

化学除染におけるシュウ酸の UV 分解に対する過酸化水素制御方法

Hydrogen peroxide control method for UV decomposition of oxalic acid in chemical decontamination

*細川 秀幸¹, 石田 一成¹, 大平 高史², 柳澤 慎太郎²

¹日立, ²日立 GE

化学除染で使用するシュウ酸の分解に紫外線と過酸化水素を利用する方法では、光化学反応による Fe²⁺イオンの形成と過酸化水素による Fe³⁺イオンの生成が同時に生じ、過剰な過酸化水素はイオン交換樹脂の分解を促進する。このため過酸化水素の制御指標が必要と考え、除染液の酸化還元電位について検討した。

キーワード: 化学除染, シュウ酸, 過酸化水素, 酸化還元電位

1. 緒言: 軽水炉の化学除染でシュウ酸を使う場合、除染後はシュウ酸を水と二酸化炭素へ分解することで放射性廃液の排水処理の負担を軽減している。シュウ酸の分解方法には触媒と過酸化水素(H₂O₂)を用いる方法[1]の他に、紫外線(UV)照射と H₂O₂ を用いる方法がある[2]。前者は、分解は速いが触媒が放射性廃棄物となる。一方後者は、分解は遅いが放射性廃棄物が少ないという特徴がある。今回、除染期間が定検クリティカルではない廃炉除染を想定してシュウ酸の H₂O₂ 併用 UV 分解の適用を検討した。

2. 実験方法: Fe³⁺イオンとシュウ酸の光化学反応でシュウ酸が酸化分解されて Fe²⁺イオンが生成し、H₂O₂ と Fe²⁺イオンのフェントン反応で生じた OH ラジカルがシュウ酸を酸化分解し Fe³⁺イオンが生成する。この反応では Fe²⁺イオンの生成と H₂O₂ の添加をバランスさせることが重要となる。そこで、Fe³⁺イオンと Fe²⁺イオンの濃度比の指標となる酸化還元電位(ORP)に着目し、シュウ酸-鉄系の酸化還元電位と [Fe³⁺]/[Fe²⁺] 濃度比の関係を調べ、H₂O₂ 併用 UV 分解の H₂O₂ 添加速度の制御への利用を検討した。セパラブルフラスコに水 1 L を採取し、窒素パージ、遮光条件で 90°C に加熱後、鉄濃度が 30 ppm となるようにシュウ酸鉄(II)二水和物添加し、更にシュウ酸二水和物をシュウ酸鉄(II)二水和物からのシュウ酸と合わせて 2000 ppm となるように添加した。約 10 分後に ORP を測定し、溶液を採取し 0.22 μm フィルターで固形分を分離、ろ液中の全鉄濃度、Fe²⁺イオン濃度をフェナントロリン吸光光度法で測定した。続いて、Fe³⁺イオンと Fe²⁺イオンの濃度比を変更するため、0.3% H₂O₂ を 3~4 mL 添加してフェントン反応により Fe²⁺イオンを Fe³⁺イオンに酸化させ、約 10 分後に ORP を測定し、溶液を採取して全鉄濃度と Fe²⁺イオン濃度を測定した。この操作を ORP が 300 mV v.s. Ag/AgCl を越えるまで継続した。続いて鉄濃度が 50 ppm, 100 ppm となるようにシュウ酸鉄(II)二水和物の添加量を調整して、同様の試験を実施し、log[Fe³⁺]/[Fe²⁺] と ORP の関係の全鉄濃度依存性を確認した。

3. 結果: 図 1 に各全鉄濃度のシュウ酸除染模擬廃液における log[Fe³⁺]/[Fe²⁺] と ORP の測定結果を示す。H₂O₂ 添加前はシュウ酸鉄(II)から供給される Fe²⁺イオンが多く log[Fe³⁺]/[Fe²⁺] は低い条件で ORP も低い。H₂O₂ を添加して行くと Fe³⁺イオンが形成され log[Fe³⁺]/[Fe²⁺] の増加とともに ORP が直線的に増加した。この関係は実験した全鉄濃度の 3 条件で同様であり、全鉄濃度の影響は受けないと確認した。ORP が 250 mV を越えると全鉄濃度によらず Fe²⁺イオンは Fe³⁺イオンの 1/10 以下となった。サンプリング液をろ過し、H₂O₂ を 5 ppm 添加してその残存を確認したところ、Fe²⁺イオンが少ない ORP が 250 mV 以上の溶液で H₂O₂ の残存を確認した。これより ORP を H₂O₂ 注入速度の指標として利用可能と考えた。

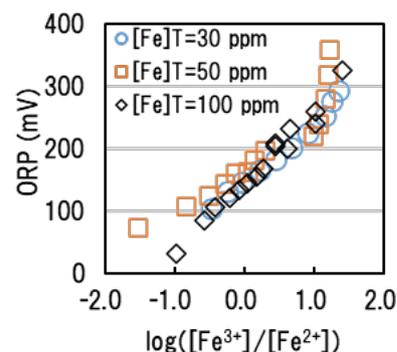


図1 試験液中の[Fe³⁺]/[Fe²⁺]とORP

参考文献 [1] Kazushige Ishida, et al, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **39**, 941 (2002)

[2] Jin-Hee Kim, et al, *Nucl. Eng. & Technol.*, **51**, 1957 (2019)

*Hideyuki Hosokawa¹, Kazushige Ishgida¹, Takashi Ohira², and Shintaro Yanagisawa²

¹Hitachi, ²Hitachi-GE