

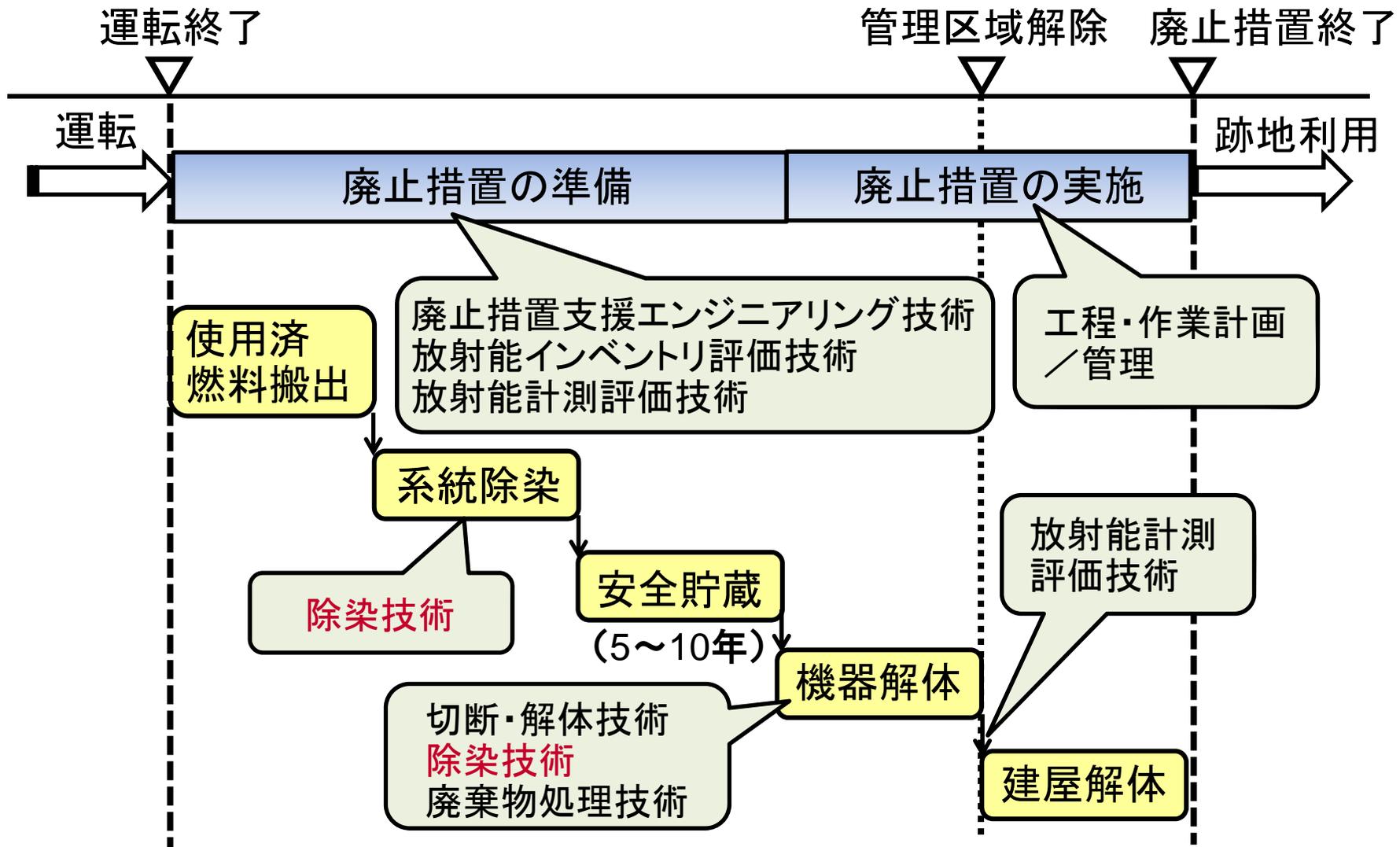
日本原子力学会「水化学部会」
第24回定例研究会

化学除染及び
化学除染二次廃棄物低減技術

2015/06/15
(株)日立製作所

1 廃止措置工程と必要な技術

・系統除染及び機器解体時に化学除染が必要



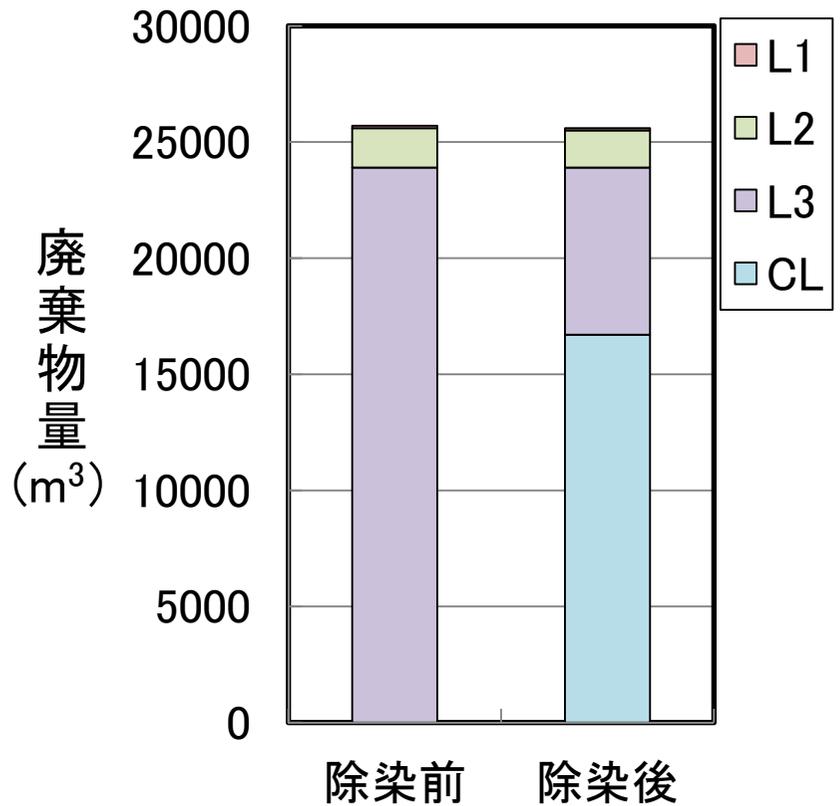
出典：(株)技術情報センター セミナー「原子力発電所廃止措置技術と福島第一原発各号機の廃炉及び廃棄物処理処分に関する課題と要素技術」2015/6/12

2

廃止措置における化学除染の目的

目的1: 建屋、機器解体作業時の被ばく低減
 目的2: 解体に伴って発生する放射性廃棄物の物量低減
 タービン系(炭素鋼)のクリアランス化により廃棄物量を大幅に低減

■ 110万kW級BWRの廃棄物量[1]



■ 除染後のレベル別発生部材の例[2]

	金属等	コンクリート
余裕深度処分(L1)	原子炉容器	
浅地ピット処分(L2)	原子炉周りのポンプ、配管等	管理区域内の生体遮へい 〔原子炉建屋壁を含む〕
浅地中トレンチ処分(L3)	廃棄物処理系ポンプ、タンク等	
クリアランスレベル以下(CL)	原子炉格納容器 タービン系	

[1]原産マンスリー 34、p27 (1998)、[2]エネルギーレビュー 2011-2

3

化学除染の対象と適用技術

- ・被ばく低減には供用中向けに開発した化学除染技術HOP法を適用
- ・放射性廃棄物量低減に必要な炭素鋼向け化学除染技術及び二次廃棄物低減技術を開発

目的	対象	適用技術
被ばく低減	原子炉 再循環系 原子炉水浄化系 残留熱除去系 等	(1)ステンレス鋼向け化学除染技術 (HOP法)
		(2)炭素鋼向け化学除染技術
放射性 廃棄物量 低減	タービン系	(3)二次廃棄物低減技術

(1)ステンレス鋼向け化学除染技術 (HOP法)

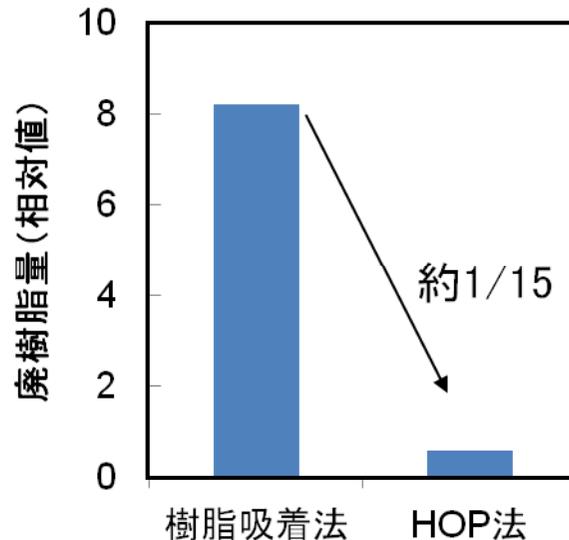
5 ステンレス鋼向け化学除染技術(HOP法)

- ・酸化と還元を繰り返すことでステンレス鋼酸化皮膜を溶解
- ・除染剤を分解することにより、二次廃棄物量を低減

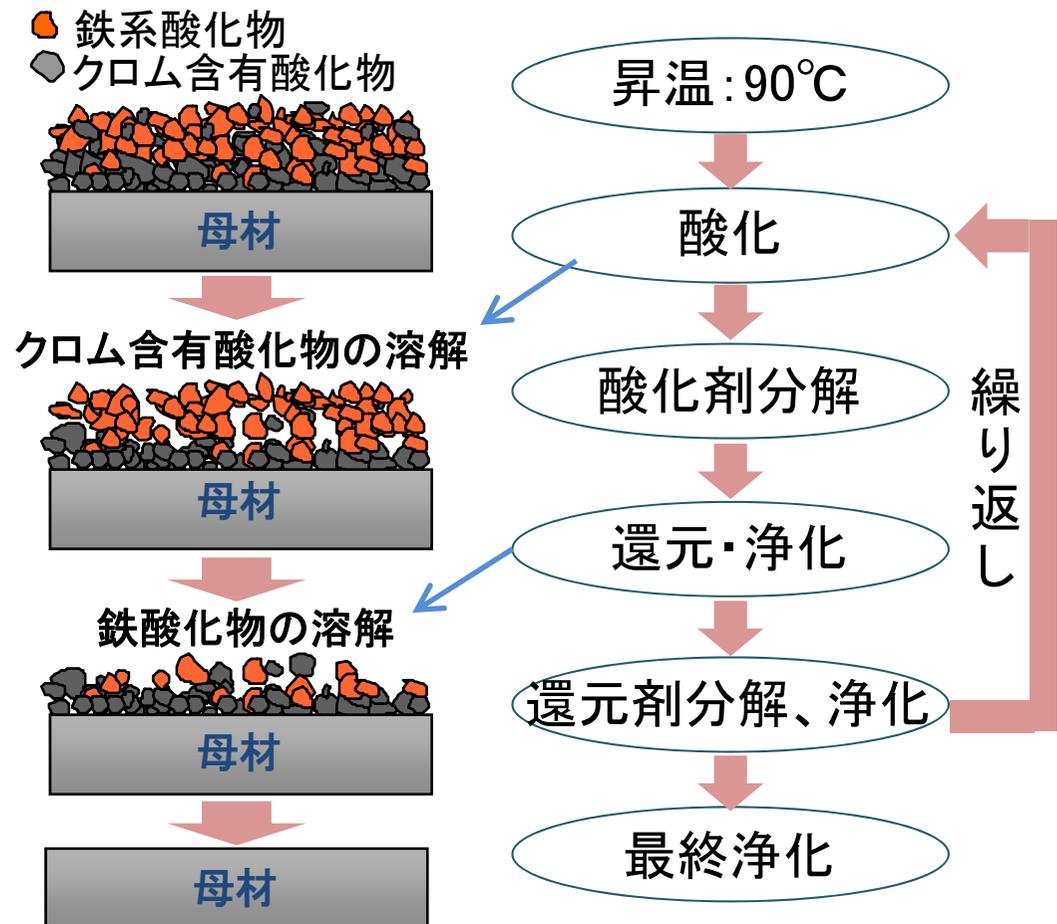
■ 化学除染剤

- ・還元除染剤
シュウ酸+ヒドラジン
- ・酸化除染剤
過マンガン酸(カリウム)

■ 二次廃棄物低減効果

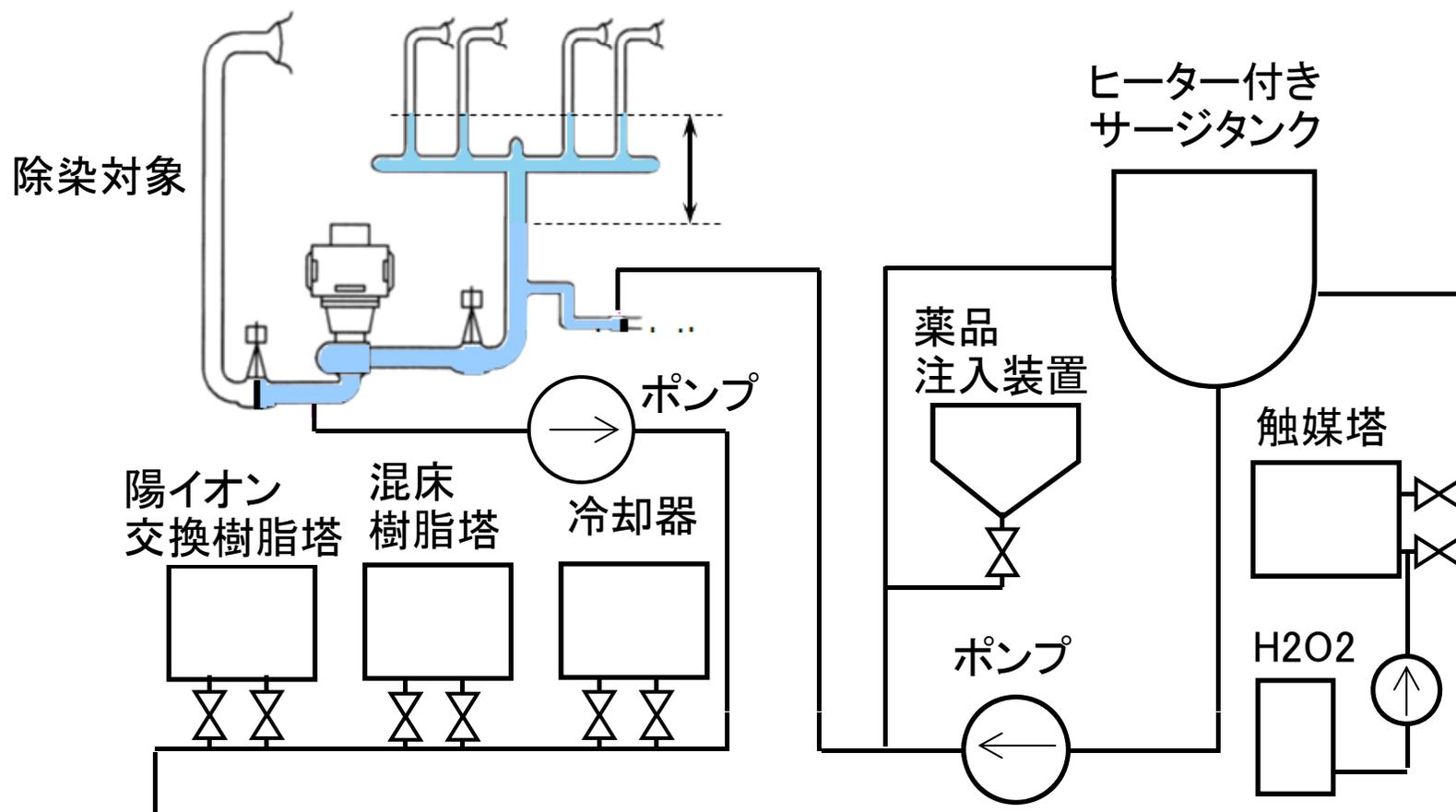


■ 化学除染プロセス



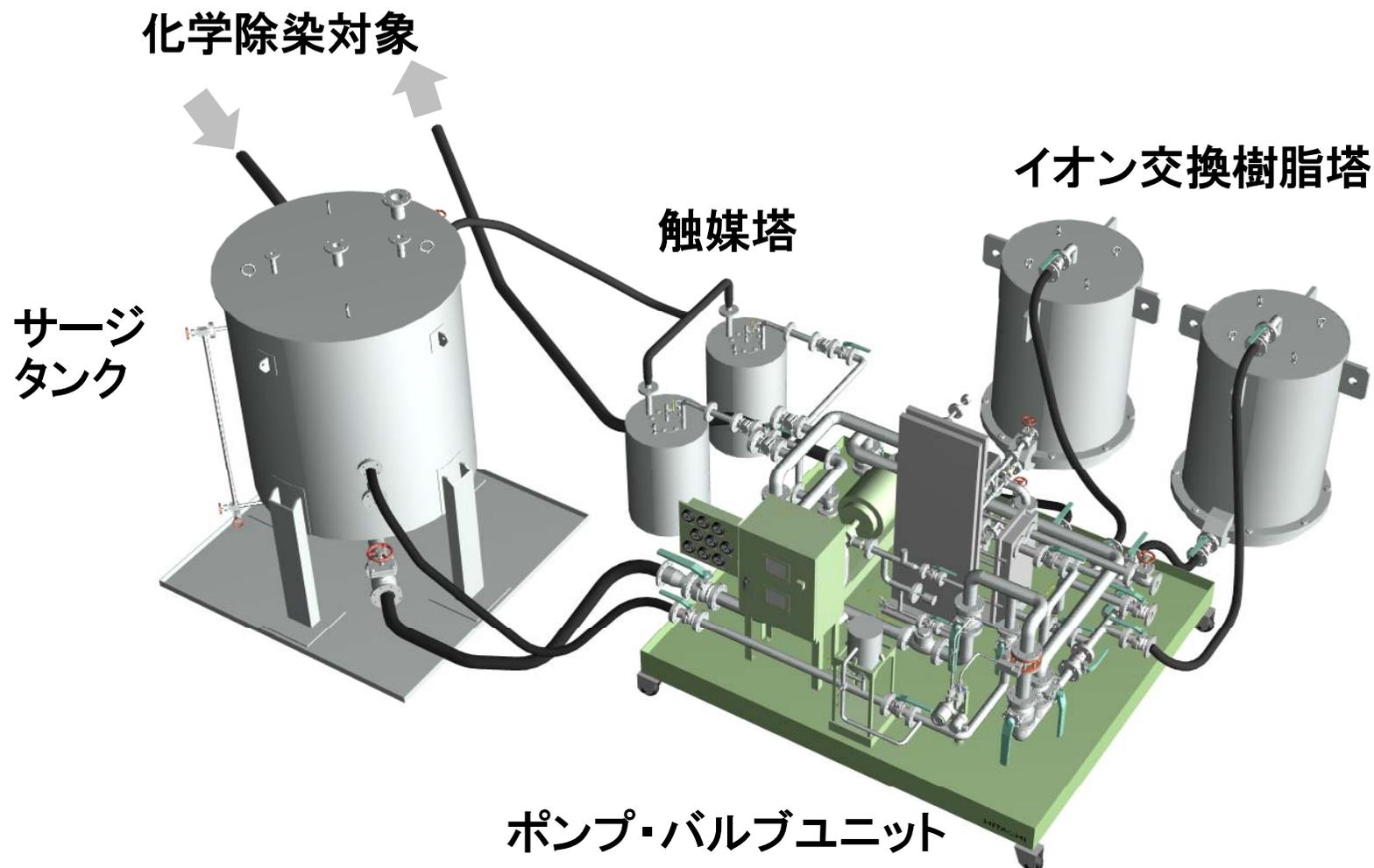
6 HOP法の系統構成

- ・除染液を除染対象部に循環させながら酸化物を溶解させ、溶解した金属、放射性イオンを陽イオン交換樹脂、混床樹脂で回収
- ・還元除染に使用したシュウ酸、ヒドラジンは過酸化水素と混合して触媒塔で水、窒素、二酸化炭素に分解



7 HOP法化学除染装置のイメージ

- ・サージタンク、触媒塔、イオン交換樹脂塔、ポンプ・バルブユニットから構成され、フレキシブルチューブで化学除染対象に接続

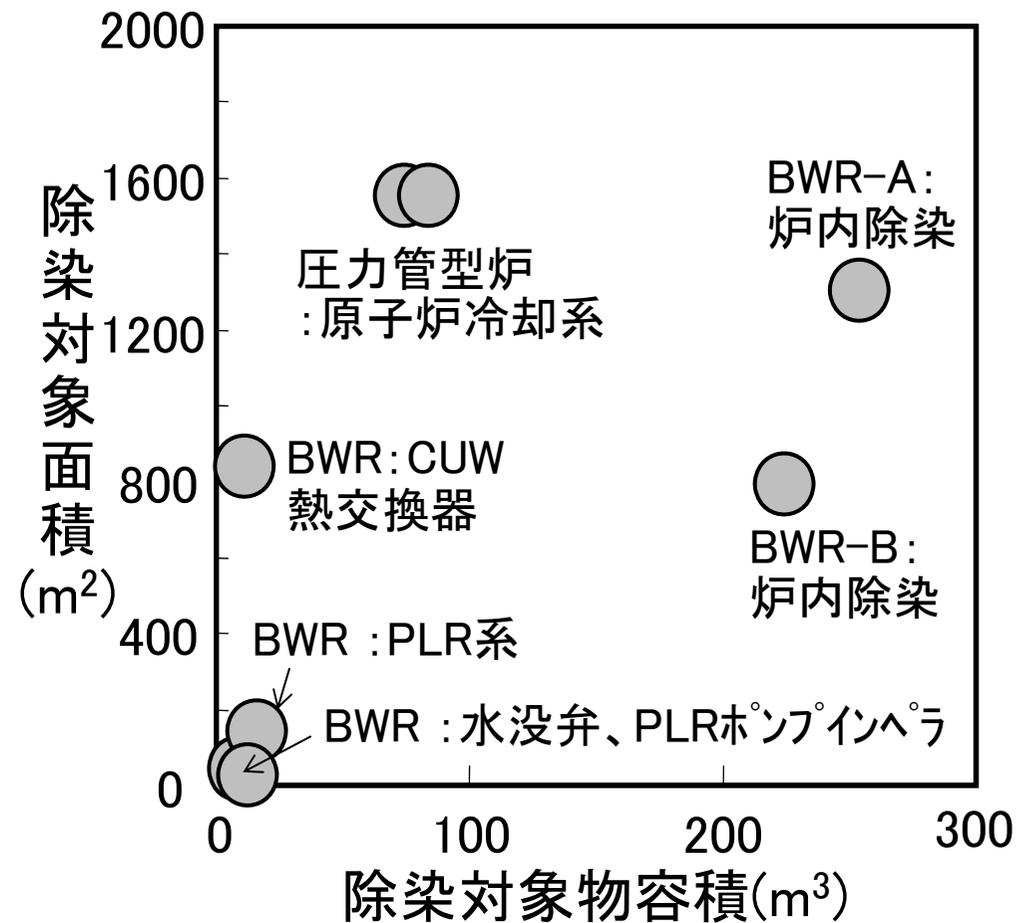


8

HOP法化学除染の適用実績

・炉内除染、再循環配管(PLR)等の系統除染、機器除染に
合計85件適用('15/5時点)

区分		件数	工事内容
炉内除染		2	・シュラウド取替
系統除染		64	・配管取替 ・水没弁点検 ・配管点検 ・解体前系統除染
機器除染	熱交換器	6	・熱交換器点検 ・熱交換器取替
	PLRポンプインペラ	13	・点検工事

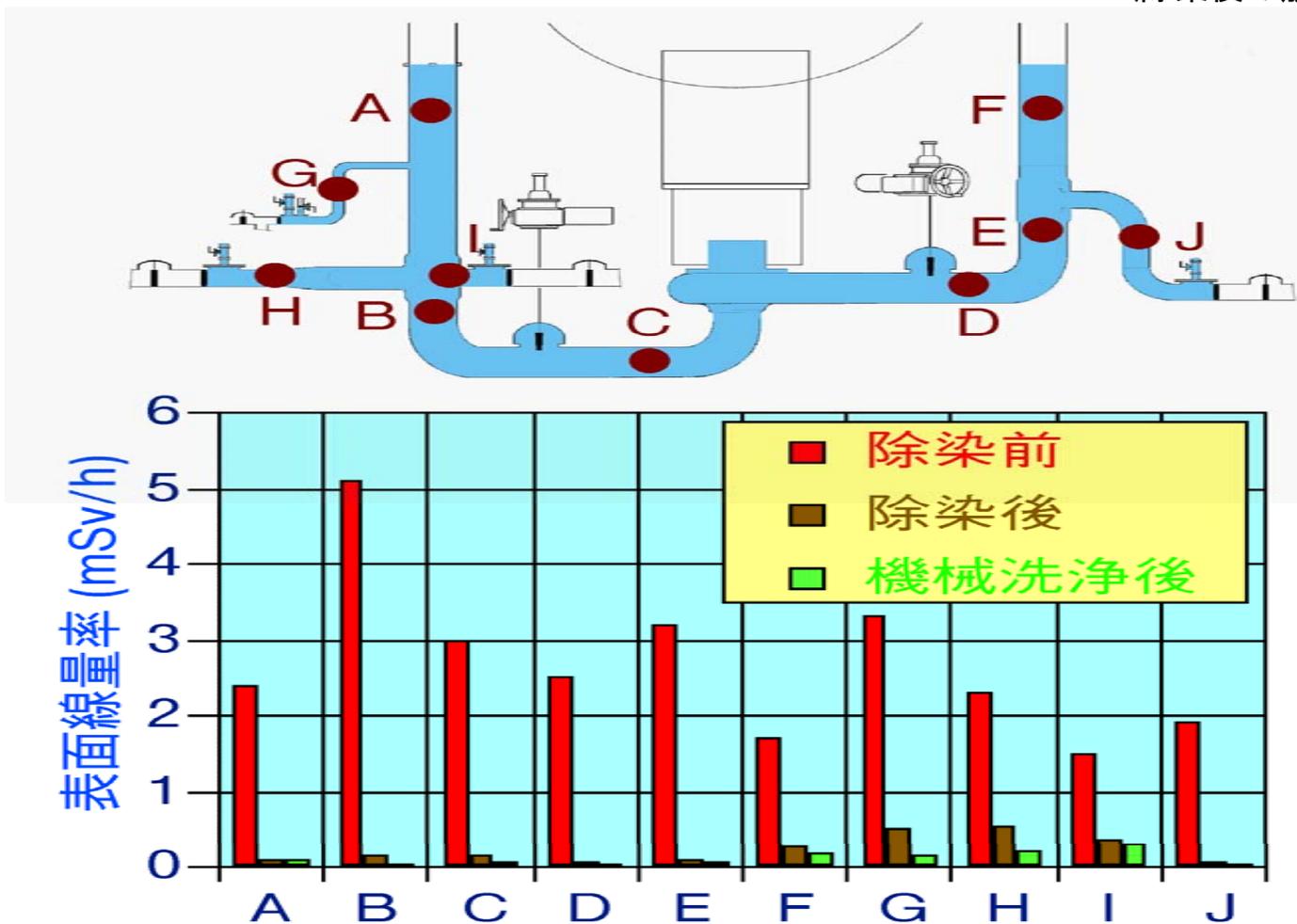


9

再循環系配管の除染結果例

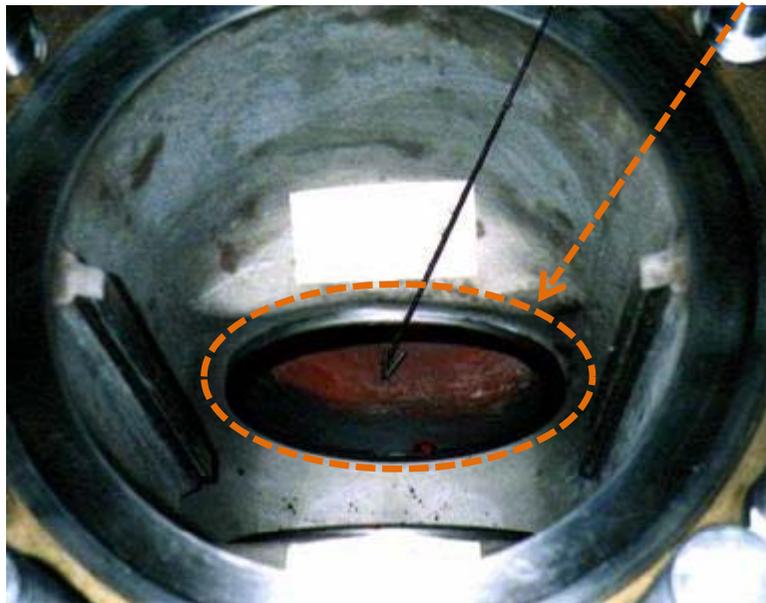
・HOP法化学除染によりDF10～30で配管表面線量率を低減

$$DF = \frac{\text{(除染前の放射能付着量)}}{\text{(除染後の放射能付着量)}}$$

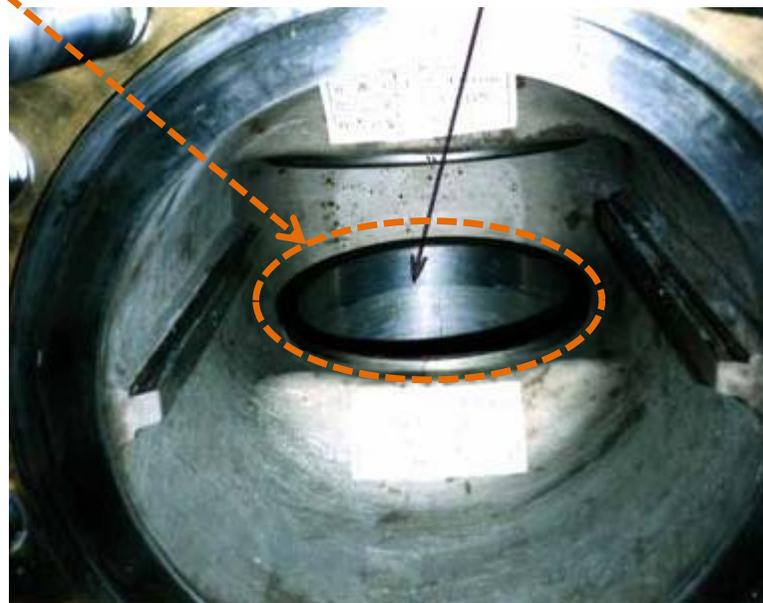


・化学除染により酸化皮膜(赤茶色)が溶解し金属表面が露出

化学除染部位



化学除染前



化学除染後

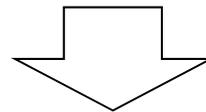
(2)炭素鋼向け化学除染技術

■ 必要性

- ・クリアランス化にはDF>100が必要
- ・シュウ酸ベースの化学除染剤の場合、炭素鋼表面にシュウ酸鉄皮膜を形成して除染を阻害

■ 要求事項

- ・二次廃棄物量低減のため、分解により無害化できる有機酸を利用
- ・鉄酸化皮膜と母材を同時に溶解可能



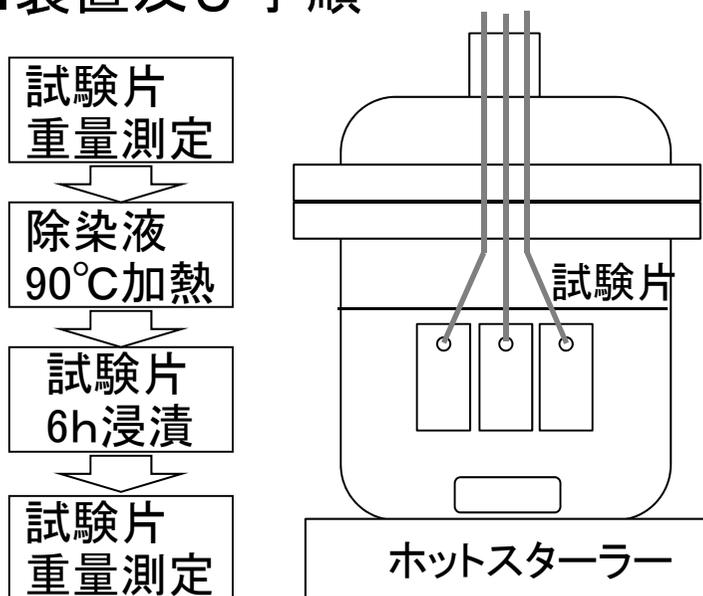
■ 検討内容

- ・ギ酸、マロン酸、シュウ酸による炭素鋼、鉄酸化物の溶解性を比較し、炭素鋼化学除染に好適な有機酸の組合せ及び濃度を検討
- ・Co放射能が付着したHOT試験片による除染性能の確認

13 炭素鋼の溶解試験

炭素鋼の溶解は(ギ酸) > (マロン酸) > (シュウ酸)

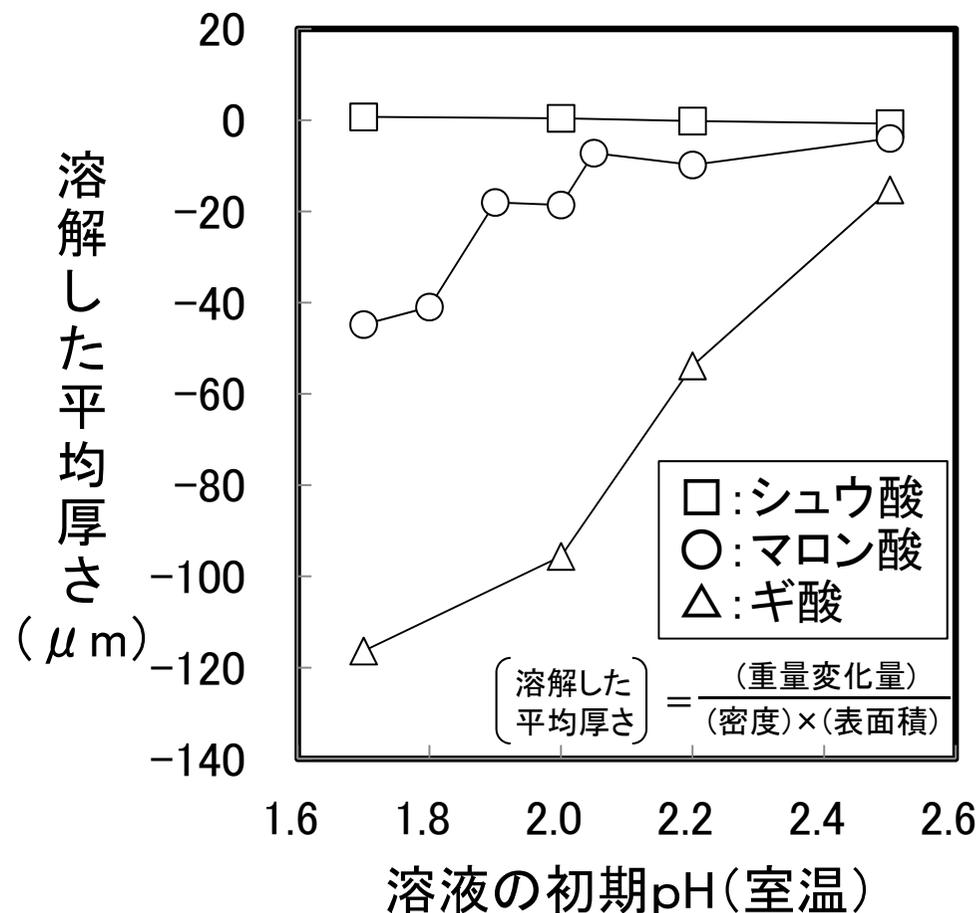
■装置及び手順



■条件

試薬: マロン酸、シュウ酸、ギ酸
溶液量/表面積: 3.78cm
試験片前処理:
未処理、280°C水中500h酸化

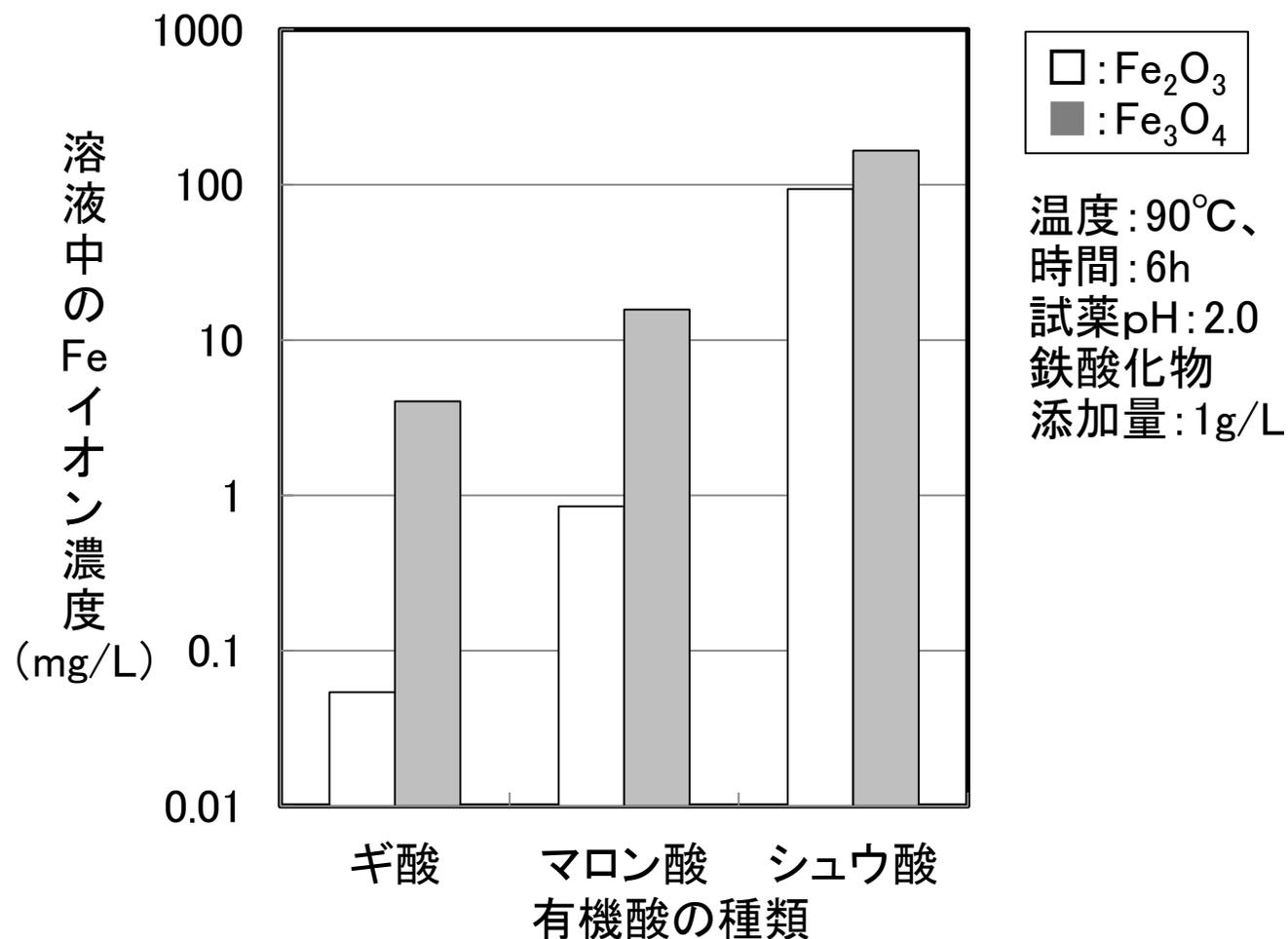
■試験結果



14 酸化物の溶解試験

酸化物の溶解は(ギ酸) < (マロン酸) < (シュウ酸)

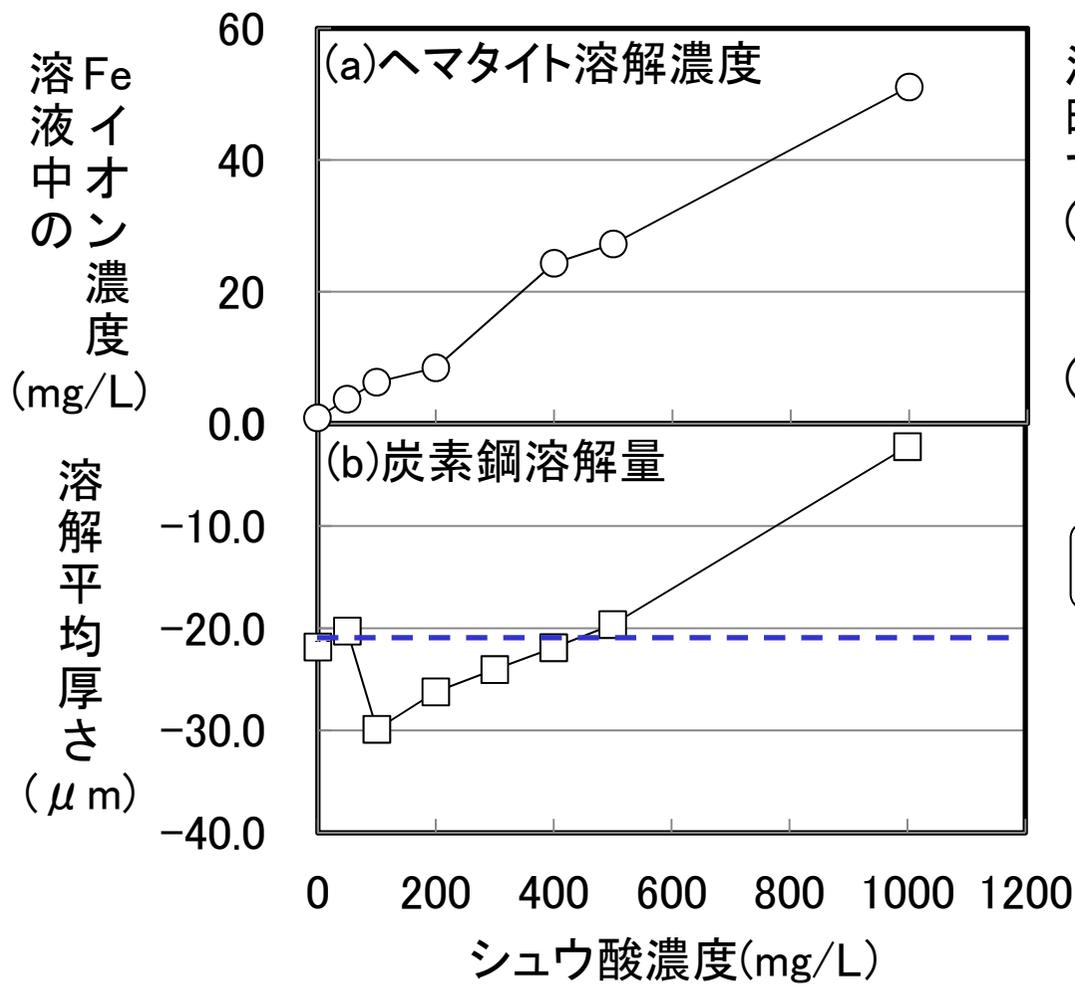
➡ マロン酸とシュウ酸の混合溶液で鋼、酸化物同時溶解を検討



15

マロン酸、シュウ酸混合溶液による溶解試験 **HITACHI** Inspire the Next

シュウ酸を400ppm以上入れると未添加の場合よりも炭素鋼の溶解量減少 → マロン酸+シュウ酸50-400ppmが好適



温度: 90°C、
 時間: 6h
 マロン酸: 5180mg/L
 (a)ヘマタイト溶解濃度
 鉄酸化物添加量
 : 1g/L
 (b)炭素鋼溶解量
 溶液量/表面積
 : 3.78cm

$$\left(\frac{\text{溶解した}}{\text{平均厚さ}} \right) = \frac{(\text{重量変化量})}{(\text{密度}) \times (\text{表面積})}$$

16 HOT試験片による除染性能確認

マロン酸とシュウ酸の混合溶液による化学除染と超音波洗浄により炭素鋼の表面付着放射能をDF>100で除染

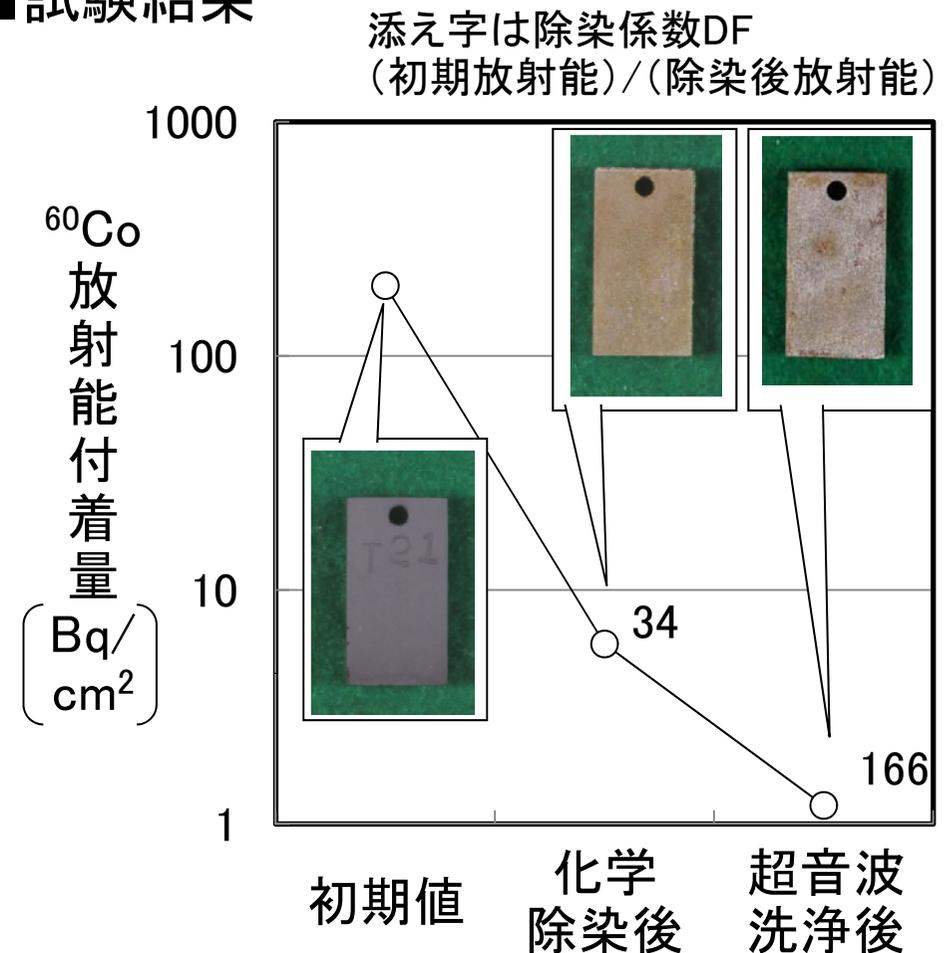
■HOT試験片作製条件

パラメータ	値
温度	280°C
時間	500h
水質 (NWC)	溶存酸素: 100ppb 過酸化水素: 200ppb Co-60添加

■化学除染の条件

パラメータ	値
除染剤	マロン酸 5180mg/L シュウ酸 400mg/L
液量	500ml
温度	90°C
時間	4h

■試験結果



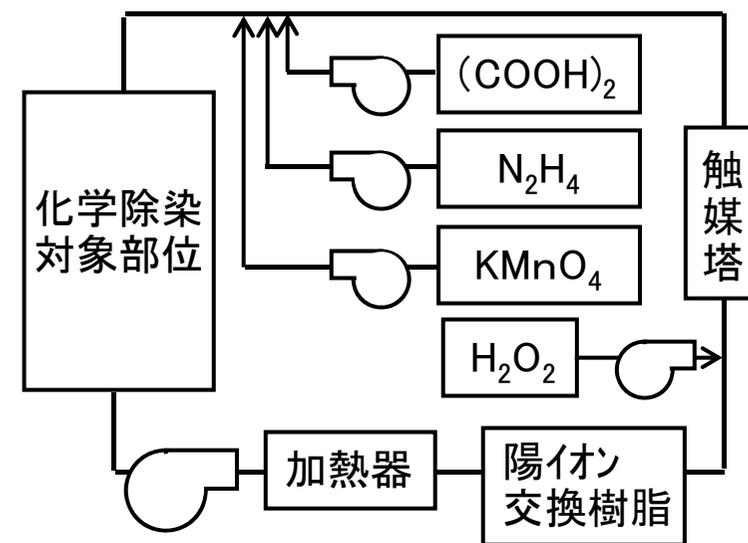
(3)二次廃棄物低減技術

18 背景及び目的

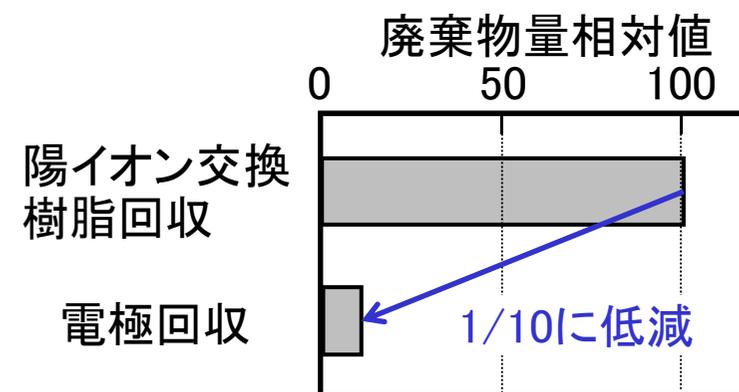
- 有機酸による化学除染
 - ・ 金属イオンを陽イオン交換樹脂で回収
 - ・ 有機酸を分解し二次廃棄物量を低減
- 炭素鋼の化学除染の課題
 - ・ 酸化物及び金属から鉄イオンが溶解
 - ・ 陽イオン交換樹脂使用量が増加
- 陽イオン交換樹脂を再生・再利用し
廃棄物量を低減



- (1) 溶離技術
陽イオン交換樹脂に吸着した鉄イオンを有機酸により溶離
- (2) 電極回収技術
溶離した金属イオンを金属酸化物又は金属として電極表面に回収



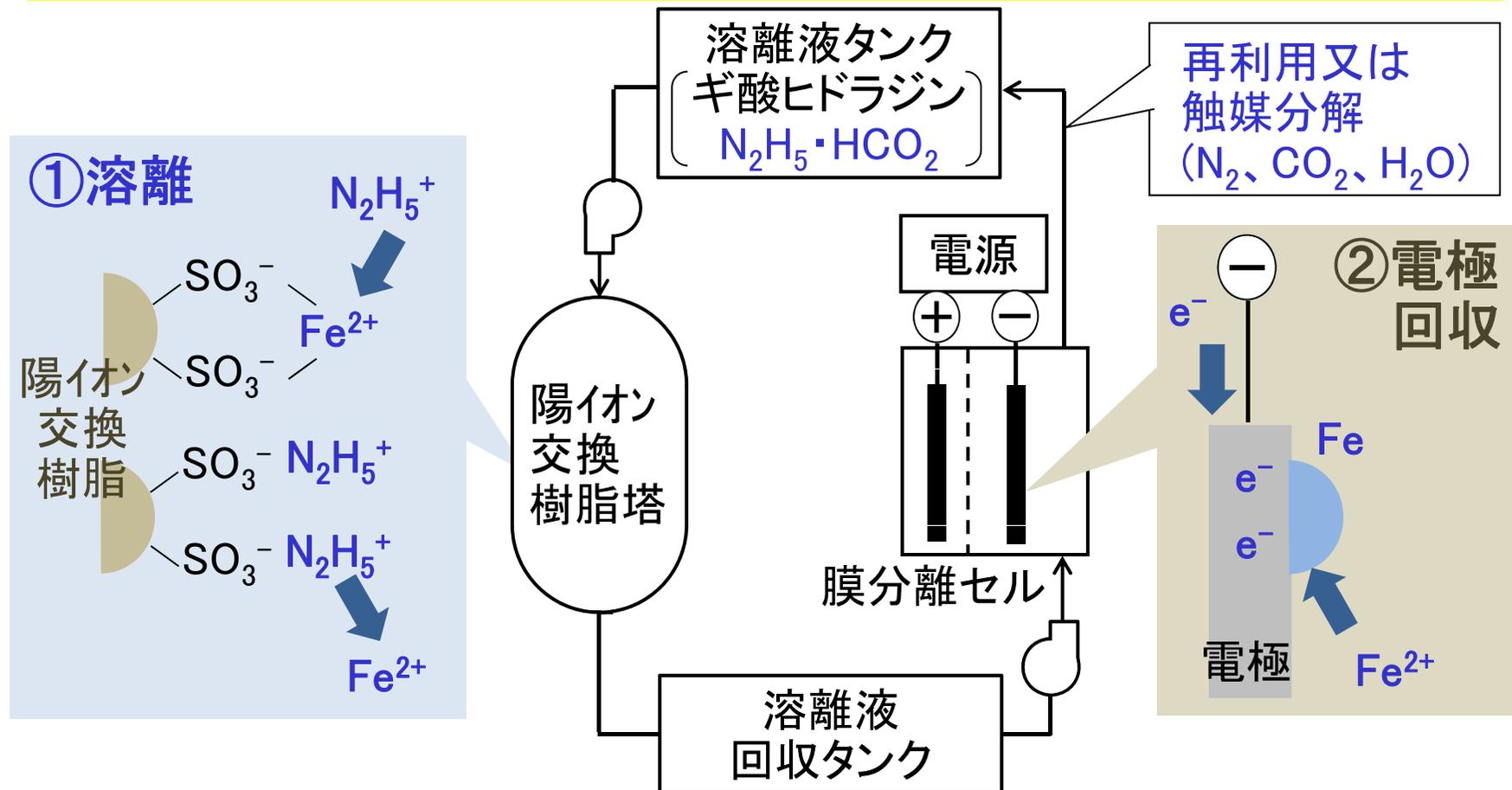
有機酸による化学除染システム



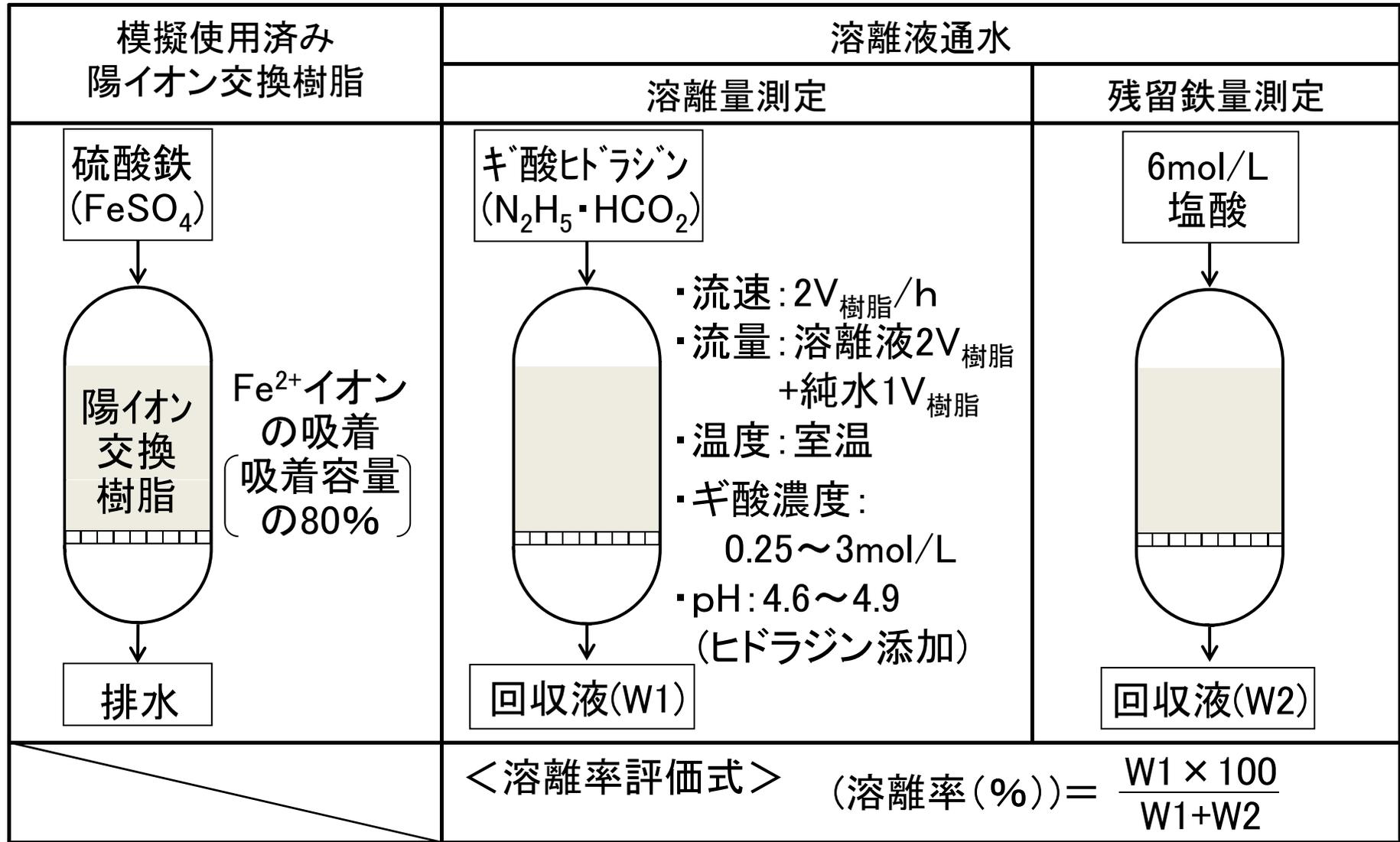
陽イオン交換樹脂再利用による二次廃棄物量低減効果

19 溶離、電極回収技術

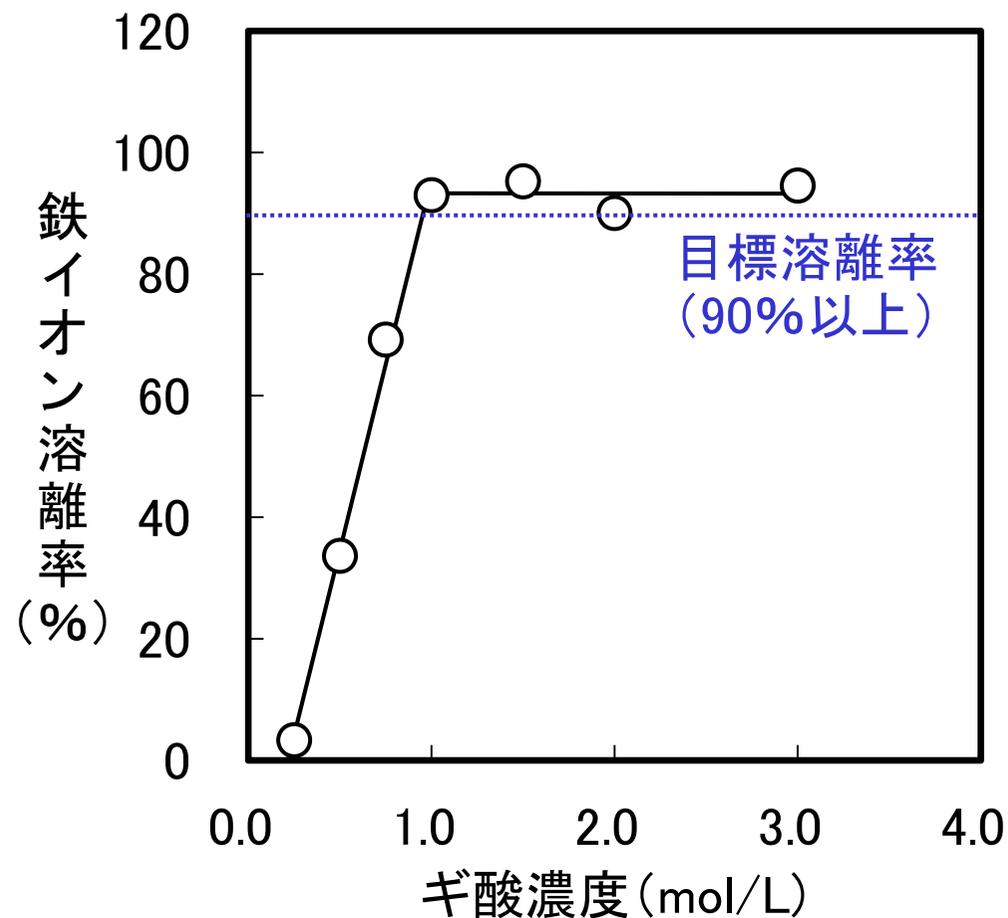
- ・陽イオン交換樹脂で回収した金属イオンを、
 - (1)溶離: 容易に分解できるギ酸ヒドラジン溶液で溶離
 - (2)電極回収: 溶離金属イオンを陰極表面に金属又は金属酸化物として回収



■ ギ酸ヒドラジン濃度をパラメータに溶離性能を試験



■ ギ酸ヒドラジン混合溶液のギ酸濃度を1mol/L以上で90%以上鉄イオンを溶離

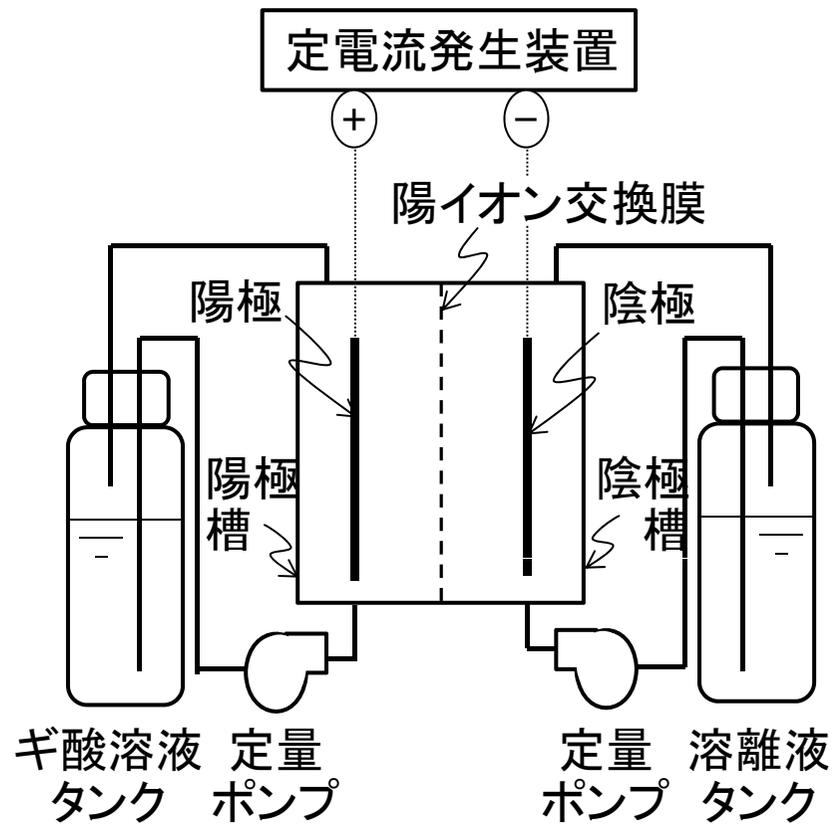


<溶離条件>
流速: 2V/h
流量: 2V
+純水1V
温度: 室温
pH: 4.6-4.9

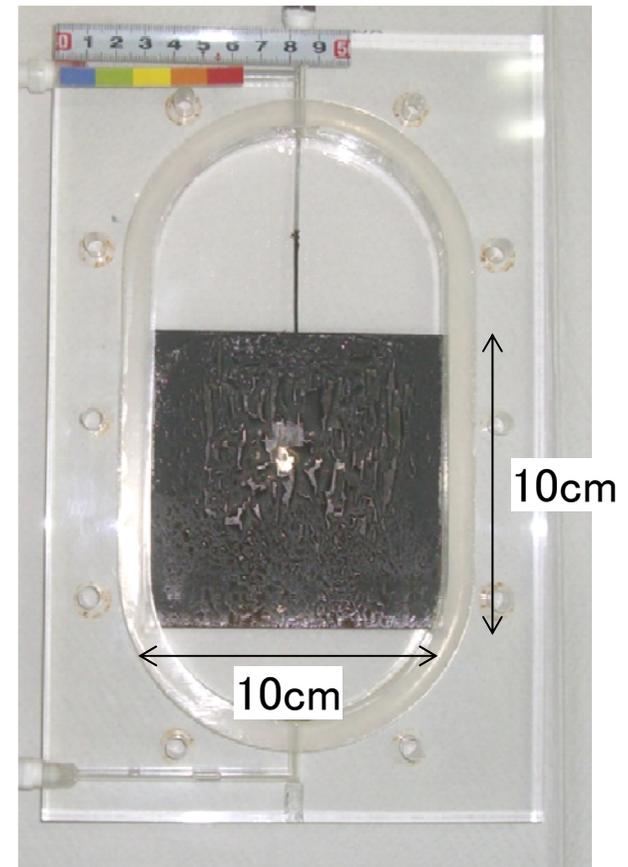
22 電極回収技術の試験装置

■陽イオン交換膜により陽極と陰極を分離した膜分離セル試験装置により、ギ酸ヒドラジン溶液で溶離した鉄イオンを回収

■膜分離セル試験装置

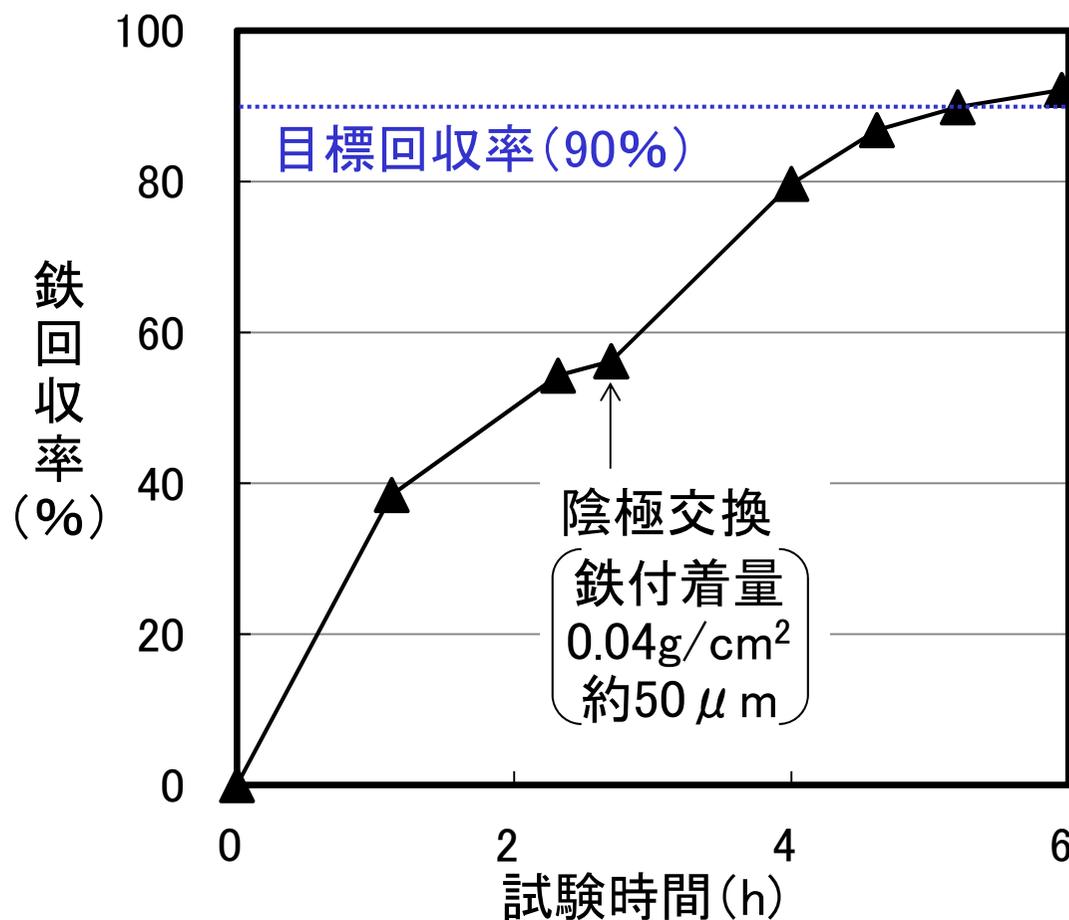


■試験後の陰極



23 電極回収技術の試験結果

■ 鉄付着量が $0.04\text{g}/\text{cm}^2$ のところまで電極を交換することにより
溶離液から90%以上鉄イオンを電極表面に回収



<試験条件>

- ・温度: 室温
- ・電極: ステンレス鋼
100cm²
- ・液量: 1L
- ・溶離液: ギ酸ヒドラジン
Fe 8g/L
ギ酸0.8mol/L
- ・電流密度: 0.09A/cm²

- 廃止措置において、作業者の被ばく低減及び放射性廃棄物量低減の観点から化学除染が必要。
- 原子炉内や、再循環系などの化学除染には供用中向け化学除染技術として開発済みのHOP法で対応可能。
- 廃棄物として物量の多い炭素鋼向けに、マロン酸とシュウ酸の混合溶液による化学除染技術を開発。
- 炭素鋼化学除染時の二次廃棄物量を低減するために、陽イオン交換樹脂に回収した金属、放射性イオンを溶離、電極回収して、陽イオン交換樹脂を再利用する技術を開発。

HITACHI
Inspire the Next