

日本原子力学会「水化学部会」
第32回定例研究会

有機酸を利用した炉内構造物、 使用済イオン交換樹脂の化学除染技術

2018/03/20
(株)日立製作所

目次

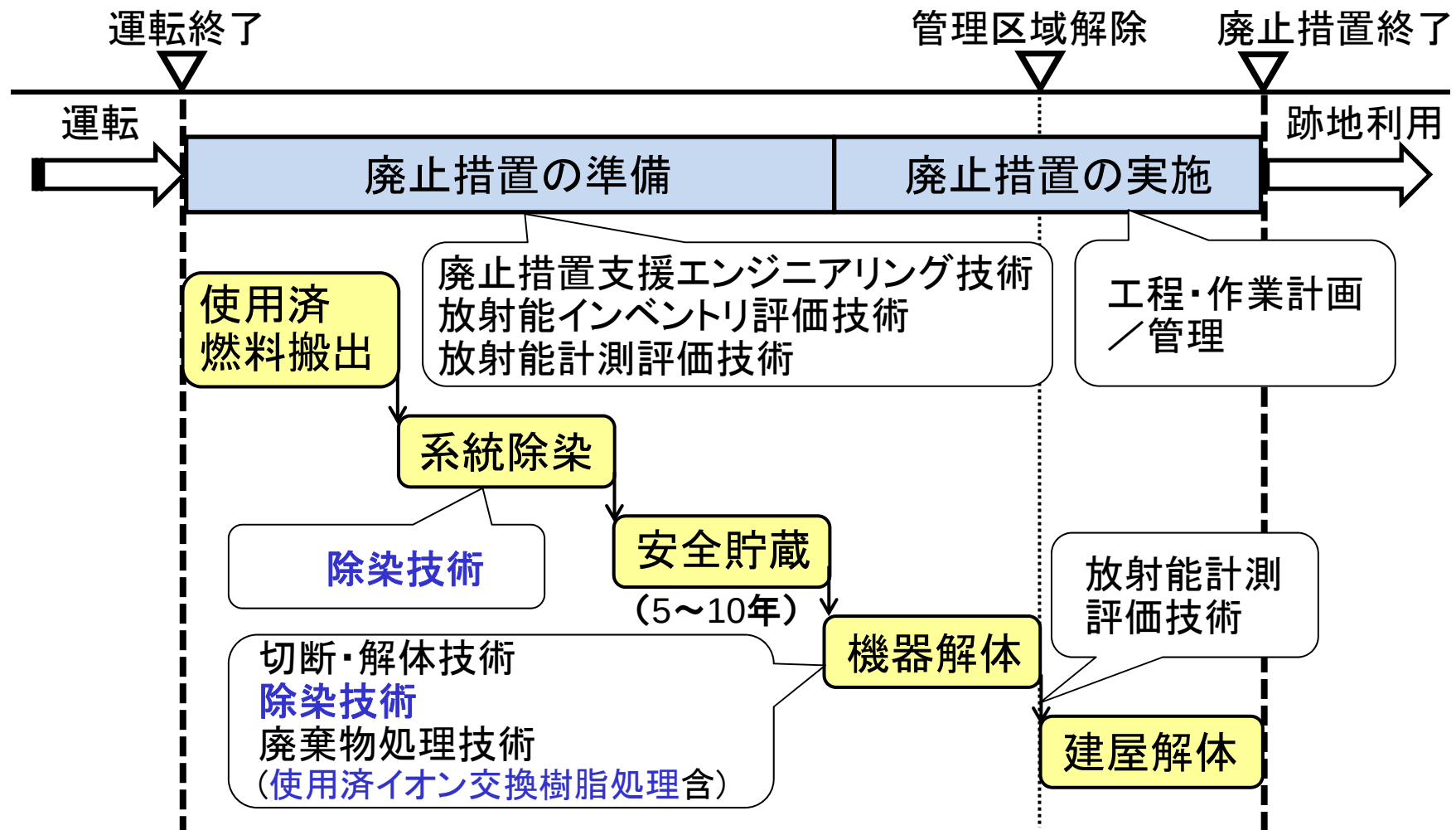
1. 炉内構造物・一次系配管の化学除染技術
 - 1-1. 廃止措置における化学除染の目的
 - 1-2. 化学除染技術(HOP法)の特徴
 - 1-3. HOP法の実機適用実績
2. 使用済イオン交換樹脂の化学除染技術
 - 2-1. 使用済イオン交換樹脂の概要
 - 2-2. 使用済イオン交換樹脂化学除染技術の特徴
 - 2-3. 模擬使用済イオン交換樹脂
 - 2-4. 要素技術の試験結果
3. まとめ

1. 炉内構造物・一次系配管の化学除染技術

1-1. 廃止措置における化学除染の目的

目的1: 建屋、機器解体作業時の被ばく低減

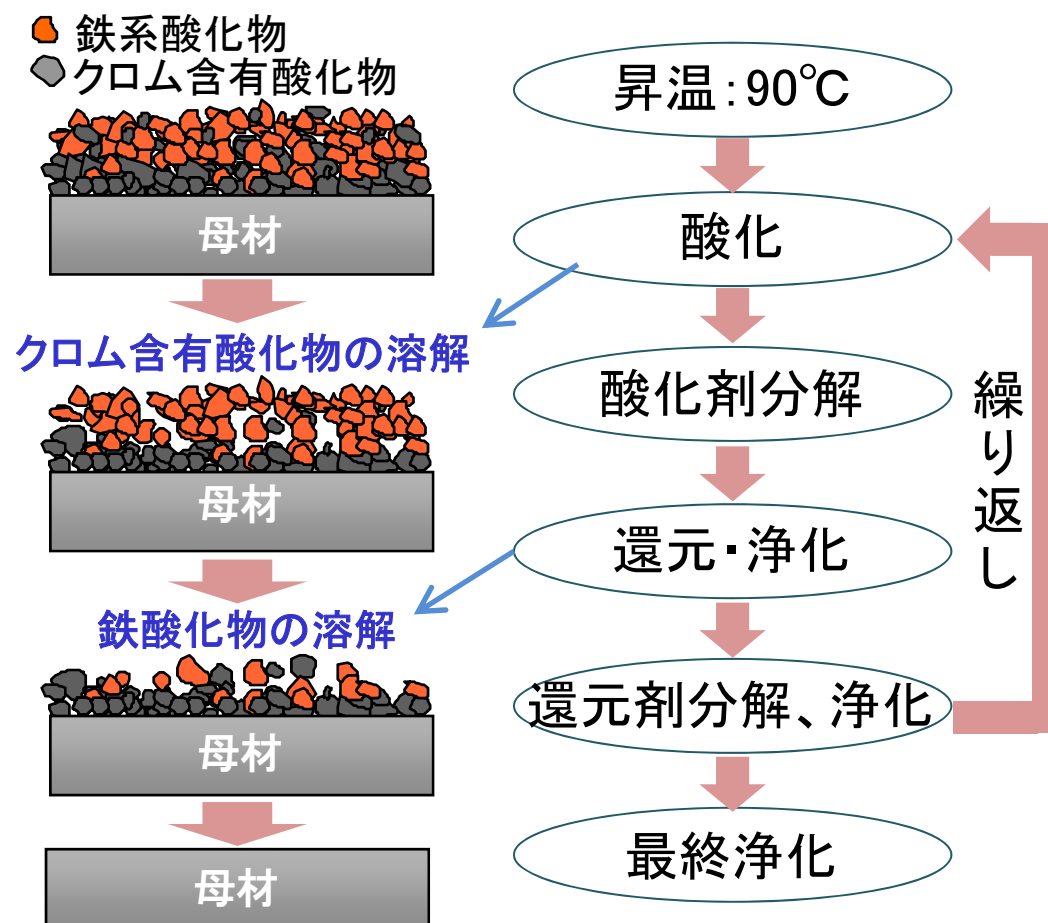
目的2: 解体に伴って発生する放射性廃棄物の物量低減



1-2. 化学除染技術(HOP法)の特徴

- ・酸化と還元の除染を繰り返すことで酸化皮膜を溶解
- ・除染剤を分解することにより、二次廃棄物量を低減

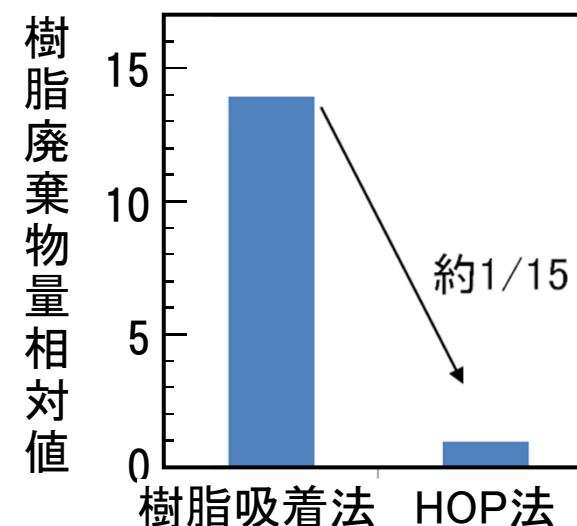
■化学除染プロセス



■化学除染剤

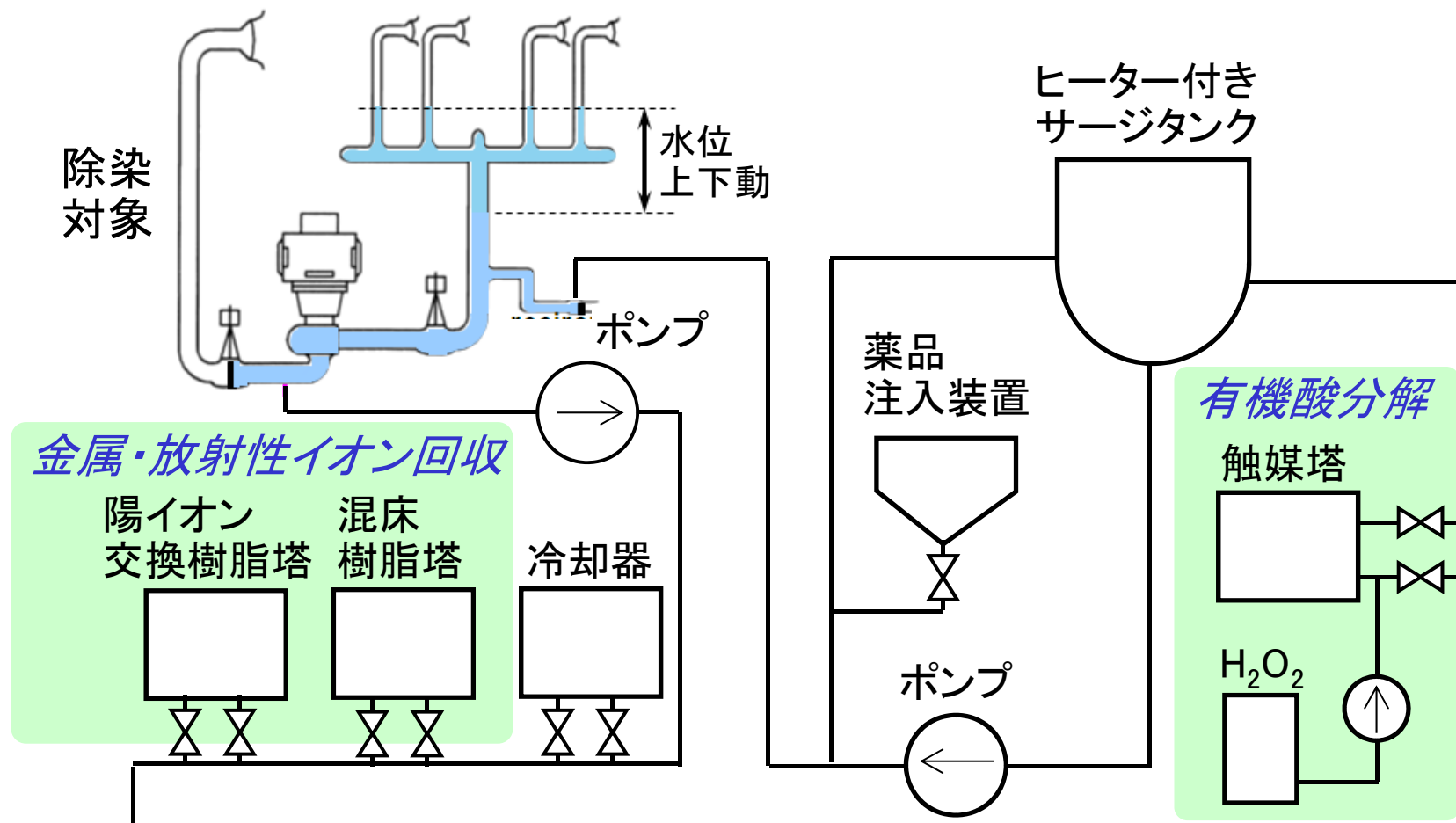
- ・還元除染剤
シュウ酸+ヒドラジン
- ・酸化除染剤
過マンガン酸(カリウム)

■二次廃棄物低減効果



1-2. 化学除染技術(HOP法)の特徴

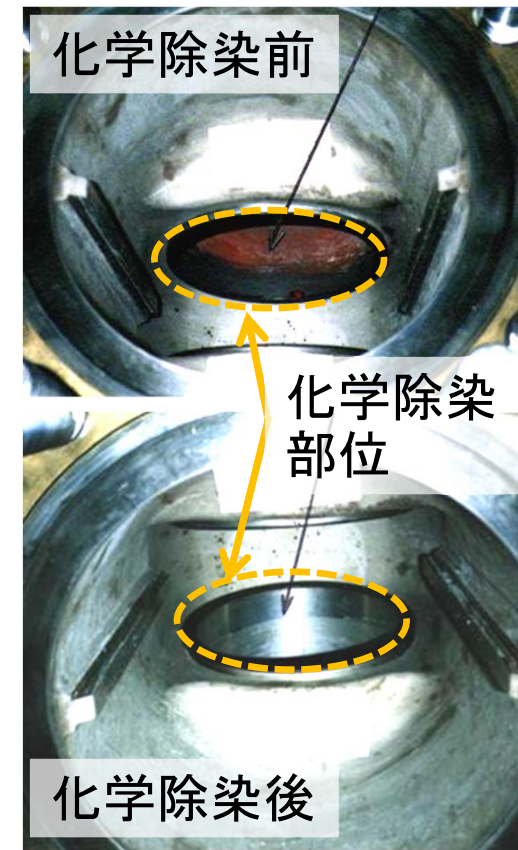
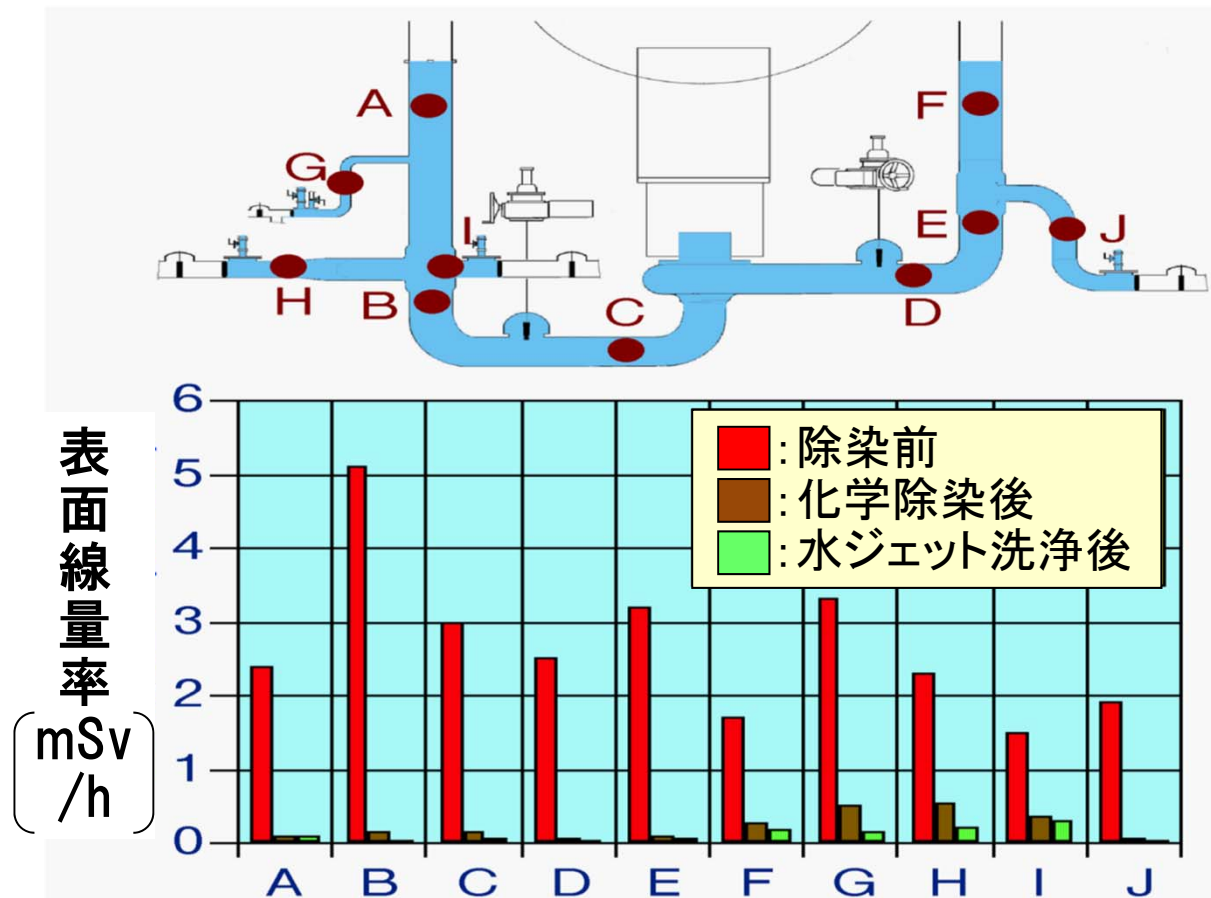
- ・溶解した金属、放射性イオンを陽イオン交換樹脂、混床樹脂で回収
- ・還元除染に使用した有機酸は過酸化水素と混合して触媒塔で水、窒素、二酸化炭素に分解



1-3. HOP法の実機適用実績

- ・HOP法化学除染によりDF10～20で配管表面線量率を低減
- ・化学除染により酸化皮膜(赤茶色)が溶解し金属表面が露出

$$DF = \frac{(\text{除染前の放射能付着量})}{(\text{除染後の放射能付着量})}$$

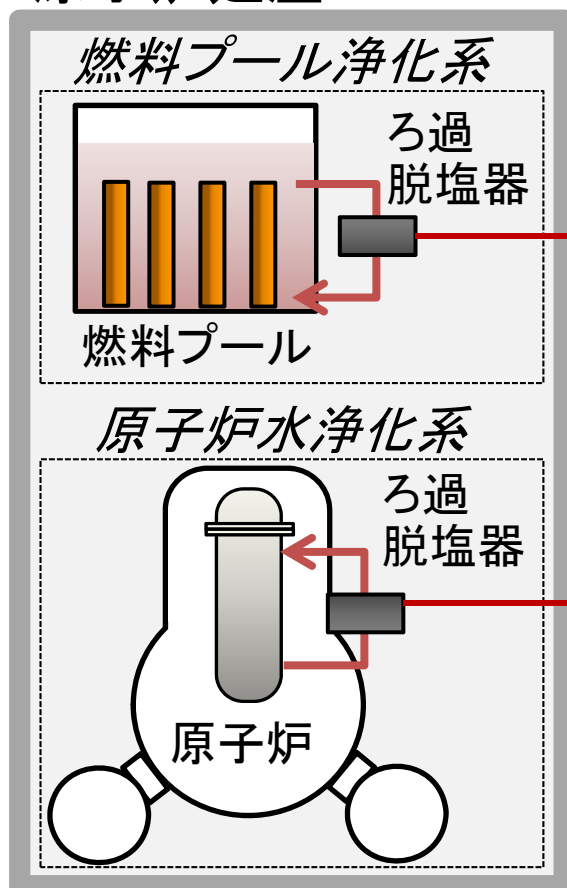


2. 使用済イオン交換樹脂の 化学除染技術

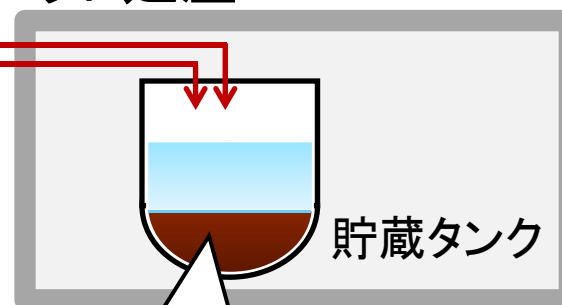
2-1. 使用済イオン交換樹脂の概要

- ・燃料プール浄化系、原子炉水浄化系で使用されたイオン交換樹脂は高線量(L1 *1対象)のためプラント内に長期貯蔵
- ・化学除染による線量低減により、廃棄物処分費用を低減

原子炉建屋



ラド建屋



L1: 中深度処分



- ・粉末イオン交換樹脂
 - ・ろ過助剤
 - ・クラッド(酸化鉄主成分)
 - ・放射性物質
- クラッド中に取り込
イオン交換樹脂に吸着

使用済イオン交換樹脂

2-2. 使用済イオン交換樹脂化学除染の特徴 HITACHI Inspire the Next

対象	溶解/溶出物	除去方法	放射性物質回収、 二次廃棄物減容方法
炉内構造物・ 一次系配管	・放射性物質を含む 鉄、クロム酸化物	・鉄、クロム 酸化物の溶解	・イオン交換樹脂に吸着 ・有機酸利用/分解
使用済 イオン交換 樹脂	・ろ過助剤に吸着した 放射性物質を含む 鉄酸化物	・鉄酸化物の溶解	・酸化物として沈殿、 溶液の減容 ・有機酸利用/分解
	・イオン交換樹脂に 吸着した放射性イオン	・吸着イオンの溶離	

<開発項目>

(1)鉄酸化物の溶解

→ HOP法と同じシュウ酸を利用

(2)吸着イオンの溶離

→ 容易に分解できるギ酸とヒドラジンの混合溶液を利用

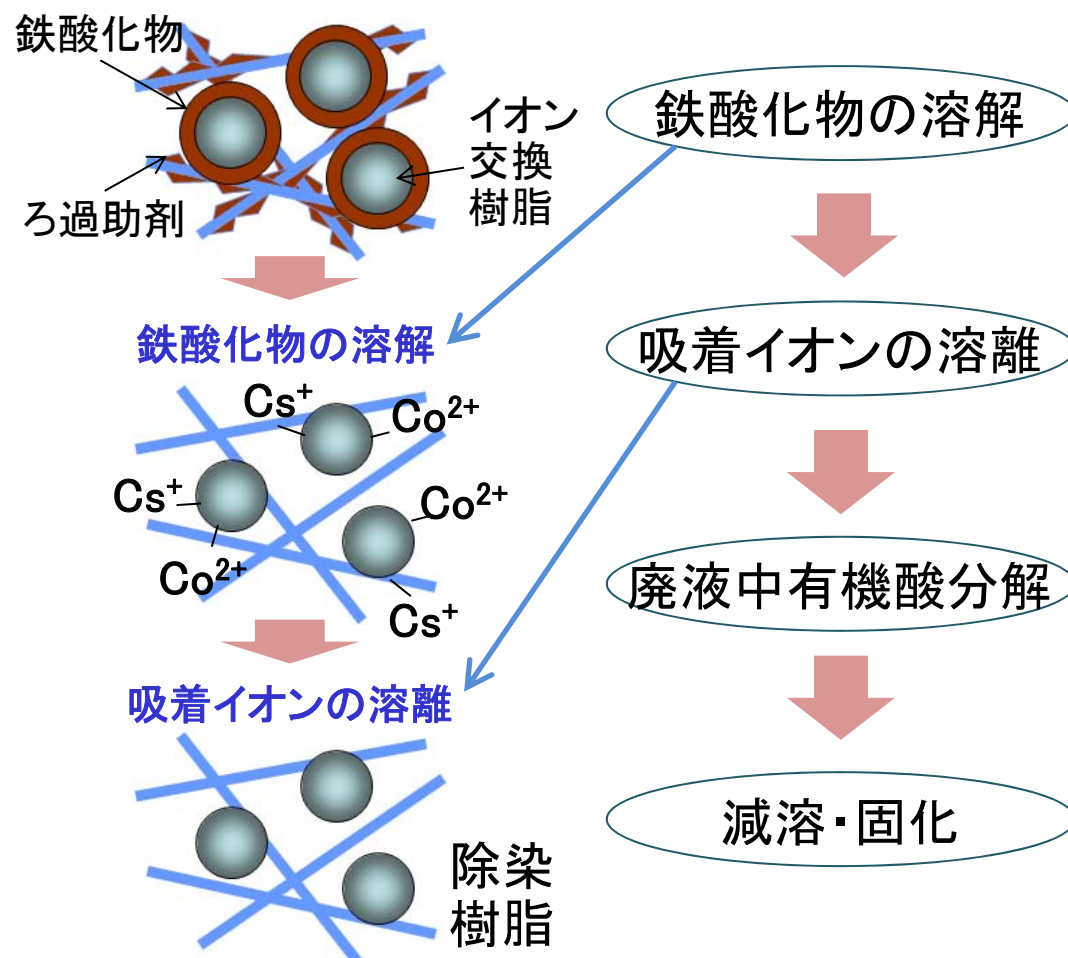
(3)有機酸分解

→ HOP法と同じ触媒分解法と、オゾン分解法等を利用

2-2.使用済イオン交換樹脂化学除染の特徴

- ・シュウ酸溶解、ギ酸ヒドラジン溶離によって化学除染
- ・廃液中の有機酸廃液を分解して二次廃棄物低減

■化学除染プロセス

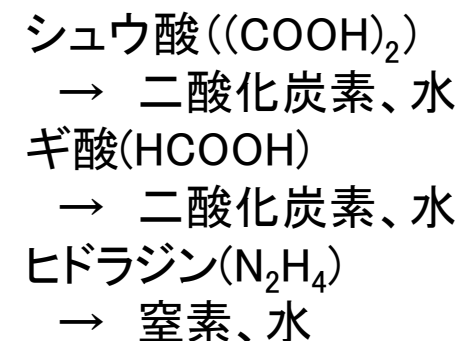


■化学除染剤

- ・鉄酸化物溶解
シュウ酸
- ・吸着イオン溶離
ギ酸ヒドラジン

■二次廃棄物低減

- ・触媒分解やオゾン分解等により有機酸を分解



2-3. 模擬使用済イオン交換樹脂

■ 模擬使用済イオン交換樹脂の組成

構成成分		割合 (Wt%)
粉末 樹脂	陽イオン交換樹脂	60
	陰イオン交換樹脂	
ろ過助剤		35
鉄酸化物		5

■ 除染性能を確認した核種

核種	化学形態
^{14}C	Na_2CO_3
	CH_3COONa
^{36}Cl	NaCl
^{60}Co	CoCl_2
^{63}Ni	NiCl_2
^{85}Sr	SrCl_2
^{241}Am	$\text{Am}(\text{NO}_3)_3$
^{137}Cs	CsCl

2-4. 鉄酸化物の溶解 試験条件及び装置

- ・模擬使用済イオン交換樹脂とシュウ酸溶液を混合し、恒温水中に24h静置して鉄酸化物を溶解

■鉄酸化物の溶解条件

条件	値
使用済イオン交換樹脂量	5 g (20 ml)
シュウ酸	0.8 mol/L
シュウ酸溶液量	20 ml
温度	90 °C
浸漬時間	24 h

■試験装置



2-4. 鉄酸化物の溶解 試験結果

- ・90°C、0.8mol/Lシュウ酸溶液に24h静置することにより、
模擬使用済イオン交換樹脂に付着した鉄酸化物を溶解

■ 外観写真

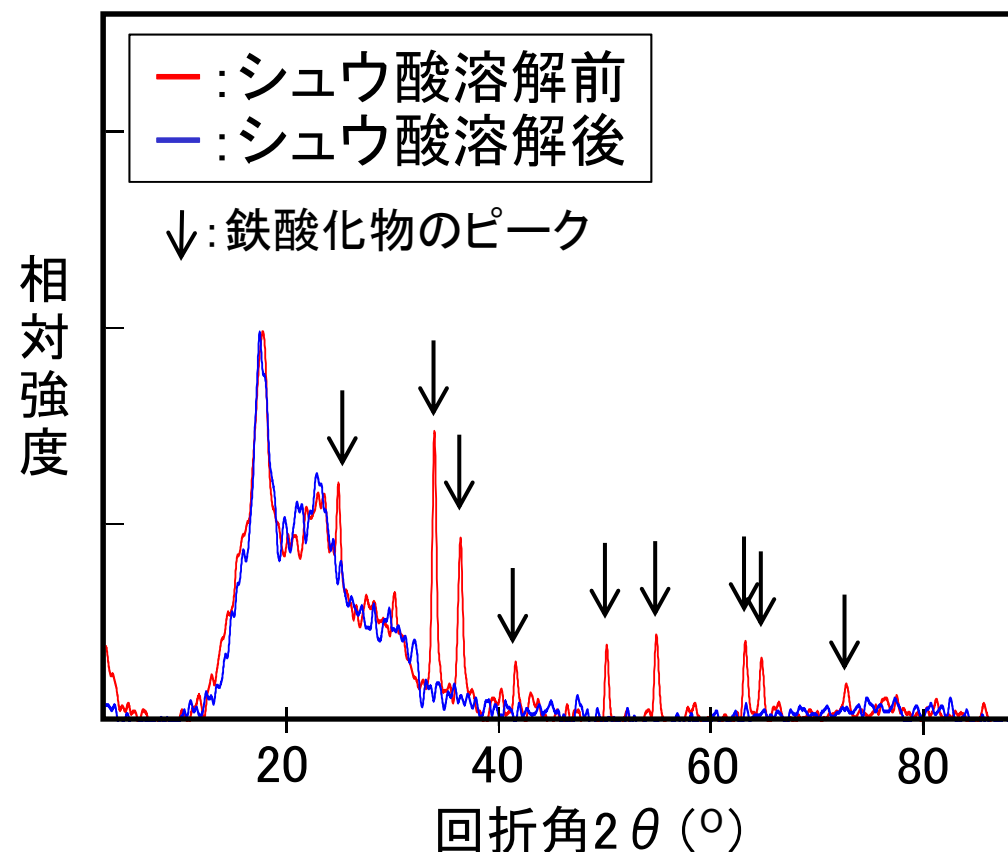


シュウ酸
溶解前



シュウ酸
溶解後

■ X線回折分析結果



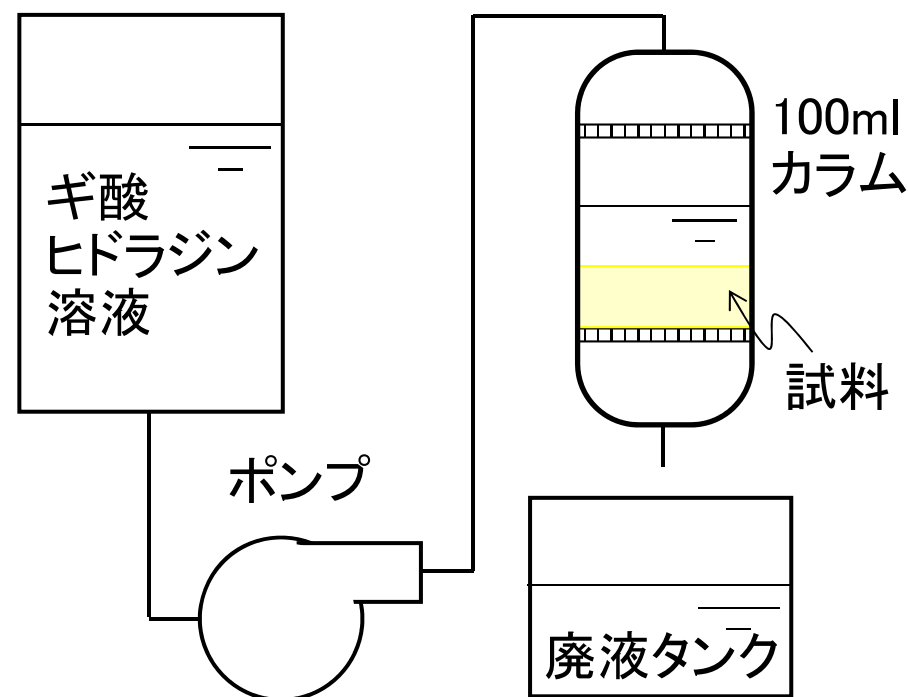
2-4. 吸着イオンの溶離 試験条件及び装置

- ・シュウ酸溶解後の模擬使用済イオン交換樹脂をカラムに充填し
室温でギ酸ヒドラジン溶液を通水して金属、放射性イオンを溶離

■ 吸着イオンの溶離条件

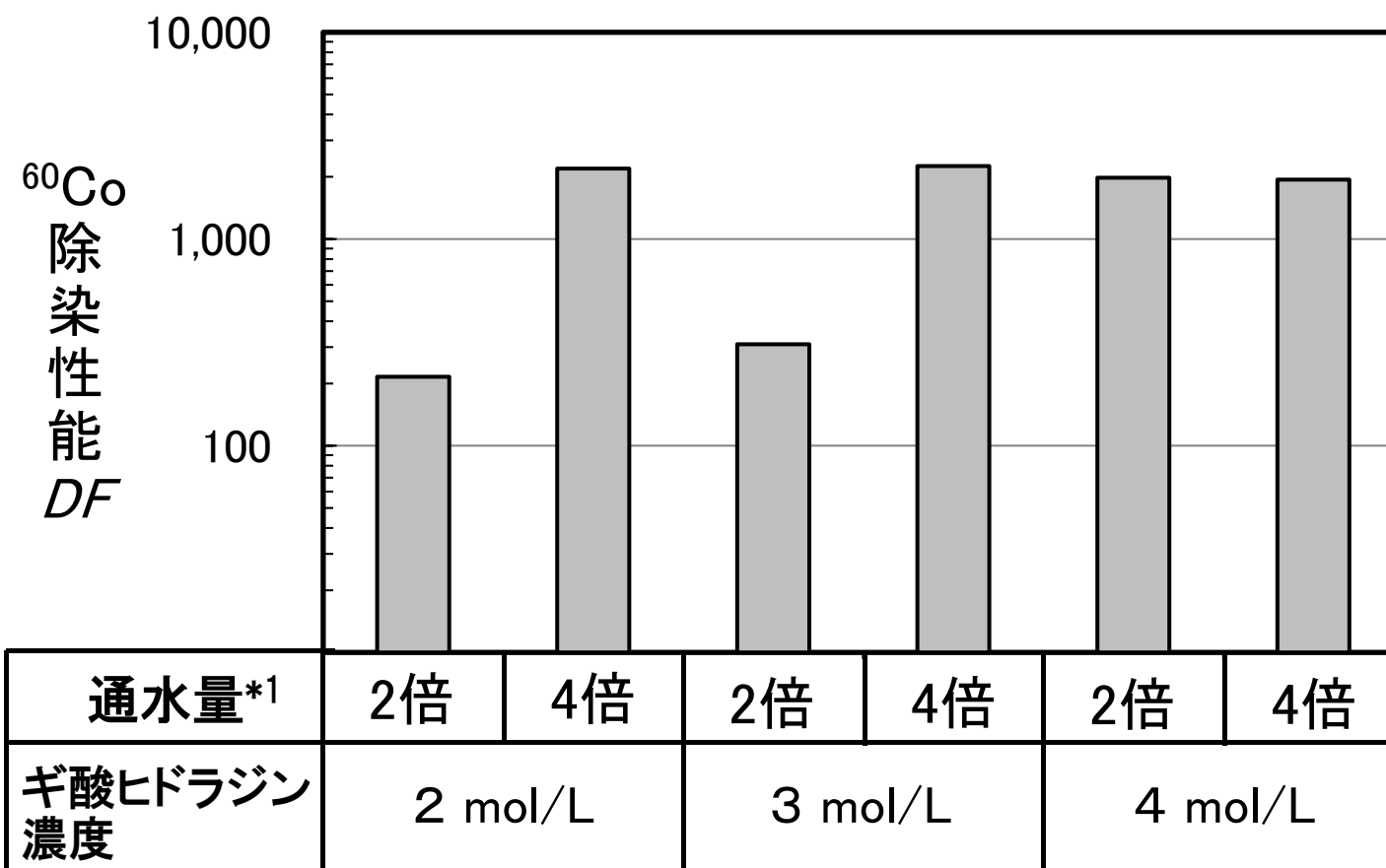
条件	値
使用済イオン 交換樹脂量	5 g (20 ml)
ギ酸ヒドラジン 溶液	2-4 mol/L (pH 4.7)
温度	室温
流量	40 ml/h (SV 2/h)

■ 試験装置



2-4. 吸着イオンの溶離 試験結果

- ・2-4mol/Lギ酸ヒドラジン溶離液を模擬使用済イオン交換樹脂量の2-4倍量通水することにより ^{60}Co を $\text{DF} > 100$ で除染



*1: 模擬使用済イオン交換樹脂量に対する量

2-4. 吸着イオンの溶離 試験結果

・ ^{60}Co 以外の核種についても、高いDFで除染

核種	化学形態	DF
^{14}C	Na_2CO_3	50
	CH_3COONa	3000
^{36}Cl	NaCl	10^6
^{60}Co	CoCl_2	1000
^{63}Ni	NiCl_2	5000
^{85}Sr	SrCl_2	2000
^{241}Am	$\text{Am}(\text{NO}_3)_3$	4000
^{137}Cs	CsCl	100

ギ酸ヒドラジン濃度

: 3mol/L

pH : 4.7

通水量: 模擬イオン交換
樹脂量の4倍

$$\text{DF} = A_{\text{ini}} / A_{\text{fin}}$$

DF: 除染性能

A_{ini} : 初期付着放射能

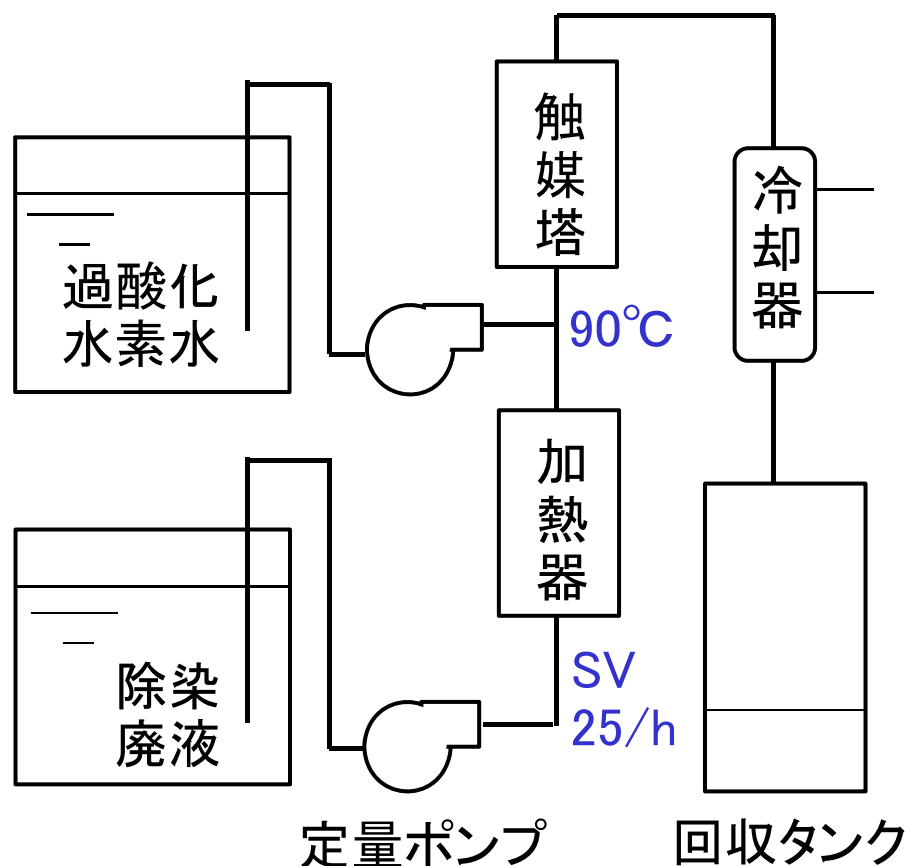
A_{fin} : ギ酸ヒドラジン溶離後
の付着放射能

2-4. 廃液中有機酸分解 試験条件及び装置

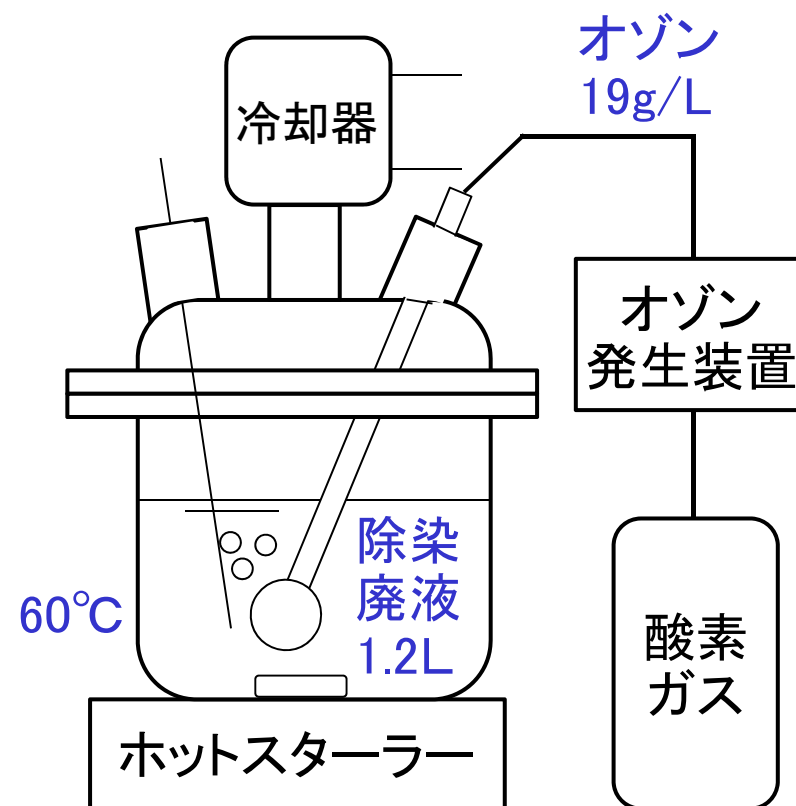
HITACHI
Inspire the Next

- ・ヒドラジンを触媒分解法で分解してから、ギ酸、シュウ酸をオゾン分解法により分解

■触媒分解法



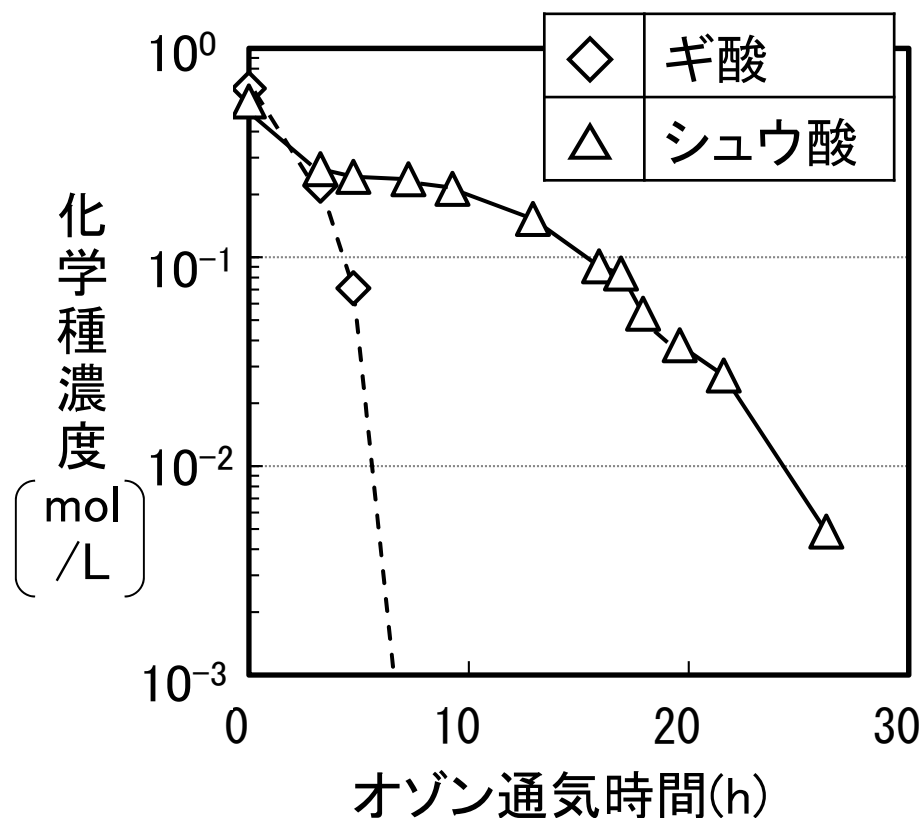
■オゾン分解法



2-4. 廃液中有機酸分解 試験結果

- ・触媒分解法とオゾン分解法によりシュウ酸、ギ酸、ヒドラジンとも99%以上分解

■ 有機酸濃度変化



■ 有機酸分解前後の外観



3. まとめ

1. 炉内構造物・一次系配管の化学除染技術

- ・還元剤(シュウ酸+ヒドラジン)と酸化剤(過マンガン酸)の繰返し除染により酸化皮膜を溶解し、DF10-20で線量率低減。
- ・触媒分解法により二次廃棄物を低減(樹脂吸着法の約1/15)。

$$DF = \frac{(\text{除染前の放射能付着量})}{(\text{除染後の放射能付着量})}$$

2. 使用済イオン交換樹脂の化学除染技術

- ・シュウ酸による鉄酸化物の溶解と、ギ酸ヒドラジンによる吸着イオンの溶離を利用した化学除染技術を開発。
- ・ ^{60}Co 等放射性イオンをDF100以上で除染。
- ・触媒分解法とオゾン分解法で99%以上廃液中有機酸を分解。

HITACHI
Inspire the Next 