



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 [全文の要約]
Author(s)	粟飯原, はるか
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
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/2115/87528
Type	doctoral thesis
File Information	Aihara_Haruka_summary.pdf



博士論文の要約

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

北海道大学大学院 環境科学院

粟飯原 はるか

原子力施設から発生する廃棄物には核物質および放射性物質が含まれている。核物質とは、核原料物質である天然ウラン、劣化ウランやトリウムおよび、核分裂性物質である ^{239}Pu 、 ^{233}U または ^{235}U を含有する物質である。一方、放射性核種を含む物質を一般的に放射性物質という。原子力発電所や燃料再処理工場のような原子力施設では、定められた工程作業のみが行われるため、廃棄物の種類は基本的に一定であり、その処分方法も定められている。一方、主に研究開発を実施する原子力施設では、さまざまな物質が日々使用され、発生する廃棄物の種類や組成は多岐に渡る。そのため、処分方法が定まっていない廃棄物が多く存在し、レガシー廃棄物として施設内に蓄積している。このような核物質や放射性物質を含む多様な廃棄物が発生する原子力施設のモデルとして、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（以下、原子力機構）の高レベル放射性物質研究施設がある。高レベル放射性物質研究施設は核物質の使用施設であり、発生する廃棄物には、気体廃棄物、液体廃棄物、固体廃棄物がある。液体廃棄物のうち反応性の高い物質が含まれる場合はその処理が必要であり、その処理には課題が多く残されている。固体廃棄物は可燃性、難燃性、不燃性や放射能レベルに応じて分別して保管され、廃棄物処理施設へ運搬される。

液体廃棄物（廃液）のうちそのまま保管可能な安定な物は、有機溶媒系と水系に分別され、施設内の貯槽に送液して保管される。しかし、混合した際に沈殿を生じたり、爆発したりするおそれのある物質を含む廃液は貯槽へ送ることができない。これらの問題が生じる可能性のある廃液は個別に処理する必要がある。貯槽に送液することなく暫定的にそのまま保管され、蓄積されているのが現状である。廃液を貯槽へ送液するには、安全性を確認し、必要に応じて反応性物質を不活性化、無害化する必要がある。研究開発施設では実験のためにさまざまな試薬を添加した廃液が存在し、処理方法が決まっておらず使用場所でそのまま保管されているものが存在し、これらの廃液の処理に関する問題は、今後、原子力施設の廃止措置が進んでいく中で多くの施設が直面する問題である。廃液が生じた工程（試験もしくは分析）と液性（水系もしくは有機溶媒系）に応じて廃液は4種類に分類される。高レベル放射性物質研究施設に保管されている廃液を上記の4種類に分類したところ、分析により発生した水系廃液が最も多く存在した。そのため、本博士論文では分析により生じた水系の廃液をターゲットとし、その無害化処理に取り組んだ。

この施設で使用されている試薬を行われている分析の種類ごとに調査したところ、アンモニウム塩もしくはアンモニウムイオン (NH_4^+) を生じる可能性のある物質（硝酸ヒドロキシルアミン ($\text{HONH}_2 \cdot \text{HNO}_3$)、スルファミン酸 (H_3NSO_3)、ヒドラジン (H_4N_2)) が多く使われていた。高レベル放射性物質研究施設で行われている試験工程では燃料再処理研究が主に行われている。燃料再処理にはさまざまな方法が提案されているものの、実用化されている唯一の方法は、燃料を硝酸で溶解してリン酸トリブチルで抽出する PUREX 法である。PUREX 法では全ての工程で硝酸

溶液を取り扱っていることから、この施設で発生する廃液は基本的に全て硝酸溶液であり、貯槽の廃液も硝酸溶液である。ここに分析により発生したアンモニウム塩を多量に含む水系廃液を送液した場合、貯槽内で硝酸とアンモニウム塩が反応し、硝酸アンモニウムが生成・蓄積することが懸念される。また、貯槽においてアンモニウム成分が揮発した場合、気相で硝酸蒸気と反応し、高性能エアフィルタ内で硝酸アンモニウムが析出する可能性がある。硝酸アンモニウムは爆発物や発破剤の原料に用いられる物質であり、消防法において危険物第一類（酸化性固体）に分類されている。実際、過去にいくつもの大きな爆発事故を引き起こした原因物質として知られている。

硝酸アンモニウムの生成を防ぐ方法として、溶液中の硝酸もしくはアンモニウムのどちらかを分解または安定な形態に変換することが考えられる。硝酸の分解には既存の方法が存在する。濃度の高い硝酸廃液の処理法として、担持 Pd-Cu 触媒の存在下で還元剤のヒドラジンを廃液に滴下して分解する方法や、ギ酸を添加して加熱する脱硝等がある。しかし、今回想定している原子力施設で取り扱っている溶液はほとんどが硝酸溶液であり、またその濃度も数 mol/L 程度であることから分解しなければならない硝酸の量は膨大である。一方、アンモニウムについては分析試薬として添加されたもののみであることから、硝酸と比べてその量ははるかに少ない。そのため、硝酸より NH_4^+ を処理する方が硝酸アンモニウムの生成を防ぐための方策として効率的である。そのため、ここでは NH_4^+ を処理のターゲットとした。

溶液中のアンモニア態窒素を分解する手法は廃液の特性に応じて幅広く研究されている。原子力施設では、遠隔操作による処理が求められることから操作が簡便であること、廃棄物が放射性となることから廃棄物量が少ないこと、安全性が強く求められること等、一般的な施設より制約が多い。本著者は、コンクリートセルやグローブボックス内における隔離空間での O_3 の供給方法に課題が残されるものの、触媒存在下での O_3 による NH_4^+ の酸化が原子力施設での処理方法として適していると考えた。しかし、触媒そのものも反応後には廃棄物となることから、それを少なくするために高い反応効率とが求められる。本研究では触媒存在下での O_3 による NH_4^+ 酸化に注目し、研究を進めた。均一系触媒として Co^{2+} 、不均一系触媒として Co_3O_4 および MgO を取り上げ、 O_3 による NH_4^+ 酸化を広い反応条件下で実施し、高い反応効率を得られる反応条件を探索するとともに、様々な条件下での反応挙動から NH_4^+ 酸化の反応メカニズムを明らかにすることを目的とした。

はじめに、均一系触媒に Co^{2+} を用い、試験液の pH と Cl^- の有無をパラメータとして NH_4^+-O_3 酸化を実施した。 NH_4^+-O_3 酸化の反応挙動は、試験液の pH に大きく影響された。pH 12 では Co^{2+} と Cl^- が無い場合も高い NH_4^+ 分解率が得られ、 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、 Co^{2+} と Cl^- が共存する

ときのみにおいて高い NH_4^+ 分解率が得られた。この試験液中では Co^{2+} が O_3 で酸化されて $\text{CoO}(\text{OH})$ を生じ、さらに $\text{CoO}(\text{OH})$ が Cl^- と反応して HClO を与え、 HClO と NH_4^+ が反応することで NH_4^+ がクロラミン($\text{NH}_{3-x}\text{Cl}_x$)へと分解された。そのため、 NH_4^+-O_3 酸化の進行には Co^{2+} と Cl^- の共存が不可欠であると結論した。

続いて、 NH_4^+ 、 Co^{2+} 、 Cl^- の各濃度が NH_4^+-O_3 酸化に与える影響を調べた。 Co^{2+} 濃度と NH_4^+ 濃度は、 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 Co^{2+} 濃度および NH_4^+ 濃度に対する O_3 濃度が低いためであると考えられた。 NH_4^+ 濃度は試験液中での Co^{2+} の安定性に大きく影響し、 NH_4^+ 濃度が低い条件では反応中に Co 化合物の沈殿が生じ、均一系触媒として Co^{2+} が十分に機能しなかった。この条件下では、一部の HClO が Co^{2+} を酸化し Co 化合物の沈殿が生じることが確かめられた。 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 Cl^- 濃度によって大きく変化した。 NH_4^+ に対して等量以上の Cl^- が存在する場合は主に $\text{NH}_{3-x}\text{Cl}_x$ が生成した。一方、 NH_4^+ よりも Cl^- が少ない場合は NO_3^- や N_2 が多く生成した。このような Cl^- 濃度の低い条件では、いったん生成した $\text{NH}_{3-x}\text{Cl}_x$ が不均化や O_3 による酸化を受けて NO_3^- や N_2 に分解する反応が併発し、このとき Cl^- が試験液中に再生されるため、 Cl^- 濃度が低い条件においても NH_4^+ 分解反応が継続して進行したと結論した。

最後に不均一系触媒を検討した。具体的には Co_3O_4 または MgO が存在する条件下における NH_4^+-O_3 酸化の反応機構を調べた。 Co^{2+} を均一系触媒に用いた場合と同様に、 Co_3O_4 存在下での反応には Cl^- が必須であり、かつクロラミンが主に生成した。しかし、反応機構は Co^{2+} を均一系触媒に用いた場合と異なり、 O_3 による Cl^- の酸化は無触媒で進行し、 Co_3O_4 は不均一系触媒として NH_4^+ と ClO^- との反応を促進した。一方、 MgO 存在下では Cl^- が無くても NH_4^+-O_3 酸化が進行した。 MgO 存在下では MgO 表面が加水分解されて OH^- と Mg^{2+} を生じる反応が平衡状態にあり、試験液の pH は9程度に保たれた。この pH の試験液中で NH_4^+ (もしくは NH_3)は、 OH^- と 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 NO_3^- へと酸化された。つまり、 MgO は触媒ではなく反応剤であることが分かった。

以上、本研究によって Co^{2+} を均一系触媒とする、および Co_3O_4 を不均一系触媒とする NH_4^+-O_3 酸化の反応機構が明らかとなった。また、 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 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。