

分置

PNC TN 8410 91-164

公開資料

硝酸プルトニウム・ウラニル溶液の晶折試験

動燃技報 №79(1991)別刷

1991年9月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

技術開発推進部・技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4-33, Muramatsu, Tokai-Mura, Nakagun, Ibaraki-Ken 319-11, Japan.

© 動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation) 1991



硝酸プルトニウム・ウラニル溶液の晶析試験

大内 仁 岡田 尚
近藤 熟 根本 刚

東海事業所核燃料技術開発部

資料番号：79-8

Crystallization of Plutonium-Uranyl Nitrate Solution

Jin Ohuchi Takashi Okada
Isao Kondo Takeshi Nemoto
(Nuclear Fuel Technology Development Division, Tokai Works)

ビュレックス再処理の周辺工程に、一般産業界で広く利用されている凍結乾燥法、低温蒸留法、晶析法などの低温技術を取り入れることにより、(1) 放射性物質の環境放出量ゼロ、(2) 放射性廃棄物発生量の大幅な削減、(3) プロセス機器の寿命延長などの課題を検討している。本報告では、硝酸プルトニウム溶液、硝酸ウラニル溶液および硝酸プルトニウム・ウラニル混合溶液の低温下（-60°C）での挙動を観察するとともに、凍結乾燥法および晶析法によるプルトニウムおよびウランの相互分離が可能なことを確認した。

1. はじめに

核燃料サイクル施設において扱う溶液を、凍結乾燥、低温蒸留、晶析などの低温プロセスで処理する方法は、試薬を使用しないため、副生廃棄物の発生が少なく、かつ、放射性核種の環境放出量を大幅に低減するとともに、溶液などのクローズドシステム化にもつながり得る。

本報告では、核燃料サイクル施設へ低温プロセスを適用するLOTUS (Low Temperature Utilizing System)プロセス開発の一環として実施した、硝酸プルトニウム・ウラニル混合溶液などの低温処理時の挙動について得た知見を紹介する。

2. 試験方法

2.1 試験装置

本試験に使用した凍結乾燥装置^{1), 2)}は、乾燥槽、凝結槽、冷却部、真空排気部およびこれらを制御する制御部で構成されている（図1参照）。

両槽は真空ポンプにより最大320 l min⁻¹で排気し、到達真空度は約0.4Pa (0.03Torr) であった。冷却は2元冷凍方式の冷凍機を使用し、乾燥槽および凝結槽の到達最低温度は、それぞれ-65°C、-85°Cであった。乾燥皿に入れられた溶液は乾燥槽で冷却

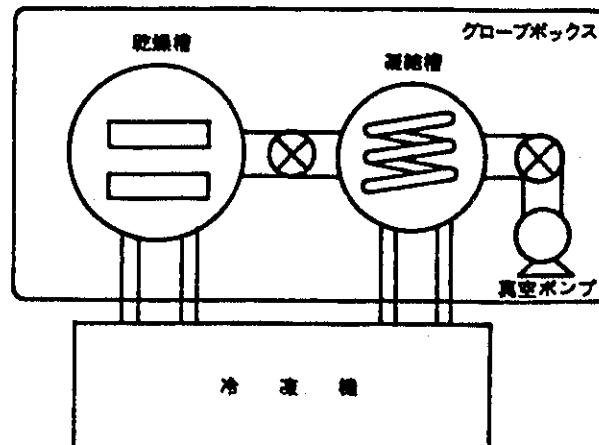


図1 凍結乾燥装置の概略図

・凍結され、この凍結体から昇華した昇華物は-80°Cの凝結槽で回収した。凍結体に熱を供給する熱媒体（トリクロロエチレン）は、-30°C～40°Cの範囲で制御した。なお、温度および真空度はそれぞれ熱電対（アルメルークロメル）、ピラニ真空計で測定した。

2.2 試験方法

- (1) 硝酸プルトニウム溶液および硝酸ウラニル溶液の低温下における挙動は、各溶液を室温から-60°Cまでの範囲で冷却・昇温を繰り返し、溶液の外観変化および温度変化で観察した。
- (2) 凍結乾燥試験は硝酸プルトニウム溶液(Pu: 0.5-144 g l⁻¹, HNO₃: 3 M) 100mlを-40°C~-60°Cの温度、真空中1.5Paで昇華・乾燥させ、硝酸プルトニウムの除染効率(DF)を昇華物のα放射能濃度からもとめた。
- (3) 晶析試験は、次に示す2種類の硝酸プルトニウム・ウラニル混合溶液各50mlを-35°C~-40°Cの範囲で冷却保持した後、溶液および析出物中のプルトニウムおよびウラン濃度により、プルトニウムおよびウランの分離効率をもとめた。

試験液①: Pu: 118 g l⁻¹, U: 135 g l⁻¹, HNO₃: 2.7M

試験液②: Pu: 9.3 g l⁻¹, U: 200 g l⁻¹, HNO₃: 3.0M

3. 試験結果および考察

- 3.1 硝酸プルトニウム溶液および硝酸ウラニル溶液の低温下における挙動
 - (1) 硝酸ウラニル溶液(U: 200 g l⁻¹, HNO₃: 3 M)は徐冷により、-20°C~-40°Cにおいて黄色結晶の析出が観察され、さらに冷却すると系全体が凍結した。一方、昇温過程において-60°C~-40°Cの領域では凍結状態のままであり、-40°C~-30°Cで、水-硝酸の凍結体、硝酸ウラニルの析出物および溶液の混在したシャーベット状になった。その後-30°C~-20°Cで元の状態の溶液に戻った。この間析出物は徐々に減少し、-20°Cまでに溶解した。これらの試験時の昇温過程(約0.1°C min⁻¹)における温度変化を図2に示す。

3 M硝酸は、-43°Cおよび-14°Cにそれぞれ水-硝酸の共晶点、凍結点が存在するが、本試験においてこれら変化がわかる。

硝酸ウラニル溶液(-60°C)は、-44°C付近で温度が平衡になり、その後-20°C付近まで温度の上昇が3 M硝酸の場合に比べて低めになった。-44°C付近の温度平衡は、水-硝酸-硝酸ウラニル3成分系の共晶点-44.7°C³⁾と良く一致した。また-20°Cまでは、析出した硝酸ウラニルの溶解に伴う吸熱が生じ、温度が低めになったものと考えられる。

(2) 硝酸プルトニウム溶液(Pu: 210 g l⁻¹, HNO₃: 4 M)を徐冷した場合-30°Cまで溶液状態を保ち、-40°C以下で凍結体と溶液のシャーベット状にな

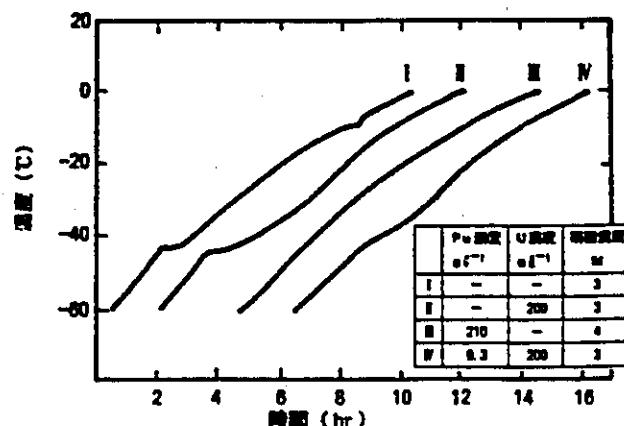


図2 各種硝酸塩溶液および硝酸の昇温曲線

り、以後-60°Cで凍結体と緑色の粘性の高い液体が混在したシャーベット状であった。昇温過程では-40°C付近までシャーベット状を保っていたが、その後徐々に凍結体の量が減少し、-30°C付近で元の溶液に戻った。また、硝酸ウラニル溶液の場合と異なり、顕著な温度変化は見られなかった(図2)。

このように、硝酸ウラニル溶液は低温(-40°C)で析出し、-44°Cで共晶し、その後完全に凍結した。これに対して、硝酸プルトニウム溶液は、-60°Cまで冷却しても完全に凍結せず、高粘性体の混在したシャーベット状(図3)であり、析出物も無かった。なお、プルトニウム濃度の低い溶液(<十数 g l⁻¹)では、水-硝酸が支配的なため、約-40°C以下では凍結状態であった。

3.2 硝酸プルトニウム溶液の凍結乾燥試験

凍結乾燥試験結果を表1に示す。プルトニウム濃度0.5 g l⁻¹および11.4 g l⁻¹の溶液は-40°C以下で凍結後、-40°Cでの真空排気により、昇華成分が除去され、シャーベット状になった。さらに、乾燥時

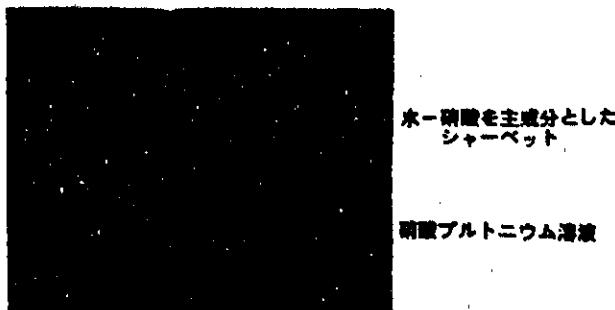


図3 シャーベット状の硝酸プルトニウム溶液

表1 硝酸プルトニウム溶液の凍結乾燥試験
(熱媒体温度 0°C)

試験液 Pu濃度 g l ⁻¹	α 放射能濃度 Bq l ⁻¹	昇華物 α 放射能濃度 Bq l ⁻¹	除染効率
0.5	1.1×10^{10}	8.4×10^8	1.3×10^4
11.4	2.6×10^{11}	9.6×10^8	2.7×10^4
144	3.2×10^{12}	1.7×10^8	1.9×10^4

間経過に伴って水-硝酸の昇華・蒸発が進行すると凍結体は無くなり、粘性の高い液体が残留した。

プルトニウム濃度144 g l⁻¹の溶液はシャーベット状から同様に高粘性体に変化した。高粘性体が形成された時点で、乾燥槽および凝結槽の圧力(約0.4 Pa)はほぼ等しくなったため、この時点を終点とした。この高粘性体は、さらに熱媒体温度を20-30°Cに上げて排気を続けると、緑色の乾燥体を形成したが、大気中に戻すと直ちに高粘性体に変化した。

硝酸プルトニウム溶液の凍結乾燥速度は、原液のプルトニウム濃度に関係なく $0.5 \text{ g hr}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 程度であった。また、凝結槽の回収液の α 放射能濃度は、バックグラウンドレベルであり、 10^4 以上の除染効率が得られた。これは先の模擬高レベル廃液の凍結乾燥試験結果 ($DF > 10^4$)⁴⁾ と一致し、硝酸プルトニウム溶液の濃縮法に、凍結乾燥法が適用可能であることを確認した。

3.3 硝酸プルトニウム・ウラニル混合溶液の晶析試験

(1) 低温(-20°C~-40°C)における硝酸ウラニル溶液および硝酸プルトニウム溶液の異なる挙動を利用して、晶析法によるウランおよびプルトニウムの相互分離の可能性について試験を行った。

硝酸プルトニウム・ウラニル混合溶液は-30°Cまでは冷却しても変化しないが、-40°C付近から水-硝酸の凍結体が形成され、溶液中には黄色結晶の析出が観察された。

図2に示したように試験液②は、-40°C→-20°C間で、硝酸ウラニル溶液と同様に温度が低めになり、この間に黄色結晶は徐々に減少した。この他、共晶や凍結などによると思われる温度変化は見られなかった。-40°Cの溶液の組成変化を表2に示す。

試験液①は上澄液のみを分析し、試験液②はガラスフィルタ(孔径100~150 μm)でろ過後、ろ液と析出物の分析を行った。析出物は硝酸ウラニルと微量の硝酸プルトニウムであり、この微量の硝酸プルトニウムは、結晶表面の付着物と思われ、洗浄により除去可能と思われる。この晶析法により試験液①では約55%、試験液②では約20%の硝酸ウラニルが

表2 硝酸プルトニウム・ウラニル混合溶液の晶析試験

No	試験液			ろ液 (①は上澄み液)		
	Pu濃度 g l ⁻¹	U濃度 g l ⁻¹	硝酸濃度 M	Pu濃度 g l ⁻¹	U濃度 g l ⁻¹	硝酸濃度 M
①	118	135	2.7	139	72	3.3
②	9.3	200	3.1	9.5	164	3.3

選択的に分離された。試験液②の分離効率が低いのは、ろ過操作を冷却せずに実行したため操作中に温度が上がり、析出物の一部が溶解したためと思われる。

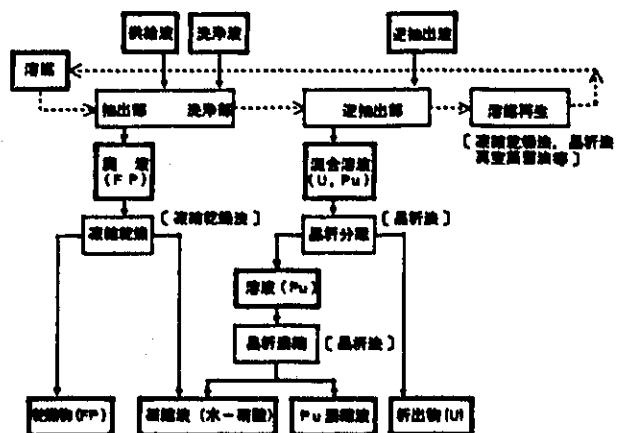
(2) さらに、注目すべき点は試験液①のプルトニウム濃度が上昇(約18%増)している点である。

これは主として「水-硝酸の凍結物」と「硝酸ウラニル水和物」が析出したため、溶液中のプルトニウム濃度が上昇したと考えられる。このことは晶析法による硝酸プルトニウム溶液の低温濃縮の可能性を示唆しており、以下の試験でそれを確認した。まず、-40°Cの冷却棒をPu: 65 g l⁻¹、HNO₃: 4 M の硝酸プルトニウム溶液に浸し、数分後引き上げ、冷却棒の周りに付着した透明な凍結体を除去した。残った溶液はプルトニウム濃度が77 g l⁻¹に濃縮し、硝酸の濃度はほとんど変化しない溶液であった。

4. おわりに

低温における硝酸プルトニウム溶液および硝酸ウラニル溶液の挙動は大変興味深く、核燃料サイクルに広く応用できるものである。一例として再処理プロセスへの応用を検討した(図4)。

① 抽出廃液および各種工程廃液は凍結乾燥法で処理し、廃棄物発生量を最小化する。また、凝結・回収した水-硝酸は再利用する。



- ② 抽出工程では共除染の後、プルトニウムとウランを同時に逆抽出し、晶析法により硝酸プルトニウム溶液と硝酸ウラニルの析出物とに分離する⁶⁾。これはプルトニウムの還元を必要としないため、還元剤や電解還元などが不要である。また、共除染サイクルが短縮でき、プルトニウム、ウランの溶媒中の滞留時間も短く、溶媒の劣化防止にも良い。
- ③ 分離後の硝酸プルトニウム溶液は、凍結乾燥法あるいは晶析法により低温濃縮する⁷⁾。
- ④ 使用済溶媒は凍結乾燥法、低温蒸留法、晶析法などで分離精製すれば、ケミカルフリー溶媒再生が期待できる。一例として、劣化生成物DBPの蒸気圧（室温で約 10^{-4} Pa）は、TBPよりも3桁以上小さく、n-ドデカンよりも5桁以上小さい。このため、DBPなどの低蒸気圧劣化生成物は除去率の高い処理が期待できる⁷⁾。
- 以上のように核燃料サイクルの高度化を目指し、

低温処理技術（LOTUSプロセス）の研究開発を進めており、これらは低温処理であるため装置・設備の腐食や溶液・溶媒の分解・反応が抑制されるため、設備の安全かつ長期安定運転が望める。また、ケミカルフリー処理法および高除染処理法であるため、廃棄物発生量の低減および環境への放射性物質の放出低減などが期待できるプロセスである。

参考文献

- 1) 近藤 他、凍結乾燥法による廃液処理技術、動燃技報、No.61、(1987)
- 2) 近藤 他、凍結乾燥法による廃液処理技術 II、動燃技報、No.65、(1988)
- 3) H.Th.Christensen, K.E.Holmberg, Nuklenik 11, (1968) 165/70
- 4) 大内、鈴木 他、"放射性廃液の低温処理技術開発"、日本原子力学会 1989年秋の大会、H148
- 5) 大内、岡田 他、硝酸プルトニウム溶液の低温濃縮方法、特許 出02-263378
- 6) 大内、岡田 他、ウラン・プルトニウム混合溶液からのウランおよびプルトニウムの分離方法、特許 出02-263379
- 7) J.Ouchi, T.Suzuki, et al., Low Temperature Utilizing System for Nuclear Fuel Cycle Technologies, ENC'90 Transaction, 4, (1990)
- 8) 日本原子力学会発表 大内、岡田 他、L37, 1990春, L33, 1990秋