低レベル放射性廃棄物中の難燃性有機材料減容のための超臨界水処理法の開発

信州大学（工）　杉山 亘、朴 基哲、冨安 博
東北大（金研）　山村 朝雄、塩川 佳伸

１．はじめに

原子力発電で発生する低レベル放射性廃棄物のうち難燃性廃棄物の減容処理は、現在の技術では困難である。これらの廃棄物は200L ドラム缶に固体化して詰めて六ヶ所村にて埋設処分を行うが、膨大なドラム缶本数のため、原子力発電所内の貯蔵施設だけでなく六ヶ所村の埋設施設の可処分本数も不足している。我々は、難燃性廃棄物の効果的な処理法として、ルテニウム触媒を開発し、超臨界水反応を用いたガス化反応による減容の検討を進めている[1,2]。

従来技術である過酸化水素添加の超臨界水反応では、強力な酸化反応により有機材料を分解する一方、ステンレス鋼の腐食が非常に効果的に進行することが近年明らかになってきている。他方、我々の開発したルテニウム触媒を用いた超臨界水反応は、強力な還元反応により有機材料を分解するために、上記反応では分解が困難である芳香族炭化水素を含む有機材料をも効果的にガス化分解する。この減容法の実用化にあたっては容器材料として安価なステンレス鋼を使用する条件を見いだす必要があるが、このような過酷な還元条件におけるステンレス鋼の腐食についてはよく知られていない。本研究では、この超臨界水処理における容器材料の表面腐食の検討を行った。

２．研究経過

ステンレス鋼としてはSUS304 を用いて、10x5x1 mm の試験片を#8000 で研摩後、3mL の水とともにハステロイ C-22 製のバッチ式の超臨界水反応器（内部体積が 10.8 cm^3）に入れた。5 本のカートリッジヒーターと 2 本の熱電対により、反応を 450℃、43 MPa、30 分間行った。反応後、容器は急速に室温まで冷却した 単色光源の Al Kα源によるX線光電子放出分光器（Surface Science Laboratories モデル SSX-100）を用いて行った。ステンレス鋼の不動態皮膜中に見られる 3d 遷移金属化合物のうち、鉄およびニッケル化合物は電荷移動半導体として分類されて、サテライト放出起源およびスペクトル線の多重分裂はまだ研究途上にある。さらにこれらの化合物では、サテライトの強度が大きく、化合物に対する強い依存を示す。このため本研究では、Fe (metal)、$Fe_{1-x}O$、Fe_3O_4、Fe_2O_3、FeOOH、Cr (metal)、Cr_2O_3、CrOOH、Ni(metal)、NiO を標準物質として測定し、測定試料より得られたスペクトルを標準物質のスペクトルにより因子分析を行った[3]。

３．研究成果

研磨紙#8000、0.3V、0.6V、1.3V vs. SCE での分極により調製した標準試料とともに、超臨界水中で調製した試料の光電子スペクトルを得て、Fe 2p、Cr 2p 領域の光電子スペクトルの因子分析を行った（図１）。超臨界水処理を行った SUS304 試料表面の Fe 2p、Cr 2p 領域の光電子スペクトルにおいて、鉄について Fe_3O_4、Fe_2O_3、FeOOH の含有率がほぼ等しく、金属が無いことから、他の標準的な不動態化処理を施した SUS304 試料との比較により、超臨界水自体は酸化的でも還元的でもなく中性であることを示唆する。

ニッケル 2p 領域の光電子放出スペクトルにおいて、超臨界水により調製した試料では $2p_{3/2}$ に 855.4 eV と、そのサテライト・ピークが 862 eV にある。855.4 eV の $2p_{3/2}$ ピークはNi 金属、NiO ではなく、$Ni(OH)_2$ および $NiFe_2O_4$ の位置とほぼ一致する。$NiFe_2O_4$ の結晶構造は、Fe_3O_4 と同様に逆スピネル型構造であり、光電子スペクトルもよく似ている。化学量論的視点からは $NiFe_2O_4$ においては Fe/Ni = 2 であることに基づくと、超臨界水で処理した表面では Fe/Ni>2 より $NiFe_2O_4$ の存在を示している。

0~1000 eV で掃引した光電子スペクトルより決定した鉄、ニッケル、クロムの元素比を合わせて作成した化学種の組成を図３に示す。通常、鉄およびニッケルが内部に分布する傾向がある一方で、クロムは表面に濃縮する傾向がある。しかし、超臨界水処理の試料ではクロム含有率が減少したことは興味深い。CrO_4^{2-}イオンの溶ける化学種が Cr_2O_3 の具体化の前駆物質としての重要な役割を演ずると指摘されている。クロム量を還元する一つの可能な機構は、高い拡散係数および低い粘性によるガス様の超臨界液体による前駆物質 CrO_4^{2-}の効果的除去である。この機構はまた先に

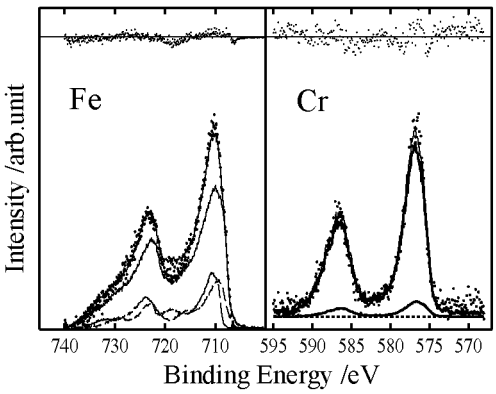

図1 超臨界水処理を行ったSUS304のFe(2p)、Cr(2p)のXPSの因子分析

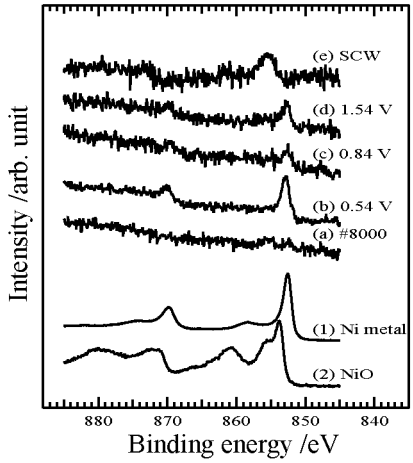

図2 超臨界水処理を行ったSUS304のNi(2p)領域の光電子スペクトル

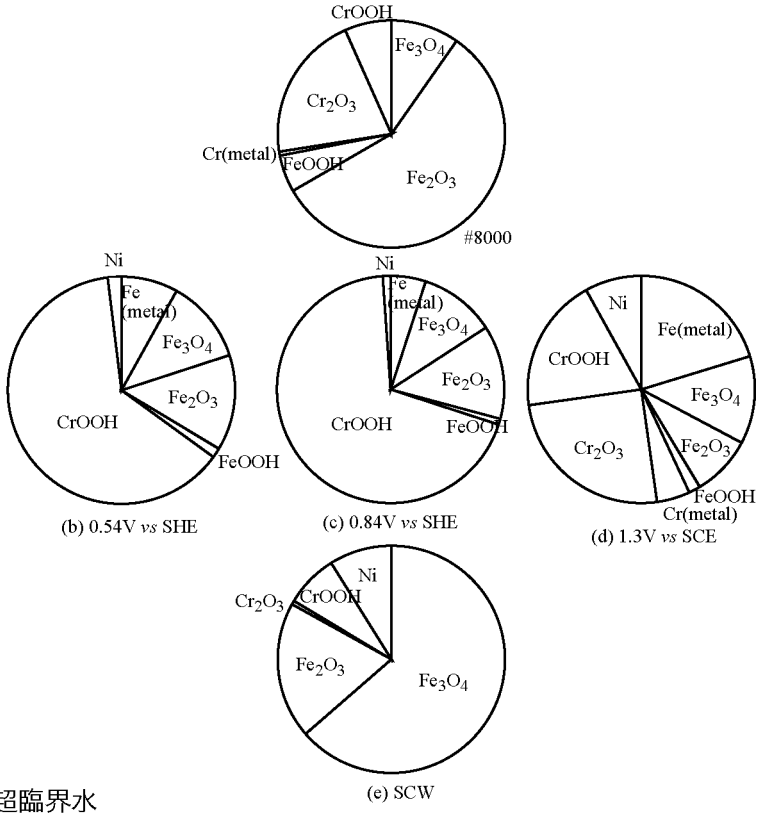

図3 超臨界水処理を行ったSUS304、および標準的な不動態化処理を行ったSUS304試料の光電子スペクトル因子分析による、鉄、クロム、ニッケルの組成

述べたように超臨界水の若干の酸化性をもたらすものと考えられる。

4．まとめ

450 ℃、43 MPa、30 分間の超臨界水処理を SUS304 試料に対して行い、標準的な不動態化処理を行った SUS304 試料との間で表面組成の分析を XPS により行った。超臨界水処理を行った SUS304 試料表面では、鉄において Fe_3O_4、Fe_2O_3、FeOOH がほぼ同じ寄与を示しており、鉄金属は見られないことから、この処理雰囲気は還元的でもあり、若干の酸化性を持つことを示す。また、ニッケルについては $NiFe_2O_4$ の存在を示す。最後に、超臨界水処理の試料ではクロム含有率が減少したことは興味深い。クロム酸化物前駆体が、ガス様の低粘度、高拡散係数の超臨界水により効果的な除去の機構を提案した。

5．謝辞

分析科学研究部の奥正興先生、附属新素材設計開発施設の村上義弘氏、大津直史氏、材料分析コアの伊藤俊氏には光電子分光測定等において大変お世話になりました。ここに厚く御礼申し上げます。

6．発表（投稿）論文

1) "A deposition method for radioactive organic wastes in nuclear power plants using supercritical water mixed with RuO2", W. Sugiyama, K.-C. Park, T. Yamamura, T. Koizumi, H. Okada, Y. Sugita, H. Tomiyasu, *J. Nucl. Sci. Technol.* **42** (2005) 256-258.

2) "Recovery of radioactivity attached to nonflammable organic low-level wastes in solid using supercritical water mixed with RuO_2", W. Sugiyama, T. Yamamura, K.C. Park, H. Tomiyasu, I. Satoh, Y. Shiokawa, H. Okada and Y. Sugita, J. Supercritical Fluid, (in press, Available online at doi:10.1016/j.supflu.2005.02.003).

3) "Chemical states in oxides films on stainless steel treated in supercritical water: Study by factor analysis of X-ray photoelectron spectra", T. Yamamura, N. Okumura, Y. Shiokawa, M. Oku, H. Tomiyasu, *J. Electrochem. Soc.* (submitted).