

# 振動滴下装置を用いたウラン粒子 燃料製造に係る外部ゲル化試験

(試験報告)

2001年9月

核燃料サイクル開発機構  
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4-49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184

Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2001

振動滴下装置を用いたウラン粒子  
燃料製造に係る外部ゲル化試験  
(試験報告)

2001年9月

核燃料サイクル開発機構  
東海事業所

振動滴下装置を用いたウラン粒子燃料製造に係る外部ゲル化試験  
(試験報告)

西村一久\* 庄司修一\*\* 羽成章\*\*  
佐藤誠一\*\* 木原義之\*\*\* 遠藤秀男\*\*\*\*

要旨

先進的リサイクルシステムの MOX 燃料製造法の有力な候補として外部ゲル化法がある。MOX 試験の実施に先立ちウランを用いて基本的な機器の把握・製造条件の確認を行った。

製造試験では基本的な条件の調査を行い、

- 1) 原料となる硝酸ウラニルの調製と PVA 水溶液の調製試験を行い、適切な調製条件を調査した。
- 2) 液滴を生成するための滴下原液の調製、振動滴下装置による液滴生成に関する試験を行い、適切な振動数、送液速度を調査した。
- 3) ゲル化反応の際の、原液組成、アンモニア濃度の影響を調査した。
- 4) ゲル球の熟成・洗浄・乾燥条件について試験を行い、不純物の除去効果などを調査した。
- 5) 乾燥ゲル球の示差熱分析及び焙焼試験を行い、酸化物粒子を得た。このことで最終的な焼結粒子が得られる見通しがついた。

また、特性評価などを行い、粒子直径の高い制御性や物質収支に関して技術的な問題がないことを確認した。

本試験の結果、振動滴下装置を用いた外部ゲル化法についての MOX 粒子製造試験を行う準備がほぼ整った。しかし、ゲル球の表面ひび割れなどの未解決課題については引き続きウラン試験を行い解決する必要がある。

---

\*環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部 プルトニウム燃料開発グループ

\*\*検査開発(株)

\*\*\*環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部 プルトニウム燃料開発グループ  
(現 環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部 開発計画グループ)

\*\*\*\*環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部 プルトニウム燃料開発グループ  
(現 プルトニウム燃料センター 製造加工部 技術開発室)

## Study of Uranium Particle Fuel fabrication with the External Gelation Process with the Vibration Dropping Method

Kazuhisa NISHIMURA\* syuichi SYOJI \*\* Akira HANARI\*\*  
Seiichi SATO\*\* Yoshiyuki KIHARA\*\*\* Hideo ENDO\*\*\*\*

### Abstract

The external gelation process is one of the candidates of MOX particle fuel fabrication for advanced recycle system. It was necessary to perform preliminary fuel fabrication with uranium before starting MOX tests.

As the result of the preliminary examination, Basics conditions of the fabrication were obtained:

- 1 ) Optimized uranyl nitrate solution and PVA solution, as raw materials were prepared.
- 2 ) The frequency of vibration and the amount of flow were obtained with optimized broth (mixture) in the vibration dropping process.
- 3 ) The influence of composition of broth and concentration of ammonia solution on gelation process was obtained.
- 4 ) Impurities after aging, washing and drying spherical gel were surveyed,
- 5 ) The spherical gel were calcined to oxide particles and the particles were characterized by TG-DTA, therefore it is certain that outlook on the sintered particles as final products is very clear.

On the top of that, there were no fatal technicalities of the external gelation process through material balance and a diameter dispersion of spherical gel and oxide particles.

It is necessary to perform uranium examination to solve some new problems, for instant, surface crack of spherical gel. Although almost of all the preparations are completed and fabrication examination of MOX particles with vibration dropping equipment are ready for starting.

---

\*Plutonium Fuel Technology Group, Advanced Fuel Recycle Technology Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center

\*\*IDC

\*Plutonium Fuel Technology Group (At present, Planning and Co-ordination Group, Advanced Fuel Recycle Technology Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center)

\*Plutonium Fuel Technology Group (At present, Fuel Technology Engineering Section, Plutonium Fuel Fabrication Division, Plutonium Fuel Center)

目次

1	はじめに	1
2	ウラン粒子製造試験	2
2.1	試験概要	2
2.1.1	振動滴下装置を用いた外部ゲル化法の概要	2
2.1.2	試験実施範囲と使用機器	4
2.1.3	前年度までの調査・試験結果から抽出された課題	4
2.2	滴下原液調製	7
2.2.1	硝酸ウラニル溶液調製	7
2.2.2	PVA 水溶液調製	9
2.2.3	滴下原液調製	13
2.3	振動滴下装置を用いた液滴生成試験	16
2.4	湿潤ゲル球の生成と熟成	20
2.4.1	湿潤ゲル球の生成	20
2.4.2	湿潤ゲル球の熟成	23
2.5	湿潤ゲル球の洗浄および乾燥	25
2.5.1	湿潤ゲル球の洗浄	25
2.5.2	湿潤ゲル球の乾燥	28
2.6	乾燥ゲル球の焙焼	30

3	工学的なデータ取得のための評価試験	35
3.1	滴下原液の経時変化	35
3.2	振動滴下法による粒子の直径制御精度の評価	37
3.2.1	乾燥ゲル球の直径	37
3.2.2	焙焼粒子の直径	39
3.3	物質収支	41
3.3.1	ウラン収支	41
3.3.2	廃液発生量	44
3.3.3	固体廃棄物発生量	45
4	課題と問題点	46
4.1	異常な形状のゲル球の種類と防止策の検討	46
4.2	滴下雰囲気制御	50
4.3	試験装置	51
5	今後の試験について	54
6	おわりに	55
	参考文献	56

## 1 はじめに

プルトニウム燃料開発グループでは、実用化戦略調査研究のオプションの一つとして振動充填燃料の調査研究を進めている。過去の成果から振動充填燃料の製造方法として外部ゲル化法は有望な選択肢の一つであるとの見解を得たため、平成 11 年度にコールド試験ならびにウランによる先行試験を内部実施した。その結果、MOX 粒子の製造試験の開始に先立ち問題点を明確にして、その解決策を検討するために、まず振動滴下装置を導入して外部ゲル化法によるウラン試験を行う必要があるとの結論を得た。その理由として

振動滴下装置を導入することで、粒径制御精度の向上・量産対応などの効果を  
確認する必要性

サイクル機構内部では、これまでにウラン粒子に関しては手動滴下または自然  
滴下によるゲル球製造までしか行っておらず、十分な評価・基礎データ取得が、  
行えたとはいえない状況であった。したがって振動滴下法により生成したゲル  
球を熱処理しウラン酸化物粒子を得ることにより、粒子燃料製造が技術的に可  
能であることを実証する必要性

外部ゲル化法における物質収支を追跡調査し、今後の MOX 粒子製造試験を行  
うためのデータを取得し、また将来、ウランおよび MOX 試験をスケールアッ  
プするときの基礎データとする必要性

が挙げられる。

このため、今回ウラン試験を計画・実施し、振動滴下法を用いた外部ゲル化法に関  
する知見を得ることにした。

## 2 ウラン粒子製造試験

### 2.1 試験概要

#### 2.1.1 振動滴下装置を用いた外部ゲル化法の概要

振動滴下法を用いた外部ゲル化法（以下、特に自然滴下と区別する必要がない場合は「外部ゲル化法」と省略する）によるウラン粒子製造工程を図 2.1 に示す。外部ゲル化法による粒子製造は次の工程に分けられる。

#### 滴下原液調製

硝酸ウラニル溶液，ポリビニルアルコール（以下「PVA」）水溶液を調製し，さらにテトラヒドロフルフリルアルコール（以下「THFA」）および純水と混合して所定の組成の滴下原液を調製する。

#### 滴下

定量ポンプにより送液した滴下原液を，振動するノズル先端から落下させて液滴を形成する。

#### ゲル化・熟成

落下した液滴はアンモニア水中に着水後ゲル化して ADU 含有湿潤ゲル球となる。この湿潤ゲル球の内部まで反応を促進させるためにアンモニア中で熟成を行う。

#### 洗浄・乾燥

ゲル化反応で生じる副生成物の硝酸アンモニウムを除去するために湿潤ゲル球を洗浄した後，乾燥を経て乾燥ゲル球とする。

#### 焙焼

乾燥ゲル球を空気雰囲気中で熱処理し，ADU を分解させるとともに不純物を熱分解により除去して酸化ウラン（ $\text{UO}_3$ または $\text{U}_3\text{O}_8$ ）粒子（以下焙焼粒子）を得る。

#### 還元・焼結

焙焼粒子を最初に 500～800 前後で還元され  $\text{UO}_2$  粒子となり，続いて 1400 以上で焼結処理を行い高密度の  $\text{UO}_2$  焼結粒子を得る。

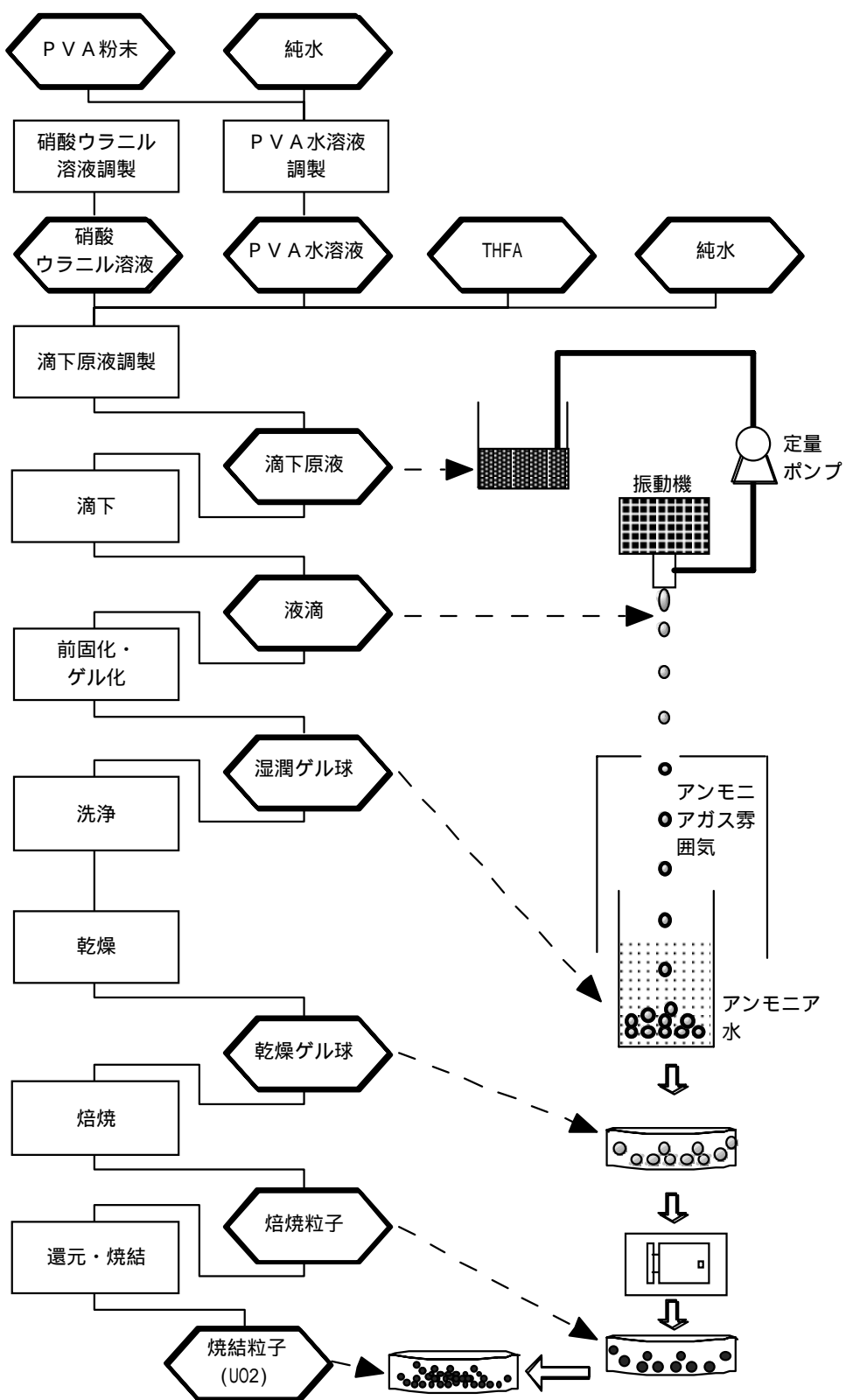


図 2.1 振動滴下法を用いた外部ゲル化法による粒子製造フロー

### 2.1.2 試験実施範囲と使用機器

本試験では焼結工程を除く焙焼工程までを実施した。これは焼結に利用できる電気炉が、試験実施場所である燃料製造機器試験室にないためであり、今後、使用できる電気炉を整備し、焼結粒子を得て最終的な特性評価を行う予定である。

今回使用した振動滴下装置の主要な機器の外観を図 2.2 に示す。

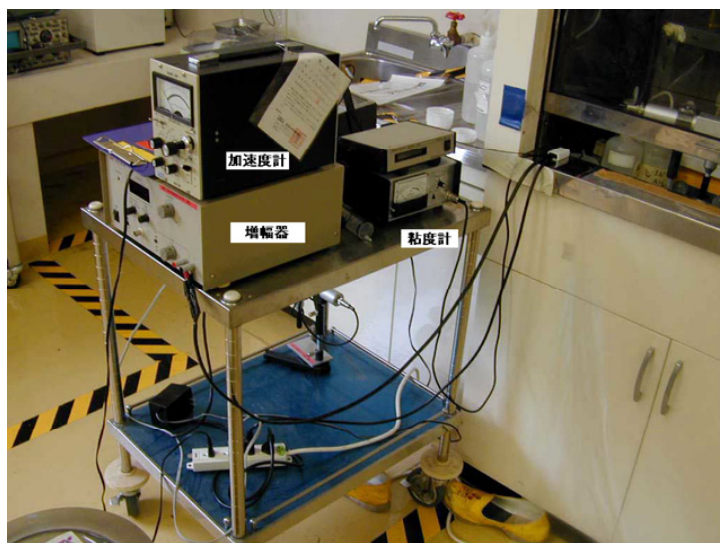
### 2.1.3 前年度までの調査・試験結果から抽出された課題

今回の振動滴下法を用いた外部ゲル化試験によるウラン粒子の製造を開始するにあたって、前年度までの試験・調査の結果をレビューし、未解決あるいは新たに調査すべき課題を抽出した。

課題とそれに対応して実施した試験や検討項目について表 2.1 に示す。



(a)フード内設置機器



(b)フード外設置機器

## 図 2.2 振動滴下装置

(a)はフード内の振動滴下装置，送液ポンプ，粘度計プローブ，ホットスターラー，天秤など。(b)はフード外の増幅器，加速度計，粘度計など)

表 2.1 試験計画時に抽出された課題とその解決のために実施した試験

工程 / 課題	概要	対応する試験
滴下原液調製 / メタル濃度が粒子製造に与える影響	前年度はメタル濃度 0.7mol/L のみ行ったが、それ以外のメタル濃度で原液・ゲル・粒子は作成可能か確認。	2.2.3
滴下原液調製 / PVA 溶解方法の確立	前年度 60 で PVA 溶解条件とした。一般的な PVA 溶解温度より低いため、溶解残渣が発生していた可能性があり、振動滴下時の目詰まり、滴下原液が不均一になる原因にならないか溶解方法の再確認・確立が必要。	2.2.2
滴下原液調製 / PVA が粒子製造に与える影響	PVA の重合度・濃度が滴下・ゲルに与える影響が不明なため効果を確認。	2.2.3
液滴生成 / 製造条件の把握	原液組成、液滴生成、粒径の相関を把握。	2.3
ゲル化 / 滴下槽のアンモニア水濃度	アンモニア水の濃度が粒子製造に与える影響。	2.4.1
ゲル化 / 前固化	前固化の必要性和効果の確認。	2.4.1 および 4.2.2
熟成 / 熟成温度	熟成温度を上げることでゲル内部まで反応が進行することが期待される。温度の効果を確認。	2.4.2
洗浄 / 洗浄温度	洗浄温度を上げることでゲル球に含まれる硝安および添加剤の除去効果の確認。	2.5.1
乾燥 / 乾燥温度	乾燥を素早く行い、粒子変形などを抑制するためには乾燥温度が重要であり、その効果を確認する。	2.5.2
乾燥 / エタノール置換	ゲル球には多量の水分が含まれているために乾燥時に変形が起こりやすいと予測される。エタノールなどの低温で揮発しやすい物質に置換することで乾燥が素早く行えるか確認。	2.5.2
焙焼 / 焙焼条件	焙焼粒子に関しては、まだ健全な粒子が得られていない。基本的な焙焼条件の確認が必要。	2.6

## 2.2 滴下原液調製

この工程は、硝酸ウラニル溶液の濃度調整、および PVA 水溶液を調製して、これらの混合物に THFA および純水を加えて滴下原液を調製する工程である。

ここでは、硝酸ウラニルの調製および PVA の選定と PVA 水溶液の調製に関する基礎的なデータを把握し、滴下原液に与える影響を調整することを目的とする。

### 2.2.1 硝酸ウラニル溶液調製

滴下原液中のウラン濃度は、ゲル球の生成し易さやゲルの強さ、粒径の制御に影響し最終的に酸化ウラン粒子の特性に影響を与える。また、滴下原液のウラン濃度調整範囲を広げるためには、滴下原液の原料である硝酸ウラニルの濃度は高いほうがよい。

このため 1.0mol-U/L の滴下原液を調製するために 1.48mol-U/L の硝酸ウラニルを濃縮して 2.0, 2.5, および 3.0 mol-U/L の溶液が得られるか調査した。

#### 試験方法

1.48 mol-U/L の硝酸ウラニルをホットスターラの上で攪拌しながら加熱濃縮した。濃縮後の硝酸ウラニル溶液は静置して放冷し、比重測定の後再度加熱濃縮して 2.0, 2.5, 3.0 mol-U/L の硝酸ウラニル溶液を順次調整した。

#### 試験結果

硝酸ウラニルの濃縮は 3.0 mol-U/L まで可能であった。加熱濃縮～放冷の間、室温でも硝酸ウラニル析出物は見られなかった。ただし、室温で 2.5 および 3.0 mol-U/L の溶液を攪拌したり、スパチュラでピーカをたたいて外部から衝撃を与えたりするとしだいに硝酸ウラニル結晶が析出した。この沈殿は 40℃ 以上に加温すると再び溶解した。

今回得られた硝酸ウラニル溶液の比重とウラン濃度の関係を図 2.3 に示す。

#### 考察

先行試験では 0.7mol-U/L のウラン濃度で試験を行ったが、今回の試験でそれ以上のウラン濃度を調製するために必要な硝酸ウラニル溶液が調製可能であることを確認した。硝酸ウラニルの濃度は、高温では調整可能と予測されるが、3.0mol/L 以上の濃度の溶液は実際上室温では取り扱えないと判断した。また 2.0mol/L 以上の溶液は放冷後の室温条件で、過冷却状態（準安定状態）になっているため、室温での長期保存には不向きである。

次の原液調製試験およびゲル生成試験では最大 1.0 mol-U/L のウラン濃度の滴下原液を調整するため、約 2.5 mol-U/L の硝酸ウラニルが必要である。一方、洗浄試験以降は 0.7mol-U/L の滴下原液のみを使用する計画であることから 2.0mol-U/L の硝酸ウラニルが必要である。このため 2.0 および 2.5 mol/L の 2 種類の硝酸ウラニルを調製することにした。

#### 結論

2mol-U/L を超える高濃度の硝酸ウラニルを滴下原液に用いることができる。ただし、硝酸ウラニルが析出することがあるので、2.5mol-U/L が限度である。

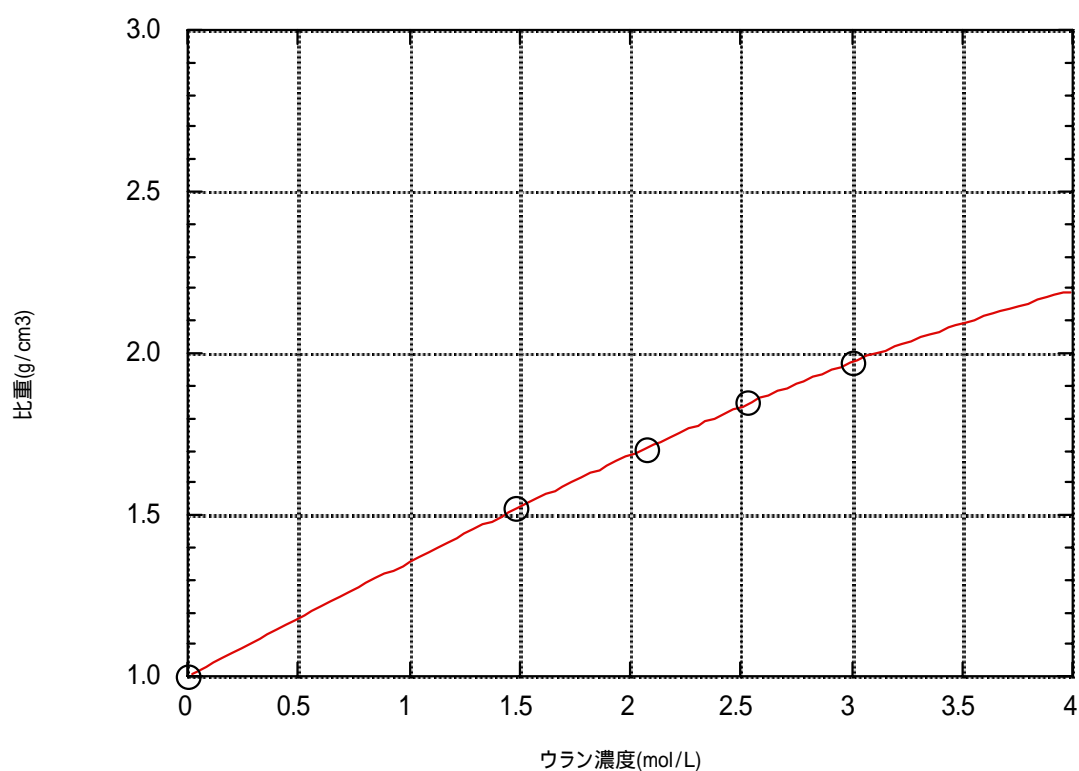


図 2.3 試験で使用した硝酸ウラニル (F1006) のウラン濃度と比重の関係

## 2.2.2 PVA 水溶液調製

PVA は、滴下原液の粘度を調製するうえで重要である反面、粒子中の不純物である炭素源となるため、高粘度の PVA を少量添加するのが効果的である。また、過去の試験結果において PVA 水溶液の調製方法が確立していないこともあり、溶解条件の検討と溶解後の PVA 水溶液の粘度の基本データを取得することを目的として本試験を実施した。

PVA に関する調査を行った結果、一般的には完全ケン化物の高粘度タイプの PVA がゲル化試験に向いていると判断し、信越化学製 C-25 と、比較のための C-20 を選択した。C-20 は微粉末タイプで平均重合度 2000 であり前年度の先行試験で使用した PVA 試薬と同じ重合度である。C-25 は平均重合度 2500 でやや粗い粒状である。これらの PVA は、100 以下の常圧条件下で溶解する PVA としては最も高粘度の完全ケン化物 PVA に属する。

### 試験方法

溶解温度は 60 と、90 に設定した。60 は前年度までの内部実施試験で採用した溶解温度であり、90 は比較用である。溶解する PVA 濃度は滴下他の原液の 50, 100 g/L とした。

溶解方法はマグネティックスターラー付きウォーターバス中に設置したビーカーに室温の純水を定量入れて、攪拌しながら PVA 粉末を投入し、次に加温する方法とした。所定温度に達した後、約 1 時間攪拌を継続し、その後攪拌を続けながら冷却した。この方法は、完全ケン化物の PVA の溶解方法として一般的である。

得られた PVA 水溶液は、10, 20 g/L に希釈して、温度と粘度を測定してその関係を調査した。

また、冷暗所にて PVA 水溶液を密閉して保管し、室温での粘度の経時変化を追跡調査した。

### 試験結果

溶解温度 60 では PVA 粉末が吸水して膨潤が起こり、数ミリ程度の透明な塊となった。この塊は 60 では溶解せず、水溶液が得られなかった。80 以上でこの塊が解消して溶解が進行した。80~85 で 1 時間攪拌することにより、C-20, C-25 とともに完全に溶解して水溶液となることを確認した。

50, 100 g-PVA/L の水溶液ともに調製可能であった。ただし、C-25 では、粘度が高いため 100g-PVA/L のデータは測定できなかった。また、C-20 に対して C-25 は、同

濃度での粘度が約 1.5 ~ 2 倍程度高かった。図 2.4 に濃度と粘度の関係を示す。

溶解した PVA 水溶液を 10g,20g/L に希釈した場合の PVA 濃度と温度および粘度の関係を図 2.5 に示す。

PVA 水溶液の長期保存に関して、PVA 水溶液をビーカーに入れてシーロンフィルムでシールした後に暗所に保存したところ、ほぼ 1 ヶ月同じ粘度を保ち、変質（白濁・不均質化など）は見られなかった。

#### 考察

前年度の先行試験では自然滴下に適した粘度を得るために 20g-PVA/L まで PVA を加える必要があったがこれは低粘度 PVA を用いていたためである。前年度の試験相当の C-20 に対して C-25 は、同濃度での粘度が約 1.5 ~ 2 倍程度高かった。したがって、原液に加える PVA 量つまりウラン粒子に含まれる不純物炭素源を抑えることが出来るため、高粘度タイプの C-25 を使用したほうがよいと結論できる。

PVA 濃度 50, 100 g-PVA/L とともに調製可能であった。両者の間にはほぼ指数関数の関係が成り立つことがわかる。したがってむやみに高濃度の PVA 水溶液を調製することは出来ないので PVA 水溶液として C-25 の 100g-PVA/L を調製することが妥当である。

希釈した PVA 水溶液でも同様に、C-20 よりも C-25、低濃度よりも高濃度、高温よりも低温であるほうが、粘度が高いことが確認できた。ただし、20 g/L に希釈した溶液では 50 と 80 で差が見られなかった。これは加温による蒸発により PVA 濃度が増加したため、測定が不正確であったことが原因だと推測した。もちろん、原液の調整時や、液滴生成・ゲル化時は、このような高温で溶液を取り扱わないので実際的な問題ではない。

PVA 水溶液は管理状態をよくすれば長期保存が可能であると考えるが、一般的に PVA 水溶液は、夏期には高温多湿でカビの発生、冬期は低温のため白濁や不均質化が起りやすいといわれており、長期保存した PVA 水溶液は使用を避けたほうが良い。このため、試験では、PVA 水溶液は一連の試験の都度、必要量の PVA 水溶液を調製して使用することにした。

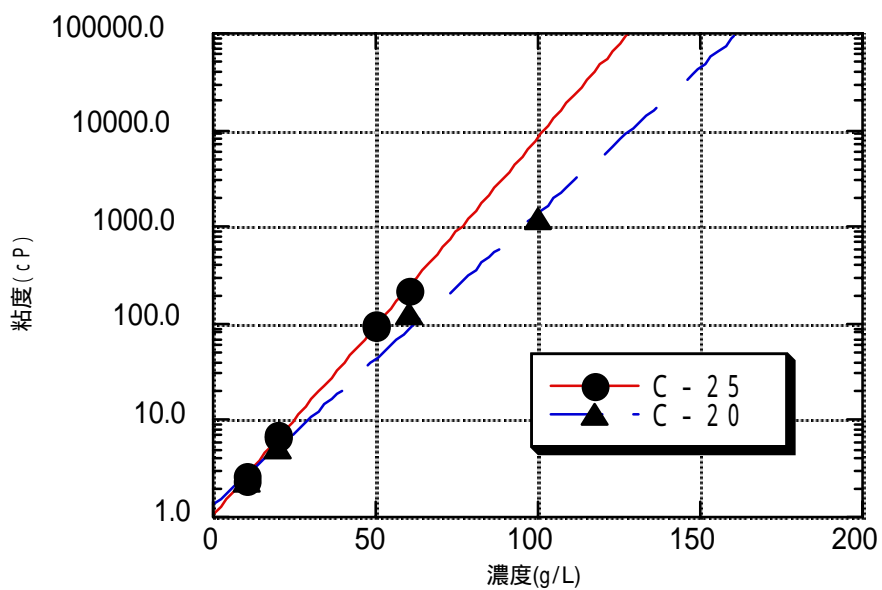


図 2.4 PVA 水溶液の濃度と粘度の関係

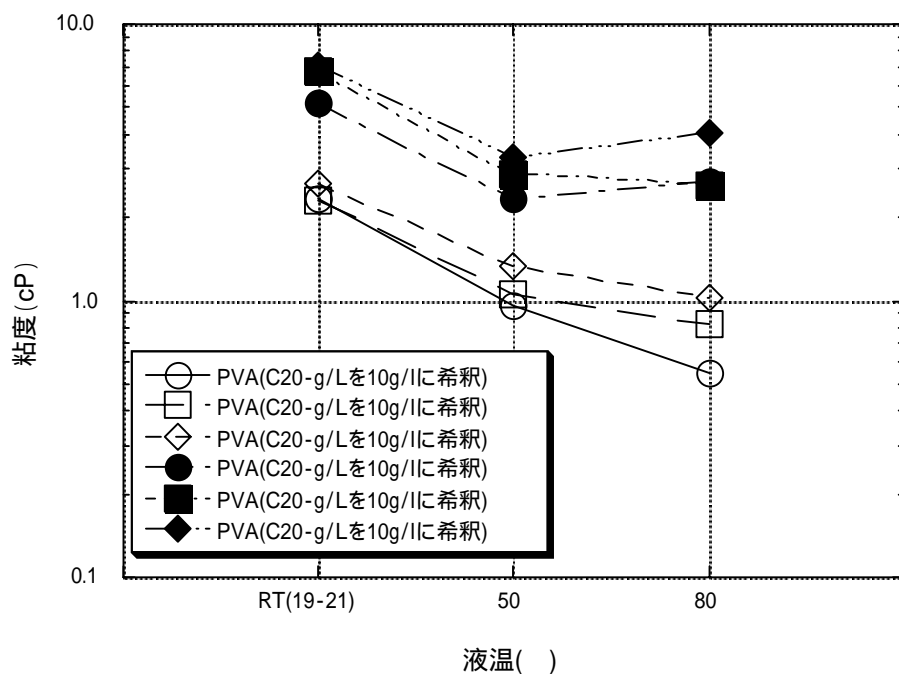


図 2.5 希釈した PVA 水溶液の粘度と温度の関係

#### 結論

重合度の異なる PVA 水溶液の粘度を比較した結果、重合度 2500 の信越化学製 C-25 が重合度 2000 の C-20 よりもゲル化試験向きである。

室温で PVA 粉末の溶解を始め 80 以上で 1 時間攪拌することで 100g/L の高粘度溶液調整が可能で滴下原液に用いることができる。

### 2.2.3 滴下原液調製

滴下原液とは硝酸ウラニル，PVA 水溶液，THFA および純水の混合溶液であり、次行程で振動滴下により液滴となる。この滴下原液の組成は，ゲル球や粒子の品質にとって重要であると考えられる。ここではウラン濃度と PVA の種類と濃度を変更した場合に，滴下原液に与える影響，特に粘度の変化について調査した。

#### 試験方法

組み合わせ可能な滴下原液の組成を，2.2.1 および 2.2.2 の硝酸ウラニルと PVA 水溶液の調製試験の結果から決定した。ウラン濃度は，0.7, 0.8, 0.9, 1.0 mol-U/L の 4 条件，PVA 濃度は 10, 20 g-PVA/L の 2 条件 × PVA 重合度 2 条件 (C-20, C-25) の 4 条件で計 16 条件である。

これらの溶液を各 50mL 調製し，粘度, pH, 温度を測定した。測定後の原液は放冷し，室温になってから再度これらの物性を測定した。

#### 試験結果

当初計画した 16 条件のうちウラン濃度 1.0 mol-U/L × PVA 20g/L は，原液調製ができなかったため，残りの 14 条件についてのみの溶液を調製した。これは，2.5mol-U/L として調製した硝酸ウラニル濃度が，実際に測定すると 2.48mol-U/L と若干低くなったミスのためである。調整した原液の写真を図 2.6 に示す。調製直後では濃い茶色であるが放冷後には硝酸ウラニルに近い明るい褐色の溶液となった。



(a)調製直後の滴下原液

(b)放冷後の滴下原液

図 2.6 滴下原液 ( (a)は調整直後，(b) 2 時間放冷後の同じ滴下原液 )

調製した原液の条件と温度、粘度を図 2.7 に示す。調製直後はすべての溶液の温度が 31～35 まで上昇した。約 2 時間の放冷により滴下原液の温度は室温になった。

粘度に与える影響は、PVA 濃度が一番大きいことがわかった。PVA の重合度による差は、PVA 水溶液だけのときに比べて、それほど大きくない。

ウラン濃度が粘度に与える影響はほとんど見られないが、若干高濃度ウランの原液のほうが、粘度が増加する傾向が見られた。

pH はすべての原液について 0 以下となり、測定範囲を超えた。

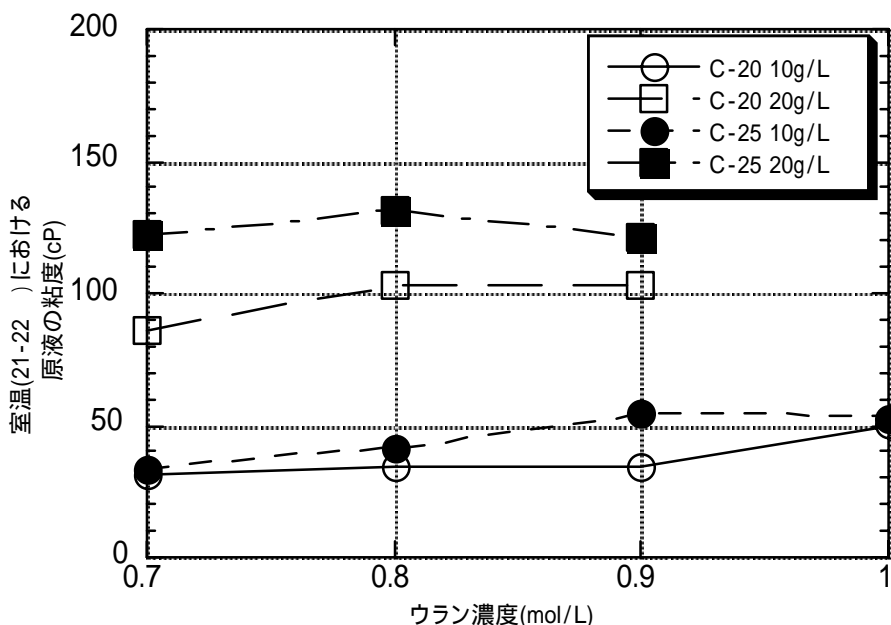


図 2.7 滴下原液のウラン濃度，PVA 重合度と濃度の粘度との関係

#### 考察

同じ PVA 濃度の PVA 水溶液と滴下原液を比較した場合、明らかに滴下原液のほうが、粘度は高い。硝酸ウラニル、PVA 水溶液および THFA 単体ではそれぞれ数 cP の粘度であることから、これらを混合して滴下原液を調製した場合に何か相互作用により粘度が増加していることが予想されるが、考えられる原因として THFA の酸重合があげられる。それは調製直後に滴下原液が茶色くなることおよび原液温度が上昇することから推測できる。また混合直後の原液温度上昇は濃硝酸の水和熱も原因であると推測される。

液滴生成・ゲル化に適している粘度は 30cP 以上と考えられることから、滴下原液調製の際には、PVA(C-25)を 10g/L 以上加えればよいことが判った。

酸濃度については pH が 0 以下であることから、かなり高いことが推測される。酸濃度は MOX 試験の基礎データとなる重要な事項であるが、今回酸濃度分析が行えなかったため、機器の整備を行って調査する必要がある。

#### 結論

PVAC-25 を用いて濃度を 10g/L に調製した原液で、0.7 ~ 1.0mol-U/L 液滴生成に適した滴下原液の粘度を得ることができた。また、先行試験の 20g/L に比べて PVA 添加量を半減できた。滴下原液の粘度に PVA の添加量が大きく寄与するが、ウラン濃度はあまり効果がない。

酸濃度が滴下原液の粘度に与える影響を今後調査する必要がある。

## 2.3 振動滴下装置を用いた液滴生成試験

振動滴下装置を用いた液滴生成は、適切な送液速度、ノズルの振動数および加速度が揃っていないならば安定して液滴を得ることが出来ない。このため調製した原液を用いて正常な液滴が生成する条件を調査した。

### 1) 振動条件の選定

液滴生成条件を検討し、次のように決定した。

ノズルの内径は内径 0.5mm とした。これは前年度のコールド試験では、内径 0.1mm のノズルを用いたために、送液のための内圧が約 10Pa まで高くなりノズルおよび配管の閉塞や、配管の断裂などが発生したことを踏まえ、外部ゲル化法で実績のある 500  $\mu$ m 前後の粒子を目標にして、配管にかかる内圧を下げることにしたものである。

振動条件は、委託研究などの結果から 100Hz 前後が粒径制御しやすいと考え、80,100 および 120Hz で検討することにした。

流量は、前年度のコールド試験の実績とポンプの性能から 10mL/min を基本とし 5,10 および 15mL/min で行うことにした。

ノズルのセッティング状況を図 2.8 に示す。

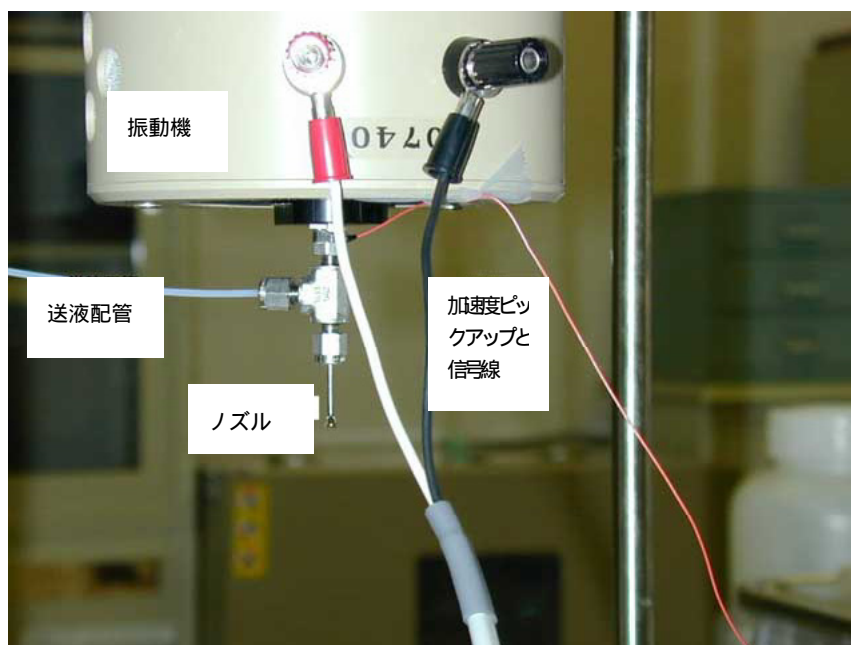


図 2.8 振動機とノズルのセッティング状況

## 2) 液滴生成試験

### 試験方法

原液調製試験で得られた 14 種類の溶液について液滴生成試験を行った。各溶液に対し、ノズルの振動数 80, 100, 120Hz, 流量 5, 10, 15mL/min を組み合わせて試験を行った。ノズルに与える加速度(振幅)を変更しながら、ノズルの振動と同期して液滴が生成しているかストロボスコープで確認しながら、液滴の生成する加速度の範囲を調査した。図 2.9 に液滴の確認状況を示す。



図 2.9 ストロボスコープを利用した液滴観察

### 試験結果

最初に振動をかけない状態で、ノズルから吹き出す原液の状況を観察した。

5mL/min ではノズル先端で液滴が成長して自重に耐えられない状態になれば落下する自然滴下状態であった。10 および 15mL/min ではしばらく連続して空中を落下（平滑流）し、2~5cm 程度落下した後に、表面張力により分裂して液滴が生成する状態になった。これは今回用いた原液の組成に関わらず同様の結果が得られた。

次に、実際にノズルに振動をかけて液滴を生成できる加速度の範囲を調査した。流量が 5mL/min では、ほとんど自然滴下状態のままで、10mL/min では、かなり広い加速度の範囲で液滴が生成した。15mL/min では、さらに弱い加振力でも容易に液滴が出来る反面、強い加振力では液滴が不安定な状態（サテライト、液滴分裂）になる傾向が見られた。ノズルの振動数による液滴生成の範囲に明確な差は見られなかった。

原液組成と粘度およびノズルの加速度に対する液滴の生成範囲を表 2.3 に示す。

### 考察

ノズルからの原液噴出速度が、ノズルに振動が加わっていない場合に自然滴下になるほど極めて遅い場合、振動滴下によって液滴を生成するためには、比較的大きな加振力が必要である。今回使用した振動機ではそのような大きな加振力は得られないため、5ml/L での振動滴下は困難である。

原液の粘度に関しては 30~90cP の範囲では安定して液滴が生成するが、100cP を超えると逆に生成できる範囲が小さくなった。これは高粘度により表面張力が高すぎて液滴の切れ具合が悪くなったためと考えられる。

これらの結果から液滴生成の安定領域は、滴下原液の粘度、表面張力、振動装置の固有条件であるノズルの材質・形状、流速などによって左右されることが判る。ノズルの加速度を調整することで液滴安定し、液滴の生成範囲が大きく取れるという振動滴下法の特徴が確認できた。

なお、今回得られた液滴の大きさは計算値で約 1100~1800  $\mu\text{m}$  であり、焼結粒子ではおよそ約 300~540  $\mu\text{m}$  の範囲に相当し、これらの粒子を製造できる見通しがついたといえる。

### 結論

0.7~1.0mol-U/L の滴下原液を用いた場合、内径 0.5mm のノズルで振動数 100,120Hz、流量 10,15mL/min で安定して液滴が生成できる。

液滴を安定させるためには、他の条件は一定で加速度を調整すればよい。

表2.3 液滴の出来るノズルの加速度範囲

PVA 銘柄	PVA 濃度 g/L	ウラン 濃度 mol-U/L	粘度 cP	液滴生成可能な加速度の範囲 (G)																							
				流量						5mL/min						10mL/min						15mL/min					
				80Hz		100Hz		120Hz		80Hz		100Hz		120Hz		80Hz		100Hz		120Hz		80Hz		100Hz		120Hz	
				振動数	最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大			
C-20	10	0.7	31.5				0.13	0.25	0.32	0.38	0.19	0.38															
		0.8	34.0				0.13	0.16	0.16	0.32	0.22	0.41															
		0.9	34.5				0.13	0.16	0.16	0.32	0.19	0.44	0.38	0.41													
		1.0	51.0				0.16	0.32	0.22	0.32	0.29	0.41															
	20	0.7	86.2		0.44	0.48	0.06	0.41	0.06	0.41	0.41	0.51															
		0.8	103		0.48	0.60	0.06	0.41	0.10	0.41																	
		0.9	103		0.44	0.54	0.06	0.57	0.06	0.41																	
C-25	10	0.7	33.7		0.29	0.32	0.16	0.38	0.19	0.35	0.16	0.51															
		0.8	41.6				0.41	0.51	0.22	0.38	0.19	0.51															
		0.9	55.0				0.16	0.38	0.29	0.32	0.29	0.44															
		1.0	53.0				0.19	0.51	0.29	0.38	0.29	0.51															
	20	0.7	122																								
		0.8	131																								
		0.9	121				0.16	0.38	0.25	0.38																	

## 2.4 湿潤ゲル球の生成と熟成

2.3で得られた液滴をアンモニア水中に滴下して、ゲル球の生成を行った。ゲル球は内部まで反応させるために熟成試験をあわせて行った。

### 2.4.1 湿潤ゲル球の生成条件

実際に得られた液滴をアンモニア中に滴下して、ゲル球が生成する滴下条件を確認した。

#### 試験方法

原液組成は、2.2.2の原液調製試験結果からウラン濃度を0.7および1.0mol/Lとし、PVAはC-25を用いて濃度を10g/Lとし、THFAを40vol%とした。液滴生成条件は液滴生成試験で安定していた送液速度15mL/min、ノズル振動数120Hzとし、ノズルの加速度は、液滴の生成が安定するよう適宜調整した。ゲル球が生成する滴下高さを調整した。滴下槽に入れるアンモニア水濃度は25%および12.5%とした。前固化は、先行試験と同様のスリットをピーカの上に設けて、液面とスリットの間にアンモニアガス層を形成するようにし、ノズル近傍はアンモニアガスが流れにくいようにした。図2.10に前固化の概略図を示す。得られた湿潤ゲル球は、熟成、純水洗浄および乾燥を室温で行い、乾燥ゲル球にした後に外観・粒径を調査した。

#### 試験結果

滴下高さをノズル先端からアンモニア水面まで6~7cmとした場合、液滴は変形・破壊など起こさずにゲル球が生成することを確認した。5cm未満および10cm以上の滴下高さではゲル球の変形が多く、14cmを超えるとゲルは着水の衝撃で、平板状に変形し、あるいは粉々になった。

ウラン濃度に関して、生成したゲル球の外観に差は見られなかった。

アンモニア濃度の影響に関しては、25%では乾燥粒子の段階まで特に異常は見られなかった。12.5%では洗浄までは25%と同様にゲルは球状を維持していたが、乾燥後には外殻と核に分離して核が外殻を突き破って外に飛び出していた。内部から破裂した乾燥ゲル球を図2.11に示す。

多くの湿潤および乾燥ゲル球に乾燥粒子表面にひび割れが発生していた。ひび割れ粒子を図2.12に示す。ひび割れの程度は、小さい場合で30~50 $\mu$ m程度の亀裂、大きい場合には桃のような形状や垂鈴型になって完全に裂けている粒子があった。

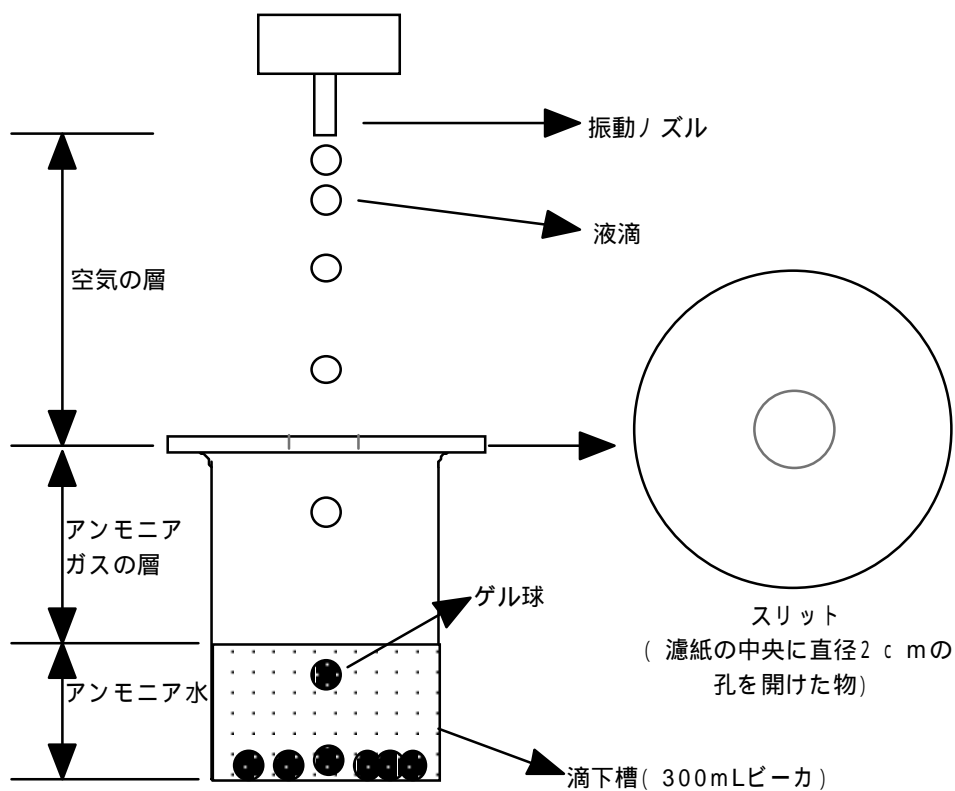


図 2.10 液滴生成の雰囲気制御概略図

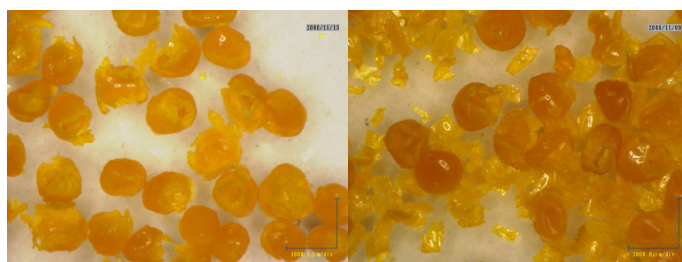


図 2.11 自然乾燥を行った際に壊れたゲル球 (アンモニア水濃度 12.5%)



(a)ひび割れが発生したゲル乾燥 (b)垂鈴型に変形した乾燥ゲル球

図 2.12 ひびわれや変形した乾燥ゲル球

### 考察

前年度の試験ではシリンジを用いた手動滴下試験でかつ粒径が大きい液滴が生成したこともあって、図 2.10 に示すようなスリットを用いてアンモニア濃度を高める必要があった。今回は振動滴下で液滴を生成するため液滴の落下速度が大きく着水の衝撃に耐えられないとの予測があったが、実際には正常なゲル球が生成した。この理由として、液滴の大きさが乾燥粒子などの結果から先行試験に比べて約 70%程度と小さいために、着水の衝撃が小さかったことや、速やかに前固化が完了したことが挙げられる。

アンモニア濃度に関して、室温での飽和濃度に近い 25% では粒子の表面が荒れるという報告があったが、今回はそのような現象は見られなかった。逆に低濃度である 12.5% の場合は、乾燥時に粒子が破裂するか又は壊れるといった現象が見られた。この理由はアンモニア濃度が低いため、室温・静置条件では内部まで熟成が進行せず、乾燥時の収縮に耐えられなかったことであると推測される。

ひびや変形などの異常粒子の発生については 4 . 1 . 1 でさらに考察する。

### 結論

振動滴下装置を導入して、ウラン濃度 0.7mol-U/L ,PVA(C-25)を 10g/L ,ノズル振動数 120Hz,送液速度 15mL/min の条件でゲルができることを確認した。アンモニア濃度は 25% で正常なゲル球が得られるが、12.5% では粒子が乾燥時に壊れた。

課題として、ゲル化進行時に多くの粒子表面にひびが発生する問題が残った。

## 2.4.2 湿潤ゲル球の熟成

ゲルの内部までゲル化反応を促進し、外部ゲル化法特有のシェル構造防止のために熟成が必要である。ゲル化反応の促進に關与している項目として、熟成温度とゲル球の流動があり、これらの確認試験を行った。

### 1) 熟成温度

#### 試験方法

滴下槽のアンモニア水中の生成ゲル球を 30 分間室温で静置してから、滴下槽ごと 60 の恒温槽につけて時々攪拌しながら 120 分加温した。この熟成したゲル球はそのまま一晩静置し、翌日洗浄、室温乾燥を行った。

#### 試験結果

熟成段階の比較ではゲル球の外観に差異は見られなかった。図 2.13 に室温、40 および 60 で熟成したゲル球の感動後の状態を示す。

#### 考察

ゲル球の外観からは熟成効果は明確には判断できなかった。今後、内部観察や熱処理試験を行なう必要がある。

乾燥ゲル球では室温に比べて粒子がより黄色く ADU 本来の色に近い。これは温度を上げたことで、不純物などが熟成後のアンモニア水に移行、つまりゲルが洗浄されたためだと考えられる。



(a)室温熟成

(b)40 熟成

(c)60 熟成

図 2.13 熟成温度を変えた場合の乾燥ゲル球

## 2) 流動試験

熟成中にゲル球をアンモニア水中で流動させることは、ゲル球表面近傍のアンモニア濃度の低下を防止することが出来るため、ゲル化反応の促進効果が期待される。これに加えて、滴下槽の下部に堆積して自重により変形することを防止するうえでも有効であることが期待される。

### 試験方法

滴下槽の下部に小型マグネチックスターラーを設置して、滴下槽のアンモニア水とともにゲル球を流動させながら滴下を行った。

### 試験結果

今回生成したゲル球は、回転子との接触や流動速度に耐えられず壊れてしまった。このため流動の効果の確認はできなかった。

### 考察

今回の条件は流動は低トルク高回転であったため、ゲル球が壊れてしまったと考えられる。ゲル球を流動させるためには、(1)添加剤を増量する、(2)強い前固化を行うことで、ゲルに着水衝撃に耐えられる強い形状保持能力を持たせる、(3)高トルク低回転の流動を行うといった対策が考えられる。

追加試験で(1)の添加剤を増量してみたところ、PVA 濃度を 15 g/L まで増やせばゲル球の強度が向上して、今回の設備でも流動に耐えられることが判明した。今後流動の効果を確認する再試験が必要である。

### 結論

粒子の熟成温度は、室温よりも 40 又は 60 といった高温のほうが、良好なゲルが得られた。

ゲル球の流動による熟成効果は確認できなかった。最終的には粒子形状およびシェル構造に影響を与えるので、再度試験を行い外部だけでなく粒子内部の評価が必要である。

## 2.5 湿潤ゲル球の洗浄および乾燥

### 2.5.1 湿潤ゲル球の洗浄

熟成したゲル球は、副生成物である硝安やゲル球中に含まれる PVA・THFA の除去のための洗浄が必要である。このため洗浄条件について検討した。

#### 試験方法

洗浄温度が一番洗浄効率に影響を与えると考え、室温と 60 の比較を行った。

洗浄は純水 100ml をビーカーに入れて、熟成液を除いたゲル球を入れて、攪拌棒で時々攪拌しながら 30 分洗浄した後洗浄液を除いた。この操作を 3 回繰り返し、洗浄後の粒子を乾燥させた後、示差熱分析を行った。

#### 試験結果

乾燥ゲル球の外観では、色に大きな違いが見られた。図 2.14 に乾燥ゲルを、また図 2.15 に示差熱分析結果を示す。



(a)室温で熟成・洗浄 (b)室温熟成・60 洗浄 (c)60 熟成・洗浄

図 2.14 純水洗浄した後の乾燥ゲル

#### 考察

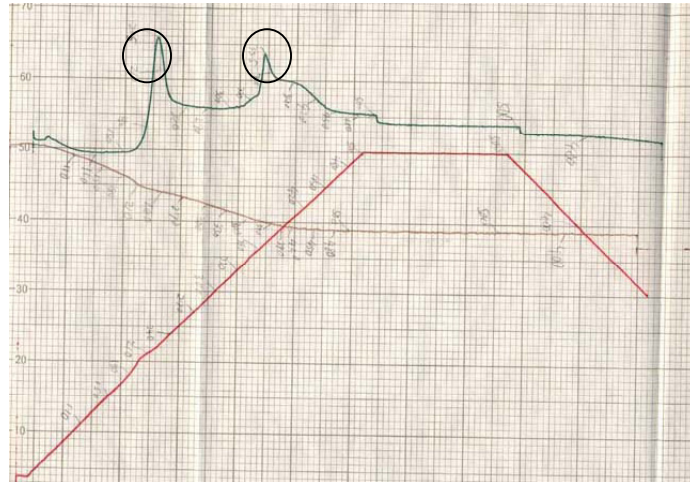
60 で洗浄したほうが、室温に比べて粒子の色が鮮やかで表面状態も滑らかで、ADU 粉末の色に近くなった。このことから、60 で洗浄したほうが不純物の除去効果は高いと推定できる。

また、60 洗浄後の液を蒸発乾固して重量を求めたところ、1 回当たり十分の一以下になっていることが判明した。つまり洗浄を 3 回行えば、ゲル球中の不純物は、洗浄前の千分の一以下になっていると推測できることから十分洗浄できていると考えられる。

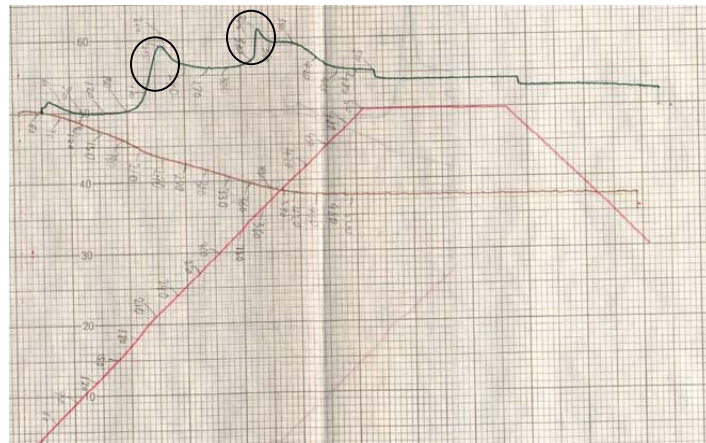
示差熱分析の結果，発熱ピークが観察され，200 付近は PVA/THFA の初期段階の熱分解，350 付近は硝安と考えられる。予想よりも硝安の発熱に大きな差がない。つまりゲル球中の硝安量に差がないことになるが，原因については現在不明である。

#### 結論

洗浄温度は室温よりも 60 で行ったほうが，不純物が除去されるためか，鮮やかな ADU の色に近いゲル球が得られた。また，3 回の温水洗浄でゲル球中の不純物は千分の一程度になることが確認できた。したがって洗浄温度は 60 が良い。



(a) 室温洗浄



(b)

図 2.15 洗浄温度を変えた乾燥ゲル球の示差熱分析

(チャートの赤は温度，緑は示差熱，茶色は重量を示す。

温調は 10 /min で昇温，500 で 1 時間保持。黒丸は発熱ピークを示す)

## 2.5.2 湿潤ゲル球の乾燥

洗浄したゲル球は、乾燥の仕方によっては、変形や割れなどの発生が予想されるため、乾燥条件について検討した。その結果、変形や割れを防ぐためには粒子を一様に素早く乾燥させる必要があると考え、温度条件と洗浄後処理として水分を揮発物質に置換する効果を調べた。

### 試験方法

バット上に広げたゲル球を、室温または高温で乾燥させた。室温での乾燥は静止して行い、高温乾燥はゲル球を流動させながらドライヤーで温風を吹き付けることで行った。次に、水より揮発性が高い液体としてエタノールを選び、湿潤ゲル球を60分間浸漬した後に乾燥を行い、促進効果を調べた。

### 試験結果

室温で自然乾燥させた場合、乾燥時間は最低1昼夜必要であった。これに対し温風乾燥では30分程度で乾燥が終了した。またエタノールを浸透させたゲル球は10分程度で乾燥が終了した。

室温乾燥したゲル球は暗い赤色で表面がベトベトしており水分を若干含んでいるようだった。温風乾燥およびエタノール浸漬したゲル球は光沢があり色も鮮やかであった。これらの乾燥ゲル球の写真を図2.16に示す。

### 考察

今回の試験では、洗浄条件の違いによる乾燥ゲル球の形状の差異は見られなかったが、温風乾燥およびエタノール浸漬が乾燥時間の大幅な短縮に寄与することを確認した。

### 結論

乾燥は、室温よりも温風で乾燥したほうが遙かに効率がよい。さらに乾燥前にエタノールでゲル球中の水分を置換することで、大幅に乾燥時間を短縮できる。

ただし、乾燥時間の短縮がゲル球および粒子に与える影響について、別途検討する必要がある。



図 2.17 乾燥条件の異なるゲル球の比較

## 2.6 乾燥ゲル球の焙焼

焙焼は乾燥ゲル球を空気雰囲気中で加熱し、ADU をウラン酸化物 ( $\text{UO}_3$  または  $\text{U}_3\text{O}_8$ ) に熱分解し、ゲル球中に残留する不純物を分解・除去して粒子とするために行う。このため、乾燥ゲル球が焙焼により脆くなったり壊れたりしない条件を調査した。

### 1) 示差熱分析による焙焼確認試験

#### 試験方法

示差熱分析装置を用いて先行試験を行い、基本的な焙焼条件および安全性を確認した。次に 500 と 800 で 1 時間の焙焼を行った。この際に急激な温度変化による粒子の破壊などを避けるために、昇温および降温速度は 10 /min とした。酸化を促進させるため空気を 50mL/min でフローさせた。

#### 試験結果

示差熱分析により、粒子が先行試験結果のように粉々にならないことを確認した。500 および 800 で熱処理した粒子の写真を図 2.18 に、示差熱分析のチャートを図 2.19 および 2.20 に示す。

#### 考察

示差熱分析の結果から 480 で残留不純物の熱分解除去が終了し、ウラン酸化物になっていることが確認できた。次に 500 では暗赤紫色の粒子、800 では黒色粒子が得られたことおよび 600 付近で重量変化と示差熱のピークが見られることから、それぞれ  $\text{UO}_3$  および  $\text{U}_3\text{O}_8$  粒子が生成していると考えられる。

急激な発熱が 200 付近および 350 付近で見られた。前者は THFA などの熱分解、後者は硝安の熱分解によるものであると考える。

#### 結論

示差熱分析により、昇温速度 10 /min、焙焼温度 500 で  $\text{UO}_3$  粒子が、800 で  $\text{U}_3\text{O}_8$  粒子が得られる見通しがついた。このため熱処理条件を用いて電気炉でまとまった量のウランを焙焼することとした。

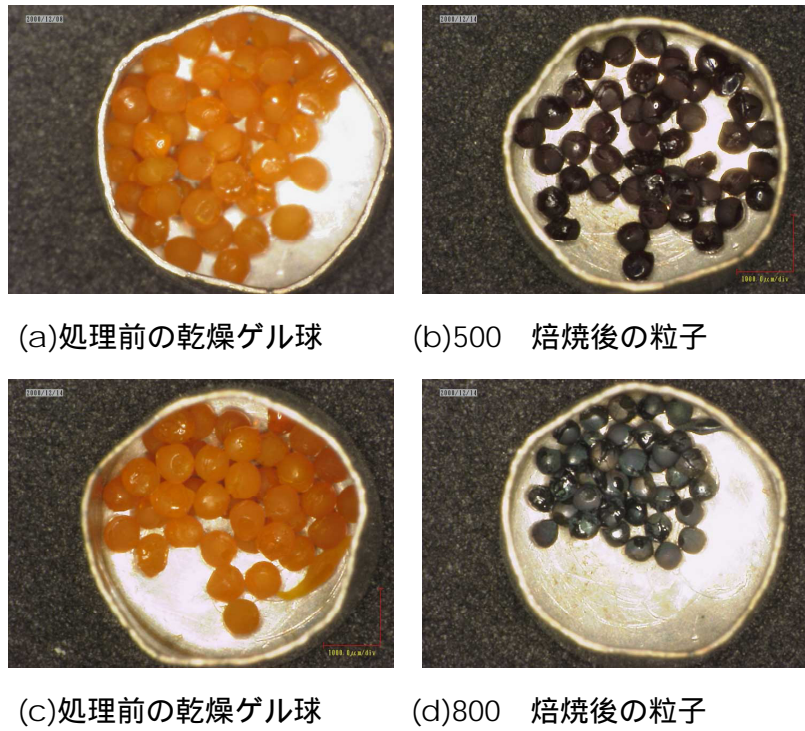


図 2.18 示差熱天秤によるゲル球焙焼結果

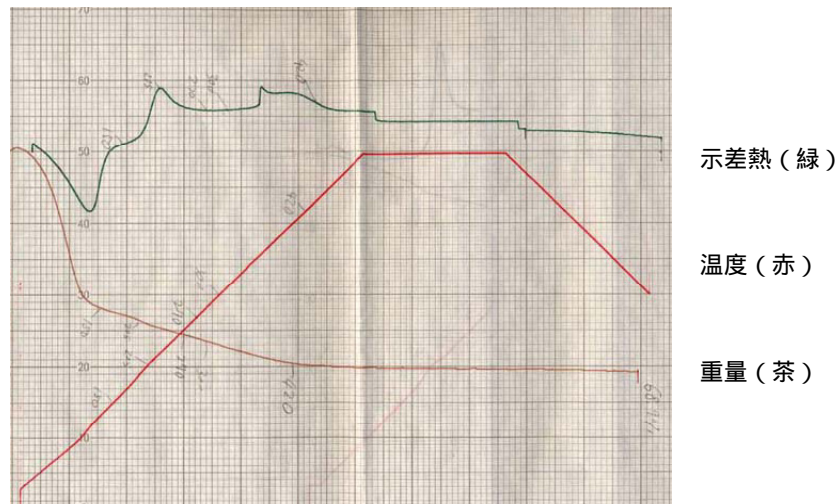


図 2.19 500 焙焼時の示差熱分析チャート

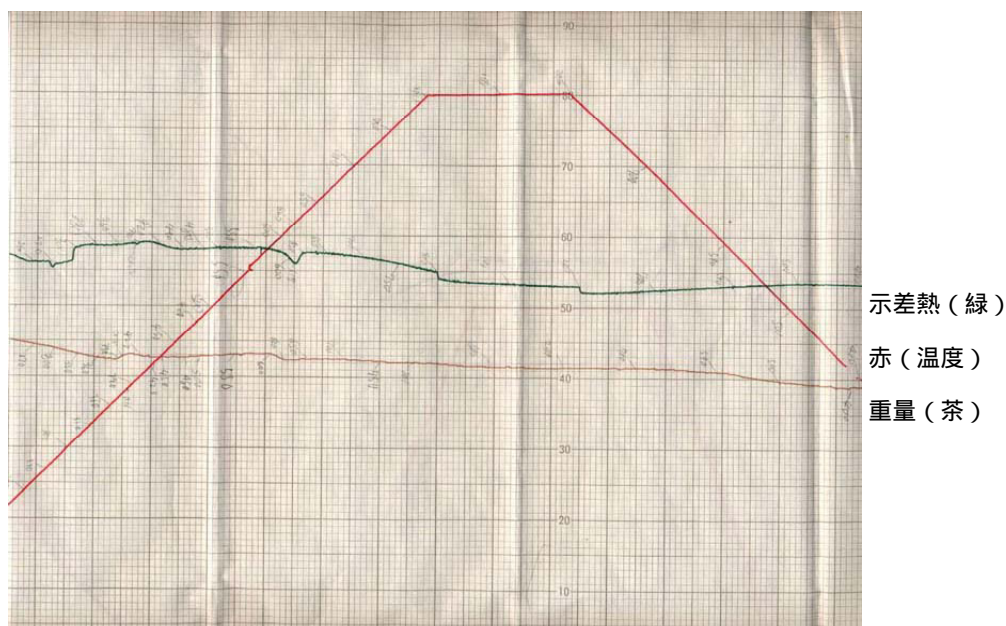


図 2.20 800 焙焼時の示差熱分析チャート

## 2) 電気炉による焙焼試験

### 試験方法

グラムオーダーの焙焼試験のため、一般的な大気雰囲気電気炉であるマッフル炉を用いた。ゲル球は  $L4.5 \times W2.5 \times H0.8$  の小さな磁性皿に積層しないように並べた。温調条件は、最初に差熱分析と同じ条件で 500 と 800 とした。次に発熱反応を緩慢にするために発熱ピーク温度領域より若干低い 190 および 330 で、それぞれ 30 分保持してから 500 で焙焼を行った。

### 試験結果

すべての条件の熱処理で、ほとんどの粒子が形状を保っていることを確認した。500 で熱処理した粒子の色は暗赤紫色と、黒色粒子があった。また、暗赤紫色と黒色が混在している粒子が一部見られた。割れた粒子を注意深く観察すると中心部分が黒色で、外殻が暗赤紫色であるものが一部見られた。190 と 330 で保持した粒子には、これらのまだら色の粒子は見られなかった。

800 ではすべての粒子が一様に黒色であった。各粒子の外観を図 2.21 に示す。



(a)500 で焙焼した粒子

(b)800 で焙焼した粒子



(c)190,330 で30分保持し500 で焙焼した粒子

図 2.21 電気炉で熱処理した焙焼粒子の外観

### 考察

500 で暗赤紫色の粒子は  $UO_3$  であると考えられる。示差熱分析でほとんど見られなかった黒色粒子は、不純物の除去が不完全で炭化物が残留したか、内部の温度が高くなりすぎて  $U_3O_8$  になったと考えられる。示差熱分析と比べて、電気炉は内部に強制的な空気の流れがなく均熱性も劣ることに加え、粒子が一部積層したことが原因であると推測される。また、昇温途中で発熱を緩慢にするために 190 と 330 で保持した場合、暗赤紫と黒のまだら模様の粒子が見られないことから、さらに温度勾配を緩やかにすることが必要かも知れない。

800 で得られた一様に黒い粒子は  $U_3O_8$  であると考えられる。 $U_3O_8$  になる際に、体積膨張や凝集力の低下により粒子が壊れると予想したが、実際は球状を保ち、容器の移し替えなどのハンドリングでも壊れることはなかった。したがって、 $U_3O_8$  から還元・焼結工程を経て焼結粒子を得られる可能性がある。

今後、還元時または焼結時にこれらの粒子が健全性を保持できるか確認する必要がある。また  $UO_3$ 、 $U_3O_8$  粒子を還元・焼結した焼結粒子を比較検討する必要がある。

#### 結論

500 および 800 の焙焼により、示差熱分析と同様にハンドリングに耐えうる  $\text{UO}_3$ 、 $\text{U}_3\text{O}_8$ とみられる粒子を得た。ただし、電気炉では示差熱分析と熱処理の環境が違うため、500 で焙焼した粒子には、変色やまだら模様が見られた。

これらに対する検討が今後必要である。

### 3 工学的なデータ取得のための評価試験

#### 3.1 滴下原液の経時変化

滴下原液中に含まれる増粘剤は、強酸性条件にさらされ燃料製造工程中に劣化することが考えられる。このため、基礎データとして硝酸ウラニルを含む滴下原液の粘度の経時変化について追跡調査した。

##### 試験方法

試験は、夏期にラフな粘度測定を行った後に、冬季に詳細な測定を行った。滴下直後の原液の温度と粘度を測定し、恒温槽に原液をつけて連続的に温度と粘度の変化をモニタした。温度は室温（18-29℃）、30℃および40℃とした。粘度の降下が確認された後は、恒温槽のヒーター電源を切って室温まで放冷しつつ粘度と温度観測を続けた。

##### 試験結果

夏期の室温は25-30℃であり、滴下に最適な30-60cP前後の滴下原液の粘度が一日で20cP台、二日で10cP前後まで低下する傾向が見られた。

冬季に測定した粘度の経時変化を図3.1-3.3に示す。室温では一日で粘度が低下し、30℃では約5-6時間、40℃では約1.5時間で原液粘度が低下し始めることがわかった。

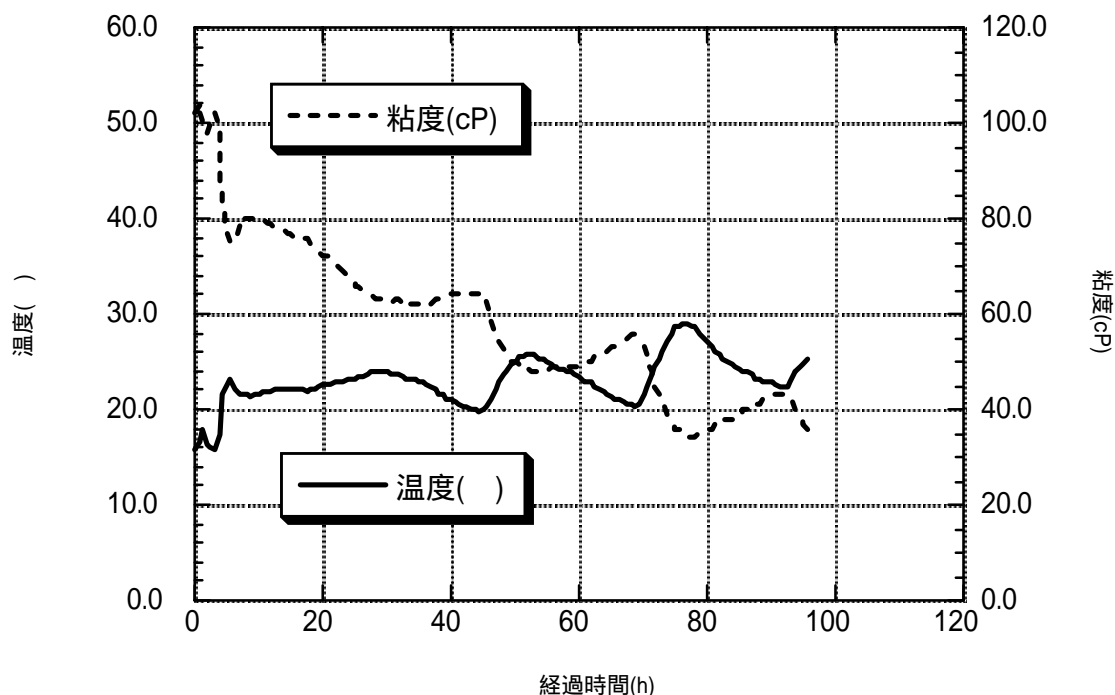


図 3.1 室温における滴下原液の粘度の経時変化

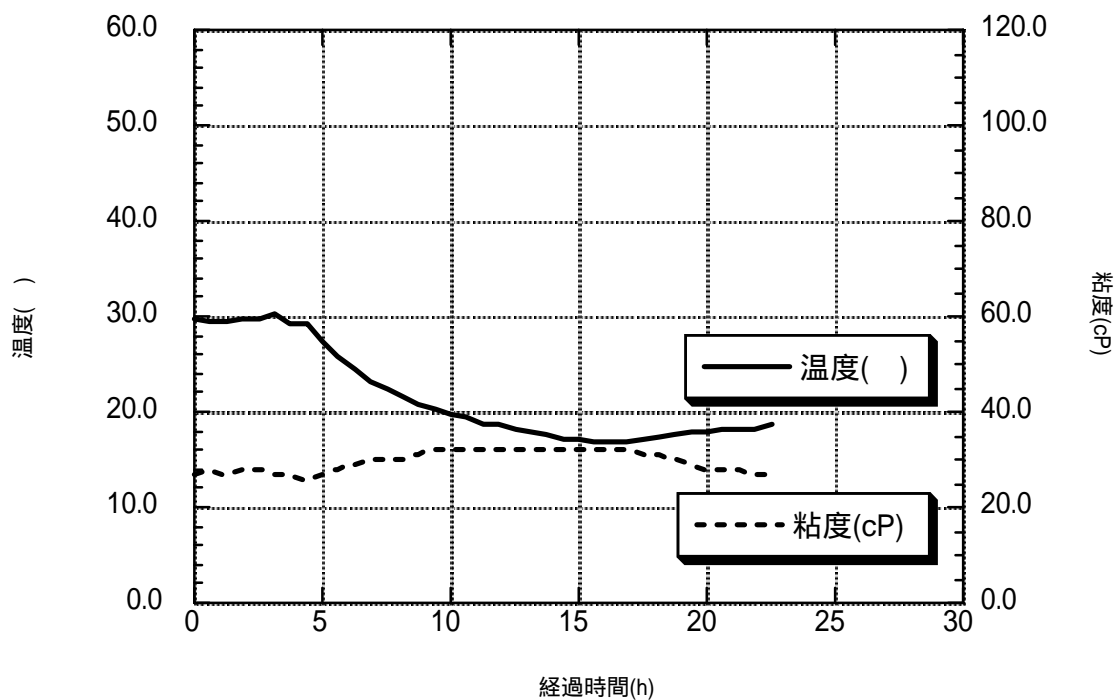


図 3.2 30 における滴下原液の粘度の経時変化

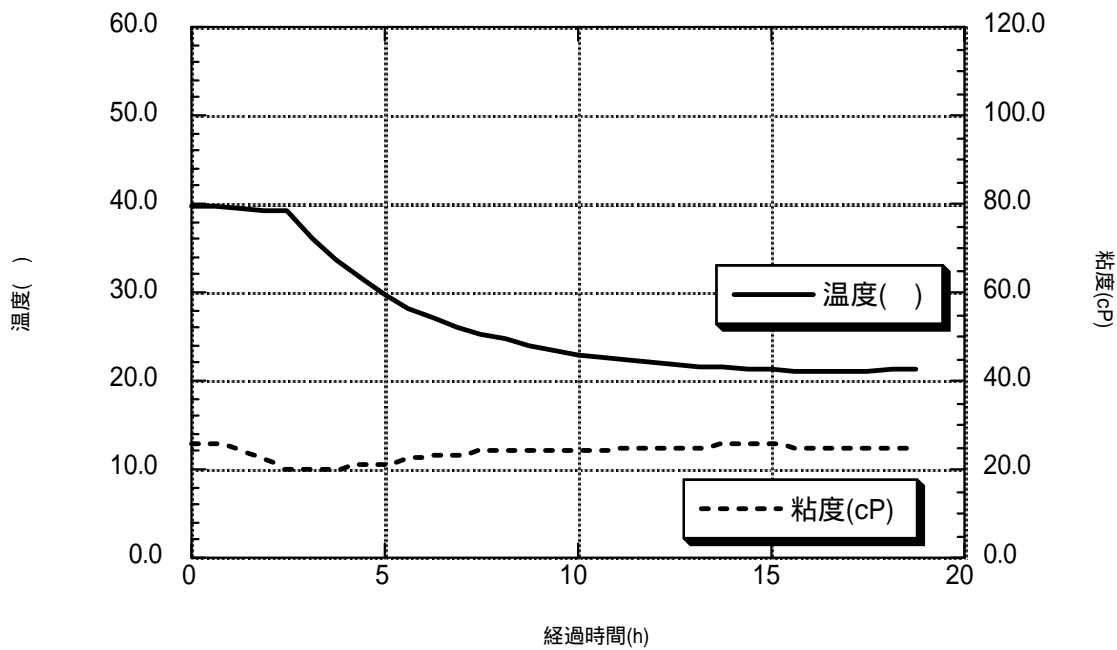


図 3.3 40 における滴下原液の粘度の経時変化

## 考察

滴下原液は、温度が高くなると急激に粘度低下を起こすことが判明した。従って粘度を一定期間保つためには液温を少なくとも 20 以下の低温に保つ必要がある。しかし滴下原液を冷却する必要があるとしても、原液調製混後は常に氷点付近に液温を保たなければならない内部ゲル化法に比べれば、外部ゲル化法は取扱・管理は容易である。

さらに今回調査できなかった遊離酸の影響評価が今後必要である。

低除染 MOX 燃料の場合、硝酸ウラニルに比べて強い酸性であることに加えて FP や MA による高線量・発熱により、滴下原液はさらに劣化しやすい環境となる。このため、耐酸性・耐熱性・耐放射線に関するデータ取得が MOX 試験を行うために必要である。

## 結論

滴下原液を 1 日以上保管する場合には、液温を少なくとも 20 以下に保つ必要がある。

### 3.2 振動滴下法による粒子の直径制御精度の評価

振動滴下によるゲル化法は、自然滴下に比べて高い粒径制御が可能であることが長所の一つであるとされている。このため乾燥ゲル球および焙焼粒子について粒径および真球度の評価を行い、粒径制御精度の検証を行った。

#### 3.2.1 乾燥ゲル球の直径

##### 測定

今回の試験で得られた乾燥ゲル球の粒径測定を行った。形状観察装置を用いて無作為に抽出したサンプル 1 個につき各 2 点の測定を行い、その平均を直径とし、比を真球度とした。50 サンプルの直径と真球度から、母集団の直径および真球度の平均値と相対標準偏差を求めた。

##### 試験結果

良好であったバッチの測定結果を、前年度の結果と比較した。粒径分布について、今回のウランを用いた振動滴下試験では平均値 620  $\mu\text{m}$ 、相対標準偏差 3.4%  $\mu\text{m}$ 、前年度のジルコニウムを用いた振動滴下では 173  $\mu\text{m}$  および 10.4%、ウランを用いた自然滴下試験では 891 および 5.5%  $\mu\text{m}$  であった。また真球度の平均値は、それぞれ 1.06、1.10 および 1.07 であった。粒径および真球度分布を図 3.4 および 3.5 に示す。

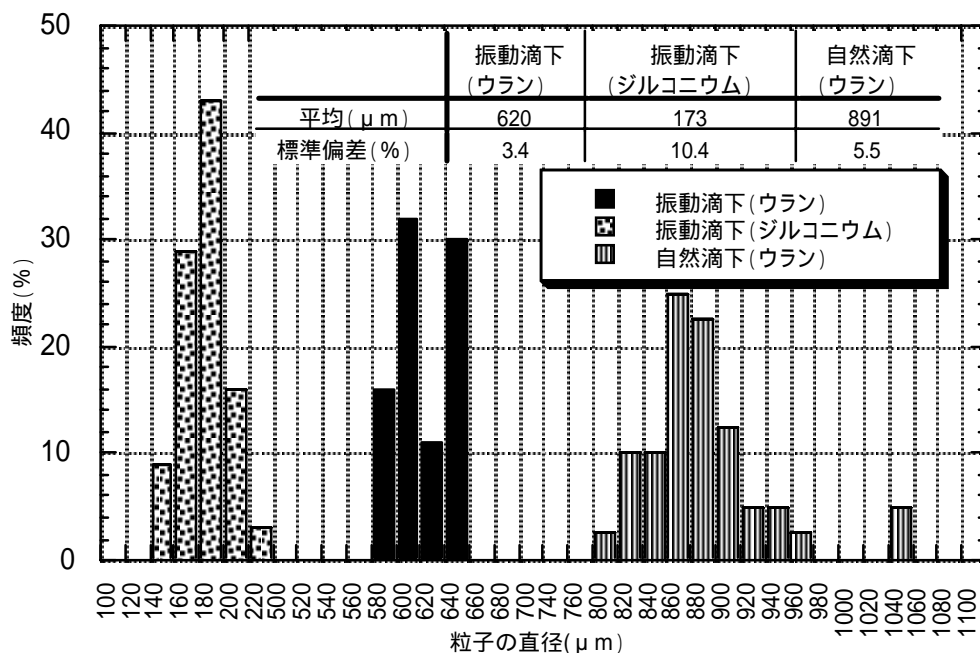


図 3.4 振動滴下と自然滴下による乾燥ゲル球の直径分布比較

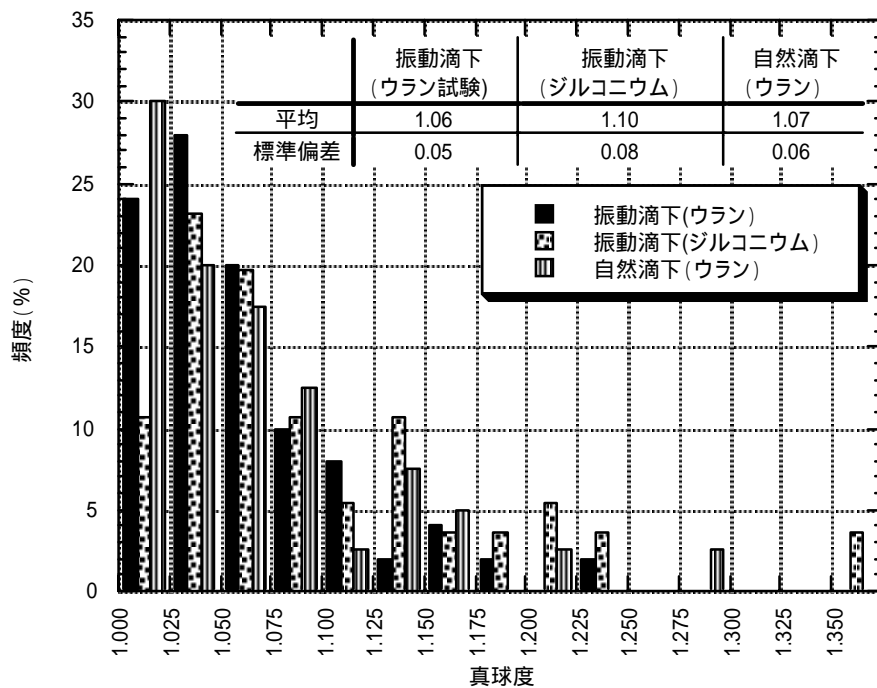


図 3.5 振動滴下と自然滴下による乾燥ゲル球の真球度比較

#### 考察

本試験で得られた乾燥ゲル球の直径の標準偏差が 3.4%、真球度が 1.05 で自然滴下の結果に比べて相当良好であり、振動滴下法が高い粒径制御性を持つことが確かめられた。更に直径を安定させる必要があるならば、ポンプの脈動による送液量変化、均一な原液混合および乾燥を行うための条件出しを行えばよいと考える。

前年度のジルコニウムを用いた振動滴下によるゲル球はばらつきが非常に大きかった。この理由は内径 0.1mm のノズルから高圧で送液したために液滴の生成が不安定になったためであろう。

均一な粒径が得られること以外に振動滴下法はノズル振動数と送液速度の組み合わせで任意の粒径を得られることがある。このため、粒子の直径に応じて製造条件の組み合わせを変更することで、直径の異なる粒子の製造が期待できる。

#### 結論

今回導入した振動滴下装置および製造条件が、ゲル球直径の標準偏差をほぼ 3% 台に制御できることを確認した。

### 3.2.2 焙焼粒子の直径

#### 試験方法

今回の試験で、焙焼後の粒子の粒径測定を行った。乾燥ゲル球と同じく無作為に抽出した 50 サンプルについて形状観察装置を用いて測定した。

#### 試験結果

500 焙焼前後の粒径分布を図 3.6 に示す。乾燥ゲル球の粒径は平均 729  $\mu\text{m}$  で相対標準偏差 3.1%、焙焼後では 603  $\mu\text{m}$  および 3.6%であった。

#### 考察

乾燥ゲル球・焙焼粒子の直径の相対標準偏差は 3% 台で、明確な差は見られないことから焙焼による。形状の悪化はなかったものといえる。このことから乾燥までの段階で良好な形状のゲルが製造できれば、熱処理によって粒径のばらつき増大や変形はないと考えられる。

#### 考察

焙焼粒子の直径のばらつきは、乾燥ゲル球のそれと同程度であり、焙焼工程による直径ばらつきは考慮しなくて良い。

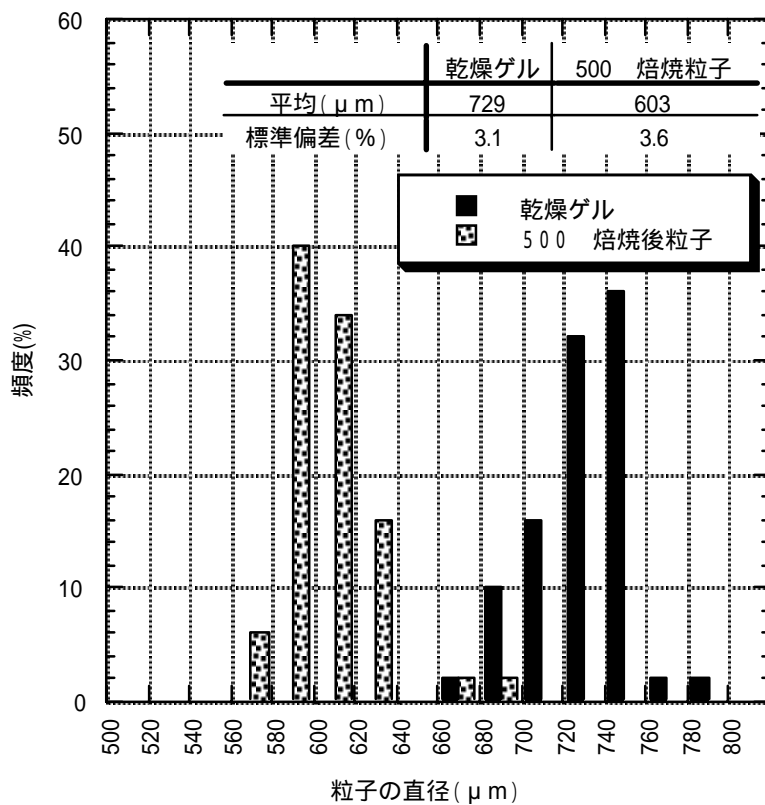


図 3.6 乾燥ゲル球と焙焼粒子の粒径分布の比較

### 3.3 物質収支

将来の量産設備を考える場合の基本データとなる物質の収支を調査した。

#### 3.3.1 ウラン収支

##### 1) ウランの廃水への移行

###### 試験内容

最終的に焙焼まで行った試験バッチでは、ウラン 2.5 g を含む滴下原液 15mL をゲル化した。この際、熟成後のアンモニア水(以下、熟成液)および洗浄後の純水(以下、洗浄液)のサンプルを約 20m/L 採取した。サンプルは室温である程度蒸発乾固させてから、示差熱分析装置で 850 °C まで大気雰囲気中で加熱処理を行い、得られた  $U_3O_8$  重量から、熟成液および洗浄液に移行したウラン量を推定した。

###### 試験結果

蒸発乾固の結果、熟成液は濃い黄色のシャーベット状の乾固物 1.2g となり、洗浄液は 1 回目が白色結晶 0.1g、2、3 回目では秤量できずにサンプルの採取も不可能な程度のごく僅かな白色結晶となった。このため、熟成液の乾固物 67mg と 1 回目の洗浄液の乾固物 53mg のみ示差熱分析を行った。

得られた  $U_3O_8$  の重量は熟成液・1 回目の洗浄液とも示差熱分析の検出限界未満である 0.1 mg 未満であった。

このことから、廃液中に移行したウラン量は、概算で最大 0.4% と推定された。さらに熱処理後のろつぼ内を形状観察装置で観察したところ  $U_3O_8$  は認められなかった。図 3.7 に熱処理後のろつぼ内部を示す。

###### 考察

今回の熟成液乾固物が濃い茶褐色であったため、かなりの割合のウランが熟成液中に移行していると予想していた。この予想に反して、熟成液および洗浄液に移行したウランは最大でも 0.4% であり、熱処理後のろつぼ内に顕微鏡で確認できるウランの固体が認められないことから、相当少量しかろつぼ内に残っていないようである。おそらく 0.1% も存在しないのではないかと推測する。また、熟成液の茶褐色はウランではなく酸化した THFA によるものと思われる。

しかし、今回移行したウラン量の確定値が得られなかったため、処理量を増やすか別の微量分析方法を併用する必要がある。

###### 結論

今回の試験結果では外部ゲル化法におけるウランの廃液への移行はほとんど確認されず、その推定移行量はおよそ 0.1 ~ 0.4% 以下と推測される。



図 3.7 洗浄液の蒸発乾固化物を 850 で熱処理後のるつぼ内部

## 2) ウランの歩留まり

ゲル化した滴下原液量と最終的に得られた焙焼粒子からウランの歩留まりを調査した。

### 試験方法

粒子の製造条件は、製造試験で得られた最終条件とした。つまり、滴下原液は 0.7mol-U/L, PVA は 1g/L および THFA 40VOL% とした。液滴生成条件はノズル内径 0.5mm, 振動数 120Hz, 送液速度 15mL/min, アンモニア水濃度 25%とし, 1 分間送液を行い, ゲル球を生成した。得られたゲル球は 60 で熟成, 洗浄を行い, ドライヤーを用いて温風で乾燥した。乾燥ゲル球は 10 /min で昇温, 500 で 1 時間保持条件で焙焼した後徐冷して室温になってから取り出した。

### 試験結果

滴下した原液は 15mL で, 得られた乾燥ゲル球は 3.7g, 焙焼粒子は 3.4g であった。

#### 考察

滴下原液中のウラン量の計算値は 2.5g であり、焙焼粒子は全て  $UO_3$  と見なせば 2.8g である。乾燥ゲルは、含まれる ADU、不純物および水分量が不明のためウラン量はわからない。使用した滴下原液のウランが 2.5g であるのに対して得られた酸化物粒子中のウランは 2.7～2.9 g となった。電子天秤の秤量精度が 0.1g であり、測定誤差を考慮すれば、焙焼粒子のほうが滴下原液に比べウランは多く、残留不純物や ADU の熱分解が不十分であることも考えられるため、再現性の確認が今後必要である。

洗浄試験の結果と合わせて、滴下原液中のウランは、製造工程で熟成液・洗浄液などに移行せずに焙焼粒子になったと推測される。将来における実際の粒子製造においても、高い歩留まりが期待できる。

#### 考察

ゲル化した滴下原液中のウランはほぼ全て焙焼粒子になる。

今後は還元・焼結時、スケールアップやスペックに対する歩留まりの調査が必要である。

### 3.3.2 廃液発生量

外部ゲル化について工学的成立性評価を行う上で廃液の発生量を把握することは極めて重要である。今回の試験で発生した廃液量について、最終的に焙焼まで行った試験バッチのデータを基に評価した。

#### 試験結果

ウラン濃度 0.7mol-U/L の滴下原液を 50mL 調整し、そのうち 15mL をゲル化した。このときに発生した廃液発生量を表 3.1 に示す。

表 3.1 ゲル化試験で直接発生した廃液の内訳

廃液の名称	廃液の種類	発生量(mL)
未使用の滴下原液	酸性	15
送液配管中の残留滴下原液と洗浄水	酸性	25
滴下・熟成用 25%アンモニア水	アルカリ性	100
ゲル洗浄用純水	アルカリ性	300

#### 考察

15mL の滴下原液はウラン 2.5g に相当し、ウラン 1g 当たりに換算した場合 16mL の酸廃液と 160mL のアルカリ廃液が直接発生することになる。これはかなり大きな発生量である。

今回ビーカースケールであったため、相対的に大きな発生量となったが、未使用だった原液もあわせて 30mL 全てゲル化すれば、ウラン 1g 当たりの廃液量は半分になる。また、今回の試験は、廃液発生量の低減化を考慮したわけではないため、十分量以上のアンモニア水、洗浄水を使用した。したがってゲル化・熟成・洗浄を最適化すればこれらの廃液発生量はおそらく数分の一以下になる。

一方、廃液を増加させる要因として、恒温槽、廃液の中和回収処理、器具の洗浄用といった間接的な水や水溶液の大量使用が挙げられるが、これらの間接的な廃液発生量は今回確かめられなかった。

また、これらの増減要因に加えて、試験規模のスケールアップによって相対的に廃液量は減少するであろう。例えば、滴下原液調製量を 10 倍の 500mL / バッチとしても、送液配管中の原液ロスと洗浄水の量は変わらないわけであるから、ウラン 1g 当たりの酸廃液は 0.3mL まで減少することが期待できる。

したがって、今回の試験より得られた結果よりも、今後大きく廃液発生量を減らすことは十分可能であると考ええる。

#### 結論

今回の試験ではウラン 1g に対して酸廃液が 16mL ，アルカリ廃液が 160ml 発生した。湿式法特有の廃液をいかに少なくするかが今後の課題である。

#### 3.3.3 固体廃棄物発生量

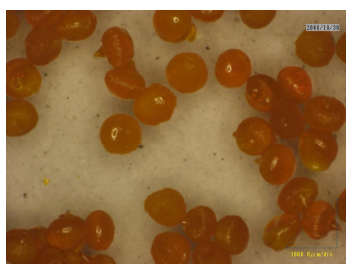
今回の試験では定量的な廃棄物の発生量調査は行わなかった。ほとんどの作業がフード内における手作業であったために、ゴム手袋（チオックス）、ポリエチレン製アームカバー、フード間移動のためのポリ袋、ポリ容器といった廃棄物が多かった。また、器具についた溶液の拭き取りなどで、キムタオルなどの紙廃棄物が相当数発生した。

これは廃液の発生量と同様、試験規模の問題で、ピーカースケールによるごく少量のものであったことが、相対的に廃棄物を増やした要因である。廃棄物の発生はスケールアップ・自動化を進めることで大幅に減少することが可能と考えられ、廃棄物の発生はメンテナンスなどに限られると思われる。

#### 4 課題および問題点

##### 4.1 異常な形状のゲル球の種類と防止策の検討

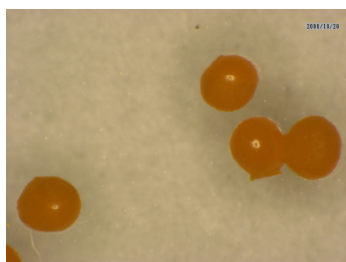
各製造試験で得られた乾燥ゲル球は、形状観察装置を用いて形状や表面状態を50~100倍で観察した。その結果、表面が滑らかかつ真球の粒子以外に、玉葱および蛸壺のような形状、ならびに表面にひびが発生またはひびが裂けたような壺鈴型の粒子が見られた。図4.1にこれらの異常粒子を示す。



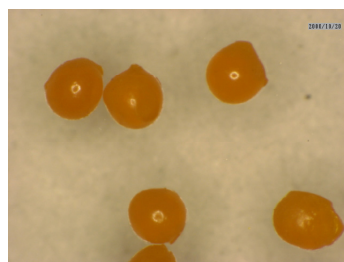
(a)玉葱状



(b)玉葱状



(c)蛸壺状



(d)蛸壺状



(e)ひび割れ



(f)壺鈴型

図 4.1 異常な形状の乾燥ゲル球の例

## 1) 変形したゲル球

玉葱形状の粒子は、一部にとがった尾の様な形状部分があり、粒子表面に皺が発生しているものである。この粒子は、比較的ウラン濃度が低い0.7mol-U/Lの滴下原液から生成し、かつ自然乾燥で得られた粒子に多く見られ、1mol-U/mLの滴下原液から生成したゲル球又は温風乾燥やエタノール含浸を行ったゲル球ではほとんど見られなかった。このことから乾燥時の収縮が一様で無い場合に発生するものと推測した。対策として乾燥条件の最適化が考えられる。これとは別に、液滴が水滴型に変形してそのままゲル化し湿潤ゲルの時点で既に変形したと考えられるものも僅かながら発生していた。

次に蛸壺形状の粒子は一部が平たく変形し壺の口のようにになっているものである。静置状態で自然乾燥した粒子に多く見られ、バット上で流動させながら温風乾燥した場合にはほとんど見られなかった。このことから容器と常時接触しているゲル球の部分の自重による変形が原因であることが明らかである。対策として、常時流動しながら乾燥できる装置を導入して、ゲル球を流動しながら迅速に乾燥する条件を検討することが考えられる。

## 2) ひび割れしたゲル球

表面がひび割れした、あるいはひびが裂けて出来たような垂鈴型の乾燥ゲル球が高い割合で見られた。このうち、ひび割れはウラン濃度が低い場合に、垂鈴型は高い場合に多く見られた。当初は発生原因として

- ・ゲル化時のウランまたは酸の影響
- ・着水時の衝撃
- ・乾燥時の収縮応力

などが推測されたので、その検証を行った。

まず湿潤ゲル球を注意深く観察したところ、表面にうっすらと裂け目が見られた。したがって、乾燥時の収縮が直接原因でないことが判明した。

次に、どの時点でひび割れが発生するかを確認した。このために、ゲル球がアンモニア水に着水した後2～3秒以内に、ゲル球をエタノール中に移して、反応をごく初期の段階でほぼ停止することを試みた。このエタノール中の透明な湿潤ゲル球を観察したところ、ひび割れは全く見られなかった。続いて、このエタノール中の湿潤ゲル球にアンモニア水を加えたところゲル化が再び進行し、その途中でひびが発生できていることが確認できた。したがって、主原因は着水時の衝撃ではなく、ゲル化反応進行時であると推定された。図4.2に通常にゲル化が終了した湿潤ゲル球、反応を止め

た湿潤ゲル球および反応再開後の湿潤ゲル球を示す。

これらの検証により、ひび割れ発生の原因は、急激なゲル化反応により、湿潤ゲル表面と内部の間に応力が生じた結果ではないかと推測される。

ゲル化反応を緩慢にする方法として、PVA 添加量の調整が考えられる。言い換えれば、PVA がゲル化反応の阻害物質であることが考えられる。確認のため PVA 濃度を変えたところゲル化速度が異なる傾向が見られた。PVA 濃度が 10g/L では、柔らかな透明なゲル(図 4.2 の(b)参照)が、完全に不透明なゲルになるのに要する時間は 5 秒程度であるが、PVA の添加量を 15~18g/L とした場合 10~20 秒以上かかることが確認できた。PVA は原液の粘度、つまり液滴の生成し易さにも影響を与えるため簡単に増減できないが、ゲル化速度の制御に有効である。

確認試験により、湿潤ゲル球のひび割れ対策として、以下の検討項目が挙げられる。

- ・ゲル化速度の影響：PVA 添加量が多いとゲル化が遅くなる傾向が見られたことから、この現象を利用してゲル加速度を遅くする。ただし、粘度を適正に保つため、PVA と THFA の添加バランスおよび焙焼時の割れなど別の部分に及ぼす影響を考慮しなければならない
- ・酸濃度の影響：酸濃度を変えて試験する。具体的には、遊離硝酸を硝酸ウラニルの段階でギ酸により分解するか、滴下原液にアンモニアを添加して硝酸にするか、または低遊離酸濃度の硝酸ウラニルを新たに調製する。
- ・着水衝撃の影響：直接原因ではないが、前固化を行うことによりゲル球の強度が増してひびの発生を抑制する。振動滴下装置に前固化領域の雰囲気制御装置を組み込んで試験する。

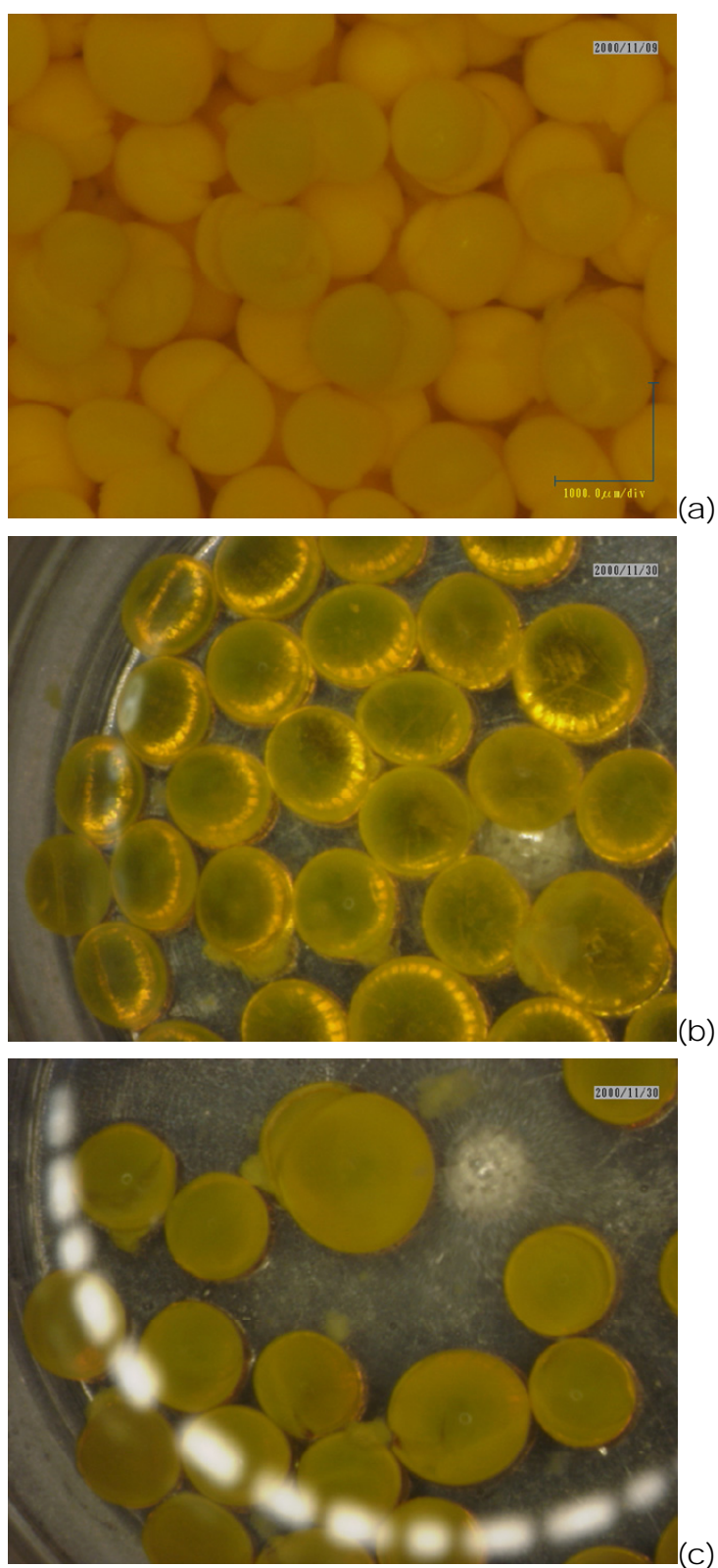


図 4.2 湿潤ゲル球のひび割れの発生過程

(a)は通常のゲル化を終了させてひび割れ発止したもの、(b)は滴下後すぐにゲル化を止めたものでひび割れしていないもの、(c)は(b)のゲルを再度ゲル化進行させてひび割れしたもの

#### 4.2 滴下雰囲気制御

液滴が落下する空間の雰囲気制御は次の点で重要とされていた。

- ・前固化：振動滴下では落下速度が高いため、液滴がアンモニア水に着水したときの衝撃で変形しないためにアンモニアガス雰囲気で液滴表面をゲル化させて薄い膜を作る。
- ・ノズルの閉塞防止：アンモニアガスは空気より軽く、滴下槽から発生したアンモニアガスがノズル近傍まで上昇する。その結果、ノズルの閉塞や、液滴が表面張力で丸くなる前の液滴の形状に影響を及ぼす。これらを防止するために、ノズル近傍の雰囲気をアンモニアフリーにする必要がある。

今回の試験では、前固化のための雰囲気制御は先行試験と同様にビーカーに覆い（スリット）をつけた。このため弱い前固化しか期待できなかったが、最適な落下高さにすれば液滴はつぶれずにゲル球となることが確認された。またノズルの閉塞・液滴の変形も一度も確認されなかった

したがって上記の理由による雰囲気制御は、現段階では必ずしも必要ではない。しかし、今後、粒子の品質向上や製造工程の自動化や4.2.1のひび割れ防止といった別の問題からやはり前固化は導入すべきであると考える。

#### 4.3 試験装置

今回の試験は、JNCにおいて初めて振動滴下装置による外部ゲル化法でウランゲル球および焙焼粒子が得られた製造試験であった。本試験を通じて構築された試験装置の改善事項や処置について以下に示す。

##### 1) 振動滴下装置のストロボスコープ改善

振動滴下により発生する液滴は、1秒当たり100個前後なので、肉眼で観察することは出来ない。そのために、定期的にパルス発光するストロボスコープの光で液滴を観察することが一般的である。

今回の試験環境では液滴確認が予想外に困難であった。この理由は、所有していたストロボの発光量が不足していたことと、ウランを取扱うためフードのアクリル扉越しに反射光を観察するため光量がさらに減衰したためである。このため2.3の液滴生成試験時点では、液滴生成の可否および明らかに液滴が分裂飛散するような著しい不良状態はないことは判断できるものの、サテライトや液滴分裂などの発生状況の詳しい観察までは出来なかった。

ここで、発光量が大きくビームが収束されているストロボスコープを導入したところ、その後の液滴観察は容易になった。

また、将来的にMOX粒子製造を行う場合、フードではなくグローブボックスやセル内で実施するために、液滴を観察するためにはストロボスコープの反射光ではなく透過光を直接観察できるように機器を配置する必要があると考えられる。

##### 2) 振動ノズルの制御方法改善

振動機は、これまで増幅器に内蔵された発振器をアナログのつまみを用いて設定し、振動数および増幅を制御していた。このため、振動条件の設定が煩雑になり、かつ再現性に劣っていた。そこで、デジタル制御が可能な精密発振器を導入し、あわせて別制御だったストロボスコープの同期も取るようにした。このことにより、発振器の振動および増幅を設定するだけで、液滴生成ストロボスコープの同期がとれて観察もしやすくなり、再現性も良くなった。図4.3に導入前後の振動装置の概略図を示す。

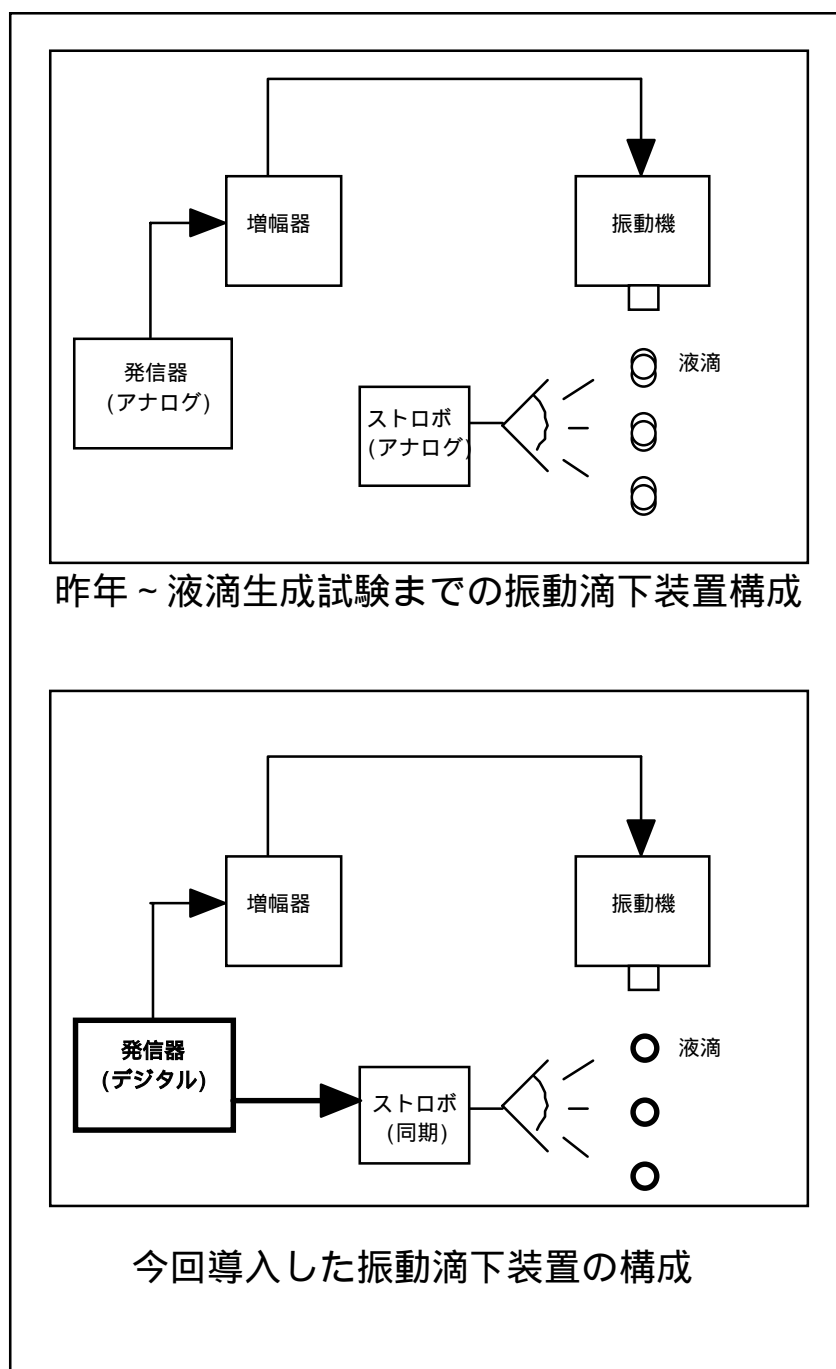


図 4.3 振動滴下装置の改良

### 3) PVA 水溶液調製

今回の試験で調製した PVA(C-25)の 100g/L 溶液を 500mL 程度を調製する際は、ウォーターバスおよび攪拌機を用いた。攪拌機的能力は 80 の溶解時の PVA 水溶液粘度が比較的低いため今回問題とならなかったが、冷却して室温になった場合攪拌機のリモーターにかなり負荷がかかっているようであった。高粘度または大量の PVA 水溶液を作る場合、現有設備では能力不足であると思われる。

また、ウォーターバスによる湯浴では、PVA 水溶液調整時に水分蒸発を防止することが出来ない。このため蒸発した水分を適宜補う必要があった。効率的に高粘度の PVA 水溶液を調製するためには、密封容器などで水蒸気が吹き込めるような装置が必要であると考えられる。

### 4) 滴定分析装置

硝酸ウラニルおよび滴下原液の酸濃度を測定するために滴定分析装置を用いようと試みた。しかし、整備不良のため値が安定せず、現在も調整中である。今後のウラン試験および MOX 試験では原液の酸濃度について調査する必要があることから装置の早急な整備が必要である。

### 5) 示差熱分析

示差熱分析装置も滴定分析装置同様に不安定であった。冷却能力不足により、ランプの断線が起こり、調査の結果 800 以上の高温が得られないことが判明した。また、重量表示値もかなり不安定であり、これらは現在整備中である。これらの対応のため、再現性のある示差熱分析を行うことが出来なかった。

## 5 今後の試験について

本試験を実施したことにより、外部ゲル化法によるウラン粒子製造の見通しがかなり明確になった。しかし、まだ解決すべき問題点があり、さらにウラン試験の実施が必要である。ウラン試験で、行うべき課題を表 5.1 に示す。

この中で少なくとも No. 1,2,4,5 の項目を解決してから、MOX 試験を開始する必要がある。MOX 試験で振動滴下試験を行うためには No.6, 10 および 11 の解決が必要である。No.6 の還元焼結条件について、外部委託研究<sup>1)</sup>の結果から、5% $H_2$ -95%Ar などの還元雰囲気において、昇温速度 500 /hr, 処理温度 1600 で数時間保持することで 98% T.D. の密度の  $UO_2$  焼結粒子となる見通しが得られている。内部実施試験で得られた焙焼粒子も同じ条件で還元焼結することにより同様の結果が得られると考えられる。

その他の項目は MOX 試験と並行して進めることができると考えられる。

表 5.1 今後ウラン試験で解決すべき課題および問題点

No.	工程	課題および問題点	対策など
1	滴下原液調整	遊離酸濃度が滴下原液に与える影響の調査	酸濃度測定のため滴定分析装置の整備
2			任意の酸濃度調整方法の検討
3			原液の冷却設備
4	液滴生成・ゲル化	ゲル球表面のひび割れ対策	ゲル化速度の影響検討
5			前固化のための雰囲気制御方法の開発
6	還元・焼結	還元・焼結条件の確立	電気炉の整備
7		焼結粒子の特性評価	形状観察・粒径, 真球度測定
8			内部構造観察・粒径測定
9			密度・O/U測定
10	熟成	流動効果の再確認試験	最適条件調査
11	洗浄・乾燥	手作業による乏しい再現性	洗浄・乾燥装置の導入と方法の確立
12	1~11 全て	粒子直径の制御範囲拡張	最適条件調査
13	1~11 全て	物質収支の再現性確認と定量化	正確な試験・測定ができる条件の検討

## 6 おわりに

振動滴下装置を用いた外部ゲル化法によるウラン粒子の製造試験を行い、以下の結論を得た。

振動滴下装置を導入することで、粒径制御精度の向上効果を確認することが出来た。粒子の平均直径に対して相対標準偏差が 3%台に抑えることができ、真球度も 1.06 と良好であった。

ゲル球を熱処理しウラン酸化物粒子を得る条件を見いだした。このことにより粒子燃料製造が技術的に可能であることを立証できた。

外部ゲル化法における物質収支を追跡調査し、今後の工学的評価を行うための基礎データを得ることができた。ウランの大部分がゲルおよび粒子になり、廃液中には僅かしか移行しないことが確認できた

また以下に示す製造試験に係る知見が得られた。

- ・ 2mol-U/L を超える高濃度の硝酸ウラニル調製は可能である。ただし、室温では硝酸ウラニルが析出することがあるので、2.5mol-U/L 以下が限度である。
- ・ PVA 水溶液の溶解調製については、調製の容易さと得られる粘度の比較討の結果、C-20 より高粘度タイプの C-25 のほうがよいことが判明した。溶解条件については 80 × 1 時間で 100g/L の溶液を調製することが出来た。これは原液調製に十分な濃度である。
- ・ 信越化学製の PVA である C-25 を用いて濃度を 10g/L に調製した原液で必要な滴下原液の粘度を得ることが出来た。これは前年度の先行試験のときの 20g/L に比べて PVA 添加量を半減でき不純物の削減にも効果がある。
- ・ 振動数 100,120Hz、流量 10,15mL/min で安定して液滴が生成できる。
- ・ アンモニア水の濃度 25%で滴下を行うことで、湿潤ゲル球を得ることが出来た。ただし、現状ではゲル化進行時に多くの粒子表面にひびが発生する。
- ・ 熟成・洗浄・乾燥条件については、60 での熟成・洗浄および流動させながら温風乾燥することにより良好な粒子を得られた。
- ・ 乾燥ゲル球を焙焼して  $UO_3$  および  $U_3O_8$  の粒子を得られた。
- ・ さらに廃液調査などこれら製造工程に付随する多くの基礎的なデータを取得することが出来た。

今後の試験では、今回の試験で得られた検討課題、特に粒子形状に関してひび割れ発生対策を行い、最終的に健全な焙焼粒子を得る見通しをつけて、還元・焼結した  $UO_2$  粒子を得て MOX 試験の基礎データとすることを計画している。

参考文献

- 1) 尾上、藤原他、「小径粒子滴下ウラン試験」、JNC TJ8400 2001-040、(2001年3月)

	振動滴下 (ウラン)	振動滴下 (ジルコニウム)	自然滴下 (ウラン)
平均 ( $\mu\text{m}$ )	620	173	891
標準偏差 (%)	3.4	10.4	5.5

	振動滴下 (ウラン試験)	振動滴下 (ジルコニウム)	自然滴下 (ウラン)
平均	1.06	1.10	1.07
標準偏差	0.05	0.08	0.06

	乾燥ゲル	500 焙焼粒子
平均 ( $\mu\text{m}$ )	729	603
標準偏差 (%)	3.1	3.6