

顆粒状粉末の製造法に関する調査報告

1989年8月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、限られた関係者だけに配布するものです。従って、その取扱いには充分注意を払って下さい。なお、この資料の供覧、複製、転載、引用等は事業団の承認が必要です。

顆粒状粉末の製造法に関する調査報告

三島 毅, 遠藤秀男, 森平正之

要 旨

MOX燃料製造の実用化をめざす上で、加工コストと被ばくの低減は重要な課題である。これらの対策には、製造工程の簡略化や自動化と共に、粉末工程廃止による微粉の飛散防止が挙げられ、硝酸ウラニルや硝酸プルトニウム溶液から直接に造粒する方法が有効である。

そこで本報告では、核燃料製造の分野で重金属硝酸塩溶液から直接、顆粒状酸化物を造粒する方法の調査及び検討を行った。

目 次

	ページ
1. 目 的	1
2. 顆粒状酸化物燃料の製造	2
2.1 製造方法	2
3. 製造プロセス	10
3.1 ゾルゲル法	10
3.1.1 ゾルの調製	10
3.1.1.1 分散法	10
3.1.1.2 凝集法	13
3.1.2 ゲル化	14
3.2 外部ゲル沈殿法	16
3.2.1 S N A M 法	17
3.2.2 K F A 法	20
3.3 内部ゲル沈殿法	21
3.3.1 内部ゲル沈殿法	21
3.3.2 改良内部ゲル沈殿法	23
3.4 噴霧乾燥法	25
3.5 A U P u C 法	26
4. 結 論	32
参考文献	34

1. 目的

プルトニウム燃料製造の実用化を目指す上での重要課題は、加工コストの低減と製造規模拡大に対応した被ばくの低減である。この二つの課題は製造工程の簡素化によって達成できる。加工コストの目標設定と製造工程簡素化のための開発課題の整理は「FBR燃料サイクル検討W/G」¹⁾と「DINAMAN計画具体化検討W/G」²⁾で検討しており、硝酸塩溶液から直接顆粒状粉末を製造する技術開発の必要性が提出された。

また、科学技術庁のオメガ計画に伴い、前年度よりTRU燃料開発を新たに推進することとなったが、特にTRUの中でも比放射能の高いAmを扱うことによる被ばくの増加が予想される。当面行う基礎試験においては、非放射能の低いNpを中心であるため被ばく上の問題は少ないが、将来Amを取り扱うことになれば、抜本的な対策が必要である。

従来の工程における被ばくは、グローブボックス内に飛散、固着した粉末によるところが少なくなかった。しかしこの問題は先に述べたように、粉末工程を廃し溶液から直接造粒することで解決可能であり、同時に工程の簡略化による被ばく時間の短縮効果も期待できる。

この様な製造方法は、いわゆるゾルゲル法として従来より研究されてきているが、近年、TRU燃料製造の観点から注目されており、西独のカールスルーエにある超ウラン元素研究所（TUI）でもTRU燃料の製造に用いられている。

そこで本報告では、核燃料製造に於て重金属硝酸塩溶液 ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$) を直接顆粒状に造粒する方法を調査し、その長所短所を比較検討した。

2. 顆粒状酸化物燃料の製造

2.1 製造方法

重金属硝酸塩溶液 ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$) から直接、酸化物顆粒 (UO_2 、 PuO_2 、 ThO_2) を製造する場合次のような方法がある。

製造方法			例	
①	ゾルゲル法	ゾル調製	分散法、凝集法	
		ゲル化	脱水ゲル化、アルカリゲル	
② ゲル沈澱法		外部ゲル沈澱法、内部ゲル沈澱法		
③ 溶媒蒸発法		噴霧乾燥法		
④ 沈澱法		A U P u C 法		

これらのことについて、その原理を表 2-1 に、主要プロセスフローを図 2-1 に示す。また、各製法の概要を表 2-2 に、各製法の比較を表 2-3 から表 2-5 に示し、その評価を表 2-6 に示す。

表 2 - 1 各製造方法の原理

製造方法		原 理	
① ゾル ゲル 法	ゾル 分散 法	硝酸塩溶液のアンモニア沈殿物を硝酸を用いて解離することで酸化物ゾルをつくる。(例. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \text{aq} \rightarrow \text{UO}_2$ ゾル)	
	ゾル 凝集 法	溶媒抽出によって硝酸塩溶液を脱硝し、酸化物を結晶成長させることでゾル化をおこなう。	
	ゲル 化	脱水 ゲル化	ゾルをアルコールで脱水すると、コロイドが不安定になって凝集する作用を利用する。
		アルカリ ゲル化	溶液のPHが増加するとコロイドが不安定になり凝集する作用を利用する。
② ゲル 沈澱 法	外部 ゲル沈澱法	硝酸塩溶液の液滴をアンモニアガスと反応させながらアンモニア溶液中に滴下するとアルカリゲル化する。この方法では、まず表面がゲル化するので着水時の衝撃による球の歪みが小さい。	
	内部 ゲル沈澱法	出発物質は、硝酸塩溶液と加熱するとアンモニアを放出するようなアンモニアドナーとの混合溶液である。この溶液を加熱した有機溶媒中に滴下すると、液滴はその内部で発生したアンモニアによってゲル化する。	
③ 蒸溶 發媒 法	噴霧乾燥法	硝酸塩溶液を高温カラム中に滴下(噴霧)することで脱水ゲル化する。流動床脱硝法に類似。	
④ 沈澱 法	A U P u C 法	硝酸塩溶液中にアンモニアガスと炭酸ガスを吹き込んで得た沈殿物を焙焼して粉末にする。製品は粉末であるが活性度が良好なため、粉碎工程が不要である。	

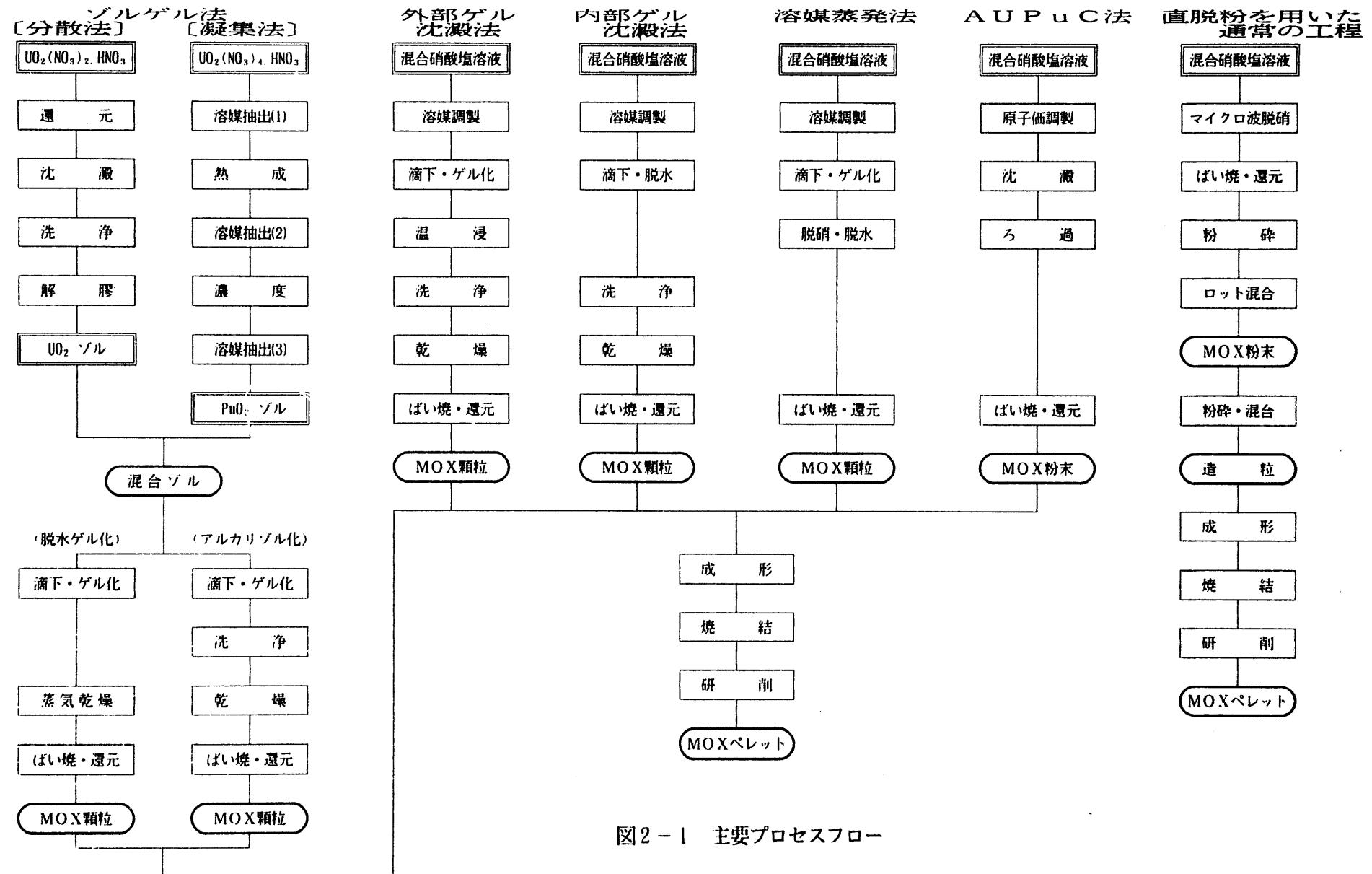


表2-2 各製法の概要①

方法 比較点	ゾルゲル法	外部ゲル沈殿法		内部ゲル沈殿法		噴霧乾燥法	AUPuC法
		S NAM法	K F A法	内部ゲル沈殿法	改良法		
概要	・硝酸塩溶液から酸化物ゾルを作り、これを脱水やアンモニアによってゲ化する。	・硝酸塩溶液を滴下してアンモニアガス中で表面をゲル化し、アンモニア溶液中でさらに内部まで反応を進行させる。	・S NAM法とほぼ同じ。	・溶液中に含まれるアンモニアドナーによって滴下した液を内部からゲル化させる。	・内部ゲル沈殿法と原理は同じだが、アンモニアドナーを加熱有機溶媒ではなく、マイクロ波加熱で分解させる点が異なる。	・液滴を高温カラム中に滴下もしくは噴霧して脱水ゲル化する。	・硝酸塩溶液をNH ₃ とCO ₂ で沈殿させ、これを仮焼して粉末とする。
長所	・開発の歴史が長いため情報が多い。	・最大1,200μmの粒径が得られる。 ・粒径のばらつきが小さい。	・水平噴出により着水時の衝撃が緩和されるため、増粘剤が不要である。 ・顆粒の歪みが少ないと。	・アンモニアガスやアンモニア溶液及び増粘剤が不要。 ・廃棄物の発生が少ない。 ・1,000μm程度の粒径が得られる。	・アンモニアガスを使用しない。 ・加熱用の有機溶媒が不要であるため廃棄物と回収工程の点で有利。	・内部ゲル沈殿法とほぼ同じ。	・粉末が活性なため粉碎工程の経ずにそのままプレスできる。 ・粉末の流動性が良好で取扱いが容易。
短所	・ゾルの調整が煩雑 ・プロセスが長い。 ・廃棄物が多い。	・廃棄物の発生量が他のゲル沈殿法より多い。 ・UO ₂ 顆粒のプレスはクラックが入り易く、やや難。 ・ThO ₂ のプレスは困難。 ・爆発性のNH ₄ NO ₃ が発生し、その処理が必要。	・UO ₂ 粒子は粒径200μmが限度、他の場合でも800μm。 ・S NAM法同様、プレスは難。 ・S NAM法同様NH ₄ NO ₃ が発生。	・原料溶液を0℃に保つ必要がある。 ・崩壊熱の除去を徹底しないと滴下前に溶液がゲル化する。 ・NH ₄ NO ₃ が発生し、その廃液処理工程が必要。	・原料溶液を0℃に保つ必要がある。 ・崩壊熱の除去を徹底しないと滴下前に溶液がゲル化。 ・NH ₄ NO ₃ が発生。 ・マイクロ波装置は高価。	・粒径を大きくできない。 ・顆粒の活性が低く、プレスに適さない。 ・高温の硝酸による腐食が大である。	・沈殿法は沈殿、ろ過工程にトラブルが起き易い。 ・粉末製造法であるため、ダスト飛散は避けられない。 ・プロセスがやや長い上、自動化の実証が確立されていない。 ・NH ₄ NO ₃ が発生する。

表2-2 各製法の概要②

方法 比較点	ゾルゲル法	外部ゲル沈殿法		内部ゲル沈殿法		噴霧乾燥法	AUPuC法
		S N A M 法	K F A 法	内部ゲル沈殿法	改 良 法		
概 要	<ul style="list-style-type: none"> USAECで日産10kgのプラントが建設された。(アミン抽出ゾル調製法とアルコールゲル化法を利用) ORNLで日産300gゾルのプラントを製作した。 	<ul style="list-style-type: none"> CNE(伊)で40kg/dayの装置が作られた。 イタリアで振動充填用のラインが建設された。 Harwell(英)で改良法を研究中。 	<ul style="list-style-type: none"> KFA(独)でパイロットプラント段に達している。 	<ul style="list-style-type: none"> KEMA(オランダ)で研究開発中。 KFAでバッチ200gのプラントが製作された。 ORNLで高放射性廃棄物の永久固化への利用を研究中。 	<ul style="list-style-type: none"> E I R(スイス)で研究開発中。 	<ul style="list-style-type: none"> 流動床脱硝法としてPNC, ANLで研究された方法とほぼ同じ。この方法はPNC再処理工場で回収ウラン用に利用されている。しかし粉末の活性度が低くボールミル粉碎等が必要である。 	<ul style="list-style-type: none"> 西独 ALKEM社で1982の時点ではバッチ1.5kgPuのラインが稼動中。1988にはバッチ10kgPuに拡張の計画。

表2-3 安全性的比較

方法 比較点	ゾルゲル法	外部ゲル沈殿法		内部ゲル沈殿法		噴霧乾燥法	AUPuC法
		S N A M 法	K F A 法	内部ゲル沈殿法	改 良 法		
火災・爆発	<ul style="list-style-type: none"> 還元ガス中の水素濃度管理。 NH₄NO₃廃液の爆発防止。 	<ul style="list-style-type: none"> ゾルゲル法と同程度。 	<ul style="list-style-type: none"> ゾルゲル法と同程度。 	<ul style="list-style-type: none"> ゾルゲル法と同程度。 	<ul style="list-style-type: none"> ゾルゲル法と同程度。 	<ul style="list-style-type: none"> 還元ガス中の水素濃度管理。 高温熱風の管理。 	<ul style="list-style-type: none"> 還元ガス中の水素濃度管理。 NH₄NO₃廃液の爆発防止。
臨界安全	<ul style="list-style-type: none"> 工程が長く化学形態が多種なため、管理が煩雑。 	<ul style="list-style-type: none"> 工程がシンプルなため設計・管理が容易である。 	<ul style="list-style-type: none"> S N A M 法と同程度。 	<ul style="list-style-type: none"> S N A M 法と同程度。 	<ul style="list-style-type: none"> S N A M 法と同程度。 	<ul style="list-style-type: none"> S N A M 法と同程度。 	<ul style="list-style-type: none"> ゾルゲル法と同程度。
しゃへい・被ばく	<ul style="list-style-type: none"> 工程は長いが、自動化は可能。 	<ul style="list-style-type: none"> プロセスがシンプルで遠隔・自動化が容易である。 	<ul style="list-style-type: none"> S N A M 法と同程度。 	<ul style="list-style-type: none"> S N A M 法と同程度。 	<ul style="list-style-type: none"> S N A M 法と同程度。 	<ul style="list-style-type: none"> S N A M 法と同程度。 	<ul style="list-style-type: none"> ゾルゲル法と同程度。

表2-4 プロセスの比較

方法 比較点	ゾルゲル法	外部ゲル沈澱法		内部ゲル沈澱法		噴霧乾燥法	AUPuC法
		S NAM法	K F A法	内部ゲル沈澱法	改良法		
工程の長さ	・やや長い	・工程自体は短いが廃棄処理工程が必要。	・S NAM法と同程度。	・S N AM法と同程度。	・内部ゲル沈澱法よりも有機溶媒の洗浄工程が簡略。	・非常に短い。	・やや長い。 ・基本的にバッチ処理である。
耐久性	・ゾル調製における機器の腐食が大	・化学的腐食は少ない。	・S N AM法と同程度。	・S N AM法と同程度。	・S N AM法と同程度。	・高温の硝酸による腐食が大である。	・沈殿部とろ過部が故障しやすい。
廃棄物の発生量	・比較的多い。	・少ない。	・少ない。	・少ない。	・少ない。	・少ない。	・比較的少ない。
試薬・ガス	・硝酸 ・アンモニア溶液 ・n-hexanol (溶媒抽出法) ・2-EH ^{†1} (脱水ゲル化) ・有機溶媒 ・Ar-4%H ₂	・硝酸 ・Methocel ^{†2} ・4-HF ^{†3} ・アンモニアガス ・アンモニア溶液 ・H ₂	・硝酸 ・アンモニアガス ・アンモニア溶液 ・H ₂	・硝酸 ・IMTA(アミン) ^{†4} ・尿素 ・バラフィン ・CCl ₄ ・アンモニア溶液 ・H ₂	・硝酸 ・IMTA(アミン) ・尿素 ・アンモニア溶液 ・NH ₃ ガス	・硝酸 ・NH ₃ ガス	・硝酸 ・アンモニアガス ・CO ₂ ガス ・NH ₃ ガス

^{†1} ; 2-ethyl-1-hexanol^{†2} ; methyl celluloseの商品名^{†3} ; tetrahydrofurfuryl^{†4} ; hexamethylene tetramine

表2-5 品質の比較

方法 比較点	ゾルゲル法	外部ゲル沈澱法		内部ゲル沈澱法		噴霧乾燥法	AUPuC法
		S N AM法	K F A法	内部ゲル沈澱法	改良法		
粒径	<ul style="list-style-type: none"> 脱水ゲル化は粒径750 μm以下の顆粒を作るのに適当。 アルカリゲル化法は粒径100 μm以下の顆粒を作るのに適している。 	・50~1,200 μm	・100~800 μm	・MAX1,000 μm	・40~1,200 μm	・数10 μm	・5~30 μm
密度	・95%T. D. 以上	・97~98%T. D.	・不明	・80~99%T. D.	・不明	・不明	・不明
性質	・活性度が低い。	・ガラス状の構造を持っており、プレスには適さない。特にThO ₂ については困難。	・S N AM法とほぼ同じ。	・粉碎した粉末に似た表面を持っており、変形し易いためプレスに適している。	・内部ゲル沈澱法と同様。	・流動床脱硝粉末同様に不活性である可能性がある。	・活性で流動性に優れた粉末である。

表 2 - 6 各製造方法の評価

方法 評価点	アルゲル法	SNAM法	KFA法	内部ゲル 沈殿法	改内部ゲ ル沈殿法	噴霧 乾燥法	AUPuC法
工程の簡略化	×	○	○	○	○	◎	△
安全性	△	△	△	△	△	△	△
廃棄物	×	△	△	○	○	◎	△
製品の成型性	?	?	?	○	○	×	○
実証性	△	○	○	○	△	×	○

3. 製造プロセス

3.1 ゾルゲル法

ゾルゲル法のプロセスは基本的に、①ゾル調製、②ゲル化の2段階に大別される。

3.1.1 ゾル調製⁵⁾

ゾルの調製には、分散法と凝集法の2通りの方法がある。分散法は大きな粒子をコロイドレベルになるまで分解する方法であり、凝集法は核形成と粒成長により、溶媒中の溶質をコロイド粒子に結晶成長させるものである。

各方法を処理すると次表のようになる。

ゾ ル 調 製 法	分散法	粉碎法 加水分解法 熱水脱硝法
	凝集法	アルコール溶媒抽出法 アミン溶媒抽出法

3.1.1.1 分散法

(1) 粉碎法

大きな粒子を粉碎して、分散させるのに十分な微粒子を作る方法であるが、安定なコロイドをなす程粒径を小さくすることは困難である。

(2) 加水分解法

アンモニア溶液によって生成した酸化物沈殿を再び硝酸に溶かす（解膠する）ことでゾルを製造する方法である。

加水分解法を用いた ThO_2 , UO_2 , PuO_2 ゾル製造のプロセスを次表に示す。

工程 \ 方法	ThO ₂ ゾルの製造	UO ₂ ゾルの製造	PuO ₂ ゾルの製造
① 出発物質	Th(NO ₃) ₄	UO ₂ (NO ₃) ₂	Pu(NO ₃) ₄
② 還元	↓	U(NO ₃) ₄ に還元	↓
③ 沈澱	NH ₄ OH を加えると含水性酸化物が沈澱する。		
④ 洗浄	1% NH ₄ OH と蒸留水で沈澱を解膠する直前まで洗浄。		
⑤ 熟成	↓	↓	95°C 2時間保持
⑥ 解膠	HNO ₃ を加え、70°Cで加熱かくはんして解膠する。		
⑦ 脱硝	↓	↓	250°C 真空加熱
⑧ 再溶解	↓	↓	水溶してゾル化
製品	THO ₂ ゾル	UO ₂ ゾル	PuO ₂ ゾル

(注. ↓印の工程は不要であることを示す。)

VI価のウラン (UO₂(NO₃)₂) の沈澱物はアモルファスであり、解膠中に結晶成長するため安定なゾルにならない。このため、VI価に還元する必要がある。

PuO₂ ゾルの場合、結晶成長速度が ThO₂ や UO₂ ゾルよりも遅いため、解膠に多量の硝酸が必要になる。その脱硝を完全にするために真空中で加熱して脱硝する。

この方法では爆発性の化合物である硝酸アンモニウム（硝安）の発生が欠点である。硝酸アンモニウム自体は感度が低く、その爆発は温度管理等で防ぐことができる。しかし潜在的な危険性は存在し、有機物や一部の金属（亜鉛、すず、銅）との反応で鋭敏な爆発性化合物が生成するとの報告もある¹⁸⁾。また、廃液処理に硝安の熱分解工程を設ける必要がある。もっとも、同じく硝安が発生するADU法を用いた商業用プラントが実際に運転していることから技術的には問題はないものと思われる。

加水分解法で作ったゾルはどのような比率でも混合できる。しかし、原料溶液を混合してゾルを共製造する場合には以下のようないくつかの制約がある。(U, Th)混合溶液で (U/Th) > 1 の場合、ウランを還元し、Th(NO₃)₄-U(NO₃)₄ 溶液を用いなければならない。

なお、(Th, Pu), (U, Pu)の原料溶液混合による共製造の文献は確認できなかった。

(3) 热水脱硝法

ThO_2 の製造に良く用いられる。 $(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2$ を製造する場合、PHの調整が難しい。

热水脱硝法の主要プロセスを次表に示す。

工 程	操 作
① 出発物質	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 結晶
② 热水脱硝	475°C過熱蒸気で $\text{NO}_3/\text{Th}=0.004$ になるまで脱硝脱水
③ 縂 潑	80°C, 2Mの溶液にする
④ 解 膠	HNO_3 (($\text{Th}, \text{U}\text{O}_2$)ゾルの場合, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) で解膠する
⑤ 濃度調製	得られたゾルを必要な濃度に調製する。
製 品	ThO_2 ゾルまたは、($\text{Th}, \text{U}\text{O}_2$)ゾル

3.1.1.2 凝集法

溶質を核形成、結晶成長させることでコロイド粒子をつくる方法であり、 ThO_2 , UO_2 , PuO_2 ゾルの製造に用いる。

その方法には電気分解、イオン交換、溶媒抽出法があり、これによって重金属硝酸塩溶液中の硝酸イオンを除去し、酸化物を結晶成長させるのであるが、工学的に用いられている方法は溶媒抽出法だけである。

溶媒抽出法には、アルコール溶媒抽出法とアミン溶媒抽出法がある。どちらも硝酸塩溶液を100°Cに保った有機溶媒に数回接触させると硝酸イオンが有機相に移り、水相中で酸化物が結晶成長してゾルとなることを利用した方法である。ここで安定なゾルは結晶相を発達させることで得られるので、熟成によって結晶成長を促進させる必要がある。

アミン溶媒抽出法の利点として、ウランをIV価に還元する必要が無いことがある。溶媒抽出法のプロセスを次表に、またゾル調製プラントの概略を図2-2に示す。

方法 工程		アルコール溶媒抽出法 (抽出剤=n-hexanol)	アミン溶媒抽出法
①	出発物質	$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ の場合	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$
②	抽出 I	抽出により $(\text{NO}_3/\text{Pu})=2.5$	$(\text{NO}_3/\text{H.E.})=1 \sim 1.2$
③	熟成	100°Cに保持	100°Cに保持
④	抽出 II	抽出により $(\text{NO}_3/\text{Pu})=1.0$	$(\text{NO}_3/\text{H.E.})=0.5$
⑤	濃縮	1M-Puに濃縮する	指定の濃度に濃縮する
⑥	抽出 III	抽出で $(\text{NO}_3/\text{Pu})=0.6 \sim 0.8$	↓
製品		PuO_2 ゾル	ThO_2 , UO_2 , $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$

PuO_2 ゾルもアミン溶媒抽出法の改良法で作られてきた。しかし、 $(\text{Th}, \text{Pu})\text{O}_2$, $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ ゾルの共製造に関する報告は無い様である。

3.1.2 ゲル化⁵⁾

酸化物ゾルをゲル化する方法には次の様なものがある

- (1) 脱水ゲル化
- (2) アルカリゲル化
- (3) 過剰電解質添加法

3.1.2.1 脱水ゲル化

ゾルをアルコール中に滴下して脱水すると、コロイドが不安定になって沈澱する。

この方法ではゾル球が棒状化するのを防ぐために、アルコールに界面活性剤を加える。

得られる粒子は1,000 μm 以下である。

工 程		操 作
①	出発物質	UO_2 , PuO_2 , ThO_2 ゾル
②	ゲル化	アルコール(2-EH*)に滴下してゲル化する。
③	乾燥	ゲル球を蒸気乾燥(220°C 8時間)して脱水、脱硝する
④	焙焼還元	1,150°C, Ar-4%H ₂ ガスで還元する。
製 品		UO_2 , PuO_2 , ThO_2 顆粒(粒径1,000 μm 以下)

* : 2-ethyl-1-hexanol

一般にトリアゾルは過剰な硝酸塩を含んでいるが、これをゲル化の時に除去することはできないため、洗浄と乾燥の段階において確実に除去しなければならない。これが不徹底だと焼結時のクラックの原因になる。

3.1.2.2 アルカリゲル化

pHを増加させるとコロイドの表面電荷が中性化されるためゾルが不安定になる。

これによって凝集する効果を利用する。この方法には、

- ① アンモニアのゾルへの拡散を利用する
- ② アミンにNO₃⁻をイオン交換させて脱硝する

の2通りがある。

得られる粒径はアンモニアを使う場合で25μm以下、アミンを用いる場合は100～700μmである。

工程	方法	アンモニア アルカリゲル化法	アミン アルカリゲル化法
①	出発物質	UO ₂ , PuO ₂ , ThO ₂ ゾル	
②	分散	有機溶媒中にゾルを滴下	
③	ゲル化	溶媒中のNH ₄ OHでゲル化 ^{*1}	アミンのイオン交換でゲル化 ^{*2}
④	洗浄	1%NH ₄ OHとアセトンで洗浄	アセトンで洗浄
④	乾燥	空気中で乾燥	
④	焙焼還元	1,200°C Ar-4%H ₂ 中で還元	
製品	UO ₂ , PuO ₂ , ThO ₂ 顆粒<25μm	<700μm	

*1 ; 有機溶媒中のアンモニアがゾルの中に拡散してゲル化が起こる。

*2 ; 長鎖脂肪族アミンのイオン交換によって、ゾルから硝酸イオンが除かれることでゲル化が起こる。

アルカリゲル化の欠点は、副生成物として硝酸アンモニウムが発生することである。

従ってその爆発防止を考慮する必要があり、廃液処理においても硝酸アンモニウムの分解装置が必要である。

3.2 外部ゲル沈澱法

いわゆるゾルゲル法とは、出発物質を酸化物ゾルに変え、次にこれを加水分解やアルカリによってゲル化する方法である。これに対しゲル沈澱法は、沈澱とゲル化を1ステップで行うものであり、ゾル調製という作業が不要になっている。従って、その反応はアルカリゲル化のものであるが、性格的には沈澱法に近いものである。

この方法を用いた場合、原料溶液の混合により、容易にM0Xの製造を行うことができる。

ゲル沈澱法には次のような方法がある。

ゲ ル 沈 澱 法	外部ゲル沈澱法	S N A M 法 改 S N A M 法 K F A 法
	内部ゲル沈澱法	内部ゲル沈澱法 改良内部ゲル沈澱法

外部ゲル沈澱法を用いたUO₂燃料の製造方法を特にEGU (External Gelation of Uranium)と呼んでいる。

3.2.1 SNAM法

(1) 概要

SNAM法は、SNAM (AGIP Nucleare S.P.A Italy) で開発された外部ゲル沈澱法の草分け的な製造方法である。この方法では増粘剤として Methocel^{*}を用いるが、Harwell (英) ではdextran^{**}を用いた改良方法が研究されている⁵⁾。

製造の実績としては、1960年代後半にCNEN (伊) で日産40gの装置が作られた。また、振動充填用の顆粒を製造するためのラインも製作され、これはUO₂用のライン2本（大粒径用と小粒径用）とPuO₂用ライン1本を持つものである⁶⁾。

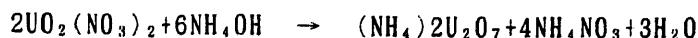
SNAM法を用いたプラントの概略を図2-3に示す。

(2) プロセス

SNAM法によるUO₂、PuO₂、ThO₂顆粒の製造工程を次表に示す。

工 程	操 作
① 溶液調製	UO ₂ (NO ₃) ₂ 、Pu(NO ₃) ₄ 、Th(NO ₃) ₄ の混合硝酸溶液にMethocel（増粘剤）、4-HF ^{**} （Methocelの分解防止剤）を加えたもの。
② ゲル化	ノズルから滴下した原料溶液は、落下中にNH ₃ ガスとの反応で表面がゲル化し、球形を保ったままNH ₄ OH溶液中に落ちる。そしてこの内で一晩放置してゲル化を内部まで進行させる。なお増粘剤は液滴の表面張力を大きくして、球の歪みを小さくするために加える。
③ 洗 净	ゲル球を蒸留水で洗浄しNH ₄ OHとNH ₄ NO ₃ を除去する
④ 乾 燥	共沸蒸留により脱水する
⑤ 培焼還元	1,350°C, H ₂ 雰囲気下でMethocelの除去、UO ₃ の還元と焼結を行う。
製 品	96%T.D., 粒径50~1200μmのUO ₂ 、PuO ₂ 、ThO ₂

この方法に於ける反応は次のADU沈殿と同じものである。



*1 : Methocelは商品名、化学名はmethyl celluloseでセルロースエーテルの一種。

*2 : dextranは多糖類の一一種、D-グルコースの重合体

*3 : 4-HFはtetrahydrofurfuryl alcoholの略称

また、製造時の条件が次のように製品に影響を及ぼすことが知られている。

要 因	影 韵
アンモニア溶液の濃度が高い 顆粒中の NH_4NO_3 濃度 $\leq 0.1\text{mol/l}$	顆粒の表面が崩れ易い。
顆粒中の NH_4NO_3 濃度 $\geq 0.3\text{mol/l}$	乾燥時にクラックが入り易い。
アンモニア溶液中でのゲル化が 不十分	クラックが入りやすい。焼結後の 顆粒が変形しにくく、プレスして も密度が上がらない。

(3) 特 徴

- ① 工程が非常にシンプルであると共に自動化、遠隔化し易いため、粉末飛散の低減のみならず被ばく防止の点からも有効な方法である。
- ② 有機増粘剤を使用するため最大粒径が大きく粒径のばらつきも小さい。
- ③ 副生成物 NH_4NO_3 （硝安）が爆発性であり、廃液処理工程に硝安の熱分解装置を設けなければならない。

なお硝安は爆発感度が低く、その爆発防止は温度管理等で可能であり、硝安が発生するADU沈殿法を用いたプラントも実際に稼働している。

しかし、有機物や一部の金属（亜鉛、すず、銅）との反応で鋭敏な爆発性化合物が生成するとの報告¹⁸⁾もあり、潜在的な危険性が無いとはいえない。

- ④ SNAM法で製造したゲル顆粒はガラス状の組織を持っており、これがプレスによって粉々に碎けるため、クラックの入った非常に崩れ易いグリーンペレットができる。従って、取扱が難しい上クラックの無いペレットを作ることは困難であり、特にトリア顆粒の場合はクラックの無いものを作ることは不可能であるといわれている¹⁹⁾。

⑤ $(U, Pu)O_2$ 顆粒の場合 UO_2 顆粒に比べて顆粒が硬いため、プレスしたときに変形しにくく高密度のペレットができないという欠点がある。しかしこれは、乾燥法を空気乾燥から共沸蒸留法に変えることで改善される。 UO_2 顆粒の場合は、還元性雰囲気よりも空気で乾燥させた顆粒の方がプレス、焼結性に優れている^{1,2)}。

3.2.2 KFA法

(1) 概要

この方法はKFA (Kernforschungsanlage Julich Institute für Chemische Technologie西独) で開発された方法であり、パイロットプラントが計画中である⁵⁾。

SNAM法では溶液を滴下するノズルとアンモニア溶液槽との落差が20~30cmあるため、着水時の衝撃が大きく球の歪みが生じる原因となる。これを解決するためにも有機増粘剤の添加は不可欠である。しかしKFA法では原料溶液を下方に滴下するのではなく横方向に噴出することで、2~3cmという低い落差で液滴表面がゲル化するのに十分な落下時間を稼ぐことができる。従って増粘剤を使用する必要が無くなっている。

KFA法を用いたプラントの概略を図2-4に示す。

(2) プロセス

この方法では増粘剤を使用しない分、原料溶液は十分な粘度を持っていなければならない。溶液の調製は(Th, U)の場合、硝酸塩溶液と硝酸を混合溶液の一部をアンモニアで加水分解することで行う。

この溶液を水平噴出によって液滴化して、アンモニアガス、アンモニア溶液と反応、ゲル化させる。ゲル化した球は1%アンモニア溶液で洗浄し NH_4NO_3 を除去する。最後に500~1400°C、 H_2 雰囲気下で2時間焼結、還元する。

(3) 特徴

- ① 増粘剤を使用しないため薬品除去が容易になり、SNAM法よりも廃棄物が少ない。
- ② 原料溶液滴下時の落差が小さいために球の歪みが小さい。
- ③ アンモニアガス槽の開口部が横方向についているためにガスの損失が少ない。
- ④ 粒径は最大でも $800\mu m$ 、 UO_2 の場合は $200\mu m$ とやや小さい。
- ⑤ 爆発性の NH_4NO_3 （硝安）が発生し、その分解装置が必要になる。
- ⑥ SNAM法と同様、プレスによる成型性が悪い可能性がある。

3. 3 内部ゲル沈澱法

3. 3. 1 内部ゲル沈澱法

(1) 概 要

内部ゲル沈澱法はKEMA (Noalaze Vennaotschap fot kevering van Electrotechnische Materian オランダ) とKFAで研究されてきた。KFAでは1970年にバッチ200gのプラントが製作された⁵⁾。

ORNLでは、SRP (Savannah River Plant) から出る高放射性廃棄物（但し、Fe, Al, Mnの水酸化物）の永久固化への利用を研究している。即ちこれらの廃棄物を内部ゲル化法で直径1mmの球状に固化し、さらにアルミナでコーティングして貯蔵するというものである⁴⁾。

(2) プロセス

内部ゲル沈澱法も外部ゲル沈澱法と同様、アンモニアによるゲル化を利用しているが、アンモニアはガスや溶液という形ではなく原料溶液中に始めから含まれているアンモニアドナーから供給される。ここではアンモニアドナーにアミン(HMTA (hexamethylene tetramine))を用いるが、この化合物は温度を上げると以下の反応により加水分解してアンモニアを放出する。



原料溶液には、①部分加水分解硝酸塩溶液、あるいは②酸の不足した重金属硝酸塩溶液を用いる。硝酸ウラニルの場合、ADUN(acid deficient uranyl nitrate)の調製には、

1) UO_2 , UO_3 , U_3O_8 を準化学量論的硝酸に溶かす。

2) アミン溶媒抽出によって $NO_3/U = 1.5$ の溶液にする。

の2通りの方法がある。

内部ゲル沈澱法のプロセスを次表に示す。

工 程		操 作
1	出発物質	重金属硝酸塩溶液、HMTA、尿素を混合したもので液温は0~10°Cに維持されている。
2	ゲル化	原料溶液を90°Cのパラフィン中に滴下すると、HMTAが熱により加水分解してアンモニアを発生、液滴内部でゲル化が起こる。
3	洗 清	CCl ₄ と1%NH ₃ 溶液を用いてパラフィン、尿素、NH ₄ OH CH ₂ OHを除去する。
4	乾 燥	70~80°Cの乾燥蒸気で乾燥させる。
5	焼結還元	1,400°CのH ₂ 雰囲気下で焼結と還元をおこなう。
製 品		最大粒径1,000 μmの酸化物顆粒が得られる。

この反応で尿素は2通りの役割を果たす。一つは低温でUO₂²⁺と化合して加水分解を防ぐこと、もう一つは高温におけるHMTAの加水分解の促進である。

(3) 特 徴

- ① 内部ゲル沈澱法で製造した顆粒は変形し易く、プレスによるペレット化が容易である。
- ② また、アンモニアガスやアンモニア溶液を使用しないため設備が簡略化される。
- ③ 粒径は最大1000 μmまで得ることができる。
- ④ 加熱によってアンモニア放出（即ちゲル化）が起こるので、原料溶液を0°C付近に維持しなくてはならない。従って、特に高放射性燃料の場合崩壊熱の除去を徹底しないと、滴下する前に原料溶液が局部的にゲル化する。
- ⑤ 爆発性生成物NH₄OHが発生し、その分解装置が必要である。

3.3.2 改良内部ゲル沈澱法

(1) 概要

EIR (Eidgenössisches Institut Fur Reaktorforschung スイス) で研究されている方法で、従来、加熱有機溶媒でおこなっていたアンモニアドナーの熱分解をマイクロ波加熱でおこなうというものである¹³⁾。

(2) プロセス

出発物質は、従来法と同じで HMTA (hexamethylene tetramine) と尿素を混合した硝酸塩溶液である。次に、従来法ではアンモニアドナー (HMTA) を加熱有機溶媒中に滴下して、その熱でドナーを熱分解し、アンモニアを発生させていた。これに対し改良法では、落下中の液滴をマイクロ波で加熱してアンモニアドナーを分解させている。従って、有機溶媒が不要な上、その洗浄及び洗浄液回収工程が不要になっている。落下した液滴はアンモニア溶液槽に入り、その中で洗浄された後、乾燥、焙焼還元される。改良法のプロセスを次表に、またプラントの概略を図 2-5 に示す。

工 程		操 作
1	出発物質	重金属硝酸塩溶液、HMTA、尿素を混合したもので液温は0~10°Cに維持されている。
2	ゲル化	原料溶液を滴下し、カラム中を落下する液滴にマイクロ波(X-band; 8.2~12.4GHz)をかけると、その加熱によりHMTAは熱分解しアンモニアを生ずる。このアンモニアによって液滴はゲル化する。
3	洗 清	アンモニア溶液槽中に落下したゲル球をその中で洗浄してNH ₄ NO ₃ を除去する。
4	乾 燥	ゲル球の乾燥。
5	焼結還元	乾燥したゲル球を焼結し、UO ₂ 、PuO ₂ に還元する。
製 品		最大粒径1,200 μmの酸化物顆粒。

(3) 特 徴

- ① 内部ゲル沈澱法の特徴である変形し易さを持つため、プレスによるペレット化が容易である。
- ② SNAM法、KFA法のようなアンモニアガスの使用がないため設備が簡略化される。
- ③ 有機溶媒を使用しないため、廃棄物や処理工程の点で有利。
- ④ 粒径は最大 $1,200\mu\text{m}$ まで得ることができる。
- ⑤ 加熱によってアンモニア放出（即ちゲル化）が起こるので、原料溶液を 0°C 付近に維持しなくてはならない。従って、特に高放射性燃料の場合崩壊熱の除去を徹底しないと、滴下する前に原料溶液が局部的にゲル化する。
- ⑥ 従来の内部ゲル沈澱法では使用しなかったアンモニア溶液を洗浄用に用いている。
- ⑦ 爆発性生成物 NH_4OH が発生し、その分解装置が必要である。

3. 4 噴霧乾燥法

(1) 概 要

スプレードライ法とも呼ばれ工業的に広く利用されている方法である。この方法を用いてMOX顆粒を製造したという文献はないが、類似の方法に流動床脱硝法がある¹⁶⁾。流動床脱硝法は、溶液を流動用熱風中に噴射し液滴をこの中で流動させながら脱水脱硝する方法である。

しかし、粒径の大きな粒子を作る上で流動床法は不適当であるため、液滴を流動させるのではなく単に落下している間に脱水する方法を用い、これを流動床脱硝法と区別して噴霧乾燥法と呼ぶ。

流動床脱硝法はかつてANLやPNCで研究され、東海再処理工場の0.7ton/日の回収ウラン用プラントや英国原子燃料公社の天然ウラン用10ton/日4基が稼働中である。

(2) プロセス

流動床脱硝法では、0.5kg M/lに濃縮した硝酸塩溶液を N_2 ガスと共に流動床にスプレー噴射しこれを別のノズルから供給する流動用 N_2 ガスで流動しながら脱水脱硝する。次の焙焼・還元工程で、脱水脱硝の続きとO/M比の調整を目的として、空気中での焙焼と NH_3 ガス中の還元を行う。

反応式は次のようになる。



(3) 特 徴

- ① マイクロ波同様、工程がシンプルである。
- ② アンモニア溶液、アンモニアガス、有機溶媒を使用しないため、廃棄物の発生が少ない。
- ③ 硝酸アンモニウムが発生しないため安全で廃液処理が容易である。
- ④ 高温の硝酸による脱水カラムの腐食が大である。
- ⑤ 流動床脱硝法で得られる粉末は活性度が低く焼結性が悪いという欠点がある¹⁶⁾。
この欠点は噴霧乾燥法によって得られる顆粒にも予想され、その場合プレスしてペレット化することはできない。

3.5 AUPuC 法

(1) 概 要

西独 ALKEM社で研究開発された方法で、ウランの転換法として実用化されているAUC法(Ammonia Uranyl Carbonat process)を基礎として、Pu-U混合転換に応用した方法であり、その名称はAmmonia Uranyl Plutonyl Carbonat processの略である¹⁶⁾。

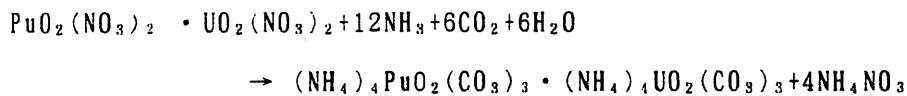
この方法は顆粒製造法ではなく、あくまでも共沈法を利用した粉末製造法であるが、得られる粉末の活性度が高いために粉碎工程が不要であると共に、粉末の粒径も5～30μmと大きいため、ダスト飛散防止や工程の簡略化といった観点から有効な方法である。

ALKEM社では現在、tonオーダーのプラント建設を計画中である¹⁴⁾。

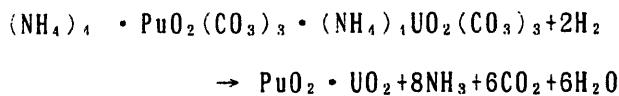
(2) プロセス

混合硝酸塩溶液にアンモニアガスと炭酸ガスを供給することで得た沈澱物を、ろ過及び焙焼によって酸化物粉末に転換するという、共沈法の一種である。但し、硝酸プルトニウムは加熱、濃縮によって原子価をVI価に調整する必要がある。

沈澱反応は次式による。



また、焙焼による反応は以下のとおりである。



製造工程を次表に示す。

工 程		操 作
1	酸 化	Pu(NO ₃) ₄ を蒸発缶で加熱脱水してVI価に調整する。
2	混 合	UO ₂ (NO ₃) ₂ 及び硝酸を加えて濃度調整する。
3	沈 澱	60°Cに加温した溶液にNH ₃ とCO ₂ を加える。
4	ろ 過	AUPuC共沈澱物をろ過する。
5	焙焼還元	沈澱物を600°C、1.5%H ₂ -N ₂ ガス中で5時間焙焼する。
製 品		粒径5~30 μmの酸化物粉末

(3) 特 徴

- ① 活性度の高い粉末であるため、そのままプレスすることができ、従って粉碎工程が不要になり、微粉の飛散を避けることができる。
- ② 流動性が優れており、UO₂との混合も容易である。
- ③ 成型・焼結時の添加物が不要である。
- ④ 不純物の除染係数が高く、特にAmについては良好であると言われてゐる。
- ⑤ 沈澱法を用いているためプロセスが長い。
- ⑥ ろ過工程のグローブボックス内機器の腐食度合が大きく、また、沈澱工程及びろ過工程の故障頻度が大きい。
- ⑦ 粉末の物性調整に熟練を要し、安定した品質を得るのが難しい。
- ⑧ 粉碎工程が不要といつても取り扱うものが粉末である以上、顆粒に比べれば粉末飛散防止効果は少ないと考えられる。

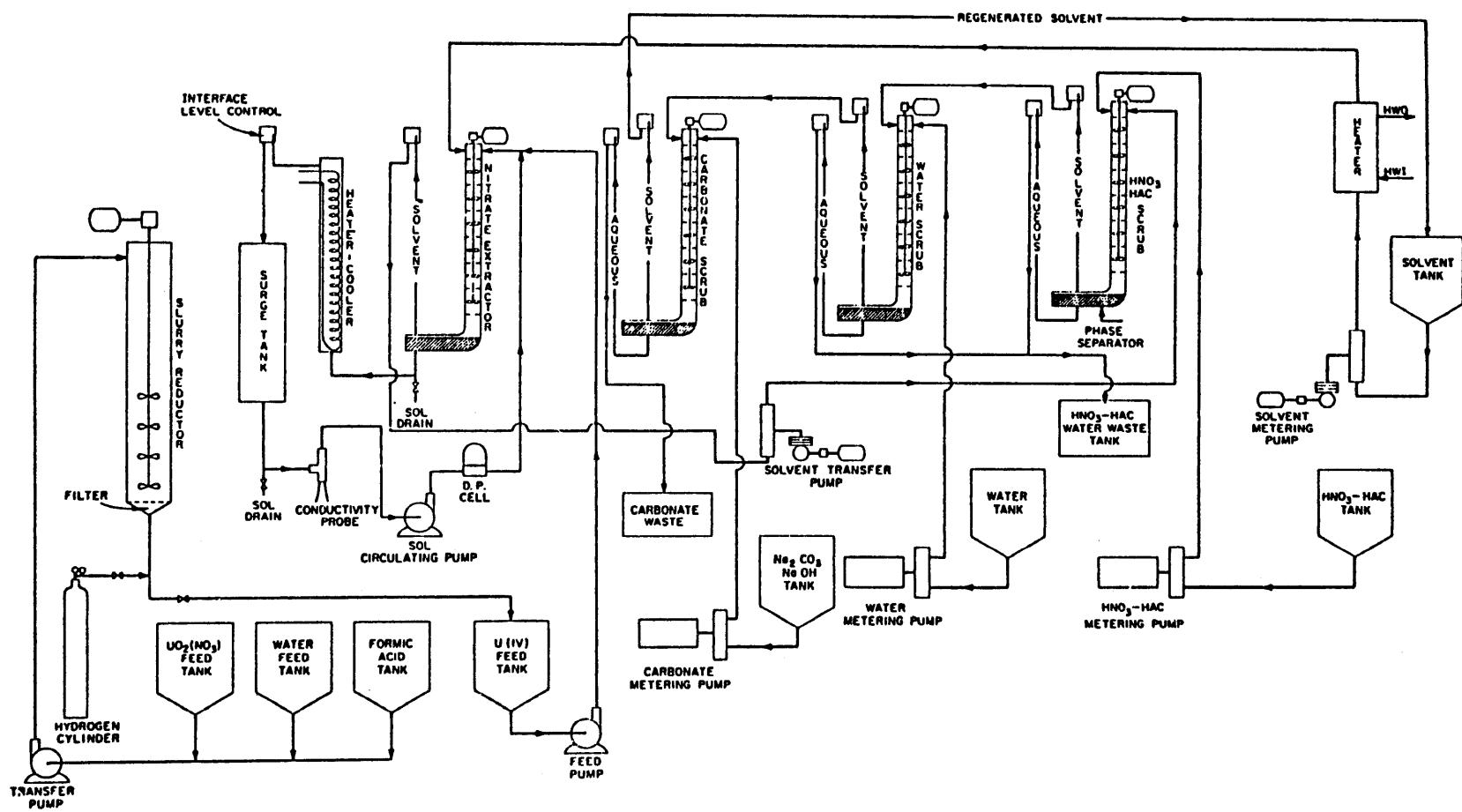


図 2-2 溶媒抽出法を用いたゾル調製プラントの概略図

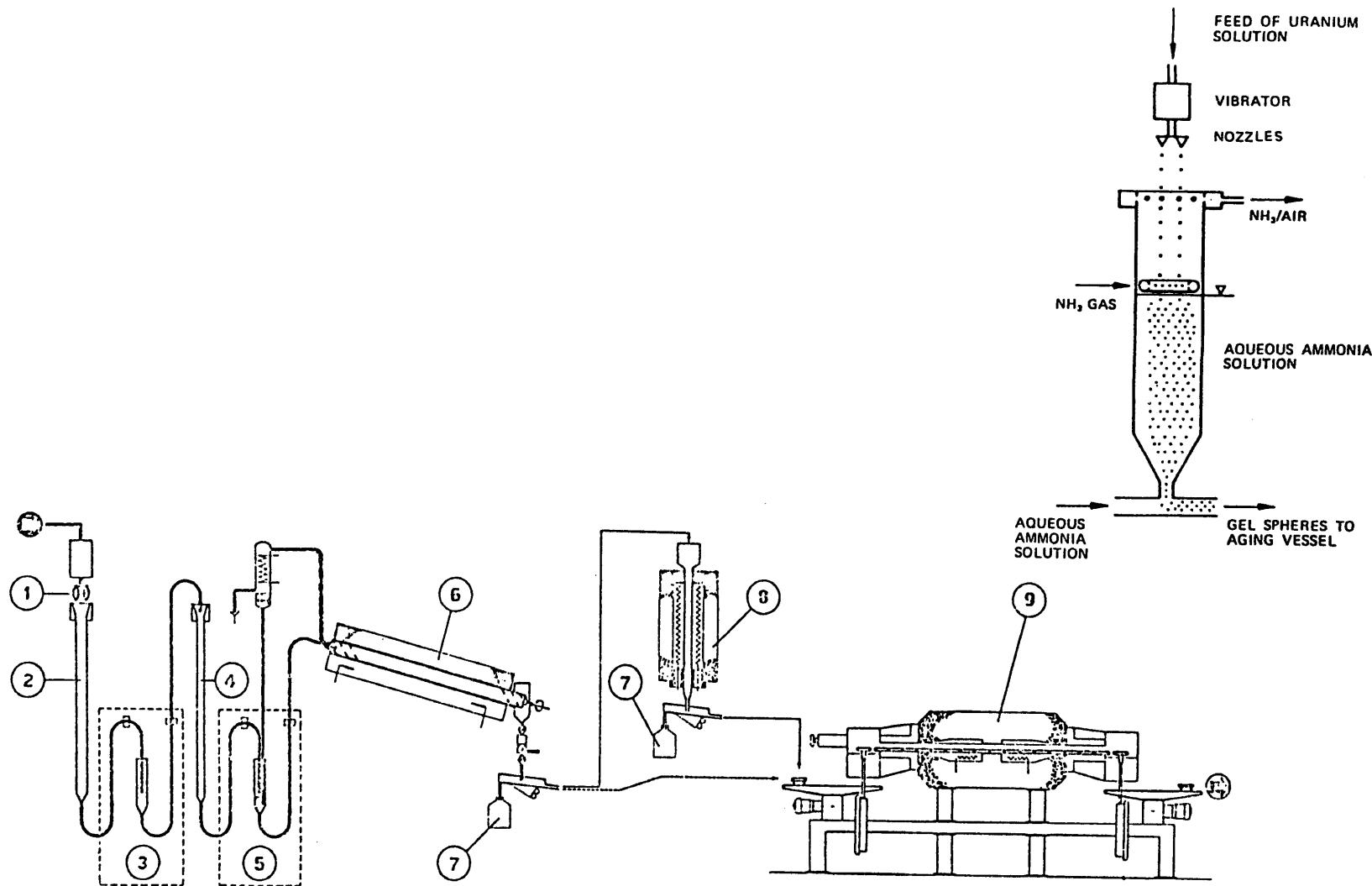


Fig. 2. Flowsheet of the Gel Supported Precipitation Process: 1. Drop Forming Device; 2. Ageing Column; 3. Transfer Device; 4. Washing Column; 5. Two Liquid Phases Transfer Device; 6. Rotary Evaporator; 7. Recoverable Reject; 8. Vertical Moving Bed Calcination Furnace; 9. Continuous High Temperature Furnace.

図2-3 S N A M法を用いたプラントの概略図

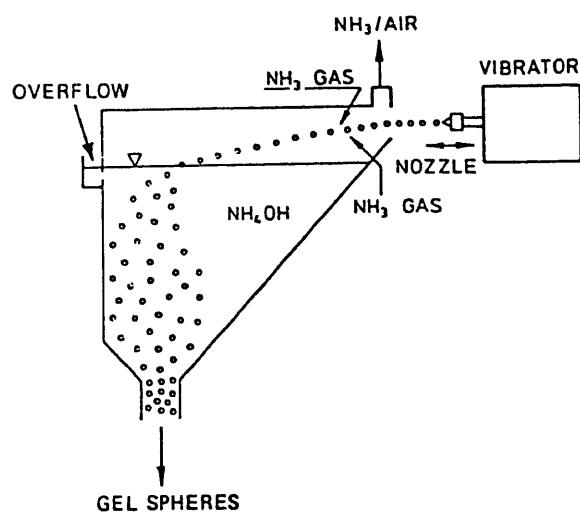
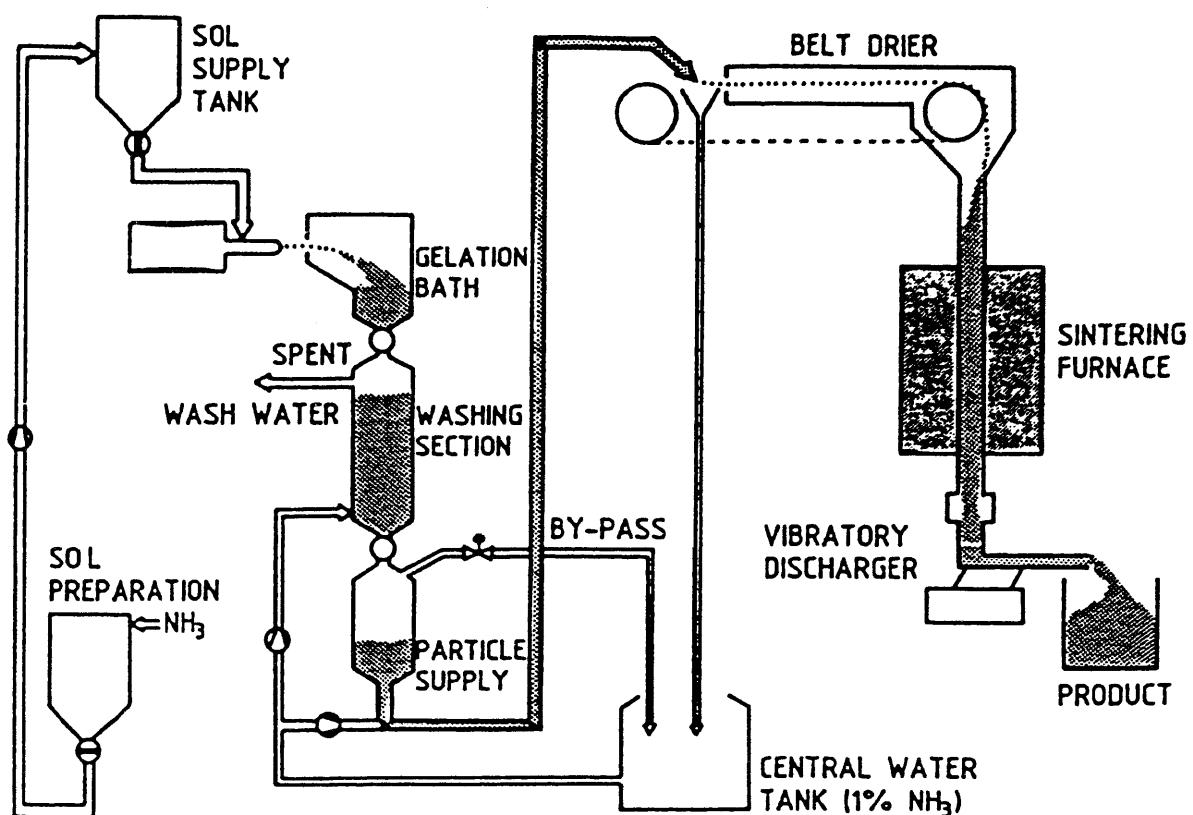


図 2-4 KFA 法を用いたプラントの概略図

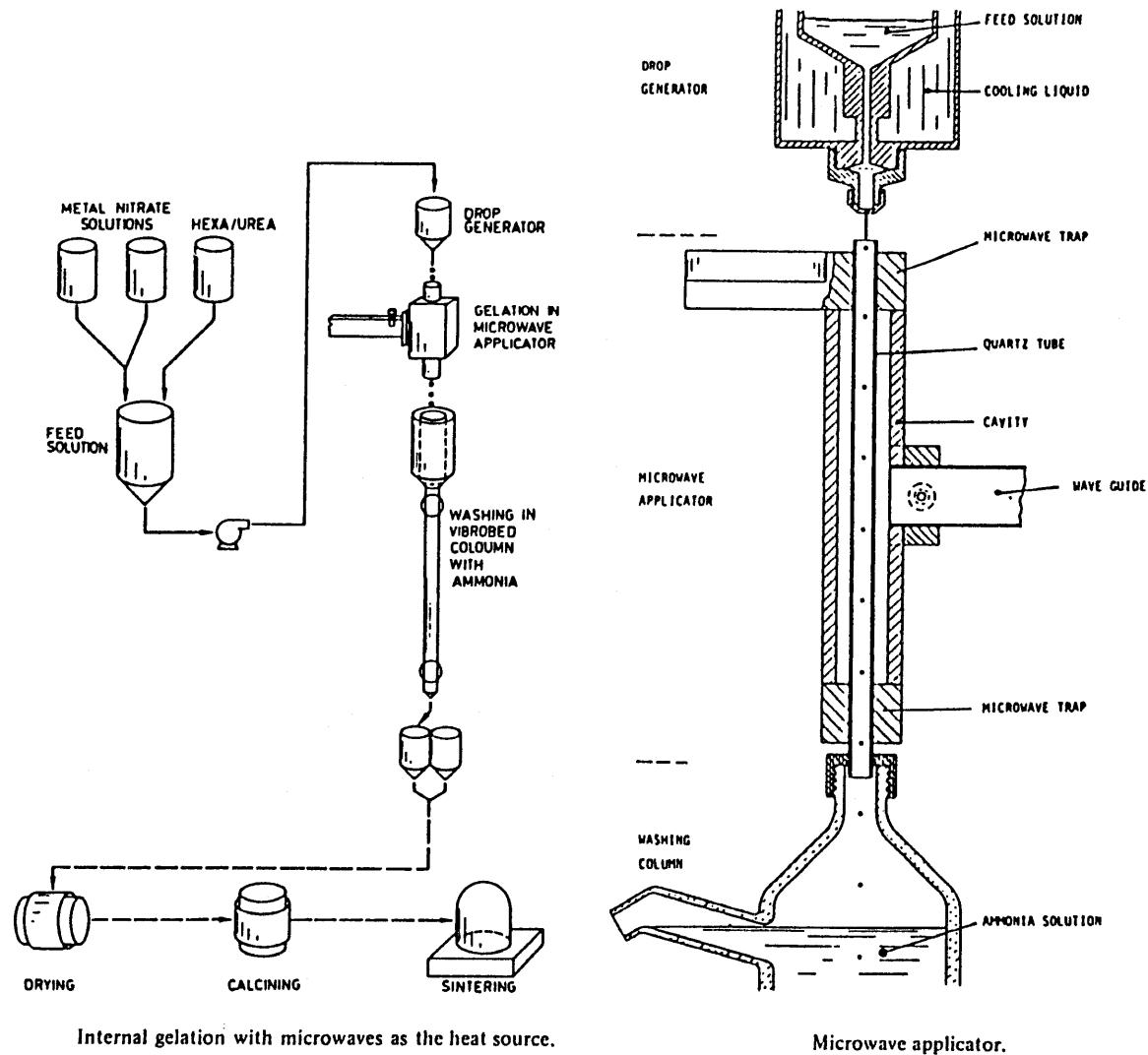


図2-5 改良内部ゲル沈澱法を用いたプラントの概略図

4. 結論

前述した顆粒状粉末の各製造方法を5項目について比較検討し、その結果を表2-6に示した。評価の理由を以下に述べる。

はじめに工程の簡略化について考えると、ゾルゲル法は特にゾルの調製が煩雑である。AUPuC法は粉末製造法としては粉碎工程が不要なため良い方法であるが、顆粒製造法としては他の方法の様な連続処理ができない点がやや難である。噴霧乾燥法は最も有利であり、ゲル沈殿法はどれも大体同程度である。

次に安全性であるが、噴霧乾燥法は高温の熱風を使用することが問題となるが、それ以外の方法は全て硝安の発生による爆発の危険性が理由である。しかし前述したとおり、硝安を発生する多くのプロセス（粉末、顆粒を問わず）が既に実用化されていることを考えると、それほど神経質になる必要はないと考えられる。

3番目の廃棄物については、硝酸以外は使用しない噴霧乾燥法が最も少なく、ゲル沈殿法では内部ゲル沈殿法の方が外部ゲル沈殿法よりも多少有利である。ゾルゲル法は最も不利である。

4番目の成型性とは顆粒をプレスする際の適否であるが、内部ゲル沈殿法とAUPuC法は良好である。しかし、ゾルゲル法についてははっきりせず、また外部ゲル沈殿法については、成型性が悪いという説と製法によって改善され得るとする文献があり判断しかねたので？とした。噴霧乾燥法については流動床脱硝法同様と考えられ不可である。

最後に実証性であるが、噴霧乾燥法をMOX顆粒に用いた例がなく、直接プレスできないことから判断して×とした。ゾルゲル法については、最近は余り研究されていないことから△とし、改良内部ゲル沈殿法は、まだ実験室レベルなのでこれも△とした。その他の方法については同程度である。

以上の点から考えると、選択すべき方法はゲル沈殿法、AUPuC法のいずれかということになる。ここで、外部ゲル沈殿法ではSNAM法よりもKFA法の方が廃棄物の点で多少有利である。他方、内部ゲル沈殿法では、改良法が必ずしも従来法に卓越しておらず実証性も十分でないため、従来法の方が適当であると考えられる。また、AUPuC法は、製造工程や製品の品質といった点では確実であるが、粉末工程を廃するという当初の目的からすると多少中途半端である。

そこで、KFA外部ゲル沈殿法と内部ゲル沈殿法を比較すると、前者は後者に対して原料溶液の冷却装置や有機溶媒槽の加熱装置が不要という点が強みであるが、反面、アンモニアガ

スやアンモニア溶液を使用するため廃棄物の点では不利になる。だが、これらの特徴をどのように評価するかは装置の規模によって異ってくる。ごく基礎的な試験を行う場合、廃棄物の量はたかが知れどおり、むしろ冷却装置や加熱装置の付加の方が、装置のコスト上問題である。逆に大規模な製造装置を考えるならば廃棄物の問題を優先的に考えるべきであるし、その対策を考慮すると付属装置によるコスト高は余り問題にならなくなるであろう。

結論として、基礎的な試験を行おうとする場合、KFA外部ゲル沈澱法が適している。その試験の結果、湿式法の可能性が大であり将来性があると判断できたならば、その段階で内部ゲル沈澱法を考えるべきである。

(参考文献)

1. PNC-SN1420, (1989)
2. " DINAMAN計画具体化検討 (II) 報告書" , (1989)
3. P. Naefe, E. Zimmer: Nucl. Tech. , 42, 163(1979)
4. C. R. Chu, J. C. Card: ORNL-MIT 337(1982)
5. C. W. Turner: Chalk River Nuclear Laboratories AECL 8062(1986)
6. R. G. Wymer: ORNL-CONF 700502(1970)
7. J. Becvar, et al.: IAEA-SM 233/19
8. R. Forthmann, G. Blass: J. Nucl. Mater., 64, 275(1977)
9. E. Zimmer, et al.: J. Nucl. Mater., 152, 169(1988)
10. W. H. Lahr : Nucl. Tech., 31, 183(1976)
11. R. B. Matthews, P. E. Hart: J. Nucl. Mater. 92, 207(1980)
12. R. Gilissen, et al.: Trans. Am. Nuc. Soc. 40, 52(1982)
13. G. Leddergerber: Trans. Am. Nuc. Soc. 40, 55(1982)
14. H. Ropenack, et al.: Nucl. Eng. Int. 37(1987)
15. ALKEM GMBH Jan. 28th 1982
16. " プルトニウム及びウランの転換技術 (核燃料技術基礎講座 16)"
動燃事業団 東海事業所 安全教育研修所(1986)
17. " 造粒便覧" : 日本粉体工業協会編 オーム社(1975)
18. PNC-N841. 77. 32