技術報告

ギ酸化学除染技術の開発

遠田 正見^{1,*}, 佐藤 龍明¹, 酒井 仁志², 夏井 和司², 石倉 武³

Development of Chemical Decontamination Technique Using Formic Acid

Masami ENDA^{1,*}, Tatsuaki SATO¹, Hitoshi SAKAI², Kazushi NATSUI² and Takeshi ISHIKURA³¹Power & Industrial Systems Research & Development Center, Power Systems Company, Toshiba Corporation,
4-1 Ukishima-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki 210-0862, Japan²Nuclear Energy Division, Power Systems Company, Toshiba Corporation,
8 Shinsugita-cho, Isogo-ku, Yokohama 235-8523, Japan³Plant Engineering Department, Nuclear Power Engineering Corporation, 4-1-8 Toranomon, Minato-ku, Tokyo 105-0001, Japan

(Received February 27, 2006 and accepted in revised form August 8, 2006)

In nuclear power plant decommissioning, numerous metallic equipment, such as vessels, pipes and valves, is generated in the form of activated or contaminated waste. Such radioactive waste is expected to reduce its radioactivity *via* decontamination to become non-active waste.

Authors have developed a new chemical decontamination process for steel, especially carbon steel waste. The decontamination agent is formic acid, which easily decomposes into carbon dioxide and water.

The optimum condition for carbon steel decontamination was proved to be $1.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ of formic acid at 80°C . In the test for a heater tube under these conditions, the activity was reduced to below $0.4 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ as ^{60}Co after decontamination.

Organic carbon in decontamination solution could be decomposed to lower than $5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($0.0004 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ of formic acid) with hydrogen peroxide. The iron residue could be converted to iron oxide by evaporation and drying. Subsequently, the iron oxide was solidified by cement, with the mixing of a maximum of 120 kg per 200-l drum.

Consequently, the newly developed decontamination process using formic acid is concluded to be applicable for the clearance of carbon steel waste.

KEYWORDS: radioactive metallic wastes, chemical decontamination, formic acid, decomposition, cement solidification

I. 緒 言

商業用の原子力発電施設の耐用年数は、30～60年と評価されている。1970年代に営業運転を開始した軽水炉型商業用発電所は、高経年化対策として長期的に保全する計画と並行して廃止措置の検討が行われている。廃止措置によって発生する解体廃棄物の中で、放射性金属廃棄物の発生量は1,100 MWe級の沸騰水型原子力発電所(BWR)で数万トンと試算されている¹⁾。これら金属廃棄物は、クリアランスレベル以下に除染処理し、除染された金属は再利用することが検討されている^{2～5)}。除染技術は、無機酸や強酸化剤を用いた化学除染の適用が検討されている^{6～8)}。ただし、これら除染剤は、除染終了後にカ性ソーダなどのアルカリ剤を用いた中和処理が必要なため、除染剤に起因する2次廃棄物が大量に発生する課題がある。

筆者らは、以上の課題を解決するため、有機酸が炭酸ガスと水に分解可能であることに着目し、炭素鋼の酸溶解が可能なギ酸の適用を検討した^{9～11)}。BWRの解体金属廃棄物は、タービン建屋の蒸気タービン、復水・給水系などから発生する炭素鋼製の機器・配管が大半を占めているため¹⁾、ギ酸化学除染の適用により2次廃棄物発生量の大幅な低減が期待できる。本報では、ギ酸の溶解特性、実汚染金属の除染、除染廃液の処理に関する試験結果を報告する。

II. 除染処理システム

原子力発電所の機器・配管表面の汚染状態をFig. 1に示す。放射性物質は酸化皮膜と金属母材に取り込まれている^{12,13)}。酸化皮膜は、主に四三酸化鉄(マグネタイト： Fe_3O_4)と三二酸化鉄(ヘマタイト： $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)で構成され、その厚さは炭素鋼が数10から数100 μm 、ステンレス鋼が数 μm と報告されている^{4,13)}。本研究で提案する炭素鋼廃棄物に対するギ酸化学除染システムをFig. 2に示す。ギ酸(HCOOH)水溶液に炭素鋼廃棄物を浸漬すると、(1)式に示す反応により金属母材(Fe)が溶解する。

後述 III 章に示すように、酸化鉄の溶解速度は、炭素鋼

¹ ㈱東芝 電力システム社 電力・社会システム技術開発センター

² ㈱東芝 電力システム社 原子力事業部

³ ㈱原子力発電技術機構 プラント機器部

* Corresponding author, E-mail: masami.enda@toshiba.co.jp

Fig. 1 Contamination model of carbon steel component in BWR

Fig. 2 Formic acid chemical decontamination system

母材と比較して非常に小さい。このため、酸化皮膜は下部の金属母材が溶解することにより、母材から剥離し除染液中に移行する。または、後処理の超音波洗浄により、洗浄液中に移行する。洗浄後の炭素鋼廃棄物は、放射性物質量を測定し、レベルによって再利用または処分される。除染廃液中の HCOOH は、(2)式に示す反応により過酸化水素(H_2O_2)の酸化力で炭酸ガス(CO_2)と水(H_2O)に分解される。

HCOOH を分解した後の廃液には、 Fe が残留する。廃液中の Fe は、乾燥機で蒸発・乾燥することにより Fe_2O_3 に変換される¹⁴⁾。乾燥機で粉体化された Fe_2O_3 は、高機能セメント^{15,16)}と水を混合し、混練機で混練して 200 dm^3 ドラム缶にセメント固化される。

III. ギ酸の溶解特性確認試験

本試験では、 HCOOH による炭素鋼および酸化鉄の溶解能力を把握し、金属廃棄物の除染条件を検討した。

1. 試験方法

(1) 炭素鋼試験片の溶解試験

炭素鋼母材の溶解速度を把握するため、Fig. 3 に示す装置を用いて炭素鋼試験片(材質 SS400、大きさ $50^{\text{W}} \times 50^{\text{D}} \times 2^{\text{t}}$ mm)の溶解試験を実施した。試験装置は、ガラスビーカー(容積 1 dm^3)、ホットスターラー、熱電対から構成される。試験方法は、 HCOOH 濃度 ($0.22 \sim 2.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) および温度 ($30 \sim 95^\circ\text{C}$) をパラメータに試験前後の試験片重量を測定した。また、比較のためにシュウ酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)水溶液についても実施した。

Fig. 3 Equipment for dissolution test

(2) 酸化鉄タブレットの溶解試験

酸化皮膜の成分である Fe_3O_4 および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の溶解速度を把握するため、Fig. 3 に示した試験装置を用いて Fe_3O_4 および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ タブレット ($10\phi \times 5\text{t}$ mm) の溶解試験を実施した。HCOOH 水溶液中に溶解した Fe は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置で定量した。

(3) 酸化皮膜付与炭素鋼試験片の溶解試験

炭素鋼(材質 STPT410, 大きさ $20\text{W} \times 30\text{D} \times 1\text{t}$ mm)試験片の酸化皮膜は、BWR 1 次冷却系水質条件を模擬した高温高圧下 (288°C , 8.3 MPa , 酸素濃度 200 ppb) の水に 3,000 時間浸漬して生成した。酸化皮膜の生成状態は、X 線回折装置 (XRD) による化学形態分析と、走査型電子顕微鏡 (SEM) による断面観察で確認した。試験片の溶解試験は、Fig. 3 に示した試験装置を用いて HCOOH 水溶液に所定時間浸漬し、その後に純水で超音波洗浄(周波数 24 と 31 kHz, 出力密度 $100\text{ W}\cdot\text{dm}^{-2}$)を行った。

2. 試験結果

(1) 炭素鋼試験片

炭素鋼溶解量の経時変化を Fig. 4 に示す。図は、 65°C の試験結果を示す。溶解量 $d_m (\text{g}\cdot\text{m}^{-2})$ は (3) 式により求めた。

$$d_m = \Delta w S_m^{-1} \quad (3)$$

ここで、 Δw は試験前後の試験片重量差 (g), S_m は試験片の表面積 (m^2) である。HCOOH 濃度が $0.22 \sim 2.2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の範囲において、炭素鋼の溶解量は、試験時間に比例して直線的に大きくなった。直線の傾きより求めた溶解速度 ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) の HCOOH 濃度依存性を Fig. 5 に示す。図中には、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ による溶解試験結果も併記した。

Fig. 4 Dissolution test result of SS400

Fig. 5 Dependence of SS400 dissolution rate on formic acid concentration

炭素鋼の溶解速度は、HCOOH 濃度が大きくなると増加し、 $1.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ を越えると一定となる傾向が認められた。この原因は、(4) 式に示すように、HCOOH 濃度を大きくしても pH が大きく低下しないためと考えられる。

$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_a - \log (C_F)) \quad (4)$$

ここで、 $\text{p}K_a$ は HCOOH の解離定数 (3.55 at 25°C), C_F は HCOOH 濃度である。HCOOH 濃度 $1.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ における 80°C の溶解速度は、 $120\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ であり、 65°C の約 3 倍であった。また、HCOOH と $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (濃度 $0.56\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) を比較すると、HCOOH の溶解速度は $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の 10 倍であった。 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の溶解速度が小さい原因は、(5) 式に示すように、溶解度が小さいシュウ酸第一鉄 (FeC_2O_4 : 熱水で $0.026\text{ wt}\%$ ¹⁷⁾) が炭素鋼表面に析出し、母材溶解を阻害したためと考えられる。

以上の結果より、後述 IV 章の実汚染金属の除染試験は、

HCOOH 濃度 $1.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ を選定した。

炭素鋼溶解速度をアレニウスプロットした結果を Fig. 6 に示す。炭素鋼溶解速度は、 $30 \sim 90^\circ\text{C}$ の範囲では温度の逆数 T^{-1} に対して直線関係が得られた。直線の勾配とアレニウスの式 (6) より活性化エネルギー $E_a (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$ を求めた。

$$r_m = A \exp(-E_a R^{-1} T^{-1}) \quad (6)$$

ここで、 A は頻度因子 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)、 R は気体定数 ($8.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) である。HCOOH 濃度 $0.22 \sim 2.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、温度 $30 \sim 90^\circ\text{C}$ において、 E_a は $36 \sim 49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の範囲であった。一方、 90°C を越えると、炭素鋼溶解速度は一定となる傾向が認められた。HCOOH 水溶液中に溶解した Fe は、沸騰温度でヒドロオキシギ酸鉄 ($\text{Fe}_3(\text{HCO}_2)_7(\text{OH})_2$) となって析出する¹⁴⁾。 90°C を越えると、溶解速度が一定となった原因は、炭素鋼表面にヒドロオキシギ酸鉄が析出し、母材溶解を阻害したためと考えられる。したがって、後述 IV 章の実汚染金属の除染試験は、炭素鋼表面へのヒドロオキシギ酸鉄の析出を抑制する

Fig. 6 Arrhenius plot of SS400 dissolution rate

Fig. 7 Dissolution test result of Fe_3O_4 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tablet

ため温度 80°C を選定した。

(2) 酸化鉄タブレット

酸化鉄 (Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) タブレットから溶出した Fe の溶解量の経時変化を Fig. 7 に示す。Fe の溶解量 $d_0 (\text{g} \cdot \text{m}^{-2})$ は、(7) 式により求めた。

$$d_0 = c v S_0^{-1} \quad (7)$$

ここで、 c は HCOOH 水溶液中の Fe 濃度 ($\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$)、 v は HCOOH 水溶液の容積 (dm^3)、 S_0 はタブレットの表面積 (m^2) である。 d_0 は、試験時間に比例して直線的に大きくなった。本試験の結果より、酸化鉄 (Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) は、(8) と (9) 式に示す反応で HCOOH により還元・溶解されたものと考えられる。

Fig. 8 Dependence of Fe_3O_4 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tablet dissolution rate on formic acid concentration

Fig. 9 Dependence of Fe_3O_4 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tablet dissolution rate on temperature

直線の傾きより求めたFe溶解速度 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) の HCOOH 濃度依存性を Fig. 8 に, 温度依存性を Fig. 9 に示す。Fe の溶解速度は, HCOOH 濃度および温度が大きくなると増加した。HCOOH 濃度 $1.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 温度 80°C において, Fe_3O_4 の Fe 溶解速度は $0.16 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ であり, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の約10倍であった。ただし, 炭素鋼母材の

溶解速度と比較すると, Fe_3O_4 は約 $1/1,000$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は約 $1/10,000$ である。

(3) 酸化皮膜付与炭素鋼試験片

XRD による酸化皮膜の化学形態分析結果を Fig. 10 に示す。炭素鋼試験片に生成した酸化皮膜は, Fe_3O_4 であることを確認した。この試験片を HCOOH 水溶液(濃度 1.1

Fig. 10 Analysis of oxide film with STPT410 by XRD

Fig. 11 Dissolution result of oxide film with STPT410

Fig. 12 Cross section of STPT410 test piece by SEM

$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 温度 80°C) に浸漬し, その後に超音波洗浄を行った結果を Fig. 11 に示す。HCOOH 水溶液に 5 分間浸漬した試験片は, ほとんどの酸化皮膜が残留した。ただし, この後の超音波洗浄により端部以外の酸化皮膜は除去された。一方, 15 分間浸漬した試験片は, 試験片全体から酸化皮膜が溶解・除去された。また, Fig. 12 に示した試験片の断面観察によっても, 試験前に観察された厚みが $2 \sim 3 \mu\text{m}$ の酸化皮膜は, 試験後 (15 分浸漬) に溶解・除去されたことを確認した。試験後の酸化皮膜の溶解量は, Fe_3O_4 タブレットの溶解速度 $0.16 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ より求めると $0.04 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 程度である。酸化皮膜の生成量は, 密度が Fe_3O_4 タブレットと同じと仮定すると ($4.8 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$), 断面観察結果より $10 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ となる。したがって, 試験片表面の酸化皮膜はほとんど溶解されていないことがわかる。試験片表面の酸化皮膜は, Fig. 13 の炭素鋼の除染モデルに示すように, HCOOH が酸化皮膜を浸透し, 酸化皮膜下の金属母材が溶解されて脱離したものと推察できる。

以上の結果より, 炭素鋼廃棄物を迅速に除染するには, 酸化皮膜下の金属母材を溶解し, 超音波洗浄により酸化皮膜を除去する方法が有効と考えられる。なお, 実機の炭素鋼廃棄物の表面には, 数 $100 \mu\text{m}$ の酸化皮膜が生成している。このような厚い酸化皮膜に対して, HCOOH の浸透

Fig. 13 Decontamination model for carbon steel by formic acid

は期待できない。ただし, 解体廃棄物は切断面を有しているため, 切断面から酸化皮膜下の金属母材が溶解可能と考えられる。

IV. 実汚染金属の除染試験

本章では, 炭酸ガス冷却黒鉛減速炉の蒸気発生器熱交換器から採取した伝熱管切断試験片 (炭素鋼: STB35 相当) の除染試験を実施し, ギ酸化学除染の除染性能を検討した。

1. 試験方法

除染試験は, Fig. 3 に示した試験装置を用い, ギ酸水溶液 (濃度 $1.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 温度 80°C) に伝熱管切断試験片を所定時間浸漬し, その後に純水で超音波洗浄を行った。試験片の放射性物質量は, 除染前後に Ge 半導体検出器で測定した。試験片の外観は Fig. 14 に示す。ティア 2 の試験片 ($70^\circ \times 20^\text{L} \text{ mm}$) は熱交換器の最下層 (温度 $200^\circ\text{C} \sim$) から, ティア 5 の試験片 ($70^\circ \times 20^\text{L} \text{ mm}$) は中層 (温度 $200 \sim 370^\circ\text{C}$) から, ティア 7 ($50^\circ \times 20^\text{L} \text{ mm}$) の試験片は最上層 (温度 $\sim 370^\circ\text{C}$) から採取した伝熱管である。伝熱管の表層に生成している黒色の酸化皮膜は Fe_3O_4 であり, その厚さはティア 2 が数 μm , ティア 5 が数 $10 \mu\text{m}$, ティア 7 が $300 \mu\text{m}$ 以上と報告されている¹⁸⁾。

2. 試験結果

除染前後の試験片の外観を Fig. 14 に示す。除染前の試験片表面には, 汚染源である黒色の酸化皮膜が確認された。除染終了後は, 酸化皮膜の除去が確認できた。 ^{60}Co 濃度の経時変化を Fig. 15 に示す。除染前の ^{60}Co 濃度は, $30 \sim 70 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。除染目標値 $0.4 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下に到達するまでの除染時間は, ティア 2 が 1 時間, ティア 5 が 1.5 時間, ティア 7 が 3 時間であった。この時の除染係数 (除染前 ^{60}Co 濃度 / 除染後 ^{60}Co 濃度) は, ティア 2 が 410, ティア 5 が 290, ティア 7 が 370 であった。前述 III 章の試験結果に基づいて考察すると, ティア 2 は酸化皮膜の厚さが数 μm と小さいため, HCOOH の酸化皮膜への直接浸透と切断面からの浸透の効果により短時間に目標値まで除染できたと考えられる。一方, ティア 5 は酸化皮

Fig. 14 Heat transfer pipe before and after decontamination test

Fig. 15 Decontamination test result of heat transfer pipe

膜の厚さが数 10 μm , ティア 7 は 300 μm 以上あるため, HCOOH の浸透は切断面のみからしか期待できないことから, ティア 2 と比較して目標値までの除染時間が 2~3 倍要したものと考えられる。

以上の結果より, ギ酸化学除染は炭素鋼廃棄物をクリアランスレベル以下に除染できる見通しを得た。

V. 除染廃液処理試験

本章では, Fig. 2 に示した除染処理システムに基づき, HCOOH の分解試験, 溶出金属のセメント固化試験を実

施し, セメント固化体の埋設処分への適合性を検討した。

1. 試験方法

(1) ギ酸分解試験

除染廃液中には, 炭素鋼廃棄物から溶解した鉄 (Fe) が存在する。有機物の分解は, (10) 式に示すように, H_2O_2 と二価鉄 (Fe^{2+}) との反応で生成するヒドロキシルラジカル ($\cdot\text{OH}$) の酸化力を用いる方法が知られている¹⁹⁾。

また, HCOOH の分解反応は白金 (Pt), パラジウム (Pd) などの金属が触媒となって促進すると報告されている²⁰⁾。そこで, H_2O_2 による HCOOH の分解試験は, 触媒として HCOOH 水溶液に溶解した Fe と, Pt およびステンレス鋼 (SUS304) を選定し, Fig. 3 に示したガラスビーカー製の試験装置を用いて実施した。なお, Pt および SUS304 の大きさは $50^{\text{W}} \times 50^{\text{D}} \times 2^{\text{t}}$ である。各試験の HCOOH 分解反応は, 有機炭素濃度の経時変化を測定して確認した。また, Fe^{2+} および過酸化水素イオン (O_2^{2-}) についても, MERCK 製の半定量用試験紙でその有無を確認した。

(2) 加熱・乾燥試験

HCOOH を分解した後の水溶液は, 100℃で加熱・乾燥した。乾燥後に得られた Fe スラッジは, 乳鉢で粉体化した後に SEM 観察, 粒径分布測定, XRD による化学形態分析を行った。

(3) セメント固化試験

粉体化した Fe スラッジは、高機能セメントで混練して 0.2 dm³ のセメント固化体を製作した。セメント固化体は、Fe スラッジ充填率 0.1~0.15 kg/0.2 dm³ の範囲で製作し、それぞれ28日間養生後の外観観察および1軸圧縮強度(JIS A 1108 のコンクリートの圧縮強度試験方法に準拠)を測定した。高機能セメントの配合比(重量比)は、高炉セメント B 種が100、無機流動化剤(縮合リン酸ナトリウム、炭酸カリウム)が約5である。

2. 試験結果

(1) ギ酸分解試験

HCOOH の分解試験結果を Fig. 16 に示す。分解試験は 80℃で実施した。H₂O₂ の添加量は、Fe 無添加と SUS304 および Pt が HCOOH の分解に必要な量論値の 2 倍である。Fe 濃度 92~480 mg·dm⁻³ については、試験途中で H₂O₂ 濃度がゼロになったため、さらに H₂O₂ を量論値分(初期のギ酸量基準で)を追加した。Fe 無添加の HCOOH 水溶液は、有機炭素濃度の減少がほとんど認められなかった。Pt および SUS304 と接触した HCOOH 水溶液は、有機炭素濃度が徐々に減少し、5 時間後で 80~90% 分解した。この結果、Pt および SUS304 は、H₂O₂ による HCOOH 分解の触媒として作用することがわかった。

一方、Fe が溶解した HCOOH 水溶液は、有機炭素濃度が急激に減少し、目標値 5 mg·dm⁻³ 以下に分解された。H₂O₂ を添加する前の Fe イオンは、半定量試験紙より Fe²⁺ であること確認している。このことより、HCOOH は(11)式に示す反応により・OH の酸化力で分解したと考えられる。

ただし、Fe²⁺ は、前述(10)式に示すように、H₂O₂ により

Fig. 16 Test result of formic acid decomposition

Fig. 17 Dependence of organic carbon decomposition rate constant on Fe concentration

Fig. 18 SEM observation and particle size for Fe₂O₃ powder

Fe^{3+} に酸化される。試験途中の Fe^{2+} 濃度はゼロであったにもかかわらず、分解反応を示すガス発生が認められた。このことは、 H_2O_2 による HCOOH の分解反応は Fe イオンが触媒となって活性化されたと考えることができる。有機炭素の分解反応は(12)式の1次式に従うと仮定し、分解速度定数 $k(\text{h}^{-1})$ を求めた。

$$C_t = C_0 \exp(-kt) \quad (12)$$

ここで、 C_t は任意時間 t での有機炭素濃度、 C_0 は $t=0$ での有機炭素濃度である。有機炭素の k と Fe 濃度の関係を Fig. 17 に示す。図中の横軸は Fe/HCOOH の mol 濃度比を示す。 k は Fe 濃度が大きくなると増加し、 Fe と HCOOH の mol 濃度比 0.1 以上で一定となる傾向が認められた。

以上の結果より、 H_2O_2 による HCOOH の分解反応は、 HCOOH 水溶液中に溶解した Fe が触媒となって活性化され促進することがわかった。

(2) 加熱・乾燥試験

Fe スラッジの SEM 観察および粒径分布測定結果を Fig. 18 に示す。 Fe スラッジは粒状の粒子が観察され、その粒径分布は $0.3 \sim 90 \mu\text{m}$ の範囲であった。XRD による化学形態分析結果を Fig. 19 に示す。 Fe スラッジの X 線強度のピーク位置は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を示した。この結果より、 HCOOH 水溶液に溶解した Fe は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変換されたことを確認した。

(3) セメント固化試験

セメント固化体の外観を Fig. 20 に示す。セメント固化体は、 Fe_2O_3 充填率 $0.1 \text{ kg}/0.2 \text{ dm}^3$ と $0.12 \text{ kg}/0.2 \text{ dm}^3$ を作製した。28日間養生したセメント固化体の外観には、割れおよび空隙などが観察されなかった。なお、充填率

$0.15 \text{ kg}/0.2 \text{ dm}^3$ については、粘性が $50 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ 以上と大きいため混練できず、セメント固化体の製作が困難であった。混練時の流動性は水、セメントおよび無機流動化剤の配合比に依存するため、実機適用の際には配合比の最適化の検討が必要と考えられる。セメント固化体の1軸圧縮強度の測定結果を Fig. 21 に示す。セメント固化体の1軸圧縮強度は、目標値 1.5 MPa (埋設告示第四条第2項第三号および第六号の規定より) を大きく上回る結果が得られた。

以上の結果より、 HCOOH 廃液から生成した Fe_2O_3 は、高機能セメントで固化でき、 120 kg (200 dm^3 ドラム缶換算) まで埋設処分可能な強度を有することがわかった。

Fig. 20 Cement solidified products

Fig. 19 Analysis of Fe sludge by XRD after heating and drying

Fig. 21 Uniaxial compressive strength of cement solidified products

VI. まとめ

炭素鋼廃棄物の化学除染剤としてHCOOHの適用を検討した。主な結果は、次のように要約される。

- (1) 炭素鋼の溶解速度は、HCOOH濃度が1.1 mol・dm⁻³以上で一定となる傾向が認められた。また、温度が30～90℃の範囲においてアレニウスプロットで直線関係が得られた。
- (2) 酸化皮膜の成分であるFe₃O₄およびFe₂O₃の溶解速度は、炭素鋼母材と比較するとおのおの、約1/1,000、約1/10,000であった。
- (3) 炭素鋼表面に生成する酸化皮膜は、酸化皮膜下の金属母材を溶解することで除去可能であることがわかった。
- (4) 実汚染金属の除染に適用し、除染目標値0.4 Bq・g⁻¹以下に除染できることを確認した。
- (5) H₂O₂によるHCOOHの分解反応は、炭素鋼から溶出するFeが触媒となって活性化され促進することがわかった。
- (6) HCOOH分解後の除染廃液に残留するFeは、蒸発・乾燥することで酸化鉄(α-Fe₂O₃)に変換できることを確認した。
- (7) 高機能セメントによる酸化鉄のセメント固化体は、充填量120 kg(200 dm³ドラム缶換算)まで埋設処分可能な強度を有することを確認した。
- (8) ギ酸化学除染は、炭素鋼廃棄物の徹底除染に適用できるとともに、2次廃棄物発生量を大幅に低減できる見通しを得た。

— 参考文献 —

- 1) 動力エネルギー総合工学研究所, 平成11年度 実用発電用原子炉廃炉技術調査報告書, p. 226-255 (1999).
- 2) H. Heki, *et al.*, "Decommissioning waste processing system," *Proc. Int. Topical Meeting on Nuclear and Hazardous Waste Management SPECTRUM '90*, Knoxville, p. 285-287 (1990).
- 3) K. Hosaka, *et al.*, "Decontamination technique for decommissioning waste," *Proc. Water Chemistry '91*, p. 711-715 (1991).
- 4) H. Heki, *et al.*, "A decontamination technique for decommissioning waste," *2nd ASME/JASME Int. Conf. on Nuclear Engineering*, Vol. 2, p. 809-812 (1993).
- 5) K. Hosaka, *et al.*, "Decontamination technique for decommissioning waste," *Proc. Fifth Conf. on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation*, Vol. 2, p. 1688-1681 (1995).
- 6) R. Fujita, *et al.*, "REDOX decontamination technique development (I); Selection for dissolutive and regenerative condition," *J. Nucl. Sci. Technol.*, **26**[3], 339-349 (1989).
- 7) R. Fujita, *et al.*, "REDOX decontamination technique development (II); REDOX decontamination system using pilot plant," *J. Nucl. Sci. Technol.*, **26**[4], 449-458 (1989).
- 8) T. Ishibe, *et al.*, "REDOX decontamination technique development using sulfuric acid," *1989 Joint Int. Waste Management Conf.*, Kyoto Japan, Vol. 1, p. 431-436 (1989).
- 9) 矢板由美, 他, "ウラン廃棄物に対する除染技術の適用試験," 日本原子力学会「2000春の年会」要旨集, D46 (2000).
- 10) 遠田正見, 他, "解体廃棄物処理システム技術確認試験 実機除染・測定試験—東海発電所蒸気発生器実機サンプルの除染試験(2), " 日本原子力学会「2001年秋の大会」予稿集, N75 (2001).
- 11) 遠田正見, 他, "除染廃棄物の固定化の検討," 日本原子力学会「2005年春の年会」要旨集, M63 (2005).
- 12) 石橋顯吉, "原子力施設における除染技術," テクノ・プロジェクト, p. 3-72 (1984).
- 13) Y. Yaita, *et al.*, "Estimation of contamination profile of radioactive metal waste in BWR," *7th Int. Conf. on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation*, Session 30 (1999).
- 14) 化学大事典編集委員会, 化学大事典 2, 共立出版, p. 711 (1979).
- 15) 豊原尚実, 他, "無機流動化剤を用いたセメント系充填材の開発," 放射性廃棄物研究, p. 35-43 (1997).
- 16) 豊原尚実, 他, 原子力発電所の雑固体廃棄物のセメントモルタル充填技術の開発, 国会図書館寄贈図書, TLR-062 (1997).
- 17) 化学大事典編集委員会, 化学大事典 4, 共立出版, p. 643 (1979).
- 18) 山本龍美, 他, "東海発電所の廃止措置へ向けた除染対策の取り組み," 原子炉廃止措置に係わる除染技術, 日本原子力情報センター, p. 92-118 (2000).
- 19) 久保亮五, 他, 理化学事典 第四版, 岩波書店, p. 1088 (1987).
- 20) 慶伊富長, 他, 活性化エネルギー, 共立出版, p. 126-127 (1993).