硫酸-セリウム (IV) 溶液中における高クロム含有酸化物の溶解挙動*

諏訪 武**, 栗林伸英**, 立川円造**

** 日本原子力研究所東海研究所化学部

Dissolution Behavior of Chromium-rich Oxides in Sulfuric Acid-Cerium (IV) Solution*

Takeshi Suwa**, Nobuhide Kuribayashi** and Enzo Tachikawa**

**Department of Chemistry, Tokai Research Establishment,
Japan Atomic Energy Research Institute

The dissolution behavior of chromium-rich oxides in sulfuric acid-cerium (IV), SC, solution has been investigated in connection with developing a chemical decontamination process for nuclear facilities. Each dissolution rate of Cr, Ni, and Fe components in the oxide, $\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$, greatly depends on the redox potential and pH of the SC solution. The magnitude of their rates is in the following order: $\text{Fe} \gg \text{Ni} > \text{Cr} = 0$ in 0.25 M H_2SO_4 without Ce^{4+} and $\text{Cr} \gg \text{Ni} > \text{Fe}$ in the SC solution, indicating that the rates of Cr and Ni increase in an oxidative solution. The rate of Cr is a first order dependence on Ce^{4+} concentration. The amount of Ce^{4+} required to dissolve the oxides can be calculated if the amount of the oxides and their components were known. Namely, the dissolution is governed by redox reactions, in which Fe (II) and Cr (III) in the oxides are completely oxidized to Fe (III) and Cr (VI), but Ni (II) and Fe (III) unchanged. The difference in the total dissolution fractions between in the SC and HNO_3 - Ce^{4+} solutions suggests that the ability of a decontamination solution to dissolve the oxides should be evaluated not only by their initial dissolution rates but also the total amount of the oxides dissolved.

1. 緒 言

原子炉一次冷却系で発生する放射性腐食生成物（以下クラッドと呼ぶ）を化学薬品を用いて溶解・除去する化学除染法は、すでに欧米では稼働中の発電プラントに適用されている^{1)~4)}。また、寿命を終えた発電プラントの解体（デコミッションング）のための化学除染技術の開発も進められている⁴⁾。

これらのクラッドの性状は BWR と PWR により、また場所によっても大きく異なるが、一般に外層と呼ばれる付着性酸化物（主として $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 ）と、内層と呼ばれる成長性酸化物の二層から成っている。配管表面のクラッド組成は BWR では Fe (80~

90%), PWR では Cr と Ni (60~80%) の含有量が非常に高い¹⁾。しかし炉型にかかわらず内層酸化物は母材表面の腐食により生成することから、母材組成の影響を強く受ける。ステンレス鋼やインコネル上の内層は、腐食により Fe は炉水中へ溶出し難溶性の Cr が濃縮されるため、Cr 含有量が高い。高 Cr 含有クラッド (10~20% 以上) に対する除染法では、酸化前処理段階で Cr (III) から水溶性の Cr (VI) に酸化溶解し、引き続き未溶解の Fe, Ni を還元溶解するという二段階処理がとられている¹⁾。このために除染工程が複雑になり、除染廃液量も増えるという問題点がある。

著者らは、一段階処理で高 Cr 含有クラッドを溶解する除染法の開発を目的に各種模擬クラッドを用いて除染剤の探索研究を行い、硫酸-セリウム (IV) 溶液（以下 SC 溶液と呼ぶ）が優れていることを見出した⁵⁾。

単一成分の金属酸化物の溶解挙動に関する研究は多数

* 日本原子力学会（1984, 於日本原子力研究所）で発表

** 〒319-11 茨城県那珂郡東海村 (Tokai-mura, Ibaraki-ken, 319-11 Japan)

Table 1 Calculated values of cerium (IV) concentration required to dissolve oxide samples^{a)}.

Oxide	Particle size ^{b)} (μm)	M_0 ^{c)} (10^{-3}M)	<u>Ce⁴⁺ concentration(10^{-3}M)</u>		
			Cr	Fe	C _a
Cr ₂ O ₃	1.74	1.41	8.46	-	8.46
CrFe ₂ O ₄	3.07	0.943	2.83	0.94	3.77
Cr _{0.6} Ni _{0.6} Fe _{1.8} O ₄	2.74	0.928	1.67	0.37	2.04
CrNi _{0.6} Fe _{1.4} O ₄	2.88	0.934	2.80	0.37	3.17

a) Dissolution condition was 0.15 g of the oxide in 0.7 dm³ solution.

b) Particle size as weight-average diameter

c) M_0 : Molar concentration

報告されているが⁶⁾, 多成分系の金属酸化物について, 各成分別の溶解挙動を検討した研究例は少ない⁷⁾. 本報では模擬クラッドとして JPDR 浄化系配管のクラッド組成に近い Cr_{0.6}Ni_{0.6}Fe_{1.8}O₄ を取り上げ⁸⁾, Cr を中心に各成分別の溶解挙動を検討した. さらに Cr 含有量の異なる模擬クラッドを用い, 溶解率と Ce⁴⁺ 消費量の関係を検討した.

2. 実験方法

2.1 試料及び試薬

模擬クラッド試料は高純度化学製の Cr₂O₃, CrFe₂O₄ 及び Cr_xNi_{0.6}Fe_{2.4-x}O₄ ($x=0.6, 1$) の 4 種類で, 成分比は SC 溶液で酸化処理した後, 塩酸で完全に溶解し, 発光分光分析装置 (島津製作所製 ICPV-1000, 以下 ICP と呼ぶ) により確認した. 粒子径は ISOTONE II 電解液 (コールターエレクトロニクス社製の 0.85% NaCl) 中で超音波処理を 5 分間行った後, 粒子径分布測定装置 (コールター社製, コールターカウンタ TA-II 型) を用いて測定した (Table 1 参照).

硫酸第 1 及び第 2 セリウム (Ce₂(SO₄)₃, Ce(SO₄)₂· n H₂O), 硝酸第 2 セリウム ((NH₄)₂Ce(NO₃)₆), 硫酸, 硝酸等は全て試薬特級品をそのまま使用した. 実験に用いた水は純水製造装置 (ミリポアリミテッド社製, MILLI-Q) で製造した 0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下のイオン交換水である.

2.2 溶解試験

模擬クラッド 0.15 g と所定濃度の溶液 0.7 dm³ を約 1 dm³ のガラス製セパラブルフラスコに入れ, ガラス製の攪拌羽根を用いて攪拌下で溶解した. 所定時間ごとに溶液 5×10⁻³ dm³ を採取し, 0.45 μm のミリポアフィルタで濾過し, 濾液中の溶出金属イオンを ICP で測定した. Ce⁴⁺ 濃度は回転円板電極を用い還元電流量から求めた⁹⁾. 各試料の成分別溶解率 f は次式から求め

た:

$$f = C/C_{\infty} \quad (1)$$

C : t 時間後の溶液中の金属イオン濃度 (ppm)

C_{∞} : 100% 溶解した場合の計算値濃度 (ppm)

2.3 溶解速度の解析法

模擬クラッド試料を単分散の球形粒子とみなし, 溶解反応は粒子表面で起こり, 溶解の進行につれて表面積が縮小していくと仮定して導かれる次式を用いて, 溶解速度を速度定数 K (h⁻¹) として求めた^{7), 9), 10)}.

$$1 - (1 - f)^{1/3} = Kt \quad (2)$$

反応動力学的研究を行う場合には, 溶解速度は系の状態変化の小さい初期速度を用いるが, 除染の場合には初期速度よりむしろ全体の溶解率 (f_a) の方が重要となる. ここでは Cr_{0.6}Ni_{0.6}Fe_{1.8}O₄ の Cr, Ni, Fe 各成分の K について, 温度 (40~90°C), 硫酸 (0.125~0.5 M) 及び Ce⁴⁺ (0~10×10⁻³ M) 濃度, pH (0.5~1.5) 等の反応条件による影響を検討した.

2.4 セリウム (IV) 必要量の推定

模擬クラッド試料を溶解するのに必要な Ce⁴⁺ 量をあらかじめ予測するための計算を行った. Ce⁴⁺ 必要量は各試料成分のうち, Fe(II)→Fe(III), Cr(III)→Cr(VI) の酸化に消費されるものとし, Ni(II) と Fe(III) は関与しないものと仮定した.

Cr_xFe_{3-x}O₄ (A) 及び Cr_xNi_{0.6}Fe_{2.4-x}O₄ (B) の場合, それぞれ Fe^{II}O·Cr^{III}Fe^{III}_{2-x}O₃, Fe^{II}_{0.4}Ni^{II}_{0.6}O·Cr^{III}Fe^{III}_{2-x}O₃ とすると, Ce⁴⁺ 必要量 C_a (10⁻³ M) は次式で表される.

$$C_a = M_0 (3 \times 1) \quad (\text{A 試料}) \quad (3)$$

$$C_a = M_0 (3 \times 0.4) \quad (\text{B 試料}) \quad (4)$$

ここで M_0 は模擬クラッド試料の濃度 (10⁻³ M) である. Table 1 に, 2.2 の溶解条件における M_0 と Ce⁴⁺ 必要量を示す. Ce⁴⁺ 必要量は Cr, Fe 各成分別及びこ

Fig. 1 Effect of the addition of Ce^{4+} on the dissolution behavior of $\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ in $0.25\text{ M H}_2\text{SO}_4$ solution.

これらの和 (C_a) として示した。

3. 実験結果及び考察

3.1 セリウム (IV) 濃度の影響

$\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ の $0.25\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 単独及び $5 \times 10^{-3}\text{ M Ce}^{4+}$ を含む溶液中における各成分別及び全体の溶解率の経時変化 (溶解曲線) を Fig. 1 に示す。 $\text{Ce}^{4+} = 0$ の場合, 各成分別の溶解率は $f_{\text{Fe}} > f_{\text{Ni}} > f_{\text{Cr}} \approx 0$ である。 $\text{Ce}^{4+} = 5 \times 10^{-3}\text{ M}$ の場合には, $f_{\text{Cr}} > f_{\text{Ni}} > f_{\text{Fe}}$ となり全く逆の傾向を示した。SC 溶液では Cr だけでなく Ni の溶解も大幅に促進されるため, 全体の溶解率は増加した。ただし, Fe の溶解率は幾分低下した。

各成分の溶解速度定数は, (2) 式を用いて溶解曲線のデータを再プロットし, 反応初期 (1 ~ 2 時間以内) の直線部分の勾配から求めた。一例として $0.25\text{ M H}_2\text{SO}_4 - 5 \times 10^{-3}\text{ M Ce}^{4+}$ 溶液で 40°C と 80°C の場合における $1 - (1 - f)^{1/3}$ vs. t の関係を Fig. 2 に示す。

Cr, Ni, Fe 各成分の K と Ce^{4+} 濃度の関係を Fig. 3 に示す。Cr の溶解速度は Ce^{4+} 濃度の一次に比例して増加するが, Ni の増加はわずかである。Fe の溶解速度は Ce^{4+} 無添加の場合に比べ, Ce^{4+} 存在下ではわずかに低下する傾向を示した。

3.2 温度, 硫酸濃度及び pH の影響

$\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ の $0.25\text{ M H}_2\text{SO}_4 - 5 \times 10^{-3}\text{ M Ce}^{4+}$ 溶液中における K の温度依存性をアレニウスプロットした結果を Fig. 4 に示す。Cr, Ni, Fe 各成分とも温度の上昇とともに溶解速度は増加する。これらの直線の勾配から求めた見掛けの活性化エネルギーは, Cr, Ni, Fe

Fig. 2 $1 - (1 - f)^{1/3}$ vs t for the dissolution of $\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$.

Fig. 3 Dissolution rate K [h^{-1}] of $\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ as a function of Ce^{4+} concentration.

でそれぞれ 49, 55, 44 kJ/mol である。 80°C において Cr の溶解速度は Ni の約 20 倍, Fe の約 30 倍と非常に大きい。

Fig. 5 には $\text{Ce}^{4+} = 5 \times 10^{-3}\text{ M}$ における K と硫酸濃度の関係を示す。Cr の溶解速度は硫酸濃度 0.125 M から 0.25 M で急速に増加しているが, 0.25 M 以上では飽和する傾向を示す。Ni と Fe の溶解速度はこの硫酸濃度範囲ではほとんど変化が見られない。さらに各組成の溶解速度の H^+ 濃度 (pH) 依存性を明らかにするために実験した結果を Fig. 6 に示す。pH 調整は NaOH の添加により行った。溶解速度は Cr, Ni, Fe いずれも pH の増加と共に急速に低下した。 $d \ln K / dpH$ の概略

Fig. 4 Dissolution rate K [h^{-1}] of $\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ as a function of temperature.

Fig. 5 Dissolution rate K [h^{-1}] of $\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ as a function of H_2SO_4 concentration.

値は, Cr で -1 , Ni と Fe で -0.5 である。すなわち溶解速度の H^+ 濃度 (C_{H^+}) 依存性はそれぞれ C_{H^+} 及び $C_{\text{H}^+}^{1/2}$ である。

3.3 還元剤の添加効果

SC 溶液の電位 E を $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}=0.1\sim30$ ($0.25\text{ M H}_2\text{SO}_4$, $\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+}=5\times10^{-3}\text{ M}$) の範囲で実測した結果, ネルンストの式: $E=E^0+RT/nF\ln\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, とよく一致した。 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}=1$ における標準電位 E^0 は 1.44 V (vs. NHE) であり文献値と一致した¹¹⁾。また $\text{Ce}^{4+}=0$ 及び $5\times10^{-3}\text{ M}$ における電位はそれぞれ 0.79 及び 1.54 V であった。

Fig. 1 で明かなように, 溶液の電位 (1.54 V) が Cr の標準電位 (Cr(VI)/Cr(III) の $E^0=1.10\text{ V}$)¹¹⁾ より高くなると Cr と Ni で溶解速度は増加し, Fe で減少する。そこで溶液の電位を $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の $E^0=0.68\text{ V}$ ¹¹⁾ 以下にした場合どのような挙動を示すかを検討するために, 還元剤としてアスコルビン酸を添加した

Fig. 6 Dissolution rate K [h^{-1}] of $\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ as a function of pH.

結果を Fig. 7 に示す。実線は還元剤を添加しない場合, 破線は Cr がほぼ 100% 溶解した時点でアスコルビン酸 (1 M 溶液 $3\times10^{-3}\text{ dm}^3$) を添加した場合である。還元剤の添加により Fe の溶解は予測したとおり促進されたが, Ni の溶解はほとんど進行しないという興味ある結果が得られた。アスコルビン酸を添加した時点における未溶解クラッドの主成分は Fe と Ni であり, ニッケルフェライトに類似した酸化物であると推定される。 NiFe_2O_4 の溶解速度はヒ酸バナジウム (II)/ピコリン酸 (LOMI 除染剤, $E^0=-0.41\text{ V}$) のような還元性溶液で大きくなることが Segal 等によって報告されている^{10),12)}。しかし, この溶解速度は Fe(III) から Fe(II) に還元することにより促進されると説明しており, Ni についてはほとんど検討をしていない。Ni の溶解挙動については今後の検討課題であるが, Fig. 1 及び Fig. 7 の結果から, $\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ の溶解において Cr と Ni は酸化性溶液で, Fe は還元性溶液で溶解速度は増大する。

3.4 溶解に伴うセリウム (IV) の消費量

クラッドの溶解によって消費される Ce^{4+} 量を把握することは, 除染の場合には重要となる。そこで, 2.4 で述べた仮定の妥当性を検証するために, 実測した溶解率から Ce^{4+} 消費量を計算し, この値が Ce^{4+} 濃度の実測値とどの程度一致するかを比較した。溶液中の Ce^{4+} 濃度は相対濃度 C_t/C_0 で示した。ここで C_0 は初期濃度, C_t は t 時間後の濃度である。模擬クラッドとしては Cr 単一成分の例として Cr_2O_3 , Cr と Fe を含む

Fig. 7 Effect of the addition of ascorbic acid on the dissolution behavior of $\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ in $0.25\text{ M H}_2\text{SO}_4$ - $5 \times 10^{-3}\text{ M Ce}^{4+}$ solution at 60°C .
—: No addition; ---: Addition.

例として CrFe_2O_4 , Cr, Ni, Fe を含むとして例 $\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ と $\text{CrNi}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$ を選択し、これらの結果を Fig. 8 から Fig. 11 に示した。

Table 1 から、上記 4 種類の模擬クラッドの溶解による C_t/C_0 の計算値はそれぞれ次式で表される:

$$C_t/C_0 = (C_0 - 8.46 f_{\text{Cr}})/C_0 \quad (5)$$

$$C_t/C_0 = (C_0 - 2.83 f_{\text{Cr}} - 0.94 f_{\text{Fe}})/C_0 \quad (6)$$

$$C_t/C_0 = (C_0 - 1.67 f_{\text{Cr}} - 0.37 f_{\text{Fe}} - 0.56 f_{\text{Ni}})/C_0 \quad (7)$$

$$C_t/C_0 = (C_0 - 2.80 f_{\text{Cr}} - 0.37 f_{\text{Fe}} - 0.56 f_{\text{Ni}})/C_0 \quad (8)$$

ここで、 f_{Cr} , f_{Fe} , f_{Ni} は所定時間ごとの実測値を用いた。図中 C_t/C_0 の計算曲線において、A は $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(VI)}$, B は $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(VI)}$ と $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$, C はさらに $\text{Ni(II)} \rightarrow \text{Ni(III)}$ になるものとして計算した場合である。

Cr_2O_3 の溶解率と C_t/C_0 の経時変化を Fig. 8 に示す。 C_t/C_0 は式 (5) による計算値と実測値で非常に一致が見られた。また、 Cr_2O_3 の最終的な溶解率の実測値 f_{obs} は、 Ce^{4+} 仕込み濃度 C_0 と 100% 溶解に必要な Ce^{4+} 濃度 $C_a = 8.46 \times 10^{-3}\text{ M}$ (Table 1) との比から求めた計算値 $f_{\text{cal}} = C_0/C_a$ とほぼ一致する。例えば、 $C_0 = 5 \times 10^{-3}\text{ M}$ の場合、 $f_{\text{obs}} = 0.62$, $f_{\text{cal}} = 0.59$ である。 $C_0 = 10 \times 10^{-3}\text{ M}$ の場合、 $f_{\text{obs}} = 1$ であり、このときの溶液中の残存 Ce^{4+} 濃度は約 $2 \times 10^{-3}\text{ M}$ で、消費された $\text{Ce}^{4+} \approx 8 \times 10^{-3}\text{ M}$ であり、 C_a とほぼ一致した。

Fig. 9 から Fig. 11 に CrFe_2O_4 , $\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$, 及び $\text{CrNi}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$ の溶解率と C_t/C_0 の経時変化を示す。 C_t/C_0 の実測値と計算値曲線 A, B, C を比較すると、いずれの模擬クラッド試料においても実測値は曲線 B に近い。 $\text{Ni(II)} \rightarrow \text{Ni(III)}$ に酸化されると仮定した曲

Fig. 8 Dissolution fraction of Cr_2O_3 and C_t/C_0 for relative concentration of Ce^{4+} as a function of time.

Fig. 9 Dissolution fraction of CrFe_2O_4 and C_t/C_0 for relative concentration of Ce^{4+} as a function of time.

線 C は実測値と大きくずれている。

これらの結果から模擬クラッドの溶解における Ce^{4+} 消費量は、2.4 の仮定に基づくものと考えられる。従って除染対象のクラッド量と形態及びその成分が明らかになれば、クラッドの溶解に必要な Ce^{4+} 量は計算によって予測できる。

3.5 各種模擬クラッドの溶解率と溶解速度

Table 2 に、Fig. 8 から Fig. 11 に示した模擬クラッドの 24 時間での溶解率 (Cr_2O_3 は約 50 分) と溶解速度を示す。試料別の全体の溶解速度の大きさは、 $\text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{CrNi}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4 > \text{CrFe}_2\text{O}_4 > \text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ である。Cr の溶解速度が最大であることから、各試料の金属成分中の Cr の占める割合の大きさとほぼ同一傾向を示している。

$\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ の溶解挙動については、硫酸と硝酸

Fig. 10 Dissolution fraction of $\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ and C_t/C_0 for relative concentration of Ce^{4+} as a function of time.

Fig. 11 Dissolution fraction of $\text{CrNi}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$ and C_t/C_0 for relative concentration of Ce^{4+} as a function of time.

Table 2. Dissolution fractions and initial dissolution rates of metal oxides in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Ce}^{4+}$ solution.

Oxide	Dissolution condition			Dissolution fraction				Initial dissolution rate, $\text{K}(\text{h}^{-1})$			
	H_2SO_4	Ce^{4+}	Temp.	at 24 h				Cr	Fe	Ni	Overall
	(10^{-3}M)	(10^{-3}M)	$(^\circ\text{C})$	f_{Cr}	f_{Fe}	f_{Ni}	$f_{\text{a}}^{\text{a)}$				
Cr_2O_3	250	5	40	0.62	—	—	0.62	1.2	—	—	1.2
	250	5	60	0.62	—	—	0.62	3.0	—	—	3.0
	250	10	40	1.0	—	—	1.0	2.2	—	—	2.2
	250	10	60	1.0	—	—	1.0	6.5	—	—	6.5
CrFe_2O_4	250	5	60	0.96	0.94	—	0.94	0.18	0.10	—	0.13
	250	10	60	1.0	1.0	—	1.0	0.89	0.40	—	0.56
	250	5	80	1.0	1.0	—	1.0	0.74	0.39	—	0.51
B-1	250	5	80	1.0	0.84	0.97	0.92	2.5	0.24	0.12	0.86
B-2	250	0	80	0	1.0	0.11	0.62	0	0.17	<0.01	0.08
	250	5	80	1.0	0.96	1.0	0.98	2.0	0.11	0.18	0.17
	500 ^{b)}	0	80	0	0.67	0.08	0.42	0	0.02	<0.01	0.01
	500 ^{b)}	5	80	0.86	0.55	1.0	0.70	4.0	0.03	0.82	0.16

a) f_{a} is overall dissolution fraction; b) HNO_3 solution
B-1: $\text{CrNi}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$; B-2: $\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$

溶液中で比較した。 $\text{Ce}^{4+}=0$ の場合、Cr と Ni の溶解率及び溶解速度は両溶液中とも Ce^{4+} 存在下に比較して非常に小さいが、Fe に関しては Ce^{4+} の存在の有無による影響は少ない。 $\text{Ce}^{4+}=5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 溶液の場合には、全体の溶解速度は SC 溶液と $\text{HNO}_3\text{-Ce}^{4+}$ (NC) 溶液ともほぼ同じであるのに対し、24 時間での全体の溶解

率は 0.98 と 0.70 で SC 溶液の方が大きい。この不一致の原因は、

- i) Cr と Fe の溶解挙動,
 - ii) SC と NC 溶液中の Ce^{4+} の安定性,
- の違いに起因するものと考えられる。i) については、特に Fe の溶解率が NC 溶液で小さいために全体の溶解

率を低下させている。これは両溶液の電位と関連しており、 E^0 は SC 溶液の 1.44 V に対し、NC 溶液では 1.62 V¹¹⁾ と高い。従って Cr と Ni の溶解速度は電位の高い NC 溶液で大きくなっているが、逆に Fe の溶解速度は SC 溶液で大きくなっている。また、ii) については、SC 溶液に比べ NC 溶液中での Ce^{4+} は不安定で一部水と反応して Ce^{3+} に還元される。

以上の結果から除染剤の溶解性能を評価する場合、試料全体の初期溶解速度だけから判断するのは危険であり、一定時間後における全体の溶解率の大きさ、さらには溶液中の酸化剤の安定性等を考慮して総合的に評価することが重要である。

4. 結 論

硫酸-セリウム (IV) 溶液を除染剤として用いる除染法の確立を計るために、最も基本的なクラッドの溶解挙動について、Cr, Ni, Fe 3 成分系の金属酸化物を用いて種々の条件下で検討し、以下の結論を得た。

1) $Cr_{0.6}Ni_{0.6}Fe_{1.8}O_4$ の各成分別の溶解率の経時変化を測定し、各成分の溶解速度の Ce^{4+} 濃度、温度、硫酸濃度及び pH 依存性を明らかにした。酸化剤である Ce^{4+} 無添加系では $Fe \gg Ni > Cr \approx 0$ であるのに対し、 Ce^{4+} 添加系では $Cr \gg Ni > Fe$ となり、Cr と Ni の溶解が促進される。Cr の溶解速度は Ce^{4+} 濃度の一次に比例し、Ni の約 20 倍、Fe の約 30 倍と非常に大きい。

2) 酸化剤 (Ce^{4+}) 及び還元剤 (アスコルビン酸) の添加効果から、Cr と Ni は酸化性溶液で、Fe は還元性溶液で溶解が促進される。

3) 金属酸化物の溶解によって消費される Ce^{4+} 量は、酸化物成分中の Cr (III) から Cr (VI) 及び Fe (II) から Fe (III) に酸化するのに必要な量であり、Ni (II) と Fe (III) はほとんど関与しない。

4) Cr_2O_3 において、実測の溶解率は Ce^{4+} 必要量の計算値 C_a と仕込み濃度 C_0 の比から求めた計算値 $f_{cal} = C_0/C_a$ とほぼ一致する。すなわち溶解に関して酸化還元当量が成立する。

5) 模擬クラッドの各成分別の溶解挙動の検討から、全体の初期溶解速度だけから除染剤の溶解性能を評価するのは危険であり、全体の溶解率等を考慮することが重要である。

(Received August 14, 1986)

文 献

- 1) 諏訪 武, 安中秀雄: 防食技術, **32**, 721 (1983).
- 2) ANS Executive Conf.: "Decontamination of Power Reactors: The Cost, Benefits and Consequences", Springfield, MA (1984).
- 3) 諏訪 武: 原子力工業, **31** [3] 21 (1985).
- 4) 立川円造, 諏訪 武, 栗林伸英: 原子力誌, **28**, 390 (1986).
- 5) T. Suwa, N. Kuribayashi, E. Tachikawa: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **28**, 390 (1986).
- 6) J. W. Diggle: "Dissolution of Oxides Phases, Oxides and Oxide Films," Vol. 2, Ed. by J. W. Diggle & Marcell Dekker, Inc., New York (1973).
- 7) A. E. Regazzoni & E. Matijevic: *Corrosion*, **40**, 257 (1984).
- 8) 諏訪 武, 栗林伸英, 吉田善行, 立川円造: 電気化学, **54**, 974 (1986).
- 9) 日本化学会編: "化学総説, No. 9, 固体の関与する無機反応", p. 214 (1975).
- 10) M. G. Segal & R. M. Sellers: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **78**, 1149 (1982).
- 11) 大木道則, 田中元治編: "現代化学 9, 酸塩基と酸化還元", p. 191, 岩波書店 (1979).
- 12) R. A. Shaw: "Development of LOMI Chemical Decontamination Technology," EPRI NP-3177 (1983).