

学位論文題名

キレート剤によるマグネタイトの溶解機構に関する研究

学位論文内容の要旨

原子力発電プラントおよび火力発電プラントの超高压ボイラ水は高温に加熱されるので、高温部で腐食によって生成した金属イオンは装置および配管上に酸化物スケール(主としてマグネタイト, Fe_3O_4)として析出する。このスケールは析出の際に放射性Coイオンを取り込み、装置および配管を放射能で汚染したり、伝熱を阻害することになる。したがって、装置の正常な運転には、定期的な化学洗浄(化学除染)によりスケールを溶解除去しなければならない。洗浄剤には、通常、酸性溶液にキレート剤(EDTA, クエン酸など)を添加したものをを用いるが、洗浄効果だけでなく、構成材料に対する腐食性も考慮した薬剤の開発が望まれている。

本論文は、洗浄剤の組成、pHおよびガス雰囲気などを変えて Fe_3O_4 の溶解挙動を調べ、これを平衡論および速度論の立場から検討したもので、溶解機構および溶解を左右する諸因子、および洗浄液中の金属の腐食挙動を明らかにするとともに、合理的な洗浄方式を提案するための基礎的知見を得ようとしたものであり、以下の7章から構成されている。

第1章は緒論であり、本研究の背景および従来の諸研究を解説するとともに、本研究の目的および基本の方針を明らかにしている。

第2章では、 Fe_3O_4 の溶解に関与する諸因子の影響を明らかにするため、大気開放条件下でpH、温度およびキレート剤(主にEDTA)濃度を変えて最終Fe溶解量を測定した結果を述べている。EDTAフリーの溶液では、溶解Fe濃度はpHと共に減少しpH>2でゼロになるが、EDTA添加溶液の場合には、pH>2でも溶解が起こり、pH 2~6における溶解濃度は一定でEDTAの添加濃度に等しく、pH>7ではゼロになる。この溶解挙動を平衡論的に説明するため、(a) Fe_3O_4 の Fe^{2+} および Fe^{3+} アクアイオンとしての溶出、(b) EDTAキレート $Fe^{II}Y^{2-}$ および $Fe^{III}Y^-$ の形成、(c) pH調整に用いた硫酸アニオンとの錯体 $Fe^{III}(SO_4)^+$ の形成、および(d) Fe^{2+} および $Fe^{II}Y^{2-}$ の空気酸化、を考え、これらの競合の様子を理論計算により推論した結果、pH<2では $Fe^{III}(SO_4)^+$ の生成、pH 2~6では $Fe^{III}Y^-$ の生成により溶解が進行するが、pH>7では、 Fe_3O_4 表面のFeイオンが酸化して溶解が起こらなくなると説明している。

第3章では、脱酸素条件下で第2章と同様の実験を行い、平衡論的な考察を行っている。酸素が存在する場合と異なり、溶解Fe濃度はpH 2~4ではEDTA(添加)濃度の1.5倍、pH 5~7ではEDTA濃度に等しく、pH>8では溶解しなくなる。推論の結果、pH 2~4では、溶解は Fe^{2+} および $Fe^{III}Y^-$ として起こるので、全溶解Feイオン/EDTAのモル比は1.5であるが、pH 5~7では $Fe^{III}Y^-$ のほか Fe^{2+} に代わって $Fe^{II}Y^{2-}$ が生成するのでこのモル比が1

に低下し、そして $pH > 8$ では Fe_3O_4 の溶解度が極めて小さくなり、EDTA が存在しても溶解しなくなる、としてその理由を明らかにしている。

第4章においては、 Fe_3O_4 の焼結体試料を用い、脱酸素条件下でEDTA存在下の溶解速度の pH 依存性を調べている。溶解速度は、与えられた反応時間のもと、 pH 2.4 で極大になることを見出し、 Fe_3O_4 の溶解は、本質的には、(1) 酸化物表面の Fe イオンがEDTAキレートとして溶出する過程 および (2) 酸化物表面の酸素イオンがプロトンと反応し水として溶出する過程の組み合わせ反応であり、これが '酸化物表面の格子 Fe イオン (平均電荷 $+8/3$) が溶出すると、その対である格子酸化物イオン $O_{4/3}$ は電気的中性が破れるため不安定となり水として溶出するという' 逐次過程によって進行するとして速度式を導いて推論している。 pH の増大にともない Y^{4-} 濃度が増大するので、過程 (1) が促進されて溶解速度が増大するが、さらに pH が増大すると 過程 (2) が抑制されて溶解速度が減少すると考えて溶解速度が特定の pH で極大となる挙動を定量的に説明している。

つぎに、 Fe_3O_4 の溶解速度に対する溶存酸素の影響を調べ、溶解速度 - pH 特性は基本的には脱酸素条件下と類似しており、 pH 2.4 付近で極大を示すが、溶解速度は脱酸素条件下に比べて常に小さいことを見出ししている。溶解は脱酸素条件下と同じく過程 (1) および (2) により進行するが、酸素が存在すると、 $Fe^{II}Y^{2-}$ は急速に酸化されて $Fe^{III}Y^-$ に変わるとして速度式を導き、溶解速度 - pH 曲線を計算の結果、実測の曲線とよく一致することを述べている。この場合の速度定数の値は脱酸素条件下の値と同一であるが、これは Fe_3O_4 表面の溶解反応性が溶存酸素の有無によって変わらないことを意味している。酸素の存在により溶解速度が減少するのは、単に遊離EDTAの有効濃度が小さいことによると考えている。

第5章では、脱気条件下の種々の pH のEDTA溶液中で Fe_3O_4 の焼結体を溶解する際、種々のカソード分極 ΔE を与えて、その影響を調べている。これは、洗浄液にはEDTAの他、適当な還元剤が添加してあることを考慮したものである。実験において、溶解を2つのタイプ (a) 還元溶解および (b) 化学溶解に区別し、還元溶解速度 v_r は通過カソード電流より Faraday の法則によって算出、これを溶液中の Fe イオンの分析から求めた全溶解速度 v_F から差し引いたものは化学溶解速度 v_c に相当する。 pH および ΔE の関数として v_r と v_c を求めた結果、① pH 1.1 では、すべての電位で還元溶解が優勢、② pH 2.5 では、自然電位付近で化学溶解が優勢、大きなカソード分極の下では還元溶解が優勢となり、③ pH 4.6 では v_F が全般的に小さく、カソード分極下では還元溶解が優勢なことを明らかにしている。これらの結果に基づき、一般にキレート剤の存在する微酸性溶液 (たとえば $pH > 4$) では 溶解は化学溶解のプロセスのみによるが、還元剤を併用すれば化学溶解は多少抑えられるが、還元溶解が活発に起こり、溶解速度は全体として増大するので、洗浄効果が向上することを明らかにしている。

第6章においては、EDTA溶液およびクエン酸溶液の pH と温度を変え、素地金属である炭素鋼の腐食速度を検討した結果を述べている。キレート剤がない場合には、 pH 2以下で水素発生型の腐食が進行するが、これより高い pH では表面に酸化物皮膜が生成するので、腐食は著しく抑制される。キレート剤が存在すると酸化物皮膜は生成せず、 $pH \sim 5$ まで腐食領域が拡大する。ここで、腐食速度は pH に対し、対数的に低下していくので、母材保護の観点からは、ある程度高 pH 領域 ($pH \sim 5$) で行うことが望ましい。また、第5章から予想されるように、還元剤としてたとえばヒドラジンを添加すると、このような高 pH 領域でも Fe_3O_4 の溶解速度が著しく増大することを実験的に示し、腐食が小さくかつ洗浄効果の優れた

処理が可能であると述べるとともに、本研究で得られた知見を基礎に開発されたクリデコン法は日本で初めて原子力プラントの全系統化学除染に適用され、十分満足いく結果を得たことを紹介している。

第7章は本論文の総括である。

学位論文審査の要旨

主査	教授	古市隆三郎
副査	教授	渡辺寛人
副査	教授	瀬尾真浩
副査	教授	大橋弘士
副査	助教授	田村紘基

学位論文題名

キレート剤によるマグネタイトの溶解機構に関する研究

原子力発電及び火力発電プラントの超高圧ボイラ水は高温に加熱されたため、高温部で腐食がおり、生成した金属イオンは装置及び配管上にマグネタイト (Fe_3O_4) を主成分とする酸化物スケールとして析出する。このスケールは、析出の際に放射性Coイオンを取り込み、装置及び配管系を放射能で汚染したり、伝熱を阻害することになる。従って、装置の正常運転には定期的化学洗浄（化学除染）によりスケールを溶解除去しなければならない。洗浄剤には、通常、酸性溶液にEDTA等のキレート剤を添加したものをを用いるが、洗浄効果に優れていると共に、構成材料の腐食を起こさない洗浄剤の開発が望まれている。

本論文は、スケールのモデル物質としての Fe_3O_4 粉体及び焼結体の溶解挙動を、洗浄剤の組成、pH及び酸素分圧などを変えて調べ、その平衡論的及び速度論的な検討から、溶解機構、溶解を支配する諸因子及び洗浄液中での金属の腐食挙動を明らかにして、合理的な洗浄方式を提案するための基礎的知見を述べたものであり、以下の7章から構成されている。

第1章は緒論であり、本研究の背景及び従来の諸研究を解説するとともに、本研究の目的及び基本の方針を述べている。

第2章では、 Fe_3O_4 の溶解反応に関与する諸因子の影響を明らかにするため、大気開放条件下でpH、温度及びEDTA濃度を変えてFe溶解量を測定した。その結果、EDTA無添加溶液では、溶解Fe濃度はpHと共に減少しpH>2でゼロになるが、EDTA添加溶液の場合には、pH>2でも溶解が起り、pH2~6における溶解濃度は一定でEDTAの添加濃度に等しく、pH>7では溶解しないことを見出している。この溶解挙動を平衡論的に検討し、(a) Fe^{2+} 及び Fe^{3+} の水和イオンとしての溶出、(b) EDTA錯体である $\text{Fe}^{II}\text{Y}^{2-}$ 及び $\text{Fe}^{III}\text{Y}^-$ の形成、(c) pH調整用硫酸アニオンとの錯体 $\text{Fe}^{III}(\text{SO}_4)^+$ の形成、及び(d) Fe^{2+} 及び $\text{Fe}^{III}\text{Y}^{2-}$ の空気酸化の4過程を基に理論計算し、pH<2では $\text{Fe}^{III}(\text{SO}_4)^+$ 、pH 2~6では $\text{Fe}^{III}\text{Y}^-$ の生成により溶解が進行するが、pH>7では、 Fe_3O_4 表面の Fe^{2+} イオンが酸化され溶解が起らなくなることを明らかにしている。

第3章では、脱酸素条件下で第2章と同様の実験を行い、酸素存在下とは異なり、溶解Fe濃度はpH2~4ではEDTA濃度の1.5倍、pH 5~7ではEDTA濃度に等しく、pH>8では溶解しなくなることを見出している。この結果の平衡論的検討に基づき、pH2~4では、 Fe^{2+} 及び $\text{Fe}^{III}\text{Y}^-$ として溶解するので、全溶解Feイオン/EDTAのモル比は1.5であるが、pH5~7では $\text{Fe}^{III}\text{Y}^-$ の他に Fe^{2+} に代わり $\text{Fe}^{III}\text{Y}^{2-}$ が生成するのでこのモル比が1に低下し、更にpH>8では Fe_3O_4 の溶解度が極めて小さくなり、EDTAが存在しても溶解しなくなるとする溶解機構を提案している。

第4章においては、 Fe_3O_4 の焼結体試料を用い、脱酸素条件下でEDTA存在下の溶解速度の

pH依存性を調べ、一定の反応条件下で溶解速度はpH2.4に極大値を示すことを見出した。 Fe_3O_4 の溶解反応は、(1)酸化物表面の格子Feイオン(平均電荷 +8/3)がEDTAキレートとして溶出する過程と、(2)Feイオン溶出により格子酸化物イオン $\text{O}_{4/3}$ は電気的中性が破れるため不安定となりプロトンと反応して水として溶出する過程とが、逐次的に進行する組み合わせ反応であるとして速度式を導いている。これに基づき、pHの増大に伴い Y^{4-} 濃度が増大して過程(1)が促進されるが、一方、pHの増大により過程(2)が抑制されるとして、溶解速度が特定のpHで極大値を示す実測挙動を定量的に説明することに成功している。

次に、 Fe_3O_4 の溶解速度に対する溶存酸素の影響を調べ、溶解速度-pH関係は基本的には脱酸素条件下と類似しており、pH2.4付近で極大を示すが、溶解速度は脱酸素条件下に比べて常に小さいことを見出ししている。溶解は脱酸素条件下と同じく過程(1)及び(2)により進行するが、酸素が存在すると、 $\text{Fe}^{11}\text{Y}^{2-}$ は急速に酸化されて Fe^{11}Y^- に変わるとして速度式を導き、実測の溶解速度-pH曲線によく一致する計算曲線を得ている。なお、速度定数の値は脱酸素条件下と同一であるのは、 Fe_3O_4 表面の溶解反応性が溶存酸素の有無によって変わらないこと、酸素存在下での溶解速度の減少は、遊離EDTAの有効濃度の減少によるためと推論している。

第5章では、洗浄液にはEDTAの他に、適当な還元剤を添加していることから、脱気条件下の種々のpHのEDTA溶液中で Fe_3O_4 焼結体を溶解する際、異なるカソード分極 ΔE を与えて、その影響を検討している。まず、溶解を(a)還元溶解及び(b)化学溶解に区別し、還元溶解速度 v_r は通過カソード電流よりFaraday則によって算出し、溶液中のFeイオン量の測定から計算した全溶解速度 v_f と v_r の差を化学溶解速度 v_c とし求めている。pH及び ΔE の関数として v_r と v_c を求めた結果、pH1.1では、すべての電位で還元溶解が優勢、pH2.5では、自然電位付近で化学溶解が優勢であるが大きなカソード分極の下では還元溶解が優勢となり、pH4.6では v_f が全般的に小さく、カソード分極下では還元溶解が優勢なこと等を明らかにしている。以上の結果から、一般にキレート剤の存在する微酸性溶液(例えばpH>4)では溶解は化学溶解過程のみによるが、還元剤を併用すれば化学溶解は多少抑えられ、還元溶解が活発になり、溶解速度は全体として増大するため、洗浄効果が向上することを明らかにしている。

第6章においては、EDTA溶液及びクエン酸溶液のpHと温度を変え、構成材料である炭素鋼の腐食速度を検討した結果、キレート剤がない場合には、pH2以下で水素発生型の腐食が進行するが、高いpHでは表面に酸化物皮膜が生成し、腐食は著しく抑制されること、キレート剤が存在すると酸化物皮膜は生成せず、pH~5まで腐食領域が拡大することを明らかにしている。また、腐食速度はpHに対し対数的に減少するので、母材保護の観点からは、ある程度高いpH領域(pH~5)で洗浄を行うことが望ましく、また、第5章の結果から予想されるように、還元剤として例えばヒドラジンを添加すると、このような高pH領域でも Fe_3O_4 の溶解速度が著しく増大することを実験的に示し、腐食速度が小さく且つ洗浄効果に優れた洗浄処理が可能なことを明らかにする共に、本研究で得られた知見を基礎に開発されたクリデコン法は日本で初めて原子力プラントの全系統化学除染に適用され、十分満足できる結果を得たことを紹介している。

第7章では、本論文を総括し、その成果を要約している。

これを要するに、著者はプラント洗浄剤の組成、pH及び溶存酸素分圧が異なる条件下における Fe_3O_4 の溶解挙動を、平衡論と速度論に基づき精細に検討し、溶解反応機構及び溶解反応を支配する諸因子、更に洗浄液中における軟鋼の腐食挙動を明らかにすることにより、プラント洗浄技術の合理的方式を提案しており、原子力発電プラント及び火力発電プラントの化学洗浄技術及び腐食科学に寄与するところ大である。よって、著者は北海道大学(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。