



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	原子力施設で発生する廃液の処理を目指した均一系および不均一系触媒反応による水中アンモニウムイオンのオゾン酸化 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	粟飯原, はるか
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	乙第7159号
Issue Date	2022-09-26
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/87526">https://hdl.handle.net/2115/87526</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	doctoral thesis
File Information	Aihara_Haruka_abstract.pdf, 論文内容の要旨



# 学位論文内容の要旨

博士 (環境科学)

氏名 栗飯原 はるか

## 学位論文題名

原子力施設で発生する廃液の処理を目指した均一系および不均一系触媒反応  
による水中アンモニウムイオンのオゾン酸化

(Catalytic ozonation of ammonium ions in water with homogeneous and heterogeneous catalysts towards treatment of liquid waste generated in nuclear facilities)

原子力施設で発生する反応性の高い物質を含む廃液は処分方法が定まっておらず、そのまま施設内に蓄積されており問題となっている。そのような廃液の中に、比較的少量のアンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) を含む硝酸性廃液がある。この廃液中で爆発性化合物の硝酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) が生じる可能性があり、施設の安全を確保するために廃液中の  $\text{NH}_4^+$  を分解する必要がある。既存の  $\text{NH}_4^+$  分解法は、使用できる物質の制限や安全性が十分に確保できないなどの問題があり、原子力施設で発生する廃液には適用できない。既存の  $\text{NH}_4^+$  分解法に対して、触媒存在下でのオゾン ( $\text{O}_3$ ) による促進酸化処理 (オゾン酸化) は、比較的穏やかな条件で反応が進行する、二次廃棄物が生じないなど多くの利点を有し、原子力施設で発生する廃液の処理に適すると考えた。

本研究では、原子力施設で発生する  $\text{NH}_4^+$  を含む廃液を安全に処理する方法の確立を目指し、均一系触媒に  $\text{Co}^{2+}$  を用いた水中  $\text{NH}_4^+$  のオゾン酸化 ( $\text{NH}_4^+$ - $\text{O}_3$ 酸化) を広範な条件のもとで実施し、廃液処理に適した反応条件を探索した。また、その反応機構を明らかにした。さらに、 $\text{NH}_4^+$ - $\text{O}_3$ 酸化を促進することが知られていた  $\text{Co}_3\text{O}_4$  および  $\text{MgO}$  について、 $\text{NH}_4^+$ - $\text{O}_3$ 酸化に対する各々の役割および反応機構を詳細に検討した。

第1章では、原子力施設で発生する廃液に含まれる  $\text{NH}_4^+$  を分解することが廃止措置や施設の安全性の観点から強く求められていることを述べ、既存の水中  $\text{NH}_4^+$  の分解手法の利点と欠点をまとめ、本博士論文の目的を示した。

第2章では、均一系触媒に  $\text{Co}^{2+}$  を用い、試験液の pH と  $\text{Cl}^-$  の有無をパラメータとして  $\text{NH}_4^+$ - $\text{O}_3$ 酸化を実施した。 $\text{NH}_4^+$ - $\text{O}_3$ 酸化の反応挙動は、試験溶液の pH に大きく影響された。pH 12 では  $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Cl}^-$  が無い場合も高い  $\text{NH}_4^+$  分解率が得られ、 $\text{Co}^{2+}$  が関与しないヒドロキシルラジカルによる反応が主に進行した。一方、酸性から弱塩基性の試験液 (pH 1~8) では、 $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Cl}^-$  が共存するときのみにおいて高い  $\text{NH}_4^+$  分解率が得られた。この試験液中では  $\text{Co}^{2+}$  が  $\text{O}_3$  で酸化されて  $\text{CoO}(\text{OH})$  を生じ、さらに  $\text{CoO}(\text{OH})$  が  $\text{Cl}^-$  と反応して  $\text{HClO}$  を与え、 $\text{HClO}$  と  $\text{NH}_4^+$  が反応することで  $\text{NH}_4^+$  がクロラミン ( $\text{NH}_3\text{-xCl}_x$ ) へと分解された。そのため、 $\text{NH}_4^+$ - $\text{O}_3$ 酸化の進行には  $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Cl}^-$  の共存が不可欠であると結論した。

第3章では、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ の各濃度が $\text{NH}_4^+-\text{O}_3$ 酸化に与える影響を調べた。 $\text{Co}^{2+}$ 濃度と $\text{NH}_4^+$ 濃度は、 $\text{NH}_4^+$ 分解速度にほとんど影響を与えなかった。これは試験液中での $\text{Co}^{2+}$ 濃度および $\text{NH}_4^+$ 濃度に対する $\text{O}_3$ 濃度が低いためであると考えられた。 $\text{NH}_4^+$ 濃度は試験液中での $\text{Co}^{2+}$ の安定性に大きく影響し、 $\text{NH}_4^+$ 濃度が低い条件では反応中に $\text{Co}$ 化合物の沈殿が生じ、均一系触媒として $\text{Co}^{2+}$ が十分に機能しなかった。この条件下では、一部の $\text{HClO}$ が $\text{Co}^{2+}$ を酸化し $\text{Co}$ 化合物の沈殿が生じることが確かめられた。 $\text{NH}_4^+$ 分解速度に与える影響は小さいものの、生成物の生成挙動は $\text{Cl}^-$ 濃度によって大きく変化した。 $\text{NH}_4^+$ に対して等量以上の $\text{Cl}^-$ が存在する場合は主に $\text{NH}_3\cdot\text{Cl}_x$ が生成した。一方、 $\text{NH}_4^+$ よりも $\text{Cl}^-$ が少ない場合は $\text{NO}_3^-$ や $\text{N}_2$ が多く生成した。このような $\text{Cl}^-$ 濃度の低い条件では、いったん生成した $\text{NH}_3\cdot\text{Cl}_x$ が不均化や $\text{O}_3$ による酸化を受けて $\text{NO}_3^-$ や $\text{N}_2$ に分解する反応が併発し、このとき $\text{Cl}^-$ が試験液中に再生されるため、 $\text{Cl}^-$ 濃度が低い条件においても $\text{NH}_4^+$ 分解反応が継続して進行したと結論した。

第4章では、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ または $\text{MgO}$ が存在する条件下における $\text{NH}_4^+-\text{O}_3$ 酸化の反応機構を調べた。 $\text{Co}^{2+}$ を均一系触媒に用いた場合と同様に、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 存在下での反応には $\text{Cl}^-$ が必須であり、かつクロアミンが主に生成した。しかし、反応機構は $\text{Co}^{2+}$ を均一系触媒に用いた場合と異なり、 $\text{O}_3$ による $\text{Cl}^-$ の酸化は無触媒で進行し、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ は不均一系触媒として $\text{NH}_4^+$ と $\text{ClO}^-$ との反応を促進した。一方、 $\text{MgO}$ 存在下では $\text{Cl}^-$ が無くても $\text{NH}_4^+-\text{O}_3$ 酸化が進行した。 $\text{MgO}$ 存在下では $\text{MgO}$ 表面が加水分解されて $\text{OH}^-$ と $\text{Mg}^{2+}$ を生じる反応が平衡状態にあり、試験液の $\text{pH}$ は9程度に保たれた。この $\text{pH}$ の試験液中で $\text{NH}_4^+$ （もしくは $\text{NH}_3$ ）は、 $\text{OH}^-$ と $\text{O}_3$ が反応して生成した $\text{OH}\cdot$ とのラジカル反応によって $\text{NO}_3^-$ へと酸化された。つまり、 $\text{MgO}$ は触媒ではなく反応剤であることが分かった。

第5章では、本研究で得られた知見をまとめ、結論と展望を述べた。

以上、本研究によって $\text{Co}^{2+}$ を均一系触媒とする、および $\text{Co}_3\text{O}_4$ を不均一系触媒とする $\text{NH}_4^+-\text{O}_3$ 酸化の反応機構が明らかとなった。また、 $\text{Co}^{2+}$ を均一系触媒とする反応においては、廃液処理に適した反応条件が提案された。廃液処理に対する均一系触媒の適用はこれまでほとんど検討されておらず、本研究で得られた知見は $\text{NH}_4^+$ 含有廃液を処理するための選択肢を広げ、特に原子力施設で発生する廃棄物に関する問題の解決に貢献することが期待される。