

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、富安 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 ドラム缶に固化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で研磨後、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 cm³)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°C、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 K α 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、Fe₃O₄、Fe₂O₃、FeOOH、Cr(metal)、Cr₂O₃、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Fe₃O₄、Fe₂O₃、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NiFe₂O₄の位置とほぼ一致する。NiFe₂O₄の結晶構造は、Fe₃O₄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NiFe₂O₄においてはFe/Ni = 2であることに基づく、超臨界水で処理した表面ではFe/Ni > 2よりNiFe₂O₄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。CrO₄²⁻イオンの溶ける化学種がCr₂O₃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CrO₄²⁻の効果的除去である。この機構はまた先に