研究論文

123. 球状酸化トリウムの製造, (I)

球状水酸化トリウムの生成条件

山崎 弥三郎*, 吉田 健三*, 小守 松雄*

*The Preparation of Thorium Oxide Microspheres, (I)**On the preparation of spherical thorium hydroxide particles*

By Yasaburo YAMAZAKI, Kenzo YOSHIDA and Matsuo KOMORI

Thorium hydroxide slurry containing a small extent of thorium nitrate became a yellow sol when heated on the water-bath for several hours. Spherical thorium hydroxides made by spraying this sol through a nozzle into certain organic solvents, were heated higher than 260°C to get spherical oxides.

Several experiments performed to find the optimum conditions and the mechanism of the formation of the microspheres. Iso-propyl alcohol is the best solvent and the mixture of ethyl alcohol and iso-butyl alcohol (2:3) also effective. Preferable sol to solvent ratio is about 1:10. It is necessary that the sol concentration is greater than 1.5M and the water content in the alcohol is smaller than 10%. Controlling the spray speed of the sol it is possible to produce the spherical particles up to $50\sim 60\mu$ in diameter.

I. 緒 言

水性均質炉のブランケットに用いられるスラリ用の酸化トリウムとしては、現在シュウ酸トリウムを熱分解して作ったものが用いられようとしている。しかしこの方法で作った酸化トリウムは四角形をしているため、エロージョンを起こしやすく、また熱分解の際に粒子中に無数の亀裂を生ずるためにスラリとして用いる間に微細な粒子に分裂、ひいてはケーキングを起こして危険である。この点をあらためるには酸化トリウム粒子を $1,600^{\circ}\text{C}$ で再び焼いた後、適当な方法で分級して粒径をそろえて用いなければならない。

そこでこのような欠点を取り除くために、ORNLでは1956年頃から球状の酸化トリウムを作ることを企て、水酸化トリウムゾルを有機溶媒でゲル化する方法および硝酸トリウムのアルコール溶液を高温の焰中で焼く方法が研究されてきている。

前者の方法は「約2Mの水酸化トリウムゾルをイソプロピルアルコール中に分散、混合すると、ゾルはゲル

化して球状の粒子をつくる。これにアンモニア水を加えて完全に粒子を水酸化トリウムにしたのち、洗浄、過し、乾燥後適当な温度で加熱して酸化トリウムとする」というものであるが、詳細にわたる発表はいまだなされていない。そこで上記の目的に適した球状の酸化トリウムの製造法を確立するため、製造の各段階について実験検討した。

II. 水酸化トリウムゾルの製法

水酸化トリウムゾルの製法として普通用いられている方法はつぎのようなものである。

- (1) 硝酸トリウム溶液を透析する⁽¹⁾。
- (2) 水酸化トリウムの沈殿に AlCl_3 , FeCl_3 , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 等の塩を加えて解膠(peptisation)する⁽²⁾。
- (3) 水酸化トリウムの沈殿を HNO_3 , HCl などの酸で解膠する⁽³⁾。

* 日本原子力研究所 原子力工学部化学工学研究室
(Chem. Engng. Lab., Japan Atomic Energy Res. Inst.)

(4) イオン交換樹脂中に硝酸トリウム溶液を通す⁽⁴⁾。

(5) 硝酸トリウム溶液を部分的にアンモニアで中和できた沈殿を加熱解膠する⁽⁵⁾。

(1)の方法は長時間を要し、(4)はきわめて薄い溶液しか使用できないので、(2)、(3)、(5)が適当と思われる。(2)によって作ったゾルを用いれば酸化トリウム粒子中に少量の Al, Fe, U などを均一に混入させることができ、(3)のゾルは塩を含まない。また(5)の方法で作ったゾル中には多量の硝酸アンモニウムが含まれる。このように各方法ともそれぞれ特徴があるが、ここではまず(5)によってゾルを作り、それを用いて球状粒子製造の実験を行なってみた。

硝酸トリウム溶液中にアンモニア水を加えると、

の反応によって水酸化トリウムが沈殿する。この時反応必要量より少なめにアンモニアを加えると、一部未反応の $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ が残る。この少量の $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ を含むスラリー状の水酸化トリウムを数時間加熱すると、沈殿はトリウムイオンの作用によって解膠し、淡黄色のゾルになる。

硝酸トリウムとアンモニアのモル比をいろいろ変えて反応させた結果、モル比が NH_3/Th 3.7~3.9 で安定なゾルが得られた。こうして作ったゾルの粒子の大きさは $100\sim 200\text{\AA}$ ⁽⁶⁾、pH は 3.8 である。

II. 有機溶媒によるゾルの凝集

水酸化トリウムのゾルは一般に多価の塩を加えることによって凝集するが、ある種の有機溶媒たとえばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトンなどを加えることによっても凝集を起こすことが知られている⁽⁷⁾。

そこで任意量の有機溶媒を一定量の水酸化トリウムゾルを入れた試験管中に加えて激しくふりまぜ、ゾルがどのように変化するかを調べた。有機溶媒としてはエチルアルコール、アセトン、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコールを用いた。

1. アセトンによるゾルの凝集

ゾル濃度 2.3 M のものを使い試験管中でアセトンと混合、凝集の様子を調べた。凝集を起こすに必要なアセトンの量は第 1 表に示す。純アセトンの場合にはほぼ等量のゾルと混合すると凝集する。またアセトンの量をふやして行くと凝集によってできる沈殿は次第に密に固まってくるが、球状の粒子は得られなかった。

第 1 表 ゾルの凝集に必要なアセトン量

アセトン濃度(%)	(アセトン)/(ゾル) 容 積 比
100	1
95 (5% H_2O)	1.2
90 (10% H_2O)	1.3

2. エチルアルコールおよびイソブチルアルコールによる凝集

エチルアルコールをゾルに加えると凝集を起こすが、生ずる沈殿はのり状で非常に細かく、球状粒子のできる可能性はまずない。

イソブチルアルコールをゾルと混ぜると、互いに完全に溶解せず 2 液層に別れて凝集は起こさない。そこでゾルとの溶解性を促進するためにイソブチルアルコール中にエチルアルコールを混ぜて用いた。

凝集に必要な混合アルコールの量は第 2 表に示した。

第 2 表 凝集に要する混合アルコール量

混合アルコール量(cc)	エタノール (%)	ゾル (2.3 M)	(アルコール)/(ゾル) 容 積 比
5	20	1.5	3.3
5	40	1.5	3.3
5	60	2	2.5

表の値より多量のゾルを加えた場合には、液は 2 層に分かれてゾルは下層にアルコールは上層にくる。凝集は起きない。またアルコールの量を増してゾルの 10 倍近く加えると凝集によってできる粒子は球状になった。エチルアルコールの量は 40% のときが最も形の整った球状粒子ができる。

40%エチルアルコールを含む混合アルコールを用い (アルコール)/(ゾル) の比を 10 に保ち、ゾル濃度を変えて粒子の形状の変化をみた。1.75 M ゾルでは球状粒子が得られるが、1.16 M ゾルになると球状粒子に針状粒子が混ざってきて、0.58 M ゾルになると細かい無定形粒子ばかりとなる。

3. イソプロピルアルコールによる凝集

凝集に必要なイソプロピルアルコールの量は 1.75 M ゾルのときには (アルコール)/(ゾル) 容積比 3、1.16 M ゾルでは 4 である。ゾルの量が多くなると 2 液層に分離して凝集しない。1.75 M ゾルを用いた場合には、球状の粒子が得られアルコール量を増すほどその形はよくなる。

以上のように試験管を用いた凝集試験の結果から、イソプロピルアルコールおよびイソブチル-エチル混合アルコールのいずれを用いても球状粒子の得られる

ことがわかった。またこの結果から考えて、球状粒子を生ずるのに適当な溶媒は水酸化トリウムゾルを凝集する力があり、水によく溶け、しかもゾルが多くなると2液層に分離して混合し合わない、という3つの性質を有していることが必要であるように思われる。

IV. 水酸化トリウム球状粒子の製造

球状粒子の生成条件をくわしく調べるために第1図のような簡単な装置を作って実験を行なった。

第1図 実験装置

その実験方法はつぎのとおりである。

真空ポンプで減圧にしたアルコールの入った容器に、ガラス管を引いて作った毛細管の先端よりゾルを噴出する。ゾルは凝集して球状粒子となるが、そのまま放置しておくと互にくっつき合ってしまうので、

容器をすぐに取り外してアルコールの1/2容の濃アンモニア水を加えて攪拌し、粒子を完全に水酸化トリウムにする。このようにしてできた粒子の中にはかなりの硝酸アンモニウムが含まれていると思われるので、アルコール-濃アンモニア水(2:1)の混合液を用いて十分に洗浄を行なう。

つぎに、球状水酸化トリウムを110℃で2時間乾燥したものを試料として示差熱分析にかけて見た。結果は第2図に示すが、約260℃で著しいピークを示した。おそらくこの温度で脱水反応が起きて酸化トリウムになると思われる。硝酸アンモニウムの分解によるピークは全くみられず、上記の洗浄方法によって充分硝酸アンモニウムを除去できることが明らかになった。

第2図 水酸化トリウムの示差熱曲線
(加熱速度 5℃/min)

球状粒子の生成に関係のあると思われる種々の条件を適当に変えて、粒子形状の変化を顕微鏡(倍率は200倍)で調べて写真をとった。各写真の実験条件は第3表にまとめて示しておいた。

第3表 製造条件

写真 No.	ゾル濃度(M)	イソプロピルアルコール中のH ₂ O(%)	圧力(mmHg)	流速(m/sec)	毛細管径(mm)	(ゾル)/(溶媒)比
1	2.0	0	52.6	4.8	0.24	0.05
2	1.5	0	43.7	5.5	0.24	0.05
3	1.0	0	43.7	7.2	0.24	0.05
4	2.0	10	43.7	4.8	0.24	0.05
5	2.0	15	43.8	4.0	0.24	0.05
6	1.5	0	38.3	8.2	0.44	0.05
7	1.5	0	26.7	6.1	0.44	0.05
8	1.5	0	13.4	4.3	0.44	0.05
9	1.5	0	10.2	3.3	0.44	0.05

1. ゾル濃度の影響

NH₃/Th のモル比3.9のゾル5ccをイソプロピルアルコール100cc中に噴出させた。ゾル濃度をいろいろ

と変えた場合の粒子の形を写真1～3に示すが、1.5Mゾルまでは球状の粒子が得られ、1.0Mゾルの場合には球状にならなかった。

写真 1

写真 2

写真 3

2. アルコール中の水の量

2M ゾルを用いた時イソプロピルアルコール中に10%までの水を含んでいても球状粒子ができる(写真4)

写真 4

写真 5

が、15%の水があるとできない(写真5)。1.5M ゾルでは5%水が含まれていてもできなかった。

3. 噴出速度

噴出速度を変えると生ずる球状粒子の径が変わる。速度がはやくなるほど粒径は小さくなるが、遅くなって1m/sec以下になると、ゾルは凝集しないうちに容器の底にたまってアルコール層から分離してしまうので、ある程度以上大きな粒子は現在用いている装置ではできない。50~60 μ 以下の粒子は速度を変えることによって任意の大きさのものが得られる。粒径と速度の関係を写真6~9に示す。

写真 6

写真 7

写真 8

写真 9

なお、イソプロピルアルコールの代わりにエチル-イソブチル混合アルコールを用いても以上のような各条件の及ぼす影響は同じ傾向にある。

(1961年 4月17日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) W. BILTZ : *Ber.*, **35**, 4431~8 (1902).
- (2) A. MÜLLER : *Z.anorg.Chem.*, **57**, 311~22 (1908).
- (3) A. W. THOMAS : *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1821~4 (1935).
- (4) US. AEC Rept., *ORNL-2096*, 115~116 (1956).
- (5) A. MÜLLER : *Ber.*, **39**, 2857~9 (1906).
- (6) US.AEC Rept., *ORNL-2222*, 156~157 (1957).
- (7) A. M. PATEL : *Koll-Z.*, **51**, 318~23 (1930).

『原子カシンポジウム報文集』

割 引 頒 布

第2回報文集(定価 4,800円)

第3回報文集(定価 4,000円)

本会々員には2割引で頒布しております。
ご希望の方は事務局へお申し込み下さい。