

# 化学除染後の Pt 付着処理による放射能再付着抑制方法の開発

Development of suppression method for deposition of radioactive nuclides after chemical decontamination by platinum deposition treatment

日立製作所	細川 秀幸	Hideyuki Hosokawa	Non-member
日立製作所	伊藤 剛	Tsuyoshi Ito	Non-member
日立製作所	大橋 利正	Ohashi Toshimasa	Non-member
日立 GE	長瀬 誠	Makoto Nagase	Non-member

Noble metal chemical addition (NMCA) technology has been widely adopted for BWR plants in the US as a means to mitigate stress corrosion cracking (SCC). Dose rate of the reactor water recirculation system piping of some BWR plants that apply a combination of NMCA and zinc injection technology have gradually decreased. Chemical decontamination removes  $^{60}\text{Co}$ , but also the noble metal from the piping surfaces. Thus, effect of dose rate reduction by NMCA is decreased in the plant operating period after chemical decontamination. We considered that platinum deposition treatment just after chemical decontamination before plant operation would be effective to prevent redeposition of the  $^{60}\text{Co}$ . In this platinum deposition treatment process, Sodium hexahydroxyplatinate (IV), hydrazine and ammonia are used as the treatment chemicals. A  $^{60}\text{Co}$  deposition reduction effect of 1/2 compared to non-treatment is confirmed for up to 1,000 hours by laboratory experiments.

**Keywords:** chemical decontamination, platinum, coat, recontamination

## 1. 緒言

米国の沸騰水型原子力発電プラントでは、応力腐食割れ抑制対策として炉水に貴金属の白金を注入する貴金属注入運転(NMCA)が実施されており、国内の高経年化 BWR プラントでもその適用が検討されている。NMCA では炉水に白金イオンを注入することで再循環系配管などの炉内構造材の冷却水接水部表面に白金の微粒子を付着させて、この白金微粒子の触媒反応作用によって構造材の腐食電位を下げて、応力腐食割れの進展速度を低減している。また、米国の NMCA 適用プラントでは配管線量率が NMCA 適用前に比較して低下するプラントも見られる。これは構造材表面に付着した白金微粒子が、構造材に形成された酸化皮膜に作用して、酸化皮膜の組成を白金共存下で安定なものに再構築することで既存の酸化皮膜が溶解するためと考えられている[1][2]。

一方、定検時の被曝低減対策として、再循環系配管等の線量率の高い部位に対しては化学除染を実施する場合がある。化学除染では配管等の構造材表面に形成された酸化皮膜を溶解して放射性物質を取り除くことから、

NMCA によって付着させた貴金属微粒子も化学除染によって酸化皮膜ごと除去されることになる。このため、化学除染後のプラント運転に際しては、白金の効果が無い状態で酸化皮膜が成長し、この酸化皮膜に炉水中の  $^{60}\text{Co}$  が取り込まれることになる。この化学除染後に起こる  $^{60}\text{Co}$  の再付着を抑制するため、化学除染に引き続いて白金の微粒子を付着させる Pt コート法の開発を行った。

本法では高温水中で酸化皮膜が形成される前の化学除染後の配管金属表面に白金微粒子を付着させる。これにより定検終了後の運転再開時には白金が付着した状態で酸化皮膜が成長することになり、貴金属注入プラントで見られた線量低減効果が得られると考えた。次章以降では Pt コート法による  $^{60}\text{Co}$  付着抑制効果の確認と、化学除染後を模擬した条件での Pt コート法の施工条件の検討結果について述べる。

## 2. Pt コート法による $^{60}\text{Co}$ 付着抑制

### 2.1 Pt コート法による $^{60}\text{Co}$ 付着抑制効果

#### 2.1.1 試験方法

Pt コート法による  $^{60}\text{Co}$  付着抑制効果について、既報[3]以降に行った効果の持続性(1000h)の結果と、酸化皮膜構造への影響について述べる。

Pt 付着処理試験片 (Pt コート試験片) は既報と同様に

して作製した。SUS316 試験片(15mm×8mm×1.5mm)を #600 の耐水研磨紙で研磨後、アセトン脱脂、純水洗浄した。純水 1l をビーカーに取り、90°C に加熱後、ヘキサヒドロキソ白金(IV)酸ナトリウムを Pt 濃度が 1ppm となるように添加して溶解した。この溶液に試験片を浸漬後、ヒドラジンを 100ppm となるように添加して Pt 析出反応を開始させ、4h 維持した。こうして作製した Pt コート試験片の一部は次の  $^{60}\text{Co}$  付着試験に供するとともに、一部は王水に溶解させ、溶解液の Pt 濃度を ICP-MS で測定し Pt 付着量を定量した。

作製した Pt コート試験片を用いた  $^{60}\text{Co}$  付着試験は Fig.1 に示す炉水環境を模擬できる試験装置に浸漬して行った。Pt コート試験片と未処理試験片を試験片ホルダー部に設置し、水素注入条件(溶存酸素濃度<5ppb、溶存水素濃度 50ppb)に調製した高温水(280°C、7MPa)を試験部で 10cm/s の流速で流した。この高温水に Zn が 5ppb、Co が 0.1ppb、 $^{60}\text{Co}$  が 6.7Bq/kg となるように注入した。試験片は 500h 後と 1000h 後に取り出し、付着した  $^{60}\text{Co}$  量を Ge 半導体式ガンマ線検出器で測定して経時変化を求めた。さらに Pt 微粒子による酸化皮膜への  $^{60}\text{Co}$  取り込み影響を検討するため、既報[4]の方法で酸化皮膜を内層、外層別に分離溶解し、腐食量、皮膜量、皮膜中  $^{60}\text{Co}$  濃度を分析した。

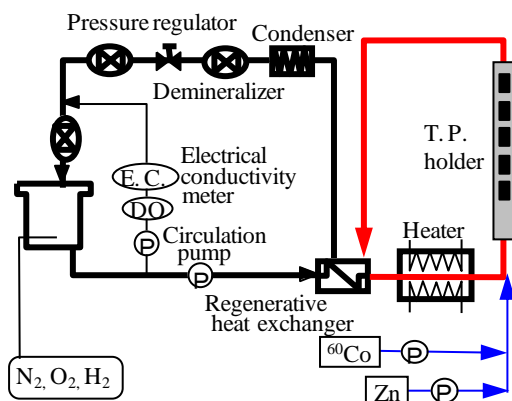


Fig. 1 Flow Diagram of Experimental Apparatus for  $^{60}\text{Co}$  Deposition Test

### 2. 1. 2 試験結果

今回準備した Pt コート試験片の Pt 付着量は  $0.36 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  であった。同時に作製した試験片についても同量の Pt 付着物が形成されるものと考え、この試験片を用いて  $^{60}\text{Co}$  付着試験を行った。

Fig.2 に未処理試験片と Pt コート試験片への  $^{60}\text{Co}$  付着量経時変化の測定結果を示した。この図では Zn 注入無し

の未処理試験片の  $^{60}\text{Co}$  付着量の結果についても同時に示した。未処理試験片について、Zn 注入の有無による  $^{60}\text{Co}$  付着量を比較すると、Zn 注入によって  $^{60}\text{Co}$  付着量は約 1/3 に抑制されていることがわかる。またこの Zn 注入有りの未処理試験に比べて、Zn 注入有りの Pt コート試験片では  $^{60}\text{Co}$  付着量は約 1/2 に抑制されていることがわかる。Zn 注入無しの未処理試験片と Zn 注入有りの Pt コート試験片を比較した場合、 $^{60}\text{Co}$  付着量は約 1/6 に抑制された。

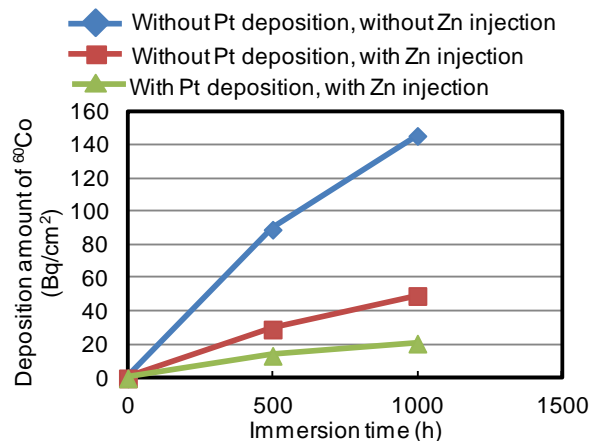


Fig. 2 Time dependency of  $^{60}\text{Co}$  deposition

次に、Pt 付着微粒子による形成された酸化皮膜量と  $^{60}\text{Co}$  取り込み量への影響を調べるため、酸化皮膜の剥離溶解分析を行った。沸騰水型原子力発電プラントの水素注入条件でステンレス鋼に形成される酸化皮膜は、外層が結晶性のマグネタイトを主成分とするフェライト、内層が膜状のクロマイトの二層皮膜である。Co はクロマイトの方に取り込まれ易いが、Zn 注入条件ではこのクロマイトへの Co の取り込みが大きく抑制される特徴がある[4]。今回の Zn 注入条件下で作製した未処理試験片と Pt コート試験片の酸化皮膜についても、外層酸化皮膜と内層酸化皮膜とに分離溶解し、それぞれの酸化皮膜量と、そこに含まれる  $^{60}\text{Co}$  量を測定し、付着させた Pt の効果を調べた。また、皮膜分離溶解後の試験片重量と高温水浸漬前の試験片重量の差分から腐食量も求めて Pt の影響を調べた。その結果、腐食量と内層皮膜量、及び内層に含まれる  $^{60}\text{Co}$  付着量には未処理試験片と Pt コート試験片にほとんど差は見られなかった。一方、Fig.3 に示す外層皮膜量と Fig.4 に示す外層皮膜中の  $^{60}\text{Co}$  付着量及び Fig.5 に示す外層皮膜中の  $^{60}\text{Co}$  濃度は Pt コート試験片の方が少なくなっていた。これらの結果と外層に形成された結晶粒子の溶解を SEM で捉えた従来の報告[2]から、付着させた Pt は酸化皮膜外層の溶解を促進するとともに、形成され

る外層酸化皮膜の Co 濃度を低下させる効果があり、外層の量と  $^{60}\text{Co}$  濃度を減らす二つの効果で  $^{60}\text{Co}$  付着量の低減に作用したものと考えられる。

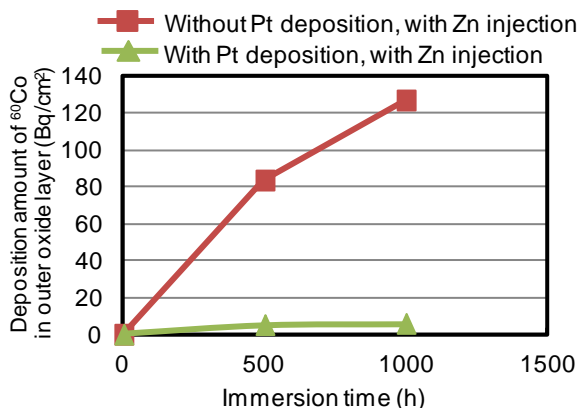


Fig. 3 Time dependency of  $^{60}\text{Co}$  deposition amount in outer oxide layer

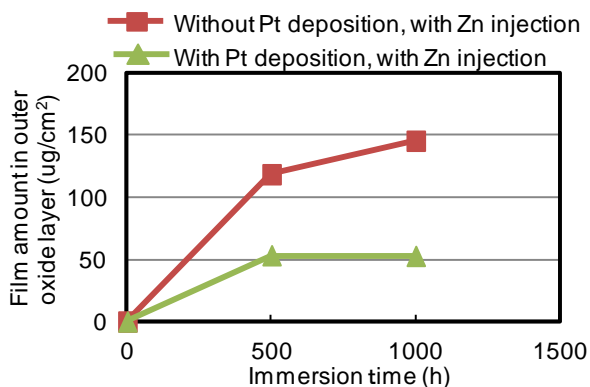


Fig. 4 Time dependency of Film amount in outer oxide layer

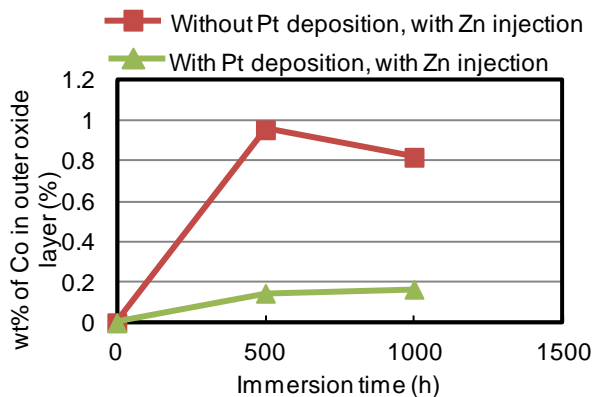


Fig. 5 Time dependency of  $^{60}\text{Co}$  concentration in outer oxide layer

## 2.2 化学除染後の Pt コート施工方法

### 2.2.1 試験方法

原子力発電所の化学除染では、ステンレス鋼配管に形成された  $^{60}\text{Co}$  を取り込んだ酸化皮膜を溶解するため、マグネタイトを主成分とする外層に対してはシュウ酸を主成分とする還元除染剤を、クロマイトを主成分とする内層に対しては過マンガン酸を主成分とする酸化除染が行われる。化学除染の終了工程では還元除染に続いて還元剤分解工程、浄化工程を行い、循環水中のシュウ酸濃度や溶解した金属イオン濃度を目標値以下に浄化している。Pt コート法ではこの浄化後の循環水に薬剤を注入する。循環水には浄化目標濃度以下ではあるがシュウ酸や金属イオン残留しており、この不純物が Pt の付着に影響する可能性を検討した。不純物としては化学除染の還元除染工程で使用するシュウ酸と、溶解した酸化皮膜の主成分である  $\text{Fe}^{3+}$  イオンを想定し、除染剤分解浄化工程後にシュウ酸 10ppm、 $\text{Fe}^{3+}$  イオン 1ppm 残留した場合の Pt の付着への影響を調べた。

試験は前章の Pt コート試験片の作製と同様に行うが、水を  $90^{\circ}\text{C}$  に加熱した後、ヘキサヒドロキソ白金(IV)酸ナトリウム添加後の試験片浸漬前に不純物として  $\text{Fe}^{3+}$  イオン 200ppm を含むシュウ酸 2000ppm 水溶液を 5ml 添加した。 $\text{Fe}^{3+}$  イオンを含むシュウ酸溶液の作製は、水 1 l にシュウ酸 2 水和物 2.8g を溶解して  $90^{\circ}\text{C}$  に加熱し、 $\alpha\text{-FeOOH}$  を 0.318g 溶解して作製した。その後は試験片を浸漬してヒドラジンを 100ppm となるように添加して Pt 析出反応を開始させ、4h 維持した。施工中は試験片や溶液の状態を観察し、4h 終了後に試験片を取り出し、王水へ溶解して白金濃度を ICP-MS で測定して付着量を求めた。

### 2.2.2 試験結果及び検討

不純物を含む Pt 付着処理溶液中における試験片の外観写真を Fig.6 に示す。試験片には黒色藻状のマグネタイト粒子が徐々に付着してきた。試験片に付着した Pt 量を測定するため、試験片を超音波洗浄してから王水で表面を溶解したが、超音波洗浄の段階で、黒色の粒子は剥離した。また、表面を溶解した王水の溶液から求めた Pt 付着量は測定下限の  $0.01\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下であった。Pt 付着が抑制された原因は Pt がマグネタイト粒子に付着してしまい、試験片表面に到達しなかったためと推定した。

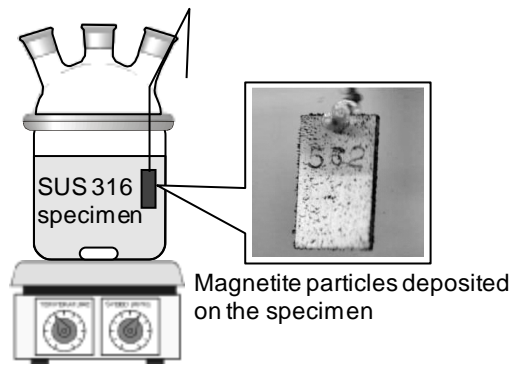


Fig. 6 Surface appearance of specimen in Pt deposition process solution containing oxalic acid and ferric ions

Pt 付着量を増加させる方法として、マグネタイトの析出を抑制する方法を検討し、 $\text{Fe}^{3+}$ イオンを錯イオンとして安定化させて析出を抑制する方法を考えた。錯化剤としてはPtイオンの還元を使用するヒドラジンがアルカリ性であるため、同じアルカリ性を示して構造が類似しており  $\text{Fe}^{3+}$ イオンと錯イオンを形成可能なアンモニアを選定した。2. 2. 1の不純物共存下のPt付着試験において、不純物添加後にアンモニアを1700ppmとなるように添加して、その後ヘキサヒドロキノ白金(IV)酸ナトリウムを添加し、以後同様に試験を行った。その結果、Pt付着処理中の溶液にはマグネタイトの析出は見られず、試験片にもマグネタイト粒子の付着は見られなかった。試験片に形成されたPtコート量の測定結果をFig.7に示す。アンモニアを添加していない条件で作製した5枚の試験片のPt付着量は測定下限以下であったのに対して、アンモニアを添加した条件で作製した10枚の試験片のPt付着量は $^{60}\text{Co}$ 付着抑制効果が見られた  $0.36\mu\text{g}/\text{cm}^2$  よりも多い  $4.8\mu\text{g}/\text{cm}^2$  であった。これにより、シュウ酸10ppm、 $\text{Fe}^{3+}$ イオン1ppmを含む化学除染終了後の模擬廃液中でもアンモニアを添加することでPtコート法が成立可能であることを確認できた。

### 3. 結言

Pt付着処理による $^{60}\text{Co}$ 付着抑制効果の確認と、化学除染後のPt付着処理に及ぼす除染残留不純物の影響について検討し、以下の結論を得た。

- (1) ステンレス鋼表面に付着させたPtは外層酸化皮膜の形成量を低減する効果と、外層皮膜中の $^{60}\text{Co}$ 濃度を低減する効果によって $^{60}\text{Co}$ 付着量を減少させた。

- (2) 化学除染の残留不純物である $\text{Fe}^{3+}$ イオンが共存した状態でPt付着処理を行うと、マグネタイト粒子が形成されて試験片表面へのPt付着が阻害された。
- (3) 錯イオン形成剤としてアンモニアを添加することによって、 $\text{Fe}^{3+}$ イオンが共存する条件でもPt付着処理が可能となった。これにより、化学除染に引き続いて行うPtコート法の成立の見通しを得た。

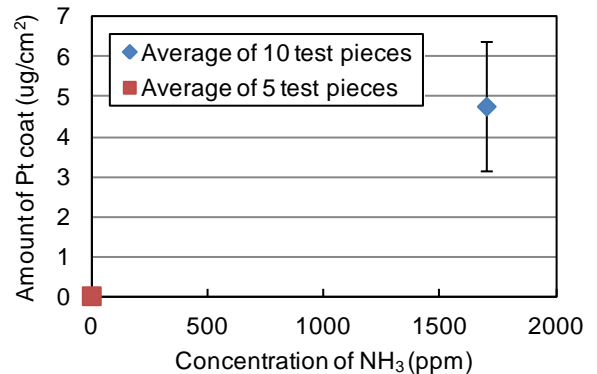


Fig. 7 Influence on Pt coat by  $\text{NH}_3$  addition into Pt coat solution including impurities

### 参考文献

- [1] A.D. Odell, K. E. Russell, M. L. Jarvis, "Radiation Levels at Boiling Water Reactors of a Commercial Nuclear Power Plant Fleet", Nuclear Plant Chemistry Conference 2010, Quebec City, Canada, October 3-7, 2010 et al. NPC 2010
- [2] K. Ishida, Y. Wada, M. Tachibana, H. Hosokawa, M. Nakamura, "Effect of Noble Metal Deposition upon Corrosion Behavior of Structural Materials in Nuclear Power Plants, (I)", Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, Vol. 42, 2005, No. 9, pp.799-808
- [3] 伊藤剛、他4名、"原子炉起動時の腐食環境緩和及び放射性核種付着抑制技術の開発"、日本原子力学会2014年春の年会予稿集、東京、2014、G03、pp.259
- [4] H. Hosokawa and M. Nagase, "Investigation of Cobalt Deposition Behavior with Zinc Injection on Stainless Steel under BWR Conditions", Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, Vol. 41, 2004, No. 6, pp.682-689