多核種除去設備 ALPS 吸着塔におけるすきま腐食に及ぼす

銀添着活性炭の影響評価

Influence of activated carbon on crevice corrosion in adsorption tower of Advanced Liquid Processing System (ALPS)

東北大学大学院工学研究科	真栄田	義一	Yoshikazu	MAEDA	Member
東北大学大学院工学研究科	阿部	博志	Hiroshi	ABE	Member
東北大学大学院工学研究科	渡邉	豊	Yutaka	WATANABE	Member

Abstract: Crevice corrosion was occurred at the adsorption tower with silver impregnated carbon of Advanced Liquid Processing System (ALPS). The influence of silver impregnated activated carbon on crevice corrosion of 316L stainless steel was investigated by corrosion test and electrochemical measurement. Crevice corrosion was observed on the specimen tested with the activated carbon. On the other hand, no corrosion was observed on that without the activated carbon in both pH7.4 and pH12 solution (artificial seawater). The presence of the activated carbon tends to increase the corrosion potential of 316L stainless steel and that result in increased crevice corrosion susceptibility.

Keywords: Advanced Liquid Processing System, activated carbon, 316L stainless steel, crevice corrosion, electrochemical test, corrosion potential.

1. 研究背景

東北地方太平洋沖地震による福島第一原発事故以 降、現在も原子炉、格納容器では1日当たり約300m³ の地下水の流入及び、約300m³の水注入が行われて おり、それらの水は高濃度汚染水となっている^[1]。 高濃度汚染水は、循環水冷却システムにより放射性 物質や塩分を取り除き、原子炉に再注入を行ってい る。循環冷却システムの概要は、まず原子炉・ター ビン建屋から出た高濃度汚染水から KURION や

Yoshikazu.maeda@rbm.qse.tohoku.ac.jp

SARRY といった装置により Cs の除去を行う。その 後、汚染水を淡水化装置に通し、淡水と濃縮塩水(RO 濃縮水)に分離する。分離された淡水はそのまま注水 タンクへ戻され、汚染水は多核種除去設備(ALPS) により放射性物質を取り除いた後貯水タンク・地下 貯水槽で保管するという流れとなっている^[2]。図1 に汚染水処理の全体概略図を示す。

ALPS は Cs 除去後の処理水における放射性物質濃度を告示濃度限界以下にすることを目的として設置されており、処理の工程は大きく前処理設備と吸着塔の二つに分かれている。ALPS 吸着塔では、前処理設備後の処理水を各吸着塔で選択的に吸着し核種

連絡先:真栄田義一、〒980-8579 仙台市青葉区荒巻 字青葉 6-6-01-2 量子エネルギー工学専攻本館 320 号室、渡邉研究室

を取り除き、最終的に Tr のみを含む処理水として保 管している。吸着塔は SUS316L 鋼製であり、全部で 16 塔からなる。1~5 番吸着塔はアルカリ性領域、6 ~16 番吸着塔は中性領域となっている^[3]。

これまで ALPS 吸着塔においてすきま腐食が発生 している。初めに腐食が見つかったのはA系統の6 番吸着塔で、点検ロフランジ面ではすきま腐食が発 生し、吸着塔内の溶接線部では溶接線に沿った腐食 が発生していた。溶液は吸着塔5番と吸着塔6番の 間でアルカリ性から中性に中和されており、吸着材 は銀添着活性炭を使用していた。その後追加調査結 果より B 系統でも同箇所にすきま腐食が発生してい た。すきま腐食発生の原因として、高い腐食電位を 示す活性炭がステンレス鋼と接触することによる腐 食電位の上昇^[4]が指摘されている。腐食対策として、 同じく銀添着活性炭を使用していたアルカリ溶液側 の吸着塔1、2番では腐食が発見されなかったため、 アルカリ液性による腐食抑制効果が働いているとし、 3系統とも6番吸着塔をバイパスし、アルカリ溶液 側の1、2番吸着塔で銀添着活性炭を使用していた。 しかし、その後アルカリ溶液側の吸着塔1、2番でも 点検ロフランジ部にてすきま腐食が発生した。

これらの報告より、中性・アルカリ性溶液共に銀 添着活性炭を用いた吸着塔にてすきま腐食が発生し、 銀添着活性炭の腐食促進メカニズムの解明が今後 ALPSの本格稼働のために重要となる。



図1 汚染水処理の全体概略図^[5]

2. 研究目的

本研究では、SUS316L 鋼のすきま腐食発生感受性 に及ぼす銀添着活性炭の影響を調査する。その後銀 添着活性炭がステンレス鋼の自然浸漬電位に及ぼす 影響を評価することで銀添着活性炭によるすきま腐 食促進メカニズムを考察する。

3. 試験方法

3.1 すきま腐食発生感受性に及ぼす銀添着活 性炭の影響評価

SUS316L 板材を 20×20×4mm の大きさに切断した 試験片の中心に φ4.2mm の穴をあけ、研磨紙で 600 番まで研磨を行った。その後、φ0.5mm の SUS316L ワイヤをスポット溶接で試験片に溶接した。すきま の形成には φ20 厚さ 5mm のアクリルを使用し試験 片の両面にボルトで固定しすきま構造とした。

SUS316Lの化学組成と実験装置の模式図を表1、 図2にそれぞれ示す。活性炭と接触中の実験装置は、 加藤ら^[5]が以前行った粉末状のゼオライトとの接触 環境での試験を参考にし、粉末状の活性炭と試験片 を試験用カラムに入れた。ステンレス鋼のみの場合 はカラムを使用せず試験片のみを浸漬した。試験片 の電位を測定しながら65時間試験溶液に浸漬し、そ の後試験片を取り出して腐食の有無を調べた。

試験温度を40℃、溶液は人工海水アクアマリン (八洲薬品株式会社)、CI濃度は13000ppm、大気開 放で試験を行った。溶液は中性(pH7.4)、高アルカリ 性(pH12)に調製し、銀添着活性炭は(クラレコール、 クラレケミカル株式会社製)を使用した。

表1 SUS316L の化学組成

Table 2 Chemical composition of type 316L stainless steel (mass%)

	С	Si	Mn	Р	\mathbf{S}	Ni	Cr	Mo
SUS316L	0.017	0.58	0.84	0.028	0.001	12.15	17.43	2.08



図2 実験装置の模式図

3.2 SUS316L 鋼の自然浸漬電位に及ぼす銀添着 活性炭の影響調査

SUS316Lを20×20×4mmの大きさにカットした後、 研磨紙で600番まで研磨を行う。その後、φ0.5mm のSUS316Lワイヤをスポット溶接で試験片に溶接 する。活性炭と接触した場合の測定は、3.1と同様に 専用のカラムを使用し測定を行い、ステンレス鋼の みの場合は試験片のみを浸漬し自然浸漬電位測定を 行った。CF濃度は20000pm、中性の場合のpHは 8.2としそれ以外の溶液、温度、等は3.1と同じ条件 とする。また測定条件を表2に示す。

表2 自然浸漬電位測定の測定条件

No.	1	2	3	4	5	6	
pН	8.2			12			
活性炭	なし	活性炭 (添着無)	銀添着 活性炭	なし	活性炭 (添着無)	銀添着 活性炭	

4. 試験結果ならびに考察

4.1 すきま腐食発生感受性に及ぼす銀添着活 性炭の影響評価

図3に中性(pH7.4)溶液中におけるすきま付与試 験片のデジタルマイクロスコープによる表面観察結 果をそれぞれ示す。SUS316Lのみの場合は腐食の発 生は見られなかった。銀添着活性炭と接触した場合 は、試験片のすきま部ほぼ全面(片面のみ)ですきま 腐食が発生していた。腐食の程度はすきまの中心か ら外側に進むにつれ深くなっており、最大浸食深さ は約130µm であった。



図3 デジタルマイクロスコープによる中性溶液中におけ るすきま付与試験片の表面観察結果

図4に中性(pH7.4)溶液中でのすきま付与試験片の 自然浸漬電位測定結果を示す。SUS316Lのみの自然 浸漬電位は、約-75mV_{SCE}であった。銀添着活性炭と 接触した場合は、測定開始直後に電位の急激な低下 が見られ、その後約-100mV_{SCE}で落ち着いた。



図 4 中性溶液中 (pH7.4) におけるすきま付与試験片の自 然浸漬電位結果

図5に高アルカリ(pH12)溶液中におけるすきま付 与試験片のデジタルマイクロスコープによる表面観 察結果をそれぞれ示す。SUS316Lのみの場合は中性 の場合と同様に腐食の発生は見られなかった。銀添 着活性炭と接触した場合は試験片の両面ですきま腐 食の発生が見られた。両面とも同程度のすきま腐食 が進んでいたが、中性溶液中での試験結果と比較す ると腐食の程度は小さく、最大浸食深さは約25μm であった。



図5 デジタルマイクロスコープによる高アルカリ溶液中 におけるすきま付与試験片の表面観察結果

図6に高アルカリ(pH12)溶液中でのすきま付与試 の自然浸漬電位測定結果を示す。SUS316Lのみの自 然浸漬電位は、約-200mV_{SCE}であった。銀添着活性 炭と接触した場合は測定直後に電位の急激な低下が 見られその後約-150mV_{SCE}で落ち着いた。



図6 アルカリ溶液中(pH12)におけるすきま付与試験片の



中性、高アルカリ性の両方で銀添着活性炭と接触 している場合は比較的早い時間で自然浸漬電位が低 下し、すきま腐食の発生が見られた。これは、銀添 着活性炭と接触したことによりステンレス鋼の自然 浸漬電位が貴化したためである考えられる。つまり、 ステンレス鋼の自然浸漬電位は銀添着活性炭と接触 する事ですきま腐食生起臨界電位よりも貴な電位と なり、十分なすきまが存在する状態ではすきま腐食 が容易に発生すると考えられる。

また、中性溶液中と高アルカリ性溶液中ではすき ま腐食の程度に大きな違いが見られた。これはアル カリ溶液の腐食抑制効果によりアルカリ溶液中では 中性溶液中に比ベステンレス鋼の溶解速度が小さく なったため、高アルカリ溶液中の方が腐食の程度が 小さかったのではないかと考えられ、実機における 観察事実とも矛盾しない結果である。

4.2 SUS316L 鋼の自然浸漬電位に及ぼす銀添着 活性炭の影響調査

図7に中性(pH8.2)溶液中での自然浸漬電位測定 結果を示す。SUS316Lのみの自然浸漬電位は、約 -150mV_{SCE}であった。銀添着活性炭、活性炭(銀添着 無)と接触した場合の自然浸漬電位はそれぞれ約 -25mV_{SCE}となった。活性炭と接触することで100mV 以上電位が貴化することが示された。



図7 中性溶液中(pH8.2)における SUS316L 鋼の 自然浸漬電位結果

試験後の試験片をデジタルマイクロスコープで観察した結果、いずれの試験片においても腐食は認められなかった。

図8にアルカリ性(pH12)溶液中での自然浸漬電位 測定結果を示す。SUS316Lの自然浸漬電位は、約 -200mV_{SCE}であった。銀添着活性炭、活性炭(銀添着 無)と接触している場合は、どちらもSUS316Lのみ の場合よりも100mV以上貴な電位を示しているが、 時間が経つにつれ徐々に低下していった。また、銀 添着活性炭及び活性炭と接触した場合の試験後の溶 液の液性を測定したところpH12からpH11.4までpH の低下が見られた。SUS316Lのみの溶液でもわずか に低下が見られたがpH12からpH11.9 への0.1 程の 低下であった。



図 8 高アルカリ溶液 (pH12) 中における SUS316L 鋼の 自然浸漬電位結果

試験後の試験片をデジタルマイクロスコープで観察した結果、中性溶液中の場合と同様にいずれの試験片においても腐食は認められなかった。

銀添着活性炭と接触する事で SUS316L 鋼の電位が貴 化するメカニズムを図9に示す分極曲線の模式図を 用いて考察する。当環境におけるカソード反応は酸 素の還元反応($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$)であるが、活 性炭が接触することでカソード表面積が増大し、酸 素の還元反応が促進される。その結果カソード分極 曲線が貴な方向に移動し、自然浸漬電位が上昇した ^[6]と考えられる。



図9 活性炭によるステンレス鋼の自然浸漬電位 貴化機構^[6]

5. まとめ

すきま付与試験片の自然浸漬によるすきま腐食生 起試験では、中性、高アルカリ性溶液中どちらでも 活性炭と接触した試験片ではすきま腐食が発生し、 特に中性溶液中では腐食が広範囲に広がり、深さ方 向にも大きく腐食が進行していた。ステンレス鋼 SUS316Lの自然浸漬電位は活性炭と接触すること で中性、高アルカリ性溶液中のどちらでも電位が貴 化し、これがすきま腐食促進に寄与したと考えられ た。また、中性環境では銀の添着の有無での大きな 違いは見られなかった。

6. 参考文献

[1] 福島県ホームページ 2015 年 5 月 30 日現在
 https://www.pref.fukushima.lg.jp/uploaded/attachment/1
 <u>17591.pdf</u>

- [2] 福島第一原子力発電所の事故の概要,東京電力 ホームページ,
 <u>http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/review/rev</u> iew1_1-j.html
- [3] 経済産業省 HP 政府・東京電力中長期対策会議
 運営会議(第4回会合)2012年3月28日 多核種
 除去設備について

http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/12032 <u>8 02i.pdf</u>

[4] 多核種除去設備第2回C系統腐食対策有効性確

認結果について

http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/20140627 _01.html

[5] 経済産業省 HP「東京電力(株)福島第一原子力
 発電所1~4号機の廃止措置等に向けた中長期
 ロードマップ進捗状況(概要版)2013年3月28
 日版」より

http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/20130328_0 1_.html

- [6] Chiaki Kato, Tomonori Satoh, Junichi Nakano,Fumiyoshi Ueno, Isao Yamagishi,NPC2014proceeding.(2014)
- [7] 長野博夫,住友金属, 33 巻, No. 1, 15(1981)