



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	https://hdl.handle.net/2115/87526
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Aihara_Haruka_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士 (環境科学)

氏名 栗飯原 はるか

審査委員	主査	教授	神谷 裕一
	副査	教授	中島 清隆
	副査	准教授	豊田 和弘
	副査	准教授	大友 亮一

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)

原子力関連施設で発生する反応性の高い物質を含む廃液の処分方法はいまだ定まっておらず、レガシー廃棄物として長期にわたって施設内に保管されている。そのような廃液の一つに、少量のアンモニウムイオンを含む硝酸性廃液がある。この廃液中では爆発性の硝酸アンモニウムが生じる可能性があるため、施設の安全性を確保するためにその処理方法を早期に確立しなければならない。本学位申請者はオゾン酸化を酸化剤に用い、触媒存在下でアンモニウムイオンを酸化分解する水中アンモニウムイオンのオゾン酸化 (NH_4^+ - O_3 酸化) がこのための有望な方法になると考え、本博士論文研究に取り組んだ。

博士論文の第1章では、原子力関連施設で発生する廃液が性状に応じて系統的に分類され、特に水系廃液に含まれるアンモニウムイオンを分解することが施設の安全性確保および施設の廃止措置を進めるために必要であることが述べられている。また、既存のアンモニウムイオンの分解手法の利点と欠点が示され、本博士論文研究を始めるに至った経緯と研究の目的が明確にされている。

第2章では、コバルトイオン (Co^{2+}) を均一系触媒に用いた NH_4^+ - O_3 酸化に対する、試験液の pH と塩化物イオン (Cl^-) の影響が詳細に調べられている。試験溶液の pH は反応挙動を大きく左右する重要な因子であることが実験的に示され、また酸性から弱塩基性の試験液では Cl^- の存在が NH_4^+ - O_3 酸化の進行に不可欠であることが示された。また、反応中のコバルトイオンの状態とその触媒作用の起源が調べられ、 Co^{2+} が O_3 で酸化されて生じた $\text{CoO}(\text{OH})$ が Cl^- と反応して HClO が生成し、 NH_4^+ は HClO と反応してクロラミン ($\text{NH}_3\text{-xCl}_x$) へと酸化されることが突き止められた。このことが、 NH_4^+ - O_3 酸化の進行に Cl^-

が不可欠である理由であると結論された。

第3章では、 NH_4^+ 、 Co^{2+} 、 Cl^- の濃度が NH_4^+ - O_3 酸化に与える影響が系統的に調べられている。検討された条件範囲において、 Co^{2+} 濃度と NH_4^+ 濃度は NH_4^+ 分解速度に影響を与えなかったことから、試験液中の O_3 濃度が反応の支配因子になっていることが示された。また、 NH_4^+ 濃度が試験液中での Co^{2+} の安定性に大きく影響し、 NH_4^+ 濃度が低いとコバルト酸化物(Co^{3+})の沈澱が生じ、触媒としての機能が失われるため、 NH_4^+ 濃度を適切に管理する必要があるという廃液処理における重要な指針が示された。さらに、 Cl^- 濃度は生成物の生成挙動に大きな影響を与え、 NH_4^+ に対して等量以上の Cl^- が存在する場合はクロラミンが生成し、 Cl^- が相対的に少ない場合は NO_3^- や N_2 が生成することが示された。 Cl^- が少ない場合は生じたクロラミンが不均化や O_3 によって酸化され NO_3^- や N_2 が生成し、このとき Cl^- が試験液に再生されるため、 Cl^- 濃度が低い試験液中でも NH_4^+ - O_3 酸化が進行すると結論されている。

第4章では、固体の Co_3O_4 または MgO が存在する条件下での NH_4^+ - O_3 酸化の反応機構が調べられた。 Co_3O_4 存在下では Cl^- が反応の進行には欠かせないこと、またクロラミンが主生成物であることが示された。一方、 MgO が存在する場合には Cl^- の有無に関係なく反応は進行し、 MgO の表面が加水分解を受けて生じた OH^- が O_3 と反応して OH^\cdot が生じ、 OH^\cdot が NH_3 を NO_3^- へとラジカル酸化することが明らかにされた。このことは、 MgO は触媒ではなく反応剤であるという重要な知見を与えた。

第5章では、本研究で得られた知見がまとめられ、結論と展望が述べられている。

本博士論文では、 Co^{2+} を均一系触媒とする NH_4^+ - O_3 酸化の反応機構が明らかにされ、また反応の支配因子が明確に示された。さらに、 Co_3O_4 を不均一系触媒とする NH_4^+ - O_3 酸化の反応機構ならびに MgO が NH_4^+ - O_3 酸化の反応剤であることが明らかにされた。これらの成果は、アンモニウムイオンを含む硝酸性廃液の処理方法を確立するための重要な知見を与え、人類が直面している原子力発電に付随した環境問題の解決に向けて大いに貢献することが期待される。審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり申請者が博士(環境科学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。