

本資料は 2001. 6. 6 日付けで登録区分、  
変更する。

[技術情報室]

# 湿式顆粒製造試験 (I)

(コールド試験報告)

1993年12月

動力炉・核燃料開発事業団

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番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001

複  
理



# 湿式顆粒製造試験 (I) (コールド試験報告)

実施責任者：上村勝一郎\*

報告者：小嶋素志\*、檜山敏明\*、山本純太\*

## 要旨

現在MOX燃料ペレットに使用する原料は粉末形態のものが主流であり、その製造にはばい焼、還元、混合、造粒、成形、焼結と多くの工程がある。しかし、粉末形態での取り扱い、グローブボックス内へ核燃料物質の微粉末が飛散してバックグラウンドを上昇させるなどの原因となり、長期間では作業員への被曝量が懸念される。

MOX燃料製造へ湿式ゲル化法を適用することは、溶液から直接球状粒子を製造するため、放射性物質の飛散防止に有効であるばかりでなく、再処理からの溶液をそのまま工程の出発溶液として使用することが期待できる。また湿式ゲル化法で得られる球状粒子は流動性があるため、成形器への充填がスムーズである。即ち、転換、混合、造粒等の工程が一貫して行なわれるため、燃料製造工程の簡略化に適しており、また、溶液槽、ポンプ等を組み合わせた装置であるため、装置の構造が単純で遠隔自動化し易いという利点がある。従って、現在動燃事業団で検討を進めているTRU燃料を製造する際、本法は核燃料物質の放射線に対する作業員のアクセスを抑制するのに有効であると考えられる。その他、原料溶液の段階で重金属が混合されるため、生成酸化物の固溶性が良く、また高密度燃料を得ることが期待される。

現在、湿式法により製造した球状粒子を振動充填した燃料体の製造・開発は米国、欧州等で行なわれている。その中でも内部ゲル化法及び外部ゲル化法は各国で活発に研究され、これまで多くの報告でウラン、トリウム及びMOX燃料製造に対する有効性及び実証性が示されてきた。そこで湿式法による燃料製造の第一段階として、内部ゲル化法及び外部ゲル化法についてコールド試験を実施した。試料にはウランの代用にセリウムを選択し、重金属硝酸塩溶液からゾル-ゲルプロセス→湿潤ゲル球→還元焼結処理で重金属酸化物を直接製造する方法について検討した。本報告はその結果についてまとめたものである。

---

\*核燃料技術開発部 プルトニウム燃料開発室

## 目次

I 内部ゲル化試験.....	1
1. はじめに.....	1
2. 実験.....	2
2-1. 試薬.....	2
2-2. 反応.....	2
2-3. 試験装置.....	3
2-4. 試験方法.....	3
2-5. 試験パラメータ.....	4
3. 試験結果.....	6
3-1. ゲル化領域の把握.....	6
3-2. 洗浄.....	7
3-3. ゲルの乾燥.....	7
4. 考察.....	7
5. まとめ.....	9
II 外部ゲル化試験.....	12
1. はじめに.....	12
2. 実験.....	13
2-1. 試薬.....	13
2-2. 試験装置.....	13
2-3. 試験方法.....	14
2-4. 試験パラメータ.....	15
3. 試験結果.....	16
3-1. ゲル化に与えるPVA濃度とセリウム濃度の影響.....	16
3-2. ゲル化に与えるpH及びセリウム濃度の影響.....	17
3-3. 生成ゲルの熟成、洗浄及びエージング条件.....	18
3-4. 脱水、乾燥.....	18
4. 考察.....	18
5. まとめ.....	19
参考文献.....	22

# I 内部ゲル化試験

## 1. はじめに

内部ゲル化法は、出発溶液の中に低温でヘキサメチレンテトラミン(HMTA)を混合しておき、液滴とした後、高温でHMTAを分解してアンモニアを発生させ液滴のpHを上昇させることでゲル化を行なう。最初オランダでKEMA-U(VI)-processとしてウラン系の顆粒製造用に開発され、その後各国で応用され、現在の主要な方法の一つとなっている<sup>1)</sup>。ゲル化に用いる媒体としては、シリコンオイル、流動パラフィン等を使用し加熱するのが一般的であるが、気体の中を落下中にマイクロウェーブで加熱する方法も開発されている<sup>2)</sup>。内部ゲル化法に対する基礎的研究も多く、対象燃料としてはウランの他、トリウム、MOXへの応用も報告されている。硝酸ウラニルを使用する場合の典型的燃料製造フロー例を図-1に示す<sup>2), 3)</sup>。

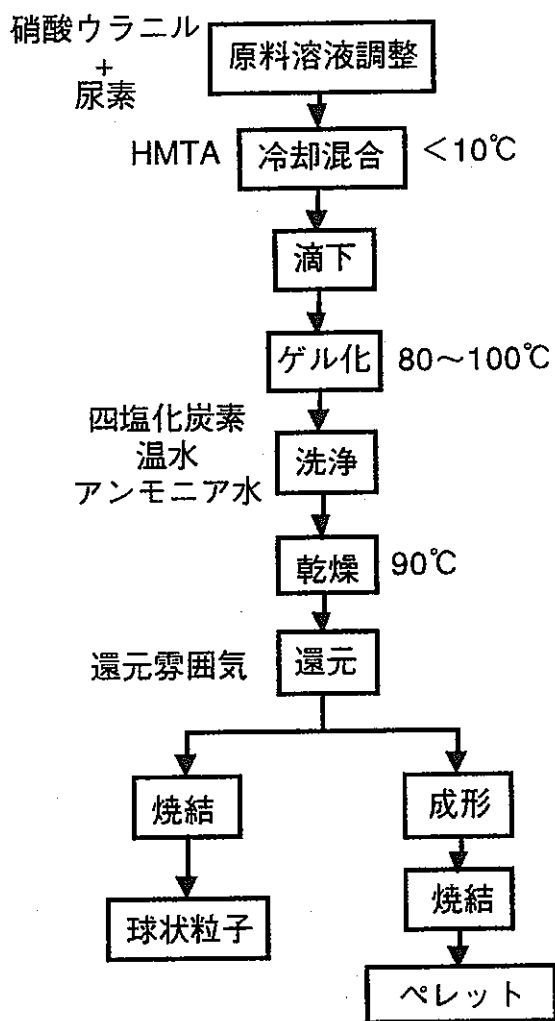


図-1 内部ゲル化法による燃料製造プロセス例<sup>2), 3)</sup>

内部ゲル化法が応用できる燃料の形態には振動充填用顆粒、スラリー燃料、プレス成形燃料等の方法が挙げられるが、中でも実用的と考えられるのが生成顆粒を振動充填する方法と焼結前の還元顆粒をプレス原料とし、成形後焼結する方法である。図-1に示したのが両方法の製造フローであるが、どちらも還元処理までは同様の過程を取る。そこでこの試験では生成した球状ゲルの還元処理までを検討する事とした。

## 2. 実験

内部ゲル化法におけるゲル化挙動を観察するため、原料溶液の調整及びゲル化を行ない、ゲル化領域を確認した。また生成ゲルの洗浄・乾燥処理を行ない、生成顆粒の状態を観察した。

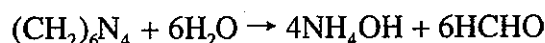
### 2-1. 試薬

- A 硝酸セリウム溶液……試料(重金属硝酸塩)溶液
- B ヘキサメチレンテトラミン……ゲル化試薬(アンモニアドナー)  
1, 3, 5, 7-Tetraazatricyclo[3. 3. 1. 1]-decane、 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 = 140.19$ 、 $263^\circ\text{C}$ で昇華、水溶性(1.5mlの水に1.0g溶解)、0.2モル溶液でpHは8.4
- C 尿素……反応抑制剤、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 60.06$ 、水溶性、無色柱状晶
- D シリコンオイル……原料溶液加熱媒及び液滴整形用  
分子構造の骨格は-Si-O-Si-O-からできており、Si原子にアルキル、アリアルまたはそれらの誘導基が結合した側鎖を持ち、半無機半有機的構造である。耐熱性、耐老化性、耐薬品性及び不揮発性に優れている。
- E 四塩化炭素……生成したゲルの表面に付着したシリコンオイルを除去するために使用する。
- F アンモニア溶液……生成ゲルの内部には未分解のHMTAや尿素、反応生成物である硝酸アンモニウム及びHMTAの分解生成物であるホルムアルデヒド等が含まれているため、これらの除去に使用する。また未反応の重金属イオンを加水分解する作用もある。

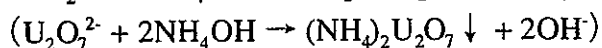
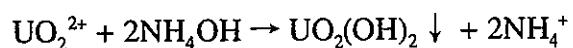
### 2-2. 反応

原料溶液を加熱すると、溶液内に分散するHMTAが熱分解してアンモニアを放出するため、重金属イオンは加水分解し水酸化物ゲルとなる。また尿素は重金属イオンと錯体を形成し、アンモニア又は水酸化物イオンの配位を抑制することで溶液の早熟ゲル化を防ぐ役割を持つ。各反応式及び化学式を示す。

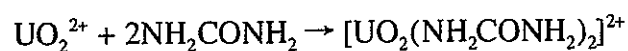
#### ・ HMTAの熱分解反応



- ・ウラニルイオン(又は重ウラン酸イオン)の加水分解反応



- ・尿素配位錯体 (ウランの場合)



### 2-3. 試験装置

ゲル化フィールドを作成するため、原料溶液が加熱によりゲル化が起こる否かを観察する。試験は図-2に示すようなバッチスケールで行った。

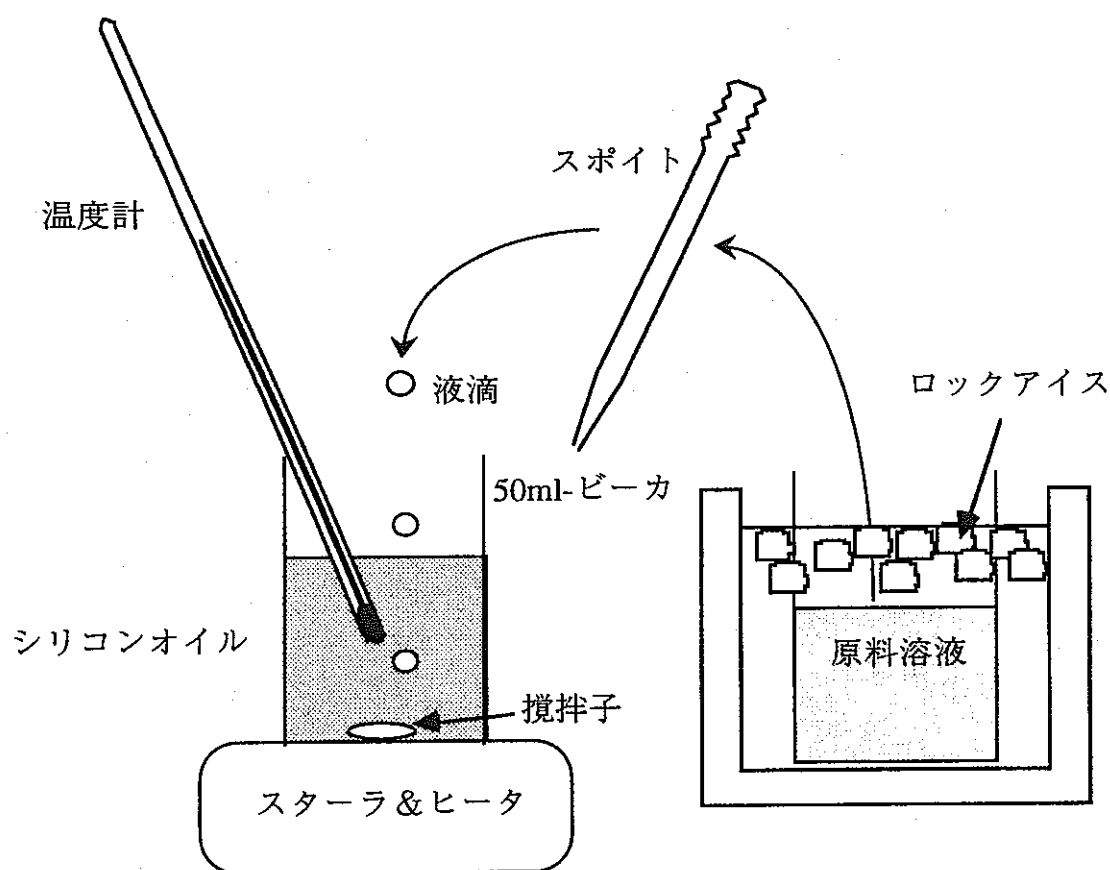


図-2 内部ゲル化法簡易試験装置

### 2-4. 試験方法

#### (1) 原料溶液調整

試料溶液のセリウム濃度及びHMTA濃度を変えて原料溶液を調整する。

## (2) ゲル化

シリコンオイルの温度を変化させ、ゲルが生成する時間と温度の関係を調べる。

## (3) 生成ゲルの熟成、洗浄及びエージング

液滴内に含まれる金属イオンが完全に加水分解するため充分に加熱する。

生成ゲルの表面にはシリコンオイルが付着しているので、これを除去するため四塩化炭素で洗浄する。次に、ゲルの内部にはアンモニア、硝酸アンモニウム、ホルムアルデヒド、未反応HMTA等が残存するため、温水による洗浄を行なう。

## (4) 脱水、乾燥

生成顆粒をエタノール続いてアセトンに浸し過剰の水分を取り除く。その後、顆粒を乾燥機に入れ乾燥させる。

## 2-5. 試験パラメータ

## (1) 原料溶液

ウランを原料に用いた内部ゲル化試験では、詳細なゲル化フィールドダイヤグラム(図-3参照)が報告されている<sup>4)</sup>。この図は、ゲル化状態を変化させる因子である金属濃度、HMTA/金属比を各々横軸と縦軸に取り、各組成においてゲル化の成否を組成領域として表したものである。そこでこの手法を参考として、セリウム濃度、HMTA/Ce比及び加熱温度を試験パラメータとし、セリウムのゲル化状態の変化を観察した。表-1にパラメータの領域を示す。

表-1 内部ゲル化法における試験パラメータ

Ce濃度(M)	HMTA/Ce	加熱温度(°C)
0.7	2.0~2.5	80~110
0.8	1.5~2.5	
1.0	1.0~2.5	
1.2	1.0~2.0	
1.4	1.0~2.0	
1.5	1.0~2.0	
1.6	1.0~1.5	
1.7	1.0~1.5	
1.75	1.0~1.5	
1.8	1.0~1.5	



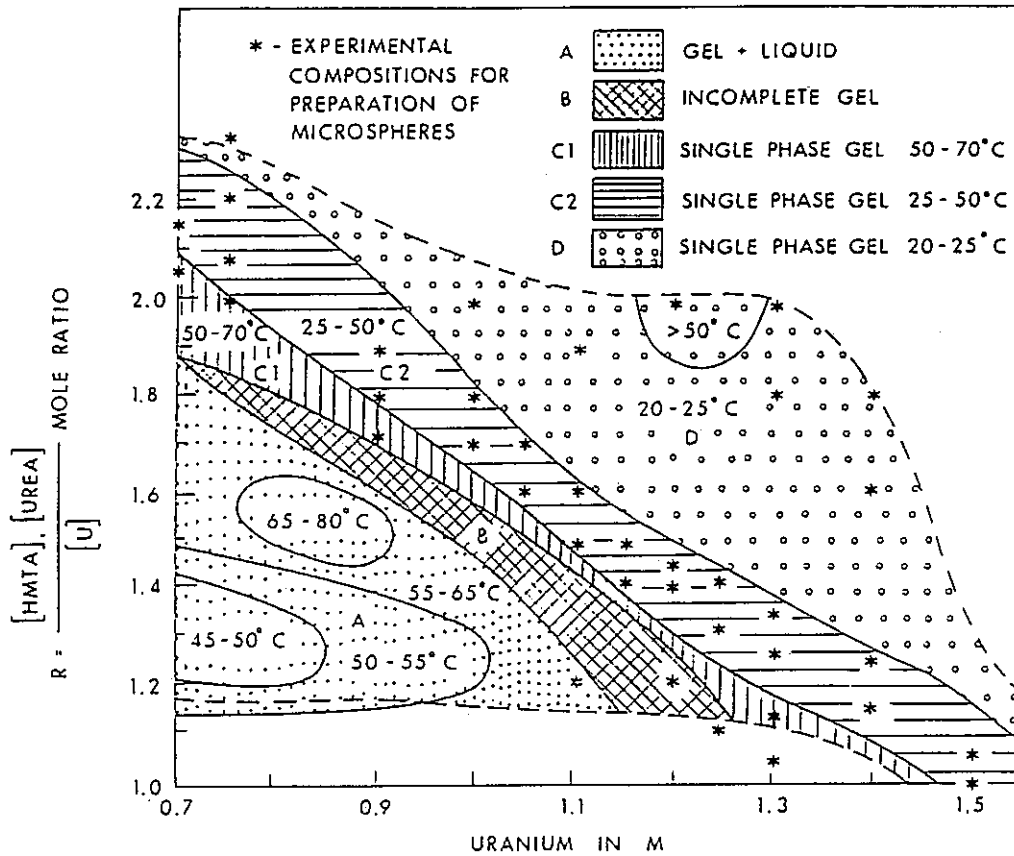


図-3 内部ゲル化法によるウランのゲル化フィールドダイヤグラム<sup>4)</sup>

(2) 生成ゲルの熟成、洗浄及びエージング

・ 熟成時間

ゲルの色で判断する。(透明→半透明→白又は青白色)

・ 洗浄

四塩化炭素中で攪拌。

温水又はアンモニア溶液中で攪拌。

(3) 脱水、乾燥

重量変化を観察する。

### 3. 試験結果

シリコンオイル中に入った液滴の色が数分間以内に透明から白色又は薄茶色(セリウムの水酸化物の色)に変化し、かつシリコンオイルから出しても球形を維持できる程度の硬度が得られた状態を「ゲル化」と定義した。

#### 3-1. ゲル化領域の把握

セリウムのゲル化フィールドダイヤグラムを図-4に示す。○がゲル化(球形を維持したまま固化)したことを表し、×が粘泥状沈澱となったことを表す。セリウム濃度が1.4~1.7M、HMTA/Ce比が1.0~1.6の領域で、○と×が重なっているところは、ゲル化したものの再現性が得られなかった領域である。

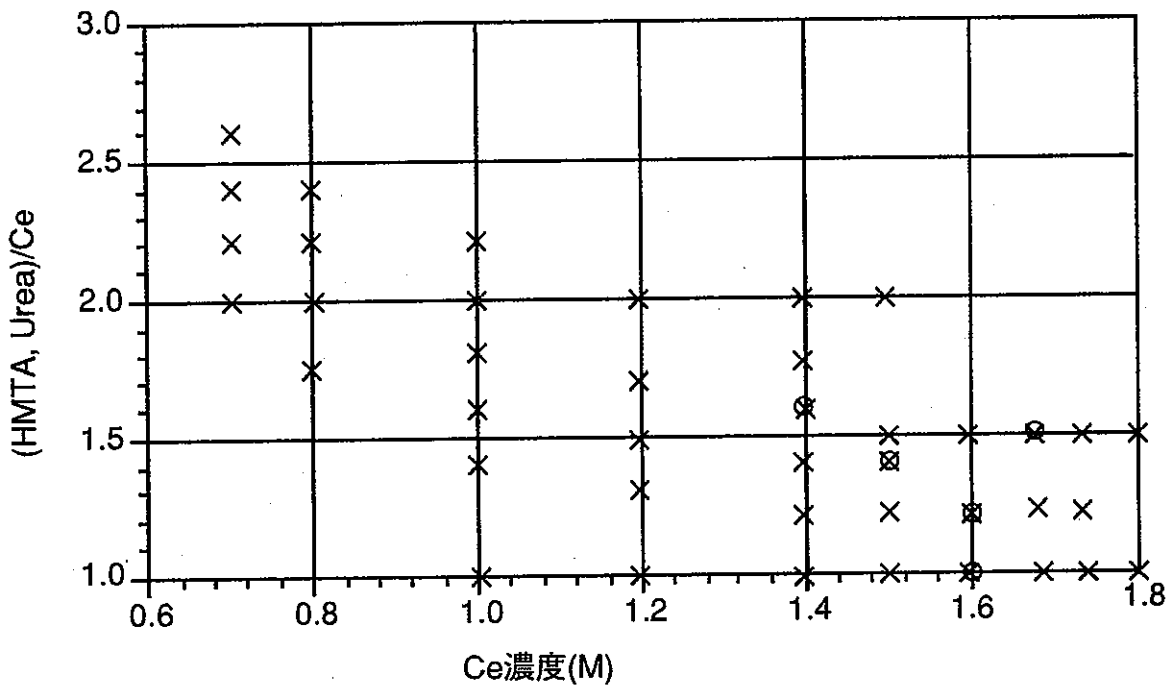


図-4 セリウムのゲル化フィールドダイヤグラム

通常ゲル化しない場合の反応は、次に示すように進む。

例) Ce(3M)15ml + HMTA(3M)20ml → Ce1.3M、HMTA1.7M、MTA/Ce=1.31

80℃ 滴下後数分間透明 → 2~3分後白濁 → 粘泥状沈澱

90℃ 滴下後数十秒で白濁 → 粘泥状沈澱

100℃ 滴下直後に白濁 → 粘泥状沈澱

110℃ 滴下直後に白濁 → 粘泥状沈澱

原料溶液をシリコンオイルに滴下すると同時に激しく気泡(HMTAの熱分解によるアンモニア)を発生し始め、液滴は急激に白色又は茶褐色沈澱へと変化した。滴下後約3分間で急激な気体の放出は終り、以降断発的に沈澱から気体(水蒸気と思われる)が発生した。生成した粘泥状沈澱は非常に軟らかいため取り扱いは困難である。これをさらに長時間加熱した場合、粘度がさらに高くなり、次第に硬くはなるが、球形を維持するほどの硬度は得られなかった。またこれらの生成物を室温まで放置・冷却すると、塊状のまま固化するが、形状は凸凹の菌型でゲル化途中の合体により大きさも不揃いであった。

一方、ゲル化した場合、反応は次のように進行する。

例)  $Ce(3M)15ml + HMTA(3M)10ml \rightarrow Ce1.8M, HMTA1.2M, HMTA/Ce=0.67$

80℃ 滴下後数分間透明→2~3分後白濁→粘泥状沈澱

90℃ 滴下後数十秒で白濁→粘泥状沈澱

100℃ 滴下直後に白濁→粘泥状沈澱

110℃ 滴下直後に白濁→ゲル化 (但し2回目以降は粘泥状沈澱)

この組成でゲル化したのは加熱温度が110℃における一度きりだった。

### 3-2. 洗浄

シリコンオイル内から取り出したでゲルを四塩化炭素で洗浄した後、希アンモニア溶液で熟成洗浄を行なった。

ゲル化した顆粒を四塩化炭素で洗浄後、希アンモニア溶液で洗浄したところ、大部分のゲルが崩れ粉末状の沈澱となった。水酸化セリウムは水に殆ど溶けないことからセリウムゲルのマトリクスはHMTA又は尿素であると予想できる。

### 3-3. ゲルの乾燥

生成ゲルを乾燥炉又はヒーター上で加熱乾燥した。固化したゲル及び粘泥状沈澱をヒーター上で加熱すると、水分やアンモニアが気体としてゲルから出てくる。さらに加熱すると有機物(HMTA等)の発火が起こり、残存物は黄白色の粉末であった。これは二酸化セリウムと考えられる。体積も大幅に小さくなることからHMTA(又は尿素)がマトリクスとなり、二酸化セリウム粉末を内包する形でゲルが形成したものと考えられる。

## 4. 考察

(1) 3-2.及び3-3.で述べたように、セリウムはアンモニアと反応して、粉末状の水酸化セリウム沈澱を生成すると考えられる。試験で一部の領域が固化したのは、析出した有機物有機物(HMTA又は尿素)の間に水酸化セリウムが挟まれた物であった事が類推

できる。

ウランと対比して、セリウムがゲル化しない理由は次のように考えられる。まずウランは溶液中では、 $U^{6+}$ という陽イオンの形態ではなく、常に2個の酸素イオン $[O]^{2-}$ を持つウラニルイオン、 $[UO_2]^{2+}$ として存在するため、硝酸ウラニルは $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ の形態である。 $[UO_2]^{2+}$ はかなり強い酸中では安定であるが、pHが高くなると加水分解し、水酸基の橋を介して重合して図-3の物質に示した物質を生成する<sup>5)</sup>。従って、硝酸ウラニルは水酸化物イオンとの反応では、ポリマー化が起こるため反応生成物である水酸化ウラニルはゲル化する。

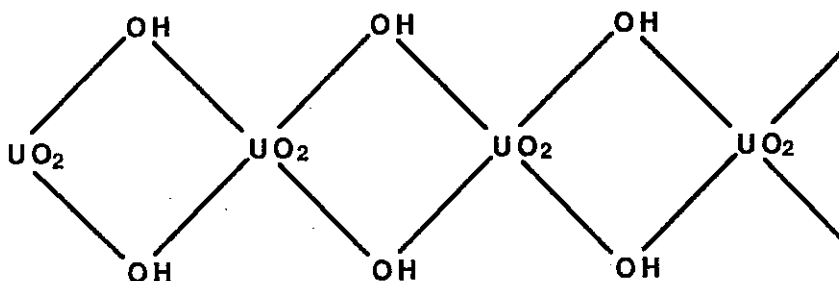


図-3 ウラン酸塩のポリマー構造<sup>5)</sup>

一方、セリウムにおいては、IIIまたはIV価(各々 $Ce^{3+}$ 、 $Ce^{4+}$ )などの原子価をもって化合物を作るが、一般に4価が最も安定である。これは、ウランの場合と異なり、セリウムとアンモニアは、セリウムイオン( $Ce^{4+}$ )と水酸基(OH)との反応が主となる。即ち、 $Ce^{4+} + 4OH^- \rightarrow Ce(OH)_4 \downarrow$ で現すことができ、生成物は水酸化物である。この水酸化物がウランとは異なりポリマー化しないため、ゲル化しないものと考えられる。

(2) HMTAと尿素の混合溶液を冷蔵庫で冷却している間に白色の沈澱が析出した。これを加熱(約40℃)したら再び溶液にもどった事から、HMTAまたは尿素が析出したものと思われる。従って、飽和に近いHMTAを含む溶液は、低温に保持すると溶液状態を保てないことが分かった。

セリウムを用いてゲル化領域を把握するため、ダイヤグラムの縦軸に(HMTA・尿素)/Ce、横軸にCe濃度をパラメータとして顆粒製造試験を行なったが、殆どの場合セリウムはゲル化せず、粉末状沈澱となって析出した。これは4-(1)で述べたように、セリウムとアンモニアの反応がウランのアンモニアに対する反応と異なるためと考えられる。従って、ウラン及びプルトニウムのゲル化領域を把握するためには、実試料を用いたホット試験を行なう必要がある。試験はグローブボックス内で行ない、簡易装置を製作・使用する。装置を用いてウランのゲル化フィールドダイヤグラムを作

成すると共に、ウランのゲル化に必要な条件を把握し、連続・自動装置作成へのステップとする。

## 5. まとめ

本試験で得られた知見を以下にまとめる。

(1) 現装置では液滴が熱媒であるシリコンオイル内を数秒で落下してしまい、反応・熟成時間を確保できない。またゲルが反応槽の底に沈着してしまい、遠隔操作で洗浄槽へ送る事ができない。仮に攪拌能力を上げてもゲル化前にゲルが変形し、内部ゲル化法の利点を活かさない恐れがある。従って、装置に根本的な改良を施す必要がある。ポイントは次の通りである。

- (a) 反応及び熟成時間の確保
- (b) 反応槽からゲルを変形させずに取り出す
- (c) ゲルの乾燥までを自動化

(a)は液滴の落下速度が速いために生じた問題であるが、反応槽を長くし、またシリコンオイルを液滴の落下に対して逆流させることにより、反応・熟成時間を確保できるものと考えられる。また現装置では攪拌能力が弱いために自動では取り出せないことから、(b)の問題が生じたが、メッシュ状のベルト等による分離取り出しが可能と思われる。(c)はゲルの洗浄後に乾燥装置を取り付けるか、又は乾燥をアルコール、アセトンで洗い空気乾燥で解決できる。以上の条件を鑑みて改良した装置の図案を図-4に示す。

(2) 内部ゲル化法では洗浄過程でシリコンオイルの溶けた四塩化炭素及びアンモニア溶液、副生成物として硝酸アンモニウム及びホルムアルデヒド、残存するHMTA及び尿素等、多くの廃棄物が発生する。従って、これら廃棄物の処理法を開発する必要がある。工業的には廃棄物処理に次の方法が取られている。

### ・四塩化炭素

水洗で塩を除去した後、蒸留により四塩化炭素を再利用する。

### ・シリコンオイル

シリコンオイルは、紙に吸収させた後、排気フード内の鉄皿上又は開放型の穴の中で焼却処理する方法もあるが<sup>9)</sup>、グローブボックス内での処理は困難である。シリコンオイルを汚す原因としては細かいゲルの沈積物及びオイルに溶け込んだ有機物(尿素、HMTA等)やイオンが考えられるが、これらは濾過及び水洗により、精製可能と考

えられる。従って、使用済みシリコンオイルは焼却処理するよりは、再利用する方向で考える。

・硝酸アンモニウム

硝酸アンモニウムは生成ゲル粒子の洗浄において、水溶液として発生する。硝酸アンモニウムは約220℃で一酸化二窒素と水を生じ( $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ )、さらに高温で爆発するため、安全な形態で保管する必要がある。

炭酸ナトリウムを過剰に加えた後、6M硝酸で中和したものを廃液として保存する。

( $2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NaNO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$ 、硝酸はアンモニアの中和に使用)  
 $\text{NaNO}_3$ は $\text{NH}_4\text{NO}_3$ に比べて熱的には安定である。

・ホルムアルデヒド

洗浄の際、硝酸アンモニウムと同時に回収する。

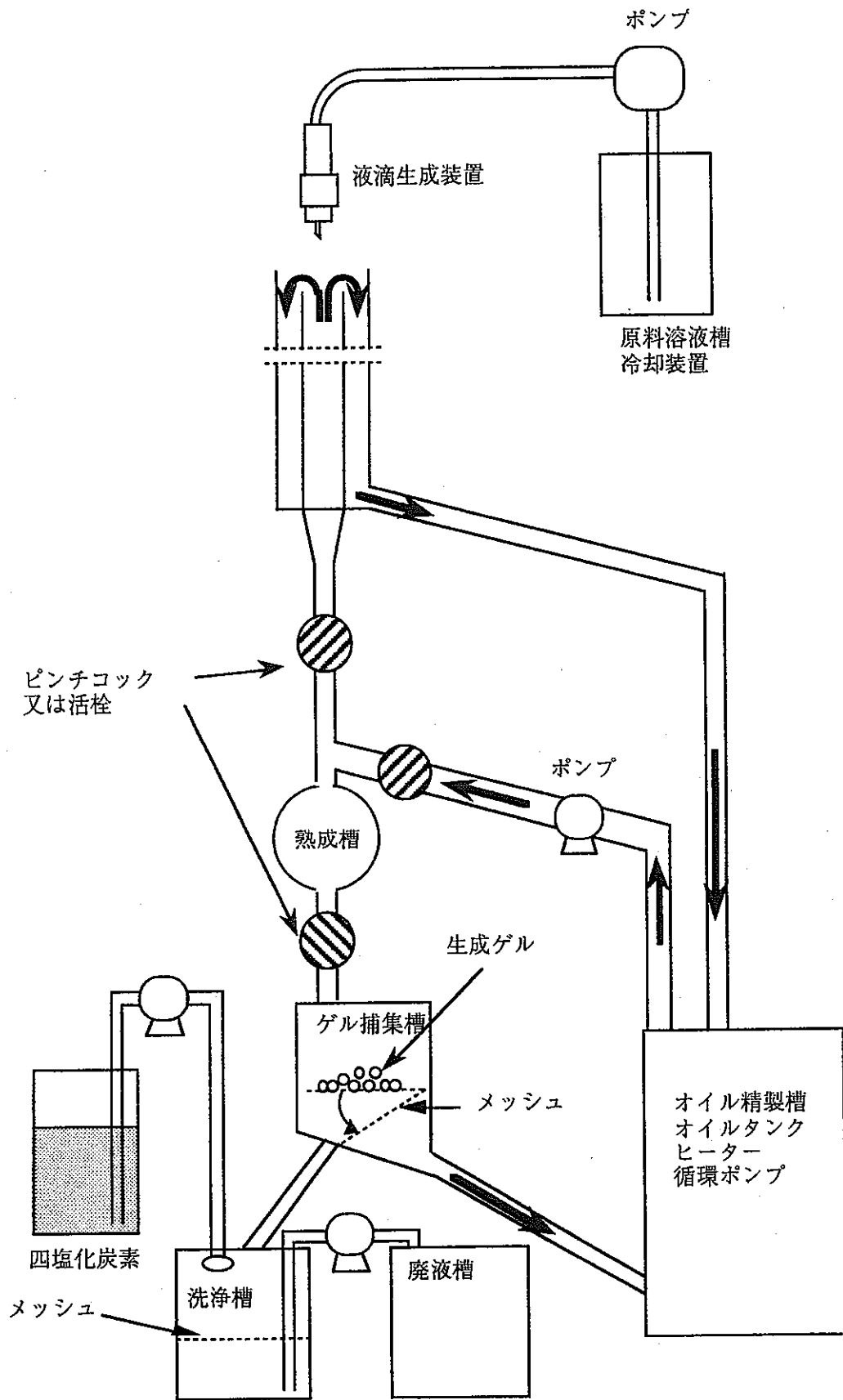


図-4 内部ゲル化試験装置の概略図(案)

## II 外部ゲル化試験

### 1. はじめに

本法の多くは、ゲル沈澱法(別名、ゲル支持沈澱法)と呼ばれるもので、セルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等の高分子有機物を含む溶液を出発溶液とし、アンモニアの作用により沈澱を生成させるときに顆粒の形を高分子体のゲル骨格により球状に維持するのを特徴とする。主としてU系に適用され、 $\text{NO}_3/\text{U}$ の比を2以下にすることもある。この方法が開発された場所の名を取り、SNAM(AGIP Nucleare S.P.A.-Milano, Italy)法とも呼ばれる。ただし、SNAMにおいてはゾル調製の後、アンモニアにより外部ゲル化を行なうため、ここではゾル-ゲル法(狭義)のアンモニアゲル化法に区分している。

外部ゲル化法による典型的燃料製造フロー例を図-5に示す<sup>7), 8)</sup>。

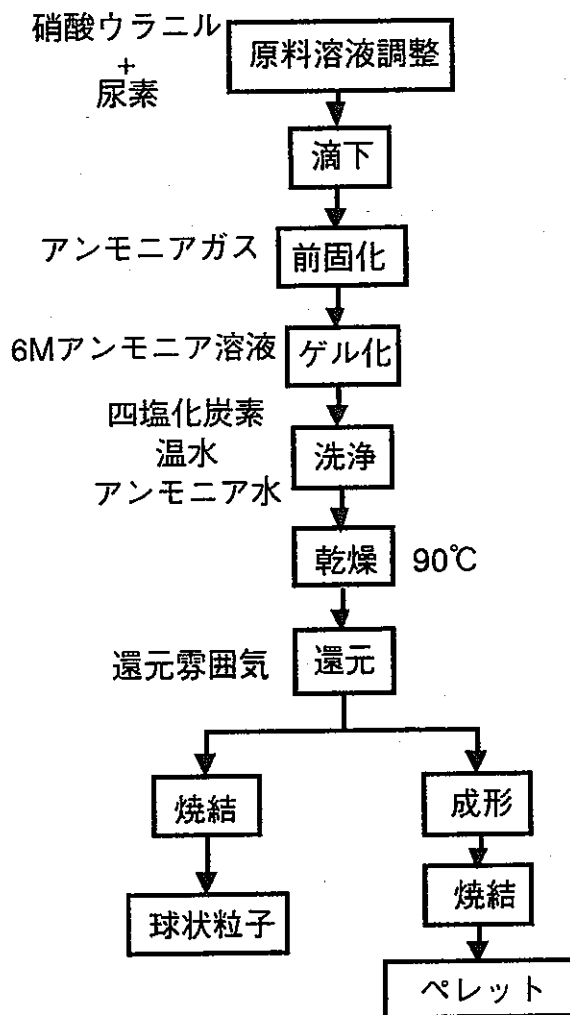


図-5 外部ゲル化法による燃料製造プロセス例<sup>7), 8)</sup>



外部ゲル化法も内部ゲル化法と同様に、実用的と考えられるのは生成顆粒を振動充填する方法と還元後の顆粒を原料とし、成形後焼結する方法である。本試験では、生成した顆粒の脱水、乾燥処理までを検討する事とした。

## 2. 実験

外部ゲル化法におけるゲル化挙動を観察するため、原料溶液の調整及びゲル化を行ない、ゲル化領域を確認した。また生成ゲルの洗浄・乾燥処理を行ない、生成顆粒の状態を観察した。

### 2-1. 試薬

- A 硝酸セリウム溶液……重金属硝酸塩溶液 0.5~1.5M  
 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O = 434.22$
- B アンモニア溶液……ゲル化試薬、洗浄用(3M)及び熟成用、 $NH_3 = 17.03$
- C 水溶性ポリマー(ポリビニルアルコール、PVA)……5~10g/l、増粘剤  
 $[-CH_2CHOH-]_n : n = 500 \sim 2000$
- D テトラヒドロフルフリルアルコール(tetrahydrofurfuryl alcohol、4-HF)  
 ……5~30v/o、ポリマーの安定剤  $OCH_2CH_2CH_2CHCH_2OH = 102.13$
- E 尿素……反応抑制剤、 $CO(NH_2)_2 = 60.06$ 、水溶性、無色柱状晶

### 2-2. 試験装置

図-6に示すゲル化試験装置を使用した。反応槽Eへ2倍に希釈したアンモニア溶液(アンモニア原液25~28%=約15M)を入れ、反応溶媒とした。

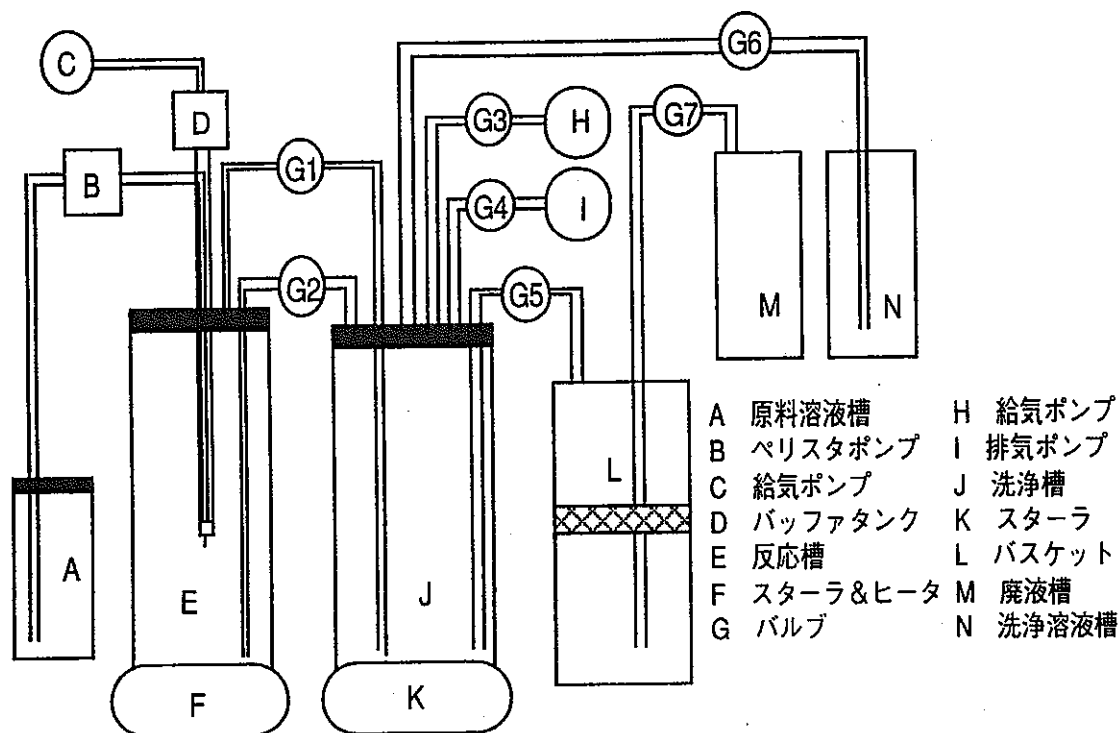


図-6 外部ゲル化試験装置概略図

### 2-3. 試験方法

#### (1) 原料溶液

硝酸セリウム溶液にPVA及び尿素を加えて調整。

- ・ 重金属濃度

試料溶液のセリウム濃度を变化させる。

- ・ 原料溶液のpH調整

実際の原料溶液は硝酸溶液であり高い酸濃度を持つため、硝酸を加えてpHを調整する。

- ・ ポリマー濃度

原料溶液がアンモニア溶液に着水した後、球形を保持できる程度のポリマー濃度を決定する。

#### (2) ゲル化

- ・ アンモニア濃度

反応が進行すると反応槽のアンモニア濃度は徐々に低下するため、加水分解能の低下が予想される。従って、アンモニア溶液の濃度を变化させ、ゲル化状態が高濃度、低濃度で变化するかを調べる。

(3) 生成ゲルの熟成、洗浄及びエージング条件

・熟成時間

アンモニア溶液中でゲルの熟成を行ない、加水分解が十分行なわれるために必要な時間及び温度を決定する。

・洗浄

ゲルの内部にはアンモニア、硝酸アンモニウム、PVA、4-HF等が残存するため、温水による洗浄を行ない除去するための時間を決定する。

(4) 脱水、乾燥

生成顆粒をエタノール続いてアセトンに浸し過剰の水分を取り除く。その後、顆粒を乾燥機に入れ乾燥させる。

2-4. 試験パラメータ

外部ゲル化法においてゲル化に影響するパラメータは原料溶液の金属濃度と反応に用いるアンモニア溶液濃度である。またポリマーは増粘剤として働くため、ポリマー濃度が変化すると原料溶液の粘度が変わり、生成するゲルの形状に影響すると考えられる。従って、これら3点をパラメータとし、試験を行なう事とした。試験パラメータを表-2に示す。

(1) 原料溶液

硝酸セリウム溶液にPVAを添加し、硝酸及びアンモニアでpH調整したものを原料溶液とする。

・重金属濃度

・ポリマー濃度

(2) アンモニア濃度

反応溶液のpHを硝酸溶液を用いて順次変化させ、アンモニア濃度を調整した。

表-2 外部ゲル化試験パラメータ

Ce(M)	pH	polimer(g/l)	
0.5	11~12	5	
1.0	10~11	7.5	
1.5	9~10	10	
3通り	3通り	3通り	計27通り

## (3) 生成ゲルの熟成、洗浄

- ・ 熟成時間  
ゲルの色で判断する。(半透明→白又は青白色)
- ・ 洗浄  
水中で攪拌。  
(還元、焼結後の物性値で基準を定める。)

## (4) 脱水、乾燥

重量変化を観察。

## 3. 試験結果

## 3-1. ゲル化に与えるPVA濃度とセリウム濃度の影響

試験結果を横軸にセリウム濃度、縦軸にPVA濃度とするゲル化フィールドダイヤグラムで図-7に示す。○印は液滴がゲル化した組成であり、×はゲル化せずに粉末状の沈澱を形成した組成を表す。

その結果、ゲル化する金属濃度領域は非常に広く、0.5M以上の金属濃度でゲル化するが、PVA濃度はゲル化自体に影響は及ぼさない事が分かった。従ってPVA濃度は今後1g/Lで固定した。

生成したゲルは全てアンモニア溶液へ着水した形状(きのこ型)のままゲル化し、PVA濃度を増加してもゲル形状が球形に近くなることはなかった。従って、外部ゲル化法ではゲルを球形にするためには、前固化処理が必要であることが分かった。

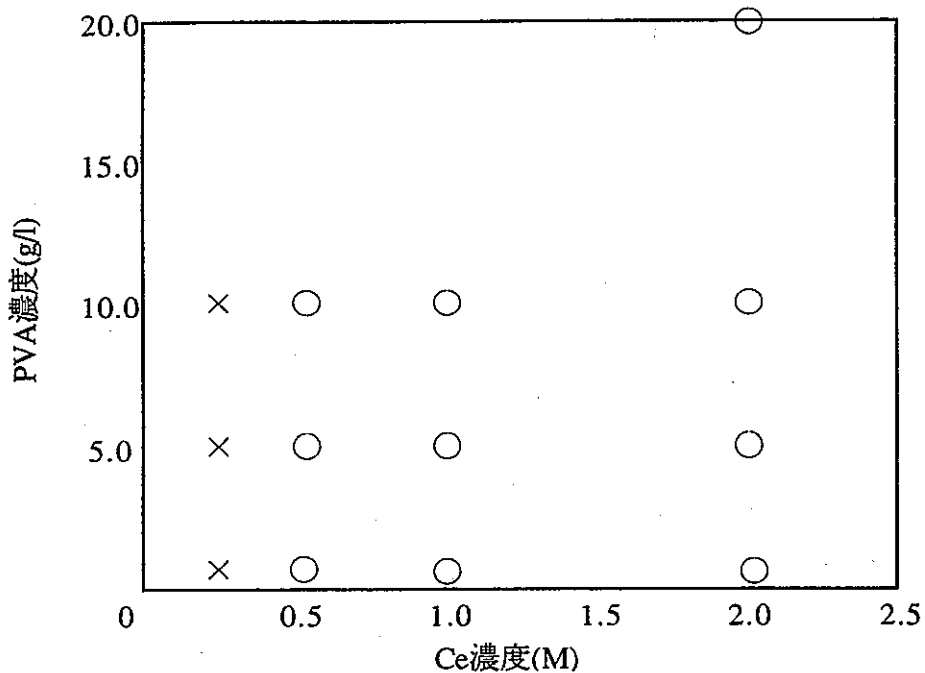


図-7 外部ゲル化法によるゲル化フィールド (pH=12.56)

### 3-2. ゲル化に与えるpH及びセリウム濃度の影響

PVA濃度を一定(1g/L)とし、pH及びCe濃度を変化させ、ゲル化フィールドダイヤグラムを作成した。結果を図-8に示す。○印は液滴がゲル化した組成であり、△はゲルが拡散したが固化したもの、×はゲル化せずに粉末状の沈澱を形成した組成を表す。

pHの初期値は12.56であり、最も低い値は9.25である。pHでみたアンモニア濃度はセリウムのゲル化に対して10以上であれば充分ゲル化することが分った。

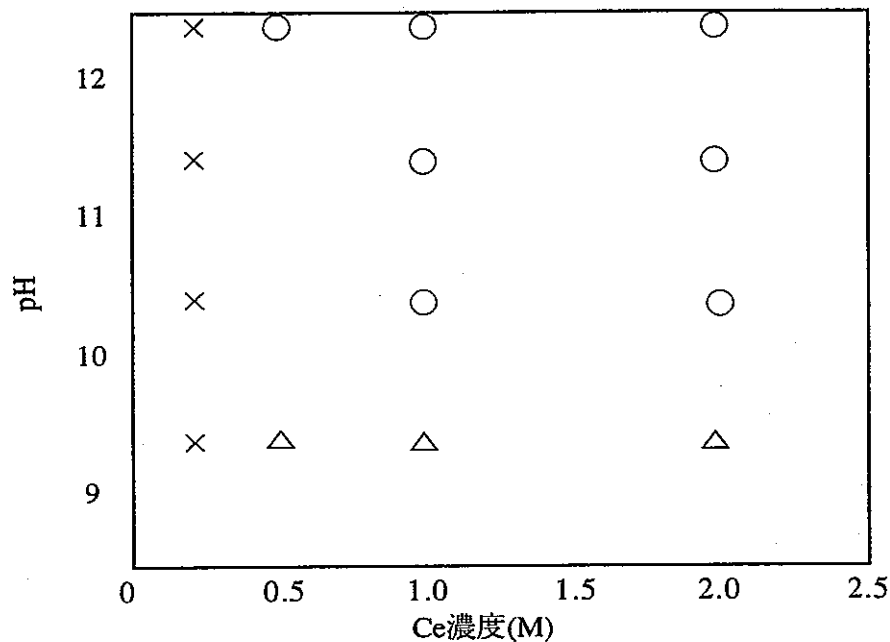


図-8 外部ゲル化法によるゲル化フィールド (PVA=1g/l)

### 3-3. 生成ゲルの熟成、洗浄及びエージング条件

#### ・熟成時間

5分間程度でゲルの色は半透明から青白色へ変化した。

### 3-4. 脱水、乾燥

アルコール、アセトンによる脱水ではゲルの色、形状に変化は無かった。しかし乾燥機(90℃)中での乾燥において、ゲルはばらばらの細片に砕けてしまった。色も青白色からオレンジ色へ変化した。また細片の形が薄膜状だった事から、外部ゲル化法で生成したゲルは外周部だけがゲル化し、中心部まで密になっていないことが分った。

## 4. 考察

以上の試験より、セリウムは外部ゲル化法でもポリマー化しないことが分った。これは内部ゲル化法での結果と同様であるが、セリウムとアンモニアの反応速度が非常に速いためと考えられる。ウランにおいては尿素が反応の抑制剤として働き、ポリマー化を促進するが、セリウムは尿素と錯体を形成しないため、速い反応速度でアンモニアと反応し、その結果粉末状で析出するものと考えられる。

粘性を上昇させるためのPVAは、あくまで球状維持のための補助的役割しかない。これはPVA濃度を増加してもゲルの形状が変化しなかったことから判断できる。実際

に工業化されている外部ゲル化法はアンモニアへ着水する前にアンモニアガスにより表面を固化している<sup>7~9)</sup>。球形を維持するためには着水前のアンモニアガスの吹き付けが不可欠と思われる。

液滴の大きさを変えようとして、空気流による液滴の強制的な液滴分割も試みたところ、ゲルは細長い針状で固化した。これは空気中に混入する揮発したアンモニアガスによる加水分解が原因と考えられる。原料溶液を空気流による液滴分割は適切ではないことは、外部ゲル化法において顆粒の粒径調整を液滴径の変化で行なえないことを意味する。従って、粒径のコントロールには次の方法が考えられる。

- ・原料溶液の金属濃度の濃淡によりゲル化した際の径を変化させる。
- ・液滴を造るノズルを物理的に振動させ、振動間隔の長短で液滴径を変化させる。

## 5. まとめ

(1) 外部ゲル化法はプロセスが単純であるため、技術的な問題点は少ない。しかし、装置の実用には次の点をクリアしなければならない。改良すべき事項を以下に示す。

- (a) 反応槽の溶媒を取り替える事ができないため、アンモニア濃度が使用する度に下がってしまう。
- (b) 生成ゲルが反応槽からの排出管に詰まってしまい、取り出すことができない。
- (c) アンモニアガスがノズルと直接接触する構造なので、液滴がノズルで固化してしまう可能性がある。

これらの条件を考慮し、外部ゲル化試験装置の改良を行なう。図案を図-9に示す。

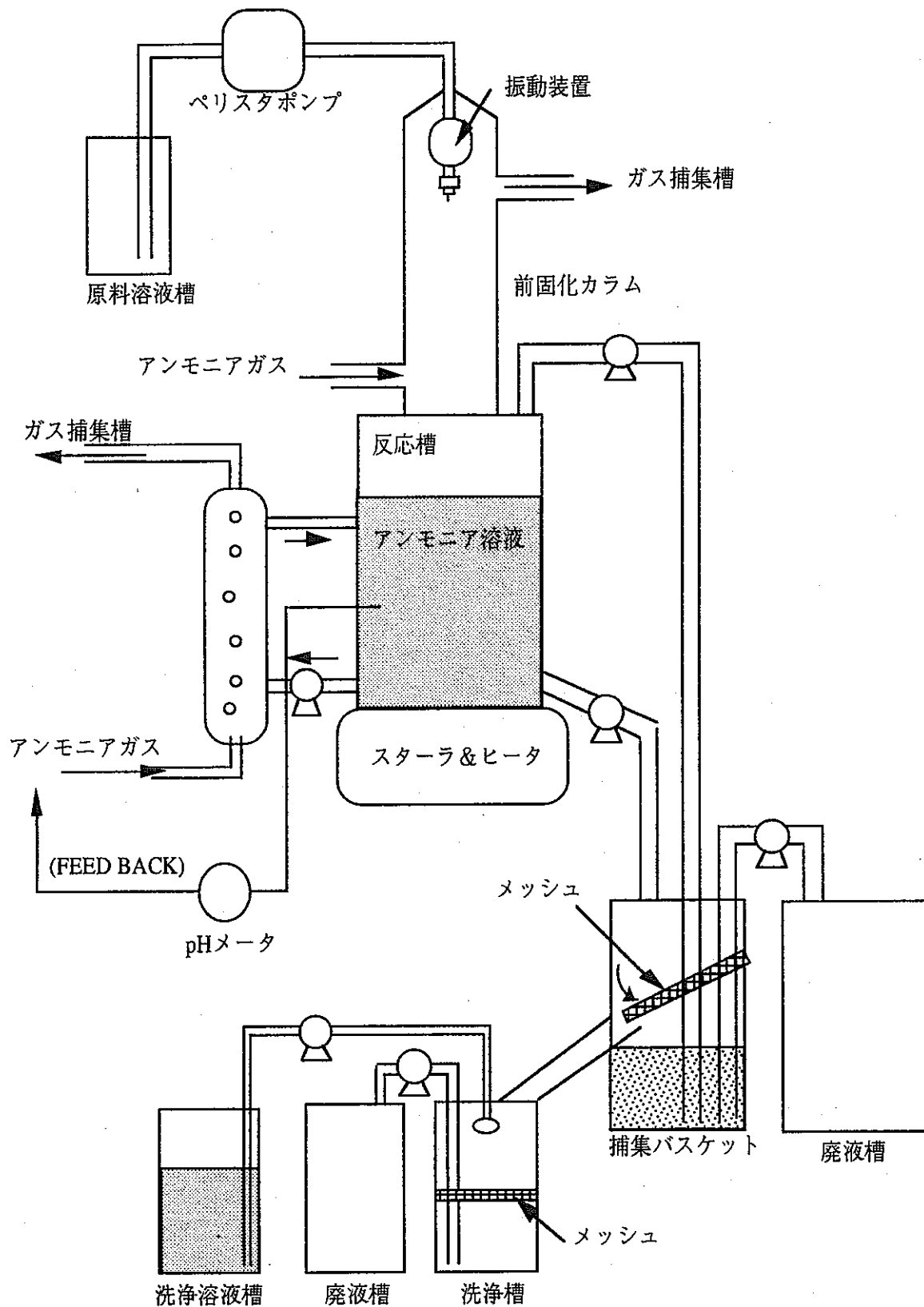


図-9 外部ゲル化試験装置の概略図(案)

最初に6Mのアンモニア溶液が1Lあるなら、化学量論では2Mの水酸化セリウム、



Ce(OH)<sub>3</sub>ができる。しかし、加水分解反応により溶液中の水酸化物イオンが少なくなる事に加え、開放系では蒸発により数日間でアンモニア濃度が低くなるため、2、3回の使用が限度であった。従って、(a)の問題は反応槽のpH制御を行なうことで解決できる。例えば、反応槽内のアンモニア溶液にアンモニアガスを通気すればアンモニア溶液の濃度を減少させずにすみ、また反応槽のpHを測定し、その濃度変化をアンモニアガス供給量にフィードバックすれば、反応槽のアンモニア濃度を一定に保つことが可能と考えられる。(b)については反応槽と洗浄槽をつなぐパイプを太くする。(c)では液滴生成ノズルを振動落下式にすることで解決可能と考えられる。

(2) 外部ゲル化法で発生する廃棄物は次の通りである。

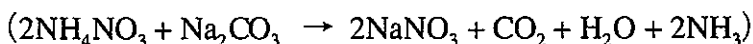
- ・ 使用済みアンモニア溶液
- ・ 洗浄溶液…アンモニア溶液、エチルアルコール、アセトン等
- ・ 反応生成物…硝酸アンモニウム

外部ゲル化法自身が内包する問題は廃棄物が大量に発生することである。特に使用済みのアンモニア溶液及びアンモニアガスは、処理するか精製する等の操作が必要であり、実用に際しては、前もってこの問題を解決しなければならない。原燃工にて行なわれている外部ゲル化法は燃料製造の度に使用済みアンモニア溶液を廃棄するバッチ式であるが、PNCにおける本試験ではMOX及びTRU燃料製造を想定しているため、廃棄処理が非常に困難である。一方、原研東海にて行なわれているゾル-ゲル法ではゲル化に使用する有機溶媒(四塩化炭素)中のアンモニア濃度をpH制御により一定に保ち、有機溶媒も蒸留により再利用している

内部及び外部ゲル化法は共に廃棄物処理が最も大きな課題となるため、現在、製造装置の開発と平行して廃棄物の処理法を調査中である。工業的な処理法は次の通りである。

- ・ 硝酸アンモニウム

炭酸ナトリウムを過剰に加えた後、6M硝酸で中和したものを廃液として保存する。



- ・ アンモニアガス

スクラバーでH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>と反応させて回収する。

- ・ アンモニア廃液

pHをコントロールして、キレート樹脂にウランを吸着させる。ウラン濃度が法定値以下であることを確認して放出する。

ボックス内ではアンモニアは洗浄過程でも生じるため、硝酸アンモニウムと共に同様の処理をする。

## 参考文献

- 1) 技術情報サービス懇談会(ATIS), ゼル-ゲル法の現状と展望, ゼル-ゲル法リポート刊行会 (1992).
- 2) Colloid chemistry and its application to the production of recycled fuels by sol gel processes, C. W. Turner, Atomic energy of Canada limited (AECL-8062) 65p (1986).
- 3) New insights into uranium (VI) sol-gel processing, C. M. King, R. B. King, A. R. Garber, M. C. Thompson and B. R. Buchanan, US DOE Rep (WSRC-MS-90-116) 22p (1990).
- 4) A study of chemical parameters of the internal gelation based sol-gel process for uranium dioxide, V. N. Vaidya, S. K. Mukerjee, J. K. Joshi, R. V. Kamat and D. D. Sood, Journal of Nuclear Materials 148 (3) 324-331 (1987).
- 5) A new concise inorganic chemistry (third edition), J. D. Lee, 東京化学同人.
- 6) 危険物・毒物処理取扱マニュアル, 海外技術資料研究所 (1974).
- 7) A process for the fabrication of (U, Pu)O<sub>2</sub> fuel pellets from microspheres made by external gelation, A. Smolders and R. Gilissen, High Tech Ceramics Part C 2849-2860 (1987).
- 8) Sol-gel microsphere pelletization process for fabrication of high density ThO<sub>2</sub> blankets and ThO<sub>2</sub>-based PHWR fuels, C. Ganguly, Transactions of the indian institute of metals 41 (3) 219-230 (1988).
- 9) Basic aspects of the gel-precipitation route to nuclear fuel, B. Stringer, P. J. Russell, B. W. Davies and K. A. Danso, Radiochimica Acta 36 (1/2) 31-36 (1984).