

JAERI-M
9477

pH制御型ゾル製造装置

1981年5月

山岸 滋・高橋 良寿・柴 是行

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

pH制御型ゾル製造装置

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

山岸 滋・高橋良寿・柴 是行

(1981年4月13日受理)

ゾルゲル法で ThO_2 , $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ などの燃料核を製造する場合の原料ゾルを製造する装置を製作した。この装置は、出発液たる硝酸塩溶液へのアンモニアの添加を、pHを制御しながら自動的に行える能力を備えている。その制御のために、製造容器内の加熱されたゾルの一部を冷たい部分に循環し、そこでゾルのpHをモニターする。循環時間および製造容器とモニター部の温度の変動がモニターしたpHに与える影響を調べ、本装置を用いれば、ゾル製造過程は再現性のあることを確認した。アンモニア注入様式は製造過程に影響を与えること、すなわち、検討したpH領域では、コロイド核形成期にはパルス注入型の方が連続注入型より好ましい結果を与えるが、コロイド成長期にはそれほど影響はないことを明らかにした。その他本装置を用いる場合に当面する問題についても言及している。

Sol Production Apparatus of pH Control Type

Shigeru YAMAGISHI, Yoshihisa TAKAHASHI and Koreyuki SHIBA

Division of Nuclear Fuel Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received April 13, 1981)

An apparatus has been constructed to prepare source sols for producing fuel kernels of ThO_2 , $(\text{Th,U})\text{O}_2$ etc. by a sol-gel process; this is capable of adding automatically ammonia to starting nitrate solutions under pH control with heating. For the control, part of the sol heated in a production vessel is circulated to a cold section where sol pH is monitored. Effects on the monitored pH were determined for variations of time required for the circulation and of temperatures of the production vessel and the cold section; sol production was confirmed to be reproducible with the apparatus. Modes of injecting ammonia were found to affect sol formation; in the range of pH examined, pulse-mode injection is preferred to continuous one in the colloid nucleation period although there is no preference in the colloid growth period. Other requirements for using the apparatus are also described.

Keywords: Apparatus, Sol Production, pH Control, pH Monitoring,
Colloid Nucleation, Colloid Growth, Sol-gel Process,
Fuel Kernel, ThO_2 , $(\text{Th,U})\text{O}_2$

目 次

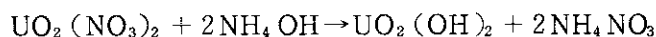
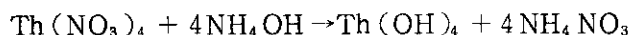
1. はじめに	1
2. 装 置	2
2.1 加熱・攪拌系	2
2.2 pH測定系	2
2.3 中和制御記録系	3
3. モニター部の pH に与える各種因子の効果	7
3.1 温度効果	7
3.2 冷却時間の効果	8
4. pH電極の処理	8
5. ゾル製造のための実用上の問題	9
5.1 再現性	9
5.2 中和ポンプの型の影響	9
5.3 制御方式の影響	11
5.4 中和終了時の判断	12
6. まとめ	12
謝 辞	13
参考文献	13

Contents

1. Introduction	1
2. Apparatus	2
2.1 Heating-stirring system	2
2.2 pH monitoring system	2
2.3 Neutralization controlling-recording system	3
3. Effects of some factors on pH monitored	7
3.1 Temperature effect	7
3.2 Cooling time effect	8
4. Treatment of pH electrodes	8
5. Problems in applying to sol production	9
5.1 Reproducibility	9
5.2 Effect of neutralization-pump types	9
5.3 Effect of controller types	11
5.4 Finish of neutralization	12
6. Summary	12
Acknowledgements	13
References	13

1. はじめに

ThO₂, (Th, U)O₂ などの微小球を、被覆粒子燃料核などの用途のためにゾルゲル法で製造する場合、通常、ゾル製造—ゾル滴形成—ゲル化—洗浄—乾燥—(仮焼)—焼結の工程を経る。この場合、ゾルの備えるべき条件は、ゲル化以降の工程の条件、焼結球サイズなどにより異なる。そのため、ゾル製造方法としては、powder suspension法⁽¹⁾; precipitation-peptization法⁽²⁾, 溶媒抽出法⁽³⁾, アンモニア添加法⁽⁴⁾⁻⁽¹⁴⁾など種々の方法が検討されて来た。これらのうちで有力な方法の1つであるアンモニア添加法は、Th, Uなどの硝酸塩溶液に次の反応式の当量以下のアンモニアを加えて加熱攪拌するのみでゾルを得る方法^{*1}で、添加アンモニアの形態としては、ガス状⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾と水溶液状⁽⁸⁾⁻⁽¹⁴⁾のいずれについても検討されている。



また、この方法は、アンモニア添加(中和)様式により、①一定量の中和を一度に行う『一括中和法』⁽⁸⁾⁽⁹⁾, ②時間をかけ連続的に中和を進める『連続中和法』⁽⁷⁾, ③中和をステップ状に行い、各中和ステップの間に熟成のみの時間をはさむ『ステップ中和法』⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁻⁽¹⁴⁾の3つに分類でき、それぞれの方法が検討された。

これらの方法で製造されたゾルのすべてが次のゲル化工程で受け入れられるものではない。ゲル化工程で『ひび入り』あるいは『ゆがみ』などの欠陥が生じないためには、ゾルが必要な特性を備えていなければならず、製造条件の制御が重要になる。例えば、著者らの検討しているヘキソン系でのゲル化工程では、ThO₂ゾルの場合ひびが入りやすい。このひび入り防止のためには、ゾルの固体粒子率^{*2}が高く、かつ、コロイド粒子の大きいことが必要であることがわかっている⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹²⁾。このために、著者らはpHを制御しつつ中和を進めるpH制御型ゾル製造装置を試作した⁽¹⁰⁾。このpH制御方式のほかには、製造時にゾル(溶液)の性質をモニターしつつ中和を進める方法の報告は少なく、わずかに粘度をモニターして中和の終点を判断する方法の報告⁽⁷⁾がある。

このpH制御型ゾル製造装置は、当初は、前述の連続中和法に適用してpH領域により自動的に中和速度を変えたり終点を設定することも目的の1つとして製作した。しかし、前述の特性を備えた良質ゾルの製造のためには、本装置をステップ中和法に適用して、一定pH下で自動的に中和・熟成を繰返すために使用した場合の方が好結果が得られている⁽⁹⁾⁽¹¹⁾。また、ステップ中和中のpHを一定に保つだけでなく、最後に設定pH値を高める『二段設定法』の導入に

*1 この場合のアンモニア添加量を表わすのに著者らは一連の報告の中で中和率(Partial neutralization, Pn)なる用語を $\text{Pn}(\%) = ([\text{NH}_4^+] / [\text{NO}_3^-]) \times 100$ で定義して用いている。またアンモニアを添加することを中和するとも記述している。

*2 ゾル中のTh, Uなどの重金属がコロイド粒子として存在する率を示す。

より、ゾル特性をさらに改良することも可能にしている⁽¹²⁾。

本報告の目的は、すでに概略を報告⁽¹⁰⁾している pH制御型ゾル製造装置の詳細とその実用上の問題について報告することである。

2. 装 置

pH制御型ゾル製造装置は、便宜上、加熱・攪拌系、pH測定系、中和制御記録系に大別でき、以下その順に説明する。

2.1 加熱・攪拌系

装置の概略を Fig. 1 に示す。出発物質である Th, U などの硝酸塩溶液は、製造容器(1)に入れてオイルバス(2)で加熱され攪拌機(3)で攪拌される。オイルバスの温度は、温度調節器(4)により製造容器内ゾル温度が 95℃ になるよう調節され記録計に記録される。製造中の温度制御幅は、Fig. 2 の例に示すように通常 $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 、最大でも $\pm 0.5^\circ\text{C}$ である。ゾルは、常時アルゴンガスをバブルすることにより、アルゴン雰囲気中で加熱される。アルゴンガスの供給口(5)をアンモニア水の注入口と共通にすることにより、アンモニア水注入により生成する沈殿で注入口が詰まるのを防ぐようになっている。バブルしたアルゴンを製造容器からそのまま排出すると、ゾルから水分が奪われ、ゾルの濃度を維持することが難しいので、冷却管(6)を通してから排出する。冷却管を出たアルゴンは、後述の pH測定のための循環系のゾルをアルゴン雰囲気に保つために使用したのち最終的に出口(7)より排出される。

2.2 pH測定系

製造中のゾルの pH は、その温度での値を測定できれば理想的であるが、入手可能な pH電極の使用温度範囲を越えているので、室温に近い 25℃ でモニターするようにした。そのために、Fig. 1 に示すように、チューブポンプ(8)により製造容器内のゾルの一部を常時極細冷却管(9)を経て pH モニター部(10)に送り、オーバーフローのちサンプリング部(11)から再び製造容器に循環する系を設けた。(Fig. 1 では省略しているが、実際にはチューブポンプの後にも、前と同様の極細冷却管を配置している。) サンプリング部から戻るゾルは、汲み上げられるゾルの管の外壁を流下するようにし、熱交換を期待した。

pH モニター部は、Fig. 1 と Photo. 1 に示すように、二重構造になっており、その内側には(株)堀場製作所製の M-7 型 pHメータ(12)につないだ同所製 6028 - 10 T 型複合電極(13)と熱電対(14)を収めた極細ガラス管を収納し、その外側には恒温槽(15)からの恒温水を流し、内側のゾルの温度を 25℃ に保つようにした。pH モニター部の外側を流れた恒温水は、チューブポンプの前後に配置した極細冷却管を流れ、ゾルを冷却したのち恒温槽に循環する。

製造容器内のゾルの状態をモニター部の pH に迅速に反映するためには、モニター部までのゾル

より、ゾル特性をさらに改良することも可能にしている⁽¹²⁾。

本報告の目的は、すでに概略を報告⁽¹⁰⁾している pH制御型ゾル製造装置の詳細とその実用上の問題について報告することである。

2. 装 置

pH制御型ゾル製造装置は、便宜上、加熱・攪拌系、pH測定系、中和制御記録系に大別でき、以下その順に説明する。

2.1 加熱・攪拌系

装置の概略を Fig. 1 に示す。出発物質である Th, U などの硝酸塩溶液は、製造容器(1)に入れてオイルバス(2)で加熱され攪拌機(3)で攪拌される。オイルバスの温度は、温度調節器(4)により製造容器内ゾル温度が 95℃ になるよう調節され記録計に記録される。製造中の温度制御幅は、Fig. 2 の例に示すように通常 $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 、最大でも $\pm 0.5^\circ\text{C}$ である。ゾルは、常時アルゴンガスをバブルすることにより、アルゴン雰囲気中で加熱される。アルゴンガスの供給口(5)をアンモニア水の注入口と共通にすることにより、アンモニア水注入により生成する沈殿で注入口が詰まるのを防ぐようになっている。バブルしたアルゴンを製造容器からそのまま排出すると、ゾルから水分が奪われ、ゾルの濃度を維持することが難しいので、冷却管(6)を通してから排出する。冷却管を出たアルゴンは、後述の pH測定のための循環系のゾルをアルゴン雰囲気に保つために使用したのち最終的に出口(7)より排出される。

2.2 pH測定系

製造中のゾルの pH は、その温度での値を測定できれば理想的であるが、入手可能な pH電極の使用温度範囲を越えているので、室温に近い 25℃ でモニターするようにした。そのために、Fig. 1 に示すように、チューブポンプ(8)により製造容器内のゾルの一部を常時極細冷却管(9)を経て pHモニター部(10)に送り、オーバーフローのちサンプリング部(11)から再び製造容器に循環する系を設けた。(Fig. 1 では省略しているが、実際にはチューブポンプの後にも、前と同様の極細冷却管を配置している。) サンプリング部から戻るゾルは、汲み上げられるゾルの管の外壁を流下するようにし、熱交換を期待した。

pHモニター部は、Fig. 1 と Photo. 1 に示すように、二重構造になっており、その内側には(株)堀場製作所製の M-7 型 pHメータ(12)につないだ同所製 6028-10 T 型複合電極(13)と熱電対(14)を収めた極細ガラス管を収納し、その外側には恒温槽(15)からの恒温水を流し、内側のゾルの温度を 25℃ に保つようにした。pHモニター部の外側を流れた恒温水は、チューブポンプの前後に配置した極細冷却管を流れ、ゾルを冷却したのち恒温槽に循環する。

製造容器内のゾルの状態をモニター部の pH に迅速に反映するためには、モニター部までのゾル

の輸送時間はできるだけ短い方がよい。一方、モニター部のゾル温度を一定に保つためにゾルの冷却を充分行うには、輸送時間は長い方が有利である。この相反する要求を満たすためには、チューブポンプの前後の冷却管の内容積を小さくし、かつ、細くして冷却効果を上げる必要があり、Photo. 2 のような極細冷却管（内管内径約 0.8mm）を特製し使用した。これにより、循環速度約 14ml/min, モニター部までの輸送時間 20 秒で、25℃まで充分冷却できるようにした。

使用した恒温槽の温度調節は、水槽内の水をポンプで電子冷熱部に循環し水槽内の温度がその設定値より高（低）いと電子冷却（加熱）作用をする機構に依っている。この恒温槽の循環系の中に pH モニター部と極細冷却管の冷却部を組入れて、水槽 → pH モニター部 → 極細冷却管 → 電子冷熱部 → 水槽の順に恒温水を流すようにしている。従って、pH モニター部の温度制御の精度は、恒温水槽温度設定値が一定の場合、水槽温度と室温の両方の変動に依存する。Fig. 2 に示すように、pH モニター部温度は、電子冷熱部の冷却・加熱サイクルを反映して短い周期の変動を示し、その変動幅は通常 $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 以内である。この他に、室温の変化を反映した長時間にわたる僅かな変動がみられる。しかし、両者を含めても、変動幅は $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 程度に抑えられる。

2.3 中和制御記録系

pH モニター部で測定された pH を記録し、その pH が設定値より低（高）い場合に中和ポンプを ON（OFF）するための中和制御記録系は、(1) pH メーター記録計インタフェイス、(2) 記録調節計と中和ポンプ制御用リレー回路、(3) 中和ポンプ、(4) 中和ステップ記録表示用のタイマ、プリンタおよび制御回路、から成り、そのブロックダイアグラムを Fig. 3 に示す。以下、各部分ごとに説明する。

(1) pH メーター記録計インタフェイス

モニター部で検出した pH を記録するためのもので、その構成は Fig. 4 に示す。前述の pH メーターの記録計への出力用電流端子には、pH が y の場合に約 $0.2(7-y)$ mA の定電流が流れるようになっている。それ故、本インタフェイスは、上記電流端子に Fig. 4 のように約 $10\ \Omega$ の抵抗をつないでその両端に $2(7-y)$ mV の電圧を発生させ、さらに 4 mV の逆電圧を与えて記録計に $2(5-y)$ mV を入力できるようになっている。

(2) 記録調節計と中和ポンプ制御用リレー回路

記録調節計は、目的とする中和ポンプ制御様式により、その種類を選択しうるものである。本研究では、a 型、b 型の略号で示す 2 つのタイプの 6 打点記録調節計に対して、それぞれ Fig. 5a および 5b に示す a、b 両型の中和ポンプ制御用リレー回路を製作し、他の共通の構成要素と組合せて Fig. 3a および 3b のブロック図に示す 2 種類の中和制御記録系を試作した。以下に a、b 両型の記録調節計と中和ポンプ制御用リレー回路の内容と特徴を記す。

(a) a 型記録調節計と a 型中和ポンプ制御用リレー回路

a型6打点記録調節計は、(株)横河電機製作所製ER6-90L5Z型(1964年改造)で、調節用リレー別置型の各点個別上下限設定のできるもので、打点間隔は10秒である。この場合、6点のうちNo.1, 3, 5の3打点は中和ポンプ作動状態の記録のためにそれらの信号端子をFig. 3aに示すように並列にし、後述の中和ステップ記録用回路からの出力を入力するようにしている。残りのNo.2, 4, 6の3打点は、pHの記録調節に用いるためそれらの信号端子は並列にして前記のpHメーター記録計インタフェイスからの出力を入力するようにしている。従って、pHモニターは20秒間隔で行っていることになる。(なお、a型記録調節計使用の場合には、Fig. 3aに示すようにオイルバス温度の調節、pHモニター部温度記録には別の計器を使用する必要がある。)一方、No.2, 4, 6の3打点の調節用接点は中和ポンプの制御に使用している。これらの接点は、各打点につき4種類あり、打点番号にA~Dの記号を付けて区別してFig. 5aの点線枠内に示す。A(B)またはC(D)を付した接点は、pH指示値が下限設定値または上限設定値より低(高)い場合の打点時のみそれぞれONになる機構のものである。図に示すように、これらの接点の一方の側は同様の動作をする接点ごとにまとめられターミナルTA~TDを介して中和ポンプ制御用リレー回路に接続しているが、他の一方の側は、各接点ごとに分離できない構造のもので、共通ターミナルTGを介して同回路に接続している。下限設定と上限設定は、高速中和ポンプと低速中和ポンプのON-OFFをそれぞれ制御するようにし、それら2つの制御系統は、スイッチC1とC2を手動でON-OFFして作動させるようになっている。これらの制御系統は、Fig. 5aのような結線にしてあるので、上限または下限設定を3打点とも同じpH値に設定しておけば、pHがその設定値より低(高)いと対応するポンプをON(OFF)にする。しかし、3打点の設定値を異なる値に設定しておくとも、その3つのpH値によって区分される4つのpH領域の低い方から順に、ポンプ作動時間を1分間のうち1, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, 0分とするように設定できる。従って、このa型の記録調節計とa型中和ポンプ制御用リレー回路を用いると次のようなpH制御方式の中和が可能である。

- (i) C1, C2の両スイッチをONにし、初めは高速ポンプ(速度 v_h)と低速ポンプ(速度 v_l)の両方が、途中からは低速ポンプのみが作動するように、上限、下限、のpH設定値を上述のように各3種類の異なる値にすれば、連続中和方式により、中和の進行によるpH上昇に伴い自動的に中和速度を $(v_h + v_l) \rightarrow (\frac{2}{3}v_h + v_l) \rightarrow (\frac{1}{3}v_h + v_l) \rightarrow v_l \rightarrow \frac{2}{3}v_l \rightarrow \frac{1}{3}v_l$ のように低下させながら中和することができる。
- (ii) 初めはC1のみONにし、下限設定で制御される高速ポンプのみで中和する。下限設定値は3打点とも同じでも異なってよいが、そのうちの最高の設定値以上のpHでは中和はしないので、その状態である程度ステップ中和を行ったのち、中和速度を遅くするためにC2のみをONにして低速ポンプに切換え、下限設定値と同様の上限設定値によりステップ中和を続ける。
- (iii) 前半は(ii)と同様にするが、後半の低速ポンプを制御する上限設定値を下限設定値より高め、いわゆる「二段設定方式」でステップ中和する。
- (iv) C1(あるいはC2)のみONにし、下限設定(あるいは上限設定)により制御される高速ポンプ(あるいは低速ポンプ)のみ使用してステップ中和をする。

(b) b型記録調節計とb型中和ポンプ制御用リレー回路

b型の6打点記録調節計は、(株)横河電機製作所製4036(ER) - 1051 - L 21 - D 06型(1979年製)で、警報リレー内蔵型の各点個別上限設定のできるもので打点間隔は6秒である。この場合、Fig. 3 bに示すように、6点のうちNo 1, No 4の2つの打点はpH記録調節に用いるためにそれらの信号用端子は並列にしてインタフェイスからの出力を入力する。また、No 2, No 5の打点は、中和ポンプ作動状態記録表示に使用するために、それらの信号用端子は並列にして中和ステップ記録表示制御回路からの出力を入力する。その他、No 3打点はオイルバス温度の記録調節に、No 6打点はpHモニター部温度の記録に用いる。それ故、pHモニターと中和ポンプ制御は18秒間隔で、オイルバス温度の記録調節とpHモニター部温度の記録は36秒間隔で行われる。

No 1, No 4の打点の警報用リレーのNO (normally open) 接点はFig. 5 bに示す中和ポンプ制御用リレー回路のジャックJ1, J2にそれぞれつないでいる。このため、2つの打点の設定値が同じ場合にはその値よりpHが低(高)い場合に中和ポンプをON(OFF)にするが、設定値が異なる場合には、ポンプONでpH上昇中の期間ではpHが高い方の設定値を越えた時にポンプをOFF、pH下降中の期間ではpHが低い方の設定値を下まわった時にポンプをONの指令が出る。この他、b型の記録調節計では運転中の設定値変更が容易であるので、b型中和ポンプ制御用リレー回路と組合わせて次のようなpH制御方式の中和が可能である。

- (i) 2つの打点のpH設定値を異なった値にすることにより、ある変動幅を持った鋸歯状のpH経過を強制するステップ中和ができる。
- (ii) あるpH設定値でステップ中和をしたのち、途中でpH設定値を高めて中和をする「多段設定方式」のステップ中和が容易にできる。
- (iii) a型の場合と同様に、高速、低速の2種類の中和ポンプを用意しておいて交換する手動操作を加えれば、a型の場合の(ii), (iii)の方法と同様に途中から中和速度を変えることは当然可能である。

(3) 中和ポンプ

前述のように、本方式ではTh, U硝酸塩溶液にアンモニア水を添加(中和)してゾルを製造する。このアンモニア水添加には、Table 1に示すような連続注入型ポンプとパルス注入型ポンプとを用意した。前者は注射筒を定速で押す機構のもので、低速注入用として200 ml注射筒使用時の基本注入速度0.45 ml/minのものおよび高速注入用として200 ml注射筒2本使用時の基本注入速度1.8 ml/minのものを用意した。これらの速度は、歯車比の変更により基本注入速度の5, 4, 3, 2, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{5}$ 倍の速度に変えることができる。パルス注入型ポンプは、比較のために高速注入用として用意したもので、1回の注入量は約1.7 ml、注入周期31秒(実注入時間は1秒以下)、平均注入速度3.30 ml/minのストロークポンプである。この場合は、注入操作が急激であるので、アンモニア水供給の他に注入操作自身による攪拌が行われ、生成する固体を製造容器内全体に細かく分散できる特徴がある。これに対し、連続注入型の場合には、生成する固体が注入口の先に順次成長し、ある大きさになった時はじめて攪拌機の作用

により系内に分散していく特徴がある。

Table 1 Injection rate of neutralization pumps

Continuous injection pump ^{*1}				Pulse-mode injection pump	
	low rate		high rate		
Injection tube used (ml)	100	200	200	200x2	
Standard rate ^{*1} (ml/min)	0.24	0.45	0.9	1.8	3.3 ^{*2} ml/min

*1 Rates can be changed with gears by factors of 1/5, 1/4, 1/3, 1/2, 2, 3, 4 and 5.

*2 1.7ml/pulse, 3lsec/pulse.

(4) 中和ステップ記録表示系

中和ステップ記録表示系は、①中和ポンプのON・OFF時刻の記録、②中和ポンプ作動時間帯の記録、③中和ポンプ積算作動時間の表示の3種の記録・表示ができるようになっている。これらの記録・表示のための器機は、Fig. 6のマイクロリレー回路により制御される。この回路は、Fig. 5に示す中和ポンプON・OFF制御接点と連動する接点により作動する。すなわち、Fig. 5aのジャックJ5、J6はFig. 6のJA、JBと、また、Fig. 5bのJ3はFig. 6のJAまたはJBとつながれ、マイクロリレーMP1およびMP2を作動する。このマイクロリレー回路は、タイマ類がノイズにより誤動作するのを避けるために用いた。

① 運転開始の基準時からの経過時間は原研モジュールNo. 178Rのタイマスケアラで表示される。それに付属するプリンタ（松下通信工業製VP-491C型）のマニアルプリントボタンと並列に、中和ポンプON・OFF時に短時間だけ閉じる回路（Fig. 6b）を取り付け、中和ポンプON・OFF時の上記タイマスケアラの時刻をプリントさせるよう改造した。

② 一方、Fig. 6cに示すように、中和ポンプ作動中は常時ある直流電圧を出力する回路を設け、それを前述のようにpH記録調節計に入力し、Fig. 2の例に示すようにpH変化と並べて中和ポンプ作動時間帯を記録するようにした。

③ 中和ポンプ積算作動時間の表示は、原研モジュールNo. 146のユニバーサルスケアラをタイマモードにし、Fig. 6dのように中和ポンプONの期間のみタイマを作動するようにした。これにより、出発液の量、アンモニア水濃度、中和ポンプの注入速度から前もって中和ポンプ積算作動時間と中和率との換算係数を求めておけば、時々刻々の中和率を知ることができる。

3. モニター部のpHに与える各種因子の効果

3.1 温度効果

前述のように、pHモニター部温度は25℃、製造容器内温度は95℃に制御している。これらの温度が設定値の上下に変動すると、モニターしているpHの読みも変動する。また、使用しているpH電極は温度補償機能のない複合電極であるので、pHメータの温度補償ダイヤルの温度目盛が測定されるゾルの温度と一致していないと、メータはその温度での正しいpHを示さない。これらの各因子の効果を調べた。

(1) モニター部温度変化の効果

Fig. 7は、充分熟成して性質の安定したThO₂ゾル2種について、モニター部温度25℃の付近でのpHの変化を示す。ゾルのTh濃度と中和率は、それぞれ1.02, 1.08 mol/l, および87.7, 82.9%であるが、25℃付近のpHの温度依存性は調べた範囲ではほぼ同様で、温度が1℃低いとpHは0.013高いことを示した。一方、ゾル温度と温度補償ダイヤルが一致していない場合に、その差によるpHの読みの変化程度を4種のゾルについて示したのがFig. 8である。図中の白印の値はゾル温度と温度補償ダイヤルが一致した場合の真のpH値である。これより、25℃付近でゾル温度と温度補償ダイヤル目盛が数℃異なる場合、前者と後者の差1℃につきHの読みは0.013高くなることがわかる。

実際に本装置を運転してゾルを製造する場合には、2.1で述べたように、モニター部の温度がFig. 2の例に示すように変動し、pHメータの温度補償ダイヤルは目標制御値(25℃)に固定して動かない。この場合、ゾル温度変化による真のpH変化に加えて、ゾル温度と温度補償ダイヤル目盛とが異なることによるpHの読み値の変化の両方の影響を受ける。Fig. 9は、実際に温度補償ダイヤルを固定してゾル温度を変えた場合のpH読み値の変化の例を示したものである。25℃付近では、pH読み値はゾル温度が1℃高(低)になると0.026低(高)くなり、前述の2種類の効果が丁度半々に寄与していることがわかる。実際、Fig. 2を詳細にみると、モニター部温度の変動と全く一致したpH値の変動があり、高温になるとpHが低くなっているのがわかる。しかし、モニター部温度の変動幅は前述のように最大で±0.5℃であるので、pHの読みの誤差は±0.013で、本装置の運転上、特に問題はないことがわかる。

(2) 製造容器内温度変化の効果

前述のように、製造容器内のゾル温度は95℃に制御されるが、20秒で25℃に急冷されたゾルのpHをモニター部では測定している。充分熟成して性質の安定したゾルの場合には製造容器の温度が多少変わってもpHモニター部の温度が同じであれば、pHは変わらないと当初は考えられた。しかし、実際にはFig. 10に示すように、製造終了時にpHをモニターしつつオイルバスを冷却し製造容器温度を下げるとpHは上昇した。しかも、pH上昇程度はケースにより異

なった。図の3例では、冷却速度は全く同じではないが、25℃のプロットを除けば1プロットの間隔は4～5分で大差はない。Fig. 11は、安定したゾルを室温まで冷却したものをpHモニターしながらオイルバス温度を上げた場合のpHを3分間隔でプロットしたものである。25℃まで20秒で急冷する場合、製造容器内温度が50℃になるまでは同じ値を示すが、それ以上になると順次モニター部のpHは低下することがわかる。これらのことから、ゾルが高温での状態から25℃での平衡状態に変化するには時間が必要で、約50℃以上のゾルの場合には20秒以上を要することがわかる。しかし、Fig. 10の3例のうち変化率の最大のケースでも、制御温度95℃の付近でのpH変化は1℃につき約0.006である。この場合でも、通常の製造容器内温度の制御範囲(±0.5℃)では、pHに0.003の変化を与えるにすぎず、pH制御上は特に支障を与えないことがわかる。

3.2 冷却時間の効果

前項の検討で明らかのように、95℃のゾルを25℃に冷却し25℃での平衡状態に到達せしめるには20秒以上の時間を要する。また、20秒で急冷した場合と平衡に達したあとのpHの差はFig. 10および11に示すように通常0.1～0.2である。これらの図には示していないが、ゾルの製造条件によっては、それは好ましくない製造条件ではあるがpHの差が0.4になる場合もある。一方、装置の方の条件から、製造容器からpHモニター部までの輸送時間は、運転開始時に20秒に定めるが、チューブポンプの能力が途中で低下し、長くなる可能性もある。それ故、性質の安定した95℃のゾルを、20秒間でpHモニター部に輸送している定常状態から、循環系に閉じこめ、時間の経過によるpHの上昇を測定した。Fig. 12はその結果である。これより、25℃に冷却した後でのpH変化は緩慢で、平衡に達するには約3時間かかること、また、1分後の変化は0.01であることがわかる。従って、輸送時間が定常状態の20秒から仮りに6秒長くなったとしてもモニターすべきpHの上昇は0.001にすぎず、制御上は問題とならないことがわかる。

4. pH電極の処理

本装置で製造する燃料核製造用原料ゾルは非常に濃厚なもので、水を加えても希硝酸を加えても粒子が一時的に凝結する。その程度は、ゾルの濃度が高い場合、水よりもむしろ希硝酸の方が高い。しかし、薄めたゾルは希硝酸に溶解される。それ故、当初、電極は水洗後約4mol/lの希硝酸に約3時間つけた後再び水洗していた。この処理を行った電極は、数日間ゾルにつけておいても安定な指示を行い、かつ、1回の洗浄の前後の再現性は確保された。しかし、数回の洗浄を経験すると、応答が鈍くなり再現性も得られなくなることがわかった。それは、洗浄時に凝結したゾル粒子の1部が電極のピンホールに残留するためと考えられた。結局、水洗後希硝酸につける時間を約1日まで延長して粒子の分散・溶解を促した後再洗浄し、電極内の電解液(AgClを飽和したKCl 248 g/l溶液)を入換えることが、安定な指示を得るための洗浄条

なった。図の3例では、冷却速度は全く同じではないが、25℃のプロットを除けば1プロットの間隔は4～5分で大差はない。Fig. 11は、安定したゾルを室温まで冷却したものをpHモニターしながらオイルバス温度を上げた場合のpHを3分間隔でプロットしたものである。25℃まで20秒で急冷する場合、製造容器内温度が50℃になるまでは同じ値を示すが、それ以上になると順次モニター部のpHは低下することがわかる。これらのことから、ゾルが高温での状態から25℃での平衡状態に変化するには時間が必要で、約50℃以上のゾルの場合には20秒以上を要することがわかる。しかし、Fig. 10の3例のうち変化率の最大のケースでも、制御温度95℃の付近でのpH変化は1℃につき約0.006である。この場合でも、通常の製造容器内温度の制御範囲(±0.5℃)では、pHに0.003の変化を与えるにすぎず、pH制御上は特に支障を与えないことがわかる。

3.2 冷却時間の効果

前項の検討で明らかのように、95℃のゾルを25℃に冷却し25℃での平衡状態に到達せしめるには20秒以上の時間を要する。また、20秒で急冷した場合と平衡に達したあとのpHの差はFig. 10および11に示すように通常0.1～0.2である。これらの図には示していないが、ゾルの製造条件によっては、それは好ましくない製造条件ではあるがpHの差が0.4になる場合もある。一方、装置の方の条件から、製造容器からpHモニター部までの輸送時間は、運転開始時に20秒に定めるが、チューブポンプの能力が途中で低下し、長くなる可能性もある。それ故、性質の安定した95℃のゾルを、20秒間でpHモニター部に輸送している定常状態から、循環系に閉じこめ、時間の経過によるpHの上昇を測定した。Fig. 12はその結果である。これより、25℃に冷却した後でのpH変化は緩慢で、平衡に達するには約3時間かかること、また、1分後の変化は0.01であることがわかる。従って、輸送時間が定常状態の20秒から仮りに6秒長くなったとしてもモニターすべきpHの上昇は0.001にすぎず、制御上は問題とならないことがわかる。

4. pH電極の処理

本装置で製造する燃料核製造用原料ゾルは非常に濃厚なもので、水を加えても希硝酸を加えても粒子が一時的に凝結する。その程度は、ゾルの濃度が高い場合、水よりもむしろ希硝酸の方が高い。しかし、薄めたゾルは希硝酸に溶解される。それ故、当初、電極は水洗後約4mol/lの希硝酸に約3時間つけた後再び水洗していた。この処理を行った電極は、数日間ゾルにつけておいても安定な指示を行い、かつ、1回の洗浄の前後の再現性は確保された。しかし、数回の洗浄を経験すると、応答が鈍くなり再現性も得られなくなることがわかった。それは、洗浄時に凝結したゾル粒子の1部が電極のピンホールに残留するためと考えられた。結局、水洗後希硝酸につける時間を約1日まで延長して粒子の分散・溶解を促した後再洗浄し、電極内の電解液(AgClを飽和したKCl 248 g/l溶液)を入換えることが、安定な指示を得るための洗浄条

件であることがわかった。

5. ゾル製造のための実用上の問題

5.1 再現性

本装置を用いてゾルを製造する場合の再現性を調べるため、パルス注入型中和ポンプとa型の制御系 (Fig. 3a および 5a 参照) を用いてステップ中和方式により2回の ThO_2 ゾル製造実験 (T-83A および T-85A) を行った。この場合、出発 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 溶液濃度は $1.8\text{mol}/\ell$ 、Th量 0.6mol 、添加アンモニア水濃度 $8.2\text{mol}/\ell$ 、pH設定値2.70に統一し、出発液を 95°C に加熱したのち中和を開始した。2回の実験例における(a)中和率、(b)pH、(c)固体粒子率の経時変化をFig. 13に示す。2例を比較すると、初期のpH上昇過程は完全な再現性をもち、pHがはじめて設定値に達し中和ポンプが停止した時点での中和率にはほとんど差がなく48.42%と48.46%であった。中和停止後、pHは極大値を経て下降するが、その極大値は2.78と2.75で大きな差はなかった。このようなわずかな差により、熟成によるpH低下の速度に若干の差があらわれ、2回目以後の中和はFig. 13aのように異なるが、中和率が70%を越える時点にはほぼ同じ状態になり、以後は固体粒子率も同様の経過を示していることがわかる。この他、Fig. 13には示していないが、最終製品のゾル粒子の結晶子径は同じ 75\AA 、pH (25°C 平衡時)もほぼ同じ2.82と2.79であり、ゲル化時ひび入り抵抗力⁽⁸⁾も同様に良好であった。これより、本装置を用いれば、最終製品の特性のみならず途中経過においてもほぼ再現性のあるゾル製造が可能であることが確認できる。

5.2 中和ポンプの型の影響

(1) 比較実験

5.1で述べたT-83AとT-85Aの2つの実験で使用した中和ポンプはパルス注入型であるが、それを連続注入型に変えて同様の実験を行い、注入様式の差がゾル製造過程に影響するかどうかを調べた。中和速度は、パルス注入型の場合は $1.12\%/min$ であったが、連続注入型を使用した2つの実験 (T-87AとT-88A) ではその前後の 0.90 および $1.50\%/min$ で検討した。pH設定値(2.70)などの他の条件は同一にした。その結果、pHが初めて設定値に達した時の中和率は、中和速度の低い方が低く、それぞれ44.58%、46.02%であり、パルス注入型ポンプ使用の場合 (T-83AおよびT-85A) より3.8~2.4%も低い。また、第1ステップ中和時に生成した固体は、中和終了後ただちに消失し、それぞれ少なくとも50分または25分以上透明状態を続けたのち初めてゾル状を呈した。しかも、いずれの場合も、中和率が55%または62%の点で加熱熟成中に粒子が凝結し、沈殿が分離した。このように、5.1で確認された再現性は、中和ポンプの型が変わると維持されないことが明らかとなった。

上述のように、パルス注入型ポンプを使用した場合、中和速度が低くても第1中和ステップ

で到達する中和率が連続注入型の場合より高い。この点に着目して、実験 T-89A では、T-88A とほぼ同様の条件を採用したが、第 1 ステップの中和停止についてのみ異なる条件——すなわち、それを自動的に行わず、パルス注入型ポンプ使用例とほぼ同じ中和率 (49.1%) に達した時点で手動で行う条件——を導入した。その結果を、T-88A の場合と並べて示したのが Fig. 14 である。実験 T-89A では、T-88A に比べて、初回中和停止後の pH 極大値は若干高くなるが、ゾル生成による pH 低下は速く進行し第 2 ステップ以後の中和が速くなる。また、固体粒子率も速く高まるが、T-88A のように沈殿が分離することなく、パルス注入型ポンプ使用の場合と同様に中和率 85% 程度まで中和を進めることができる。この結果、ゲル化時ひび入り抵抗も秀れた良質のゾルを製造できた。Fig. 15 は、この T-89A とパルス注入型ポンプを使用した T-85A (Fig. 13) の製造経過を比較したものである。図より、中和速度および初期の pH 状態は異なっても、第 1 ステップの中和率を同じようにすると、それ以後はポンプの型式が異なっても同様の中和経過を示し、固体粒子率の増加パターンもほぼ似たものになることがわかる。また、2 例の最終製品は、 ThO_2 コロイド結晶子径は同じ 75 \AA 、pH (25°C 平衡時) もほぼ同じ 2.79 と 2.83 で、ゲル化時ひび入り抵抗も秀れ、ほぼ同質のものと考えられた。従って、中和ポンプがパルス注入型か連続注入型かによる差異は、中和の第 1 ステップつまりコロイドの核形成期には大きな影響を及ぼすが、コロイドの成長期にはあまり影響しないと推定される。

(2) 考 察

(1) で述べた中和ポンプの様式の影響の理由について次のように考察する。2.3(3) で述べたように、パルス注入型の場合、ごく短い時間に約 1.7 ml のアンモニア水が急激に注入される。そのため、そのアンモニアとの反応で生成するトリウムの水酸化物状固体は、製造容器内の全液体中に分散され、攪拌機でさらに攪拌される。一方、連続注入型では、アンモニア水注入口の先に固体が徐々に成長し、一定の大きさになると攪拌機の効果で分離され液相と共に回遊する。従って、連続注入型の方が、パルス注入型の場合に比べて、マクロ的には不均一であり、固体の集中している部分では中和率が高く pH も高いが、集中していない部分すなわち液相は中和率も低く pH も低いと考えられる。この推定は、①中和ポンプ停止後も液相リッチの部分が循環されるモニター部の pH が上昇し、停止後 pH が極大値に到達するまでの時間が輸送時間 (20 秒) に比べて明らかに長い 60 ~ 100 秒であること、また、②その到達時間は、連続注入型の方がパルス注入型の場合より長く、pH 増分も大きいこと、からも支持される。しかし、連続注入型の方が、パルス注入型に比べて、中和率の割にモニター部 pH の上昇が速く、低い中和率の段階で pH が設定値に到達するという(1)で述べた現象は、上述の不均一性では説明できず、次に述べるような別の要因を考えねばならない。

当該 pH 領域でステップ中和を進める場合、加熱は、水酸化物状固体を ThO_2 コロイド粒子に変え、その結果 pH を下げる効果をもつことは明らかである。第 1 ステップで 48 ~ 49% 中和した T-83A, -85A, -89A の例では、第 1 ステップ中和停止後ただちに水酸化物状固体の消失とゾル特有の青白色の出現とが同時に進行し、ごく短い間に pH の低下が始まる。それに対し、第 1 ステップで 44 ~ 46% しか中和しなかった T-87A, -88A では中和停止後た

だちに水酸化物状固体が消失するが、透明の状態が数十分続いたのち pH が低下し、ゾル色が出現する。また、室温で 55% 中和後 95°C に加熱した場合、約 50°C になった時に水酸化物状固体は消失して無色透明の真性溶液状になり、その 40 分後に 95°C に到達すると pH はただちに下降しはじめるがゾル特有の青白色を確認できるまでには更に 20 分の加熱を要した例もある⁽¹⁵⁾。一方、この pH 領域では、第 2 ステップ以後のステップ中和では結晶子の数がほぼ一定の状態⁽⁹⁾⁽¹¹⁾で結晶子径が増大するパターンで固体粒子率が増大する事実⁽⁹⁾⁽¹¹⁾があるので、第 2 ステップ以後の中和で生成した水酸化物状固体は、溶解したのち既に存在しているコロイド粒子上に析出すると考えられる。以上の事実から ThO₂ コロイドの核形成については、①真性溶液から核が形成する場合と、②細かく分散した水酸化物状固体が液相を経由せずに ThO₂ に転換し核となる場合、あるいは、核は液相から形成するが、微細な水酸化物状固体の共存が核形成を促進する場合の 2 つが考えられ、前者は時間がかかり後者は短時間に起こると考えられる。①・②のいずれにより核形成がなされるかは条件による。連続注入型ポンプ使用の場合、前述のように液相への固体の分散は悪いので、パルス注入型ポンプ使用の場合に比べ、中和率が 46% に到達する以前では上の②の寄与の表われ方が小さく、核形成には比較的時間を要すと考えられる。それに対して、パルス注入型の場合には、上の分類②の核形成が支配的で、第 1 中和ステップの終了前に、核形成→コロイド粒子化が進行しやすいと考えられる。このように考えれば、第 1 ステップの中和中のコロイド化の進行による pH 低下の寄与がパルス注入型の方が大きく表われることになり、前述の、分散の均一度の直接的効果だけでは説明できなかった現象をよく説明できる。

また、一たん核ができれば、水酸化物状固体→溶解→ThO₂ コロイド化(核への析出)の過程は、核形成過程に比べて速く進行し、アンモニア水注入による水酸化物状固体の分散度の影響をあまり受けないと考えられる。これより、Fig. 15 の 2 例において、第 2 中和ステップ以後の中和がポンプの型によりあまり差がないことも説明できる。さらに、Fig. 14 の連続注入型ポンプを使用した 2 例において、第 1 ステップの中和率を Fig. 13 のパルス注入型ポンプ使用例と同程度まで高めた方 (T-89A) がコロイド化が速く進んだのは、わずか 3% ではあるが余計に中和したことにより、水酸化物状固体をより多く分散し、核形成を促進した結果であると説明できる。なお、より低い pH 下での加熱熟成は粒子の凝結を促す⁽¹¹⁾ので、Fig. 14 の他の例 (T-88A) では、それと同類の効果により、固体粒子率が高まらないうちに粒子が凝結・分離したといえる。

5.3 制御方式の影響

中和制御記録系に用いた a, b 両型の記録調節計のうち、b 型の方では、機構上設定値に幅がないので、中和ポンプの制御は文字どおり pH 指示値と設定値の高低の判断で行われる。しかし、旧式の a 型の場合、1 個の設定に対して 2 個の接点——すなわち指示値が設定値より低いと ON になる接点と高いと ON になる接点(例えば Fig. 5a における 2A と 2B)——が動作している。しかも、それらは、同一の機械的機構で動作するが、必然的に前者の方が低い指示値の時に ON になる機構になっている。本装置で使用した条件では、pH 設定値としては 0.05

の差となっている。例えば、中和ポンプONでpHが上昇中の期間では、2A接点がOFFになるpHより0.05高いpHで2B接点がONになる。また、その反対に、中和ポンプOFFでpH下降中の期間では、2B接点がOFFになるpHより0.05低いpHで2A接点がONになる。従って、丁度2.3(2)-(b)-(i)で述べたような制御をpH設定幅0.05で行っていることになる。(本報告の中では、a型記録計を用いた場合、上述の低い方の値を設定値として記述している。)

上述のように設定値に幅のある場合とない場合とで状態が変わるかどうかをFig. 13~15に示した例と同様の条件で比較実験した結果がFig. 16である。図において、T-90Aの実験はa型の制御系を用いpH設定値2.72で、T-100Aの例はb型の制御系を用いpH設定値2.75で実験し、いずれも連続注入型ポンプを用い、第1ステップは中和率約50%の時点で手動停止している。図より、0.05の設定値の幅の有無は、このpH領域ではあまり大きな影響を与えないことがわかる。

しかし、b型の制御系を用いて、2.3(2)-(b)-(i)で述べた鋸歯状の制御を大きな設定幅——例えば2.75と2.92の間——で行う場合と、Fig. 16のT-100Aの例のように、2.75の1点で制御する場合とでは、ゾルの性質は異なってくる⁽¹⁵⁾。

5.4 中和終了時の判断

ThO₂ゾルの場合、pH設定値2.70~2.75のステップ中和方式で製造したゾルは、2.70~3.10の範囲にpHを変えてもゾルとして安定である⁽¹²⁾。それ故、Fig. 13, 15および16で示したような方法で製造する場合、中和速度の比較的大きいポンプを使用してもpHが上がりすぎてゾルを不安定にし、沈殿を分離したりすることは少ない。しかし、中和速度が著しく大きい場合、あるいはステップ中和を無限に続ける場合には沈殿分離が起こる。著者らは、安定でゲル化時ひび入り抵抗力の秀れた良質ThO₂ゾルを造る場合、pH設定値に応じた中和速度を選び、ステップ中和の間隔が60分を越えた場合に中和を終了する終点判定法により満足のいく結果を得ている。すなわち、pH設定値2.75付近の一段設定法では1.5%/min、多段設定法の最終段階でのpH設定値が3.1付近の場合には0.3%/minの中和速度までの経験を持っている。

ThO₂-UO₃混合ゾルの場合、U共存のため凝結性が強く、ゾルが安定なpH領域はせまく3.05付近に極限される。また、中和速度の小さいポンプを使用しても、中和間隔が60分になる以前に沈殿が分離することがある。しかし、ゲル化時ひび入り抵抗力はThO₂ゾルに比べて秀れており、ステップ中和を長く続ける必要はない⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。そのため、著者らは、中和間隔が30分のところで中止することで、満足のいく結果を得ている。

6. ま と め

(1) ゾルゲル法でトリウム系燃料核を製造する場合の原料となるThO₂ゾルおよびThO₂-UO₃混合ゾルをアンモニア添加法により製造する場合、自動的にその中和過程のpHを制御する方

の差となっている。例えば、中和ポンプONでpHが上昇中の期間では、2A接点がOFFになるpHより0.05高いpHで2B接点がONになる。また、その反対に、中和ポンプOFFでpH下降中の期間では、2B接点がOFFになるpHより0.05低いpHで2A接点がONになる。従って、丁度2.3(2)-(b)-(i)で述べたような制御をpH設定幅0.05で行っていることになる。(本報告の中では、a型記録計を用いた場合、上述の低い方の値を設定値として記述している。)

上述のように設定値に幅のある場合とない場合とで状態が変わるかどうかをFig. 13~15に示した例と同様の条件で比較実験した結果がFig. 16である。図において、T-90Aの実験はa型の制御系を用いpH設定値2.72で、T-100Aの例はb型の制御系を用いpH設定値2.75で実験し、いずれも連続注入型ポンプを用い、第1ステップは中和率約50%の時点で手動停止している。図より、0.05の設定値の幅の有無は、このpH領域ではあまり大きな影響を与えないことがわかる。

しかし、b型の制御系を用いて、2.3(2)-(b)-(i)で述べた鋸歯状の制御を大きな設定幅——例えば2.75と2.92の間——で行う場合と、Fig. 16のT-100Aの例のように、2.75の1点で制御する場合とでは、ゾルの性質は異なってくる⁽¹⁵⁾。

5.4 中和終了時の判断

ThO₂ゾルの場合、pH設定値2.70~2.75のステップ中和方式で製造したゾルは、2.70~3.10の範囲にpHを変えてもゾルとして安定である⁽¹²⁾。それ故、Fig. 13, 15および16で示したような方法で製造する場合、中和速度の比較的大きいポンプを使用してもpHが上がりすぎてゾルを不安定にし、沈殿を分離したりすることは少ない。しかし、中和速度が著しく大きい場合、あるいはステップ中和を無限に続ける場合には沈殿分離が起こる。著者らは、安定でゲル化時ひび入り抵抗力の秀れた良質ThO₂ゾルを造る場合、pH設定値に応じた中和速度を選び、ステップ中和の間隔が60分を越えた場合に中和を終了する終点判定法により満足のいく結果を得ている。すなわち、pH設定値2.75付近の一段設定法では1.5%/min、多段設定法の最終段階でのpH設定値が3.1付近の場合には0.3%/minの中和速度までの経験を持っている。

ThO₂-UO₃混合ゾルの場合、U共存のため凝結性が強く、ゾルが安定なpH領域はせまく3.05付近に極限される。また、中和速度の小さいポンプを使用しても、中和間隔が60分になる以前に沈殿が分離することがある。しかし、ゲル化時ひび入り抵抗力はThO₂ゾルに比べて秀れており、ステップ中和を長く続ける必要はない⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。そのため、著者らは、中和間隔が30分のところで中止することで、満足のいく結果を得ている。

6. ま と め

(1) ゾルゲル法でトリウム系燃料核を製造する場合の原料となるThO₂ゾルおよびThO₂-UO₃混合ゾルをアンモニア添加法により製造する場合、自動的にその中和過程のpHを制御する方

式で、ステップ中和あるいは連続中和を進めうる『pH制御型ゾル製造装置』を製作した。

(2) 本『pH制御型ゾル製造装置』の機能を紹介し、それを実用に供する場合に当面する問題に回答を与え、明解な説明を与えた。

(3) ゾル中のコロイド粒子の核形成および粒子成長の過程について考察し、核形成期においてはパルス注入型中和ポンプを使用する方が望ましいことを明らかにした。

謝 辞

本装置の製作にあたってpHモニター部および極細冷却管を作製して下さった本研究所ガラス工作部門の諸氏に感謝致します。

参 考 文 献

- (1) 例えば, P. A. Haas : ORNL-TM-3978 (1972)
- (2) 例えば, J. P. McBride (compiler) : ORNL-3874 (1966)
- (3) 例えば, B. C. Finney and P. A. Haas : ORNL-4802 (1972)
- (4) T. A. Gens : ORNL-TM-1508 (1966)
- (5) E. Zimmer, P. Naefe and H. Ringel : Trans. A. N. S., **20**, 591 (1975)
- (6) H. D. Ringel and E. Zimmer : Trans. A. N. S., **27**, 292 (1977)
- (7) H. D. Ringel and E. Zimmer : Nucl. Technol., **45**, 287 (1979)
- (8) 山岸, 高橋, 白鳥, 柴 : JAERI-1271 (1981)
- (9) 同上 : 昭和53年日本原子力学会年会予稿集 (1978) E39.
- (10) 高橋, 山岸, 柴 : 昭和54年日本原子力学会年会予稿集 (1979) H18.
- (11) 山岸, 高橋, 柴 : 同上, H19.
- (12) 同上 : 昭和55年日本原子力学会年会予稿集 (1980) G36.
- (13) 高橋, 山岸, 柴 : 同上, G35.
- (14) 同上 : 昭和56年日本原子力学会年会予稿集 (1981) H24.
- (15) 山岸, 高橋, 柴 : 未発表

式で、ステップ中和あるいは連続中和を進めうる『pH制御型ゾル製造装置』を製作した。

(2) 本『pH制御型ゾル製造装置』の機能を紹介し、それを実用に供する場合に当面する問題に回答を与え、明解な説明を与えた。

(3) ゾル中のコロイド粒子の核形成および粒子成長の過程について考察し、核形成期においてはパルス注入型中和ポンプを使用する方が望ましいことを明らかにした。

謝 辞

本装置の製作にあたってpHモニター部および極細冷却管を作製して下さった本研究所ガラス工作部門の諸氏に感謝致します。

参 考 文 献

- (1) 例えば, P. A. Haas : ORNL-TM-3978 (1972)
- (2) 例えば, J. P. McBride (compiler) : ORNL-3874 (1966)
- (3) 例えば, B. C. Finney and P. A. Haas : ORNL-4802 (1972)
- (4) T. A. Gens : ORNL-TM-1508 (1966)
- (5) E. Zimmer, P. Naefe and H. Ringel : Trans. A. N. S., **20**, 591 (1975)
- (6) H. D. Ringel and E. Zimmer : Trans. A. N. S., **27**, 292 (1977)
- (7) H. D. Ringel and E. Zimmer : Nucl. Technol., **45**, 287 (1979)
- (8) 山岸, 高橋, 白鳥, 柴 : JAERI-1271 (1981)
- (9) 同上 : 昭和53年日本原子力学会年会予稿集 (1978) E39.
- (10) 高橋, 山岸, 柴 : 昭和54年日本原子力学会年会予稿集 (1979) H18.
- (11) 山岸, 高橋, 柴 : 同上, H19.
- (12) 同上 : 昭和55年日本原子力学会年会予稿集 (1980) G36.
- (13) 高橋, 山岸, 柴 : 同上, G35.
- (14) 同上 : 昭和56年日本原子力学会年会予稿集 (1981) H24.
- (15) 山岸, 高橋, 柴 : 未発表

式で、ステップ中和あるいは連続中和を進めうる『pH制御型ゾル製造装置』を製作した。

(2) 本『pH制御型ゾル製造装置』の機能を紹介し、それを実用に供する場合に当面する問題に回答を与え、明解な説明を与えた。

(3) ゾル中のコロイド粒子の核形成および粒子成長の過程について考察し、核形成期においてはパルス注入型中和ポンプを使用する方が望ましいことを明らかにした。

謝 辞

本装置の製作にあたってpHモニター部および極細冷却管を作製して下さった本研究所ガラス工作部門の諸氏に感謝致します。

参 考 文 献

- (1) 例えば, P. A. Haas : ORNL-TM-3978 (1972)
- (2) 例えば, J. P. McBride (compiler) : ORNL-3874 (1966)
- (3) 例えば, B. C. Finney and P. A. Haas : ORNL-4802 (1972)
- (4) T. A. Gens : ORNL-TM-1508 (1966)
- (5) E. Zimmer, P. Naefe and H. Ringel : Trans. A. N. S., **20**, 591 (1975)
- (6) H. D. Ringel and E. Zimmer : Trans. A. N. S., **27**, 292 (1977)
- (7) H. D. Ringel and E. Zimmer : Nucl. Technol., **45**, 287 (1979)
- (8) 山岸, 高橋, 白鳥, 柴 : JAERI-1271 (1981)
- (9) 同上 : 昭和53年日本原子力学会年会予稿集 (1978) E39.
- (10) 高橋, 山岸, 柴 : 昭和54年日本原子力学会年会予稿集 (1979) H18.
- (11) 山岸, 高橋, 柴 : 同上, H19.
- (12) 同上 : 昭和55年日本原子力学会年会予稿集 (1980) G36.
- (13) 高橋, 山岸, 柴 : 同上, G35.
- (14) 同上 : 昭和56年日本原子力学会年会予稿集 (1981) H24.
- (15) 山岸, 高橋, 柴 : 未発表

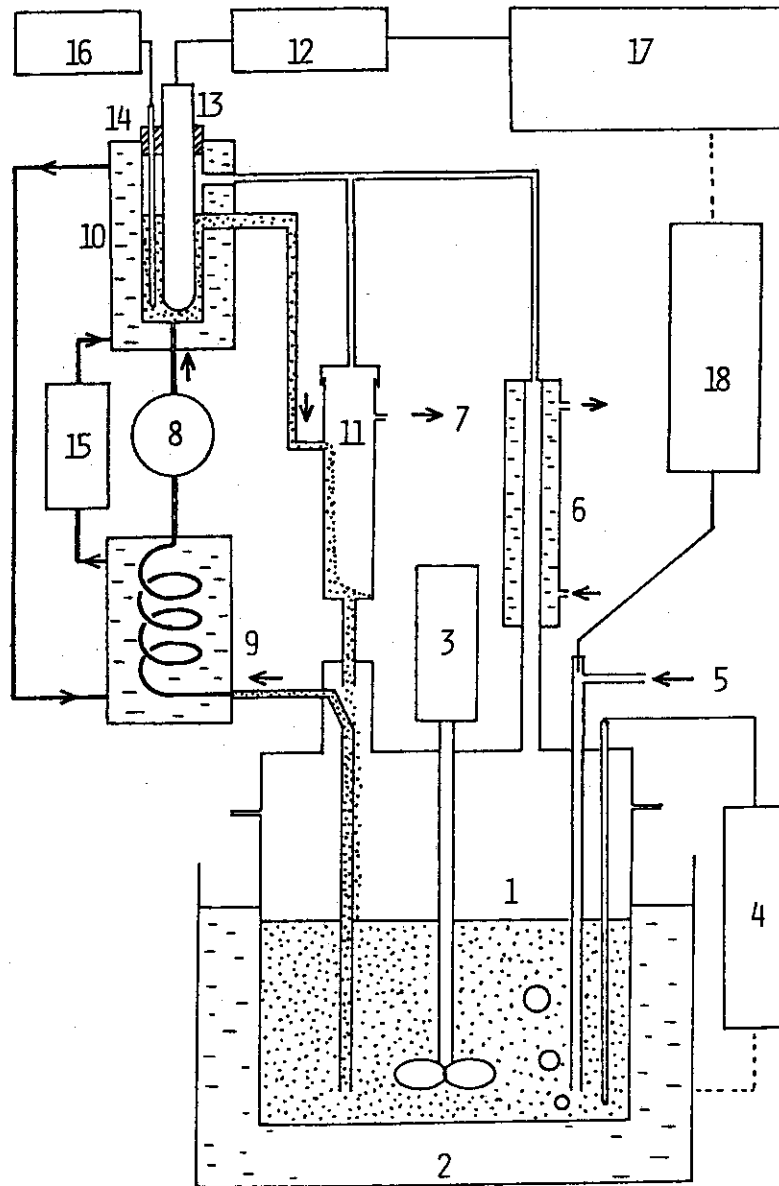


Fig.1 Apparatus.

(1): production vessel, (2): oil bath, (3): stirrer, (4): temperature controller, (5): argon gas inlet, (6): condenser, (7): argon gas outlet, (8): tube pump, (9): ultra-narrow cooling tube, (10): pH-monitoring section, (11): sampling section, (12): pH meter, (13): pH electrode, (14): thermocouple, (15): water bath, (16): recorder, (17): controlling system, (18): neutralization pump.

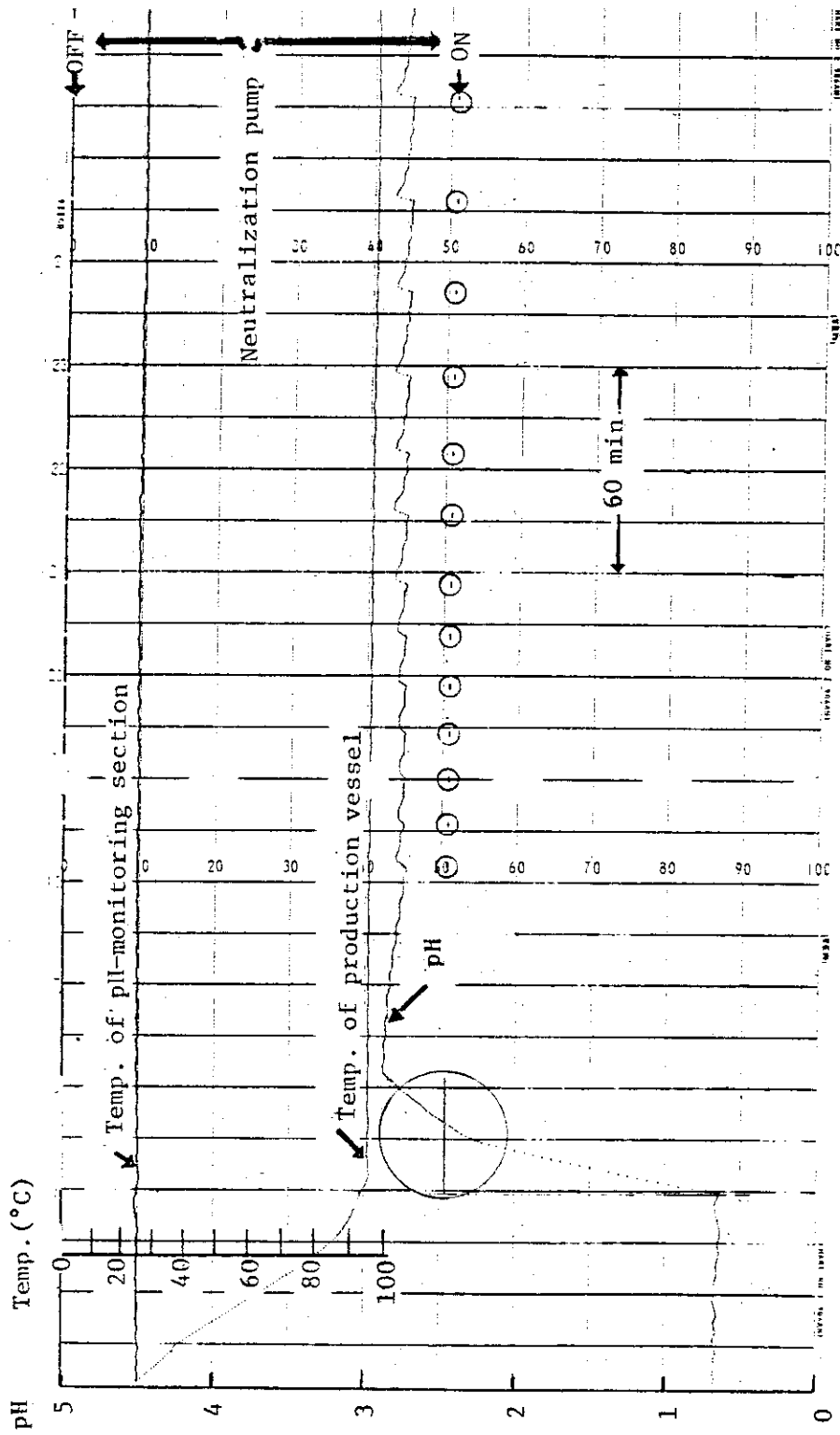


Fig.2 Recorder chart for a ThO₂ sol production.
(controlling system: b-type)

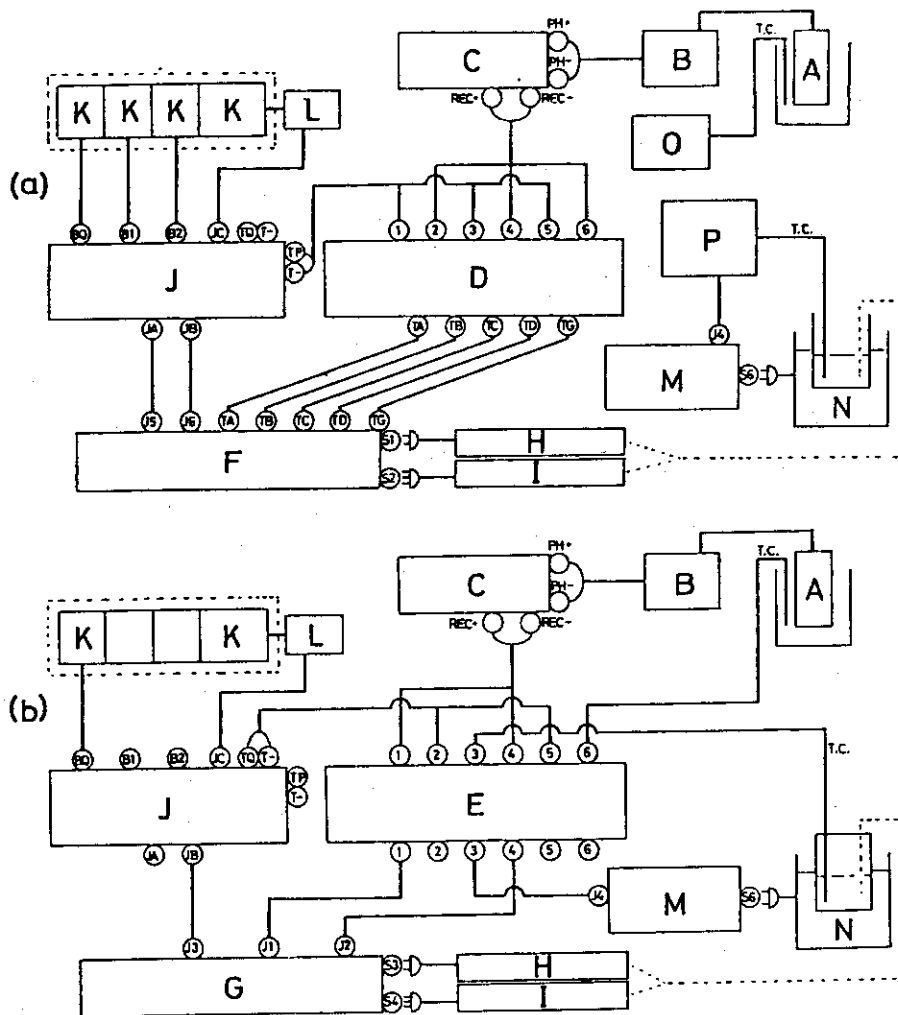


Fig.3 Block diagrams of controlling systems. (a): a-type, (b): b-type. (A): pH electrode, (B): pH meter, (C): pH meter—recorder interface, (D): a-type controller, (E): b-type controller, (F): a-type relay circuit for controlling neutralization pumps, (G): b-type relay circuit for controlling neutralization pumps, (H): high rate neutralization pump, (I): low rate neutralization pump, (J): circuits for controlling neutralization-step-recorders and timers, (K): timer, (L): printer, (M): relay circuit for controlling oil bath, (N): oil bath, (O): recorder, (P): temperature controller.

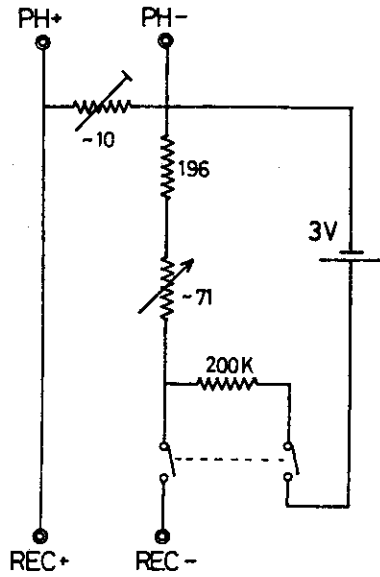


Fig.4 Interface between pH meter and recorder.

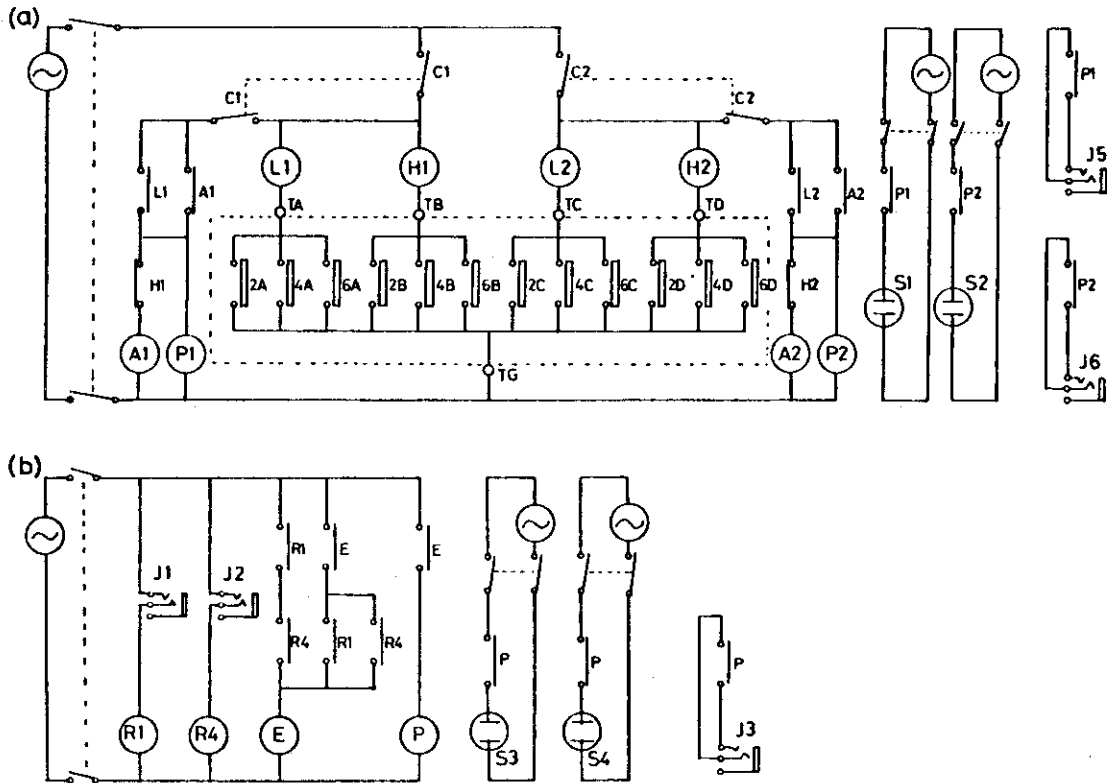


Fig.5 Relay circuits for controlling neutralization pumps. (a): a-type, (b): b-type.

A1, A2, L1, L2, H1, H2, P1, P2, R1, R4, E, P: relay. C1, C2: switch. S1-S4: plug receptacle. (S1 and S3 are for a high rate neutralization pump, and S2 and S4 for a low rate one.) J1-J6: jack. (J1 and J2 are connected to the respective No.1- and No.4-normally-open-contacts of the b-type controller. J3 is done to JA or JB in fig.6, and J5 and J6 are to JA and JB, respectively.)

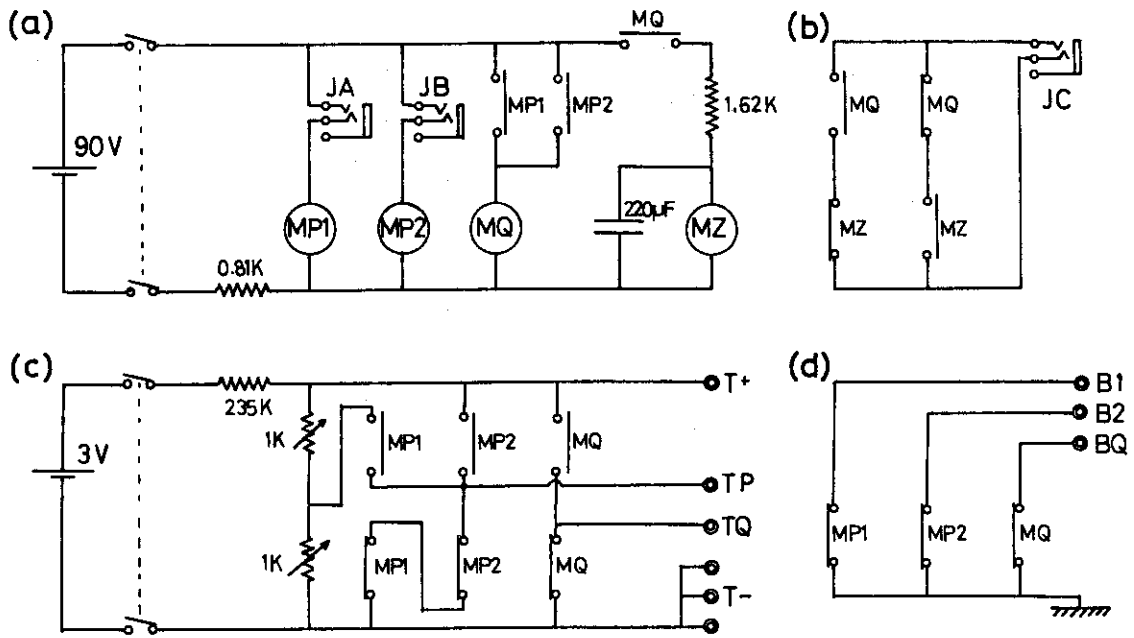


Fig.6 Circuits for controlling neutralization-step-recorders and timers.

(a): for micro-relay operation, (b): for controlling printer,

(c): for recording neutralization-steps, (d): for controlling timers.

MP1, MP2, MQ: micro-relay (DC48V, 5300Ω, 7mA). MZ: micro-relay (DC48V, 5300Ω, 5mA). J3: jack.

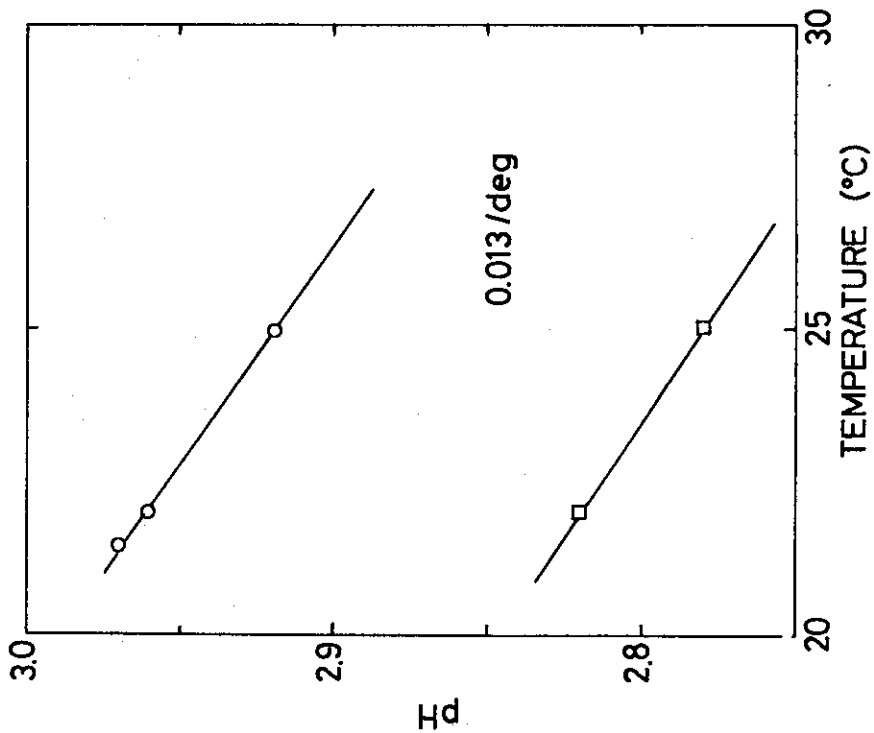


Fig.7 Dependence of ThO_2 sol pH on temperature.

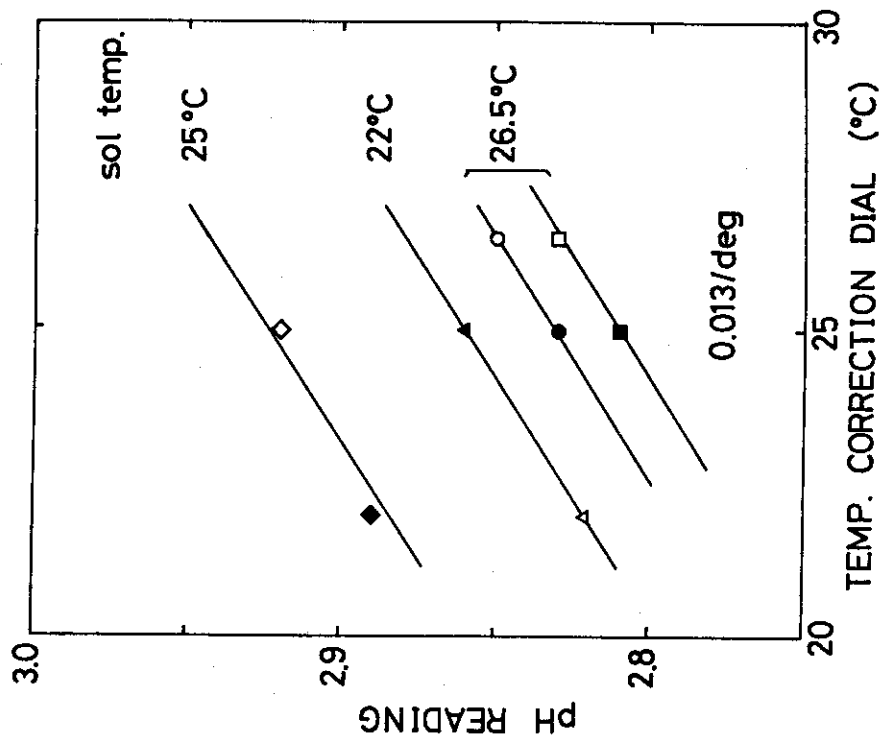


Fig.8 Shift of pH-readings caused by misadjusting the temperature correction dial of pH meter.

(open symbol:true value, solid symbol:shifting value)

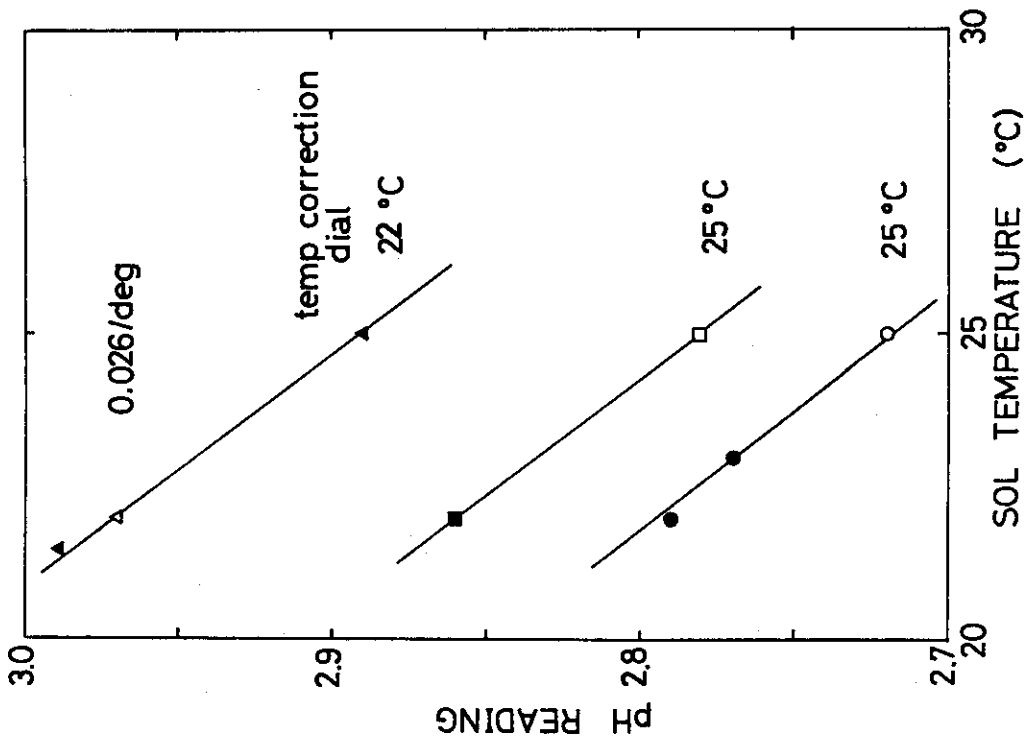


Fig.9 Shift of pH-readings caused by sol temperature deviating from a value indicated by temperature correction dial of pH meter. (open symbol: true value, solid symbol: shifting value.)

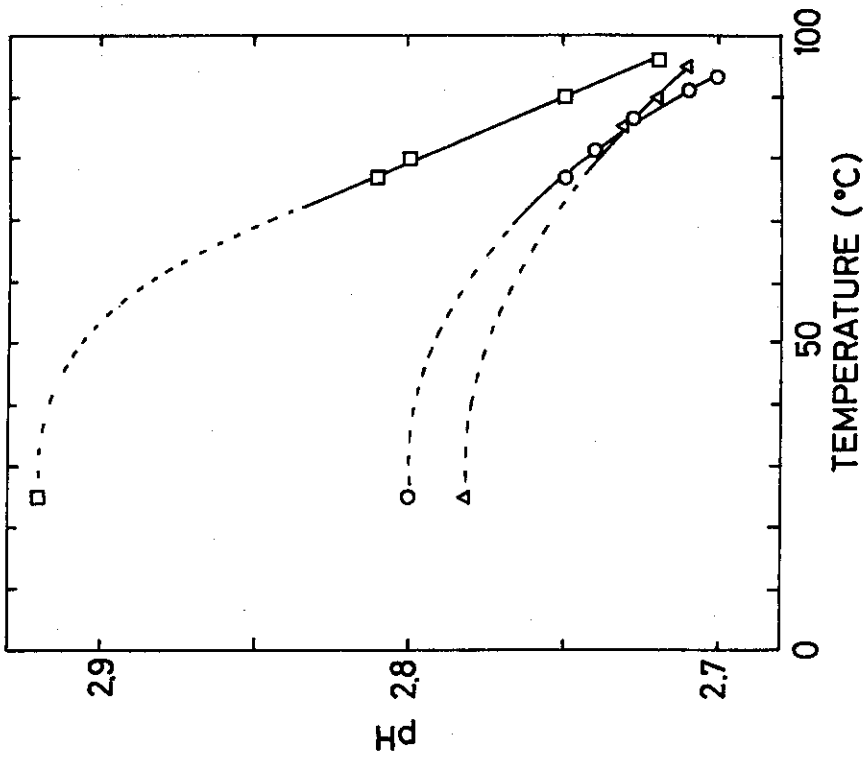


Fig.10 Increase of 25 °C-monitored pH caused by lowering production vessel temperatures. (Time intervals between neighboring measurements except at 25 °C: 4-5 min.)

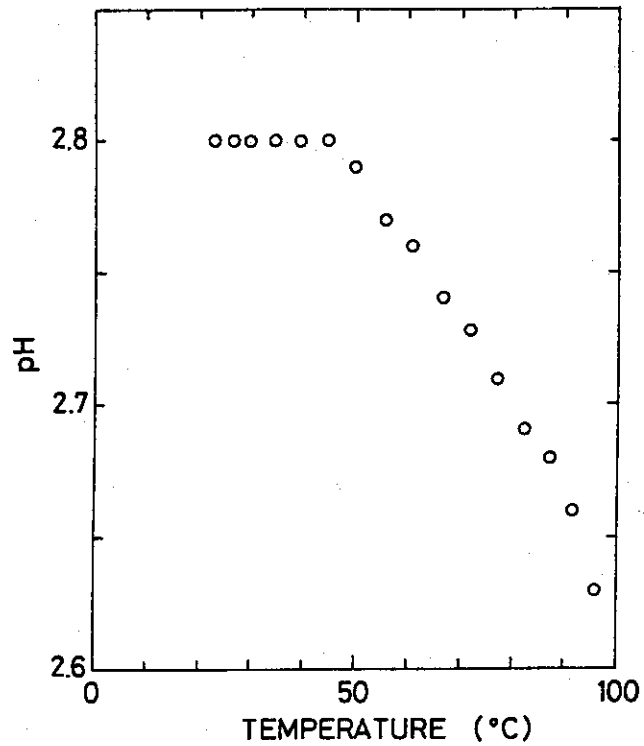


Fig.11 Decrease of 25°C-monitored pH caused by raising production vessel temperatures. (Time intervals between neighboring measurements: 3 min.)

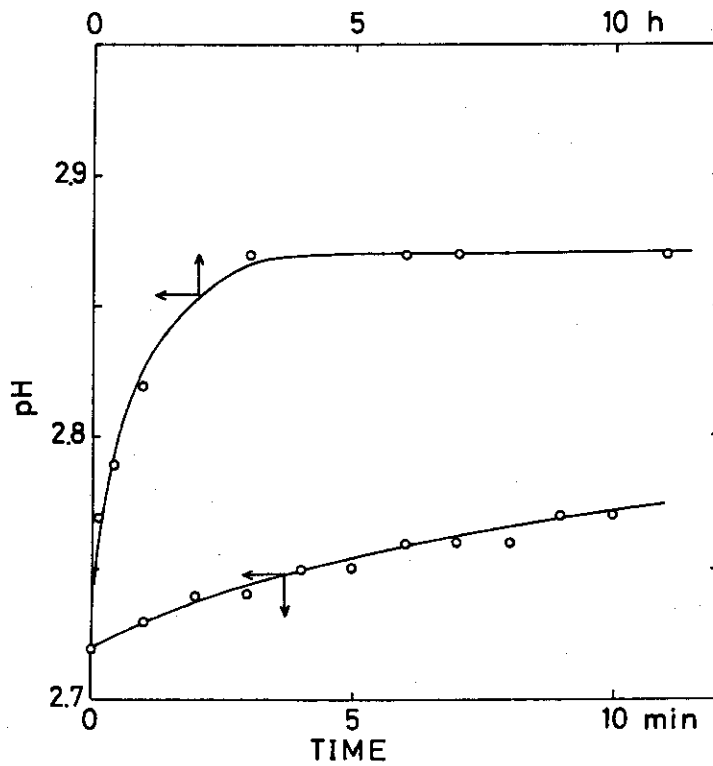


Fig.12 Change of pH of a ThO₂ sol after cooling from 95°C to 25°C for 20 sec.

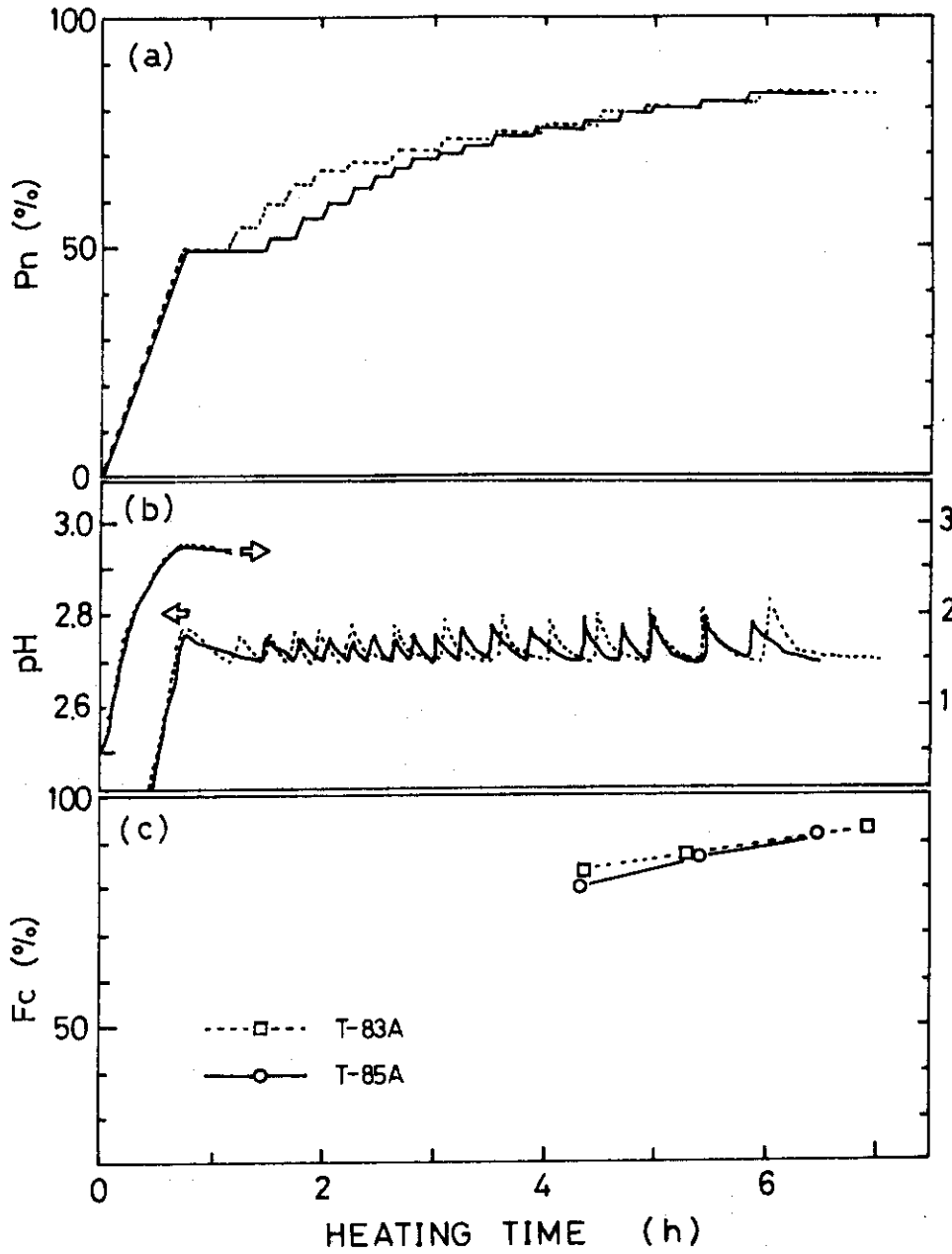


Fig.13 Histories of ThO_2 sols produced by using a pulse-mode-injection pump operated with a-type controlling system for stepwise neutralizing with pH-setting of 2.70.

(Pn: partial neutralization, Fc: colloid particle fraction.)

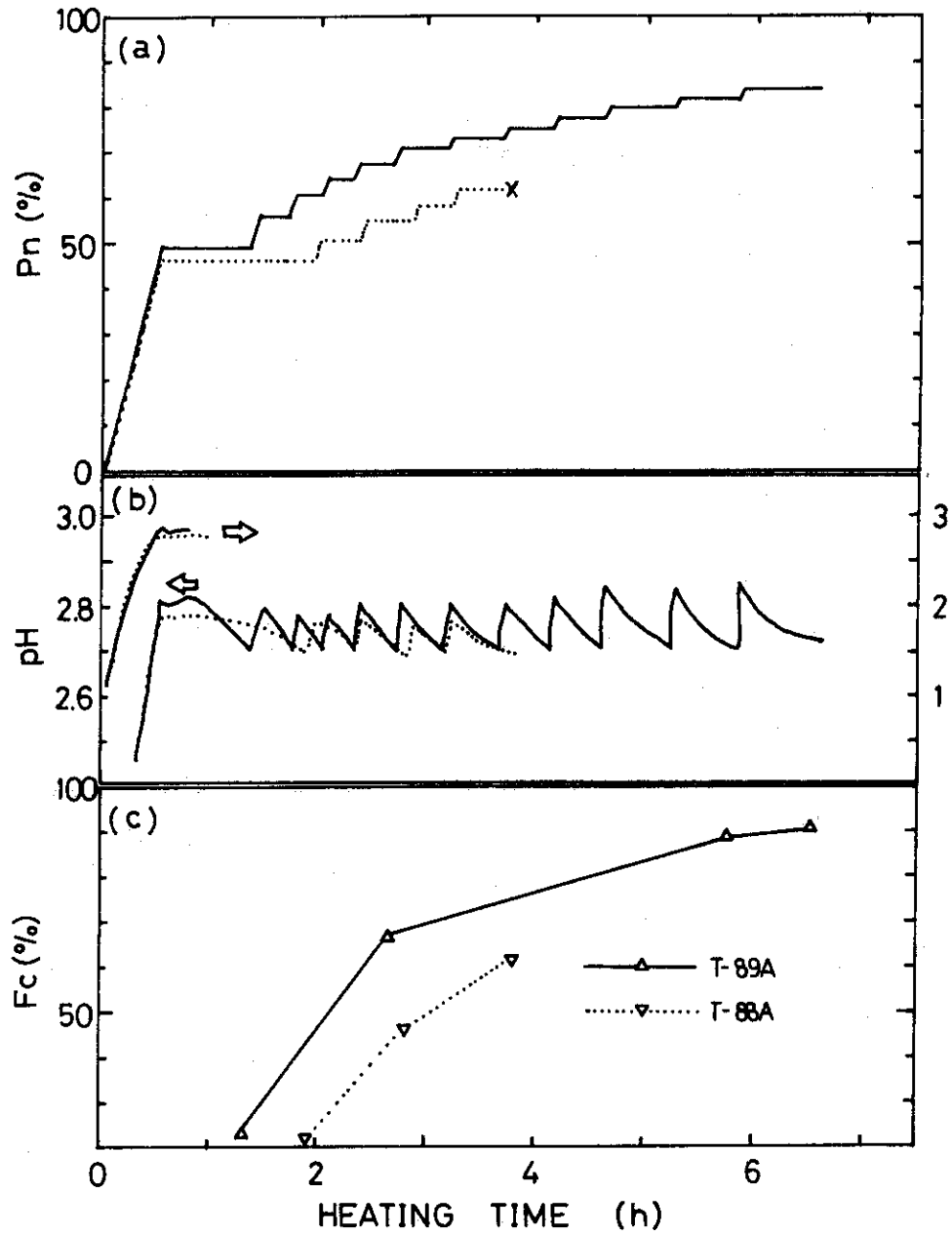


Fig.14 Histories of ThO_2 sols produced by using a continuous-injection pump operated with a-type controlling system for stepwise neutralizing with pH-setting of 2.70. The first step neutralization was automatically stopped at the pH-setting in the experiment T-88A but manually at the partial neutralization of 49.1% in T-89A. In T-88A, precipitation occurred at the time indicated by "x" in the figure.

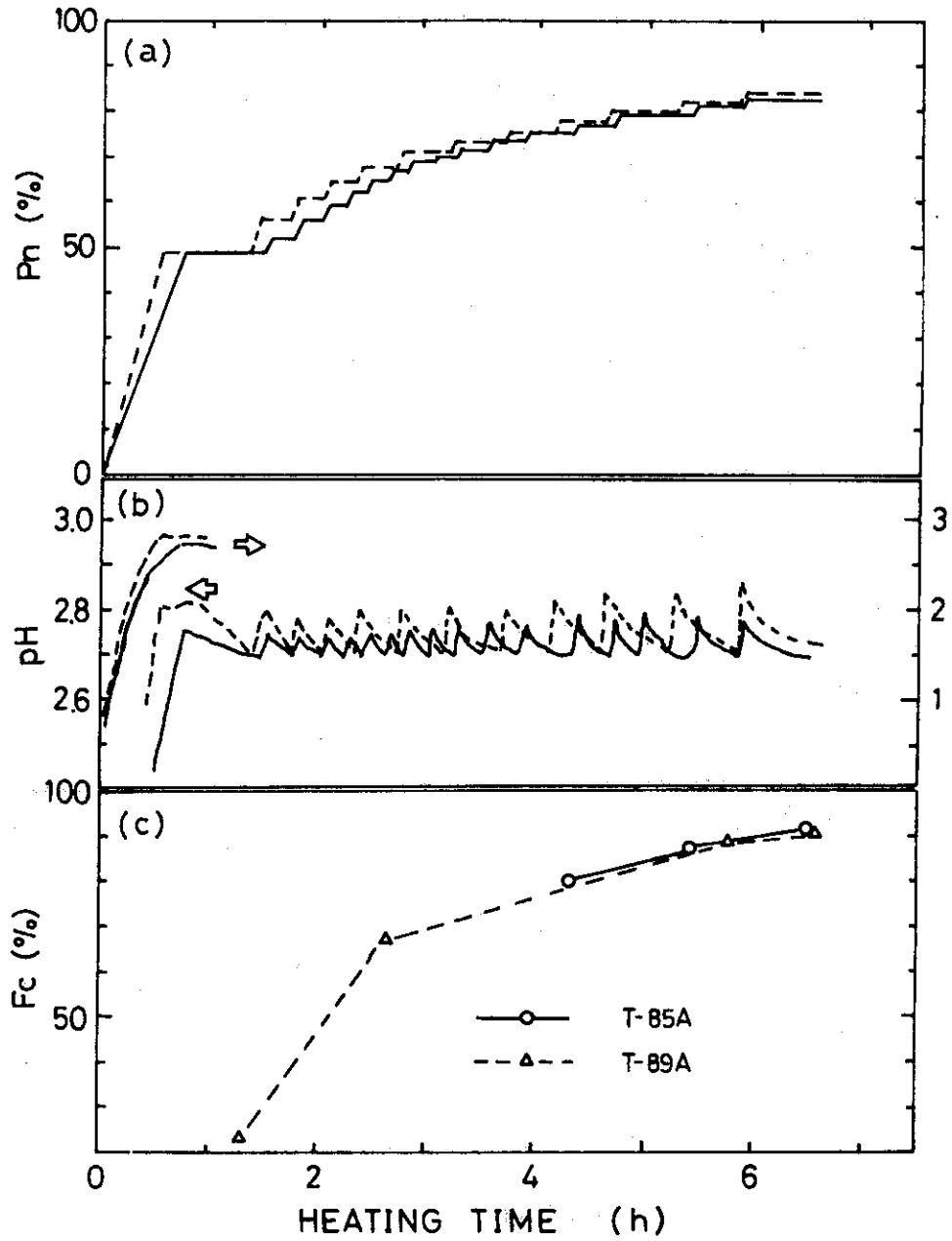


Fig.15 Comparison between the experiment T-85A shown in fig.13 and T-89A in fig.14. Each production history is similar to the other after the second step neutralization.

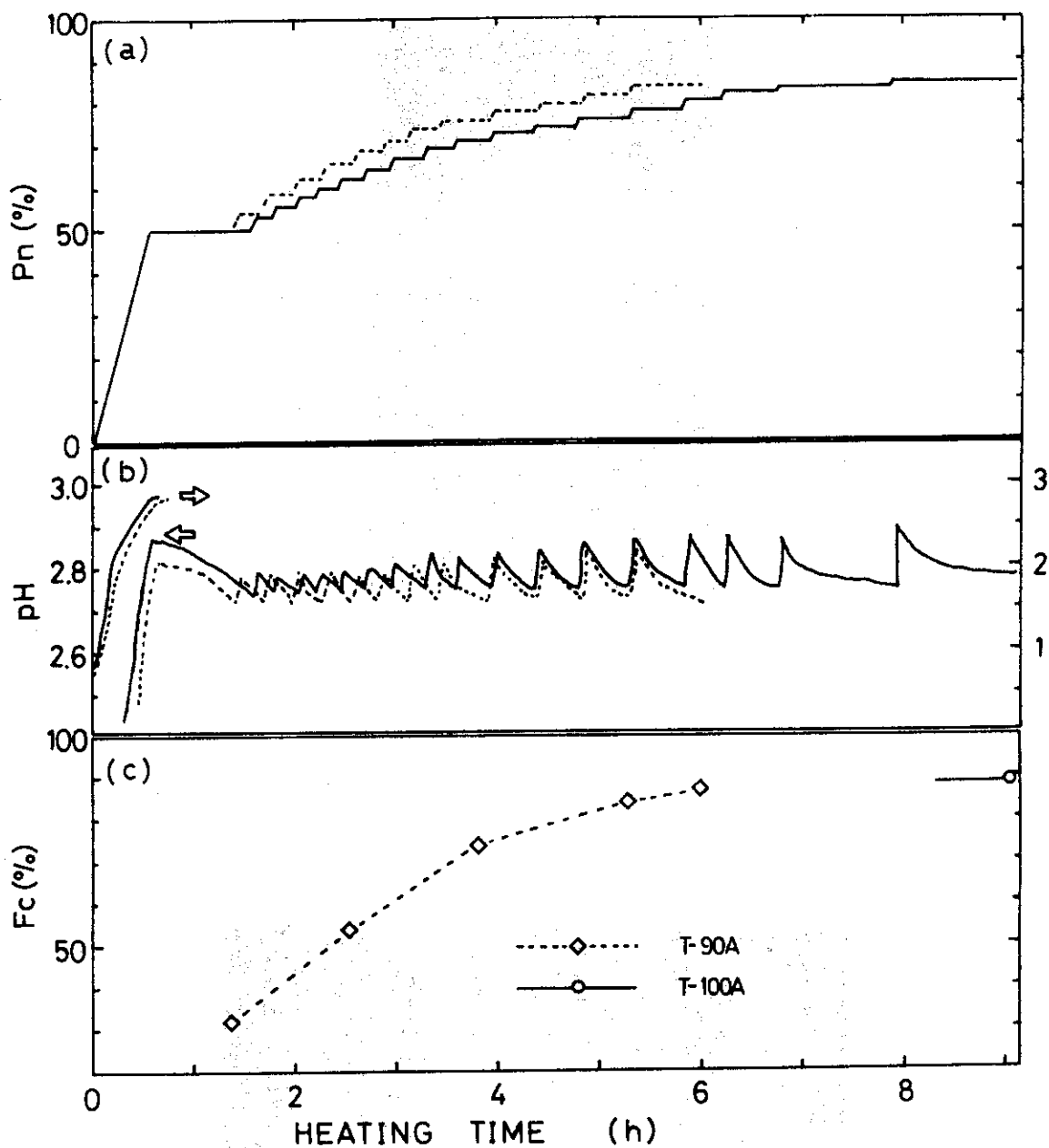
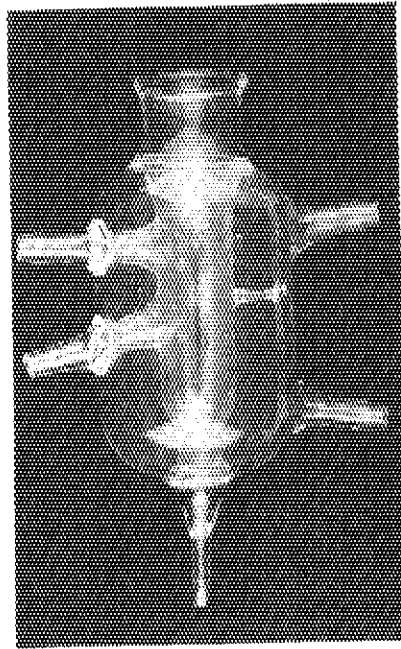
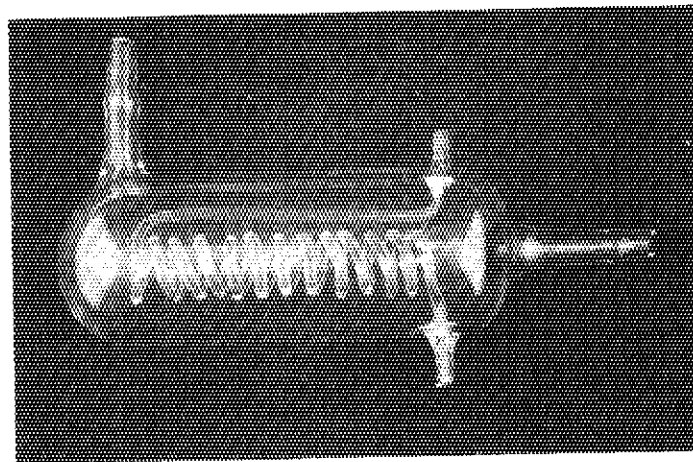


Fig.16 Histories of ThO_2 sols produced by using a- and b-type controlling systems to operate continuous-injection pumps, where stepwise neutralizing was carried out with the respective pH-settings of 2.72 and 2.75. (In T-90A the a-type is used and in T-100A the b-type done.)



5cm

Photo.1 pH-monitoring section.



5cm

Photo.2 Ultra-narrow cooling tube specially made of glass.