

本資料は 〇/年 〇月 〇日付けで登録区分、
変更する。

[技術情報室]

金属塩造粒過程の解析に関する研究 (1)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1995年3月

慶應義塾大学

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)

この資料は、動燃事業団社内における検討を目的とする社内資料です。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

本研究についての問合せは下記をお願いします。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料事業団

東海事業所

技術開発推進部・技術管理室

登録区分
01.6.20
変更表示

社内資料
PNC PJ1636 95-001
1995年3月

金属塩造粒過程の解析に 関する研究 (1)

徳岡 直静*, 鳥居 直樹*, 小林 守*

要 旨

本研究では、硝酸セリウム水溶液の液滴が脱硝反応を伴いながら、二酸化セリウムの固体粒子に変化する造粒過程を解明するために、周囲空気温度および試料中のセリウムの初濃度が液滴の温度、形状、組成の時系列変化、粒子内部の微視的構造、反応時間に与える影響を明らかにした。

実験には懸垂法を用い、試料の初濃度は10 g/lから400 g/l、周囲空気温度は423Kから723Kの範囲で行った。熱電対の先端に試料を懸垂させ、これを高温気流中におき、試料の温度変化を測定した。また、これを高速ビデオで撮影し、その形状変化を観察した。組成の変化は、試料を反応途中で急冷した試料を純水に溶解させ、その溶液の硝酸イオン濃度をイオンセンサで測定することにより求めた。また、電子顕微鏡により粒子外部および内部の表面を微視的構造を観察した。脱硝による発泡開始および終了時間、外皮の形成終了時間は、形状変化と組成変化の実験データから測定した。

硝酸セリウム液滴の造粒過程には、予熱段階、蒸発段階、発泡段階、造粒段階の4つの段階が存在する。温度、形状、組成の各時系列データは非常によく対応しており、温度データのみで造粒過程に置ける試料の状態を把握できる可能性がある。試料初濃度の増加に伴い、温度の上昇割合は急激となり、発泡開始および終了時間、外皮の形成終了時間はいずれも短くなり、生成する粒子径は大きい。また、周囲空気温度約573K以上では、その増加に伴い脱硝反応が活発化し、生成粒子は硝酸の残留割合が低く大部分は二酸化セリウムとなる。その粒子構造は結晶構造に近づき、粒子の強度も強い。また約573K以下では脱硝反応は緩やかで発泡開始および終了時間、外皮の形成終了時間は短くなり、生成粒子には水分および硝酸分が残留する。また生成粒子は粘性をもち、水に可溶である。

本報告書は、慶應義塾大学が動力炉・核燃料事業団の委託により実施した研究の成果である。
契約番号：060D0210
事業団担当部課室および担当者：核燃料技術開発部 転換技術開発室 川瀬 啓一
※：理工学部 機械工学科



OFFICIAL USE ONLY
PNC PJ1636 95-001
MARCH, 1994

Analysis of Metallic Salt Granulation Process (1)

Naochika Tokuoka*
Naoki Torii*
Mamoru Kobayasi*

Abstract

In order to make clear the granulation process where the drops of cerium nitrate solution alter with denitration into cerium dioxide particle, the effects temperature of the surrounding air and the initial nitrate rate have on the drop temperature, its shape, composition, structure inside the drop, rate of reaction were examined.

Experiments were carried out with suspended method. Initial concentration of the sample ranged from 10 g/l to 400 g/l, and the surrounding air temperature ranged from 423 K to 723 K.

Drop temperature was measured by thermocouples. The images of the drops on the tip of the thermocouple was recorded by a color high-speed video to observe the deformation of the feature. In addition, outer and inner surfaces of the drops were observed by an electron microscope. The variation of the composition was obtained by a ion-censor after the samples were cooled down instantly and dissolved into pure water.

The beginning and end of foaming caused by denitration, and formation of solid phase were determined by both variation of the drop shape and composition change.

The granulation process of cerium nitrate drop were categorized into four phases. That is, preheating, evaporation, foaming, granulation. Correspondences between time series of drop temperature, shape, and composition were well recognized. Therefore, It could be possible to comprehend the behavior of the granulation process only by measuring the drop temperature. Furthermore, with the increase of the initial nitrate, heating rate showed radical, foaming period and formative solid phase period became shorter, and the size of the formed particles increased. Also, the reactions were radical, and the formed particle was made mostly of cerium dioxide when the air temperature was above about 573 K, leading to strong crystallized particles. Under about the temperature, the reactions were moderate, the rate of the reaction were low, the particle included water and nitrate ion, had viscosity, and were dissolvable.

Work performed by KE10 UNIV. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

PNC Liaison: Conversion and Chemical Process Development Section Akio Todokoro

*: Science and Technology faculty Mechanical Engineering Department

本文 目次

第1章 緒言	1
1.1 今日のエネルギー事情	1
1.2 原子力発電の燃料再処理技術における課題	2
第2章 研究目的	3
2.1 硝酸セリウムの単一の液滴粒子における造粒過程の解明	3
2.2 造粒過程に影響を及ぼす要因の解明	4
第3章 理論	5
3.1 熱と物質の移動に関する基礎理論	5
3.2 硝酸セリウムと脱硝反応の関連事項	9
第4章 関連研究および位置付け	11
4.1 固溶分のある液滴粒子の蒸発	11
4.2 純物質の蒸発	13
4.3 マイクロ波加熱直接脱硝法	13
4.3 本研究の位置付け	15
第5章 研究内容および方針	16
5.1 造粒過程に関与する要因	16
5.2 研究内容	18
第6章 実験方法	20
6.1 懸垂法	20
6.2 実験装置	21
6.2.1 実験装置の主系統	21
6.2.2 成分分析系統	24

6. 3	実験条件	25
6. 4	試料温度の測定	26
6. 5	試料形状の測定	27
6. 6	成分組成の測定	28
6. 7	微視的構造の測定	29
6. 8	反応時間の測定	30
第7章	実験結果および考察	31
7. 1	試料温度の時系列変化	31
7. 2	試料形状の時系列変化	32
7. 3	成分組成の時系列変化	33
7. 4	固体粒子内部の微視的構造	34
7. 5	試料の反応時間	34
7. 6	総合的考察	35
第8章	結言	37
第9章	今後の課題	38
参考文献		40
記号表		41

付録 目次

付図 1. 1	周囲空気温度に対する試料温度の時系列変化	1
付図 1. 2	周囲空気温度に対する試料温度の時系列変化	2
付図 1. 3	周囲空気温度に対する試料温度の時系列変化	3
付図 2. 1	試料初濃度に対する試料温度の時系列変化	4
付図 2. 2	試料初濃度に対する試料温度の時系列変化	5
付図 2. 3	試料初濃度に対する試料温度の時系列変化	6
付図 3. 1	523 Kにおける試料形状の時系列変化	7
付図 3. 2	523 Kにおける試料形状の時系列変化	8
付図 3. 3	523 Kにおける試料形状の時系列変化	9
付図 3. 4	523 Kにおける試料形状の時系列変化	10
付図 3. 5	523 Kにおける試料形状の時系列変化	11
付図 3. 6	523 Kにおける試料形状の時系列変化	12
付図 3. 7	523 Kにおける試料形状の時系列変化	13
付図 4. 1	723 Kにおける試料形状の時系列変化	14
付図 4. 2	723 Kにおける試料形状の時系列変化	15
付図 4. 3	723 Kにおける試料形状の時系列変化	16
付図 4. 4	723 Kにおける試料形状の時系列変化	17
付図 4. 5	723 Kにおける試料形状の時系列変化	18
付図 5. 1	試料初期濃度100 g/lにおける残留割合の時系列変化	19
付図 5. 2	試料初期濃度100 g/lにおける残留割合の時系列変化	20
付図 6. 1	試料初期濃度400 g/lにおける残留割合の時系列変化	21
付図 6. 2	試料初期濃度400 g/lにおける残留割合の時系列変化	22

付図7. 1	500倍に拡大された試料初期濃度が100 g/lの試料粒子	23
付図7. 2	500倍に拡大された試料初期濃度が400 g/lの試料粒子	24
付図8. 1	2000倍に拡大された試料初期濃度が100 g/lの試料粒子	25
付図8. 2	2000倍に拡大された試料初期濃度が400 g/lの試料粒子	26
付図9. 1	4000倍に拡大された試料初期濃度が100 g/lの試料粒子	27
付図9. 2	4000倍に拡大された試料初期濃度が400 g/lの試料粒子	28
付図10. 1	試料初濃度および周囲空気温度と発泡開始時間との関係	29
付図10. 2	試料初濃度および周囲空気温度と発泡開始時間との関係	30
付図10. 3	試料初濃度および周囲空気温度と発泡開始時間との関係	31
付図11. 1	試料初濃度および周囲空気温度と外皮形成時間との関係	32
付図11. 2	試料初濃度および周囲空気温度と外皮形成時間との関係	33
付図11. 3	試料初濃度および周囲空気温度と外皮形成時間との関係	34
付図12. 1	周囲空気温度と脱硝終了時間との関係	35
付図12. 2	周囲空気温度と脱硝終了時間との関係	36
付図13. 1	造粒過程の状態変化図	37
付図13. 2	造粒過程の状態変化図	38

第1章 緒言

1.1 今日のエネルギー事情

近年、世界中で地球温暖化やオゾン層破壊、酸性雨など地球規模の環境破壊に対し急速に危機感が高まっている。これは、地球規模の環境破壊が人類の存続を脅かすためであり、その原因の一つに今日のエネルギー事情が挙げられる。

産業革命以来、人類の繁栄を維持するために費やされてきたエネルギーを供給する最大の熱機関は、化石燃料をエネルギー源とする外燃機関および内燃機関である。それらの熱機関が排出する CO_2 や NO_x 、 SO_x などの排気ガスによって、わずか100年ほどの間に深刻な環境悪化がもたらされた。今日では、そのような環境悪化に対する危機感から、化石燃料にとって代わることのできる理想的なエネルギー源を早急に実用化するための研究開発が盛んとなり、その候補として原子力エネルギーに期待が寄せられた。

原子力エネルギーをエネルギー源とする長所は、エネルギーを生み出すプロセスにおいて CO_2 や NO_x 、 SO_x などの環境を破壊する排気ガスを発生させずに、化石燃料とは比較にならないほど大量のエネルギーを一度に供給できることである。一方、その短所は生物にとって極めて有害な放射能の発生を伴うことである。その危険性を考えると、原子力エネルギーは本当に理想的なエネルギー源とは現状では言い難い。しかし原子力エネルギーを利用しないわけにはいかないのも事実である。これは、生活水準の向上に伴い、急激にエネルギー需要が増大しているためと、真に理想的なエネルギーの供給を可能にする技術が、今日までのところ実現できていないからである。

このような今日のエネルギー事情より、原子力エネルギーをより理想的なエネルギー源にするために、原子力エネルギーの安全性を向上させることが必要である。そのために、徹底した安全管理を実施すると同時に、安全性を向上させるあらゆる技術を開発すべきである。

1. 2 原子力発電の燃料再処理技術における課題

今日、原子力エネルギーを取り出すために確立した技術としては原子力発電がある。その原子力発電における燃料の再処理技術では、マイクロ波加熱直接脱硝法（MH法）と呼ばれる方法が従来より用いられている。この方法は、硝酸プルトニウムと硝酸ウラニルの硝酸溶液をマイクロ波によって加熱して脱硝反応を起こさせ、二酸化プルトニウムと二酸化ウランの発泡状の固体にし、これを粉碎して造粒、焼結する方法である。この方法によって原子炉燃料棒に用いられる燃料ペレットをリサイクルで製造して有効利用をするとともに、危険な放射性物質を自然界へ廃棄する量を少なくしている。

この燃料ペレットを一定基準の大きさや組成、充填率、隙間率で製造するためには、脱硝時の加熱や造粒、焼結時などに対して均一さが要求される。しかし、このような安定した品質を持つ燃料ペレットを製造するためには、試行錯誤的な作業が必要であり生産性が高いとは言えない。そのため、多くの課題をもつこの製造法そのものを見直し、より安定した品質で高い生産性を持つ製造技術の開発が期待されている。

この燃料ペレットに要求される均一性と生産性を実現する手段として、噴霧を加熱し乾燥させ、均質の粉末を生成する噴霧乾燥法が注目されている。この方法を用いれば、硝酸プルトニウムと硝酸ウラニルの硝酸溶液を直接噴射して加熱し脱硝反応を起こさせ、二酸化プルトニウムと二酸化ウランの固体粒子を生成させて焼結して燃料ペレットを製造する方法が考えられる。

しかし、噴霧乾燥の研究分野が古くから確立しているにも関わらず、この方法に関する基礎的な研究はほとんど見当たらず、しかも物質によって挙動が異なる現象なので、一般化された定量的な研究がない以上、燃料ペレット製造のための微粒化や脱硝などの最適な条件はまだ明らかにされていない。よって、試料が液滴粒子から固体粒子に変わる造粒過程とその過程に影響を及ぼす要因を明らかにする基礎的な研究が、まず必要である。

第2章 研究目的

本研究では、噴霧乾燥法において試料の液滴粒子が固体粒子に変わる造粒過程とその過程に影響を及ぼす要因を明らかにして、その研究成果が燃料ペレットの製造に応用できることを研究目標としている。

そのための研究として初年度となる本研究では、硝酸セリウム水溶液の単一の液滴粒子を脱硝反応させて、二酸化セリウムの固体粒子にする造粒過程に対して時系列的な様相の変化を調べる。そして、周囲空気温度や試料溶液のセリウムの初期濃度が、反応中の液滴粒子の温度変化や固体粒子の組成や形状に与える影響を明らかにすることによって造粒過程を解明する。また、本研究の成果が噴霧乾燥法を燃料ペレット製造技術に応用するための基礎資料になることを研究目的とする。

2. 1 硝酸セリウムの単一の液滴粒子における造粒過程の解明

本研究の目標を考慮すると、最初から硝酸プルトニウムと硝酸ウラニルを試験試料として研究を開始できれば最善である。しかし、これらの物質は非常に危険な放射性物質であるため、取り扱いが非常に困難であり、また厳重な法の規制もあり自由に用いることができない。よって本研究では、硝酸プルトニウムや硝酸ウラニルと似た特性を持ち、放射能の心配のない安全で扱いやすい硝酸セリウムを代替物質として用いた。そして、まず何がどの様に変化しているかという造粒過程の時系列変化などの基礎的な性質を解明する。また、現状の燃料ペレットの製造では、硝酸プルトニウムと硝酸ウラニルの硝酸溶液が出発物質であるので、硝酸セリウムの場合も硝酸溶液にすべきであるが、造粒過程に対する硝酸の特性と硝酸セリウムの特性が混在した状態では、硝酸セリウムの特性を明らかにするのは困難なので、本研究では、まず硝酸セリウムの硝酸溶液でなく、水溶液で硝酸セリウムの特性を明らかにする。

噴霧乾燥法による造粒過程を解明するためには、まず噴霧がどのように変化して粉末になっていくのかを明らかにする必要がある。しかし、噴霧という多数の液滴粒子を一度に取り扱うには現象が未解明の箇所が多くて困難である。一般に、噴霧は複数の単一の分散をもつ液滴群から成り、それらの単分散液滴群は複数の同一の粒径を持つ液滴粒子から構成されると考えられている。よって、本研究では、噴霧を構成する最小単位である単一の液滴粒子にまず着目して、その挙動を明らかにする。

2. 2 造粒過程に影響を及ぼす要因の解明

硝酸セリウム水溶液の液滴粒子を造粒する過程では、硝酸セリウム水溶液の液滴粒子が二酸化セリウムの固体粒子へと変わっている。この変化の途中では物理変化と化学変化が混在して、造粒過程における現象の解明を複雑にしていると考えられる。これらの物理的、化学的変化が造粒過程でどのように起こっているのかを解明するためには、物理的変化や化学的変化に特有の現象に対して注目すべきである。そこで、それぞれの変化に特有の現象とは、蒸発という相変化と脱硝という物質変化であると考えられるので、本研究では、蒸発と脱硝を最もよく代表する因子として液滴粒子の温度変化と組成変化に着目した。

また、この造粒過程を構成しているのは、液滴粒子と液滴粒子を取り巻く周囲空気であり、液滴粒子や周囲空気の特徴が造粒過程における現象を支配していると言っても過言ではない。よって、液滴粒子と周囲空気が造粒過程の現象にどのように影響しているのかを最初に解明する必要がある。そこで、本研究では、液滴粒子や周囲空気の特徴の中で、造粒過程に最も影響力のある因子と考えられる試料の初期濃度と周囲空気の温度に着目した。

第3章 理論

本研究で取り扱う硝酸セリウム液滴の造粒過程は、蒸発と脱硝という物理変化と化学変化を併せもつ。よって、背景となる理論は、熱と物質の移動に関する基礎理論および硝酸セリウムと脱硝反応に関する知識である。以下にそれらを述べる。

3.1 熱と物質の移動に関する基礎理論

空気中の液滴粒子の蒸発における熱収支、物質収支、力のバランス、連続の式はそれぞれ以下の無次元の微分方程式として表わされる。[1]~[2]

$$\left(\frac{1}{Pr \cdot Re} \right) \left\{ \frac{1}{R^2} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial T}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) \right\} \\ = \frac{V_r \partial T}{\partial R} + \frac{V_\theta \partial T}{R \partial \theta} \quad \dots (3.1)$$

$$\left(\frac{\pi}{Sc \cdot Re \cdot p_f} \right) \left\{ \frac{1}{R^2} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial p_A}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2 \sin \theta} \times \right. \\ \left. \frac{\partial}{\partial \theta} \cdot \left(\sin \theta \frac{\partial p_A}{\partial \theta} \right) \right\} = \frac{V_r \partial p_A}{\partial R} + \frac{V_\theta \partial p_A}{R \partial \theta} \quad \dots (3.2)$$

$$\frac{V_\theta \partial V_\theta}{R \partial \theta} + \frac{V_r \partial V_\theta}{\partial R} = - \frac{1}{R} \frac{\partial \partial P}{\partial \theta} + \frac{1}{Re} \cdot \frac{\partial V_\theta^2}{\partial R^2} \quad \dots (3.3)$$

$$\frac{1}{R} \cdot \frac{\partial \partial}{\partial \theta} (R \sin \theta V_\theta) + \frac{\partial}{\partial \theta} (R \sin \theta V_r) = 0 \quad \dots (3.4)$$

これらの式の境界条件は、以下の二つである。

$$(1) R=1/2 \text{ (液滴の表面で)} \Rightarrow T=p_A=0, V_\theta=V_r=0$$

$$(2) R=\infty \text{ (液滴より非常に離れたところ)} \Rightarrow T=p_A=1.0$$

$$R > \delta / D_p \text{ (液滴の外側)} \Rightarrow V_\theta = \frac{V_\theta}{V_0}, V_r = \frac{V_r}{V_0}$$

ここで、Ranz と Marshall は、(3.1)式と(3.2)式とを数学的に同種のものとして解き、Nu数、Re数などの関数系にまとめた。

$$\begin{aligned} Nu &= -\frac{1}{2} \int_0^\pi \left(\frac{T}{R} \right)_{R=1/2} \cdot \sin\theta \, d\theta \\ &= Nu [Re (Re \cdot Pr)] \\ &= Nu' [Re (Re \cdot Pr)] \end{aligned} \quad \dots (3.5)$$

$$\begin{aligned} Nu' &= -\frac{1}{2} \int_0^\pi \left(\frac{p_A}{R} \right) \cdot \sin\theta \, d\theta \\ &= Nu' [Re (Re \cdot Sc \cdot \frac{p_f}{\pi})] \\ &= Nu [Re (Re \cdot Sc \cdot \frac{p_f}{\pi})] \end{aligned} \quad \dots (3.6)$$

これら2式に対して通常は、 p_f/π は1に近いことが多く、Sc数に対して無視することができる。液滴粒子が球形の場合では、Froessling は、上記の(3.6)式と(3.7)式をもとに実験データより以下の式をあらわした。

$$\text{強制対流時: } \begin{cases} Nu = \frac{h_c D_p}{k_f} = 2.0 + K_1 (Pr)^{1/3} (Re)^{1/2} & \dots (3.7) \\ Nu' = \frac{k M_m D_p p_f}{D_v \cdot \rho} = 2.0 + K_2 (Sc)^{1/3} (Re)^{1/2} & \dots (3.8) \end{cases}$$

$$\text{自然対流時: } \begin{cases} \text{Nu} = 2.0 + K_1 (\text{Pr})^{1/3} (\text{Gr})^{1/4} & \dots (3.9) \\ \text{Nu}' = 2.0 + K_2 (\text{Sc})^{1/3} (\text{Gr})^{1/4} & \dots (3.10) \end{cases}$$

そして、Ranz と Marshall は、(3.7)式、(3.8)式に対応して、実験結果から以下の熱と物質移動に対する実験式をまとめた。

$$\text{Nu} = 2.0 + 0.60 \text{Pr}^{1/3} \cdot \text{Re}^{1/2} \quad \dots (3.11)$$

$$\text{Nu}' = 2.0 + 0.60 \text{Sc}^{1/3} \cdot \text{Re}^{1/2} \quad \dots (3.12)$$

なお、(3.11)式と(3.12)式の2式は、Ranz と Marshall が求めた実験式として広く知られている。

一方、物質移動速度（蒸発速度）の一般式は、つぎのように表される。

$$\frac{dW}{d\tau} = k \cdot A \cdot \Delta p \quad \dots (3.13)$$

空気の流れのないときは、(3.13)式を書き直して、

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{2\pi D_p D_v \cdot \rho}{p_f} (p_{Ai} - p_A) \quad \dots (3.14)$$

ここで、熱移動の式は、

$$Q = h_c \cdot A \cdot \Delta t \quad \dots (3.15)$$

この式に、

$$\text{Nu} = h_c \cdot D_p / k_f = 2.0 \quad \dots (3.16)$$

の関係式の h_c を代入すると、

$$Q = (\pi D_p^2) \left(\frac{2 k_f}{D_p} \right) \Delta t \quad \dots (3.17)$$

となる。(3.17)式によれば、静止している空気中での液滴粒子への伝熱は、液滴径と液滴周囲温度の境界の熱伝導率と、温度差に比例する。

また、(2.14)式から明らかなことは、静止空気中での純粋液滴粒子が蒸発する時には、その表面積の変化する割合は一定であるということであり、そのことを実験的に求めた Ranz らが、以下のように式的にも示した。

$$W = \frac{1}{6} \pi D_p^3 \rho_l \quad \dots (3.18)$$

より、この式を微分して

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{1}{2} \pi D_p^2 \rho_l \frac{dD_p}{d\tau} \quad \dots (3.19)$$

をえる。ここで、純水の場合 $\rho_l = 1$ として (3.19) 式を (3.14) 式に代入すれば、

$$\frac{1}{2} \pi D_p^2 \frac{dD_p}{d\tau} = 2 \pi D_p D_v \cdot \frac{\rho (p_{Ai} - p_A)}{p_f} \quad \dots (3.20)$$

$$\therefore D \left(\frac{dD_p}{d\tau} \right) = 4 D_v \cdot \frac{\rho (p_{Ai} - p_A)}{p_f} \quad \dots (3.21)$$

となるので、この式より

$$\frac{d(D_p^2)}{d\tau} = 8 D_v \cdot \frac{\rho (p_{Ai} - p_A)}{p_f} = \text{一定} \quad \dots (3.22)$$

が導かれる。なお、この (3.22) 式は、 D^2 則として広く知られている。

3. 2 硝酸セリウムと脱硝反応の関連事項

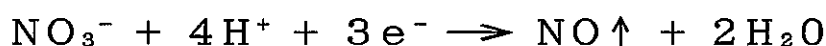
まず、硝酸セリウム $Ce(NO_3)_3$ と二酸化セリウム CeO_2 の物性について述べる。[3]~[7] 純粋な硝酸セリウムは、無色板状で潮解性結晶であり結晶水を6分子もつ。この結晶を加熱すると、 $100^\circ C$ から $150^\circ C$ で結晶水を3分子失い融解し、 $200^\circ C$ で分解し始める。水、エタノールに良く溶け、酸に可溶である。また、二酸化セリウムは、純物質は、等軸晶系でホタル石型構造の結晶であり、常温で白色または淡黄色、加熱中で橙色の固体であり、水に溶けず、塩酸、硝酸、硫酸に難溶で、熱濃硫酸に可溶である。また過塩素酸、過酸化水素水に溶けて、セリウムが還元される。酸化による生成の半反応式は以下のようになる。



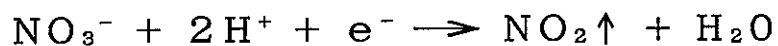
次に硝酸 HNO_3 の性質と脱硝反応について述べる。硝酸は、強酸であると同時に希硝酸でも強力な酸化剤である。塩酸には溶解しない多くの金属をも良く溶かす。硝酸イオンと金属イオンからなる硝酸塩は、いずれも水に可溶性である。一般に硝酸は、濃度によって希硝酸と濃硝酸に分けられる。通常、実験室で取り扱っている濃硝酸は68wt%の HNO_3 を含む水との共沸混合物であり、その沸点は $120^\circ C$ である。また、光や熱によって容易に分解して、褐色の二酸化窒素を生じる。



また、脱硝反応とは、硝酸が酸化剤として振る舞い、相手の物質を酸化して自身は NO_x の気体となる反応である。この脱硝における反応の仕組みは、硝酸イオン NO_3^- の濃度によって異なる。通常、希硝酸における半反応式は



となり、濃硝酸における半反応式は



と表わされる。しかし、実際はこの両者の反応が同時に起きており、生成する窒素化合物の成分組成は不定であり、NOやNO₂の他に、N₂O、N₂、NH₃、NH₂OHなどを生じることもある。

第4章 関連研究および位置付け

本研究の主たる関連分野は噴霧，粉末，液滴粒子，固体粒子に関する研究分野であり，これらの研究分野は古くから確立している．にも関わらず，噴霧乾燥法に関する基礎的な研究はほとんど見当たらない．しかも物質によって挙動が特異な現象であり，一般化された定量的な研究もほとんどなく，硝酸セリウムを扱った研究も皆無である．以下に示す関連研究は，その中で代表的なものである．

4.1 固溶分のある液滴粒子の蒸発

Charlesworth と Marshall ^[8] は，固体が溶解している単一の液滴粒子の蒸発に関する研究を行った．この研究は，ガラス細線によって加熱空気の気流中に懸垂された液滴粒子の水分が，蒸発する際の形態を観察して，水分の蒸発に対する重量変化を測定したものである．そして，それらの実験データから液滴粒子の蒸発の条件や物性を変化させることに対して，最初に固体が析出する時間や外皮の形状を分類した．この研究では，固溶分のある液滴粒子の蒸発中の形状変化の分類を提案し，実験結果と適当な一致を得ている．図4.1に固溶分のある液滴粒子の蒸発中における外形の形状変化の一般的な分類を示す．

また，この研究では，硫酸ナトリウム，硫酸カリウム，硫酸銅，硝酸アンモニウム，塩化カルシウム，酢酸ナトリウム，コーヒー抽出液など，様々な溶液を単一の液滴粒子として蒸発させ，蒸発中に外皮が形成していくことを綿密に観察している．また，いくつかの試料の濃度を変化させて蒸発させて重量の変化を調べたり，加熱空気温度と液滴温度の温度差の変化を調べている．これによれば，試料濃度の薄い方が蒸発が早く，液滴温度は結晶が析出すると同時に急激に上昇することが明らかにされている．図4.2と図4.3にその例を示す．

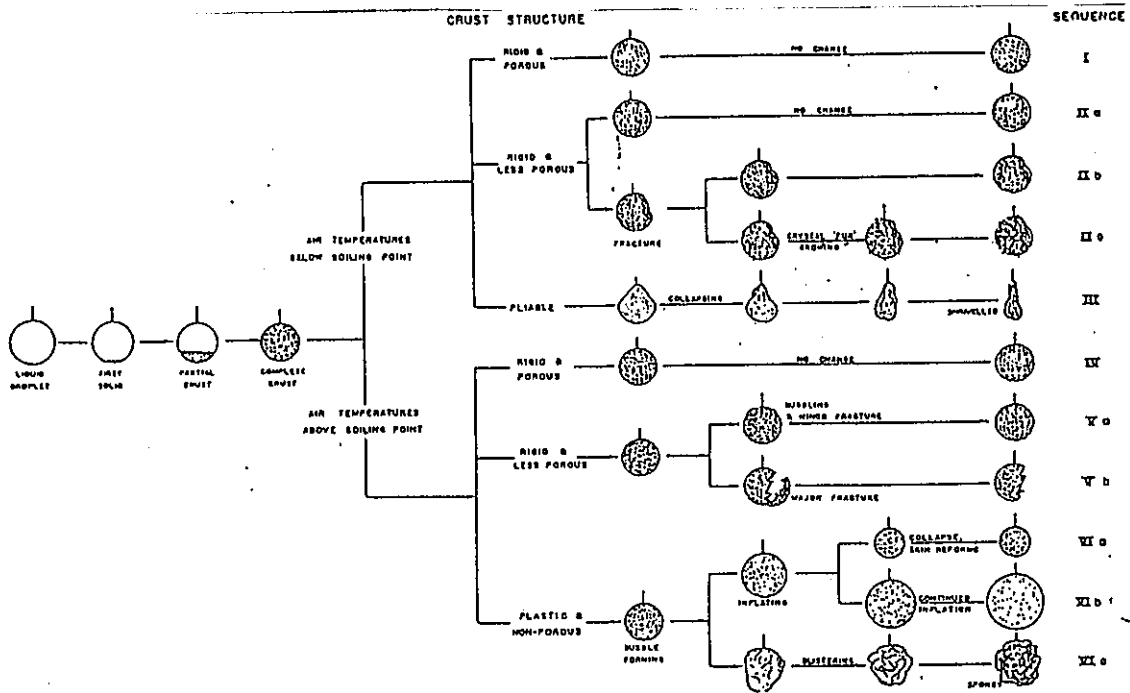


図4. 1 固溶分のある液滴粒子の蒸発中の形状変化

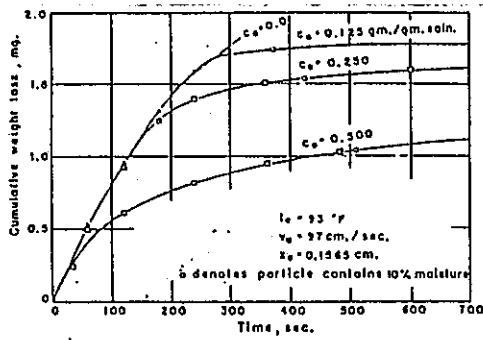


図4. 2 硝酸アンモニウムの重量変化

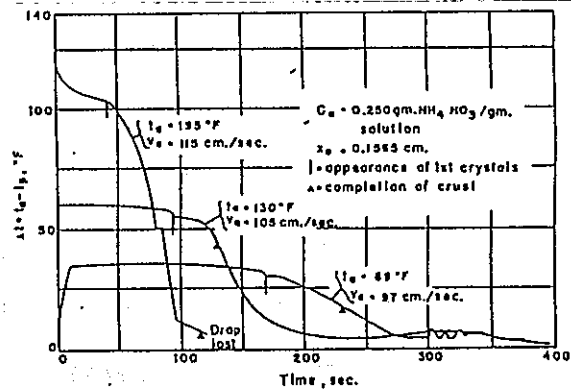


図4. 3 硝酸アンモニウムの温度変化

4. 2 純物質の蒸発

小林^[9]は、水、メチルアルコール、エチルアルコールなど17種類の液体を用いて静止高温空气中で、液滴懸垂法による蒸発実験を行った。直径 0.1~0.2 mmの石英糸で、粒径 0.5~1.5 mmの単一の液滴粒子を懸垂し、空気温度 373~1073 Kの範囲で測定した。その結果、単一の液滴粒子の蒸発は、Ranzらが示した蒸発速度係数により整理でき、その値は液体の種類や周囲空気の温度、圧力等により決まることを示した。また、蒸発しつつある液滴粒子の表面温度も液体の種類や周囲空気の温度等により決まることを示した。

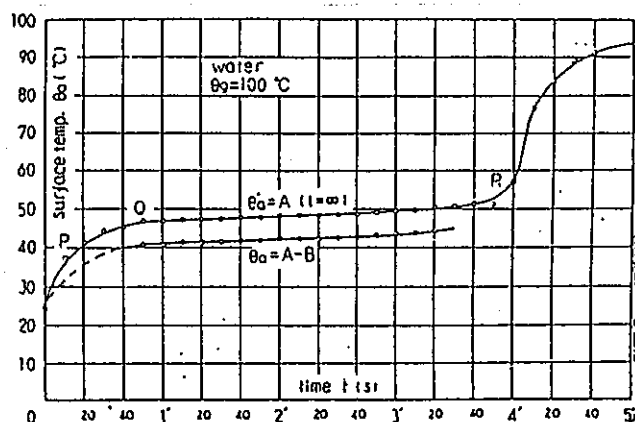


図 4. 4 水滴の表面温度の推移

蒸発速度係数により整理でき、その値は液体の種類や周囲空気の温度、圧力等により決まることを示した。また、蒸発しつつある液滴粒子の表面温度も液体の種類や周囲空気の温度等により決まることを示した。

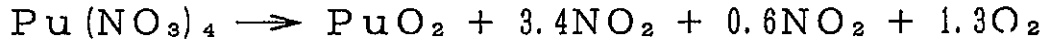
4. 3 マイクロ波加熱直接脱硝法

核燃料製造には数多い工程を必要とするが、その中でもプルトニウム転換工程におけるマイクロ波加熱直接脱硝法 (MH法) は、マイクロ波を直接溶液に吸収させ、これにより溶液自身が発熱し、加熱・脱硝する内部加熱による方式である。[10]~[12]

プルトニウム・ウラン混合硝酸溶液にマイクロ波を照射すると、マイクロ波による分子振動摩擦により昇温し、以下の過程で脱硝反応が行なわれる。

- 1 : 混合溶液の昇温 (常温→383 K)
- 2 : 混合溶液中の水および硝酸の蒸発 (383 K→403 K)
- 3 : 混合硝酸塩の生成、結晶水の蒸発, 脱硝 (403 K→623 K)





4：脱硝体の加熱（623 K以上）

脱硝終了後さらにマイクロ波を照射し続けると、 UO_3 が昇温加熱して次の反応を起こす。

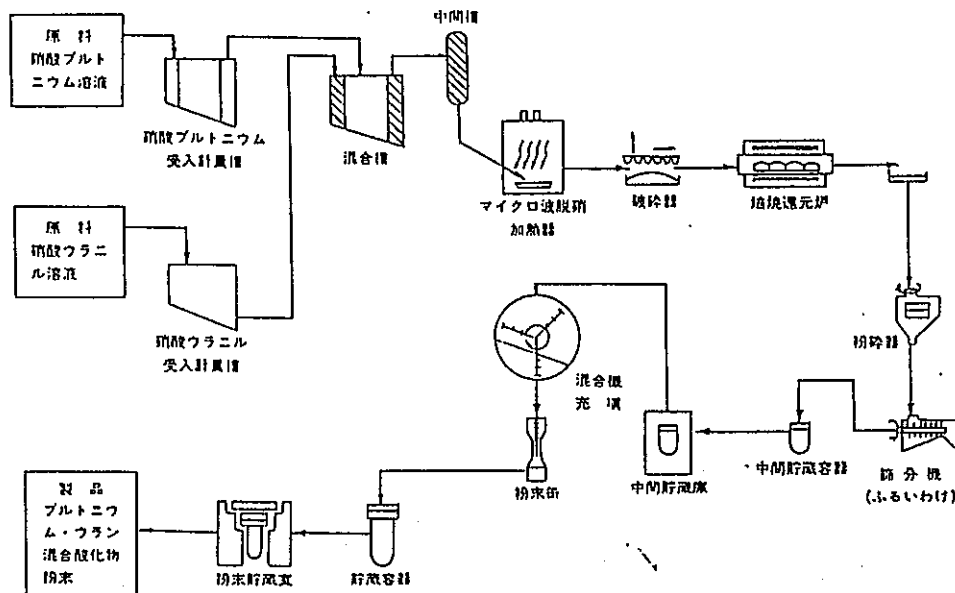


図4.5 プルトニウム混合転換工程

また、硝酸ウラニルは脱硝温度あるいは昇温温度によって結晶構造が異なる。比較的低温での脱硝の場合や昇温速度が遅い場合では、脱硝体の NO_x ガスによる発泡現象が小さくなり、得られる脱硝体の粉末物性の活性度が低下するため、 $\gamma\text{-UO}_3$ が得られる。またこれとは逆の場合には、主要部分である $\beta\text{-UO}_3$ が得られる。脱硝ポート下部では、脱硝ポートからの放熱及びマイクロ波の被加熱物への照射量の不足により、 $\gamma\text{-UO}_3$ 成分が増加し、焼きムラが発生するため、均一な脱硝体を得ることができない。よって、不均一成分を取り除き再び硝酸に溶解し脱硝工程をやり直す必要がある。

そして、脱硝体は破碎した後で還元ポートに移される。これを還元炉内の空

気中で加熱して $\text{PuO}_2 \cdot \text{U}_3\text{O}_8$ にして、更に還元して $\text{PuO}_2 \cdot \text{UO}_2$ にする。

次に、 $\text{PuO}_2 \cdot \text{UO}_2$ を粉碎して粒度を調整する。さらに、それを混合して粉末缶に充填する。粉末缶は貯蔵容器に収納して一時保管される。その後で、 $\text{PuO}_2 \cdot \text{UO}_2$ 混合酸化物燃料 (MOX 燃料) 製造工程へ払い出す。

4. 3 本研究の位置付け

熱と物質の移動に関する基礎理論と硝酸セリウムと脱硝反応に関する知識が、おのおの物理変化と化学変化に関するものであるのに対して、本研究は、それらの両方の変化が混在しているところに特徴があると考えられる。よって、本研究は、これら二つの研究分野の中間に位置し、造粒過程を解明することはこれら二つの研究分野間の関係を調べることにも寄与できると考えられる。

また Charlesworth と Marshall の研究を含む従来の研究と、最も本研究が異なる点は、従来の研究で扱った液滴粒子の蒸発や固化は物理変化であり、化学変化は生じないことである。化学変化が蒸発や固化に及ぼす影響は無視できないのは明らかである。よって、本研究では物理変化と化学変化を伴う硝酸セリウムの蒸発や固化の特性は、従来の研究で扱った特性とは別のものと考えている。また、従来硝酸セリウムを取り扱ったが研究がなく、固体が溶解した液滴粒子の蒸発や固化の特性は、溶解している固体の特性に大きく影響を受けるため、未だ取り扱われたことのない物質の蒸発や固化の特性は明らかとはいえない。よって、本研究では硝酸セリウム液滴粒子の蒸発や固化の特性を明らかにする必要があると考えている。

本研究は、噴霧乾燥法を燃料ペレット製造技術に応用するための基礎資料となるための研究である。しかし、噴霧乾燥法を燃料ペレット製造技術に応用するためには、噴霧の造粒過程の基礎的な性質を明らかにする必要がある。そして、噴霧の造粒過程を解明するために単一の液滴粒子の造粒過程に着目して、その過程に影響する要因を明らかし、化学変化を伴う噴霧乾燥過程を解明する。本研究は、そのための最初の研究段階にあると位置付けられる。

第5章 研究内容および方針

本研究では、硝酸セリウム水溶液の単一の液滴粒子が脱硝反応を終え、二酸化セリウムの固体粒子を形成するまでの時系列的な様相の変化を調べ、周囲空気温度や試料溶液のセリウムの初期濃度が、液滴粒子の温度変化、粒子の組成、形状等に与える影響を明らかにする。

5.1 造粒過程に関与する要因

硝酸セリウム液滴の造粒過程に影響を与える要因は、液滴粒子側と周囲空気側に分けられる。これらは、造粒過程における現象の原因と考えられ、造粒過程の支配因子であるといえる。これらに関係する特性については、それぞれ以下のものが考えられる。

(1) 液滴粒子に関係する特性

- ・ 試料物性
- ・ 試料初期濃度
- ・ 初期液滴径
- ・ 初期液滴温度
- ・ 液滴初速度

(2) 周囲空気に関係する特性

- ・ 空気物性
- ・ 空気温度
- ・ 空気速度
- ・ 空気湿度
- ・ 空気の流れ，乱れ

次に造粒過程における原因と結果を結ぶ関係を表わすもので、液滴粒子から固体粒子へと変化する造粒過程を表わす現象は反応であるといえる。この反応に関係する特性には次のものが考えられる。

(3) 反応に関する特性

- ・ 熱収支
- ・ 試料温度
- ・ 蒸発
- ・ 脱硝
- ・ 反応速度
- ・ 反応時間

最後に造粒過程の結果とでもいうべき，以上の事柄に影響を受けた結果と考えられる造粒過程の現象を表わす因子は固体粒子であるといえる．この固体粒子に関する特性には次のものが考えられる．

(4) 固体粒子に関する特性

- ・ 粒子物性
- ・ 粒子形状
- ・ 粒子径
- ・ 成分組成
- ・ 内部構造

以上の造粒過程に関与する要因をまとめて図5. 1に示す．

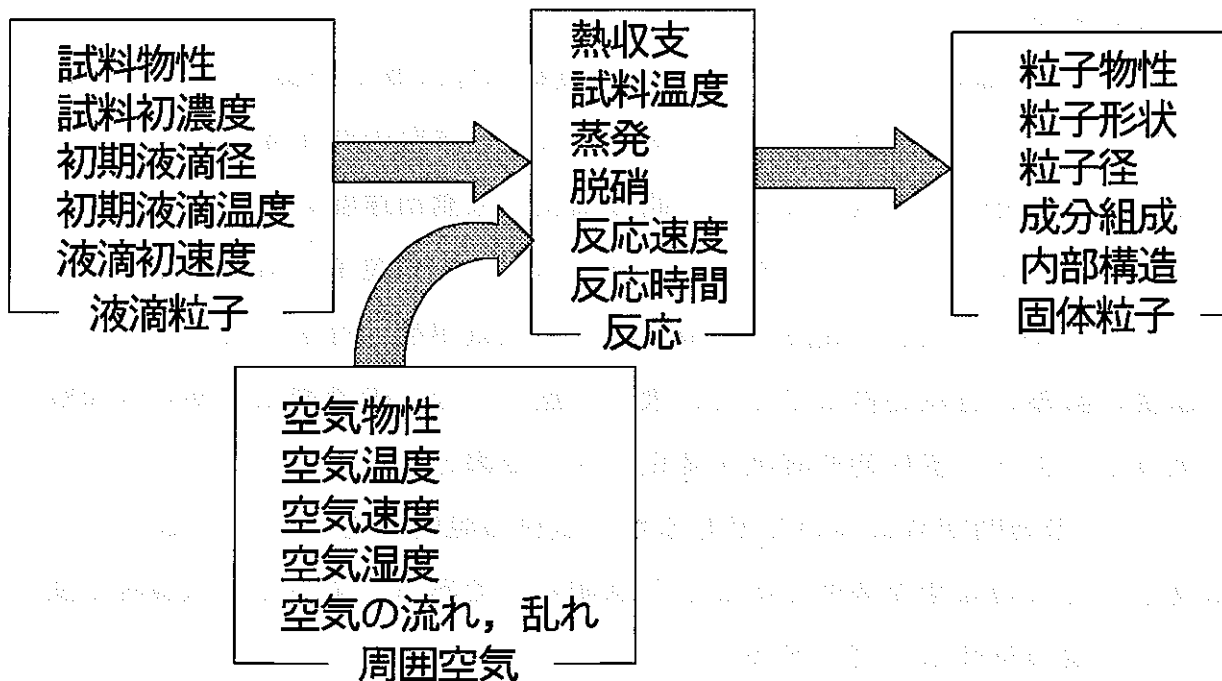


図5. 1 造粒過程に関与する要因

5. 2 研究内容

前述の造粒過程に関与する要因の関係を一度に解明するのは困難である。よって、これらの要因の中で最も造粒過程に影響を与えるものから着目すべきである。この最も造粒過程に影響を与える要因を変化させて、それら以外の要因が変化しないようにすることができれば、それらの変化させた要因がどのように造粒過程に影響を与えるのか明らかにすることによって、それらの要因と造粒過程の関係を解明できると考えられる。また、この造粒過程は熱の授受が必須な過程なので、熱収支を最もよく表現することのできる試料の温度変化をまず考慮すべきである。その際、選出する要因が温度変化に対して影響が大きいと予想され、かつ温度変化に対して独立に変化させることができるものが望ましいと考えられる。そこで、この造粒過程に対して最も変化させるべき要因とは何か、注目すべき要因は何かを、前述の分類(1)～(4)に従って各分類から選ぶことにする。

まず、(1)の液滴粒子についてであるが、試料物性は既に硝酸セリウムと決定されているので変化し得ない要因である。また、試料の温度変化に対して独立に変化し得る特性は、試料濃度、初期液滴径、液滴初速度の三つである。ここで、初期液滴径を変化させて微小にすると単一の液滴粒子で扱うことが困難になること、また、液滴初速度は、液滴粒子が空気中を飛行すると空気流との相対速度の影響が造粒過程に生じて、扱いが難しくなるので静止状態の液滴粒子を扱うことより、試料初期濃度を変化させる要因とする。

次に、(2)の周囲空気についてであるが、試料の温度変化に対して最も大きな影響を与えるのは空気温度であることは明らかである。よって空気温度を変化させて、他の特性は一定とする。

そして、(3)の反応と(4)の固体粒子については、これらの特性が(1)の液滴粒子や(2)の周囲空気の特性に影響を受ける特性であり、(1)や(2)の特性に対して独立に変化できるものではないので、造粒過程に対して注目すべき特性を考慮する。まず(3)の反応についてであるが、造粒過程における現象が蒸発と脱硝が混在した微小な現象であり、熱収支や反応速度を取り扱うのが困難であるので、これらを除く試料温度や蒸発、脱硝、反応時間に注目する。また(4)

の固体粒子については、生成する固体粒子が二酸化セリウムや硝酸セリウムを主成分とする混合物であり、セリウムという物質が分析によって検出困難であるので、セリウムの変化に最も関係が深い硝酸イオンに着目することによって、試料粒子の物性や組成に注目する。また、試料粒子の目で見ることのできる特性である粒子形状や粒子径、内部構造にも注目する。

以上のことより、本研究では周囲空気の温度と試料の初期濃度を変化させる要因とし、以下の項目について注目した。そして、これらの項目について測定して、その相互関係を明らかにする。特に、液滴温度と試料形状、成分組成の各々の時系列変化を対応させてみることによって、硝酸セリウム液滴の造粒過程を解明する。

- ・ 試料温度の時系列変化
- ・ 試料形状の時系列変化
- ・ 成分組成の時系列変化
- ・ 粒子内部の微視的構造
- ・ 試料の反応時間

以上の研究内容に関与する要因をまとめて図5. 2に示す。

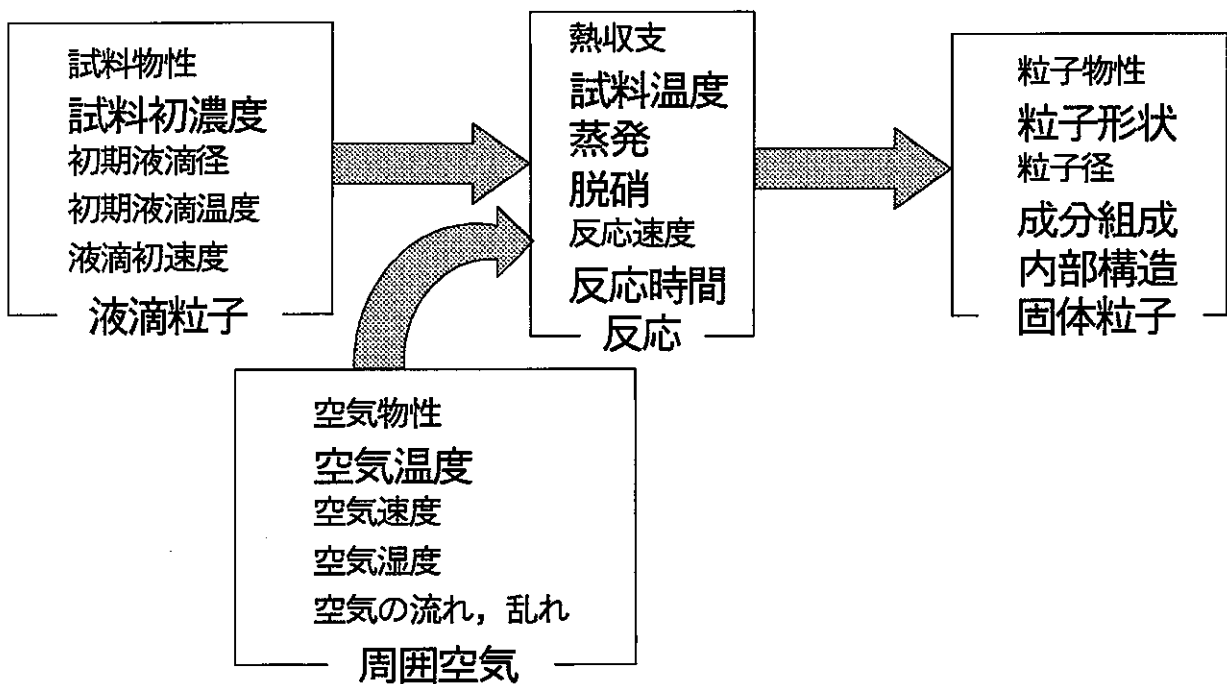


図5. 2 本研究で扱う造粒過程に関与する要因

第6章 実験方法

6.1 懸垂法

本研究では、硝酸セリウム水溶液の単一の液滴粒子の造粒過程に対して、時系列的な様相の変化を調べる。つまり、反応中の液滴粒子の温度変化や粒子の組成や形状の変化を時系列的に取り扱うため、単一の液滴粒子は、空气中を飛行しているよりも、静止している方が扱いやすい。そこで、一般に単一の液滴粒子の挙動を調べるのに有効な方法である懸垂法に着目する。この方法の長所は、液滴粒子を細線に懸垂させることで実

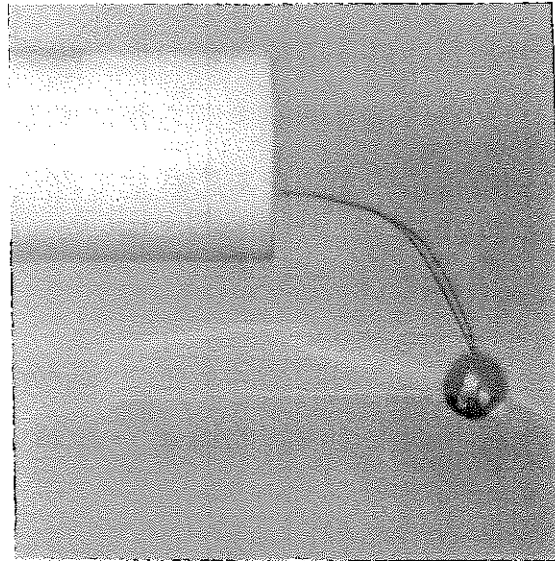


図6.1 液滴の懸垂

験場の中に静置させて液滴粒子の状態を調べることができることである。しかし、液滴粒子を懸垂させるため、懸垂させる細線が液滴粒子の挙動に影響してしまう宿命がある。液滴径が小さいほど、細線の径が大きいほどその影響は無視できなくなる。よって、懸垂法では細線の径はなるべく小さいものを使用すべきである。

また、熱的影響を考慮すれば、石英ガラスなどの熱を伝達しにくい材料の細線を選ぶべきであるが、液滴粒子の温度を測定するのに細線を用いる必要があるため、懸垂に用いる細線は熱電対^[13]を使用することにした。以上より、本研究では直径が約1mmとなる試料容積1 μ lの液滴粒子に対して、素線径が50 μ mの白金-白金・13%ロジウムR型熱電対を懸垂用の細線に用いることにした。

いさう宿命がある。液滴径が小さいほど、細線の径が大きいほどその影響は無視できなくなる。よって、懸垂法では細線の径はなるべく小さいものを使用す

6. 2 実験装置

本研究で製作・使用した実験装置を以下に記す。

6. 2. 1 実験装置の主系統

本研究の実験装置の装置主系統図を図6. 2に示す。この装置は、加熱空気流を整流して供給する加熱空気流供給系統、試料を加熱空気気流から隔離する試料隔離系統、試料の温度および形状の時系列変化を測定する測定主系統に大別され、試料の成分組成を分析する成分分析系統を別系統にもつ。

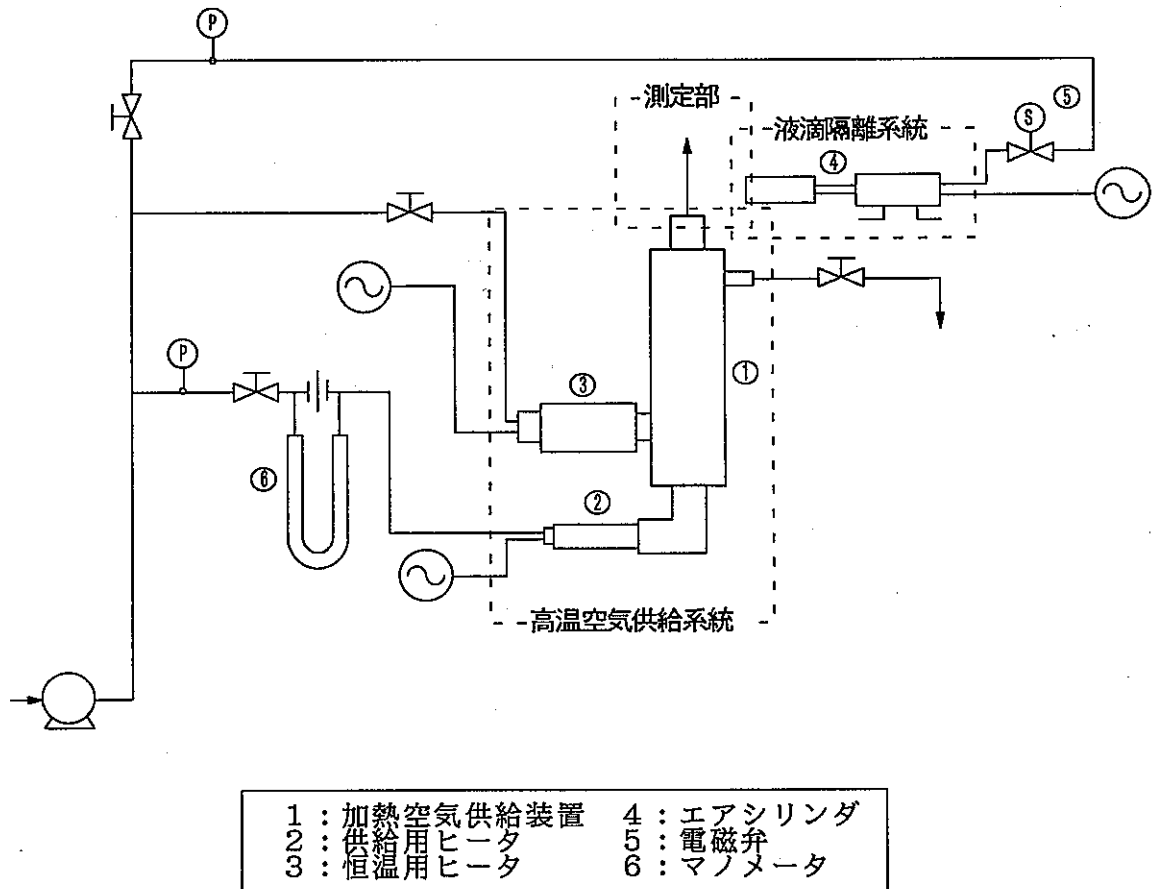
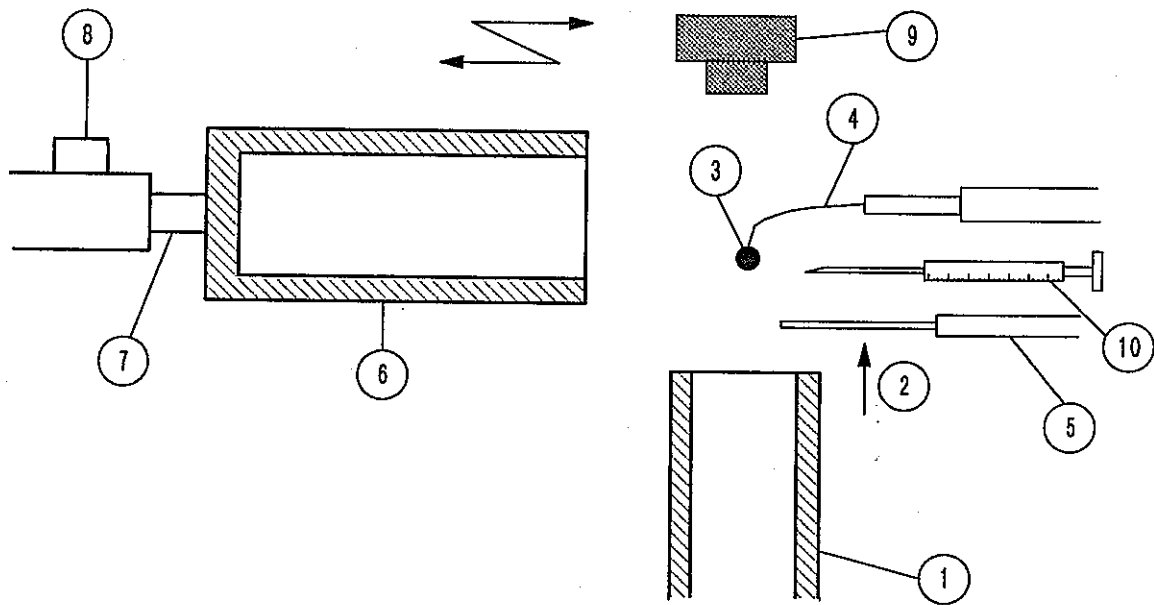


図6. 2 実験装置主系統図

測定主系統の概略を図 4. 3 に示す。試料の温度変化および周囲空気流の温度変化の測定は、熱電対により測定した。周囲空気流の温度の測定は、試料近傍の空気温度を測定した。試料の形状変化の測定は、カメラによる瞬間写真、または高速 V T R を用いて測定を行った。

なお、液滴粒子は、1 μ l のマイクロシリンジを用いて懸垂させており、試料液滴反応の開始および停止は、エアシリンダに装着した加熱空気遮断管により行った。



1 : 整流搭	6 : 加熱空気遮断管
2 : 加熱空気流	7 : エアシリンダ
3 : 試料	8 : 電磁弁
4 : 試料用熱電対	9 : カメラ
5 : 空気用熱電対	10 : マイクロシリンジ

図 4. 3 測定主系統図

加熱空気供給システムの供給装置の概略を図6.4に示す。この装置は、二重構造をなしており恒温部と整流部に分けることができる。コンプレッサより送られる空気は、恒温用ヒータと供給用ヒータに供給される。恒温用ヒータによって加熱された加熱空気は恒温部に送られ保温に用いられ、恒温管上部の排気口から排気される。また、供給用ヒータによって所定の温度まで加熱された加熱空気は整流部を通して測定部に送られ、試料を加熱する。この供給装置には、加熱空気を整流するためのメッシュをフランジの間に挟んでおり、加熱空気流は横方向の対流を除去して乱れを最小に整流し、熱電対の先端部に対して垂直に下から流れている。なお、装置本体は断熱材で覆って、加熱した空気の温度低下を防いだ。

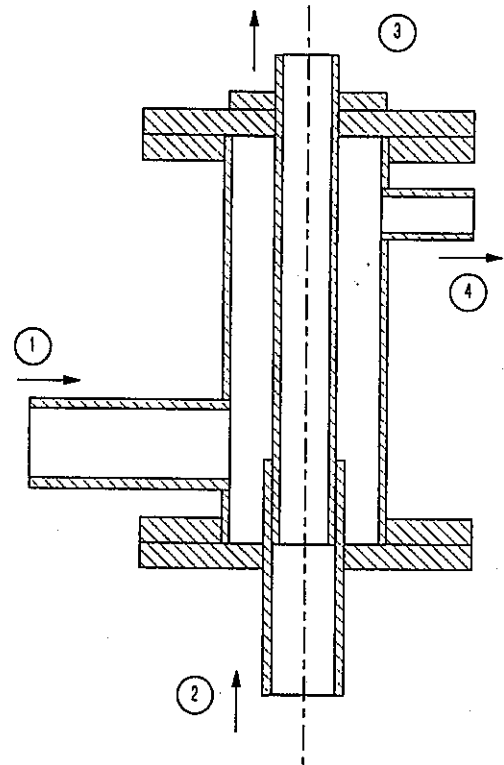


図6.4 供給装置

試料隔離系統図を図6.5に示す。試料隔離系統は、エアシリンダの電磁弁で制御される加熱空気遮断管を前後させ、試料を完全に覆うことで、試料の反応の開始および停止の制御を行なうことができる。また、遮断管を後退させて反応を開始させ、遮断管を前進させて反応を停止させることができる。なお、遮断管の制御は、エアシリンダに取り付けられた電磁弁に遅延回路からの電気信号を送ることにより行う。

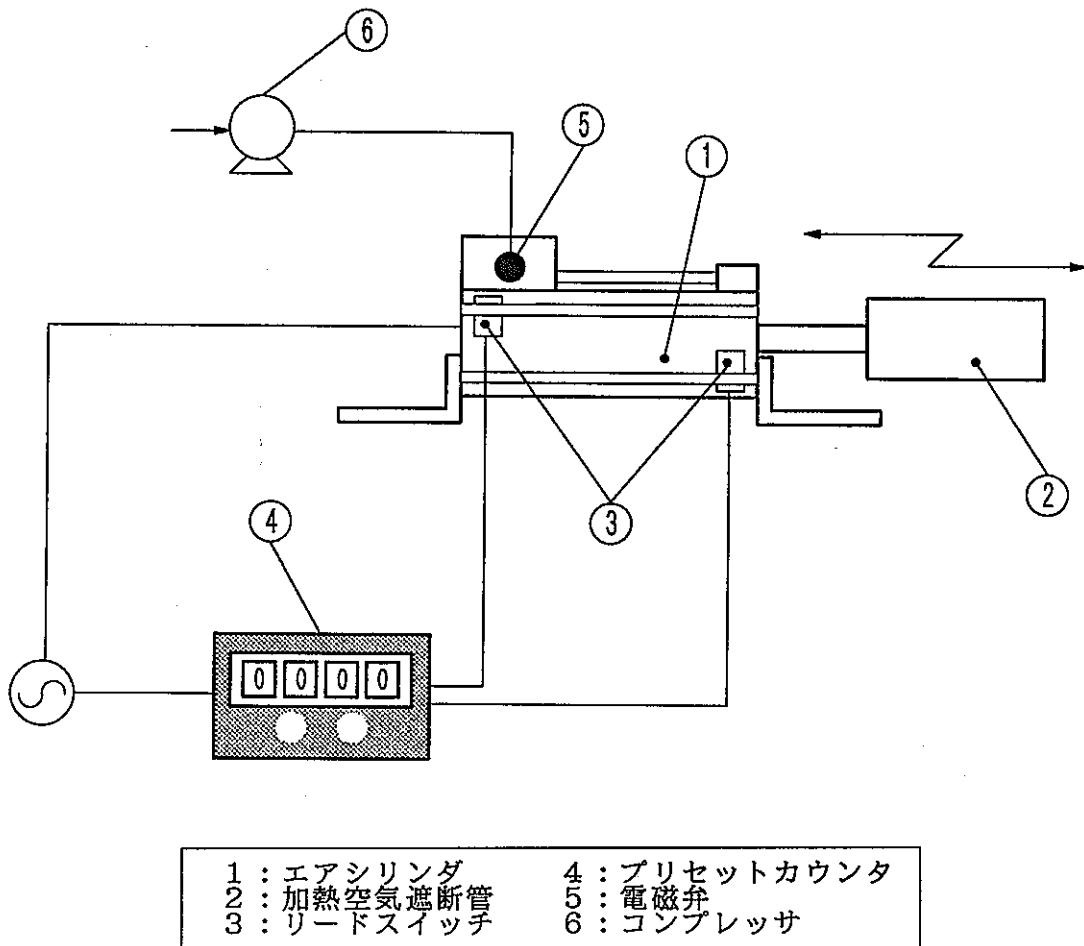
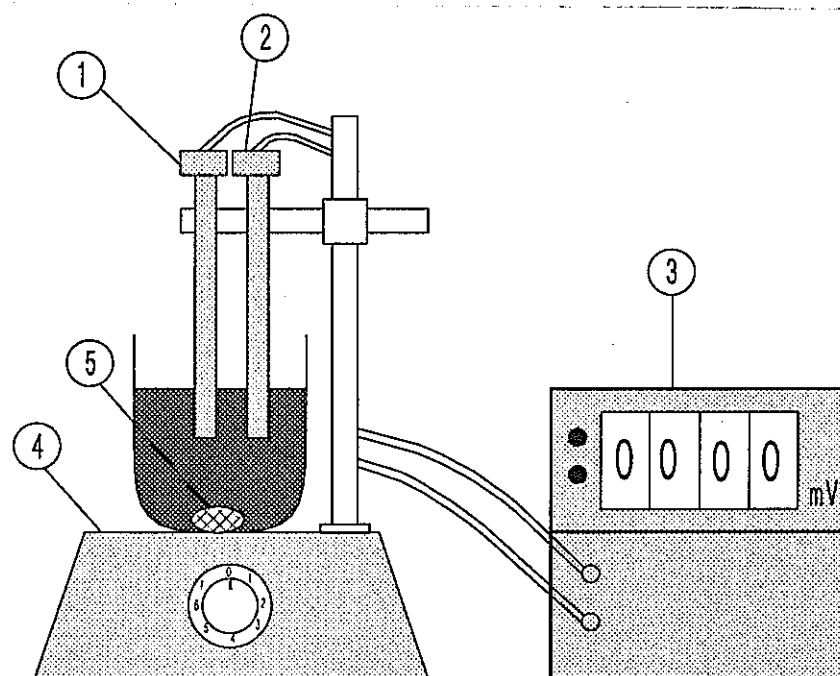


図 6. 5 試料隔離系統図

6. 2. 2 成分分析系統

本研究で用いたイオンセンサー測定装置は、硝酸のイオンを選択的に検出するイオン選択性膜を電極に用いて、硝酸イオンの濃度によって変動する膜電位を電圧計で測定する装置である。試料隔離系統にて反応を停止させた試料を溶解させた溶液中の、このイオン選択性膜の膜電位によってイオン濃度が測定される。この成分分析系統図を図 6. 6 に示す。



1 : イオン電極	4 : スターラ
2 : 参照電極	5 : 攪拌子
3 : エレクトロメータ	

図 6. 6 成分分析系統図

6. 3 実験条件

実験条件を表 6. 1 に示す。

表 6. 1 実験条件

試料液滴側	試験試料物質	硝酸セリウム水溶液
	セリウム初期濃度	10 ~ 400 g/l
	初期液滴径	1.3 mm (初期液滴容積 1 μl)
	初期液滴温度	常温
周囲空気側	加熱気流温度	423 ~ 723 K
	空気流速	1 m/s

また、硝酸セリウムの物性値を表6. 2に示す。なお、各物性値は液温293Kの測定値である。

表6. 2 硝酸セリウムの物性値

Ce濃度 [%]	0.9	4	8	14	23
密度 [g/cm ³]	1.1141	1.1910	1.2797	1.4488	1.7684
動粘度 [cSt]	1.0385	1.1507	1.3577	2.0688	9.1052
粘度 [cP]	1.1570	1.3705	1.7374	2.9973	16.1016

6. 4 試料温度の測定

本研究で使用する熱電対は自ら製作したものである。材質が白金と白金・13%ロジウムの2種類の素線径が共に50 μ mの細線を断熱管の中に通して、その2本の細線の先端で溶接して、先端形状が球形となるようにしてR型熱電対を製作した。なお、絶縁のために二酸化ケイ素で被覆をした。この熱電対の先端部を図6. 7に示す。

この熱電対の先端にマイクロシリンジを用いて一定容積1.0 μ lで一定濃度の試料を懸垂させて液滴粒子とする。この操作は、加熱空気遮断管をエアシリンダで駆動させて、熱電対先端部を完全に覆った状態で行なった。そして試料液滴粒子を完全に覆っている状態から、遅延回路の信号により電磁弁を駆動させてエアシリンダを動かして、加熱空気遮断管を後退させる。すると、硝酸セリウム液滴粒子が整流塔から流れ出る一定の空気条件に保たれた加熱空気にさらされて、液滴粒子の反応が開始される。反

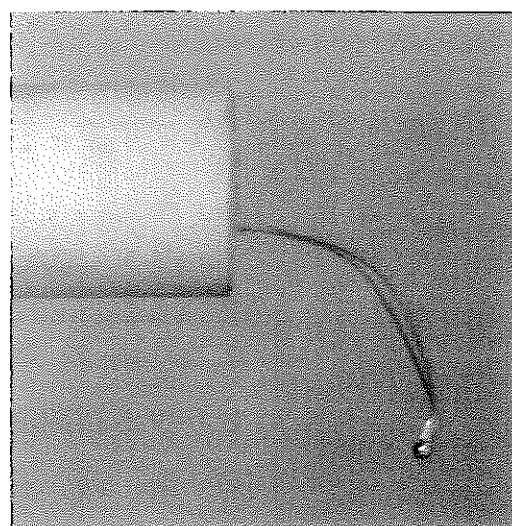


図6. 7 熱電対先端部

応時間は液滴粒子が加熱空気にさらされた瞬間をゼロとして、遅延回路内の計時回路によって計測される。

試料温度の時系列変化は、熱電対に接続された温度指示計で測定した。その試料温度データは、ラインコンバータを介して測定間隔0.2秒毎にコンピュータに記録した。また、試料温度の測定回数は5回とし、得られた測定値を平均値化して、一定の試料濃度、周囲空気温度の条件における液滴粒子の温度の時系列変化とした。なお、熱電対の時定数は無視して計時回路の時間をそのまま用いて、試料温度の反応時間とした。

6.5 試料形状の測定

試料温度の時系列変化は、熱電対に接続された温度指示計で測定した。その液滴粒子から固体粒子に変化する造粒過程の現象は、周囲空気の温度によっても異なるが、短時間の間に変化する場合が多い。特に脱硝反応に伴う発泡現象は、極めて短時間に粒子の形状を大きく変形させている。よって、現象の目に見える変化を時系列的に記録するには、通常のカメラによる連続撮影やVTRでは困難である。

そこで、本研究では毎秒500コマの撮影が可能な高速VTRを用いて、液滴粒子から固体粒子に変化する際の蒸発や脱硝に伴う形状の変化を撮影して観察した。

実験手順は、試料温度の時系列変化の測定と同様の操作を行ない、熱電対に試料を懸垂して反応を開始させた。そして、その試料の形状が変化する様子を肉眼で観察して高速度ビデオで毎秒500コマ撮影して記録した。

測定時間は、遅延回路内の計時回路と同期させた高速VTR内蔵の画面上部に表示される計時を用いた。よって、試料温度のデータと形状変化の映像デー



図6.8 高速VTRによる
試料粒子の映像

タは同じ時系列で扱うことができる。この形状変化の映像を観察することにより、極めて短時間に発生する造粒過程を1/500秒毎に追跡することができる。これより、試料の造粒過程を定性的に分析した。

6. 6 成分組成の測定

液滴粒子から固体粒子に変化する造粒過程を解明するためには、目に見えるマクロな現象だけでなく、目に見えないミクロな現象にも着目すべきである。マクロな現象の変化は、高速VTRや高速カメラで撮影して記録することができるが、ミクロな現象の変化は、それに対応した測定法で記録する必要がある。そこで、代表的なミクロな現象の変化として、試料内部の成分組成の変化に着目した。

硝酸セリウムの造粒過程において、試料内部の主な成分は、セリウムイオン、硝酸イオン、水、二酸化セリウムである。ここで、セリウムイオンや二酸化セリウムの変化を検出する方法として、重量の変化に着目することもできるが、液滴粒子自体の重量測定は取り扱いが困難である。懸垂法や定量分析を用いれば可能であるが、この場合でも十分な精度で測定することはできないため、液滴粒子中のセリウムの時系列変化を測定することは困難である。

そこで、本研究ではセリウムの化学変化を検出する代わりに、硝酸イオンの濃度変化に着目した。これは、セリウムイオンから二酸化セリウムへ化学変化する際に硝酸イオンが酸化剤として関わるからであり、濃度に着目したのは重量の変化より扱いやすいからである。一般に、イオンを検出する分析法は金属イオン用が多く、陰イオンの検出には不適なものが多い。そこで、硝酸イオンは陰イオンであるため、陰イオン分析に適した、硝酸イオンのみを選択的に検出する測定法であるイオンセンサーを用いることにした。^{[14]~[15]}

実験手順は、試料温度の時系列変化の測定と同様の操作を行ない、熱電対に試料を懸垂して反応を開始させた。そして適当時間後に、遅延回路により加熱空気遮断管を前進させ、試料を完全に覆い、試料を純水で洗浄し冷却することで反応を停止させる。さらに熱電対の先端を超音波洗浄器で洗浄する。そして、

この2つの洗浄液を回収して、容積を10 mlに調整することで試料溶液をつくる。この溶液をスターラにより攪拌して溶液中の硝酸イオンの濃度を均一にした後で、イオンセンサでその試料溶液中の硝酸イオン濃度に対応した電圧を測定した。その測定した電圧値から検量線図（図6.9参照）を用いて、試料溶液の濃度に換算した。

予めイオンセンサで測定した試料濃度と反応停止後の試料濃度の比を求めることより、試料中に残留する硝酸イオンの割合を算出できる。

測定間隔は、ほぼ1秒間隔で測定した。その計時には遅延回路の計時回路を用いたため、この成分組成データは試料温度データや形状変化データと同じ時系列で扱うことができる。また、試料温度が373 K以下に冷却された時点を、試料中の化学反応は完全に停止したとみなし、この時間を反応の停止時間として統一した。

脱硝反応に伴い試料内部の硝酸イオンは、セリウムイオンを酸化して NO_x ガスとして大気中に放出され、液滴粒子内の硝酸イオンは反応が始まると共に減少する。よって本研究では、この硝酸イオンが試料中に残留している割合を測定することで、滴の脱硝反応の進行度を評価できると考えている。

6.7 微視的構造の測定

本研究において、造粒過程のもう一つのマイクロな現象である試料粒子の微視的構造にも着目した。これは、液滴粒子から固体粒子になった時に、マクロな視点で観察しても判別できないマイクロな特性が生じる可能性があると考えられたためである。そこで本研究では、電子顕微鏡を用いて固体粒子のマイクロな構造の特徴を写真撮影して観察する。

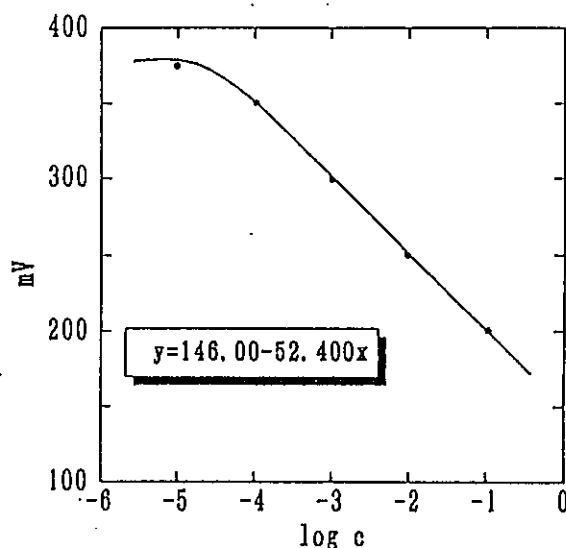


図6.9 検量線図

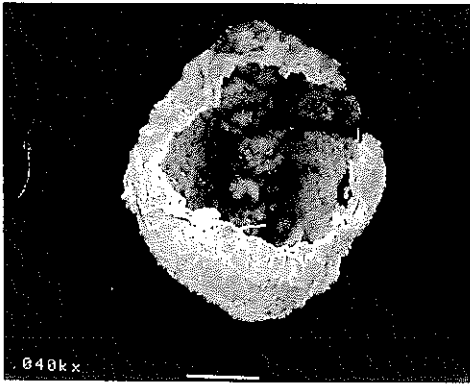


図6.10 電子顕微鏡による
試料粒子の映像

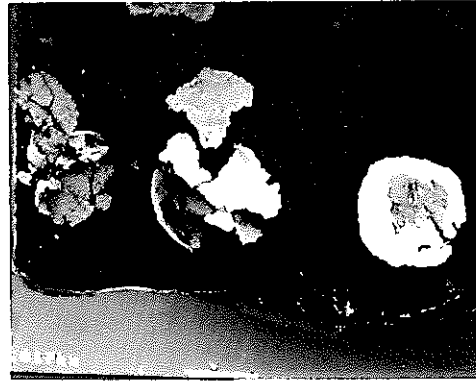


図6.11 金属板上の固体粒子

試料温度の時系列変化の測定と同様の操作を行ない、熱電対に試料を懸垂して反応を開始させ、反応が安定に終了したとみなせる十分な時間を経過させて試料を中空の固体粒子にする。これを熱電対から取り外し金属板の上に両面テープで固定する。その際、固体粒子の内部表面を観察するために、固体粒子を分割して貼り付けた。（図6.11参照）この固体粒子をのせた金属板に金を蒸着させて、電子顕微鏡の検査台にのせ、200倍から4000倍の倍率で固体粒子の外部表面および内部表面の形状を観察して写真撮影した。

6.8 反応時間の測定

試料の形状変化を記録した高速VTRの映像データやイオンセンサによって測定された成分組成データを用いて、試料の反応の開始および終了時間を測定した。

第7章 実験結果および考察

本研究で行った実験の測定項目は、以下のこれらのである。

- ・ 試料温度の時系列変化 ・ 試料形状の時系列変化 ・ 成分組成の時系列変化
- ・ 固体粒子内部の微視的構造 ・ 試料の反応時間

これらの項目が、試料の初期濃度と周囲空気の温度を変化させた際に、どのように変化するのかを明らかにして、硝酸セリウム液滴の造粒過程がどのような特質をもつのかを明らかにする。特に、試料温度と試料形状、成分組成の各々の時系列変化の相互関係に注目する。

なお、実験結果を示した図は付録に示す。

7. 1 試料温度の時系列変化

本研究で行なわれた実験結果を、まず周囲空気温度ごとに試料初期濃度と試料温度の時系列変化の関係を付図1. 1から付図1. 3に示す。次に試料初期濃度ごとに周囲空気温度と試料温度の時系列変化の関係を付図2. 1から付図2. 3に示す。これらの図より、次のことがいえる。

- (1) 試料初期濃度が高い方が、純水の温度変化から離れる。
- (2) 試料初期濃度が高い方が、温度が最終的に平衡に到達する時間が短い。
- (3) 試料初期濃度が高い方が、温度変化の勾配が急である。
- (4) 試料初期濃度が高い方が、最終的な平衡到達時の試料温度は低い。
- (5) 周囲空気温度が低い方が、温度変化の勾配が緩やかである。
- (6) 周囲空気温度が高い方が、温度が最終的に平衡に到達する時間が短い。

(1) と (2) の結果は、試料溶液に溶解している硝酸セリウムが多いほど、試料の境界面における水の蒸発を妨げているためと考えられる。また、(3) の結果は、溶媒と溶質の熱伝導率に違いがあるためと考えられる。また、(5) と (6) の結果は、単位時間に液滴粒子に与えられる熱量が、周囲空気温度が高いほど多いためと考えられる。

7. 2 試料形状の時系列変化

試料の形状変化を肉眼および高速VTRで観察した結果、以下の順序で形状が変化した。なお、高速VTRの撮影写真の一例として、周囲空気温度が723 Kと523 Kにおける試料初期濃度が100 g/lと400 g/lの場合を、それぞれ付図3. 1から付図3. 7、付図4. 1から付図4. 5に示す。

Stage 1 : 試料は最初は何も変化が得られない。

Stage 2 : 試料は境界表面上で蒸発して内部で少し発泡ながら、滴径が減少する。

Stage 3 : 試料は蒸発して滴径が減少するにしたいが、溶質が析出して外皮が形成され始める。

Stage 4 : 試料は十分に縮小した直後、発泡しながら激しく膨張、収縮して振動し、徐々に外皮が全体に広がる。

Stage 5 : 試料は振動しながら十分に外皮を成育させた後、振動を停止して外皮が全体を包み、固定される。

Stage 6 : 試料は内部で少し発泡しながら、下部から白色の固体が生成して直ちに黄色に変色して固体粒子となる。

この形状の変化は、実際は各段階が連続的に起こる現象であり、厳密に開始点を識別することは難しい。これら形状変化の観察から次のことがいえる。

- (7) 造粒過程には、予熱段階、蒸発段階、発泡段階、造粒段階の4つの段階がある。

また、生成した固体粒子に対して、次のことがいえる。

- (8) 周囲空気温度が低いほど、生成した固体粒子は水に可溶で粘度がある。
(9) 周囲空気温度が高いほど、生成した固体粒子の硬度は高い。

ここで、(8)と(9)の結果から、周囲空気温度が低いと、固体粒子の中に二酸化セリウムはあまり生成されないことが考えられる。

また、この結果から視認できる造粒過程の特徴的な現象には、発泡が開始する点および外皮が形成される点があることが明らかになった。そこで反応時間の測定には、これらの現象が起こるまでの時間を用いることにする。

7.3 成分組成の時系列変化

本研究で行なわれた実験結果において、周囲空気温度と試料中に残留する硝酸イオンの残留割合の時系列変化の関係を付図5.1から付図5.2、付図6.1から付図6.2に示す。これらの図より、次のことがいえる。

- (10) 周囲空気温度が約573 K以上では、残留割合はある時点で激減する。
(11) 周囲空気温度が約573 K以下では、残留割合は緩やかに減少する。
(12) 試料初期濃度が高いほど、残留割合が激減する時点が早い。
(13) 周囲空気温度が高いほど、残留割合が激減する時点が早い。

ここで、(10)と(11)の結果から、周囲空気温度が約573 K以上では脱硝反応が活発であり、約573 K以下では脱硝反応が活発でないことがわかる。脱硝反応が活発であるほど、固体粒子中に生成する二酸化セリウムの量が多くなるため、周囲空気温度が約573 K以上では固体粒子中に二酸化セリウムの成分

が多く含まれていると考えられる。また、(12)の結果は試料初期濃度が高い方が蒸発する時間が短いためと考えられる。

これらの結果より、造粒過程の特徴的な現象である発泡を代表するのは、残留割合の激減であるといえる。この結果より残留割合の減少が停止した点、つまり脱硝が終了した点は現象を特徴付けるものである。よって、反応時間の測定には、脱硝終了時間も用いることにする。

7. 4 固体粒子内部の微視的構造

電子顕微鏡を用いて撮影した固体粒子の写真の一例を付図7. 1から付図7. 2, 付図8. 1から付図8. 2, 付図9. 1から付図9. 2に示す。なお、写真は試料初期濃度が100 g/lと400 g/lの試料で生成した固体粒子であり、その外部表面と内部表面を周囲空気温度別に示した。これらの図より、次のことがいえる。

- (14) 周囲空気温度が約573 Kを境に構造が異なり、周囲空気温度が約573 K以下では、表面に微小孔がほとんどないが、周囲空気温度が約573 K以上では、表面に微小孔が多数存在する。
- (15) 周囲空気温度が低いほど、粒子内部は密で、表面は滑らかである。
- (16) 周囲空気温度が高いほど、表面は粗くなる。

これらの結果より、約573 K以上では、水分および硝酸分の残留割合が低く、発泡によって固体粒子の内部構造は疎となり、表面には微小孔が生じて表面は粗くなると考えられる。一方約573 K以下では、水分および硝酸分の残留割合が高く、固体粒子の内部構造は密であり、表面は滑らかになると考えられる。

7. 5 試料の反応時間

前述した形状変化と組成変化の各データから、発泡を開始するまで時間を発泡開始時間、外皮を形成するまでの時間を外皮形成時間、脱硝を終了するまで時間を脱硝終了時間として、形状変化データから発泡開始時間および外皮形成時間を組成変化のデータから脱硝終了時間をそれぞれ測定した。その結果から周囲空気温度や試料初期濃度との関係を付図10.1から付図10.3、付図11.1から付図11.3、付図12.1から付図12.3に示す。これらの図より、次のことがいえる。

- (17) 試料初期濃度が濃い方が、または周囲空気温度が高い方が発泡開始時間は早い。
- (18) 試料初期濃度によらず外皮形成時間は一定であり、周囲空気温度が高い方が外皮形成も早い。
- (19) 周囲空気温度が高い方が、脱硝終了時間も早い。

ここで、(17)の結果は、溶媒と溶質の熱伝導率に違いがあるため、試料初期濃度が濃い方が発泡開始時間は早いと考えられる。また、単位時間に液滴粒子に与えられる熱量が、周囲空気温度が高いほど多いため、周囲空気温度が高い方が発泡開始時間は早いと考えられる。

7.6 総合的考察

本研究で行なった実験結果より得られた(1)～(18)の知見から総じて、以下の知見を得る。

- (a) 造粒過程には、予熱段階、蒸発段階、発泡段階、造粒段階の4つの段階がある。
- (b) 予熱段階では、試料温度はある値まで上昇するが、試料形状や成分組成はほとんど変化しない。
- (c) 蒸発段階では、試料温度は平衡状態で、試料形状は相似形で収縮し、

成分組成は蒸発によって硝酸分は緩やかに減少するが、硝酸濃度は凝縮する。

- (d) 発泡段階では、試料温度は急激に上昇し、試料形状は脱硝による発泡で乱雑な膨張・収縮によって振動し、外皮が形成され、成分組成は硝酸飽和溶液の状態から、硝酸分は激減して二酸化セリウムが生じる。
- (e) 造粒段階では、試料温度は終端温度に達し、試料形状は外皮が固まって静止し、試料組成は二酸化セリウムが主成分となる。
- (f) 試料初期濃度が高いほど、熱の吸収、試料の温度変化、反応の速さが早く、生成する粒子径は大きく、脱硝開始時間、外皮形成時間、脱硝終了時間はそれぞれ短くなる。
- (g) 周囲空気温度が高いほど、試料の温度変化、反応の速さが早く、反応時間は短く、硝酸の残留割合は低く、粒子の表面は粗くなる。
- (h) 周囲空気温度が約573 K以上では、脱硝反応が活発で生成する固体粒子は二酸化セリウム成分が大部分であるが、約573 K以下では、脱硝反応が緩やかで生成する固体粒子は残留した水分や硝酸分を含む。

前述した試料温度、成分組成の時系列変化、および脱硝開始時間、外皮形成時間、脱硝終了時間をまとめて付図13.1から付図13.2に示す。これらの図より、以下の知見を得た。

- (i) 試料温度、成分組成の時系列変化および脱硝開始時間、外皮形成時間、脱硝終了時間の各データは非常によく対応している。
- (j) 試料温度の時系列変化から試料の各要因の状態を把握して、造粒過程における状態を判別できる可能性がある。

第8章 結言

本研究では、硝酸セリウム水溶液のセリウム初期濃度と周囲空気温度を変化させ、それに対する試料の温度、形状、組成の時系列変化を測定した。また、生成した固体粒子の微視的構造を観察した。さらに、試料の反応時間を解析した。これらの実験によって、硝酸セリウム液滴に個有である造粒過程を明らかにし、試料初期濃度と周囲空気温度の影響を解明することを試みた。これより、以下の知見を得た。

- (1) 造粒過程には、予熱段階、蒸発段階、発泡段階、造粒段階の4つの段階がある。
- (2) 周囲空気温度が約573Kを境に生成する固体粒子の特性が異なる。周囲空気温度が約573 K以上では、脱硝反応が活発で生成する固体粒子は二酸化セリウム成分が大部分であるが、約573 K以下では、脱硝反応が緩やかで生成する固体粒子は残留した水分や硝酸分を含む。
- (3) 試料初期濃度が高いほど、試料の温度変化、反応の速さが早く、生成する粒子径は大きく、脱硝開始時間、外皮形成時間、脱硝終了時間はそれぞれ短くなる。
- (4) 周囲空気温度が高いほど、試料の温度変化、反応の速さが早く、脱硝開始時間、外皮形成時間、脱硝終了時間はそれぞれ短くなり、硝酸の残留割合は低く、粒子の表面は粗くなる。
- (4) 試料温度、試料形状、成分組成のそれぞれの時系列変化および、脱硝開始時間、外皮形成時間、脱硝終了時間の各データは互いによく対応している。
- (6) 試料温度の時系列変化から試料の各要因の状態を把握して、造粒過程における状態を判別できる可能性がある。

第9章 今後の課題

最初に、本研究に対する今後の課題について述べる。

本研究では、硝酸セリウムの造粒過程を解明する最初の研究である。そのため、測定項目を多数扱う必要があり、その結果広範な測定分野に跨がって測定を行なわざるをえず、ここの測定を深く掘り下げることがおなざりとなってしまった。そこで、今後は、さらに各測定項目のデータを充実させる必要がある。また、本研究は定性分析の域を出ないが、今後は定量的な分析も行なう必要があると言える。

次に本研究に対する今後の研究方針について述べる。

本研究で取り扱った液滴粒子と実際の噴霧が最も異なる点は、試料の液滴径の大きさであり、液滴径の変化に伴って試料温度の履歴なども変化すると考えられる。よって、今後は液滴径が造粒過程にどのように影響するのかを明らかにする必要がある。しかし、本研究で測定に用いた懸垂法は、懸垂糸の影響が液滴径が小さくなるにつれて大きくなり、数百 μm 以下の液滴径の挙動は測定できない欠点をもつ。そこで、懸垂法に代わる液滴粒子を空中に静止させる方法として、超音波浮遊器が考えられる。この装置は、超音波の定常波を利用して液滴粒子を空中に浮遊させることができる。しかし、この装置を用いるには、液滴粒子の加熱方法や空気の制御など、いくつか解決すべき問題がある。

単一の液滴粒子の場合に対して、ある程度解明できたら次は液滴群を扱うべきである。液滴群が空気中を飛行する状態で液滴群の挙動を測定できる実験を行う必要がある。例えば、加熱された空気流を整流して、その中に単分散液滴群を飛行させた実験場を実現して液滴群を撮影したり、捕集することで挙動を調べることができると考えられる。また、組成と質量を同時に測定できるイオンクロマトグラフィ法によって、二酸化セリウムの成分組成を直接調べることも考えられる。

液滴群の場合に対して、ある程度解明できたら次は噴霧を扱うべきである。これは、実際の噴霧には液滴径に分布があり、いくつかの単分散液滴群で構成

されると見なすことができるからである。そこで、いくつかの単分散液滴群で構成される噴霧の組合せの違いが造粒過程に及ぼす影響を調べることで噴霧の造粒過程を明らかにできると考えられる。

参考文献

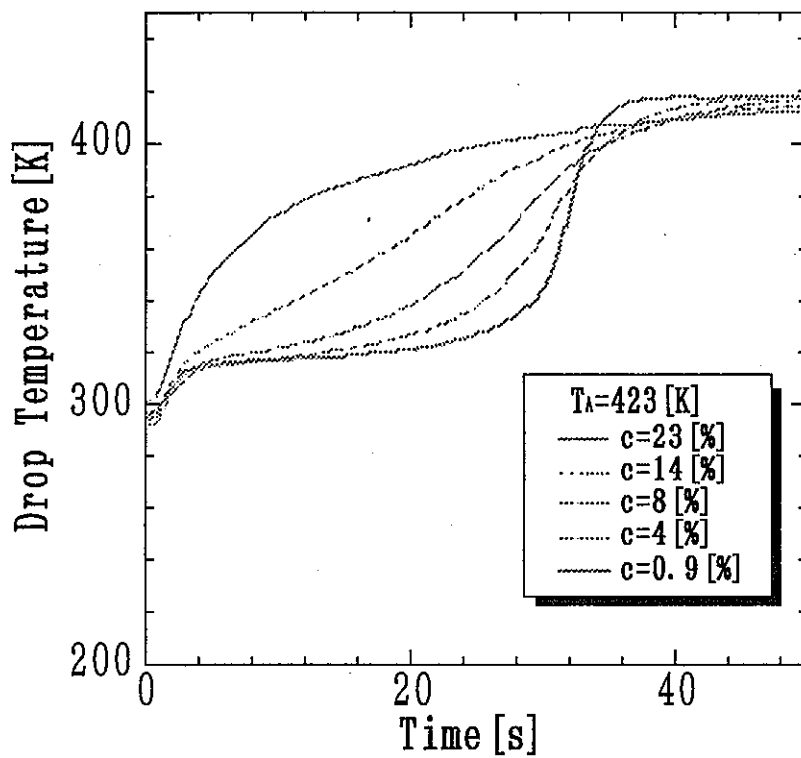
- [1] W. E. Ranz and W. R. Mashall, Jr., Evaporation From Drops Part I
Chem. Eng. Progr., 48-3 (1952), 141
- [2] 持田 隆・荃田 嘉男, 噴霧乾燥, 化学装置, 1972-9 (1972), 50
- [3] 大木 道則 他, 化学大辞典, (1989), 東京化学同人
- [4] 岡田 功 編, 化学の単位, 命名, 物性早わかり, (1992), オーム社
- [5] 斎藤 喜彦 訳, ヘスロップ° ジョーンズ° 無機化学(下), (1978), 東京化学同人
- [6] 前野 晶弘, 解説 無機化学, (1991), 日刊工業新聞社
- [7] 松永 義夫, 無機化学, (1993), 廣川書店
- [8] D. H. Charlesworth and W. R. Marshall, JR.,
Evaporation From Drops Containig Dissolved Solid
A. I. Ch. E. Journal, 6-1 (1960), 9
- [9] 小林 清志, 液粒の蒸発および燃焼に関する研究, 機論, 20-100, B (1954)
- [10] 細馬 隆 他, マイクロ波加熱直接脱硝法による転換技術の開発,
動燃技報, 64 (1987-12), 36
- [11] 有重 達志 他, マイクロ波加熱直接脱硝法における
窒化ケイ素製脱硝ポートの開発,
動燃技報, 68 (1988-12), 68
- [12] 東海事業所転換技術開発部運転課,
転換技術開発 (1. 混合転換技術開発),
動燃技報, 59 (1986-9), 41
- [13] 日本工業規格, 熱電対, JIS C 1602 (1981)
- [14] 分析化学ハンドブック編集委員会, 分析化学ハンドブック,
(1992), 朝倉書店
- [15] 藤島 昭・相澤 益男・井上 徹, 電気化学測定法,
(1984), 技報堂出版

記号表

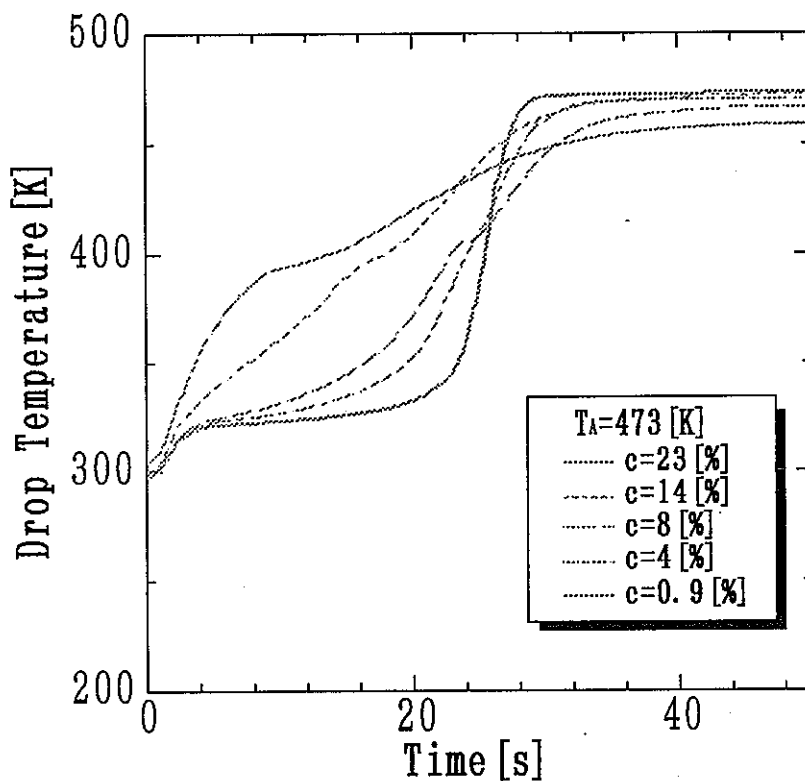
A	: 物質移動をする表面積	[m ²]
A ₀	: (3.2.16)式によるパラメータ	[-]
C	: 抵抗係数	[-]
C _e	: セリウム初期濃度	[%]
D _p	: 液滴粒子の径	[m]
D _v	: 空気中の蒸気の拡散係数	[-]
E	: (3.2.16)式によるパラメータ	[-]
Gr	: グラスホフ数 ($D_p^3 \rho^2 g \beta \Delta t$) / μ^2	[-]
g	: 重力加速度	[m/S ²]
h _c	: 伝熱, 対流による伝熱係数	[kJ/h · m ² · K]
k	: 単位面積, 単位圧力差当りの物質移動速度	[kg-水 / (h · m ² · ΔH)]
k _f	: 液滴粒子の周囲ガスの境膜の平均熱伝導率	[-]
L	: 蒸発潜熱	[kJ]
M	: 液滴粒子の分子量	[kg]
M _m	: 移動過程での混合ガスの平均分子量	[kg]
Nu	: ヌッセルト数 ($h_c D_p$) / λ	[-]
Nu'	: 伝熱のヌッセルト数に類似の物質移動係数 ($\lambda M_m D_p p_f / D_v \rho$)	[-]
P	: 無次元圧力 $\pi / (v_0^2 \rho)$	[-]
Pr	: プラントル数 $C_p \mu / \lambda$ (C_p ガスの比熱)	[-]
p _A	: 拡散蒸気の分圧	[mmHg]
p _{Ai}	: 滴の表面での拡散蒸気の分圧	[mmHg]
p _f	: (全圧) - p _A の平均値	[mmHg]
Q	: 伝熱量	[kJ]
R	: 無次元半径距離 r / D_p	[-]
R _c	: 定率乾燥速度	[kg-水 / h m ² -材料乾燥面積]

R_{wd}	: 減率乾燥速度	[kg-水/h · kg-乾き材料]
Re	: レイノルズ数 $D_p \rho v_0 / \mu$	[-]
Sc	: シュミット数 $\mu / \rho D_v$	[-]
T	: 無次元温度 $(t - t_i) / (t_o - t_i)$, 熱風の温度	[-, K]
T_A	: 周囲空気温度	[K]
T_m	: 材料表面温度	[K]
t_B	: 液滴粒子の湿球温度	[K]
v	: 流れの速度	[%]
v_1	: 液滴粒子の絶対速度	[%]
v_θ	: 表面に平行な速度成分	[%]
v_o	: 主流の乱れのない速度	[%]
V_r	: 無次元の半径方向速度 v_r / v_o	[-]
V_θ	: 無次元の垂直方向速度 v_θ / v_o	[-]
W	: 重量	[kg]
W_o	: 無水材料質量	[kg-乾き材料]
w_o	: 限界含水率	[-]
y	: 無次元液滴径 D_p / D_{p0}	[-]
z	: 無次元関係速度 $1 - (v_1 / v)$	[-]
δ	: 境界層の厚さ	[m]
θ	: 流れの軸からの角度	[rad]
λ_f	: 熱風熱伝導度	[kJ / (s · m · K)]
μ	: ガスの粘度	[kg / m · s]
ρ	: 気体密度	[kg / m ³]
ρ_1	: 液体密度	[kg / m ³]
τ	: 時間	[h]

付 録

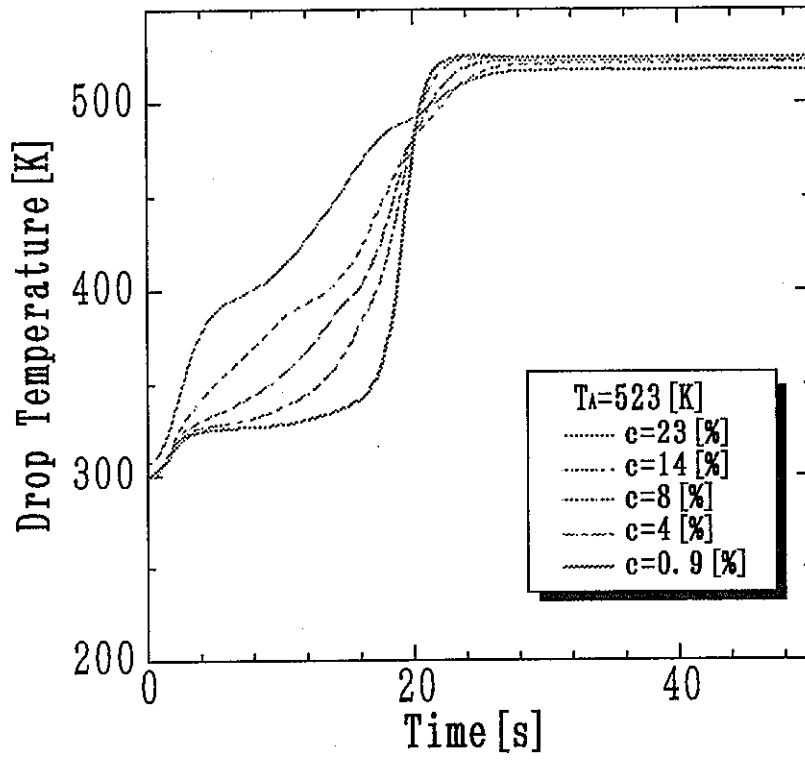


(a) $T_A = 423$ K

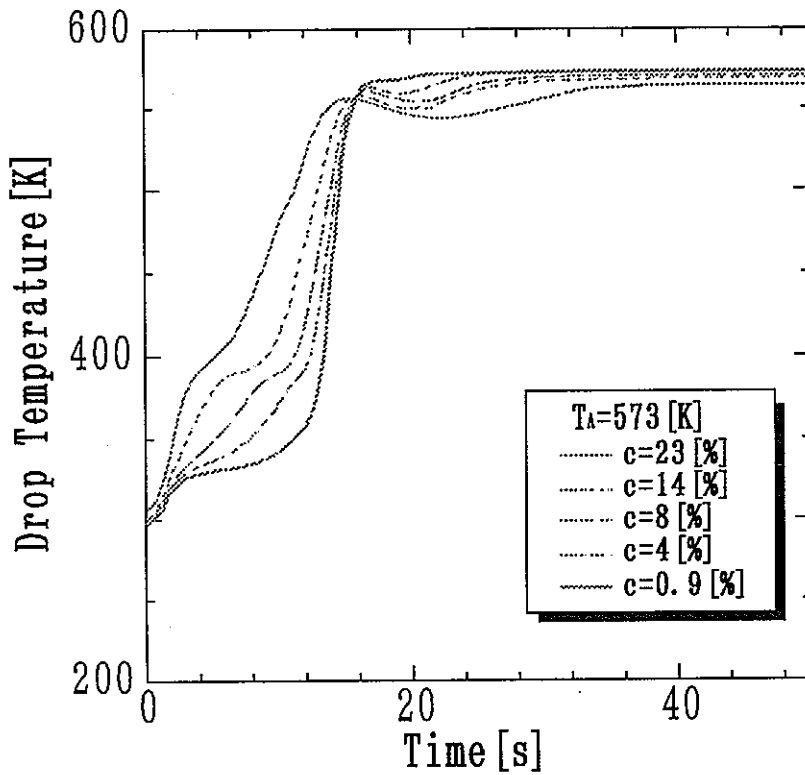


(b) $T_A = 473$ K

付図1.1 周囲空気温度に対する試料温度の時系列変化

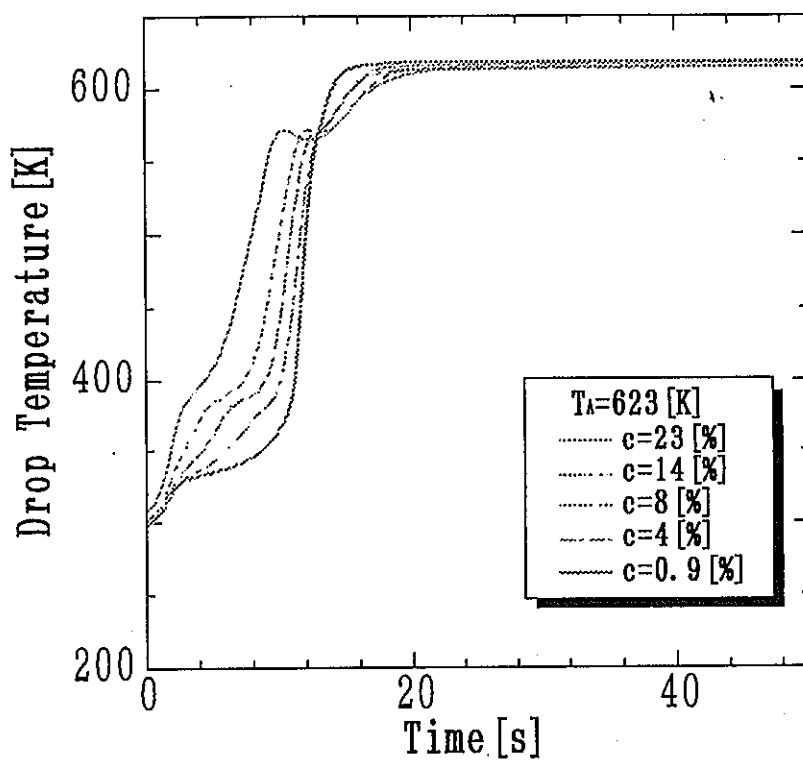


(c) $T_A=523$ K

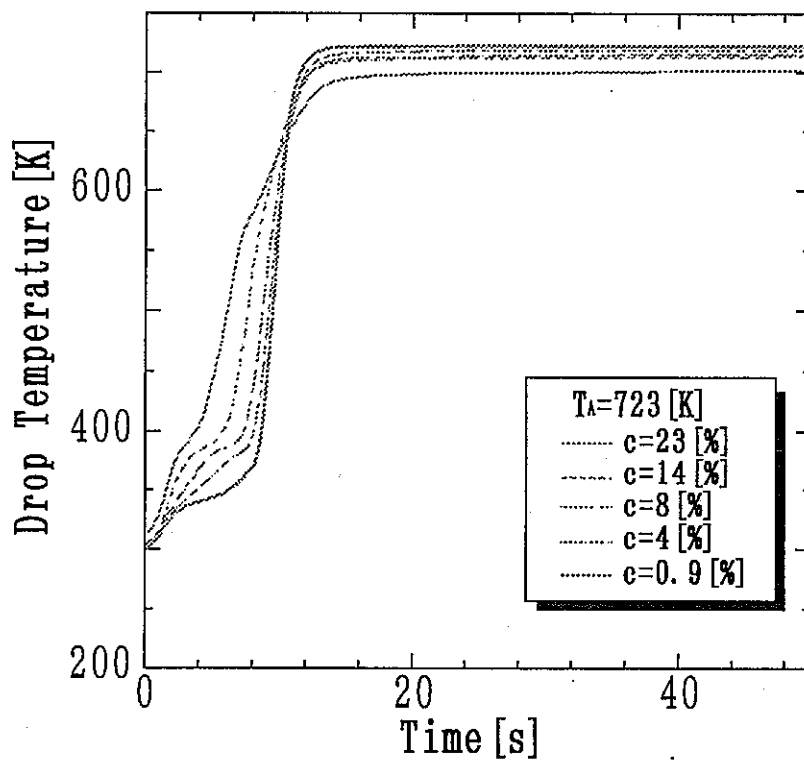


(d) $T_A=573$ K

付図 1. 2 周囲空気温度に対する試料温度の時系列変化

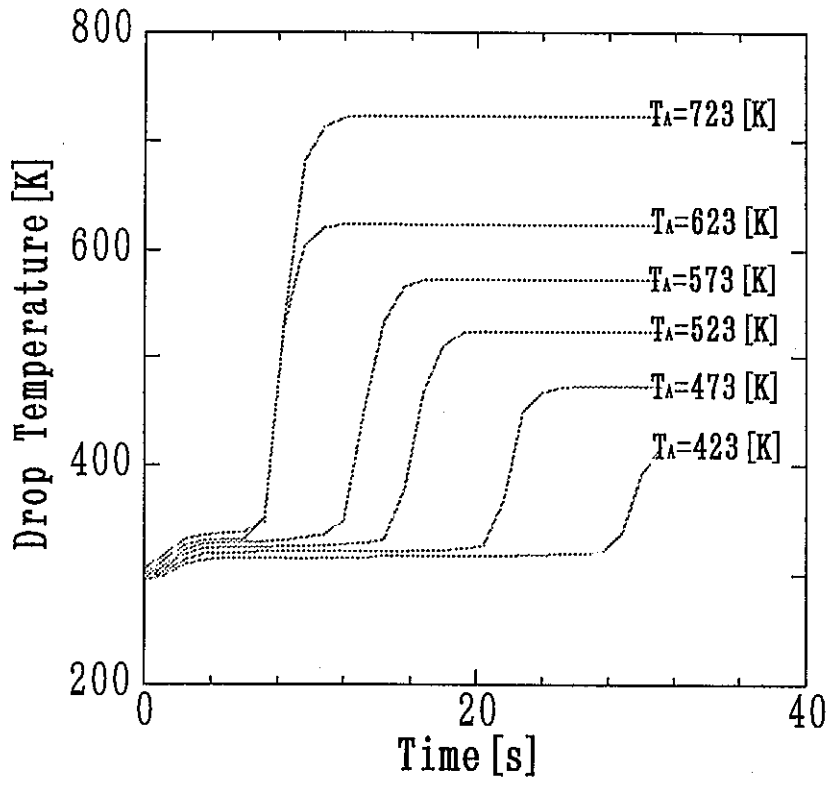


(e) $T_A=623$ K

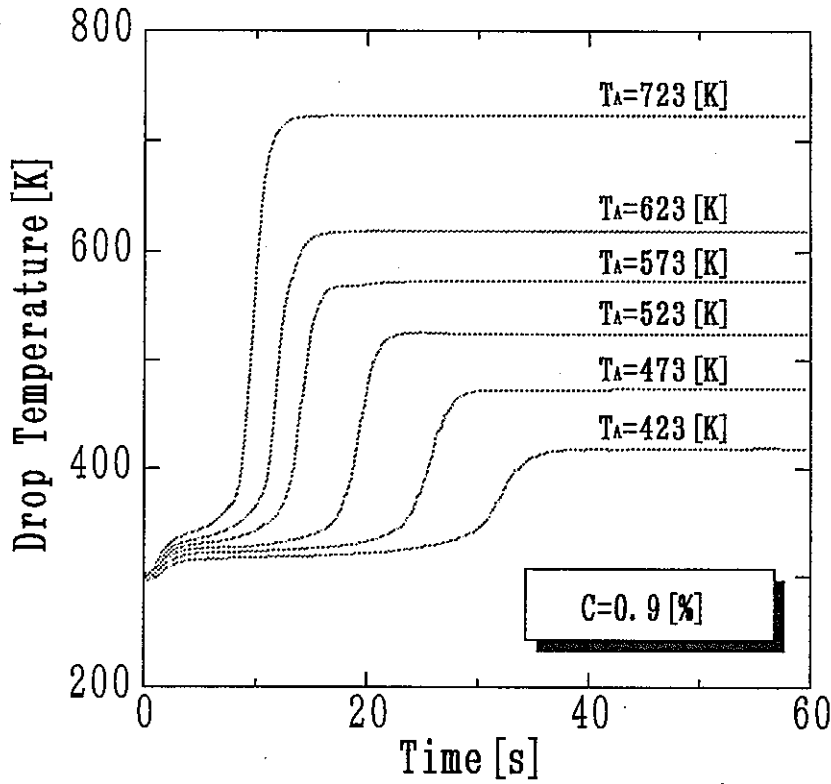


(f) $T_A=723$ K

付図 1. 3 周囲空気温度に対する試料温度の時系列変化

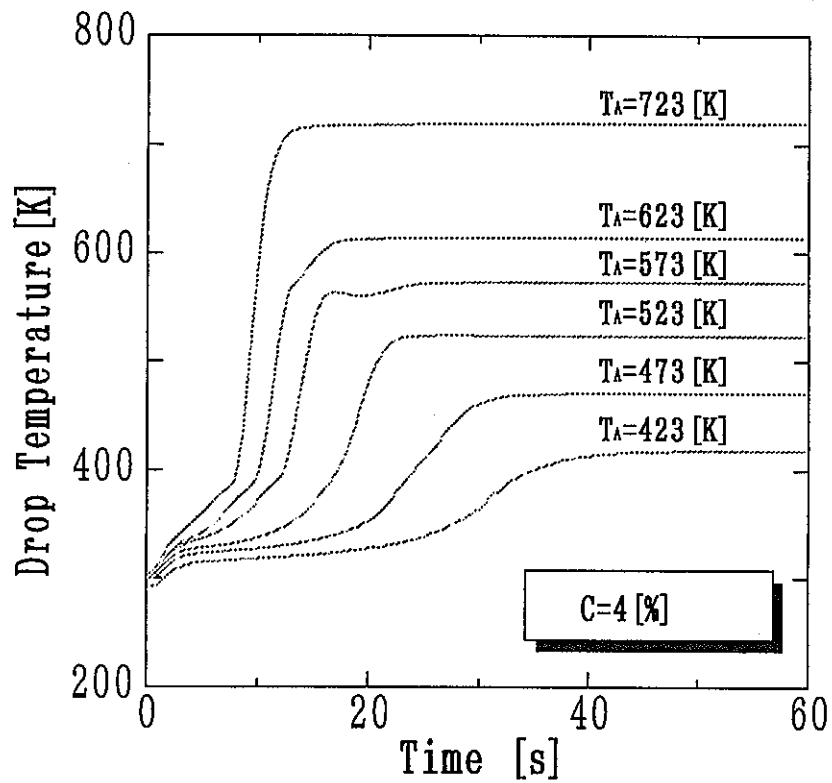


(a) $C_e=0.00$ g/l (純水)

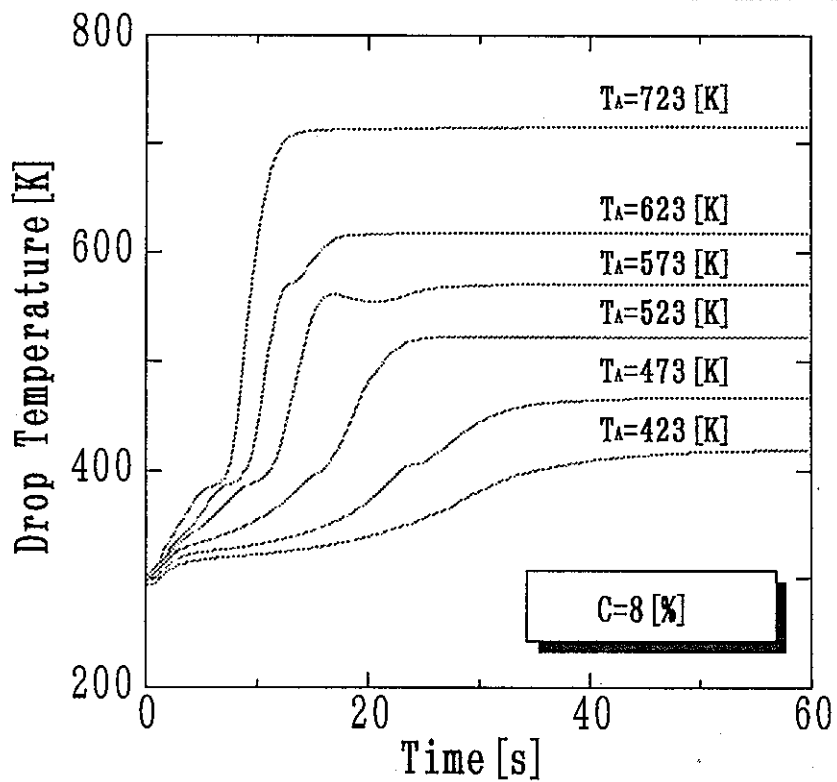


(b) $C_e=10.0$ g/l

付図 2. 1 試料初濃度に対する試料温度の時系列変化

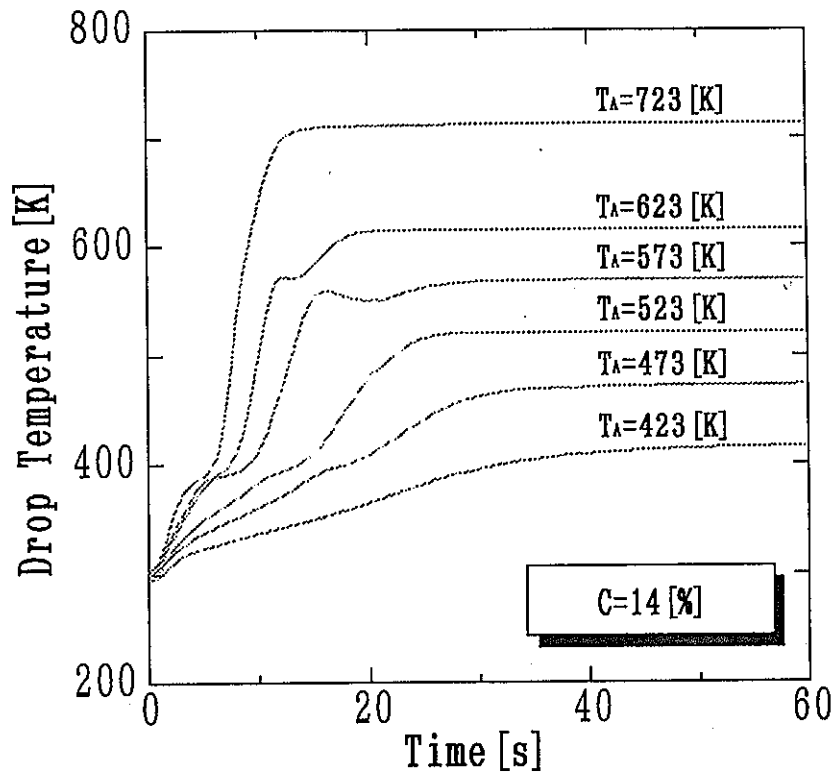


(c) $C_e=50.0$ g/l

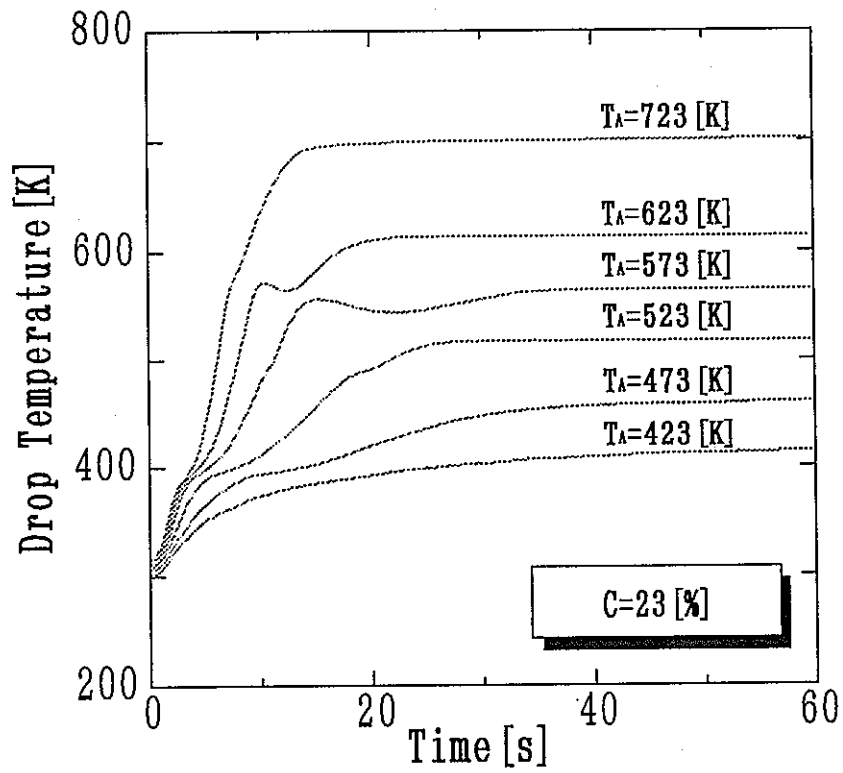


(d) $C_e=100$ g/l

付図 2. 2 試料初濃度に対する試料温度の時系列変化













(e) $C_e = 200$ g/l






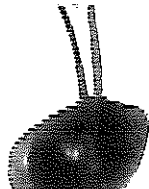

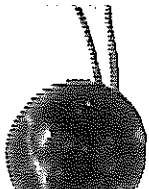




(f) $C_e = 400$ g/l






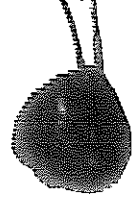

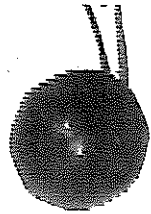

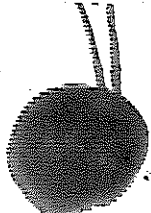
付図 2. 3 試料初濃度に対する試料温度の時系列変化

経過時間	試料初期濃度 100 g/l	試料初期濃度 400 g/l
0.0 s		
1.0 s		
2.0 s		
3.0 s		
4.0 s		


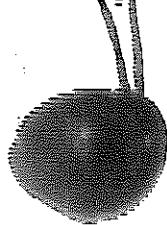

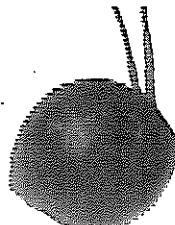

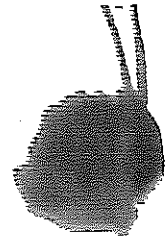

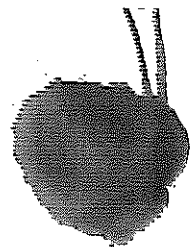

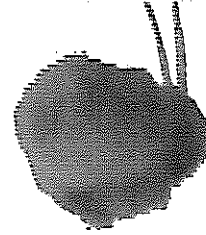
付図3. 1 523 Kにおける試料形状の時系列変化

経過時間	試料初期濃度 100 g/l	試料初期濃度 400 g/l
5.0 s		
6.0 s		
7.0 s		
8.0 s		
9.0 s		

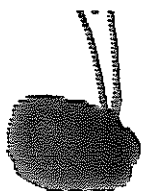
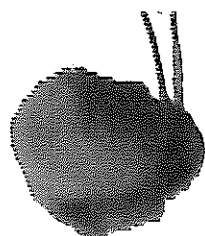
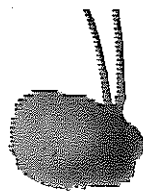
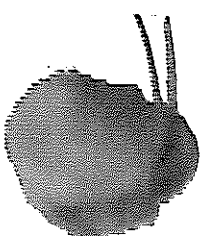

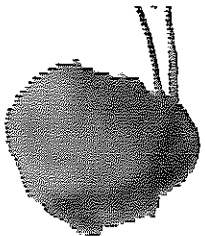

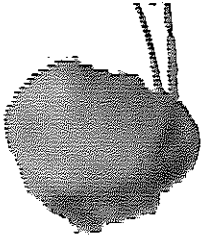
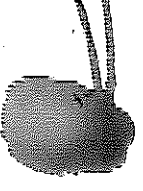
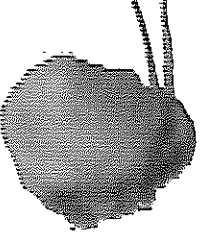
付図3. 2 523 Kにおける試料形状の時系列変化

経過時間	試料初期濃度 100 g/l	試料初期濃度 400 g/l
10.0 s		
11.0 s		
12.0 s		
13.0 s		
14.0 s		

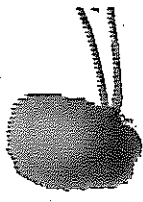
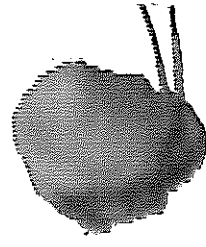
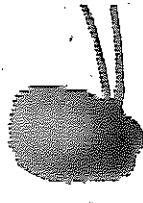
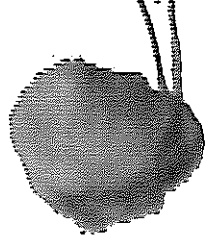

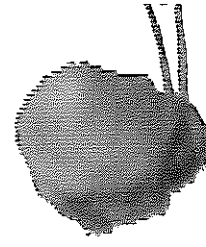

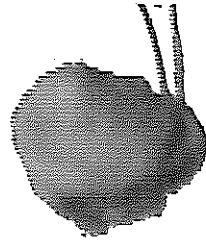
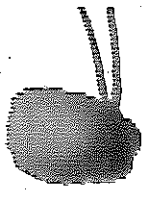
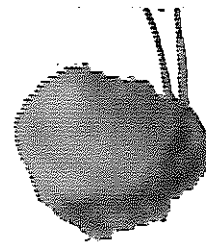
付図3.3 523 Kにおける試料形状の時系列変化

経過時間	試料初期濃度 100 g/l	試料初期濃度 400 g/l
15.0 s		
16.0 s		
17.0 s		
18.0 s		
19.0 s		

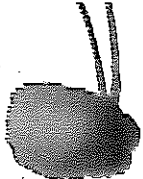
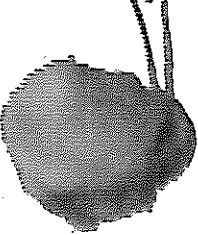
付図3.4 523 Kにおける試料形状の時系列変化

経過時間	試料初期濃度 100 g/l	試料初期濃度 400 g/l
20.0 s		
21.0 s		
22.0 s		
23.0 s		
24.0 s		

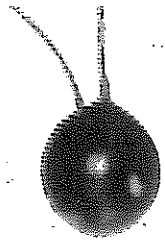
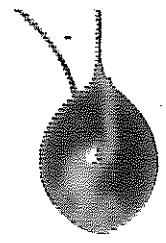
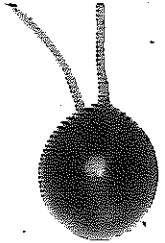
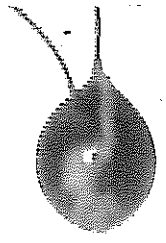
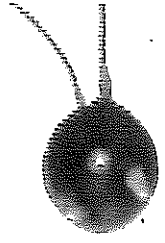
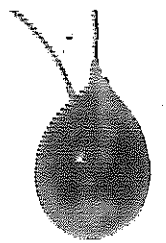
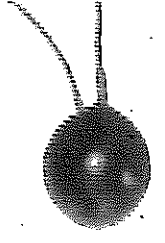
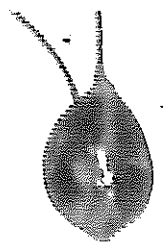
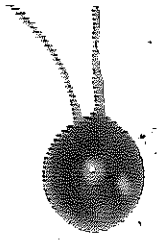
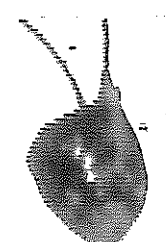
付図3. 5 523 Kにおける試料形状の時系列変化

経過時間	試料初期濃度 100 g/l	試料初期濃度 400 g/l
25.0 s		
26.0 s		
27.0 s		
28.0 s		
29.0 s		

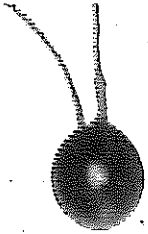




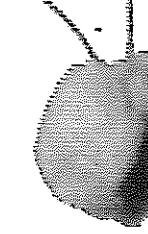




付図3.6 523 Kにおける試料形状の時系列変化

経過時間	試料初期濃度 100 g/l	試料初期濃度 400 g/l
30.0 s		

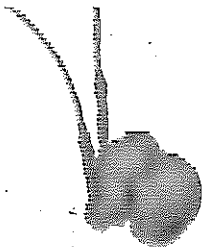
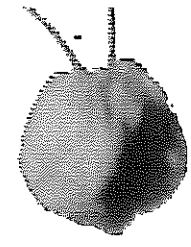
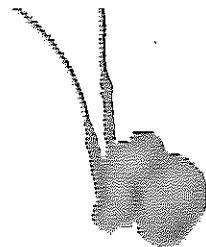
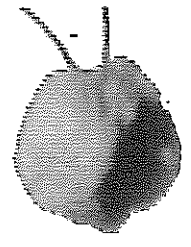
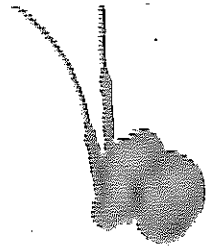
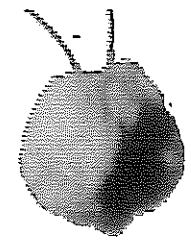
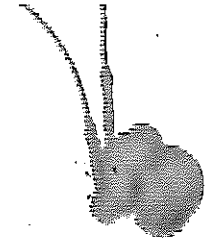
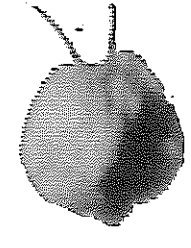
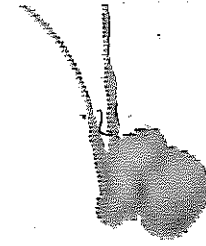
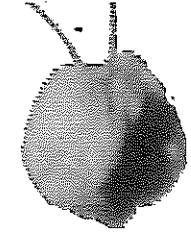
付図3.7 523 Kにおける試料形状の時系列変化

経過時間	試料初期濃度 100 g/l	試料初期濃度 400 g/l
0.0 s		
1.0 s		
2.0 s		
3.0 s		
4.0 s		

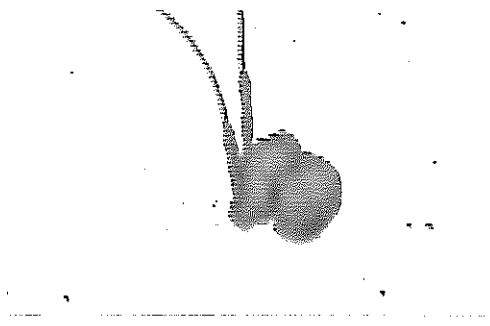
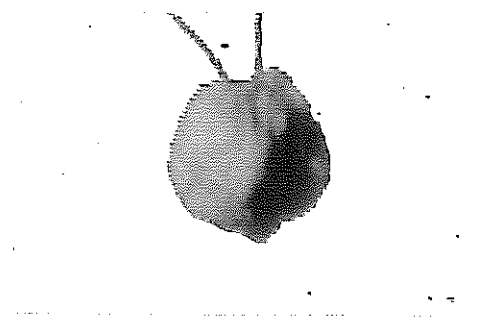
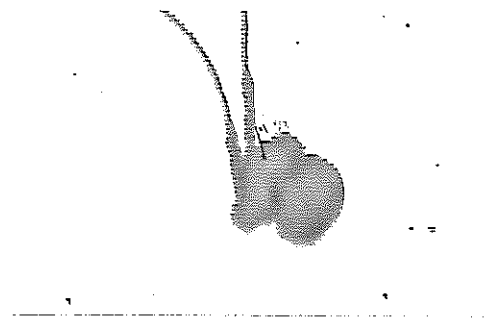
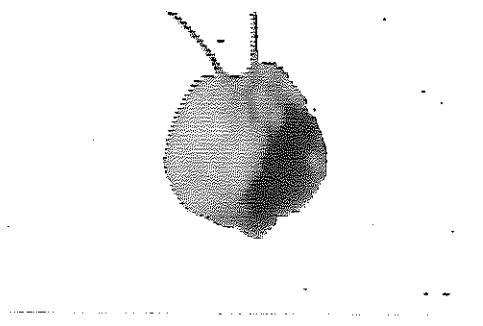
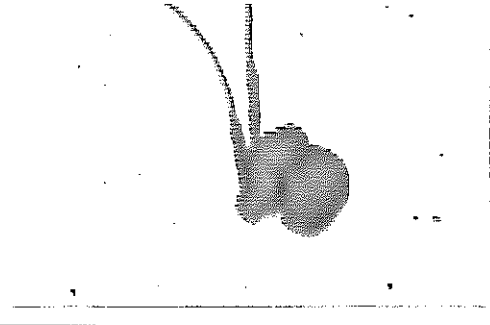
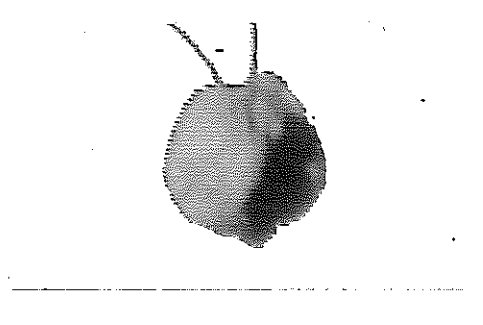
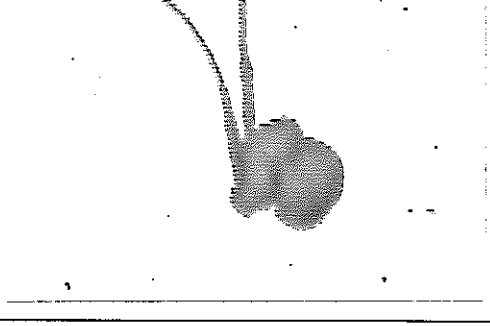
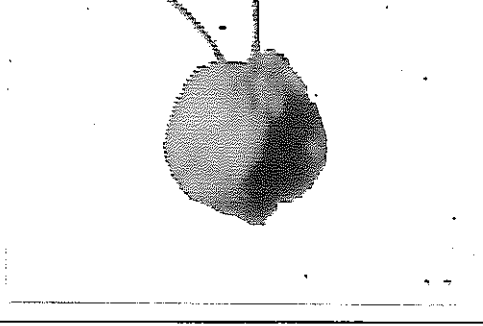
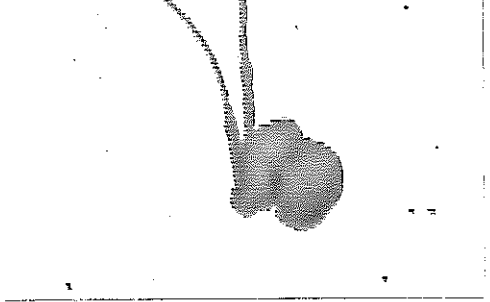
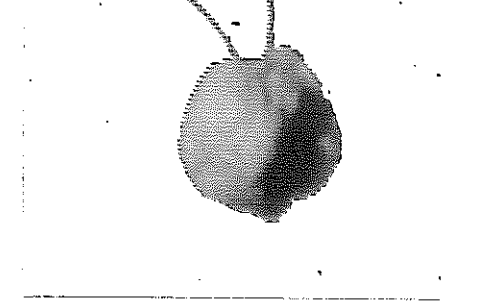
付図 4. 1 723 Kにおける試料形状の時系列変化

経過時間	試料初期濃度 100 g/l	試料初期濃度 400 g/l
5.0 s		
6.0 s		
7.0 s		
8.0 s		
9.0 s		

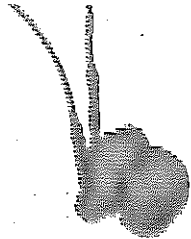
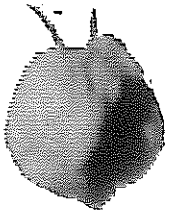
付図4. 2 723 Kにおける試料形状の時系列変化

経過時間	試料初期濃度 100 g/l	試料初期濃度 400 g/l
10.0 s		
11.0 s		
12.0 s		
13.0 s		
14.0 s		

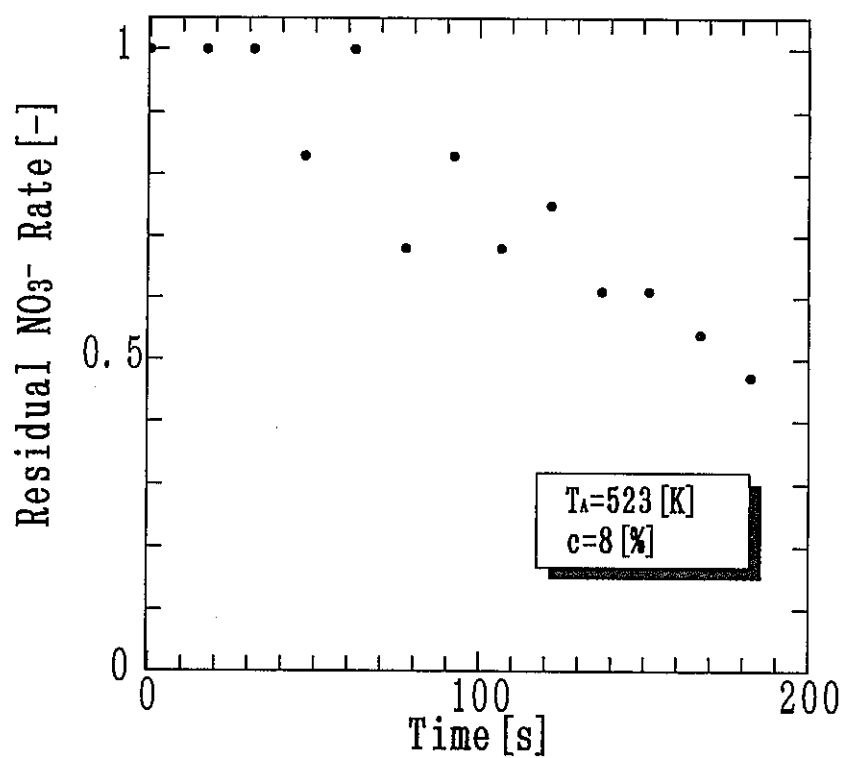
付図 4. 3 723 Kにおける試料形状の時系列変化

経過時間	試料初期濃度 100 g/l	試料初期濃度 400 g/l
15.0 s		
16.0 s		
17.0 s		
18.0 s		
19.0 s		

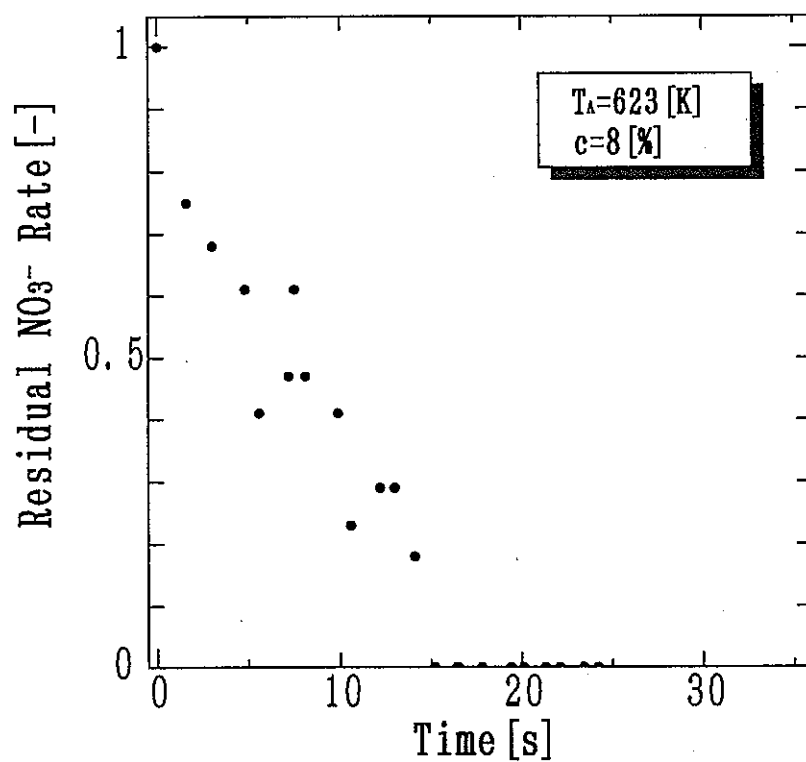
付図 4. 4 723 Kにおける試料形状の時系列変化

経過時間	試料初期濃度 100 g/l	試料初期濃度 400 g/l
20.0 s		

付図4.5 723 Kにおける試料形状の時系列変化

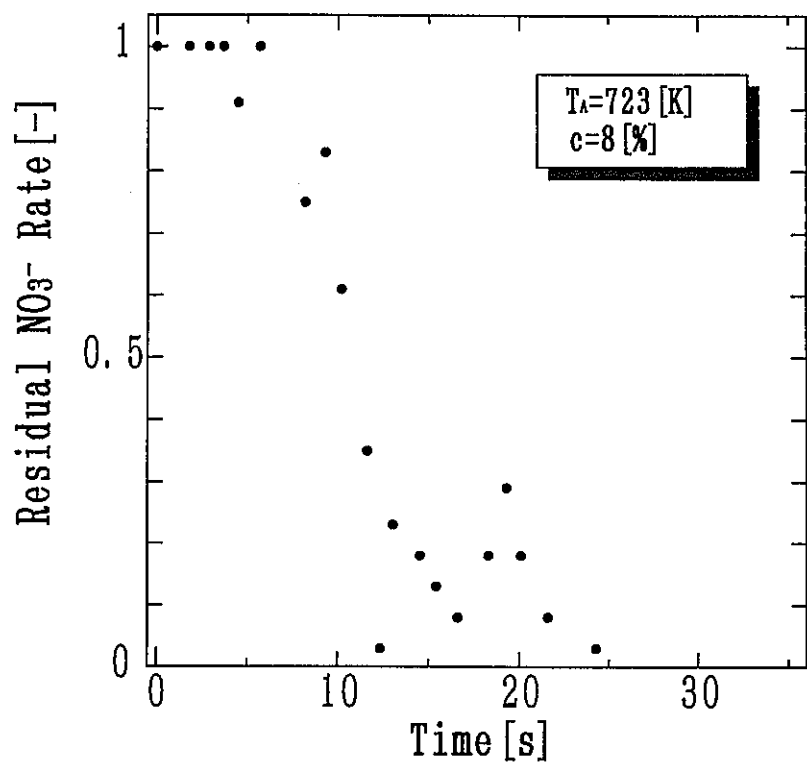


(a) $T_A=523$ K



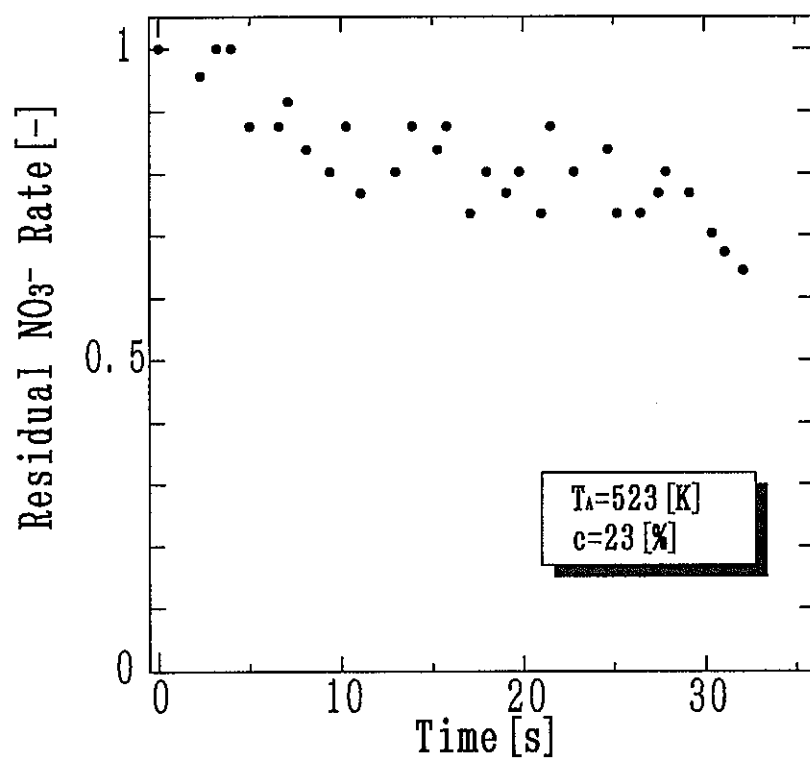
(b) $T_A=623$ K

付図 5. 1 試料初期濃度 100 g/l における残留割合の時系列変化

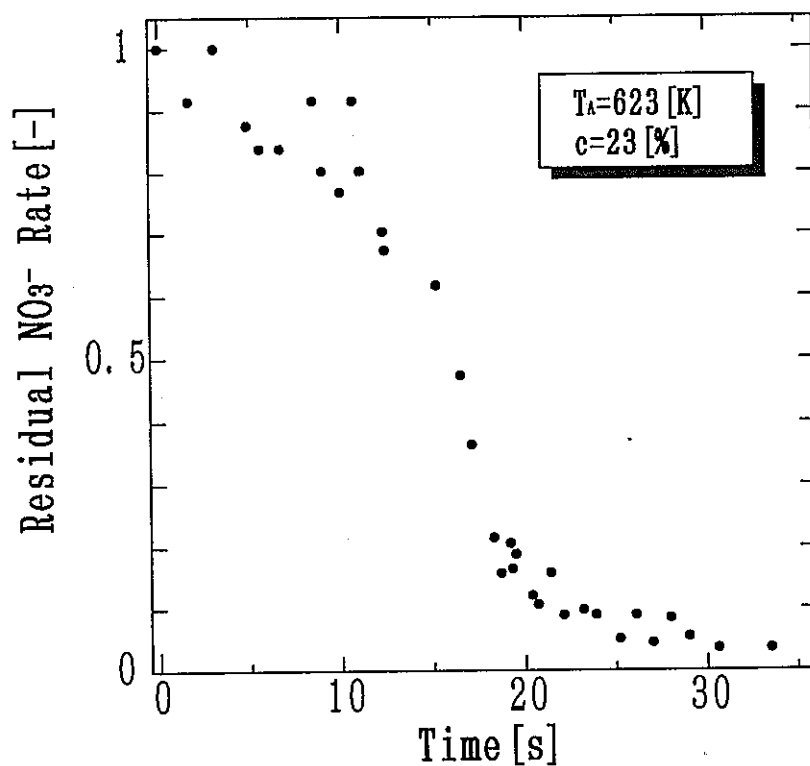


(c) $T_A=723$ K

付図5.2 試料初期濃度100 g/lにおける残留割合の時系列変化

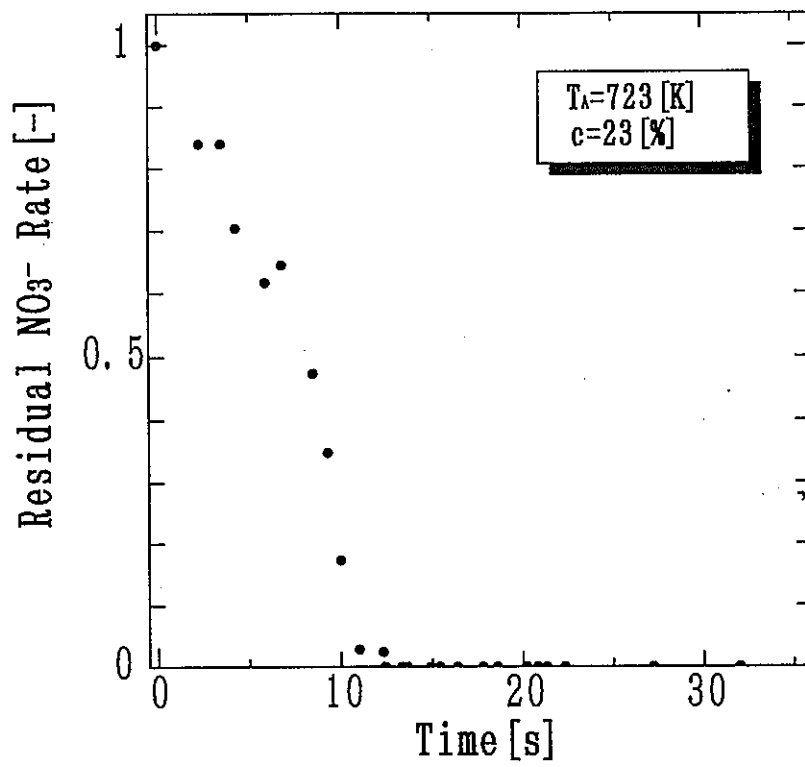


(a) $T_A=523$ K




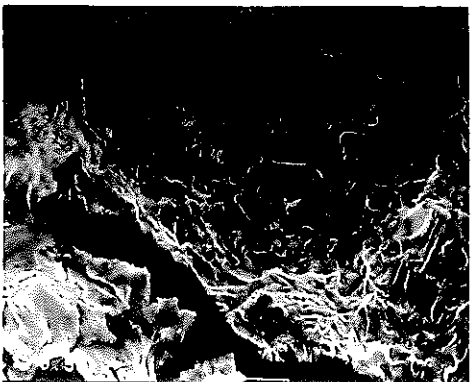
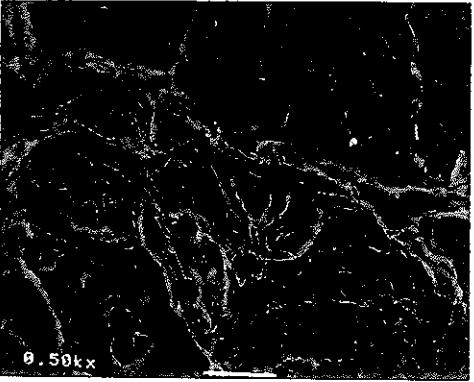
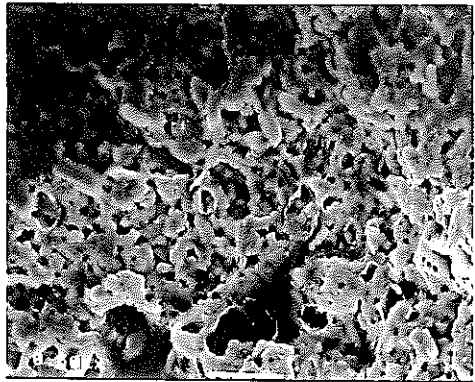
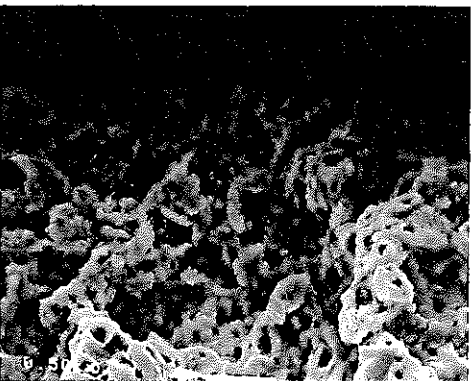
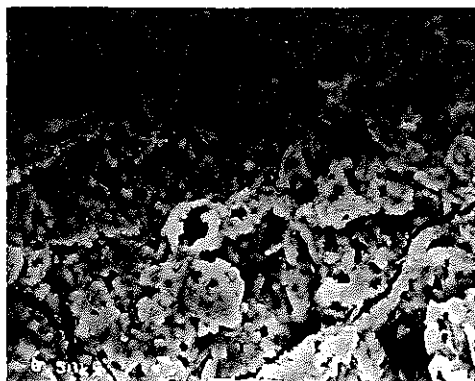
(b) $T_A=623$ K

付図6. 1 試料初期濃度400 g/lにおける残留割合の時系列変化

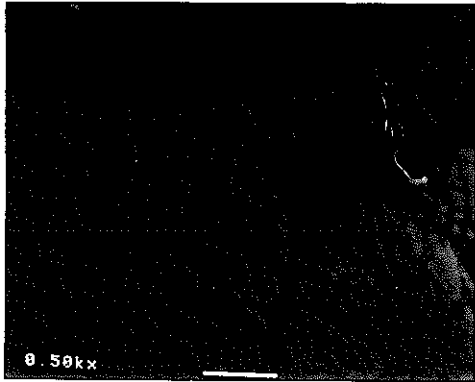
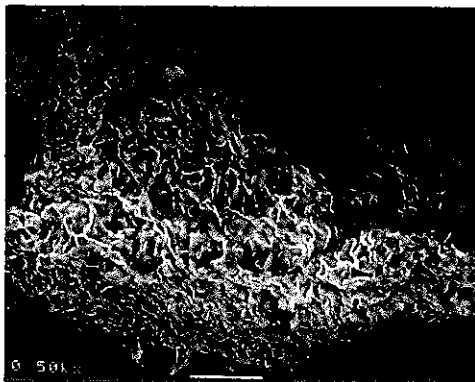
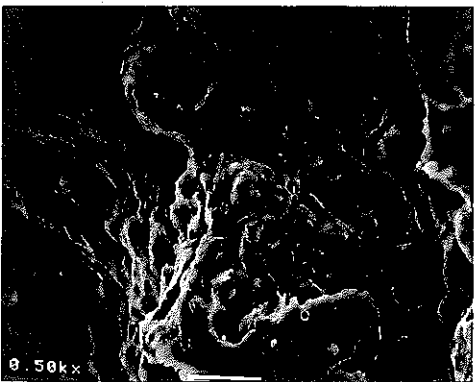
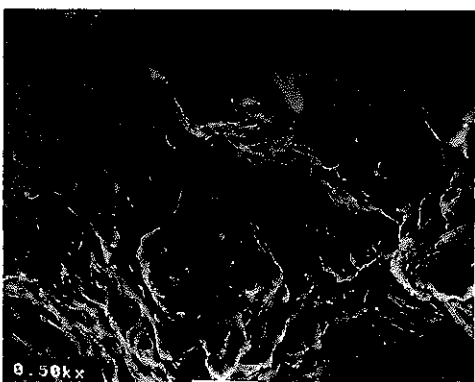
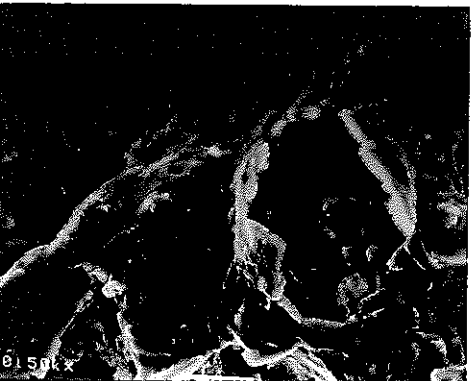
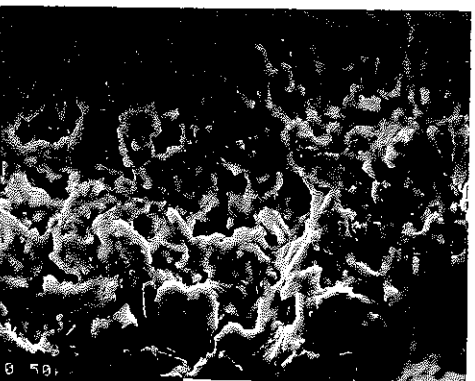


(C) T_A=723 K



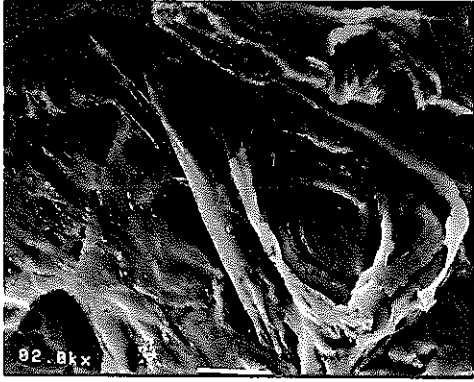
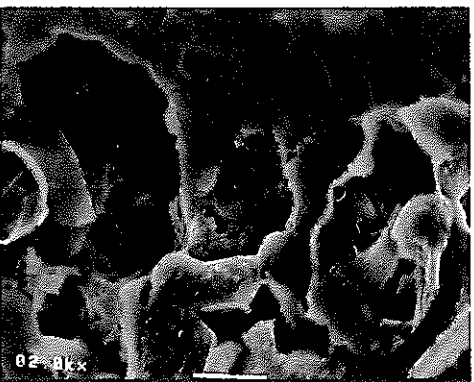
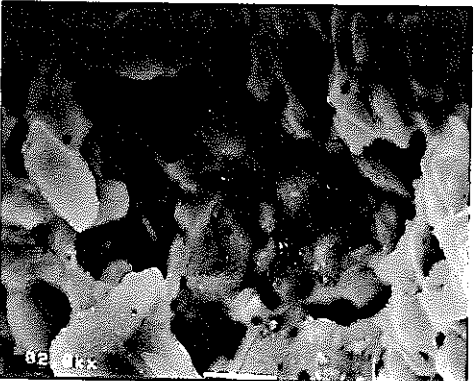

付図6. 2 試料初期濃度400 g/lにおける残留割合の時系列変化

	外部表面	内部表面
$T_A=523$ [K]		
$T_A=623$ [K]		
$T_A=723$ [K]		




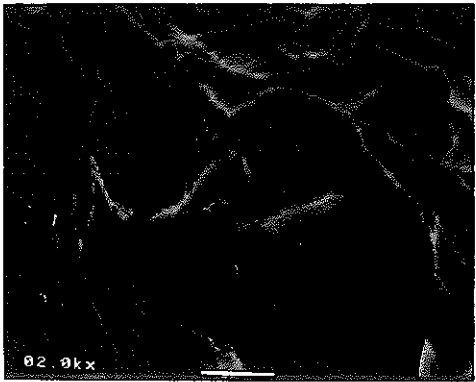

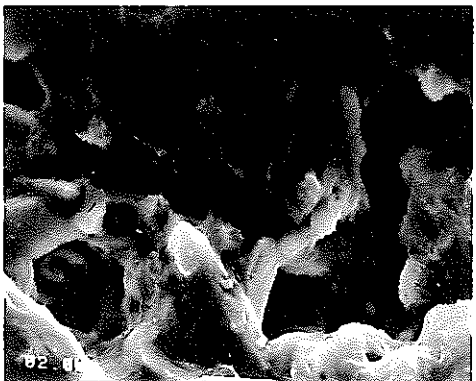
付図7. 1 500倍に拡大された試料初期濃度が100 g/lの試料粒子

	外部表面	内部表面
$T_A=523$ [K]		
$T_A=623$ [K]		
$T_A=723$ [K]		

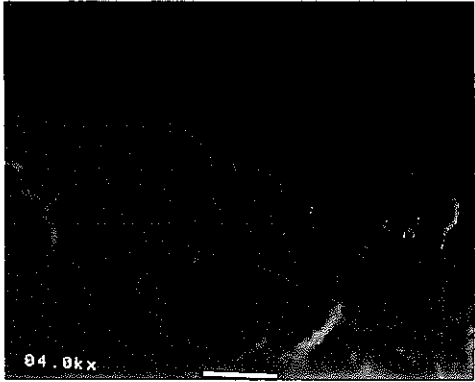

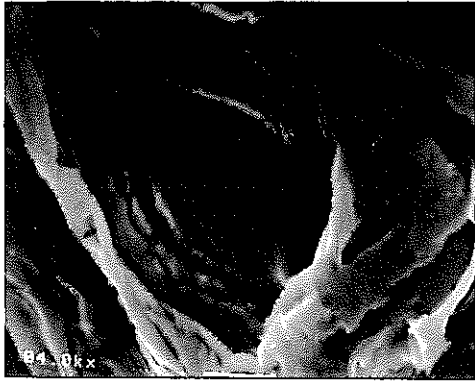

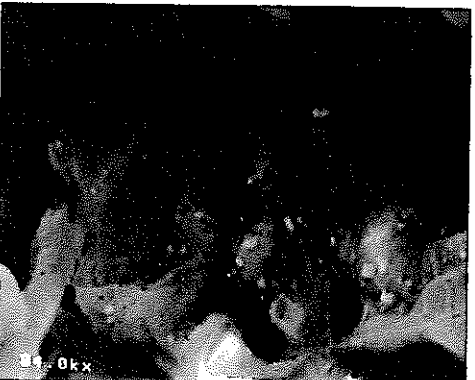

付図7. 2 500倍に拡大された試料初期濃度が400 g/lの試料粒子

	外部表面	内部表面
$T_A=523$ [K]		
$T_A=623$ [K]		
$T_A=723$ [K]		


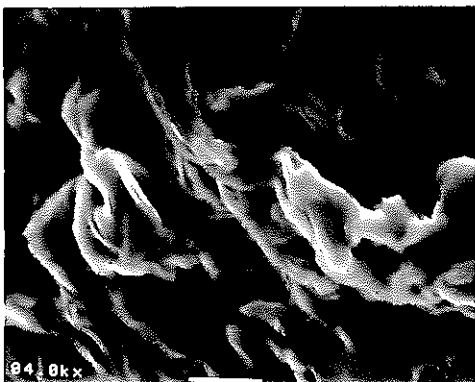
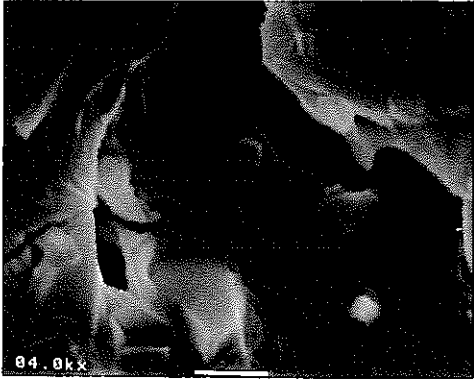


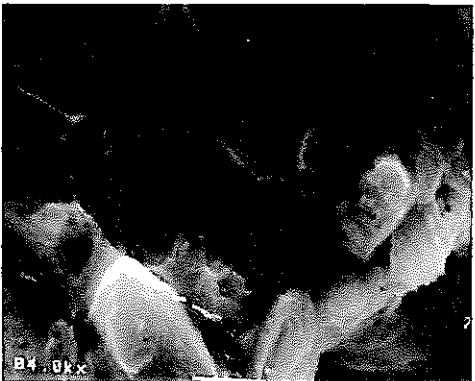
付図 8. 1 2000倍に拡大された試料初期濃度が100 g/lの試料粒子

	外部表面	内部表面
$T_A=523$ [K]		
$T_A=623$ [K]		
$T_A=723$ [K]		

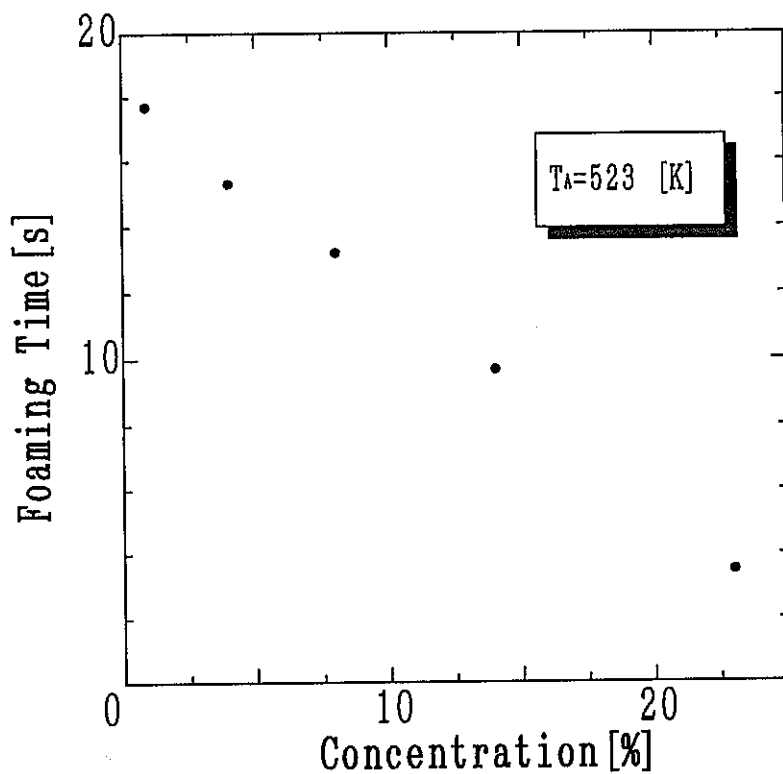
付図8. 2 2000倍に拡大された試料初期濃度が400 g/lの試料粒子

	外部表面	内部表面
$T_A=523$ [K]		
$T_A=623$ [K]		
$T_A=723$ [K]		

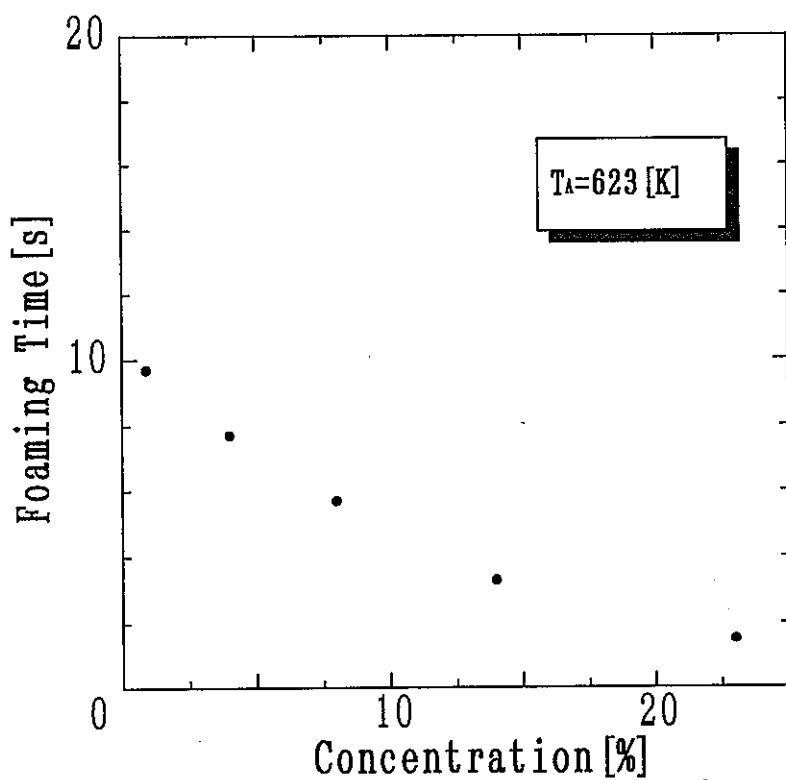
付図9. 1 4000倍に拡大された試料初期濃度が100 g/lの試料粒子

	外部表面	内部表面
$T_A=523$ [K]		
$T_A=623$ [K]		
$T_A=723$ [K]		

付図9. 2 4000倍に拡大された試料初期濃度が400 g/lの試料粒子

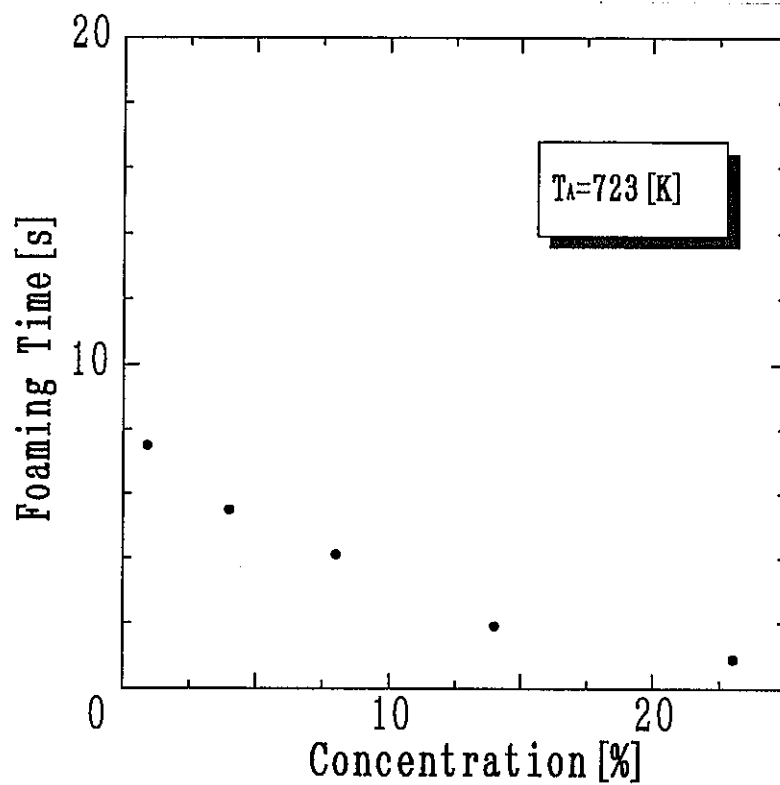


(a) $T_A = 523$ K



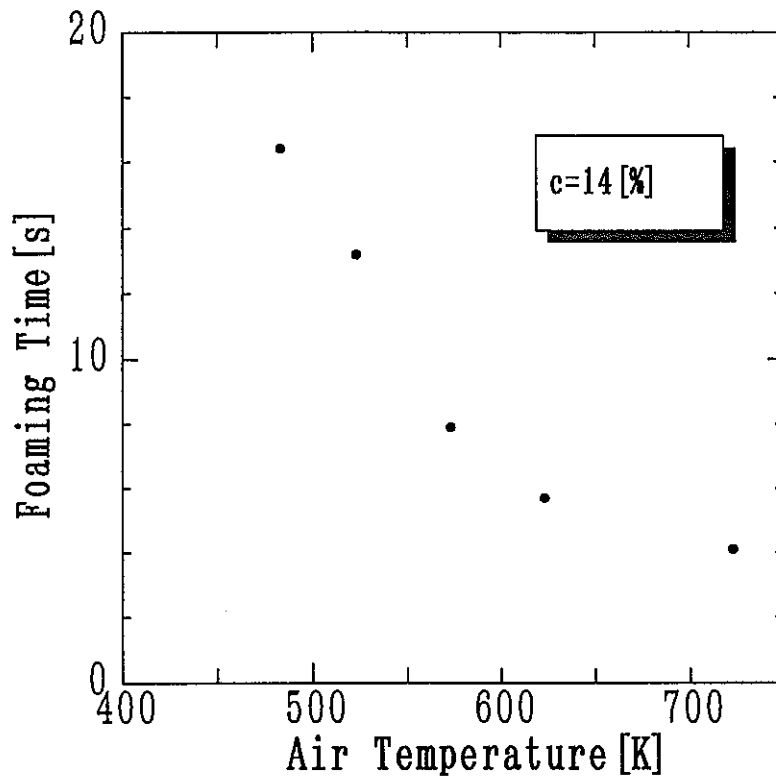
(b) $T_A = 623$ K

付図10.1 試料初濃度および周囲空気温度と発泡開始時間との関係

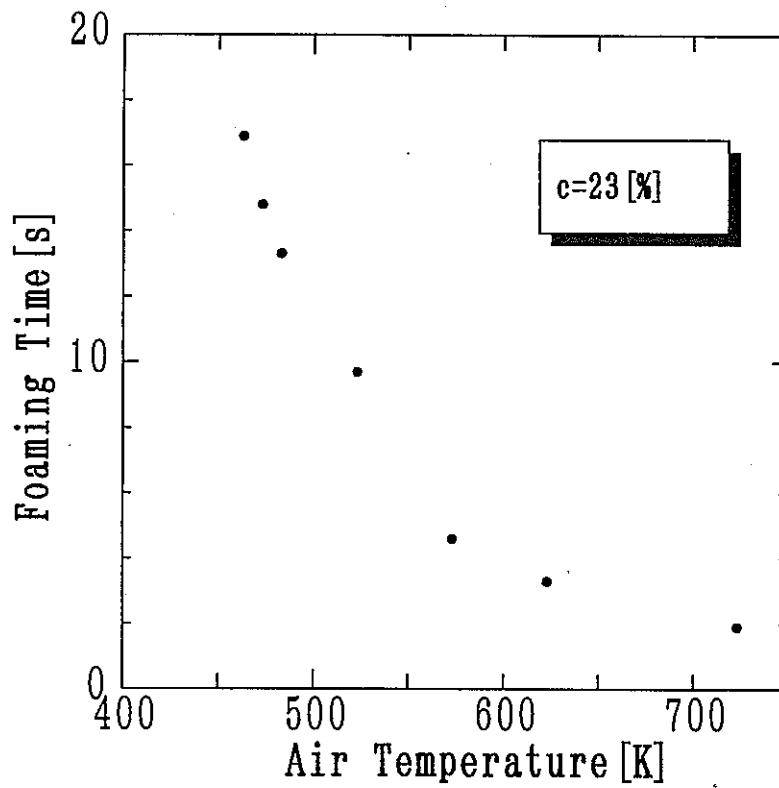


(c) $T_A = 723$ K

付図10.2 試料初濃度および周囲空気温度と発泡開始時間との関係

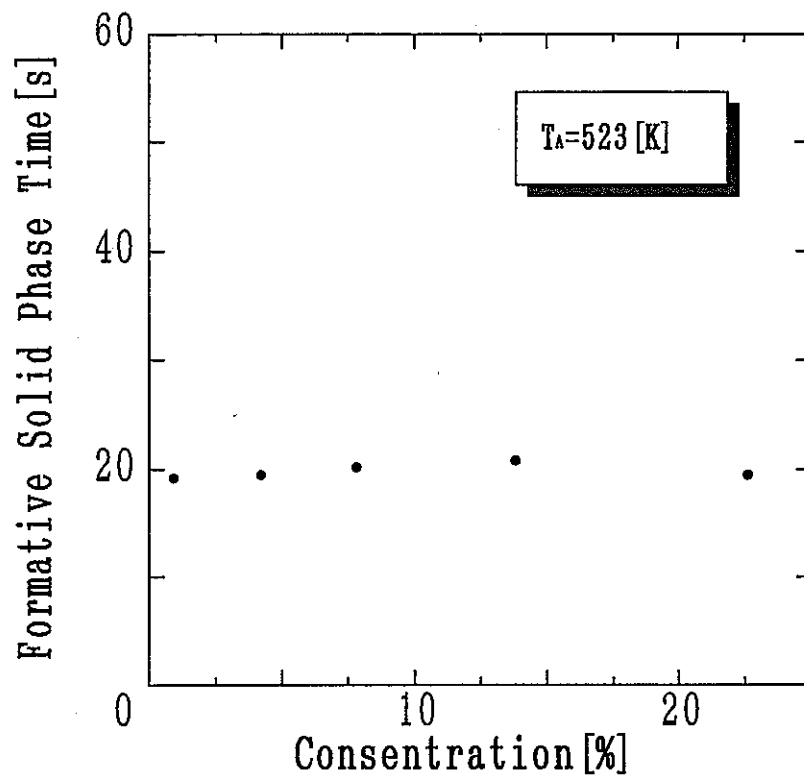


(d) $C_e=100$ g/l

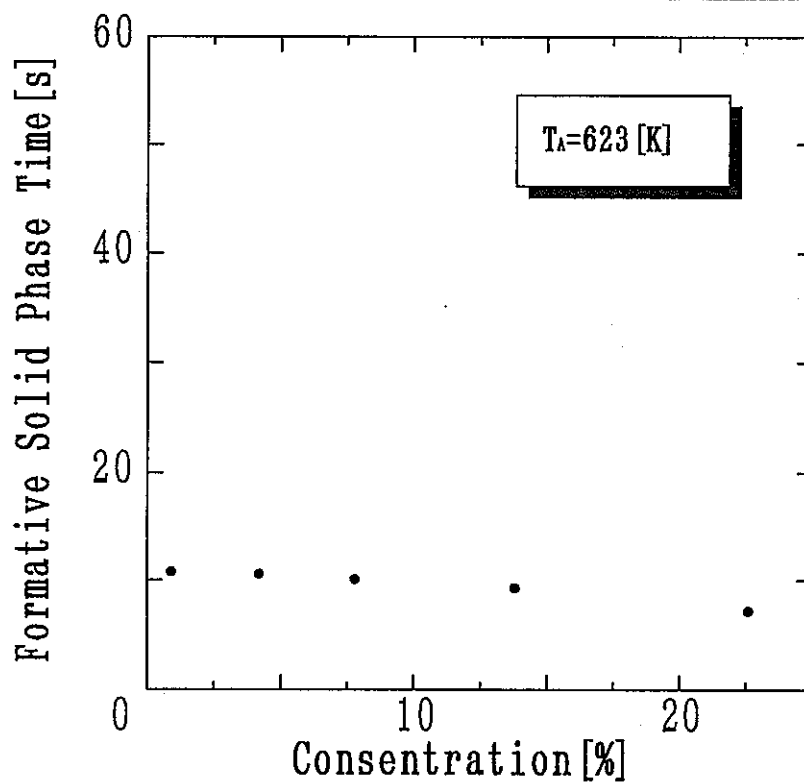


(e) $C_e=400$ g/l

付図10.3 試料初濃度および周囲空気温度と発泡開始時間との関係

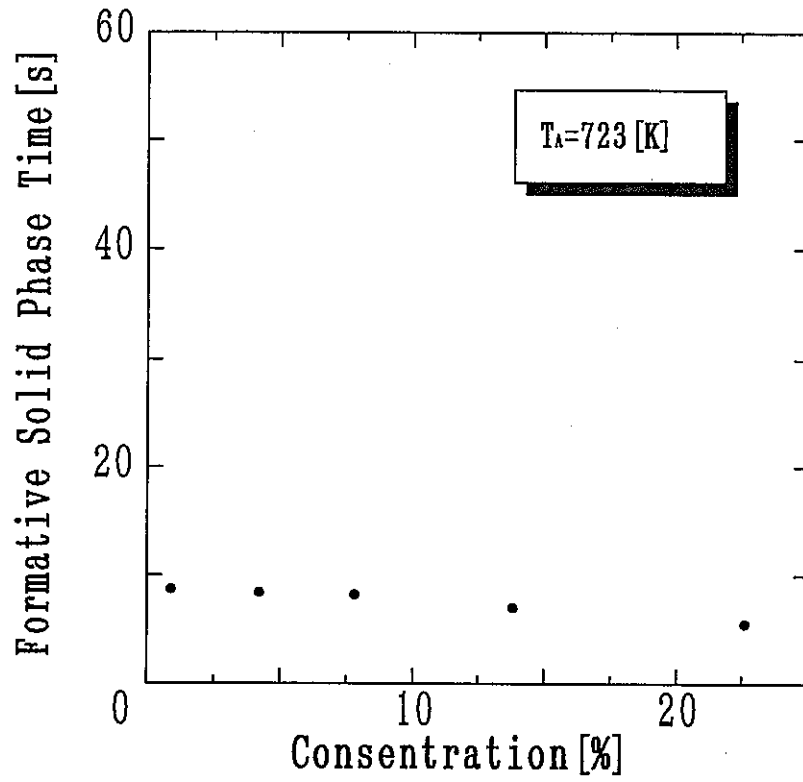


(a) $T_A = 523$ K



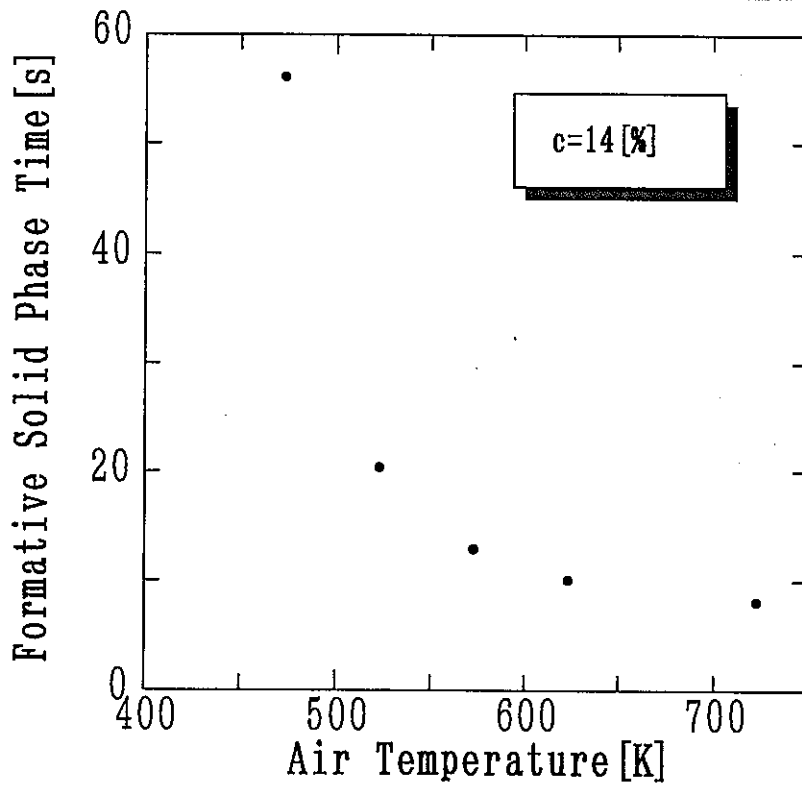
(b) $T_A = 623$ K

付図 1 1 . 1 試料初濃度および周囲空気温度と外皮形成時間との関係

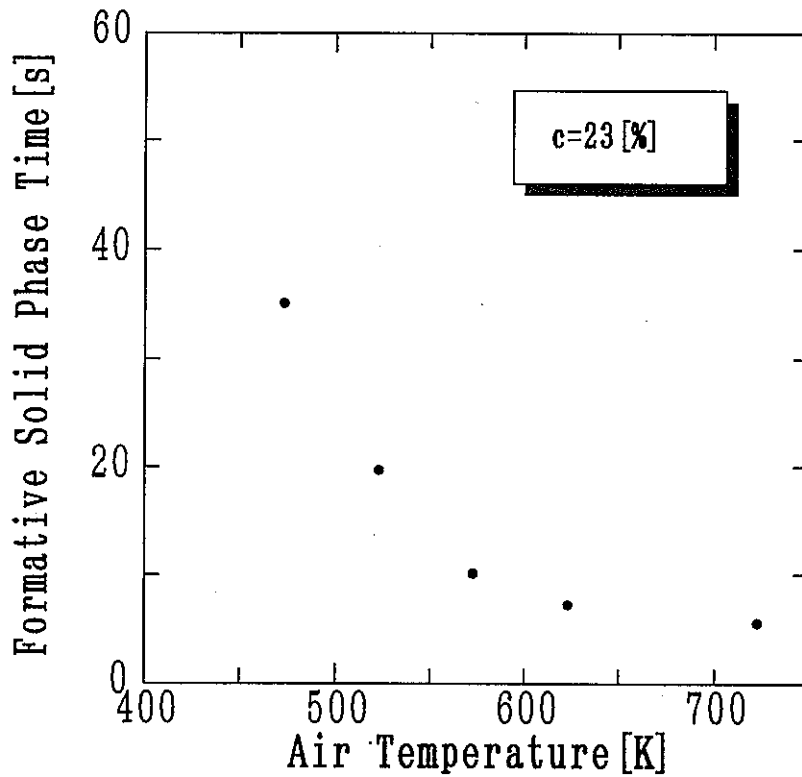


(c) T_A=723 K

付図 1 1 . 2 試料初濃度および周囲空気温度と外皮形成時間との関係

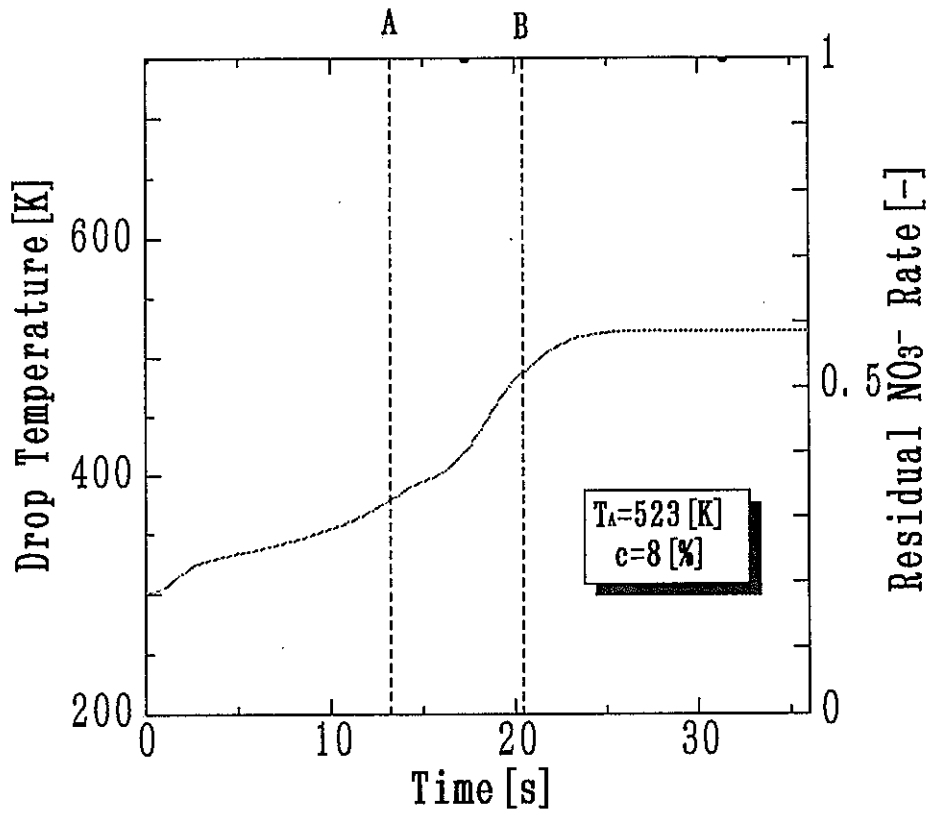


(d) $C_e=100$ g/l

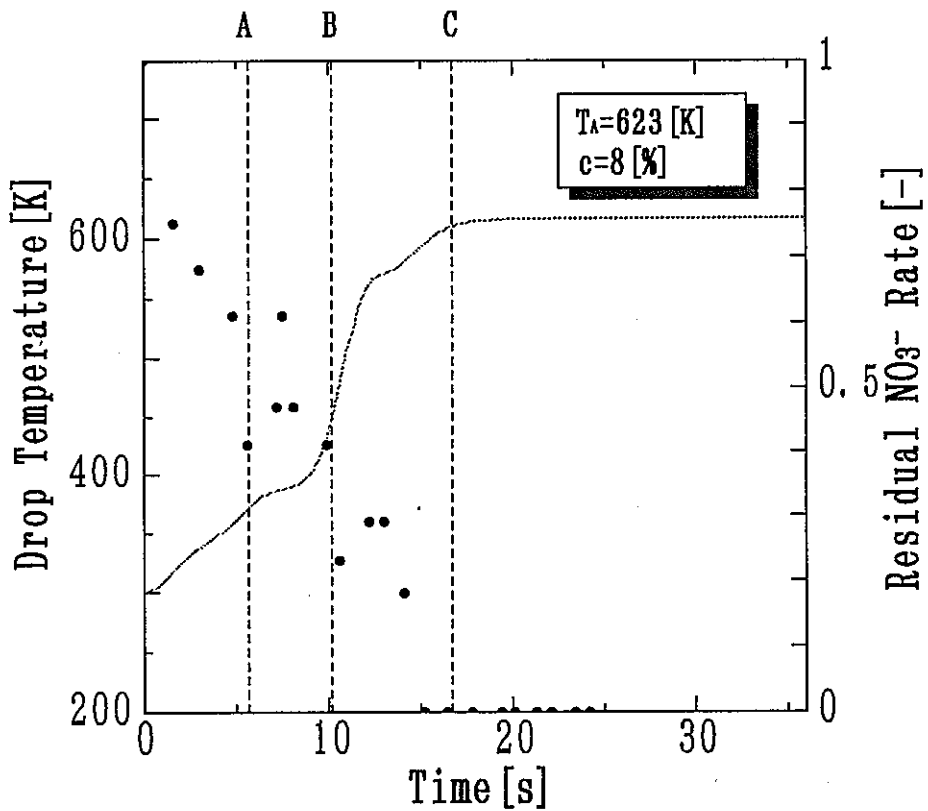


(e) $C_e=400$ g/l

付図 1 1. 3 試料初濃度および周囲空気温度と外皮形成時間との関係

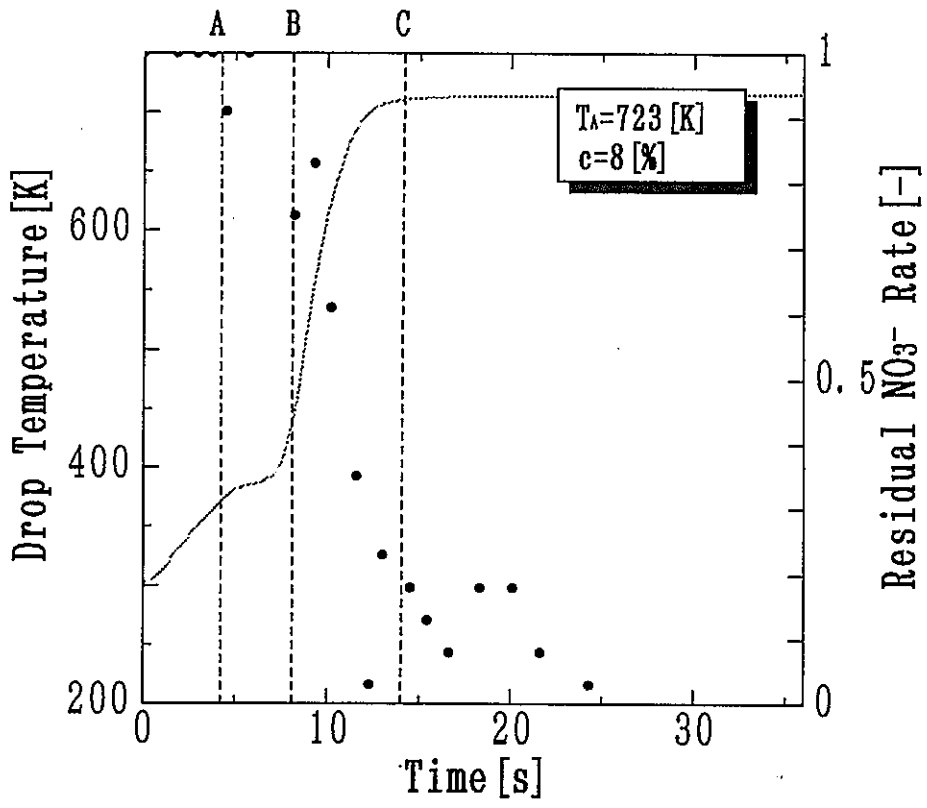


(a) $T_A = 523 \text{ K}$ $C_e = 100 \text{ g/l}$



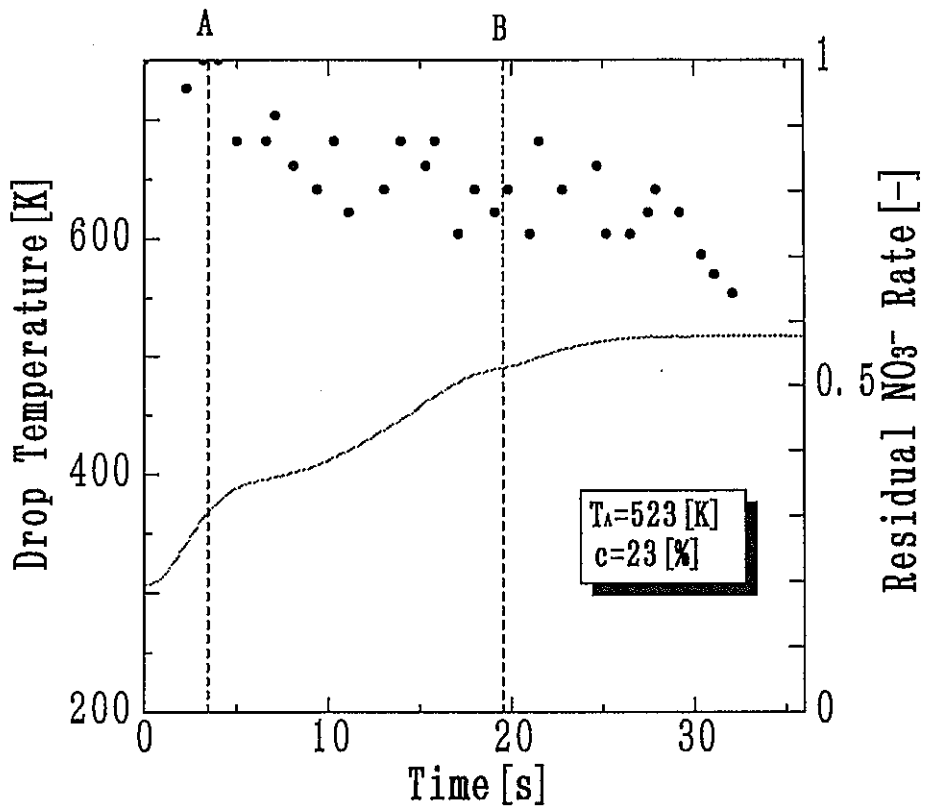
(b) $T_A = 623 \text{ K}$ $C_e = 100 \text{ g/l}$

付図 1 2 . 1 周囲空気温度と脱硝終了時間との関係

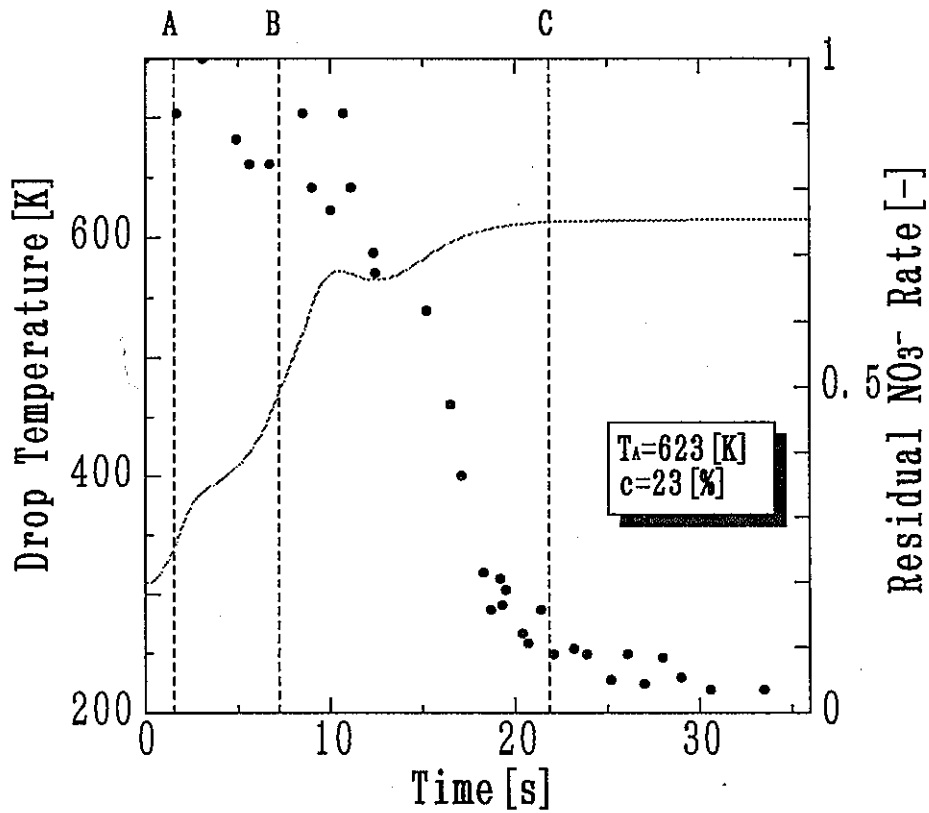


(c) T_A=723 K C_e=100 g/l

付図12.2 周囲空気温度と脱硝終了時間との関係

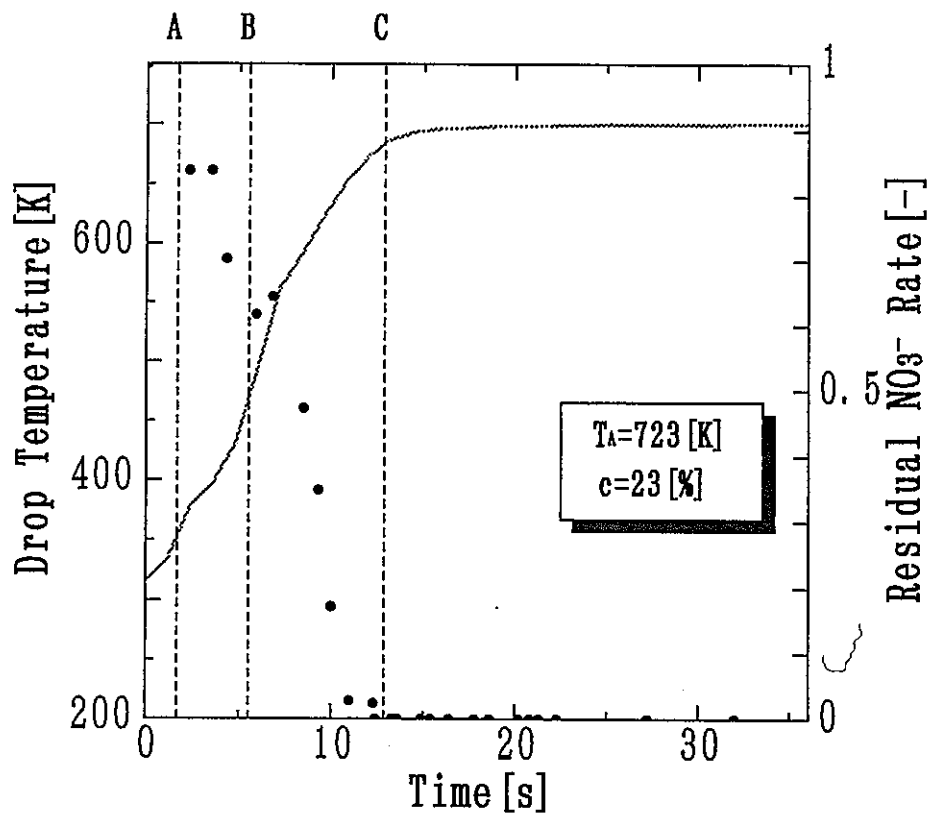


(a) $T_A = 523 \text{ K}$ $C_e = 400 \text{ g/l}$



(b) $T_A = 623 \text{ K}$ $C_e = 400 \text{ g/l}$

付図13.1 造粒過程の状態変化図



(c) $T_A = 723 \text{ K}$ $C_e = 400 \text{ g/l}$

付図13.2 造粒過程の状態変化図