

電解除染システムにおける電解液処理プロセスとその自動制御

The Electro-decontamination System with Electrolyte Recycle Process and Control System

技術開発本部

和田 耕 一

Koichi Wada

The decontamination system by electropolishing (Electro-decontamination system) for radioactive contaminated metal parts or wastes, which consists of several elementary technologies including electrolyte recycling has been developed.

It's outline, mainly electrolyte recycle system and automatic control system attached are presented on this paper.

電解研磨技術を適用して、放射能汚染された金属物品の除染システムを開発した。この電解除染システムは、電解の再生処理をはじめとして、いくつかの技術の組み合わせから成り立っている。ここでは、主として電解液再生技術を中心に、電解除染システムの概要と自動制御システムについて述べる。

えがき

原子力発電所等で発生する、放射能汚染された金属物品、そのほとんどが金属表面に放射性物質が付着した状態のものであり、ごく薄く金属表面を除去分離すれば、その属物品は一般の金属物品と同等に取り扱える可能性がある。

電解除染技術はこのような汚染金属物品の除染法とし数ある技術のなかで、短時間のうちに金属物品の放射能レベルをバックグラウンド以下に除染出来る最も効果的な除染技術である。

電解除染技術の問題点は、電解液中の金属イオン濃度の加により液の除染能力が低下すること、放射能が電解中に蓄積することにより、作業環境が悪化することであり、そのたびに電解液を処理しなければならなかった。通常、電解液は酸系のものが使用されるが、このような電解の処理には、中和後セメントなどの固化剤により安定な化体としなければならず、処理のしにくさや、多量に発生する二次廃棄物の問題が、電解除染技術の経済性に悪影響を与えていた。

当社の電解除染システムは、電解液中の金属イオンを電気化学的に金属固体として分離(電着)すると同時に、電解液を再生すると電解液の電着再生処理技術を組み込んだので、電解液は長期にわたり継続して使用出来るという点に特長がある。

以下にこの電解除染システムの概要について報告する。

電解除染システムの概要

1 基本構成

本システムの基本構成を第1図に示す。

1.1 電解工程

対象物表面を均一に溶解除去し、その溶解を制御することが要求される。本システム

では、対象物の寸法形状が異なっても、ほぼ同一の電流密度が得られる機構を設け、さらにタイマーによる時間制御との組み合わせで、金属溶解量をコントロール出来るようになっている。

2.1.2 洗浄工程

対象物表面に付着した電解液を、完全に除去することが要求される。本システムでは、水洗水の攪拌、スプレーおよび超音波洗浄機等の組み合わせで、ほぼ完全な電解液の除去ができるようになっている。

2.1.3 排ガス処理工程

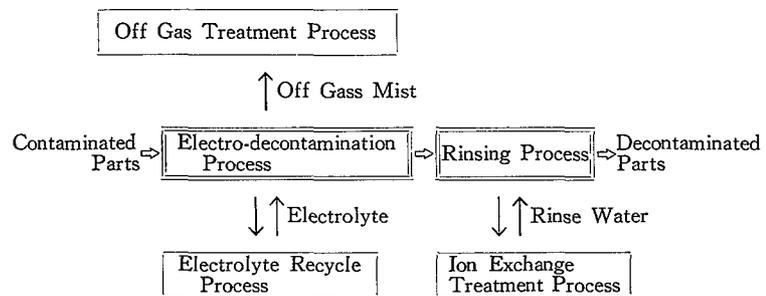
電解工程で発生する水素ガスおよび酸ミストが、系外に悪影響を与えないよう処理することが要求される。本システムでは、ミストセパレーターとガス洗浄塔の配置および十分な排気量を確保するための排風機が設置されている。

2.1.4 電解液処理工程

電解液の処理で発生する二次廃棄物量を、最少限にすることが要求される。本システムでは、当社の開発した電着再生処理プロセス(詳細は後述)が適用されている。

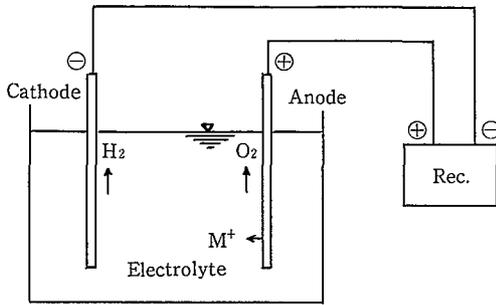
2.1.5 水洗水処理工程

水洗水が常に清浄な状態に維持されることと、処理の結果、発生する二次廃棄物量を最少限にすることが要求される。本システムでは、水洗槽を3槽とし、第1槽は電解液回収を目的として、電着再生処理系とつながっている。第2、3槽の水洗水はイオン交換樹脂にて処理される。

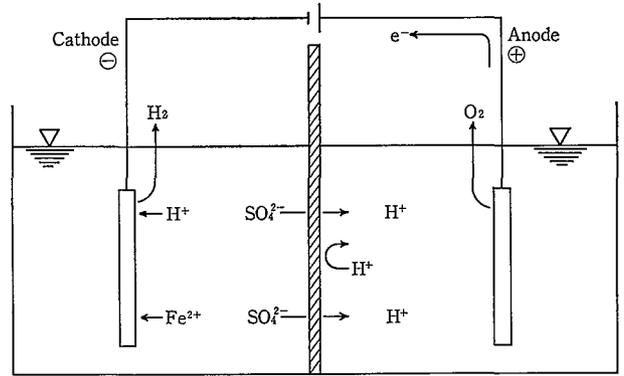


第1図 電解除染システムの基本構成

Fig. 1 Elementary composition of electro-decontamination system



第2図 電解研摩の基本概念図
Fig. 2 Schematic diagram of electropolishing



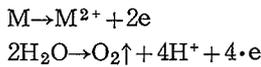
第3図 隔膜電解の原理図
Fig. 3 Principle of electro dialysis

2. 2 各技術の概要

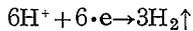
2. 2. 1 電解研摩の原理

第2図に電解研摩の概念図を示す。金属としての除染対象物を陽極とし、陰極との間に直流を通電すると、陽極および陰極で、それぞれ以下に示す反応が起こる。

(陽極反応)



(陰極反応)



この時、溶解される金属量は、ファラデー則より

$$W = \frac{A \times T \times \frac{M}{n}}{96500} \times \frac{\eta}{100} \quad (1)$$

W : 溶解量 (g)

A : 電解電流 (A)

T : 電解時間 (sec)

M : 溶解金属の原子量 (g)

n : 溶解金属のイオン価数

η : 電流効率 (%)

SUS 304を電解研摩した場合、電流効率が100%の時の溶解量(理論溶解量)は1A・h当り約1gである。すなわち10Aの電流で0.1h電解研摩しても、1Aの電流で1h電解研摩した場合においても、理論的には約1gの溶解量が得られる。

2. 2. 2 除染用電解液の特長

現在提案されている除染用電解液には、中性塩、高濃度酸、低濃度酸などがある。以下にそれぞれの特長を示す。

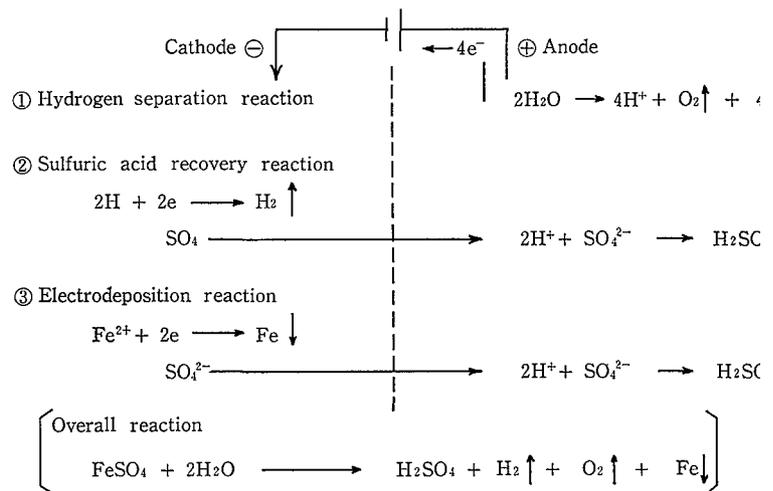
1) 中性塩

通常、0.3~1A/cm²の比較的高い電流密度で使用され、電解液温度は約40~60°Cと比較的高く、電流効率は約10~20%とあまり良くない。

この系の代表成分として、Na₂SO₄やNaNO₃がある。

2) 高濃度酸

代表的なものにリン酸がある。濃度は70~80wt%と高い。通常、0.3A/cm²以下の低電流密度が用いられ、液温は常温~40°Cである。電流効率は金属イオン濃度の増加とともに低下する。新液の状態では約60%の電流効率を持つ。



第4図 電着再生反応
Fig. 4 Electro-chemical reaction

この液の特長として、研摩面が非常に滑らかとなり、特にステンレス鋼においては鏡面光沢が得られる。

3) 低濃度酸

この系の代表成分は硫酸である。濃度は約10wt%前後のものが使用される。通常、0.3A/cm²以下の低電流密度が用いられ、液温は常温~40°Cである。電流効率は金属イオン濃度の増加とともに低下する。新液の状態では約60%の電流効率を持つ。

当社は、動力炉・核燃料開発事業団より研究委託を受け電解除染システムの概念設計を実施した。この中で約20種にもわたる電解液について、除染能力、所要電力、電解液の処理等の項目で評価を実施し、最適電解液として5vol%(8.5wt%)硫酸を選定した。

2. 2. 3 電解液の電着再生処理の原理

電解液は液中の放射能が蓄積して作業環境の基準値を超えるか、または液中の金属イオン濃度が増加することで電流効率の著しい低下を生じた場合、廃液として処理処分することになる。

原子力発電所で発生する汚染金属物品のほとんどは、ステンレス鋼と炭素鋼であり、汚染の主要核種はCo-60であ

1 表 標準単極電位表
Table 1 Electromotive force series

Electrode Reaction	Standard Electrode Potential E^0 (Volts) 25°C
$K=K^++e^-$	-2.922
$Ca=Ca^{++}+2e^-$	-2.87
$Na=Na^++e^-$	-2.712
$Mg=Mg^{++}+2e^-$	-2.34
$Be=Be^{++}+2e^-$	-1.70
$Al=Al^{+++}+3e^-$	-1.67
$Mn=Mn^{++}+2e^-$	-1.05
$Zn=Zn^{++}+2e^-$	-0.762
$Cr=Cr^{+++}+3e^-$	-0.71
$Ga=Ga^{+++}+3e^-$	-0.52
$Fe=Fe^{++}+2e^-$	-0.440
$Cd=Cd^{++}+2e^-$	-0.402
$In=In^{+++}+3e^-$	-0.340
$Tl=Tl^++e^-$	-0.336
$Co=Co^{++}+2e^-$	-0.277
$Ni=Ni^{++}+2e^-$	-0.250
$Sn=Sn^{++}+2e^-$	-0.136
$Pb=Pb^{++}+2e^-$	-0.126
$H_2=2H^++2e^-$	0.000
$Cu=Cu^{++}+2e^-$	0.345
$Cu=Cu^++e^-$	0.522
$2Hg=Hg_2^{++}+2e^-$	0.799
$Ag=Ag^++e^-$	0.800
$Pd=Pd^{++}+2e^-$	0.83
$Hg=Hg^{++}+2e^-$	0.854
$Pt=Pt^{++}+2e^-$	ca 1.2
$Au=Au^{+++}+3e^-$	1.42
$Au=Au^++e^-$	1.68

。当社はこの点に着目し、電解液中から、Fe, Cr, Ni, の各イオンを、電気化学的に分離除去する技術を開発した。この技術は、隔膜電解法を応用したもので、電解液は、陽極室で再生されると同時に、各金属イオンは、陰極室の陰極板上へ電着し、固体として液中より分離除去される。この時の反応を第3図および第4図に示す。陰極室においては、水素発生反応と金属イオンの電着反応が競合するが、これらの反応の起こり易さは、次に示す Nernst の式で決定される。

(水素発生反応)

$$E_H = E_H^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_H - \pi_H \quad (2)$$

(電着反応)

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_M - \pi_M \quad (3)$$

- E_H : 水素ガス発生電位 (V)
- E_M : 金属イオン析出電位 (V)
- E_H^0 : 水素の標準単極電位 (V)
- E_M^0 : 金属の標準単極電位 (V)
- a_H : 水素イオンの活量
- a_M : 金属イオンの活量
- π_H : 水素過電圧 (V)
- π_M : 金属析出過電圧 (V)

第2表 各種金属材料の水素過電圧値
Table 2 Values of hydrogen overvoltage (Direct Method)†

Material	Overvoltage Volts at 25°C in 2 N H ₂ SO ₄				
	C.D. $\frac{\text{amp}}{\text{sq cm}}$	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1
→					
Cadmium		0.98	1.13	1.22	1.25
Mercury		0.90	1.04	1.07	1.12
Tin		0.86	1.08	1.22	1.23
Bismuth		0.78	1.05	1.14	1.23
Zinc		0.72	0.75	1.06	1.23
Graphite		0.60	0.78	0.98	1.22
Aluminum		0.56	0.83	1.0	1.29
Nickel		0.56	0.75	1.05	1.21
Lead		0.52	1.09	1.18	1.26
Brass		0.50	0.65	0.91	1.25
Copper		0.48	0.58	0.8	1.25
Silver		0.47	0.76	0.88	1.09
Iron		0.40	0.56	0.82	1.29
Monel		0.28	0.38	0.62	1.07
Gold		0.24	0.39	0.59	0.80
Duriron		0.20	0.29	0.61	1.02
Palladium		0.12	0.3	0.7	1.0
Platinum		0.024	0.07	0.29	0.68
Platinum (platinized)		0.015	0.03	0.04	0.05

† The values listed were abstracted from the table prepared by M. Knobel, *International Critical Tables*, 6, 339. Overvoltages obtained by the direct method necessarily include the IR drop and concentration polarization.

水素電極を基準とした場合の金属の標準電極電位を第1表に示す。また各種金属材料の水素過電圧を、第2表に示す。

金属イオンを陰極上に電着させるためには、(2)および(3)式において $E_M \geq E_H$ としなければならない。例えば、銅は第1表に示すように、標準電極電位が +0.345 volt と水素 ($E_H^0 = 0.00$ volt) より貴であるため、酸性溶液中からでも容易に析出する。しかし、鉄やコバルトなどの金属は、標準電極電位が水素に対し卑であるため、硫酸電解液中で電着させることは出来ない。水素に対し卑な電位を持つ金属種を電着させる方法として、 E_M が一定の条件のもとでは、(2)式の E_H を小さくするようパラメータを変化させることが必要である。(2)式において Hg, Pb, Zn 等の水素過電圧 (π_H) の大きい金属を使用することで、 E_H を小さくすることが出来るが、硫酸電解液中の水素イオン濃度 ($\equiv a_H$) が大きいため、結果としてそのような電解液中において、 $E_M \geq E_H$ とすることは出来ない。従って、電解液中から金属イオンを電着させるための唯一の手段は、電解液中の水素イオン濃度 ($\equiv a_H$) を下げることである。

電解液中の水素イオン濃度を下げるためには、次の方法がある。

1) 希釈法

希釈水が多量に必要である。電解液を再利用するためには蒸発濃縮等の濃縮手段が必要となる。

2) 中和法

電解液の再生が不可能

3) 隔膜電解法

水素イオンをガスとして電解液より分離する。プロセスの工夫により液の再生と金属イオンの電着が可能である。

2.3 電解除染システムの具体例

電解除染システムの基本フローダイアグラムを第5図に示す。

- 1) 電解液は循環ポンプにてフィルターを通り循環される。フィルターの目的は、除染対象物によって持込まれる不溶性物質（クラッド、塗料片など）の除去である。
 - 2) 電解槽上部にダクトを設け、電解槽で発生する水素ガスと酸ミストの飛散を防いでいる。水素ガスは爆発下限濃度以下まで空気により希釈し、酸ミストはミストセパレータおよび洗浄塔により除去される。
 - 3) 電解液の一部は電着再生槽の陽極室へ送られ、陽極室の循環系をへて電解槽へ戻される。
 - 4) 電着再生槽の陰極室には第1水洗水の一部が供給され、第1水洗水中の電解液成分を、隔膜電解により陽極室側へ移行させ電解液として再生する。
 - 5) 陰極室には電解液の一部が供給され、第4図に示す反応により電解液成分と金属イオンの分離が行われる。この陰極室への電解液成分の供給は、陰極室での金属イオンの電着条件を常に最適な状態に維持するための薬注の目的をもっている。
 - 6) 第2および第3水洗水は、循環ポンプによりイオン交換塔を通して処理されている。
- 以上のような電解除染システムの特長は

- ① 電解液中の金属イオン濃度が、常に低いレベルに維持できるので、いつも高い電流効率で除染作業が出来る。
- ② 放射性核種 (Co-60 など) およびその他の金属イオンは、電着により直接固体の状態電解液中から分離されるので、処分に際し特別な後処理は不要である。

③ 水洗水の処理に用いられるイオン交換樹脂量が、少なくよい。

④ 電解液の処理回数の低減化（再生）と放射性核種の減容化（電着）により大幅に二次廃棄物量が低減される。

写真1にステンレス板に電着された金属の状況を示す。

第6図に小型金属物品を対象とした、電解除染システムのスケッチ図を示す。

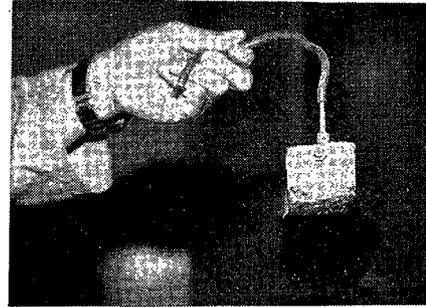
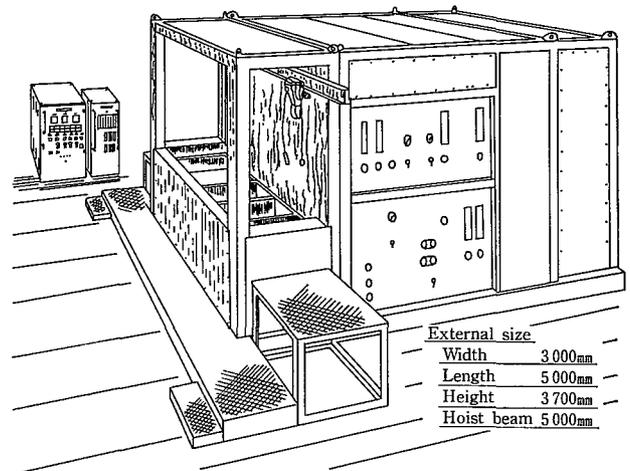
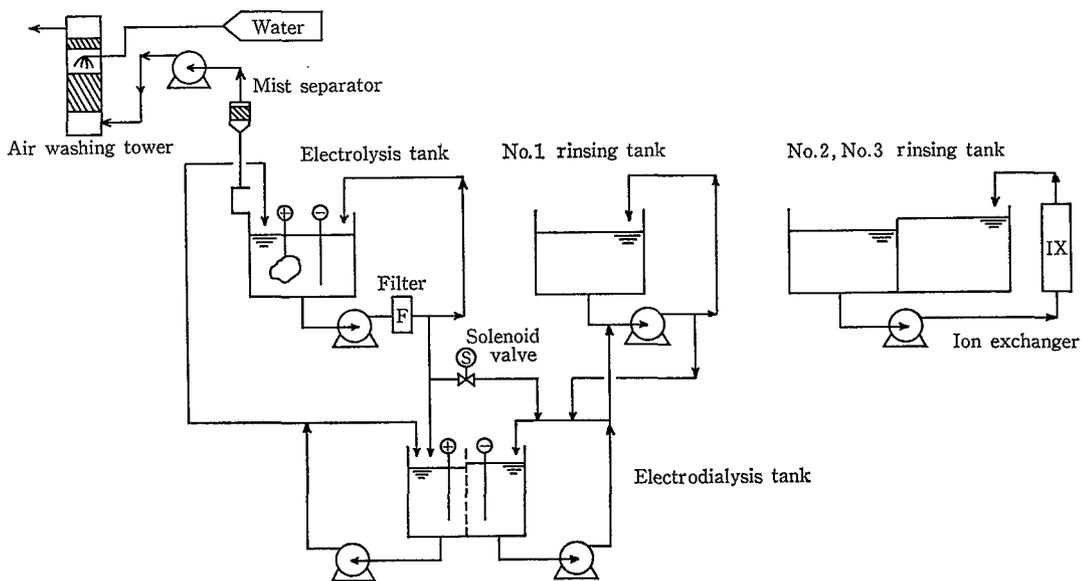


写真1
電着金属の状態
Photo. 1
Deposit metal



第6図 電解除染システム鳥瞰図
Fig. 6 Schematic outline of the electro-decontamination system



第5図 電解除染システムの基本フローダイアグラム
Fig. 5 Basic flow diagram of electro-decontamination system

3. 電解液電着再生処理のパイロット試験

電着再生装置には、電解除染システムの稼働条件により次の2つの運転方式がある。

3.1 バッチ処理

電解液中の金属イオン濃度が、一定値に達してから電着再生処理を行う。電着再生処理期間中は、電解除染作業を行わない。除染用整流器を電着再生用にも併用するため、インシヤルコストはそれだけ安くなり、除染処理量が少ない場合に適用される方式である。

3.2 連続処理

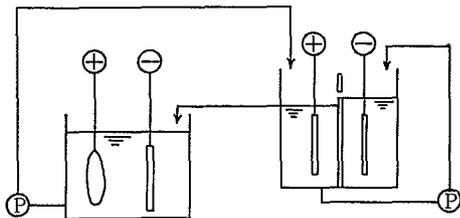
電解除染作業中、継続して電着再生処理を行う。電解液中の金属イオン濃度を常に一定値に制御できるため、除染作業管理がしやすく、除染処理量が多い場合に適用される方式である。

以下にこれら二通りの運転方式によるパイロット試験結果を示す。

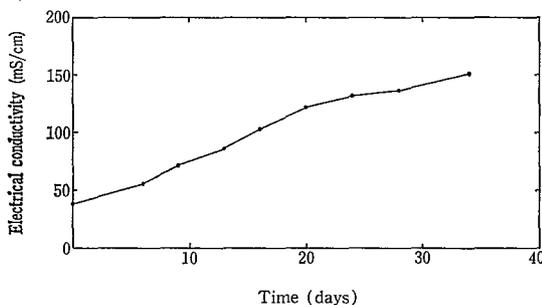
3.3 バッチ処理試験

3.3.1 試験装置

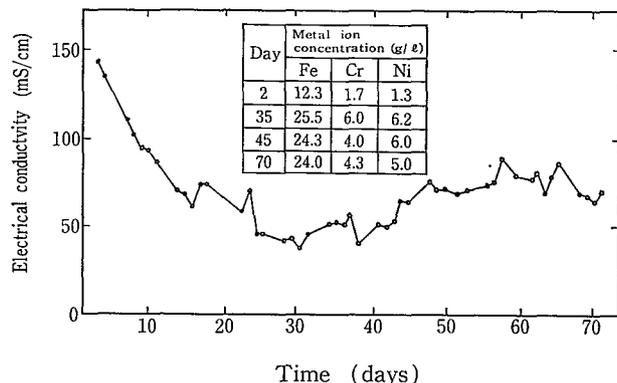
試験装置のフローダイアグラムを第7図に示す。



第7図 パイロット試験装置のフローダイアグラム
Fig. 7 Flow diagram of pilot test process



第8図 バッチによる電着再生処理試験結果
Fig. 8 Results of batch test



第9図 連続処理における電着再生処理試験結果
Fig. 9 Results of continuous test

- 電解液 8.5 wt % H₂SO₄
- 電解槽 SUS316 保有液量 100ℓ
- 電着再生槽 PVC 保有液量 陽極室 7ℓ
陰極室 7ℓ
- 電極 電解槽
 - ・陽極 SUS304板
 - ・陰極 金属ネット
 電着再生槽
 - ・陽極 難溶性導電体
 - ・陰極 SUS304板

3.3.2 試験方法

8.5 wt % H₂SO₄ 電解液に、あらかじめ電解研磨法により SUS304材を約 30g/ℓ 溶解した。

電解研磨用整流器は休止の状態とし、電着用整流器のみ出力20Aで24時間連続運転させた。

試験期間中、電解液および陰極室液の金属イオン濃度、導電率、pHなどの測定および、電着金属の組成分析を行い、各段階での電解研磨の電流効率を測定した。

3.3.3 試験結果

試験結果を第8図および第3表に示す。電着再生反応の進行に伴い電解液中の金属イオン濃度は低下してゆき、逆に電解液の導電率は上昇していく。試験当初、電解液の電流効率は21%であったが、13日後に35%まで上昇し、34日後には、55%にまで回復した。

3.4 連続処理試験

3.4.1 試験装置

バッチ処理試験で用いたものと同じである。(第6図)

3.4.2 試験方法

電解液は、バッチ処理試験で用いた液を引続いて使用した。電解研磨用整流器は、実作業を想定して15分稼働、45分休止のタイムサイクルで試験期間中連続して運転した。研磨対象物は SUS304板を用い、出力は50Aに定電流制御した。電着用整流器は試験期間中連続運転とし、出力は20Aに定電流制御した。

試験期間中、バッチ処理試験で実施したのと同じ測定を定期的に実施した。

3.4.3 試験結果

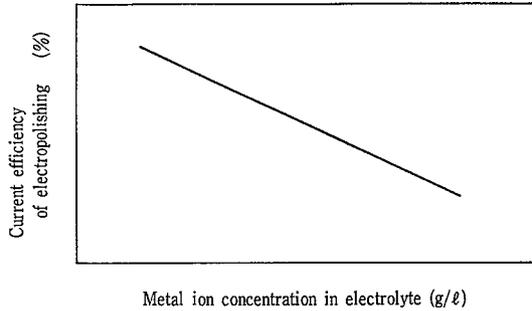
試験結果を第9図に示す。試験開始当初、電解液の導電率は低下してゆくが、40日以降は上昇に転じ約 80 mS/cm で安定した。

電解研磨の電流効率と電着の電流効率とは、電解液中の金属イオン濃度により変化する(第10図、第11図)。試験開始当初は金属イオン濃度が低いため、単位時間当りの電解研磨による金属の溶解量が電着量を上まわって、液中の

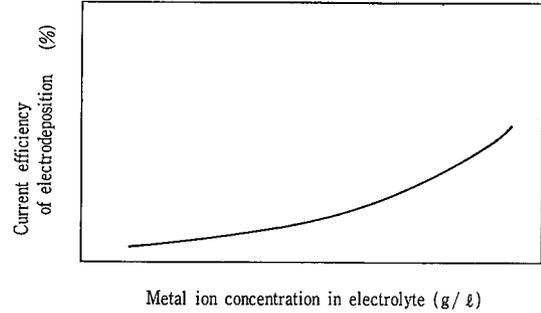
第3表 バッチによる電着再生処理試験結果

Table 3 Daily data of batch test

Day	Metal Ion Concentration in Electrolyte g/l			Electrical Conductivity of Electrolyte mS/cm	Current Efficiency of Electropolishing %
	Fe	Cr	Ni		
0	26.0	5.5	5.9	38	21
6	23.0	4.3	5.0	56	25
13	20.0	3.4	3.1	86	35
20	15.5	2.6	2.0	122	43
34	12.3	1.7	1.3	152	55



第10図 電解研磨の電流効率と電解液中の金属イオン濃度の相関図
Fig.10 Correlations between current efficiency of electropolishing and metal ion concentration in electrolyte



第11図 電着反応における電流効率と電解液中の金属イオン濃度との相関
Fig.11 Correlations between current efficiency of electrodeposition and metal ion concentration in electrolyte

金属イオン濃度が増大（導電率低下）する。その後、電解研磨の電流効率の低下による金属溶解量の減少と、電着の電流効率の向上による電着量増加の関係から、液中の金属イオン濃度は減少し、溶解量と電着量とが一致する条件で安定したものと考えられる。

なお、本試験で設定したパラメータを変化させれば、金属イオン濃度は違った値で一定とすることができる。

4. 電解除染システムの自動制御

4.1 自動制御の必要性

原子力発電所等の、放射性物質取り扱い施設で発生する放射能汚染された金属物品は、様々な形状寸法のものがある。また、汚染のレベルも異なっている。従って実際の電解除染作業では、各バッチによりまた、日により溶解される金属重量や除去放射エネルギーが異なる。

電解除染作業管理上、電解研磨の電流効率は常に一定であること、また電解液中に蓄積される放射エネルギーも出来る限り低く抑え、作業員の被曝量を極力少なくすることが必要である。そのためには、液中の金属イオン濃度と、電解槽の表面線量の変化を検知し、初めに設定された条件を維持するよう、電着再生処理系を運転することが必要となる。

またシステムの経済的運転のためにも細かな制御が必要である。

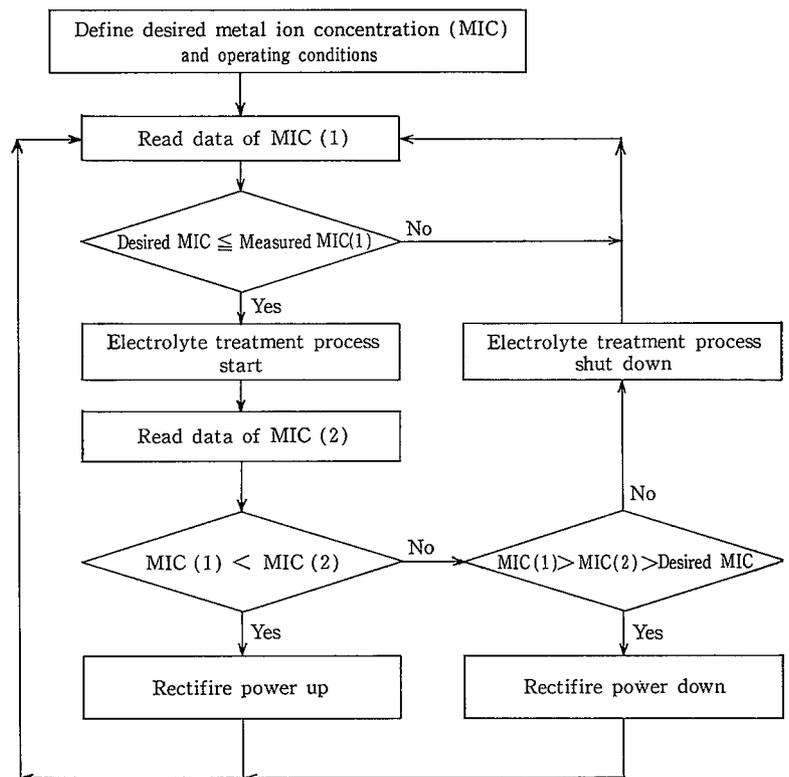
以上の点をふまえ、当社ではマイクロコンピュータによる電解除染システムの自動制御システムを開発した。

4.2 自動制御システムの概要

4.2.1 制御フローチャート

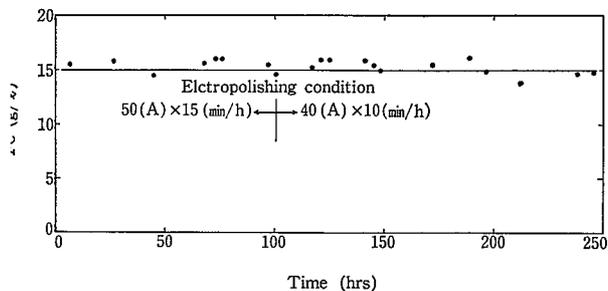
本制御システムは、電解除染作業中の電解液の金属イオン濃度を測定し、初期設定した金属イオン濃度との比較で、電着再生処理システムの制御を自動的に行うものである。制御フローチャートを第12図に示し、制御システムの機能を以下に示す。

- 1) 目標金属イオン濃度および電着再生条件を設定する。
- 2) 電解液中の金属イオン濃度の測定値を読み込む。
- 3) 電着再生条件(pH, 液温)の測定値を読み込む。



第12図 電着再生処理プロセスの制御フローチャート
Fig.12 Flowchart for electro-deposition process control

- 4) 電着用整流器の出力と時間の積(A·h)を読み込む。
- 5) 各測定値や演算値をCRTに表示する。
- 6) 電解液中の金属イオン濃度の目標値と測定値を比較し、電着再生処理システムの起動の必要性を判断する。
- 7) 電解液中の金属イオン濃度の目標値と測定値との変位量から、一定時間内にその変位量を零にするために要求される電着用整流器出力を演算し、その演算値に整流器出力を設定する。
- 8) 電着再生条件の目標値と測定値との偏差に応じた操作量を決定し、操作機器を作動させる。
- 9) 電着用整流器の出力および、各測定値に異常があった場合、警報表示する。



第13図 電着再生処理プロセスの自動制御試験結果
Fig.13 Results of automatic controllability test for electrolyte treatment process

2.2 制御パラメーター

電解除染システムにおいて、初期設定された金属イオン濃度の変位量を Y とすると、一定時間内にその変位量を零にするための電着用整流器出力電流値 i は次式で示される。

$$Y = W \times i \times T \times \frac{\eta}{100} \quad (4)$$

$$\therefore i = \frac{Y \times 100}{W \times T \times \eta} \quad (5)$$

Y : 単位時間当りの電解液中の金属イオン濃度変位量 (g/h)

W : 理論電着量 (g/A·h)

i : 電着用整流器の出力電流 (A/h)

T : $Y=0$ とするための電着作業時間 (h)

η : 電着反応の電流効率 (%)

ここで、 T は1日の電解除染作業における平均的な金属溶解量と設備の稼働条件により、経験的に決定される量である。 η は第11図に示したように、電解液中の金属イオン濃度の関数であり演算により求められる。

3 自動制御によるパイロット装置の運転試験

3.1 試験目的

自動制御システムの制御状況を確認するためにパイロット装置の運転を行った。

3.2 試験装置

第7図に示したフローダイアグラムの試験装置を改造し、自動制御に必要なセンサー、電磁弁等を取り付けた。制御盤と電着再生処理装置の外観を写真2、3に示す。

3.3 試験方法

電解液は、8.5 wt %硫酸で液量100ℓである。あらかじめ、SUS304を電解研磨法で溶解し、電解液中の金属イオン濃度を15 g/ℓになるようにした。

電解研磨用整流器は出力50Aとし、15分間稼働、45分間停止のタイムサイクルで連続的に運転した。研磨対象物はSUS304材である。

電解液中の金属イオン濃度は15 g/ℓに初期設定した。

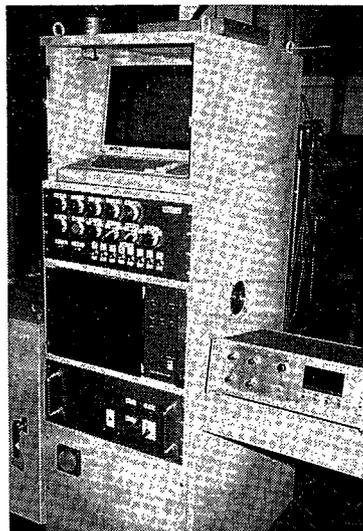


写真2 制御盤
Photo.2 Control panel

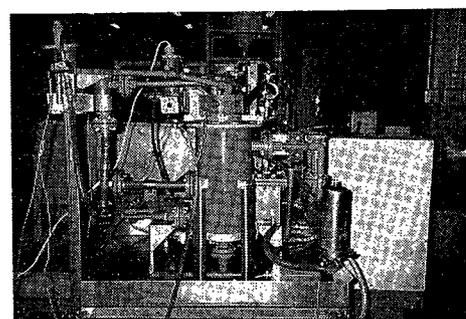


写真3 電着再生処理試験装置
Photo.3 Electrolyte treatment test equipment

4.3.4 試験結果

結果を第13図に示す。電解研磨による金属溶解量は1日当たり約125gであり、電着再生処理をしなければ1日当たり約1.25 g/ℓの割合で金属イオン濃度が増加する。システム追従性を確認するため、試験途中で電解研磨条件を変更し、1日当たり約0.8 g/ℓの金属イオン濃度増加となるようにした。(出力40A, 10分間稼働, 50分間停止) その結果、電着再生系の仕事を自動的に増減させることにより、初期設定値である15 g/ℓの濃度に対し、測定値がよく追従している。

むすび

電着再生処理は、電解液中の比放射能(Co-60)を $10^{-5} \mu\text{Ci/ml}$ 以下にまで除去出来ることが実証されている。このプロセスを組み込むことで電解液の中和処理も不要となり、溶解した金属イオンも金属固体として回収されるので、二次廃棄物量のきわめて少ない電解除染システムとなる。

さらに自動化およびコンパクト化をはかることで、当社の電解除染システムは実用性の高いシステムとなっている。