

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 宮崎 豊明

近年、温度 374°C、圧力 22.1MPa以上の条件で形成される超臨界水の産業利用が注目を集め、新材料開発、廃棄物処理、超臨界水酸化、減容化、廃プラスチック処理、バイオマス変換等の技術開発が進んでいる。これらのうちで最も注目されているのは超臨界水酸化であり、酸化物存在下の超臨界水中で有機物を速やかに、かつ完全に水や二酸化炭素に分解することが可能な技術であることから、環境に優しい技術と位置づけられている。このプロセスではOH、H、HO₂などの化学種が重要な働きを果たすといわれている。一方、原子力分野では超臨界水を冷却材とする超臨界水冷却炉が提案され、第四世代の原子炉として技術開発が始まり、超臨界水の放射線効果を理解することは、超臨界水冷却炉の開発における基礎技術として必須であると認識されている。

本研究では、様々な芳香族化合物を溶解した超臨界水のガンマ線照射により生成する放射線分解生成物を同定、定量することを基礎として、超臨界水の放射線反応の特徴を明らかにすることを目的としている。

論文は六章から構成され、第一章では超臨界水の特性を紹介し、上に述べたような産業利用の背景を紹介したのち、本研究の目的を述べている。

第二章は、実験方法について述べている。流通系を用いる新たなガンマ線照射用の実験装置を設計、構築し、その設計思想、使用法、超臨界状態での水試料の放射線吸収量の評価法などを記述している。その他、使用した薬品類、生成物の分析方法、さらに一部で利用したパルスラジオリシス実験の手法についても述べている。

第三章はベンゾフェノン水溶液の実験結果を述べている。室温ではヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキシベンズアルデヒド、フェノールが放射線分解主要生成物であり、各々の収量を決定している。ベンゾフェノンの放射線分解がOHラジカルのベンゾフェノンへの付加から始まることを示し、水分解で生ずるラジカルの収量よりベンゾフェノンの分解収量の方が小さいことから、中間化学種の反応の一部はベンゾフェノンを再生していることを確認した。高温での実験では、室温では観測できない9-フルオレノンを見いだした。この9-フルオレノン形成反応の活性化エネルギーが他の反応過程の活性化エネルギーよりも大きな値であるため、高温で顕在化すると説明している。さらに、分解量の温度依存性は水分解の収量と平行の関係であることから、水分解量に対応して反応が進んでいると結論した。

第四章はフェノールの水溶液の実験結果をまとめている。室温でのフェノール水溶液の放射線反応の研究は多く、OH付加によるシクロヘキサジエニル型のラジカルが最初に形成され、ミリ秒の時間を経てフェノキシラジカルに加水分解することが知られているため、高温でこの反応が生成物の種類や収量にどのように反映するかを着目しつつ実験を進めた。室温ではピロカテコール、ヒドロキノンが主要生成物であるが、

300°C を境にして、二つのベンゼン環から構成されるヒドロキシビフェニル、フェノキシフェノール、ヒドロキシベンゾフランが主成分となる。このことから、室温ではシクロヘキサジエニル型のラジカルの反応であるのに対し、300°C 以上の温度では加水分解後のフェノキシラジカルが反応の主体となることを明確にした。高温のパルスラジオリシス法により、フェノキシラジカルの吸収ピークの増大を観測することで確認している。

第五章はベンゼン水溶液での実験結果を述べている。ここではガス生成物の定量測定も実施した。室温ではガス生成物は微量であるのに対し、350°C 以上の温度では水素ガス、二酸化炭素、一酸化炭素のガス生成が著しい。水素と二酸化炭素、一酸化炭素中の酸素の原子数比は 2:1 となり、見かけ上、水が分解したものとなっており、このガス発生がこの系の高温放射線分解の特徴である。この反応機構を検討するため、超臨界水酸化で検討されてきた反応セットと、放射線反応特有の反応を組み合わせ、計算機シミュレーションを実施した。適切な反応速度であれば、実験結果の特徴を再現できることを示し、反応中間体の選択的で連続的な酸化反応が生じていることを明らかにしている。

第六章は結論で、本実験で得られた個々の水溶液中での放射線反応の温度や密度依存性を整理するとともに、超臨界水中での反応の特徴、他分野への寄与、今後の展開について考察を加えている。

以上要約すれば、超臨界水のガンマ線照射分解による放射線分解反応実験を世界で初めて実施し、超臨界水中での放射線誘起反応の特徴についての知見を得た。これらは超臨界水酸化をはじめとする超臨界水利用の分野、将来の超臨界水冷却炉開発へも貴重な知見をもたらし、原子力工学およびシステム量子工学に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。