

酸化トリウムスラリーの 沈降速度について

1962年6月

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

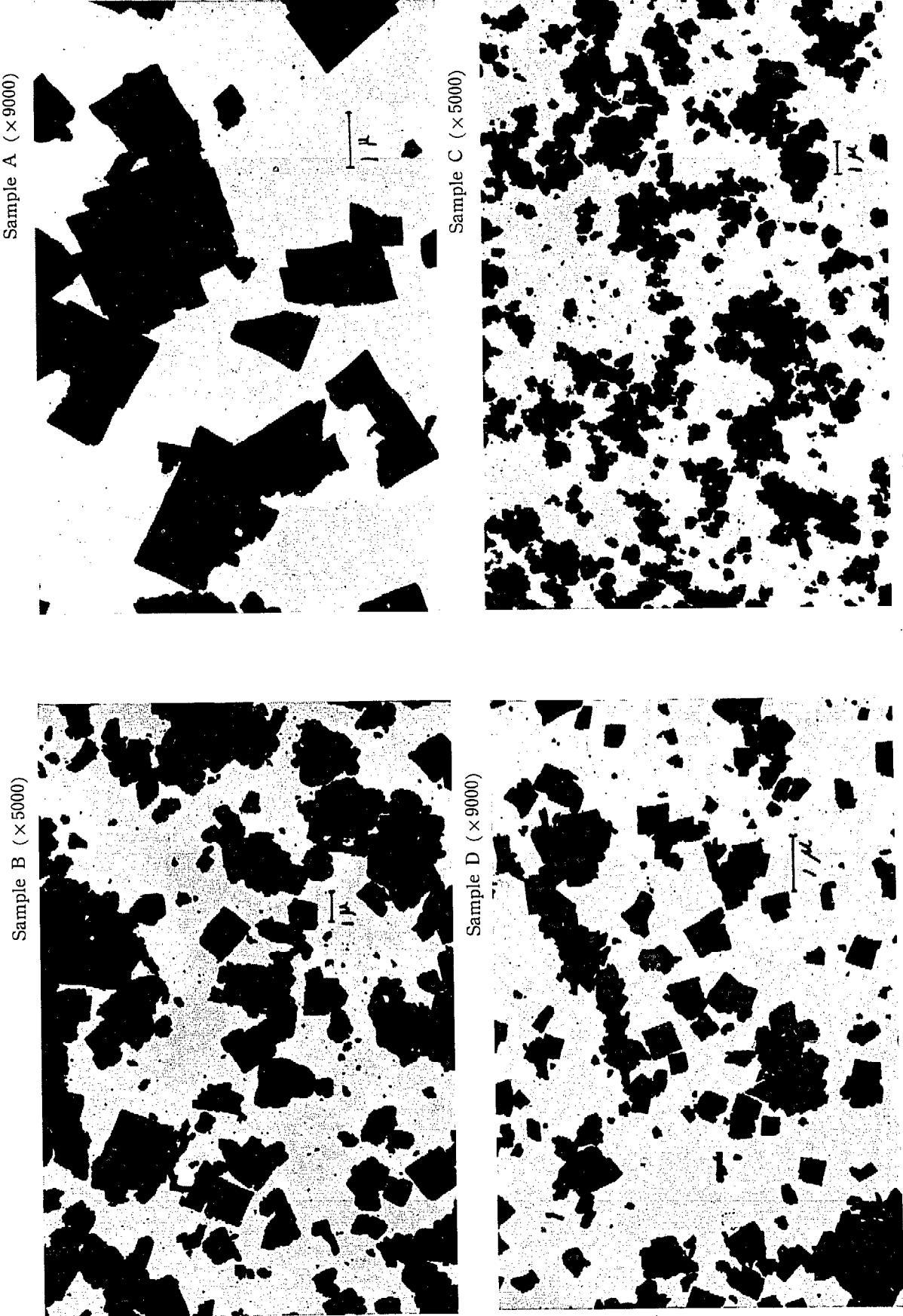


Fig. 7 Electron micrographs of thorium oxide

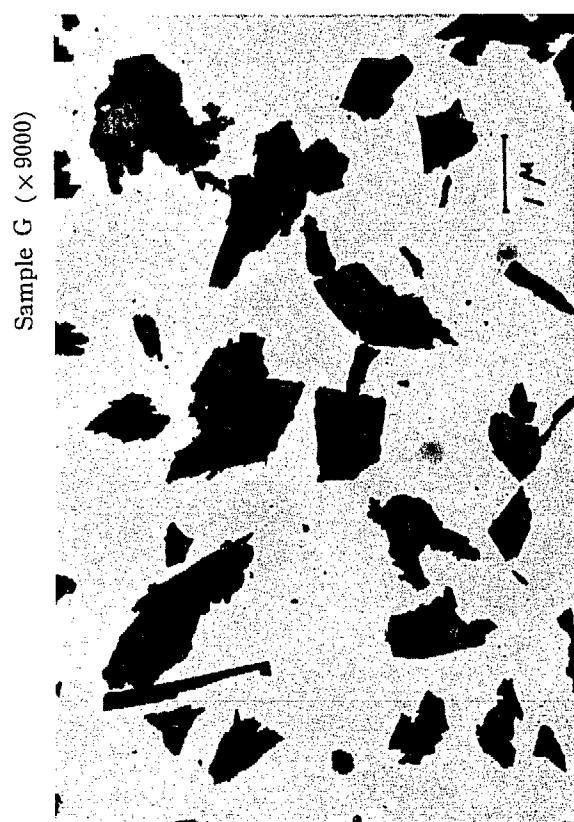
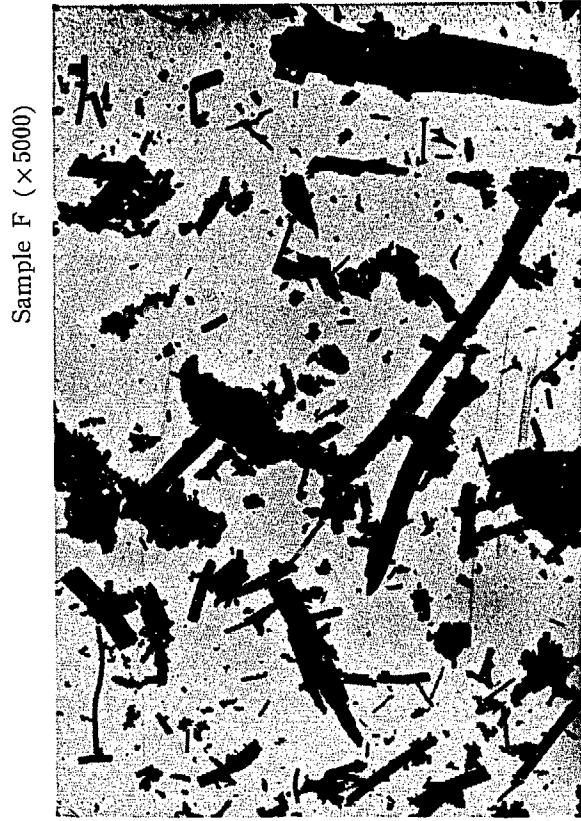


Fig. 7

酸化トリウムスラリーの沈降速度について

要　旨

水性均質炉臨界集合体のプランケットに酸化トリウムスラリーを使用するための試験の一環として、内外7種類の市販酸化トリウムについてそれらの懸濁液の沈降速度を求めた。また乾燥粉末についても密度・粒径分布・粒子形状および数種の方法を用いた平均粒径・比表面積などを測定した。その結果、粒径や粒径分布は各サンプルによって相当差があっても、懸濁液にした場合は沈降速度にはそれほどの差を生じないことが明らかになった。それは添加物のない水の場合でも粒子はある程度凝集を起こしているためである。またスラリー濃度と沈降速度との関係について詳しく実験した結果、それは分散系の場合と非常に異なった傾向を示すことがわかった。濃度約7%の付近において沈降速度は著しく減少する。アルカリを加えると凝集の程度が大きくなり沈降速度の変化はさらに著しくなる。またこれら凝集スラリーのフロックの大きさなどについて検討をおこなった。

日本原子力研究所 原子力工学部化学工学研究室

山　崎　彌　三　郎
吉　田　健　三
坪　康　雄

Rate of Sedimentation of Thorium Oxide Slurries

SUMMARY

Rate of sedimentation of thorium oxide slurries and several properties of the dry powder of oxide were measured at room temperature. Properties tested are specific gravity, bulk density, average diameter, particle size distribution, specific surface, etc. Seven brands of commercial thorium oxide including two imported were tested.

Thorium oxide particles flocculate when suspended in distilled water and the addition of NaOH to the suspension promotes the flocculation. The relationship of sedimentation rate and solid concentration is different from that of the dispersed system. The rate of sedimentation decreases with concentration markedly at around 7 % by volume, and the alkaline additives make the change more sensitive.

At lower concentrations it was found that floc is 50~60 microns in diameter and the void fraction in the floc is 0.90~0.95.

YASABURO YAMAZAKI, KENZO YOSHIDA, YASUO AKUTSU

Chemical Engineering Laboratory
Japan Atomic Energy Research Institute

目 次

1 まえがき	1
2 酸化トリウム粉末の諸性質	2
3 酸化トリウムスラリーの沈降速度	8
4 結 言	12
参考文献	12

Contents

1 Introduction	1
2 Properties of Thorium Oxide.....	2
3 Rate of Sedimentation of Thorium Oxide Slurries	8
4 Conclusion	12
Reference.....	12

1. まえがき

水性均質増殖炉ならびにその臨界集合体のプランケットには酸化トリウムスラリーが使用される予定であるが、炉の設計の面からスラリーに対しては濃度変化・浸食および腐食・ケーキングなどを起こしにくく、また沈殿の再分散も困難でないものが要求される¹⁾。これらの要求を満たすためには種々の方法が考えられるが、その中の多くはスラリーに使われる酸化トリウム粉末の性質を適当に選ぶことによって解決されるであろう。たとえば、濃度変化については粒子の大きさを小さくしたり粒径分布を狭くすること; 再分散についてはよく凝集したスラリーまたは球形の粒子を使うこと; ケーキ生成防止には特定の条件で製造した酸化トリウム、たとえば 1,600°C で煅焼したものを使うこと; などが例として挙げられる。

酸化トリウム粉末の性質は製造条件によって異なり、普通に使われているショウ酸トリウムの熱分解に

よる方法では、沈殿温度・煅焼温度（普通 800~1,200 °C）などによって変化することが知られている。²⁾ さじあたり当研究所における水性均質炉の臨界集合体のプランケットに使用する場合には、高温・高压にはしないでケーキ生成の心配がないため、市販の酸化トリウムを使用することができる。市販の酸化トリウムは沈殿温度・煅焼温度などは不明のものが多いが、7種類のサンプル（うち国産品 5種類・輸入品 2種類）について普通に用いられている粉体の試験方法によって測定をおこない、あわせて試験方法の適否を検討した。測定項目は密度・平均粒径・粒径分布・比表面積などであるが、電子顕微鏡写真および化学分析結果も添付した。また、これら粉末を蒸留水に懸濁した液について沈降速度を測定し、濃度・添加物による変化を求めた。

2 酸化トリウム粉末の諸性質

はじめに乾燥粉末の諸性質のうち、水性均質炉臨界集合体のプランケットに使用するために差当り必要なものを測定した。酸化トリウムは一般的な粉末に比べて比重が大きく(約10)、また粒径は小さい(1μ前後)から測定方法を慎重に選ぶことが必要である。たとえば TABLE 1 に示した比重の測定でも粉末が微細であるから、空気の除去には特に気をつける必要が認められた。かさ密度(bulk density)の測定値は各々のサンプル 15 cc を内径 2.6 cm のメスシリンダーに入れ、容器を数回軽くたぐき、高さが大体一定の値に近づくまでこの操作を繰返し、そのときの値を探った。TABLE 1 以後すべてサンプルは会社名でなく記号を用いた。

A, B 2 種類が輸入品である。

比表面積は透過法で得られる比表面積が我々の目的に適しているので Blaine の装置および Lea & Nurse の装置で求めた。Fig. 1~Fig. 5 にその結果を示した。酸化トリウムは粒径が小さいため Blaine の装置の標準サンプルとは空間率が大幅に異なるので、Blaine 法で測定することは不適当であることが各図からわかる。また Lea & Nurse 法においても同じ理由から、空間率を比表面積測定に適当な 0.5 付近まで小さくすることはできなかったが、比表面積が大体一定値に近

づくところまでは求められる。TABLE 1 に示したのは(1)式による補正後の値で、少し外挿したものもある。サンプル G については測定範囲内では外挿不可能な程に空間率による変化が著しいので値を示さなかったが、ほか他のサンプルと同じ範囲にある。図から判るように粒径が小さいので分子流に対する補正項が著しく現われる。補正是 CARMAN & ARNELL³⁾ の提出した次式によった。

$$Q = \frac{A \cdot \varepsilon \cdot \Delta P}{k \cdot \mu \cdot L} \cdot \left[\left\{ \frac{\varepsilon}{S_0(1-\varepsilon)} \right\}^2 + \frac{8}{3} \sqrt{\frac{2 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} \cdot \frac{\partial \cdot k_0 \cdot \mu \cdot \varepsilon}{S_0(1-\varepsilon)\rho} \right] \dots \dots \dots (1)$$

ここで ARNELL³⁾ の結果にならって $\partial \cdot k_0 / k = 0.48$ として S_0 を計算した。

Q	: 空気流量	[cc/sec]
A	: 層断面積	[cm ²]
ε	: 空間率	[—]
μ	: 気体粘度	[g/cm·sec]
L	: 層高	[cm]
ΔP	: 差圧	[dyne/cm ²]
P	: 層内平均圧力	[dyne/cm ²]
S_0	: 比表面積	[cm ² /cm ³]
R	: ガス定数	[erg/mol, °K]

TABLE 1 Specific gravity, bulk density, specific surface and average diameter of thorium oxide

Sample	Specific gravity ^{*1}	Bulk density [g/cm ³]	Specific surface ^{*2} [cm ² /cm ³] S_0	Average diameter [μ]			
				a ^{*3}	b ^{*4}	c ^{*5}	d ^{*6}
A	10.00	1.47	2.0×10^5	2.3	3.9	—	0.3
B	8.57	1.66	3.4×10^5	2.5	4.2	—	0.18
C	9.83	2.13	5.9×10^5	0.5	—	0.59 ($\varepsilon=0.918$)	0.10
D	8.81	1.79	7.1×10^5	0.39	—	—	0.085
E	9.51	1.60	3.8×10^5	1.4	2.7	0.66 ($\varepsilon=0.871$)	0.16
F	9.55	1.83	5.2×10^5	—	—	—	0.12
G	8.39	1.76	—	6.6	9.4	1.36 ($\varepsilon=0.908$)	—

*1 Specific gravity bottle method.

*2 Air permeability method.

*3 Andreasen pipette.

*4 Wiegner tube.

*5 From DallaValle's equation (Equation 2).

*6 Calculated from the specific surface : $d=6/S_0$

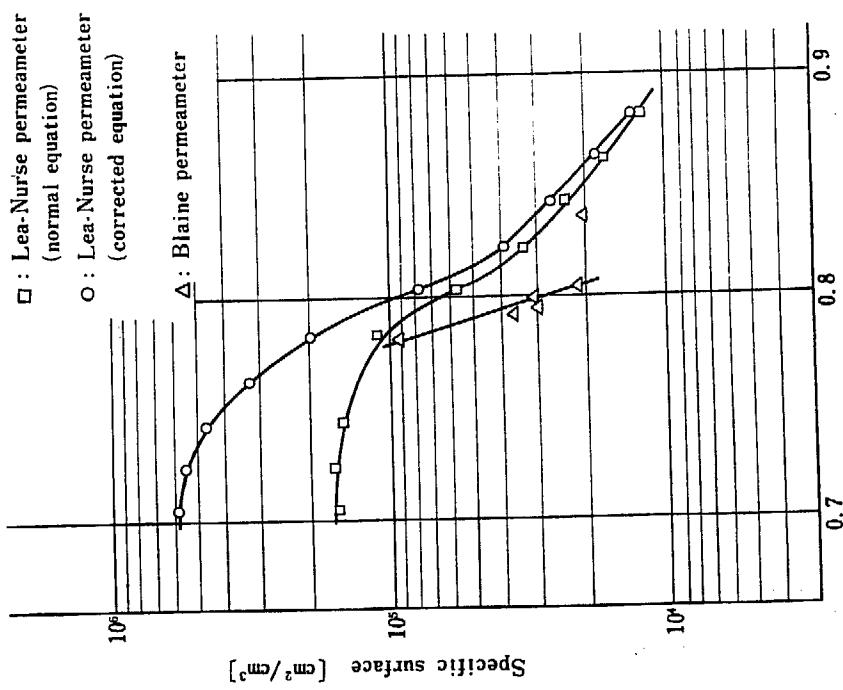


Fig. 2 Effect of porosity on specific surface
(Sample C)

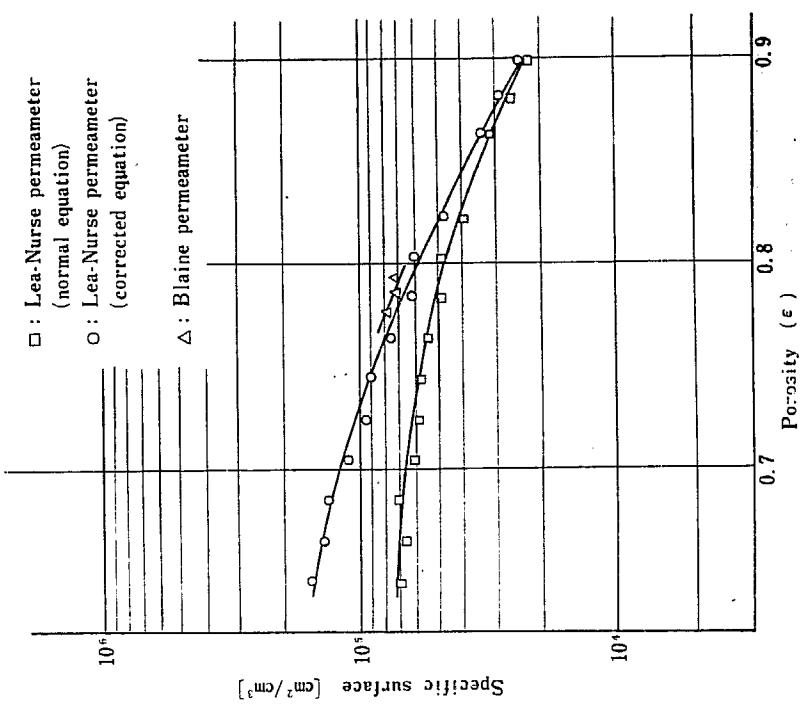


Fig. 1 Effect of porosity on specific surface
(Sample A)

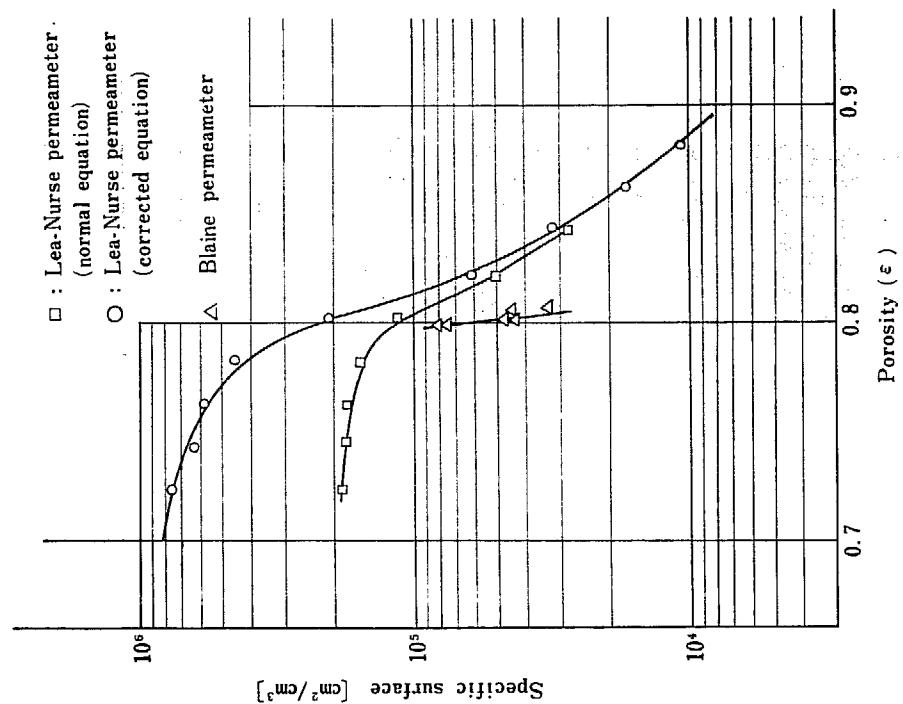


Fig. 3 Effect of porosity on specific surface
(Sample D)

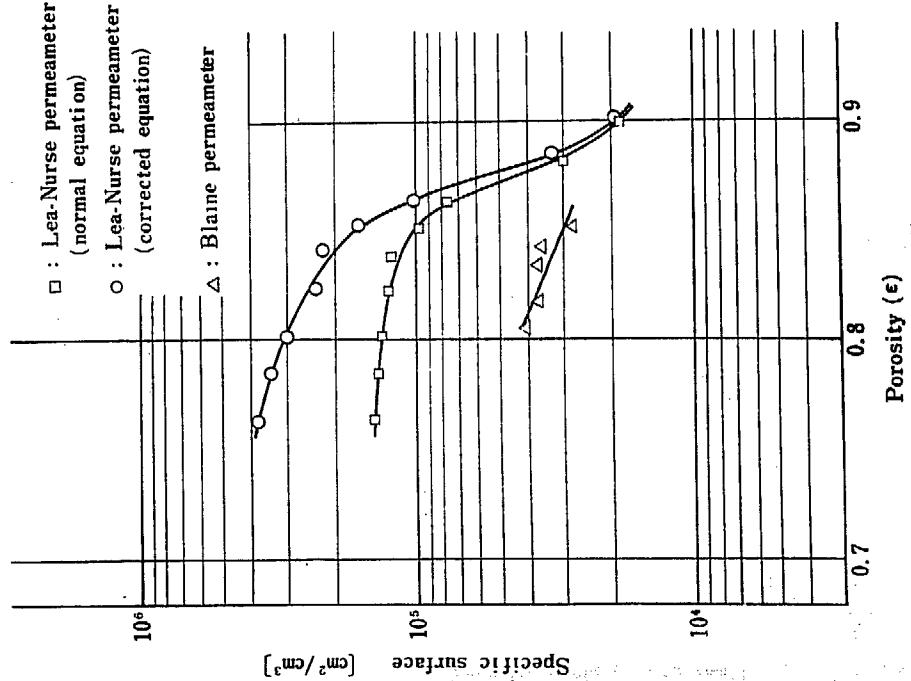


Fig. 4 Effect of porosity on specific surface
(Sample E)

TABLE 2 Results of chemical analysis

Sample	A	B	C	D	E	F	G
ThO ₂ (%)	99.9 <50	99.9 500	99.9 <50	99.9 <50	99.9 <2.5	99.9 <2.5	99.94 0.018
R ₂ O ₃ *							99.2
Mn							
Fe		2					
Cu							
Mg							
FeO	<50						
Fe ₂ O ₃	200		20				
TiO ₂	20		10				
SiO ₂	50	100					
MgO	100	10	50				
CaO	<50	10	50				
P ₂ O ₅	10	50					
Al ₂ O ₃	10	50					
Pb**	50						
U	<10						
B	0.1						
SO ⁻³	50	100					
Fe+Ni+Cr	<25						
Na+K+Li	100						
Cu+Mn+Zn	10						
Porosity (ε)	0.7	0.8	0.9				

* Rare earths ** Heavy metals

Fig. 5 Effect of porosity on specific surface
(Sample F)

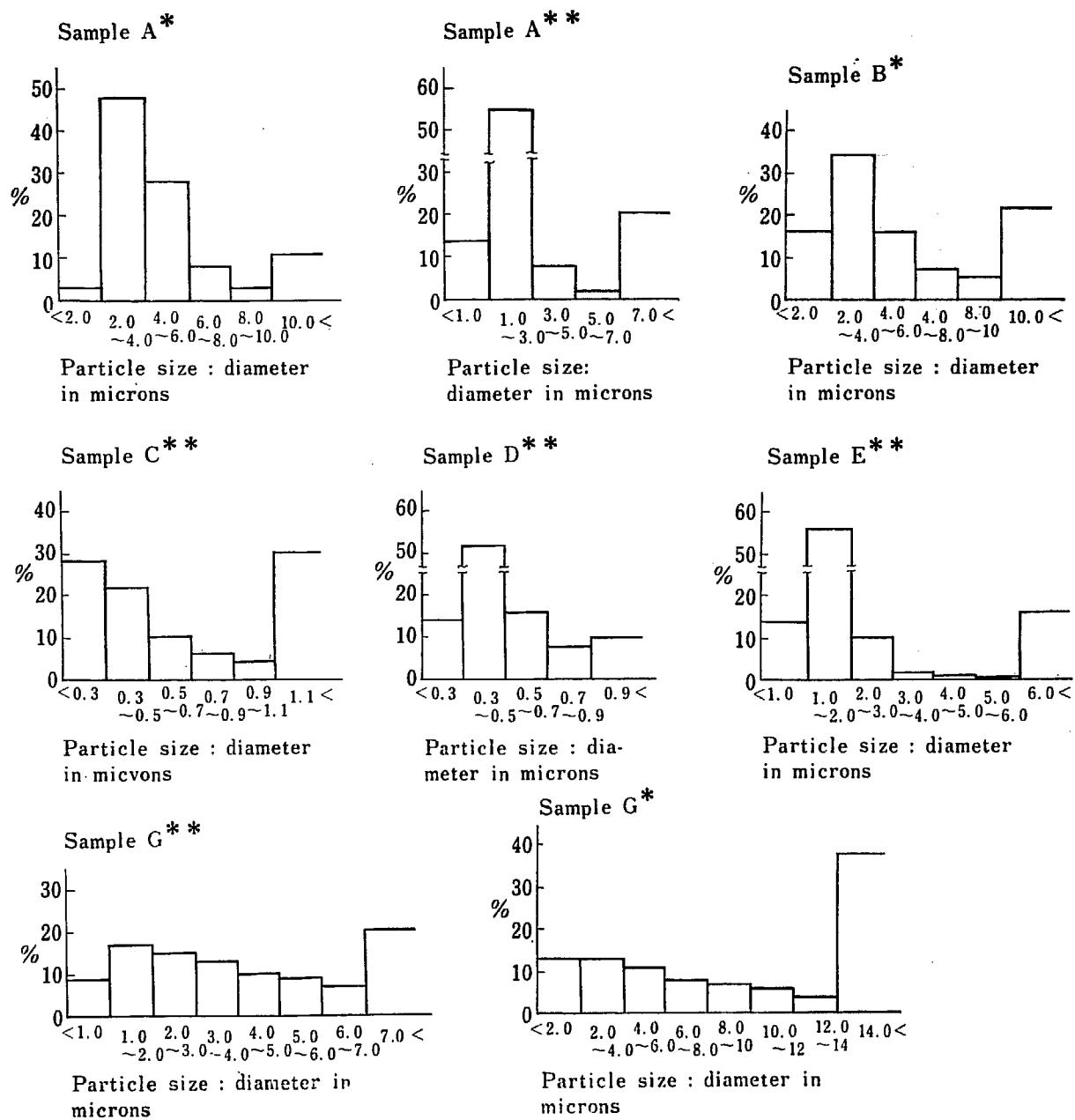


Fig. 6 Particle size distribution

*Kelly tube

**Andreasen pipette

 T : 気体温度 [°K] M : 気体分子量 [g/mol]

Fig. 6 は粒径分布であるがその測定に際してはいずれも分散剤として、カルゴン（ヘキサメタリン酸ソーダ）を液中に 0.2 % 添加した。Andreasen-pipette 法は沈降距離を短くとれば 0.5 μ 位まで測定できる。沈降管法も同じ程度の測定範囲であるが大きな粒子の沈降速度が比重が大きいので普通の場合より速いため、全範囲をよく測定するためには沈降管法は完全とはい

えない。今後顕微鏡法（たとえば自動粒径分布測定器）などを試みる必要があろう。TABLE I に示した平均粒径の値のうち、(a), (b) はいずれも分布曲線の 50 % 点の値を探った。また (c) は DALLA VALLE の提出した方法⁴により求めた値である。この方法は均一球形粒子の完全分散系についてたてた式により平均粒径を算出するものである。

$$D_S = 13 \cdot \left[\frac{U \cdot \mu}{g \cdot (\rho_S - \rho_L)} \cdot \frac{1 - \epsilon}{\epsilon^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

U : 干渉沈降速度 [cm/sec]

μ : 粘度 [g/cm·sec]

ρ_s : 粒子密度 [g/cm³]

ρ_L : 液体密度 [g/cm³]

比表面積から粒子がすべて粒径の等しい球であると仮定して求めた比表面積平均径 (d) は 1.0μ 以下となり他の値より小さい。これは Fig. 7 に示した電子顕微鏡写真からもわかるように、サンプルには 1.0μ 以下の粒子を相当量含むため、沈降管法では測定にか

からない細かい部分も比表面積測定には含まれてくるので沈降管法の結果より小さい値がであることになる。

形状は写真からの判定では平板状のもの (A, E), ほゞ立方体に近いもの (B, C, D), およびその他の形状のもの (F, G) に大別される。サンプル F は写かずらもわかるように、粒径分布が非常に広いために粒径分布の測定はできなかった。

参考のため TABLE 2 に各サンプルの化学分析の結果を集録した。

3 酸化トリウムスラリーの沈降速度

TABLE 3 は各種サンプルの蒸留水懸濁液、各 100 cc をメスシリンドー（直径 1.5 cm）で沈降させた時の界面の沈降速度で、ほど等しい濃度（約 5~10 %）についておこなったものである。蒸留水に懸濁した場合も観察によればある程度の凝集を起こしていることがわかった。またこの表には 1 N NaOH (1~3cc) を添加し凝集の程度を大きくした場合も掲げた。粉末の平均粒径・粒径分布が相当違っていても (Fig. 6), 沈降速度はほど等しい濃度についてはあまり差は現われない。これは凝集スラリーの一つの特色である。濃度を低くした場合やアルカリを加えて凝集の程度を大きくすると沈降速度が大きくなる傾向が見られるが、TABLE 3 だけでははっきりしないので、サンプル C について一定量の NaOH を加えた時種々の濃度について沈降速度を求めた。 (TABLE 4 および Fig. 8~Fig. 11)

Fig. 11 は Fig. 8~Fig. 10 の結果を沈降速度と濃度とを両軸にとって表わしたもので、

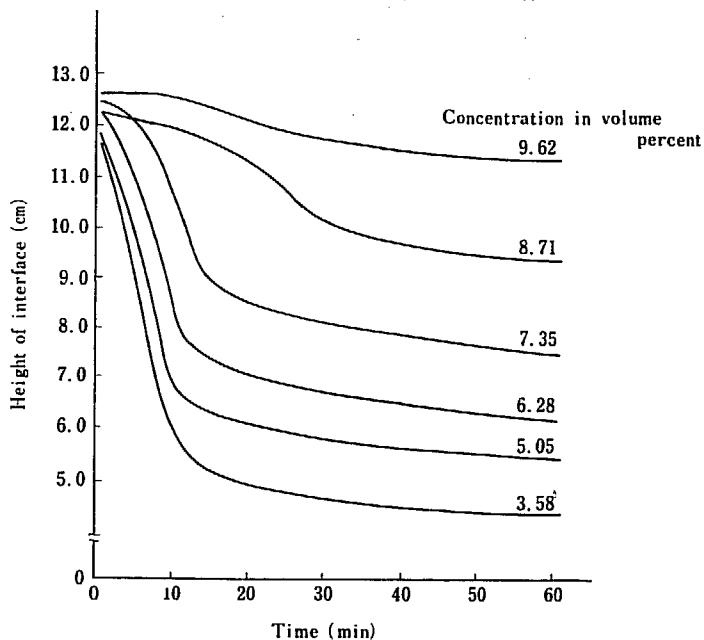


Fig. 8 Effect of concentration on sedimentation of thorium oxide suspensions. Sample C (distilled water)

TABLE 3 Rate of sedimentation of thorium oxide slurries

Sample	solid concentration (vol. %)	Rate of sedimentation (cm/sec)	Sediment volume(cc)	volume of 1N NaOH added	pH
A	11.1 6.98	1.67×10^{-3}	50.4	0 cc 3	5.6 >10
B	8.08 7.29 6.57	2.87×10^{-4} 1.02×10^{-3} 1.41 "	58.4 79.8	0 0 3	5.4 5.8 >10
C	8.53 5.62 6.90	1.01 " 6.77 " 5.98×10^{-4}	32.8 38.0	0 1 3	4.4 5.4 >10
D	7.03 6.54 4.79	1.54 " 1.8 " 6.24 "	66.2 60.3 41.1	0 0 1	5.4 5.6 10.0
E	6.63 6.13 7.15	2.97 " 3.44 " 2.93 "	62.9 58.9	0 1 3	5.6 10.0 >10
F	6.85	1.46 "		0	3.6
G	6.78 4.33 6.75	4.98×10^{-3} 6.28 " 3.03 "	49.7 39.4	0 1 3	5.2 10.0 >10

TABLE 4 Variation of the rate of sedimentation with solid concentration of the slurries, with and without additives (Sample C)

Solid concentration (vol. %)	Volume of 1 N NaOH added (cc)	pH	Sediment volume (cc)	Rate of sedimentation (cm/sec)
3.58	0	4.6		1.12×10^{-2}
5.05	0	4.6		9.56×10^{-3}
6.28	0	4.8		8.46 "
7.35	0	4.8		6.61 "
8.71	0	4.8		2.10 "
9.62	0	4.6		9.56×10^{-4}
3.56	2.1	5.6	26.6	2.74×10^{-2}
5.01	1.98	6.0	33.3	2.24 "
6.20	1.91	5.8	38.8	1.52 "
7.25	1.99	5.8	43.9	7.25×10^{-4}
8.57	2.0	5.6	52.1	2.56 "
9.49	2.0	5.6	58.8	2.3 "
3.55	4.2	5.8		5.92×10^{-2}
4.99	3.96	5.8		4.3 "
6.18	3.82	5.1		3.12 "
7.22	3.98	5.8		7.45×10^{-4}
8.62	4.0	6.0		6.48 "
9.43	4.0	6.0		4.33 "

アルカリを加えて凝集度を大きくした場合は、7%前後で沈降速度が著しく変化する。別に添加のないときの濃度と沈降速度との関係をサンプルCについてまとめてみたのが TABLE 4, Fig. 12 である。Fig. 8~Fig. 10 からわかるように濃度で中位の所では沈降速度は一定の(初)濃度のスラリーについても一定であるとはいえない。TABLE 3, 4 に示した沈降速度は沈降曲線の傾斜の一番大きい所の値である。このようになると凝集スラリーの一つの特色であって、濃度の低い所では凝集によってできたフロックが離ればなれに存在して沈降するのに対して、濃度の高い所では凝集による組織が容器全体にわたって拡がりこれが圧縮沈降を起す。その中間の濃度においては両者が移り変わる範囲であるために、図のような非定速沈降区間を生ずるものと考えられる。

Fig. 12 はこのような沈降速度の変化の範囲をも示したものである。Fig. 11 では濃度の低いところの測定値を省いてあるが濃度の低いところでは Fig. 12 と同じ傾向を示している。これらの低濃度における沈降速度を使って凝集の程度を測定する方法⁵⁾を用いて計算した結果によると、フロックの直径 50~60 μ, フロック内部の空間率 0.90~0.95, フロックを構成する単位粒子数は 10^6 程度である。

サンプルAはその原因は不明であるが水に対して濡れにくく、このためスラリー調製の際、攪拌による空

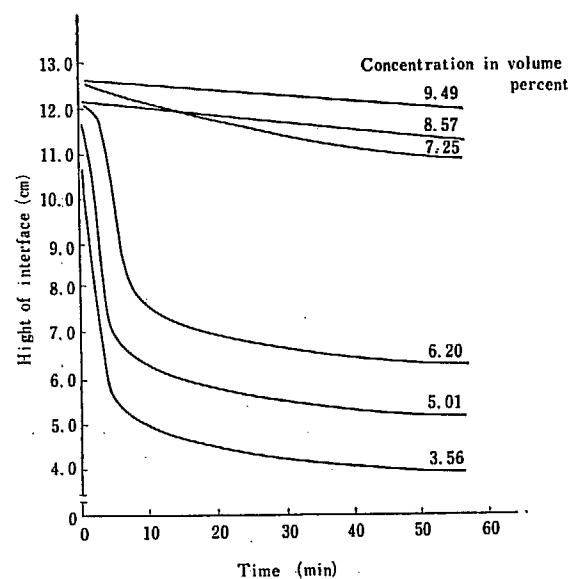


Fig. 9 Effect of concentration on sedimentation of thorium oxide suspensions. Sample C (2 cc 1 N NaOH per 100 g ThO₂ added)

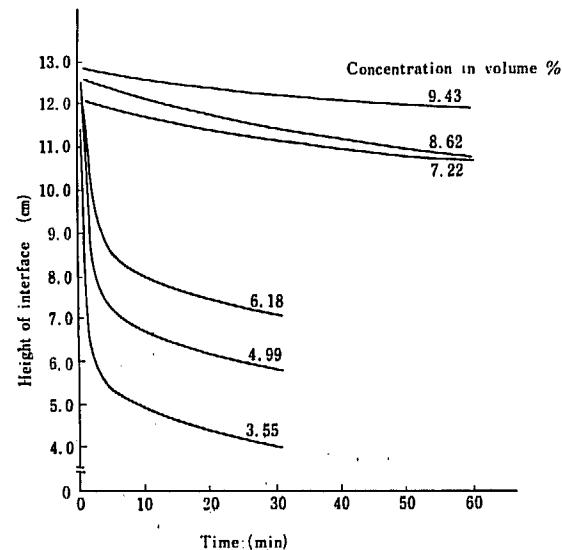


Fig. 10 Effect of concentration on sedimentation of thorium oxide suspensions. Sample C (4 cc of 1 N NaOH per 100 g ThO₂ added)

気の混入が多く、また表面には浮遊物を生じポンプなどにより循環を続ければ、表面にはビール泡状の細泡を生ずる。スラリー本体に含まれる空気量の測定は困難であるが、手で振って攪拌する方法で調製した場合には、ほど容量パーセントで 1~15% である。この量は大体スラリー濃度に比例して増加する傾向にある。このような粉末でも添加物として n-ブチルアルコールを 3~4% 添加するか、または粉末を電気炉中

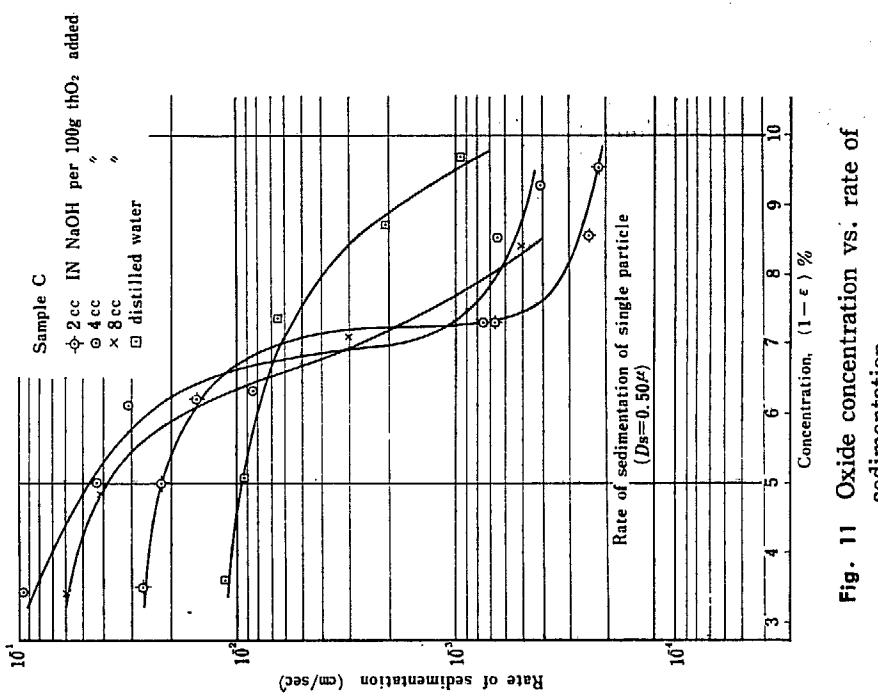


Fig. 11 Oxide concentration vs. rate of sedimentation

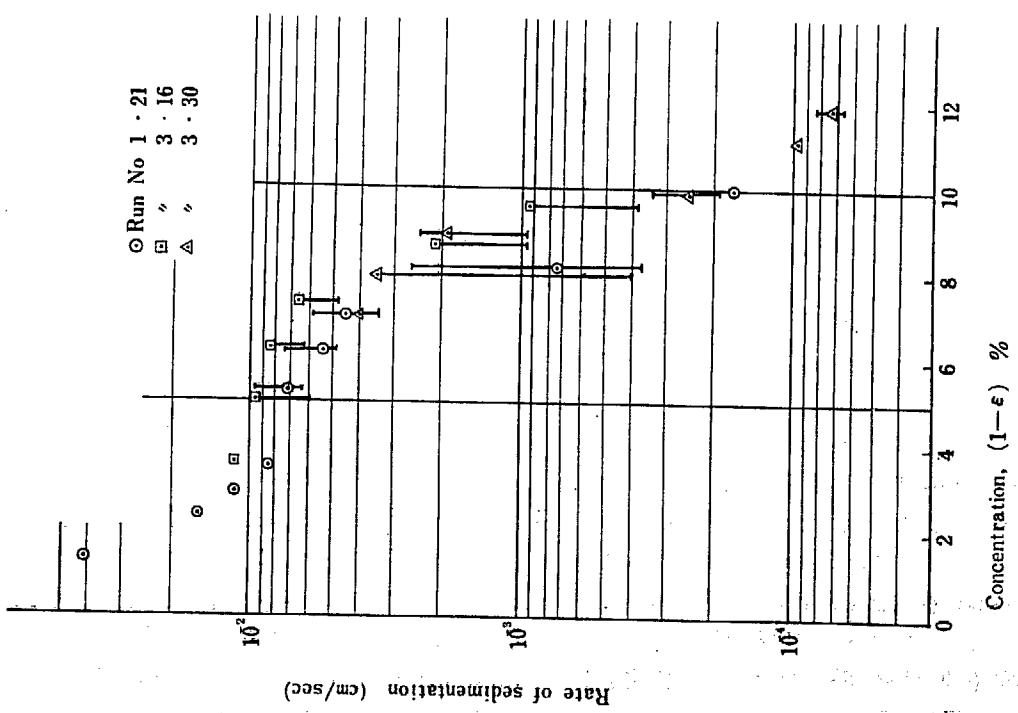


Fig. 12 Rate of sedimentation vs. concentration of thorium oxide suspended in distilled water.
Sample C

で 500°C 位で 2~3 時間加熱することによって気泡の含有量は激減し、特に表面に泡を生ずることがなく

なった。なおこれらの処理したスラリーも凝集度は他のサンプルとほど同じである。

4 結 言

酸化トリウム粉末7種類について水性均質炉の臨界集合体のブランケットに使用する準備として、密度・平均粒径・粒径分布・粒子形状および比表面積を測定し、これらの粉末の懸濁液の沈降速度を求めた。

その結果、粒径や粒径分布は各サンプルによって相当差があるけれども、蒸留水中に懸濁液にした場合には凝集を起こし沈降速度にはそれ程差を生じないこと、また濃度と沈降速度との関係は分散系の場合と非

常に異なる傾向を示すことなどがわかった。なお、臨界集合体のブランケットにはサンプルAが使用される予定である。

おわりに電子顕微鏡写真を撮影していたいた本研究所分析化学研究室の方々、スラリーの空気含有量を測定していたいた原子炉物理第2研究室の山本氏に厚くお札を申し上げる次第である。

参 考 文 献

- 1) 「水性均質炉の技術的諸問題」原研調査報告 JAERI-4018 (1961)
- 2) P.C. CARMAN, & J.C. ARNELL : *Can. J. Res.*, **26A**, 128 (1948)
- 3) J.C. ARNELL : *Can. J. Res.*, **27A**, 207 (1949)
- 4) C. ORR, Jr. & J.M. DALLA VALLE : "Fine Particle Measurment", MacMillan, 1959, p. 75
- 5) 山崎, 吉田 : 昭和 35 年度化学関係学協会連合秋期研究発表大会で発表, 投稿中