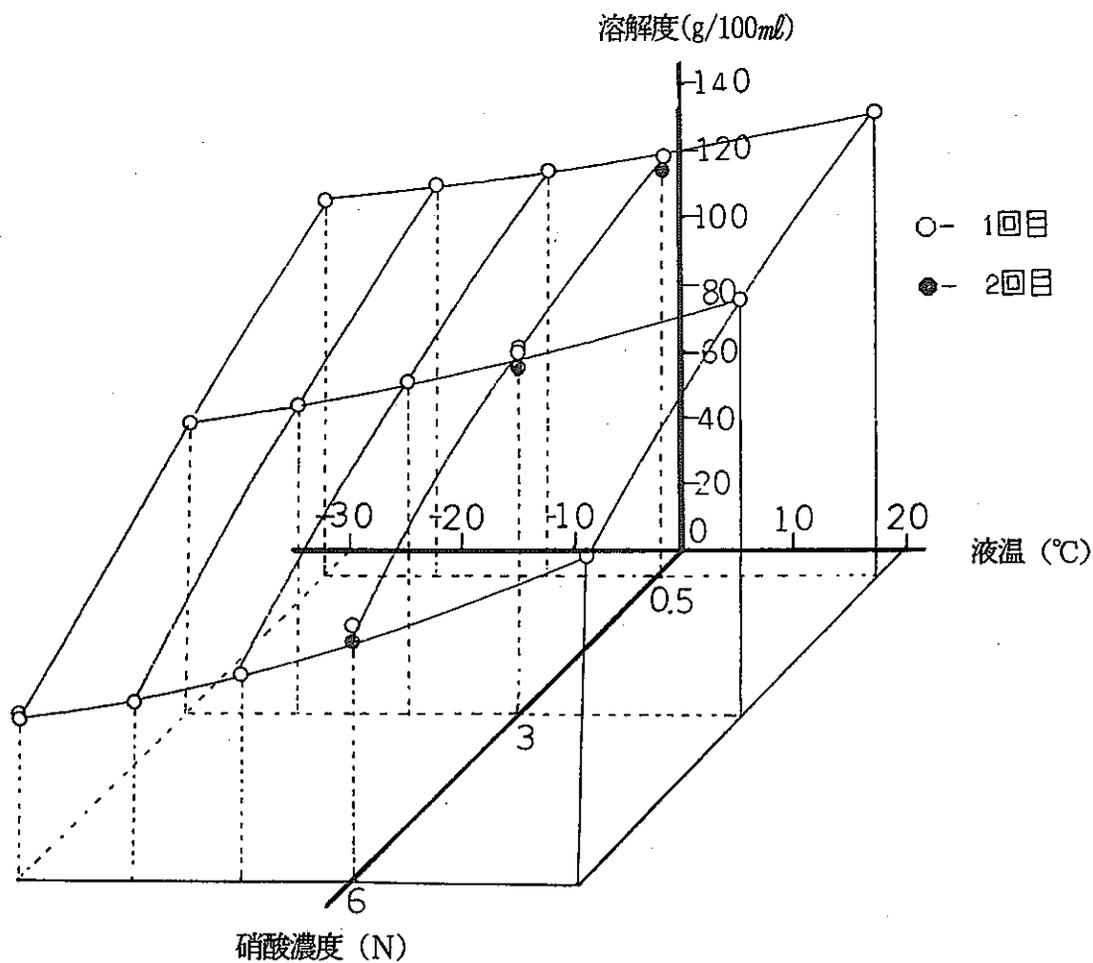


図-3.8 硝酸ネオジウムの溶解量と硝酸濃度, 液温 (II)

3.5 硝酸酸化ジルコニウム溶液の溶解度

硝酸酸化ジルコニウムの各液温における硝酸溶液への溶解量(g/100ml)を求めた。表-3.5、図-3.9及び図-3.10にその結果を示す。

硝酸酸化ジルコニウムについては、硝酸溶液への溶解速度が非常に遅いため、液温を高くしても溶解速度はほとんど変わらなかった。そのため、飽和溶液の調整には約7日間と長時間を要した。

0.5 N硝酸の-30℃ではシャーベット状になった。硝酸酸化ジルコニウムは硝酸濃度が高くなると溶解量は減少したが、液温の差は硝酸濃度0.5 N及び3 Nでは特に認められず、硝酸濃度6 Nでは液温が低い場合、逆に高い溶解量を示した。これは、先に示したように、硝酸酸化ジルコニウムは溶解速度が遅いと同様に、析出速度も遅いことが考えられ、放置時間5時間でも析出には十分でなかったとも考えられる。また、硝酸酸化ジルコニウムの沈澱はエマルジョン状になったため測定試料の採取がろ過器付マイクロピペットでは十分にできなかったため、その誤差も考慮する必要がある。したがって、硝酸酸化ジルコニウムの硝酸溶液への溶解量については参考値として表すことにする。

表-3.5 硝酸酸化ジルコニウムの種々の液温での硝酸への溶解量

(g/100ml)

硝酸濃度	0.5 N		3 N		6 N	
	3 hr	5 hr	3 hr	5 hr	3 hr	5 hr
20℃	80.8	82.8	64.4	61.8	24.1	22.2
	80.4	82.6	64.2	61.9	24.0	22.1
0℃	81.7	80.7	62.0	64.3	22.6	24.5
	81.9	80.1	62.0	64.0	22.6	24.5
-10℃	79.6	79.3	61.0	61.8	26.0	26.1
	79.5	79.7	61.7	61.7	25.7	26.1
-20℃	81.6	81.6	63.1	63.2	27.7	27.9
	81.7	81.7	62.6	63.1	27.6	27.9
-30℃	*82.1	81.5	62.6	62.3	29.1	28.4
	*81.0	81.8	62.5	62.5	28.9	28.6

*) 溶液がシャーベット状となったもの

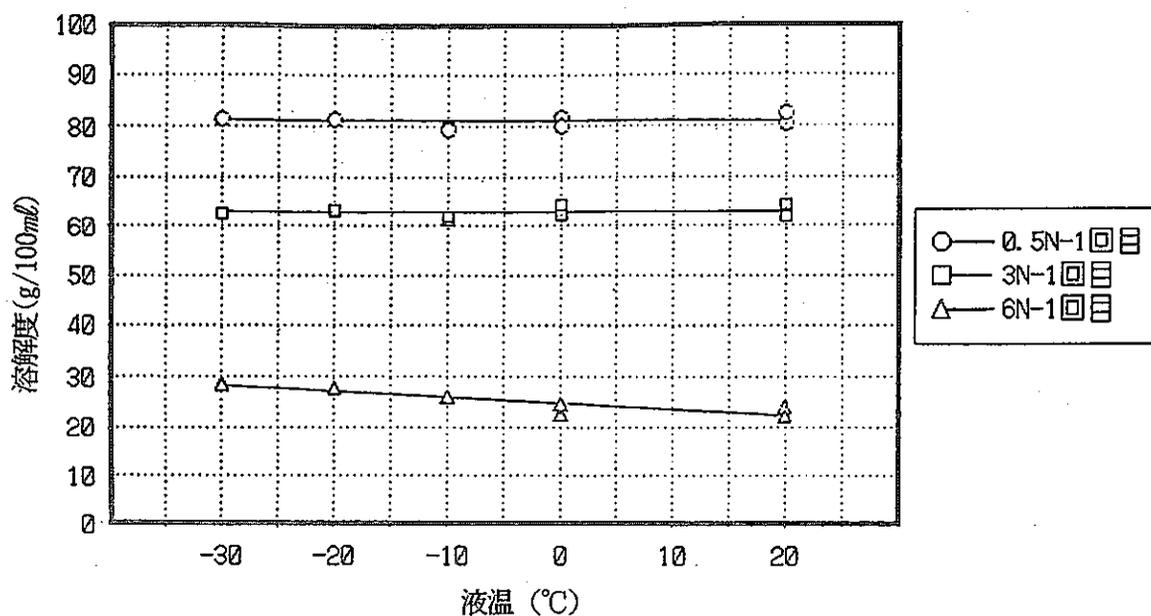


図-3.9 硝酸酸化ジルコニウムの溶解量と硝酸濃度, 液温 (I)

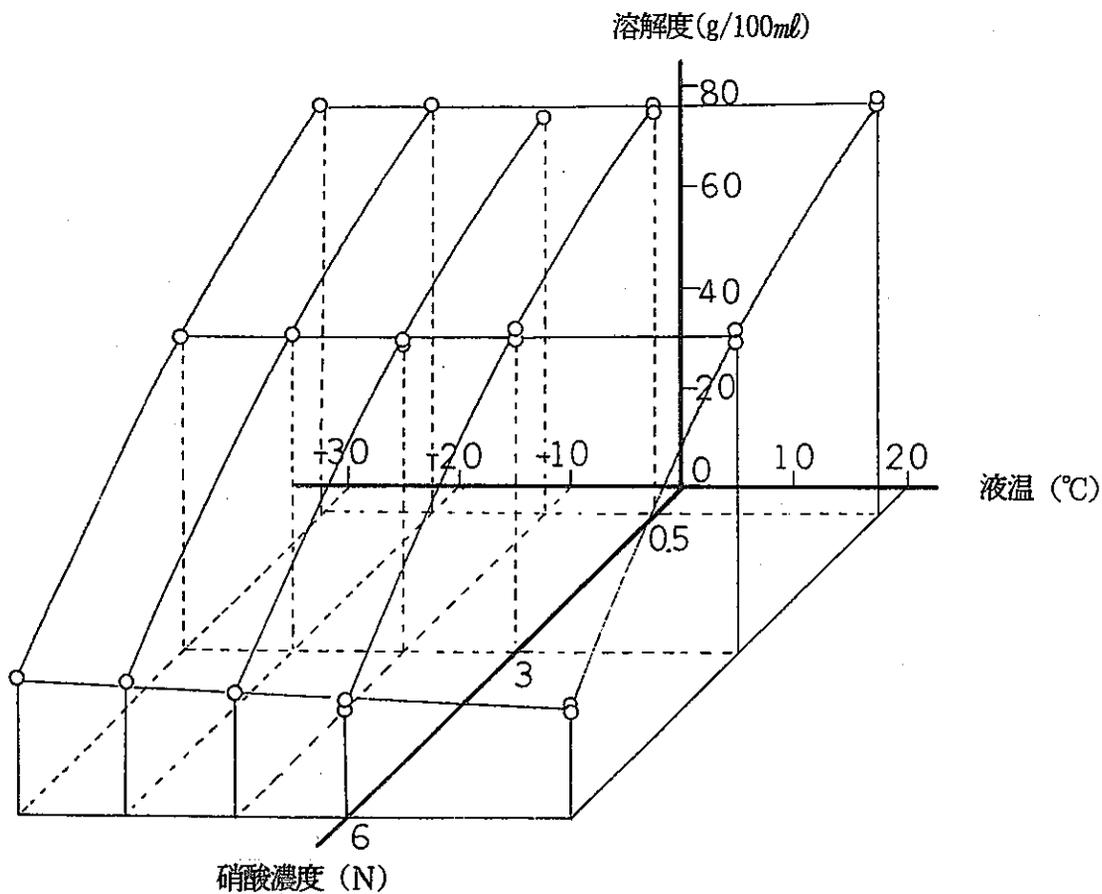


図-3.10 硝酸酸化ジルコニウムの溶解量と硝酸濃度, 液温 (II)

3.6 液温と硝酸濃度を独立変数とする各硝酸塩溶液の溶解度式

液温と硝酸濃度を独立変数、溶解度を従属変数とする溶解度式を次の手順により算出した。さらに、求めた溶解度式に基づき各硝酸塩溶液毎に等溶解度線図を作成した(図-3.11~図-3.16)。等溶解度線図とは、液温と硝酸濃度を直交座標とする平面上で、溶解度が等しくなるような点を結んで得られる線である。

なお、本計算を短時間で実行するためにパーソナルコンピュータ(Apple社のMacintosh)上で稼働するソフトウェア(KaleidaGraph v2.1, Theorist v1.1)を利用した。また、単位は溶解度(g/l)、硝酸濃度(N)、温度(°C)とした。

(1)溶解度と温度の関係の多項式近似

各硝酸濃度(0.5 N, 3 N, 6 N)毎に液温を独立変数(x)、溶解度を従属変数(z)として、溶解度と液温の関係を最小二乗法により2次式で近似する。

$$Z = a_0^{0.5} + a_1^{0.5} X + a_2^{0.5} X^2 \quad \text{酸濃度 0.5 N における 2 次式}$$

$$Z = a_0^3 + a_1^3 X + a_2^3 X^2 \quad \text{酸濃度 3 N における 2 次式}$$

$$Z = a_0^6 + a_1^6 X + a_2^6 X^2 \quad \text{酸濃度 6 N における 2 次式}$$

(2)硝酸濃度と多項式各係数の関係の多項式近似

次に、硝酸濃度を独立変数、0次の係数(a_0)を従属変数として、0次の係数と硝酸濃度との関係を最小二乗法により近似する。1次の係数(a_1)、2次の係数(a_2)についても同様に最小二乗法により2次式で近似し、係数 $a_0 \sim a_8$ を決定する。

$$a = a_0 + a_1 y + a_2 y^2$$

$$a = a_3 + a_4 y + a_5 y^2$$

$$a = a_6 + a_7 y + a_8 y^2$$

(3)溶解度式

溶解度式は、以下の形で表わされる。

$$z = (a_0 + a_1 y + a_2 y^2) + (a_3 + a_4 y + a_5 y^2)x + (a_6 + a_7 y + a_8 y^2)x^2$$

ここで、 x = 液温、 y = 硝酸濃度、 z = 溶解度を示す。

3.6.1 硝酸セシウム溶液の溶解度式

液温と硝酸濃度を独立変数とする硝酸セシウム溶液の溶解度式を下記に示す。

$$z = (a + by + cy^2) + (k + ey + fy^2)x + (g + hy + ly^2)x^2$$

a = 7	k = 0.44	g = 0.0082
b = -1.7	e = -0.101	h = -0.00073
c = 0.43	f = 0.0148	l = 0.000003

x : 温度 (°C) , y : 硝酸濃度 (N) , z : 溶解度 (g/l)

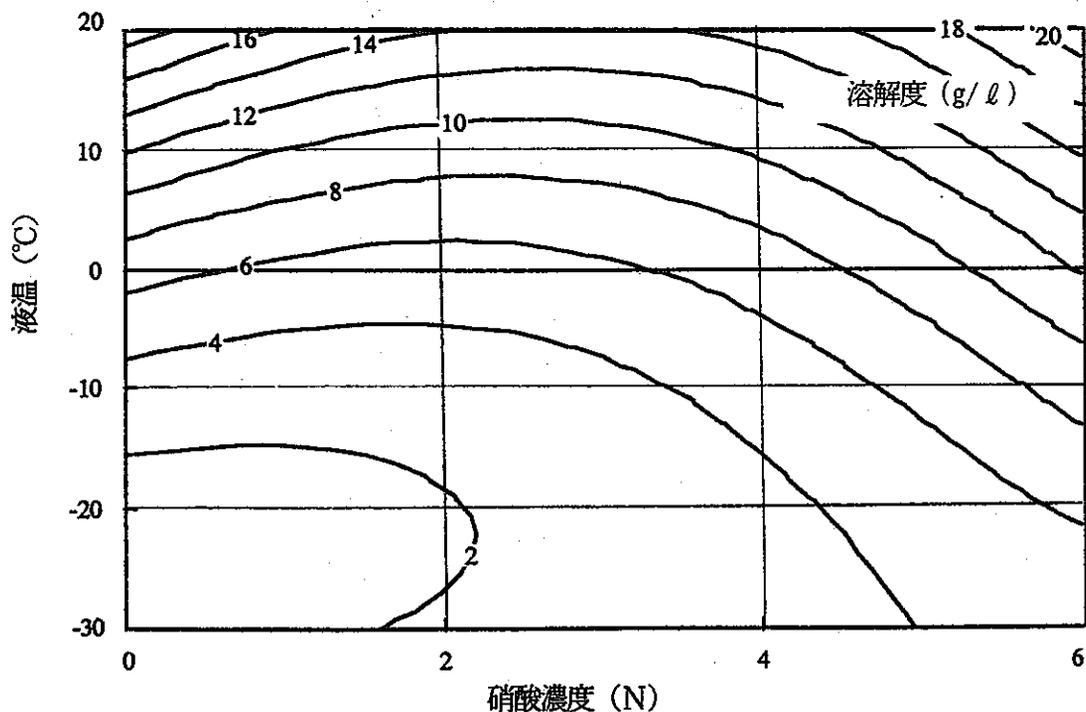


図-3.11 液温と硝酸濃度を独立変数とする硝酸セシウム溶液の溶解度曲線

3.6.2 硝酸ストロンチウム溶液の溶解度式

液温と硝酸濃度を独立変数とする硝酸ストロンチウム溶液の溶解度式を下記に示す。

$$z = (a + by + cy^2) + (k + ey + fy^2)x + (g + hy + ly^2)x^2$$

$$a = 36 \quad k = 0.83 \quad g = 0.0171$$

$$b = -12.5 \quad e = -0.017 \quad h = -0.00102$$

$$c = 1.18 \quad f = -0.0160 \quad l = -0.00027$$

x : 温度 (°C), y : 硝酸濃度 (N), z : 溶解度 (g/l)

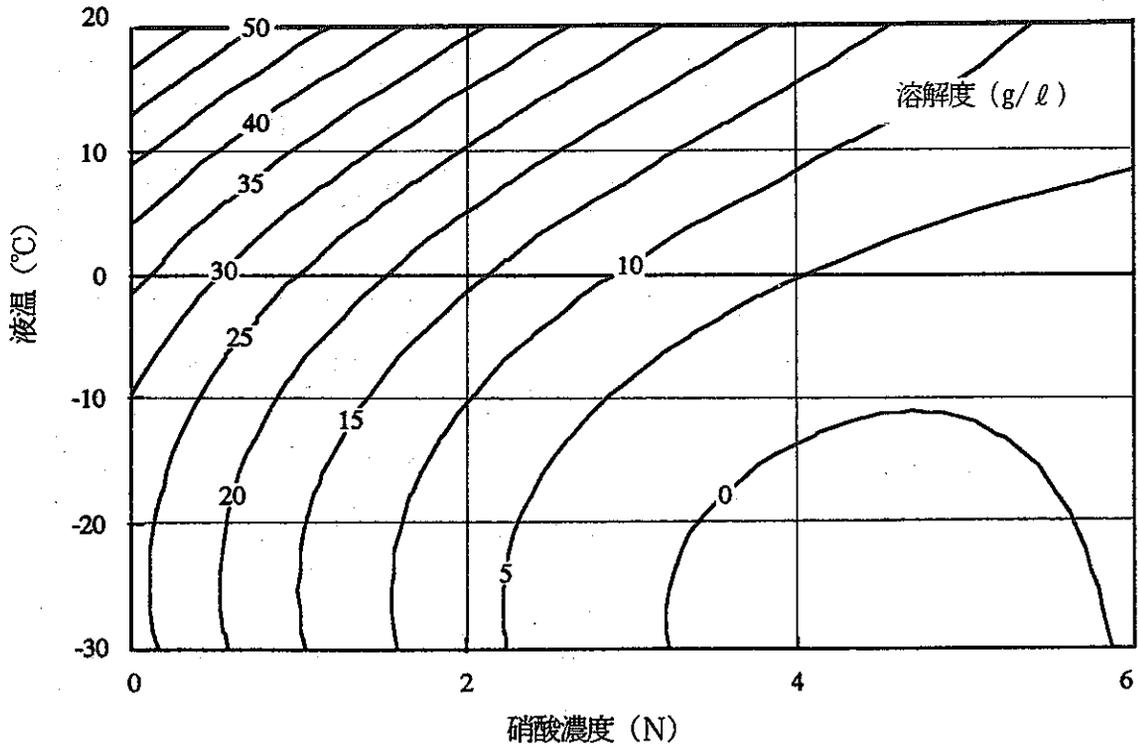


図-3.12 液温と硝酸濃度を独立変数とする硝酸ストロンチウム溶液の溶解度曲線

3.6.3 硝酸セリウム溶液の溶解度式

液温と硝酸濃度を独立変数とする硝酸セリウム溶液の溶解度式を下記に示す。

$$z = (a + by + cy^2) + (k + ey + fy^2)x + (g + hy + \ell y^2)x^2$$

$$a = 138 \quad k = 0.59 \quad g = 0.0025$$

$$b = -4.6 \quad e = 0.132 \quad h = 0.00006$$

$$c = -0.56 \quad f = -0.0057 \quad \ell = 0.00024$$

x : 温度 (°C), y : 硝酸濃度 (N), z : 溶解度 (g/ℓ)

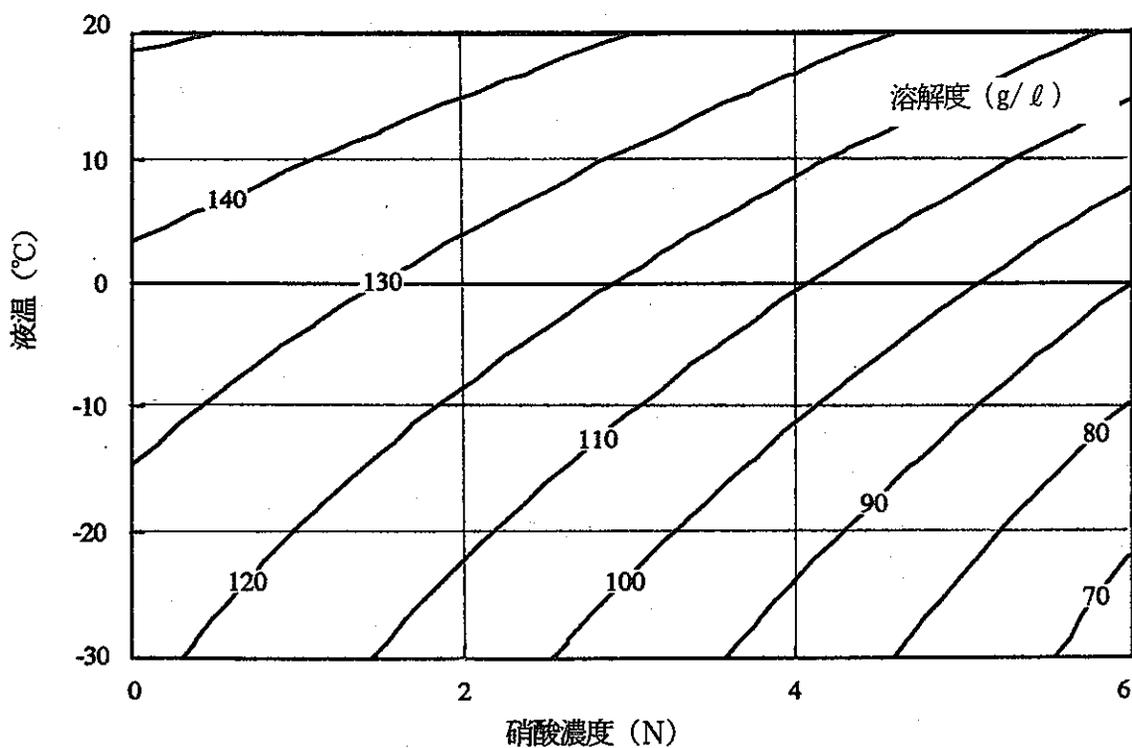


図-3.13 液温と硝酸濃度を独立変数とする硝酸セリウム溶液の溶解度曲線

3.6.4 硝酸ネオジウム溶液の溶解度式

液温と硝酸濃度を独立変数とする硝酸ネオジウム溶液の溶解度式を下記に示す。

$$z = (a + by + cy^2) + (k + ey + fy^2)x + (g + hy + ly^2)x^2$$

$$a = 131 \quad k = 0.53 \quad g = 0.0025$$

$$b = -6.8 \quad e = 0.088 \quad h = 0.00083$$

$$c = -0.48 \quad f = 0.0020 \quad l = 0.00014$$

x : 温度 (°C) , y : 硝酸濃度 (N) , z : 溶解度 (g/l)

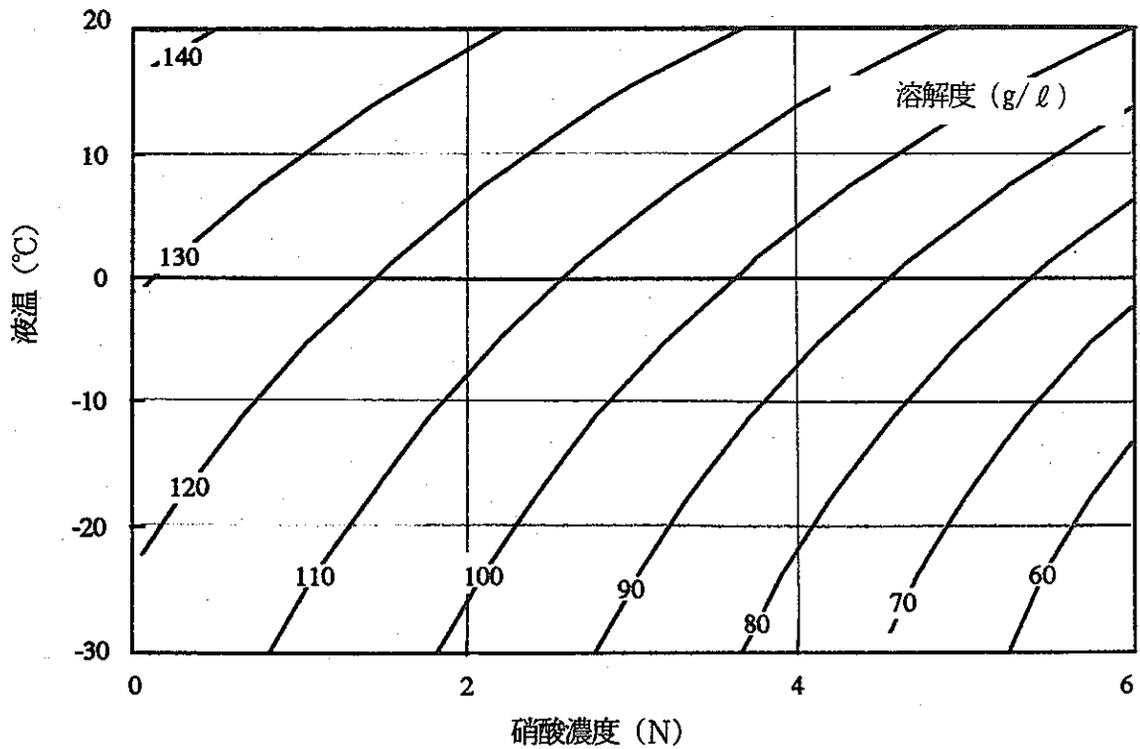


図-3.14 液温と硝酸濃度を独立変数とする硝酸ネオジウム溶液の溶解度曲線

3.6.5 硝酸酸化ジルコニウム溶液の溶解度式

液温と硝酸濃度を独立変数とする硝酸酸化ジルコニウム溶液の溶解度式を下記に示す。

$$z = (a + by + cy^2) + (k + ey + fy^2)x + (g + hy + ly^2)x^2$$

$$a = 83 \quad k = 0.03 \quad g = 0.0022$$

$$b = -4.1 \quad e = 0.029 \quad h = -0.00010$$

$$c = -0.95 \quad f = -0.0079 \quad l = 0.00004$$

x : 温度 (°C) , y : 硝酸濃度 (N) , z : 溶解度 (g/l)

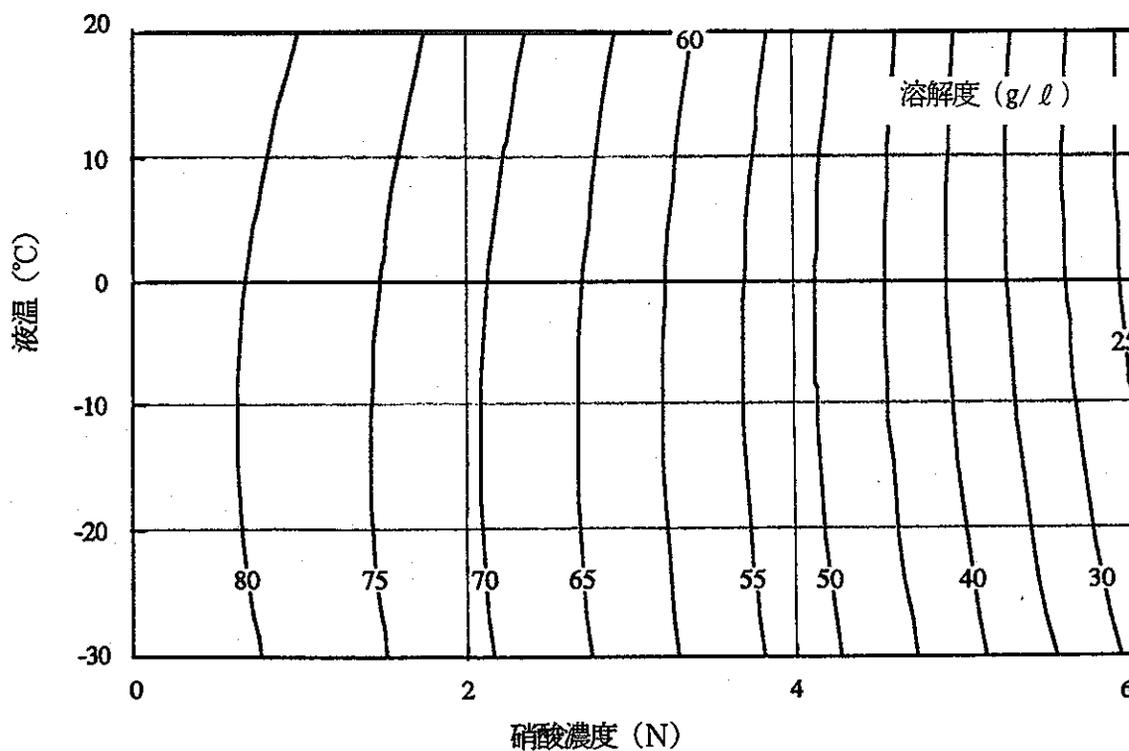


図-3.15 液温と硝酸濃度を独立変数とする硝酸酸化ジルコニウム溶液の溶解度曲線

3.6.6 硝酸ウラニル溶液の溶解度式

液温と硝酸濃度を独立変数とする硝酸ウラニル溶液の溶解度式は既存文献¹⁷⁾ を入力し今回測定した測定値と同様の処理を行った。

$$z = (a + by + cy^2) + (k + ey + fy^2)x + (g + hy + ly^2)x^2$$

$a = 485$	$k = 4.04$	$g = 0.0724$
$b = -80.7$	$e = 0.156$	$h = -0.00352$
$c = 4.23$	$f = -0.0089$	$l = -0.00056$

x : 温度 (°C), y : 硝酸濃度 (N), z : 溶解度 (g/ℓ)

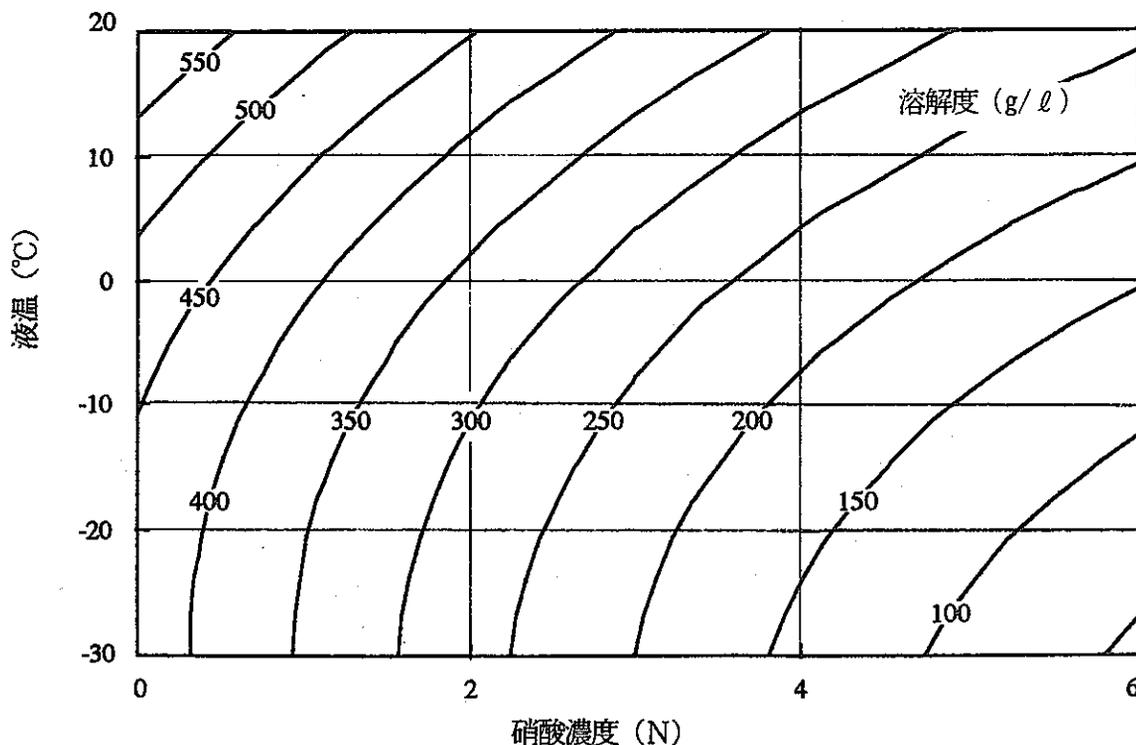


図-3.16 液温と硝酸濃度を独立変数とする硝酸ウラニル溶液の溶解度曲線

4. 糸吉 論

5種類の硝酸塩 (Cs, Sr, Ce, Nd, Zr) の硝酸溶液への溶解度を室温から -30°C の範囲で測定した結果、次のことが明らかになった。

(1)室温から -30°C の範囲で溶解度を測定した結果、次のような傾向が見られた。

- ①硝酸セシウムの 0°C 及び 20°C における硝酸溶液への溶解量は、 $6\text{N} > 0.5\text{N} > 3\text{N}$ の順になり、 -10°C 以下の温度では $6\text{N} > 3\text{N} > 0.5\text{N}$ の順になった。 -20°C 及び -30°C 、 0.5N 硝酸溶液では晶析したため、溶解量の測定はできなかった。
- ②硝酸ストロンチウムの -20°C 及び -30°C における 0.5N 硝酸では晶析する。溶解量は硝酸濃度が低く、液温が高いほど多くなる傾向を示した。
- ③硝酸セリウムと硝酸ネオジムは、溶解量及びその傾向はほぼ同じであり、硝酸濃度が低く、液温が高いほど多くなる。
- ④硝酸酸化ジルコニウムは溶解速度が遅く、飽和溶液の作成に長時間を要した。溶解量は硝酸濃度が高くなると少なくなったが、液温による差は 0.5N 及び 3N 硝酸ではほとんど認められなかった。

(2)得られた測定値から硝酸塩の溶解度を数式化することができ、低温晶析法での製品中への混入率を評価する一つの目安が得られた。

(3)硝酸塩-硝酸-水系の共晶点については、本測定点のみでは明らかにすることができなかった。

終わりに、本報告書をまとめるにあたり、溶解度式の数式化に貴重な助言と計算にご協力頂いたプルトニウム燃料工場転換課 細馬 隆氏に感謝いたします。

5. 参考文献

- (1) H. Goldacker, H. Schmieder, F. Steinbrunn and L. Stieglitz, "A newly developed solvent wash process in nuclear fuel reprocessing decreasing the waste volume", *Kerntechnik*, 18 426-430 (1976)
- (2) 岸本洋一郎, "再処理技術開発の現状と今後の課題", *原子力工業*, 34, No.2 20-24 (1988)
- (3) E. Henrich, U. Bauder, R. Marquardt, W. G. Druckenbrodt and K. Wittmann, "A new concept for product refining in the Purex process", *Atomkernenergie Kerntechnik*, 48, 241-245(1986)
- (4) H. Schmieder and G. Petrich, "IMPUREX : a Concept for an Improved PUREX Process", *Radiochimica Acta*, 48, 181-192 (1989)
- (5) 河田東海夫, 根本慎一, 綿引 優, 植野和造, 岸本洋一郎, "遠心抽出器の開発-ウラン試験結果-", 日本原子力学会「昭和62年会」J29 (1987)
- (6) 根本慎一, 川口 尊, 清水 亮, 根本利隆, 武田 宏, "遠心抽出器の開発(II) -ウラン抽出過渡特性-", 日本原子力学会「1989秋の大会」H54 (1989)
- (7) 上田吉徳, 根本慎一, 根本利隆, 清水 亮, 河田東海夫, "遠心抽出器の開発(III) -シュウ酸ヒドラジンによるTBP洗浄試験-", 日本原子力学会「1990秋の大会」L14 (1990)
- (8) 林 正太郎, 武田 宏, 根本慎一, 川口 尊, 岩淵 弘樹, "遠心抽出器の開発", *動燃技報*, No.70, 82-88 (1989)
- (9) O. K. Tallent and J. C. Mailen, "An Alternative Solvent Cleanup Method Using a Hydrazine Oxalate Wash Reagent", *Nucl. Technol.* 59, 51-62 (1982)
- (10) J. C. Mailen and O. K. Tallent, "Assessment of Purex solvent cleanup methods using a mixer-settler system", ORNL-TM-9118 (1984)
- (11) 岡田 尚, 鈴木 徹, 近藤 勲, 大内 仁, "硝酸プルトニウム・ウラニル溶液の低温処理試験", 日本原子力学会「1990秋の大会」L33 (1990)
- (12) S. Ahrland and K. E. Holmberg, "Processes for the recovery and purification of fission products from irradiated uranium", 3rd U. N. Int. Conf. Peaceful Use of At. Eng. Gab. 571-576 (1965)
- (13) H. Schmieder and E. Henrich, "An Improved Purex Cycle and Crystallization for Product Refining—A Concept for Nuclear Fuel Reprocessing", *Trans. Am. Nucl. Soc.*, 55, 165-166 (1987)
- (14) U. Bauder, E. Henrich and R. Stahl, "Reinigung des Urans durch Nitratkristallisation", *KfK-Nachr. Janrg.* 20. 2/88, 97-101 (1988)
- (15) E. Henrich, H. Schmieder and K. Ebert, "COMBINATION OF TBP EXTRACTION AND NITRATE CRYSTALLIZATION FOR SPENT NUCLEAR FUEL REPROCESSING", I. CHEM. E. SYMPOSIUM SERIES No. 103, 191-205 (1989)
- (16) H. Th. Christensen und K-E. Holmberg, "Trennung von Uran und Spaltproduktelementen durch eutektisches Ausfrieren von Uranynitrat-Hexahydrat", *Nukleonik Bd.11, Hert* 4, 166-170 (1968)

- (17) R. G. Hart and G. O. Morrish, "Crystallization Temperatures of Uranyl Nitrate-nitric Acid Solutions", Progr. in Nuclear Energy, Ser. III, 2, 544-545 (1958)