

マイクロ波加熱を利用した金属酸化物粒子の合成と  
その性状制御法の開発

(Development of Synthesis and Morphology Control Method of  
Metallic Oxide Particles Using Microwave Heating)

2018 年 3 月

瀬川 智臣

## 目次

第1章 序論 .....	1
1.1 国内外のエネルギー状況.....	1
1.1.1 世界のエネルギー消費量.....	1
1.1.2 原子力発電.....	2
1.1.3 核燃料サイクル.....	3
1.1.4 簡素化ペレット法による燃料製造技術.....	5
1.2 マイクロ波加熱脱硝法.....	7
1.2.1 マイクロ波加熱の原理.....	7
1.2.2 マイクロ波加熱脱硝法の特徴と課題.....	11
1.3 既往の研究と本論文の位置づけ.....	12
1.4 本論文の目的と構成.....	14
1.5 引用文献 .....	17
第2章 マイクロ波加熱脱硝法による金属酸化物の生成メカニズムの解明 .....	20
2.1 はじめに .....	20
2.2 実験方法 .....	21
2.2.1 マイクロ波脱硝実験.....	21
2.2.3 数値シミュレーション.....	23
2.3 結果および考察.....	25
2.3.1 マイクロ波加熱脱硝の反応機構.....	25
2.3.2 加熱特性評価.....	32
2.4 引用文献 .....	36
第3章 マイクロ波アクセプタを利用したマイクロ波加熱法の研究 .....	37
3.1 はじめに .....	37
3.2 実験方法 .....	38
3.2.1 マイクロ波加熱脱硝実験.....	38
3.2.5 数値シミュレーション.....	44
3.3 結果および考察.....	45
3.3.1 マイクロ波加熱におけるカーボン添加量の生成物への影響.....	45
3.3.1 マイクロ波加熱脱硝法による NiO 粉末の生成.....	49
3.3.2 断熱材設置による温度分布への影響評価.....	52
3.3.3 数値シミュレーション.....	55
3.4 まとめ .....	61
3.5 引用文献 .....	63
第4章 ハイブリッド加熱法の開発.....	64
4.1 はじめに .....	64

4.2	実験方法	65
4.2.1	マイクロ波加熱脱硝実験	65
4.2.2	レーザ回折・散乱式粒度分布測定	67
4.2.3	数値シミュレーション	67
4.3	結果および考察	67
4.3.1	各加熱法における加熱速度と CuO 粉末特性の関係	67
4.3.2	マイクロ波加熱法およびハイブリッド加熱法の数値シミュレーション	73
4.4	まとめ	80
第5章	マイクロ波熱重量分析装置の開発	82
5.1	はじめに	82
5.2	実験方法	83
5.2.1	マイクロ波熱重量分析装置	83
5.2.2	温度分布およびマイクロ波吸収効率の測定	84
5.2.2	数値シミュレーション	86
5.3	結果および考察	87
5.3.1	CuO ペレットの温度分布	87
5.3.2	CuO ペレットの比誘電損失の評価	88
5.3.3	硝酸銅水溶液のマイクロ波熱重量分析	89
5.4	まとめ	94
5.5	参考文献	96
第6章	総括	97
	謝辞	100

## 第1章 序論

本論文では、核燃料サイクルの再処理工程におけるマイクロ波加熱脱硝法に関して、マイクロ波加熱による脱硝特性の解明やマイクロ波加熱の最適化、様々な加熱法が生成物に及ぼす影響に関する研究を行った。

ウラン資源の有効利用を目的とした核燃料サイクルおよび高レベル放射性廃棄物であるアメリカシウム等の長寿命核種の高速炉での燃焼や加速器で核変換する廃棄物減容化・有害度低減が研究されている。使用済み燃料の再処理において、国外施設では使用済み燃料を硝酸に溶解しシュウ酸沈殿法により単体のプルトニウムを製造しているが、核不拡散上の観点から、日本では独自の脱硝転換技術として、マイクロ波加熱により硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液を混合酸化物粉末に直接脱硝転換するマイクロ波加熱直接脱硝法 (Microwave Heating direct de-nitration method ; MH 法) を開発した。MH 法は放射性廃液の発生を低減できることや MH 法により得られた原料粉末は微細で焼結性が良く、高品質なペレットを製造できる等の特徴を有する。

MH 法においては、さらなるマイクロ波加熱の最適化および製品粉末の高品質化が求められており、加熱方法や加熱速度が粉末特性に及ぼす影響を把握することは重要である。また、Am 等のマイナーアクチノイド (MA) を含有した硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液のマイクロ波加熱脱硝を行う上で、脱硝反応メカニズムの解明が必要である。しかしながら、MH 法においては、脱硝反応過程で硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液は、液相状態、液固混相状態、固体状態と相状態が変化する。また、温度変化に伴い複素比誘電率が大きく変化するため、マイクロ波加熱による硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液の脱硝反応は非線形的で複雑な挙動を示す。

本論文では、マイクロ波加熱の最適化を目的として、マイクロ波加熱脱硝特性の解明のため、模擬物質として金属硝酸塩水溶液を用いたマイクロ波加熱脱硝実験を行い、脱硝メカニズムを明らかにするとともに、マイクロ波アクセプタとしてカーボンや金属酸化物を添加した金属硝酸塩水溶液のマイクロ波加熱法に関する研究を行う。

また、粉末品質向上のための粒子性状制御法の開発を目的として、マイクロ波加熱法と外部加熱法を組み合わせたハイブリッド加熱法の開発を行うとともに、加熱法と加熱速度が粒子の性状に及ぼす影響を評価した。さらに、マイクロ波加熱下の金属硝酸塩水溶液の脱硝反応を *in-situ* でリアルタイムに測定を可能とするシングルモード型マイクロ波熱重量分析装置の開発を行った。

本章では、まず、マイクロ波加熱脱硝法の特長および適用分野についてまとめ、最後に既往の研究、現在の課題と本論文の構成についてまとめた。

### 1.1 国内外のエネルギー状況

#### 1.1.1 世界のエネルギー消費量

海外のエネルギー状況について、アジアや中東、アフリカ等の世界の開発途上国(非 OECD

諸国)の経済発展に伴い、業務部門および家庭部門における工場設備の稼働や家電製品の利用が拡大し、エネルギー消費量が大幅に増加している。世界全体のエネルギー消費量は、2012年の21.6兆kWhから2020年には25.8兆kWh、2040年には36.5兆kWhまで約69%増加すると見込まれている<sup>1</sup>。

世界の経済成長のためにエネルギー資源の供給を行う必要があるが、世界の化石エネルギーについて、2015年末の確認埋蔵量を年間の生産量で除して算出される可採年数は、石炭が114年、石油が50.7年、天然ガスが52.8年と見込まれている<sup>2</sup>。日本においては化石エネルギーの大部分を海外からの輸入に依存しており、国内外の地政学的構造の変化に大きく影響を受ける。日本の電力需要の見通しについては、東京電力福島第一原子力発電所事故以降においては、再生可能エネルギーを含めた多様なエネルギー需要構造の創出が進められているものの、2030年においても依然として一次エネルギーの供給源は石油や石炭等の化石燃料が約80%を占め、再生エネルギーは13~14%、原子力は10~11%の割合に留まると予想されている<sup>3</sup>。

2012年から2040年までの化石エネルギーの発電量は、石炭による発電量はほぼ横ばいである一方、天然ガス、再生可能エネルギー、原子力による発電量は大幅に増加することが見込まれている。原子力に関しては、2012年に2.3kWhから2020年には3.1kWh、2040年には4.5kWhに倍増する想定されている<sup>1</sup>。

世界のエネルギー消費量が増加する中においても、2015年時点における日本の一次エネルギー自給率は7.0%という低い水準に留まっている。エネルギー安全保障の観点からエネルギー自給率を高めるためにも化石燃料に過度に依存せず、国産エネルギーである再生エネルギーや原子力の利用促進を図る必要がある。

### 1.1.2 原子力発電

現代社会のシステムを維持するためには、多大な一次エネルギーを確保する必要がある。新たな化石燃料として、米国におけるシェールオイルの採掘やメタンハイドレードの掘削に向けた研究が進められているが、化石燃料の使用は温室効果ガスの増加につながるため、運転中に温室効果ガスが発生せず、環境負荷が低いクリーンなエネルギー源として原子力発電が必要とされている。

2011年3月11日の東日本大震災および福島第一原子力発電所の事故以降、原子力発電所に対する新規制基準が施行されるとともに、広域避難計画が立てられる等、原子力発電所事故災害を想定しより厳格な基準と防災対策が進められている。2017年3月時点での日本の原子力発電の状況として、原子力発電設備世量は米国、仏国に次いで世界第三位であり、運転開始40年以上が経過した高経年炉8基のうち2基(廃炉の決定した6基を除く)を含む42基が存続し、新規制基準への適合性審査の準備・申請等が進められており、適合性審査に合格し運転が認められた3基が稼働している<sup>3</sup>。

原子力発電の原料であるウランは世界中に広く分布しており、またカナダ等の政治情勢

の安定している国々が供給国となっているため、資源確保の点で有利である。原子力発電の燃料となる天然ウランは主に核分裂性の同位体の  $^{235}\text{U}$  と核分裂を起こしにくい  $^{238}\text{U}$  の 2 種類の同位体から構成される。天然ウラン中の  $^{235}\text{U}$  の濃度は 0.7 wt% と低いため、 $^{235}\text{U}$  の濃度を 3~5 wt% に高めた濃縮ウランとして原子力発電の燃料として使用している。

日本の原子炉は、冷却材・減速材として水（軽水）を利用しており、軽水炉と呼ばれる。軽水炉は、原子炉内で軽水を沸騰させてその水蒸気により直接タービンを回転させる沸騰水型軽水炉（BWR; Boiled Water Reactor）と、二次冷却水を沸騰させてタービンを回転させる加圧水型軽水炉（PWR; Pressure Water Reactor）に分類される。BWR は炉心上部でのボイドの発生や炉心の出力分布が軸方向で異なるため、濃縮度の異なる燃料を配置したり、燃料中に可燃性中性子吸収材（ガドリニア）を混入しているが、PWR では減速材の密度分布が一定であり、軸方向の出力も一定となるため、燃料の濃縮度も一様である<sup>4</sup>。

### 1.1.3 核燃料サイクル

エネルギー資源に乏しい日本では、エネルギーの安定供給を目的として、核燃料サイクル技術に関する研究開発を進めている。Fig.1-1 に核燃料サイクルの概要を示す。核燃料サイクルを実現することにより、原子力エネルギーを準国産エネルギーとして長期間にわたり利用することが可能となる。東日本大震災および東京電力福島第一原子力発電所事故後のエネルギーを取り巻く環境変化により、国内の原子力発電は停止した状況が続いていたが、2015 年に施行された「エネルギー政策基本法」において、原子力政策の再構築が見直されており、原発依存度は 20~22% と可能な限り低減した上で、資源の有効利用を図ること、高レベル放射性廃棄物の減容化・有害度低減の研究開発を進めることが重要であると述べられている<sup>2</sup>。

核燃料サイクルでは、軽水炉の使用済核燃料を再処理し、回収したプルトニウムとウランを混合酸化物（MOX; Mixed Oxide）燃料（二酸化ウランと二酸化プルトニウムの混合酸化物燃料）として利用する。特に、軽水炉において MOX 燃料を利用する軽水炉燃料サイクルは、プルトニウムをサーマルニュートロン・リアクター（熱中性子炉）で利用することに由来して、「プルサーマル」と呼ばれている。プルサーマルは、使用済み燃料を直接処分するワンス・スルー型に比べてウラン利用効率は 1.5 倍に増加し、余剰プルトニウムを削減する方法として有効な手段である。また、高速増殖炉（FBR; Fast Breeder Reactor）を用いる高速増殖炉サイクルは、ワンス・スルー型に比べてウラン利用効率を 100 倍以上に飛躍的に高めることが可能と試算されている<sup>5</sup>。

核燃料サイクル研究開発は、高速実験炉「常陽」および高速増殖原型炉「もんじゅ」を主体に進められてきた。軽水炉では、主に燃料としてウラン（核分裂性同位体  $^{235}\text{U}$ ）濃度が 5 wt% 以下、冷却材・減速材として水（軽水）が使用されるのに対し、高速増殖炉では、燃料として核分裂性同位体  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  の濃度（Pu 富化度）が 20~30 wt% の MOX 燃料が使用される。また、核分裂で発生する高速中性子を減速させず次の核分裂に利用する必要が

あるため、冷却材として中性子の吸収が少ない液体金属ナトリウムが使用される<sup>6,7</sup>。

使用済み燃料は、再処理工場において、硝酸に溶解した後、有機溶媒と抽出剤を用いて、燃料の原料として再利用するウラン、プルトニウムと高レベル廃棄物のマイナーアクチノイド (MA; Minor Actinide) や長寿命核分裂生成物 (FP; Fission Products) にそれぞれ分離する<sup>8</sup>。高レベル放射性廃棄物は安定なガラス固化体とし、約 50 年間冷却した上で、最終的に地層処分される。

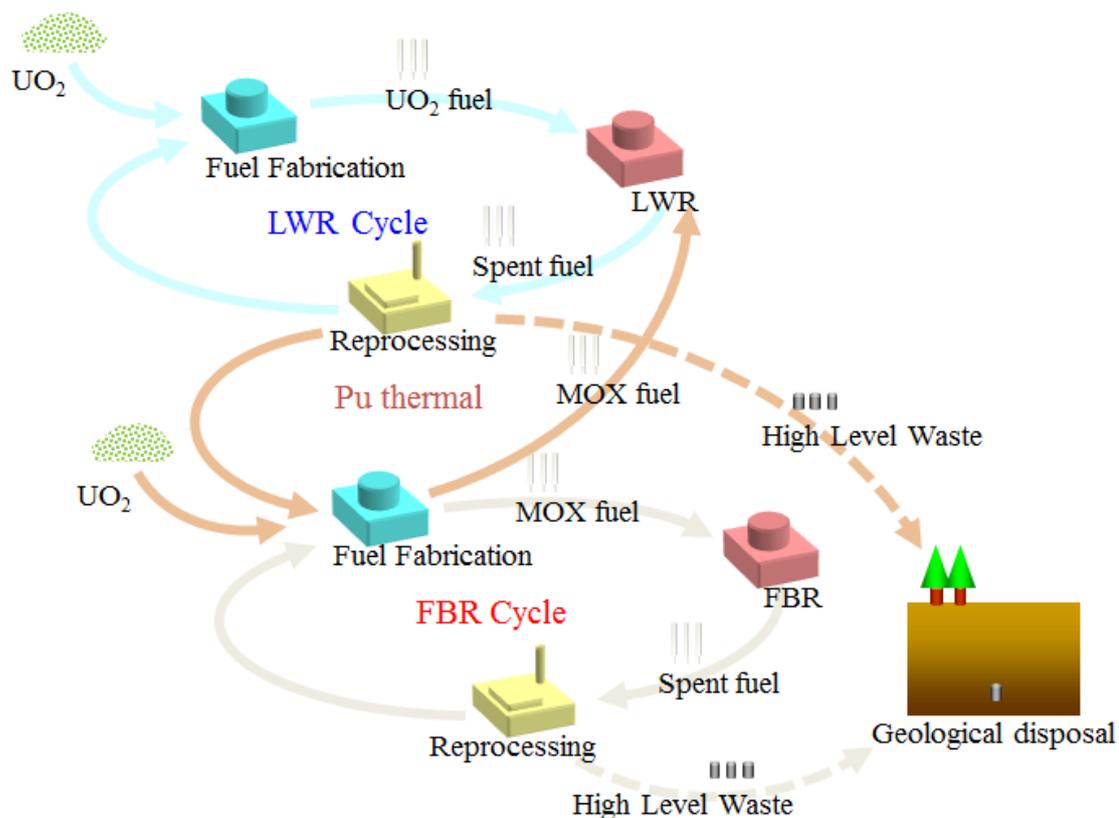


Fig.1-1 Conceptual diagram of nuclear fuel cycle

高レベル放射性廃棄物の減容化・有害度低減のため、アメリシウム等の MA を高速炉や加速器を用いて核変換し、高レベル放射性廃棄物を大幅に低減する研究が進められている。高レベル放射性廃棄物である短寿命または安定な核種に変換することにより、廃棄物の発生量の低減し、地層処分に要する期間を減少させることができるため、環境負荷を低減することが可能となる<sup>9</sup>。放射性廃棄物の減容化・有害度低減のために、第 4 世代ナトリウム冷却高速炉実証炉 ASTRID の開発が日仏間での国際協力により進められている。

また、MA を除去した高除染 MOX 燃料に比べて、MA を含有した低除染 MOX 燃料の方が核燃料サイクルを行う上でのコストを低減でき、経済性の点においても有利である。そ

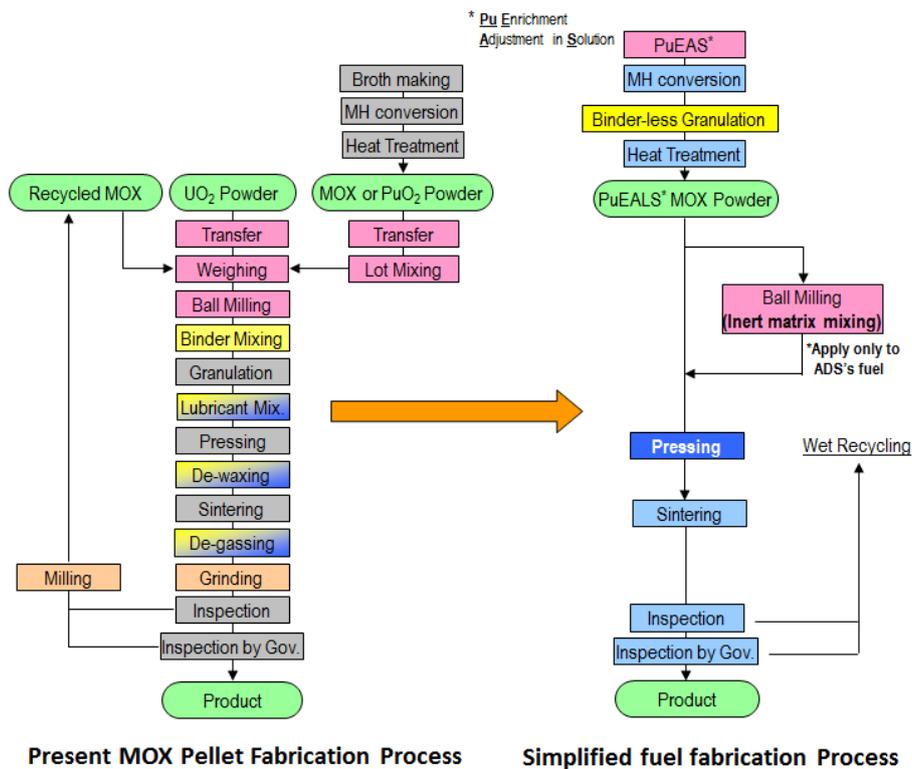
のため、従来の燃料製造に比べて工程数を削減し、経済性に優れた簡素化ペレット法の研究開発が進められている。

#### 1.1.4 簡素化ペレット法による燃料製造技術

現行の MOX 燃料製造工程（以下、「現行法」という）および簡素化ペレット法の燃料製造フローを Fig.1-2 に示す。再処理工程において、使用済み燃料から得られた硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液をマイクロ波加熱直接脱硝法により混合酸化物（MOX; Mixed Oxide）に転換する。マイクロ波加熱脱硝後の粉末は  $\text{UO}_3\text{-PuO}_2$  の酸化物形態を取る。ここで、マイクロ波加熱脱硝により生成した  $\beta\text{-UO}_3$  は単斜晶系であり、製品ペレットとなる  $\text{UO}_2$  の立方晶系と結晶構造が異なるため、 $\beta\text{-UO}_3$  から  $\text{UO}_2$  へ還元を行う必要がある。そのため、 $750\text{ }^\circ\text{C}$  の空気雰囲気中で焙焼後、 $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$  ガス雰囲気中で還元を行い、 $(\text{U, Pu})\text{O}_2$  の MOX 粉末を得る。

現行法では、Pu 富化度 50 wt% の MOX 粉末と  $\text{UO}_2$  粉末を混合することにより、目的の Pu 富化度に調製する。粉末混合の際に、プルトニウムが偏析したプルトニウムスポットの発生を防止するため、ボールミルによる均一化混合を行っている。金型への流動性や充填性の改善のため、乾式タブレット造粒法を用いており、原料粉末を乾式パンチで圧縮成型しタブレットとした後、破砕し分級することにより目的の粒度の造粒粉を製造している。この造粒粉について、成型、焼結を行い、最終的にペレットを製造する。焼結において、焼結温度、焼結時間および酸素ポテンシャルを調整し、目的の密度、O/M (Oxygen/Metal) 比のペレットを得る。

このように現行の燃料製造法では、Pu 富化度の調整のために原料粉末の秤量、混合等、多くの粉末調製工程を要することから、燃料製造コストの大幅な低減を目的とし、簡素化ペレット法の開発が進められている。簡素化ペレット法では、溶液段階で所定の Pu 富化度に調整するため、現行法で必要な粉末調整工程を簡略することができ、現行法の 23 工程から 8 工程まで大幅に削減することが可能となる<sup>10</sup>。



**Fig.1-2 Flow sheet of conventional MOX fabrication process and simplified MOX fuel fabrication process<sup>11</sup>**

簡素化ペレット法の概要を Fig.1-3 に示す。簡素化ペレット法では、まず硝酸ウラニル溶液、硝酸プルトニウム溶液およびスペックアウトとなった MOX ペレットを湿式回収し得られた溶液を混合し、目的とする Pu 富化度に調整した上で、マイクロ波加熱により脱硝を行い、MOX 原料粉末に転換する。溶液段階で Pu 富化度に調整することにより、混合等の粉末を取り扱う工程を削減することができる。現行法では、内径 550 mm の窒化珪素製脱硝皿 (2 kgHM\*/バッチ) (\*HM: Heavy Metal) を用いてマイクロ波加熱脱硝を行っている。一方、簡素化ペレット法では、燃料製造能力の向上を目指し、内径 600 mm の大型の窒化珪素製脱硝皿 (5 kgHM/バッチ) に拡大する見通しとなっている。そのため、容器のスケールアップによるマイクロ波加熱への影響を把握するとともに、生成する原料粉末の粉末特性にばらつきが出ないようにマイクロ波照射時の試料の温度の均一性を向上することが求められる<sup>12</sup>。

マイクロ波加熱脱硝後、焙焼・還元を行い、転動造粒により造粒粉の製造を行う。造粒粉の品質として、成型時の金型への充填性を確保するために Carr の粉末流動性指数が 60 以上であること、またペレットの焼結性を確保するために比表面積が 3~5 m<sup>2</sup>/g であること、さらに初期の粉末重量に対し直径 1 mm 以下の粉末の収率 80%以上であることが求められる<sup>13</sup>。

マイクロ波加熱脱硝後の原料粉末の Carr の流動性指数は約 20 と非常に低く、ダイ潤滑金

型時の金型への充填性が悪いため、粉末の流動性を高める必要がある。造粒工程では、MOX原料粉末に水を添加して転動造粒を行うことにより Carr の流動性指数 60 以上の流動性の良好な造粒粉を製造する。成型工程では、MOX 原料粉末への潤滑剤等の不純物の混入を低減するため、金型に潤滑剤を塗布するダイ潤滑法により、中空のグリーンペレットを製造する。中空孔を開けることにより、照射中のペレット中心温度を低く抑えることが可能となる。現行法では粉末中に潤滑剤を添加しており、バインダや潤滑剤を除去するために予備焼結工程が必要となるが、簡素化ペレット法では不純物を添加しないため、予備焼結を行うことなく直接焼結・O/M 比の調整を行うことが可能となる。

このように簡素化ペレット法では、現行法に比べて工程が大幅に削減される。原料粉末特性は、造粒粉末の特性や粉末流動性によるダイ潤滑時の充填性・成型性、また焼結特性に影響を与え、最終的に製品ペレットの品質に大きく影響を与えることから、マイクロ波加熱脱硝により得られる原料粉末特性を向上することが非常に重要になる。

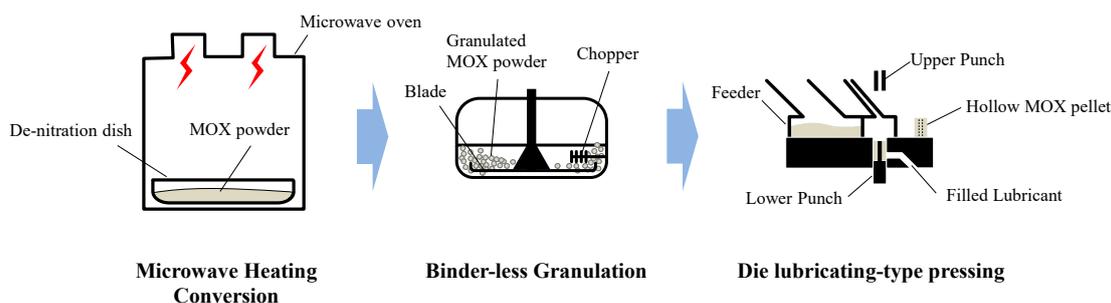


Fig.1-3 Diagram of the simplified fuel fabrication process<sup>13</sup>

## 1.2 マイクロ波加熱脱硝法

### 1.2.1 マイクロ波加熱の原理

マイクロ波は対象物を急速的、直接的、選択的に加熱でき、非接触で内部加熱により対象物全体を均一に加熱できる特長を有する。このため、マイクロ波加熱は、外部加熱源を用いた従来の加熱法に比べ、省エネルギー、環境負荷低減、環境の持続可能性の向上の点で有利であり、乾燥工程<sup>14,15</sup>、セラミックス焼結<sup>16,17,18</sup>、有機物の合成<sup>19,20</sup>、無機物の合成<sup>21,22,23</sup>、ナノ粒子の合成<sup>24,25</sup>といった幅広い分野で利用がなされている。環境に優しい新たなグリーンプロセスとして有望であり、多くの基礎研究が行われている。

マイクロ波は電場と磁場の成分を持つ電磁波である。マイクロ波の周波数は、300 MHz ~ 3 THz (波長 1 m ~ 100 μm) であり、家庭用電子レンジ等で利用される周波数は 2.45 GHz (波長 122.4 mm) であり、915 MHz も工業的に利用されている。マイクロ波と物質中の電荷を有する電子、原子核、イオンとの相互作用により、電子分極、イオン分極、配向分極

が発生する。電子分極は原子核の周囲の電子雲が電場により変位にすることで発生する。イオン分極は、塩化ナトリウムのように  $\text{Na}^+$  および  $\text{Cl}^-$  のそれぞれ極性の異なる原子が電場により変位することで発生する。配向分極は電気双極子モーメントを持つ極性分子が電場により分極することで発生する。マイクロ波の交流電場の正負に合わせて、電気双極子が整列しようとする際に発生する内部摩擦によって誘電体加熱が引き起こされる。

マイクロ波加熱特性は、物質のマイクロ波エネルギーを吸収する誘電特性やマイクロ波加熱の損失係数に影響を受ける。物質の誘電特性  $\varepsilon$  と損失係数  $\tan\delta$  は、以下の式(1-1),(1-2)により表される。

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r = \varepsilon_0 \varepsilon_r' - j \varepsilon_0 \left( \varepsilon_r'' + \frac{\sigma}{\omega} \right) \quad (1-1)$$

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (1-2)$$

ここで、 $\varepsilon_0$  は真空中の誘電率 ( $8.8542 \times 10^{-12}$  F/m)、 $\varepsilon_r$  は複素比誘電率、複素比誘電率の実部  $\varepsilon_r'$  は誘電定数と呼ばれ、電気エネルギーを貯める能力、複素比誘電率の虚部  $\varepsilon_r''$  は誘電損失と呼ばれ、電気エネルギーを熱エネルギーに変換する能力を表す。 $\sigma$  は導電率、 $\omega$  は周波数であり、導電性物質の場合には、電磁場下において電気抵抗による熱損失が発生する。誘電特性  $\varepsilon$  は、マイクロ波の周波数と物質の温度に依存する。物質のエネルギー損失量である誘電損失角  $\tan\delta$  は、誘電損失  $\varepsilon_r''$  を誘電定数  $\varepsilon_r'$  で除した値であり、式(1-2)により表される。

マイクロ波照射により物質内部で発生する単位体積あたりの熱量  $P$  は式(1-3)により表される。

$$P = \frac{1}{2} \sigma |E|^2 + \pi f \varepsilon_0 \varepsilon_r'' |E|^2 + \pi f \mu_0 \mu_r'' |H|^2 \quad (1-3)$$

ここで、 $E$  は電場、 $f$  は周波数、 $\mu_0$  は真空の透磁率、 $\mu_r''$  は複素比透磁率、 $H$  は磁場である。右辺の第 1 項は伝導損失、第 2 項は誘電損失、第 3 項は磁性損失である。マイクロ波の物質中への浸透深さは、エネルギー損失係数  $\varepsilon_r' \cdot \tan\delta$  の逆数に比例し、電力半減深度  $D_{1/2}$  として以下の(1-4)式により表される<sup>26</sup>。

$$D_{1/2} = \frac{3.32 \times 10^7}{f \sqrt{\varepsilon_r' \cdot \tan\delta}} \quad (1-4)$$

物質のマイクロ波特性は主に、(1)マイクロ波をよく吸収する誘電損失の高い物質、(2)マイクロ波が減衰せず通過する誘電損失の低い物質、(3)マイクロ波を反射する物質の 3 種類に分けられる。

マイクロ波加熱法の内部加熱、均一加熱、選択加熱等の特性を利用した反応プロセスについて様々な研究が行われている。生物学の分野においてマイクロ波加熱の応用とその効

果について研究が進められている。Ojha らは、60 秒間の短時間のマイクロ波照射により、ディフィシル菌の胞子の収縮や変形等の損傷による不活性化をもたらすことを確認し、従来加熱法に比べてマイクロ波が高い殺菌効果を有することを報告している<sup>27</sup>。Passos らは、小型藻類からの可溶性有機高分子とメタンの抽出において、マイクロ波照射による前処理により収率が向上したと報告している<sup>28</sup>。Ahmed らは、農業廃棄物であるビルマネムノキの種子のさやについて  $K_2CO_3$  活性剤によるマイクロ波合成により、収率 74.44% で微孔性活性炭を得ることができたと報告している<sup>29</sup>。

また、化学プロセスにおいて、マイクロ波の加熱特性、簡易性、制御性の点から従来の加熱法に比べて利点があることから、様々な反応において生成物の収率向上を目指した研究が進められている。Mohod らは、中鎖脂肪酸トリグリセライドの合成において、マイクロ波と超音波照射を逐次的に併用することにより、従来法に比べて短時間で高効率の収率を得ることができたと報告している<sup>30</sup>。また、Yadav らは、マイクロ波照射と触媒として Mg-Al 焼成ハイドロタルサイトを用いることにより、従来加熱に比べてマロン酸ジエチルからシクロヘキサノールへの転化率が 3 倍に増加し、また、エステル交換反応生成物のみが生成する結果となり、マイクロ波により生成物の収率と選択性が向上することを報告している<sup>31</sup>。Tsodikov らは、マイクロ波加熱は、対流加熱に比べて、表面に Ni を有するリグニン分子の解重合において、生成する合成ガスの収率を急激に増加させることを明らかにした<sup>32</sup>。Pawar らは、マイクロ波照射により、グリセロールとカルボニル化合物とのアセタール化反応で得られたベンズアルデヒドについて、高い転化率 95% が得られたと報告している<sup>33</sup>。また、化学プロセスの反応速度へのマイクロ波加熱の影響や反応の迅速化に関する研究が進められており、Falciglia らは、多環芳香族炭化水素 (PAHs) およびニトロ PAHs のマイクロ波加熱分解を行い、物質の極性が加熱プロセスおよび汚染物質除去速度に影響することを示した<sup>34</sup>。Lee らは、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸の分解において、マイクロ波照射と光触媒である  $TiO_2$ 、オゾン添加を併用することにより、分解反応速度が飛躍的に改善することを明らかにした<sup>35</sup>。さらに、化学プロセスの効率向上を目的としたマイクロ波加熱装置の開発が進められている。McKinstry らは、金属有機構造体を効率的に製造可能なマイクロ波加熱装置を開発した<sup>36</sup>。Robinson らは、新たな連続式の試験規模のマイクロ波処理プロセスを開発し、処理量 250 kg/h で汚染油の連続除去試験を行い、油の残留量を環境排出閾値の 1% に低減し、連続処理条件下ではさらに 0.1% まで低減することを可能とした<sup>37</sup>。

粉末合成において、マイクロ波による粒子や材料の微細化、形態制御を目的とした機能性材料およびナノ粒子の合成技術が研究されている。マイクロ波によるナノ粒子合成の研究に関して、Sofronov らは、マイクロ波照射下における硝酸亜鉛溶液からチオ尿素による沈降法により、粒径約 600 nm ~ 1.2  $\mu m$  の球状の ZnS 粒子が形成されると報告している<sup>38</sup>。Yurum らは、マイクロ波加熱により、塩化第二鉄から粒径 50 nm の多孔質の酸化第二鉄のナノ粒子の生成が可能であると報告している<sup>39</sup>。Motuzas らは、マイクロ波照射により、触媒を用いることなく水酸化ニッケルをエチレングリコールにより還元し、粒径約 20 nm の Ni ナノ

粒子を生成した<sup>40</sup>。Moragas らは、マイクロ波加熱合成により、鉄(III)アセチルアセトナートから粒径 5.7 nm の水分散性超常磁性酸化鉄ナノ粒子の生成について報告している<sup>41</sup>。

マイクロ波を利用したナノ機能性材料の研究に関して、Chen らは、マイクロ波水熱法と沈殿法により酢酸亜鉛水溶液から幅約 170 nm、厚さ約 66 nm のシート状 ZnO、管壁厚さ 17 nm のチューブ状 ZnO を合成し、マイクロ波が結晶形状に顕著な影響を与えると報告している<sup>42</sup>。Balanand らは、マイクロ波加熱法によりグラファイト 10 wt% 添加 Zn の酸化により直径 200 nm、長さ 5~6  $\mu\text{m}$  の ZnO のナノロッドを合成し、従来加熱に比べて(101)面の結晶成長が促進され、マイクロ波が核生成及び成長に影響を及ぼすことを報告している<sup>43</sup>。Zou らは、高速マイクロ波照射ソルボサーマル法により、直径約 500 nm のナノシートから構成される多孔質の花状の  $\text{SnS}_2$  および  $\text{SnO}_2$  ナノ構造の生成し、報告している<sup>44</sup>。Lamiel らは、金属硝酸水溶液のマイクロ波照射により、ニッケル上に高さ 50 nm 以下のナノフレイク構造の Ni-Co-Mn 酸化物が形成されることを報告している<sup>45</sup>。Li らは、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  および尿素の混合水溶液のマイクロ波照射により、花状の 10 nm 以下のナノシートの複水酸化物を製造した<sup>46</sup>。Zhu らはマイクロ波水熱合成を用いた  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液のアルカリ沈殿法により、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$  結晶の前駆体から厚さ約 20 nm、幅約 1.5  $\mu\text{m}$  のナノシートが集合した花状の形態の NiO を生成したと報告している<sup>47</sup>。Muraza らは、マイクロ波水熱合成により、幅約 100 nm 高さ約 900 nm の柱状のゼオライト結晶の合成を報告している<sup>48</sup>。Shen らは、マイクロ波加熱合成法により、マグネシウム合金上に幅 70~90 nm の綿状のヒドロキシアパタイトの二重層を形成したと報告している<sup>49</sup>。Dong らは、高速ワンステップ式マイクロ波照射ソルボサーマル法により、エチレングリコール中で  $\text{SbCl}_3$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{TeO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaBH}_4$  を用い、辺長 20~50 nm のキューブ状の PbTe コアおよび厚さ 3~6 nm のアモルファス状の  $\text{Ag}_2\text{Te}$  シェルを有する複合ナノキューブを合成した<sup>50</sup>。Benito らは、マイクロ波水熱法により細孔径 2.5 nm の CoZnAl 触媒を合成し、触媒能力が処理時間に依存すると報告している<sup>51</sup>。

マイクロ波加熱においては、被加熱物中に局所的に高温となるホットスポットが報告されている<sup>15</sup>。Yang らは、マイクロ波加熱は伝導加熱に比べ、粒状活性炭に対するトルエンの脱離速度が大きく、マイクロ波照射時のホットスポットがトルエンの吸着-脱離プロセスに影響を与えると示唆している<sup>52</sup>。

マイクロ波加熱においては、マイクロ波が特定の部分に局所的に集中する過加熱を引き起こすことが知られている。また、物質との間での正のフィードバックが働くことにより、温度が飛躍的に増加するサーマルランナウェイ現象が発生する<sup>53</sup>。Yamaki らは、マイクロ波照射により蒸留水が約 120 °C まで過加熱され、マイクロ波により発生する熱エネルギー量が放熱されるエネルギー量を上回り、限界値を超えた時点で単一気泡が生成し、突沸・吹き零れが発生すると報告している<sup>54</sup>。

マイクロ波加熱の非熱効果として、マイクロ波加熱による反応促進効果や生成物の高選択率化が報告されている。マイクロ波による熱的效果と非熱的效果の二種類の効果が存在

すると考えられており、熱的効果は誘電損失による発熱に起因する効果であり、非熱的効果は電磁場と分子等の相互作用に起因し、界面反応、磁界による反応、活性化エネルギーの低下等、温度以外の要因により反応が促進される効果である。Qi らは、マイクロ波加熱では従来の加熱と比較して、スルファメトキサゾールの分解の反応速度が大幅に向上することを確認し、マイクロ波の特異的な効果について示唆している<sup>55</sup>。また、Adnadevic らは、マイクロ波照射下におけるセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) 存在下でのフラローール (C<sub>60</sub>(OH)<sub>24</sub>) 形成の活性化エネルギーが従来加熱プロセスと比べて2~4分の1に減少し、反応が有意に増加した原因として、新たに形成された相の中心における特異な非熱的な活性化の可能性について言及している<sup>56</sup>。熱的効果はこれまでの研究により明らかとなっているが、非熱的効果に関しては十分に解明されておらず、さらなる研究が必要である。

### 1.2.2 マイクロ波加熱脱硝法の特徴と課題

使用済み燃料の再処理工程においては、共除染後にウランとプルトニウムを分配する。イギリス、フランス等ではウランとプルトニウムをそれぞれ個々に粉末に転換した後、混合し、MOX 燃料の原料粉末として使用している。転換工程において、アンモニア沈殿法やシュウ酸沈殿法等が用いられており、シュウ酸沈殿法では、硝酸プルトニウムと硝酸ウラニルにそれぞれシュウ酸を添加し、沈殿・ろ過を行い、MOX 原料粉末を製造する。

シュウ酸沈殿法は、核兵器への転用が容易なプルトニウムを単体で取り使うため、動力炉・核燃料開発事業団（現：日本原子力研究開発機構）において核拡散抵抗性に優れた硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合転換技術法としてマイクロ波加熱直接脱硝法が開発された。マイクロ波加熱直接脱硝法の開発の背景として、1974 年、インドにおいて公共工事における平和利用を目的とした核爆発実験が行われ、核保有国の拡大が懸念されたことから、1977 年に米国において商用再処理およびプルトニウム利用の無期限延期等を含む新たな原子力政策が発表された。1977 年 9 月 12 日、2 年間を期限として混合抽出法の試験を行い、国際核燃料サイクル評価に提供することとする共同声明が発表された。

その後、1977 年 12 月に沈殿法で生じる重ウラン酸アンモン (ADU) スラリーに対し、家庭用電子レンジを用いた乾燥試験を行っていたものを硝酸ウラニル溶液の脱硝に適用したところ、試薬等を添加せずに直接脱硝体を得られることを発見し、その後、硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液においても良好な結果が得られることを確認した<sup>57</sup>。当時の原子力政策を取り巻く多く厳しい情勢の下においても、諦めずに技術開発を続けたことと、当時はまだ目新しかったマイクロ波加熱技術を積極的に取り入れたことが、マイクロ波加熱脱硝法の開発という成果につながったと考えられる。

マイクロ波脱硝法の主な特長を以下に示す。

#### ①簡素なプロセス

シュウ酸沈殿法は、液調整-沈殿-ろ過-乾燥のプロセスを取り、液調整において Pu/U

比の価数調整が必要であるが、マイクロ波加熱脱硝法では溶液から最終生成物の酸化物まで直接脱硝することが可能である。

#### ②廃液発生量の低減

シュウ酸沈殿法では、沈殿工程で試薬を必要とし、不要な廃液が発生するが、マイクロ波加熱脱硝法では、硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液を濃度の高いまま直接脱硝するため、廃液の発生量を低減できる。また、蒸発濃縮に伴う廃液へのプルトニウムの移行率がシュウ酸沈殿法と比べて小さい。

#### ③良好な粉末特性

熱分解反応の際に生じる  $\text{NO}_x$  ガスにより、脱硝体はパンケーキのように膨張し、多孔質で微細な粒子の集合体となるため、高密度ペレットの製造に有利な高い活性度を有する粉末が得ることができる。

#### ④高い安全性および保守・メンテナンスの容易性

グローブボックス外に設置したマイクロ波発振器による遠隔加熱が可能であり、安全性が高く、保守・メンテナンス性にも優れている。

マイクロ波加熱脱硝法には、上記の利点がある一方、以下の点が課題となっている。

- ①脱硝容器の部位やバッチ毎に脱硝体の組成の差があり、製品である MOX 原料粉末が非均質・非均一となること。
- ②流動性を改善するため、脱硝体を造粒する必要があること。
- ③発泡バルクとして得られる脱硝体を解砕・剥離後するバッチ処理であり、連続処理が困難であること。
- ④マイクロ波発振出力 16 kW で運転を行っており、投入エネルギーが非常に大きいこと。マイクロ波加熱脱硝法の課題の解決を目的とした研究開発が進められている。

### 1.3 既往の研究と本論文の位置づけ

マイクロ波加熱脱硝法の課題に対し、粉末品質の向上および処理能力の向上を目指し、マイクロ波加熱法により金属硝酸塩水溶液から金属酸化物粉末を合成するメカニズムを調べることは非常に重要である。本研究では主にマイクロ波加熱脱硝の解明に主眼をおいて、マイクロ波加熱脱硝法の処理能力や均一性の改善を進めるとともに、マイクロ波加熱脱硝特性を解明することを目的とした本研究を行った。

これまで、硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液のマイクロ波加熱脱硝法に関する研究が進められてきた。硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液のマイクロ波加熱脱硝については、マイクロ波周波数 2.45 GHz, 出力 16 kW, 溶液量 2 kgHM/バッチで処理が行われている。マイクロ波加熱脱硝時の硝酸ウラニル水溶液および硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液の温度変化を Fig.1-4 に示す<sup>58,59</sup>。

マイクロ波加熱脱硝は、以下の反応過程により進行する<sup>57</sup>。

- Step1: マイクロ波照射を開始する．初期温度から 110 °C まで昇温する．
- Step2: 110 °C から 120 °C で安定した沸騰状態が続き，遊離水，遊離硝酸が脱離する．
- Step3: 120 °C から 350 °C まで急速に昇温し，水和水や硝酸基 (NOx) が離脱する．350 °C 以上に加熱が進行し，発泡性の脱硝体酸化物 (PuO<sub>2</sub>-UO<sub>3</sub>) が形成する．
- Step4: 局部的に白い発光が確認された段階で，マイクロ波照射を停止する．

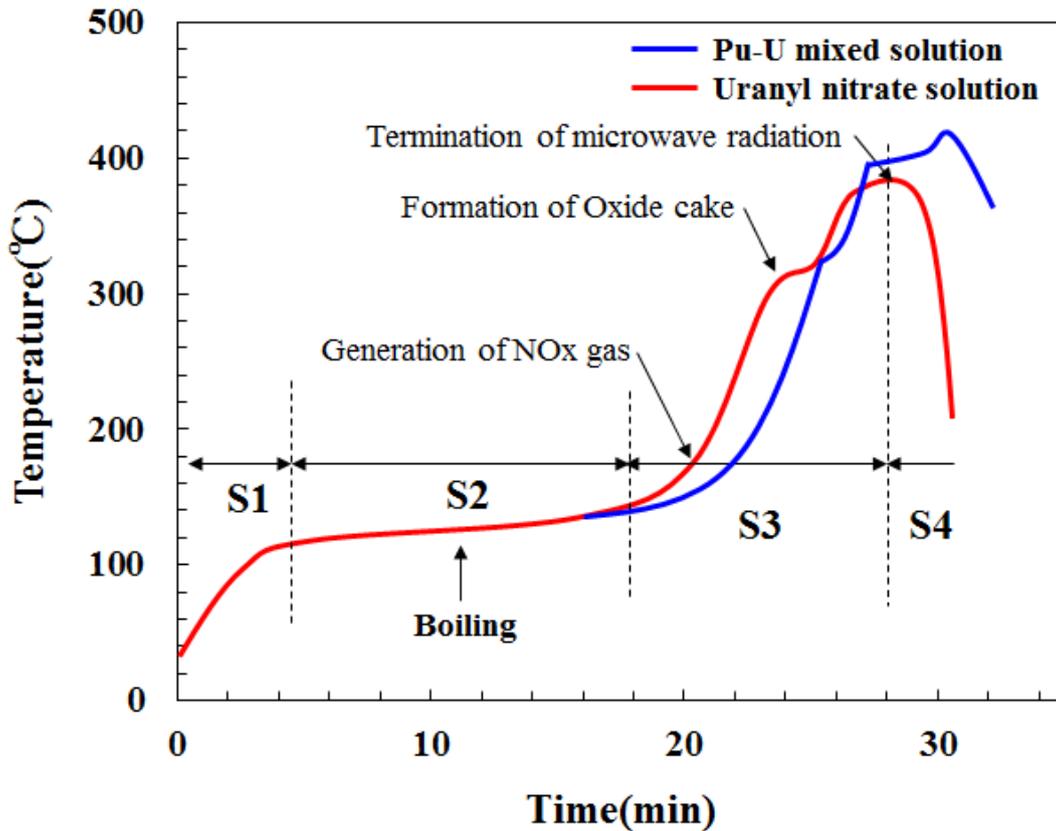
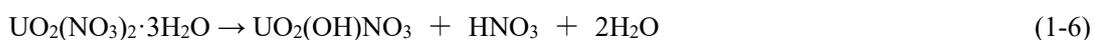


Fig.1-4 Temperature change of uranyl and plutonium nitrate solution in microwave heating<sup>58,59</sup>

硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液 (UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O および Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) のマイクロ波加熱による脱硝反応は，以下の反応式で進行する．最終生成物として，β-UO および PuO<sub>2</sub> が得られる<sup>60</sup>．

(120～300 °C)





(300 °C 以上)



Pu は  $\text{Pu}^{3+} \sim \text{Pu}^{4+}$ , U は  $\text{U}^{4+} \sim \text{U}^{6+}$  の価数を取り, 金属酸化物は不定比性を示す.  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  はマイクロ波加熱脱硝により  $\beta\text{-UO}_3$  に転換後, さらに 500 °C 以上まで昇温が進むと, 誘電損失の高い  $\text{U}_3\text{O}_8$  が生成し,  $\text{U}_3\text{O}_8$  の部分が局所加熱されるサーマルランナウェイ現象が発生する<sup>61</sup>. そのため, 試料表面に  $\text{U}_3\text{O}_8$  の生成に起因する白色の発光が確認された時点で, マイクロ波の照射を停止している.

硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液のマイクロ加熱脱硝においては, 液相, 液固混相, 固相の順に相状態が遷移するため, 複素比誘電率  $\epsilon_r$  が大きく変化する. 硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液 (液相) と MOX 粉末 (固相) の誘電定数と半減深度を **Table 1-1** 示す<sup>26</sup>. 液相の場合では, 誘電損失  $\epsilon_r''$  が大きく, 電力半減深度が非常に小さいため, 溶液に入射したマイクロ波は溶液表面に近い部分で吸収され, マイクロ波は溶液内部まで伝搬できないため, 外部加熱の挙動を示す. 一方, 固相の場合では, 誘電損失が非常に小さく, 半減深度が非常に大きくなり, マイクロ波が物質内部まで浸透可能なため, 内部加熱の挙動を示す.

**Table 1-1 Dielectric constant and half-power depth of materials<sup>26</sup>**

		Pu/U mixed solution (at 115 °C)	MOX powder
Dielectric constant	$\epsilon_r'(\text{Re})$	77	11
	$\epsilon_r''(\text{Re})$	462	$3 \times 10^{-2}$
Half-power depth (mm)		0.26	1,498

#### 1.4 本論文の目的と構成

マイクロ波加熱法はさらに広い範囲への利用拡大することが期待されており, そのためにはマイクロ波加熱法の最適化, 粉末品質の向上のための粒子性状制御法の開発が求められている. 本論文では, マイクロ波加熱の最適化を目的として, マイクロ波加熱による金属硝酸塩水溶液の脱硝反応機構の解明を行うとともに, マイクロ波吸収アクセプタを利用した加熱法の開発を行う. また, 製品粉体の品質向上のための粒子性状制御法の開発を目

的として、内部加熱のマイクロ波と外部加熱の電気ヒータを併用したハイブリッド加熱法の開発を行う。マイクロ波照射下の脱硝反応においては対象物の状態変化、温度変化等により、誘電率および誘電損失等の電気的特性が非線形的に複雑に変化することから、マイクロ波加熱の反応過程を解明するため、マイクロ波照射時の温度、質量およびマイクロ波エネルギー吸収量の変化を *in-situ* で測定可能なシングルモード型マイクロ波熱重量分析装置を開発する。さらに電磁場解析による数値シミュレーションによる解析を行う。本稿の構成を以下に示す。

第1章では、世界のエネルギー消費量の推移と日本における原子力政策について述べる。現行の MOX 燃料製造工程におけるマイクロ波加熱脱硝法における課題を示すとともに、マイクロ波加熱法の特性とマイクロ波加熱法を各種化学プロセスに利用した既往の研究動向を概観し、本論文の目的と意義、ならびに研究経緯をまとめた。

第2章では、マイクロ波加熱の最適化を目的とし、金属硝酸塩水溶液のマイクロ波照射時の脱硝反応機構について解明を行った。硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液の模擬物質となる金属硝酸塩水溶液として、硝酸銅水溶液および硝酸ニッケル水溶液のマイクロ波加熱脱硝特性およびマイクロ波吸収性について評価した。金属硝酸塩水溶液のマイクロ波加熱脱硝プロセス、中間生成物および最終生成物のマイクロ波加熱特性については、まだ十分に明らかになっていないため、熱重量分析法による金属硝酸塩水溶液の脱硝反応の評価を行うとともに、金属硝酸塩水溶液の中間生成物および金属酸化物のマイクロ波照射時の加熱特性について調査した。また、マイクロ波照射時のリアクタ内の温度の影響を解明することを目的として、数値シミュレーションによる電界分布および温度分布の解析結果を論述した。

第3章では、マイクロ波加熱の最適化を目的とし、マイクロ波加熱脱硝法における反応時間の短縮および金属硝酸塩水溶液のマイクロ波加熱特性に依存せず脱硝を可能とすることを目的として、マイクロ波アクセプタ添加の効果について研究を行った。硝酸銅水溶液のマイクロ波加熱脱硝において、マイクロ波アクセプタとして誘電損失の大きいカーボンについて、添加量と昇温速度の関係やカーボンによる炭素熱還元反応が最終生成物に及ぼす還元効果について評価した。また、硝酸ニッケル水溶液のマイクロ波加熱脱硝において、マイクロ波アクセプタとして脱硝反応の最終生成物である酸化ニッケルを添加することにより、コンタミネーションを伴うことなく脱硝を可能とする方法について評価した。さらに、リアクタ内の温度分布を均一化することを目的とし、リアクタ周囲に断熱材を設置し、脱硝反応に与える効果について実験を行うとともに、数値シミュレーションによる検証を行った。

第4章では、製品粉体品質の向上のための粒子性状制御法の開発を目的として、マイクロ波加熱と電気ヒータ加熱を組み合わせたハイブリッド加熱法について実験を行うとともに、数値シミュレーションによる検証を行った。また、外部加熱や内部加熱の加熱法やその加熱速度が生成する金属酸化物粒子の粒子性状に及ぼす影響について評価するため、電気ヒ

ータ加熱法，赤外線加熱法，マイクロ波加熱法およびハイブリッド加熱法との比較評価を行った。

第 5 章では，金属硝酸塩水溶液のマイクロ波加熱脱硝時の中間生成物の温度，質量およびマイクロ波エネルギー吸収量の変化を *in-situ* で測定可能なシングルモードマイクロ波熱重量分析装置を新たに開発した。また，被加熱物の温度分布およびマイクロ波吸収効率と 3 次元数値シミュレーションで算出した温度分布およびマイクロ波吸収効率を比較することにより，本装置の測定精度を評価し，金属硝酸塩水溶液のマイクロ波加熱脱硝反応過程を解析した。

第 6 章では，本研究で得られた成果について総括した。

## 1.5 引用文献

- <sup>1</sup> U.S. Energy Information Administration; “International Energy Outlook 2016” DOE/EIA-0484(2016) May 2016.
- <sup>2</sup> BP; “Statistical Review of World Energy 2016” June 2016.
- <sup>3</sup> 資源エネルギー庁; “平成 28 年度 エネルギーに関する年次報告” 2017 年 6 月
- <sup>4</sup> 鈴木篤之, 清瀬量平; “核燃料サイクル工学” 1981 年
- <sup>5</sup> 鈴木篤之; “プルトニウム” 1994 年
- <sup>6</sup> IAEA; “Nuclear Fuel Cycle Information System” IAEA-TECDOC-1613 Apr. 2009.
- <sup>7</sup> M. Yoshida, T. Suzuki, H. Kobayashi, T. Ohtani; “Experience of determination of determination of Plutonium and Uranium Contents in MOX Fuel by IDMS” IAEA-SM-367. (2001)
- <sup>8</sup> S. Nomura, A. Aoshima, T. Koyama, M. Myochin; “Development of Challengeable Reprocessing and Fuel Fabrication Technologies for Advanced Fast Reactor Fuel Cycle” Global 2001. CD-ROM (9-13 Sept. Paris) 042 (2011)
- <sup>9</sup> H. Shiotani, K. Ono, T. Namba; “Characteristic evaluation and scenario study on fast reactor cycle in Japan” Nuclear Power Deployment Operation and Sustainability 91-112(2011)
- <sup>10</sup> 牧野崇義, 武内健太郎, 加藤明文, 大代操, 遠藤秀男 “ショートプロセスによるペレット製造方法の基礎的検討” サイクル機構技報. **No.20** 13-22 (2003)
- <sup>11</sup> Y. Yamada K. Kawaguchi T. Segawa T. Matsumura M. Kato ; “Technological investigation of the simplified MA-bearing fuel fabrication process for accelerator driven system; “Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation” 14th information Exchange Meeting Hilton San Diego Mission Valley San Diego CA United States 17-20 October 2016. p.92.
- <sup>12</sup> 日本原子力研究開発機構 “今後の燃料製造技術開発の基本的考え方” 資料 1-5, 第 4 回 FaCT 評価委員会, 平成 23 年 2 月 22 日
- <sup>13</sup> 日本原子力研究開発機構 “高速増殖炉サイクル実用化研究開発 (FaCT プロジェクト) - フェーズ I 報告書-” JAEA-Evaluation 2011-003 (2011)
- <sup>14</sup> A.A. Barba, A. Dalmoro, M. d'Amore; “Microwave assisted drying of cellulose derivative (HPMC) granular solids” Powder Tech. **Vol.273**, 581-585 (2013)
- <sup>15</sup> A. Kelen, S. Ress, T. Nagy, E. Pallai, K. Pintye-Hodi; “Mapping of temperature distribution in pharmaceutical microwave vacuum drying” Powder Tech. **Vol.162**, 133-137(2006)
- <sup>16</sup> Y. Lei, Y. Li, L. Xu, J. Yang, R. Wan, H. Long; “Microwave synthesis and sintering of TiNiSn thermoelectric bulk” J. Alloy. Compd. **Vol.660**, 166-170 (2016)
- <sup>17</sup> M. Sorescu, L. Diamandescu, R. Peelamedu, R. Roy, P. Yadoji; “Structural and magnetic properties of NiZn ferrites prepared by microwave sintering” J. Magn. Mater. **Vol.279**, 195-201(2004)
- <sup>18</sup> J.L. Xu, L.Z. Bao, A.H. Liu, X.F. Jin, J.M. Luo, Z.C. Zhong, Y.F. Zheng; “Effect of pore sizes on the microstructure and properties of the biomedical porous NiTi alloys prepared by microwave sintering” J. Alloy. Compd. **Vol.645**, 137-142(2015)
- <sup>19</sup> J. Li, X. Song, Y. Feng, Z. Wang, X. Zhang, F. Shen, P. Lu; “Microwave assisted synthesis of fluorine-based copolymers with different conjugate degree quinoxaline segments from reactive polymer” Thin Solid Films. **Vol.545**, 188-193(2013)
- <sup>20</sup> E. Chauveau, C. Marestin, R. Mercier; “Microwave-assisted synthesis of tetrasubstituted aryl imidazole based polymers via cascade polycondensation process” Polymer **Vol.55**, 6435-6438(2014)
- <sup>21</sup> S. Islam, J.M. Hill; “Preparation of Cu-Ni/YSZ solid oxide fuel cell anodes using microwave irradiation” J. Power Sou. **Vol.196**, 5091-5094(2011)
- <sup>22</sup> Q. Zhou, L. Tao, Y. Gao, L. Xue, Y. Yan; “Flash synthesis of Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> powder by microwave-induced solution combustion” J. Nucl. Mater. **Vol.455**, 101-105(2014)
- <sup>23</sup> K. Fukui, M. Katoh, T. Yamamoto, H. Yoshida; “Utilization of NaCl for phillipsite synthesis from fly ash by hydrothermal treatment with microwave heating” Adv. Powder Tech. **Vol.20**, 35-40 (2009)
- <sup>24</sup> V. Kumar, M. Gohain, S. Som, V. Kumar, B.C.B. Bezuindenhoudt; “Microwave assisted synthesis of ZnO nanoparticles for lighting and dye removal application” Physica B. **Vol.480**, 36-41(2016)

- 
- <sup>25</sup> T. Xie, Y. Ma, H. Yang, J. Li; “Controlled synthesis of snowflake-like self-assemblies palladium nanostructures under microwave irradiation” *Mater. Res. Bull.* **Vol.48**, 2850-2854(2013)
- <sup>26</sup> 加藤良幸; “硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液のマイクロ波脱硝における加熱効率” *日本原子力学会和文論文誌* **Vol.13**, 62-73(2014)
- <sup>27</sup> S.C. Ojha, S. Chankhamhaengdecha, S. Singhakaew, P. Ounjai, T. Janvilisri; “Inactivation of *Clostridium difficile* spores by microwave irradiation” *Anaerobe* **Vol.38**, 14-20(2016)
- <sup>28</sup> F. Passos, J. Carretero, I. Ferrer; “Comparing pretreatment methods for improving microalgae anaerobic digestion, Thermal, hydrothermal, microwave and ultrasound” *Chem. Eng. J.* **Vol.279**, 667-672(2015)
- <sup>29</sup> M.J. Ahmed, S.K. Theydan; “Microwave assisted preparation of microporous activated carbon from *Siris* seed pods for adsorption of metronidazole antibiotic” *Chem. Eng. J.* **Vol.214**, 310-318(2013)
- <sup>30</sup> A.V. Mohod, P.R. Gogate; “Intensified synthesis of medium chain triglycerides using novel approaches based on ultrasonic and microwave irradiations” *Chem. Eng. J.* **Vol.317**, 687-698(2017)
- <sup>31</sup> G.D. Yadav, A.A. Kadam; “Selective engineering using Mg–Al calcined hydrotalcite and microwave irradiation in mono-transesterification of diethyl malonate with cyclohexanol” *Chem. Eng. J.* **Vol.230**, 547-557(2013)
- <sup>32</sup> M.V. Tsodikov, O.G. Ellert, S.A. Nikolaev, O.V. Arapova, G.I. Konstantinov, O.V. Bukhtenko, A.Y. Vasilkov; “The role of nanosized nickel particles in microwave-assisted dry reforming of lignin” *Chem. Eng. J.* **Vol.309**, 628-637(2017)
- <sup>33</sup> R.R. Pawar, S.V. Jadhav, H.C. Bajaj; “Microwave-assisted rapid valorization of glycerol towards acetals and ketals” *Chem. Eng. J.* **Vol.235**, 61-66(2014)
- <sup>34</sup> P.P. Falciglia, G.D. Guidi, A. Catalfo, F.G.A. Vagliasindi; “Remediation of soils contaminated with PAHs and nitro-PAHs using microwave irradiation” *Chem. Eng. J.* **Vol.296**, 162-172(2016)
- <sup>35</sup> H. Lee, S.H. Park, Y.K. Park, S.J. Kim, S.G. Seo, S.J. Ki, S.C. Jung; “Photocatalytic reactions of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using a microwave-assisted photocatalysis system” *Chem. Eng. J.* **Vol.278**, 259-264(2015)
- <sup>36</sup> C. McKinstry, E.J. Cussen, A.J. Fletcher, S.V. Patwardhan, J. Sefcik; “Scalable continuous production of high quality HKUST-1 via conventional and microwave heating” *Chem. Eng. J.* **Vol.326**, 570-577(2017)
- <sup>37</sup> J.P. Robinson, S.W. Kingman, C.E. Snape, R.Barranco, H. Shang, M.S.A. Bradley, S.M. Bradshaw; “Remediation of oil-contaminated drill cuttings using continuous microwave heating” *Chem. Eng. J.* **Vol.152**, 458-463(2009)
- <sup>38</sup> D.S. Sofronov, E.M. Sofronova, V.N. Baumer, K.A. Kudin, P.V. Mateichenko, O.M. Vovk, E.Yu. Bryleva, K.N. Belikov; “Formation of ZnS nano- and microparticles from thiourea solutions” *Adv. Powder Technol.* **Vol.24**, 1017-1022(2013)
- <sup>39</sup> A. Yurum, Z.O. Kocabas-Atakli, M. Sezen, R. Semiat, Y. Yurum; “Fast deposition of porous iron oxide on activated carbon by microwave heating and arsenic (V) removal from water” *Chem. Eng. J.* **Vol.242**, 321-332(2014)
- <sup>40</sup> J. Motuzas, M. Drobek, J.C.D. Costa, A. Julbe; “Novel microwave assisted approach to large scale nickel nanoparticle fabrication” *Chem. Eng. J.* **Vol.240**, 155-160(2014)
- <sup>41</sup> L.G. Moragas, S.M. Yu, N.M. Cremaes, A. Laromaine, A. Roig; “Scale-up synthesis of iron oxide nanoparticles by microwave-assisted thermal decomposition” *Chem. Eng. J.* **Vol.281**, 87-95(2015)
- <sup>42</sup> Y.C. Chen, S.L. Lo; “Effects of operational conditions of microwave-assisted synthesis on morphology and photocatalytic capability of zinc oxide” *Chem. Eng. J.* **Vol.170**, 411-418(2011)
- <sup>43</sup> S. Balanand, M.J. Maria, T.P.D. Rajan, A.P. Mohamed, S. Ananthakumar; “Bulk processing of ZnO nanostructures via microwave assisted oxidation of mechanically seeded Zn dust for functional paints and coatings” *Chem. Eng. J.* **Vol.284**, 657-667(2016)
- <sup>44</sup> Y. Zou, Y. Wang; “Microwave solvothermal synthesis of flower-like SnS<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> nanostructures as high-rate anodes for lithium ion batteries” *Chem. Eng. J.* **Vol.229**, 183-189(2013)
- <sup>45</sup> C. Lamiel, V.H. Nguyen, D.R. Kumar, J.J. Shim; “Microwave-assisted binder-free synthesis of 3D Ni-Co-Mn oxide nanoflakes@Ni foam electrode for supercapacitor applications” *Chem. Eng. J.* **Vol.316**, 1091-1102(2017)

- 
- <sup>46</sup> J. Li, M. Wei, W. Chu, N. Wang; “High-stable  $\alpha$ -phase NiCo double hydroxide microspheres via microwave synthesis for supercapacitor electrode materials” Chem. Eng. J. **Vol.316**, 277-287(2017)
- <sup>47</sup> Z. Zhu, N. Wei, H. Liu, Z. He; “Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Ni(OH)<sub>2</sub> architectures and their in situ thermal conversion to NiO” Adv. Powder Technol. **Vol.22**, 422-426(2011)
- <sup>48</sup> O. Muraza, I.A. Bakare, T. Tago, H. Konno, A. Adedigba, A.M.A. Amer, Z.H. Yamani, T. Masuda; “Controlled and rapid growth of MTT zeolite crystals with low-aspect-ratio in a microwave reactor” Chem. Eng. J. **Vol.226**, 367-376(2013)
- <sup>49</sup> S. Shen, S. Cai, Y. Li, R. Ling, F. Zhang, G. Xu, F. Wang; “Microwave aqueous synthesis of hydroxyapatite bilayer coating on magnesium alloy for orthopedic application” Chem. Eng. J. **Vol.309**, 278-287(2017)
- <sup>50</sup> G.H. Dong, Y.J. Zhu; “One-step microwave-solvothermal rapid synthesis of Sb doped PbTe, Ag<sub>2</sub>Te core, shell composite nanocubes” Chem. Eng. J. **Vol.193-194**, 227-233(2012)
- <sup>51</sup> P. Bienito, M. Herrero, F.M. Labajos, V. Rives, C. Royo, N. Latorre, A. Monzon; “Production of carbon nanotubes from methane, Use of Co-Zn-Al catalysts prepared by microwave-assisted synthesis” Chem. Eng. J. **Vol.149**, 455-462(2009)
- <sup>52</sup> Z. Yang, H. Yi, X. Tang, S. Zhao, Q. Yu, F. Gao, Y. Zhou, J. Wang, Y. Huang, K. Yang, Y. Shi; “Potential demonstrations of “hot spots” presence by adsorption-desorption of toluene vapor onto granular activated carbon under microwave radiation” Chem. Eng. J. **Vol.319**, 191-199(2017)
- <sup>53</sup> P.E. Parris, V.M. Kenkre; “Thermal runaway in ceramics arising from the temperature dependence of the thermal conductivity” Phys. Stat. Sol. **Vol.200**, 1-9(1996)
- <sup>54</sup> T. Yamaki, Y. Abe, A. Kaneko, T. Segawa, K. Kawaguchi, Y. Yamada, K. Fujii; “The criteria of flushing phenomena under microwave heating” J. Nucl. Sci. Tech. **Vol.52**, No.2 241-250(2015)
- <sup>55</sup> C. Qi, X. Liu, C. Lin, X. Zhang, J. Ma, H. Tan, W. Ye; “Degradation of sulfamethoxazole by microwave-activated persulfate, Kinetics, mechanism and acute toxicity” Chem. Eng. J. **Vol.249**, 6-14(2014)
- <sup>56</sup> B. Adnadevic, M. Gigov, M. Sindjic, J. Jovanovic; “Comparative study on isothermal kinetics of fullerol formation under conventional and microwave heating” Chem. Eng. J. **Vol.140**, 570-577(2008)
- <sup>57</sup> 細馬隆, 市毛浩次, 高橋芳晴; “マイクロ波加熱直接脱硝法による混合転換プロセスの実証 20年の歩み” サイクル機構技報 **No.24**. 11-26 (2004)
- <sup>58</sup> H. Oshima; “Development of microwave heating method for co-conversion of plutonium-uranium nitrate to MOX powder” J. Nucl. Sci. Tech. **Vol.26**, 161-166(1989)
- <sup>59</sup> 加藤良幸, 栗田勉, 安部智之; “硝酸ウラニル溶液のマイクロ波加熱直接脱硝法による脱硝反応機構の解明” 日本原子力学会和文論文集 **Vol.4**, 77-83(2005)
- <sup>60</sup> P.M. Khot, G. Singh, B.K. Shelke, B. Surendra, M.K. Yadav, A.K. Mishra, M. Afzal, J.P. Panakkal; “Development of recycling processes for clean rejected MOX fuel pellets” J. Nucl. Eng. Des. **Vol.270**, 227-237(2014)
- <sup>61</sup> Y. Kato, T. Kurita, T. Abe; “Dielectric properties of uranium and plutonium nitrate solution and the oxide compounds formed in the de-nitration process by the microwave heating method” J. Nucl. Sci. Tech. **Vol.41**, 857-862 (2004)

## 第2章 マイクロ波加熱脱硝法による金属酸化物の生成メカニズムの解明

### 2.1 はじめに

本章では、マイクロ波加熱の最適化を目的として、金属硝酸塩水溶液のマイクロ波照射時の脱硝反応機構の解明を目指している。プルトニウムやウランの取扱いは、核原料物質、核燃料物質および原子炉の規制に関する法律で規制されているため、本研究では硝酸ウラニルと硝酸プルトニウムの模擬物質を用いて研究を行った。模擬物質としては、まず硝酸水に容易に溶解する物質である必要があり、また、これまでの再処理技術開発において、硝酸ウラニルと硝酸プルトニウムでは、硝酸ウラニルの方が硝酸プルトニウムに比べて、マイクロ波加熱により脱硝し易いことがわかっている。また、Am等のマイナーアクチニドの硝酸塩水溶液については、マイクロ波加熱特性が明らかになっておらず、硝酸ウラニル水溶液や硝酸プルトニウム水溶液と異なるマイクロ波加熱特性を有する可能性がある。そのため、マイクロ波加熱による脱硝性が良好な物質のみならず、脱硝性の非良好な物質についてマイクロ波加熱の脱硝反応メカニズムを解明することが求められる。

そこで模擬物質として、硝酸ウラニル水溶液に類似した物性を有する物質の中からマイクロ波加熱による脱硝性の良好な物質と脱硝性の非良好な物質をそれぞれ選定し、金属硝酸塩水溶液のマイクロ波加熱特性を把握することで、脱硝反応メカニズムの解明を行うことを考えた。本研究では、脱硝性の良好な硝酸ウラニル六水和物の模擬物質として硝酸銅三水和物 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、脱硝性の非良好な模擬物質として硝酸ニッケル六水和物 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) をそれぞれ選定した。

それぞれの物質の物性値を **Table 2-1** に示す。いずれの物質も水やエタノールに可溶であり、潮解性を示す。水に対する溶解度は類似した値を有し、マイクロ波感受性が高い水を内包し水和物を形成する。分子量は  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} < \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \ll \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の順に大きく、融点や沸点等の熱的物性が類似している。これらの結果から、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  は模擬物質として妥当であると考えられ、本研究では、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を用いたマイクロ波加熱脱硝実験を行う。

**Table 2-1 Properties of uranyl nitrate and simulant materials**

Substance name	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Molecular weight	502.1	241.6	290.8
Density ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	2.81	2.32	2.05
Melting point ( $^\circ\text{C}$ )	59	114.5	56.7
Boiling point ( $^\circ\text{C}$ )	118	170	136.7
Solubility ( $\text{g}/100 \text{ g-water}$ )	119	156	100
Metallic oxide	$\text{UO}_3$	$\text{CuO}$	$\text{NiO}$

UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液のマイクロ波加熱による脱硝反応について、加藤らは、マイクロ波加熱による脱硝を行うとともに、TG-DTA および XRD 測定を行い、中間生成物および最終生成物を同定した<sup>1</sup>。初期の UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O の TG-DTA 測定の結果、90 °C, 116 °C, 180 °C, 210 °C, 280 °C, 390 °C, 718 °C 等に吸熱ピークが確認され、複数の中間生成物が生成し脱硝反応が進行することがわかった。ここで、各温度においてサンプリングした試料について、約 180 °C で UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, 約 210 °C で UO<sub>2</sub>(OH)NO<sub>3</sub>, 約 390 °C で β-UO<sub>3</sub> が生成することが明らかとなっている。

近年、金属硝酸塩水溶液からの金属酸化物の生成に関する報告がなされており、従来の加熱法による Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O および Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O から NiO および CuO を生成する反応メカニズムがそれぞれ研究されている<sup>2,3,4</sup>。噴霧熱分解による Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液から NiO ナノ粒子の合成においては、粒子の形態に及ぼす圧力と流量の関係を調査し、高圧力、低流量の条件において粒径が増加し、サブミクロンのナノ粒子が形成したと報告されている<sup>5</sup>。しかしながら、マイクロ波加熱法による Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液から NiO 粉末の合成については、未だ報告がなされていない。

一方、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 水溶液においては、マイクロ波加熱脱硝により生成した CuO 粉末の特性について研究がなされているが<sup>6,7</sup>、マイクロ波加熱脱硝における Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 水溶液から CuO 粉末への脱硝反応メカニズムやマイクロ波加熱法で重要となる金属硝酸塩のマイクロ波吸収性等の特性が脱硝挙動に及ぼす影響についてまだ十分に解明されていない。

そこで本研究では、マイクロ波加熱脱硝法により Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液および Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 水溶液からそれぞれ NiO 粉末と CuO 粉末を合成し、粉末 X 線回折測定法による結晶構造を評価した。これにより、中間生成物および最終生成物の生成温度、そのマイクロ波吸収性が脱硝反応に及ぼす影響を明らかにすることができる。さらに、マイクロ波加熱による脱硝反応の進行とリアクタ内の温度分布との関係について、数値シミュレーションを用いて議論を行う。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 マイクロ波脱硝実験

市販の高純度の Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 試薬および Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 試薬 (Sigma-Aldrich) を使用した。各試薬 20.0 g をそれぞれ 15.0 mL の蒸留水に完全に溶解させて得られた水溶液を出発原料とした。容量 100 mL のパイレックス製三口フラスコをリアクタとして使用した。リアクタ内の出発原料の体積分率は約 25% である。マイクロ波加熱装置の概略図を Fig.2-1 に示す。実験装置 (四国計測製 μ-Reactor) はマグネトロン、PID コントローラ、ステンレス製キャビティおよび温度測定用 K 型熱電対により構成される。マイクロ波の周波数 2.45 GHz, 最大出力 776 W, キャビティ内に設置した容量 100 mL の三口フラスコに原料溶液を容れた。マグネトロンにより発振された周波数 2.45 GHz のマイクロ波は導波管を伝送し、キャビティ内に供給される。キャビティ寸法は、幅 280 mm, 奥行き 280 mm, 高さ 250 mm である。出発原料を

キャビティ内のパイレックス製三口フラスコに設置し、0.1 MPaの大気雰囲気下で750 Wの一定出力でマイクロ波を照射し加熱した。設定温度に到達後は、PIDコントローラを用いて36~776 Wの範囲でマイクロ波出力を調整し、反応温度を一定に維持した。フラスコの中心部に設置した熱電対の測定温度を反応温度として定義した。マイクロ波照射中に攪拌器は使用していない。

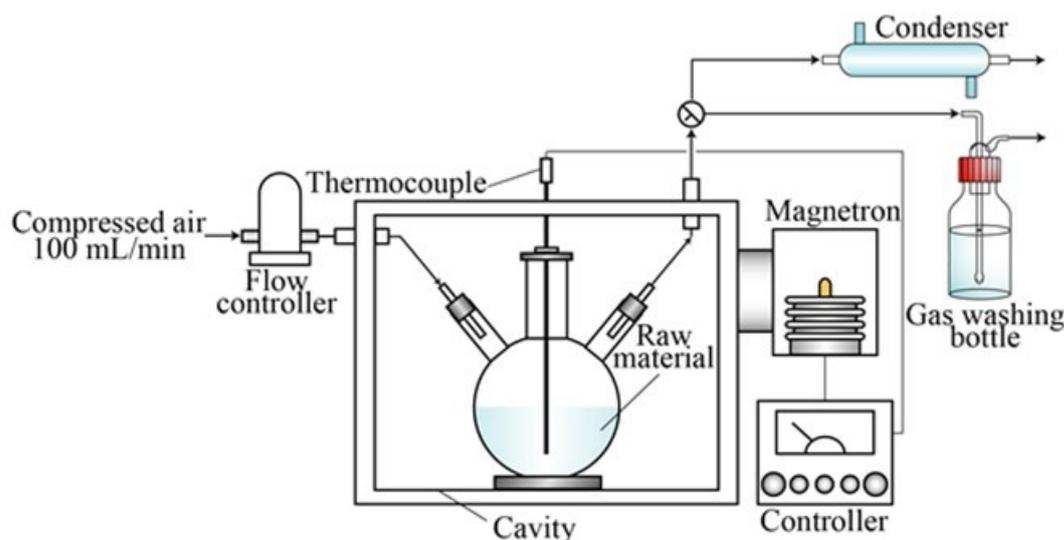


Fig.2-1 Experimental set-up for the microwave heating

リアクタ内で発生した水蒸気や窒素酸化物を捕集するため、圧縮空気を流量 100 mL/min で供給した。水蒸気は復水器で捕集し、非凝縮性ガスは、ガス洗浄瓶中の蒸留水 400 mL に吸収させた。ガス洗浄瓶中で窒素酸化物が  $\text{HNO}_3$  に完全に転換したと仮定し、pH メーター (Horiba, F-53) で測定した pH 値から窒素酸化物の発生速度および脱硝率を算出した。ここで、脱硝率は、各条件下で発生した  $\text{HNO}_3$  の全モル数を外部加熱により発生した  $\text{HNO}_3$  の全モル数により除した値として定義した。

中間生成物および最終生成物の粉末 X 線パターンは XRD (Rigaku, RINT-2000) を用いて測定し、JCPDS ファイルにより結晶相を同定した。原料物質の熱重量分析は TG-DTA (Rigaku, TG-8120) を用いた。重量測定の許容誤差は 0.1  $\mu\text{g}$  以内であった。空気流量は 100 mL/min に設定した。

### 2.2.2 粉末 X 線回折測定

X 線の波長は原子やイオンの大きさと同程度であるため、結晶によって回折する。結晶中の各格子面からの反射波が同位相になった場合に回折は強め合い、これを Bragg 反射という。結晶中の X 線の回折は Bragg の式(2-1)により表される。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2-1)$$

ここで、 $d$ は格子面の間隔、 $\theta$ は視射角、 $\lambda$ はX線の波長である。粉末は多結晶体の微細な粒子結晶の集合体であり、粉末X線回折測定では、試料により回折されたX線の角度と強度をゴニオメータにより計測し、回折パターンを得る。

### 2.2.3 数値シミュレーション

マイクロ波は、対象物の双極子と電荷との相互作用により熱を発生するため、リアクタ内の温度分布を解析するためには、電場および磁場を推定する必要がある。対象物内部の電場および磁場を Maxwell の方程式は以下の式(2-2)および(2-3)により表される<sup>8,9,10</sup>。

$$\nabla \times \mathbf{H} = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mathbf{j}_0 \quad (2-2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \mu \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (2-3)$$

ここで、 $\mathbf{H}$  は磁場ベクトル、 $\mathbf{E}$  は電場ベクトル、 $\mathbf{j}_0$ は電流密度、 $\mu$ と $\varepsilon$ は複素比透磁率と複素比誘電率、 $\mu_0$ および $\varepsilon_0$ は真空の透磁率および誘電率である。式(2-2)および(2-3)は、それぞれ Ampere の法則および Faraday の法則と呼ばれる。比誘電率 $\varepsilon$ と比透磁率 $\mu$ は複素数で表記される。ここで、添え字の 0 は真空の状態を表す。虚数単位  $j$  を持つこれら変数の標準形は以下の式(2-4)および(2-5)により表される。

$$\mu = \mu' + j\mu'' \quad (2-4)$$

$$\varepsilon = \varepsilon' + j\varepsilon'' \quad (2-5)$$

また、Gaussの法則である式(2-6)および(2-7)も特に重要である。

$$\mu_0 \mu \mathbf{H} = 0 \quad (2-6)$$

$$\varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} = 0 \quad (2-7)$$

全ての電流源が周波数  $f = \omega/2\pi$ で調和的に変化し、対象物の物性がマイクロ波の振幅に依存しないという仮定の下で、これらの法則に Gauss の法則を組み合わせることにより、式(2-2)および(2-3)は、以下の式(2-8)および(2-9)により表される<sup>11,12</sup>。

$$\nabla \times \mathbf{H} = j\omega \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} + \mathbf{j}_0 \quad (2-8)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -j\omega \mu_0 \mu \mathbf{H} \quad (2-9)$$

ここで、 $\omega$ は角周波数である。これらの式により、適切な境界条件を用いて任意の周波数

における電磁場を数値的に算出することができる。マイクロ波照射がもたらす温度変化を評価するためには、電磁場の状態から電力密度を算出する必要がある<sup>13</sup>。時間平均電力密度  $p$  は以下の式(2-10)により表される<sup>14</sup>。

$$p = \frac{\omega}{2} (\epsilon_0 \epsilon'' \|E\|^2 + \mu_0 \mu'' \|H\|^2) \quad (2-10)$$

一方、熱伝導はFourierの法則により、以下の式(2-11)により求められる<sup>13,15,16</sup>。

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k \nabla T) + q \quad (2-11)$$

ここで、 $\rho$ 、 $C_p$  および  $k$  は、それぞれ密度、比熱容量、熱伝導率である。時間平均消費電力密度がマイクロ波照射による発熱に完全に転換されたと仮定した場合、式(2-10)における電力密度  $p$  は、発生する熱量に一致する。正確な数値シミュレーション結果を得るためには、非定常状態での上記関係式と脱硝反応の進行について、同時に解析を行う必要があるが、計算が非常に複雑になる。そのため、数値シミュレーションを用いた分析として、上記の関係式を用い、定常状態におけるリアクタ内の最終生成物であるCuO（粉体層）に対し、円筒極座標系による2次元シミュレーションを実施した。境界条件として、パイレックス製のフラスコ容器壁面はマイクロ波との相互作用を起こさないと仮定し、また、マイクロ波はキャビティ内の金属壁面で全て反射されると仮定して数値シミュレーションを実施した<sup>1,17</sup>。キャビティ内の軸方向と半径方向のグリッド数はそれぞれ308、130とし、シミュレーション結果の信頼性を高めるためにリアクタ内の半径方向のグリッドについては、処理可能な限界まで細分化した値を設定した。シミュレーションのために必要な物性を決定するため、粉体層の誘電率と熱伝導率を以下の式(2-12)および(2-13)により算出した<sup>18,19</sup>。

$$k = k_A(1 - \varphi) + k_S \varphi \quad (2-12)$$

$$\log \epsilon = (1 - \varphi) \log \epsilon_A + \varphi \log \epsilon_S \quad (2-13)$$

ここで、添字のAおよびSは空気と酸化銅をそれぞれ表す。 $\varphi$ はCuO粉末の比質量偏差である。数値シミュレーションに用いた空気およびCuOの特性をTable 2-1に示す。冒頭の説明において、物質の誘電特性は温度依存性を示すと述べたが、本数値シミュレーションにおいては、誘電特性に温度依存性はなく一定と仮定した。

**Table 2-1** Properties for the microwave heating simulation

	Subscript A (Air)	Subscript S (CuO)
Relative permittivity $\epsilon'$ (-)	1	12
Relative dielectric loss factor $\epsilon''$ (-)	0	0.2
Real part of relative magnetic permeability $\mu'$ (-)	1	1
Imaginary part of relative magnetic permeability $\mu''$ (-)	0	0
Thermal conductivity $k$ (J/s m K)	$2.6 \times 10^{-2}$	3.2
Heat transfer coefficient $h$ (W/ m <sup>3</sup> )	0.25	
Packing fraction $\phi$ (-)	$9.3 \times 10^{-3}$	

## 2.3 結果および考察

### 2.3.1 マイクロ波加熱脱硝の反応機構

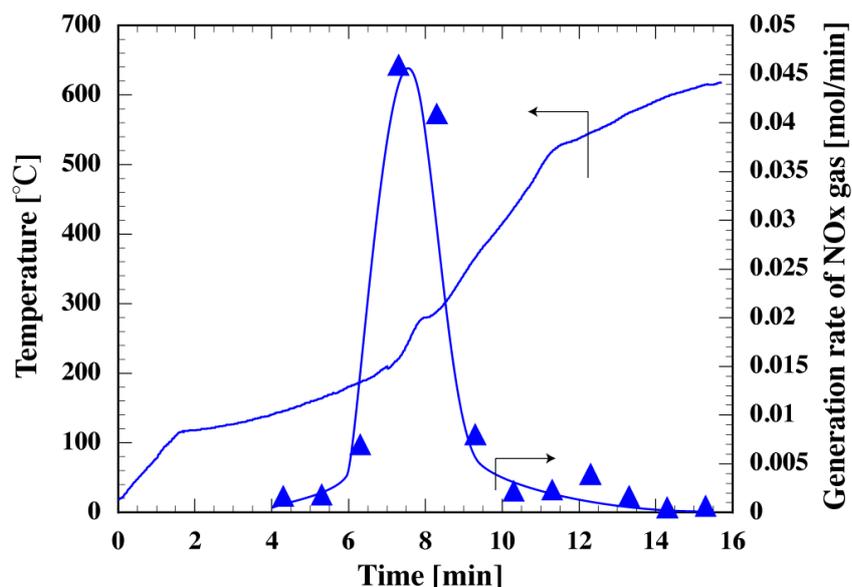
照射時間に対する反応温度と窒素酸化物ガスの発生速度の変化を **Fig.2-2** に示す。Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 水溶液にマイクロ波を照射した場合、反応温度は単調に増加し、16 分以内に 600 °C に到達した。Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 水溶液の昇温速度は 100 °C まで増加した後、沸騰状態が継続し、水が蒸発するにつれて溶液の粘度は著しく増加した。Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 水溶液のマイクロ波加熱では約 4 分後に約 140 °C から約 6 分に 180 °C まで遊離硝酸が脱離による少量の NO<sub>x</sub> ガスの発生が確認された。NO<sub>x</sub> ガスの発生量は約 180~320 °C の温度範囲で顕著に増加しており、特に約 200~250 °C において NO<sub>x</sub> ガス発生量が最大値を取ると同時に加熱速度が増加することを確認した。これらの結果は、マイクロ波加熱法により Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 水溶液の脱硝が可能であることを示している。

加藤らは、硝酸ウラニル水溶液について、マイクロ波周波数 2.45 GHz、出力 3.0 kW で脱硝を行った結果、約 170 °C で液面から大量の白色蒸気が発生し、約 180 °C で NO<sub>x</sub> ガスの発生が開始し液面が茶褐色に変化したと報告している<sup>1</sup>。Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 水溶液と硝酸ウラニル水溶液では、いずれも同程度の温度範囲で NO<sub>x</sub> ガスの発生が開始し、脱硝反応が進行することを確認した。このことから、硝酸銅水溶液のマイクロ波加熱による脱硝反応は、硝酸ウラニル水溶液と比較的類似することがわかった。約 10 分後に約 400 °C 以上において、生成した酸化銅粉末の表面に残留した硝酸基の脱離が徐々に起こることにより、少量の NO<sub>x</sub> ガスの発生が継続している。

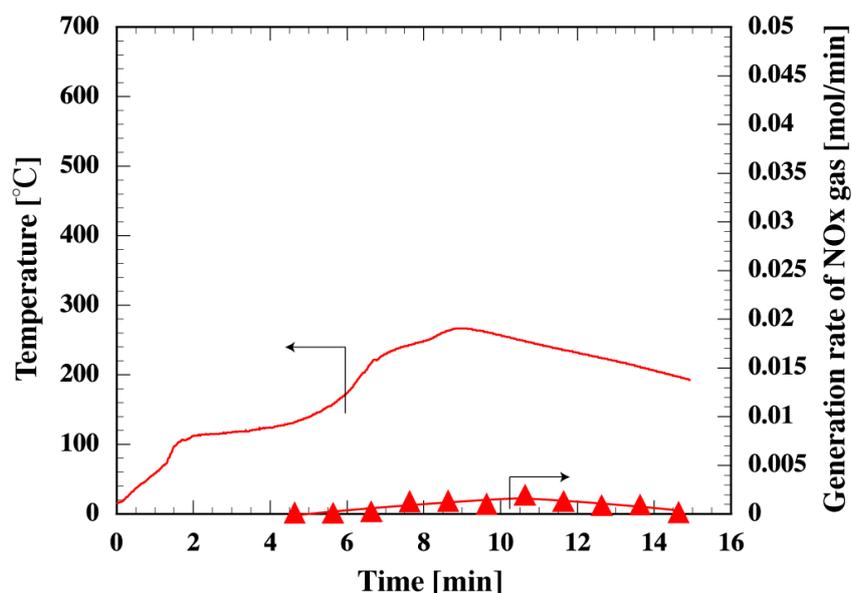
一方、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液をマイクロ波照射した場合、270 °C まで昇温した後、温度が低下し、NO<sub>x</sub> ガスの発生量はわずかであり、脱硝反応がほとんど進行していないことがわかった。Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 水溶液および UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液のマイクロ波加熱では、約 180 °C 付近の温度範囲で NO<sub>x</sub> ガスの発生しており、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液についても NO<sub>x</sub> ガスはこの温度範囲でわずかに発生が開始し、マイクロ波照射中は NO<sub>x</sub> ガスの発生が継続することが確認された。しかしながら、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液では、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 水溶液

で見られたような 200～250 °C における NO<sub>x</sub> ガスの発生量が増大や、UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液のような約 220 °C での中間生成物 UO<sub>2</sub>(OH)NO<sub>3</sub> への脱硝反応は進行せず、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液の脱硝反応に関しては、より高温の領域まで昇温が必要であることがわかった。

Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液のマイクロ波加熱では、硝酸基が脱離する反応温度まで十分に昇温することができず、マイクロ波加熱による Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液の脱硝は困難であることが明らかとなった。



(a) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O



(b) Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O

Fig.2-2 Change in the temperature and generation rate of NO<sub>x</sub> gas with irradiation time

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 水溶液および Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液のマイクロ波照射時の脱硝反応過程を評価するため、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 水溶液においては 200 °C、250 °C、600 °C、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液においては 200 °C、270 °C の各反応温度で試料を採取し、粉末 X 線回折測定を行い、得られた X 線回折パターンから中間生成物および最終生成物の結晶構造を同定した。

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 水溶液のマイクロ波照射時において各温度でサンプリングした試料の X 線回折パターンを Fig.2-3 に示す。200 °C で採取した試料では Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O の結晶相のピークと低角側に Cu<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)(OH)<sub>3</sub> の結晶相のピークが観察された。これにより、200 °C までにマイクロ波加熱による結晶水や硝酸基の脱離が進行していることがわかる。250 °C で採取した試料では Cu<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)(OH)<sub>3</sub> の結晶相のピークのみが確認されていることから、200～250 °C の温度範囲で Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O から Cu<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)(OH)<sub>3</sub> への転換が完全に進行することを示している。250 °C では、200 °C に比べて試料中の結晶水の脱離が進行するのと同時に、200 °C でわずかに見られた硝酸基の脱離が顕著に進行することを確認した。

硝酸基の脱離は 200～250 °C 付近の温度範囲で起こることが明らかとなり、NO<sub>x</sub> ガスの発生が 180～320 °C の温度範囲で観察され、特に 200～250 °C で NO<sub>x</sub> ガスの発生量が顕著に増加した Fig.2-2(a)の実験結果と概ね一致することを確認した。さらに 600 °C で採取した試料は CuO の結晶相を示し、全ての結晶水と硝酸基が脱離し、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O が完全に CuO に転換していることが明らかとなった。

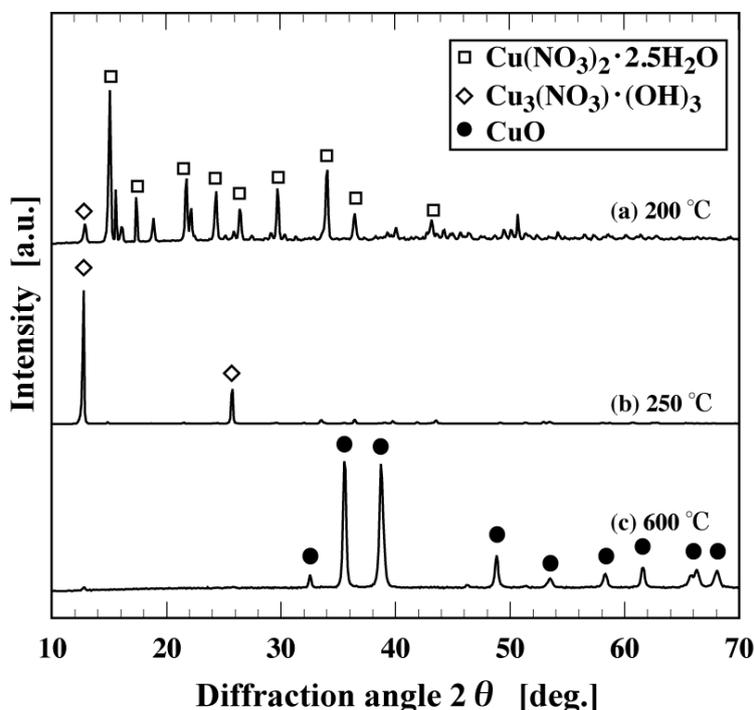
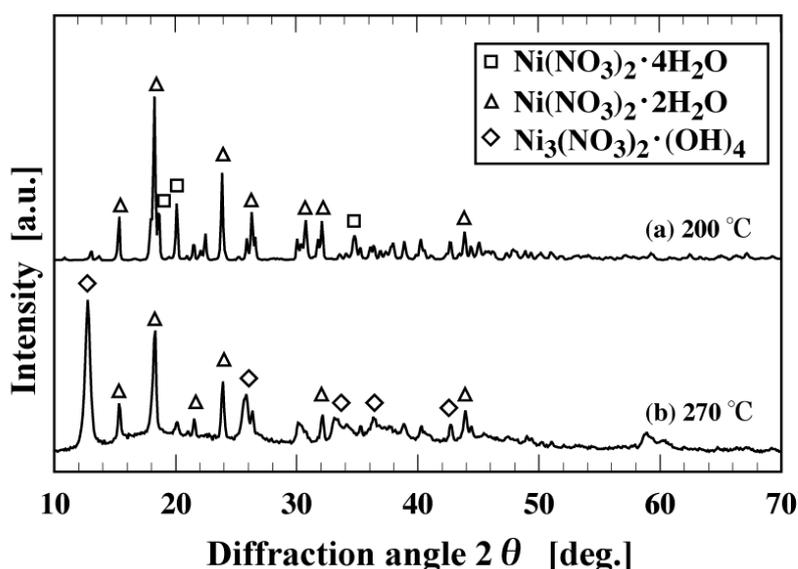


Fig.2-3 XRD peak patterns of the intermediates and the final product obtained from trihydrated copper nitrate aqueous solution

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液のマイクロ波照射時において各温度でサンプリングした試料のX線回折パターンをFig.2-4に示す.  $200^\circ\text{C}$ で結晶水の脱離が進行し,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶相を有する中間生成物が生成する.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の結晶水の脱離温度は $200^\circ\text{C}$ までに起こり, 中間生成物の脱硝反応過程は $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と同様であることが明らかとなった. さらに, これらの中間生成物は,  $270^\circ\text{C}$ において中間生成物 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  および $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ に転換されることを確認した. マイクロ波加熱による $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  から $\text{NiO}$ までの脱硝反応過程は, 従来の外部加熱によるものと同じである<sup>2</sup>.



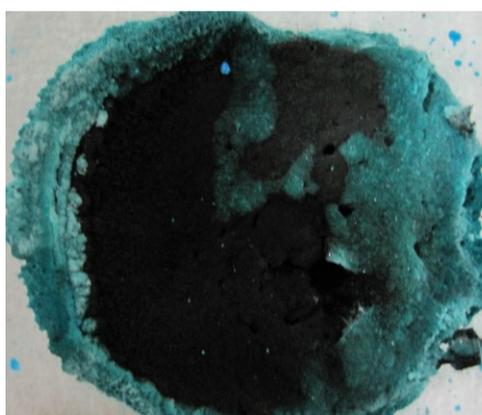
**Fig.2-4 XRD peak patterns of the intermediates obtained from hexahydrated nickel nitrate aqueous solution**

マイクロ波照射途中に各温度で採取した  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  水溶液および  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の試料の外観写真を Fig.2-5 に示す. Fig.2-5(a)は  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  水溶液を  $300^\circ\text{C}$  で採取した試料であり, 全体は青緑色であり, 中間生成物  $\text{Cu}_3(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  であることがわかる. また, リアクタ中心部に黒色の領域が観察され, 最終生成物である  $\text{CuO}$  の生成が確認された. Fig.2-5(b)は  $600^\circ\text{C}$  で採取した試料であり, 試料全体が黒色であり, 完全に  $\text{CuO}$  に転換していることがわかる. これらの結果から, 脱硝反応はリアクタ中心部から起こり,  $\text{CuO}$  が同心円状に中心から外周部に拡大しながら生成することを示している. このような非対称の脱硝反応の進行は, リアクタ内の試料の温度分布が同心円状に不均一であることに起因すると考えられる.

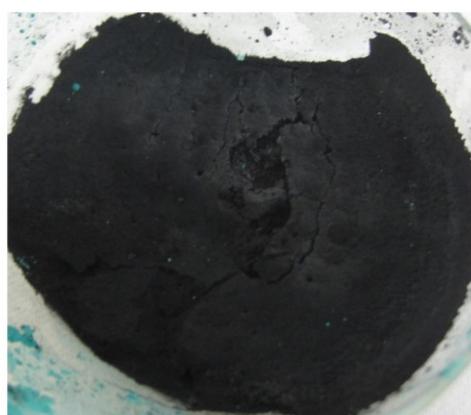
これらの結果から, マイクロ波加熱による  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の一連の脱硝反応は以下の反応式(2-15)により進行する.



マイクロ波加熱による  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  から  $\text{CuO}$  への脱硝反応経路は従来の外部加熱によるものと同様である<sup>3,4</sup>。また、脱硝率は 99.5%と算出されている。これより、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  はマイクロ波加熱により結晶性の  $\text{CuO}$  粒子に完全に転換可能であることが明らかとなった。



(a) 300 °C, From  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



(b) 600 °C, From  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



(c) 270 °C, From  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

**Fig.2-5 Photographs of the intermediates and the final products obtained by the microwave denitration method**

一方、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液を 270 °C で採取した試料においては、Fig.2-5(c)に示すように、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$  による緑色の最終生成物のみが試料全体で観察された。マイクロ波加熱による  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の脱硝反応は、従来の外部加熱による  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の熱分解と同様の反応経路となるが<sup>2</sup>、Fig.2-4 の X 線回折パターンおよび Fig.2-5(c)の外観写真に示すように、黒色の  $\text{NiO}$  粉末の生成は確認できなかった。すなわち、

マイクロ波照射では、NiO の生成する反応温度まで十分に昇温することができないため、 $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$  を NiO に転換することができないことがわかる。ここで、脱硝率は 13% と算出されており、マイクロ波加熱により  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を脱硝することはできないことが明らかとなった。

マイクロ波照射により  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を完全に脱硝できる十分な反応温度まで加熱できない原因を明らかにするため、10.0 g の中間生成物の  $\text{Cu}_3(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  および  $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$  と最終生成物である NiO 粉末および CuO 粉末をそれぞれ再度三口フラスコ中に充填し、750W の一定出力でマイクロ波を照射し、温度測定を行った。NiO は  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  からマイクロ波加熱脱硝により生成することができないため、市販の NiO 粉末 (Sigma-Aldrich) を使用した。各試料の加熱時間に対する温度変化を Fig.2-6 に示す。  $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$  のマイクロ波照射では、約 200 °C まで昇温した後、徐々に温度が低下した。この結果から、  $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$  のマイクロ波吸収性が非常に低く、誘電損失が非常に低いことを示している。一方、  $\text{Cu}_3(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  の場合、200 °C 以下では徐々に昇温が進むが、約 200 °C 以上では大幅に加熱速度が増加した。  $\text{Cu}_3(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  のマイクロ波吸収性は、約 200 °C 以下では低く、約 200 °C 以上では高いことから、  $\text{Cu}_3(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  の誘電損失は約 200 °C で大きく変化することが明らかとなった。

一方、NiO と CuO はマイクロ波照射により、いずれも約 1 分で約 800 °C まで容易に加熱され、加熱速度も非常に速く、マイクロ波吸収性が非常に高いことがわかった。

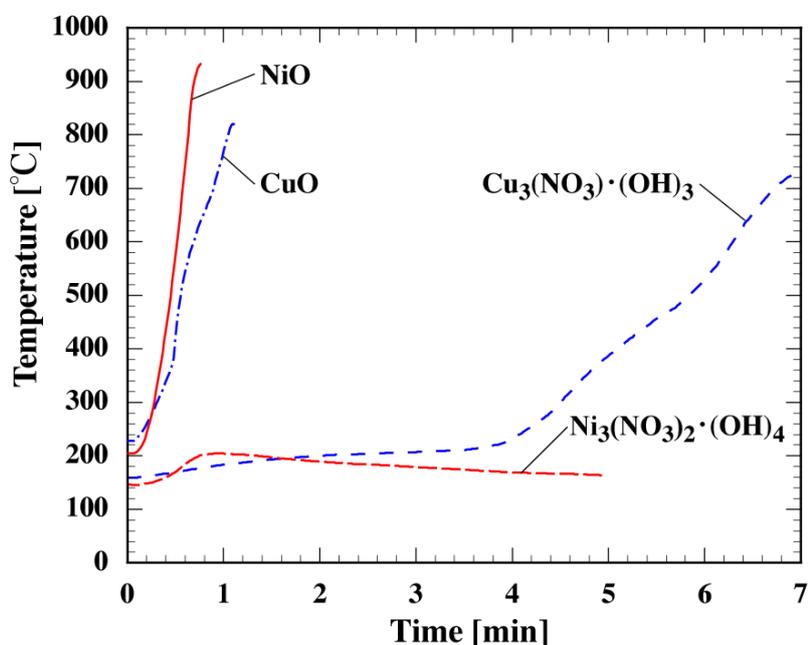


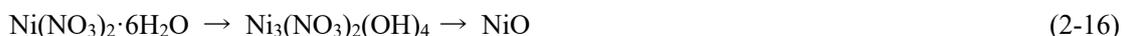
Fig.2-6 Change in temperature with microwave irradiation time for the metallic oxides and the acquired intermediates

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  のマイクロ波吸収性が約 200 °C を境に大きく変化する一方、 $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$  のマイクロ波吸収性が変化しなかった原因を明らかにするために、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の熱重量分析を行った。  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の強熱減量と温度の関係を Fig.2-7 に示す。  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の場合、 Fig.2-7(a) に示すように、約 100 °C 以上で急速に質量が減少し、約 200 °C で質量の減少速度が低下する。これは  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  から  $\text{Cu}_3(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  への分解が約 200 °C で終了することを示している。さらに、約 220 °C 以上で再度、質量減少速度が増加しており、これは  $\text{Cu}_3(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  から  $\text{CuO}$  への転換が進行することを示している。これらの間の温度差は約 20 °C と小さいことがわかる。また、約 200~220 °C の温度範囲で徐々に質量が減少しており、 $\text{Cu}_3(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  から一部  $\text{CuO}$  への分解が約 200 °C で開始し、約 220 °C まで徐々に継続した後、約 220 °C 以上で  $\text{CuO}$  への分解が急速に進行することを意味している。

Fig.2-6 において、 $\text{Cu}_3(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  のマイクロ波吸収性は約 200 °C で大きく変化しており、この結果はマイクロ波吸収性の比較的低い  $\text{Cu}_3(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  の一部がマイクロ波で加熱され易い  $\text{CuO}$  に分解され、約 200 °C 以上で脱硝が顕著に進むことを示唆している。そのためマイクロ波照射により脱硝反応が継続的に進行すると考えられる。

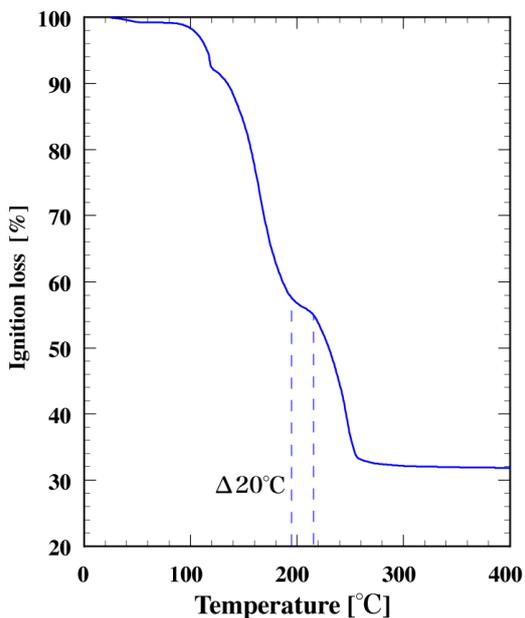
Fig.2-3 の X 線回折パターンにおいて、200 °C および 250 °C で採取した試料では  $\text{CuO}$  の結晶相のピークは確認されなかった。その理由として、生成した  $\text{CuO}$  がアモルファスであることや、生成する量が極めて少ないためピークとして検出されなかった可能性が考えられる。

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  場合、 Fig.2-7(b) に示すように、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の熱分解と比べて約 100 °C 以上でただちに重量が減少した後、約 240 °C で  $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$  への転換が完了し、約 280 °C 以上で顕著に  $\text{NiO}$  への分解が起こる。この約 40 °C の温度差は、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の約 20 °C と比べて大きい。さらに、約 240~280 °C において質量は一定であった。この結果は、少なくとも約 280 °C 以上に昇温されなければ、 $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$  から  $\text{NiO}$  への分解は起こらないことを示している。  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の脱硝反応は以下の反応式により進行する。

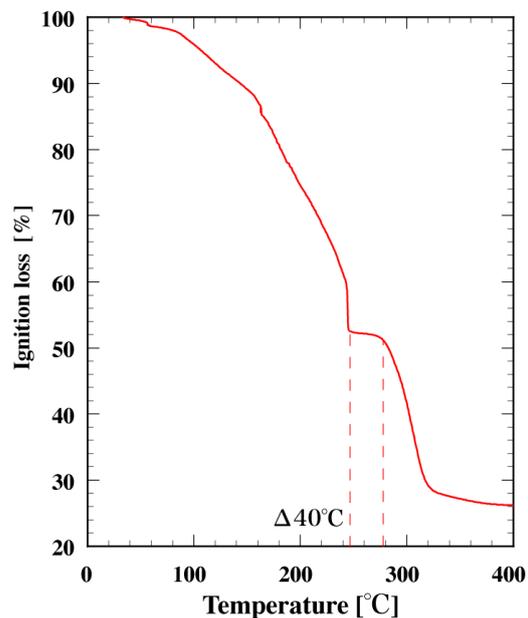


$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の熱分解では、約 200~220 °C で中間生成物はマイクロ波吸収性の比較的高い  $\text{Cu}_3(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  であるが、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の熱分解では、約 240~280 °C の範囲でマイクロ波吸収性の非常に低い中間生成物  $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$  である。すなわち、マイクロ波照射により  $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$  から加熱源となる  $\text{NiO}$  が生成しないため、脱硝反応が停止する。

この結果は、金属硝酸塩水溶液のマイクロ波加熱脱硝は、中間生成物や最終生成物のマイクロ波吸収性のみならず、中間生成物への転換の完了と酸化物への転換が開始されるまでの温度差に依存することを示している。



(a)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

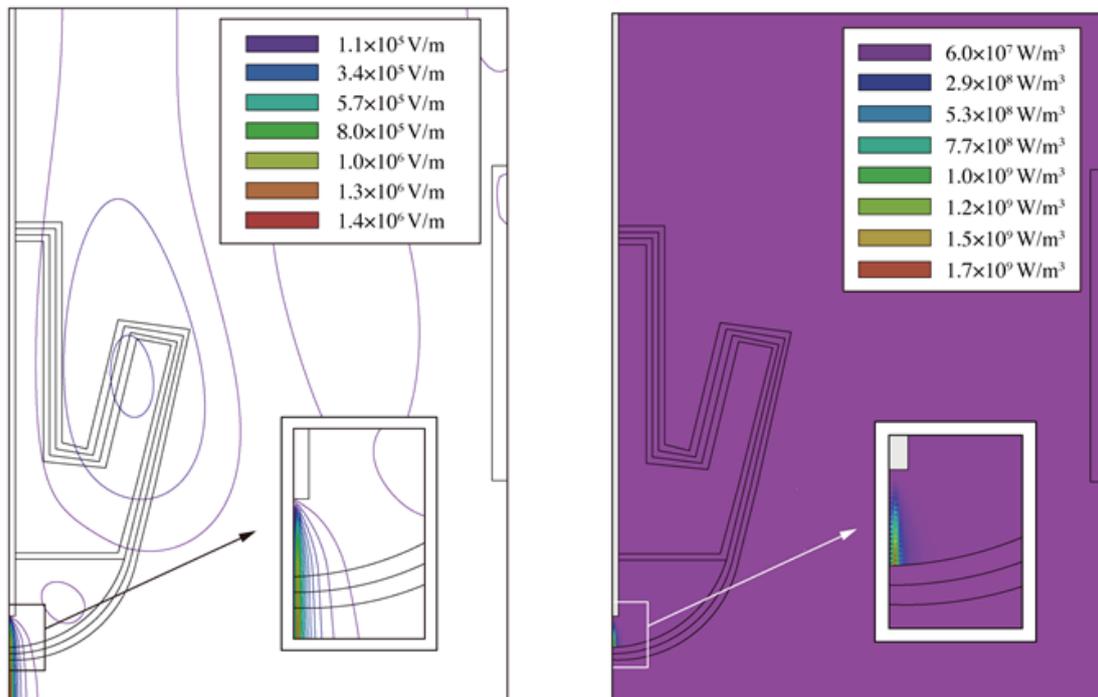


(b)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

**Fig.2-7 Relationship between the ignition loss and the temperature for trihydrated copper nitrate and hexahydrated nickel nitrate**

### 2.3.2 加熱特性評価

2.3.1のFig.2-5(a)に示す通り、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ をマイクロ波加熱脱硝した場合、試料の中心部からCuOの生成が開始し、同心円状にCuOの領域が拡大する結果が得られた。この結果から、マイクロ波照射によりリアクタ内に不均一な温度分布が誘起されていると考えられ、リアクタ内の温度分布を評価するために数値シミュレーションによる解析を行った。数値シミュレーションによるマイクロ波照射時のキャビティ内の電界強度分布および電力密度分布の解析結果をFig.2-8に示す。電界強度と電力密度分布はいずれもリアクタ内の中心下部に局所的に集中していることがわかる。電力密度は、物体に吸収されるマイクロ波エネルギーに一致する。それゆえ、CuO粉体層の中心下部で熱が主に発生することを意味している。

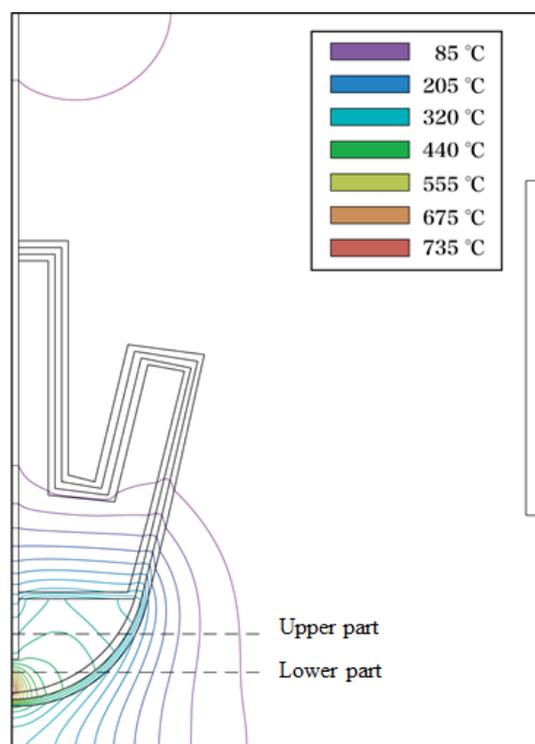


(a) Electric field distribution

(b) Power density distribution

**Fig.2-8 Simulated electric field strength and the power density distributions in the microwave cavity**

数値シミュレーションにより求めた電力密度分布から温度分布の解析を行った。Fig.2-5(a)および(b)における 300 °C および 600 °C での脱硝結果と比較するため、温度分布の解析にはリアクタ内の熱電対の先端温度 300 °C および 600 °C の場合の温度分布の解析を行った。熱電対の先端温度はマイクロ波のソース電流によりフィッティングを行った。熱電対の先端温度 600 °C 相当時の温度分布を **Fig.2-9** に示す。リアクタの中心底部の熱電対先端部に高温領域が存在することを確認した。温度分布をより詳細に評価するため、Fig.2-9 のリアクタの上部と下部の 2 つの半径方向の温度分布を算出した。

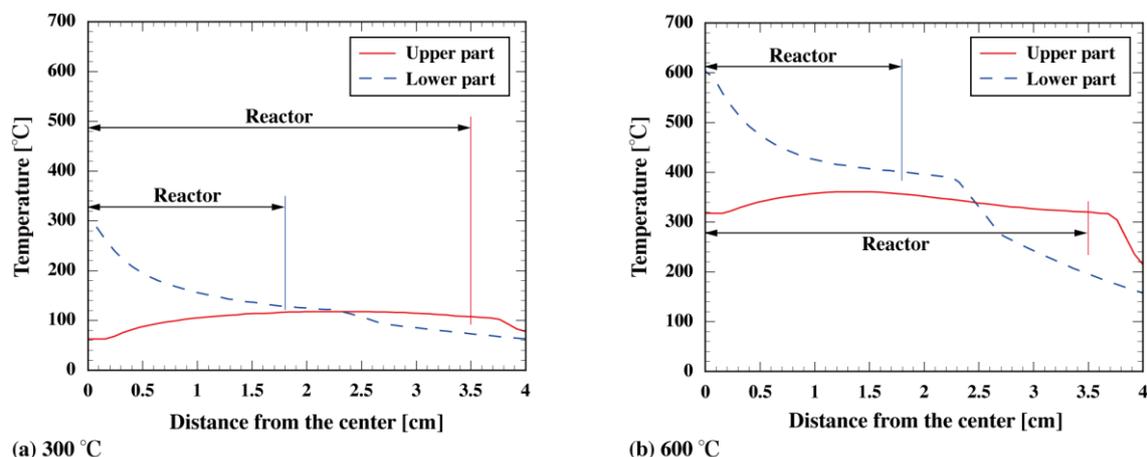


**Fig.2-9 Simulated temperature distribution in the microwave cavity (temperature at the tip of the thermocouple = 600 °C)**

リアクタの上部および下部の半径方向の温度分布を **Fig.2-10** に示す。Fig.2-10(a)は熱電対の先端温度 300 °C における温度分布であり、リアクタの上部は、中心温度が約 60 °C、距離 2.5 cm で最高温度約 120 °C、周縁部で約 100 °C であり、温度分布は半径方向にほとんど依存せず、比較的平坦であった。一方、リアクタの下部は、中心温度 300 °C で中心からの距離が離れるに従って大きく温度が低下し、周縁部の約 120 °C に漸近的に近づいた。Fig.2-10(b)は熱電対の先端温度 600 °C における温度分布についても、300 °C の場合と同様の傾向を示し、リアクタの上部の温度分布は比較的平坦であったが、下部の温度分布は半径方向に大きく温度が低下した。半径方向の温度分布の不均一性は上部よりも下部で顕著に現れることが明らかとなった。しかしながら、熱電対の先端温度 300 °C の場合の温度分布では、600 °C の場合に比べてリアクタの上部と下部の温度分布がより均一化しており、熱電対の先端温度が上がることで、下部と上部の間の温度差が増加することがわかった。熱電対の先端温度 600 °C の場合、リアクタの周縁部でも約 220 °C 以上であったが、熱電対の先端温度 300 °C の場合、周縁部では約 220 °C に昇温できなかった。マイクロ波加熱法により CuO 粉末を生成するためには、中心部で約 220 °C よりもはるかに高い温度が必要となる。

これらの結果から、Fig.2-5(a)に示すように、リアクタ中心部を最高温度とする半径方向の不均一な温度分布により、リアクタ中心から周縁部に向けて脱硝反応が進行することが

明らかとなった。マイクロ波加熱法の最適化のためには、リアクタ内の温度分布の均一性を向上する必要がある。



**Fig.2-10 Relationship between the radius of the reactor and the temperature for the upper and lower parts of the reactor (temperature at the tip of the thermocouple = 300 °C and 600 °C)**

## 2.4 まとめ

マイクロ波加熱脱硝法による金属硝酸塩水溶液から金属酸化物の生成プロセスについて研究を行った。また、数値シミュレーションによりリアクタ内の温度分布の評価を行った。得られた結果を以下に示す。

- 1)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  水溶液のマイクロ波加熱脱硝法において、外部加熱法と同様の脱硝反応過程により  $\text{CuO}$  粉末を生成することができる。
- 2)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液をマイクロ波加熱した場合、マイクロ波吸収性の低い中間生成物  $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$  が生成するため、270 °C 以上に加熱できないが、外部加熱法と同じ中間生成物  $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$  に分解することができる。
- 3) 最終生成物である金属酸化物が非常に高いマイクロ波吸収性を有し、金属硝酸塩水溶液から中間生成物への転換の完了と中間生成物から酸化物への有意な転換の開始との温度差が比較的小さい場合は、マイクロ波加熱脱硝法により金属硝酸塩水溶液から金属酸化物を生成することができる。
- 4) 数値シミュレーションにより、電界強度分布と電力密度分布はリアクタの中心底部に局部的に集中する結果が得られた。リアクタ内において、中心部では最も温度が高く、周縁部では温度が低下し、半径方向に不均一な温度分布が発生することを示している。
- 5) 数値シミュレーションにより、リアクタの中心部で最高温度となる放射状の不均一な温度分布が発生し、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  水溶液のマイクロ波照射において、同心円状の  $\text{CuO}$  の

生成を引き起こすことが明らかとなった。

## 2.4 引用文献

- <sup>1</sup> 加藤良幸, 栗田勉, 安部智之; “硝酸ウラニル溶液のマイクロ波加熱直接脱硝法による脱硝反応機構の解明” 日本原子力学会和文論文集 **Vol.4**, 77-83(2005)
- <sup>2</sup> J. Estelle, P. Salagre, Y. Cesteros, M. Serra, F. Medina, J.E. Sueiras; “Comparative study of the morphology and surface properties of nickel oxide prepared from different precursors” *Solid State Ionics* **Vol.156**, 233-243(2003)
- <sup>3</sup> I.V. Morozov, K.O. Znamenkov, Y.M. Korenev, O.A. Shlyakhtin; “Thermal decomposition of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  at reduced pressures” *Thermochim. Acta* **Vol.403**, 173-179(2003)
- <sup>4</sup> T.J. Taylor, D. Dollimore, G.A. Gamlen; “Deauration and denitration studies on copper nitrate trihydrate” *Thermochim. Acta* **Vol.103**, 333-340(1986)
- <sup>5</sup> W.N. Wang, Y. Itoh, I.W. Lenggoro, K. Okuyama; “Nickel and nickel oxide nanoparticles prepared from nickel nitrate hexahydrate by a low pressure spray pyrolysis” *Mater. Sci. Eng.* **Vol.111**, 69-76(2004)
- <sup>6</sup> D. Li, Y.H. Leung, A.B. Djuricic, Z.T. Liu, M.H. Xie, W.K. Chan; “CuO nanostructures prepared by a chemical method” *J. Cryst. Growth* **Vol.282**, 105-111(2005)
- <sup>7</sup> H. Wang, J.Z. Xu, J.J. Zhu, H.Y. Chen; “Preparation of CuO nanoparticles by microwave irradiation” *J. Cryst. Growth* **Vol.244**, 88-94(2002)
- <sup>8</sup> P.Rattanadecho; “The simulation of microwave heating of wood using a rectangular wave guide: influence of frequency and sample size” *Chem. Eng. Sci.* **Vol.61**, 4798-4811(2006)
- <sup>9</sup> M. R. Hossan, D.Y. Byun, P. Dutta; “Analysis of microwave heating for cylindrical shaped objects” *Int. J. Heat Mass Tran.* **Vol.53**, 5129-5238 (2010)
- <sup>10</sup> M.E.C. Oliveira, A.S. Franca; “Microwave heating of foodstuffs” *J. Food Eng.* **Vol.53**, 347-359(2002)
- <sup>11</sup> A.D. Hiebert, C.E. Capjack, F.S. Chute, F.E. Vermeulen; “A simulation code for investigating 2D heating of material bodies by low frequency electric fields” *Appl. Math Modelling* **Vol.7**, 366-371(1983)
- <sup>12</sup> M.R. Hossan, P. Dutta; “Effects of temperature dependent properties in electromagnetic heating” *International J. Heat Mass Tran.* **Vol.55**, 3412-3422(2012)
- <sup>13</sup> C.J. Budd, A.D.C. Hill; “A comparison of models and methods for simulating the microwave heating of moist foodstuffs” *Int. J. Heat Mass Tran.* **Vol.54**, 807-817(2011)
- <sup>14</sup> T. Santos, M.A. Valente, J. Monteiro, J. Sousa, L.C. Costa; “Electromagnetic and thermal history during microwave heating” *Appl. Therm. Eng.* **Vol.31**, 3255-3261(2011)
- <sup>15</sup> T. Basak, A. Meenakshi; “A theoretical analysis on microwave heating of food slabs attached with ceramic plates: role of distributed microwave incidence” *Food Res. Int.* **Vol.39**, 932-944(2009)
- <sup>16</sup> K. Darcovich, P.S. Whitfield, G. Amow, K. Shinagawa, R.Y. Miyahara; “A microstructure based numerical simulation of microwave sintering of specialized SOFC materials” *J. Eur. Ceram. Soc.* **Vol.25**, 2235-2240(2005)
- <sup>17</sup> K. Fukui, M. Katoh, Y. Saeki, T. Yamamoto, H. Yoshida; “Effect of packing fraction on indium tin oxide powder synthesis via a solid-phase reaction with microwave heating” *Chem. Eng. Sci.* **Vol.98**, 17-24(2013)
- <sup>18</sup> C.M. Regalado; “A physical interpretation of logarithmic TDR calibration equations of volcanic soils and their solid fraction permittivity based on Lichtenecker’s mixing formulae” *Geoderma* **Vol.123**, 41-50(2004)
- <sup>19</sup> A.V. Goncharenko, V.Z. Lozovski, E.F. Venger; “Lichtenecker’s equation: applicability and limitations” *Opt. Commun.* **Vol.174**, 19-32(2000)

## 第3章 マイクロ波アクセプタを利用したマイクロ波加熱法の研究

### 3.1 はじめに

前章において、マイクロ波照射時の  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液の脱硝反応について研究を進めてきた<sup>1</sup>。従来の研究においては、外部加熱を用いた粒子合成の研究が主に行われてきたが<sup>2,3,4</sup>、粒子合成に対するマイクロ波加熱法の利用の高まりから、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  水溶液から  $\text{CuO}$  粉末の生成について報告がなされている<sup>5</sup>。しかしながら、マイクロ波加熱による  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液から  $\text{NiO}$  粉末の生成は報告されておらず、外部加熱による硝酸ニッケル水溶液、硫酸ニッケル水溶液、酢酸ニッケル水溶液からの  $\text{NiO}$  粒子の合成に留まっている<sup>6,7,8</sup>。

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  水溶液はマイクロ波照射により脱硝反応が進行し、最終生成物である  $\text{CuO}$  を得ることができるが、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液はマイクロ波照射により、マイクロ波感受性の低い中間生成物  $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$  が生成することにより、 $270\text{ }^\circ\text{C}$  以上の温度に加熱することができず、 $\text{NiO}$  を生成することができない。また、昇温を妨げる原因として、中間生成物の低マイクロ波吸収性のみならず、フラスコ表面からの放熱、水蒸気や  $\text{NO}_x$  ガスを排出するために使用している圧縮ガスによる空冷が考えられる。特に、物質のマイクロ波感受性は温度依存性を有するため、温度低下はマイクロ波感受性を低下し誘電損失係数の低下をもたらす負のフィードバックが働く。マイクロ波照射による加熱を促進するためには、高誘電損失係数を有するマイクロ波アクセプタを添加するか、またはリアクタ周囲に断熱材を設置することにより試料の保温性を高める2通りの方法が考えられる。

本研究においては、マイクロ波加熱の最適化のため、高マイクロ波吸収性を有するマイクロ波アクセプタとして利用されているカーボンについて、その添加の効果を検証する<sup>9</sup>。カーボンに関しては、加熱促進によるマイクロ波加熱時間短縮・処理能力の向上のみならず、炭素熱還元反応による還元効果も期待される。硝酸プルトニウム・硝酸ウラニル混合溶液のマイクロ波加熱脱硝後に生成した  $\text{PuO}_2\text{-UO}_3$  について、 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$  ガス雰囲気下で  $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$  への還元を行っている。カーボンを添加したマイクロ波加熱脱硝を行うことにより、 $\text{UO}_3$  から  $\text{UO}_2$  へ還元することが可能となり、工程を簡素化することが期待される。カーボン添加の効果を確認する上で、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  水溶液は硝酸ウラニル水溶液に比較的近いマイクロ波加熱脱硝特性を有し、また、 $\text{CuO}$  はカーボンを混合してフラスコ中で加熱すると、 $\text{Cu}_2\text{O}$  から金属  $\text{Cu}$  へ還元されることが知られており、カーボンの還元効果を詳細に評価することが可能であることから、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  水溶液を用いてカーボン添加によるマイクロ波加熱脱硝を行うこととした。

前章において金属酸化物である  $\text{CuO}$  や  $\text{NiO}$  は高マイクロ波吸収性を有していることが確認されており、また  $\text{NiO}$  の方が  $\text{CuO}$  に比べて昇温速度が早く、マイクロ波吸収性が高いことから、マイクロ波アクセプタとして  $\text{NiO}$  が有望であると考えられる。ここで、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液はマイクロ波による昇温が進行せず、 $\text{NiO}$  を生成することができな

ったが、マイクロ波アクセプタを利用することにより、NiO が生成する温度まで加熱を促進することで、NiO への脱硝反応の完了が可能となると考えられる。そこで、マイクロ波アクセプタとして NiO 粉末を添加することにより、コンタミネーションを伴わず、マイクロ波加熱により  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液から最終生成物である NiO を生成する新たな手法を提案する。

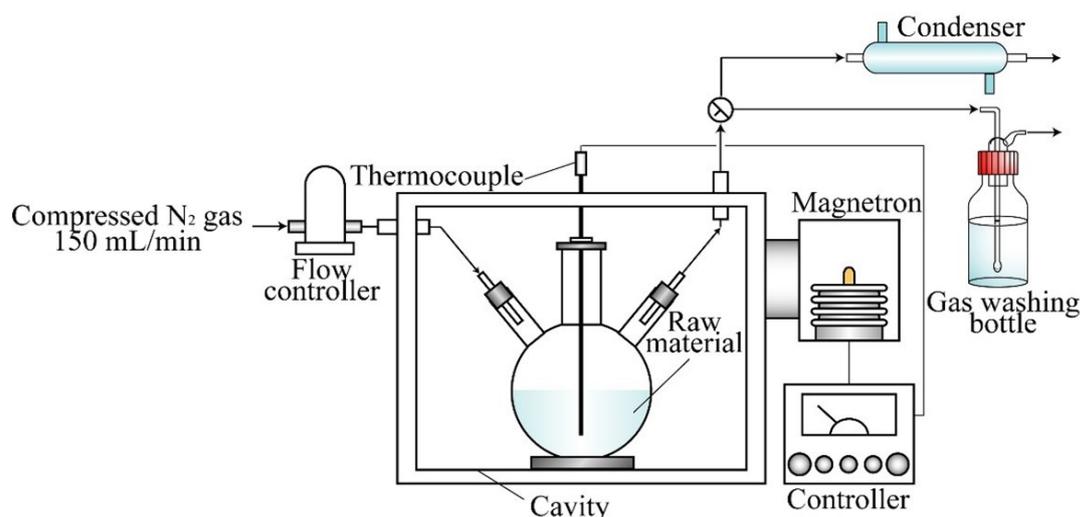
また、マイクロ波照射時の試料の保温性を向上し、リアクタ内の温度分布の均一化を図るため、マイクロ波脱硝反応に対する断熱材の効果について検証した。また、数値シミュレーションにより、リアクタ内の温度分布と生成した NiO 粉末の脱硝率を評価した。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 マイクロ波加熱脱硝実験

#### 3.2.1.1 カーボン添加効果確認実験

カーボンを添加することによる効果を確認するため、マイクロ波加熱に用いたマイクロ波加熱装置の概略を **Fig.3-1** に示す。実験装置は、2.2.1 と同じである。市販の高純度の  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  試薬(Sigma-Aldrich)20.0 g を 15.0 mL の蒸留水に完全に溶解させて得られた水溶液にカーボンを 0~2.6 g (0~13 wt%) 添加した混濁液を容量 100 mL のパイレックス製の三口フラスコに容れ、キャビティ内に設置した。アクセプタとして添加したカーボンは、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  水溶液には溶解しないため、溶液はスラリー状の混濁液となる。発生したガスの滞留を防止し、カーボンによる還元性を評価するため、 $\text{N}_2$  ガスを流量 150 mL/min で供給しながらマイクロ波を照射した。排出されたガスは水の入ったガス洗浄瓶に導入させ、 $\text{NO}_x$  ガスを吸収させた。



**Fig.3-1** Experimental apparatus used for the microwave heating method

### 3.2.1.2 NiO 添加効果確認実験

20.0 g の高純度  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  試薬 (Sigma-Aldrich) を蒸留水 15.0 mL に溶解し, 0~8.5 g (0~42.5 wt%) の結晶化 NiO 粉末 (Sigma-Aldrich, 純度 99%, 質量中位径 2.0  $\mu\text{m}$ ) をマイクロ波アクセプタとして添加した. この硝酸水溶液および混濁液をリアクタである 100 mL のパイレックス製の三口フラスコに容れ, キャビティ内に設置した. アクセプタとして添加した NiO は,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液には溶解しないため, 溶液はスラリー状の混濁液となる. マイクロ波加熱脱硝実験に用いた装置を Fig.3-2 に示す. マイクロ波加熱装置およびその実験方法は 2.2.1 に上述した通りである.

本実験においては, 断熱材の設置による脱硝反応への効果を確認するため, 断熱材として表面をアルミ箔で被覆したアルミナシリカをリアクタ周囲に設置し,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液に NiO 粉末 6.0 g (30 wt%) を添加した原料溶液を使用した. 断熱材はアルミ箔で被覆しているため, マイクロ波は表面で反射される.

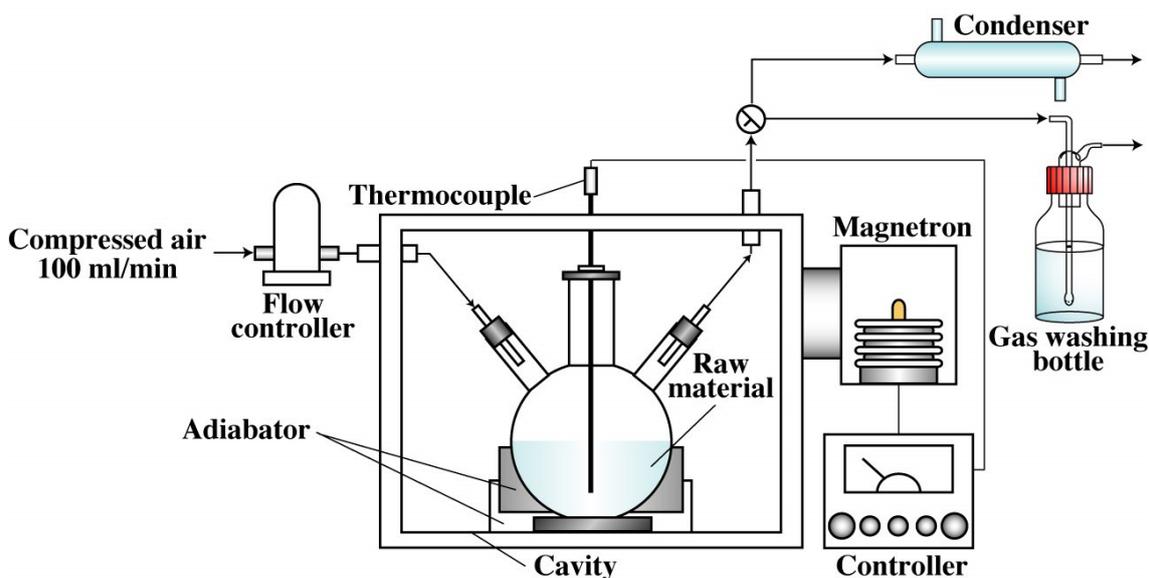


Fig.3-2 Experimental apparatus used for the microwave heating method

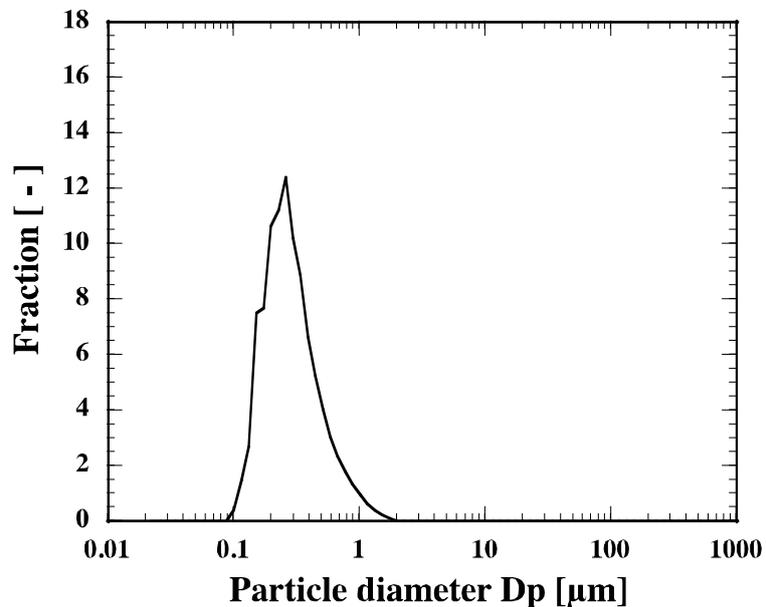
脱硝により発生した  $\text{NO}_x$  ガスの置換により得られる  $\text{HNO}_3$  の量を pH メータ (Horiba, F-53) により測定した. リアクタ内で発生した  $\text{NO}_x$  ガスは, ガス洗浄瓶中の水に溶解した後,  $\text{HNO}_3$  に転換し, 完全に  $\text{H}^+$  と  $\text{NO}_3^-$  に解離すると仮定して  $\text{NO}_3^-$  濃度を算出した. 溶液の pH を測定することにより得られる  $\text{H}^+$  濃度と等しい濃度の  $\text{NO}_3^-$  がガス洗浄瓶中で得られたことになるため, 洗浄瓶中の蒸留水量を乗じることにより, 脱硝された N 成分のモル数を算出することができる.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  から NiO への脱硝反応は, 以下の化学式(3-1)により表される.



最終生成物の結晶相は、粉末 X 線回折測定装置 (Rigaku, RINT-2000) により得られた X 線ピークパターンから同定した。表面状態は、減衰全反射 (ATR) 法 (Thermo Scientific, iS5) を用いたフーリエ変換赤外線分光装置 (FT-IR; Fourier transform Infrared Spectrometer) により測定した。

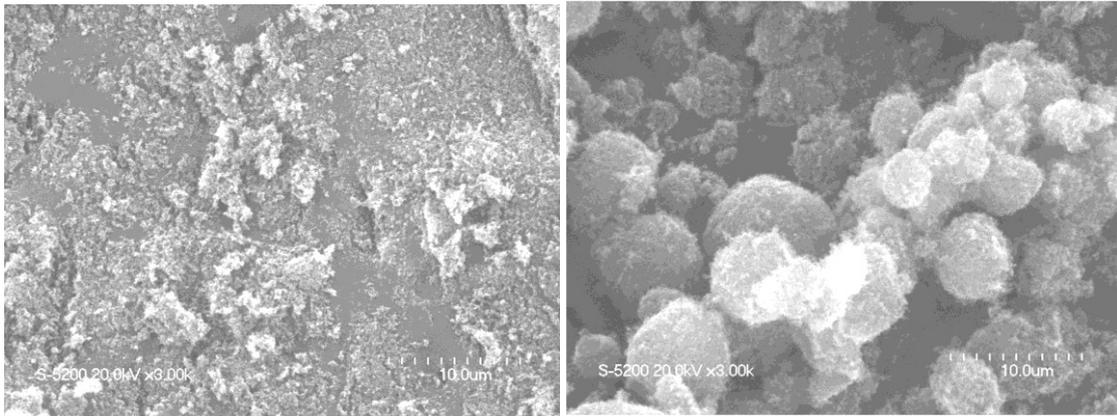
### 3.2.2 添加剤 (カーボン) の物性

マイクロ波アクセプタとして用いた添加剤のカーボンの粒度分布を **Fig.3-3** に示す。メジアン径/質量中位径は  $0.25 \mu\text{m}$  である。



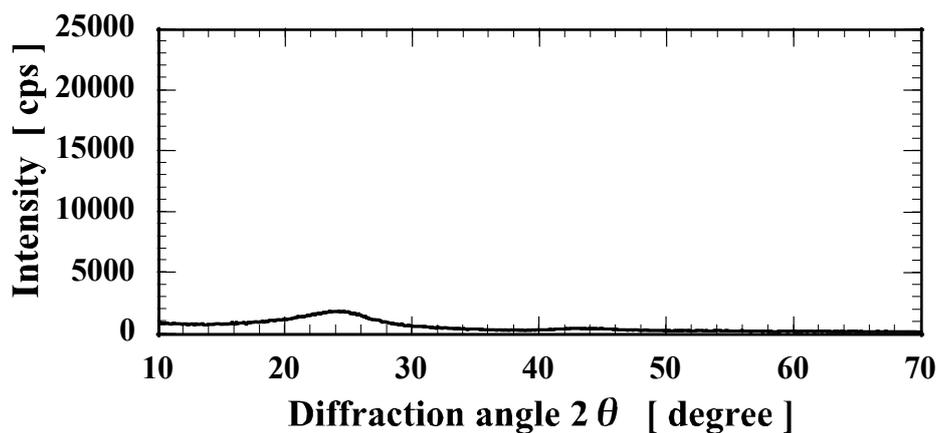
**Fig.3-3 Particle size distribution of carbon particle**

また、カーボンの SEM 画像を **Fig.3-4** に示す。左図に示すように、約  $0.1 \mu\text{m}$  の微細な粒子が存在している一方、右図のように約  $2.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$  の粒径の凝集粒子が見られた。



**Fig.3-4 SEM images of carbon particle**

カーボンの X 線回折測定結果を **Fig.3-5** に示す。カーボンの結晶構造はアモルファスであり、X 線のピークは検出されなかった。



**Fig.3-5 XRD peak pattern of carbon particle**

### 3.2.3 フーリエ変換赤外線分光

フーリエ変換赤外線分光 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR) では、波長が 2.5 ~ 25  $\mu\text{m}$  (波数 400 ~ 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) の中赤外線領域の波長の光を利用し分子や原子の結合状態を測定する。この波長域には、C-H, O-H, N-H 等の分子の基準振動が存在していることが知られている。分子の内部エネルギーは、電子エネルギー、振動エネルギー、回転エネルギーにより構成される。ここで、振動エネルギーにおける振動準位間の遷移は振動スペクトルに相当し、同じ振動数の赤外吸収スペクトルとの共鳴によりエネルギーを失う。分子の振動モードは、伸縮振動と変角振動に分かれ、伸縮振動はさらに対称伸縮と逆対称伸縮の 2 種類に分かれる。結合の振動数は以下の(3-2)式により表される。

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f(m_1+m_2)}{m_1 m_2}} \quad (3-2)$$

ここで、 $\tilde{\nu}$ は波数、 $c$ は光速、 $f$ は結合の力の定数、 $m_1$ および $m_2$ は構成原子の質量である。構成原子の質量が小さいほど結合強度が強くなり、高波数側にピークが現れる。

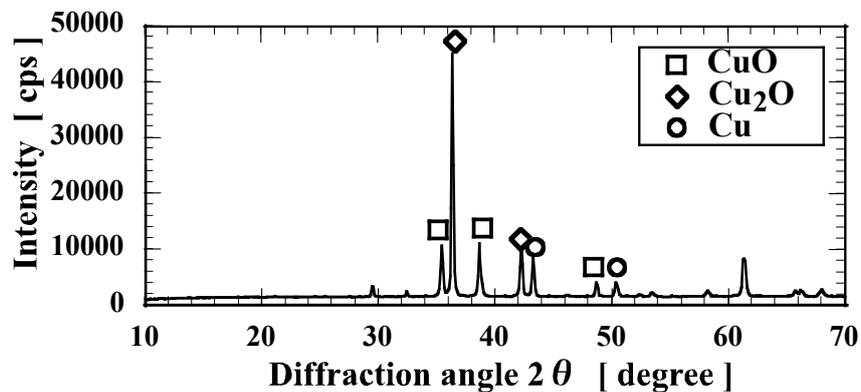
### 3.3.4 CuO, Cu<sub>2</sub>O, Cu の生成割合の評価

カーボン還元性であるため、マイクロ波加熱後の生成物 CuO, Cu<sub>2</sub>O, Cu の生成割合を定量的に評価するために、XRD 測定で得られたピーク強度から生成割合を算出する。

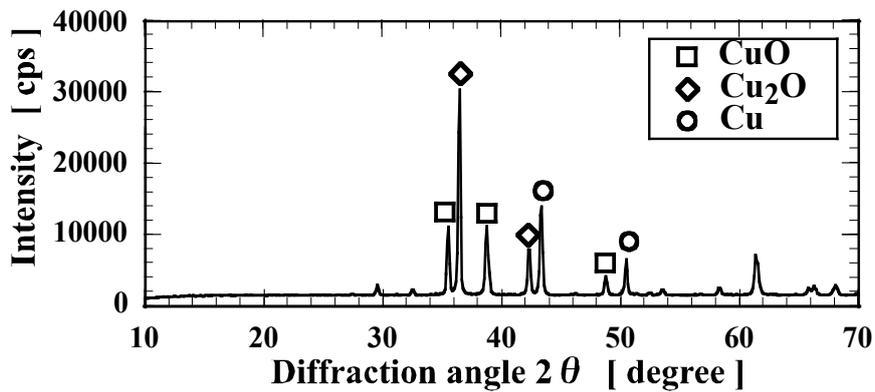
市販の CuO, Cu<sub>2</sub>O, Cu を用いて、次に示すようなモル分率で混合した 3 種類の試料を調製した。

- Sample 1 : CuO 0.333, Cu<sub>2</sub>O 0.500, Cu 0.167
- Sample 2 : CuO 0.333, Cu<sub>2</sub>O 0.333, Cu 0.333
- Sample 3 : CuO 0.333, Cu<sub>2</sub>O 0.167, Cu 0.500

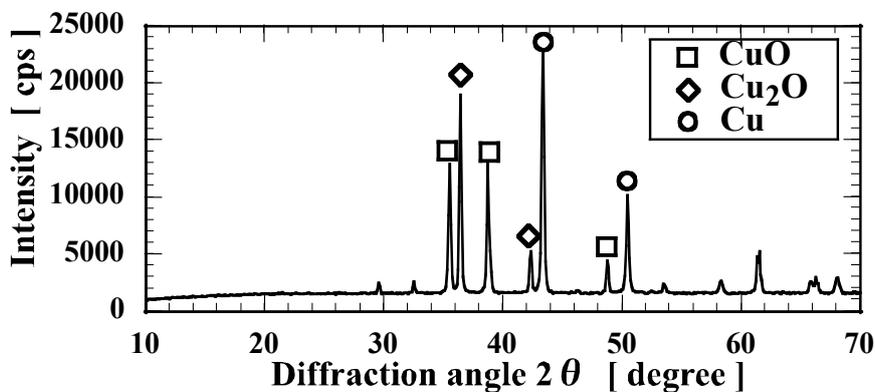
XRD 測定により得られた各試料の結晶面のピーク強度の面積を合計し、その比率から生成割合を算出した。Sample 1~3 における XRD 測定結果を Fig.3-6 に示す。Sample 1~3 にかけて CuO のピーク強度が減少する一方、Cu のピーク強度が増加することがわかる。



(a) Sample 1



(b) Sample 2



(c) Sample 3

Fig.3-6 XRD peak patterns of each sample

ピーク面積から算出した各物質の生成割合を Fig.3-7 に示す。試料の混合モル分率に比べて Cu<sub>2</sub>O のピーク面積の寄与が大きくなる一方、Cu は小さくなる傾向にあるが、概ね混合モル分率に一致し、ピーク面積を生成割合として比較可能であることを確認した。各物質の混合モル分率を算出するための検量線を用いて、銅酸化物の生成割合の評価を行った。

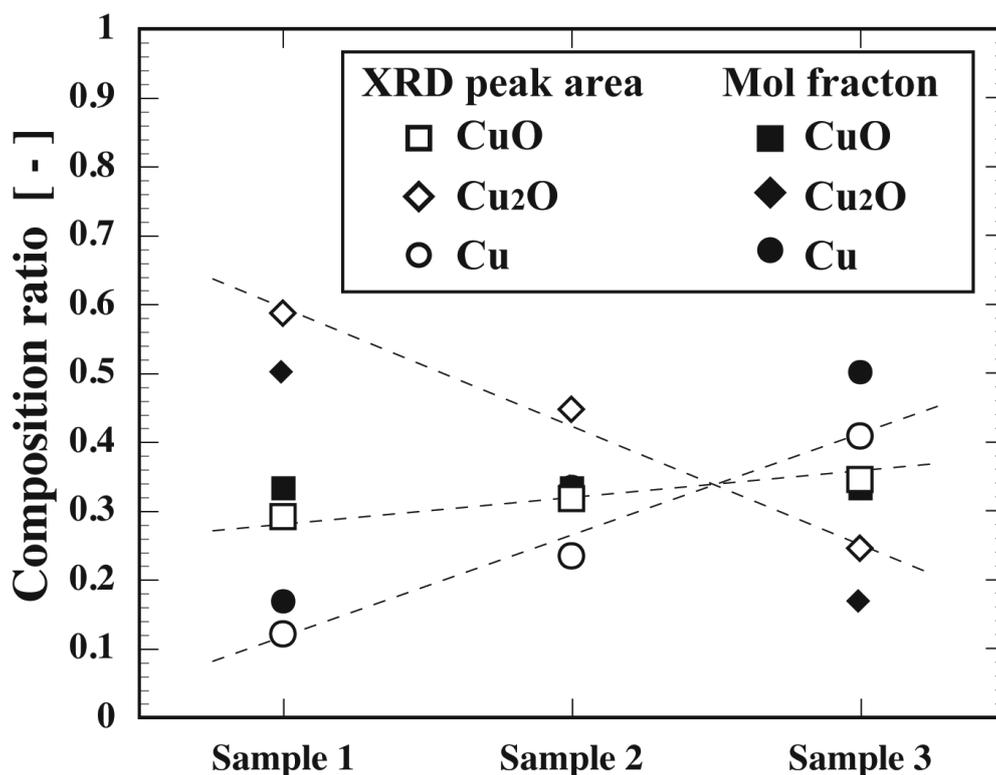


Fig.3-7 XRD peak area of each sample

### 3.2.5 数値シミュレーション

数値シミュレーションの計算式については、前章 2.2.2 の通りである。数値シミュレーションに用いた NiO の電気的特性を **Table 3-1** に示す。

**Table 3-1 Properties for the microwave heating simulation**

	Subscript A (Air)	Subscript S (NiO)
Relative permittivity, $\varepsilon'$ (-)	1	12
Relative dielectric loss factor, $\varepsilon''$ (-)	0	6.9
Real part of relative magnetic permeability, $\mu'$ (-)	1	1
Imaginary part of relative magnetic permeability, $\mu''$ (-)	0	0
Thermal conductivity, $k$ (W/m·K)	$3.9 \times 10^{-2}$	35.3
Thermal conductivity of adiabatator, $k$ (W/m·K)	$2.8 \times 10^{-2}$	
Heat transfer coefficient of boundary film, $h$ (W/ m <sup>2</sup> ·K)	7.5	
Packing fraction, $\varphi$ (-)	0.25	

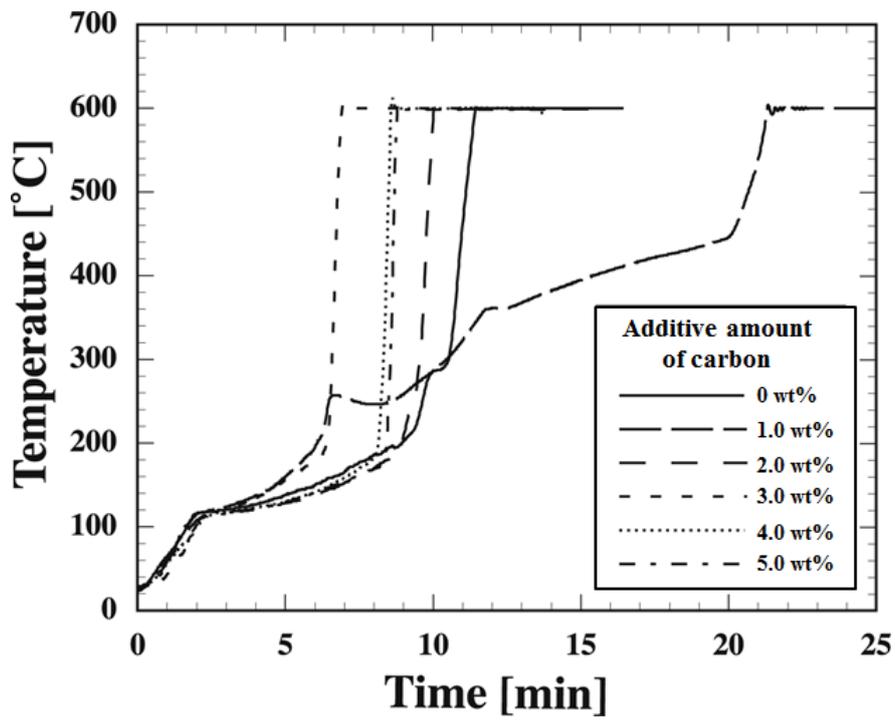
### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 マイクロ波加熱におけるカーボン添加量の生成物への影響

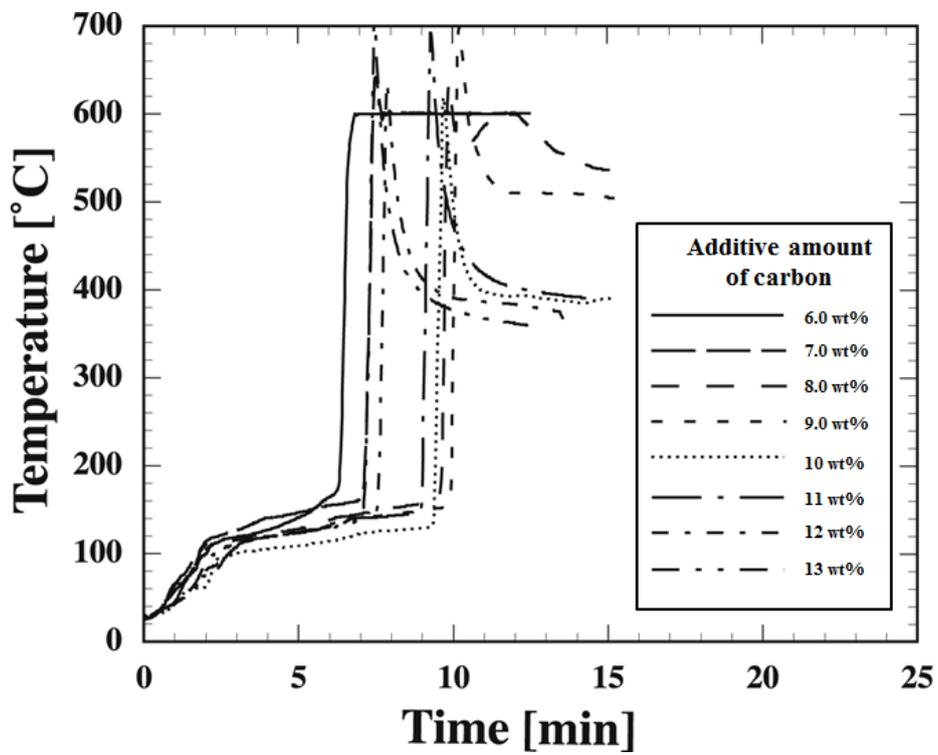
マイクロ波加熱装置を用い、カーボン添加量を変化させ、600 °C まで加熱した場合の温度履歴を Fig.3-8 に示す。なお、カーボン添加量 0~6.0 wt%までは 600 °C に到達するまでマイクロ波出力 100%で加熱を行った。それ以上のカーボン添加量では、マイクロ波出力 100%で加熱開始後、140 °C から出力を減少させて 600 °C まで昇温した。これは、カーボンの添加量を増加させると、発生する CO<sub>2</sub> の生成量が増加し、フラスコ内の内圧が急激に増加し非常に危険なためである。カーボンの添加量 7.0~9.0 wt%では 140 °C からのマイクロ波出力を 30%とし、添加量 10~12 wt%ではマイクロ波出力 20%、そして添加量 13 wt%ではマイクロ波出力 10%で実験を行った。

カーボンを添加することにより、昇温速度が大幅に増加し、非常に高い加熱促進効果が得られることを確認した。カーボンの添加量 1.0 wt%ではカーボンを添加しない場合よりも昇温速度が減少しているが、それ以外の添加量の場合、カーボンを加えることで昇温速度が増加していることがわかる。また、添加量 7.0 wt%以上では、600 °C に達した後、この温度を保持できず、減少している。

カーボンの添加量に比例して 600 °C までの昇温時間が短縮されておらず、昇温速度にはばらつきが出た。Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 水溶液中に添加したカーボンにマイクロ波が集中するため、カーボン自体の凝集性が高く、溶液内で凝集したカーボンが局所的に加熱されていると考えられる。残留したカーボンは不純物となるのを防止するため、最小のカーボンの添加量に抑えることが望ましいことから、約 3 wt%が最適であると考えられる。



(a) Additive carbon : 0~5 wt%

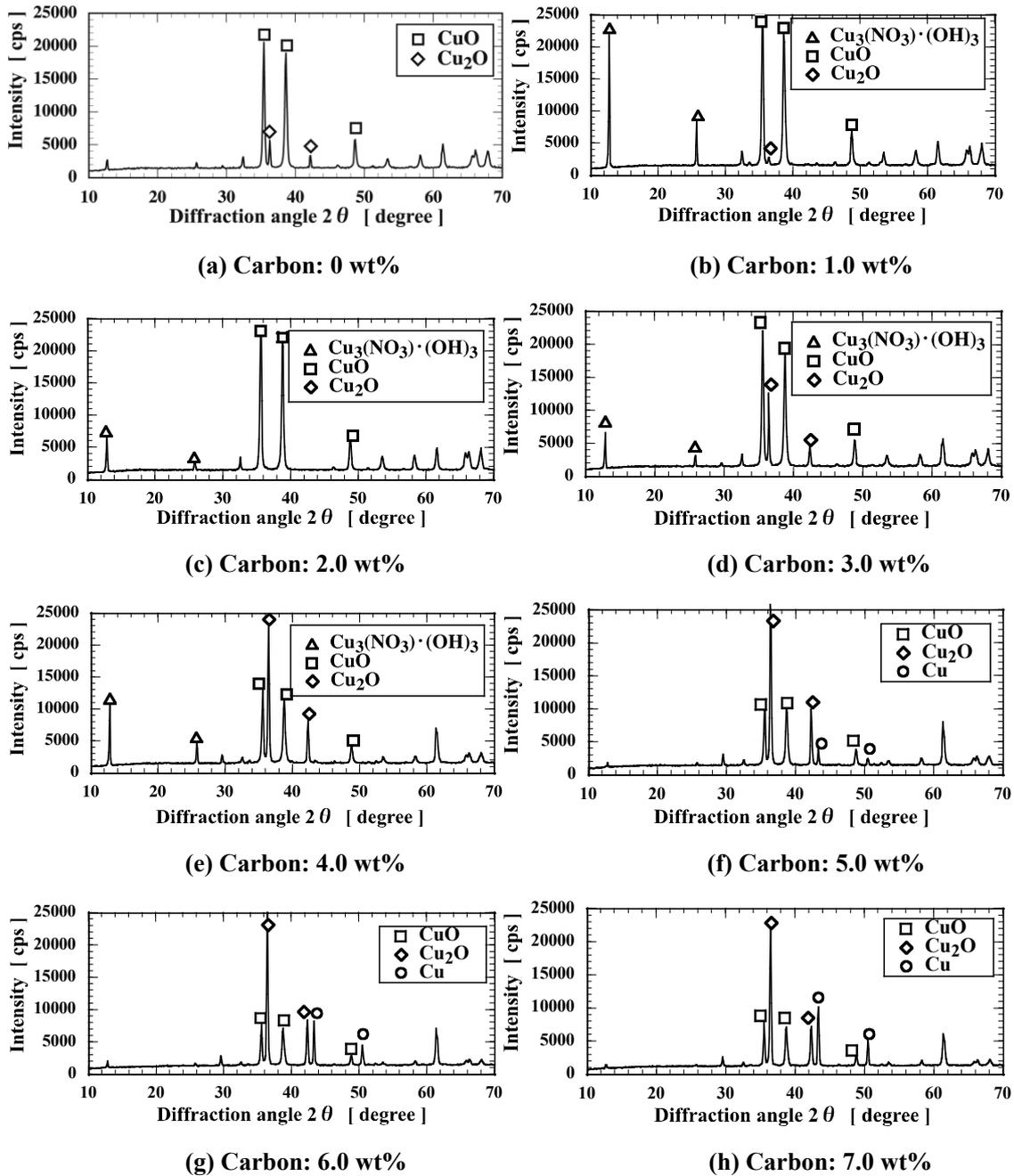


(b) Additive carbon : 6~13 wt%

Fig.3-8 Change in temperature with amount of additive carbon

各カーボン添加量で加熱した時の生成物のピーク強度を

Fig.3-9 に示す. カーボンを添加することで生成物の組成が変化していることがわかる. また, カーボンを添加しない場合には, 硝酸銅水酸化物の生成は見られない. 一方, カーボン添加量 1.0~4.0 wt%では硝酸銅水酸化物が残存していることがわかる.



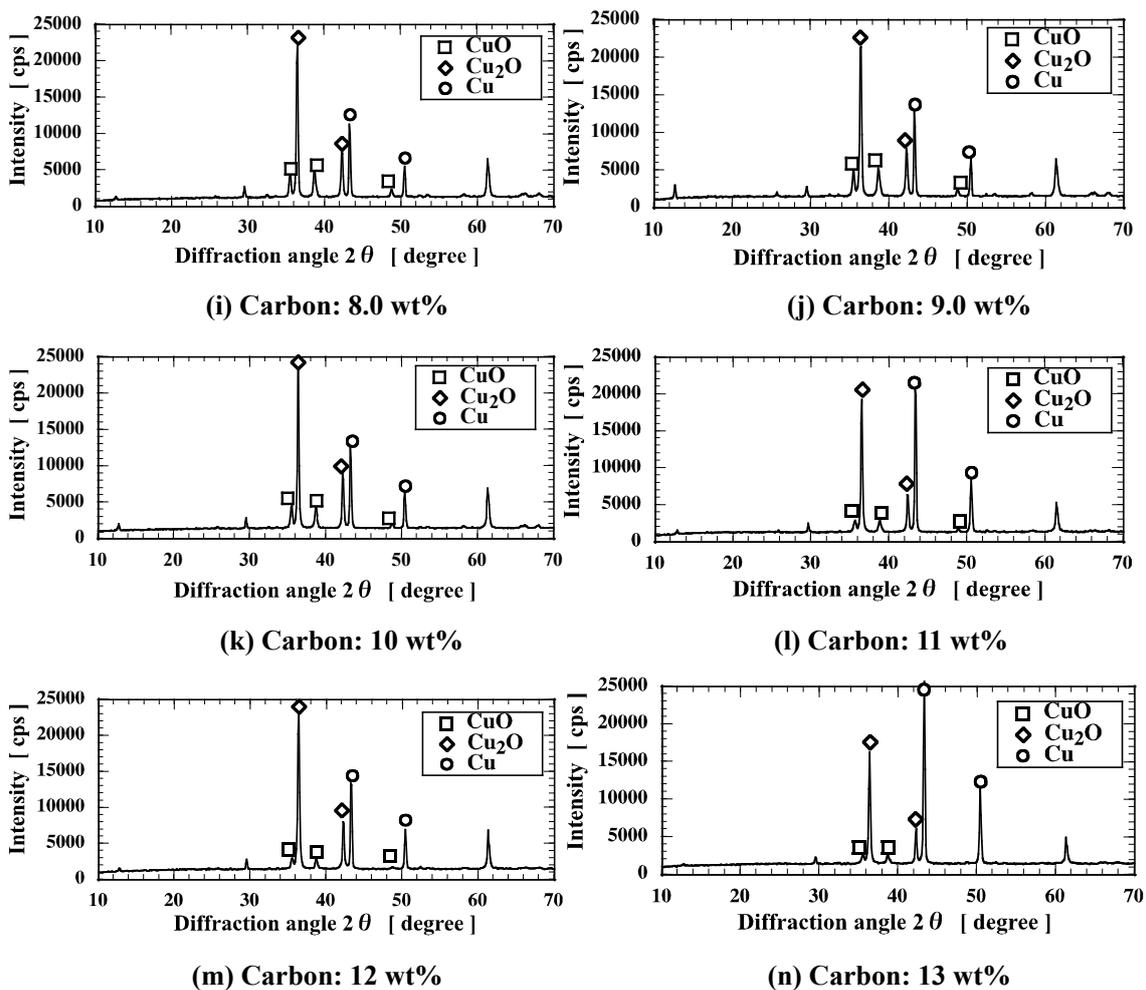


Fig.3-9 XRD peak patterns of each amount of additive carbon

XRD ピーク面積から算出した生成物の組成を Fig.3-10 に示す。カーボン添加量 2.0 wt% までは生成物はほぼ CuO のみである。しかし、添加量 3.0 wt% 以上から CuO の割合が減少し Cu<sub>2</sub>O の割合が増加している。また、添加量 5.0 wt% 以上では CuO の減少とともに Cu の割合が増加し始めていることが確認できる。さらにカーボン添加量を増加させると、添加量 10 wt% 以上で CuO, Cu<sub>2</sub>O の減少とともに Cu がさらに増加していることがわかる。このことより、窒素雰囲気下においてカーボンの添加量を変化させ、カーボンの還元効果を調整することにより、金属酸化物中の酸素割合を制御することが可能となる。ここで、硝酸ウラン・硝酸プルトニウム混合溶液のマイクロ波加熱脱硝の場合、PuO<sub>2</sub>-UO<sub>3</sub> から PuO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub> への還元することが求められており、金属 Cu が析出するまでの過度なカーボンを添加する必要はないことから、カーボンの添加量としては、マイクロ波加熱の促進と適切な還元を促す最適な量が存在し、ここでは約 3~4 wt% 程度がカーボンの最適量であることが明らかとなった。

本手法においては、脱硝と還元反応を同時に行うことが可能であるため、マイクロ波加熱脱硝後の脱硝粉末の焙焼還元工程の削減が可能になると考えられる。

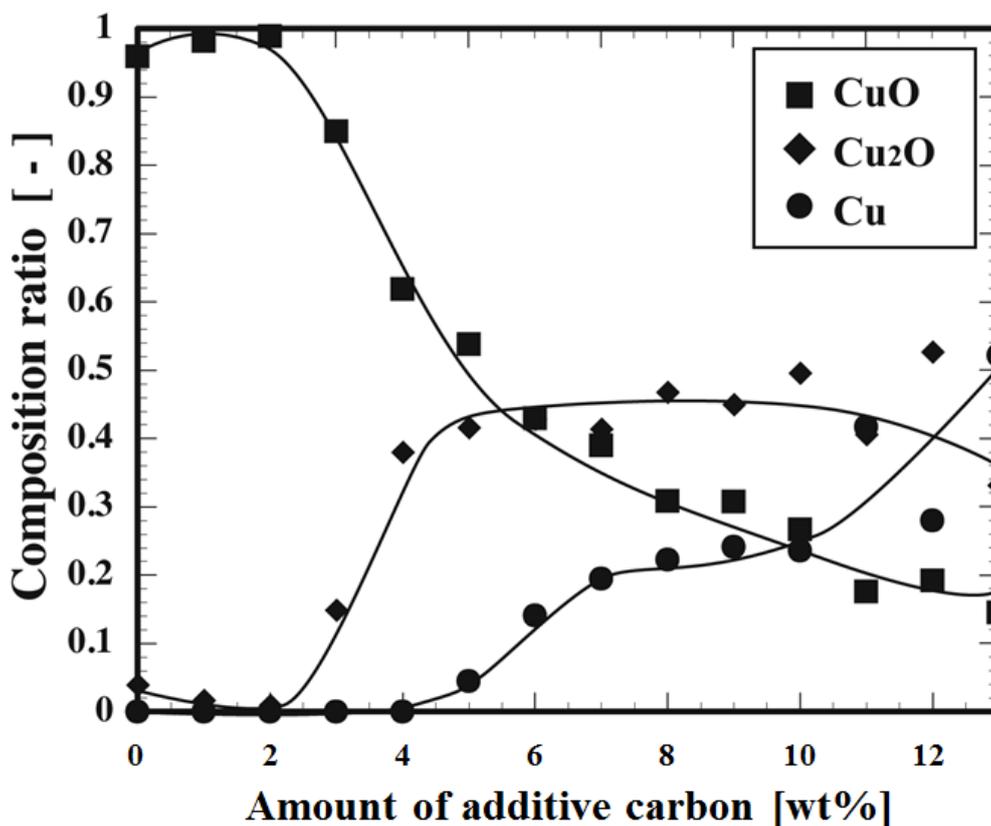


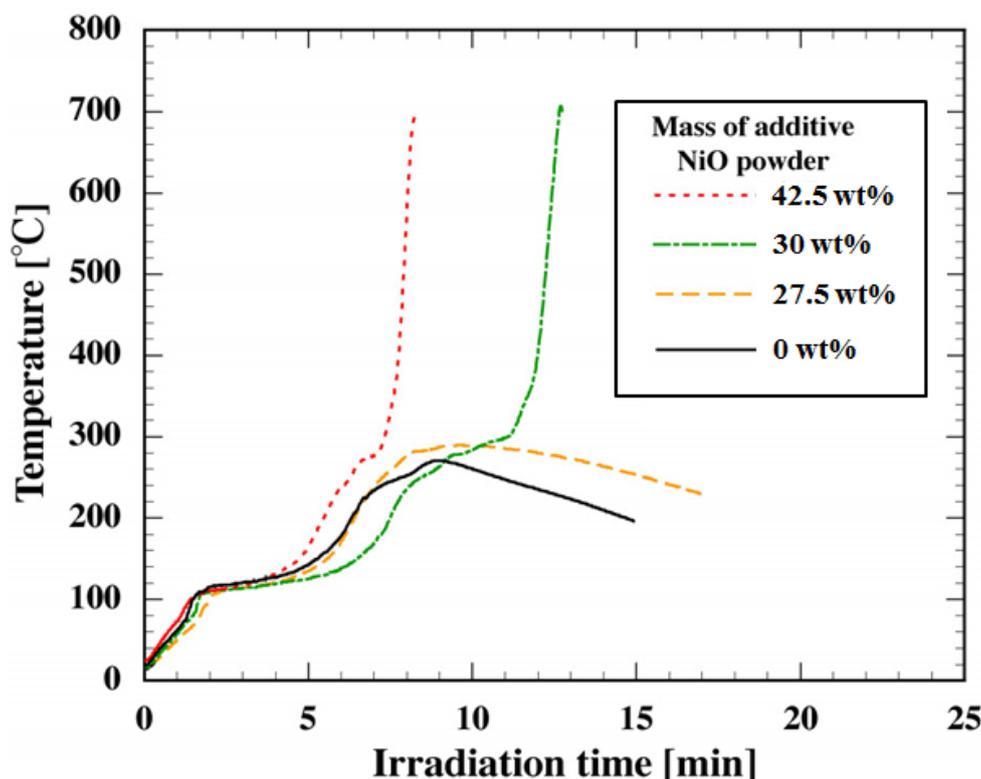
Fig.3-10 Relationship between composition ratio of product and amount of additive carbon

### 3.3.1 マイクロ波加熱脱硝法による NiO 粉末の生成

Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液およびスラリー液に対するマイクロ波照射時間と温度変化を Fig.3-11 に示す. NiO 粉末の添加量 5.5 g (27.5 wt%) の条件では, NiO を添加していない場合に比べて温度は高くなったものの, 約 300 °C を超えなかった. Mikuli らは, 熱重量分析法において, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> から NiO への分解は 307 °C 以上で進行したと報告している<sup>2</sup>. NiO 粉末を 6.0 g (30 wt%) 以上添加した場合, 約 300 °C に達するまで徐々に昇温が進行し, 11 分後から急激に加熱速度が増加し, 15 分以内に 700 °C まで昇温することができた.

さらに NiO 粉末の添加量 8.5 g (42.5 wt%) では 8 分後に 700 °C に到達し, NiO 粉末の添加量の増加に従い, 脱硝に必要なマイクロ波照射時間が大幅に減少した. この結果から, NiO 粉末はマイクロ波アクセプタとして非常に有効性が高いことが明らかとなった. NiO 粉

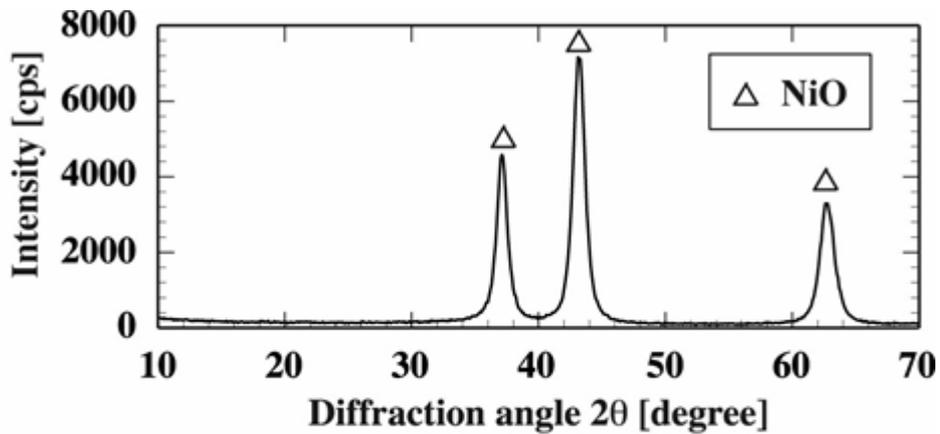
末を 27.5 wt% 添加した条件において，原料溶液の温度が約 300 °C 以上に上昇しなかったのは，マイクロ波吸収性の低い中間生成物  $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$  が NiO 粉末へのマイクロ波照射を阻害したことが主要な原因と考えられる．カーボンの方が少ない添加割合で昇温速度を増加させることができるため，加熱促進のためのマイクロ波アクセプタとして，カーボンの方が有効であると考えられる．



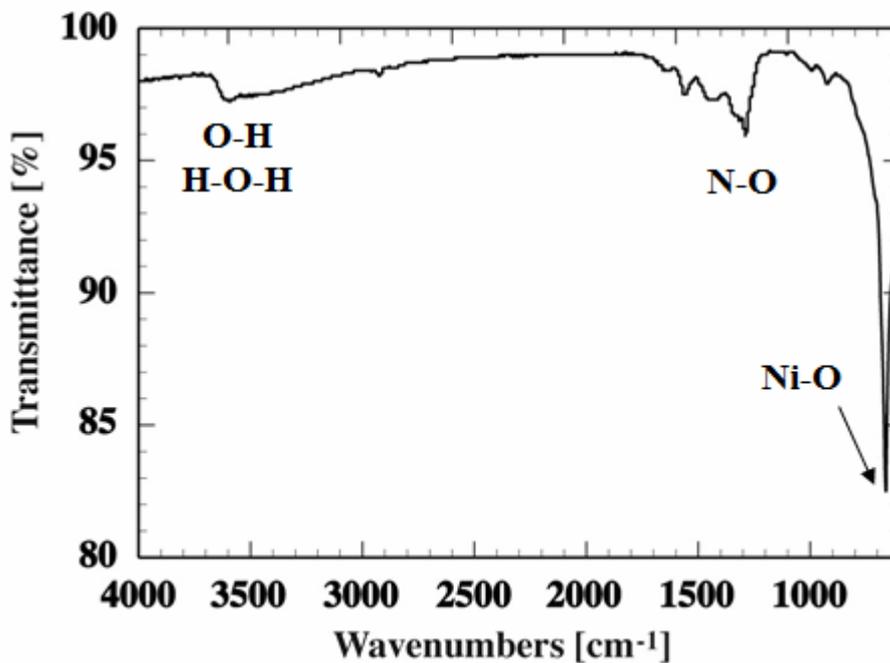
**Fig.3-11 Change in temperature with microwave irradiation time for the  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  aqueous solution or suspension**

最終生成物の粉末X線回折パターンおよびFT-IRスペクトルを Fig.3-12 に示す. Fig.3-12(a) に示す XRD の全ピークパターンは，立方晶型の NiO 相と一致しており，マイクロ波加熱により NiO が生成することを確認した.

Fig.3-12(b)は FT-IR スペクトルの吸収ピークを示しており， $650 \text{ cm}^{-1}$ における高強度で非常にシャープなピークは Ni-O の伸縮振動モードに相当する<sup>10</sup>.  $3450 \text{ cm}^{-1}$  および  $1658 \text{ cm}^{-1}$  におけるブロードな吸収バンドは，それぞれ O-H の伸縮振動モードおよび H-O-H の結合モードであると考えられるが<sup>11</sup>，明瞭には測定できなかった.  $1700 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$  における複数の吸収バンドは，N-O 基の伸縮振動モードに相当し，約  $1300 \text{ cm}^{-1}$  で対称伸縮による強い吸収ピークが見られており，残留した  $\text{NO}_2$  基によるものと考えられる<sup>12</sup>.



(a) XRD peak pattern



(b) FT-IR spectra

**Fig.3-12 XRD peak pattern and FT-IR spectrum of the acquired final product power (Reaction temperature = 700 °C)**

粉末 X 線回折および FT-IR の結果から、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液に  $\text{NiO}$  粉末を添加することにより、マイクロ波加熱により  $\text{NiO}$  粉末に転換可能であることを確認した。 $\text{NiO}$  粉末はマイクロ波アクセプタであると同時に、最終生成物でもあるため、コンタミネーションがなく、マイクロ波加熱により  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液から  $\text{NiO}$  を生成することができる。

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液に  $\text{NiO}$  粉末を添加した場合と同様に、硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液に  $\text{MOX}$  粉末を添加した場合においても、 $\text{MOX}$  がマイクロ波アクセプタとなり、マイクロ波加熱が促進されると考えられる。

### 3.3.2 断熱材設置による温度分布への影響評価

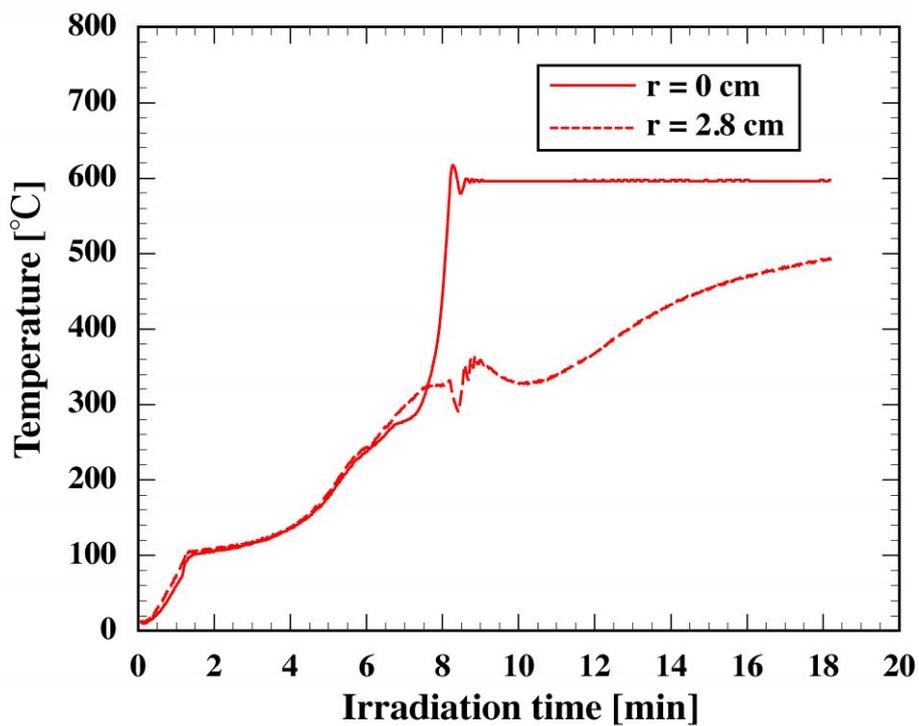
リアクタの周囲に断熱材を設置し、リアクタ内の温度分布に及ぼす断熱材の効果について調査した。断熱材無しおよび断熱材有りの条件において、それぞれ NiO 粉末を 30 wt% 添加した  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液をマイクロ波照射した時のリアクタの中心部 ( $r = 0 \text{ cm}$ ) と周縁部 ( $r = 2.8 \text{ cm}$ ) における温度変化を Fig.3-13 に示す。ここで、 $r$  はリアクタの中心部から半径方向の距離を表している。

Fig.3-13(a)に示す断熱材無しの条件においては、中心部は約 8 分で  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  に到達した。その時の周縁部は  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  であり、18 分で  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  まで徐々に昇温した。この結果は、断熱材無しの場合、リアクタ内部で半径方向に不均一な温度分布が形成されることを示している。

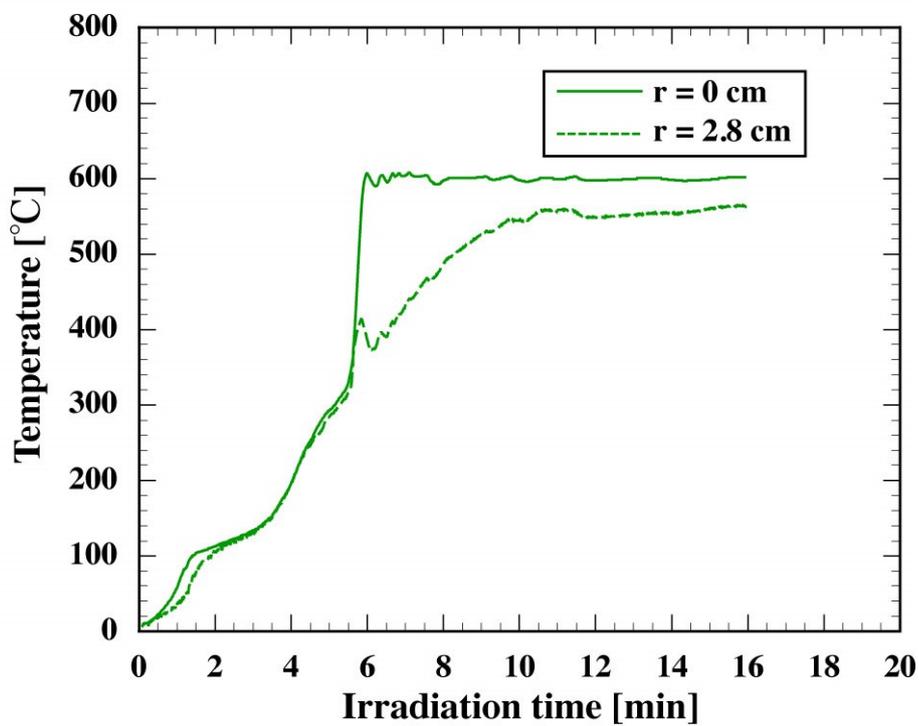
一方、Fig.3-13(b)に示す断熱材有りの条件においては、中心部は約 6 分で  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  に到達し、断熱材無しの条件に比べて加熱時間が短縮する結果となった。その時の周縁部の温度は  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  であり、約 10 分で  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  に急速に昇温した。これらの結果から、リアクタ周囲に断熱材を設置することにより、リアクタ内の温度分布の半径方向の不均一性を大幅に低減できるとともに、加熱速度を増加することが可能となることが明らかとなった。

この結果から、断熱材は、リアクタ表面からのエネルギーの散逸を変化させただけでなく、断熱材を設置したことにより、キャビティ内およびリアクタ内のマイクロ波の電界分布が変化したと考えられる。

断熱材の影響について、数値シミュレーションにより議論する。



(a) Without using the adiabator



(b) With using the adiabator

Fig.3-13 Change in temperature at the central and the peripheral positions in the reactor with microwave irradiation time (Mass of additive NiO = 30 wt%)

断熱材無しおよび断熱材有りの条件について、いずれも NiO 粉末を 30 wt% 添加した  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液をマイクロ波により 750 W の一定出力で加熱し、600 °C に到達後に定常状態となるよう保持した時のマイクロ波照射時間に対する反応温度および  $\text{HNO}_3$  の総発生量の変化を Fig.3-14 に示す。いずれの条件においても、 $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$  から NiO への転換により、約 280 °C で  $\text{HNO}_3$  の発生が開始し<sup>3</sup>、定常状態に達するまで総発生量は単調に増加した。しかしながら、断熱材有りの条件では、定常状態に達するまでに必要な反応時間が短縮し、 $\text{HNO}_3$  の総発生量がより増大することが明らかとなった。これは断熱材の使用により NiO への転換（脱硝の効率）と脱硝速度が改善することを意味している。Fig.3-13(b)に示すように、断熱材はリアクタ周縁部の温度を増加させると同時に、リアクタ内の温度の均一性を向上することができる。これにより、280 °C 以上となる温度領域が拡大し、脱硝反応が起こり始める。本実験では、マイクロ波アクセプタである NiO 粉末を 30 wt% 添加しているが、断熱材を設置することにより、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液を脱硝するために必要な NiO 粉末の添加量を低減できる可能性がある。

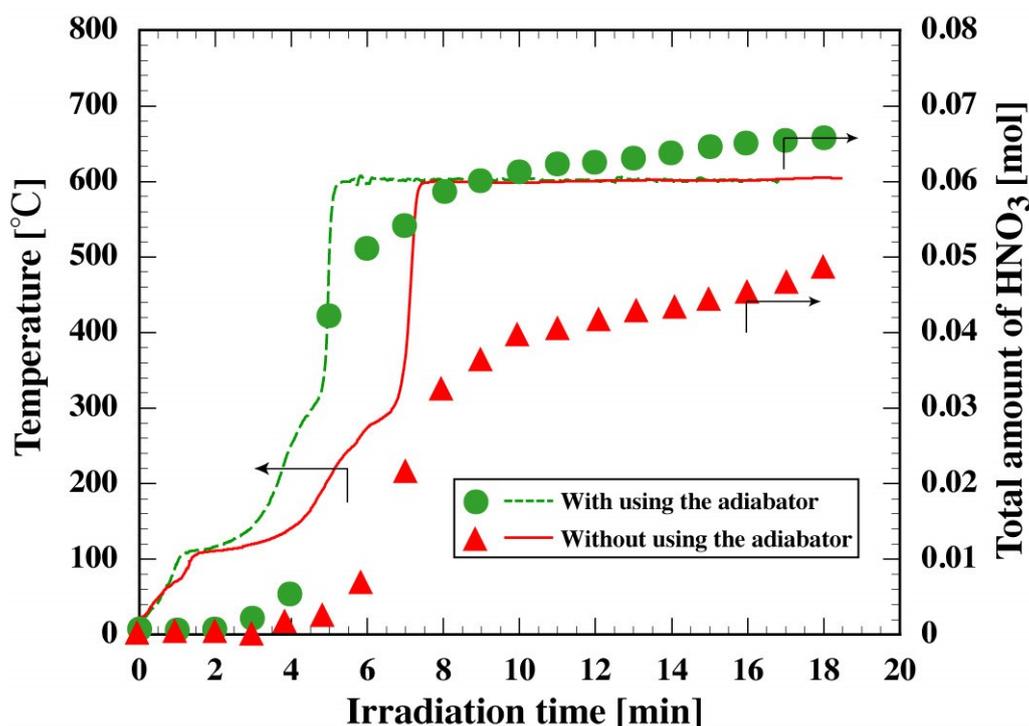


Fig.3-14 Change in the reaction temperature and total amount of generated  $\text{HNO}_3$  with microwave irradiation time (Mass of additive NiO = 30 wt%)

断熱材無しおよび断熱材有りのそれぞれの条件における反応温度と脱硝率の関係を Fig.3-15 に示す。ここで、脱硝率は  $\text{HNO}_3$  の総発生量を脱硝反応の化学量論式により得られ

たモル数で除して算出した。断熱材無しおよび断熱材有りのいずれの条件においても、反応温度の増加に伴い脱硝率は増加し、100%に達した。また、断熱材の使用により、脱硝反応の開始する閾値温度が500℃から400℃に減少した。さらに、断熱材を用いた場合、断熱材無しの場合に比べて、一貫して高い脱硝率を示した。Fig.3-13 に示す通り、断熱材の使用により、リアクタ内の温度分布が均一化したことで、リアクタ内で脱硝反応が継続して起こる280℃以上の温度領域が拡大し、脱硝率が改善したと考えられる。

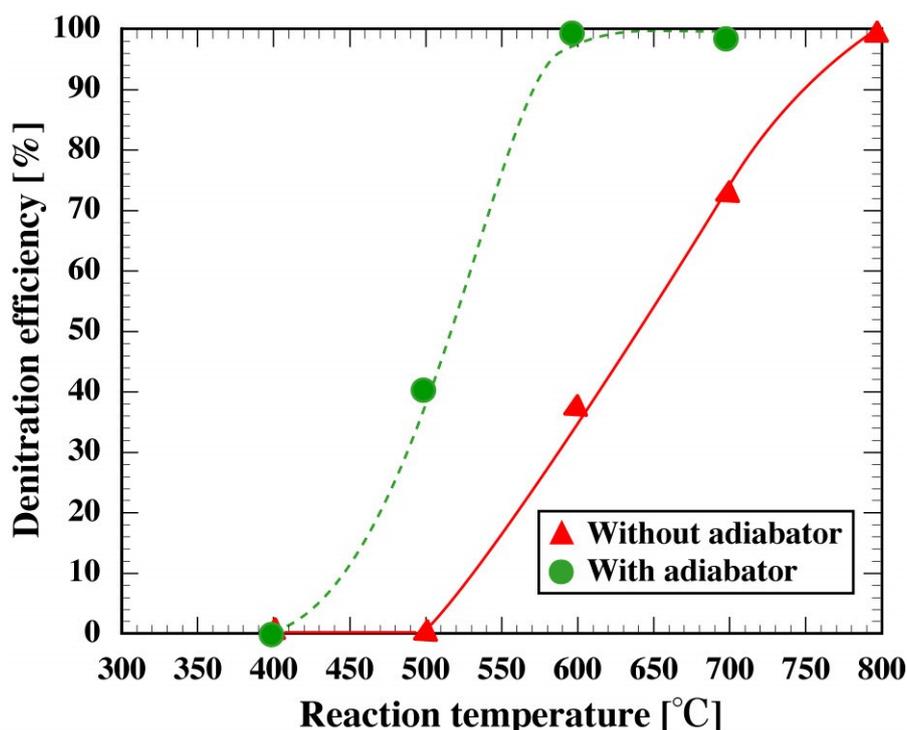


Fig.3-15 Relationship between the reaction temperature and denitration efficiency of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  to  $\text{NiO}$  powder

### 3.3.3 数値シミュレーション

Fig.3-14 および Fig.3-15 で述べた通り、マイクロ波照射における脱硝反応は断熱材の使用に依存し、断熱材は熱伝導率のみならず、リアクタ内の電界分布にも大きく影響を及ぼす。そのため、数値シミュレーションにより、キャビティ内の電界分布を基にリアクタ内の温度分布の解析を行うとともに、脱硝率の評価を行った。

断熱材無しおよび断熱材有りの条件において  $\text{NiO}$  粉体層にマイクロ波を照射した時のキャビティ内の電界強度分布および電力密度分布のマイクロ波ソース電流  $j_0$  がそれぞれ一定となる条件下での解析結果を Fig.3-16 に示す。断熱材無しの場合、キャビティ内の空間では電界強度および電力密度は比較的lowく、リアクタ中心下部、熱伝対の先端部に集中した。

この解析結果は、第2章におけるCuO粉体層の解析結果と同様に、NiO粉体層の中心下部の狭小領域において、最初に熱が発生することを示している。

一方、断熱材有りの場合、リアクタ内の底部において電界強度および電力密度が比較的広い領域が拡大していることが確認できた。また、最大電力密度を持つ領域が周縁部に移動した。これらの結果は、電磁場分布に対して断熱材が大きく影響し、リアクタ内のNiO粉体層を十分にマイクロ波で加熱可能な高温領域が拡大したことを示している。さらに、断熱材無しおよび断熱材有りの場合の両方のケースにおいて、マイクロ波の出力に一致する同じマイクロ波ソース電流を用いて解析を行っている。断熱材を使用することにより、断熱材無しの場合に比べて、より高い最大電磁場と電力密度を与えることが可能となる。本解析結果は、断熱材の使用は、マイクロ波のエネルギー効率を高めるために有効な手法であることを示している。

実験結果との比較評価を行うため、数値シミュレーションにより得られた電力密度分布を基に、反応温度と一致する熱伝対の先端温度600℃の時の温度分布を算出した。熱伝対の先端温度はマイクロ波のソース電流 $j_0$ によりフィッティングした。キャビティ内の温度分布の解析結果をFig.3-17に示す。

断熱材無しの場合、リアクタの中心下部のみ高温となった。一方、断熱材有りの場合、断熱材を適切に配置することにより、最も高い温度を示す領域が拡大し、リアクタの周縁部の温度が上昇した。

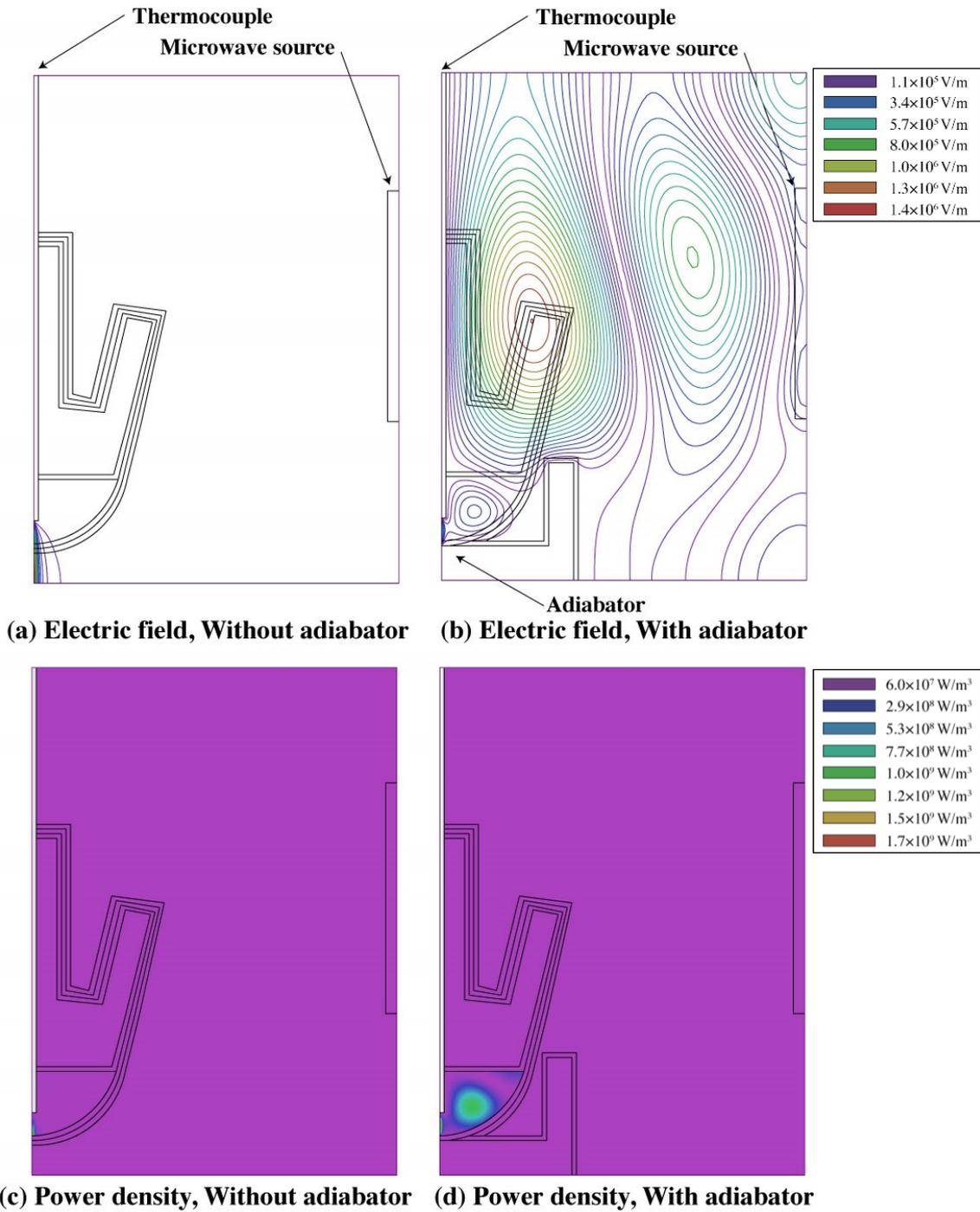
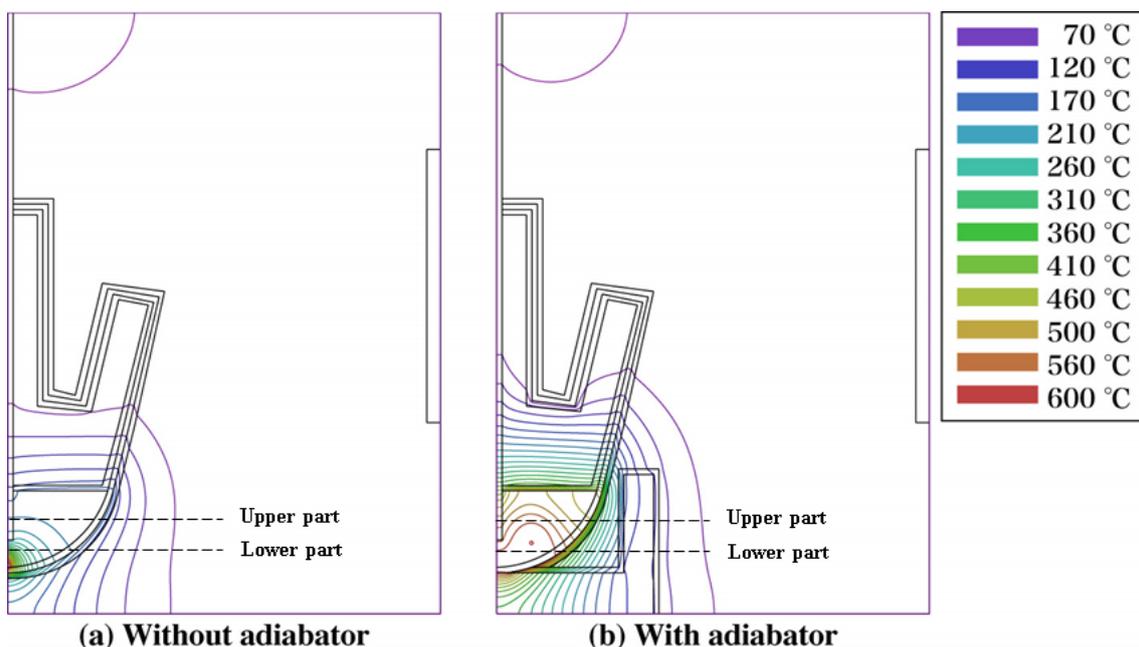


Fig.3-16 Simulated electric field strength and power density distributions in the microwave cavity (NiO powder)



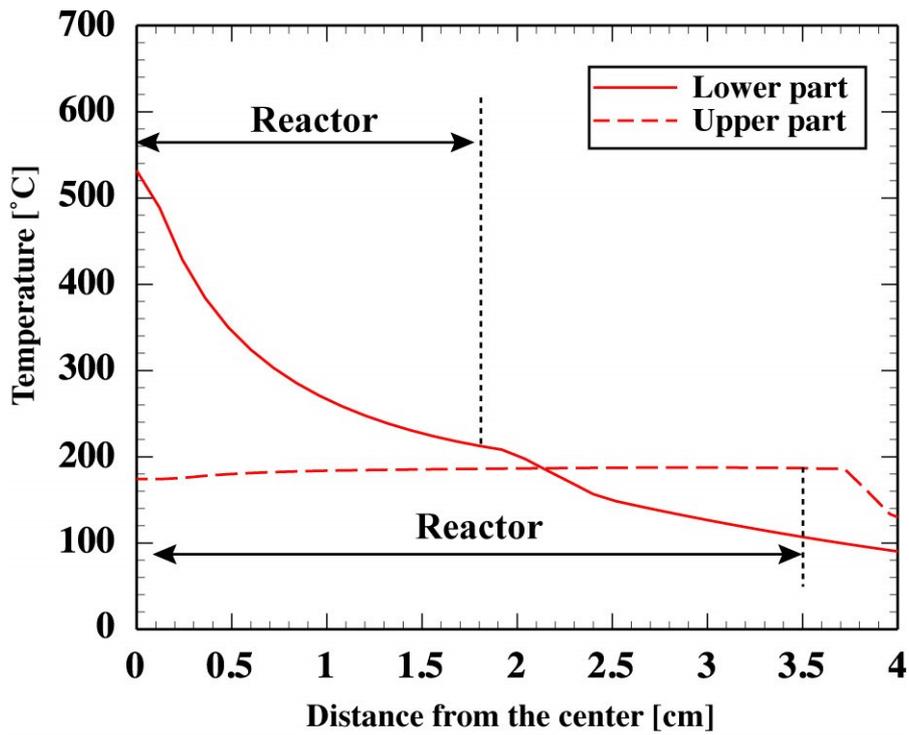
**Fig.3-17 Simulated temperature distribution in the microwave cavity (Temperature at the tip of the thermocouple = 600 °C)**

数値シミュレーションにより得られた温度分布の解析結果をより詳細に分析するため、Fig.3-17に示すリアクタの2本の半径方向のラインに沿ってリアクタの半径と断面温度の関係を評価した。断熱材無しおよび有りの場合におけるリアクタの上部および下部でのリアクタ半径と温度分布の関係を Fig.3-18 に示す。

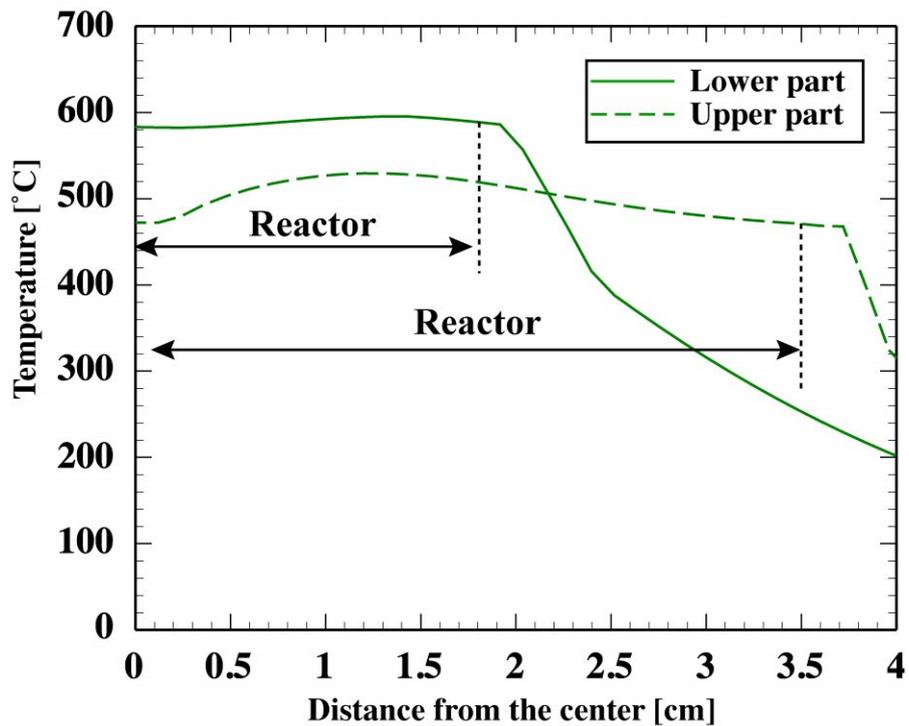
Fig.3-18(a)の断熱材無しの場合，リアクタの上部の温度は，半径にほとんど依存性しておらず，約 200 °C でほぼ均一の温度分布を示した。一方，リアクタの下部の温度は，中心から半径方向に距離が離れるに従って大きく温度が低下し，約 200 °C に漸近した。温度分布の不均一性は，リアクタ下部の方が上部に比べてより顕著に見られた。

Fig.3-18(b)の断熱材を設置した場合，リアクタの上部および下部の両方の温度は，リアクタの半径に依存せず，500~600 °C でほぼ一定であった。結果として，断熱材を使用することにより，リアクタ周縁部の温度が上昇した。さらに，断熱材は，リアクタの下部および上部だけではなく，中心部および周縁部の温度差を低減することがわかった。すなわち，断熱材の設置により，温度分布の均一性を向上することができる。

これらの解析結果は，Fig.3-13 の実験的に得られた温度分布と定性的に一致する。Fig.3-14 で上述した通り，NiO 粉末への脱硝反応は 280 °C 以上の温度で起こる。従って，280 °C 以上の温度領域で  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液から NiO 粉末が完全に生成したと仮定し，Fig.3-17 に示された数値シミュレーションの温度分布を基に 280 °C 以上の温度領域の体積比から脱硝効率を算出できる。



(a) Without adiabat



(b) With adiabat

Fig.3-18 Relationship between the radius of the reactor and temperature for the upper and lower parts of the reactor for cases both with and without using the adiabat

中心部の反応温度と解析した脱硝率の関係を **Fig.3-19** に示す。Fig.3-19 の実験結果は Fig.3-15 のデータから引用している。断熱材無しおよび有りの両方の条件において、反応温度の増加に伴い脱硝率は増加し、脱硝率は 100%に達した。解析結果は、断熱材を使用することにより脱硝率が向上し、NiO への完全な脱硝反応のために必要な反応温度が低下することを示している。ある程度の数値シミュレーションの誤差はあるが、解析結果は実験結果と定性的に一致している。従って、リアクタの電界分布および電力密度分布から得られた温度分布により、マイクロ波加熱法における  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液から NiO 粒子への脱硝反応の進行を数値シミュレーションにより評価可能であることが明らかとなった。

硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液を用いたマイクロ波加熱において、加藤らは、実規模設備における硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液を用いたマイクロ波加熱実験において、脱硝が完了するまでの加熱効率（蒸発する溶液の熱量／マイクロ波の供給熱量）について評価した<sup>13</sup>。実規模設備のキャビティは幅 780 mm，奥行き 850 mm，高さ 920 mm であり，窒化珪素製の試料皿（内径 550 mm，深さ 59 mm，板厚 9 mm）に 7.3 L の硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液を入れ，窒化珪素製の板により試料皿が装置床面から 20 mm の高さになるように調整し，マイクロ波周波数 2.45 GHz，出力 16 kW の条件で加熱を行い，加熱効率は 64%以上であったと報告している。本装置の実験条件に比べて実規模設備の条件では，キャビティの大きさや試料の大きさが大きく，窒化珪素製の試料皿の上で開放された系であり，また脱硝が進むに従って薄く平らな試料をマイクロ波により加熱する必要があるのに比べて，本実験の条件は三口フラスコ内の閉じられた系であることや，試料がマイクロ波で加熱されやすいキャビティ中心部に位置していることから，本装置の加熱条件の方が実規模設備の加熱条件に比べてマイクロ波照射により加熱し易い条件で実験を行っていると考えられる。

さらに，実規模設備に比べ小規模なマイクロ波加熱実験設備（幅 650 mm，奥行き 560 mm，高さ 685 mm）を用い，試料皿（内径 260 mm，深さ 53 mm，高さ 7 mm），溶液量 2 L，試料皿の高さを 20～40 mm に変化させ，マイクロ波出力 6 kW でマイクロ波加熱を行った結果，加熱効率は高さの増加に伴い増加し，38～56%の範囲で変化したと報告している。

このように，マイクロ波加熱においては，試料の位置が変わるだけでも加熱特性に大きく影響を及ぼす。本実験の加熱条件においては，断熱材を使用しない場合と使用した場合において，いずれも装置床面からのリアクタの高さは同じであるため，高さによる違いはなく，断熱材の設置とその形状因子により，マイクロ波の電界強度分布およびリアクタ内の試料の温度分布が変化し，脱硝率に大きな影響を及ぼした。本装置においても，リアクタの高さが変化した場合，キャビティ内のマイクロ波の電界強度分布およびリアクタ内の試料の温度分布が変化し，脱硝率が変化すると考えられる。マイクロ波の最適化を図る上では，キャビティ内でのリアクタの位置や断熱材の形状による影響をより詳細に評価し，最適化を図る必要がある。

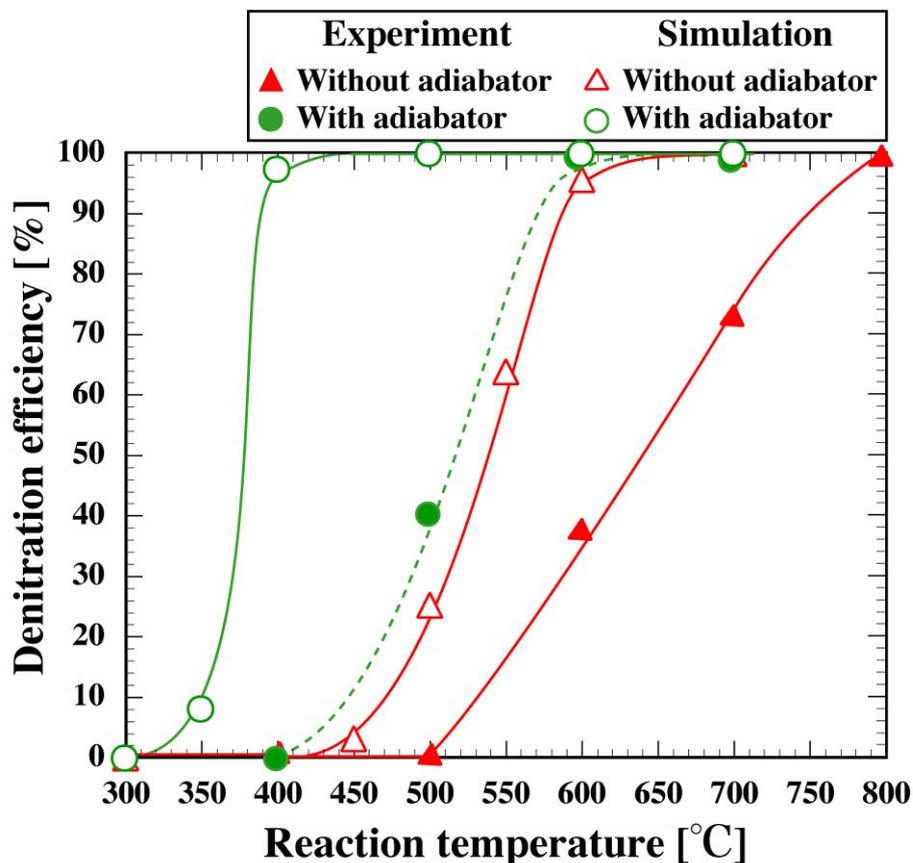


Fig.3-19 Comparison between experimental and simulation results for the relationship between reaction temperature and denitration efficiency

### 3.4 まとめ

マイクロ波アクセプタとしてカーボンを添加し、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  水溶液のマイクロ波加熱時の昇温速度を増加するとともに、カーボンの還元効果について評価し、カーボンの添加量を調整することにより生成する酸化物の酸素割合を制御することが可能であることを確認した。また、マイクロ波アクセプタとして金属酸化物の  $\text{NiO}$  粉末を添加したマイクロ波加熱法により、マイクロ波加熱により脱硝することが困難な  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液から、コンタミネーションを伴わず、最終生成物である  $\text{NiO}$  を生成する手法について研究した。マイクロ波アクセプタとしてカーボンの方が  $\text{NiO}$  粉末よりも少ない添加割合で加熱が促進されることがわかった。

さらに、マイクロ波脱硝に対するリアクタ周囲に設置した断熱材の効果について、リアクタ内の温度分布の数値シミュレーションにより評価した。得られた結果を以下に示す。

- 1) マイクロ波アクセプタとしてカーボンを添加することにより、脱硝速度が改善されることを確認した。

- 2) カーボンの添加割合を調整することにより、最終生成物の酸化銅中の酸素割合を制御することが可能であることを確認した。カーボンを添加した  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  水溶液のマイクロ波加熱においては、カーボンによる加熱促進の効果と適切な還元効果が得られる添加量として、約 3~4 wt% が最適値となることを確認した。
- 3)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液にマイクロ波アクセプタとして NiO 粉末を添加することにより、温度は単調に増加し続け、300 °C 以上では顕著に加熱速度が増加し、コンタミネーションがなく、マイクロ波加熱により NiO への脱硝反応を連続的に完了させることができる。
- 4) リアクタ周囲に断熱材を設置することにより、リアクタ内の温度分布の均一性が向上するとともに、周縁部の温度と昇温速度が増加するため、NiO への脱硝速度と脱硝率を改善できる。
- 5) 数値シミュレーションの結果、断熱材を使用しない条件においては、電界分布および電力密度分布がリアクタ中心下部に局所的に集中し、リアクタ内を半径方向に不均一な温度分布をもたらすことが示された。
- 6) 数値シミュレーションの結果、断熱材は電界分布に顕著な影響を及ぼし、マイクロ波がリアクタ内を効果的に加熱できる領域を拡大し、温度分布をより均一化できることを示している。
- 7) 数値シミュレーションにより得られた温度分布は、実験結果と定性的に一致し、断熱材の使用に依存しないことが明らかとなった。
- 8) 反応温度の変化に関する脱硝率のシミュレーション結果は実験結果と概ね一致し、マイクロ波加熱法による NiO 粒子への脱硝反応の進行を数値シミュレーションにより評価可能である。

### 3.5 引用文献

- <sup>1</sup> K. Fukui, Y. Igawa, N. Arimitsu, M. Suzuki, T. Segawa, K. Fujii, T. Yamamoto, H. Yoshida; “Mechanism of synthesis of metallic oxide powder from aqueous metallic nitrate solution by microwave denitration method” Chem. Eng. J. **Vol.211**, 1-8(2012)
- <sup>2</sup> E. Mikuli, A. Migdal-Mikuli, R. Chyzy, G. Grad, R. Dziembaj; “Melting and thermal decomposition of  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ ” Thermochim. Acta **Vol.370**, 65-71(2001)
- <sup>3</sup> W. Brockner, C. Ehrhardt, M. Gjikaj; “Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in comparison to  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ” Thermochim. Acta **Vol.456**, 64-68(2007)
- <sup>4</sup> R. Al-Gaashani, S. Radiman, N. Tabet, A.R. Daud; “Synthesis and optical properties of CuO nanostructures obtained via a novel thermal decomposition method” J. Alloy. Compd. **Vol.509**, 8761-8769(2011)
- <sup>5</sup> R. Katoh, M. Ozawa, Y. Ino, A. Kagohashi; “Morphology of CuO through precipitation process under 2.45 GHz microwave irradiation” J. Eur. Ceram. Soc. **Vol.31**, 2441-2445 (2011)
- <sup>6</sup> P.L. Llewellyn, V. Chevrot, J. Ragai, O. Cerclier, J. Estienne, F. Rouquerol; “Preparation of reactive nickel oxide by the controlled thermolysis of hexahydrated nickel nitrate” Solid State Ionics **Vol.101**, 1293-1298(1997)
- <sup>7</sup> R.V. Siriwardane, J.A. Poston, Jr E.P. Fisher, M.S. Shen, A.L. Miltz; “Decomposition of the sulfates of copper iron (II) iron (III) nickel and zinc: XPS SEM DRIFTS XRD and TGA study” Appl. Surf. Sci. **Vol.152**, 219-236(1999)
- <sup>8</sup> N. Dharmaraj, P. Prabu, S. Nagarajan, C.H. Kim, J.H. Park, H.Y. Kim; “Synthesis of nickel oxide nanoparticles using nickel acetate and poly(vinyl acetate) precursor” Mater. Sci. Eng. B **Vol.128**, 111-114(2006)
- <sup>9</sup> S.S. Lam, A.D. Russell, C.L. Lee, S.K. Lam, H.A. Chase; “Production of hydrogen and light hydrocarbons as a potential gaseous fuel from microwave-heated pyrolysis of waste automotive engine oil” International J. Hydrogen Energy **Vol.37**, 5011-5021(2012)
- <sup>10</sup> Z. Wei, H. Qiao, H. Yang, C. Zhang, X. Yan; “Characterization of NiO nanoparticles by anodic arc plasma method” J. Alloy. Compd. **Vol.479**, 855-858(2009)
- <sup>11</sup> M.A. Gondal, T.A. Saleh, Q.A. Drmsh; “Synthesis of nickel oxide nanoparticles using pulsed laser ablation in liquids and their optical characterization” Appl. Surf. Sci. **Vol.258**, 6982-6986(2012)
- <sup>12</sup> R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill; “Spectroscopic Identification of Organic Compounds” Wiley, New York (1981)
- <sup>13</sup> 加藤良幸; “硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液のマイクロ波脱硝における加熱効率” 日本原子力学会和文論文誌 **Vol.13**, 62-73(2014)

## 第4章 ハイブリッド加熱法の開発

### 4.1 はじめに

マイクロ波は、乾燥および加熱処理<sup>1,2</sup>、セラミック焼結<sup>3,4,5</sup>、有機<sup>6,7</sup>および無機物質<sup>8,9,10,11,12,13</sup>の合成、およびナノ粒子<sup>14,15</sup>の合成を含む様々な分野で用いられている。マイクロ波加熱 (MW) は、持続成長可能な産業のために最も有望な加熱方法であり、従来型の電気ヒータ加熱 (CH) や赤外線加熱 (IR) のような外部加熱法とは異なる加熱機構を有しているため、製品の収率や選択性、反応速度を向上させることができる<sup>8,9,10</sup>。Min らは、MW 法により得られた CuO ナノ粒子の形態は、CH 法によるものとは異なる形態であると報告している<sup>6</sup>。Fukui らは、MW を用いてフライアッシュから合成されたゼオライトの特性について研究し<sup>10,11</sup>、MW がゼオライト粒子の粒子径を減少させ、ゼオライトの特定のフィリップサイト相の成長を促すことを明らかにした<sup>10</sup>。このように、MW 法は生成粒子の形態や結晶構造に大きく影響を及ぼす。

高速炉燃料である MOX ペレットの特性は、MOX 原料粉末の粒子形態や粒子径に依存するため、硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液から得られる MOX 原料粉末の特性を把握することは非常に重要となる。さらに、マイクロ波加熱脱硝法においては、エネルギー効率の改善や粉末特性の制御が求められている。

第3章において、MW 法の最適化を目的とし、金属硝酸塩水溶液のマイクロ波加熱において、リアクタ周囲に断熱材を設置することによるマイクロ波加熱条件の最適化が可能であることを明らかにした<sup>12</sup>。再処理工程におけるマイクロ波加熱脱硝工程への適用する上で、断熱材を使用する手法については、マイクロ波加熱脱硝工程へ比較的容易に適用が可能と考えられる。

そこで本論文においては、断熱材によるマイクロ波加熱の最適化を図るとともに、粉末品質の向上のための粒子性状制御法の開発を目的とし、MW 法に対し補助加熱源として CH 法を組み合わせたハイブリッド加熱 (MHH) に関する研究を行った。MHH 法については、マイクロ波焼結の分野で研究が行われており、マイクロ波焼結時に対象物の温度を均一化することが求められることから、外部加熱である CH 法と内部加熱である MW 法を併用している。Wu らは、マイクロ波と電気ヒータ源を組み合わせたマイクロ波ハイブリッド加熱 (MHH) 法により、顕著に加熱速度が増加し、より高効率で製造可能となったと報告している<sup>16</sup>。本研究においては、MW、IR、CH、MHH 法の様々な加熱源および加熱速度において、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  水溶液を脱硝して CuO 粉末を生成し、その形態を調査した。さらに、マイクロ波加熱時のエネルギー効率およびリアクタ内の温度分布について、数値シミュレーションによる解析を行い、各加熱法が脱硝により得られる金属酸化物の形態に及ぼす影響について明らかにした。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 マイクロ波加熱脱硝実験

市販の高純度  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  試薬(Sigma-Aldrich) 20.0 g を蒸留水 15.0 mL に完全に溶解させ、濃度 5.5 mol/L の原料溶液を調製した。原料溶液を脱硝し  $\text{CuO}$  に転換するため、各加熱法において様々な加熱速度で室温から 350 °C まで加熱した。350 °C 到達後は、一定温度で 5 分間保持した。ここで、加熱速度は 180 °C から 320 °C までの温度範囲における平均昇温速度と定義する。 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  から  $\text{CuO}$  への転換は温度に依存し、以下の反応式により進行する<sup>12</sup>。



本実験に使用した加熱装置の概略図を **Fig.4-1** に示す。MW 法の実験装置を **Fig.4-1(a)** に示す<sup>12,13</sup>。マイクロ波加熱装置およびその実験方法は 2.2.1 に上述した通りである。室温から設定温度 350 °C までは一定のマイクロ波出力で加熱し、350 °C に到達後は温度が一定となるように PID コントローラによりマイクロ波出力を調整した。加熱速度は、マイクロ波の初期出力を変えることにより調整した。

MHH 法の実験装置を **Fig.4-1(b)** に示す。MW 装置は **Fig.4-1(a)** と同じであり、電気ヒータをリアクタ下部周囲に取り付け、さらに外周部に断熱材としてアルミ箔で被覆したポーラスシリカアルミナを設置した。電気ヒータは出力 80 W で一定とした。マイクロ波と電気ヒータにより同時に原料溶液を加熱した。加熱速度は、マイクロ波の初期出力を変えることにより調整した。その他の実験条件は MW と同じとした。

CH 法は、**Fig.4-1(b)** に示す MHH 法の実験装置においてマイクロ波加熱を行わず、電気ヒータのみを用いて 80W の一定出力で加熱を行った。

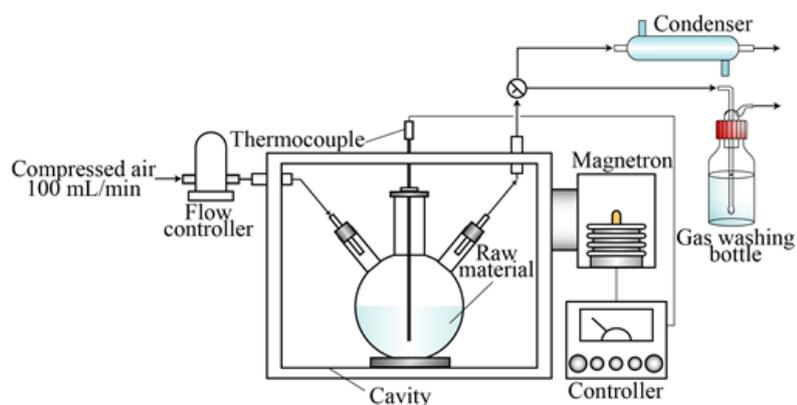
IR 法の実験装置の概略図を **Fig.4-1(c)** に示す。赤外線集光炉（楕円反射面型赤外線ゴールドイメージ炉）(ULVAC Technologies, RHL-E210P)は加熱ランプ、石英ガラス管および温度測定用 K 型熱電対により構成される。加熱ランプから照射される波長 2.5~30  $\mu\text{m}$ 、最大出力 6.0 kW の赤外線は、管内壁面に設置したゴールドリアクタにより反射され、直径 70 mm、長さ 80 mm の石英ガラス管の中心に集中する。原料溶液 4.5 mL を容量 10 mL の石英ポートに容れ、ガラス管の中心に設置した。加熱速度は IR ランプの初期出力を変化させることにより調整した。発生した蒸気やガスは流量 160 mL/min の空気により排出した。その他の実験条件は MW 法や MHH 法と同じとした。また、ガラスポート中の試料の温度分布は一樣であることを確認した。

各加熱法により得られた  $\text{CuO}$  粒子の形状や表面状態、粒径等の形態は電子顕微鏡(Hitachi, FE-SEM, S-5200)を用いて観察した。粒度分布は、レーザ回折粒度分布測定装置(Horiba, LA-920)により測定した。分散媒には 0.2 wt%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を使用した。結晶構造は、X 線回折装置(Rigaku, RINT-2000)を用いて同定した。結晶子径は、以下

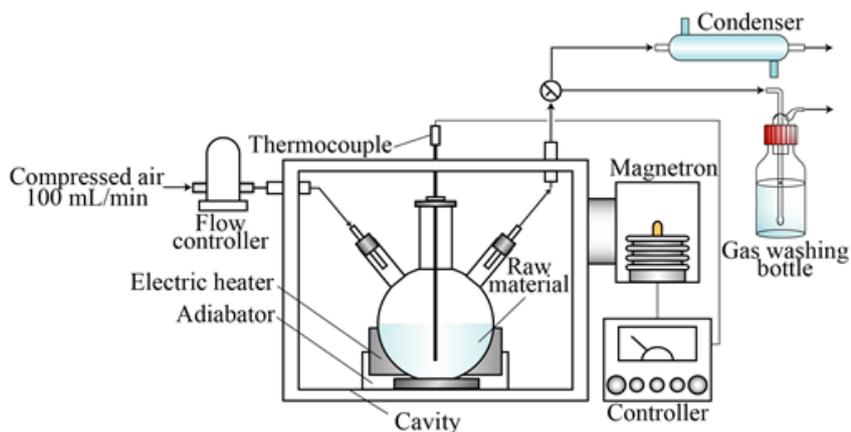
の式(4-2)で表される Debye-Scherrer 式を用いて,  $2\theta = 35.5^\circ$ での半値全幅(FWHM)の強度から算出した.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4-2)$$

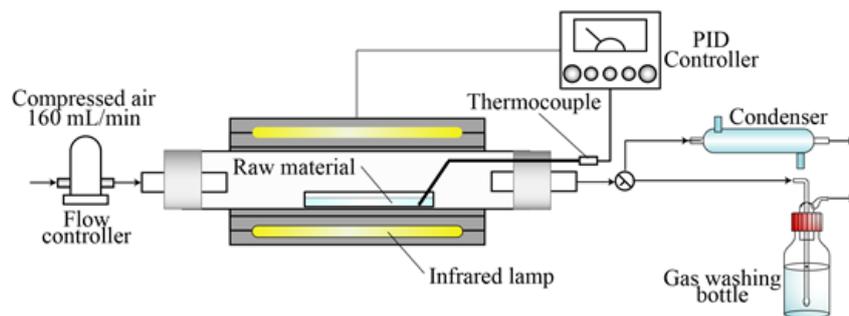
ここで,  $L$  は結晶子径,  $K$  は無次元の形状係数(0.9),  $\lambda$  は X 線の波長,  $\beta$  は全半値幅 FWHM,  $\theta$  はブラッグ角である.



(a) Microwave heating apparatus



(b) Microwave hybrid heating apparatus



(c) Infrared heating apparatus

**Fig.4-1 Schematic diagrams of the apparatus used for various heating methods**

#### 4.2.2 レーザ回折・散乱式粒度分布測定

粉末測定においては、光が球状粒子に入射する場合の散乱現象が応用される。一般的な球状粒子の光散乱現象は、①粒子の表面で反射する光、②粒子の内部を通過し、粒子表面で反射する光、③粒子の内部を通過し、屈折して出てくる光の3種類に分けられる。散乱光強度は粒径に依存し、粒径が増加するにつれて前方散乱光強度が増大する。粒径が入射光の波長と同程度又はそれよりも大きく、均一媒質内に存在し、任意の粒径を有し、任意の均一な材質から構成される球による平面単色波の回折について、Mie 散乱理論として Maxwell の電磁方程式により厳密解が得られる。Mie 理論を用いた解析は複雑であるため、粒子の大きさが波長に比べて非常に小さい場合には Rayleigh 散乱理論、粒子半径が入射光の波長に比べて非常に大きい場合には Fraunhofer 理論が近似的に適用される。

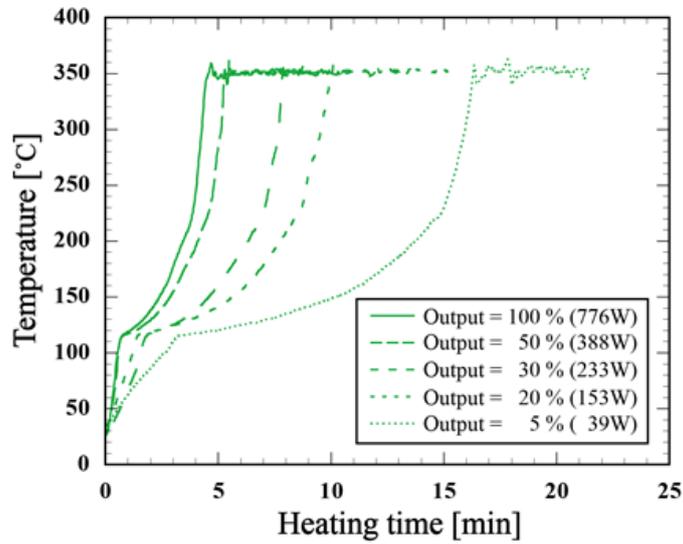
#### 4.2.3 数値シミュレーション

CuO 粉末の形態と MW 法と MHH 法のリアクタ中の温度分布の関係について数値シミュレーションにより議論した。数値シミュレーションに用いた計算式および物性値については、第2章 2.2.2 の通りである。

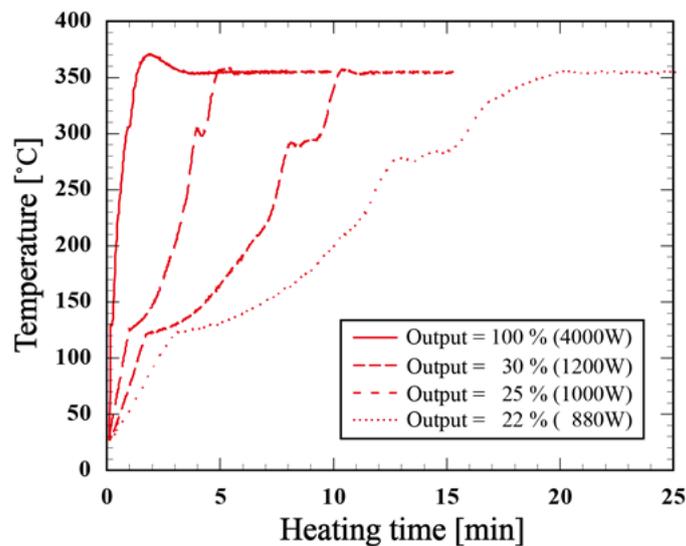
### 4.3 結果および考察

#### 4.3.1 各加熱法における加熱速度と CuO 粉末特性の関係

MHH 法および IR 法における加熱時間に対する温度変化を Fig.4-2 に示す。いずれの加熱法においても、室温から約 120 °C まで直線的に温度が上昇し、続いて時間の経過とともに単調に 350 °C まで昇温が進みながら原料溶液が蒸発し、中間生成物を經由して CuO 粉末と NO<sub>x</sub> ガスに分解される。MHH 法および IR 法のいずれの加熱法においても、加熱装置の出力の増加に伴い、設定温度 350 °C に到達するまでの必要な時間が短縮することを確認した。本結果は、様々な加熱法において、加熱装置の出力を変化させることにより加熱速度の制御が可能であることを意味している。



(a) Microwave hybrid heating



(b) Infrared heating

**Fig.4-2 Changes in temperature with heating time for IR and MHH methods**

各加熱法における加熱速度と生成した CuO 粉末の質量中位径の関係を **Fig.4-3** に示す。CH 法においては、電気ヒータの出力が 80 W と比較的小さいため、高い加熱速度で脱硝することができなかった。しかしながら、徐々に脱硝が進行したことにより、CuO 粒子の質量中位径は約 40  $\mu\text{m}$  と最も大きく、他の加熱法に比べて顕著に粒子が成長した。

IR 法は MW 法と同様に遠隔加熱であるが、赤外線は対象物の表面で吸収され、熱伝導により全体が加熱されるため、CH 法と同様の外部加熱となる。IR 法においては、加熱速度が減少するに従い、CuO 粒子の質量中位径は 20  $\mu\text{m}$  から 35  $\mu\text{m}$  に単調に増加した。さらに、

CH法とIR法において、両加熱法で生成した全てのCuO粒子の質量中位径は単一の相関線により表されることが明らかとなった。この結果は、CuO粉末の成長は、外部加熱の場合には加熱法には依存せず、加熱速度にのみ依存し、また、粒子の成長は類似する機構により進行することを示唆している。

一方、MW法においては、加熱速度の増加により、CuO粉末の質量中位径は約14 μmまで徐々に減少した。しかしながら、CuO粉末の質量中位径は、いずれの加熱速度においても約10~20 μmの範囲であり、他の加熱法に比べて小さく、加熱速度の依存性が少なかった。この結果は、マイクロ波加熱によりCuO粉末の質量中位径を顕著に減少させることが可能であることを示している<sup>10,14,15</sup>。さらに、マイクロ波加熱による加熱を行っているMHH法により得られたCuO粉末の質量中位径は、加熱速度が減少するにつれて増加し、MW法とIR法の間が存在しており、外部加熱であるIR法のデータとほぼ平行の値が得られ、MW法よりもIR法により近い結果となった。MW法に低出力の電気加熱装置と断熱材を付加することにより、マイクロ波照射による生成粒子の粒子径の減少効果が消失することが明らかとなった。この原因として、MHH法では、MW法に比べて所定の加熱速度に達するために必要なマイクロ波出力が、断熱材や電気ヒータの補助加熱の影響により低減されるため、MHH法の方が、MW法に比べて相対的に外部加熱である電気ヒータのCuOの粒子成長への寄与が増加したと考えられる。

さらに、加熱速度の増加は、全ての加熱法において粒子径の成長を妨げることを確認した。

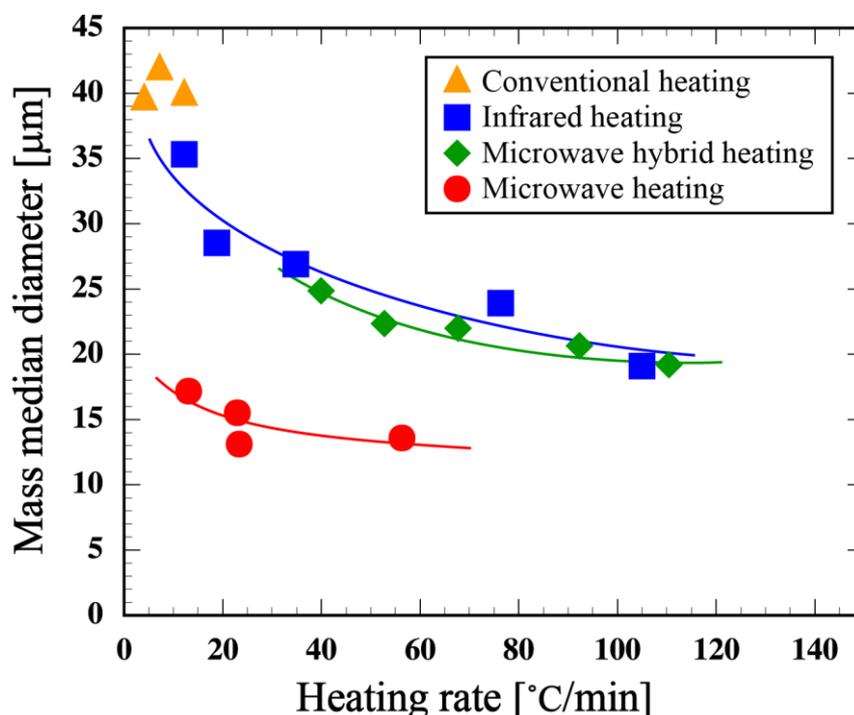


Fig.4-3 Relationship between the heating rate and the mass median diameter of CuO powders

#### obtained using various heating methods

各加熱法において生成した CuO 粒子の平均結晶子径と各加熱速度の関係性を表したものを Fig.4-4 に示す。Fig.4-3 において、質量中位径は加熱法および加熱速度のいずれにも依存性を示すことが確認されているが、平均結晶子径は加熱法には依存せず、単一の相関線で表されることがわかる。この結果から、粒子の結晶レベルにおいて、MW 法と MHH 法でそれぞれ生成した粒子に大きな差は無いと考えられる。加熱速度が増加するにつれて平均結晶子径は徐々に減少し、約 60 °C/min で最小値となり、さらに加熱速度の増加に伴い、増大する結果となった。この現象は以下の理由により説明することができる。加熱速度の増加は、CuO の核生成を促進し、生成する CuO の結晶核の数を増加させると考えられる<sup>17</sup>。従って、加熱速度の増加は、結晶子径の減少をもたらす。一方、さらなる加熱速度の増加は、粒子の形成反応における平均温度を上昇させるため、結晶成長速度もまた増加し、結晶子径の増加をもたらすと考えられる<sup>18,19</sup>。このように、平均結晶子径は、上述した 2 つの加熱速度の効果の競合関係により決定される。

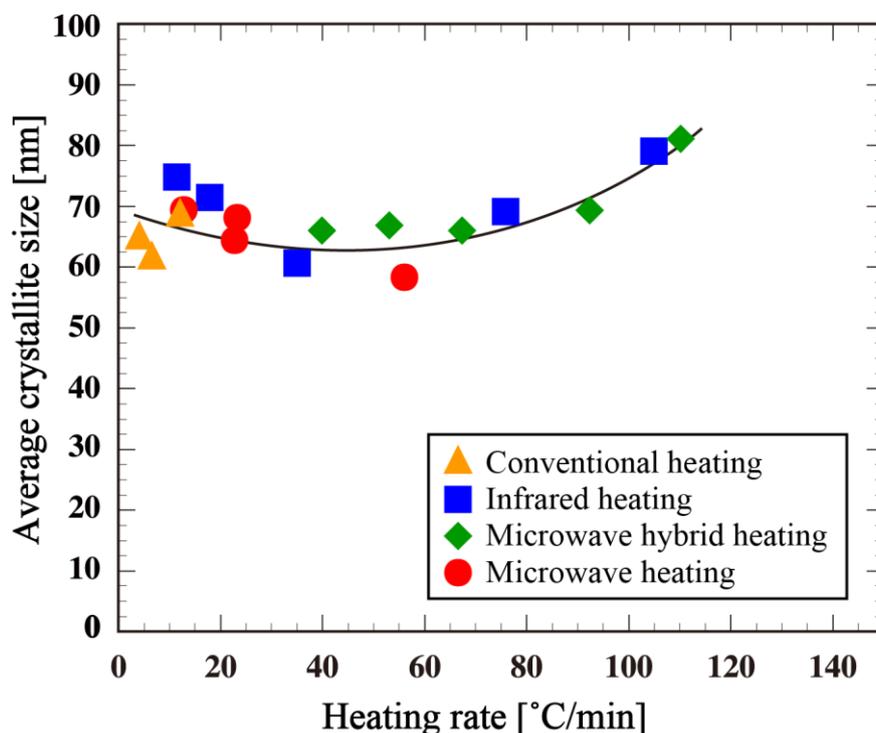


Fig.4-4 Relationship between the heating rate and the average crystallite size of CuO powders obtained using various heating methods

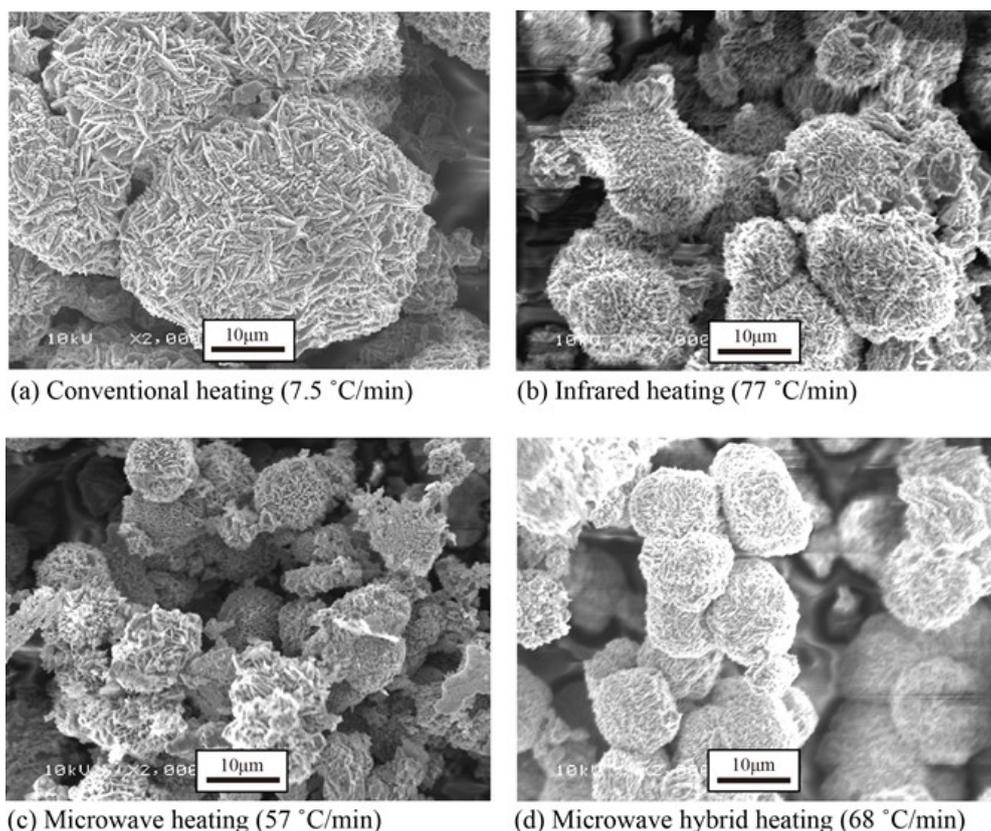
各加熱法において約 60~80 °C/min のほぼ同等の加熱速度で生成した CuO 粒子の形態、粒子形状、表面状態および粒度分布について評価した。ここで、CH 法は加熱速度が非常に低かったため、7.5 °C/min の加熱速度で得られた粒子を評価した。

各加熱法により生成した CuO 粒子の SEM 画像を Fig.4-5 に示す。Fig.4-5(a)は CH 法により非常に低い加熱速度で得られた粒子であり、粒径 30  $\mu\text{m}$  以上の比較的球形の凝集粒子となっており、表面は花弁状の細長い突起で覆われていることが明らかとなった。粒子形態は、Volanti らにより報告されている花状構造の CuO ナノ粒子に近い形状を示した<sup>15</sup>。

Fig.4-5(b)は IR 法により得られた CuO 粒子の粒径は約 20  $\mu\text{m}$  であり、少量の僅かに不規則で塊状の粒子と主要な比較的球形の粒子により構成される。粒子の表面粗さは Fig.4-5(a)に示す CH 法により生成した粒子と同程度であった。

一方、Fig.4-5(c)に示すように、MW 法により得られた粒子は、粒径約 10  $\mu\text{m}$  以下であり、Fig.4-5(a)の CH 法および Fig.4-5(b)の IR 法ではほとんど見られなかった非球形で不規則な粒子を主に構成されている。CH 法や IR 法で観察されるような粗大な粒子は見られなかった。これらの結果は、マイクロ波照射は、生成する粒子の粒径の減少を引き起こすが、粒子形状および表面の不規則性および無秩序性を高めることを示唆している。

Fig.4-5(d)に示す MHH 法により得られた粒子は、大部分が球形であり、粒径約 15  $\mu\text{m}$  の非常に滑らかな表面を有する凝集粒子であった。不規則で塊状の粒子は僅かであった。この理由については、後述の 4.3.2 数値シミュレーションにおいて議論する。

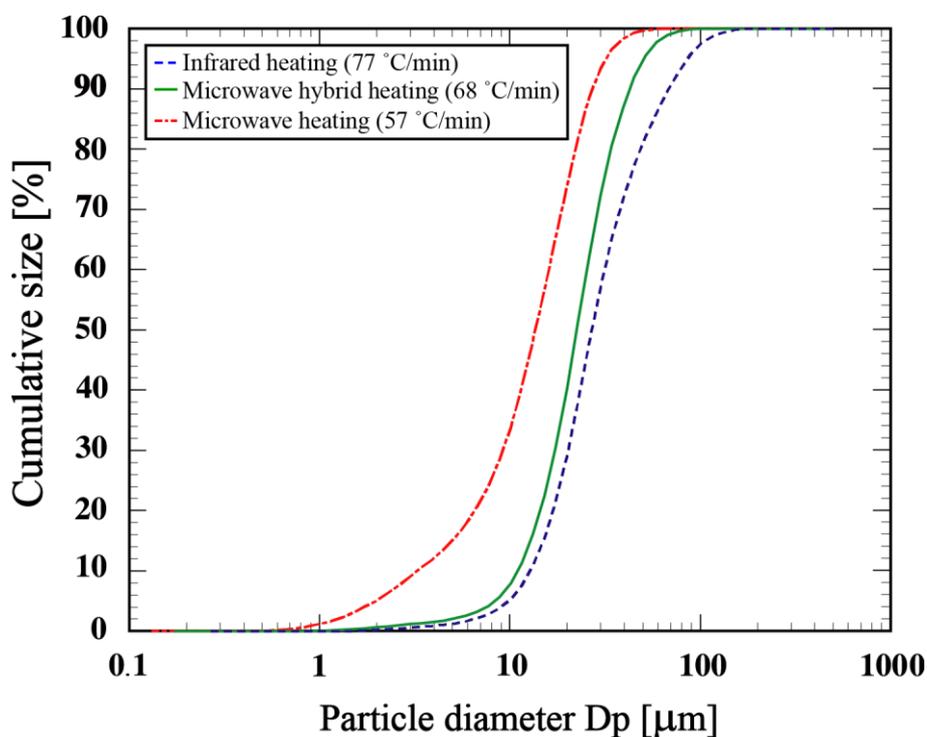


**Fig.4-5 SEM images of CuO particles synthesized using various heating methods**

Fig.4-5(a)-(d)で示した各加熱法により得られた CuO 粉末の積算篩下分布を Fig.4-6 に示す。

Fig.4-3 で見られるように，MW 法により得られた粉末の質量中位径は約 14  $\mu\text{m}$  であり，他の加熱法に比べて非常に小さかった．MW 法により得られた粉末は粒径 10  $\mu\text{m}$  以下の微小な粒子が約 30%含まれていた．一方，IR 法と MHH 法により得られた粉末では，その割合は約 5%であった．MHH 法により得られた粉末の質量中位径は IR 法に比べてわずかに小さいが，MHH 法と IR 法とのわずかな質量中位径の差は，粒径が増加するにつれて拡大する．この結果は，MHH 法は，MW 法に比べて微細な粒径の粒子の生成割合が低下するとともに，IR 法よりも生成物中の比較的粒径の大きな粒子の生成割合が低下することを意味している．従って，MHH 法は生成粉末の粒度分布をシャープにすると言える．

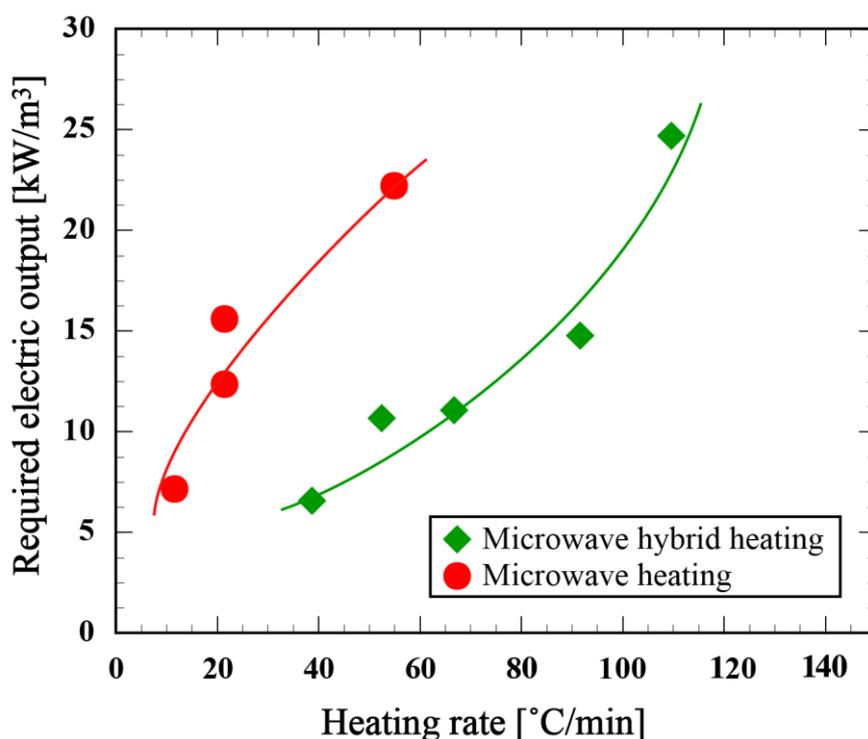
MHH 法，IR 法および MW 法により得られた生成粉末の粒度分布の幾何標準偏差は，それぞれ 1.8，1.95，および 2.3 であった．この結果は，リアクタ内の温度分布と任意の加熱速度を得るためのマイクロ波出力の減少に起因すると考えられる．この理由については，後述の 4.3.2 数値シミュレーションにおいて議論する．



**Fig-4-6 Cumulative size distribution of CuO powders obtained using various heating methods**

エネルギーの効率性の観点から MHH 法の特徴について議論する．加熱速度と MW 法および MHH 法の各装置の総出力との関係を Fig.4-7 に示す．両者のケースにおいて，加熱速度の増加に従って，総出力は単調に増加する．MW 法では，MHH 法と同じ加熱速度を得るために常に 2 倍以上のエネルギーが必要であることがわかる．断熱材や電気ヒータの補助加熱の影響により MW 法に比べて MHH 法では任意の加熱速度を達成するためのマイクロ

波出力が減少したことに主に起因している。この結果は、MHH法は、MW法に比べてエネルギー効率が向上することを示している。従って、MHH法では、電気ヒータによる補助加熱と断熱材による断熱効果、さらにそれら機器の設置による電磁界分布の変化等により、MW法に比べてエネルギー効率が最適化されることがわかる。



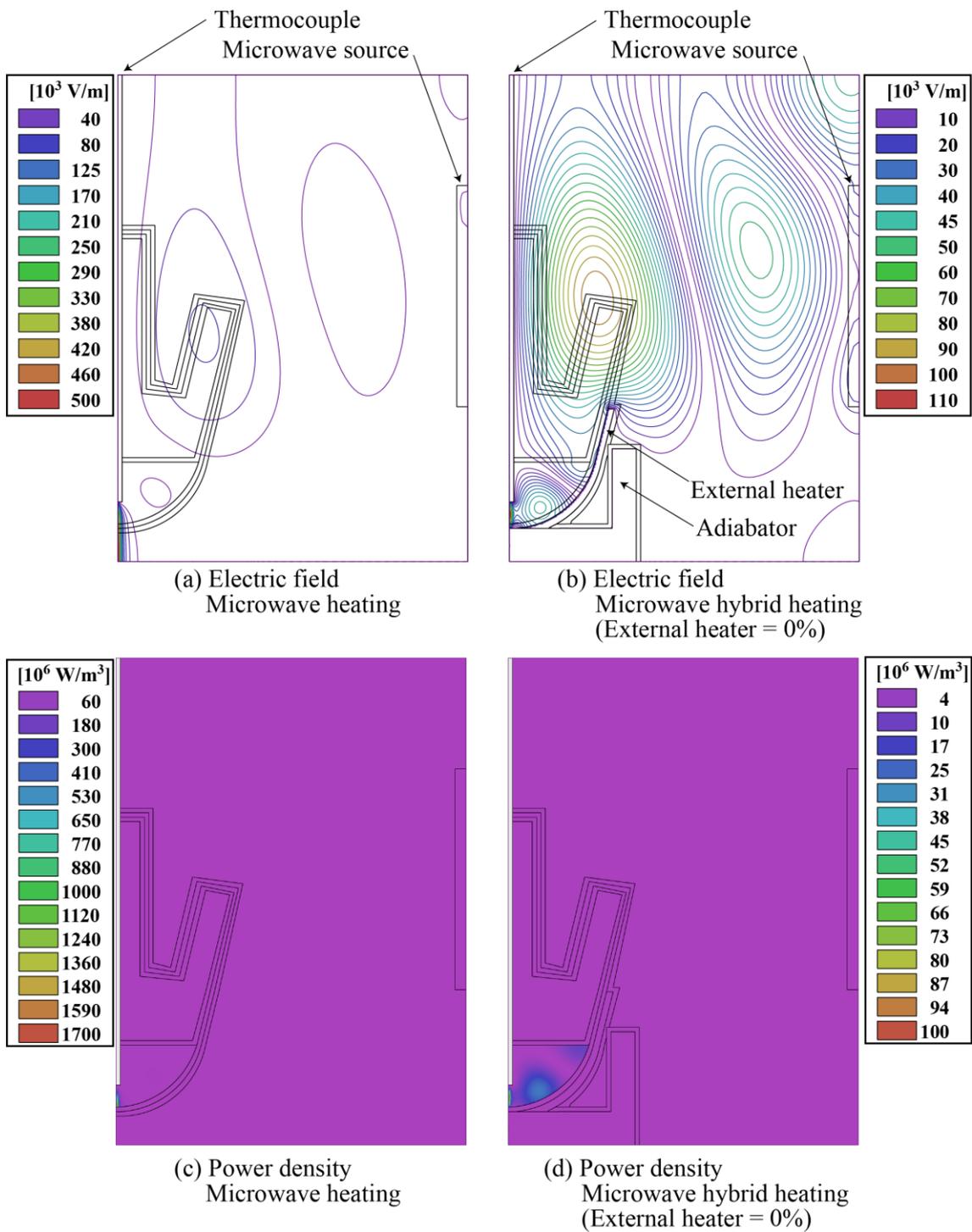
**Fig.4-7 Relationship between the heating rate and the required electric output for the MW and MHH methods**

#### 4.3.2 マイクロ波加熱法およびハイブリッド加熱法の数値シミュレーション

Fig.4-6において、MW法により得られたCuO粉末は粒度分布の幾何標準偏差が最も大きい結果が得られている。さらに、Fig.4-7において、MHH法は、MW法に比べてより高いエネルギー効率を有することが示されている。これらの事実は、両者のマイクロ波照射による温度分布の違いに起因すると考えられる。従って、これらの条件における温度分布について、数値シミュレーションによる解析を行った。

リアクタ内のCuO粉体層をMW法およびMHH法で加熱した条件における数値シミュレーションにより得られた電界強度分布と電力密度分布をFig.4-8に示す。Fig.4-8(a)および(c)において、MW法では電界分布がリアクタ中心下部に局所的に集中することを前章にて明らかにした<sup>12</sup>。電力密度分布もまた同様の傾向を示した。電力密度分布は対象物のマイクロ波エネルギーの吸収を表しており、CuO粉体層の中心下部が選択的に加熱されていることを示している。

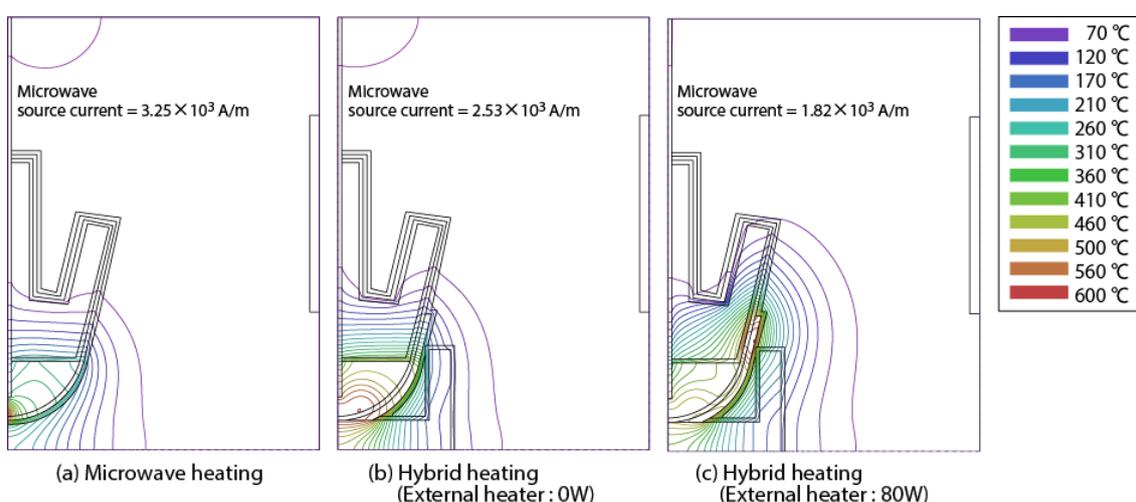
一方, Fig.4-8(b)および(d)に示すように, MHH 法においては, リアクタ全体において電界強度が MW 法に比べて比較的強くなっており, 電力密度の高い領域が CuO 粉体層の周縁部に拡大している. マイクロ波は断熱材と電気ヒータの表面を透過できないため, マイクロ波照射はリアクタの下半分に抑制される. そのため, 電界分布に顕著に効果が現れ, マイクロ波により加熱できる高温領域の拡大を引き起こしたと考えられる<sup>13</sup>. 温度分布はリアクタ中心下部の熱電対の先端部温度を 600 °C として上述の電力密度分布を基にシミュレーションを行った.



**Fig.4-8 Simulated electric field strength and power density distributions in the microwave cavity for the MW and MHH methods**

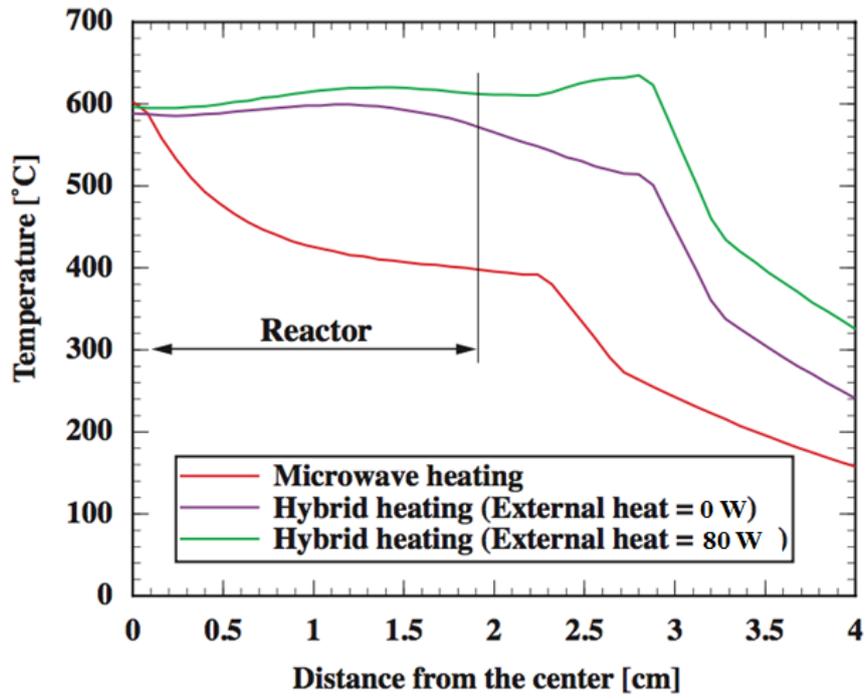
MW 法および MHH 法における CuO 粉体層の温度分布を **Fig.4-9** に示す. MW 法の温度分布においては, リアクタ中心下部に温度分布が狭く, 非常に高温の領域が見られる. しか

しながら, MHH 法では電気ヒータ表面周囲とリアクタ上部周縁部で高温の領域が拡大した. MW 法および MHH 法 (出力 0 W および 80 W) における解析結果のマイクロ波のソース電流は, それぞれ  $3.25 \times 10^3$  A/m,  $3.25 \times 10^3$  A/m および  $1.82 \times 10^3$  A/m であった. リアクタ中心の熱伝対の先端温度を  $600^\circ\text{C}$  に設定するために, 電流密度  $j_0$  を用いており, すなわち, MHH 法は, MW 法に比べて同じ温度を与えるために必要なマイクロ波エネルギーが低下し, 出力に対応する電流密度を低減させることができることがわかった. これは MHH 法が MW 法に比べてマイクロ波のエネルギー利用効率の向上が可能であることを示しており, Fig.4-7 の実験結果と定性的に一致する.

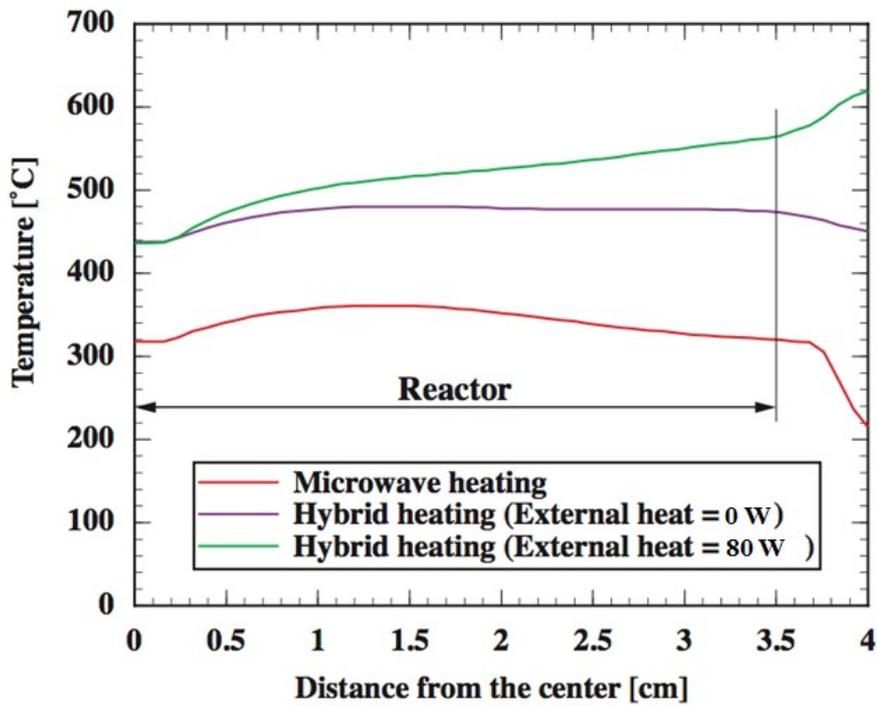


**Fig.4-9 Simulated temperature profile in the microwave cavity for the MW and MHH methods**

MW 法と MHH 法の温度分布の違いを明らかにするため, Fig.4-9 中のリアクタの上部と下部のラインに沿って半径方向の温度分布を評価した. 温度分布を Fig.4-10 に示す. Fig.4-10(a)のリアクタ下部の半径方向の温度分布においては, MW 法では中心部では  $600^\circ\text{C}$  であり, 径方向の温度が不均一であり, 周縁部に行くにつれて大幅に温度が減少し, 周縁部では約  $400^\circ\text{C}$  であった. 一方, MHH 法では, 温度分布が径方向に依存せず,  $600^\circ\text{C}$  で一定の分布であり, マイクロ波の出力を 0 W から 80 W に増加することに伴い, 外周部の温度が約  $590^\circ\text{C}$  から約  $610^\circ\text{C}$  にわずかに増加することが示されている. Fig.4-10(b)のリアクタ上部の断面温度分布においては, MW 法では約  $350^\circ\text{C}$  でほぼ一定であった. 一方, MHH 法では半径方向に進むに従って徐々に上昇し, (a)リアクタ下部と同様にマイクロ波の出力を 0 W から 80 W に増加することに伴い, 外周部の温度が約  $490^\circ\text{C}$  から約  $560^\circ\text{C}$  に増加した. これは, 補助加熱源である電気ヒータからの加熱とリアクタ壁面の断熱材の断熱効果によるものである. 従って, MHH 法によりリアクタ全体の温度分布の均一化およびマイクロ波のエネルギー効率が向上し, マイクロ波加熱条件が最適化されることを明らかにした.



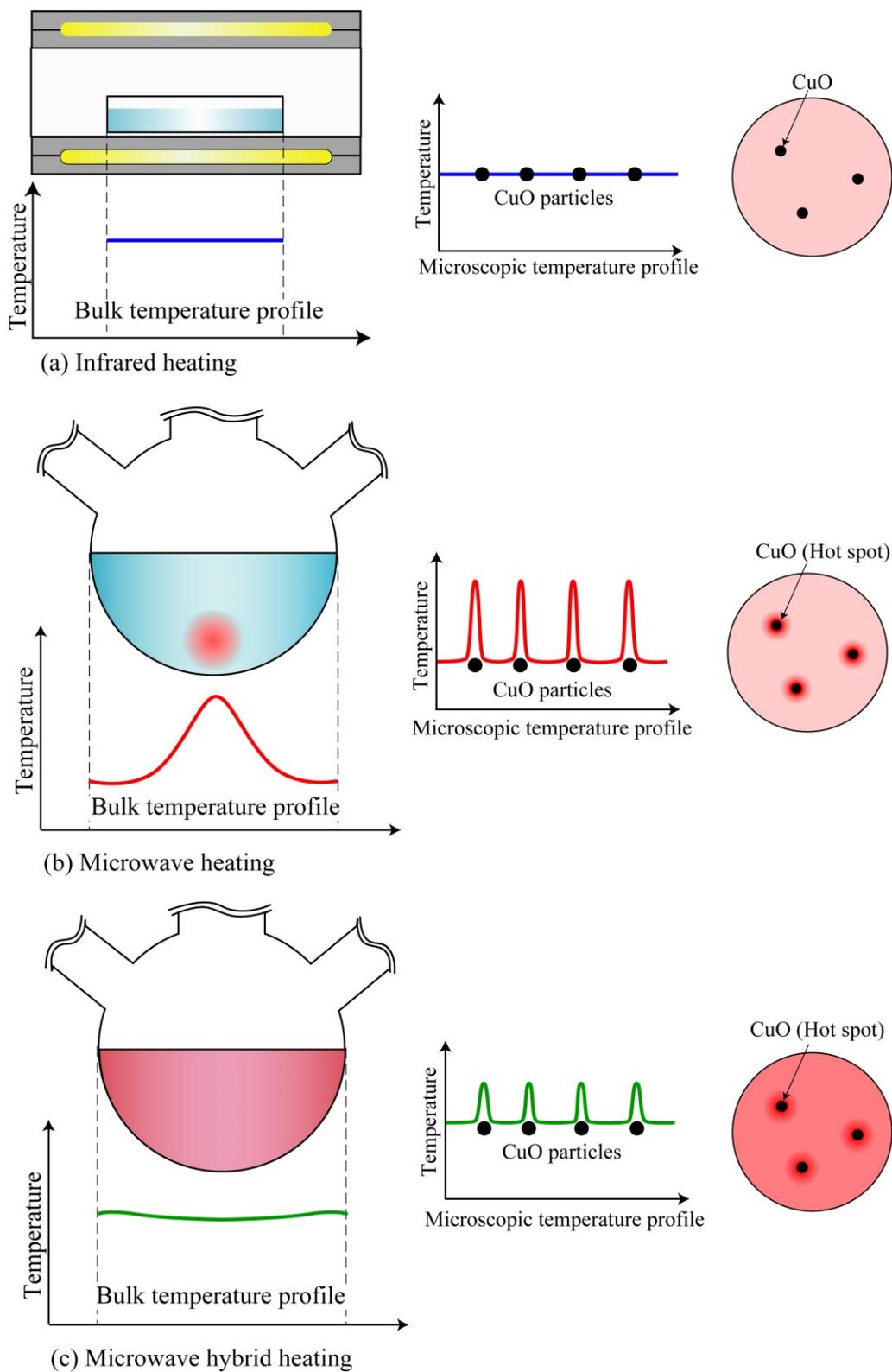
(a) Lower part



(b) Upper part

Fig.4-10 Relationship between the radius of the reactor and the temperature calculated by numerical simulations

生成粉末である CuO 粉末の形態に及ぼす加熱法の効果として、概念図を **Fig.4-11** に示す。IR 法においては、赤外線加熱において原料は両端で浅くかつ細くなっており、巨視的な温度分布は全体に均一であるとみなすことができる。明らかに微視的な不均一加熱は起こっていない。Fig.4-11 (b)に示すように、MW 法は、Fig.4-9 (a)および Fig.4-10 に示すように、リアクタの中心部で温度は最大となり、半径方向では指数関数的に低下する巨視的な温度分布を有する。さらに、既報において CuO 粉末のマイクロ波吸収量は中間生成物よりも高いことを明らかにした<sup>10</sup>。これは CuO 粒子がマイクロ波により容易に加熱できることを意味している。従って、微視的な観点から、MW 法は中間生成物中において CuO 粒子の周囲にホットスポットを形成していると考えられる。結果として、MW 法は、巨視的にも微視的にも不均一な温度分布を形成し、CuO 粒子の不均一な生成と成長を引き起こす。従って、MW 法では生成粉末がブロードな粒度分布であり、非球形で不規則な形状となると考えられる。Fig.4-11 (c)に MHH 法における巨視的および微視的な温度分布を示す。MW 法に類似し、MHH 法もまた微視的な温度分布は不均一であると考えられる。しかしながら、MHH 法は MW 法に比べて必要なマイクロ波エネルギーは少ないため、マイクロ波のアクセプタとして作用する CuO 粒子による熱の発生量は MW 法に比べて相対的に低下する。従って、MHH 法は MW 法において見られる強いホットスポットは形成されない。さらに Fig.4-9 (b) および Fig.4-10 に示すように、MHH 法はリアクタ内で約 600 °C の均一な温度分布となっている。巨視的および微視的な温度分布の均一性は、均一な粒子生成と粒子成長をもたらす。MW 法に比べて粒度分布がシャープになり、球形の粒子が得られる。



**Fig.4-11 Conceptual diagram of the bulk and microscopic temperature profiles formed by the microwave irradiation for the MW and MHH methods**

#### 4.4 まとめ

加熱法および加熱速度が  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  水溶液から生成される  $\text{CuO}$  粉末の形態に与える効果について明らかにした。さらに、この効果の理由について、IR 法、MW 法および MHH 法において数値シミュレーションを行い、リアクタ内の温度分布の違いを調査した。得られた結果を以下にまとめた。

- (1) 加熱速度の増加は、加熱法に依存せず、 $\text{CuO}$  粉末の質量中位径の減少をもたらす。マイクロ波照射により生成した  $\text{CuO}$  粉末の質量中位径は顕著に減少するが、MHH 法では、マイクロ波照射による粒径低減効果を顕著に弱めることができた。
- (2) 生成した  $\text{CuO}$  粉末の平均結晶子径は加熱法に依存せず、加熱速度の増加に従い最小径は徐々に減少した。
- (3) マイクロ波照射は生成した  $\text{CuO}$  粉末に不規則で無秩序な形状と表面をもたらす。各加熱法の中で最も粒度分布がブロードであった。一方、MHH 法は、各加熱法の中で最も滑らかな表面とシャープな粒度分布を有する  $\text{CuO}$  粒子を生成することができた。
- (4) MHH 法は MW 法に比べてより高いエネルギー効率を有する。シミュレーション結果により、断熱材の断熱効果と断熱材を設置したことによる電磁場分布の変化によるものであることが明らかとなった。結果として、MHH 法は低いマイクロ波出力でリアクタ全体を均一に加熱できる。
- (5) MW 法における不均一な温度分布と強いホットスポットの形成は、生成粉末のブロードな粒度分布と非球形で不規則な形状をもたらす。
- (6) MHH 法は均一な温度分布となり、強いホットスポットは有さないため、均一な粒子の生成と成長を引き起こし、シャープな粒度分布と球形粒子をもたらす。

#### 4.5 引用文献

- <sup>1</sup> G. Chen, W. Wang, A.S. Mujumdar; “Theoretical study of microwave heating patterns on batch fluidized bed drying of porous material” *Chem. Eng. Sci.* **Vol.56**, 6823-6835(2001)
- <sup>2</sup> A. Kelen, S. Ress, T. Nagy, E. Pallai-Varsanyi, K. Pintye-Hodi; “3D layered thermography method to map the temperature distribution of a free flowing bulk in case of microwave drying *Int. J. Heat and Mass Transfer*” **Vol.49**, 1015-1021(2006)
- <sup>3</sup> D.E. Clark, D.C. Folz, J.K. West; “Processing materials with microwave energy” *Mater. Sci. Eng. A* **Vol.287**, 153-158(2000)
- <sup>4</sup> A. Mondal, A. Upadhyaya, D. Agrawal; “Microwave and conventional sintering of 90W-7Ni-3Cu alloys with premixed and prealloyed binder phase” *Mat. Sci. Eng. A* **Vol.527**, 6870-6878(2010)
- <sup>5</sup> K. Fukui, M. Katoh, M. Saeki, T. Yamamoto, H. Yoshida; “Effect of packing fraction on indium tin oxide powder synthesis via a solid-phase reaction with microwave heating” *Chem. Eng. Sci.* **Vol.98**, 17-24(2013)
- <sup>6</sup> Y. Min, T. Wang, Y. Chen; “Microwave-assistant synthesis of ordered CuO micro-structures on Cu substrate” *Appl. Surf. Sci.* **Vol.257**, 132-137(2010)
- <sup>7</sup> C.H. Ma, T.T. Liu, L. Yang, Y.G. Zu, X. Chen, L. Zhang, Y. Zhang, C. Zhao; “Ionic liquid-based microwave-assisted extraction of essential oil and biphenyl cyclooctene lignans from *Schisandra chinensis* Baill fruits” *J. Chromatogr. A* **Vol.1218**, 8573-8580(2011)
- <sup>8</sup> S. Sithambaram, E.K. Nyutu, S.L. Suib; “OMS-2 catalyzed oxidation of tetralin: A comparative study of microwave and conventional heating under open vessel conditions” *Appl. Catal. A Gen.* **Vol.348**, 214-220(2008)
- <sup>9</sup> M. Tatlier, K.B. Cigizoglu, B. Tokay, A. Erdem-Senatalar; “Microwave vs. conventional synthesis of analcime from clear solutions” *J. Cryst. Growth* **Vol.306**, 146-151(2007)
- <sup>10</sup> K. Fukui, K. Arai, K. Kanayama, H. Yoshida; “Phillipsite synthesis from fly ash prepared by hydrothermal treatment with microwave heating” *Adv. Powder Technol.* **Vol.17**, 369-382(2006)
- <sup>11</sup> K. Fukui, K. Kanayama, T. Yamamoto, H. Yoshida; “Effects of microwave irradiation on the crystalline phase of zeolite synthesized from fly ash by hydrothermal treatment” *Adv. Powder Technol.* **Vol.18**, 381-393(2007)
- <sup>12</sup> K. Fukui, Y. Igawa, N. Arimitsu, M. Suzuki, T. Segawa, K. Fujii, T. Yamamoto, H. Yoshida; “Mechanism of synthesis of metallic oxide powder from aqueous metallic nitrate solution by microwave denitration method” *Chem. Eng. J.* **Vol.211-212**, 1-8(2012)
- <sup>13</sup> T. Segawa, K. Kawaguchi, K. Ishii, M. Suzuki, N. Arimitsu, H. Yoshida, K. Fukui; “Nickel oxide powder synthesis from aqueous solution of nickel nitrate hexahydrate by a microwave denitration method” *Adv. Powder Technol.* **Vol.26**, 983-990(2015)
- <sup>14</sup> A.K. Mondal, S. Chen, D. Su, K. Kretschmer, H. Liu, G. Wang; “Microwave synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and their lithium storage properties: A comparative study” *J. Alloy. Compd.* **Vol.648**, 732-739(2015)
- <sup>15</sup> D.P. Volanti, D. Keyson, L.S. Cavalcante, A.Z. Simoes, M.R. Joya, E. Longo, J.A. Varela, P.S. Pizani, A.G. Souza; “Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave” *J. Alloy. Compd.* **Vol.459**, 537-542(2008)
- <sup>16</sup> K. Wu, H.S. Park, M.W. Willert-Porada; “Pyrolysis of polyurethane by microwave hybrid heating for the processing of NiCr forms” *J. Mater. Process. Technol.* **Vol.212**, 1481-1487(2012)
- <sup>17</sup> M.W. Zhu, Z.J. Wang, Y.N. Chen, T. Kobayashi, R. Maeda; “Effect of heating rate on microstructure and electrical properties of sol-gel derived lead zirconate titanate film crystallized by rapid thermal annealing” *Thin Solid Films* **Vol.540**, 73-78(2013)
- <sup>18</sup> M. Gao, X. Wu, W. Liu; “The effect of heating rate on the structural and electrical properties of sol-gel derived Al-doped ZnO films” *Appl. Surf. Sci.* **Vol.257**, 6919-6922(2011)
- <sup>19</sup> D. Shen, N. Liu, C. Dong, R. Xiao, Catalytic solvolysis of lignin with the modified HUSYs in formic acid assisted by microwave heating” *Chem. Eng. J.* **Vol.270**, 641-647(2015)

## 第5章 マイクロ波熱重量分析装置の開発

### 5.1 はじめに

マイクロ波を用いた金属硝酸塩水溶液の脱硝反応機構を明らかにすることが求められているが、マイクロ波加熱脱硝法においては、マイクロ波の漏洩を防止するため、金属壁により閉じられたキャビティ内で実験を行う必要があることから、マイクロ波加熱中の *in-situ* での温度変化、物質の状態変化およびマイクロ波エネルギー吸収量の測定ができず、詳細な反応機構の解明は困難である。

マイクロ波加熱における金属硝酸塩水溶液の脱硝反応機構および金属酸化物の生成メカニズムを解明するため、マルチモード型のマイクロ波熱重量測定について報告がなされているが、マルチモード型においては、定在波の発生を防止するため、波長の3倍以上となるようキャビティ寸法としており、キャビティ内でのマイクロ波の減損が大きいことや、反射波の影響により、試料のマイクロ波吸収量を定量的に測定することは困難である<sup>1,2</sup>。

マイクロ波加熱における試料の反応を調べるため、導波管中に反応管と試料等を挿入しマイクロ波照射を行うシングルモード型のマイクロ波加熱装置を用いた研究が進められてきた<sup>3,4,5</sup>。Tsodikov らは、マイクロ波照射下でタールの転換を行った<sup>6</sup>。Einaga らは、COの酸化反応において用いられるヘロブスカイト型の触媒である  $\text{LaMnO}_3$  および  $\text{LaCoO}_3$  について、従来加熱では  $\text{LaCoO}_3$  の方が  $\text{LaMnO}_3$  よりも活性が高いが、マイクロ波照射下では、 $\text{LaMnO}_3$  が  $\text{LaCoO}_3$  と同等の活性を示すことを確認した<sup>7</sup>。Asakuma らは、塩化ナトリウム水溶液中へのエタノール添加により生成する塩化ナトリウムのナノ粒子の粒径をマイクロ波照射により制御可能であると報告している<sup>8</sup>。

シングルモード型マイクロ波加熱装置を用いた実験では、対象物の反応や測定手法等を考慮し装置体系を構築する必要があるが、金属硝酸塩水溶液のマイクロ波加熱脱硝においては、その反応機構の解明のため、新たな装置を設計・製作する必要がある。

金属硝酸塩水溶液のマイクロ波脱硝反応では、液相の硝酸塩水溶液から、液固混相の中間生成物を經由し、固相の金属酸化物に至るまでに相状態が変化するため、反応が複雑である。マイクロ波加熱による金属硝酸塩水溶液の脱硝反応機構を解明するため、本研究では新たに *in-situ* で温度変化、質量変化、マイクロ波吸収量をリアルタイムに計測可能なシングルモード型マイクロ波熱重量分析装置 (Microwave Thermogravimetry; MW-TG) を開発した。

本装置の開発にあたっては、装置の健全性を確認するため、サーモグラフィによる  $\text{CuO}$  ペレットの温度分布測定を行った。また、MW-TG においては導波管中の試料のマイクロ波加熱挙動をより詳細に評価する必要があるが、これまでの2次元円筒座標系では解析が困難であることから、新たに3次元直交座標系による数値シミュレーションによる温度解析を行い、実測値との比較評価を行った。

また、MW-TG における試料のマイクロ波吸収量の測定精度を確認するため、マイクロ波

照射時の試料のマイクロ波吸収効率を算出し、数値シミュレーションによる解析値を基に推定された誘電特性について、文献値との評価を行った。硝酸銅水溶液のマイクロ波加熱時の質量変化と中間生成物および最終生成物のマイクロ波吸収性について測定を行い、熱重量・示差熱分析 (TG-DTA) との比較評価により、マイクロ波加熱脱硝反応メカニズムの解明を行った。

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 マイクロ波熱重量分析装置

新規に開発したマイクロ波熱重量分析装置 (MW-TG) の外観写真を**Fig.5-1**、構造図を**Fig.5-2**に示す。本装置は主にマイクロ波発振器 (マグネトロン)、アイソレータ、電子天秤 (MC-1000, A&D, 秤量精度10 mg)、パワーモニタ (HP 437B, Hewlett Packard)、放射温度計 (JS-TMH91, Minori)、サーモグラフィカメラ (G100EX, Avio)、制御用コンピュータ (マイクロ波出力制御およびデータロガー)、マイクロ波減衰器 (ダミーロード) により構成される。試料は導波管 (L260 mm×W50 mm×H110 mm) に設置した。マグネトロンから発振された周波数2.45 GHzのマイクロ波は、導波管を一方向に伝送し、試料に一部が吸収され、吸収されずに通過した残りのマイクロ波はダミーロードに全て吸収され、熱に変換される。温度測定に際して、マイクロ波の熱電対先端部への局所集中が起こると試料のマイクロ波吸収性の測定に影響が出るため、放射温度計を使用した。

試料設置部の前後に設置したパワーモニタにより、マイクロ波電力量を測定し、両方の差から試料のマイクロ波吸収量を算出した。MW-TGでは、進行波のみが試料に照射されるため、従来のマルチモード加熱装置に比べて正確なMW吸収量の評価が可能となる。試料設置部はマイクロ波吸収性の低い断熱用のアルミナ板とテフロン製の支持棒により構成され、電子天秤によって秤量されており、マイクロ波加熱中の試料の質量変化をリアルタイムで測定することが可能である。

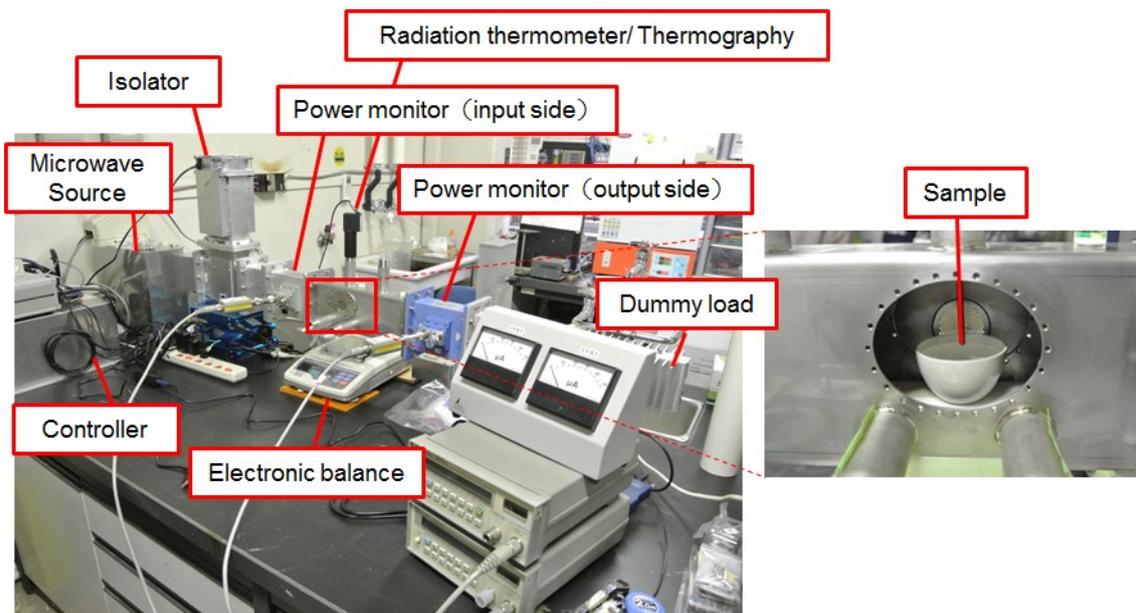


Fig.5-1 Photographs of the novel microwave thermogravimetric analysis apparatus

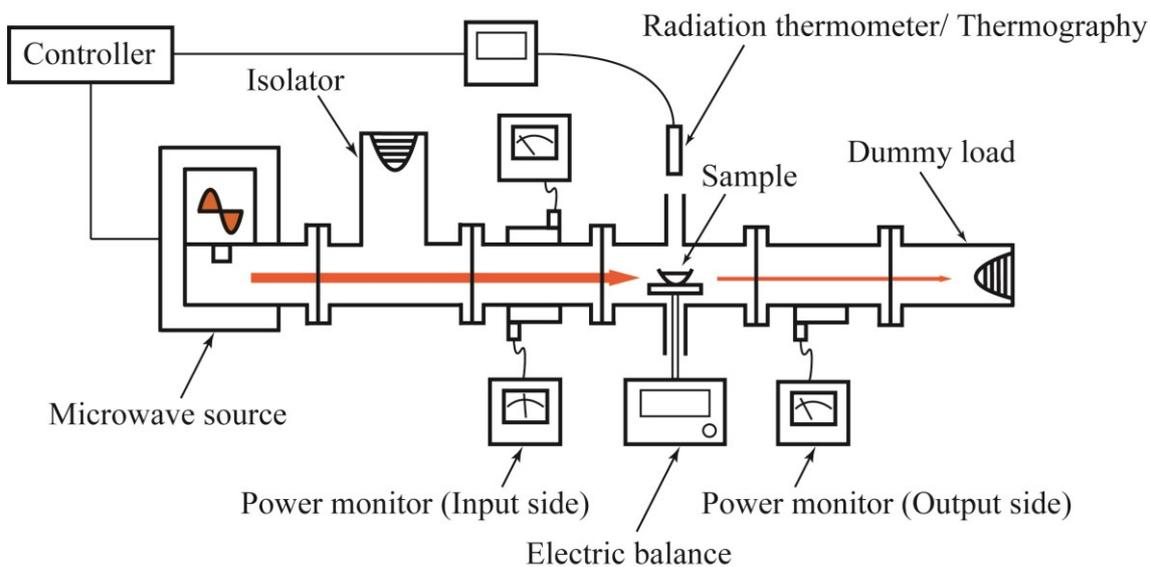


Fig.5-2 Schematic of the novel microwave thermogravimetric analysis apparatus

### 5.2.2 温度分布およびマイクロ波吸収効率の測定

温度分布の測定およびマイクロ波吸収効率の測定に CuO ペレットを使用した。CuO ペレットの外観写真を Fig.5-3, その特性を Table 5-1 に示す。CuO ペレットは, CuO 粉末(ACS, Sigma-Aldrich)を手押し成型器で圧縮成型し作製した。マイクロ波により 400 W の一定出力で加熱後, 700 °C で保持するよう制御した。

また、CuO ペレットのマイクロ波吸収効率 $\eta_{exp}$ は、In 側と Out 側のパワーモニタの電力差を用い、以下の(5-1)式から算出した。

$$\eta_{exp} = \frac{p_{in}}{p_{in}+p_{out}} \quad (5-1)$$

ここで、 $p_{in}$ は In 側のマイクロ波電力、 $p_{out}$ は Out 側のマイクロ波電力である。



**Fig.5-3 CuO pellet appearance**

**Table 5-1 Specification of CuO pellet**

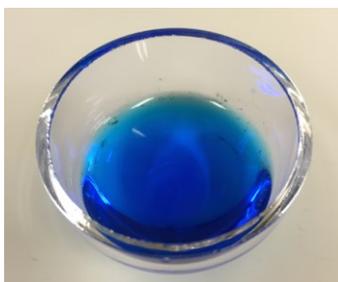
Parameters	Value
Mass (g)	7.9
Diameter (mm)	20.0
Height (mm)	8.8
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.78
Packing fraction, $\phi$ (-)	0.44

### 5.2.3 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 水溶液のマイクロ波加熱脱硝

試料として Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 試薬 4.0 g を蒸留水 4.0 g に完全に溶解させ 50 wt% の硝酸銅水溶液を調製し、石英るつぼに容れ、導波管の試料設置部に設置しマイクロ波加熱を行った。MW-TG の昇温速度は 0.25 °C/s となるようマグネトロンの出力を制御した。Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 水溶液の外観を **Fig.5-4** に示す。マイクロ波照射時の Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 水溶液の温度変化を放射温度計により測定した。また、質量変化を電子天秤により計測した。マルチモード装置では、リアクタ内の試料について、熱電対を用いて温度を測定したが、本装置では、試料上部に設けたポートから試料温度を測定する。試料から発生する水蒸気や NO<sub>x</sub> ガスの温度測定に与える影響を低減するため、発生した NO<sub>x</sub> ガスは別のポートから吸引した。

中間生成物および最終生成物の粉末 X 線パターンは、XRD (Rigaku, RINT-2000)を用いて

測定を行い, JCPDS ファイルにより結晶相を同定した.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  水溶液の熱重量分析は TG-DTA (Rigaku, TG-8120)を用いた. 重量測定の許容誤差は  $0.1 \mu\text{g}$  以内であった. 空気流量は  $100 \text{ mL/min}$ , 昇温速度は  $0.5 \text{ }^\circ\text{C/s}$  に設定した.



**Fig.5-4 Copper nitrate aqueous solution appearance**

### 5.2.2 数値シミュレーション

数値シミュレーションで用いた導波管内配置モデルを **Fig.5-5**に示す. マグネトロンのソース側からマイクロ波が入射され, 導波管を通り, 一部は試料に吸収され, 残りは全てダミーロード側に吸収される. また, アルミナ板の上に石英製プレートを設置し, その上に  $\text{CuO}$  ペレットを設置している. 導波管内の  $\text{CuO}$  ペレットの温度分布およびマイクロ波吸収効率について数値シミュレーションにより議論した. 数値シミュレーションに用いた計算式および物性値については, 第2章2.2.2の通りである.  $\text{CuO}$  のペレットの温度分布について, 3次元直交座標による数値シミュレーションを実施した. セルのサイズは  $1 \text{ mm}^3$  に設定し, セル数は合計で  $1,784,214$  個である. 本解析に用いた  $\text{CuO}$  ペレットの比誘電率  $\epsilon_r$ , 比誘電損失  $\epsilon_i$  の温度依存性のデータは文献値から引用した<sup>9</sup>.

$\text{CuO}$  ペレットのマイクロ波吸収効率  $\eta_{calc}$  は, 試料の吸収したマイクロ波電力とダミーロードが吸収したマイクロ波電力の電力差を用い, 以下の(5-2)から算出した.

$$\eta_{calc} = \frac{p_s}{p_s + p_d} \quad (5-2)$$

ここで,  $p_s$  は試料が吸収したマイクロ波電力,  $p_d$  はダミーロードが吸収したマイクロ波電力である.

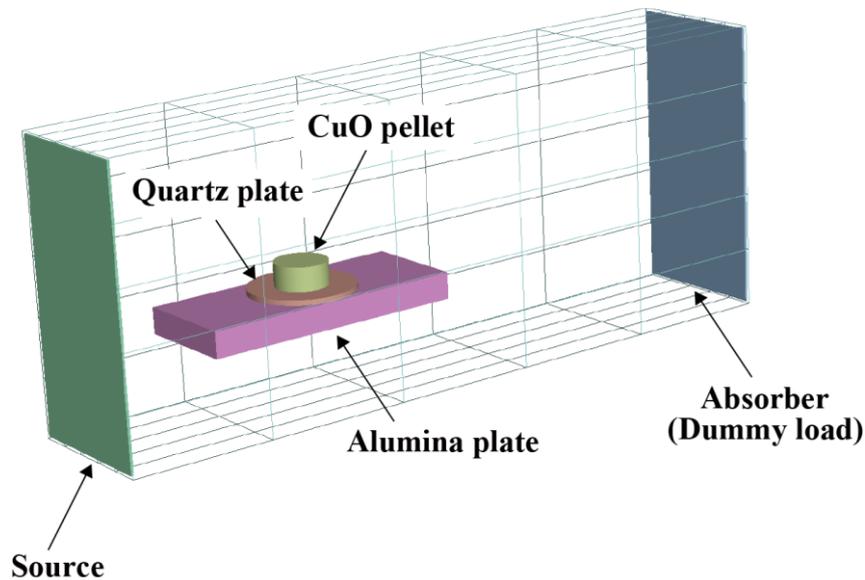


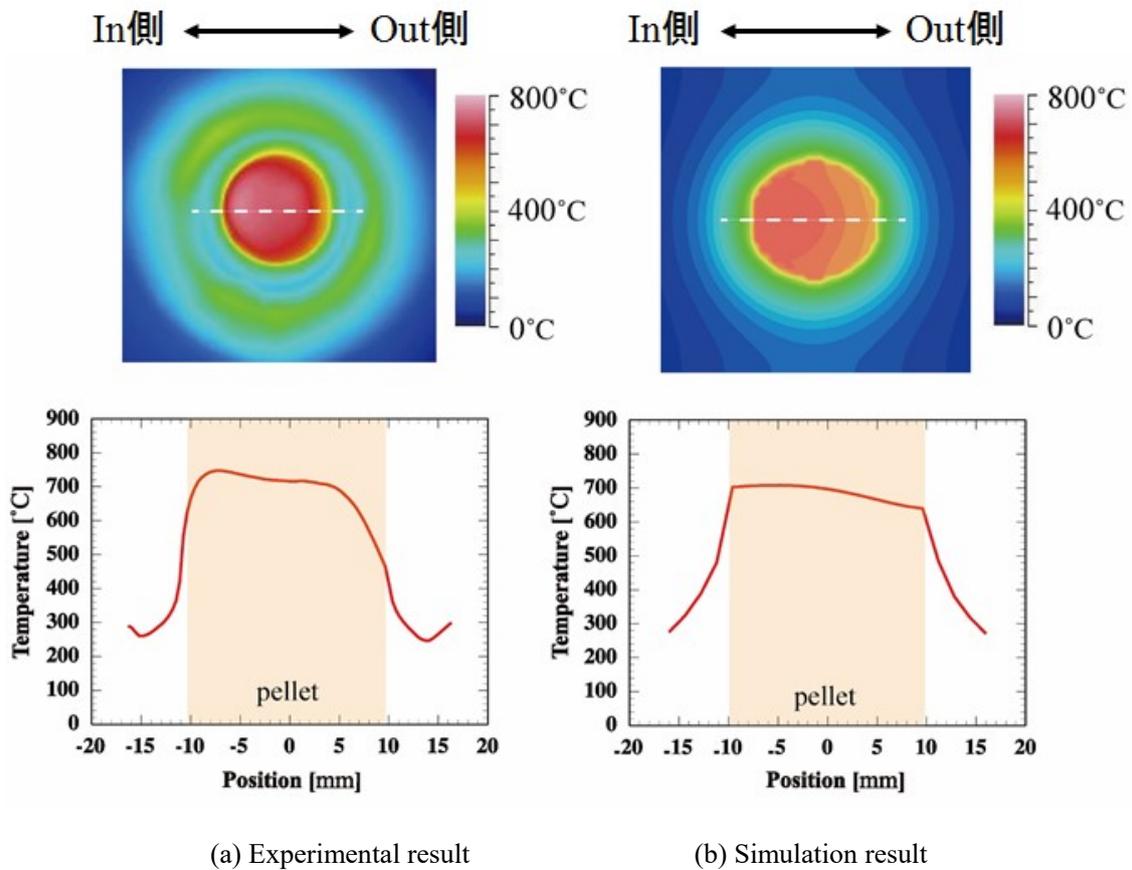
Fig.5-5 Simulation model of waveguide cavity

### 5.3 結果および考察

#### 5.3.1 CuO ペレットの温度分布

MW-TG 装置における試料中の温度分布を把握することは、装置性能の確認およびマイクロ波加熱特性の評価を行う上で重要となる。そのため、サーモグラフィによりマイクロ波照射中の CuO ペレットの温度分布測定を行うとともに、数値シミュレーションによる解析を行った。測定結果および解析結果を Fig.5-6 に示す。Fig.5-6(a)は、CuO ペレットの熱画像と白色の破線部分の温度分布である。CuO ペレットの温度分布において、In 側では約 750 °C、Out 側では約 700 °C であり、In 側の方が Out 側よりも高温であった。マイクロ波が入射する In 側では、CuO ペレットのマイクロ波吸収が増加し、Out 側のマイクロ波吸収量が減少すると考えられるため、MW-TG 内でマイクロ波が一方向に伝送することを示している。このことから、MW-TG において CuO のマイクロ波加熱を行う場合、試料内に温度分布が発生することが明らかとなった。

Fig.5-6(b)は数値シミュレーションによる CuO ペレットの温度分布である。CuO ペレットの温度分布において、In 側で約 700 °C、Out 側で約 640 °C であった。サーモグラフィにより観察された熱画像と同様に In 側の方が Out 側よりも高温となり、定性的に一致する傾向にあり、数値シミュレーションにより、CuO ペレットの温度分布を評価できることを確認した。



**Fig.5-6 Temperature distributions of CuO pellets for experimental and simulation results**

### 5.3.2 CuO ペレットの比誘電損失の評価

数値シミュレーションによるモデル計算により算出した CuO ペレットのマイクロ波吸収効率 $\eta_{calc}$  と比誘電率 $\epsilon_r$ および比誘電損失 $\epsilon_i$ の関係を **Fig.5-7** に示す. 比誘電率 $\epsilon_r$ を変化させることにより, マイクロ波吸収効率に対応する比誘電損失を求めることができる. 500 °C における CuO ペレットのマイクロ波吸収効率 $\eta_{exp}$ の実測値は 0.08 であり, 500 °C における CuO ペレットの文献値の比誘電率 $\epsilon_r$ は 3.94 であることから<sup>9</sup>, **Fig.5-7** から対応する比誘電損失 $\epsilon_i$ を算出することが可能である. 500 °C における CuO ペレットの比誘電損失 $\epsilon_i$ は5.6と推定でき, 文献値の比誘電損失 $\epsilon_i$ は 5.33 であることから, 実測値から推定された比誘電損失 $\epsilon_i$ と文献値がほぼ一致することを確認した.

以上の結果から, MW-TG により試料が吸収したマイクロ波電力を正確に測定可能であることが確認できた. さらに, 数値シミュレーションにより, 試料の比誘電損失の温度依存性を推定可能であることを確認した.

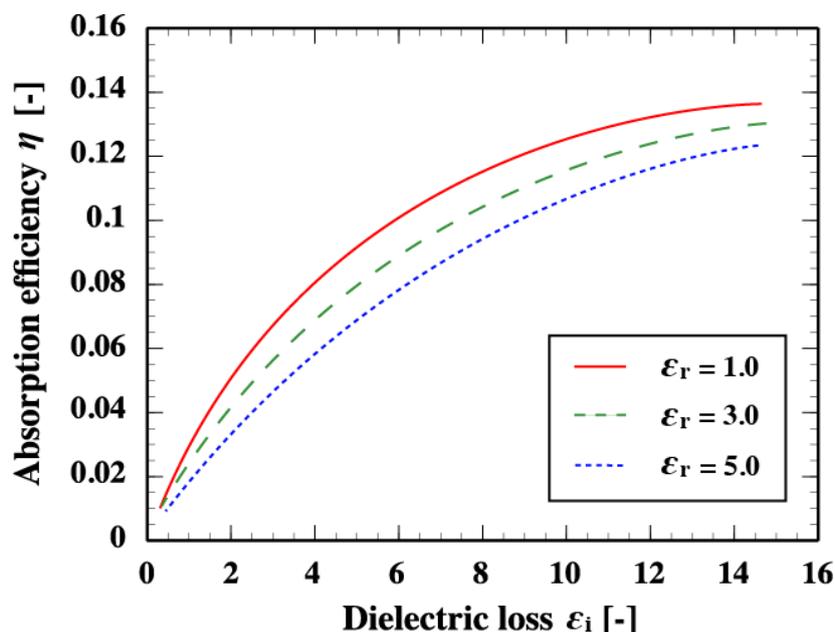


Fig.5-7 Relationship between dielectric constants, dielectric loss and absorption efficiency

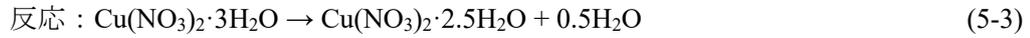
### 5.3.3 硝酸銅水溶液のマイクロ波熱重量分析

MW-TG により  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  水溶液のマイクロ波加熱脱硝を行い、粉末 X 線回折測定を行った。結晶構造を同定した結果を Fig.5-8 に示す。Fig.5-8(a)160 °C において、大部分は  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  のピークであり、低角側に僅かに  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  のピークが観察された。Fig.5-8(b)180 °C では、160 °C に比べて  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  のピーク強度が増加した。さらに Fig.5-8(c)200 °C では、 $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  のピーク強度が増大し、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  のピーク強度が顕著に低下した。これにより、約 160 °C までに  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  から  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  への転換が完了し、約 160 °C 以上で  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  から  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  への転換が開始し、約 200 °C までに  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  から  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  への転換が完了することが明らかとなった。

Fig.5-8(d)280 °C において、 $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  の強いピークとわずかに  $\text{CuO}$  のピークが見られ、 $\text{CuO}$  が生成していることが確認できた。Fig.5-8(e)350 °C では、ほとんどが  $\text{CuO}$  のピークであり、僅かに  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  のピークが見られた。これにより、約 280 °C 以上で  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  から  $\text{CuO}$  への転換が開始し、約 350 °C において  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  から  $\text{CuO}$  への転換が完了することが明らかとなった。XRD のピーク強度比から算出した各中間生成物および最終生成物の割合を Fig.5-9 に示す。マイクロ波加熱による脱硝反応の進行に伴い、硝酸銅水和物、硝酸銅水酸化物、酸化銅が順に生成することがわかる。 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  水溶液のマイクロ波加熱における脱硝反応は主に 3 つの過程に分類される。各反応過程について以下の反応 1~3 に示す。

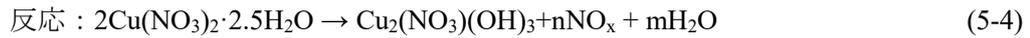
反応 1：水分の蒸発と水和水の一部の脱離が起こり，硝酸銅水和物が生成する。

温度範囲：R.T.～160 °C



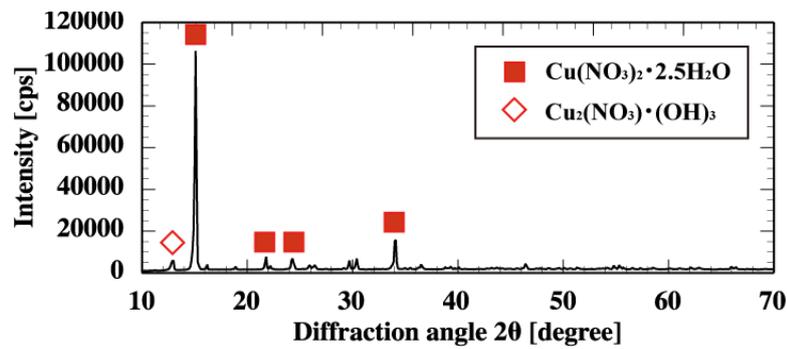
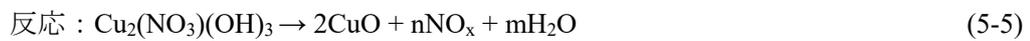
反応 2：水和水と硝酸基の一部の脱離が起こり，硝酸銅水酸化物が生成する。

温度範囲：160～200 °C

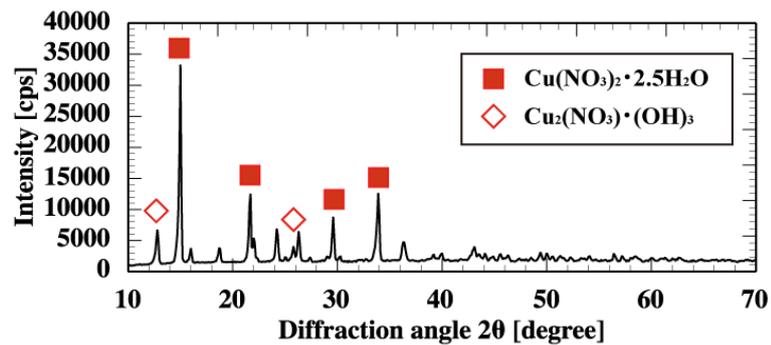


反応 3：結晶水および硝酸基が完全に脱離し，酸化銅が生成する。

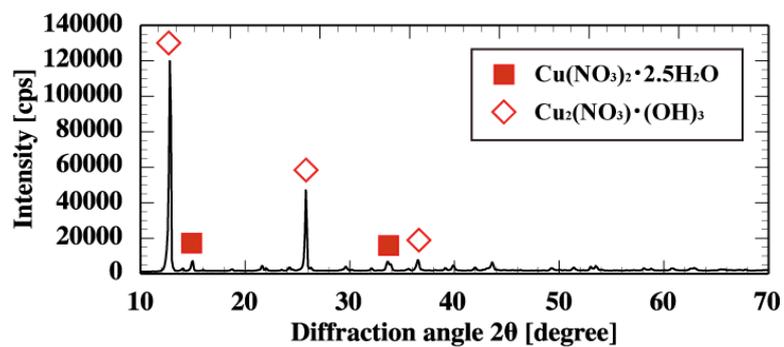
温度範囲：280～350 °C



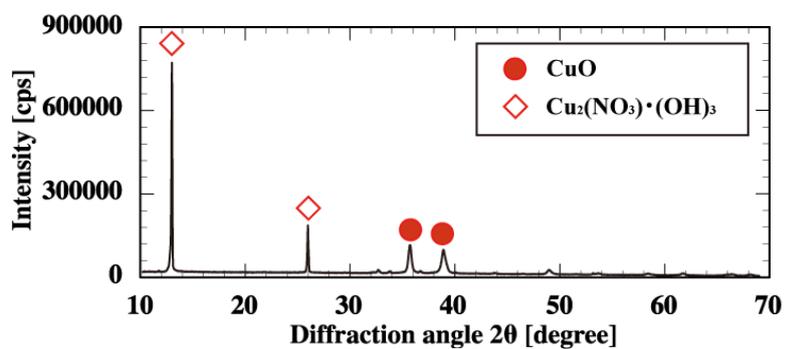
(a) 160 °C



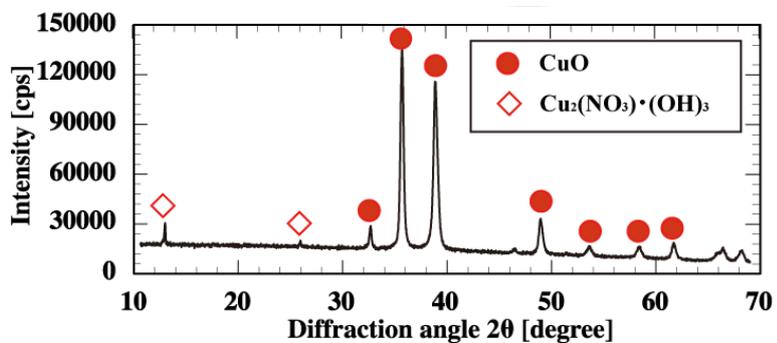
(b) 180 °C



(c) 200 °C



(d) 280 °C



(e) 350 °C

Fig.5-8 XRD peak patterns of the intermediates and the final product obtained from trihydrated copper nitrate aqueous solution for MW-TG

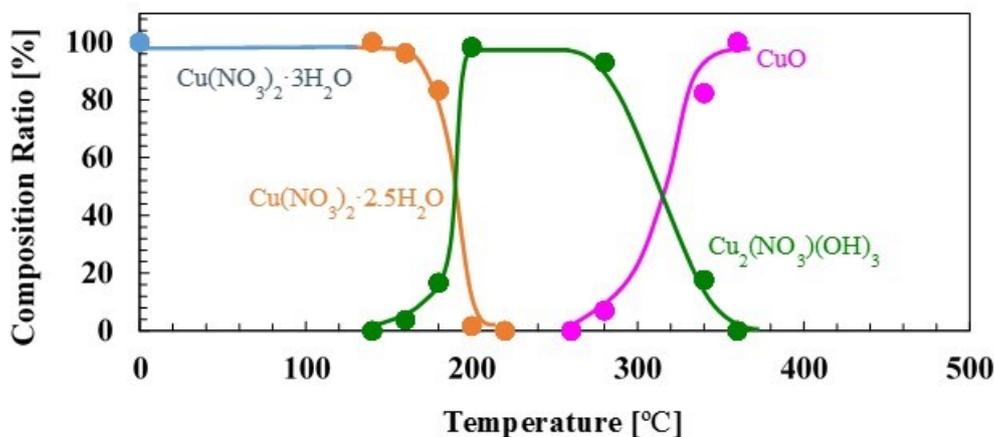


Fig.5-9 Change in composition ratio of the intermediate and the final product

マイクロ波照射時の温度と質量減量およびマイクロ波吸収電力の関係を Fig.5-10 に示す。質量変化について、マイクロ波加熱により、昇温が進むに従い、約 140 °C から約 200 °C まで質量が急激に減少した後、約 200 °C から約 300 °C の範囲で質量の減少速度が低下し、徐々に質量減少が続いた後、約 300 °C から約 320 °C まで再度質量の減少速度が増加し、約 320 °C 以上でなだらかに質量が減少し、ほぼ定常状態に達した。

マイクロ波吸収電力について、XRD 測定の結果から、約 160 °C のピークは  $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、約 210 °C の急峻なピークは  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ 、約 300 °C のブロードなピークは  $\text{CuO}$  に起因すると考えられる。

約 220 °C から約 240 °C において、マイクロ波吸収電力は非常に低く、この温度範囲において  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  のマイクロ波吸収性が低下することを示唆している。第 2 章の中間生成物のマイクロ波加熱において、約 200 °C 付近においてマイクロ波吸収性の高い  $\text{CuO}$  が生成するまで加熱が進行しなかった原因と考えられる。そのため、本温度範囲において外部加熱等による補助加熱を行えば、マイクロ波加熱のエネルギー利用効率が向上すると考えられる。

約 220 ~ 320 °C におけるブロードなマイクロ波の吸収量のピークは  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  から  $\text{CuO}$  に転換する際の必要なエネルギー量を示していると考えられる。このブロードなピークのエネルギー量は 602 J/g と算出された。MW-TG で温度変化、質量変化およびマイクロ波吸収電力のリアルタイム測定を行うことにより、マイクロ波加熱脱硝における中間生成物の生成反応を詳細に評価することが可能である。

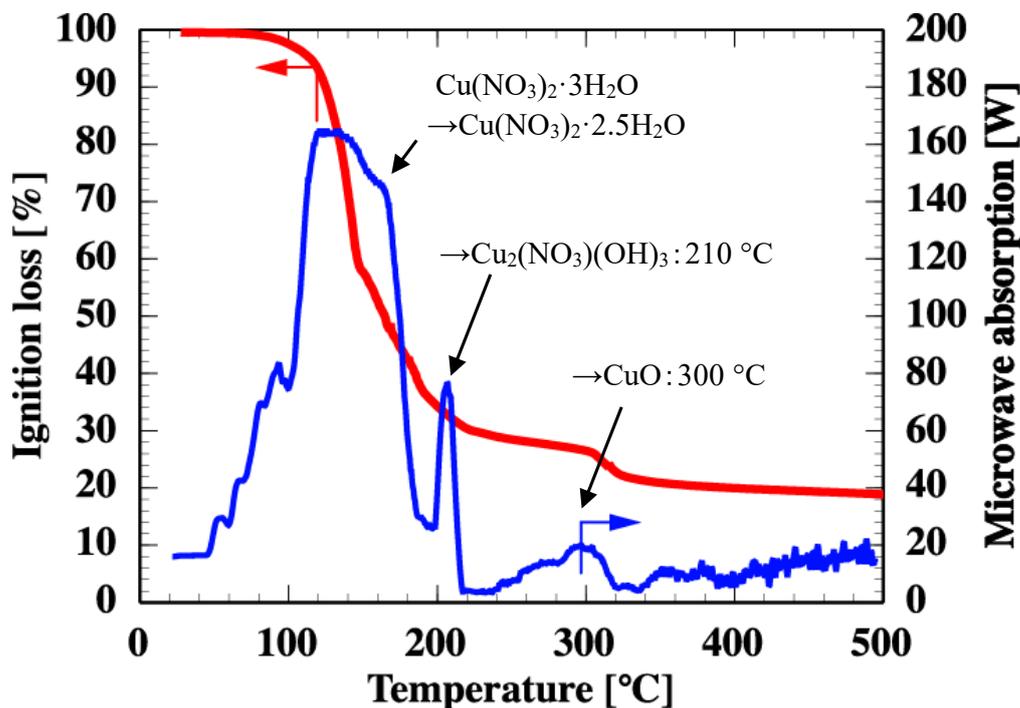


Fig.5-10 Change in ignition loss and microwave absorption with temperature

マイクロ波加熱による硝酸銅水溶液の脱硝反応と通常加熱における脱硝反応を比較評価するため、TG-DTA 測定を行った。Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 水溶液 50 wt%を昇温速度 0.5 °C/s で加熱した時の強熱減量と温度の関係を Fig.5-11 に示す。

TG について、加熱の進行により、約 60 °C から急激に質量が減少し、約 200 °C で減量速度が緩やかになり、約 220 °C で再び減量速度が増加した後、約 260 °C で定常となった。TG と MW-TG における最終生成物の質量割合はそれぞれ一致することを確認した。TG と MW-TG の結果を比較すると、質量減量曲線はそれぞれ同じ傾向を示しているが、TG では MW-TG に比べて減量開始温度と定常状態に達する温度が低温側にシフトした。

DTA について、質量減少の見られた温度範囲付近に、重複する 2 つの吸熱ピークが確認された。240 °C の吸熱ピークは Cu<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(OH)<sub>3</sub> の生成反応、255 °C の吸熱ピークは CuO の生成反応を示していると考えられる。Cu<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(OH)<sub>3</sub> と CuO の生成温度差は約 15 °C であり、それぞれの反応が非常に近い温度範囲で近接して起こることが明らかとなった。MW-TG では、TG-DTA に比べて、Cu<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(OH)<sub>3</sub> と CuO の生成温度の差が拡大する結果となった。マイクロ波加熱と通常加熱では、それぞれ反応の起こる温度範囲に差があり、これはマイクロ波加熱の特性特性に起因する現象であると考えられる。しかしながら、MW-TG において、約 160 °C 付近で発生する NO<sub>x</sub> ガスの影響等、試料の温度測定上の誤差が大きいと考えられることから、反応温度については、さらなる検討が必要と考えられる。

DTA により測定した CuO の吸熱ピークの面積から、CuO の生成に必要なエネルギー量は

533 J/g と算出され、MW-TG で測定した 602 J/g とほぼ同等の値であり、MW-TG により正確なマイクロ波吸収量が評価可能であることを確認した。粒子制御技術の開発やエネルギー利用効率の向上のためには、硝酸塩水溶液のマイクロ波加熱による金属酸化物の生成メカニズムの解明およびその際に要したエネルギー量の評価が必要である。MW-TG により、硝酸塩水溶液の脱硝反応時の試料のマイクロ波吸収量、マイクロ波吸収効率を評価することが可能であり、それらと生成した金属酸化物粒子との関係を詳細に評価することにより、最終生成物の粉末特性の向上とマイクロ波加熱の最適化に資すると考えられる。

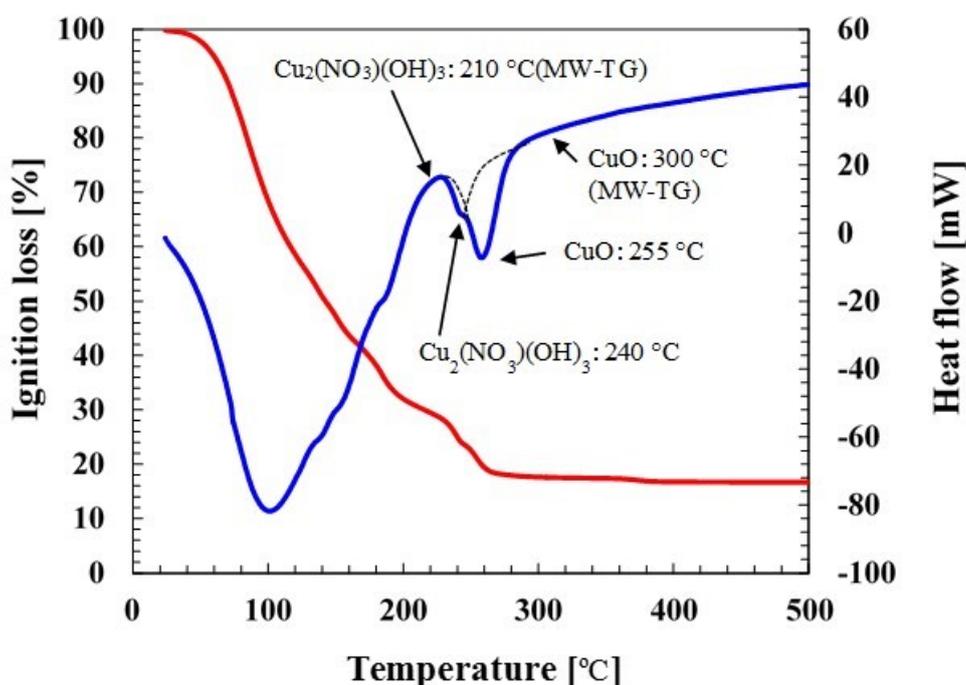


Fig.5-11 Change in heat flow with temperature of copper nitrate aqueous solution

#### 5.4 まとめ

新たに脱硝中の硝酸塩溶液の脱硝挙動を *in-situ* かつリアルタイムで質量、温度およびマイクロ波吸収エネルギーを同時に測定することを可能とする MW-TG 分析装置を開発した。本研究により得られた成果を以下に示す。

- (1) MW-TG により、CuO ペレットの正確な温度変化を計測可能であり、本装置の健全性を確認した。3次元数値シミュレーションにより CuO ペレットの温度分布を評価できることを確認した。
- (2) MW-TG により、CuO ペレットが吸収したマイクロ波電力を正確に測定可能であること

を確認した。さらに、3次元数値シミュレーションにより、試料の比誘電損失の温度依存性を推定可能であることを確認した。

- (3)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  水溶液の脱硝反応について、TG-DTA では、 $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  および  $\text{CuO}$  の生成反応が非常に近い温度範囲で近接して起こり、MW-TG では、温度範囲が拡大した。
- (4) MW-TG により、マイクロ波加熱による金属硝酸塩水溶液から金属酸化物への脱硝反応を詳細に解明および脱硝反応に必要なエネルギー量の評価が可能であり、最終生成物の粉末特性の向上およびマイクロ波加熱法の最適化に資すると考えられる。

## 5.5 参考文献

- <sup>1</sup> H.M. Williams, G.M.B. Parkes; “Active of a phenolic resin-derived carbon in air using microwave thermogravimetry” *Carbon* **Vol.46**, 1169-1172(2008)
- <sup>2</sup> G.M.B. Parkes, H.M. Williams; “Development of a microwave thermogravimetric analyser based on a multimode oven” *Rev. Sci. Instrum.* **Vol.76**, 065108-065108-7(2005)
- <sup>3</sup> S. Horikoshi, S. Matsuzaki, S. Sakamoto, N. Serpone; “Efficient degassing of dissolved oxygen in aqueous media by microwave irradiation and the effect of microwaves on a reaction catalyzed by Wilkinson's catalyst” *Padi. Phys. Chem.* **Vol.97**, 48-55(2014)
- <sup>4</sup> F. Benaskar, N.G. Patil, V. Engels, E.V. Robrov, J. Meuldijk, L.A. Hulshof, V. Hessel, A.E.H. Wheatley, J.C. Schouten; “Microwave-assisted Cu-catalyzed Ullmann ether synthesis in a continuous-flow milli-plant” *Chem. Eng. J.* **Vol.207-208**, 426-439(2012)
- <sup>5</sup> B. Toukoniitty, O. Roche, J.P. Mikkola, E. Toukoniitty, F. Klingstedt, K. Eranen, T. Salmi, D.Y. Murzin; “Ethyl pyruvate hydrogenation under microwave irradiation” *Chem. Eng. J.* **Vol.126**, 103-109(2007)
- <sup>6</sup> M.V. Tsodikov, G.I. Konstantinov, A.V. Chistyakov, O.V. Arapova, M.A. Perederii; “Utilization of petroleum residues under microwave irradiation” *Chem. Eng. J.* **Vol.292**, 315-320(2016)
- <sup>7</sup> H. Einaga, Y. Nasu, M. Oda, H. Saito; “Catalytic performances of perovskite oxides for CO oxidation under microwave irradiation” *Chem. Eng. J.* **Vol.283**, 97-104(2016)
- <sup>8</sup> Y. Asakuma, M. Miura; “Effect of microwave radiation on diffusion behavior of anti-solvent during crystallization” *J. Crystal Growth* **Vol.402**, 32-36(2014)
- <sup>9</sup> M. Samouhos R. Hutcheon I. Paspaliaris; “Microwave reduction of copper (II) oxide and malachite concentrate” *Miner. Eng.* **Vol.24**, 903-913(2011)

## 第6章 総括

本論文では、硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液からマイクロ波加熱脱硝法により MOX 燃料を製造するプロセスの最適化および粒子性状制御の開発を目的として、金属硝酸塩水溶液の模擬物質を用い、マイクロ波加熱実験を行った。マイクロ波加熱の最適化を目的とし、硝酸銅水溶液および硝酸ニッケル水溶液のマイクロ波加熱を行い、金属酸化物の生成メカニズムを明らかとした。また、マイクロ波アクセプタとしてカーボンや金属酸化物粒子を添加する手法を開発し、その有効性を確認した。カーボンを添加する手法では、硝酸銅水溶液において、加熱促進効果および酸化銅に対する還元効果を確認し、硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液のマイクロ波加熱後の還元工程を削減することが期待できることが示された。また、金属酸化物粒子を添加する手法では、酸化ニッケル粒子を硝酸ニッケル水溶液に添加し、脱硝が困難な硝酸ニッケル水溶液からコンタミネーションを伴うことなく、短時間で酸化ニッケルを生成することができ、さらに断熱材を用いることにより、酸化ニッケルへの脱硝率が向上することがわかった。これにより、マイクロ波アクセプタ添加したマイクロ波加熱法と断熱材の使用により、マイクロ波加熱法の最適化が可能であることを明らかとした。

粉末品質の向上のための粒子性状制御の開発を目的とし、マイクロ波加熱と電気ヒータを併用したハイブリッド加熱法の開発を行った。硝酸銅水溶液のハイブリッド加熱法により生成した酸化銅粉末は粒度分布がシャープであり、球形で表面が滑らかな良好な性状であることを確認し、加熱速度を調整することにより、粒子性状制御が可能であることを明らかにした。さらに、金属硝酸塩水溶液の脱硝反応メカニズムを解明するための手法として新たにシングルモード型熱重量分析装置の開発を行い、硝酸銅ペレットの温度測定およびマイクロ波吸収効率の測定を行い、装置の健全性を確認した。また、硝酸銅水溶液のマイクロ波熱重量測定を行い、金属硝酸塩水溶液のマイクロ波加熱による脱硝反応メカニズムの解明のために、有用な手法であることを確認した。

本論文における、各章の総括は以下の通りである。

### 第1章

我が国における原子力政策における現状を踏まえ、現行のマイクロ波加熱脱硝法の課題を示した。エネルギー資源に乏しい日本では、エネルギーの安定供給を目的として、核燃料サイクル技術に関する研究開発を進めている。核燃料サイクルを実現することにより、原子力エネルギーを準国産エネルギーとして長期間にわたり利用することが可能となる。核燃料サイクルにおける再処理工程において、使用済燃料から得られた硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液をマイクロ波加熱直接脱硝法により酸化ウラン・酸化プルトニウム混合酸化物粉末に転換している。マイクロ波加熱法は、生成する混合酸化物粉末の流動性が低いことや投入するエネルギーが非常に大きいことが課題となっている。そのため、マイクロ波加熱法の最適化および粉末品質向上のための粒子性状制

御法の開発を目的とした研究を行った。

## 第2章

マイクロ波加熱法の最適化を図ることを目的とし、マイクロ波加熱による金属硝酸塩水溶液から金属酸化物の生成メカニズムを解明するため、硝酸銅水溶液および硝酸ニッケル水溶液を用いて、マイクロ波加熱における脱硝反応過程、中間生成物および最終生成物のマイクロ波吸収性について評価を行った。硝酸銅水溶液のマイクロ波加熱脱硝においては、外部加熱と同様の脱硝反応過程で酸化銅粉末を生成することが可能である一方、硝酸ニッケル水溶液のマイクロ波加熱では、マイクロ波吸収性の低い中間生成物である硝酸ニッケル水酸化物が生成するため、270℃以上に加熱することができず、酸化ニッケルが生成しないことがわかった。

金属硝酸塩水溶液の加熱脱硝反応の最終生成物である金属酸化物は非常に高いマイクロ波吸収性を有していることから、金属硝酸塩水溶液から中間生成物への転換の完了と中間生成物から酸化物への有意な転換の開始との温度差が比較的小さい場合は、マイクロ波加熱により金属硝酸塩水溶液から金属酸化物を生成することが可能となることを明らかとした。数値シミュレーションによる温度分布解析は、リアクタの中心部から酸化銅が生成し同心円状に脱硝反応が進行する実験結果と定性的に一致する傾向にあり、マイクロ波加熱脱硝反応のメカニズム解明に対し数値シミュレーションが有効であることがわかった。また、マイクロ波加熱法の最適化のためには、リアクタ内の温度分布の均一性を向上することが必要であることを明らかにした。

## 第3章

マイクロ波アクセプタであるカーボンおよび金属酸化物の効果について検討した。硝酸銅水溶液のマイクロ波加熱脱硝において、アクセプタとしてカーボンを添加することにより、加熱が促進されるとともに、酸化銅の還元効果を明らかにした。カーボンの最適な添加量として、約3~4 wt%であることを確認した。本手法より、マイクロ波加熱脱硝法の最適化および硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液の再処理転換工程における三酸化ウランから二酸化ウランへの還元工程を削減することが期待できる。

また、マイクロ波加熱により脱硝が困難な硝酸ニッケル水溶液のマイクロ波加熱脱硝において、アクセプタとして酸化ニッケルを添加することにより、コンタミネーションを防止するとともに、そのアクセプタとしての効果により、最終生成物である酸化ニッケルを得ることが可能となることを確認した。さらに、リアクタ内の温度分布を均一化するため、リアクタ周囲に断熱材を設置した結果、試料の昇温速度が増加し、酸化ニッケルへの脱硝率を改善できることを確認し、数値シミュレーションにより断熱材が電磁界強度分布およびリアクタ内の温度分布に及ぼす影響を明らかにした。マイクロ波アクセプタの添加及び断熱材を使用する本手法により、マイクロ波加熱法を最適化することが可能であり、

硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液のマイクロ波加熱脱硝工程に対しても、本手法の適用により投入するエネルギーの低減，還元工程の削減が可能になると期待される。

#### 第4章

製品粉体の品質向上に資するため、粒子性状制御法の開発を目的とし、外部加熱である電気ヒータと内部加熱であるマイクロ波加熱を組み合わせたハイブリッド加熱法の開発を行った。金属硝酸塩水溶液の加熱脱硝において、加熱法および加熱速度が金属酸化物粒子に与える影響を評価するため、従来加熱法である電気ヒータ加熱，赤外線加熱，マイクロ波加熱，およびハイブリッド加熱法について、生成した酸化銅の粉末特性と必要なエネルギー効率を比較した。ハイブリッド加熱法により得られた酸化銅粒子は最も球形かつ滑らかな表面形態を有し、その粒径分布が最もシャープであり、良好な粉末特性を有することを確認した。ハイブリッド加熱法は、マイクロ波加熱法に比べて必要なエネルギー量を半減することが可能であり、加熱条件を最適化することが可能であることを確認した。また数値シミュレーションにより、ハイブリッド加熱は、マイクロ波加熱に比べて低マイクロ波出力においてもリアクタ内の温度分布の均一性が向上することを明らかにした。硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液についても、ハイブリッド加熱法により、生成するMOX粉末の粒子性状制御が可能となり、粉末特性の均一化や流動性の向上等の原料粉末の品質向上が期待される。

#### 第5章

マイクロ波加熱による金属硝酸塩水溶液の脱硝反応メカニズムを解明するための手法として、マイクロ波照射下の試料の温度，質量およびマイクロ波エネルギー吸収量の変化を *in-situ* で測定可能なシングルモード型のマイクロ波熱重量分析装置を新たに開発した。マイクロ波熱重量分析装置により、酸化銅ペレットの正確な温度変化およびマイクロ波吸収効率を計測可能であり、また、3次元数値シミュレーションにより解析された酸化銅ペレットの温度分布および酸化銅ペレットが吸収したマイクロ波効率は定性的に一致し、本装置の健全性を確認した。マイクロ波熱重量分析装置により計測された硝酸銅水酸化物および酸化銅が生成する温度範囲は、熱重量・示差熱測定により得られた各生成物が生成する温度範囲に比べて、温度範囲の差が拡大していることが示唆された。本装置により、マイクロ波加熱による金属硝酸塩水溶液の脱硝における中間生成物，最終生成物のマイクロ波吸収性の評価および金属酸化物の生成メカニズムの解明が可能となり、マイクロ波加熱の最適化および製品粉体の品質向上に資すると考えられる。

## 謝辞

本論文は筆者が広島大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 博士課程後期における研究成果をまとめたものであり、直接の御指導を頂いた広島大学大学院 工学研究科 微粒子工学研究室の福井国博教授、深澤智典助教におかれましては、御指導およびご鞭撻を頂き、深謝申し上げます。特に、福井国博教授には、本研究の遂行にあたり、成果の議論および、多大な御協力および御指導を頂きましたこと、ここに改めて深謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、広島大学大学院 工学研究科 熱流体材料工学研究室の矢吹彰広教授、および高分子工学研究室の中井智司教授、並びに微粒子工学研究室の石神徹准教授には、副査として、細部にわたり御指導を頂きましたこと、深謝申し上げます。

広島大学大学院 工学研究科 微粒子工学研究室の佐伯祐太氏、グリーンプロセス工学研究室の井川友介氏、濱場大周氏、微粒子工学研究室の中村陸氏に実験の御協力を頂きましたこと深く感謝致します。

マイクロ波加熱法の研究を進めるにあたり、基礎的・科学的な考え方について、藤井寛一茨城大学名誉教授におかれましては、公私ともに多岐に渡り御指導および御鞭撻を頂きましたこと深く感謝申し上げます。マイクロ波脱硝・混合・転換一元化処理技術開発のプロジェクトに係り、広島大学と日本原子力研究開発機構 (JAEA) との共同研究の立ち上げ、実験機器および実験手法の整備から研究の展開に関して、JAEA の木原義之氏、鈴木政浩氏、石井克典氏、株式会社三菱マテリアルの高馬琢磨氏におかれましては、多大な御尽力を頂きましたこと御礼申し上げます。これまでの JAEA における硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液のマイクロ波加熱脱硝工程において得られた知見を基に、本研究に対し御指導頂いた JAEA の加藤良幸氏におかれましては、深く御礼申し上げます。また、マイクロ波加熱法の研究および本研究で使用したマイクロ波熱重量分析装置の設計・製作にあたり、JAEA の川口浩一氏、株式会社アミル 北関東営業所長の山崎和夫氏におかれましては、多くの御助言および御協力を頂きましたこと深く御礼申し上げます。本研究を進めるにあたり、加藤正人氏、山田美一氏におかれましては、研究および発表内容について御助言および御指導を頂きましたこと深く御礼申し上げます。