

博士論文概要

論文題目

Crystallization Phenomenon of Zirconium
Molybdate Hydrate to Prevent Encrustation

モリブデン酸ジルコニウム水和物の晶
析現象とスケーリング防止

申請者

Liang	ZHANG
張	亮

応用化学専攻 化学工学研究

2013年12月

国内資源に乏しい日本は、様々の資源を輸入し、その資源を利用した高度な製品を生産している。原料となる資源は、製品製造の過程で、様々な不純物を排出し、水域や土壤にイオンや固体の形で蓄積し、環境に悪影響を与える。近年の資源価額の高騰、資源の枯渇、さらには汚泥の埋め立処分に対する懸念から、排水中に存在するイオンを選択的に分離・回収する要望が強くなってきている。申請者は、晶析工学的な手法を用い、工業排水から対象物質を高純度な結晶として晶析させ、資源回収と排水処理を両立するような研究を進めてきた。しかし、金属酸塩や粒径の小さい結晶などを晶析させた場合、反応器壁にスケーリング現象が生じ、配管への蓄積により目詰まりや伝熱効率の低下などの問題が発生し、処理プロセスに大きな悪影響を与える。特に、危険性の高い物質が存在する溶液では、プロセス停止に伴う危険度、また改善に要する高い処理コストから世界的な重要課題になっている。

本研究では、原子力発電の再処理工程に発生するスラッジ蓄積について着目し、晶析工学を基盤にした課題解決を検討している。原子力発電では、ウラン燃料の核分裂反応により、大量の副生物が生成される。不純物が多く含まれる使用済み燃料を分離するために、再処理する工程において、いったん硝酸に溶解したモリブデン (Mo) とジルコニウム (Zr) が反応し、モリブデン酸ジルコニウム ($\text{Zr}(\text{OH})_2\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$, ZMH) がスラッジとして生成し、溶解反応槽の壁面等に付着し、蓄積される。蓄積を避けるために定期的な洗浄が必要である。現在までに、溶解槽内に強固に付着したスラッジに対しては、主に高圧ジェット水による物理的な除去法と硝酸や水酸化ナトリウムによる化学的な洗浄法が使用されている。しかし、作業員の被爆と濃酸・アルカリによる腐食のリスクがあるため、安全かつ簡便な処理法が必要となった。既往の研究では、主たるスラッジ化学形態が ZMH であることに着目し、スラッジを除去するのではなく、金属ジルコニウムを溶解槽へ投入することにより、スラッジをこの金属ジルコニウムに積極的に固着させ、溶解槽壁面等へのスラッジ付着を抑制することに成功している。しかし、金属ジルコニウムを加工して投入するため、コストが高く、投入金属のリサイクルも不可能であった。本研究では、晶析工学を基盤とし、安全、簡便かつ安価のスラッジ処理法を開発することを目的にした。検討により、硝酸濃度と操作温度を調整することにより ZMH の過飽和度を調整し、硝酸溶液内での晶析現象を利用することで、粗大粒子に成長させることを可能にした。さらに、溶解槽壁面への付着を抑制できることを発見し、新規な提案を行った。また、回収された ZMH 結晶の純度の向上に関しても成果があり、これらの概要を記述した。

本論文は六章から構成される。

第一章 序論

原子力発電所における使用済み燃料の再処理プロセスを紹介し、先進湿式再処理法と革新技術の融合を記述した。従来の PUREX 法（使用済み核燃料をリン酸トリブチルで抽出分離する技術）はウランの回収率が高いが、環境への負担が大きいため、新しい NEXT 法（PUREX 法に替わる次世代再処理法）を開発した。NEXT 法には晶析技術による効率的ウラン回収や高効率溶解などの特徴を整理した。しかし、実際の使用済み核燃料を再処理する段階に、短時間に硝酸溶解が行われるため、ZMH を主成分とするスラッジが大量に発生し配管や反応器へ蓄積される。これが主要因となり、廃棄物の排出トラブルが多発している。本章では、晶析工学を基盤とし、新規なスラッジ処理法の開発の意義と位置づけを明らかにした。

第二章 反応晶析法の特徴

本章では、ZMH の晶析現象を検討する際に使用する反応晶析法の特徴を整理した。晶析工学について、高純度高品質の結晶を得るための、平均粒径、粒子形状と結晶成長速度の制御をまとめた。さらに、他の晶析法に比較し、反応晶析法の長所と短所を体系的に示した。

第三章 結晶の異種固体面への吸脱着機構及び ZMH の付着防止法

生成粒子の付着は、生成粒子の固体面への吸着メカニズムを解明することが重要である。吸着は主に物理吸着と化学吸着に分類され、本章では吸着速度、エネルギーや吸着平衡などの変化について記述した。次に、それぞれの形式による吸着された物質の脱着法について記述した。以上の理論を用い、ZMH が反応器への付着の原因を探り、可能な付着防止法を整理した。現在までに主に物理的な方法と化学的な方法が利用されている。しかし、それぞれの洗浄法に被曝や配管腐食などのような欠点がある。とくに、金属ジルコニウムを溶解槽へ投入する方法を用い、溶解槽壁面等へのスラッジ付着を抑制することに成功しているが、金属ジルコニウムを加工して投入するため、コストも高く、投入金属のリサイクルも不可能だった。従って、さらに安全で、簡便かつ安価なスラッジ除去法が必要となることを示した。

第四章 反応晶析環境における ZMH の結晶成長と考察

ZMH の付着性が結晶粒径に関連すると仮定し ZMH 結晶が成長する過程での付着力の変化について検討を行った。本章では、バッチ晶析法とシングルジェット法を用い、硝酸を溶媒とし ZMH の反応晶析を行った。まず、バッチ晶析法では、硝酸溶媒濃度を 1~5M の範囲、操作温度を 70~100℃ の範囲に変化させ、2 時間に ZMH を晶析させた。しかし、いずれの条件においても分散した ZMH の結晶が得られなかった。ZMH は 1mm 以上に成長せずに、凝集により大きくなることを見出した。一方、シングルジェット法では、硝酸溶媒濃度と操作温度を固定し、Mo の添加速度を変化させ ZMH を晶析させた。その結果、Mo の添加速度が遅い

ほど、楕円形で分散した ZMH の結晶が得られた。さらに、ZMH の結晶粒径が大きくなることにより、付着性が低下することを明らかにした。

第五章 種結晶添加手法による付着の防止

ZMH 結晶は粒径成長により付着性が低下する結果を受け、成長した結晶を溶液に添加しても反応器へ付着せず、逆に反応器の材質より ZMH 微結晶を吸着しやすいことを仮定し、種結晶添加による付着の防止を試みた。バッチ晶析法を用い、硝酸溶媒濃度を固定し、操作温度に対する種結晶の添加量を変化させ、2 時間に ZMH を晶析させた。その結果、操作温度によりある添加量以上を超えると ZMH が容器へ付着しなくなることを確認できた。更に、この結果から反応器への単位面積当たりの付着量と単位面積当たりの種添加量の関係を推定できることを示した。しかし、硝酸溶媒濃度を変化させ種添加実験を行った際に、付着が完全に無くなるまでの投入量と計算値は一致しないことが分かった。このことから、Mo が過剰に析出することが判明し、ZMH の析出とともに、副生物が析出する可能性があることを仮定した。硝酸溶媒濃度を変化させ、副生物の化学分析を試みた。その結果、副産物は酸化モリブデン水和物であることを示した。従って、種結晶添加法を用いる際に、ZMH と酸化モリブデン両方の微結晶量を考慮する必要があることを明らかにした。

第六章 総括及び今後の展開

以上の章を総括し、本学位論文で得られた結論および成果を述べ、さらに本研究成果が寄与するスケーリング防止への新展開について記述した。

以上のように、本学位論文では、晶析工学を基盤としたスラッジ処理法を開発するために、ZMH の基礎データから採取し、結晶成長による ZMH の付着性の低下を仮定し、シングルジェット法による分散した結晶の作成に成功し、結晶粒径と付着性の関連を証明した。さらに、種添加法を用いることにより、反応器表面への付着を抑制する新規なスケール防止法を提案し、溶液条件に適した最適な種結晶添加量を明らかにできた。

本学位論文では ZMH の付着性を利用し、従来とは逆の発想から生成した微粒子を種結晶に吸着させるとの新規な発想を実証し、種結晶の添加戦略を利用したスケーリング防止法を提案できた。本学位論文の成果は、安全かつ安価の防止法を提案するものであり、原子力分野のみならず各種産業におけるスケーリング防止対策に大いに寄与すると考えられる。

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 張 亮 印

(2014年1月現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
1. 論文	<p>○<u>Liang Zhang</u>, Izumi Hirasawa: Evaluation of precipitation behavior of zirconium molybdate hydrate, <i>Frontiers Chemical Science and Engineering</i>, Vol.7 (1), 65-71 (2013)</p> <p>○<u>Liang Zhang</u>, Izumi Hirasawa: Preventing zirconium molybdate accumulation based on crystallization, <i>Chemical Engineering & Technology</i> (accepted)</p> <p>○<u>Liang Zhang</u>, Izumi Hirasawa: Research on shape-controlled zirconium molybdate in the process of reaction crystallization, <i>Journal of Chemical Engineering of Japan</i> (accepted)</p>
2. 講演	<p><u>Liang Zhang</u>, Izumi Hirasawa: Preventing zirconium molybdate accumulation based on crystallization, BIWIC2013, P-05, Odesen, Denmark, September 2013</p> <p><u>Liang Zhang</u>, Izumi Hirasawa: Evaluation of precipitation behavior of zirconium molybdate, BIWIC2012, P-12, Tianjin, China, July 2012</p> <p><u>Liang Zhang</u>, Izumi Hirasawa: Evaluation of precipitation behavior of zirconium molybdate, ACTS2012, SEO-O-12, Seoul, Korea, May 2012</p> <p><u>Liang Zhang</u>, Izumi Hirasawa: Evaluation of precipitation behavior of zirconium molybdate, The 6st Global COE International Symposium on Practical Chemical Wisdom, P-21, Tokyo, Japan, December 2011</p> <p>池田匠輝, <u>張亮</u>, 竹内正行, 小泉務, 平沢泉, 反応晶析過程におけるモリブデン酸ジルコニウムの形状および粒径評価, 分離技術会, S6-P144, 2013年5月</p> <p>池田匠輝, <u>張亮</u>, 竹内正行, 小泉務, 平沢泉, 反応晶析過程におけるモリブデン酸ジルコニウムの形状および粒径評価, 化学工学会岡山大会, T115, 2013年9月</p>
3. 受賞	<p>○The best poster presentation award, ACTS2012, Seoul, Korea, May 2012</p>