

晶析法導入再処理プロセスにおけるU結晶の転換法調査

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2002年2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ください。

〒319 - 1184 茨城県那珂郡東海村村松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)
2002

晶析法導入再処理プロセスにおけるU結晶の転換法調査 (核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

山崎和彦* 近沢孝弘* 田巻喜久*

要 旨

晶析法は、新たな試薬を使用せずに、不純物を含む大量のU溶液から、Uのみを部分的に回収できることから、PUREX法を基盤とする再処理技術に適合すると思われる。これまでに小規模試験を実施し、硝酸ウラニル結晶が得られることが確認されている。

晶析法で得られた硝酸ウラニル結晶は、脱硝転換工程に供給され、核燃料製造向けにUO₂へと転換される。従来の脱硝転換工程では、出発物質として硝酸ウラニル溶液を用いていたが、晶析法導入プロセスの利点の一つは、工程に供給する水、硝酸の量が減ることであり、これらを加えて硝酸ウラニル結晶を溶解することは望ましくない。出発物質は、硝酸ウラニル結晶もしくは溶融塩が望ましい。

本調査では、新たな優位性を有する晶析法導入再処理プロセスにおける転換法概念を構築するため、一般産業界における転換法も含め、酸化物の転換法について調査を行った。次に、得られた結果を、経済性、設備、あるいは製品仕様などの点で比較検討し、優位性を持つ可能性がある技術として、固相熱分解法、固液交換法、攪拌層法及び噴霧熱分解法を抽出した。さらに、これらの技術について、プロセスフロー及び概念図を示した。

本報告書は、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。

機構担当部課室：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

The study of the conversion of UNH crystal
on spent-nuclear fuel reprocessing process with Crystallization
(Document Prepared by Other Institute, Based on The Contract)

Kazuhiko Yamasaki*, Takahiro Chikazawa* and Yoshihisa Tamaki*

Abstract

Crystallization procedure is considered to have an adaptability to new reprocessing process based on the PUREX process because it has an advantage in recovering rather pure uranium from contaminated uranium solution without reagent. Up to now, a small-scale uranium test has been performed to confirm an applicability of crystallization.

Hydrated uranyl nitrate (UNH) crystal from crystallization procedure is fed to the conversion process into UO_2 for the fabrication of nuclear fuel. One requirement is that feed material should be UNH crystal or molten salt, not solution. Because additional reagent or water are needed to make UNH solution from crystal and it would cause reducing the advantage of crystallization procedure due to increasing amount of reagents.

In this study, processes for the conversion into metal oxide, including applied in common industry, were investigated to formulate concepts of processes for conversion of UNH to have new advantages. In each process, product characteristics, operating simplicity and operating cost are compared. As a result, several processes, such as freeze dry, exchange of reagents in solution, agitated bed and spray pyrolysis, are selected to have a possibility of the advantages over conventional process. Additionally, process flow sheets and concept images on these selected processes are shown.

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

* Mitsubishi Materials Corporation

目次

1. はじめに	1
1.1 研究目的	1
1.2 研究内容	1
1.3 研究期間	2
1.4 研究体制	2
2. 転換法の調査	3
2.1 基本技術の原理	3
2.2 UNH 転換法の調査	5
3. 転換法の調査結果のまとめ	31
3.1 調査結果のまとめ	31
3.2 検討技術の評価	34
(1)設備	34
(2)経済性	37
(3)製品	38
3.3 候補技術の抽出	40
4. 新たな脱硝転換プロセスの検討	42
4.1 候補技術の検討	42
(1)固相熱分解法	42
(2)固液交換法	48
(3)攪拌層法	54
(4)噴霧熱分解法	58
4.2 従来技術（マイクロ波法）との比較	65
(1)マイクロ波法の概要	65
(2)候補技術との比較	70
4.3 まとめ	71
5. おわりに	72
6. 参考文献	73
付 録	76

図目次

図 2.2.1	転換法における概略ブロックフロー	30
図 4.1.1	固相熱分解法のブロックフロー	44
図 4.1.2	試験装置の概略図	45
図 4.1.3	平板多室型流動反応層	46
図 4.1.4	固相熱分解法プロセスフローダイアグラム	49
図 4.1.5	固液交換法のブロックフロー	50
図 4.1.6	スクリーフィーダー型反応槽模式図	53
図 4.1.7	固液交換法プロセスフローダイアグラム	55
図 4.1.8	攪拌層法のブロックフロー	56
図 4.1.9	反応器の概略図	57
図 4.1.10	攪拌層法プロセスフローダイアグラム	59
図 4.1.11	噴霧熱分解法のブロックフロー	60
図 4.1.12	反応器の概略図(1)	61
図 4.1.13	反応器の概略図(2)	62
図 4.1.14	フラッシュジェットドライヤーの概略図	64
図 4.1.15	スピンジェットドライヤーの基本フロー	65
図 4.1.16	噴霧熱分解法プロセスフローダイアグラム	66
図 4.2.1	マイクロ波法のブロックフロー	67
図 4.2.2	マイクロ波オープンの概略図	68
図 4.2.3	バッチ連続型の例(ターンテーブル方式)	69
図 4.2.4	ショートプロセス方式の基本フロー	71
図 4.2.5	マイクロ波法プロセスフローダイアグラム	71

表目次

表 2.1.1	金属塩の酸化物への転換法の分類と UNH への適用性	4
表 2.2.1	UNH 転換法の分類	5
表 2.2.2	UNH 転換法の分類(1/6)	7
表 2.2.3	UNH 転換法の分類(2/6)	8
表 2.2.4	UNH 転換法の分類(3/6)	9
表 2.2.5	UNH 転換法の分類(4/6)	10
表 2.2.6	UNH 転換法の分類(5/6)	11
表 2.2.7	UNH 転換法の分類(6/6)	12
表 2.2.8	UNH 転換法の実施例(1/16)	13
表 2.2.9	UNH 転換法の実施例(2/16)	14
表 2.2.10	UNH 転換法の実施例(3/16)	15
表 2.2.11	UNH 転換法の実施例(4/16)	16
表 2.2.12	UNH 転換法の実施例(5/16)	17
表 2.2.13	UNH 転換法の実施例(6/16)	18
表 2.2.14	UNH 転換法の実施例(7/16)	19
表 2.2.15	UNH 転換法の実施例(8/16)	20
表 2.2.16	UNH 転換法の実施例(9/16)	21
表 2.2.17	UNH 転換法の実施例(10/16)	22
表 2.2.18	UNH 転換法の実施例(11/16)	23
表 2.2.19	UNH 転換法の実施例(12/16)	24
表 2.2.20	UNH 転換法の実施例(13/16)	25
表 2.2.21	UNH 転換法の実施例(14/16)	26
表 2.2.22	UNH 転換法の実施例(15/16)	27
表 2.2.23	UNH 転換法の実施例(16/16)	28
表 2.2.24	UNH 転換法のまとめ	29
表 3.1.1	調査結果のまとめ	33
表 3.2.1	工程数の検討	34
表 3.2.2	セル内保安性の検討	35
表 3.2.3	付帯設備の検討	36
表 3.2.4	試薬使用の有無	37
表 3.2.5	使用試薬の分類	37
表 3.2.6	廃棄物の検討	38

表 3.2.7	製品適性の検討 -----	39
表 3.3.1	検討結果のまとめ -----	41
表 3.3.2	従来法（マイクロ波法）に対して優位性を持つ可能性のある技術 -----	42
表 3.3.3	不明点があり試験を含む検討の実施を要すると判断される技術 -----	42
表 3.3.4	適用が困難と判断される技術 -----	42
表 3.3.5	困難可能だが類似の効果を持つより優れた技術がある技術 -----	42
表 4.1.1	固相熱分解法の特徴 -----	44
表 4.1.2	試験条件 -----	45
表 4.1.3	試験条件 -----	46
表 4.1.4	加熱形式の分類 -----	47
表 4.1.5	固液交換法の特徴 -----	50
表 4.1.6	UO ₂ 粉末物性 -----	52
表 4.1.7	攪拌層法の特徴 -----	56
表 4.1.8	UO ₃ 粉末物性 -----	57
表 4.1.9	噴霧熱分解法の特徴 -----	60
表 4.2.1	マイクロ波法の特徴 -----	67
表 4.2.2	マイクロ波法による連続処理装置の比較 -----	69
表 4.2.3	従来法（マイクロ波法）との比較の概略 -----	72

1. はじめに

1.1 研究目的

核燃料サイクル開発機構において開発を進めている先進湿式再処理法では、経済性向上及び発生廃棄物低減の観点から、溶解液から U のみを部分的に回収し、溶媒抽出プロセスの処理量を削減する補完要素技術として晶析法に着目している。晶析法は温度による溶解度の違いを利用しており、新たな試薬を使用しないため、PUREX 法を基盤とする再処理プロセスに適合すると思われる。これまでピーカースケールでの基礎試験を実施し、晶析法により硝酸ウラニルの結晶が得られることが確認されている。

実用化戦略調査研究のフェーズ 2 では、平成 15 年度の間 C & R までに晶析法の基本的なフィージビリティを示し、平成 17 年度までに評価に資する設計に必要な情報を提供することとしている。したがって、フェーズ 2 の初年度から、実液をターゲットとしたウラン粗分離性評価と並行して、晶析工程の前後工程（溶解及び脱硝転換並びにその間の搬送等）の成立性評価を開始する必要がある。

硝酸ウラニル結晶は、水、硝酸に易溶で、また加熱により溶融塩ともなる。このことから、晶析後の脱硝転換工程への供給形態として、結晶、溶融塩及び水溶液の 3 態が挙げられる。しかしながら、晶析法導入再処理プロセスの利点の一つは、工程に供給する水、硝酸量が減ることであり、したがって硝酸ウラニル結晶を水や硝酸に再溶解する手法は得策でない。また再溶解した場合は、硝酸ウラニル溶液を出発物質とした脱硝転換法となるが、流動床やマイクロ波などの既存技術の延長では、晶析法導入による新たな優位性は望めない。

そこで、結晶または溶融塩を出発物質とする脱硝転換技術について調査し、新たな優位性を有する晶析法導入再処理プロセスにおける転換法の概念を提示する。

1.2 研究内容

(1) 転換法の調査

一般産業界における転換法も含め、酸化物への転換法について広く調査を行う。調査に際しては、以下の点に留意する。

- ・ 出発物質は、結晶または溶融塩とする。

結 晶：硝酸ウラニル六水和物

溶融塩：上記結晶を加熱して得た溶融塩

（溶融塩温度 約 50 、ウラン濃度 約 1,000g/L）

- ・ 水、硝酸を添加しないこと。
- ・ 転換の基本技術は、既存技術（高温ガス流、マイクロ波など）、新規技術（プラズマ、超音波など）を問わないが、セルでの使用（放射線環境、遠隔操作）が可能なこと。
- ・ 二次廃棄物の発生がないこと。

なお、ここで言う転換法とは、結晶または溶融塩を出発物質として、脱硝操作を経て UO_2 形態とするまでのプロセスを指す。

また、調査手法は、JICST などの文献検索データベースからの文献、書籍および特許を中心に行い、使用した検索ツールおよびその範囲を明示する。

(2) 転換法の調査結果のまとめ

(1) 項の調査から得られた結果を、以下に示す観点で整理を行う。

- ・ 基本技術の原理
- ・ 技術レベル
- ・ 工学的利用実績（一般工業界を含む）
- ・ 晶析工程出口から転換工程終了までの条件（物質の状態、温度条件など）
- ・ 既存技術に対する優位性（操作温度、転換時間、設備規模、製品仕様など）

(3) 新たな脱硝転換プロセスの検討

以上の調査内容を踏まえ、従来法に対して経済性、設備、あるいは製品仕様の点で優位性を持つ可能性のある手法をいくつか取り上げ、晶析法導入再処理プロセスにおける新しい脱硝転換法のプロセスフロー及び概念図を示す。なお概念検討に当たっては、RETF への適用を念頭に、処理能力が 10 ~ 100kg/h 程度で、かつ設置可能な装置規模となるように考慮する。

また、現状の技術レベルを踏まえ、提案される新しい脱硝転換法適用のための技術課題及び解決方を検討する。

1.3 研究期間

自 平成 13 年 7 月 1 日

至 平成 14 年 2 月 28 日

1.4 研究体制

委託者 核燃料サイクル開発機構

受託者 三菱マテリアル株式会社

2 . 転換法の調査

2.1 基本技術の原理

一般産業まで含めた酸化物への転換法は、その原理を含めて極めて広範囲に及んでいる。ここでは、酸化物への転換法を一般の無機固体合成法の観点から分類し、反応の種類と硝酸ウラニル水和物 (Uranyl Nitrate Hydrate...以下 UNH) への適用の可能性を表 2.1.1 にまとめた。

なお、調査範囲は、付録 - 1 に示す。

表 2.1.1 金属塩の酸化物への転換法の分類と UNH への適用性

反応		概要	実施例	UNH への適用性*
反応場	名称			
固体	固体	イオン拡散等によって固体内で完結する反応	フェライト類 スピネル類 BaTiO ₃	硝酸塩の場合、熱分解のみで酸化物が生成する。
	燃焼	反応系の一部を加熱することで、自身の発熱で反応が継続	TiC+Al ₂ O ₃	× 吸熱反応であり、自己発熱で反応は継続しない。
	高圧	高圧下での圧力誘起相転移等を利用して、特異な化合物を生成	B ₂ O ペロブスカイト型酸化物 (例 . Pb ₂ CrO ₃)	× 高圧下での反応の利点がない。
固気	固気	金属化合物と気体を反応させて、種々の化合物を生成	Fe _n O _m	× 硝酸塩の場合、熱分解のみで酸化物が生成するため、気相から他の成分を供給する必要がない。
固液	固液	金属化合物と液体を反応させて、種々の化合物を生成	LiMo ₆ Ag ₈ (酸化物不明)	イオン交換、酸化による脱硝の可能性はある。
液相	沈殿	(水) 溶液中の金属イオンを何らかの方法で析出させた後、か焼して酸化物を生成	V ₂ O ₅ CrO ₃ -MnO ₂	工業化された UNH 転換技術は全て含まれる。
	ゾルゲル	金属化合物 (特に金属アルコキシド M(OR) _n) を含む溶液から、加水分解と重縮合反応で酸化物粒子を生成	BaTiO ₃	種々のウランアルコキシドの合成例は知られているが、硝酸塩を原料とする利点がない。
	溶融	原料を加熱溶融後、熔融体を冷却固化	Al ₂ O ₃ BaFe ₁₂ O ₁₉	× 硝酸塩の場合、硝酸の熱分解のみで酸化物が生成する。
	水熱	高温高圧水の特異性 (低粘度、高誘電率等) を利用した合成	SiO ₂	超臨界領域での酸化物の析出が知られている。
気相	CVD	原料を気化した後、化学反応を経て酸化物が析出	ZnO TiO ₂	× 常圧では、気化前に硝酸が熱分解する。
	ハロゲン化	ハロゲン化物に転換した後気化し、化学反応を経て酸化物を析出	TiO ₂ ZrO ₂	UNH との反応が明らかではない。

* , , , × の順で適用性が高いことを意味する。

2.2 UNH 転換法の調査

表 2.1.1 に取り上げた転換法の内、UNH 転換法の候補として挙げられる反応は、固相内でのみ反応が進行する固体反応、固液間での交換等に基づく固液反応、液相での沈殿生成、水熱の各反応である。これらを更に計 6 つの方法に分類した結果を表 2.2.1 に示す。

表 2.2.1 UNH 転換法の分類

反応			分類	UNH 転換の概要
原料	反応場	名称		
結晶	固相	固体	固相熱分解	固体形状を保ったままか焼
	固液	固液	固液交換	固液間の反応による難溶性化合物の生成
溶融塩	液相	沈殿	脱水析出	加熱脱水により UNH 結晶を析出後か焼
			沈殿剤添加	沈殿（形成）剤を添加して沈殿生成後か焼
			還元析出	硝酸の還元によって酸化物を析出
	水熱	水熱析出	溶解度の差を利用して酸化物を析出 （反応機構については不明点あり）	

以下に、各方法の概要を記す。

固相熱分解

固相状態が保たれたまま進行する反応を意味する。硝酸ウラニル六水和物結晶を原料とした場合、連続的な昇温による脱水によって融点が上昇することを利用し、溶解を伴わずに無水硝酸ウラニル結晶を生成し、更にか焼してウラン酸化物を生成する。

固液交換

UNH 結晶を、水相中で溶解反応を伴わずに他の難溶性塩に転換する方法を指す。例として、過酸化ウランや二ウラン酸アンモニウム(Ammonium Diuranate...以下 ADU) などへの転換が挙げられる。転換後、か焼してウラン酸化物を得る。

脱水析出

硝酸ウラニル溶融塩を加熱して脱水し、水和数が減少した UNH 結晶を析出させて、更に と同様の過程で熱分解させてウラン酸化物を得る。硝酸ウラニル水溶液に対してよく用いられ、流動層法、噴霧法、マイクロ波脱硝法などは全てこれに該当する。

沈殿剤添加

硝酸ウラニル溶融塩に対し、種々の沈殿（形成）剤を添加し、難溶性沈殿を得る。更に、得られた沈殿をか焼してウラン酸化物を得る。硝酸ウラニル水溶液に対してよく用いられ、製品である酸化物粉末の物性制御がし易いなどの利点がある。

還元析出

硝酸ウラニル溶融塩に対し、種々の方法で硝酸イオンを亜硝酸ガスに還元し、系外

に追い出すことでウラン酸化物を析出させる。

水熱析出

硝酸ウラニル溶融塩を高温高圧下に置くことで、ウラン酸化物を析出させる。そのメカニズムは明らかになっていない。廃棄物発生量が少ないなどの長所があるため、今後大きく工業化レベルまで発展する可能性があるものの、現時点ではピーカスケールでの検討に留まる。

これらを UNH へ適用した場合の検討結果を表 2.2.2～7 に示す。また、各方法に関連する実施例を表 2.2.8～23 に示す。これらの実施例は、必ずしも本調査における前提条件である、結晶及び溶融塩を出発物質であることを満たしているわけではないが、類似の方法が、表 2.2.2～7 の各ケースに適用可能と考えられる。更に、これらの検討結果のまとめを表 2.2.24 に、各方法の概略ブロックフローを図 2.2.1 に示す。

なお、ここでの検討内容は、UNH を UO_3 もしくは U_3O_8 に転換するまでに留まる。得られた製品を UO_2 へと転換する操作については、水素などの還元性ガスを含む雰囲気下で焙焼還元を行う技術が工業的に確立されており、他の還元方法を導入することで、晶析法導入による優位性を得ることは難しいと判断される。従って、ここで示した全ての技術は、その操作の後に焙焼還元操作を行い、 UO_2 へと転換する工程を含むものとする。

表 2.2.2 UNH 転換法の分類 (1/6)

分類	固相熱分解
反応	原料：結晶 反応場：固相 名称：固体
概要	<p>固体反応は最も一般的な無機合成法の一つであり、硝酸塩に限らず種々の塩の酸化物への転換法として、一般産業分野において広く実施されている。</p> <p>硝酸ウラニル六水和物結晶を酸化物に転換する場合、熱分解のみでウラン酸化物を生成させることができる。反応の一例を示すと(1)のようになる。なお、ガス状生成物の生成比は、温度等の条件によって異なる。</p> $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad \text{UO}_3 + 1.86\text{NO}_2 + 0.14\text{NO} + 0.57\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \quad (1)$ <p>なお、硝酸ウラニル六水和物結晶は、大気圧下において 60 前後で熔融する。しかし、減圧下で加熱すると配位水の数が増加し、融点が上昇する。この性質を利用し、減圧と連続的な昇温による脱水で、固体形状を保ったまま脱硝温度（約 350 ）まで温度を上昇させることができる。</p>
長所	<ul style="list-style-type: none"> ・ 発生する廃棄物が、水・硝酸・NO_xのみ。 ・ 添加物を必要としない。 ・ 粒子形態を維持するため、振動充填法向け燃料への適用可能性がある。 ・ 製品の粒径が大きいため、流動性に優れる。
短所	<ul style="list-style-type: none"> ・ 1 バッチの処理に要する時間が極めて長い。（固相熱分解法：約 9 時間、他の方法：数分～数時間）
関連する実施例	<ul style="list-style-type: none"> ・ 硝酸ウラニルの脱硝方法及びその装置（表 2.2.8） ・ NITROX 法（表 2.2.13）
備考	

表 2.2.3 UNH 転換法の分類 (2/6)

名称	固液交換
分類	原料：結晶 反応場：固液 名称：固液
概要	<p>固液反応を無機合成法として用いる例は少ないが、固相と液相間でのイオン交換等を利用して目的とする生成物が合成可能である。</p> <p>UNH 結晶の場合、アンモニア水中に浸漬することで、硝酸をアンモニアイオンと交換して ADU に転換する方法や、過酸化水素で酸化して難溶性の過酸化ウランへと転換する方法が知られている。</p> <p>得られた ADU 等は、既知の方法で焙焼還元することで、UO_2 へ容易に転換することができる。</p> <p>硝酸ウラニル六水和物の ADU への転換の化学反応式を(2)に、過酸化ウランへの転換の化学反応式を(3)に示す。</p> $2UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 6NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2U_2O_7 + 4NH_4NO_3 + 15H_2O \quad (2)$ $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + H_2O_2 \rightarrow UO_4 \cdot 2H_2O + 2HNO_3 + 4H_2O \quad (3)$
長所	<ul style="list-style-type: none"> ・ 比較的低温（約 100 以下）で反応が進行する。 ・ 粒子形態を維持するため、振動充填法向け燃料への適用可能性がある。 ・ 製品の粒径が大きいため、流動性に優れる。
短所	<ul style="list-style-type: none"> ・ 添加物（アンモニア、過酸化水素他）を必要とする。 ・ 廃棄物として、水・硝酸・NO_x に加えて、硝酸アンモニウム等を含む廃液が発生する。
関連する実施例	<ul style="list-style-type: none"> ・ ADU への転換（表 2.2.9） ・ 過酸化ウランへの転換（表 2.2.10）
備考	

表 2.2.4 UNH 転換法の分類 (3/6)

分類	脱水析出
名称	原料：溶融塩 反応場：液相 名称：沈殿
概要	<p>UNH 結晶を溶融させた後、加熱によって水分を気化させることで、水和数が減少した UNH 結晶を析出させる。更に、析出した UNH 結晶を脱硝温度まで加熱することで、ウラン酸化物が得られる。</p> <p>この反応は、UNH 結晶の溶融塩を原料として、流動層法、噴霧法等の造粒操作を伴う方法を用いることで、脱水 析出 脱硝の一連の操作を連続的に行い、一定サイズのウラン酸化物粒子を得ることができる。</p> <p>化学反応は、硝酸ウラニル溶融塩の熱分解反応であり、(1)と同じ化学反応式で表せる。</p>
長所	<ul style="list-style-type: none"> ・発生する廃棄物が、水・硝酸・NO_xのみ。 ・添加物を必要としない。 ・工業的に成立している技術が適用できる。
短所	<ul style="list-style-type: none"> ・従来法に対する優位性が少ない。
関連する実施例	<ul style="list-style-type: none"> ・噴霧熱分解法 (表 2.2.11) ・攪拌層法 (表 2.2.12) ・NITROX 法 (表 2.2.13) ・流動層法 (表 2.2.14) ・マイクロ波脱硝法 (表 2.2.15)
備考	

表 2.2.5 UNH 転換法の分類 (4/6)

分類	沈殿剤添加
名称	原料：溶融塩 反応場：液相 名称：沈殿
概要	<p>硝酸ウラニル水溶液の場合、アンモニア、アンモニア及び二酸化炭素、過酸化水素等を添加することで、難溶性のウラニル塩の沈殿を得る方法が知られている。更に、これらの塩をか焼することで酸化物が得られる。同様の手法は、溶融塩に対しても適用可能と考えられる。</p> <p>化学反応は、ADU 及び過酸化ウランへの転換については、(2)(3)と同じ化学反応式で表せる。炭酸ウラニルアンモニウム (以降 AUC) への転換について、(4)で示す。</p> $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{NH}_4\text{OH} \quad (\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 9\text{H}_2\text{O} \quad (4)$
長所	<ul style="list-style-type: none"> ・ 沈殿生成条件の制御で、製品の粉末物性を制御できる。 ・ 比較的低温で反応が進行する。
短所	<ul style="list-style-type: none"> ・ 添加物を必要とする。 ・ 廃棄物として、水・硝酸・NO_xに加えて、硝酸アンモニウム等を含む廃液が発生する。
関連する実施例	<ul style="list-style-type: none"> ・ ADU 法 (表 2.2.16) ・ AUC 法 (表 2.2.17) ・ 過酸化ウラン法 (表 2.2.18) ・ MDD 法 (表 2.2.19) ・ COPRECAL 法 (表 2.2.20)
備考	<p>硝酸ウラニル溶融塩から沈殿を生成する例は知られていない。</p> <p>硝酸アンモニウム等の除去が必要な場合、洗浄を行う必要がある。</p>

表 2.2.6 UNH 転換法の分類 (5/6)

分類	還元析出
名称	原料：溶融塩 反応場：液相 名称：沈殿
概要	<p>硝酸イオンを含む水溶液に対して、何らかの方法で硝酸イオンを亜硝酸ガスに還元する脱硝法が知られている。硝酸濃度を下げること、溶液中に含まれる金属イオンを水酸化物へ転換できる可能性がある。</p> <p>硝酸ウラニル溶融塩に適用した場合、硝酸イオンを陰極で電解還元する方法と、ギ酸などの還元剤を用いる方法が考えられる。硝酸イオンの還元反応は、極めて複雑であり、硝酸濃度等によっても異なるとされる。一例を(5)に示す。</p> $2\text{HNO}_3 + 2\text{HCOOH} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (5)$
長所	<ul style="list-style-type: none"> ・発生する廃棄物が水・硝酸のみ。 ・比較的低温で反応が進行する。(~ 100)
短所	<ul style="list-style-type: none"> ・還元剤(ギ酸、ホルムアルデヒド等) もしくは大量の電気を必要とする。 ・廃棄物として、水・硝酸・NO_xに加えて、硝酸アンモニウム等を含む廃液が発生する。
関連する実施例	<ul style="list-style-type: none"> ・還元剤添加法(表 2.2.21) ・電解還元法(表 2.2.22)
備考	<p>製品のハンドリング性が不明。</p> <p>pH を上げる働きがあるため、沈殿剤添加と組み合わせることも可能。</p>

表 2.2.7 UNH 転換法の分類 (6/6)

分類	水熱反応
名称	原料：熔融塩 反応場：液相 名称：水熱
概要	<p>密閉容器中で水が存在する 100 以上の高温高圧下で起こる反応は、水熱反応もしくは熱水反応と呼ばれている。この水熱反応を利用する反応には、</p> <p>熱水の存在の元で物質を反応させて化合物を反応させる方法</p> <p>高温高圧の水の存在によって母材の溶解度を高め、常圧下の沸点以下の溶液に溶けにくい化合物の結晶を成長させる方法</p> <p>結晶から水熱反応を利用して不純物を除去する方法</p> <p>結晶を水熱処理して変性させる方法</p> <p>等がある。</p> <p>ここでは、硝酸ウラニル溶液を超臨界もしくはそれに近い状態にすることでこれを分解し、ウラン酸化物として析出させる。詳細な反応機構については明らかではない。</p>
長所	<ul style="list-style-type: none"> ・極めて単純な方法による。 ・発生する廃棄物が、水・硝酸のみ。 ・添加物を必要としない。
短所	<ul style="list-style-type: none"> ・高温高圧水を取り扱うため、設備コストが大きい。 ・装置の腐食等の問題が発生する可能性がある。 ・減圧を要するセル内で高温高圧水の使用は困難。
関連する実施例	<ul style="list-style-type: none"> ・高温高圧水中からの析出法 (表 2.2.23)
備考	

表 2.2.8 UNH 転換法の実施例 (1/16)

分類	固相熱分解
反応	原料：結晶 反応場：固相 名称：固体
名称	硝酸ウラニルの脱硝方法及びその装置
実施者	三菱マテリアル株式会社 (1993)
概要	<p>連続的な温度勾配を有するロータリーキルン、もしくは連続的な温度勾配と複数の反応室を有する流動層などによって、硝酸ウラニル結晶を固体状態を保持したまま脱水及び脱硝する。</p> <p>弊社での試験例では、脱水工程に3時間以上 (50 、 10mmHg 以下) 、脱硝工程に6時間 (昇温速度 50 /hr で 150 ~ 350 まで昇温後、350 で2時間加熱) を要した。</p> <p>得られた製品は、比表面積 5 ~ 10m²/g の活性なウラン酸化物で、原料硝酸ウラニル結晶の粒径を維持していた。ただし、脱水硝酸ウラニル結晶はもろく、結晶の粒径を維持するためには、取り扱いに注意する必要がある。また、壁面へウラン酸化物の付着も見られなかった。</p>
フロー及び装置図	<p>1 固体状硝酸ウラニル含水塩 (UNH)</p> <p>2 UNH の真空脱水 (0.01~10mmHg)</p> <p>3 脱水硝酸ウラニル</p> <p>4 転換 (150~350℃)</p> <p>5 低水分率の NO_x</p> <p>6 UO₃ 粉末</p> <p>10 ホッパ (UNH 結晶供給)</p> <p>45 ホッパ (脱水後の硝酸ウラニル結晶供給)</p> <p>62 貯蔵タンク</p> <p>20 第1ロータリーキルン</p> <p>21 第1が心管</p> <p>22 第1転換部</p> <p>23 第1フロー</p> <p>24 第1排出部</p> <p>25 真空ポンプ</p> <p>26 第1ローラ</p> <p>27 制御部</p> <p>28 コントローラ</p> <p>29 第2排出部</p> <p>30 第2ローラ</p> <p>31 第2が心管</p> <p>32 第2転換部</p> <p>33 第2フロー</p> <p>34 第2排出部</p> <p>35 第2ローラ</p> <p>36 第2が心管</p> <p>37 第2転換部</p> <p>38 第2フロー</p> <p>39 第2排出部</p> <p>40 第2ローラ</p> <p>41 第2が心管</p> <p>42 第2転換部</p> <p>43 第2フロー</p> <p>44 第2排出部</p> <p>45 第2ローラ</p> <p>46 第2が心管</p> <p>47 第2転換部</p> <p>48 第2フロー</p> <p>49 第2排出部</p> <p>50 第2ローラ</p> <p>51 第2が心管</p> <p>52 第2転換部</p> <p>53 第2フロー</p> <p>54 第2排出部</p> <p>55 第2ローラ</p> <p>56 第2が心管</p> <p>57 第2転換部</p> <p>58 第2フロー</p> <p>59 第2排出部</p> <p>60 第2ローラ</p> <p>61 第2が心管</p> <p>62 第2転換部</p> <p>63 第2フロー</p> <p>64 第2排出部</p> <p>65 第2ローラ</p> <p>66 第2が心管</p> <p>67 第2転換部</p> <p>68 第2フロー</p> <p>69 第2排出部</p> <p>70 平板多室型流動反応層 (転換装置)</p> <p>71 層本体</p> <p>72 下部仕切板</p> <p>73 供給口</p> <p>74 排出口</p> <p>75 上部仕切板</p> <p>76 ガス導入部</p> <p>77 第2 NO_x 排出部</p> <p>78 エア</p> <p>79 UO₃</p>
文献	公開特許公報 平 7-61819

表 2.2.9 UNH 転換法の実施例 (2/16)

分類	固液交換
反応	原料：結晶 反応場：固液 反応：固液
名称	ADU への転換
実施者	三菱マテリアル株式会社 (1991)
概要	<p>粒径が 100-1500 μm である UNH 結晶を、10wt%以上のアンモニア水中に加えて、固液反応によって ADU 粒子へ転換する。この粒子をか焼することで、UO_3 粉末を得る。但し、用いる UNH 結晶の粒径は 150-1000 μm が望ましく、これより小さいと比表面積の低下が生じる。</p> <p>UNH 結晶から ADU への転換反応は室温で進行し、ADU から UO_3 への転換は水素雰囲気下 ~ 400 で進行する。得られた UO_2 粉末は、比表面積 $2 \sim 9\text{m}^2/\text{g}$ を示した。また、これを用いて製造した核燃料ペレットも、従来法で調製した核燃料ペレットと同程度の焼結密度を示した。</p>
フロー	<pre> graph TD UNH[UNH 結晶] --> Slurry[スラリー化] NH3[NH3] --> Slurry Slurry --> Filtration[ろ別] Filtration --> ADU[ADU 結晶] ADU --> Calcination[焼成] Calcination --> Uranium[Uラン酸化物] </pre> <p>フロー例</p>
文献	特許公開公報 平 3-261622

表 2.2.10 UNH 転換法の実施例 (3/16)

分類	固液交換
反応	原料：結晶 反応場：固液 反応：固液
名称	過酸化ウランへの転換
実施者	三菱マテリアル株式会社 (1993)
概要	<p>UNH 結晶を少量のフッ酸を含有する過酸化水素水中に加えて、過酸化ウラン水和物のスラリーに転換し、このスラリー中にアンモニアを添加することで遊離の酸を中和し、このスラリーから過酸化ウラン水和物粒子をろ別する。この水和物粒子をか焼し、ウラン酸化物を得る。なお、フッ酸は、粒子に凝集性を付与するために加える。これによって、一次粒子が非常に小さく、かつ凝集粒子形状を保ったウラン酸化物が得られる。</p> <p>UNH 結晶から過酸化ウランへの転換反応は室温で進行し、これを水素雰囲気下 650 でか焼して得られた UO_2 粉末は、比表面積 $8 \sim 10m^2/g$ を示した。</p>
フロー	<pre> graph TD A[UNH 結晶] --> C[スラリー化] B[H2O2, F-] --> C D[NH3] --> C C --> E[ろ別] E --> F[過酸化ウラン水和物] F --> G[か焼] G --> H[ウラン酸化物] </pre> <p style="text-align: right;">フロー例</p>
文献	特許公開公報 平 7-17717

表 2.2.11 UNH 転換法の実施例 (4/16)

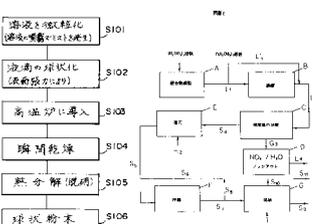
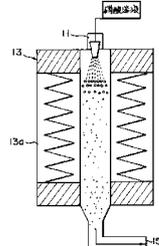
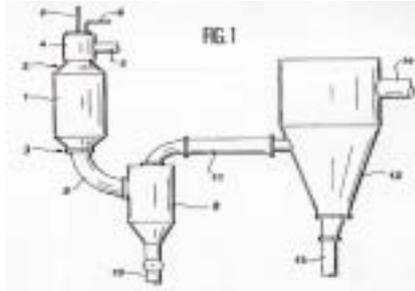
分類	脱水析出
反応	原料：水溶液 反応場：液相 名称：沈殿
名称	噴霧熱分解法
実施者	United States Atomic Energy Commission (1960) JNC 殿 (1994) Comurhex 社 (仏) (1995 ~)
概要	<p>溶液もしくはスラリーを高温雰囲気中に噴霧し、瞬間的に熱分解反応を起こさせて一段の操作で酸化物微粒子を得る方法である。</p> <p>UNH に対する実施例としては、高温壁によって生じた高温雰囲気中で加熱する方法 (JNC 殿) 及びプロパンガス等の燃焼による化学炎中で加熱する方法 (United States Atomic Energy Commission , Comurhex 社) がある。また、Comurhex 社の方法では、UNH 結晶粉末を直接投入した例もある。</p> <p>高温壁を用いる方法では、600-1000 の雰囲気下で、化学炎を用いる方法では、接触するガスの温度が発生時 ~ 1400 で反応は進行した。また、後者では、得られた UO_3 粉末の比表面積は、約 $10m^2/g$ であった。</p> <p>連続運転が可能であることから生産性に優れる。セル内での運転への適性は不明であるが、後段で粉末と高温ガスをフィルター等で分離する必要があり、粉体付着の原因になる恐れがある。条件によっては、中空の粒子が得られる可能性が指摘されている。</p>
フロー及び装置図	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>フロー例</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>高温雰囲気型</p> </div> </div> <div style="margin-top: 20px;">  <p>化学炎型</p> </div> <div style="margin-top: 20px;"> <p>11 噴霧器 13 高温炉 13a 加熱部 15 取り出し口</p> <p>1 反応室 2 入口 8 サイクロン 10 取り出し口 12 バグフィルタ 13 取り出し口</p> </div>
文献	<p>米国特許公報 No.3041136,5628048,6110437 特許公開公報 平 8-184690,9-501906,11-513967</p>

表 2.2.12 UNH 転換法の実施例 (5/16)

分類	脱水析出
反応	原料：水溶液 反応場：液相 名称：沈殿
名称	攪拌層法
実施者	General Electric Company (米)(1953) 他
概要	<p>硝酸ウラニル水溶液を機械的に攪拌しながら加熱し、脱水 析出 脱硝を連続的に行う。最も単純な方法で、下図に示したバッチ型と連続型の実施例がある。1950 年代の米国内における 5 つの UO_3 製造設備の内、4 つまではバッチ型を用いていたとされる。</p> <p>生成した酸化物が壁面に固着し、伝熱係数を落とすことが装置損傷の原因となる。バッチ型の場合、これが原因で容器底部の寿命が半年から 1 年半程度しかなく、最終的にはクラックが発生した。連続型の場合、壁面への一定量以上の付着を防ぐため、羽根と壁面間のクリアランスを一定以下に保つ必要がある。</p> <p>連続型で生成する UO_3 粒子は、直径 $150 \mu m$ 程度であった。</p>
フロー 及び 装置図	<p>Uranyl Nitrate Hexahydrate</p> <p>バッチ型</p> <p>連続型</p> <p>UO₃ Powder Bed</p> <p>Feed Lines</p> <p>Electric Heater Elements</p> <p>Powder Discharge</p> <p>Powder Hopper</p>
文献	C.D.Harrington et al, "Uranium Production Technology"(1960)

表 2.2.13 UNH 転換法の実施例 (6/16)

分類	固相熱分解 / 脱水析出
反応	原料：水溶液 反応場：液相 名称：沈殿
名称	NITROX 法
実施者	Comurhex 社 (仏) (1983)
概要	<p>硝酸ウラニル水溶液を加熱により脱水し、UNH 結晶を析出させる工程と、連続的な昇温によって固体状態を保ったまま酸化物へと転換する工程によって脱硝し、活性度の高い酸化物粉末を得る。</p> <p>全工程は、脱水析出に相当し、UNH 結晶の析出後は、固相熱分解に相当する。</p> <p>脱水 - 析出工程は、減圧下 200 前後で、転換工程は、500 まで 250 /h 前後の昇温速度で行われる。全工程に要する時間は 2 ~ 3 時間である。得られた UO_3 粉末の比表面積は 10 ~ 30m²/g で、昇温条件等によって制御可能であった。</p>
フロー	<p>フロー例</p>
文献	米国特許公報 No.4585634,4687601

表 2.2.14 UNH 転換法の実施例 (7/16)

分類	脱水析出
反応	原料：水溶液 反応場：液相 名称：沈殿
名称	流動層法
実施者	ANL (米)、AAEC (豪)、三菱マテリアル株式会社他多数 (1953～)
概要	<p>UO₃ 粉末 (シード) を予め投入した流動層中に、硝酸ウラニル水溶液を噴霧して加熱する。硝酸ウラニルは、シードへのコーティング、もしくは新たな粒子生成等の過程を経て、酸化物へと転換される。流動層内で、固体粒子は液体と似た状態を呈しており、反応が良好に進行する。</p> <p>流動層内は 300-400 に保たれ、この条件で脱硝反応が進行する。製品仕様は運転条件により大きく変動するが、比表面積は 1m²/g 程度、粒径は最大で 1000 μm 程度のものが得られる。反応に要する時間も、同様に運転条件によって大きく変動する。</p> <p>連続運転が可能であることから生産性に優れるが、構造がやや複雑でセル内での運転には適さないとされる。</p>
フロー 及び 装置図	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="flex: 1;"> <p style="text-align: center;">原料</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">流体</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">流動層 (加熱)</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">粒子</p> </div> <div style="flex: 1;"> </div> <div style="flex: 1;"> <p>9 噴霧ノズル</p> <p>10 流動層</p> <p>11 固気分離フィルタ</p> <p>13 UO₃シードホッパー</p> <p>14 オフガス処理系</p> <p>15 流動化気体供給系</p> <p>16 UNH 供給系</p> <p>17 噴霧用気体供給系</p> </div> </div> <p style="text-align: center;">フロー例 流動層</p>
文献	<p>特許公開公報 昭 59-39375,60-31765,60-45933,60-45934 他</p> <p>米国特許公報 No.4399106</p> <p>R.W.McKee, HW-47639(1956)</p> <p>S.Simecek, MCW-1478(1963)</p> <p>A.G.Fane, AAEC/E-284(1974)他</p>

表 2.2.15 UNH 転換法の実施例 (8/16)

分類	脱水析出
反応	原料：水溶液 反応場：液相 名称：沈殿
名称	マイクロ波脱硝法
実施者	JNC 殿、東芝(株)、三菱マテリアル株式会社 (1977 ~)
概要	<p>いわゆるポット法では、脱硝皿上の硝酸ウラニル（もしくは硝酸プルトリウムとの混合物）水溶液をマイクロ波で加熱して脱水する。析出した UNH 結晶を加熱することで、酸化物へと転換する。（JNC 殿、東芝(株)）一方、脱硝方法自体は同様だが、同一の容器内で、脱硝、粗粉碎、焙焼還元までを行い、他の容器等に製品を充填する機構を有するいわゆるショートプロセスの概念が提案されている。（JNC 殿、三菱マテリアル株式会社）また、スクリーフィーダー型の装置を用い、連続的に硝酸ウラニル水溶液を供給しながら脱硝する方法が検討され、5kg-U/hr 以上の処理能力を持つ装置による実施例がある。（JNC 殿）いずれも製品の比表面積は 1m²/g 程度とされる。</p> <p>一次粒子が極めて細かく、かつ均一な製品が得られる点から焼結性に優れるとされるが、反面流動性に劣る。また、キャリアーガスをを用いないため、廃気発生量が少ない、加熱装置が単純かつ小型である、などセル内での保守性に優れる。反応装置壁面への固着が生じやすい欠点がある。</p>
フロー及び装置図	<p>(ポット法)</p> <p>4 脱硝皿 7 給液管 9 マイクロ波導波管</p> <p>(ショートプロセス)</p> <p>15 容器 37 給液管 39 マイクロ波導波管</p> <p>ポット法 ショートプロセス 連続脱硝装置</p>
文献	<p>動燃技報 No.52-3,60-3,64-2,80-4 公開特許公報 平 6-94889,8-179087,11-101889,2001-215295 他</p>

表 2.2.16 UNH 転換法の実施例 (9/16)

分類	沈殿剤添加
反応	原料：水溶液 反応場：液相 名称：沈殿
名称	ADU 法
実施者	多数 (1950 ~)
概要	<p>硝酸ウラニル水溶液にアンモニアを添加し、ADU 沈殿を析出させる。沈殿をろ別後、洗浄操作を経てか焼し、酸化物粒子を得る。</p> <p>ADU 沈殿生成は室温で、ADU から UO_3 への転換は ~ 400 で進行する。得られる UO_3 粉末は比表面積約 $8m^2/g$、焙焼還元で得られる UO_2 粉末は比表面積 $5 \sim 6m^2/g$、粒径は $5 \sim 20 \mu m$ 程度とされる。この UO_2 粉末は、焼結性に優れるが、反面流動性には劣り、ペレット作製には造粒操作を必要とする。</p>
フロー 及び 装置図	<pre> graph TD A[UNH 水溶液] --> C[沈殿生成] B[NH3] --> C C --> D[ろ別] D --> E[ADU 沈殿] E --> F[か焼] F --> G[ウラン酸化物] </pre> <p>フロー例</p>
文献	J.L.Woolfrey, AAEC/TM-476(1968)

表 2.2.17 UNH 転換法の実施例 (10/16)

分類	沈殿剤添加
反応	原料：水溶液 反応場：液相 名称：沈殿
名称	AUC 法
実施者	Nukem (1966)
概要	<p>硝酸ウラニル水溶液にアンモニアと二酸化炭素を添加し、炭酸ウラニルアンモニウム (AUC) 沈殿を析出させる。沈殿をろ別後、洗浄操作を経てか焼し、酸化物粒子を得る。</p> <p>AUC 沈殿生成は室温で、AUC から UO_3 への転換は 300 程度で進行する。得られる UO_3 粉末は比表面積約 $9m^2/g$、焙焼還元で得られる UO_2 粉末は比表面積約 $5m^2/g$ とされる。ADU 法より粉末の流動性に優れるが、試薬コストは増大する。</p>
フロー 及び 装置図	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>フロー例</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>AUC 沈殿生成装置</p> </div> </div>
文献	<p>米国特許公報 No.3519403 P.A.Haas, Nuclear Technology, Vol.81, 393(1988)</p>

表 2.2.18 UNH 転換法の実施例 (11/16)

分類	沈殿剤添加
反応	原料：水溶液 反応場：液相 名称：沈殿
名称	過酸化ウラン法
実施者	三菱マテリアル株式会社(1992)
概要	<p>硝酸ウラニル水溶液に過酸化水素を添加し、過酸化ウラン沈殿を析出させる。沈殿をろ別後か焼し、酸化物粒子を得る。</p> <p>過酸化ウランの一次粒子は微細でろ過性が優れないため、これを向上させるために次のような方法が提案された。硝酸濃度が 1 ~ 3 N の硝酸ウラニル溶液を調製する。次に、この硝酸ウラニル溶液に、この溶液に含まれるウランの 8 ~ 16 倍モルの過酸化水素を添加して粒状の過酸化ウランを沈澱させる。この方法によって得られた粒状過酸化ウランは、ろ過性及び洗浄性に優れる。</p> <p>過酸化ウラン沈殿の析出は室温で進行し、650 °C での焙焼還元によって UO₂ へ転換される。</p>
フロー	<pre> graph TD A[1.1 硝酸ウラニル溶液の調製] --> B[1.2 過酸化水素による粒状過酸化Uの沈澱] B --> C[粒状過酸化U] </pre> <p>フロー例</p>
文献	公開特許公報 平 5-221649

表 2.2.19 UNH 転換法の実施例 (12/16)

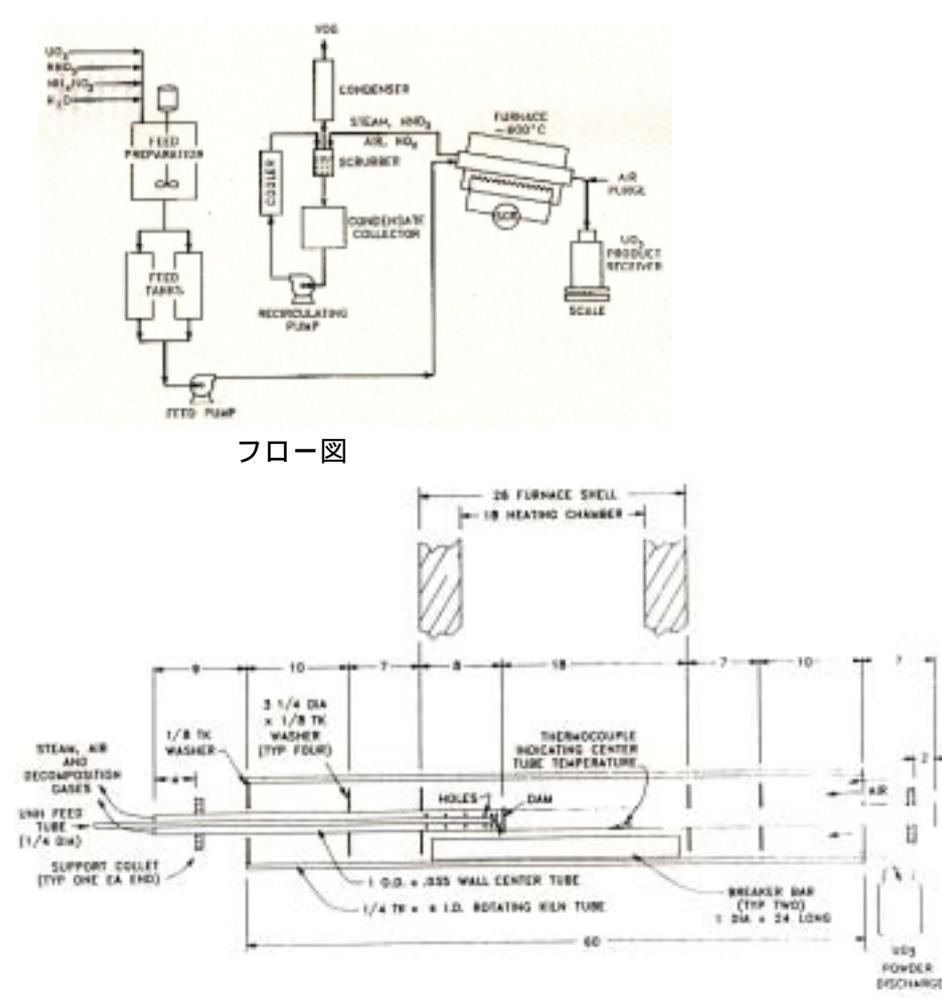
分類	沈殿剤添加
反応	原料：水溶液 反応場：液相 名称：沈殿
名称	MDD(Modified Direct Denitration)法
実施者	ORNL (1981 ~)
概要	<p>硝酸ウラニル水溶液に硝酸アンモニウムを添加し、硝酸ウラニルアンモニウム沈殿を析出させる。この硝酸ウラニルアンモニウム沈殿は、溶融せずに熱分解し、ウラン酸化物を生成することが知られており、固液分離を行わずに熱分解することが可能である。生成するウラン酸化物は、ADU 沈殿をか焼した場合と物性が極めて類似する。</p>
フロー 及び 装置図	 <p>The flow diagram (top) shows the process starting with a feed pump that draws from feed tanks. The feed goes to a feed preparation stage where UO_2, HNO_3, NH_4NO_3, and H_2O are added. The mixture then passes through a condenser, a scrubber, and a condensate collection unit. A recirculating pump maintains the liquid level. The final product is collected in a scale and sent to a UO_2 product receiver. The furnace is maintained at $-800^\circ C$.</p> <p>The detailed furnace schematic (bottom) shows a 26-inch furnace shell with an 18-inch heating chamber. It includes a 3 1/4 inch diameter by 1/8 inch thick washer (typical of four), a thermocouple indicating center tube temperature, a dam, a support collet (typical of one at each end), a 1/4 inch thick rotating kiln tube, a 1 inch diameter by 0.035 inch wall center tube, and a breaker bar (typical of two) with a 1 inch diameter by 24 inch length. The furnace is 60 inches long. Steam, air, and decomposition gases enter from the left, and air enters from the right. UO_2 powder is discharged from the bottom right.</p>
文献	<p>F.G.Kitts, ORNL/TM-12726(1994) P.A.Haas, Nuclear Technology, Vol.81, 393(1988)</p>

表 2.2.20 UNH 転換法の実施例 (13/16)

分類	沈殿剤添加
反応	原料：水溶液 反応場：液相 名称：沈殿
名称	COPRECAL(Coprecipitation-Calciation Conversion)法
実施者	GE (1979～)
概要	硝酸ウラニル水溶液にアンモニアを添加し、析出した ADU を含むスラリーを流動層中で熱分解する。ADU 法と異なり、固液分離を行わない。得られたウラン酸化物粉末の焼結性は、ADU 法に比べて劣るとされる。
フロー 及び 装置図	<p style="text-align: center;"> </p> <p style="text-align: center;">フロー例</p> <p style="text-align: center;"> </p> <p style="text-align: center;">装置図</p>
文献	P.A.Haas, Nuclear Technology, Vol.81, 393(1988) J.M.Dotson et al, A.I.C.H.E. 89th National Meeting(1980)

表 2.2.21 UNH 転換法の実施例 (14/16)

分類	還元析出
反応	原料：水溶液 反応場：液相 名称：沈殿
名称	還元剤添加
実施者	Karlsruhe,PNL,CEA 他 (1983～)
概要	<p>硝酸を含む液状廃棄物に対し、エチルアルコール、ホルムアルデヒド、尿素、ギ酸、及び白金触媒存在下でのギ酸などを添加し、硝酸を還元し亜硝酸ガスとして系外に追い出す。pHの上昇に伴い、ウラン酸化物が析出する可能性がある。なお、フリー硝酸濃度の低下に伴って、反応速度は低下する。</p> <p>他の沈殿形成剤と併用することで、還元剤がフリー硝酸濃度を下げることがあるために、他の沈殿形成剤を助ける働きをする可能性がある。</p> <p>なお、硝酸塩を含む液体廃棄物が対象であり、酸化物への転換に用いた実績はない。</p>
フロー	<pre> graph TD A[UNH 水溶液] --> B[硝酸還元(加熱)] C[還元剤] --> B B --> D[ウラン酸化物] </pre> <p>フロー例</p>
文献	<p>K.A.Burrill et al, AECL-9500(1987)</p> <p>A.V.Ananiev et al, Radiochimica Acta, Vol.78, 145(1997)</p> <p>米国特許公報 No.4824607 他</p>

表 2.2.22 UNH 転換法の実施例 (15/16)

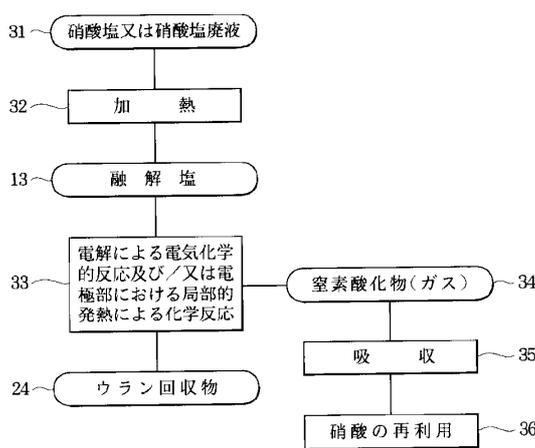
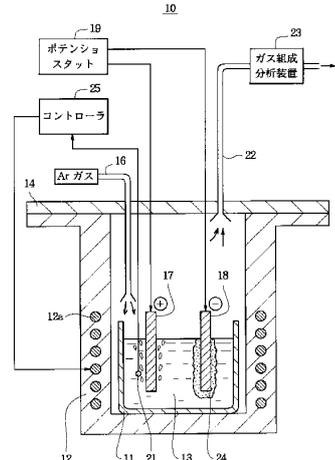
分類	還元析出
反応	原料：溶融塩 反応場：液相 名称：沈殿
名称	電解還元
実施者	三菱マテリアル株式会社 (1995)
概要	<p>硝酸ウラニル溶融塩 (150-300)を 6V 以上で電解することで、電解による電気化学的反応及び電極部における局部的発熱による化学反応が生じ、陰極表面にウラン酸化物が析出する。また、この陰極での電解還元反応に伴い、亜硝酸ガスが生成する。</p> <p>陰極における 2 硝酸イオンの亜硝酸への分解で、1 ウラニルイオンが析出すると仮定すると、100%の電解効率でのウラン酸化物の析出速度は、3.3g-U/A/hr となる。</p> <p>なお、生成物は電極表面に付着することから、これを掻き取る工程が必要となり、セル内運転への適用性は低いと考えられる。</p>
フロー及び装置図	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;">  <p style="text-align: center;">フロー例</p> </div> <div style="width: 45%;">  <p style="text-align: center;">電解槽</p> </div> </div> <div style="margin-top: 10px;"> <p>13 溶融塩</p> <p>17 陽極</p> <p>18 陰極</p> <p>24 ウラン回収物</p> </div>
文献	特許公開公報 平 9-33688

表 2.2.23 UNH 転換法の実施例 (16/16)

分類	水熱析出
反応	原料：水溶液 反応場：液相 名称：水熱
名称	高温高压水からの析出
実施者	三菱マテリアル株式会社 (1997)
概要	<p>硝酸ウラニルを含む水溶液を、200 以上の温度下、160kg/cm² 以上の圧力下で2分間処理することにより、硝酸ウラニルを分解反応させてウラン酸化物を析出させる。</p> <p>反応試薬を使用することなく、簡単な操作で酸化ウラン粉末を製造できる。何らかの反応により硝酸が分解されていると考えられるが、反応機構が明らかではない。減圧を要するセル内で高压を用いるのは困難と考えられる。</p>
フロー	<pre> graph TD A[UNH 水溶液] --> B[水熱反応] B --> C[ろ別] C --> D[ウラン酸化物] </pre> <p>フロー例</p>
文献	特許公開公報 平 11-11950

表 2.2.24 UNH 転換法のまとめ

分類	特徴	原料	添加物	セル内使用	廃棄物	評価*
固相熱分解	UNH 結晶粒径維持 複雑な温度制御	結晶	無	可	水蒸気 NOx	方法がやや複雑だが、晶析法の利点を活用している。
固液交換	UNH 結晶粒径維持 工程数が比較的多い		有	可	水蒸気 (NOx) 廃液	廃液はリサイクル可能
脱水析出	造粒法との組み合わせ 晶析法の優位性小	溶融塩	無	可	水蒸気 NOx	既存技術で実施可能
沈殿剤添加	粉体の制御性が高い 工程数が比較的多い		有	可	水蒸気 (NOx) (廃液)	? 水溶液に対しては最も使用されている技術の一つだが、溶融塩への実施例がなく不明点が多い。
還元析出	低温反応 工程数が比較的少ない		有 (還元剤添加) 無 (電解還元)	可	水蒸気 NOx (廃液)	他の方法に比べて、エネルギー・試薬のコストが高い。沈殿剤添加法と組み合わせるなどの方法が考えられる。
水熱析出	高圧を要する 工程数が比較的少ない 晶析法の優位性小		無	不明	廃液	現時点では、工業レベルでの操業実績がなく、不明点が多い。

* , , , x の順で適用性が高いことを意味する。

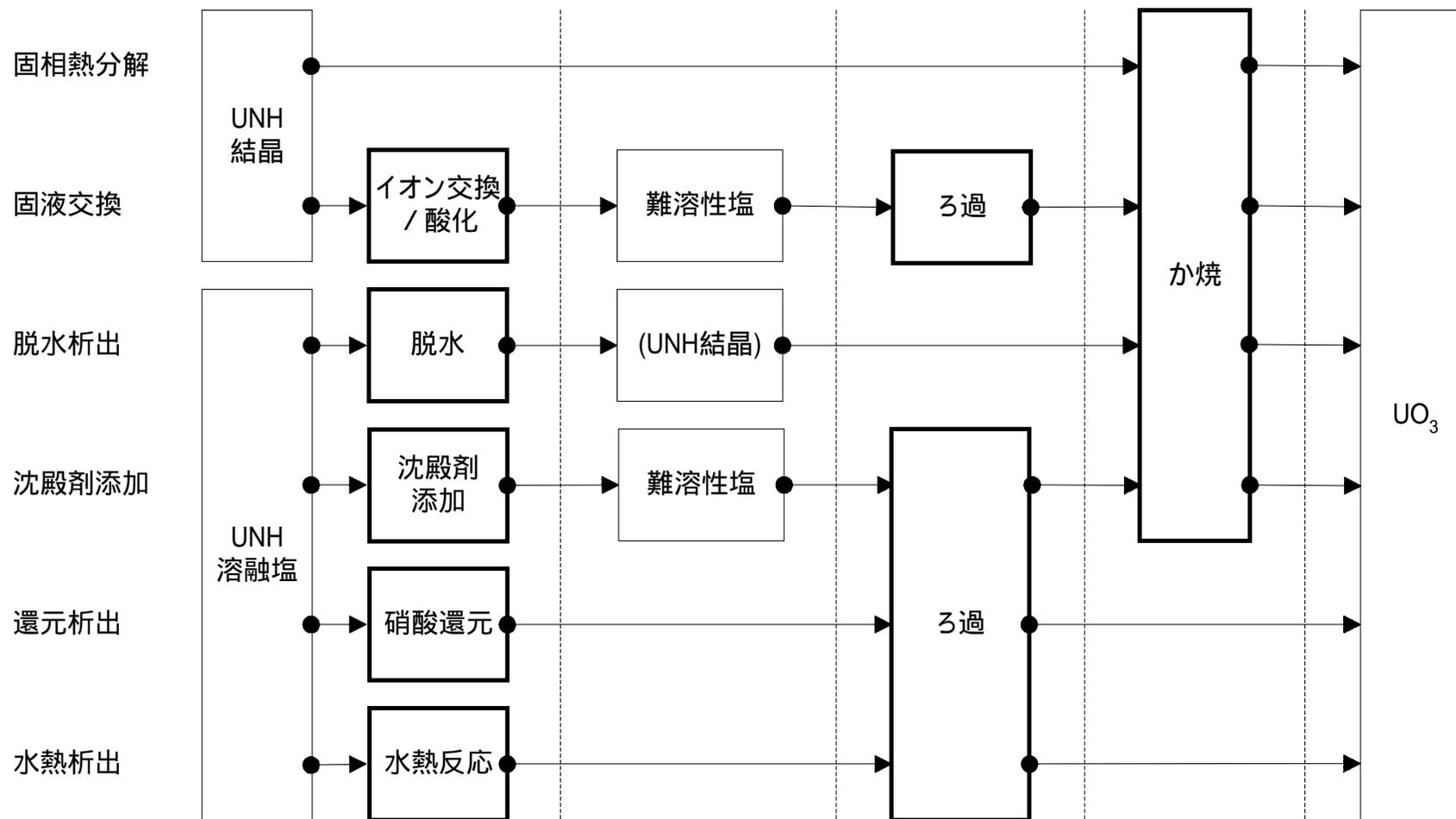


図 2.2.1 転換法における概略ブロックフロー

3．転換法の調査のまとめ

3.1 調査結果のまとめ

前節で行った硝酸ウラニルの UO_2 への転換法調査のまとめを表 3.1.1 に示す。本項では、この表の概略を記す。

はじめに、既存技術として、流動層法、マイクロ波法及び沈殿剤添加法を挙げた。一方、新規技術としては、固相熱分解法、ADU 転換法、過酸化ウラン転換法、攪拌層法、NITROX 法、電解法、還元剤添加法及び水熱析出を挙げた。攪拌層法については、過去に工業的利用された実績があるものの種々の技術的課題を抱えていると想定され、当時用いられた技術をそのまま本プロセスに適用することはできないと判断したために、新規技術に分類した。また、沈殿剤添加については、最も工業的利用例の多い ADU 法で代表するものとした。

次に、既存技術の内、本プロセスへの適用性が最も高い方法を選んだ。

廃棄物の発生量が最少で、試薬を要さず、なおかつ六ヶ所再処理工場で採用されるなど大規模な工業化例があるのは、流動層法である。ただし、セル内での使用を前提とすると、装置構成が比較的複雑であるために、流動層法の適用は一般に困難とされる。

また、沈殿剤添加法は、硝酸ウラニル水溶液からの脱硝において広く用いられる方法だが、一般にセル内操作が困難とされるる過操作を伴い、同時に硝酸アンモニウム等を含む廃液が発生し、試薬を消費するために、適用性が劣る。なお、沈殿剤添加法の内 MDD 法については、実施例においてる過工程を有さないものの、製品中には硝酸アンモニウムが含まれており、これを熱分解で除去するには危険が伴う。現状では工業的な実施は不相当と考えられる。

一方、マイクロ波法は、工程数が少なく、最もセル内適用性に優れた方法の一つと考えられる。試薬を使用せず、発生する廃棄物も NO_x ガスと水蒸気のみである。これを本プロセスへの適用性が最も高い既存技術とし、既存技術の代表として採用した。

更に、既存技術の代表であるこのマイクロ波法を基準に他の新規技術との比較を行った。各技術のマイクロ波法に対する優位性を、工程数、セル内運転・保守性（セル内での使用に適していること）、試薬使用、廃棄物の観点から評価した。ここで、既存技術より優位との評価であったのは、固相熱分解であった。噴霧熱分解法、攪拌層法については、それぞれ比較的高い評価であったが、いずれも反応槽内での粉末の付着に対する情報が十分でないことから、セル内運転・保守性が現時点では評価ができない。他の方法については、明らかに劣る点が見出された。

また、各技術を製品適性の観点から評価した。振動充填法については、流動性が高く、なおかつ高密度を有する酸化物を得る必要がある。流動性が良い製品を得る可能性があるのは、固相熱分解、固液交換及び流動層法である。一方、密度については、固相熱分解及び固液交換については明らかではなく、流動層法については他の方法に

比ベ密度が低くなる可能性が高い。以上より、固相熱分解及び固液交換はデータ不足により不明とし、流動層法については、適用可能性があったとした。それ以外については、得られる製品が微粉状であることから、適用できないものとした。

ペレット法については、流動性が良好で、比表面積も高い固相熱分解、固液交換が、高い適性を持つと判断した。それ以外の方法については、適用不能とはいえないが、流動性、焼結性いずれかの点で劣ると判断した。

詳しい検討内容は次項以降で述べる。

3.2 調査技術の評価

本項では、ここまでの検討結果に基づき、設備、経済性及び製品仕様の点から、優位性を持つ可能性のある手法を抽出することを目的に検討を行う。

(1) 設備

ここでは、プロセスに要する設備について検討する。工程数、セル内運転・保守性、設備規模の観点から分類を行い、評価を行った。

はじめに、工程数の観点からの分類を、表 3.2.1 に示す。なお、工程数は、共通の工程については除く。

表 3.2.1 工程数の検討

従来法との比較	工程数	名称
同	2	固相熱分解、ADU 転換、過酸化 U 転換、 噴霧熱分解（溶融塩原料） 攪拌層、 NITROX 法、流動層法、水熱析出
多	3 以上	沈殿剤添加、還元剤添加、電解
不明	1 - 2	噴霧熱分解（結晶原料）

次に、セル内運転・保守性の観点からの分類を、表 3.2.2 に示す。セル内運転・保守性は、ここで不適と判断される技術は、適用が困難となることから、本検討においては極めて重要である。固相熱分解は、弊社での経験より、反応装置への付着等が比較的少なく、またハンドリング性に優れた粒径の大きな製品を得ることができることが知られており、従来法より優れているものとした。その他の技術については、粉塵の発生や過などのセル内での操作に困難を伴う操作を要するプロセスについては、「劣だが使用可能」とし、装置が複雑でメンテナンスに困難を伴う流動層と、減圧が要求されるセル内で高圧を用いる水熱析出については、「不適」とした。なお、水熱析出法については、現時点では、セル内での高温高圧水の取り扱い技術が確立されていないので、安全性の面から推奨することはできない。しかし、将来このような技術が確立された際には、有望な技術として成立する可能性を有する。最後に、NITROX 法、攪拌層については、かきとりの困難な壁面への付着が生じる可能性があることから、不明とした。

表 3.2.2 セル内運転・保守性の検討

従来法との比較	名称
優	固相熱分解
同等	
劣だが使用可能	ADU 転換、過酸化 U 転換、噴霧熱分解、沈殿剤添加、電解、還元剤添加
不適	流動層法、水熱析出
不明	NITROX 法、攪拌層

設備規模は、反応器体積あたりの処理能力と、付帯設備の大きさによって決まる。前者は、反応時間等の種々の条件に依存し、これが高いほど設備規模は小さくなる。後者は、特殊な反応場を用いる場合や、試薬を用いる場合に大きくなる。

これらは定量的な評価が容易ではないが、前者については、連続操作が可能で滞留時間が比較的短いと想定される噴霧熱分解、攪拌層及び流動層については優れているといえる。また、反応に要する時間が長い固相熱分解については劣る。

後者については、表 3.2.3 にまとめる。各設備の規模についての評価は一般的なものであり、例外も生じうる。

表 3.2.3 付帯設備の検討

設備	名称	規模
外部加熱装置	固相熱分解、NITROX 法、攪拌層	小
ろ過装置	ADU 転換、過酸化 U 転換、沈殿剤添加、還元剤添加	
電解装置	電解	
マイクロ波発生装置	マイクロ波	大
固気加熱装置 (流動層他)	噴霧熱分解、流動層	
高圧発生装置	水熱析出	

以上より、設備に関しては、セル内運転・保守性に優れ、付帯設備が比較的小規模な固相熱分解が、実現性が最も高いと思われる。ただし、単位体積あたりの処理能力が低いことが欠点となる。攪拌層については、最も重要なセル内運転・保守性に関して、本検討では判断できない壁面への付着の問題が解決できれば、付帯設備が小さく反応器構造も単純な装置であることから、最も優れた設備と評価される可能性がある。

(2) 経済性

ここでは、経済性について検討する。主としてランニングコストに関わる試薬使用、廃棄物、設備規模等の観点から分類を行い、評価を行った。

はじめに、試薬使用の有無による分類を表 3.2.4 に、使用試薬の分類を表 3.2.5 に示す。但し、沈殿剤添加と ADU 転換法については、

表 3.2.4 試薬使用の有無

試薬使用	名称
無	固相熱分解、噴霧熱分解、攪拌層法、NITROX 法、流動層法、電解法、水熱析出
有	ADU 転換法、過酸化 U 転換法、沈殿剤添加、還元剤添加法

表 3.2.5 使用試薬の分類

名称	試薬	コスト
沈殿剤添加	アンモニア他 (沈殿の種類による)	低
ADU 転換法	アンモニア	
過酸化 U 転換法	過酸化水素 アンモニア	高
還元剤添加法	還元剤	

次に、発生する廃棄物による分類を表 3.2.6 に示す。処理コストについては、一般的なものである。なお、過酸化ウラン転換については、焙焼時に NO_x ガスの発生が極めて少なく、NO_x ガスの回収装置を除ける可能性があるものと考えられる。転換時に発生する硝酸廃液の処理コストとの比較が不明であるために、処理コストの比較において不明とした。

表 3.2.6 廃棄物の検討

名称	廃棄物					処理コスト
	気相		液相			
	NO _x ガス	水蒸気	硝酸	還元剤	硝酸他	
固相熱分解 噴霧熱分解 攪拌層 流動層 NITROX 法						低
電解 水熱析出					高	
還元剤添加						
沈殿剤添加 ADU 転換						
過酸化 U 転換	?					不明

なお、電解法については、試薬は消費しないものの、熱的プロセスに比べてエネルギーコストが高いことから、ランニングコストが相当高価であることが予想される。また、高圧を要する水熱析出法についても、要するエネルギーコストが高く、相対的にランニングコストが高いことが想定される。

以上より、ランニングコストについては、試薬を要さず、廃棄物処理コストの少ない熱的な方法で脱硝を行う、固相熱分解、噴霧熱分解法、攪拌層法、流動層法が有利と考えられる。

(3) 製品

晶析操作で得られた UNH 結晶粒子は、数百 μm 以上の平均粒径を有する粒子である。この UNH 結晶粒子を、粒子形状を維持したまま高密度 UO₂ 粒子へと転換することで、流動性が良好な、広い粒度分布を持った振動充填法への適用の要件を満たしうる粒子が得られる可能性がある。現時点では、このような製品を得ることが、晶析法の利点を生かした最善のプロセスと考えられる。

ここでは、得られた製品仕様について検討する。それぞれの技術で得られた製品の振動充填法、ペレット法向けの適性の観点から分類を行い、評価を行った。

振動充填法については、流動性が良く、なおかつ高密度を有する酸化物を得る必要がある。流動性が良い製品が得られるのは、固相熱分解、固液交換及び流動層法だが、流動層法については密度が低くなる可能性が高い。高密度の粒子が得られる可能性が最も高いのは、高密度粒子が得られるとされる外部ゲル化法による粒子燃料製造からの類推で、固液交換である。固相熱分解については明らかではないが、高密度である可能性がある。これ以外については、不適であると考えられる。

ペレット法については、流動性が良好で、比表面積が高い（活性度が高い）酸化物を得る必要がある。このような製品が得られる可能性があるのは、固相熱分解、固液交換だが、流動性については造粒操作で、比表面積については水和操作で、いずれもこれらの特性を付与できる。従って、いずれか一つの特性を有する場合については適性があるものとした。

以上より、全ての技術を下記の ~ のいずれかに分類した結果を表 3.2.7 に示す。

粒子形状を維持し、かつ高密度の UO_2 粒子が得られる可能性がある（振動充填、もしくはペレット向け）

を満たさないが、良好な流動性もしくは焼結性を持つ（ペレット向け）

のいずれも満たさない可能性がある

不明

表 3.2.7 製品適性の検討

分類	名称
条件 (振動充填、ペレット向け)	固相熱分解法、固液交換法
条件 (ペレット向け)	噴霧熱分解法、NITROX 法、流動層法、 マイクロ波、沈殿剤添加法
条件	攪拌層法、
条件	電解法、還元剤添加法、水熱析出法

以上のように、固相熱分解、固液交換については、を満たす可能性があり、最も製品側で望まれる特性を有している。攪拌層については、塊状の製品が得られる可能性があり、マイクロ波法と同様に、粉碎・造粒工程等を経ないと十分な粉末特性が得られない可能性が高い。

3.3 候補技術の抽出

本項では、前項での検討に基づく候補技術の抽出を行う。はじめに、3.2 項で行った検討結果のまとめを表 3.3.1 に示す。ここでは検討結果を整理し、各項目毎に従来技術とみなしたマイクロ波法と比較し、更に総合評価を行い、候補技術を以下の3つのグループに分類した。表 3.3.2 に「従来法（マイクロ波法）に対して優位性を持つ可能性のある技術」、表 3.3.3 に「不明点があり試験を含む検討の実施を要すると判断される技術」、表 3.3.4 に「適用が困難と判断される技術」、表 3.3.5 に「適用可能だが類似の効果をもつより優れた技術がある技術」を示す。

表3.3.1 検討結果のまとめ

新規/既存		新規技術							既存技術			新規技術		
原料		結晶			溶融塩									
基本技術の原理		固相	固液交換		脱水析出					沈殿剤	還元析出		水熱	
名称		熱分解	ADU	過酸化U	噴霧熱分解法	攪拌層法	NITROX法	流動層法	マイクロ波法	添加	電解法	還元剤添加法	析出	
技術レベル		ピーカ			ベンチ			工業			ベンチ	アイデア	ピーカ	
工学的利用実績		無							有	有*	無			
既存技術との比較**	工程数	—	—	—	?	—	—	—	—	基準	△	—	△	—
	セル内運転・保守	○	△	△	△	△	?	?	×	基準	△	△	△	×
	付帯設備	○	○	○	△	△	○	○	△	基準	○	○	○	△
	試薬使用	—	△	△	—	—	—	—	—	基準	△	—	×	—
	廃棄物	—	△	△	—	—	—	—	—	基準	△	△	△	?
	その他	—	—	—	新しい優位性の可能性	—	—	—	高生産性	基準	—	材料-多消費	—	—
製品適性***		○	○	○	—	—	△	—	—	基準	—	?	?	?
合計****		3	-1	-1	-2(1)	—	0(1)	1(1)	×	基準	-3	-1(1)	×	×
総合評価*****		◎	○	○	○	—	○	—	×	基準	×	×	×	×

*溶液を原料とする場合の実績

**既存技術との比較の基準

***製品適性評価の基準

****合計

*****総合評価

○：基準を上回る場合、—：基準と同程度の場合、△：基準より劣るが不適格とはいえない場合、×：基準より劣るために不適格な場合、?：不明

○：分類1（振動充填、ペレット向け）、—：分類2（ペレット向け）、△：分類3（要前処理）、?：不明

○：1点、—/?：0点、△：-1点として合計（但し一つでも×を含むものは不適として×）、（）内は?の数

◎：従来法に対して優位性を持つ可能性のある技術、○：不明点があり試験を含む検討の実施を要すると判断される技術

×：適用が困難と判断される技術、—：適用可能だが類似の効果をもつより優れた技術がある技術

表 3.3.2 従来法（マイクロ波法）に対して優位性を持つ可能性のある技術

分類	名称	優位性
固相熱分解		流動性がよく、粒径の大きな製品が得られる 壁面付着が少なく、セル内での使用に適する

表 3.3.3 不明点があり試験を含む検討の実施を要すると判断される技術

分類	名称	概要
固液交換	ADU 転換	振動充填法に適した製品が得られる可能性 セル内運転・保守性に劣る過工程を持つ 高コスト
	過酸化 ウラン転換	
脱水析出	攪拌層	設備規模が小さい 壁面への粒子固着が生じ易い 塊状の製品が得られる可能性がある
	噴霧熱分解 (原料：結晶)	処理能力が高く経済性に優れる 原料結晶粒径によって製品粒径を制御できる可能性 セル内運転・保守性が不明

表 3.3.4 適用が困難と判断される技術

分類	名称	理由
脱水析出	流動層	比較的構造が複雑でセル内での使用不適
	沈殿剤添加	工程数が多い、試薬消費、廃棄物発生量大
還元析出	電解	エネルギー消費量多
	還元剤添加	試薬消費、廃棄物発生量大
水熱析出		高圧を要し、異常時にセル内圧力を上昇させる可能性

表 3.3.5 適用可能だが類似の効果をもつより優れた技術がある技術

分類	名称	理由
脱水析出	NITROX 法	固相熱分解と類似 固相熱分解法がより優れる
	噴霧熱分解 (原料：熔融塩)	原料が結晶の場合と比べて、晶析法導入の利点なし

表 3.3.2 に分類された固相熱分解は、晶析法によって得られた UNH 結晶の大きさを維持したまま、 UO_2 へ転換できる可能性が高い。このようにして得られた粒子は流動性に優れていることが想定され、また高い比表面積を有していることが知られていることから、ペレット法、振動充填法のいずれに対しても適用できる可能性がある。また、壁

面付着が少なく、セル内での使用に適すると考えられる。

表 3.3.3 に分類された技術は、いずれも優れた特徴を有しており、従来法に対して優位性を持つ可能性を有するが、いずれも決定的に不適応となる可能性も併せ持つ。

固液交換については、焼結性にすぐれた ADU 等に粒径を保ったまま転換するため、高い見かけ密度を有した粒子が得られる可能性がある。もし、高い見かけ密度を有しているなら、この粒子は、固相熱分解法と同様に、ペレット法、振動充填法のいずれに対しても適用できる可能性がある。しかし、ADU に転換した時点では粒子内部に硝酸アンモニウムを含むため、このまま焼結すると、硝酸アンモニウムの発熱反応によって粒子が破碎し、形状を保てない可能性があるなどの課題が想定される。また、試薬を要し、なおかつ廃液を発生する、工程数が多いなど相対的に高コストなプロセスであるとの欠点も有する。従って、製品に関する利点がコストを吸収できない場合には、成立しない。

次に、攪拌層法については、反応装置が比較的簡易であり、付帯設備も最も小さいな外部加熱設備のみを要することから、設備面で最も優れたプロセスになりうる。しかし、生成した酸化物の壁面への固着が生じるため、これを防ぎつつ長期間に渡って操業できる装置構造の開発、反応器材料の選択が実施される必要がある。なお、この方法によって生成された製品酸化物の活性度（焼結性）は低いとされ、種々の方法による活性度付与操作を要するものと思われる。また、製品形状も塊状である可能性が高く、粗砕工程を要するものと考えられる。

噴霧熱分解法については、反応器内での滞留時間が短く、単位体積あたりの処理能力の高い経済性に優れたプロセスといえる。特に、直接 UNH 結晶を投入できた場合、非常に簡易なプロセスとなりうる。最大の問題はセル内運転・保守性であり、遠隔操作でのメンテナンスが可能かどうかであると考えられる。表 3.3.1 中では、合計点については劣るが、上記のような優れた特性を有する可能性があると考え、この表 3.3.3 に分類した。

なお、表 3.3.4 に分類された技術は、いずれも決定的に従来法に劣る要素を有していると考えられる。従って、以降の検討からは除く。また、電解法については、合計点では表 3.3.3 に分類された技術と大差がないが、他の技術に比べエネルギー多消費である点で決定的に従来法に劣ると考え、ここでは除いた。

最後に、表 3.3.5 には、適用可能だが類似の効果をもつより優れた技術がある技術を分類した。NITROX 法については、類似した方法を用いる固相熱分解法が勝ると考えられる。また、噴霧熱分解法については、硝酸ウラニル溶融塩を噴霧する技術は既に検討された技術であり、晶析法導入による新たな優位性を持つとも考えにくいいため、前述した直接 UNH 結晶を投入する技術がこれに代わるものとした。

以降では、表 3.3.2 及び表 3.3.3 で示した技術を候補技術とし、評価を行うものとする。

4. 新たな脱硝転換プロセスの検討

本章では、前節で抽出された候補技術の、RETF への適用を念頭に置いた検討を行った。

4.1 候補技術の検討

(1) 固相熱分解法

1) 概念検討

a. 原理と特徴

固相熱分解法のブロックフローを図 4.1.1 に示す。

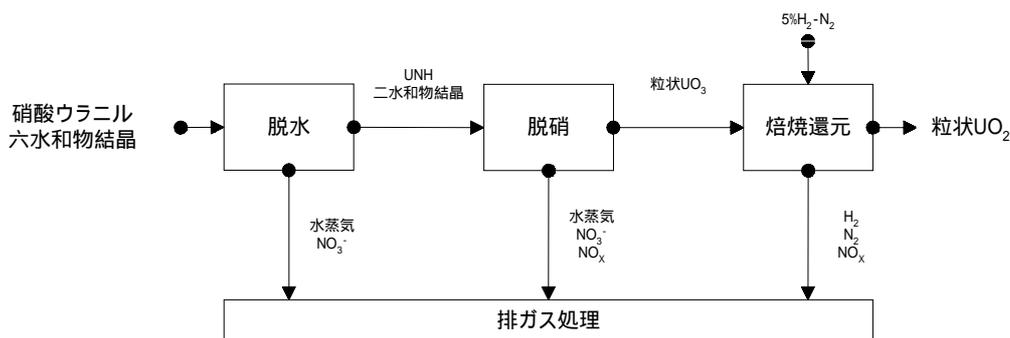


図 4.1.1 固相熱分解法のブロックフロー

固相熱分解法は、UNH 結晶の融点が結晶水の数の減少に伴って上昇することを利用したものであり、UNH 結晶を溶融させずに脱硝にまで至らせる。

この方法の特徴を表 4.1.1 にまとめる。溶融塩を経て脱硝される場合に比べ、壁面への付着が少ない、活性度が高い粉末が得られる、元の結晶の粒径を維持できるなどの利点が挙げられる。また、高密度の酸化物粒子が得られれば、振動充填法へ適用できる可能性もある。

表 4.1.1 固相熱分解法の特徴

長所	工程数が少ない(マイクロ波法と同程度)
	壁面への粉体の付着が少なく、セル内運転・保守性に優れる
	試薬使用無し
	廃棄物が NOx と水蒸気のみ
	比表面積が大きく、焼結性に優れる
	粒径が大きいため、流動性が良好
短所	反応時間が長い(約 6 時間)
	脱水 UNH 結晶は比較的多い

b.実施例

特許公報で示された実施例を下記に示す。

(a)実施例 1

原料：硝酸ウラニル六水和物結晶（平均粒径 200-300 μm）

表 4.1.2 試験条件

項目	第一炉心管	第二炉心管
回転速度(rpm)	1 ~ 5	1 ~ 5
圧力(mmHg)	0.01 ~ 10	大気圧
温度分布()	30 ~ 110	150 ~ 350

(試験方法)

図 4.1.2 に試験装置の概略図を示す。上記試験条件で装置を駆動した後、はじめに第 1 ローターリーキルの第 1 炉心管内に原料を投入し、排出部より脱水硝酸ウラニル結晶を取り出して、中間ホッパーにこれを蓄えた。(脱水工程)次に、第 2 ローターリーキルの第 2 炉心管内にこの脱水硝酸ウラニル結晶を投入し、排出部より UO₃ 粒子を取りだした。(脱硝工程)

(結果)

得られた粒子は、2.0g/cm³ 以下の見掛け密度を有し、比表面積は 5m²/g と高い物性値を示した。NO_x 排出部からは、水分をほとんど含まない NO_x が排出管を介して得られた。

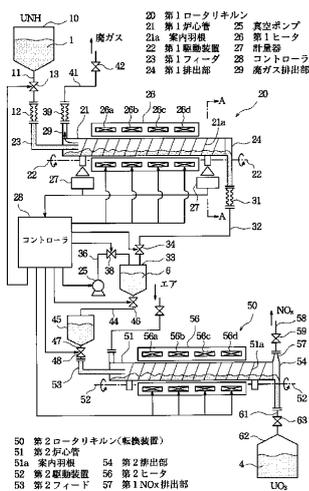


図 4.1.2 試験装置の概略図

(b)実施例 2

実施例 2 では、脱硝工程において流動層型の反応装置を用いる。

原料：硝酸ウラニル六水和物結晶（平均粒径 200-300 μm）

表 4.1.3 試験条件

項目	第一炉心管
回転速度(rpm)	1 ~ 5
圧力(mmHg)	0.01 ~ 10
温度分布()	30 ~ 110

平板多室型流動反応層（図 4.1.3）：

この装置は以下のような特徴を有する。

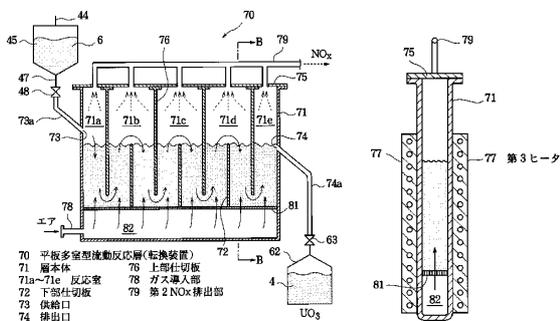
- ・ 150-350 の範囲内の連続した温度分布を持つ雰囲気を形成
- ・ ショートパスを防ぐ仕切り板
- ・ 流動用ガスのみが透過し、UNH 結晶及び UO_3 粉末が通過しない分散板

（試験方法）

実施例 1 と同じ図 4.1.2 における第一炉心管を、上記試験条件で駆動し、これに原料を投入し、排出部より脱水硝酸ウラニル結晶を取り出して、中間ホッパーにこれを蓄えた。（脱水工程）次に、図 4.1.3 に示す平板多室型流動反応層にこの脱水硝酸ウラニル結晶を投入し、排出部より UO_3 粒子を取り出した。（脱硝工程）

（結果）

得られた粒子は、 $2.0g/cm^3$ 以下の見掛け密度を有し、比表面積が $5m^2/g$ と高い物性値を示した。NOx 排出部からは、水分をほとんど含まない NOx が排出管を介して得られた。



(1)側面図

(2)断面図

図 4.1.3 平板多室型流動反応層

c.検討

本項では、これまでの検討に基づいた、RETF への適用を想定したプロセスの検討を各工程毎に行う。

(a)脱水工程

脱水工程(硝酸ウラニル六水和物から硝酸ウラニル二水和物への脱水)においては、弊社の経験から、

- ・減圧 (>10mmHg)
- ・50 以上の加熱

を要することが知られている。なお、加熱温度は硝酸ウラニル結晶の融点以下にする必要があり、この温度は水和数の減少に伴って上昇する。

実施例では連続した温度分布をもつ反応場内を移動させるものとするが、これは必ずしも必要ではなく、一定温度下においても脱水は可能である。ただし、その時点での硝酸ウラニル結晶の融点以下に保ちつつ、連続的もしくは段階的な昇温を行うことで、脱水に要する時間を短縮できる可能性がある。

減圧下に保った反応装置内で連続的に原料を処理するには、比較的複雑な機械的操作を要し、セル内運転・保守性を下げる要因となる。従って、脱水操作はバッチ操作が望ましい。

また、機械的操作を行った場合、硝酸ウラニル結晶の形状が壊れるため、振動充填法向け燃料としての適性は失われる。微粉の発生はセル内運転・保守性を下げる要因となり、行わないことが望ましい。

(b)脱硝工程

次に、脱硝工程は、表 4.1.4 のように分類できる。加熱形式としてロータリーキルンを用いた場合、硝酸ウラニル二水和物のもろいために、原料 UNH 結晶の形状を維持できない可能性が高く、振動充填法向けには適用できない。

表 4.1.4 加熱形式の分類

対象	区分	加熱形式
ペレット	連続	ロータリーキルン
ペレット・振動充填	連続	移動層(コンベア)
	バッチ	固定層

機械的操作を伴うことでセル内運転・保守性は低下する。脱硝工程においても固定層(バッチ操作)を用いた場合、機械的操作は最少ですむことから、セル内運転・保守性は最も高いといえる。また、(a)脱水操作はバッチ操作で行うことから、同一容器

内で処理することで、効率的な操業が想定される。更に、従来技術（マイクロ波法）に対し、壁面への固着が比較的少ない利点も有する。

このような操作は、マイクロ波法で検討されているショートプロセスの概念と類似したものである。ショートプロセス同様、転換工程以降の、焙焼還元工程についても同一容器内での処理が可能となる。また、ショートプロセスで検討された技術が転用できる可能性が高いと想定される。

(c)まとめ

同一容器中で一連の操作を行う、バッチ法が最適と判断する。

2)本プロセスへの適用

前項での検討に基づく 100kg/hr 処理時のプロセスフローダイアグラムを、図 4.1.4 に示す。

3)課題

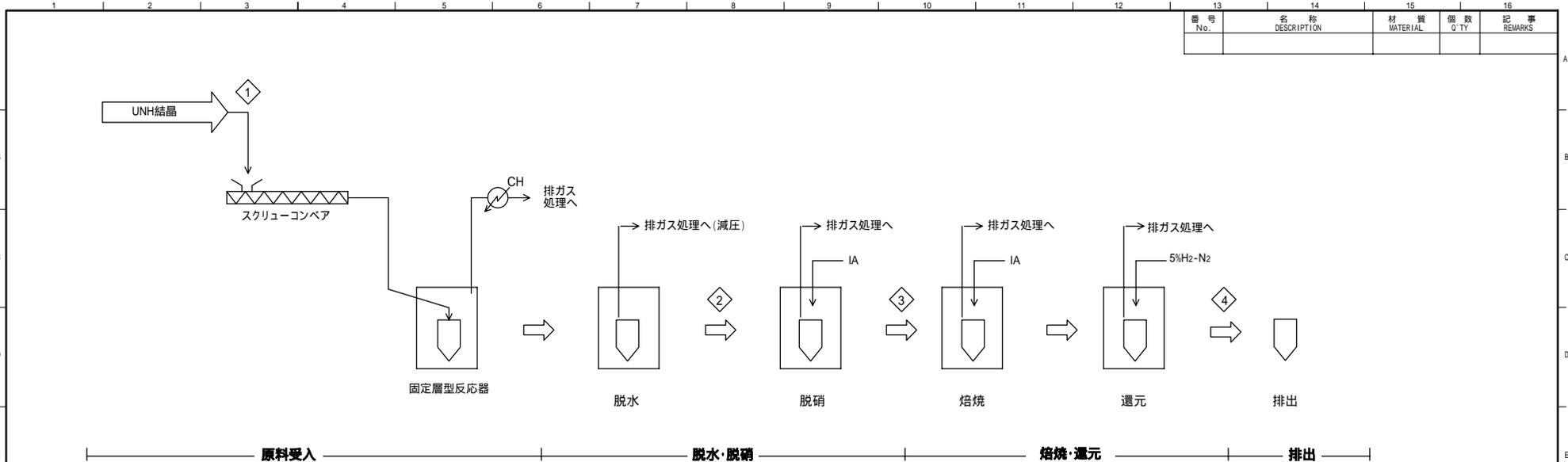
想定される課題の一つは、大量の UNH 結晶を脱水する場合、攪拌等を行わないと脱水度に不均一が生じる可能性があることである。このような不均一によって、当然ながら、脱硝が完了するのに要する時間が、最も脱水されにくい場所での時間に支配されるため望ましくない。この不均一を解消する手段としては、

攪拌

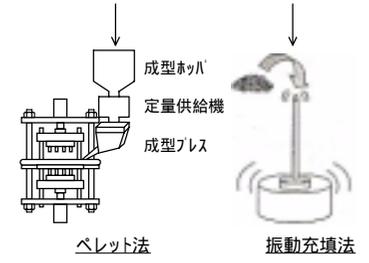
気相との接触面積、内部への熱伝導を増大させる容器形状・材質等が挙げられる。

しかし、は、振動充填法向けの燃料製造において、脱水硝酸ウラニル結晶の形状を壊す恐れがあるため望ましくない。については、種々の改良の余地があるものと考えられる。

もう一つは、容器装填時の結晶自重による、結晶の形状破壊である。これらについては、現時点で判断は難しく、試験によるデータの取得が必要になるものと考えられる。



番号 No.	名称 DESCRIPTION	材質 MATERIAL	個数 QTY	記事 REMARKS



< 主要物流一覧表 >

物流番号	①	②	③	④
物流名称	硝酸ウラニル 六水和物結晶	硝酸ウラニル 二水和物結晶	三酸化ウラン	二酸化ウラン
流量(kg/d)	8.00E+02	7.43E+02	4.56E+02	4.30E+02
備考	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	UO ₃	UO ₂

設計区分 FACILITIES	取扱レベル PROPRIETARY CLASS	図面サイズ ORIGINAL SIZE	A3	尺度 SCALE	NON	客先図書番号 CUSTOMER DWG No.	改訂 Rev.	客先名 ジョブ名 CUSTOMER JOB	核燃料サイクル開発機構 殿 晶析法導入再処理プロセスにおけるU結晶の転換法調査
						IMC図書番号 DRAWING No.	改訂 Rev.		
						ベンダ図書番号 VENDOR DWG No.	改訂 Rev.		
目付 DATE	改訂 Rev	新編作成 INITIAL ISSUE	記 MODIFICATIONS	作成 DRAFTED	検 CHECKED	承認 APPROVED			図4.1.4 固相熱分解法 プロセスフローダイヤグラム

(2)固液交換法

1)概念検討

a.原理と特徴

固液交換法のブロックフローを図 4.1.5 に示す。

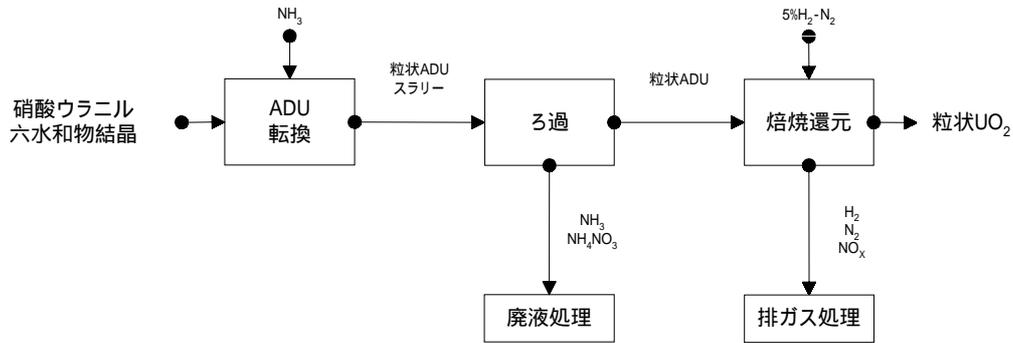


図 4.1.5 固液交換法のブロックフロー

固液交換法は、UNH 結晶を溶液中で他の難溶性・高融点の塩（ADU、過酸化ウラン）に転換し、これを焙焼することで酸化物を得る。

表 4.1.5 に固液交換法の特徴を示す。この方法は、原料の UNH 結晶の粒径をある程度維持した粒子が得られること、ADU 等は焙焼中に溶融しないため比較的容易に酸化物に転換できること、焼結性に優れたウラン酸化物を得られること等長所は数多い。また、外部ゲル化法による粒子燃料製造からの類推により、比較的密度の高い製品が得られる可能性が高く、振動充填法向け燃料に適用可能なウラン酸化物を得られる可能性がある。しかし、ランニングコストは最も高いと想定されることから、振動充填法向け燃料としての製品適性があるときのみ適用可能な方法と考えられる。

表 4.1.5 固液交換法の特徴

長所	工程数が少ない（マイクロ波法と同程度）
	比表面積が大きく、焼結性に優れる
	粒径が大きいため、流動性が良好
	高密度製品が得られる可能性
	ADU 等は溶融しないため焙焼が容易
短所	ろ過工程をもつため、セル内運転・保守性に劣る
	アンモニア等の試薬を消費する
	廃棄物として、NOx に加え硝安が生じる

b.実施例

特許公報で示された実施例を下記に示す。

(a)実施例 1

(試験条件)

原料：UNH 結晶（析出条件を変えて 5 種類の結晶）

100 μm 未満

100-150 μm

150-1000 μm

1000-1500 μm

1500 μm

(試験)

UNH 結晶各 100g づつ分取し、7,10,28wt%のアンモニウム水をそれぞれ添加して、ADU に転換させた。この ADU をろ過及び乾燥した後、水素雰囲気中で 650 2 時間の焙焼還元を行い、 UO_2 粉末に転換した。

(結果)

- ・ UNH 溶液から得られた UO_2 粉末と比べて、流動性に優れる。
- ・ UNH 溶液から得られた UO_2 粉末と比べて、比表面積及び UO_2 ペレット焼結密度に差異はない。
- ・ UNH 粒径が 100 μm 未満であると、得られる ADU 粉末が微細化し、 UO_2 粉末の安息角も高い値になり、流動性が悪化する。
- ・ UNH 粒径が 1500 μm 以上であると、内部まで ADU 化が進行せず、活性度が低下する。

(b)実施例 2

原料：UNH 結晶

但し、サイズは、

42 メッシュ（目開き 355 μm ）以上

140 メッシュ（目開き 106 μm ）以下

（試験方法）

予め約 0.5%のフッ酸を含む過酸化水素水に対し、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U}$ モル比が 2 で、 $\text{H}_2\text{O}/\text{U}$ モル比が 9 となるように、上記 UNH 結晶を添加した。次に、pH が 10 を超えるまでアンモニア水を添加した。得られたスラリーをろ過し、沈殿物を乾燥して粉末状にし、水素と水蒸気の混合気流中 650 で焙焼還元して、 UO_2 粉末を得た。

（結果）

ろ過性が良好で、一次粒子が小さく高活性で流動性に優れ、かつ適度の凝集性を有する UO_2 粉末が得られた。この粉末の物性を表 4.1.6 に示す。この粉末によって、通常の成形加工の方法で容易に原子炉燃料に適した大粒径ペレットを製造することができる。

表 4.1.6 UO_2 粉末物性

項目	測定値
スラリー中での沈降速度（mm/分）	224.0
UO_2 粉末比表面積（ m^2/g ）	9.2
ペレット結晶粒径（ μm ）	40.0

c.検討

本項では、これまでの検討に基づいた、RETF への適用を想定したプロセスの検討を行った。

(a)ADU 転換工程

ここでは、より単純な方法と想定される ADU 転換法を対象とするが、反応溶液を変えることで、過酸化ウランへの転換も可能と考えられる。

液相反応を速やかに実施するには、何らかの攪拌を行うことが有効である。バッチ操作では、種々の反応装置が考案されているが、単位体積あたりの生産量を向上させるには連続処理が望ましい。このような造粒操作を伴わない固液反応を連続して実施する装置の例は乏しいが、液中での攪拌とスラリーの固液分離が同時に行え、晶析操作でも用いられるスクリーフィーダー型（キルン型）反応槽が有力と考えられる。（図 4.1.6）この装置は、晶析操作でも実証されているように、大粒径の粒子を含むスラリーの移送及び固液分離への適用性が高く、セル内運転・保守性も保証される。

この装置を用いた場合、晶析操作で得られた UNH 結晶は、アンモニア水中に添加され、その形状を保ったまま ADU に転換される。また、この操作による晶析操作と同程度の効率で固液分離された ADU スラリーを、製品として得ることができる。

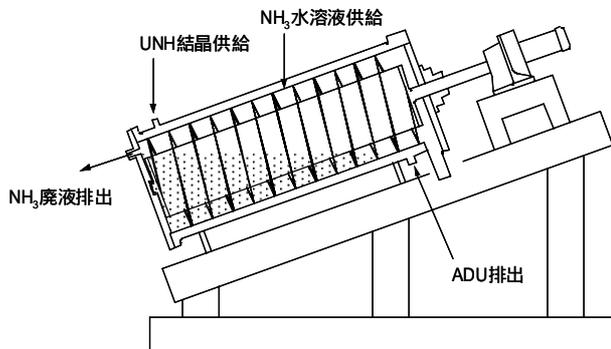


図 4.1.6 スクリューフィーダー型反応槽模式図

(b)ろ過・洗浄工程

スクリーフィーダー型反応槽で得られた ADU スラリーは、液相にアンモニア及び硝酸アンモニウムを含んでいる。アンモニア及び水は乾燥・減圧等で除去できるが、硝酸アンモニウムは残留し、焙焼時に発熱反応によって粒子が砕けたり、表面にひび割れが生じたりする原因になる。従って、得られたスラリーは、ろ過・洗浄等の工程を経る必要がある可能性が高いと考えられる。いずれにしる、これらの工程の有無は、製品に要求される仕様によって変動するため、要求される仕様に応じた工程を設計する必要がある。

まず、ろ過工程については、種々の遠心分離器等を適用することができる。いずれにしても構造はやや複雑であり、セル内運転・保守性は高いとは言えない。これらの選択は、前工程で得られる ADU スラリーの性状によっても変動するため、現時点で選択することはできない。なお、晶析操作後段の結晶分離器の性能が、選択の上での参考になる可能性がある。

次に、洗浄工程は、基本的には、粒子近傍の水と、粒子内間隙水との濃度勾配を駆動力とする操作である。この操作では、一定時間の液中への浸漬だけでなく、種々の操作による液中塩濃度の均一化が必要になる。この操作に対しても、連続的な操作が可能なスクリーフィーダー型装置の適用も可能だが、この方式の欠点は、固液分離操作を兼ねるために液の供給量が制限を受けることであり、他の形式（種々の攪拌層等のバッチ操作）の適用も洗浄効率の観点からは有望である。

(c)まとめ

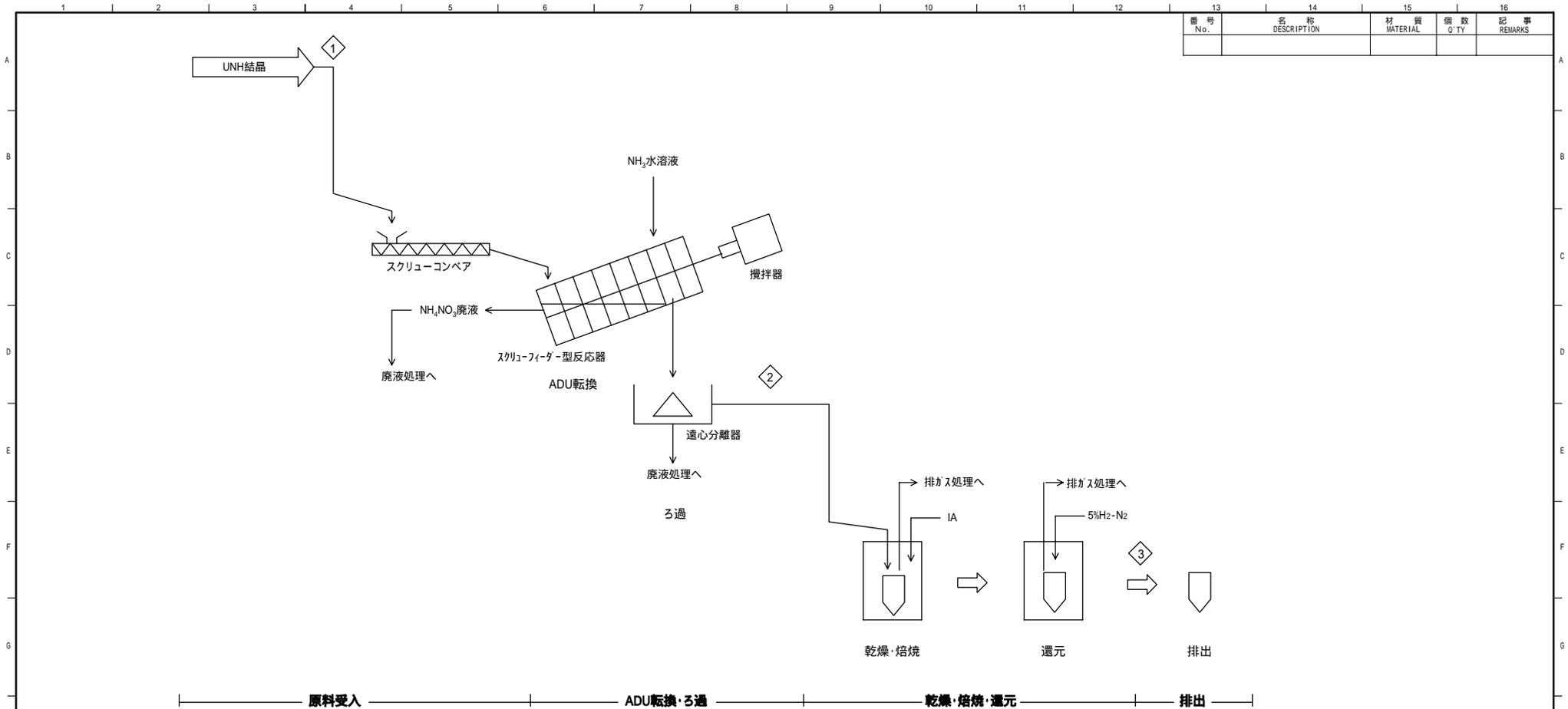
ADU 転換工程は、連続供給と固液分離が可能なスクリーフィーダー方式が有望である。ろ過・洗浄工程は、その必要性も含めて現時点で装置の検討を行うことは難しい。ろ過工程については、晶析操作における結晶分離器の性能が参考になる可能性が高い。

2)本プロセスへの適用

前項での検討に基づく 100kg/hr 処理時のプロセスフローダイアグラムを、図 4.1.7 に示す。なお、ここでは、洗浄操作を（その有無が不明であるために）省き、ADU 転換 → ろ過 → 焙焼 ... の順で進むものとした。

3)課題

最大の課題は、製品の価値が、製造（及び廃棄物処理）に要するコストを吸収できるかどうかである。特に、ろ過・洗浄工程は、振動充填法向け燃料としての仕様に大きな影響を与える可能性があり、試験による確認を必要とする。



番号 No.	名称 DESCRIPTION	材質 MATERIAL	個数 Q'TY	記 事 REMARKS

< 主要物流一覧表 >

物流番号	①	②	③
物流名称	硝酸ウラニル 六水和物結晶	ADU	二酸化ウラン
流量(kg/d)	8.00E+02	4.97E+02	4.30E+02
備 考	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	(NH ₄) ₂ U ₂ O ₇	UO ₂

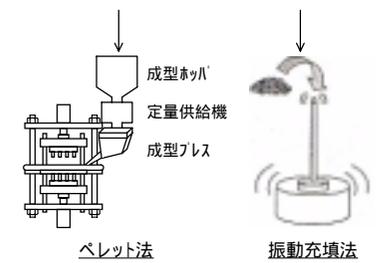


図4.1.7 固液交換法
プロセスフローダイヤグラム

設計区分 FACILITIES	取扱レベル PROPRIETARY CLASS	図面サイズ ORIGINAL SIZE	A3	尺 度 SCALE	NON	客先図書番号 CUSTOMER DWG No.	改訂 Rev.	客先名 ジョブ名 CUSTOMER JOB	核燃料サイクル開発機構 殿 晶析法導入再処理プロセスにおけるU結晶の転換法調査
日付 DATE	改訂 Rev	記 事 MODIFICATIONS	作成 DRAFTED	検討 CHECKED	承認 APPROVED	MIC図書番号 DRAWING No.	改訂 Rev.		
0		新規作成 INITIAL ISSUE				ベンダ図書番号 VENDOR DWG No.	改訂 Rev.		

(3) 攪拌層法

1) 概念検討

a. 原理と特徴

攪拌層法のブロックフローを図 4.1.8 に示す。

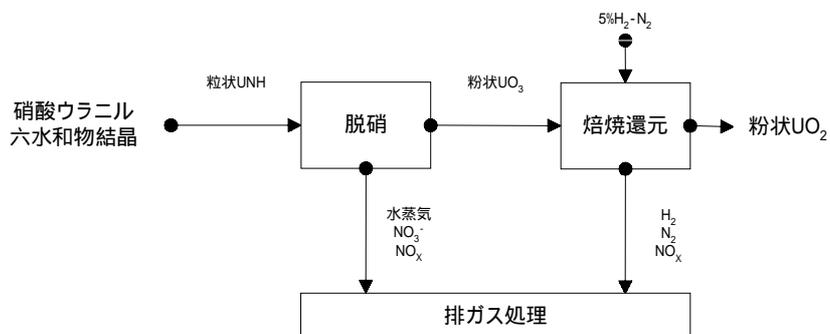


図 4.1.8 攪拌層法のブロックフロー

攪拌層法は、300-400 の反応容器内に UNH 結晶を攪拌しながら投入し、熔融乾燥 無水 UNH の析出 脱硝の反応を進行させるものである。

この方法の特徴を表 4.1.7 に示す。1950 年代には硝酸ウラニル水溶液からの脱硝に対して工業的に用いられており、UNH 結晶に対しても同様の挙動が想定される。極めて単純な方式だが、酸化物の付着を防ぐための容器壁と羽根の間のクリアランスなど、装置には高度な仕様が求められる。

表 4.1.7 攪拌層法の特徴

長所	工程数が少ない(マイクロ波法と同程度)
	試薬使用無し
	廃棄物が NOx と水蒸気のみ
短所	一般に反応器壁面への付着が生じやすく、セル内運転・保守性が低い可能性が高い
	製品が微粉状であり、流動性に劣る
	比表面積が不明だが、一般に活性度が低いとされる

b.実施例

文献で示された実施例を下記に示す。

(a)実施例 1

原料：硝酸ウラニル水溶液

(試験方法)

図 4.1.9 に反応器の概略図を示す。電気ヒータによって約 300 まで加熱した反応器内に、硝酸ウラニル水溶液を垂直方向から導入した。生じた UO_3 粉末は、オーバーフロー分が捕集瓶の口からホッパーへと落下した。攪拌羽の回転速度は 60rpm であった。なお、壁面とのクリアランスは約 3mm 以下で、これより長いと壁面に付着したウラン酸化物によって伝熱係数が急激に低下した。

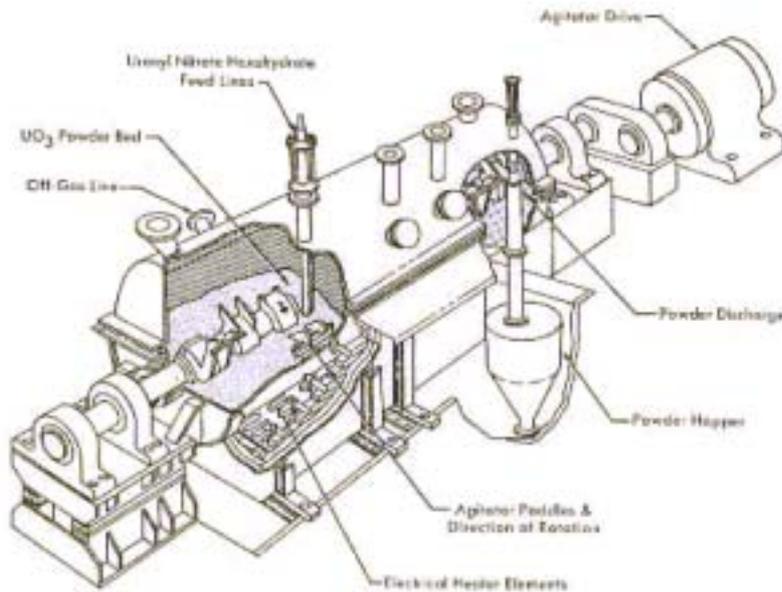


図 4.1.9 反応器の概略図

(結果)

得られた製品の仕様を表 4.1.8 に示す。緻密な粒子が得られるが、活性度に劣るとされる。

表 4.1.8 UO_3 粉末物性

項目	測定値
残留硝酸量(%)	0.2
含水率(%)	1.0
平均粒径 (μm)	150

c.検討

本項では、これまでの検討に基づいた、RETF への適用を想定したプロセスの検討を行う。

(a)脱硝工程

ここでは、攪拌羽のデザイン（特に羽 - 壁面間のクリアランス）、回転速度、反応温度等が、極めて重要と考えられる。これらは、壁面や駆動部分へのウラン酸化物固着を引き起こし、伝熱係数低下やメンテナンスの必要を生じる可能性がある。これらに対しては、過去に行われた溶液を原料とする実施例で示された装置構造、運転条件等が参考になると思われる。

また、一般的に活性度が低いとされるが、比表面積等の値が知られておらず、ペレット法への適用性は不明である。水和処理等の高活性化処理を行う必要がある可能性が高い。

(b)まとめ

攪拌層構造、製品仕様等を、試験によって検討する必要がある。

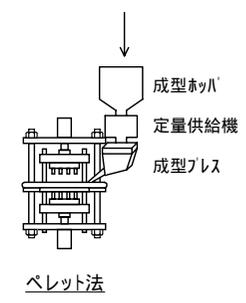
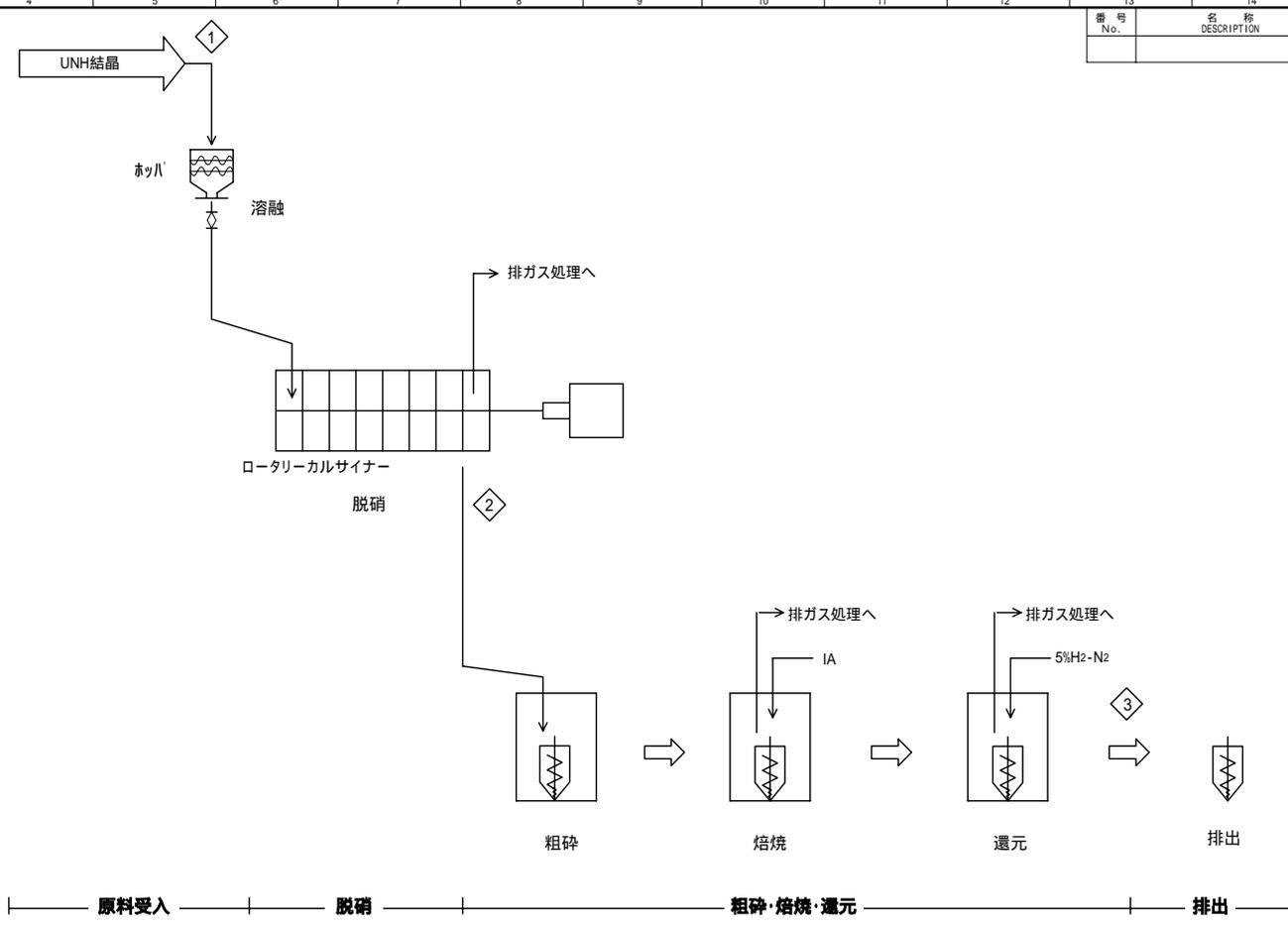
2)本プロセスへの適用

前項での検討に基づく 100kg/hr 処理時のプロセスフローダイアグラムを、図 4.1.10 に示す。なお、ここでは、UNH 結晶のロータリーカルサイナーへの移送は、結晶形態よりも溶解塩として行う方が容易である可能性が高いため、ホッパ内に蓄えた後これを加熱して溶解して供給するものとした。

3)課題

定常運転を妨げる程度の壁面・駆動部への付着の有無が不明である。従って、セル内運転・保守性が不明である。また、製品仕様も劣る可能性が高い。いずれも試験によって検討する必要がある。

番号 No.	名称 DESCRIPTION	材質 MATERIAL	個数 QTY	記事 REMARKS



< 主要物流一覧表 >

物流番号	①	②	③
物流名称	硝酸ウラニル 六水和物結晶	三酸化ウラン	二酸化ウラン
流量(kg/d)	8.00E+02	4.56E+02	4.30E+02
備考	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	UO ₃	UO ₂

設計区分 FACILITIES	取扱レベル PROPRIETARY CLASS	図面サイズ ORIGINAL SIZE	A3	尺度 SCALE	NON	客先図番番号 CUSTOMER DWG No.	改訂 Rev.	客先名 ジョブ名 CUSTOMER JOB	核燃料サイクル開発機構 殿 晶析法導入再処理プロセスにおけるU結晶の転換法調査
日付 DATE	改訂 Rev	新操作成 INITIAL ISSUE	作成 DRAFTED	検討 CHECKED	承認 APPROVED	MMC図番番号 DRAWING No.	改訂 Rev.	図4.1.10 攪拌層法 プロセスフローダイアグラム	
		記事 MODIFICATIONS				ベンダ図番番号 VENDOR DWG No.	改訂 Rev.		

(4) 噴霧熱分解法

1) 概念検討

a. 原理と特徴

噴霧熱分解法のブロックフローを図 4.1.11 に示す。

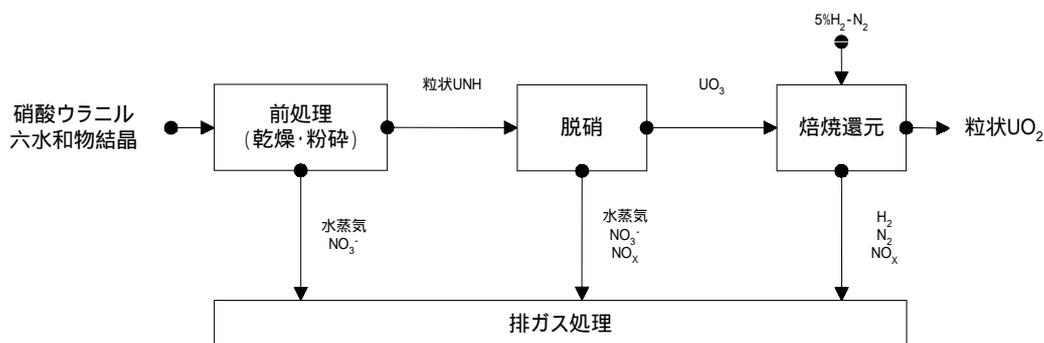


図 4.1.11 噴霧熱分解法のブロックフロー

噴霧熱分解法は、UNH 結晶もしくはその溶融塩を高温の気相中に吹き込み、瞬間的に脱硝して酸化物を得る方法である。高温ガスと固体が流動状態を形成する点で流動層法と類似するが、反応が瞬時に終了し、反応容器中での滞留時間が極めて短いことが特徴となる。ここでは、晶析法の特徴を生かすために、最も工程数が少なくなる可能性がある結晶のまま吹き込む方法を選択した。この方法には、次のような利点が生じる可能性がある。一つは、原料結晶の粒径で、製品側のウラン酸化物粉末の粒径を制御できる可能性があり、これによって、マイクロ波法等と比べて粒径が大きく流動性の良好な粉末が得られる可能性がある。また、水溶液もしくは溶融塩を原料とするいわゆるスプレードライ法に比べ、後述するスピンドラッシュ法などを用いることで、より生産性に優れたシステムが構築できる可能性があると考えられる。この方法の特徴を表 4.1.9 に示す。

表 4.1.9 噴霧熱分解法の特徴

長所	工程数が少ない (マイクロ波法と同程度)
	試薬使用無し
	廃棄物が NOx と水蒸気のみ
	比表面積が高く、焼結性に優れた製品が得られる
	単位体積あたりの処理速度が大きい
短所	一般に反応器壁面への付着が生じやすく、セル内運転・保守性が低い可能性が高い
	製品が微粉状であり、流動性に劣る
	候補技術中最も高温を要する

b.実施例

特許公報で示された実施例を下記に示す。

(a)実施例 1

原料：UNH 結晶粉末（微量の Cs を含有）

（試験方法）

図 4.1.12 に反応器の概略図を示す。得られた粉末をスクリーコンベアで反応器の固液の接触ゾーン（2）に導入した。ここでは、同時にプロパンの完全燃焼（1）によって生じた高温ガスを高速で導入した。導入された粉末の流量は 18kg/hr、接触ゾーンでの温度は 650 であった。

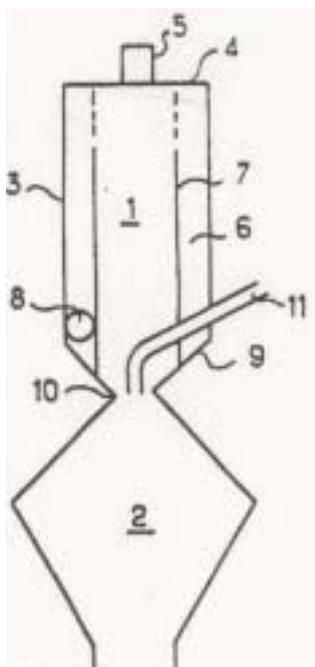


図 4.1.12 反応器の概略図(1)

（結果）

80 重量%は U_3O_8 で、残りの 20 重量%は UO_3 から成る微小な酸化物粉末が得られた。この粉末は、比表面積 $10m^2/g$ で焼結性に優れていた。

(b)実施例 2

原料：400g-U/L、14g-Gd/L、HNO₃0.5M 水溶液

(試験方法)

図 4.1.13 にスピンドラッシュドライヤーと呼ばれる反応器の概略図を示す。この反応器の接触ゾーンにおいて、原料を微小液滴の形で導入した。また同時に、1000℃まで加熱した空気を高速で導入した。導入された溶液の流量は 15L/hr、接触ゾーンでの温度は 450℃であった。



図 4.1.13 反応器の概略図(2)

(結果)

NO_x を含む気相の分離後、UO₃ 及び Gd₂O₃ から成る混合物を得た。平均粒度は約 10 μm で、比表面積は 16m²/g であった。水素雰囲気下での 700℃での還元後の比表面積は約 6m²/g で、極めて良い焼結性を有していた。

c.検討

本項では、これまでの検討に基づいた、RETF への適用を想定したプロセスの検討を行う。

(a)前処理工程

次段の加熱装置内で流動状態に至るのに必要な粒径、流動性等を得るために、粉碎、乾燥などの操作を行う。ただし、この工程は除かれることが望ましく、次の(b)脱硝工程において、この工程無しで流動状態が保てるなら省かれる。いずれにしても、この工程は、原料の仕様と、(b)で求められる条件に依存する。

(b)脱硝工程

この工程では、種々の方法で粉末を流動化し、高温雰囲気中で瞬間的に脱硝する。

全体は、以下の3つの領域に分けられる。

粉末が流動化するように気相中へ導入する領域

流動状態の UNH 結晶を、瞬間的に脱硝に至らせるのに十分な加熱を行う領域

高温のガスと得られたウラン酸化物を分離する領域

それぞれの領域の概要を以下に示す。

領域 :

(a)の工程を経た粉末を、スクリーフィーダーなどを用いて移送する。粒子のサイズが比較的大きいが、気流移送方式も有力と考えられる。移送方式の選定は、(a)を経た原料の仕様に依存する。

気相中に UNH 結晶を噴霧するノズル近くで UNH 結晶が溶解 脱硝等が生じた場合、ノズルが閉塞する恐れがある。ここでは、ノズル近傍の温度を下げるなどの対策が考えられる。

領域 :

滞留時間内に、脱硝が完了に至るのに十分な加熱を行う必要がある。種々の反応装置が提案されているが、主に液体を乾燥させて造粒するのに用いられる種々のスプレードライヤーと、固形分濃度の高いフィルターケーキ、スラッジ等の乾燥に適しているとされるフラッシュドライヤーに分けられる。ここでの対象は、UNH 結晶を対象とした場合、後者の方式が有望である。フラッシュドライヤーには、図 4.1.13 のスピンドラッシュ方式と、図 4.1.14 のフラッシュジェット方式などがある。

反応装置壁面への粉体の付着の程度が、セル内運転・保守性に大きな影響を及ぼすものと想定される。

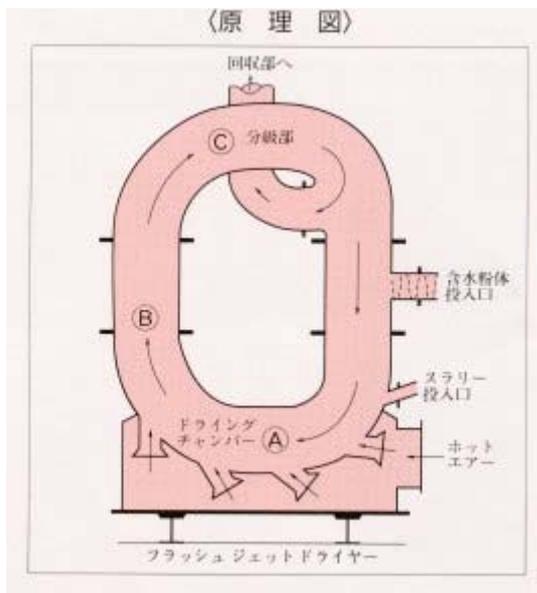


図 4.1.14 フラッシュジェットドライヤーの概略図

領域 :

フィルター等交換が必要な部分への粉末の移動を極力押さえ、製品側への供給量を増やす。一般に、気流中の粉末を回収するにはサイクロンが用いられ、更にそのバックアップとしてバグフィルターを併用する場合もある。

このプロセスにおける不明点の一つに、ガスの冷却の有無が挙げられる。高温の排ガス中に NO_x が含まれるため、何らかの方法でこれを回収もしくは分解する必要がある。NO_x ガスの処理には湿式法と乾式法があり、前者は NO_x ガスを硝酸として回収し、濃縮して再利用が可能である。一方、後者は触媒等を用いて最終的に N₂ に変換するものであり、一般に高温を要する。

(c)まとめ

前処理工程については、条件が不明であることから形式の選定は難しいが、連続化された種々の乾燥・破碎装置が使用可能と考えられる。一方、脱硝工程においては、固形分の多いスラリー処理に向けたフラッシュドライヤー形式の適用が有望である。スピンフラッシュドライヤー方式を用いた場合の基本フローを図 4.1.15 に示す。

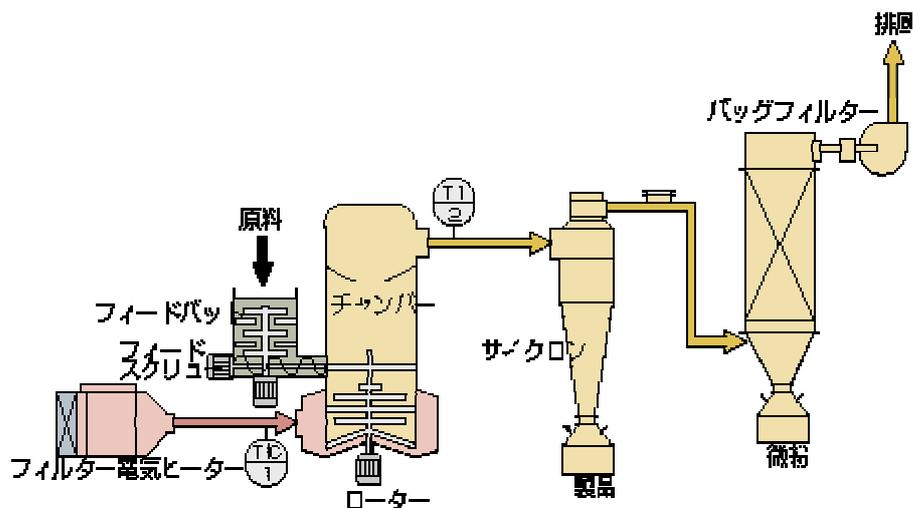


図 4.1.15 スピンドラッシュドライヤーの基本フロー

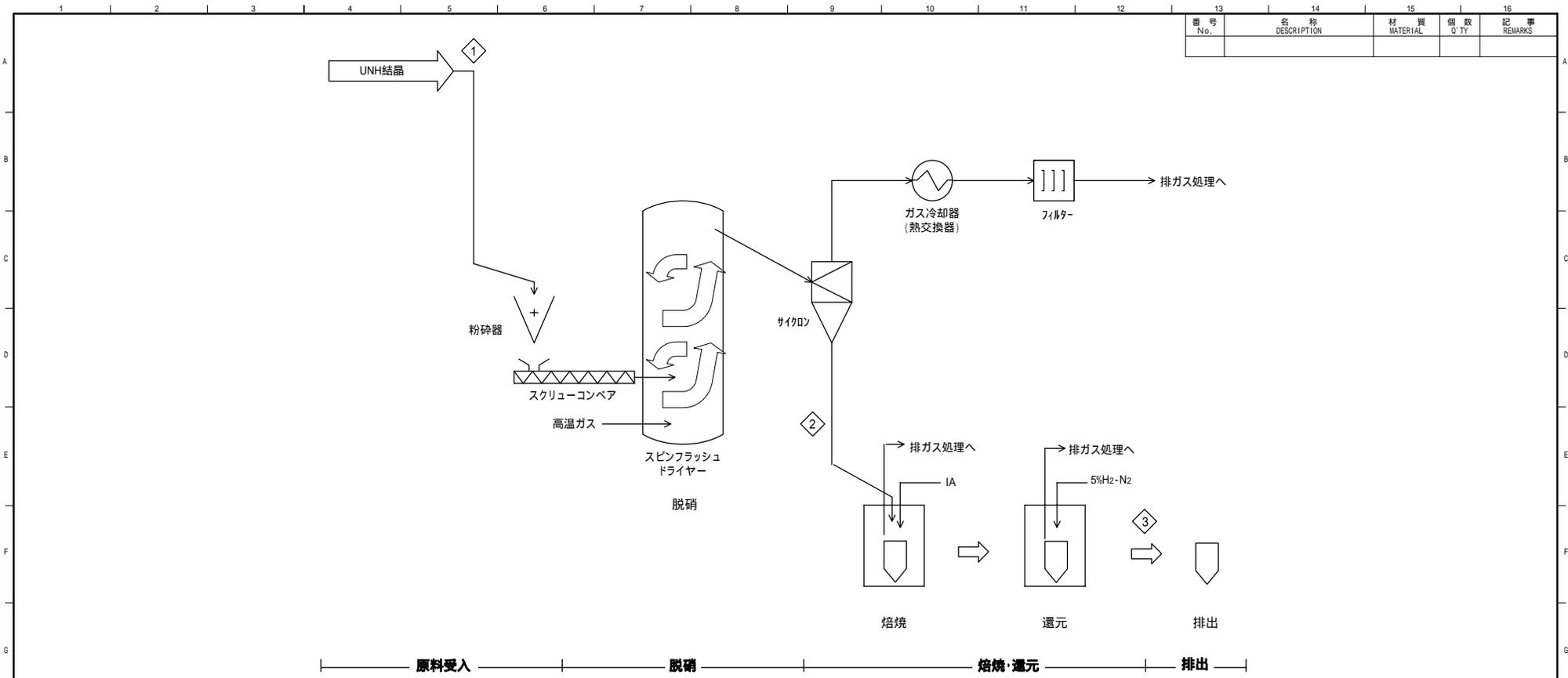
2)本プロセスへの適用

前項での検討に基づく 100kg/hr 処理時のプロセスフローダイアグラムを、図 4.1.16 に示す。

3) 課題

課題の一つは、セル内運転・保守性がどの程度であるのかが明らかではないことである。一般的には、設置面積が小さく、かつ駆動部分が少ないためメンテナンス性に優れた乾燥・加熱方式とされているが、UNH 結晶への使用例は少なく、セル内での使用例も見られない。

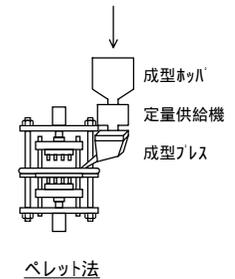
もう一つは、流動層方式等と比べて反応器内の滞留時間が短いため、UNH 結晶の大きさによっては、完全に脱硝が完了しない場合がありうることである。これには、晶析条件、前処理での分級・粉碎等によって、粒径を一定以下することで対応できる。また、反応器内での滞留時間、流速等を向上させることによって、脱硝時の粒子同士の衝突による効果で平均粒径を小さくし、反応を完全に進行させる方法も考えられる。



番号 No.	名称 DESCRIPTION	材質 MATERIAL	個数 QTY	記事 REMARKS

< 主要物流一覧表 >

物流番号	①	②	③
物流名称	硝酸ウランル六水和物結晶	三酸化ウラン	二酸化ウラン
流量(kg/d)	8.00E+02	4.56E+02	4.30E+02
備考	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	UO ₃	UO ₂



設計区分 FACILITIES	取扱レベル PROPRIETARY CLASS	図面サイズ ORIGINAL SIZE	A3	尺度 SCALE	NON	番先図書番号 CUSTOMER DWG No.	改訂 Rev.	番先名 ジョブ名 CUSTOMER JOB	核燃料サイクル開発機構 殿 晶析法導入再処理プロセスにおけるU結晶の転換法調査
日付 DATE	改訂 Rev	新規作成 INITIAL ISSUE	作成 DRAFTED	検封 CHECKED	承認 APPROVED	MNC図書番号 DRAWING No.	改訂 Rev.	図4.1.16 噴霧熱分解法 プロセスフローダイアグラム	
						ベンダ図書番号 VENDOR DWG No.	改訂 Rev.		

4.2 従来技術（マイクロ波法）との比較

(1) マイクロ波法の概要

本項では、マイクロ波法の概要を紹介し、UNH 結晶に適用した際のプロセスを検討する。

1) 概念検討

a. 原理と特徴

マイクロ波法のブロックフローを図 4.2.1 に示す。

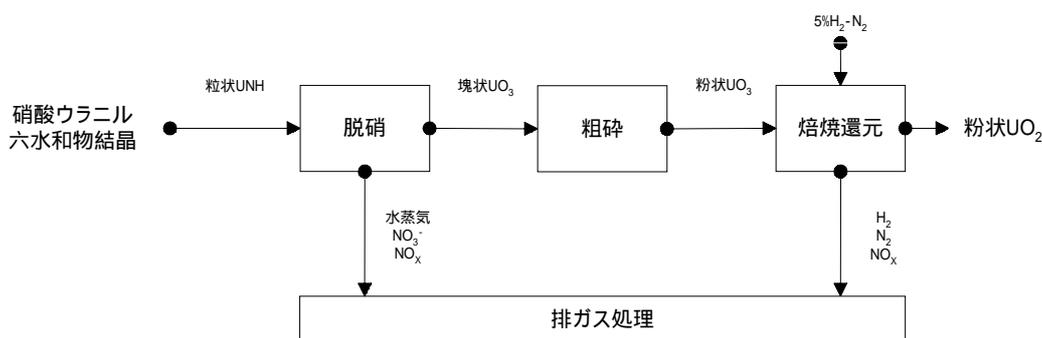


図 4.2.1 マイクロ波法のブロックフロー

マイクロ波法は、誘電体をマイクロ波電場中に置くと、電場の変化に応じて双極子の回転あるいは格子の振動などが激しく起こり、その運動エネルギーで物質が内部より発熱する原理を適用している。マイクロ波周波数には、数十 kW 以上の装置では 915MHz が用いられる。また、照射方法として、広い区域を均一に照射できる散乱波型が採用され、オープン内にアーク放電が発生しない電界強度まで許容される。なお、マイクロ波吸収係数（物質の誘電率と誘電力率の積）は、 $U_3O_8 > \text{水} > UO_2 > UO_3$ と推定されており、脱硝体の一部に U_3O_8 が生じると、この部分に集中的にマイクロ波が吸収される現象が見られる。

この方法の特徴を表 4.2.1 に示す。

表 4.2.1 マイクロ波法の特徴

長所	工程数が少ない
	セル内での運転・運転・保守性に優れる
	試薬使用無し
	廃棄物が NOx と水蒸気のみ
	比表面積が高く、焼結性に優れた製品が得られる
短所	製品が微粉状であり、流動性に劣る
	壁面への固着が生じる

b.実施例

文献で示された実施例を以下に示す。

原料：硝酸ウラニル - 硝酸プルトニウム混合溶液

(試験方法)

図 4.2.2 にマイクロ波オーブンの概略図を示す。処理能力 2kg-Pu+U/回のバッチ式装置で、マイクロ波は天井に取り付けられた4つの導波管から供給され、最大出力は20kWである。底部には直径50cm、深さ6cmの丸盆状の脱硝ポートを配置し、これに原料を供給し、マイクロ波で加熱・脱硝した。より均一な加熱を行うため、脱硝ポートをターンテーブルでゆっくりと回転させた。

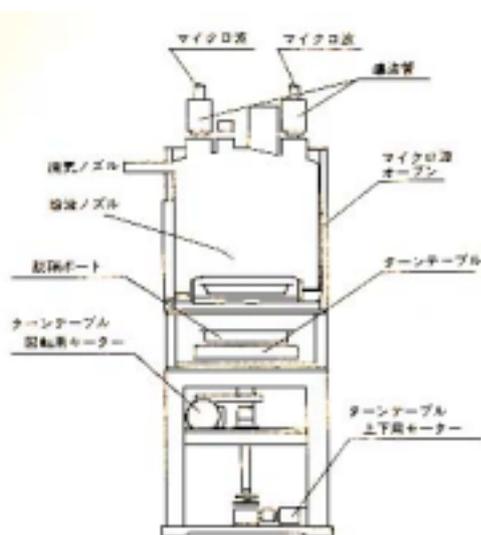


図 4.2.2 マイクロ波オーブンの概略図

(結果)

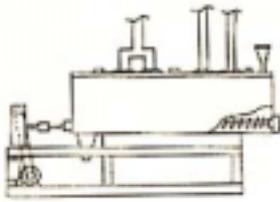
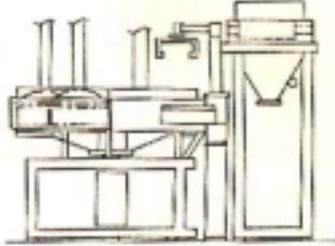
得られる脱硝体はパンケーキ状で、脱硝時に発生する NO_x ガスにより発泡した状態になっており、見掛け密度はせいぜい 1g/cm³ 程度であった。これを粉碎して得られた粉末は、焼結性が良好でペレット製造に適していた。

c.検討

本項では、これまでの検討に基づいた、RETF への適用を想定したプロセスの検討を行う。

マイクロ波法を用いて大量処理を行うには、工程を連続化させる必要があり、スクリー式装置と、バッチ連続型と呼ばれる装置の2つが検討されている。これらを表 4.2.2 に示す。現状では、バッチ連続型の方が、六ヶ所再処理工場にも採用されており、より実用性は高いと考えられる。

表 4.2.2 マイクロ波法による連続処理装置の比較

	スタリュー式 連続脱膜装置	バッチ連続型 脱膜装置
外形図		
構成機器	・脱膜オープン	・脱膜オープン ・ターンテーブル ・カネトリ装置 ・回転駆動装置 ・粉体投入ホッパー

次に、バッチ連続型の例の内、ターンテーブル方式と呼ばれる装置の例を図 4.2.3 に示す。一台で 2.5kg-UO₂/hr の処理能力を持つとされる。

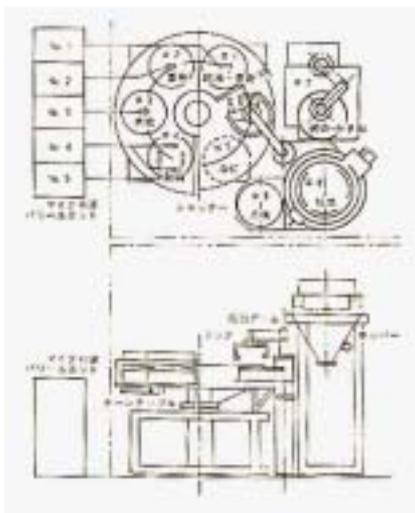


図 4.2.3 バッチ連続型の例（ターンテーブル方式）

ターンテーブル方式を更に発展させた概念として、同一の容器内で粉末製造まで行うショートプロセスと呼ばれる方式が提案されている。図 4.2.4 にショートプロセス方式の基本フローを示す。

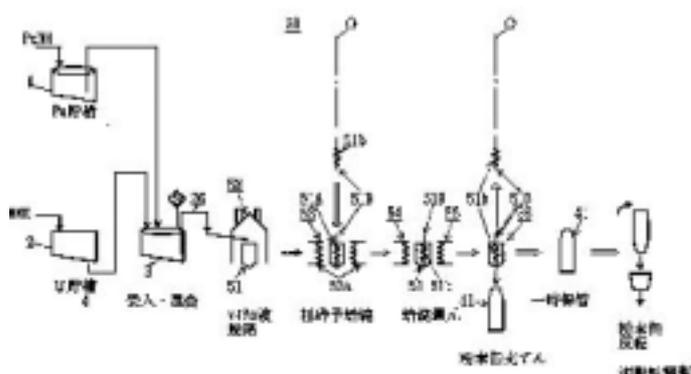


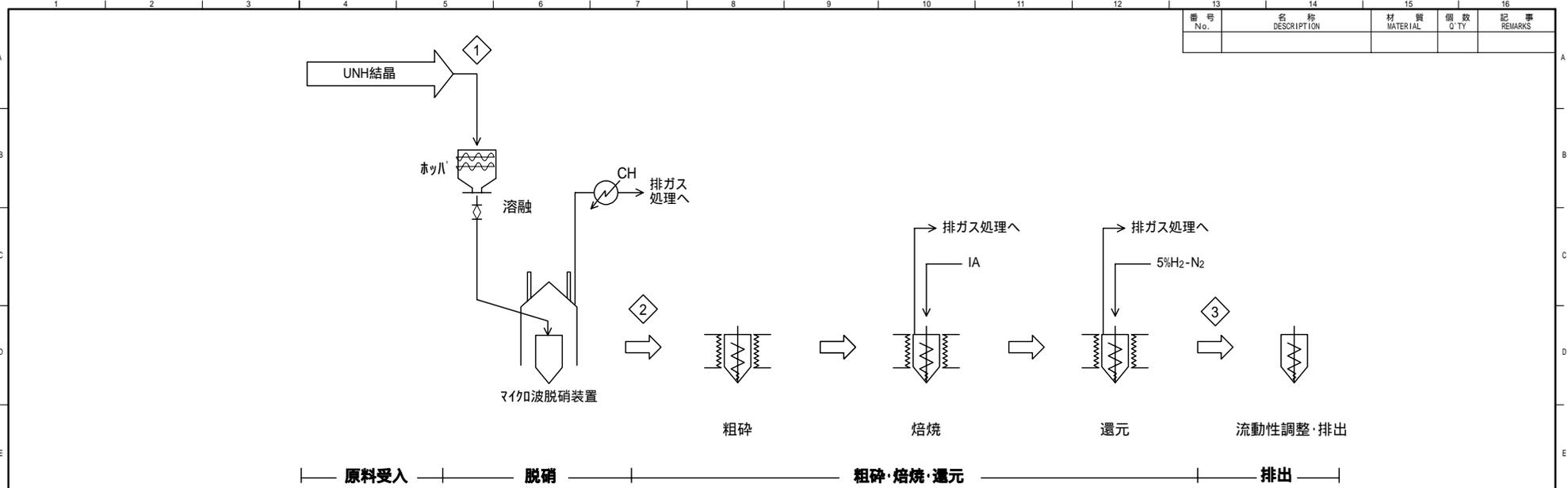
図 4.2.4 ショートプロセス方式の基本フロー

ショートプロセス方式を採用することで、施設規模はより小さくなる、微細な粉末の飛散を極力押さえられる等の利点が得られると想定される。以降では、マイクロ波法としてこの方式を採用するものとする。

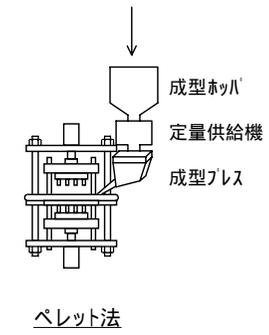
これらの方法は、U-Pu 混合物を対象としており、セル内操作を基本としている。従って、RETF への適用が可能と考えられる。

2)本プロセスへの適用

前項での検討に基づく 100kg/hr 処理時のプロセスフローダイアグラムを、図 4.2.5 に示す。なお、ここでは、UNH 結晶の反応容器への移送は、結晶形態よりも熔融塩として行う方が容易である可能性が高いため、ホッパ内に蓄えた後これを加熱して熔融して供給するものとした。



番号 No.	名称 DESCRIPTION	材質 MATERIAL	個数 QTY	記事 REMARKS



< 主要物流一覧表 >

物流番号	①	②	③
物流名称	硝酸ウラニル 六水和物結晶	三酸化ウラン	二酸化ウラン
流量(kg/d)	8.00E+02	4.56E+02	4.30E+02
備考	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	UO ₃	UO ₂

設計区分 FACILITIES	取扱レベル PROPRIETARY CLASS	図面サイズ ORIGINAL SIZE	A3	尺度 SCALE	NON	客先図書番号 CUSTOMER DWG No.	改訂 Rev.	客先名 ジョブ名 CUSTOMER JOB	核燃料サイクル開発機構 殿 晶析法導入再処理プロセスにおけるU結晶の転換法調査
日付 DATE	改訂 Rev	新操作成 INITIAL ISSUE	作成 DRAFTED	検討 CHECKED	承認 APPROVED	MIC図書番号 DRAWING No.	改訂 Rev.	図4.2.5	マイクロ波法 プロセスフローダイアグラム
						ベンダ図書番号 VENDOR DWG No.	改訂 Rev.		

(2)候補技術との比較

本項において検討を行った各プロセスについて、従来法（マイクロ波法）との比較の概略を表 4.2.3 に示す。現状ではそれぞれの方法に優れた点と、プロセスとして成立する可能性があると考えられる。特に、固相熱分解は、晶析法導入による利点があり、なおかつマイクロ波法で培われたセル内でのバッチ操作技術の導入が可能と考えられるため、最も有望と考えられる。

各技術の優劣を更に明確にするには、本調査のみでは不十分であり、試験等によって評価を行う必要があると思われる。

表 4.2.3 従来法（マイクロ波法）との比較の概略

分類	名称	特徴	課題
従来法	マイクロ波	技術蓄積多 連続バッチ法	
新規技術	固相熱分解	晶析法導入による優位性 振動充填法へ適用可能性 バッチ操作（マイクロ波技術応用可） 生産性低	反応時間の短縮 製品仕様の評価
	固液交換	晶析法導入による優位性 振動充填法へ適用可能性 高コスト	製品仕様の評価
	攪拌層	装置構造が簡易 工程数少 低コスト	製品仕様の評価 セル内運転・保守性の評価
	噴霧熱分解	晶析法導入による優位性 工程数少 高生産性	セル内運転・保守性の評価

4.3 まとめ

本節では、従来法（マイクロ波法）に対し、経済性、設備、製品仕様等の点で優位性を持つ可能性のある手法として、固相熱分解、固液交換、攪拌層法及び噴霧熱分解法を取り上げ、晶析法導入再処理プロセスにおける新しい脱硝転換法のプロセスフローや装置の概念図などを示した。また、提案された脱硝転換法適用のための技術課題及び解決方策を検討した。

以上の検討より、UNH 結晶を原料とする利点があり、バッチ操作の際のマイクロ波法でのセル内核物質ハンドリング技術が適用できる固相熱分解が最も有望と考えられた。他の方法としては、固液交換は製品仕様の点で、攪拌層法については設備の点で、噴霧熱分解法については経済性の点で、従来法や他の新規技術に対する優位点を持つ可能性があり、これらの技術についても、特に製品仕様、セル内運転・保守性について試験を伴う検討が必要との結論を得た。

5. おわりに

一般産業界における転換法も含め、酸化物への転換法について広く調査を行った。はじめに、広範囲にわたる酸化物転換法の中から、UNH 結晶の転換として適用可能な反応として、固相熱分解、固液交換、脱水析出、沈殿剤添加、還元析出及び水熱析出の6つを抽出した。更に、それぞれの反応について、UNH の酸化物への転換技術を調査し、分類した。

次に、従来技術として選択したマイクロ波脱硝法とこれらの技術を比較検討し、従来技術に対して優位性を持つ可能性のある技術として、固相熱分解法、固液交換法、攪拌層法、噴霧熱分解法を抽出した。

更に、抽出された技術に対し、RETF への適用を念頭に、セル内での使用と 10～100kg/h 程度の処理能力を可能とするプロセスの構築を行った。

構築された各プロセスの技術課題及び解決方策を検討した結果、比較的セル内保守性が高いと考えられる固相熱分解法が最も有望と考えられる。他の技術については検討に要する資料が不足していると判断された。ただし、これらの技術についても従来法に対して優位性を持つ可能性が有り、優劣を比較するには、特に製品仕様とセル内保守性について、試験を伴う確認を要すると考えられる。

6 . 参考文献

(1) 書籍

- ・日本化学会：第四版 実験化学講座 16 無機化合物、丸善株式会社(1993)
- ・日本粉体工業技術協会：造粒ハンドブック、オーム社(1991)
- ・奥山喜久夫 他：新体系化学工学 微粒子工学、オーム社(1992)
- ・日本粉体工業技術協会：粉流体のバルクハンドリング技術、日刊工業新聞社(1985)
- ・日本粉体工業技術協会：プロセス用キルン、日刊工業新聞社(1985)
- ・山口賢治 他：改訂増補 遠心分離 工場操作シリーズ No.12、化学工業社(1974)
- ・永長久彦：溶液を反応場とする無機合成、培風館(2000)
- ・相良紘：入門化学プラント設計 基本設計の進め方と実際、培風館(1998)
- ・大矢晴彦：分離のサイエンスとテクノロジー、コロナ社(1998)
- ・C.D.Harrington et al： Uranium Production Technology,
D.Van Nostrand Company(1960)

(2) 文献

- ・辻信雄： " マイクロ波加熱直接脱硝法による転換技術の開発 "、動燃技報、No.52-3(1984)
- ・川戸喜美： " スクリュー式連続脱硝装置の開発 "、動燃技報、No.60-3(1986)
- ・細馬隆ら： " マイクロ波加熱直接脱硝法による転換技術の開発 "、動燃技報、No.64-2(1987)
- ・木原義之ら： " マイクロ波加熱直接脱硝技術の高度化開発 "、動燃技報、No.80-4(1991)
- ・R.W.McKee： "A survey of the application for the fluidized-bed UNH denitration process at hanford", HW-47639(1956)
- ・S.Simecek： "The integrated fluid-bed system",MCW-1478(1963)
- ・A.G.Fane： "The thermal denitration of uranyl nitrate in a fluidised bed reactor", AAEC/E-284(1974)
- ・J.L.Woolfrey： "The preparation and calcination of ammonium uranates - a literature survey - " AAEC/TM-476(1968)
- ・P.A.Haas： "A comparison of processes for the conversion of uranyl nitrate into ceramic-grade UO₂", Nuclear Technology, Vol.81, 393(1988)
- ・F.G.Kitts： "Pilot-scale demonstration of the modified direct denitration process to prepare uranium oxide for fuel fabrication evaluation", ORNL/TM-12726(1994)
- ・J.M.Dotson et al： "Technical development of the coprecal(coprecipitation-calcination) co-conversion process", A.I.C.H.E.89th National Meeting, Portland, Oregon, August17-20(1980)
- ・K.A.Burrill et al： "Chemical denitration of aqueous nitrate solutions", AECL-9500(1987)

・ A.V.Ananiev et al : "Heterogeneous catalytic denitration of nitric acid solutions",
Radiochimica Acta, Vol.78, 145(1997)

(3) 特許公報

- ・ 特開平 7-61819、" 硝酸ウラニルの脱硝方法及びその装置 "
- ・ 特開平 3-261622、" 二酸化ウラン粉末の製造方法 "
- ・ 特開平 7-17717、" 二酸化ウラン粉末の製造方法 "
- ・ 特開平 8-184690、" 核燃料用粉末の製造方法 "
- ・ 特開平 9-501906、" 硝酸ウラニルの直接熱脱硝による三酸化ウランを得る方法 "
- ・ 特開平 11-513967、" 原子力産業における金属酸化物硝酸塩からの粉末状金属酸化物混合物を製造する方法 "
- ・ 特開平 11-513967、" 原子力産業における金属酸化物硝酸塩からの粉末状金属酸化物混合物を製造する方法 "
- ・ 特開昭 59-39375、" 硝酸ウラニルからの三酸化ウランの製造方法 "
- ・ 特開昭 60-31765、" 硝酸ウラニルまたは / および硝酸プルトニウムの脱硝装置 "
- ・ 特開昭 60-45933、" 流動層反応方法およびその装置 "
- ・ 特開昭 60-45934、" 流動層反応塔用固気分離装置 "
- ・ 特開平 6-94889、" 連続脱硝装置 "
- ・ 特開平 8-179087、" 核燃料用粉末製造のための加熱容器及び方法 "
- ・ 特開平 11-101889、" 脱硝・焙焼装置 "
- ・ 特開 2001-215295、" 脱硝・焙焼・還元システム "
- ・ 特開平 5-221649、" 粒状酸化ウランの製造方法 "
- ・ 特開平 9-33688、" ウラン酸化物の回収方法 "
- ・ 特開平 11-11950、" 二酸化ウラン粉末の製造方法 "
- ・ 米国特許公報 No.3041136、"Flame denitration and reduction of uranium nitrate to uranium dioxide"
- ・ 米国特許公報 No.5628048、"Process for obtaining uranium trioxide by direct thermal denitration of uranyl nitrate"
- ・ 米国特許公報 No.6110437、"Method for preparing a mixture of powdered metal oxides from nitrates thereof in the nuclear industry"
- ・ 米国特許公報 No.4585634、"Process for the production of uranium trioxide having a large specific surface from hydrated uranyl nitrate"
- ・ 米国特許公報 No.4687601、"Process for the preparation of pulverulent metallic oxides from metallic nitrates"
- ・ 米国特許公報 No.4399106、"Reactor for preparing uranium trioxide"

- ・ 米国特許公報 No.3519403、 "Method for the preparation of uranium dioxide powder with good pressing and sintering properties from uranium hexafluoride or aqueous solutions of uranyl nitrate"
- ・ 米国特許公報 No.4824607、 "Process for denitration aqueous, nitric acid and salt containing waste solutions"

付 録

1) 転換法に関する調査の方法

ここでは、2章で行った転換法に関する調査において、使用した文献検索データベースの種類、その検索範囲等を示す。

(1) JICST 検索

JICST ファイルから文献検索を実施

- ・ 検索キーワード：
(脱硝 + 転換) × (ウラン + ウラニル + プルトニウム) (127 件)
- ・ 検索期間： 1995 ~ 2001 年

(2) NUCLEN 検索

原子力文献データベース「NUCLEN」から文献検索を実施

- ・ 検索キーワード：
脱硝 × ウラン (136 件)
脱硝 × ウラニル (24 件)
脱硝 × プルトニウム (73 件)
脱硝 × 塩 (147 件)
脱硝 × 液 (187 件)
脱硝 × 触媒 (13 件)
脱硝 × 低温 (8 件)
- ・ 検索期間： 1986 ~ 2001 年

(3) 国内特許検索

特許庁ホームページから公開特許検索を実施

- ・ 検索キーワード：
(脱硝 + 転換) × (ウラン + ウラニル + プルトニウム) (54 件)
(脱硝 + 転換) × 酸化物 (920 件)
(脱硝 + 転換) × 硝酸 (156 件)
- ・ 検索期間： 1993 ~ 2001 年

(4) 国外特許検索

データベース Patolis における INPADOC ファイルから文献検索を実施

- ・ 検索キーワード：
DENITRATION + DENITRATE (88 件)
- ・ 検索期間： (指定なし)