

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Studies on Solubility of Metal Ions and Complexes in Supercritical Fluids and Their Application to Nuclear Fuel Preparation and Radioactive Waste Treatment
著者(和文)	ファンドンギ
Author(English)	DongKi Hwang
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9986号, 授与年月日:2015年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:池田 泰久,竹下 健二,小澤 正基,加藤 之貴,塚原 剛彦
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9986号, Conferred date:2015/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	DongKi Hwang		
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名
	主査	池田 泰久	教授		塚原 剛彦	准教授
	審査員	竹下 健二	教授	審査員		
		小澤 正基	教授			
		加藤 之貴	教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Studies on Solubility of Metal Ions and Complexes in Supercritical Fluids and Their Application to Nuclear Fuel Preparation and Radioactive Waste Treatment」(超臨界流体中の金属イオン及び錯体の溶解性に関する研究とその核燃料調製と放射性廃棄物処理への適用研究)と題し、5章より構成されている。

第1章「Introduction」では、原子力エネルギーの重要性と核燃料サイクルにおける解決すべき課題を挙げ、超臨界流体を反応媒体として適用しうる核燃料サイクル工程を検討し、核燃料原料調製法への超臨界水の利用と放射性廃棄物除染法への超臨界 $\text{CO}_2(\text{scCO}_2)$ の利用の可能性につき概説するとともに、それら利用法における課題について述べ、本研究の意義と目的を示している。

第2章「Supercritical Hydrothermal Syntheses of Uranium and Lanthanoid Oxide Particles and Their Reaction Mechanisms」では、超臨界水熱合成(SWH)法の低除染混合酸化物(LDMOX)燃料用原料粉体調製への適用性を検討するため、ランタノイド(III) (Ln(III) , $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd, Sm, Tb}$: 超ウラン元素の模擬), Cs(I) , Sr(II) の硝酸塩と塩化物をそれぞれ含む水溶液を超臨界(SC)条件で処理し、これら化合物の沈殿挙動を調べ、 $\text{Ln(NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Tb}$)からは LnO_2 の沈殿物が形成されるが、 $\text{Ln(NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm}$)からは酸化物が形成され難いこと、 Ln(III) 塩化物, Cs(I) 塩, Sr(II) 塩からは酸化物沈殿が形成されないこと、 LnO_2 生成系の反応後の溶液相に亜硝酸が検出されることを見出している。これらのことから、硝酸イオンによる酸化反応を伴う系において酸化物(LnO_2)が形成され、反応が加水分解、酸化、脱水の3過程で進むことを明らかにしている。また、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液系の SC 条件下での沈殿挙動を検討し、低硝酸濃度系では U_3O_8 が形成され、硝酸濃度が高くなると UO_3 が主に形成されることを見出し、この現象が硝酸による酸化反応と水の分解により生じる水素による還元反応との競争によると考察している。これらの結果から、SWH 法による LDMOX 燃料用原料の効率的調製の可能性を明らかにしている。

第3章「Solubility of Lanthanoid(III) Complexes with Fluorinated β -Diketonates in Supercritical Carbon Dioxide」では、超臨界 CO_2 抽出(SCE)法の固体放射性廃棄物除染への適用性検討として、 $\text{Ln(fod)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Eu, Er}$, fod: 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octanedionate)と $\text{Ln(hfa)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Er}$, hfa: 1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionate)の scCO_2 への溶解性について、高圧セルを用いた分光光度法によりを調べ、 $\text{Ln(fod)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系と $\text{Ln(hfa)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系の溶解度が、それぞれ $(1.3 \sim 2.0) \times 10^{-1}$, $(6.4 \sim 17) \times 10^{-2} \text{ M}$ ($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$)であることを見出している。これら溶解度は、従来報告されている他の金属錯体と比較して大きいこと、F 原子の多い配位子を有する錯体及び Ln(III) 中心が配位子により大きく遮蔽された錯体は溶解し易いことを明らかにしている。また、これら錯体への CO_2 の溶媒和の大きさについて、Chrastil セルを用いて評価し、 $\text{Ln(fod)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Ln(hfa)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 錯体の溶解度が、従来の金属錯体と比較して大きいにも関わらず溶媒和に関与する CO_2 数が少ないことを見出し、その理由を $\text{Ln(fod)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の高い溶解性が配位子の F 原子と CO_2 との van der Waals 相互作用によると考察している。これらの結果から、Hfod が SCE 法による放射性廃棄物除染における有望な抽出剤の一つであることを明らかにしている。

第4章「Application of Supercritical Fluids to Nuclear Fuel Preparation and Radioactive Waste Treatment」では、第2章の結果に基づき、SWH 法により得られた粉体を用い模擬ペレットの製造を試み、本粉体調製法の有効性を明らかにしている。また、第3章の結果に基づき、模擬汚染物を用いた Hfod を含む scCO_2 による除染性を検討し、抽出調節剤を添加することでより効率的に除染しうることを明らかにしている。

第5章「Conclusion」では、各章において得られた結果を総括し、本論文の結論としている。

これを要するに、本論文では、SWH 法による Ln 酸化物粉体の合成条件と SCE 法における有望な抽出剤を見出すとともに、SWH 法により得られた粉体による燃料ペレット化及び SCE 法による除染法の可能性を明らかにしており、核燃料製造及び放射性廃棄物除染法の高度化に資するものであり、工学上及び工業上貢献するところが大きい。よって本論文は、博士(工学)の学位論文として十分価値あるものと認められる。