

直脱回収ウラン粉末を用いた ペレット製造評価試験

1983年10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，特に限られた関係者だけに配布するものです。ついては供覧，複製，転載，引用等を絶対に行わないよう厳重に管理して下さい。なお，開示制限が解除になった場合は，その旨通知しますが，それ以前に関連業務が終了した場合は直ちに返却して下さい。

直脱回収ウラン粉末を用いた

ペレット製造評価試験

実施責任者 横 内 洋 二*
報 告 者 衣 笠 学*
山 本 純 太*
青 木 義 一*
鈴 木 満*

- 期 間 1983年9月～1983年10月
- 目 的 直脱回収ウラン粉末を用いたペレット製造試験
- 要 旨 プラチニウム転換部10kgMOX施設のウランにて直脱回収された UO_2 粉末を用いて、「ふげん」用燃料製造のための確証試験を行った。
- この UO_2 粉末は、従来の UO_2 粉末に比べ比表面積、平均粒径共に粗い粉末であったが、 $1680^{\circ}C$ 2時間焼結した結果は93.8% T.D.のペレット密度が得られた。この回収 UO_2 と従来 UO_2 とを1:1の重量比で混合した粉末は、成形性も従来 UO_2 単独の場合とほとんど変わらず、焼結ペレット密度も94.7% T.D.であった。
- 又、回収 UO_2 の前駆体である脱硝直後の粉末の焙焼還元過程での熱減量変化を調べた。残留する硝酸根は $200^{\circ}C$ 付近で分離し、 $320^{\circ}C$ 付近で結晶水を離し、 $600^{\circ}C$ 付近で UO_3 から U_3O_8 に変わる。 U_3O_8 は、 $810^{\circ}C$ で5% H_2 -95% N_2 雰囲気により、30分程度で UO_2 に転化することが明らかになった。

目 次

[1] 回収ウラン粉末を用いたペレット製造評価試験	1
1. 緒 言	2
2. 実験方法	2
3. 結果と考察	7
4. 今後の課題	17
[2] 回収ウランの焙焼・還元過程での熱変化	19
1. 緒 言	19
2. 実験方法	19
3. 結果と考察	21
[3] 謝 辞	25

〔1〕 回収ウラン粉末を用いたペレット製造評価試験

概 略

プルトニウム転換部の10kgMOX施設でのウラン・ランで転換回収された UO_2 粉末を用いて、「ふげん」用燃料ペレット製造のための確証試験を行った。この UO_2 粉末の比表面積(BET値)は、 $0.78\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径(空気透過法)は、 $1.56\text{ }\mu\text{m}$ であり、従来より使用している UO_2 粉末と比べて粗い粉末であったが、ペレット成形時の流動性は、従来のものより劣っていた。この回収 UO_2 粉末のグリーンペレットを 1680°C で2時間、焼結した結果93.8%T.D.の密度を有するペレットが得られた。従来の UO_2 粉末により調整されたペレットの95.0%T.D.に比べ、幾分低密度であった。

この回収 UO_2 粉末と従来の UO_2 粉末とを1対1の重量比で混合した UO_2 粉末を用いて、同様の条件で調製したところ、94.7%T.D.の焼結密度を有するペレットが得られた。この混合 UO_2 粉末は、回収 UO_2 粉末だけの場合に比べ、流動性もよかった。これらのことは、「ふげん」用燃料ペレットの製造には、回収 UO_2 粉末を単独で用いるよりも従来の UO_2 粉末と混合した状態で使用する方が、工程上もペレット性状もよいことを示唆している*)。

(*) 回収 UO_2 粉末は、従来の UO_2 と出発母塩も転換調整履歴も異なるため、製造に直接使用するためには、その粉末特性を充分把握し、“慣れる”ことが必要である。

1. 緒 言

プルトニウム転換部の10kgMOX施設でのウラン・ランが、昭和58年6月より開始された。そのウラン・ランで転換される回収酸化ウラン粉末（以下「回収UO₂」と略す）を用いて、「ふげん」用燃料ペレットの製造が計画された。

回収UO₂は、硝酸ウラニル溶液からマイクロ波加熱により、直接脱硝され、さらに、焙焼還元されて調製される。

従来より「ふげん」用燃料ペレットの製造に用いられている重ウラン酸アンモニウムを母塩とするUO₂粉末（以下「従来UO₂」と略す）とは、出発母塩も粉末調製法も異なることから、粉末特性も焼結特性も異なってくる。

「ふげん」用燃料ペレットの製造に、回収UO₂を用いる場合、従来の製造条件が適用できるかどうか調べておかなければならない。

今回は、回収UO₂の粉末特性を調べると共に、回収UO₂と従来UO₂とを1対1の重量比で混合したUO₂（以下「混合UO₂」と略す）の焼結特性などについて調べ、回収UO₂の「ふげん」用燃料の原料粉としての評価を行った。

2. 実験方法

2.1 原料粉

回収UO₂は、図1に示すフローにより調製されたものを使用した。これは10kgMOX施設でのフローであり、UO₃からUO₂への焙焼還元は、図2に示した熱処理パターンが用いられた。

混合UO₂は、回収UO₂と従来UO₂とを1対1の重量比で、ボールミル混合、6時間を行って調製した。

回収UO₂と従来UO₂の原料粉末物性を比較して表1に示す。又、回収UO₂と従来UO₂粉末のボールミル粉碎後の物性を表2及び図3に示す。

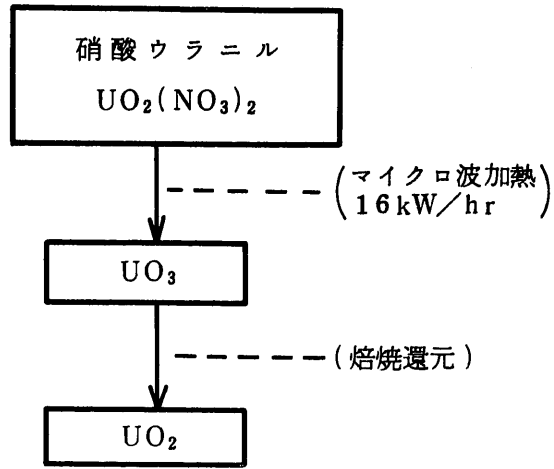


図1 回収UO₂の調製フロー

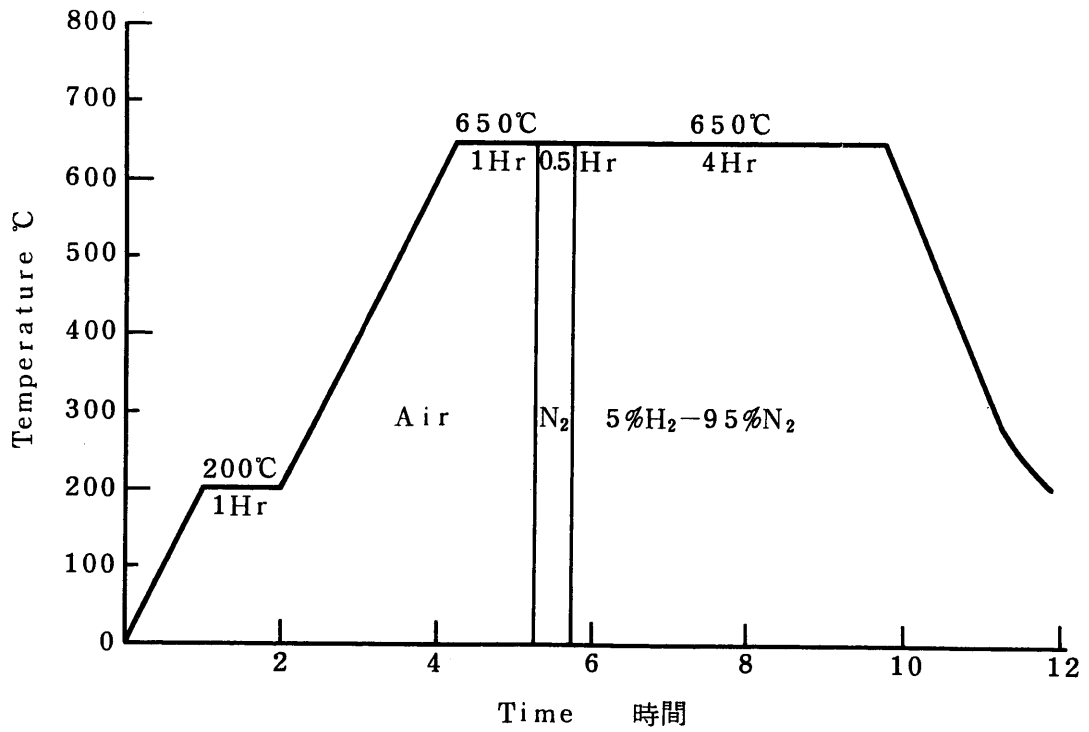


図2 焙焼還元のための熱処理パターン(転換部にて)

表1 原料粉の粉末特性

原料粉 物 性	回収UO ₂	従来UO ₂
比表面積 (BET) m ² /g	0.78	3.63
平均粒径 (SSS) μm	1.56	1.08
充 填 密 度 g/cm ³	3.64	3.73
か さ 密 度 g/cm ³	1.84	2.49
安 息 角 deg	45°	43°
均熱減量 (ig-loss) %	約0.2	約1.0
O/U	2.03	2.22
不 純 物		
元素, ppm		
A g	<0.2	<0.2
A l	<10	<10
B	<0.3	<0.3
C d	<1.0	<1.0
C r	20	<10
C u	<1	<1
F e	120	<10
M g	2	<2
M n	<6	<6
N i	10	<10
S i	15	<10
V	<10	<10
Z n	<50	<50

2.2 実験方法

焼結ペレットを、回収 UO_2 、従来 UO_2 及び混合 UO_2 ごとに、それぞれ図3に示したフローにより調製した。各工程での操作条件は「ふげん」用燃料ペレットの製造条件で模擬した。粉碎は、1ℓポットで6時間、ボールミルで行った。グリーンペレットは、粉碎粉にステアリン酸亜鉛をルブリカントとして0.35 wt%添加混合したのち、 1.5 t/cm^2 の圧力で成形して調製された。ペレットの形状は、「ふげん」タイプとほぼ同等の寸法で、ディッシュ・チャンファ型とした。グリーンペレットを5% H_2 -95% N_2 雰囲気下、 800°C で2時間脱脂し、さらに 1680°C で2時間焼成して焼結ペレットを得た。

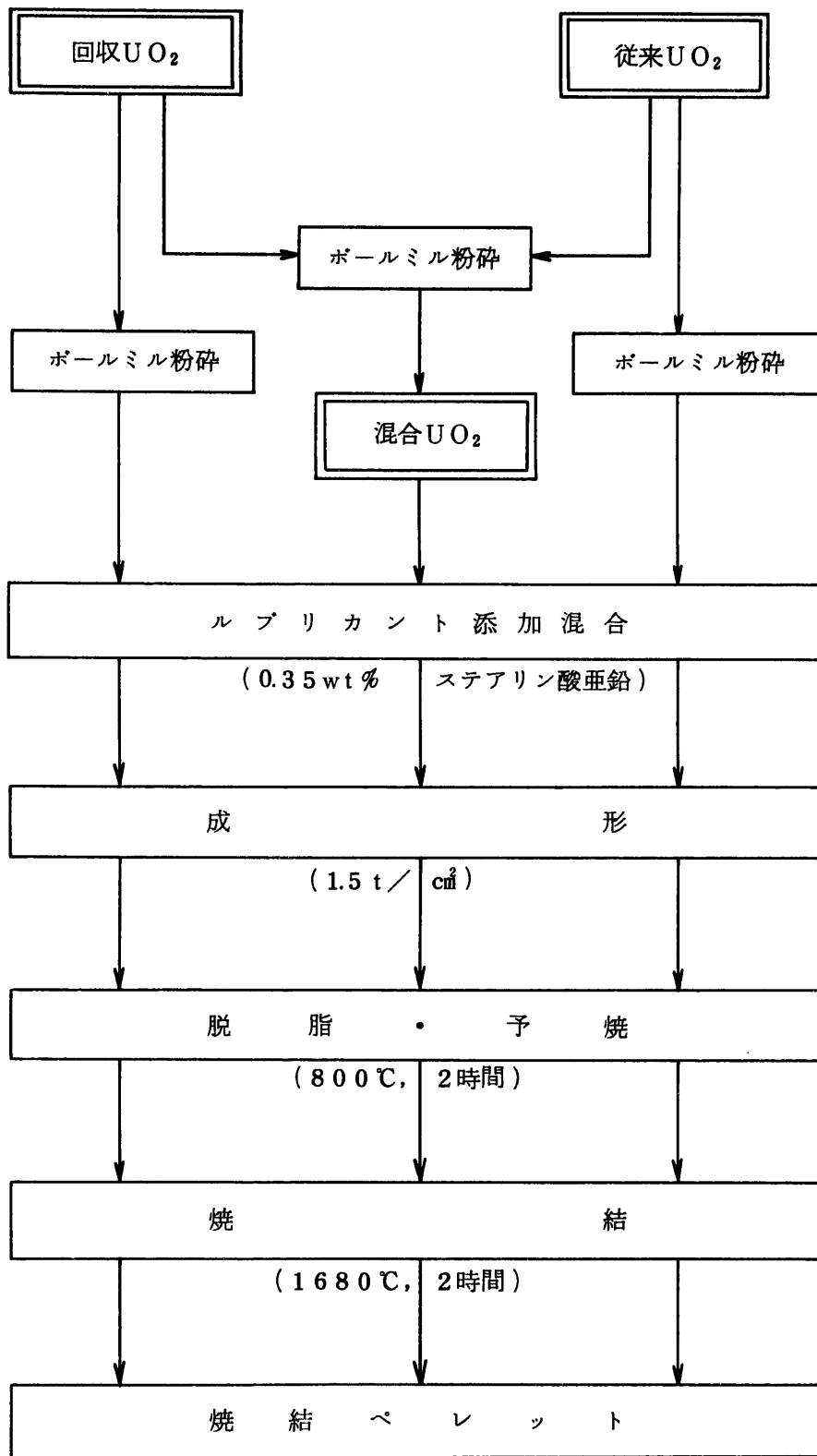


図3 ペレット調製フロー

3. 結果と考察

3.1 粉末特性

表1に示した均熱減量は、粉末に吸着した水分量に相当するものである。したがって、粉末の流動性は、一般にこの均熱減量が少ない方がよい。回収UO₂の均熱減量は約0.2%で、従来UO₂よりも少ないにもかかわらず、粉末流動性は従来UO₂よりも劣った。これは、粉碎時に形成される2次粒子の形状が、回収UO₂の場合、流れにくい型を形成したものである。焼結ペレットの金相写真(図7~9)において、回収UO₂のものに、短冊状の造粒跡が多く観察されることから推察される。

又、表2は、回収UO₂の粉碎前の原料粉粒径は大きいですが、6時間の粉碎を行うことによって、従来UO₂とほとんど変わらない粒径に調整できることを示している。図4に従来UO₂及び回収UO₂の粉碎粉末のSEM写真を示す。

3.2 焼結特性

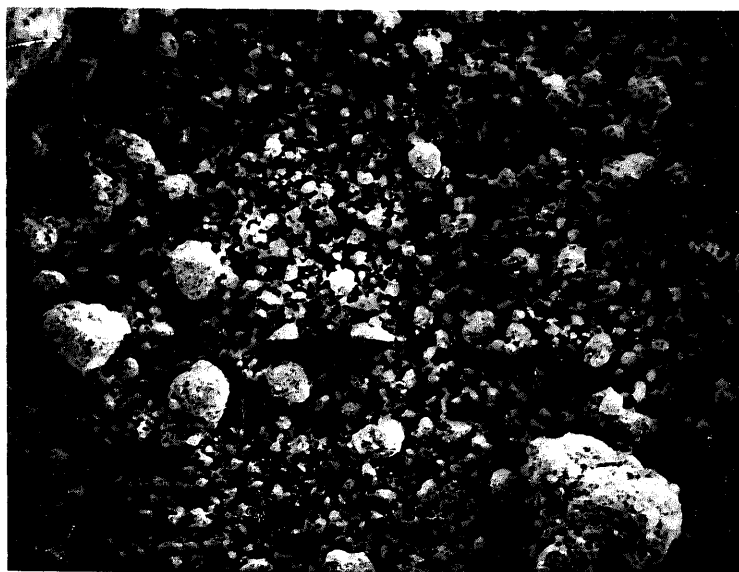
各原料粉ごとのグリーンペレット及び焼結ペレットの寸法・密度をそれぞれ表2及び表3に示す。又、グリーンペレットの外観を図5、焼結ペレットの外観を図6に示す。

焼結ペレットの不純物含有率及びX線回折による格子定数の算出結果を表5にまとめて示す。又、図7~9に、各粉末の焼結ペレットの半径方向の断面金相写真を別々に示す。

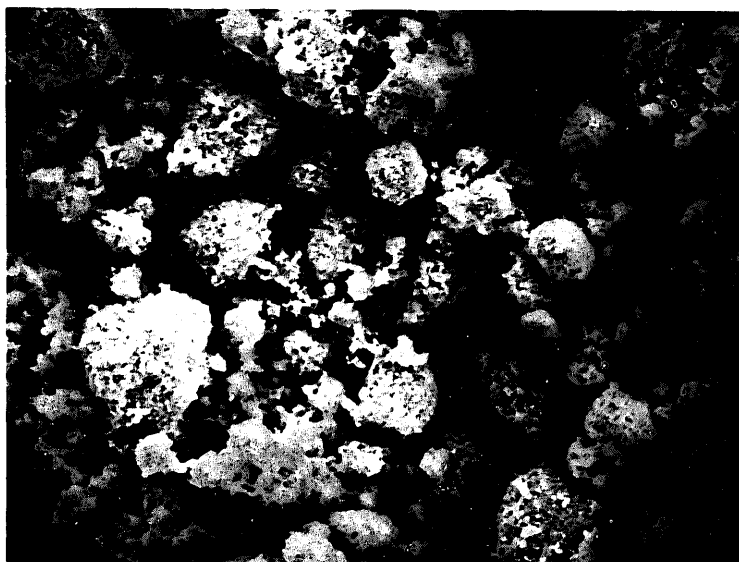
原料粉の違いによる格子定数への影響はほとんどない。しかし、蒸発性不純物の量は、回収UO₂>混合UO₂>従来UO₂の順に大きく、回収UO₂を用いると蒸発性不純物の量が増す傾向がある。又、Feの残留分が従来UO₂では、10ppm未満であるのに対し、回収UO₂では150ppmと多い。これは、転換過程で混入するものと考えられる。回収UO₂と従来UO₂とを混合することによって、回収UO₂での不純物量は、相対的に希釈されている。

一方、各ペレットの金相写真を比較すると、回収UO₂によるものの中に、短冊状の造粒痕跡は減少している。粉末の流動性と関連して、この短冊状の2次粒子が生成するのは、回収UO₂の特色と思われる。

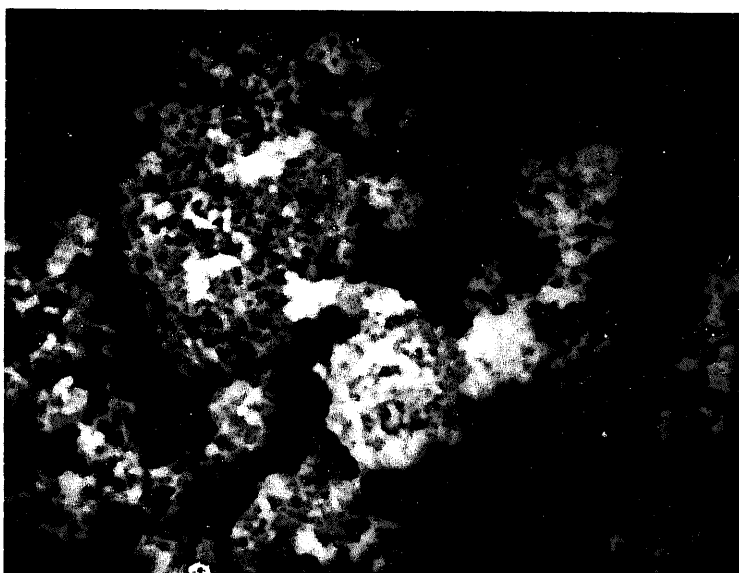
粉末の流動性向上、不純物量の希釈などを考慮すると、回収UO₂は単独で使用するよりも、従来UO₂と混合して使用の方が、原料粉としては適していると考えられる。このことは、表4の焼結密度の値からも示唆される。



50 μ



10 μ



2 μ

図4-1 従来UO₂ 粉碎粉末のSEM写真

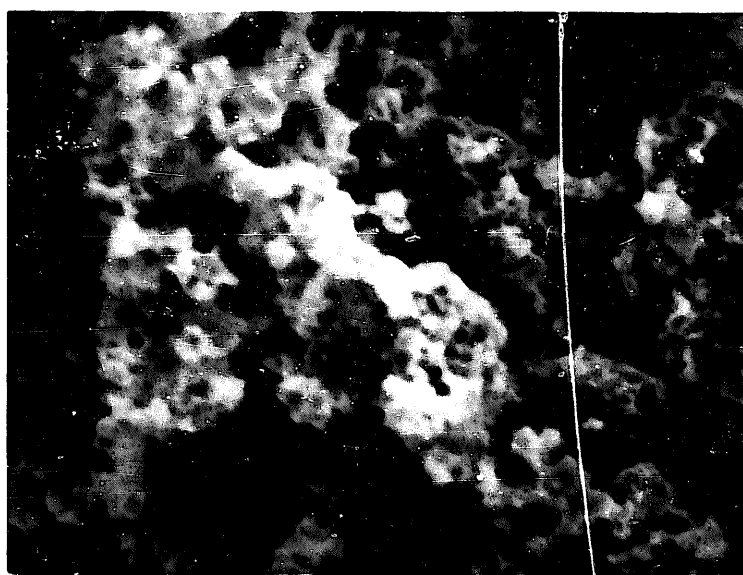
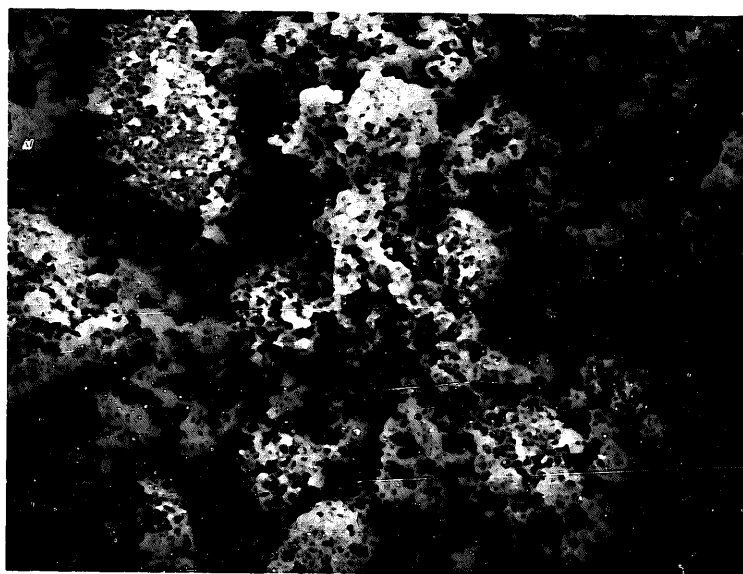
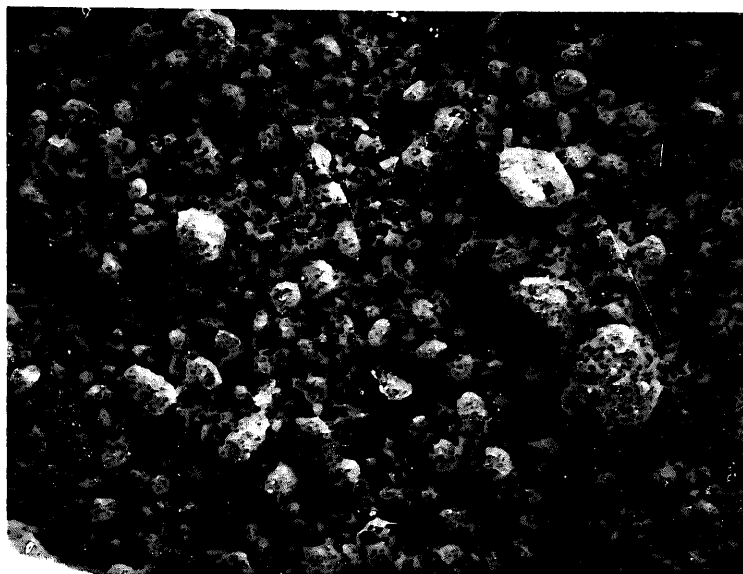


図4-2 回収 UO_2 粉碎粉末のSEM写真

表2 粉碎後の粉末物性

物 性	原料粉	回収UO ₂	従来UO ₂
比表面積 (BET)	m ² /g	4.43	4.19
平均粒径 (SSS)	μm	0.68	0.58
充 填 密 度	g/cm ³	4.18	3.98
か さ 密 度	g/cm ³	2.42	2.73
安 息 角	deg	41°	41°

表3 グリーンペレットの寸法・密度

	回収UO ₂	混合UO ₂	従来UO ₂
外 径 φ _{mm}	15.24	15.26	15.27
高 さ H _{mm}	14.20	13.19	14.36
密度 % T.D.	57.9	59.0	59.9

表4 焼結ペレットの寸法・密度

	回収UO ₂	混合UO ₂	従来UO ₂
外 径 φ _{mm}	12.94	12.92	13.03
高 さ H _{mm}	11.82	11.31	12.22
密度 % T.D.	93.8	94.7	95.0

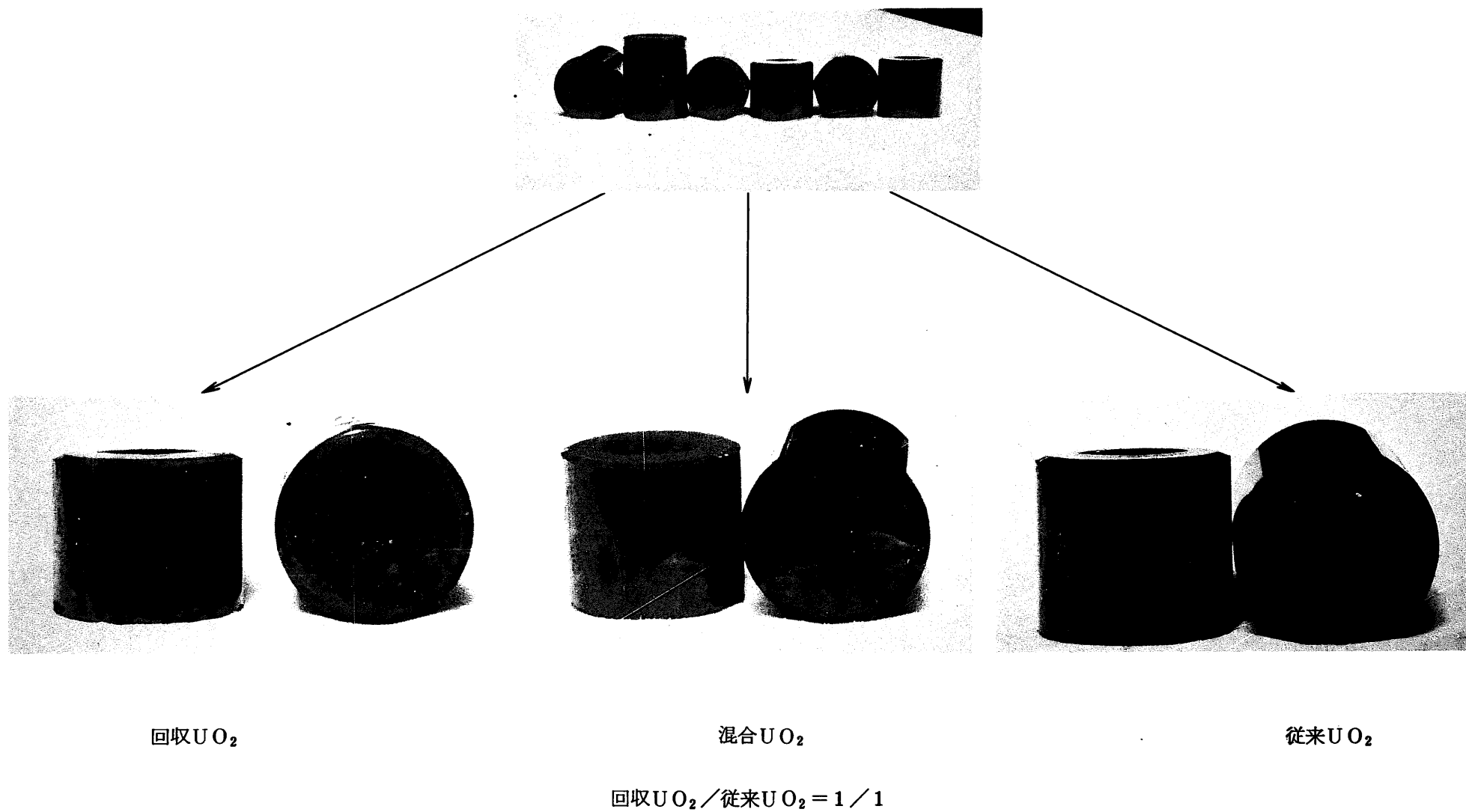


図5 3種類の原料粉末より調製されたグリーンペレットの外観

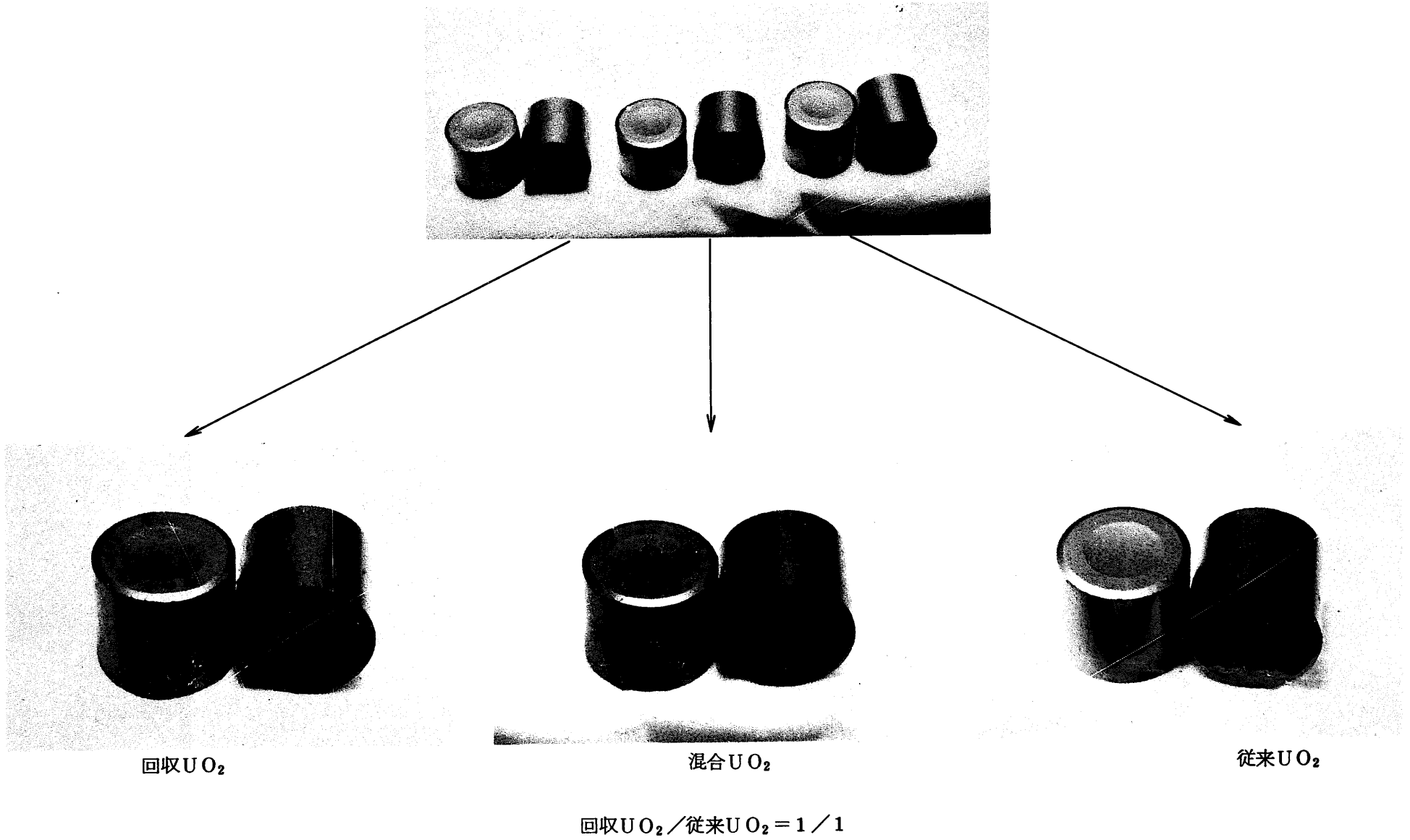


図6 3種類の原料粉末より調製された焼結ペレットの外観

表5 焼結ペレットの性状

	回収UO ₂	混合UO ₂	従来UO ₂
蒸発性不純物量 $\mu\text{l/g}$	69	28	23
格子定数 \AA	5.4699 ⁵	5.4702 ⁷	5.4696 ⁹
不純物元素 ppm			
Al	15	<10	<10
B	<0.3	<0.3	<0.3
Cd	<1.0	<1.0	<1.0
Cr	30	<10	<10
Mn	4	3	<2
Fe	150	55	<10
Ni	20	<10	<10
V	<10	<10	<10
Cu	1	<1	<1
Zn	<50	<50	<50
Si	400	680	510
Ag	<0.2	<0.2	<0.2
Mn	<6	<6	15

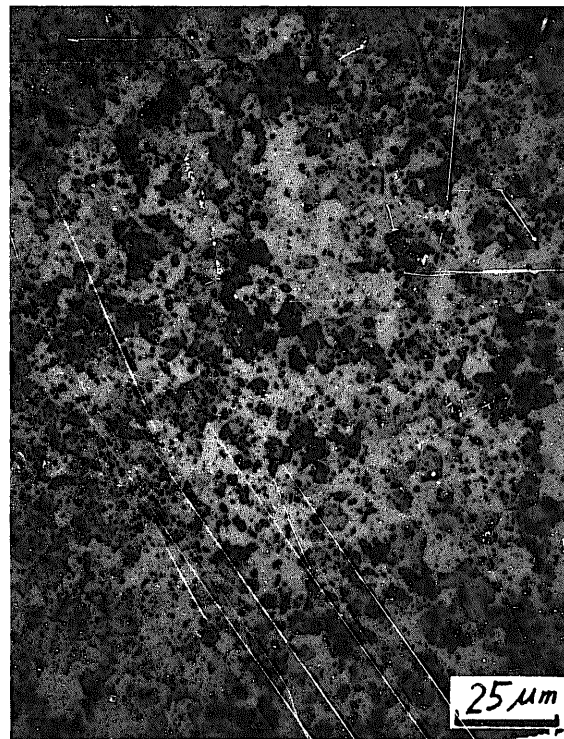
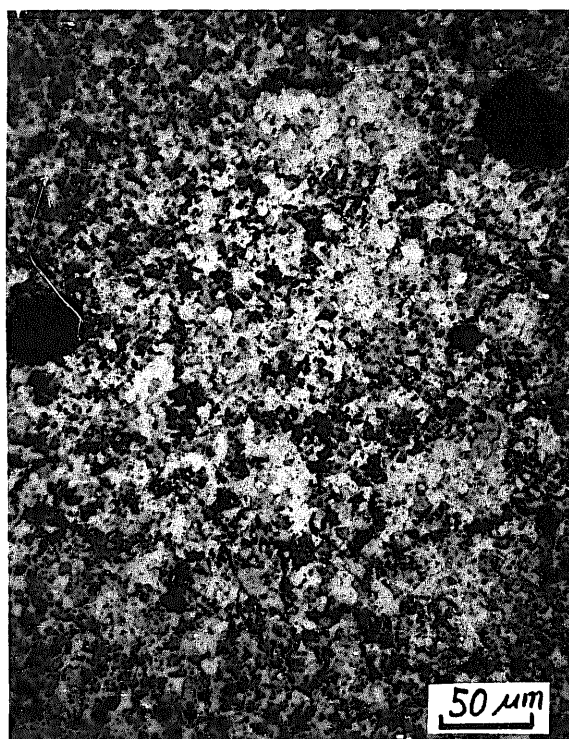
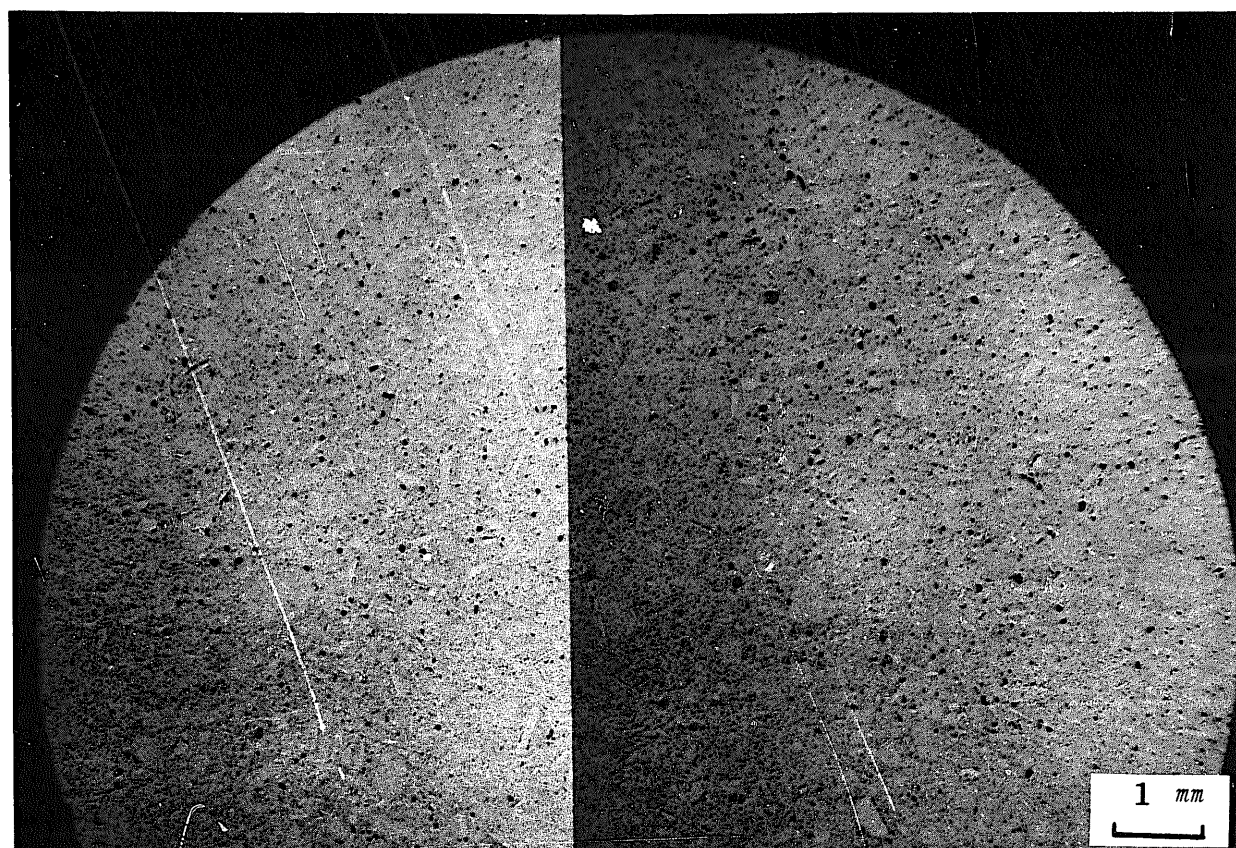


図7 焼結ペレットの断面金相写真 回収UO₂

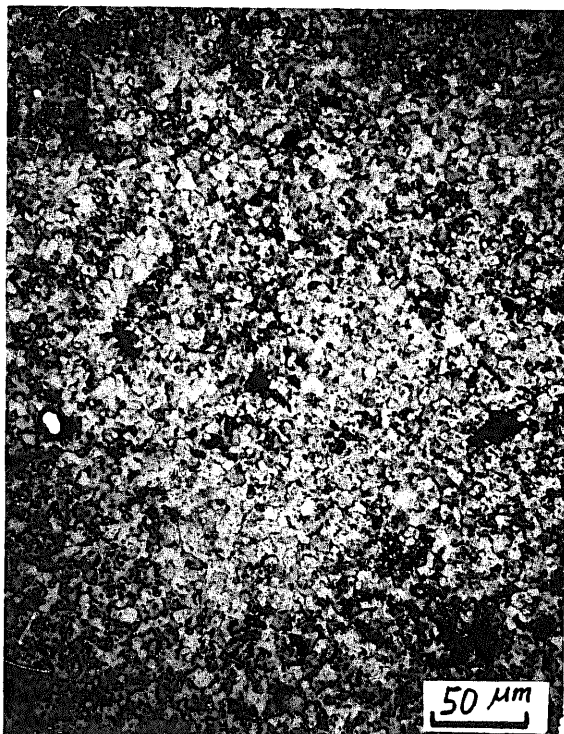
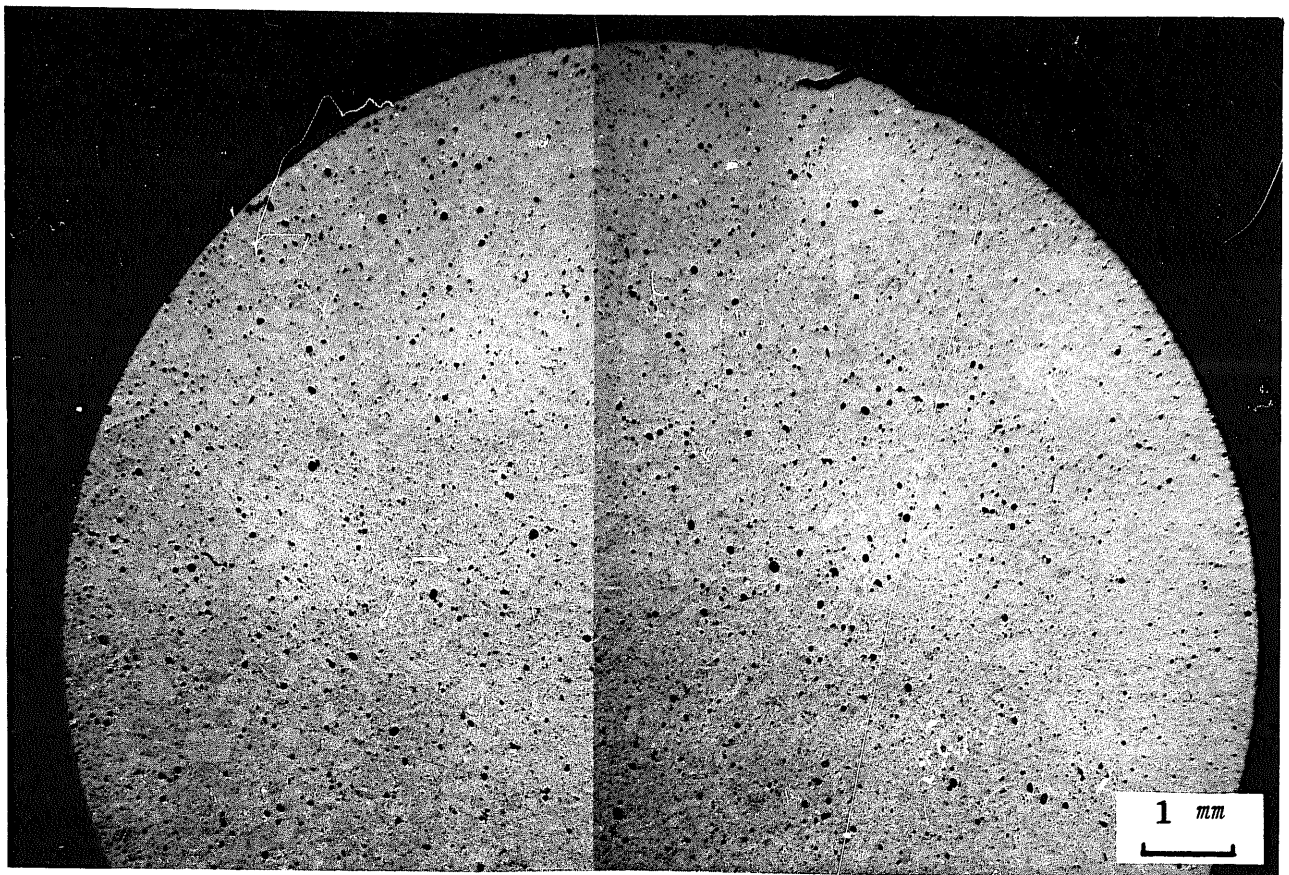


図8 焼結ペレットの断面金相写真 混合 UO_2
(回収 UO_2 /従来 UO_2 = 1/1)

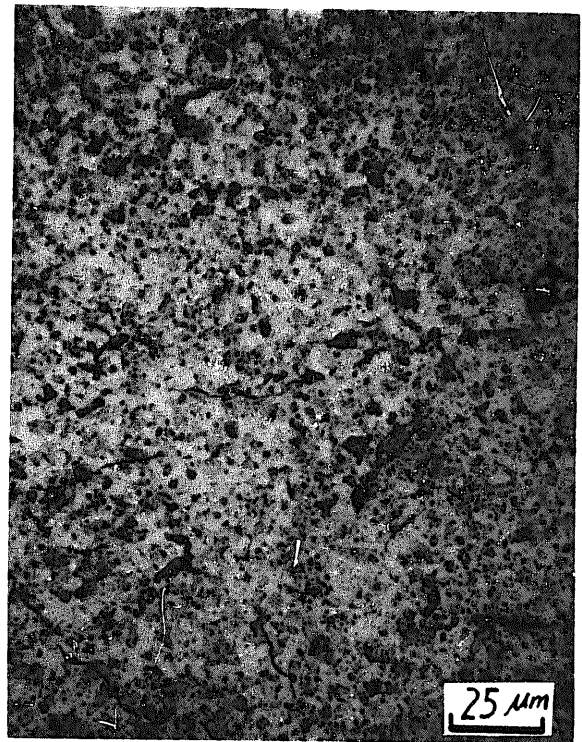
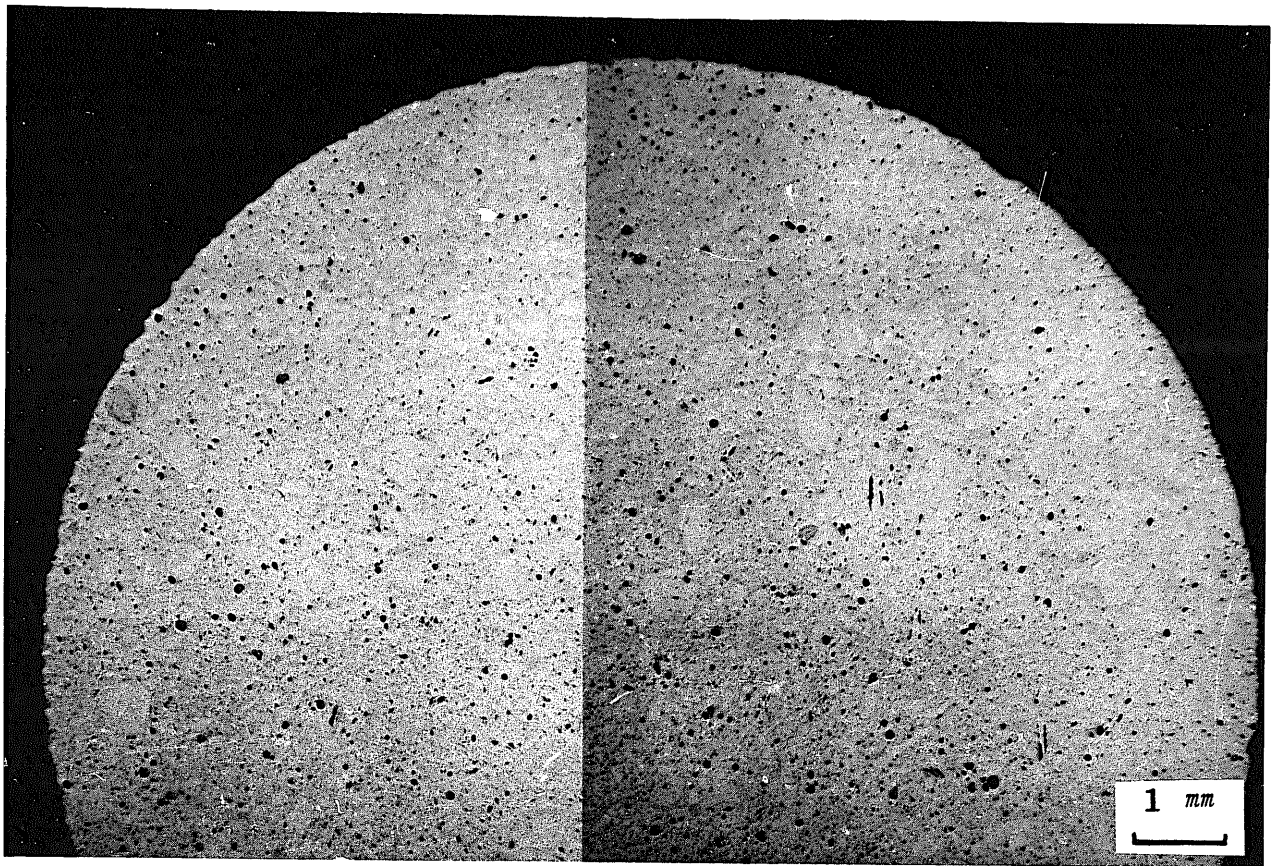
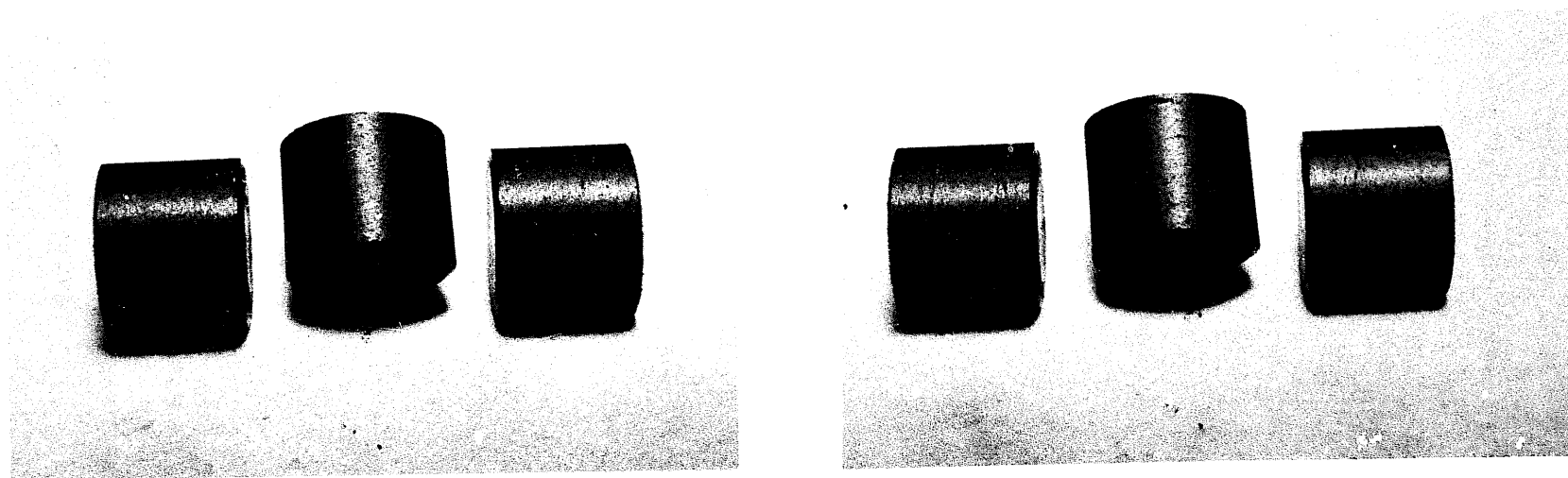


図9 焼結ペレットの断面金相写真 従来UO₂

4. 今後の課題

回収UO₂を単独で使用了場合、ペレット端面に「焼きぶくれ」痕跡(かさぶた状のものできる)が観察されたペレットもあることから、粉末の流動性、不純物量の希釈などの関点から得られた知見と同様に、回収UO₂は従来UO₂と混合して用いる方が望ましいと考えられる。しかし、焼結ペレットを外周研削したところ、(60μm/passと荒い削りであったが)ペレットにラミネーションによるものと思われるクラックが観察された(図10)ことから、回収UO₂を使用するペレット製造では、粉碎→成形の過程で、造粒などの粉末調整が必要かも知れない。



(a) 健全な研削ペレット

(b) キャッピングが観察された例
(ラミネーション)

図10 混合UO₂ペレットの研削後の外観写真

〔2〕 回収ウランの焙焼・還元過程での熱変化

概 略

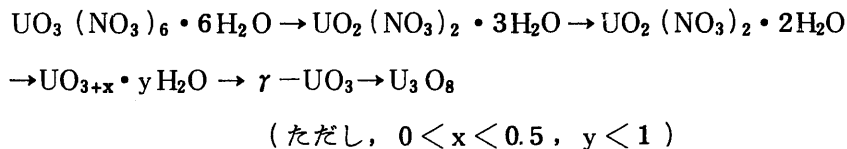
プルトニウム転換部の10kgMOX施設でのウラン・ランで転換された酸化ウラン化合物のうち、直脱直後の酸化物の焙焼・還元過程での熱変化を熱天秤／示差熱分析により調べた。

この酸化物は、200℃付近で残留する硝酸根を分解脱離し、320℃付近で結晶水を離し、600℃付近で、 UO_3 から U_3O_8 に変わることが推察される。

又、 U_3O_8 は、810℃で、5% H_2 -95% N_2 雰囲気によって還元したところ、30分以内に UO_2 に転化することが明らかとなった。

1. 緒 言

硝酸ウラニルの水和物は、次の式によって U_3O_8 を生成すると考えられている。



又、 U_3O_8 は、還元によって UO_2 となる。

マイクロ波加熱によって脱硝した酸化ウランも焙焼還元によって U_3O_8 を経て UO_2 に転化する。今回は、脱硝後から、 UO_2 までの熱変化を、熱分析の手法によって推察した。

2. 実験方法

2.1 脱硝直後の酸化ウラン

脱硝直後の酸化ウラン(焙焼直前)の性状を赤外分光分析により調べた。

脱硝直後の酸化ウランの赤外分光スペクトル(「IRスペクトル」と呼ぶ)を図1に示す。

IRスペクトルは、島津社製IR440赤外分光光度計を用いてKBrタブレットとした試料を測定して得た。

2.2 酸化ウランの熱分析

酸化ウラン約0.24gを示差熱天秤に装荷し、図2に示した測定パターンにより、熱変化を調べた。

示差熱天秤による熱測定結果を図3に示す。

重量変化を熱天秤(Thermogravimetric analysis:「TGA」と略す)、熱変化を示差熱分析(Differential thermal analysis:「DTA」と略す)で測定した。

TGA/DTA測定機は、アメリカCAHN社製のものを一部グローブボックス用に改造したものを使用した。

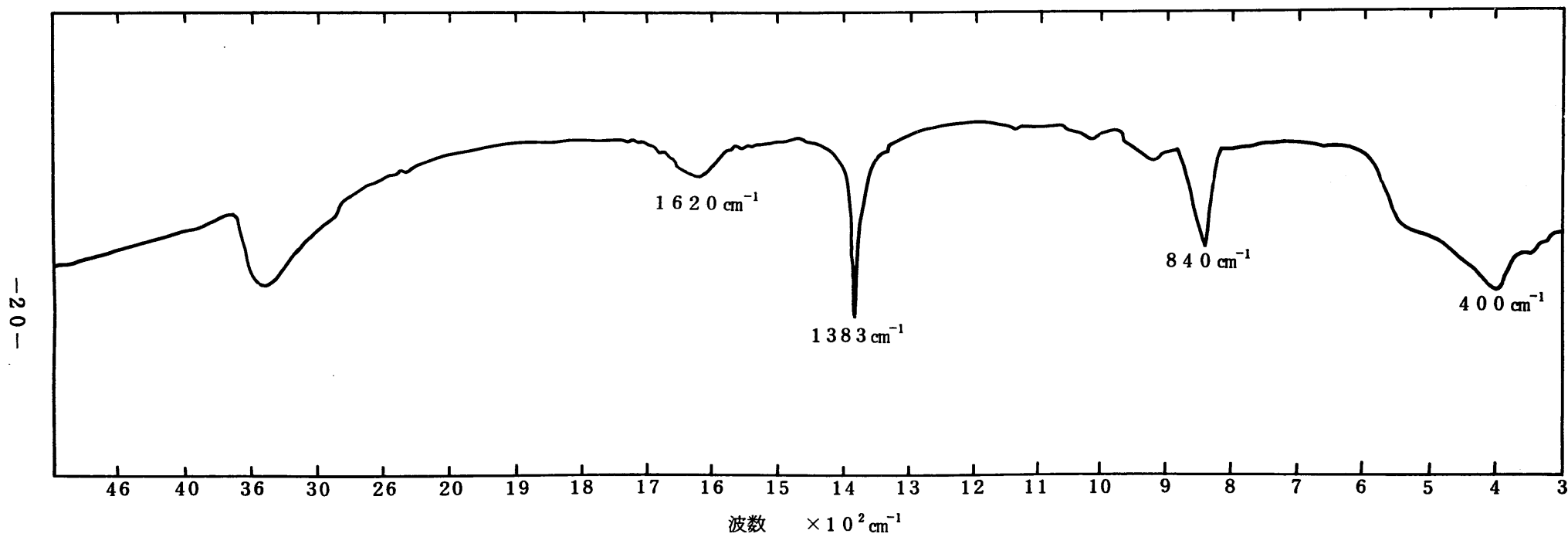


図1 酸化ウラン水和物（直脱粉）のIRスペクトル

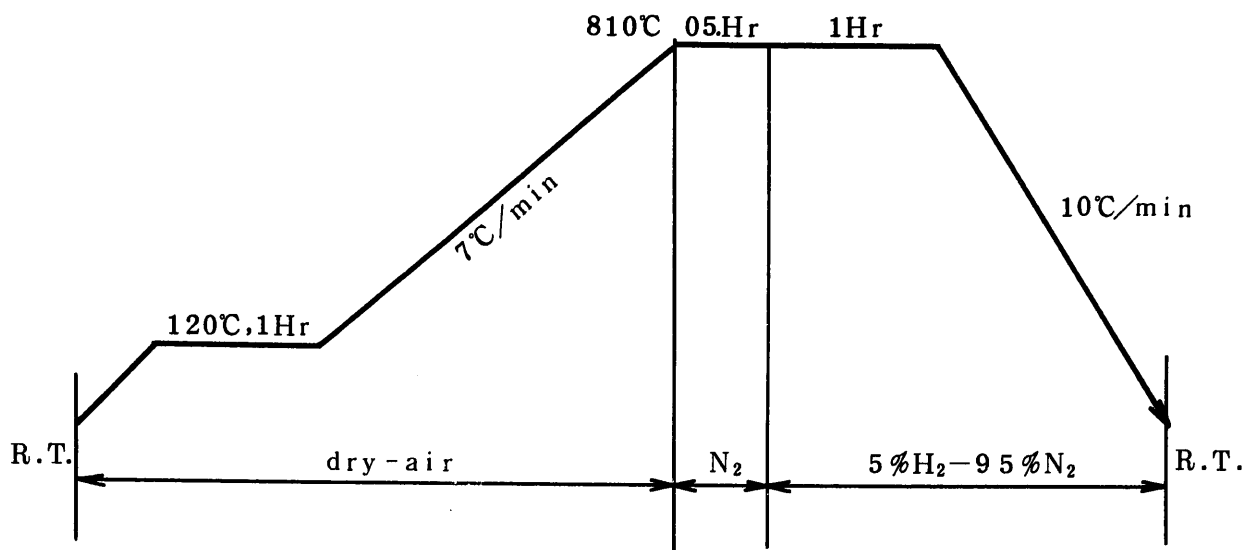


図2 示差熱天秤測定パターン

3. 結果と考察

3.1 直脱直後の酸化ウラン

図1のIRスペクトルでは、 1620 、 1383 、 840 、 400 cm^{-1} に吸収特性ピークが観察される。 1620 cm^{-1} は結晶水(H_2O)の変角振動による吸収、 1383 cm^{-1} と 840 cm^{-1} は $(\text{NO}_3)^{2-}$ のピークである。U-Oの振動による吸収バンドは 400 cm^{-1} に観察される。

これらのことから、この酸化ウラン化合物には、硝酸ウラニルの水和物($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\sim 3\text{ H}_2\text{O}$)と、酸化ウラン水和物($\text{UO}_{3+x} \cdot y\text{ H}_2\text{O}$)が混在しているものと考えられる。

3.2 焙焼・還元

硝酸ウラニルと酸化ウランの水和物(以後「直脱ウランヒドレイト」と呼ぶ)の焙焼・還元でのTGA/DTA曲線の重量減量と吸熱ピークの関係から、図4の様な熱変化スキームが考えられる。

酸化ウラン水和物は、 $100\sim 150^\circ\text{C}$ で吸着水分と結晶水の一部を脱離し、 200°C 付近で硝酸根と結晶水の一部を脱離し、 300°C までに $\text{UO}_{3+x} \cdot y'\text{ H}_2\text{O}$ ($0 < x < 0.5$, $y \approx 0.8$)に変わる。 $300\sim 330^\circ\text{C}$ では結晶水を脱離させ無定形酸化ウラン(UO_{3+x})となり、 500°C 付近より $\gamma\text{-UO}_3$ となる。 $\gamma\text{-UO}_3$ は、 600°C 以上の加熱で U_3O_8 となると考えられる。図4のスキームは、佐藤⁽¹⁾らの硝酸ウラニルの熱分解機構とよく一致している。

次に、 U_3O_8 から UO_2 への還元であるが、 810°C での減量曲線(図5)から、反応は一次式で進行するものと考えられる。 U_3O_8 は、 810°C では30分以内に UO_2 へ還元された。

(1) 佐藤, 他: 第16回熱測定討論会講演要旨集, 1215B (1980)

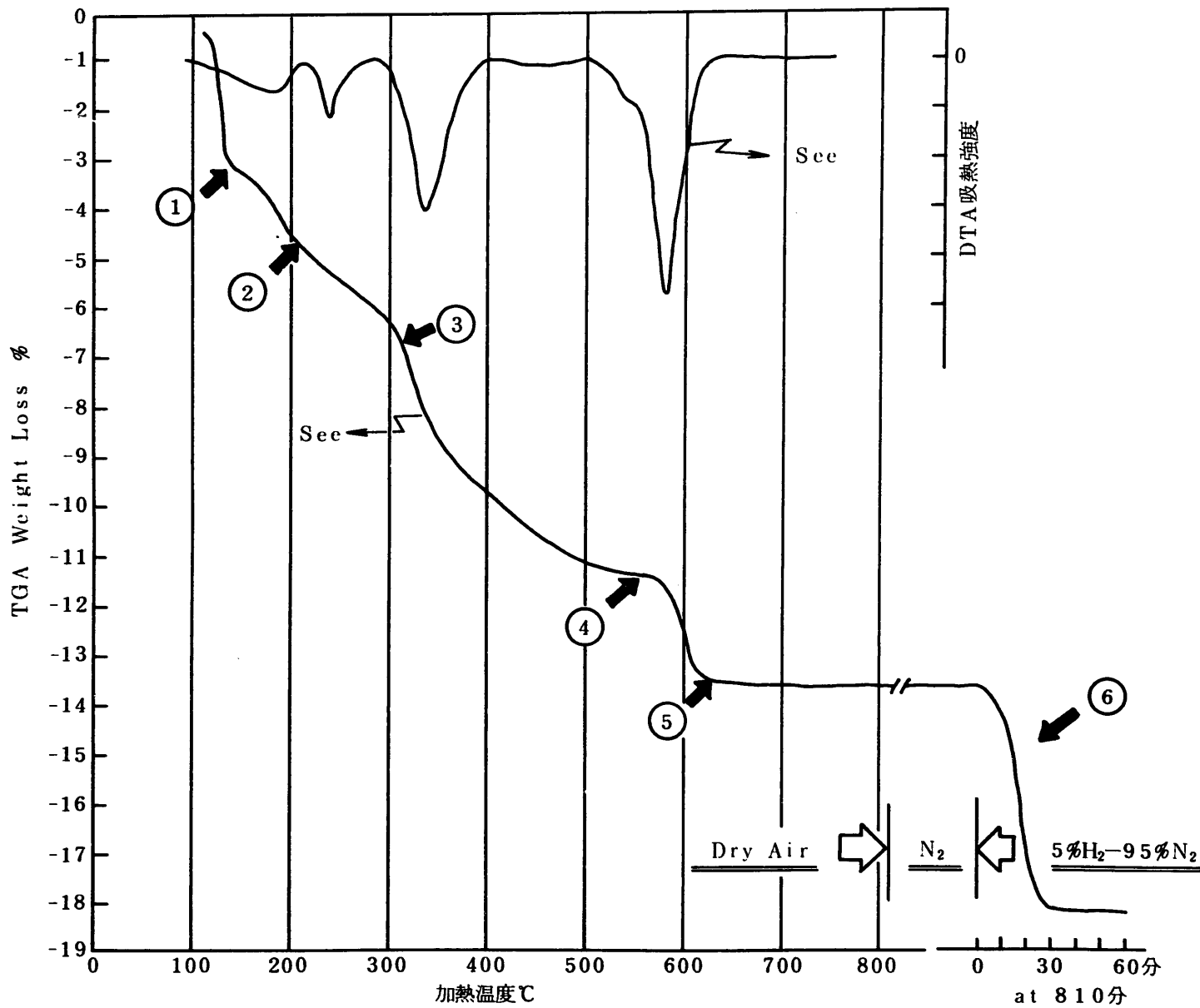


図3 酸化ウラン水和物のTGA/DTA曲線

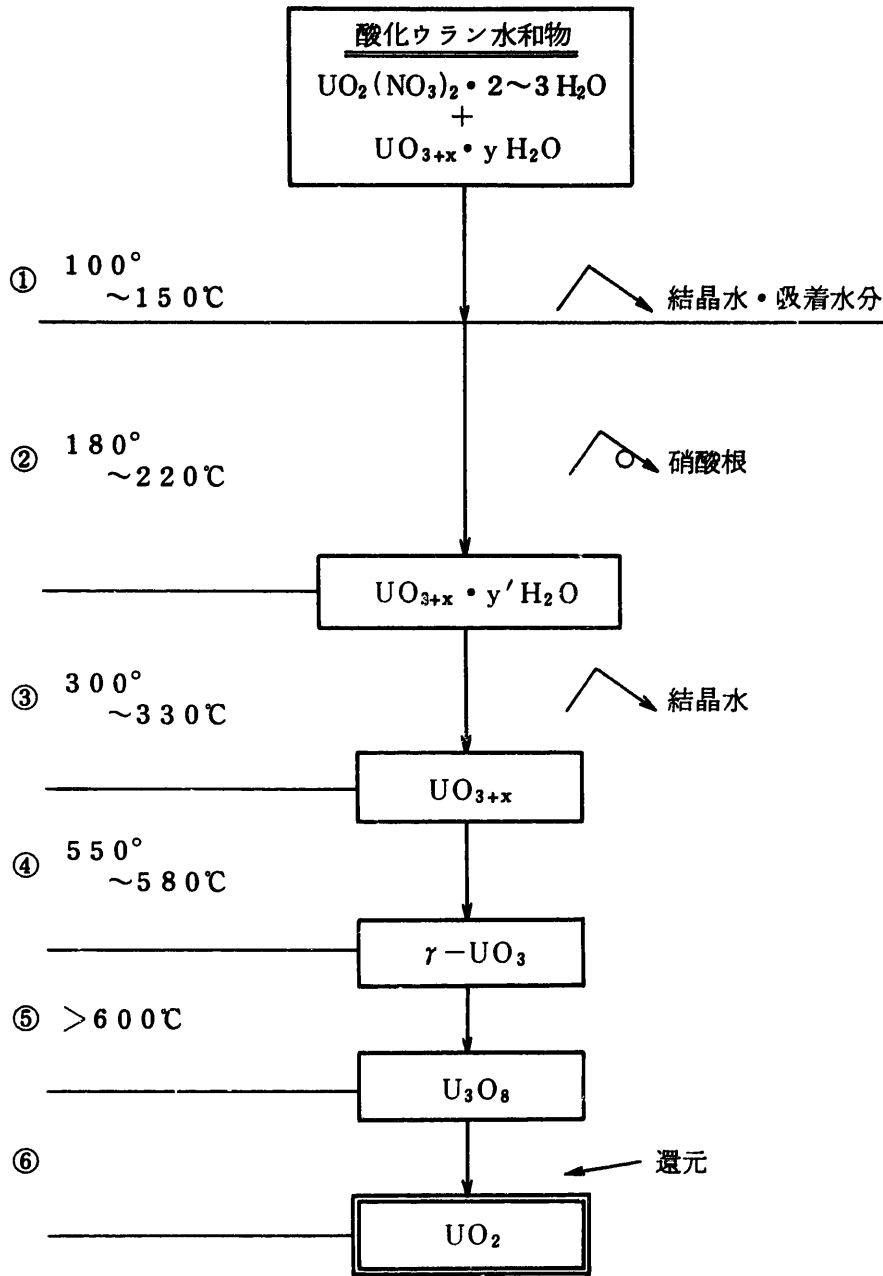
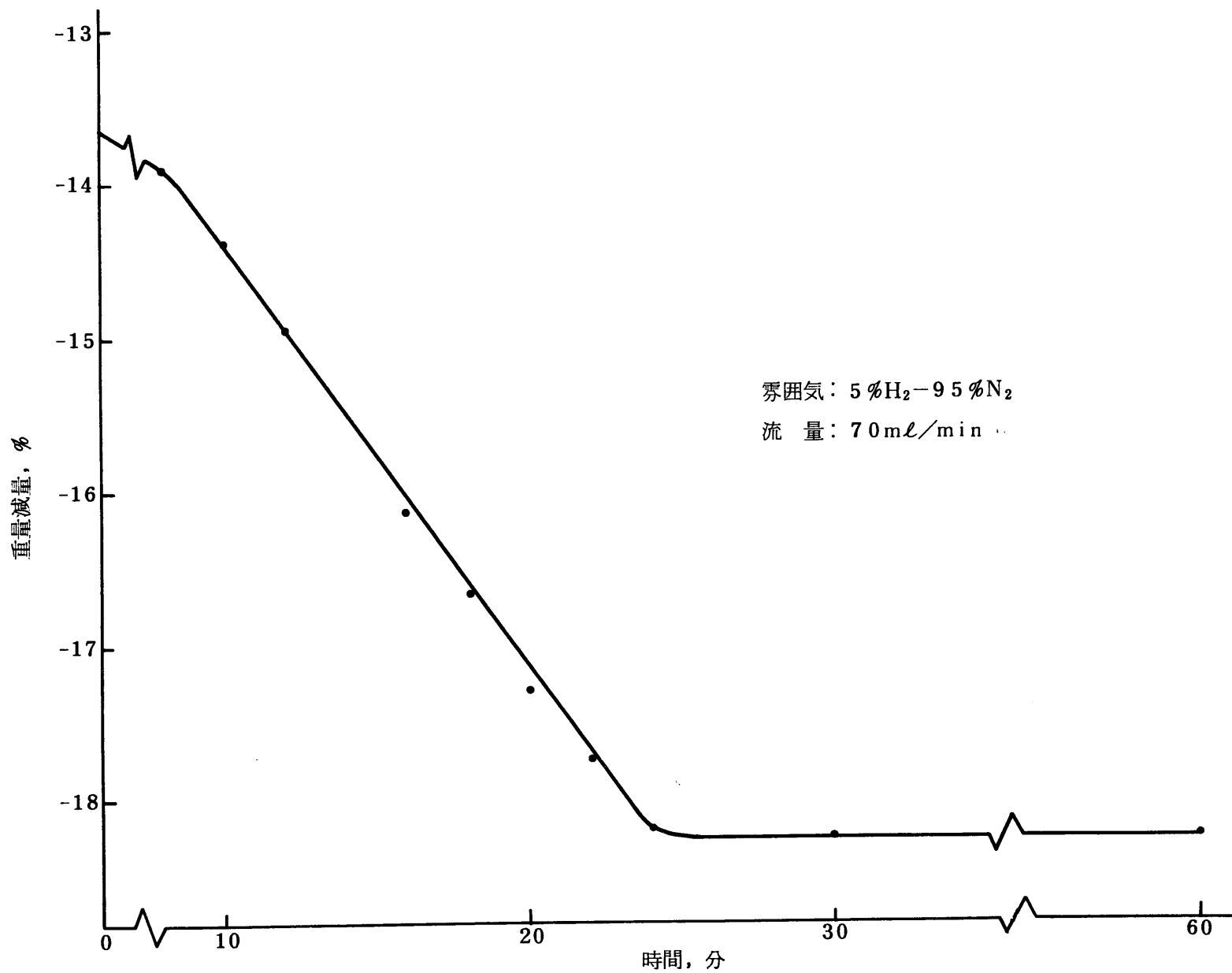


図4 酸化ウラン水和物の熱変化スキーム

図5 U₃O₈の還元減量曲線 (at 810°C)

〔3〕 謝 辞

終りに、本試験の実施にあたり、原料粉の準備・調製に協力していただいた転換部運転課及びP u燃部管理課、並びにペレットの各種分析を行っていただいた品質管理課の皆様に感謝の意を表します。