

回収ウランの反応性向上に係る検討

平成 7 年 6 月

動力炉・核燃料開発事業団
人形峠事業所

要 旨

村下 信二¹⁾, 松原 悌二²⁾, 和泉 昌弘³⁾
岩田 顕¹⁾, 天本 一平¹⁾

製錬転換施設の転換用原料である回収ウラン UO_2 は、これまで同施設で実施された小規模試験や中規模試験において、 UF_6 転換に係る反応性改善について各種知見が得られてきたが、「回収ウラン転換実用化試験研究」において連続運転を実施していく上で、製品収率や稼働率の向上を目指して、さらなる基礎データを取得する必要がでてきた。本基礎試験は、「回収ウランの反応性向上」について、水和前処理から F_2 フッ化に至る基礎試験を、ピーカと熱天秤を使用して実施し、以下の結果を得ることができた。

- (1) 水和前処理において UO_2 を水和することにより、 UO_2 の反応性を向上することができる。水和のために供給する水の量は、製品収率に鑑みると、 H_2O/UO_2 mol 比で2以上にすることが好ましく、2.4が最大値であった。
- (2) UO_2 を水和することにより UO_2 水和物が生成されるが、水和物の形成状態は、 UO_2 粉体の粒度に因るところが大きく、より活性な微細粒子から構成される粉体については、水を添加することにより粉体が凝集してしまうため、水和を実施することが非常に困難である。従って、微細粒子の水和には、粒径の大きな粉体を混合させてやる必要がある。
- (3) 水和による比表面積は、純水添加量に比例して増大するものと考えられていたが、 H_2O/UO_2 mol 比で、2より2以下の方が大きくなることがわかったため、写真等を参考にウラン水和物生成プロセスについて考察してみた。そして、比表面積の増大が必ずしもウランの反応性向上に寄与しない事実をみつけ、今後の反応性改善の課題のひとつとした。

1) 人形峠事業所 環境資源開発部 転換技術開発課
2) 三菱マテリアル(株)
3) 検査開発(株)

目 次

1. 目的	1
2. 経緯	1
2.1 小規模試験	1
2.2 水和装置の連続化	5
2.3 中規模試験	5
3. 試験	9
3.1 概要	9
3.2 試薬及び試験装置等	9
3.3 試験方法	10
3.4 試験結果及び考察	11
3.4.1 UO_3 の溶解率	11
3.4.2 試料の性状	11
3.4.3 水和試験結果	16
3.4.3.1 未分級原料の水和	16
3.4.3.2 210 μm 以下の粉体（微細粒子からなる粉体）	18
3.4.3.3 210 μm 以上の粉体（大粒径の粒子からなる粉体）	19
3.4.4 水和 UO_3 脱水試験結果	28
3.4.5 H_2 還元～ F_2 フッ化試験結果	38
3.5 まとめ	41
3.6 試験結果の運転への反映	43
4. あとがき	45
参考文献	46

1. 目的

製錬転換施設では、平成3年度から「回収ウラン転換実用化試験研究（以下、「実用化試験」という）」を国内電気事業者¹⁾と共同で実施している。実用化試験には、各電気事業者の所有する回収ウランを転換用原料として使用している。

原料回収ウランの化学形態は、通常、三酸化ウラン（以下、「 UO_3 」と記す）とされているが、使用済燃料を再処理したときの条件に起因する物理的性状や機械的性状等の相違が、転換挙動にさまざまな影響を与えることが、実用化試験でわかった。

よって、今後の回収ウラン転換を効率的に行い、かつ製錬転換施設の稼働率のさらなる向上を目指して、回収ウランの物性と転換挙動に係る基礎的な知見を取得すべく、本試験を実施することとした。

2. 経緯

2.1 小規模試験

回収ウラン転換試験については、昭和57年4月から昭和58年8月にかけて、図-2.1.1に示す工程から構成されるウラン転換試験設備（処理能力：10 mol/h）において実施され、昭和59年3月に「回収ウラン転換試験 反応性改善試験第1報」としてとりまとめられている。

以下に、その試験結果概要を示す。

(1) UO_3 ブレンディング試験

可視流動床設備を用いて、収納容器毎に濃縮度が異なる再処理回収 UO_3 のブレンディングを実施した結果、0.05wt. %の範囲内で濃縮度の均一性が得られた。

(2) 粉砕・分級試験

小規模試験に使用した再処理回収 UO_3 は、平均粒径500 μm 程度の緻密で固い球状の粒子であった。従って、水和効率の向上に適した粒径にするために、平均粒径を100～200 μm 程度に粉砕・分級を行った。粉砕・分級に当たっては、後工程に使用できない微粉²⁾（44 μm >）の発生量を抑制するために、粉砕機のスクリーンメッシュサイズを大きくし、かつ、滞留時間を短くすることにより、微粉発生率

1) 東京電力(株)、北海道電力(株)、東北電力(株)、中部電力(株)、北陸電力(株)、関西電力(株)、中国電力(株)、四国電力(株)、九州電力(株)、日本原子力発電(株)、日本原燃(株)

2) 微細粉体は、流動床における流動特性が悪く、またフィルタ閉塞の原因になることが、これまでの転換試験により知られている。

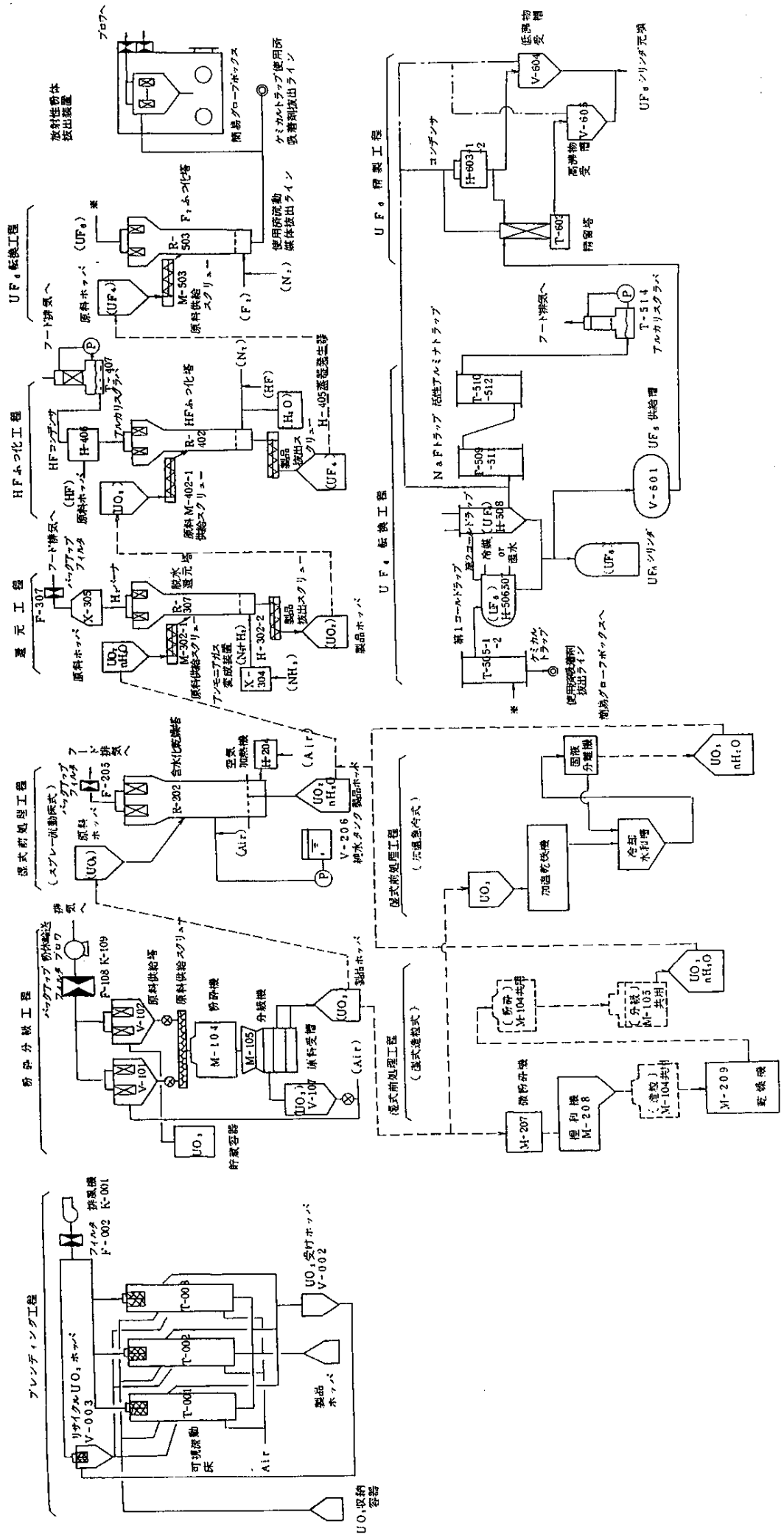


図-2.1.1 ウラン転換試験設備主要工程フローシート

を処理量の約18%にすることができた。しかしながら、処理能力は設計値の70%程度に減少した。

粉碎・分級後の粉体分布則はほぼGaudin-Schumann の法則に従うことを確認した。

(3) 水和前処理試験

UO₃ 水和物は、一般的に、脱水することにより粉体物性に変化が起こり、次工程以降の反応性が向上することが知られている。即ち、反応性の悪い原料UO₃ は一度水和して、さらに脱水することにより活性化することができる。

水和UO₃ を生成するにあたり、粉体状のUO₃ は凝集性が極めて強く、水の供給方法によっては、大きな塊状になることを踏まえた上で、最適水和条件を設定する必要がある。小規模試験では、総添加水量、水添加速度、攪拌条件、水和温度等をパラメータとしてUO₃ 水和条件を検討した結果：

- ・水添加速度が、20ml/min 以下の場合、2.8～3.0 mol-H₂O/mol-U までは凝集粉は発生しない；
- ・水添加速度が20ml/min 以上の場合、水を2.5 mol-H₂O/mol-U 添加したときから凝集粉の発生が著しくなった；
- ・攪拌回転数は遅いほど凝集粉の発生は少なく、発熱による温度の上がり方は緩やかであった；
- ・水和処理によりUO₃ 粉体の粒径が大きくなった；
- ・微粉（44 μm）を水和処理した場合、凝集粉の粒径は250 μm 以上に集中した；
- ・塊状UO₃ の大きさや割合は操作条件により異なるが、5～30mm φ程度で全体の1～10vol %程度であった；
- ・水和UO₃ は、原料粉碎後のUO₃ に比べて比表面積が約3～6倍大きくなっていった。ただし、増加割合は水和処理方法により異なる；
- ・水和中の反応温度が100℃のように高い場合は、UO₃・2H₂Oはほとんど生成されなかった；
- ・UO₃・2H₂Oの脱水を行うと、200℃でUO₃・0.8H₂O、450℃でγ-UO₃ になった；
- ・UO₃・2H₂Oは攪拌翼及び側壁に付着して生じた凝集粉を含んでいるため、水和処理後、分級後、脱水還元工程へ送る必要があった；
- ・粉体の比表面積は、水和、脱水により1 m²/g 以下から3 m²/g 程度まで増加することを確認した。

H₂還元試験（ここでは記載内容の内、連続還元試験のみを対象とした）

水和後のUO₃をH₂還元した結果：

- ・各種反応条件によって生成した二酸化ウラン（以下、「UO₂」）と記す）の粉体物性は異なったが、還元率は良好で常に90%以上であった；
- ・反応性のよいUO₂を生産するため、UO₂の比表面積を大きくする反応条件を確立する必要があった。UO₂の比表面積を大きくするには、水和UO₃の脱水と還元を同時に行い還元時間を短縮する方法が有効であることがわかった；
- ・水和UO₃還元前後の粒度分布の変化から、還元後のUO₂の粒径が全体に小さくなる傾向にあるが、これは熱的影響による収縮と流動による粉砕が原因であるように考えられる；
- ・脱水・還元温度が高いと嵩密度は大きくなり、粒子の縮小が起きていると推定される。しかしながら、550℃以下では温度との関係は見られず、嵩密度は3.3～3.5 g-UO₂/cm³に集中した；
- ・還元温度と比表面積の関係は、温度が高い程比表面積は小さくなった。しかしながら、500～550℃では影響は小さい。また反応時間の短い方が比表面積は大きい傾向にあった；
- ・連続還元試験の結果、滞留量10～15kg-UO₂、平均滞留時間3.3～6.3時間の範囲ではUO₂の還元率はほぼ一定であり、また、O/U比は2.08～2.14であった。

(5) HFフッ化試験

一般にHFフッ化反応は高温かつ発熱反応のため、UO₂の表面が焼結され易く反応性は良好とはいえない。特に乾式法で生成されたUO₂は反応率が60%程度で飽和してしまうことがこれまでの試験で確かめられている。

しかしながら、HFフッ化反応は、H₂還元と同時に脱水を行うことにより大きく改善され、常時90%以上の反応率が得られるようになった。

HFフッ化試験の結果：

- ・HFフッ化流動層に適したUO₂粉体は、流動性の観点から平均粒径100～200μm、安息角50°以下、反応性の観点から比表面積が約3 m²/g以上と考えられる。
- ・フッ化反応温度400～450℃、HF濃度50～70vol%において、最終反応率に差はなかった。

(6) F₂ フッ化試験

HFフッ化反応率が90%以上、かつ、F₂ フッ化反応温度が420 °C以上であればF₂ 利用率は90%近くまで上昇した。

UF₄ のフッ化反応速度と比較したところ、UO₂ のF₂ 反応速度は約1/10であった。

2.2 水和装置の連続化

小規模試験では、各工程における反応性改善を目指して、原料UO₃ を製品UF₆ に転換してきた。小規模試験の結果、反応性の改善に寄与する工程は、水和前処理工程と、脱水・還元工程であることがわかった。

しかしながら、小規模試験に使用したパワーニーダと呼ばれる湿式造粒装置（図-2.2.1参照のこと）では、連続的に水和物の製造ができないため、新たにパグミキサ（図-2.2.2参照のこと）を導入し、パグミキサによるUO₃ 最適水和条件の確立を図り、以下の結果を得ることができた：

- ・水和時の製品温度は、40～50°Cに設定することにより、UO₃・2H₂Oを生産することができた。このときの水の添加量は、H₂O/UO₃、モル比で2.0～2.4であった；
- ・パグミキサ内における製品滞留時間は1時間以上であればよい；
- ・UO₃・2H₂Oができたときの伝熱係数は、300～800kcal/m²hr°C、また、そのときの総発熱量は、120～180kcal/hr kg-Uであった。

2.3 中規模試験

中規模試験に係る運転は、昭和63年から平成元年にかけて、製錬転換パイロットプラント及びウラン転換試験設備の一部を使用して実施しており、約40t-Uの回収ウランをUF₆ に転換している。この内、水和前処理工程からHFフッ化工程までは、ウラン転換試験設備を利用しており、また、F₂ フッ化工程は、製錬転換パイロットプラントの設備（図-2.3.1参照のこと）を使用している。

運転条件は、小規模試験で得られた結果に基づき設定しているため、今回の調査では反応性改善に関する新たな知見を中規模試験結果から見いだすことはできなかった。

粉体混合機の基本仕様

名 称	パワーニータ PK-350 DALTON製
処 理 量	9.4~13ℓ
攪 拌 槽 形 状	350φ×350H(mm)
回 転 数	180~350rpm
モ ー タ 出 力	3.7kW
攪 拌 翼	3枚

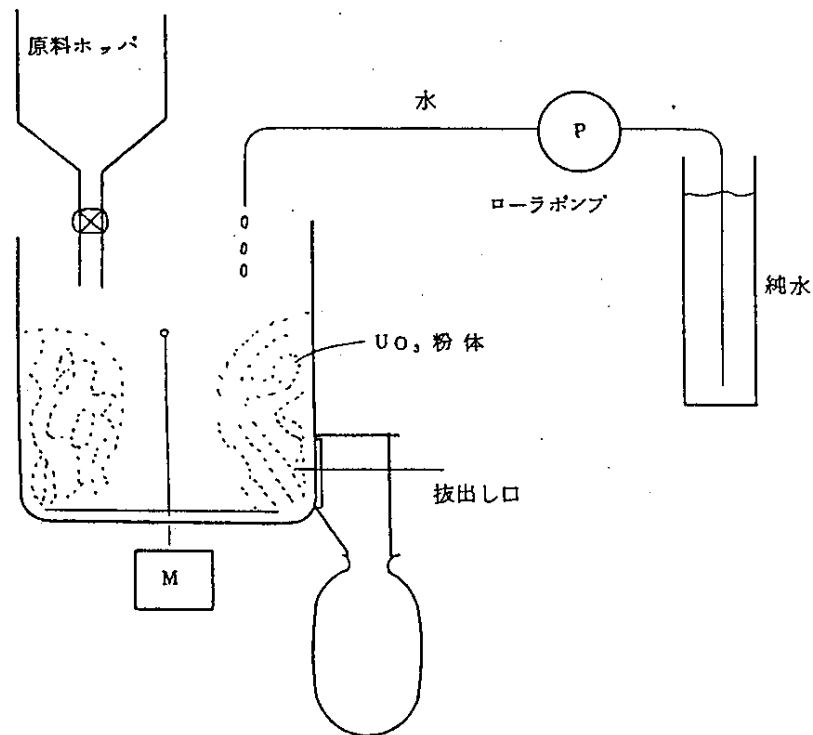
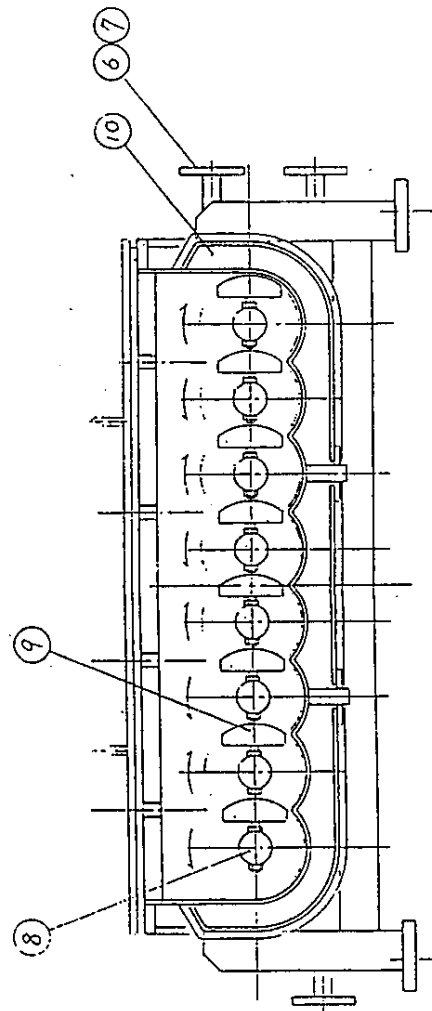
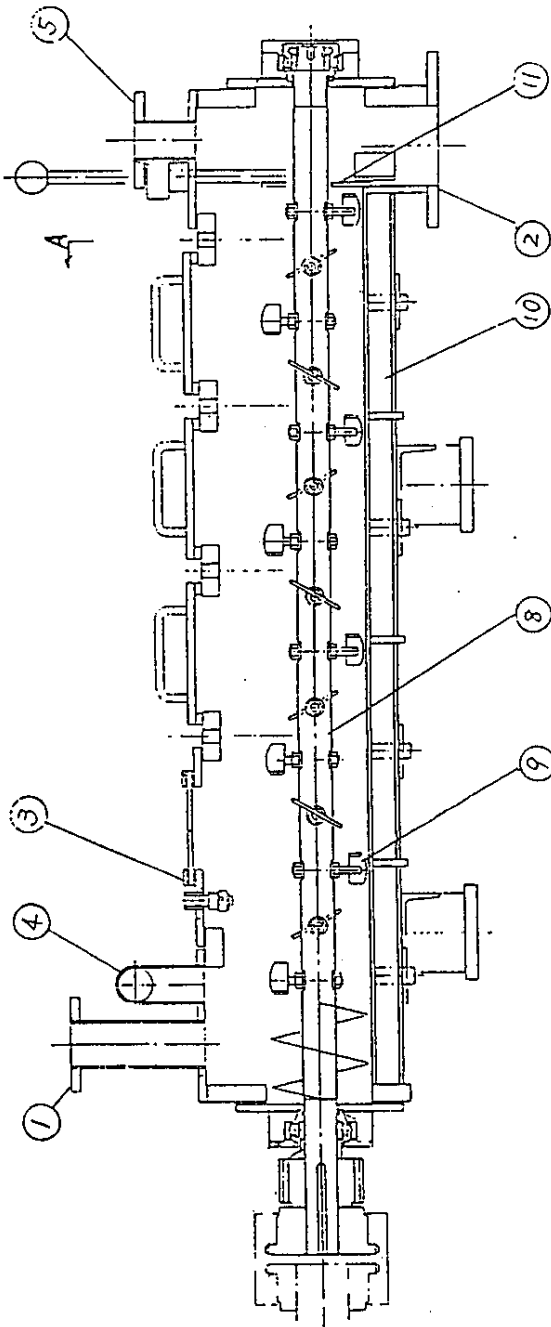


図-2.2.1 湿式造粒装置概念図

番号	名称	仕様
①	粉体入口	口
②	粉体出口	口
③	純水入口	口
④	ガス入口	口
⑤	ガス出口	口
⑥	熱媒体入口	口
⑦	熱媒体出口	口
⑧	シフト	ト
⑨	パッド	ルト
⑩	ジヤケット	ット
⑪	排出口	ンバー

型式	仕様
パグミキサー型	
材質	SUS304
使用温度	50℃
使用圧力	大気圧
外形寸法	
	縦 1284 mm
	横 879 mm
	高さ 243 mm



△矢視

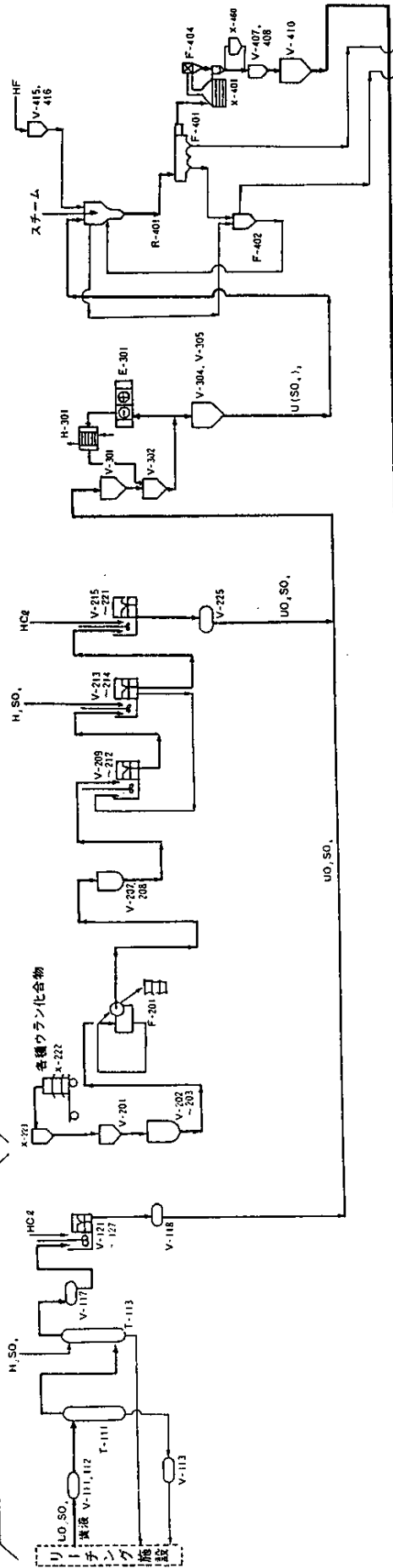
図-2.2.2 パグミキサ

沈殿乾燥工程

電解還元工程

溶解精製工程

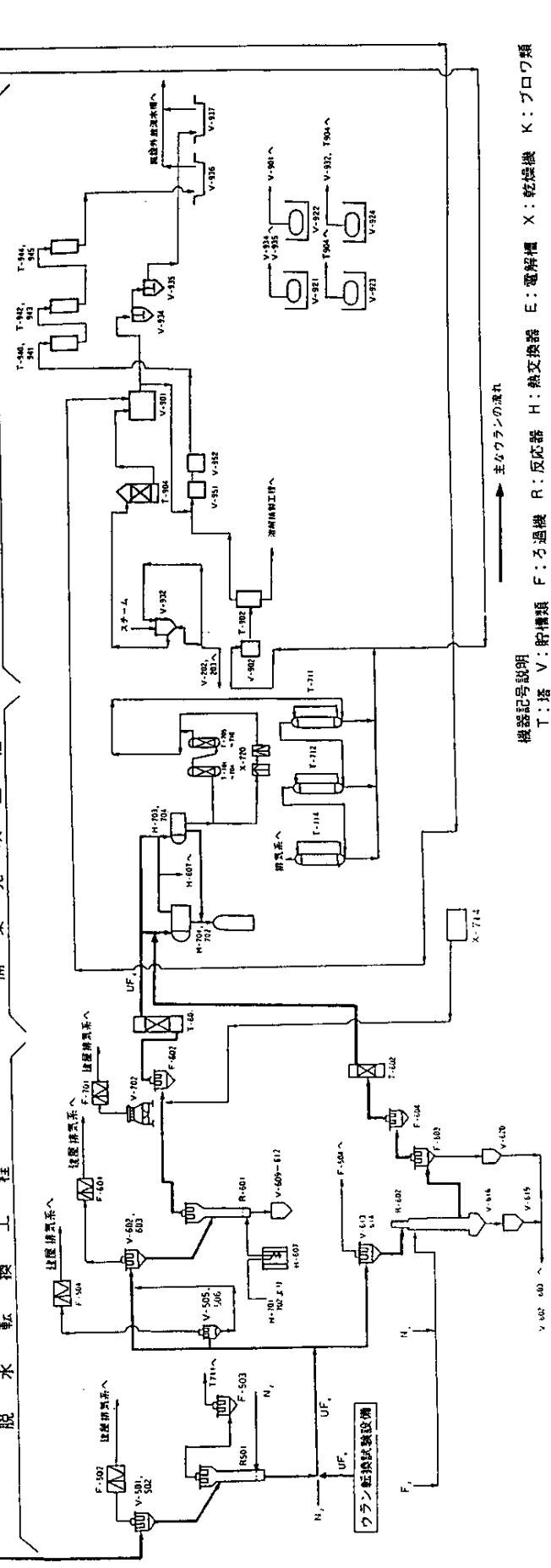
貴液精製工程



廃液処理工程

捕集充填工程

脱水転換工程



機器記号説明

- T: 塔
 - V: 貯槽類
 - F: ろ過機
 - R: 反応器
 - H: 熱交換器
 - E: 電解槽
 - X: 乾燥機
 - K: プロワ線
- (製錬転換、昭和63.5)

図-2.3.1 製錬転換パイロットプラント主要フローシート

3. 試験

3.1 概要

「2. 経緯」で述べたように、小規模試験において、製錬転換施設を用いた回収ウラン転換条件については検討がなされ、それらの結果が中規模試験運転時に反映されてきている。しかしながら、中規模試験までは、運転を各小工程毎に回分式に行ってきたこと、原料UO₃の粒径を100～200 μmの範囲に揃えた上で試験を行ってきたこと等の条件が付随していた。

今回の実用化試験は、全工程の連続運転や東海事業所再処理工場から搬入した原料UO₃の粒径が数ミクロンから数ミリメートルまで広範囲に分布していること等これまで経験していない条件下で実施している。平成6年8月から平成7年3月まで行った第1回目のキャンペーンにおいても原料の性状に起因する多くの問題が発生したため、その一部を本試験にて解決することとした。

3.2 試薬及び試験装置等

(1) 試薬

- ・回収ウランUO₃（貯蔵容器番号 0006）
- ・純水（工業用水をろ過、蒸留し、さらにイオン交換して精製した水：電気伝導度 $3 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ ）
- ・H₂ガス（純度 99.99 %）
- ・HFガス（純度 99.9 %）
- ・F₂ガス（純度 99.9 %）

(2) 試験装置等

- ・100 mlガラスビーカー
- ・ポリプロピレン製サンプリング容器（容量 250ml, 蓋付き）
- ・器具乾燥機（UO₃保温用）：アドバンテック東洋(株)製 FP-612
- ・器具乾燥機（付着水脱水用）：ヤマト社製 DK-42
- ・比表面積計：(株)島津製作所製 流動式比表面積自動測定装置（フロー72300）
- ・粒度分析計：ニッキソー社製 9210 SRA
- ・ビデオマイクロスコープ：スカラ社製 VMS-110
- ・X線回折装置：(株)島津製作所製 XD-3A型
- ・電気炉（結晶水脱水用）：アドバンテック東洋(株)製 OPM-42D

3.3 試験方法

(1) UO_3 溶解試験

ガラス製ビーカーに約10g UO_3 の回収ウラン UO_3 を入れ、50mlの純水を添加した後、室温及び50℃の温度で2時間放置し、 UO_3 の溶解率の測定を行う。

(2) 水和試験

ポリプロピレン製サンプリング容器に100g UO_3 の回収ウランを入れ、容器を45℃に保温しつつ、45℃に加熱した純水を、エッペンドルフピペッターで、少量ずつ添加する。純水を添加したサンプリング容器は、蓋をした上、震盪し、 UO_3 と純水を十分に捏和する。捏和した UO_3 は、保温、熟成させ、一定量の純水を添加し終わるまでこの動作を繰り返す。

(3) 水和 UO_3 の脱水

「(1) 水和試験」で捏和した各 UO_3 水和物約 30gを白金るつぼに入れ、電気炉（炉内に窒素ガス導入ができるように改造したもの）にて、窒素雰囲気350℃で2時間加熱する。また、比較用として、同様の試料を窒素雰囲気550℃で2時間加熱して、結晶水及び付着水の脱水を行う。

(4) H_2 還元～ F_2 フッ化

「(1) 水和試験」で捏和した UO_3 水和物を熱天秤を用いて、 H_2 還元、HFフッ化及び F_2 フッ化を順次行う。一試験当たりの試料使用量は20mg程度とする。

3.4 試験結果及び考察

3.4.1 UO_3 の溶解率

水和試験に先んじて、試験に使用する UO_3 の溶解率を知るために、「3.3 試験方法 (1) UO_3 溶解試験」に従い、 UO_3 溶解試験を実施した結果、表-3.4.1.1 に示す結果を得ることができた。

即ち、本試験に使用する UO_3 の純水に対する溶解率は、試料を十分な量の純水中に2時間浸漬した結果、室温～50°Cの条件において、1.72～1.76%¹⁾であった（一般的に、 UO_3 は水にやや溶解することが知られているが²⁾、正式な溶解率を記載した文献を見いだすまでには至らなかった）。

なお、東海事業所・再処理工場の分析結果によると、本試料は、約0.35%の硝酸根を含有しており、可溶性の硝酸ウラニル ($UO_3(NO_3)_2$) が試料中に一部形成されているものと考えられる。

表-3.4.1.1 UO_3 溶解試験結果

項目 雰囲気温度	UO_3			UO_3 溶解液pH値	
	試料量	溶解量	溶解率	溶解前	溶解後
室温	12.14g	213.9 mg (0.0009mol)	1.76%	5.59	4.76
50°C	8.96g	153.8 mg (0.0006mol)	1.72%	5.59	—

試験条件：純水使用量 50 ml
放置時間 2時間

3.4.2 試料の性状

小規模試験及び中規模試験を通して、原料 UO_3 を転換するための最適粒径が、100～200 μm の範囲にあることがわかった。しかしながら、実用化試験に使用する原料の粒度分布は広範囲に広がっているため、 UO_3 粒度がウラン転換に与える影響を確認することを目的として、 UO_3 貯蔵容器番号0006の原料から試料を採取し、210 μm を境界に未分級の試料、粒径が210 μm 以上の試料及び

1) 本試験結果及び考察における「%」は、特に注釈をしない限り、重量百分率を意味する。
2) ICRP Publication 30 及び ICRP Publication 54 における区分では UO_3 を「吸入のクラスW, $f_1 = 0.05$ 」としている。「吸入のクラスW」とは、溶解し易い6価のウラン化合物よりも溶けにくいウラン化合物のことである。

210 μm 以下の試料にふるい分けをして、3種類の試料を用いた試験を実施した。
各試験試料の性状を表-3.4.2.1に示す。

同表によると：

- (1) 各試料の粒度分布は図-3.4.2.1~3に示すとおりであり、
- (2) 比表面積について、粒径が小さい試料の比表面積 ($0.60\text{m}^2/\text{g}$) は、粒径が大きい試料 ($0.20\text{m}^2/\text{g}$) の3倍ある。比表面積が反応に影響を与える関係式を下記に示す(参考)。

$$r_{mi} = k_i a_p (C_i - C_{is}) \dots\dots\dots (3.4.2.1 \text{ 式})^{1)}$$

ここで k_i : 液境膜物質移動係数
 a_p : 反応系単位体積基準の固体粒子表面積
 C_i : 流体本体における成分 i の濃度
 C_{is} : 粒子表面における成分 i の濃度

物質移動速度 r_{mi} は、反応系単位体積基準の固体粒子表面積 a_p と比例関係にあり、 a_p が増加することにより r_{mi} も増加するため、総括反応速度が増大する。

表-3.4.2.1 原料 UO_3 物性測定結果

貯蔵容器番号	粉体粒径	粒度分布	比表面積	備 考	水和前の写真
0006	未分級	図-3.4.2.1 参照のこと	$0.24\text{m}^2/\text{g}$	橙色の試料中に鮮やかな黄色の粉体が目視で確認されたが X線回折装置による測定結果黄色の粉体も「 γUO_3 」と判断される。	図-3.4.2.1 参照のこと
	<210 μm	図-3.4.2.2 参照のこと	$0.60\text{m}^2/\text{g}$	鮮やかな黄色の粉体が目視で確認されたが、X線回折装置による測定結果「 γUO_3 」と判断される。	図-3.4.2.2 参照のこと
	≥ 210 μm	図-3.4.2.3 参照のこと	$0.20\text{m}^2/\text{g}$	橙色の粉体が目視で確認され X線回折装置による測定結果「 γUO_3 」と判断される。	図-3.4.2.3 参照のこと

1) 「改訂四版 化学工学便覧」P.1434 (20.82) 式参照のこと。

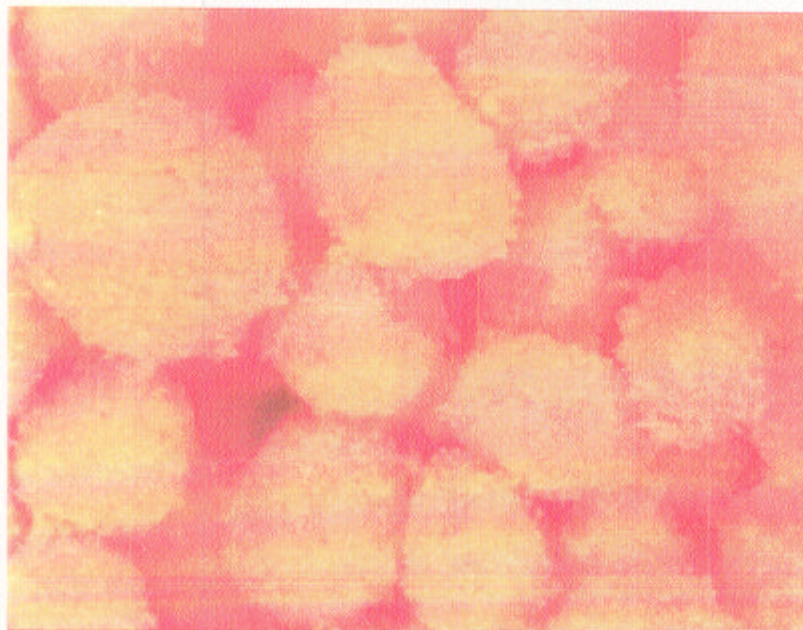
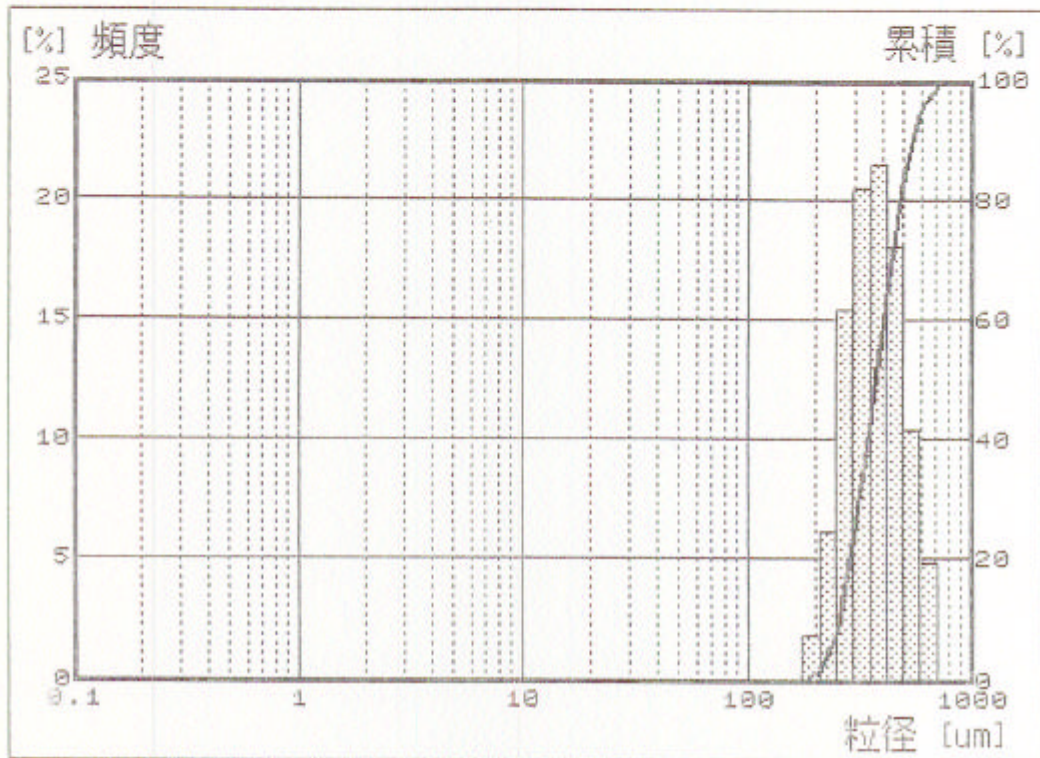
※※

粒度分布測定結果

※※

** Microtrac(FSA) **

RUN No.	0	サンプルタイム	10 (sec)
ID-1	U03 0006	計測使用レンジ	0.69 - 704.00 (μm)
ID-2		データアドレス	161
計測日付	04/26/95	コメント	
計測時間	14:28	備考	



※要約データ※
 DV = 0.0609
 10% = 254.91 (μm)
 50% = 367.50 (μm)
 90% = 538.64 (μm)
 MV = 383.03 (μm)
 MA = 353.63
 CS = 0.017 (m³/cc)
 SD = 110.75
 Loading Index
 1.00
 Laser Intensity
 0.926

図-3.4.2.1 水和前の写真とその粒度分布 (未分級)

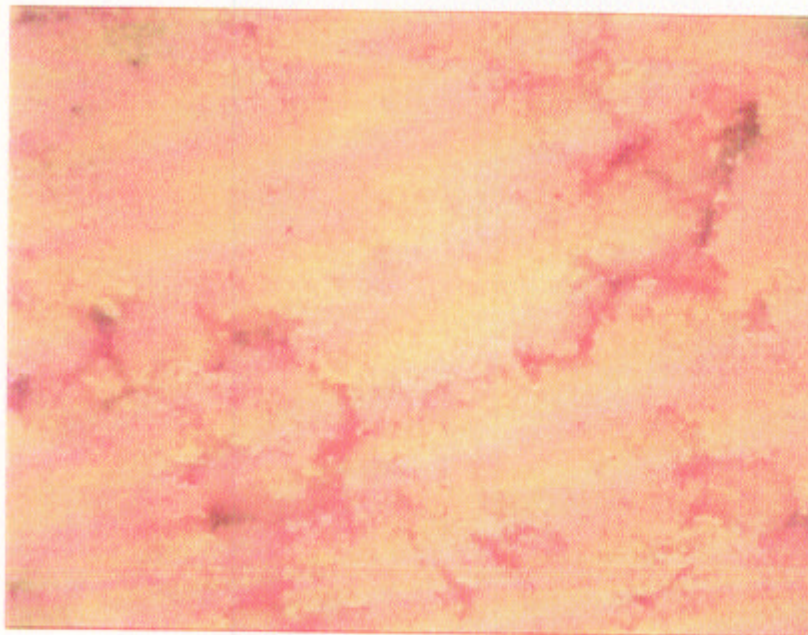
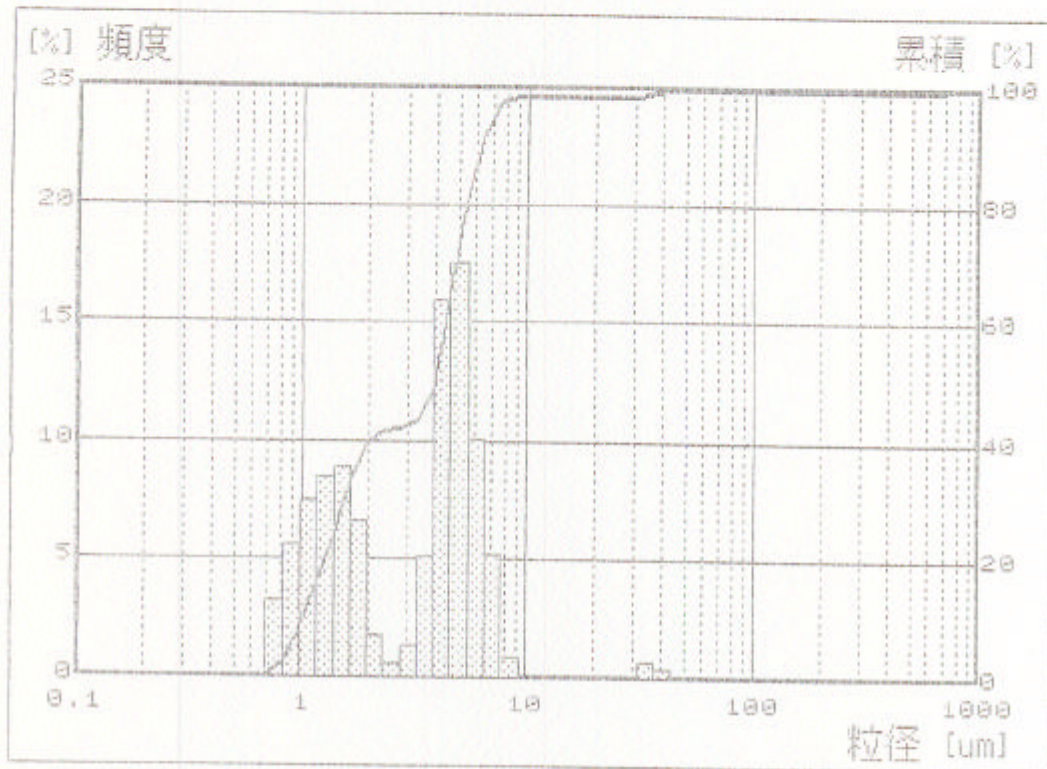
※※

粒度分布測定結果

※※

** Microtrac(FSA) **

RUN No.	0	サンプルタイム	10 (sec)
ID-1	UO3 <210um	計測使用レンジ	0.69 - 704.00 (μm)
ID-2		データアドレス	291
計測日付	05.09.95	コメント	
計測時間	14:08	備考	



※要約データ※

DV = 0.0325
 10% = 1.00(μm)
 50% = 3.93(μm)
 90% = 6.18(μm)
 MV = 3.80(μm)
 MA = 2.13
 CS = 2.812(m³/cc)
 SD = 2.23
 Loading Index
 0.97
 Laser Intensity
 0.953

図-3.4.2.2 水和前の写真とその粒度分布 (<210 μm)

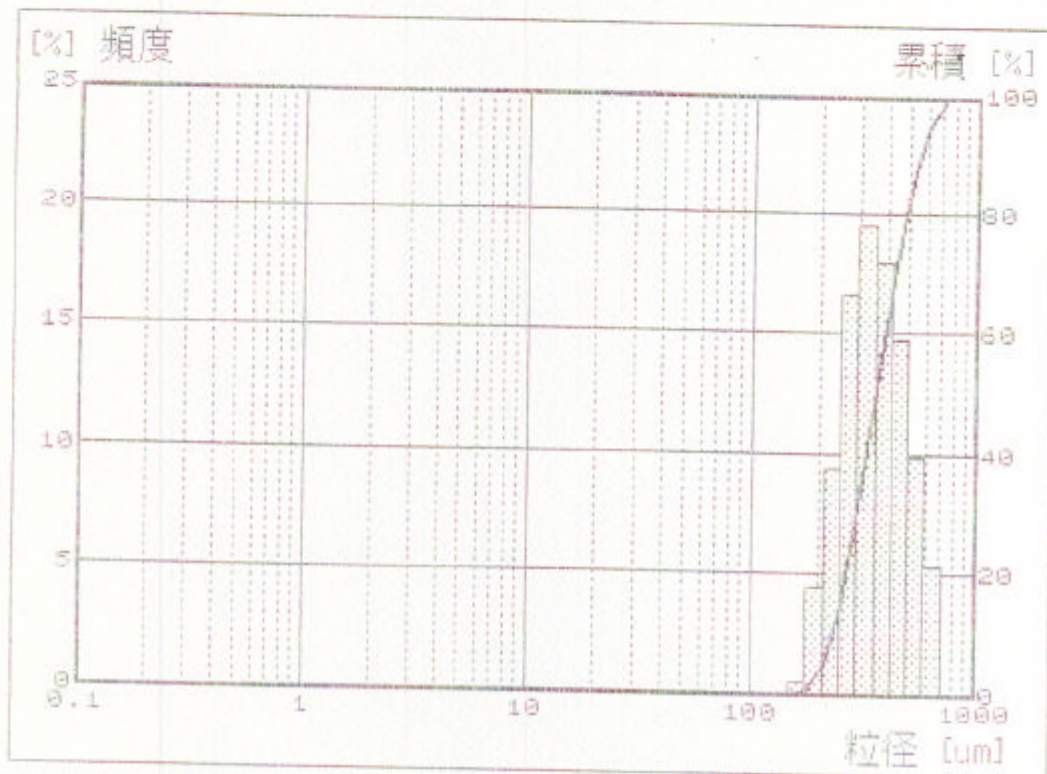
※ ※

粒度分布測定結果

※ ※

** Microtrac(PSA) **

RUN No.	0	サンプルタイム	10 (sec)
ID-1	UO3 >210um	計測使用レンジ	0.69 - 704.00 (μm)
ID-2		データアドレス	220
計測日付	04/28/95	コメント	
計測時間	10:56	備考	



※要約データ※

DV = 0.0764
 10% = 230.78 (μm)
 50% = 347.97 (μm)
 90% = 542.28 (μm)
 MV = 368.82 (μm)
 MA = 333.50
 CS = 0.018 (ml/cc)
 SD = 121.41
 Loading index
 1.00
 Laser intensity
 0.950

図-3.4.2.3 水和前の写真とその粒度分布 (>210 μm)

3.4.3.1 未分級原料の水和

「3.4.1 原料の性状」の項で試料に用いた UO_3 を、

- ・ 未分級の粉体
- ・ $210\ \mu\text{m}$ 以下の粉体
- ・ $210\ \mu\text{m}$ 以上の粉体（大粒径の粉体）

に分類し、水和を行ったが、最初に未分級原料についての試験結果を述べる。

水和条件は、「3.3 (2) 水和試験」で示したとおりであるが、純水の添加量は、 H_2O/UO_3 mol 比で、1.60, 1.80, 2.00, 2.16, 2.30及び2.40の6通りとした。

(1) 純水添加量が不足している場合 (H_2O/UO_3 mol 比: 1.60及び1.80)

原料 UO_3 を水和した結果と比表面積との関係について表-3.4.3.1に示す。なお、比表面積は、 80°C に加熱した後に測定している。

表-3.4.3.1によると、純水の添加量が、 H_2O/UO_3 mol 比で、1.60及び1.80の場合、水和後の UO_3 は、 $UO_3 \cdot 2H_2O$ と $UO_3 \cdot 0.8H_2O$ が混在した水和物となった。

$UO_3 \cdot 2H_2O$ と $UO_3 \cdot 0.8H_2O$ の2種類の水和物が同時に生成した原因として、「3.4.2 試料の性状(2)」で考察したように、粉体比表面積と反応速度には比例関係があるため、微細な粉体（比表面積が大きい）が粒径の大きな粉体よりも先に純水と反応を起こし、反応速度が早かったため単位時間当たりの発熱量が大きくなり、反応温度が大きいときに生成される $UO_3 \cdot 0.8H_2O$ になったものと考えられる。また、残りの純水が、粒径の大きな粉体を水和することにより、 $UO_3 \cdot 2H_2O$ が形成されたようである。このことは、水和後に $\gamma\ UO_3$ を見いだすことができなかった事実から推察できる。

また、比表面積については、水和前の UO_3 と比較して増大したが、本試験では H_2O/UO_3 mol 比を1.60とした水和物の比表面積が大きかった。詳細な原因の究明は本試験において主要目的ではないので別の機会に譲るがこれまでの現象から簡単な推論をしてみると、

- ① 純水添加量が二水和物生成反応に必要な量より不足している場合、純水を添加することにより、微細な粒子は優先的により大きな粒子に凝集され、大きな粒子の表面を覆ってしまう。また、添加した純水の内、水和反応に供しなかった水は、凝集された粒子間に細かく入り込

む。

- ② 凝集した粒子は次第に凝固していくが、これは水と接触している粒子が時間経過と共に溶解し、粒子間の結合力を高めるためであるように考えられる。このときの凝固の状態で水和後の粒子表面の凹凸（粒子の表面積）は決定される。即ち、水和処理で添加する純水量の多少により表面積の大きさが決定されるため、 $\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_3$ mol 比1.80の比表面積が、1.60添加のときと比較して減少した可能性がある。

(2) 純水添加量が適切な場合 ($\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_3$ mol 比 : 2.00)

純水を $\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_3$ mol 比が 2.00 となるように添加したとき、全ての UO_3 は、 $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に水和された。このときの比表面積は、 $0.75\text{m}^2/\text{g}$ であり、水和前の比表面積の約3倍に増大した。

前述の①～②に引き続き、ここで $\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_3$ mol 比 2.00 で起こった現象について考察すると、

- ③ $\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_3$ mol 比 1.80 よりもさらに過剰な純水を添加することで、微細粒子は、一層溶解される。このことは、図-3.4.2.1と図-3.4.3.3を比較すればわかるように水和前に比べて微細粒子の量が減少していることよりいえる。

- ④ 図-3.4.3.3によると、水和後の粒子中には、微細粒子は見当たらずなくなり、かつ水和物表面がコーティングされたように滑らかになっている。さらに、X線回折による分析結果によると、 $\text{UO}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ は存在していない。

- ⑤ 即ち、純水を添加することにより、比較的粒径の大きな粒子は二水和物を、また微細粒子は、0.8水和物を形成する傾向がある。しかしながら、微細な0.8水和物は、過剰の純水に対して溶解する可能性が大きく、水溶した0.8水和物は、もはや水和物としては存在せず、粒径の大きな粒子に吸収され、水分は二水和物形成に使用されるものと考えられる。

(3) 純水添加量が過剰な場合 ($\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_3$ mol 比 : 2.16, 2.30及び2.40)

純水を $\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_3$ mol 比が 2.16 となるように添加した場合、 UO_3 は、

全て $UO_3 \cdot 2H_2O$ に水和され、水和後の比表面積は、 $1.06m^2/g$ に増大した。

「(2) 純水添加量が適切な場合 (H_2O/UO_3 mol 比 : 2.00)」のときの結果と、比表面積について比較すると、純水を過剰に添加した方が、増加することがわかった。つまり、 UO_3 に純水を添加することで二水和物が生成するが、過剰な水分は、水和物に付着または吸収されることにより、比表面積増大に寄与するように考えられる。

上記の試験結果より純水を過剰に添加することにより、水和物の比表面積が増大するであろうことを期待して、さらに純水添加量を増加した試験を実施した。しかしながら、 H_2O/UO_3 mol 比 2.30 及び 2.40 の結果にみられるように、本試験では、 H_2O/UO_3 mol 比 2.16 のときを最大として比表面積は減少した。

このときの現象は次のように解釈できる。

⑥ UO_3 を二水和物に変化させるのに必要な量より、僅かに過剰の水の存在（物理的に付着する最小限の水と思われる）は、粒子の比表面積増大に寄与する。

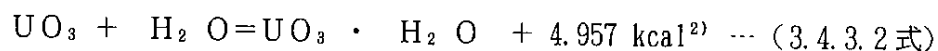
⑦ しかしながら、過剰量が過多になると、若干の二水和物を溶解せしめ（溶解率は純水の場合、 $27^\circ C$ において0.016 %程度¹⁾）であるが、本試料は硝酸根を含有しているのでこれよりも溶解率はかなり高くなるものと考えられる）、水溶物が粒子にできている亀裂を塞ぎ、且つ表面を滑らかにしてしまうため、比表面積は再度減少していく。

3.4.3.2 210 μm 以下の粉体（微細粒子からなる粉体²⁾）

210 μm 以下の粉体をふるい分けし、水和試験 (H_2O/UO_3 mol 比 2.00) を実施した結果、「表-3.4.3.1 原料 UO_3 水和結果」に示すとおり、全て、0.8 水和物となった。これは、前述したように、微細粉体の単位時間当たりの発熱量が大きいと考えられる。次式に UO_3 水和反応における生成熱量を示す。

1) 「無機化学全書XVII(放射性元素)-1」P.174 参照のこと。

2) 本試験に使用した試料の粒度分布測定結果によると、全体の90%以上が、6.18 μm 以下の粒子であった。



ここで、 UO_3 の熱容量は、 $C_{p,298.15} = 0.203 \text{ kcal/mol}^\circ\text{C}$

($=85.00 \text{ J/mol}^\circ\text{C}^{3)}$)

から、1 mol の UO_3 の水和反応で発生する生成熱量にて、1 mol の UO_3 の温度は約 36.6°C 上昇する。今回の水和試験の温度条件は 50°C としているため、微細粒子よりなる粉体の場合、水和反応が即時に起こるものと仮定すると、一部の熱が周辺に拡散し、また一部の熱が添加した水温上昇に消費されたとしても、水和反応時の粉体温度は、 60°C 以上になるものと考えられる。 $\text{UO}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ の生成条件は、文献によってまちまちであるが、製錬転換施設でこれまで実施してきた小規模試験及び中規模試験結果によると、 60°C 以上の温度において水和した場合としている。

今回の微細粉体の水和試験においても、純水添加後、粉体温度が 60°C 以上に上昇し、 $\text{UO}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ ができたようである。

なお、目視観察によって得られた知見として、微細粉体の場合、極めて僅かな純水の添加によっても、粒子相互が強く結びつき、造粒する傾向がみられたので記しておく。

3.4.3.3 210 μm 以上の粉体 (大粒径の粒子からなる粉体⁴⁾)

210 μm 以上の粉体を $\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_3$ mol 比 2.00 及び 2.16 の条件で水和した結果、 $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{UO}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ の混合水和物が形成されたが、その理由は以下のように考えられる。

⑧ 粒径が大きくなると、比表面積が小さくなり、また「3.4.2.1式」に基づくと純水との反応速度も緩慢になる。従って、単位時間当たりの発熱量もあまり高くならずに、粒子表面では、 $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が生成される。

⑨ しかしながら、粒子表面で発生した反応熱は、次第に粒子内部に伝導していき、蓄積されていく。

⑩ 粒子内部における水和反応の温度は、粒子外部よりも高くなるため、

1) 「無機化学全書XVII(放射性元素) - 1」P.174 参照のこと。

2) 「無機化学全書XVII(放射性元素) - 1」P.175 参照のこと。

3) 「最新酸化物便覧-物理的・化学的性質- 第2改訂増補版」P.101 表15参照のこと。

4) 本試験に使用した試料の粒度分布測定結果によると、200 μm 以上96%、300 μm 以上67%、及び 500 μm 以上15.3%、また平均粒径348 μm の粒子であった。

粒子内部において生成される水和物は、 $UO_3 \cdot 0.8H_2O$ となる可能性が高くなる。

⑧～⑩の推察の妥当性を示すものとして、図-3.4.3.8及び図-3.4.3.9の写真にみられるように、水和後の大粒径粒子の場合、表面に多くの亀裂が観察できる。これは、水和反応時の、粒子の内部と外部の温度差や水和物の違いによって生じた膨張率、収縮率の相違によるものであるように思われる。

表-3.4.3.1 原料 UO_3 水和結果

貯蔵容器番号	粉体粒径	粒度分布	H_2O/UO_3 比	結晶構造	比表面積	水和後の写真
0006	未分級	図-3.4.2.1	0	γUO_3	$0.24m^2/g$	図-3.4.2.1 ^{*)}
		——	1.60	$UO_3 \cdot 2H_2O + UO_3 \cdot 0.8H_2O$	$0.68m^2/g$	図-3.4.3.1
		——	1.80	$UO_3 \cdot 2H_2O + UO_3 \cdot 0.8H_2O$	$0.43m^2/g$	図-3.4.3.2
		図-3.4.3.3	2.00	$UO_3 \cdot 2H_2O$	$0.75m^2/g$	図-3.4.3.3
		図-3.4.3.4	2.16	$UO_3 \cdot 2H_2O$	$1.06m^2/g$	図-3.4.3.4
		図-3.4.3.5	2.30	$UO_3 \cdot 2H_2O$	$0.52m^2/g$	図-3.4.3.5
		図-3.4.3.6	2.40	$UO_3 \cdot 2H_2O$	$0.35m^2/g$	図-3.4.3.6
	< 210 μm	図-3.4.3.7	2.00	$UO_3 \cdot 0.8H_2O$	$1.10m^2/g$	図-3.4.3.7
	> 210 μm	図-3.4.3.8	2.00	$UO_3 \cdot 2H_2O + UO_3 \cdot 0.8H_2O$	$1.31m^2/g$	図-3.4.3.8
		図-3.4.3.9	2.16	$UO_3 \cdot 2H_2O + UO_3 \cdot 0.8H_2O$	$1.38m^2/g$	図-3.4.3.9

*) 「図-3.4.2.1」については水和はなされていない。



図-3.4.3.1 水和後(H_2O/UO_3 モル比=1.60)の写真(未分級)



図-3.4.3.2 水和後(H_2O/UO_3 モル比=1.80)の写真(未分級)

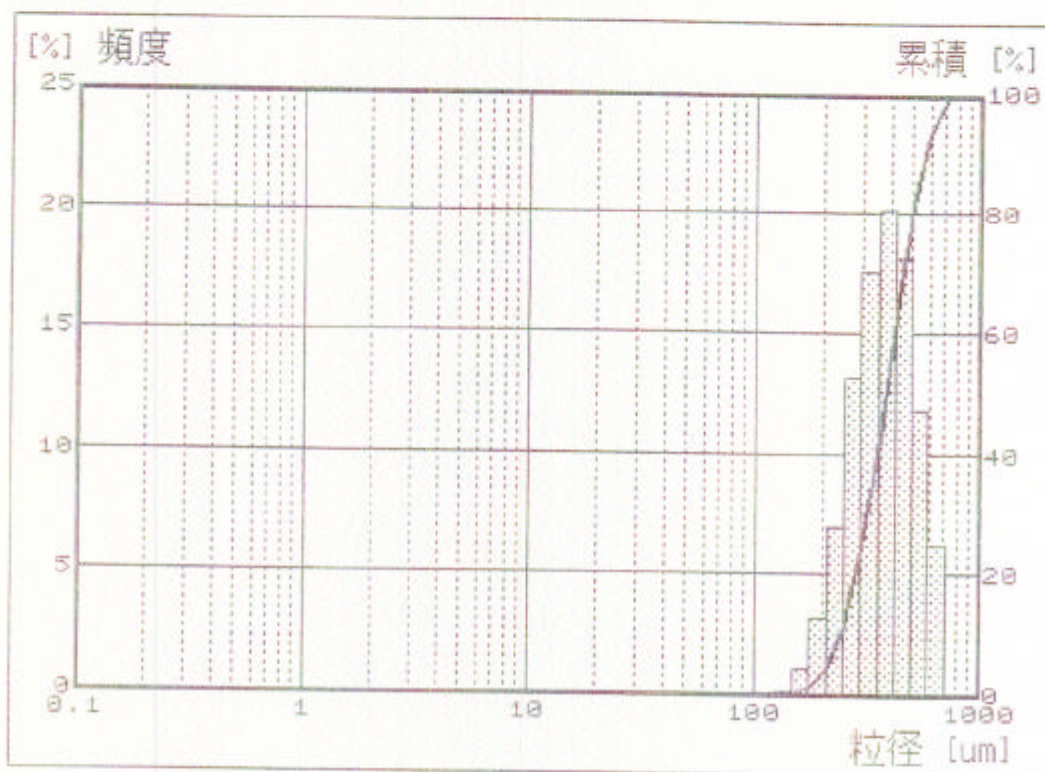
※※

粒度分布測定結果

※※

** Microtrac(FSA) **

RUN No.	0	サンプルタイム	10 (sec)
ID-1	UO3 2.00 mol	計測使用レンジ	0.69 - 704.00 (μm)
ID-2		データアドレス	171
計測日付	04/26/95	コメント	
計測時間	16:01	備考	



※要約データ※
 DV = 0.1380
 10% = 239.95 (μm)
 50% = 374.05 (μm)
 90% = 557.05 (μm)
 MV = 386.25 (μm)
 MA = 348.78
 CS = 0.017 (m²/cc)
 SD = 124.09
 Loading Index
 0.99
 Laser Intensity
 0.929

図-3.4.3.3 水和後(H₂O/UO₃モル比=2.00)の写真とその粒度分布の写真(未分級)

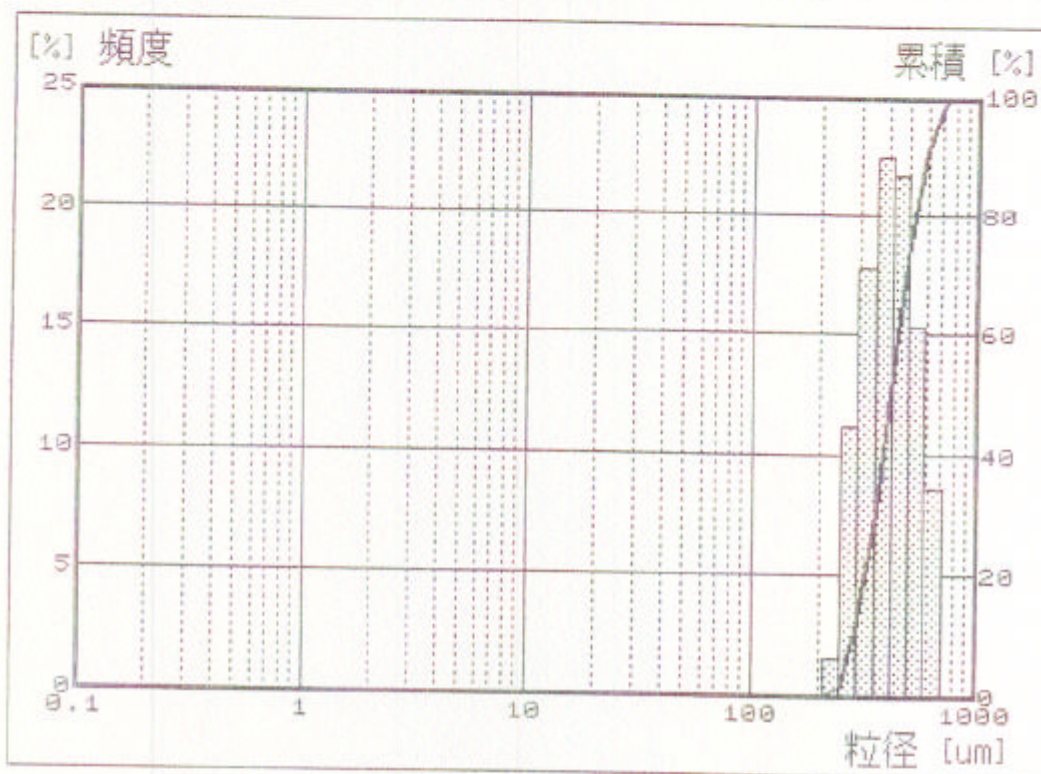
※※

粒度分布測定結果

※※

** Microtrac(FSA) **

RUN No.	0	サンプルタイム	10 (sec)
ID-1	UO3 2.16 mol	計測使用レンジ	0.69 - 704.00 (μm)
ID-2		データアドレス	172
計測日付	04/26/95	コメント	
計測時間	16:09	備考	



※要約データ※
 DV = 0.0565
 10% = 284.84 (μm)
 50% = 407.23 (μm)
 90% = 583.18 (μm)
 MV = 420.96 (μm)
 MA = 393.02
 CS = 0.015 (m²/cc)
 SD = 118.21
 Loading Index
 1.00
 Laser Intensity
 0.950

図-3.4.3.4 水和後(H₂O/UO₃モル比=2.16)の写真とその粒度分布の写真(未分級)



図-3.4.3.5 水和後(H_2O/UO_3 モル比=2.30)の写真(未分級)



図-3.4.3.6 水和後(H_2O/UO_3 モル比=2.40)の写真(未分級)

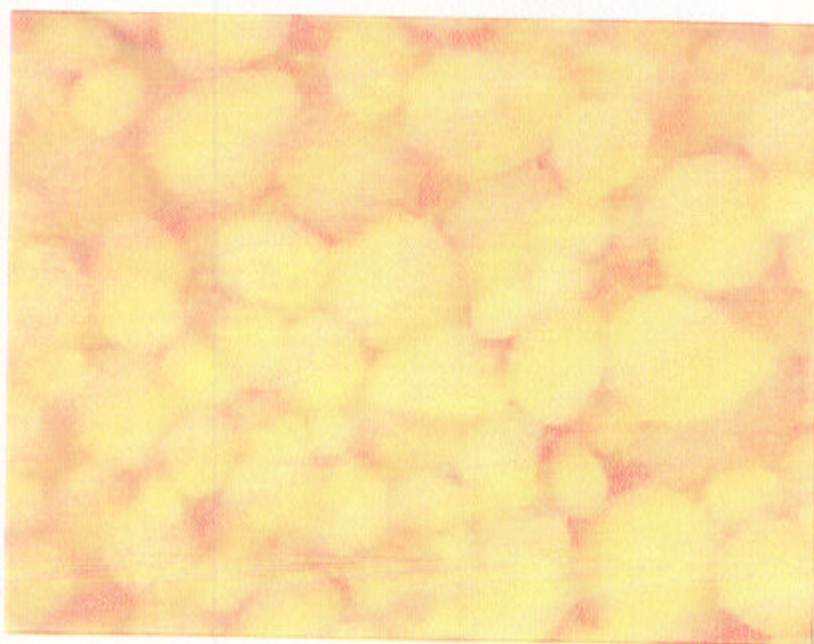
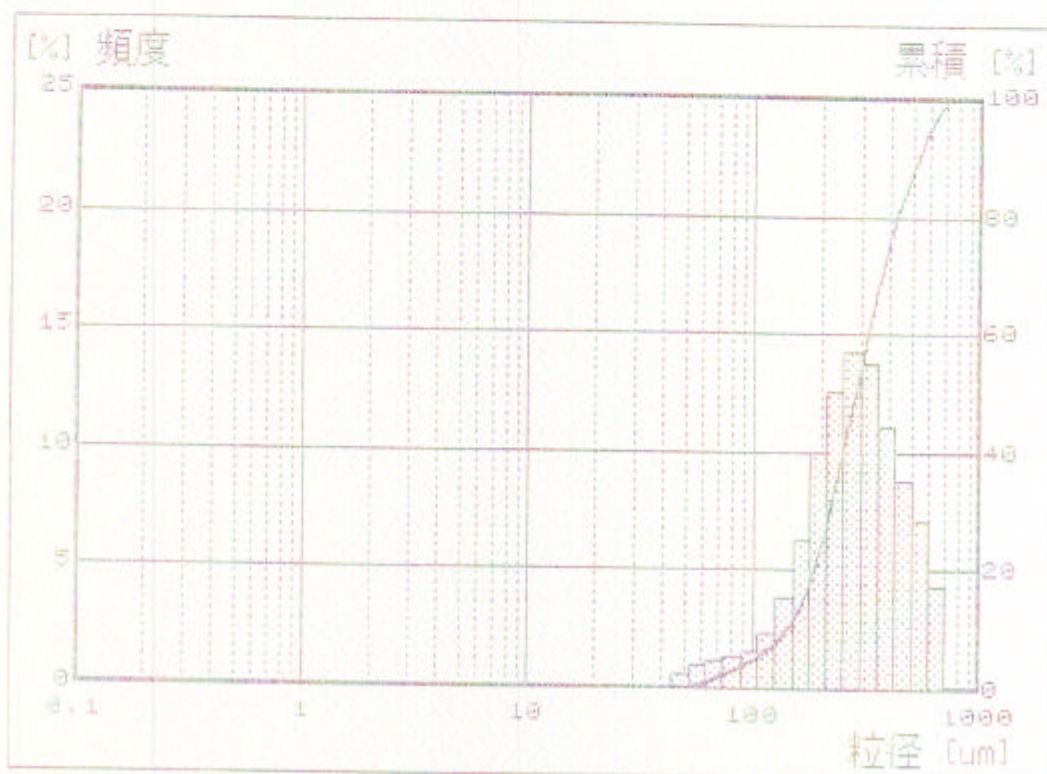
※※

粒度分布測定結果

※※

** Microtrac(FSA) **

RUN No.	0	サンプルタイム	10 (sec)
ID-1	suiwa UO3 <210um	計測使用レンジ	0.69 - 704.00 (μm)
ID-2		データアドレス	293
計測日付	05/09/95	コメント	
計測時間	14:17	備考	



※要約データ※

DV = 0.0501
 10% = 136.69(μm)
 50% = 278.74(μm)
 90% = 513.29(μm)
 MV = 301.84(μm)
 MA = 228.00
 CS = 0.026(m²/cc)
 SD = 142.86
 Loading Index
 0.99
 Laser Intensity
 0.947

図-3.4.3.7 水和後(H₂O/UO₃モル比=2.00)の写真とその粒度分布の写真 (<210 μm)

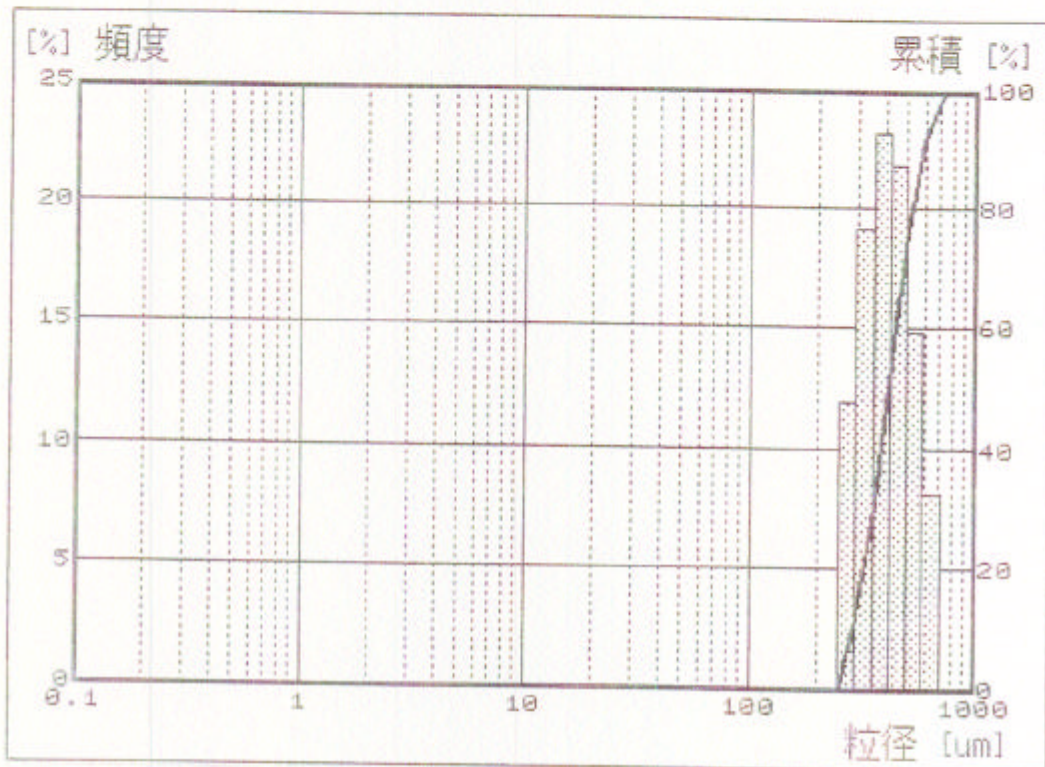
※※

粒度分布測定結果

※※

** Microtrac(FSA) **

RUN No.	0	サンプルタイム	10 (sec)
ID-1	UO3 2.00mol(>210u)	計測使用レンジ	0.69 - 704.00 (μm)
ID-2		データアドレス	190
計測日付	04/27/95	コメント	
計測時間	11:11	備考	



※要約データ※
 DV = 0.0621
 10% = 289.00 (μm)
 50% = 404.64 (μm)
 90% = 578.75 (μm)
 MV = 419.91 (μm)
 MA = 394.09
 CS = 0.015 (m²/cc)
 SD = 114.78
 Loading Index
 1.00
 Laser Intensity
 0.990

図-3.4.3.8 水和後(H₂O/UO₃モル比=2.00)の写真とその粒度分布の写真 (>210 μm)

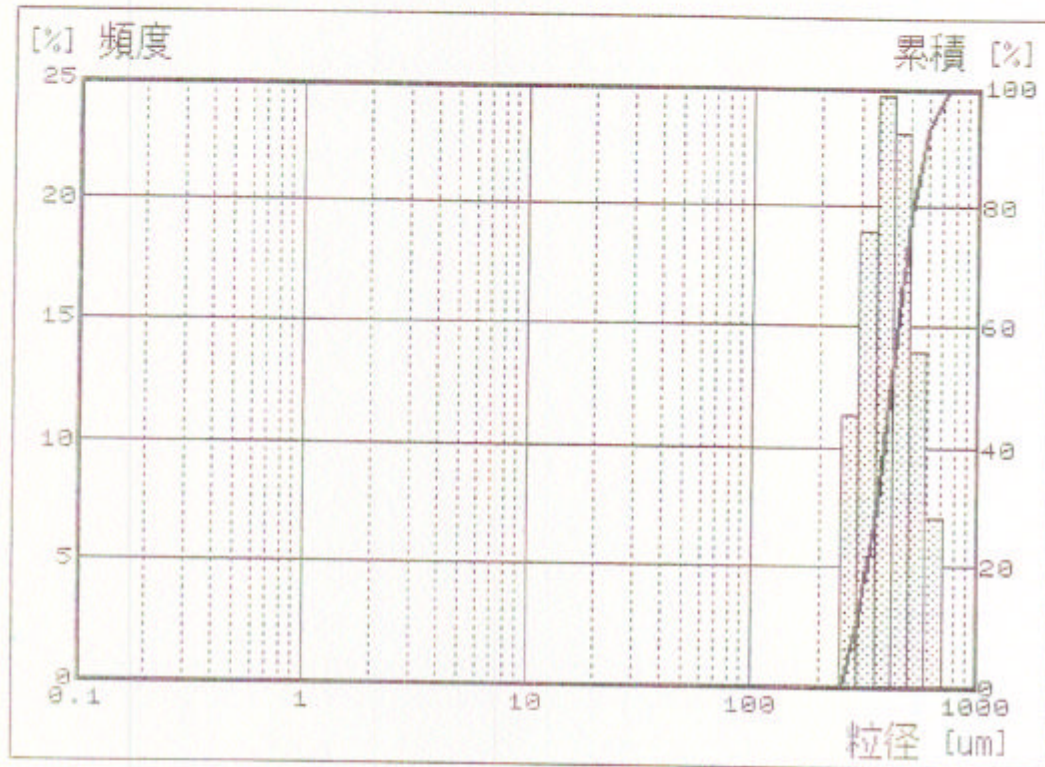
※ ※

粒度分布測定結果

※ ※

** Microtrac(FSA) **

RUN No.	0	サンプルタイム	10 (sec)
ID-1	UO3 2.16mol(>210u)	計測使用レンジ	0.69 - 704.00 (μm)
ID-2		データアドレス	191
計測日付	04/27/95	コメント	
計測時間	11:21	備考	



※要約データ※
 DV = 0.0376
 10% = 290.67 (μm)
 50% = 403.61 (μm)
 90% = 567.33 (μm)
 MV = 417.26 (μm)
 MA = 393.16
 CS = 0.015 (m²/g)
 SD = 108.43
 Loading Index
 1.00
 Laser Intensity
 0.949

図-3.4.3.9 水和後(H₂O/UO₃モル比=2.16)の写真とその粒度分布の写真 (>210 μm)

3.4.4 水和UO₃脱水試験結果

(1) 試験概要

「3.3 試験方法 (2) 水和試験」において調整した各種UO₃水和物の脱水を行い、脱水がUO₃の反応性に与える効果について脱水前後のUO₃の比表面積の変化に注目し考察を行った。

「表-3.4.4.1 UO₃水和物の脱水(2時間脱水)」に試験結果をまとめる。UO₃水和物の脱水については、各試料を350℃及び550℃で2時間乾燥した後の比表面積の変化を表-3.4.4.1及び図-3.4.4.1¹⁾に示す。なお、210 μm以下の微細粒子については、前述したように純水を添加することにより粒子同士が凝集し、造粒するため、実際の運転では使用に耐えられないため比表面積測定は行わないものとした。また、210 μm以上の粒子については実際の運転における脱水温度(550℃)のみを比表面積測定の条件温度として設定した。

(2) H₂O/UO₃ mol 比と比表面積との関係

試験の結果、水和を実施しなかった試料については、加熱による比表面積の増加はみられなかった。また、水和した試料は、H₂O/UO₃ mol比2.16を除く全ての試料について、温度上昇に伴い比表面積が増大した。

即ち、実運転において、水和前処理工程以降の工程における材料(UO₃)の反応性が、UO₃の比表面積の大きさに依存するのであれば、水和前処理工程にて、γ UO₃をウラン水和物に変化させることは、本試験結果に鑑みると非常に効果的なことである。しかしながら、純水の添加割合と比表面積の変化について考察すると、H₂O/UO₃ mol比1.6及び1.8の試料の比表面積が、他の条件で生成した水和物の比表面積より大きくなっており、比表面積の増加が反応性を向上させるのであれば、これまで知られているウラン二水和物の反応性がより優れているという事実と反している。本件については、「3.4.5 H₂還元～F₂フッ化試験結果」においてさらなる考察を加えることにする。

なお、H₂O/UO₃ mol比2.16で水和した試料については、350℃加熱試験において一時的に比表面積が減少しているが、550℃加熱試験では、大幅な増大傾

1) 図に示す点線は、相対的な傾向を説明する為に附加したもので、最小二乗法による回帰直線ではない。

向を示していることから、全体的な比表面積は、温度と共に増加したものの、脱水前または350℃加熱試験で採取した分析試料に何らかの偏りが生じたためであるように考えられる。

(3) 目視観察

550℃で加熱して脱水した各試料を、ビデオマイクロスコープ(×200)にて目視観察した結果、各試料共、粒子表面に亀裂を生じていた。

粒径の大きな試料(図-3.4.4.9~10)は、亀裂がさらに顕著に顕れており卵の殻状に表面層が剥がれ落ちている粒子も観察することができた。粒径の大きな試料については、水和終了時点で既に亀裂が入っており、加熱によって亀裂がさらに広がったものと考えられる。

表-3.4.4.1 UO₃水和物の脱水(2時間脱水)

貯蔵容器 番 号	粉体粒径	H ₂ O/UO ₃	結 晶 構 造	比表面積測定結果			脱水後の写真
				脱 水 前	350℃加熱	550℃加熱	
0 0 0 6	未分級	0	γ UO ₃	0.24m ² /g	0.24m ² /g	0.24m ² /g	図-3.4.4.2
		1.60	UO ₃ 2H ₂ O +UO ₃ 0.8H ₂ O	0.68m ² /g	1.74m ² /g	2.77m ² /g	図-3.4.4.3
		1.80	UO ₃ 2H ₂ O +UO ₃ 0.8H ₂ O	0.43m ² /g	1.20m ² /g	2.67m ² /g	図-3.4.4.4
		2.00	UO ₃ 2H ₂ O	0.75m ² /g	0.89m ² /g	2.02m ² /g	図-3.4.4.5
		2.16	UO ₃ 2H ₂ O	1.06m ² /g	0.79m ² /g	2.55m ² /g	図-3.4.4.6
		2.30	UO ₃ 2H ₂ O	0.52m ² /g	0.92m ² /g	2.25m ² /g	図-3.4.4.7
		2.40	UO ₃ 2H ₂ O	0.35m ² /g	0.96m ² /g	2.61m ² /g	図-3.4.4.8
	<210 μm	2.00	UO ₃ 0.8H ₂ O	1.10m ² /g	—	—	—
	>210 μm	2.00	UO ₃ 2H ₂ O +UO ₃ 0.8H ₂ O	1.31m ² /g	—	2.44m ² /g	図-3.4.4.9
		2.16	UO ₃ 2H ₂ O +UO ₃ 0.8H ₂ O	1.38m ² /g	—	2.34m ² /g	図-3.4.4.10

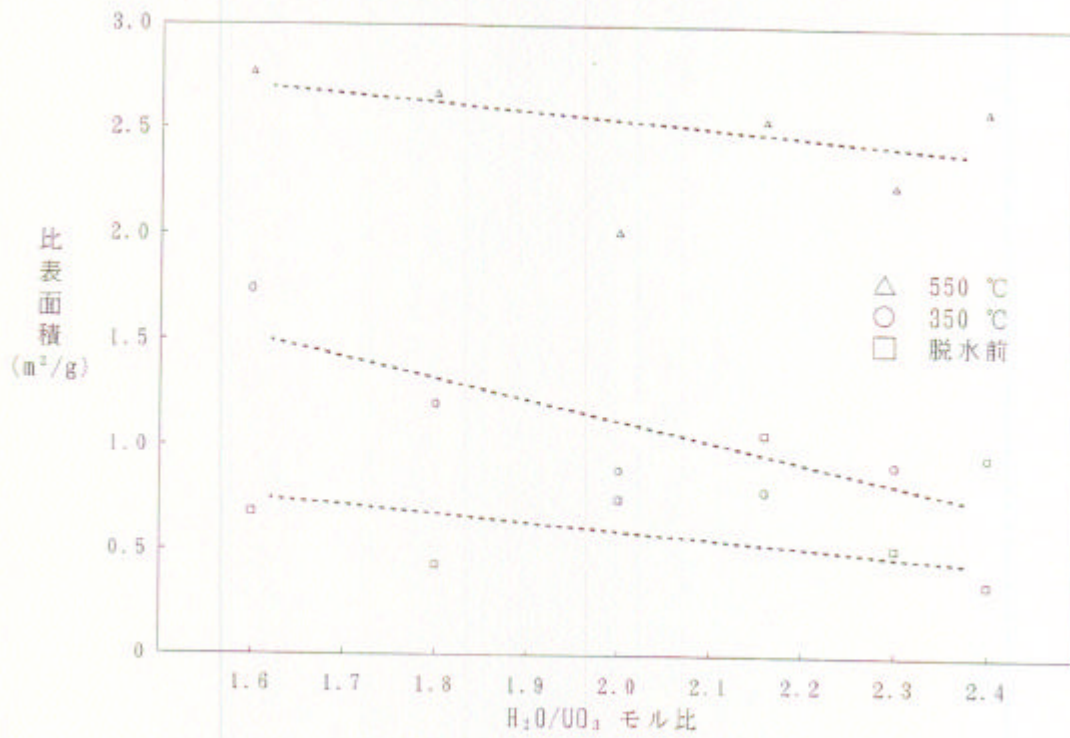


図-3.4.4.1 UO₃ 水和物の脱水温度による比表面積

550 °C

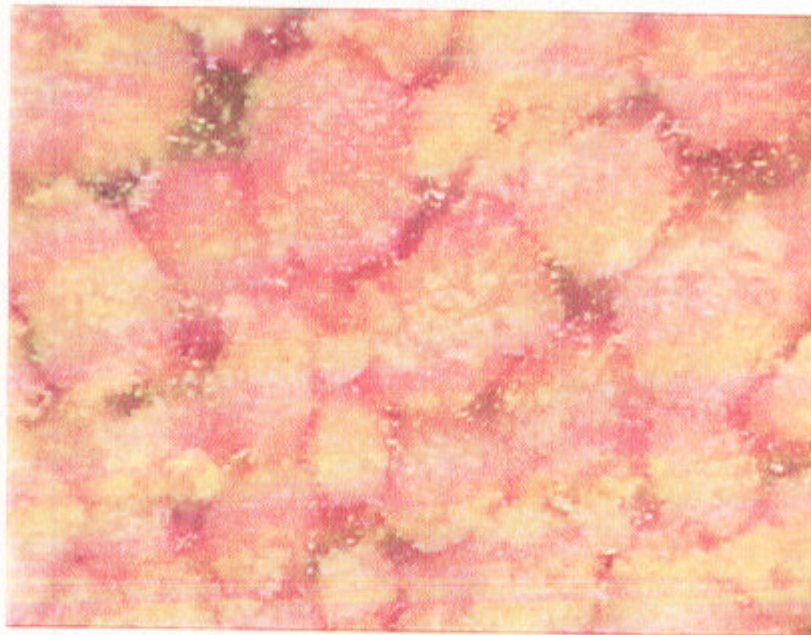


図-3.4.4.2 原料UO₃ の脱水後の写真

350℃



550℃

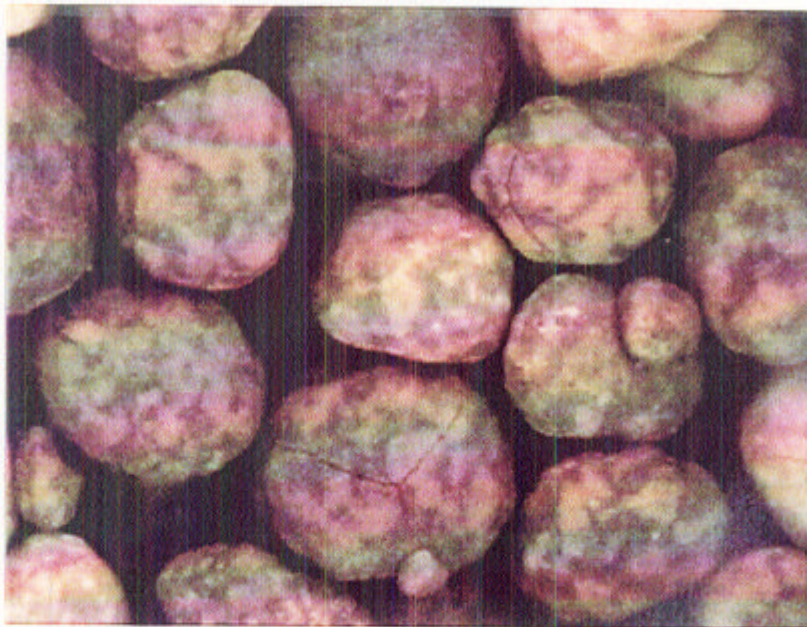
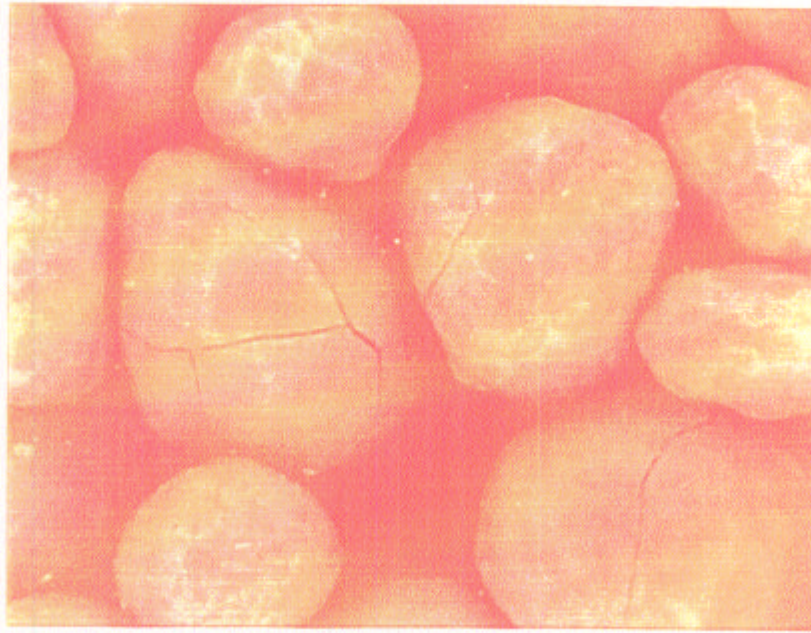


図-3.4.4.3 水和物(H_2O/UO_2 モル比=1.60)の脱水後の写真(未分級)

350℃



550℃



図-3.4.4.4 水和物(H_2O/UO_2 モル比=1.80)の脱水後の写真(未分級)

350℃

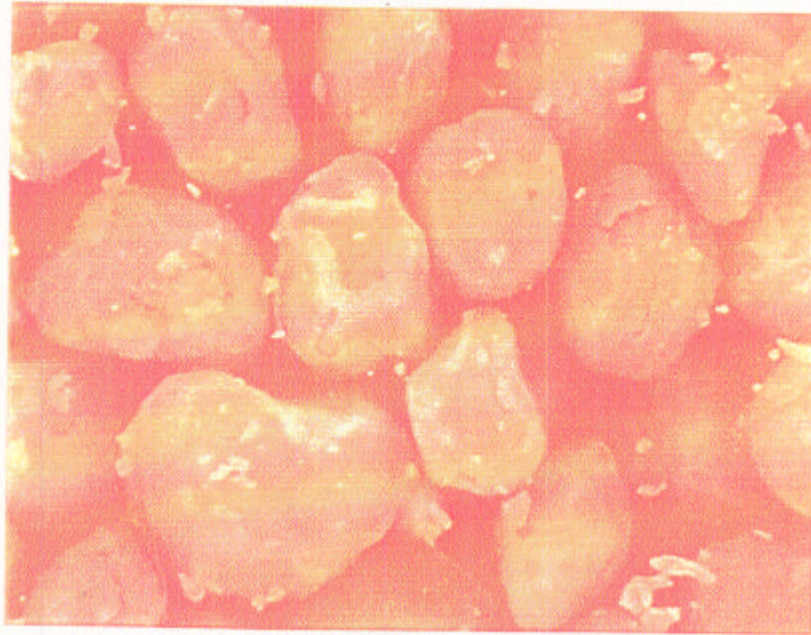


550℃



図-3.4.4.5 水和物(H_2O/UO_3 モル比=2.00)の脱水後の写真(未分級)

350℃



550℃



図-3.4.4.6 水和物(H_2O/UO_3 モル比=2.16)の脱水後の写真(未分級)

350℃



550℃

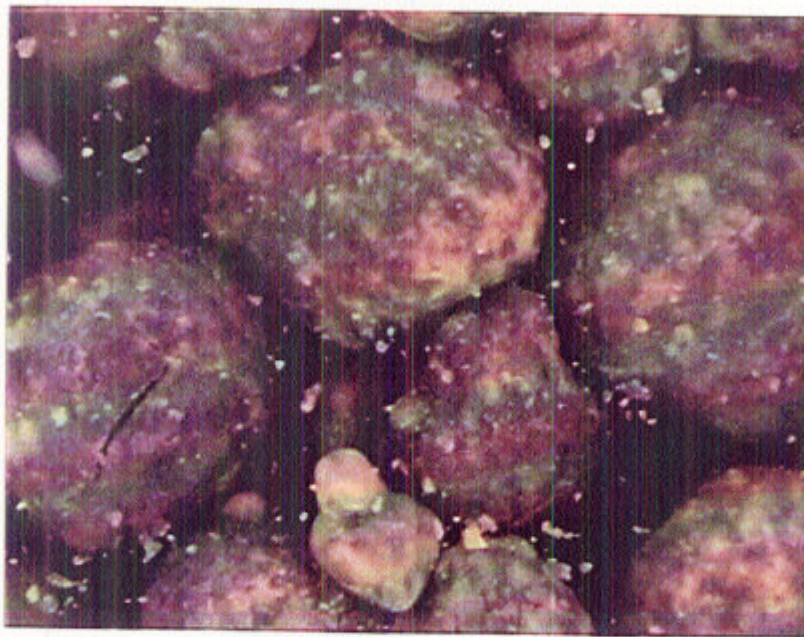


図-3.4.4.7 水和物(H_2O/UO_3 モル比=2.30)の脱水後の写真(未分級)

350℃



550℃

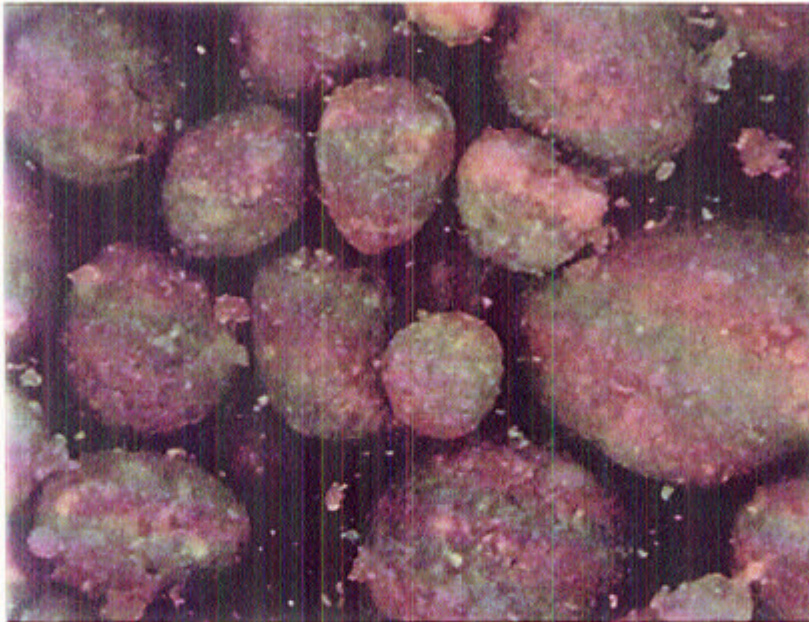


図-3.4.4.8 水和物(H_2O/UO_3 モル比=2.40)の脱水後の写真(未分級)

550℃



図-3.4.4.9 水和物(H_2O/UO_3 モル比=2.00)の脱水後の写真 (>210 μm)

550℃



図-3.4.4.10 水和物(H_2O/UO_3 モル比=2.16)の脱水後の写真 (>210 μm)

(1) 試験概要

「3.4.2 水和 UO_3 脱水試験結果」の項で脱水した未分級試料をそれぞれ20 mg程度採取し、熱天秤を用いて、 H_2 還元、HFフッ化及び F_2 フッ化することにより、水和が UO_3 の反応性に及ぼす効果についてデータ取得を行い、表-3.4.5.1及び図-3.4.5.1にとりまとめた。以下に各試験における考察を示す。

(2) H_2 還元試験結果

未分級試料にそれぞれ H_2O/UO_3 mol比で1.6, 1.8, 2.0, 2.16, 2.3及び2.4の純水を添加した試料を水素ガス濃度30 vol%, 550 °Cの条件で H_2 還元した結果を「表-3.4.5.1 反応性試験結果 H_2 還元」の項及び「図-3.4.5.1 UO_3 水和物の熱天秤による反応性試験結果」に示す。

同表及び図によると、全ての試料は、完全に二酸化ウラン(UO_2)に還元されており、最も短時間で還元された試料は H_2O/UO_3 mol比1.6の試料であった。このときの還元時間は約34分かかった。その他の試料は、60分前後で UO_2 に還元することができた。

また、単位時間当たりの反応率を知るために、反応率を平衡到達時間で除した値を「A/B」として、各試料の単位時間当たり反応率を比較した結果、 H_2O/UO_3 mol比1.6の試料が他の試料より速く還元されることがわかった。

(3) HFフッ化試験結果

「(2) H_2 還元試験結果」で UO_2 に還元した試料を用いて、HFガス濃度30 vol%, 420 °Cの条件でHFフッ化試験を行った結果、「表-3.4.5.1 反応性試験結果 HFフッ化」の項及び図-3.4.5.1に示すように全ての試料は、90%以上のHFフッ化率を示した。

H_2O/UO_3 mol比で2.0未満の試料の場合、20~30分で反応が平衡に到達している。その他の試料については、約60分で反応が平衡になった。

本試験結果のみで一概にいうことはできないが、純水添加量が H_2O/UO_3 mol比で、2.0以上の試料がより高いHFフッ化反応性を示すようである。

なお、単位時間当たりの反応率「C/D」を比較した結果、「 H_2 還元試験」と同様に、 H_2O/UO_3 mol比1.6の試料が他の試料より速くHFフッ化されることがわかった。

(4) F₂ フッ化試験結果

「(3) HFフッ化試験結果」でUF₄にHFフッ化した試料を用いて、F₂ガス濃度30 vol%, 430 °Cの条件でF₂フッ化試験を行った結果、「表-3.4.5.1 反応性試験結果 F₂フッ化」の項及び図-3.4.5.1に示すように、純水添加量がH₂O/UO₃mol比で2.0以上の試料が、それ以下の試料より、高いF₂フッ化率を示し、H₂O/UO₃mol比2.4の試料で、F₂フッ化率は95%となった。本結果は、従来から言われている「ウラン二水和物のF₂フッ化反応性の良さ」を改めて裏付けるものである。

各試料とも、2分前後で平衡状態に到達し、その後の反応性は、極めて緩慢となった。また、単位時間当たりの反応率「E/F」についても、H₂O/UO₃mol比で2.0以上の試料が、それ以下の試料より速くF₂フッ化されることがわかった。

(5) 総合反応率（製品収率）

H₂還元、HFフッ化及びF₂フッ化の各試験における反応率の積を総合反応率としたところ、「表-3.4.5.1 反応性試験結果 総合反応率（製品収率）」の項及び図-3.4.5.1にみられるように、水添加量が多いほど、総合的な反応率が向上し、製品（UF₆）の収率が高まることがわかった。

表-3.4.5.1 反応性試験結果

工程	項目	粒径 H ₂ O/UO ₃ 比	未 分 級					
			1.6	1.8	2.0	2.16	2.3	2.4
H ₂ 還元	A:反応率 (%)		100	100	100	100	100	100
	B:平衡到達時間 (min)		34	61	44	61	65	54
	A/B		2.94	1.64	2.27	1.64	1.54	1.85
HFフッ化	C:反応率 (%)		91.7	95.4	91.8	95.0	97.0	96.8
	D:平衡到達時間 (min)		31	21	67	61	60	59
	C/D		2.96	4.54	1.37	1.57	1.62	1.64
F ₂ フッ化	E:反応率 (%)		73.5	63.5	84.7	83.8	93.1	95.0
	F:平衡到達時間 (min)		1.9	2.2	1.5	2.2	1.7	1.5
	E/F		38.68	28.86	49.82	38.09	54.76	63.33
総合反応率 (製品収率) *)			67.40	60.58	77.75	79.61	90.31	91.96

*) 総合反応率 (製品収率) = A × C × E
 試験条件: H₂還元 { 試験温度 550°C HFフッ化 { 試験温度 420°C F₂フッ化 { 試験温度 430°C
 H₂ガス濃度 30 vol% HFガス濃度 30 vol% F₂ガス濃度 30 vol%

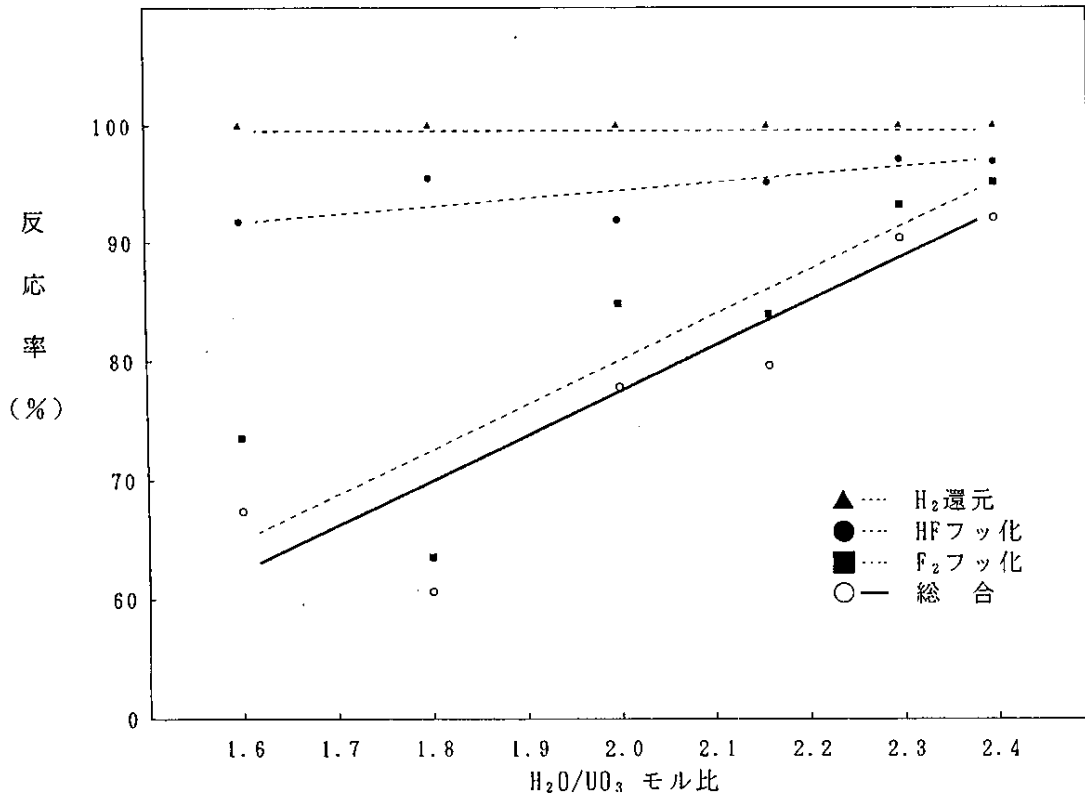


図-3.4.5.1 UO₃ 水和物の熱天秤による反応性試験結果

3.5 まとめ

回収ウラン UO_3 の反応性改善に係る試験を実施した結果、以下のことが確認できた。

(1) 本試験で使用した関西電力(株)所有の原料 UO_3 （貯蔵容器番号 0006)中には、橙色と鮮やかな黄色の2種類の色の粉体が混在していた。鮮やかな黄色を呈する部分については、空気中の湿分等を吸収して水和反応が進んでいる可能性が考えられたため、X線回折により結晶構造を調べたが、色の違いと結晶構造とに相関性を見いだせず、全て γUO_3 であることが判明した。

(2) UO_3 は、従来よりやや水溶性であることが知られているが、本試験に使用した回収ウラン UO_3 を純水に浸漬したところ、室温から50℃において、約1.7%が溶解することがわかった。

(3) 粒度の異なる UO_3 について、純水添加量をパラメータとして水和試験を実施したところ、

① 試験に使用した UO_3 が微細粉体（本試験に使用した微細粉体の粒径は、90%以上が $6.18\mu m$ 以下であった）のとき、水和前の比表面積($0.60\text{ m}^2/\text{g}$)は、水和後 $1.10\text{ m}^2/\text{g}$ に増大した。但し、水和後の結晶は、 $UO_3 \cdot 0.8H_2O$ となっていた。

これは、微細粒子の場合、添加した純水との単位時間当たりの接触面積が大きく反応熱が高くなり、反応中の粉体温度が 60°C を越えたからであるように推察できる。従って、反応中の粉体温度が 60°C を越えないように水和前の予熱温度を低下させれば、水和後に $UO_3 \cdot 0.8H_2O$ が生成する可能性は低くなる。しかしながら、予熱温度が低すぎる場合は、 UO_3 は水和されずに γUO_3 として残留することになる。即ち、 UO_3 が微細粒子の場合、予熱条件によって、 $UO_3 \cdot 0.8H_2O$ 、または γUO_3 が生成されるが、何れにしろ次工程以降の反応特性はよくない。

また、微細粉体は、粒子同士が固く凝縮して造粒し易く、実際の水和運転には適していないことが判明した。

② $210\mu m$ 以上の粒径の UO_3 （平均粒径 $348\mu m$ ）の場合、水和を行うことにより、比表面積が増大する。比表面積の増大については、純水添加量が多い方が大きかった。また、生成したウラン水和物は、 $UO_3 \cdot 2.0H_2O$ と $UO_3 \cdot 0.8H_2O$ の混合物であったが、これは、 UO_3 の粒径が大きいため、 UO_3 粒子内部に水が浸透する

のに時間がかかり、かつ純水と接触することにより表面で発生した反応熱の一部が粒子内部に蓄積され、粒子内部での反応温度が60℃以上に上昇したため、 $UO_3 \cdot 0.8H_2O$ 水和物が生成されたものと考えられる。

反応後の粒子を顕微鏡観察した結果、表面に亀裂が生じていた。また、亀裂は水の添加量が多いほうが大きかった。

亀裂については、

- ・ UO_3 の粒子が、多層構造であること。
- ・ UO_3 を水和した場合、1個の粒子の各層に反応熱の伝導状態による温度差が生じるため各層の膨張度や収縮度に相違が顕れること。

により、生じるものと考えられる。

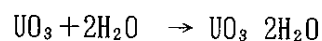
UO_3 表面の亀裂は、次工程以降の反応性向上に寄与するものと考えられる。

210 μm 以上の試料は、ほとんど凝縮することなく水和可能であるが、水和後の試料は、 $UO_3 \cdot 2H_2O$ と $UO_3 \cdot 0.8H_2O$ の混合水和物となっていた。

③ 未分級の試料について純水を添加した結果：

a) 純水添加量が H_2O/UO_3 比で2.0未満の場合、水和後の試料は、 $UO_3 \cdot 2H_2O$ と $UO_3 \cdot 0.8H_2O$ の混合水和物となっていたが、これは微細粒子と粒径の大きな粒子がそれぞれ異なる反応経緯を辿ったためであるように考えられる。

b) 純水添加量が H_2O/UO_3 比で2.0以上の場合、



の反応が進行し、次工程以降で反応性がよいと知られている UO_3 水和物 ($UO_3 \cdot 2H_2O$) を得ることができた。ビデオマイクロスコープ観察によると、これらの水和物の表面は滑らかで光沢があり、微細粒子が水に溶解し、より大きな粒子に吸収されたように考えられる。純水添加量が過剰になると、溶解された微細粒子によって、大きな粒子の表面がより滑らかになるため、比表面積は、減少する傾向があることがわかった。

(4) 本試験で生成した各水和物について350℃及び550℃で脱水した結果を図-3.4.4.1にとりまとめた。同図によると、温度上昇と共に、ほぼ平行して比表面積が上昇しているため、水和物の比表面積増大に脱水が効果的であることがわかった。

(5) 水和試験で生成した各試料について、 H_2 還元から F_2 フッ化までの反応を熱天秤を用いて行った結果を図-3.4.5.1にとりまとめた。同図から水和条件を H_2O/UO_3 mol比2.0未満の試料について、 H_2 還元から HF フッ化までの反応性は、極めて良好である。これは、比表面積の増大による効果が大きいように考えられる。しかしながら、 F_2 フッ化における反応性は、水和条件を H_2O/UO_3 mol比2.0以上に設定した試料と比較して低下している。即ち、 F_2 フッ化反応性については、比表面積のみではなく、ウラン水和物の結晶構造が関係しているものと推察できる。

つまり、回収ウランを UF_6 に転換する場合、水和前処理工程においてウランの比表面積を増大させることは、その後の反応性を向上させる上において非常に重要なことであるが、ウラン水和物の結晶構造を二水和物にしておかないと、 F_2 フッ化工程での転換率が低下する可能性が大きいように考えられる。

3.6 試験結果の運転への反映

本試験は、回収ウラン転換実用化試験に使用している回収ウランの反応性を向上させる一貫として実施した。製錬転換施設の運転に対し、今回得られた結果から、以下のようない提案をすることができる。

(1) 水和すべき原料 UO_3 の粒径が微小なもの（微粉 $44\mu m$ 以下）を非常に多く含有する場合、水を添加することにより、粉体が凝集し、かつ生成される水和物が、 $UO_3 \cdot 0.8H_2O$ となるため、現状の装置で水和することは非常に困難となる。

従って、微粉の含有率が高いバッチの原料処理にあたっては、微粉含有量の少ないバッチの原料とブレンドしていくことを提案する。

水和時の純水添加量は、微粉が凝集することを考慮に入れて、 H_2O/UO_3 のmol比を2.0～2.2程度に調整すればよいように考えられる。また、これまでの試験結果から初期保温温度（水和装置のジャケット温度）は $30\sim 40^\circ C$ に設定すればよい。

なお、微粉が多いほど水との反応熱によって $UO_3 \cdot 0.8H_2O$ が形成され、付着水量が増加する可能性が高くなるため、水和物の分析結果と粉体の凝集の状態によっては、純水添加率を H_2O/UO_3 mol比で2.0以下に設定することも考慮する必要がある（但し、 F_2 フッ化率は低下する）。

(2) 原料の粒度分布に大きな広がりがある場合、極端に粒径が大きな粒子（ $500\mu m$ 以上）については、次工程以降の反応性に鑑みて、適切な粒径（ $100\sim 200\mu m$ ）となるように粉砕する必要がある。また、微粉（ $44\mu m$ 以下）については、特に注

意を払う必要はなく、20%以下であれば存在していた方が $UO_3 \cdot 2.0H_2O$ への水和が促進される。 H_2O/UO_3 のmol比は、2.0～2.2程度、また初期保温温度は35～45℃に調整すればよいように考えられる。

- (3) 原料の粒度分布が大きな粒子(300～500 μm 程度)に偏っている場合、気流輸送工程において、微粉を多く含有する原料とブレンディングすることにより、処理可能であるが、特にブレンディングしなくても水和処理は行うことができる。このときの水の添加量は、通常より多くする(H_2O/UO_3 のmol比を、最大2.3程度とすること)で、大粒径の粒子の比表面積の増大を図ることができる。また、水の添加量が多いと、粒子の表面に亀裂が発生し、次工程である脱水・還元工程での加熱により、粒子を形成する層は表面部分より順次剝離していき、粒径は当初より小さくなる。但し、剝がれた殻は微粉化する傾向がある。初期保温温度は35～45℃に調整すればよいように考えられる。
- (4) 表-3.4.5.1に示す試験結果から、 H_2 還元及びHFフッ化に係る平均到達時間は約1時間であるが、実用化試験で使用している実機における平均滞留時間は、各工程とも4時間以上としている。よって、実用化試験の各工程における反応は十分進行しているものと考えられる。即ち、実用化試験における製品収率は、各工程の反応率の積であるとみなすことができ、本試験では、水和工程における純水添加量を H_2O/UO_3 のmol比で2.4にすれば、製品収率が最大になるという結果となった。
- (5) 水和前処理装置への純水供給量の決定にあたっては、オフガス系への水(蒸気)の流れ(水収支)を考慮する必要がある。しかしながら、純水供給量を増大させれば、これまでの運転で経験してきた UO_3 水和物が配管等へ閉塞する現象がみられるので、 UO_3 を十分に水和でき、かつ閉塞が発生しない条件を確立させなければならない。

4. あとがき

今回の試験は、点検のため施設の運転を停止した2週間という限られた時間の中で実施したため、十分なデータ取得はできなかった。しかしながら、 UO_2 の反応性を向上させる条件を設定するための有効なデータはある程度得られたように考えられる。

但し、本報告書において不明確な点については、さらに詳細な試験を行うことにより、本解析結果を修正していく必要がある。特に、各種粒径の粒子については、走査電子顕微鏡による表面観察や細孔分布等のデータ取得を実施することにより、粉体挙動が一層明らかになるものと考えられる。

また、 UO_2 の粉体挙動に関する基礎的データを入手、解析していくことで、将来的には、 UO_2 を直接UF₆に転換する技術開発を含めた UO_2 をより活性化する方法の検討がなされることが望まれる。

参考文献

- 1) 持地敏郎, 尾上毅 : 回収ウラン転換試験—反応性改善試験第1報— PNC ZN441 84-03 1984
- 2) 天本一平 : UO_3 連続水和前処理試験, 日本原子力学会「昭和62年秋の大会」要旨集 1987
- 3) C. D. Harrington, A. E. Ruehle : “The Uranium Production Technology”, D. Van Nostrand Company, Inc. 1959
- 4) J. J. Katz, E. Rabinowitch : “The Chemistry of Uranium”, Dover Publications Inc. 1951
- 5) ゲウエ サムソフ監修 : 最新酸化物便覧—物理的・化学的性質—第2改訂増補版, モスクワ〈冶金〉出版所 1978
- 6) 柴田雄次監修 : 無機化学全書 XVII (放射性元素)-1 U, 丸善(株) 1953