

博士論文審査報告書

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

2014年2月

国内資源に乏しい日本は、様々の資源を輸入し、その資源を利用して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個体の形で蓄積し、環境に影響を与える。近年の資源価額の高騰、資源の枯渇、さらには汚泥を埋め立てる処分地に対する懸念から、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。本論文では、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実験的研究を中心としている。しかし、金属酸塩や小粒径の結晶などの対象物質を晶析させた場合、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、またスケール処理に要する高い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。不純物が多く含まれる使用済み燃料を再処理する工程において、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、主に高压ジェット水による物理的な除去法と硝酸や水酸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、コストも高く、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、簡便かつ安価なスラッジ処理法を開発することを目的としている。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し粗大粒子に成長させることにより、ZMH の付着を抑制させる対策を試みている。さらに、種結晶により ZMH の溶解槽壁面への付着を抑制できることについて検証している。また、回収された ZMH 結晶の純度の向上に関しても考察している。

本論文は六章から構成されている。

第一章では、原子力発電所における使用済み燃料の再処理プロセスと、先進湿式再処理法を紹介している。従来の PUREX 法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 法が開発された。NEXT 法では晶析技術による効率的なウラン回収が期待できる。しかし、実際の使用済

み核燃料の再処理では、短時間に硝酸による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に蓄積される。これが原因となり、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た新規なスラッジ処理法の開発の、意義と位置づけを明確にしている。

第二章では、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まとめるとともに、晶析工学について、高純度高品質の結晶を得ための、平均粒径、粒子形状と結晶成長速度の制御をまとめている。さらに、他の晶析法と比較し、反応晶析法の長所と短所について体系的に示している。

第三章では、結晶の異種固体面への吸脱着機構及びZMHスラッジの除去法を論じている。異なる吸着形式による吸着速度、吸着エネルギーや吸着平衡などの変化と、それぞれの形式による吸着された物質の脱着法を示している。以上の理論を用い、ZMHの反応器への付着の原因を探り、可能な付着防止法をまとめている。現在までに付着したZMHの洗浄法として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。一方、金属ジルコニウムを溶解槽へ投入する方法で、溶解槽壁面等へのスラッジ付着の抑制に成功しているが、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。既往の除去法と比較し、安全、簡便かつ安価な点で、本研究で提案したスラッジ除去法の必要性を論じている。

第四章では、硝酸を溶媒としZMHの反応晶析では結晶が成長することにより、付着力が低下すると仮定し、バッチ晶析法とシングルジェット法を用いて検討をしている。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℃の範囲で変化させ、2時間でZMHを晶析させている。しかし、いずれの条件においても分散したZMHの結晶が得られず、ZMHは1 μ m以上に成長せずに、凝集により大きくなることを示している。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、付着性の低い分散した楕円形のZMH結晶が成長した。結晶粒径が付着性に影響することは、極めて重要な知見である。更に、原料の添加速度を適切にすることにより、ZMH結晶粒径が2 μ m以上に成長するという発見は、工学的な価値が高い。

第五章では、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、また反応器壁面よりもZMH微結晶を吸着しやすいと考え、種結晶添加によるZMH結晶の反応器壁面への付着の防止を試みている。バッチ晶析法を用い、硝酸溶媒濃度を固定し、操作温度に対して種結晶の添加量を変化させ、2時間でZMHを晶析させた。その結果、操作温度ごとにある添加量を超えるとZMHの容器への付着を抑制できるという、極めて重要な知見を得た。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結晶添加量の関係を推定できることは、工学的価値が高い。また、本章では、硝酸溶媒濃度を変化させ、副産物の結晶相の同定を試みた。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。種結晶添加法を用いる際に、不純物が析出する知見は実用上価値が高い。

第六章では、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のであろう今後のスケーリング防止の展開について述べている。

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 の特性に関する基礎データを得て、結晶成長によるZMH 付着の抑制に成功するとともに、結晶粒径と付着性の関連を明らかにした。さらに、種結晶添加法を用い、反応器より優先的に種結晶表面に ZMH 微結晶を固定する新規な付着防止手法を提案し、種結晶添加量と付着量の相関を導出することで、付着を防止する最適な種結晶添加量を見出している。

本学位論文では ZMH の付着性を利用し、従来とは異なる着想から生成した微粒子を種結晶に吸着させるとの新たな発想を実証し、スケーリング防止法を提案している。本方法は、安全かつ安価であり、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貢献しうるものと考えられる。よって本論文は博士（工学）の学位論文として、価値あるものとする。

2014 年 2 月

審査員 （主査） 早稲田大学教授 工学博士（早稲田大学） 平沢 泉
早稲田大学教授 博士（工学）東京大学 野田 優
マルティンルター大学ハレヴィッテンベルグ

Dr. Joachim Ulrich