

J A E R I - M
90-208

交番電解除染法のTRU廃棄物への適用性検討試験

1990年11月

香西 直文・土尻 滋^{*}・森山 昇

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1990

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷株

交番電解除染法の TRU廃棄物への適用性検討試験

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部
香西 直文・土尻 滋^{*}・森山 昇[†]

(1990年10月25日受理)

TRU核種で汚染された金属廃棄物に対する交番電解除染法の適用性を従来法であるアノード電解除染法と比較しながら検討した。ステンレス鋼と炭素鋼を模擬廃棄物として除染試験を行った。

ステンレス鋼及び錆のない炭素鋼では従来法であるアノード電解法が交番電解法より効果的に除染できたが、酸化層のある炭素鋼では交番電解することで容易に酸化層が除去され、短時間で除染できた。電解液は硫酸などの酸の方が中性電解液よりも短時間で除染できたが、中性電解液では溶解した鋼がスラッジを生成し、そのときに汚染核種のプルトニウムを取り込んで沈殿するので、廃液の処理が容易になると考えられる。

東海研究所：〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方字白根2-4

+ 企画室

* 科学技術庁（出向中）

Electrolytic Decontamination of Transuranic Wastes
by Alternating Electrolysis

Naofumi KOZAI, Shigeru DOJIRI^{*} and Noboru MORIYAMA⁺

Department of Environmental Safety Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received October 25, 1990)

Experiments were carried out on the applicability of alternating electrolysis for decontamination of metallic wastes contaminated with transuranic nuclides. Carbon steel and stainless steel were used as simulated metal wastes for present study.

Samples of carbon steel which had no oxide layer and stainless steel were decontaminated effectively by anodic electrolysis. Carbon steel samples with oxide layer was easily removed by alternating electrolysis and decontaminated in a short time. In acid electrolytes such as sulfuric acid, all samples were decontaminated more easily than in neutral salt electrolytes. On the other hand, in the neutral salt electrolytes, dissolved metals and plutonium precipitate as hydroxy metals which can be easily separated from electrolytes.

Keywords: Transuranic Wastes, Alternating Electrolysis, Electrolytic Decontamination, Carbon Steel, Stainless Steel

+ Office of Planning

* On loan for Science and Technology Agents

目 次

1. 序	1
2. 試験	2
2.1 はじめに	2
2.2 試験方法	2
3. 結果と考察	3
3.1 ステンレス鋼	3
3.2 炭素鋼	3
4. まとめ	4
謝 辞	4
参考文献	5

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Introduction	2
2.2 Experimental	2
3. Results and Discussions	3
3.1 Stainless Steel	3
3.2 Carbon Steel	3
4. Conclusion	4
Acknowledgement	4
References	5

1. 序

核燃料サイクルが進展するに伴い、再処理施設、MOX燃料加工施設等におけるプルトニウム等の超ウラン核種で汚染されたTRU廃棄物の発生量の増加が見込まれている。金属廃棄物を除染し、さらに除染により発生する2次廃棄物（電解液）からTRU核種を分離・除去することにより、TRU廃棄物発生量を著しく低減させ、結果として処分等の負担を軽減することができる。本試験では、TRU核種で汚染された金属廃棄物について、交番電解研磨法によるTRU核種の除去能力を従来法であるアノード電解法と比較して評価することとした。

一般に電解研磨除染法は、汚染した金属を硫酸・リン酸などの電解液に浸漬して陽極とし、その金属表面に一定の電流・電圧を与えて金属表面のごく薄い層を電気化学的に溶解し平滑化することにより表面の汚染を除去する方法であり、①除染時間が短い、②再汚染しにくい、③汚染部をほぼ選択的に除去できるといった特長を有する。金属廃棄物の除染法としてはこの他に物理的除染法（ブラッシング、粒子ブラスト等）と化学的除染法があるが、電解研磨法ではこれらの除染法に比べて短時間に大きな除染効果が期待できる。電解研磨除染法（アノード電解法）はすでに実用段階にあり、主として原子力発電所の保守点検等により発生する機器配管類、供用中の装置、解体廃棄物等の β - γ 廃棄物の除染に用いられている。電解液には5～20%硫酸および70～80%リン酸がそれぞれ単独で用いられている例が多い^{1,2)}。TRU廃棄物に適用した例としては、ロッキーフラットのPu使用施設においてグローブボックス材を硝酸ナトリウムを用いて除染した例^{3,4)}、および動燃事業団においてハンドリング機器等を希硫酸を用いて除染した例⁵⁾がある。従来法であるアノード電解法では、経験が豊富であること、電解槽を対極にできるといった長所がある反面、使用済み電解液の廃液処理に難点があること、錆が厚く付着した鋼には適用しにくいなどの欠点がある。

交番電解法は、電解液中で除染対象物の極性を交互に変えて、カソード電解での酸化層の変質とアノード電解での金属溶解との相互作用により除染効果を上げようとするものである。交番電解除染の例として、日立プラント（株）では、電解液に処理の容易な硫酸ナトリウムを選定して、原子力発電所等原子力施設において発生する鋼管等の金属廃材を対象にした研究を行っている⁶⁾。また、フランスCEA-CENではPWRに対する除染法として研究を行った結果、20%硫酸が良いとし、さらに交番電解することによって除染効果を高めることができ、短時間で高いDFが得られるとしている²⁾。

本報告書では、ステンレス鋼および炭素鋼の模擬試験片を用いた除染試験結果について述べる。

2. 試験

2.1 はじめに

本試験では、再処理施設等の保守点検により発生する破損機器、交換部品、不燃性雑固体等のTRU核種で汚染した金属廃棄物を対象とした。模擬試験片としてステンレス鋼（SUS304）および炭素鋼（SS41）のそれぞれについて、表面を研磨した酸化層のない試験片と高温酸化させ酸化層を生成させた試験片を用いて、除染性能の比較を行った。

コールド試験では、これらの試験片のおおよその好適な電解条件を調べ、引き続きそれに基づいてプルトニウムを用いたホット除染試験を行った。

2.2 試験方法

装置の概略を図1に示す。定電流源として定電流電源HA-3型（最大電流±5 A、最大電圧±30 V）および関数発生器HB-104型（いずれも北斗電工製）を用いた。従来の電解研磨法では対極は常にカソードであるためステンレス鋼や炭素鋼が用いられるが、交番電解法では対極もアノードになるので白金（20×30×0.2 tmm）を用いた。

試験片は、ステンレス鋼SUS304および構造材等に用いられる炭素鋼SS41（どちらも20×30×2 t）であり、それぞれその表面に酸化層のない状態と、酸化層のある状態のものを次の条件で作製した。コールド試験では、酸化層のないものは、脱脂したのちサンドペーパーで研磨して汚れを除去したものを使用した。酸化層のあるものは、さらにマッフル炉中においてSUS304は900 °Cで8時間、SS41では700 °Cで4時間加熱して高温酸化させた。試験片にはそれぞれ同じ材質の線材（70×2φ）が溶接しており、取付治具で電解液中につり下げた。ホット試験片は鋼の表面を脱脂し、サンドペーパーで研磨したのち、Pu硝酸溶液を片面に均一につけて、赤外線ランプで乾燥させた。酸化層を生成させる場合には前記の条件で加熱した。Puの放射能は試験片の表面α線計数率をSSB（シリコン表面障壁型）検出器で測定した。試験片の材質・寸法はコールド試験と同じであるが、放射能を測定するときにステンレス試料皿（50φ）にいれて測定するために、つり下げ用の線材はついていない。電解液中への浸漬には、試験片との接触面以外を絶縁処理したわに口クリップを用いた。

電解液には一般的に用いられている硫酸、リン酸の他に中性塩である硫酸ナトリウムを用いた。ガラス製の電解槽（1 l）にあらかじめ調製した電解液を入れ、恒温水槽で30から80°Cに加熱したのち、試験片と対極を一定の間隔をあけて向かい合させて浸漬し、定電流電解を行った。コールド試験では、酸化層のない場合には電解後の試験片を水洗し乾燥させたのち重量減少量を測定した。酸化層のある場合には電解後、試験片を超音波洗浄し、乾燥後の重量減少量を測定することを酸化層がすべて除去されるまで同じ電解液中で繰り返し行った。除去終了の判定は、試験片表面状態の目視観察と重量減少量の測定をもとに行った。ホット試験では電解して表面計数率を測定することを、除染終了まで同じ電解液中で繰り返し行った。

3. 結果と考察

3.1 ステンレス鋼

図2に酸化層のない試験片についての除染試験結果を示す。試験片はアノードでのイオン化によってのみ溶解していくことが重量減少率の測定(図2(1)参照)でわかったので、汚染核種はアノード電解により鋼が溶解していくのに伴って取り除かれていくと思われる。ホット試験片は純水中での超音波洗浄では除染できなかったが、電解液に酸(硫酸・リン酸)を用いた場合では、試験片を電解液に浸漬しただけで汚染核種だけが溶解して容易に除染でき、アノード電解、交番電解といった電解法による差はみられなかった。これは前述の試験片の調製方法では汚染核種のプルトニウムが鋼の表面に固着しただけで、表面より深くまで汚染していなかったためと思われる。中性電解液(硫酸ナトリウム)では、浸漬しただけでは除染できず、また、カソード電解をすることによる除染効果もほとんどみられなかった。

次に表面酸化層がある試験片について、その酸化層のSEM写真とX線回折結果を図3に示す。SEM観察・X線回折・ESCA分析から、酸化層は厚さが1~2μm程度であり、主に Cr_2O_3 と Fe_2O_3 からなり酸化層の表面では Cr_2O_3 が大部分であった。除染試験の結果を図4に示す。アード電解したときに最も短時間で酸化層が除去され除染が終了した。前述の酸化層の特性から酸化層を除去するには Cr_2O_3 の溶解が重要であり、Crは3価から6価へ酸化されることにより溶解するので、アノード電解で酸化をすることにより酸化層が除去されたと考えられる。

したがって、ステンレス鋼の場合、酸化層の有無および電解液の種類に関わらずアノード電解することが効果的で、カソード還元する必要性は無かった。また中性塩の場合、溶解した鋼はスラッジとなりほぼ透明の電解液と分離して沈降した。この使用済電解液のうわすみ液中のプルトニウムはろ紙によりろ過して分離したスラッジ中のプルトニウムのおよそ1/1000であり、かなりの部分がスラッジ中に移行していることがわかった。したがって、スラッジを電解液と分離することにより、電解液中のプルトニウム濃度が低くなり電解液の長寿命化ができ、また廃液処理が容易になるとされる。

3.2 炭素鋼

ホット試験に用いた試験片は、試験片につけたプルトニウム硝酸溶液を加熱乾燥させるときに、鋼と硝酸が反応して黒色の薄い酸化層を生成したため、酸化層のない場合の除染試験はできなかった。しかし、図5に示す重量減少率はステンレス鋼と同様であり、アノード電解することで効果的に除染されると思われる。

次に酸化層のある試験片について、その酸化層のSEM写真とX線回折結果を図6に示す。酸化層は厚さがおよそ50μmであり、 Fe_3O_4 と FeO が主成分であった。除染試験の結果を図7に示す。鹿田らの研究⁷⁾によりこのような酸化層は、中性塩溶液中ではカソード還元後アノード処

理することにより容易に溶解または剥離し、除去できることが知られている。つまり、 Fe_3O_4 と FeO をカソード処理で Fe まで還元し、その後アノード処理でイオン化し溶解させるのである。本試験でも、中性塩溶液中ではアノード電解とカソード電解を交互に繰り返したときに容易に除染できるが、どちらか一方のみで電解し極性を繰り返さないときは除染できなかった。また、中性塩溶液中で長時間カソード電解したあとの酸化層のX線回折では Fe のピークのみが現れ、酸化層が変質したことがわかった。溶解した鋼は、ステンレス鋼と同様にスラッジを生成して汚染核種のプルトニウムを取り込んで沈殿した。電解液が酸の場合には、カソード電解後の酸化層が酸に溶解するためと思われるが、カソード電解のみでも容易に除染できた。

したがって、酸化層がある場合、いずれの電解液でも極性を交互に繰り返し電解することが効果的である。

4. ま　　と　　め

再処理施設等から発生するTRU核種で汚染した金属廃棄物をステンレス鋼と炭素鋼で模擬し、その交番電解除染試験を行い、次のような知見を得た。

- (1) 表面に酸化層のある炭素鋼ではアノード電解とカソード電解を交互に繰り返すことで効果的に除染できた。
- (2) 表面に酸化層がないステンレス鋼と炭素鋼および酸化層のあるステンレス鋼では電解液の種類にかかわらずアノード側のみで電解することが効果的であった。
- (3) 中性電解液の場合、溶解した金属はスラッジを生成し、汚染核種のプルトニウムのかなりの部分がスラッジに取り込まれて沈殿した。

謝　　辞

本報告書を作成するにあたり、村岡進人工バリア研究室長並びに妹尾宗明深地処分研究室長には種々の御指導を頂いた。また、日立プラント建設(株)秋元秀敏氏、田中明雄氏並びに大沼務氏には電解研磨に関する技術資料を提供して頂くとともに数々の助言を頂いた。ここに記して感謝の意を表します。

理することにより容易に溶解または剥離し、除去できることが知られている。つまり、 Fe_3O_4 と FeO をカソード処理で Fe まで還元し、その後アノード処理でイオン化し溶解させるのである。本試験でも、中性塩溶液中ではアノード電解とカソード電解を交互に繰り返したときに容易に除染できるが、どちらか一方のみで電解し極性を繰り返さないときは除染できなかった。また、中性塩溶液中で長時間カソード電解したとの酸化層のX線回折では Fe のピークのみが現れ、酸化層が変質したことがわかった。溶解した鋼は、ステンレス鋼と同様にスラッジを生成して汚染核種のプルトニウムを取り込んで沈殿した。電解液が酸の場合には、カソード電解後の酸化層が酸に溶解するためと思われるが、カソード電解のみでも容易に除染できた。

したがって、酸化層がある場合、いずれの電解液でも極性を交互に繰り返し電解することが効果的である。

4. ま　　と　　め

再処理施設等から発生するTRU核種で汚染した金属廃棄物をステンレス鋼と炭素鋼で模擬し、その交番電解除染試験を行い、次のような知見を得た。

- (1) 表面に酸化層のある炭素鋼ではアノード電解とカソード電解を交互に繰り返すことで効果的に除染できた。
- (2) 表面に酸化層がないステンレス鋼と炭素鋼および酸化層のあるステンレス鋼では電解液の種類にかかわらずアノード側のみで電解することが効果的であった。
- (3) 中性電解液の場合、溶解した金属はスラッジを生成し、汚染核種のプルトニウムのかなりの部分がスラッジに取り込まれて沈殿した。

謝　　辞

本報告書を作成するにあたり、村岡進人工バリア研究室長並びに妹尾宗明深地処分研究室長には種々の御指導を頂いた。また、日立プラント建設(株)秋元秀敏氏、田中明雄氏並びに大沼務氏には電解研磨に関する技術資料を提供して頂くとともに数々の助言を頂いた。ここに記して感謝の意を表します。

理することにより容易に溶解または剥離し、除去できることが知られている。つまり、 Fe_3O_4 と FeO をカソード処理で Fe まで還元し、その後アノード処理でイオン化し溶解させるのである。本試験でも、中性塩溶液中ではアノード電解とカソード電解を交互に繰り返したときに容易に除染できるが、どちらか一方のみで電解し極性を繰り返さないときは除染できなかった。また、中性塩溶液中で長時間カソード電解したとの酸化層のX線回折では Fe のピークのみが現れ、酸化層が変質したことがわかった。溶解した鋼は、ステンレス鋼と同様にスラッジを生成して汚染核種のプルトニウムを取り込んで沈殿した。電解液が酸の場合には、カソード電解後の酸化層が酸に溶解するためと思われるが、カソード電解のみでも容易に除染できた。

したがって、酸化層がある場合、いずれの電解液でも極性を交互に繰り返し電解することが効果的である。

4. ま　　と　　め

再処理施設等から発生するTRU核種で汚染した金属廃棄物をステンレス鋼と炭素鋼で模擬し、その交番電解除染試験を行い、次のような知見を得た。

- (1) 表面に酸化層のある炭素鋼ではアノード電解とカソード電解を交互に繰り返すことで効果的に除染できた。
- (2) 表面に酸化層がないステンレス鋼と炭素鋼および酸化層のあるステンレス鋼では電解液の種類にかかわらずアノード側のみで電解することが効果的であった。
- (3) 中性電解液の場合、溶解した金属はスラッジを生成し、汚染核種のプルトニウムのかなりの部分がスラッジに取り込まれて沈殿した。

謝　　辞

本報告書を作成するにあたり、村岡進人工バリア研究室長並びに妹尾宗明深地処分研究室長には種々の御指導を頂いた。また、日立プラント建設(株)秋元秀敏氏、田中明雄氏並びに大沼務氏には電解研磨に関する技術資料を提供して頂くとともに数々の助言を頂いた。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 石榑顯吉他, “原子力施設における除染技術”, テクノプロジェクト, 1984.
- 2) 坂岸光三, “電解除染技術の現状”, 原子力工業, 31, 3, 36, 1985.
- 3) E.L. Childs, J.R. Winkel, "Electrodecontamination of glove-box materials.", Nucl. Technol., 63, 271, 1983.
- 4) J.L. Long, E.L. Childs, "Investigation of a basic electrolyte for decontamination.", DOE Report RFP-3101, 1979.
- 5) 立石嘉徳他, “電解研磨除染技術”, 動燃技法, 58, 6, 85, 1986.
- 6) T. Izumiya et.al., "Electrolytic decontamination of surface-contaminated metal by alternating electrolysis using square-wave current in a neutral salt electrolyte.", Nucl. Technol., 70, 249, 1985.
- 7) 鹿田順生, 伊東祐光, “電解ピックリングの研究”, 精密機械, 47, 6, 700, 1981.

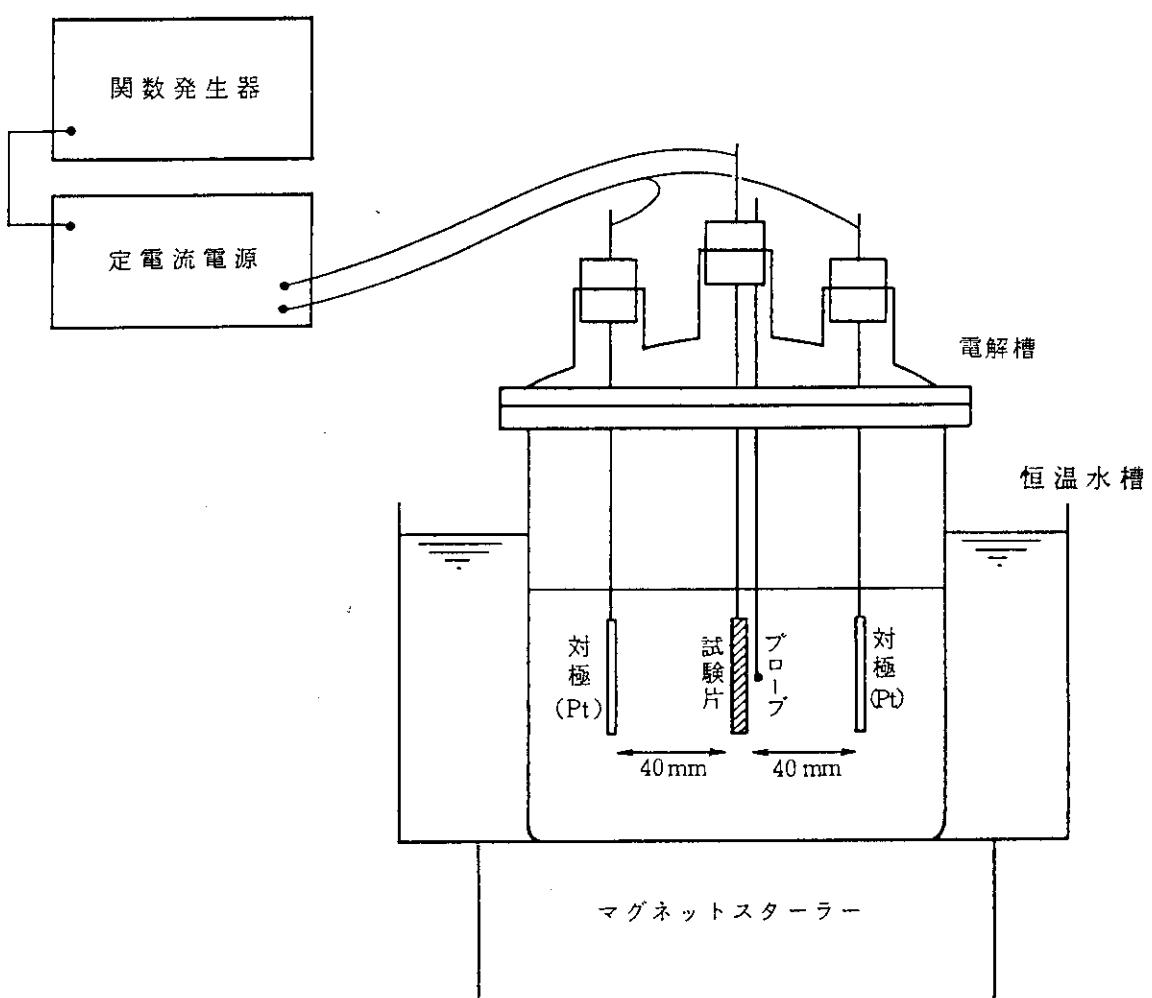
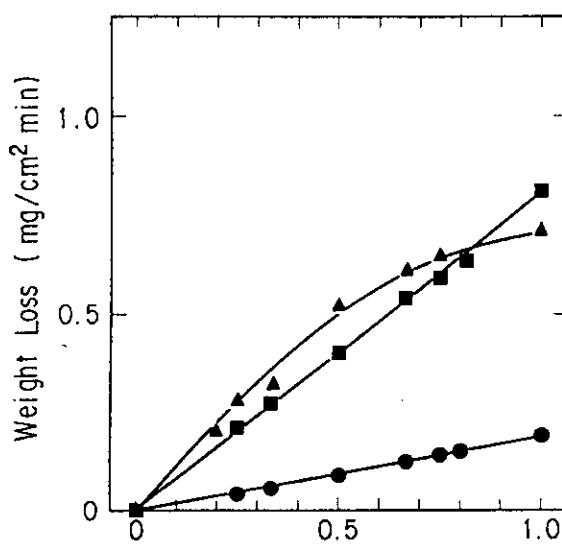


図1 電解研摩除染装置の概略



Ratio of anodic time in an alternating cycle

(1) 交番条件を変えたときの

重量減少率変化

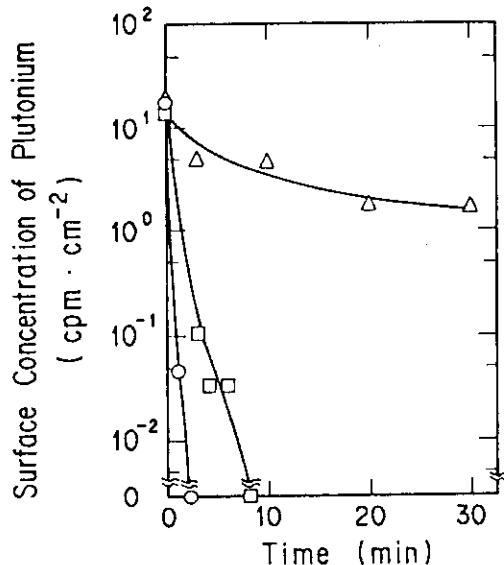
電解液温度 : 40°C

表面電流密度 : 0.14A/cm²

● : 20% 硫酸ナトリウム

■ : 10% 硫酸

▲ : 75% リン酸



(2) 20% 硫酸ナトリウム中における

放射能除去特性

電解液温度 : 60°C

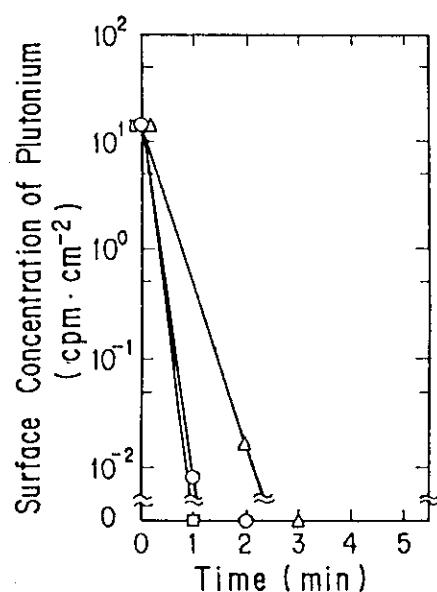
表面電流密度 : 0.1A/cm²

○ : アノード電解

□ : 交番電解 (カソード30秒・アノード30秒)

△ : カソード電解

図2 酸化層のないSUS304試験片の重量減少率と放射能除去特性



(3) 10% 硫酸中における

放射能除去特性

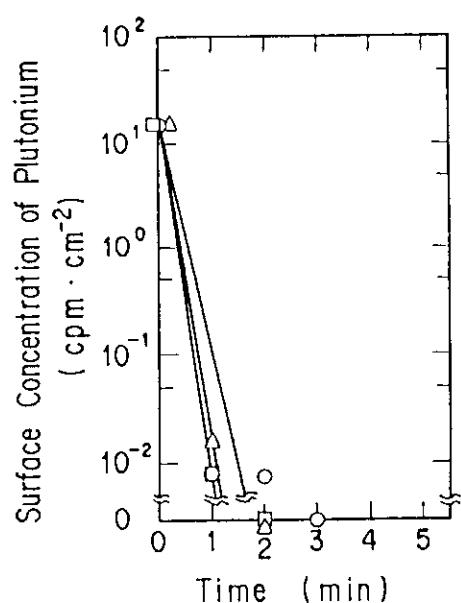
電解液温度 : 60°C

表面電流密度 : 0.1A/cm²

○ : アノード電解

□ : 交番電解 (カソード30秒・アノード30秒)

△ : カソード電解



(4) 75% リン酸中における

放射能除去特性

電解液温度 : 60°C

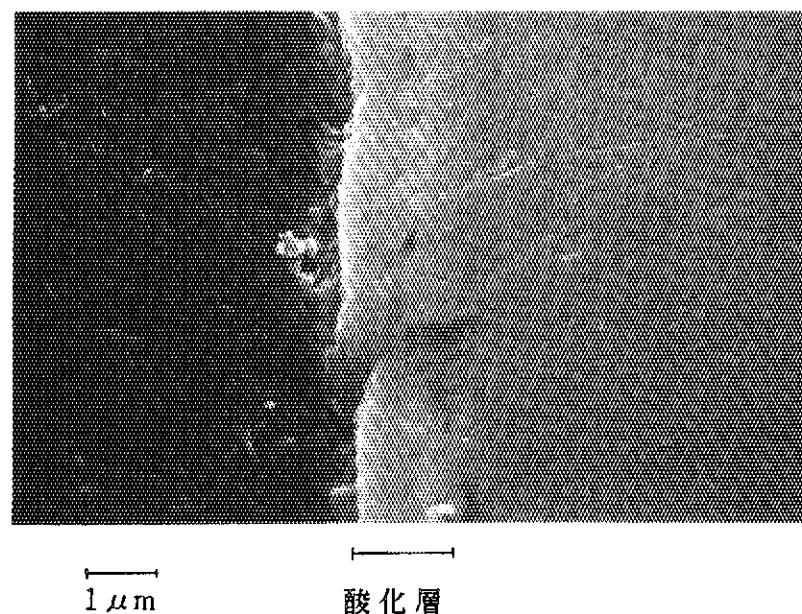
表面電流密度 : 0.1A/cm²

○ : アノード電解

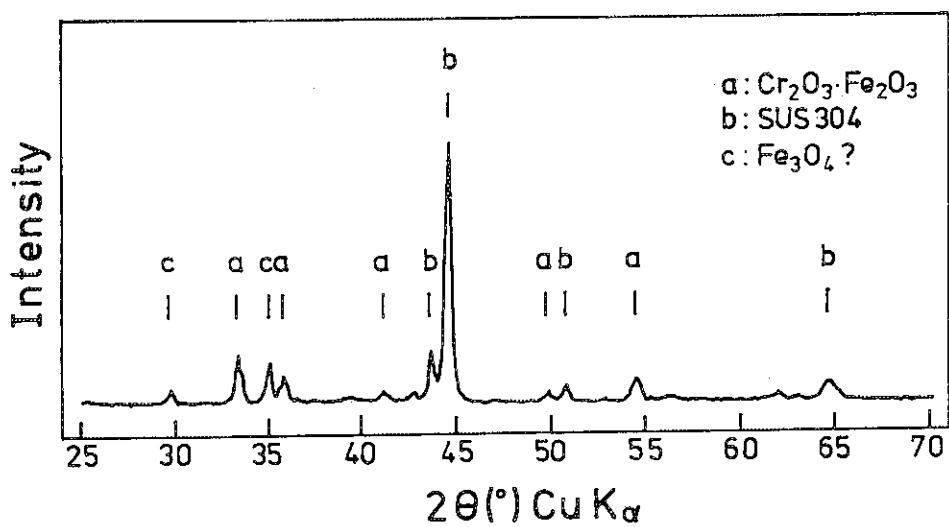
□ : 交番電解 (カソード30秒・アノード30秒)

△ : カソード電解

図2 酸化層のないSUS304試験片の重量減少率と放射能除去特性(続き)



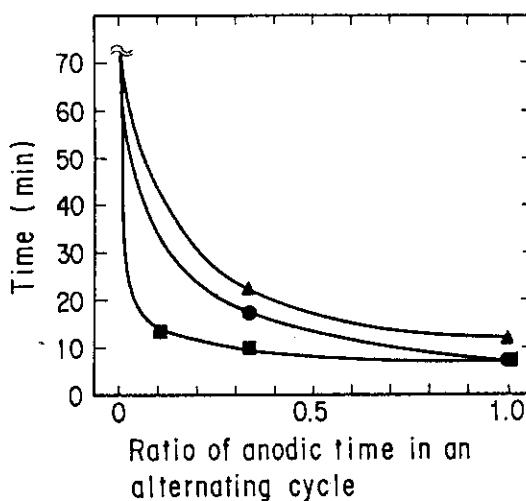
(1) 酸化層断面のSEM写真



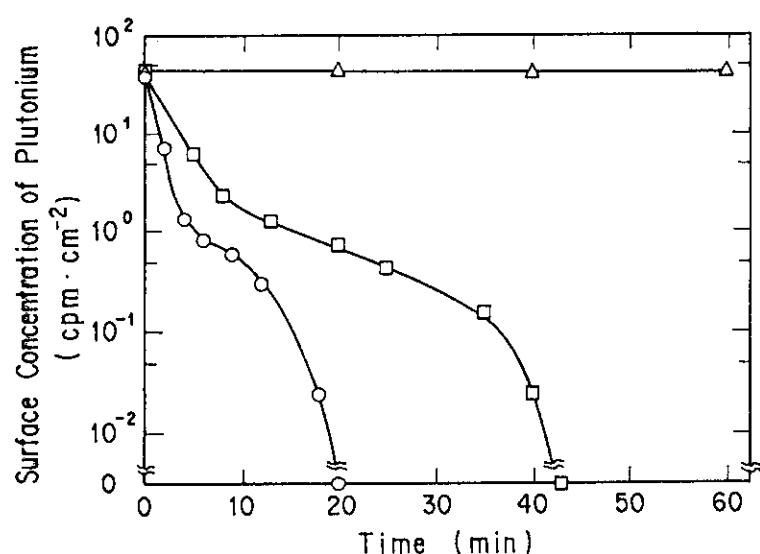
(2) X線回折パターン

試験片を板のまま測定した

図3 高温酸化させたSUS304試験片の酸化層のSEM写真とX線回折結果

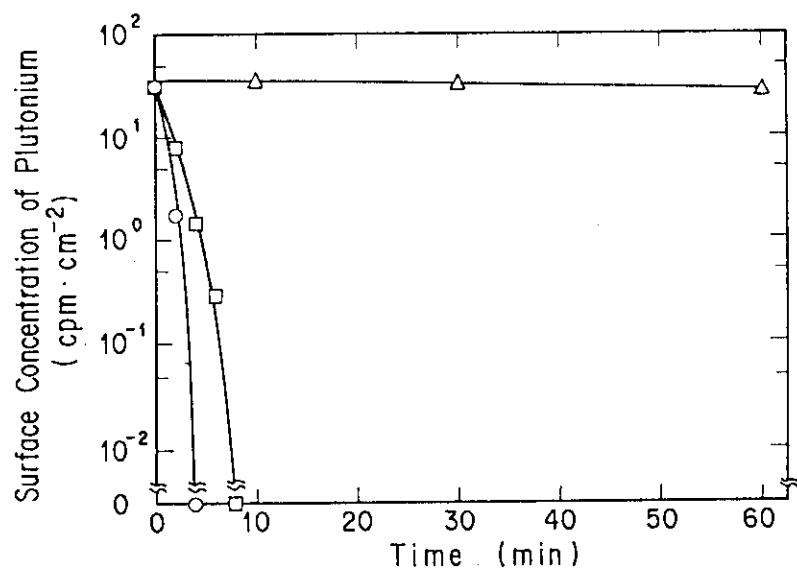


- (1) 交番条件を変えたときに酸化層を除去するのに要した時間
 カソード電解のみでは除去できなかった
 表面電流密度 : 0.1 A/cm^2
 電解液温度 : 硫酸ナトリウムは 80°C
 他は 60°C
- : 20% 硫酸ナトリウム
 - : 10% 硫酸
 - ▲ : 55% リン酸

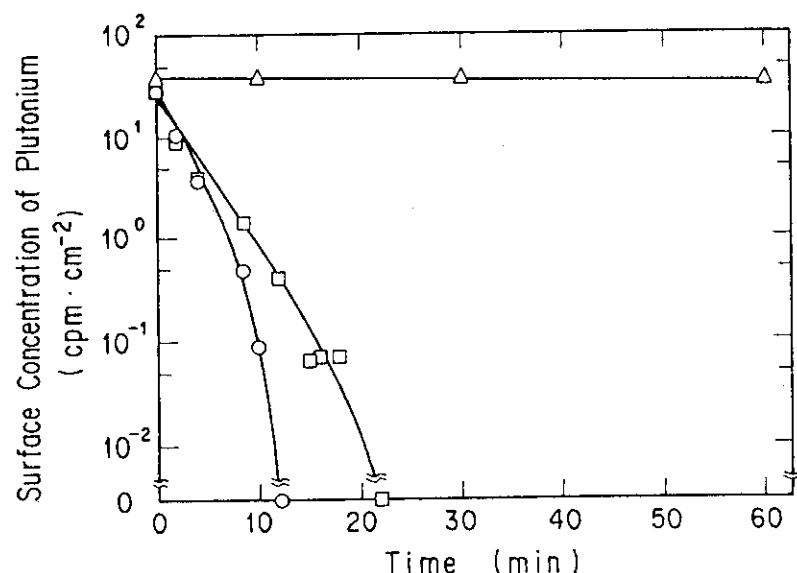


- (2) 20% 硫酸ナトリウム中における放射能除去特性
 電解液温度 : 60°C
 表面電流密度 : 0.1 A/cm^2
- : アノード電解
 - : 交番電解 (カソード30秒・アノード30秒)
 - △ : カソード電解

図4 酸化層のあるSUS304試験片の酸化層除去と放射能除去特性

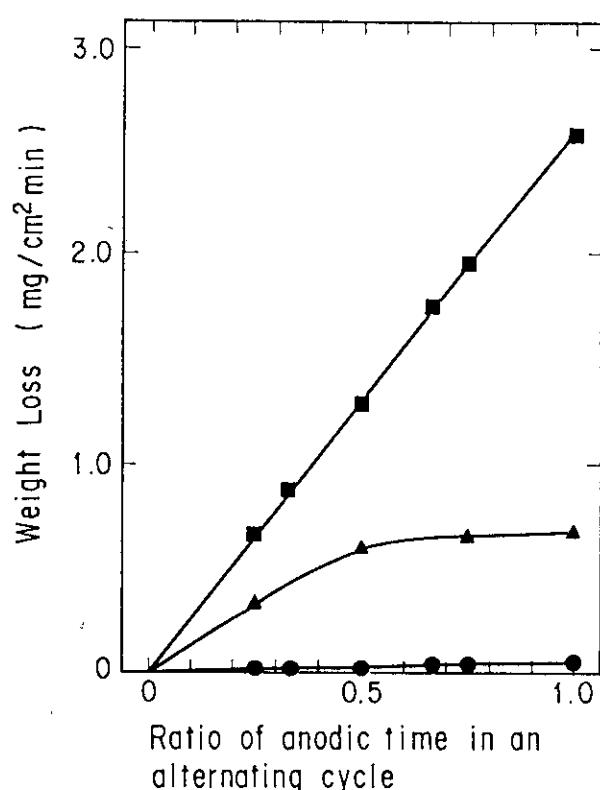


(3) 10% 硫酸中における
放射能除去特性
電解液温度 : 60°C
表面電流密度 : 0.1 A/cm^2
○ : アノード電解
□ : 交番電解 (カソード30秒・アノード30秒)
△ : カソード電解



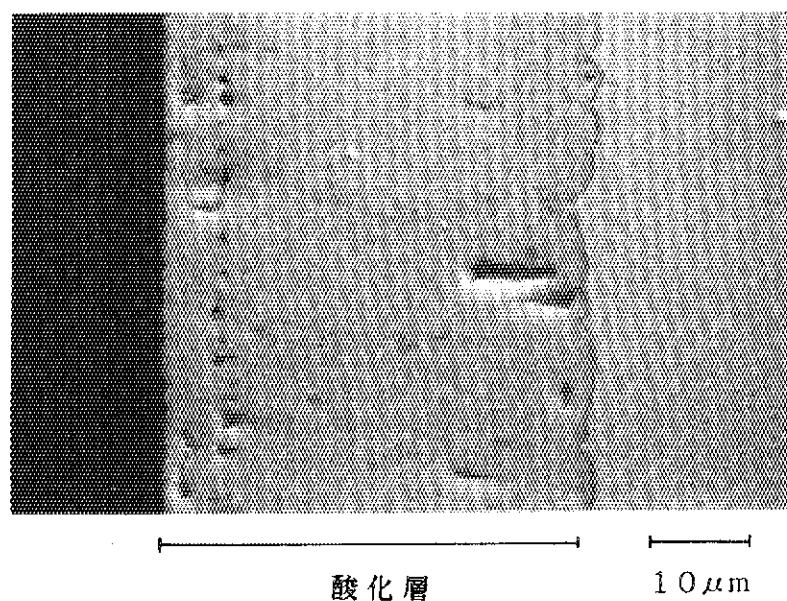
(4) 75% リン酸中における
放射能除去特性
電解液温度 : 60°C
表面電流密度 : 0.1 A/cm^2
○ : アノード電解
□ : 交番電解 (カソード30秒・アノード30秒)
△ : カソード電解

図4 酸化層のあるSUS304試験片の酸化層除去と放射能除去特性（続 き）

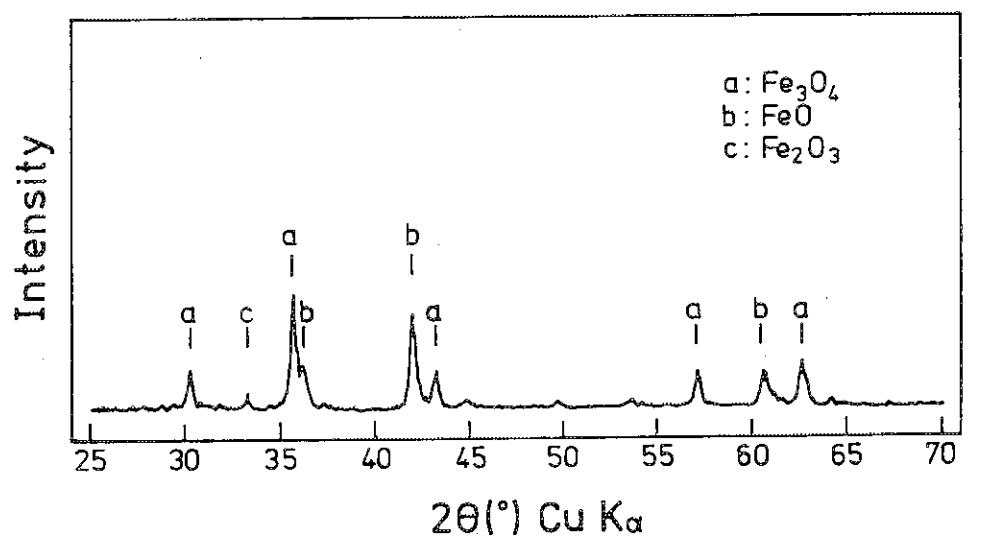


電解液温度 : 40°C
 表面電流密度 : 0.14A/cm²
 ● : 20% 硫酸ナトリウム
 ■ : 10% 硫酸
 ▲ : 75% リン酸

図5 酸化層のないSS41試験片を交番条件を変えて電解したときの重量減少率

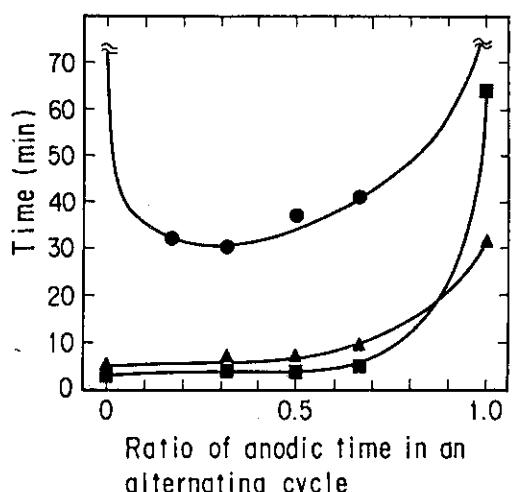


(1) 酸化層断面のSEM写真



(2) X線回折パターン 試験片を板のまま測定した

図 6 高温酸化させた SS41 試験片の酸化層の SEM 写真と X 線回折結果



(1) 交番条件を変えたときに酸化層を除去するのに要した時間

硫酸ナトリウム中アノードのみ（横軸1.0）、カソードのみ（横軸0）では除去できなかった。

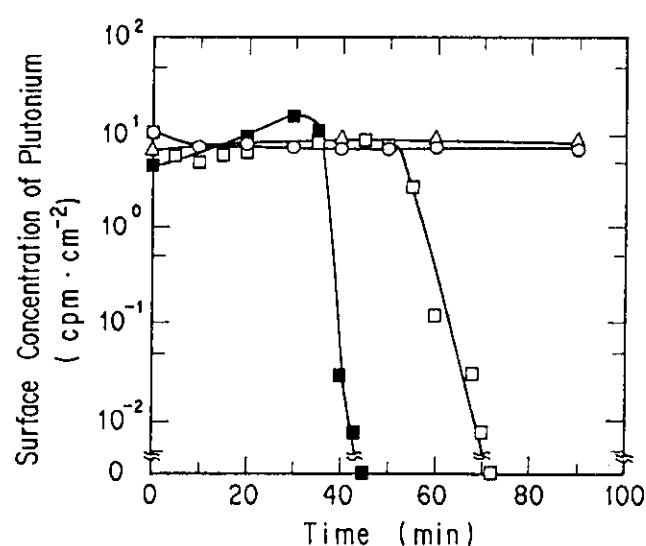
表面電流密度 : 0.3A/cm²

電解液温度 : 硫酸ナトリウムは80°C
他は60°C

● : 20% 硫酸ナトリウム

■ : 10% 硫酸

▲ : 55% リン酸



(2) 20% 硫酸ナトリウム中における放射能除去特性

電解液温度 : 60°C

表面電流密度 : 0.1A/cm²

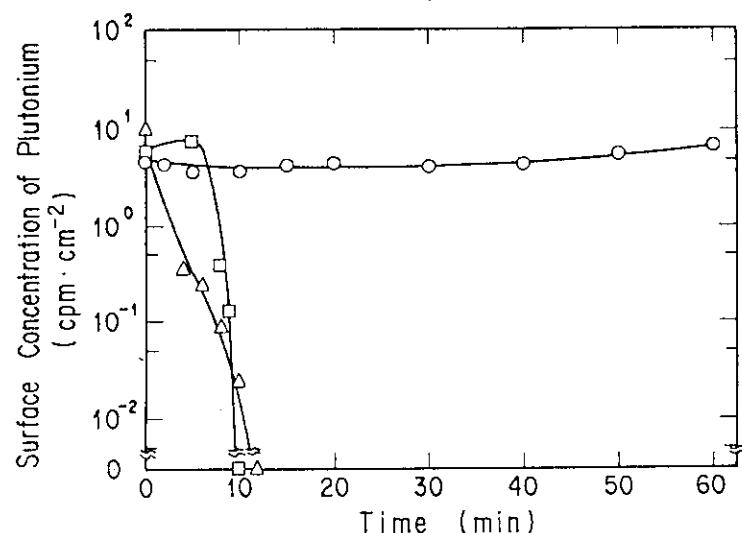
○ : アノード電解

□ : 交番電解（カソード30秒・アノード30秒）

■ : 交番電解（カソード40秒・アノード20秒）

△ : カソード電解

図7 酸化層のあるSS41試験片の酸化層除去と放射能除去特性



(3) 10% 硫酸中における

放射能除去特性

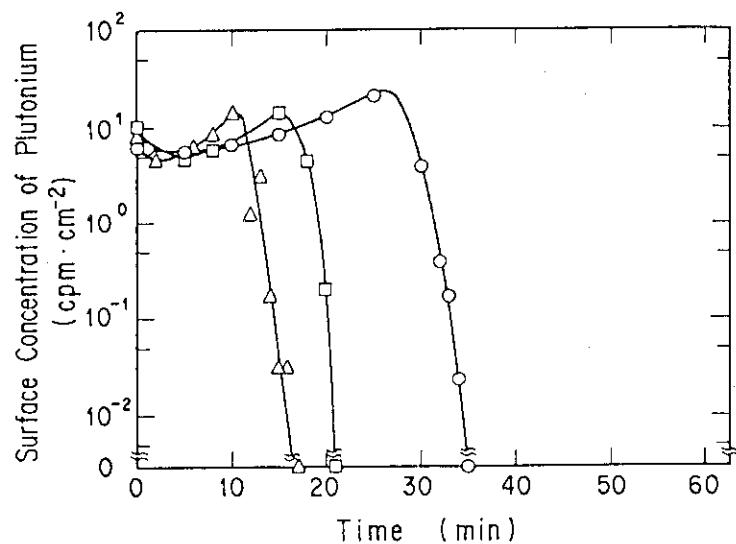
電解液温度 : 60°C

表面電流密度 : 0.1A/cm²

○ : アノード電解

□ : 交番電解 (カソード30秒・アノード30秒)

△ : カソード電解



(4) 75% リン酸中における

放射能除去特性

電解液温度 : 60°C

表面電流密度 : 0.1A/cm²

○ : アノード電解

□ : 交番電解 (カソード30秒・アノード30秒)

△ : カソード電解

図7 酸化層のあるSS41試験片の酸化層除去と放射能除去特性（続 き）