

# 晶析製品転換後の燃料製造適応性評価

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2003年12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 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

## 晶析製品転換後の燃料製造適応性評価 (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\* 菊池俊明\*

### 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。晶析工程で得られるウラン結晶は、その後再び燃料の原料として酸化物へ転換される。これまで、ウラン結晶又は溶融塩に適応可能な脱硝・転換法の検討を行ったが、これらの方法を選択するためには、脱硝・転換後の製品の性状が次に続く燃料製造工程に適しているかどうかを調査する必要がある。

本評価では、脱硝・転換法を行った際の酸化物製品について、燃料製造に適しているか判断する上で重要な粉体物性に関する調査を行った。次に、ウラン酸化物を原料とする主要な燃料製造方法として、ペレット法、振動充填法、被覆粒子法を選択した。更に、それぞれの燃料製造法で求められるウラン酸化物の条件を調査した。これと脱硝・転換法に関する調査結果を比較し、各種燃料製造法に対する適応性を評価した。この結果、ペレット法に対しては、固相熱分解法、ADU法、AUC法が適していること、振動充填法・被覆粒子法に対しては、外部ゲル化法、内部ゲル化法、電解酸化法が適していることが示された。

---

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 nuclear-fuel manufacturing adaptability study of UNH crystal-conversion products  
(Document Prepared by Other Organization, Based on the Contract)

Kazuhiko Yamasaki\*, Takahiro Chikazawa\* ,Yoshihisa Tamaki\* and Toshiaki Kikuchi\*

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. Hydrated uranyl nitrate (UNH) crystal from crystallization procedure is fed to the conversion process into  $UO_2$  for the fabrication of nuclear fuel. We have researched for denitration or conversion methods which is suited to UNH crystal and molten salt since. Due to the selection from some denitration or conversion methods, it is very important to research. an adaptability of the product from the denitration or conversion methods.

In this study, we investigated some powder properties of the products, as important factors for nuclear -fuel-manufacturing, from the denitration or conversion methods. Next, we selected pelletizing process, viblo-packing fuel process and covered-particle fuel process as major manufacturing-process of nuclear fuel and research the conditions of uranyl oxide required from each processes. From the comparison between these conditions and the result from denitration or conversion methods, we estimated an adaptability of these methods to nuclear -fuel-manufacturing. As a result, we showed that freeze dry method, ADU and AUC method may be suited to pelletizing process. We also showed that electric reduction method, internal gelation method, and external gelation method may be suited to viblo-packing and covered-particle fuel process.

---

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. 各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査	3
2.1 調査方法	3
2.2 調査結果	5
3. 燃料製造方法の調査及び製品適応性評価	23
3.1 調査方法	23
3.2 燃料製造方法の調査	24
3.3 製品適応性評価	30
3.3.1 ペレット法への適応可能性評価	30
3.3.2 振動充填・被覆燃料への適応可能性評価	33
3.4 評価結果のまとめ	36
4. おわりに	38
5. 参考文献	39
付 録	付 - 1(1)

## 表 目 次

表 2.1-1	硝酸ウラニル転換法の分類 -----	3
表 2.1-2	調査対象技術の一覧 -----	4
表 2.2-1	各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果（1/17） -----	6
表 2.2-1	各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果（2/17） -----	7
表 2.2-1	各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果（3/17） -----	8
表 2.2-1	各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果（4/17） -----	9
表 2.2-1	各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果（5/17） -----	10
表 2.2-1	各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果（6/17） -----	11
表 2.2-1	各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果（7/17） -----	12
表 2.2-1	各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果（8/17） -----	13
表 2.2-1	各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果（9/17） -----	14
表 2.2-1	各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果（10/17） -----	15
表 2.2-1	各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果（11/17） -----	16
表 2.2-1	各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果（12/17） -----	17
表 2.2-1	各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果（13/17） -----	18
表 2.2-1	各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果（14/17） -----	19
表 2.2-1	各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果（15/17） -----	20
表 2.2-1	各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果（16/17） -----	21
表 2.2-1	各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果（17/17） -----	22
表 3.2-1	各種燃料の分類 -----	24
表 3.2-2	サイクル機構殿の実用化戦略調査研究における再処理技術と関連する 燃料製造技術の分類と評価 -----	24
表 3.2-3	燃料製造方法の調査結果（1/5） -----	25
表 3.2-3	燃料製造方法の調査結果（2/5） -----	26
表 3.2-3	燃料製造方法の調査結果（3/5） -----	27
表 3.2-3	燃料製造方法の調査結果（4/5） -----	28
表 3.2-3	燃料製造方法の調査結果（5/5） -----	29
表 3.3.1-1	評価方法 -----	30
表 3.3.1-2	ペレット法への適応可能性評価結果 -----	31
表 3.3.2-1	評価方法 -----	33
表 3.3.2-2	振動充填・被覆燃料への適応可能性評価結果 -----	34
表 3.4-1	ペレット法への適応可能性評価結果 -----	36
表 3.4-2	振動充填・被覆燃料法への適応可能性評価結果 -----	37

## 1. はじめに

### 1.1 研究目的

先進湿式再処理法では、経済性向上及び廃棄物低減の観点から、溶解液からウラン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。

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おり、フェーズ2の初年度からウラン粗分離性能評価と並行して、晶析工程の前後工程（溶解度及び脱硝転換並びにその間の搬送等）の成立性評価を行っている。

晶析工程の製品であるウラン結晶は、溶融塩あるいは結晶の状態で移送、貯蔵され、その後再び燃料の材料として酸化物へ転換する。昨年度までに結晶又は溶融塩に適応可能な脱硝・転換法の検討を行い、数種類の方法をピックアップした。これらの方法を選択するための情報として、脱硝・転換後の製品の性状が次に続く燃料製造工程に適しているかどうかを調査することは非常に有用である。そこで、今年度は脱硝・転換法を行った際の酸化物製品についての比較を行い、各種燃料製造法に対する適応性を評価する。

### 1.2 研究内容

#### (1) 各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査

一昨年度実施した「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（JNC TJ8420 2002-004）」をもとに、各種脱硝・転換法によって得られる酸化物製品について、調査項目として以下に列記した性状・物性等を調査する。調査においては、できるだけ数字によって定量的に評価するものとし、それぞれの方法による製品の差異を明確にする。

（調査項目）

- ・比表面積（焼結性）
- ・かさ密度
- ・O/M比
- ・粒径（粒度分布）
- ・その他燃料製造方法評価に必要な物性

#### (2) 燃料製造方法の調査及び製品適応性評価

燃料製造の方法を調査し、それぞれの手法にとってどのような物性の製品が適応するかを調査する。また、それぞれの脱硝・転換法による製品について、(1)の結果をもとにそれぞれの燃料製造方法に対する適応性の評価を行う。さらに、各燃料製造方法に対し

て、それぞれの脱硝・転換製品に適した順に列挙する。

### 1.3 研究期間

自 平成15年 9月11日

至 平成15年12月26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. 各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査

### 2.1 調査方法

一昨年度実施した「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」では、U結晶の転換法として16件を取り上げた。本節では、この16件の内、実際に酸化物を得た実績のない「還元剤添加」を除く15件を対象とする。(ただし、水熱法、電解法など酸化物に関する粉体物性データがないと想定されるものも含まれる。)なお、参考として、「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」で行ったU結晶の転換法の分類を表2.1-1に示す。

表 2.1-1 硝酸ウラニル転換法の分類

反応			分類	硝酸ウラニル転換の概要
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	加熱脱水により硝酸ウラニル結晶を析出後か焼
			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

また、次節で「燃料製造方法に関する調査及び製品適応性評価」を行うことを考慮すると、一般には「脱硝・転換法」に含まれないが、硝酸ウラニルを原料とした燃料製造方法である「ゲル化による粒子燃料製造」なども、硝酸ウラニル溶液 二ウラン酸アンモニウム(ADU)粒子 U酸化物といった表2.1-1の「沈殿剤添加」に分類される「転換工程」を含み、なおかつ重要な燃料製造方法の一つであることから、調査対象に含めるものとした。

なお、前回の調査時以降に見出された「脱硝・転換法」の文献調査を実施したが、新規な「脱硝・転換法」と考えられる技術の報告は見出せなかった。調査範囲は、付録-1に示す。

表2.1-2に、本調査で対象とした硝酸ウラニル転換法の一覧を示す。

表 2.1-2 調査対象技術の一覧

(1) 「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」で取り上げた技術

No.	分類	名称	原料
1	固相熱分解	固相熱分解	結晶
2	固液交換	ADU 転換	
3		UPO 転換	
4	固相熱分解 / 脱水析出	NITROX 法	
5	脱水析出	噴霧熱分解	溶融塩
6		攪拌層法	
7		流動層法	
8		マイクロ波脱硝法	
9	沈殿剤添加	ADU 法	
10		AUC 法	
11		UPO 法	
12		MDD 法	
13		COPRECAL 法	
14	還元析出	電解還元	
15	水熱析出	高温高圧水法	

(2) 新たに対象とした技術

No.	分類	名称	原料
16	沈殿剤添加	外部ゲル化法	溶融塩
17		内部ゲル化法	

## 2.2 調査結果

表 2.1-1 で示した各脱硝・転換法について、調査した結果を表 2.2-1 に示す。各技術は、その概要と、文献等に記載のある粉体物性をまとめて記載した。

表 2.2-1 各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果 (1/17)

(1) 脱硝・転換法の概要

分類 / 名称	固相熱分解 / 固相熱分解
概要	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が保たれたまま脱水及び脱硝する。
フロー及び装置図	<p>フロー例</p> <p>ロータリーキルン型</p>
引用先	1)

(2) 粉体物性

項目	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	$\text{UO}_3$		$\text{UO}_2$			備考	引用先
		比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	かさ密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	比表面積	かさ密度	O/M 比		
物性データ	200-300	5	2.0	-	-	-	-	1)

(3) 燃料成形実績の有無 / 方法

(実績なし)

表 2.2-1 各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果 (2/17)

(1) 脱硝・転換法の概要

分類 / 名称	固液交換 / ADU 転換
概要	粒径が 100-1500 μm である硝酸ウラニル結晶を、10wt%以上のアンモニア水中に加えて、固液反応によって二ウラン酸アンモニウム (ADU) 粒子へ転換する。この粒子をか焼することで、UO <sub>3</sub> 粉末を得る。
フロー及び装置図	<p style="text-align: right;">フロー例</p>
引用先	2)

(2) 粉体物性

項目	粒径 (μm)	UO <sub>3</sub>		UO <sub>2</sub>			備考	引用先
		比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	O/M 比		
物性データ	-	-	-	2~9	-	-	安息角 30~50°	2)

(3) 燃料成形実績の有無 / 方法

実績の有無	あり
プロセス概要	
製品仕様	焼結密度 : 92-98%TD
引用先	2)

表 2.2-1 各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果 (3/17)

(1) 脱硝・転換法の概要

分類 / 名称	固液交換 / UPO 転換
概要	硝酸ウラニル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。
フロー及び装置図	<p style="text-align: right;">フロー例</p>
引用先	3)

(2) 粉体物性

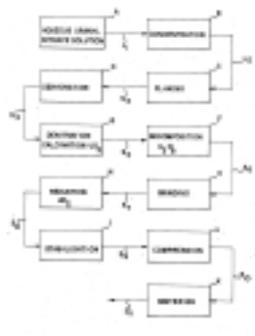
項目	粒径 (μm)	UO <sub>3</sub>		UO <sub>2</sub>			備考	引用先
		比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	O/M 比		
物性データ	-	-	-	8~9	-	-	-	3)

(3) 燃料成形実績の有無 / 方法

実績の有無	あり
プロセス概要	<p>UO<sub>3</sub> 粉末 → 焙焼還元 → UO<sub>2</sub> 粉末 → 成形 → グリーンペレット → 焼結 → 焼結ペレット</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 650 × 2 h</li> <li>・ 水素雰囲気</li> <li>・ 成形圧 4t/cm<sup>2</sup></li> <li>・ 1750 × 4 h</li> <li>・ 水素雰囲気</li> </ul>
製品仕様	ペレット中の結晶粒径は約 40 μm
引用先	3)

表 2.2-1 各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果 (4/17)

(1) 脱硝・転換法の概要

分類 / 名称	脱水析出 + 固相熱分解 / NITROX 法
概要	硝酸ウラニル水溶液を加熱により脱水し、硝酸ウラニル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。全工程は、脱水析出に相当し、硝酸ウラニル結晶の析出後は、固相熱分解に相当する。
フロー及び装置図	 <p>フロー例</p>
引用先	4) 5)

(2) 粉体物性

項目	粒径 (μm)	UO <sub>3</sub>		UO <sub>2</sub>			備考	引用先
		比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	O/M 比		
物性	-	17-24	-	-	-	-	-	4)
データ	-	5-20	-	-	-	2.09	-	5)

(3) 燃料成形実績の有無 / 方法

実績の有無	あり
プロセス概要	<p>UO<sub>3</sub> 粉末 → 焙焼還元 (不明) → UO<sub>2</sub> 粉末 → 成形 (成形圧: 3t/cm<sup>2</sup>) → グリーンペレット → 焼結 (1700 × 4h, 水素雰囲気) → 焼結ペレット</p>
製品仕様	焼結密度: 97.6%TD
引用先	5)

表 2.2-1 各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果 (5/17)

(1) 脱硝・転換法の概要

分類 / 名称	脱水析出 / 噴霧熱分解法		
概要	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。連続運転が可能であることから生産性に優れる。		
フロー及び装置図	<p>フロー例</p>	<p>高温雰囲気型</p>	<p>化学炎型</p>
引用先	6)7)8)9)		

(2) 粉体物性

項目	粒径 (μm)	UO <sub>3</sub>		UO <sub>2</sub>			備考	引用先
		比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	O/M 比		
物性データ	0.93	-	-	-	-	-	-	6)
	5-100	8~9	-	-	-	-	-	7)
	-	12~15	-	-	-	-	-	8)
	5	6-11	-	6	-	-	-	9)

(3) 燃料成形実績の有無 / 方法

実績の有無	あり
プロセス概要	<p>UO<sub>3</sub>粉末 → 焙焼還元 (不明) → UO<sub>2</sub>粉末 → 成形 (成形圧: 8t/cm<sup>2</sup>) → グリーンペレット → 焼結 (1700 × 20h) → 焼結ペレット</p>
製品仕様	焼結密度: 96%TD
引用先	6)



表 2.2-1 各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果 (7/17)

(1) 脱硝・転換法の概要

分類 / 名称	脱水析出 / 流動層法
概要	UO <sub>3</sub> 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。
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>流動層</p> </div> </div>
引用先	11)12)13)14)15)16)17)

(2) 粉体物性

項目	粒径 (μm)	UO <sub>3</sub>		UO <sub>2</sub>			備考	引用先
		比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度* (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	O/M 比		
物性データ	30-120	0.06-1.00	4.2-4.3	-	-	-	-	17)

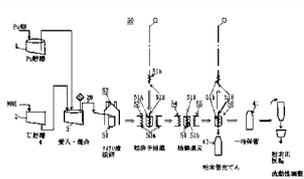
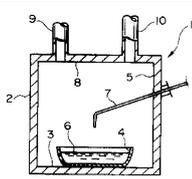
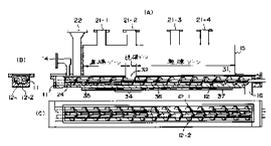
\*タップ密度を採用

(3) 燃料成形実績の有無 / 方法

各種の記述から、燃料製造実績があることが伺えるが、情報なし。

表 2.2-1 各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果 (8/17)

(1) 脱硝・転換法の概要

分類 / 名称	脱水析出 / マイクロ波脱硝法		
概要	<p>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ニウムとの混合物)水溶液をマイクロ波で加熱して脱水する。析出した硝酸ウラニル結晶を加熱することで、酸化物へと転換する。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「ショートプロセス」や、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ている。</p>		
フロー及び装置図	 <p>フロー例 (ショートプロセス)</p>	 <p>ポット法</p>	 <p>連続脱硝装置</p>
引用先	18)19)20)21)22)23)24)25)26)		

(2) 粉体物性

項目	粒径 (μm)	UO <sub>3</sub>		UO <sub>2</sub>			備考	引用先
		比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	O/M 比		
物性データ	1.1	-	-	1.3	-	約 2.1	脱硝皿	21)
	1.3-1.5	-	-	1.1-1.3	-	約 2.1	スクリーフィーダー	
	1.90	4.62	-	4.66	-	-	ショートプロセス	25)

(3) 燃料成形実績の有無 / 方法

実績の有無	あり (但し ATR 向け MOX 燃料等)
プロセス概要	<p>MOX 粉末 → 焙焼還元 (不明) → U-PuO<sub>2</sub> 粉末 → 成形 (不明) → グリーンペレット → 焼結 (不明) → 焼結ペレット</p>
製品仕様	焼結密度 : 95%TD
引用先	26)

表 2.2-1 各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果 (9/17)

(1) 脱硝・転換法の概要

分類 / 名称	沈殿剤添加 / ADU 法
概要	硝酸ウラニル水溶液にアンモニアを添加し、二ウラン酸アンモニウム (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。
フロー及び装置図	<p style="text-align: right;">フロー例</p>
引用先	27)28)

(2) 粉体物性

項目	粒径 (μm)	UO <sub>3</sub>		UO <sub>2</sub>			備考	引用先
		比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	O/M 比		
物性	4-90	1-10	-	1-10	-	-	-	27)
データ	2.0	8	1.2	6	1.2	-	-	28)

(3) 燃料成形実績の有無 / 方法

燃料化の実績	あり
プロセス概要	
製品仕様	焼結密度 96%TD
引用先	28)

表 2.2-1 各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果 (10/17)

(1) 脱硝・転換法の概要

分類 / 名称	沈殿剤添加 / AUC 法
概要	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。
フロー及び装置図	
引用先	28)29)

(2) 粉体物性

項目	粒径 (μm)	UO <sub>3</sub>		UO <sub>2</sub>			備考	引用先
		比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	O/M 比		
物性	20	9	1.8	5	2.1	-	-	28)
データ	約 10	-	-	5-6	2.0-2.5	2.1-2.2	-	29)

(3) 燃料成形実績の有無 / 方法

燃料化の実績	あり
プロセス概要	
製品仕様	焼結密度 95%TD
引用先	28)29)

表 2.2-1 各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果 (11/17)

(1) 脱硝・転換法の概要

分類 / 名称	沈殿剤添加 / UPO 法
概要	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 (UPO) 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。
フロー及び装置図	<pre> graph TD     A[1.1 硝酸ウラニル溶液の調製] --&gt; B[1.2 過酸化水素による粒状過酸化Uの沈殿]     B --&gt; C[粒状過酸化U]     </pre> <p>フロー例</p>
引用先	30)31)

(2) 粉体物性

項目	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	UO <sub>3</sub>		UO <sub>2</sub>			備考	引用先
		比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	O/M 比		
物性 データ	-	-	-	-	-	-	-	-

(3) 燃料成形実績の有無 / 方法

31)などの記述から、燃料製造実績があることが伺えるが、データなし。

表 2.2-1 各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果 (12/17)

(1) 脱硝・転換法の概要

分類 / 名称	沈殿剤添加 / MDD(Modified Direct Denitration)法
概要	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。
フロー及び装置図	<p style="text-align: center;">フロー例 <span style="float: right;">装置図</span></p>
引用先	28)32)

(2) 粉体物性

項目	粒径 (μm)	UO <sub>3</sub>		UO <sub>2</sub>			備考	引用先
		比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	O/M 比		
物性	2.5	7.2	0.9	7	1.0	-	-	28)
データ	<30	約 8	約 0.6	-	-	-	-	32)

(3) 燃料成形実績の有無 / 方法

燃料化の実績	あり
プロセス概要	<p>UO<sub>3</sub> 粉末 → 焙焼還元 (不明) → UO<sub>2</sub> 粉末 → 成形 (不明) → グリーンペレット → 焼結 (不明) → 焼結ペレット</p>
製品仕様	焼結密度 97%TD
引用先	28)

表 2.2-1 各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果 (13/17)

(1) 脱硝・転換法の概要

分類 / 名称	沈殿剤添加 / COPRECAL(Coprecipitation-Calcination Conversion)法
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	<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>装置図</p> </div> </div>
引用先	28)33)

(2) 粉体物性

項目	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	$\text{UO}_3$		$\text{UO}_2$			備考	引用先
		比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	かさ密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	かさ密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	O/M 比		
物性 データ	-	-	1.7	-	2.1	-	-	28)

(3) 燃料成形実績の有無 / 方法

燃料化の実績	あり
プロセス概要	$\text{UO}_3$ 粉末 $\rightarrow$ 焙焼還元 (不明) $\rightarrow$ $\text{UO}_2$ 粉末 $\rightarrow$ 成形 (不明) $\rightarrow$ グリーンペレット $\rightarrow$ 焼結 (不明) $\rightarrow$ 焼結ペレット
製品仕様	焼結密度 93%TD
引用先	28)

表 2.2-1 各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果（14/17）

(1) 脱硝・転換法の概要

分類 / 名称	還元析出 / 電解還元
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。</p> <p>乾式再処理法においては、高温でプルトニウムとウランを塩化物として溶融し、酸化した後、電気分解にて析出し、電極に付いた MOX を粉砕、洗浄、乾燥することにより MOX 顆粒を得る。これも、本方法と類似の原理を採用している。</p>
フロー及び装置図	<p>フロー例</p> <p>電解槽</p>
引用先	34)

(2) 粉体物性

項目	粒径 (μm)	UO <sub>3</sub>		UO <sub>2</sub>			備考	引用先
		比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	O/M 比		
物性データ	-	-	-	-	-	-	-	-

(3) 燃料成形実績の有無 / 方法

実績の有無	あり
プロセス概要	<p>U 酸化物電極析出 → 粉砕 → 焼結 → 分級 → UO<sub>2</sub> 顆粒</p>
製品仕様	UO <sub>2</sub> 顆粒の焼結密度：99%TD（充填密度：約 80%TD）
引用先	35)36)

表 2.2-1 各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果 (15/17)

(1) 脱硝・転換法の概要

分類 / 名称	水熱析出 / 高温高压水法
概要	硝酸ウラニルを含む水溶液を、200 以上の温度下、160kg/cm <sup>2</sup> 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。
フロー及び装置図	<pre> graph TD     A[UNH 水溶液] --&gt; B[水熱反応]     B --&gt; C[る別]     C --&gt; D[ウラン酸化物]     </pre> <p style="text-align: right;">フロー例</p>
引用先	37)

(2) 粉体物性

項目	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	UO <sub>3</sub>		UO <sub>2</sub>			備考	引用先
		比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	O/M 比		
物性データ	-	-	-	-	-	-	-	-

(3) 燃料成形実績の有無 / 方法

実績の有無	あり
プロセス概要	<pre> graph LR     A[UO3 粉末] --&gt; B[焙焼還元 ・ 650]     B --&gt; C[UO2 粉末]     C --&gt; D[成形 ・ 4t/cm2]     D --&gt; E[グリーンペレット]     E --&gt; F[焼結 ・ 1750 x 4h]     F --&gt; G[焼結ペレット]     </pre>
製品仕様	焼結密度 : 94-97%TD
引用先	37)

表 2.2-1 各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果 (16/17)

(1) 脱硝・転換法の概要

分類 / 名称	沈殿剤添加 / 外部ゲル化
概要	硝酸ウラニル及び硝酸プルトニウム混液をアンモニアガス雰囲気下でアンモニア水中に滴下し、液滴表面からゲル化反応を生じさせ、酸化物顆粒燃料を製造する方法。増粘剤 (PVA) 及びその分解保護剤のアルコール (THFA) を添加する必要がある。
フロー及び装置図	<pre>         graph TD             A[硝酸ウラニル溶液] --&gt; B[ゲル化]             B --&gt; C[洗浄・乾燥]             C --&gt; D[か焼・還元]             D --&gt; E[焼結]             E --&gt; F[UO2 顆粒]             </pre> <p style="text-align: right;">フロー例</p>
引用先	38)39)

(2) 粉体物性

項目	粒径 (μm)	UO <sub>3</sub>		UO <sub>2</sub>			備考	引用先
		比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	O/M 比		
物性	65	-	-	-	-	-	-	40)
データ	800	-	-	-	-	-	-	

(3) 燃料成形実績の有無 / 方法

実績の有無	あり
プロセス概要	<pre>         graph LR             A[ADU ゲル球] --&gt; B[焙焼 ・ 400 × 2h]             B --&gt; C[還元 ・ 600 × 2h]             C --&gt; D[UO2 粒子]             D --&gt; E[焼結 ・ 1600 × 6h]             E --&gt; F[焼結 粒子]             </pre>
製品仕様	焼結密度 : 97%TD (液浸法による分析)
引用先	38)

表 2.2-1 各種脱硝・転換法による酸化物製品の性状調査結果 (17/17)

(1) 脱硝・転換法の概要

分類 / 名称	沈殿剤添加 / 内部ゲル化
概要	硝酸ウラニル及び硝酸プルトニウム混液に、アンモニアドナーの 6-メチル 4-アミン ((CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub> ) 及び錯化剤の尿素 (H <sub>2</sub> NCONH <sub>2</sub> ) を添加し調整液とする。その調整液を 114 -120 で加温したシリコンオイル中に滴下し、液滴内部よりゲル化反応を生じせしめ酸化物顆粒燃料を製造する方法。
フロー及び装置図	<p style="text-align: center;">硝酸ウラニル溶液</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">ゲル化</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">洗浄・乾燥</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">か焼・還元</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">焼結</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">UO<sub>2</sub> 顆粒</p> <p style="text-align: right;">フロー例</p>
引用先	41)

(2) 粉体物性

項目	粒径 (μm)	UO <sub>3</sub>		UO <sub>2</sub>			備考	引用先
		比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	O/M 比		
物性	63-75	-	-	-	-	-	-	*)
データ	710-800	-	-	-	-	-	-	*)

(3) 燃料成形実績の有無 / 方法

実績の有無	あり
プロセス概要	<p style="text-align: center;">ADU → ゲル球 → 焙焼 (不明) → 還元 (不明) → UO<sub>2</sub> 粒子 → 焼結 (不明) → 焼結粒子</p>
製品仕様	焼結密度：99%TD (20%-Pu 含有時の焼結後密度)
引用先	42)

### 3 . 燃料製造方法の調査及び製品適応性評価

#### 3.1 調査方法

ここでは、各種の燃料製造方法を分類し、その技術内容（成形 焼結、充填など）の概略と、必要とされる粉体物性を整理した。次に、各種の燃料製造で必要とされる粉体物性と、前章で調査したそれぞれの脱硝・転換法で得られる製品の粉体物性とを比較して、各燃料製造方法に対する適応性を評価した。更に、その評価結果に基づき、脱硝・転換法を、各燃料製造方法への適性に応じて分類した。

### 3.2 燃料製造方法の調査

はじめに、各種燃料の分類を表 3.2-1 に示す。ここでは、ウラン酸化物燃料を対象として分類を行い、金属燃料・窒化物燃料については除いた。本調査では、ここで示された3つの燃料製造方法に絞った検討を行う。なお、参考として、サイクル機構殿で示された、より広い範囲に対する分類例を表 3.2-2 に示す。

表 3.2-1 で示された燃料製造方法の調査結果を表 3.2-3 に示す。

表 3.2-1 各種燃料の分類

燃料製造方法	形状	炉形式
ペレット	ペレット	軽水炉
振動充填	非球状	高速増殖炉
	球状	
粒子燃料	被覆粒子	高温ガス炉

表 3.2-2 サイクル機構殿の FBR 実用化戦略調査研究における再処理技術と関連する燃料製造技術の分類と評価<sup>43)</sup>

対象技術	燃料形態				
	MOX	窒化物	金属		
再処理	先進湿式法	A	A	—	
	乾式	酸化物電解法	A	C	C
		金属電解法	A	A	A
	フッ化物揮発法	B	B	B	
燃料製造	酸化物ペレット法	A	A	—	
	振動充填法	湿式法対応	A	A	—
		酸化物電解法対応	A	C	—
		金属電解法対応	A	A	—
		フッ化物揮発法対応	B	B	—
	鋳造	射出成型法	—	—	A
過心鋳造法		—	—	A	

A : 有望でありフェーズ 2 で主にサイクル機構自ら検討する技術  
 B : 国内外で実施される研究の進み具合を調査していく技術  
 C : A 及び B 以外の技術  
 - : フェーズ 1 での検討対象外の技術

表 3.2-3 燃料製造方法の調査結果 (1/5)

( ) ペレット法

(1) 製造技術の概要

<p>概要</p>	<p>現在稼動する原子力発電所の大半を占める軽水炉向けに製造される。二酸化ウランなどの核分裂物質を圧縮し焼結してセラミックス質にした円柱状の燃料ペレットを製造する。製品の原料として <math>UF_6</math> ガスを用いることが大半を占め、これを <math>UO_2</math> まで再転換するのに、大別して ADU AUC IDR の 3 つの方法がある。各方法によって得られる粉末物性が異なるため、得られた粉末の物性によって、成形～加工に至る工程及び条件が微妙に異なると想定される。実際の操業条件の詳細は公開されていない。</p>
<p>フロー</p>	<pre> graph TD     A[UF6] --&gt; B["(再)転換"]     B --&gt; C[UO2 粉末]     C --&gt; D[造粒]     D --&gt; E[成形]     E --&gt; F[焼結]     F --&gt; G[焼結ペレット]     </pre> <p>         湿式法： ADU 法・・・ 水へ溶解 <math>UO_2F_2</math> を生成 ADU へ転換 焙焼還元          AUC 法・・・ 水へ溶解 <math>UO_2F_2</math> を生成 AUC へ転換 焙焼還元          乾式法： IDR 法・・・ 気相中で <math>UO_2F_2</math> を直接生成 焙焼還元     </p>
<p>引用先</p>	<p>44)45)</p>

表 3.2-3 燃料製造方法の調査結果 (2/5)

( ) ペレット法

(2) 求められる粉体物性

概要

ペレット製造において最も重要なことは、欠陥が極めて少なく、緻密で均質な組織をもった製品を、安価に大量に生産することである。そのためには、比表面積で表される原料粉の焼結性（活性度）を向上させることと、大量生産を可能とするため、粉末の流動性を向上させることが重要とされる。ただし、活性度の高い粉末は流動性に劣っていることが多い。かさ密度の低い（かさ高い）粉末も同様に流動性に劣り、特にプレス成形に困難が生じる場合がある。粉末の活性度や流動性の問題は、製造条件や工程の追加などで解消できる場合も多いが、コストの増大に繋がるため望ましくない。

次に示した  $UO_2$  の粉体物性は、現在の軽水炉向けのペレット生産で用いられている方法で製造された  $UO_2$  粉体の代表的な物性値である。ここで示した値は、必ずしも理想的な値ではなく、少なくとも製造条件等を調整することで、 $UO_2$  ペレットの工業生産が可能となる値の範囲を示したものといえる。

軽水炉向け燃料ペレット製造に用いられる  $UO_2$  の粉体物性

再転換方法	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	$UO_2$ 粉体物性		引用先
		比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	かさ密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	
A D U	$4 \pm 3^{28)}$	2.0-2.5	1.4-1.8	45)
A U C		4.5-6.5	2.0-3.0	
I D R		2.0-2.5	0.7-0.9	
最大値	7	2.0	0.7	
最小値	1	6.5	3.0	

表 3.2-3 燃料製造方法の調査結果 (3/5)

( ) 振動充填法

(1) 製造技術の概要

<p>概要</p>	<p>粉体燃料(球状 スフェアパック燃料、非球状 バイパック燃料)を振動下で充填することにより燃料ピンに加工する方法。現行の機械混合法によるペレット燃料製造と比較して、プロセスが簡略化でき、粒子の取り扱いも容易なことから、遠隔技術による製造工程の実現が期待される。また自動化が容易と見られることから低除染の燃料製造法としての展開も考えられる。粉体燃料の製造には、硝酸プルトニウム及び硝酸ウラニルの混液を出発液として、試薬中に液滴を滴下してゲル化反応により造粒し、洗浄及び乾燥工程を経て仮焼・還元後、焼結する湿式法、電析あるいは沈殿により製造したウラン酸化物(<math>UO_2</math>)、プルトニウム酸化物(<math>PuO_2</math>)を粉碎、分級する乾式法の二法がある。</p>
<p>フロー</p>	
<p>引用先</p>	<p>46)</p>

表 3.2-3 燃料製造方法の調査結果 (4/5)

( ) 振動充填法

(2) 求められる粉体物性

概要

求められるのは、燃料ピン内により高密度に充填されることである。現在では 85%TD 程度が目標とされている。そのために重要な条件は以下の三つと考えられる。

- a. 焼結密度が理論密度に極めて近いこと (95%TD 以上)
- b. 粒径が 10-1000  $\mu\text{m}$  程度のオーダーを持つこと (小さすぎると充填が困難になる)
- c. 表面がなるべく平滑

球状粒子については、Ayer の実験式により、管径と粒径に対して一義的に最大充填密度が定まることが示されている<sup>45)</sup>。2種類のサイズの粒子を充填する際には、細粒約 50  $\mu\text{m}$ 、粗粒約 800  $\mu\text{m}$  といった組み合わせが有効とされる。非球状粒子に対しては、明確な指針はないが、篩い分けで製造した何種類かのサイズの粒子を組み合わせで充填することが検討されている。

球状粒子を充填する場合の粉体物性 (スフェアパック燃料)

UO <sub>2</sub> 粒子物性				引用先
粒径 ( $\mu\text{m}$ )	焼結密度 (%TD)	真球度	備考	
約 50	>95	1.0	表面状態 (表面の凹凸) の影響有り <sup>44)</sup>	38)
約 800				

非球状粒子を充填する場合の粉体物性 (バイパック燃料)

UO <sub>2</sub> 粒子物性				引用先
粒径* ( $\mu\text{m}$ )	重量分率* (wt%)	焼結密度 (TD)	備考	
>45	9	>95	*充填密度 80%TD を得た粒度分布の一例	35) 36) 40)
45-106	23			
106-425	9			
425-600	9			
600-850	9			
850-1000	41			

表 3.2-3 燃料製造方法の調査結果 (5/5)

( ) 被覆粒子法

(1) 製造技術の概要

名称	被覆粒子法
概要	被覆粒子燃料は、いわゆる高温ガス炉と呼ばれる形式の炉に使用する燃料として開発された。燃料核と呼ばれる直径数百 $\mu\text{m}$ ~ 1mm 程度の燃料核（酸化物燃料または窒化物燃料）を、核分裂生成物（FP）の緩衝や障壁機能をもつ複数層で被覆したもので、被覆層数により BISO 型、TRISO 型がある。酸化物燃料の場合には、内側から低密度の熱分解炭素（PyC）、高密度炭素（PyC）、炭化ケイ素層（SiC）等で被覆される。これを黒鉛粉末と混合して焼結することで、燃料コンパクトを製造する。
フロー	<pre> graph TD     A[硝酸ウラニル溶液] --&gt; B[外部ゲル化法]     B --&gt; C[UO2 粉末]     C --- D{直径約 0.6mm}     C --&gt; E[被覆]     E --&gt; F[混合]     G[黒鉛粉末] --&gt; F     F --&gt; H[焼結]     H --&gt; I[燃料コンパクト]     </pre>
引用先	47)

(2) 粉体物性

概要

高温ガス炉は、商業レベルで行われているものではなく、今後有望な炉形式の一つとして研究・開発されているものである。燃料核についても研究開発途上段階にあり、定まったスペックがあるわけではないが、外部ゲル化法を用いて製造していることから、高い焼結密度と真球度を有しているものと考えられる。

UO<sub>2</sub> 粒子のスペック

UO <sub>2</sub> 粒子物性			引用先
粒径 ( $\mu\text{m}$ )	焼結密度 ( %TD )	真球度	
約 600	不明	不明	47)

### 3.3 製品適応性評価

#### 3.3.1 ペレット法への適応可能性評価

ここでは、3.2 項で検討した内容に基づき、2 章で調査した各種脱硝・転換方法に対し、それぞれのペレット法への適応可能性に対する評価を行った。

評価方法を表 3.3.1-1 に示す。次に、評価結果を表 3.3.1-2 に示す。

表 3.3.1-1 評価方法

項目	評価内容
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	( 1点): 6.5* < (比表面積の最大値) ○ ( 0点): 2.0** < (比表面積の最大値) < 6.5* ( - 1点): (比表面積の最大値) < 2.0** × ( 不適): 極めて小さく不適合 - ( 0点): 不明 *ペレット法で用いられる UO <sub>2</sub> 粉末の比表面積の最大値 **ペレット法で用いられる UO <sub>2</sub> 粉末の比表面積の最小値
かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	( 1点): 3.0* < (かさ密度の最小値) ○ ( 0点): 0.7* < (かさ密度の最小値) < 3.0** ( - 1点): (かさ密度の最小値) < 0.7** × ( 不適): 極めてかさ密度が小さく不適合 - ( 0点): 不明 *ペレット法で用いられる UO <sub>2</sub> 粉末のかさ密度の最大値 **ペレット法で用いられる UO <sub>2</sub> 粉末のかさ密度の最小値
付帯工程の 有無	( 1点): (各燃料製造法に適用した際に) 工程数減少 ○ ( 0点): 工程数増減なし ( - 1点): 工程数増加 - ( 0点): 不明
評価点と記号	
各評価項目の合計点から判定 : 合計点が 1 以上で不明事項がない。(従来法に対する利点あり) ○ : 合計点が 0 (従来法と同等) : 合計点が -1 以下 (従来法に劣る可能性がある) × : 重大な理由で適用不可 (評価項目で 1 つでも × があると該当) : 不明事項あり (評価項目で 1 つでも - があると該当)	
検討を要する点	
実施例等が不足しており、更なる調査研究を要する項目 下線付きの内容は、適用不可となる " 重大な理由 " に相当	

表 3.3.1-2 ペレット法への適応可能性評価結果

No.	名称	原料	評価項目			評価	検討を要する点
			比 表面積	かさ 密度	付帯 工程		
1	固相熱分解	結晶	○	○	○	○	実施例なし
2	ADU 転換				○		焼結性良好
3	UPO 転換				○		ペレット粒径大 廃液発生
4	NITROX 法				○		処理時間が長い
5	噴霧熱分解	溶融塩			○		高生産性 セル内使用の不可が不明
6	攪拌層法				○		過去に実績あるが、ペレット法への適性が低い
7	流動層法					×	粉碎工程が必要 セル内メンテナンスが困難
8	マイクロ波脱硝法		○		○		MOX 実績
9	ADU 法			○	○		2 より廃液量大
10	AUC 法			○	○		廃液へ Uリ-ク9 より大
11	UPO 法				○		実施例なし
12	MDD 法				○	×	硝安を熱分解する危険性
13	COPRECAL 法			○	○	×	安定運転が困難
14	電解還元						粉碎工程が必要 エネルギー消費多
15	高温高圧水法				○		実施例あり
16	外部ゲル化法					×	粒子製造工程のコスト大
17	内部ゲル化法					×	粒子製造工程のコスト大

現在までに得られている情報に基づいて判断すると、ペレット法に適した粉末が製造できる可能性が高いのは、溶融塩を原料とする「ADU法」「AUC法」となる。ADU沈殿やAUC沈殿への転換は、既存の核燃料製造施設においても、UF<sub>6</sub>を出発原料として用いられている方法であり、製造方法として実績がある。

一方、硝酸ウラニル結晶の形状をほぼ保ったまま熱分解する「固相熱分解」「NITROX法」は、粉末の比表面積が高いなどの特徴があり、不明点があるものの、ペレット法原料として有望である可能性がある。また、硝酸ウラニル結晶を原料として、結晶形状を維持したまま他の沈殿へと転換を行う「ADU転換」「UPO転換」についても、同様である。評価を行うには、粉体物性の測定や、ペレット製造に関する詳しい検討が必要と考えられる。

マイクロ波脱硝法については、ペレット法に適用する粉体原料としては必ずしも優れてはいない可能性があるものの、セル内での取り扱いや、これまでの製造実績を考慮すると、現時点で最も実現可能性が高い方法と考えられる。

噴霧熱分解法や高温高圧水法については、粉体物性や生産性の点で優れている可能性があるが、セル内での使用の可否が明らかではない。この内、高温高圧水法、中でも超臨界状態の流体を用いた分離技術の再処理分野での利用が近年注目されており、セル内での使用が前提であることから、これらの目的で開発された技術をウラン酸化物製造に適用できる可能もある。

### 3.3.2 振動充填・被覆燃料への適応可能性評価

ここでは、3.2 項で検討した内容に基づき、2 章で調査した各種脱硝・転換方法に対し、それぞれの振動充填・被覆燃料への適応可能性に対する評価を行った。

振動充填・被覆燃料の両者については、理論密度に極めて近い高密度の球状もしくは非球状の高密度のウラン酸化物粒が必要と考えられ、求められる条件が類似しているために、評価は同時に行った。

評価方法を表 3.3.2-1 に示す。次に、評価結果を表 3.3.2-1 に示す。なお、ここでは、製造した粉末を、造粒等の機械的な成形操作（但し粉碎は除く）なしに適用することを想定している。

表 3.3.2-1 評価方法

評価項目	評価内容
粒径 ( $\mu\text{m}$ )	○ ( 0 点 ): $45^* < (\text{UO}_2 \text{ 粉末粒径の代表値}) < 1000^{**}$ × ( - ): $(\text{UO}_2 \text{ 粉末粒径の代表値}) < 45^*$ - ( 0 点 ): 不明 *振動充填・被覆燃料法で用いられる $\text{UO}_2$ 粉末粒径の最小値 **振動充填・被覆燃料法で用いられる $\text{UO}_2$ 粉末粒径の最大値
焼結密度 (%TD)	○ ( 0 点 ): $(\text{焼結密度の最大値}) > 95\% \text{TD}^*$ × ( - ): $(\text{焼結密度の最大値}) < 95\% \text{TD}^*$ - ( 0 点 ): 不明 *振動充填法で用いられる $\text{UO}_2$ 粉末の焼結密度の最小値
付帯工程の 有無	( 1 点 ): (各燃料製造法に適用した際に) 工程数減少 ○ ( 0 点 ): 工程数増減なし ( - 1 点 ): 工程数増加 - ( 0 点 ): 不明
評価点	
各評価項目の合計点から判定 : 合計点が 1 以上で不明事項がない。(従来法に対する利点あり) ○ : 合計点が 0 (従来法と同等)。但し、他技術からの類推で適合性があると見なした場合は、" " とする。 : 合計点が -1 以下 (従来法に劣る可能性がある) × : 重大な理由で適用不可 (評価項目で 1 つでも × があると該当) : 不明事項あり (評価項目で 1 つでも - があると該当)	
要検討点	
実施例等が不足しており、更なる調査研究を要する項目 下線付きの内容は、適用不可となる " 重大な理由 " に相当	

表 3.3.2-2 振動充填・被覆燃料への適応可能性評価結果

No.	名称	原料	評価項目			評価	検討を要する点
			粒径	焼結 密度	付帯 工程		
1	固相熱分解	結晶	○				焼結時のデータなし
2	ADU 転換						粒径データなし
3	UPO 転換						粒径データなし
4	NITROX 法						粒径データなし
5	噴霧熱分解	溶融塩	○				中空粒子が生じる可能性
6	攪拌層法		○		○		焼結時のデータなし
7	流動層法		○			×	<u>セル内メンテナンスが困難</u>
8	マイクロ波脱硝法		×			×	
9	ADU 法						粒径データなし
10	AUC 法						
11	UPO 法						粒径データなし
12	MDD 法		×			×	
13	COPRECAL 法			○	○	×	<u>安定運転が困難</u>
14	電解還元		○	○	○		酸化物電解法からの類推
15	高温高压水法						粒径データなし
16	外部ゲル化法		○	○	○	○	
17	内部ゲル化法		○	○	○	○	

現在までに得られている情報に基づいて判断すると、振動充填・被覆燃料に適した粉末が製造できる可能性が高いのは、「外部ゲル化法」「内部ゲル化法」となる。これらは元々これらの燃料を製造するために開発された技術である。

一方、電解還元法については、酸化物電解法との類似性から、高密度の  $\text{UO}_2$  顆粒が得られる可能性がある。これは、振動充填法のバイパック燃料として適用が有望であるが、試験による粉体物性等の評価が必要と考えられる。

また、「攪拌槽法」については、低活性度・緻密などの特徴をもつ粉体を得られることが知られている。このような特徴をもつ粉体は、ペレット製造用途に適しているとはいえないものの、高密度粒子で流動性の高い粒子を得る目的には適している可能性がある。評価を行うには、焼結時の密度や粒径等の粉体物性を測定する必要がある。

なお、その他の方法については、焼結した  $\text{UO}_2$  粉末の粉体物性に関する情報が少なく、評価できない。系統的な試験による評価が必要と考えられる。

### 3.4 評価結果のまとめ

ここでは、前節で評価した各脱硝・転換法の各燃料製造方法に対する適応性に基づき、脱硝・転換法を、それぞれの燃料製造法への適応性に応じて分類した。

はじめに、ペレット法への適応可能性評価結果を表 3.3.3-1 に示す。なお、適応性の分類において、表 3.3.1-2 の「 $\Delta$ 」が高適性、可能性有りが「○」及び「 $\square$ 」、困難が「 $\times$ 」、不明が「-」に対応している。

表 3.4-1 ペレット法への適応可能性評価結果

適用性の分類	対象技術	
	番号	名称
適性あり (○)	1	固相熱分解
	9	ADU 法
	10	AUC 法
可能性あり ( $\square$ )	6	攪拌層法
	8	マイクロ波脱硝法
困難 ( $\times$ )	7	流動層法
	12	MDD 法
	13	COPRECAL 法
	16	外部ゲル化法
	17	内部ゲル化法
不明 (-)	2	ADU 転換
	3	UPO 転換
	4	NITROX 法
	5	噴霧熱分解
	11	UPO 法
	14	電解還元
	15	高温高压水法

次に、振動充填・被覆燃料法への適応可能性評価結果を表 3.4-2 に示す。なお、適応性の分類において、表 3.3.1-4 の「」「○」及び「 (他技術からの類推)」が適性あり、可能性ありが「」、困難が「×」、不明が「-」に対応している。

表 3.4-2 振動充填・被覆燃料法への適応可能性評価結果

適用性の分類	対象技術	
	番号	名称
適性あり (○)	1 4	電解還元
	1 6	外部ゲル化法
	1 7	内部ゲル化法
困難 (×)	7	流動層法
	8	マイクロ波脱硝法
	1 0	AUC 法
	1 2	MDD 法
	1 3	COPRECAL 法
不明 (-)	1	固相熱分解
	2	ADU 転換
	3	UPO 転換
	4	NITROX 法
	5	噴霧熱分解
	6	攪拌層法
	9	ADU 法
	1 1	UPO 法
1 5	高温高压水法	

#### 4. おわりに

本評価では、一昨年度実施した「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」をもとに、各種脱硝・転換法によって得られる酸化物製品について、調査項目として以下に列記した性状・物性等を調査した。また、燃料製造の方法として、「ペレット法」「振動充填法」「被覆粒子法」を調査し、それぞれの手法にとってどのような物性の製品が適応するかを調査した。

次に、それぞれの脱硝・転換法による製品について、それぞれの燃料製造方法に対する適応性の評価を行った。その結果、「ペレット法」に対しては、原料である硝酸ウラニル結晶の形状を保ったまま熱分解する「固相熱分解法」、結晶形状を保ったまま他の化学形態へと転換する「ADU 転換法」「UPO 転換法」、硝酸ウラニルの溶融塩にアンモニアなどを添加して沈殿を形成する「ADU 法」「AUC 法」などが、ペレット製造の点で有望であることが示された。また、「振動充填法」「被覆粒子法」に対しては、元々これらの燃料製造を行うために開発された「外部ゲル化法」「内部ゲル化法」が有望であることが示された。また、「電解酸化法」についても、塩化物の溶融塩を原料とする「酸化物電解法」からの類推で、有望と考えられる。

## 5. 参考文献

- 1) 太田和明, 他: 硝酸ウラニルの脱硝方法及びその装置, 公開特許公報, 平 7-61819
- 2) 西村建二, 他: 二酸化ウラン粉末の製造方法, 公開特許公報, 平 3-261622
- 3) 八登唯夫, 他: 二酸化ウラン粉末の製造方法, 公開特許公報, 平 7-17717
- 4) Bechelard, et al: Process for the production of uranium trioxide having a large specific surface from hydrated uranyl nitrate, 米国特許公報, No.4585634
- 5) Bechelard, et al: Process for the preparation of pulverulent metallic oxides from metallic nitrates, 米国特許公報, No.4687601
- 6) William H. Hedly, et al: Flame denitration and reduction of uranium nitrate to uranium dioxide, 米国特許公報, No.3041136、
- 7) 高橋芳晴, 他: 核燃料用粉末の製造方法, 公開特許公報, 平 8-184690
- 8) シャール ジルベール, 他: 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, 公開特許公報, 平 9-501906
- 9) ファロン ロベール, 他: 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, 公開特許公報, 平 11-513967
- 10) C.D.Harrington et al: Uranium Production Technology, D.Van Nostrand Company(1960)
- 11) 田中 皓, 他: 硝酸ウラニルからの三酸化ウランの製造方法, 公開特許公報, 昭 59-39375
- 12) 田中 皓, 他: 硝酸ウラニルまたはノおよび硝酸プルトニウムの脱硝装置, 公開特許公報, 昭 60-31765
- 13) 田中 皓, 他: 流動層反応方法およびその装置, 公開特許公報, 昭 60-45933
- 14) 田中 皓, 他: 流動層反応塔用固気分離装置, 公開特許公報, 昭 60-45934
- 15) R.W.McKee et al: "A survey of the application for the fluidized-bed UNH denitration process at hanford", HW-47639(1956)
- 16) S.Simecek et al: "The integrated fluid-bed system", MCW-1478(1963)
- 17) A.G.Fane et al: "The thermal denitration of uranyl nitrate in a fluidised bed reactor", AAEC/E-284(1974)
- 18) 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)
- 19) 川戸喜美: "スクリュウ式連続脱硝装置の開発", 動燃技報, No.60-3(1986)
- 20) 細馬隆, 他: "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)
- 21) 木原義之, 他: "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)
- 22) 高橋芳晴: 連続脱硝装置, 公開特許公報, 平 6-94889
- 23) 吉村忠宏: 脱硝・焙焼装置, 公開特許公報, 平 11-101889

- 24) 田中泉, 他: 脱硝・焙焼・還元システム, 公開特許公報, 2001-215295
- 25) 半沢正利, 他: "脱硝転換設備概念の成立性調査", 核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書, JNC TJ9420 2003-002(2003)
- 26) 伊藤正徳, 他: MOX 燃料製造技術～我が国の製造技術・実績と MOX 燃料に関する必須知識～, 日本原子力情報センター, p55(1999)
- 27) J.L.Woolfrey et al: "The preparation and calcination of ammonium uranates - a literature survey - ", AAEC/TM-476(1968)
- 28) P.A.Haas: "A comparison of processes for the conversion of uranyl nitrate into ceramic-grade UO<sub>2</sub>", Nuclear Technology, Vol.81, 393(1988)
- 29) Bechelard, et al: Process for the preparation of pulverulent metallic oxides from metallic nitrates, 米国特許公報, No.4687601
- 30) 長谷川伸一, 他: 粒状酸化ウランの製造方法, 公開特許公報, 平 5-221649
- 31) R.E.Lerch, et al: "Nuclear Fuel Conversion and Fabrication Chemistry", Radiochimica Acta, Vol.36, 75(1984)
- 32) F.G.Kitts: "Pilot-scale demonstration of the modified direct denitration process to prepare uranium oxide for fuel fabrication evaluation", ORNL/TM-12726(1994)
- 33) 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)
- 34) 太田和明, 他: ウラン酸化物の回収方法, 公開特許公報, 平 9-33688
- 35) 比内 浩, 他: "パイパック燃料の振動充填試験(1)", 日本原子力学会「2002 春の年会」, 神戸商船大学, 2002.3, N45, p776
- 36) 重留義明, 他: "Comparison of the fuel performance for advanced FBR cycle system(FUJI project)(5)", 日本原子力学会「2003 秋の大会」, 静岡大学, 2003.9, H23, p456
- 37) 川崎 始, 他: 酸化ウラン粉末の製造方法, 公開特許公報, 平 11-11950
- 38) 富田 豊, 他: "外部ゲル化法による小粒径粒子製造技術開発", 日本原子力学会「2002 春の年会」, 神戸商船大学, 2002.3, N41, p772
- 39) 船坂英之: "実用化戦略調査研究フェーズ の成果と今後の計画～燃料サイクルシステム～", 日本原子力学会「核燃料新技術と応用」第二回研究専門委員会, 2001/10/25
- 40) 鈴木政浩, 他: "振動充填燃料の充填技術開発(3)", 日本原子力学会「2001 秋の大会」, 北海道大学, 2001.9, K38, p646
- 41) V.N.Vaidya, et al: "A study of chemical parameters of the internal gelation based sol-gel process for uranium dioxide", Journal of Nuclear Materials, Vol.148, 324(1987)
- 42) 核燃料サイクル開発機構: (URL) <http://www.jnc.go.jp/kaihatsu/fbr/index.html>

- 43) 核燃料サイクル開発機構，他：”高速増殖炉サイクルの実用化に向けた調査研究”，パンフレット，p6(2001)
- 44) (社)日本粉体工業技術協会：粉体成形ハンドブック，1版，日刊工業新聞社，p417(1986)
- 45) 中林重俊：”ウラン燃料製造における再転換技術の現状”，日本原子力学会 核燃料部会 第16回「核燃料・夏期セミナー」，2001/7/12
- 46) 核燃料サイクル開発機構：(URL) <http://www.jnc.go.jp/kaihatsu/fbr/index.html>
- 47) 日本原子力研究所：(URL) <http://www.jaeri.go.jp/jpl/publish/01/ff/ff30/tech01.html>

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) 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（9件）
  - 脱硝×ウラニル（0件）
  - 脱硝×プルトニウム（3件）
  - 脱硝×塩（5件）
  - 脱硝×液（3件）
  - 脱硝×触媒（2件）
  - 脱硝×低温（0件）
- ・ 検索期間： 2001～2003年

(2) 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

- ・ 検索項目： 要約+請求の範囲
- ・ 検索キーワード：
  - （脱硝+転換）×（ウラン+ウラニル+プルトニウム）（67件）
  - （脱硝+転換）×酸化物（1187件）
  - （脱硝+転換）×硝酸（226件）
- ・ 検索期間： 1993～2003年