

2016/6/3

日本原子力学会「水化学部会」
第27回定例研究会

M-LCPC-2016-000004

圧力容器／格納容器向け防錆剤の 水処理設備への影響評価

2016/6/3

IRID / (株) 東芝
原子力化学・サイクル技術開発部
田嶋 直樹

報告内容

- 背景・目的
- 1F汚染水処理設備について
- 防錆剤の選定経緯
- 試験評価条件
- 水処理設備への影響評価
- 今後の展開
- 謝辞

背景

燃料デブリ取り出し時の懸念事項

- PCV 開放時に溶存酸素濃度が上昇、機器の腐食が進行する可能性がある。
- 腐食抑制剤(以下、防錆剤)が混入した冷却水は、タービン建屋の滞留水に混入する可能性がある

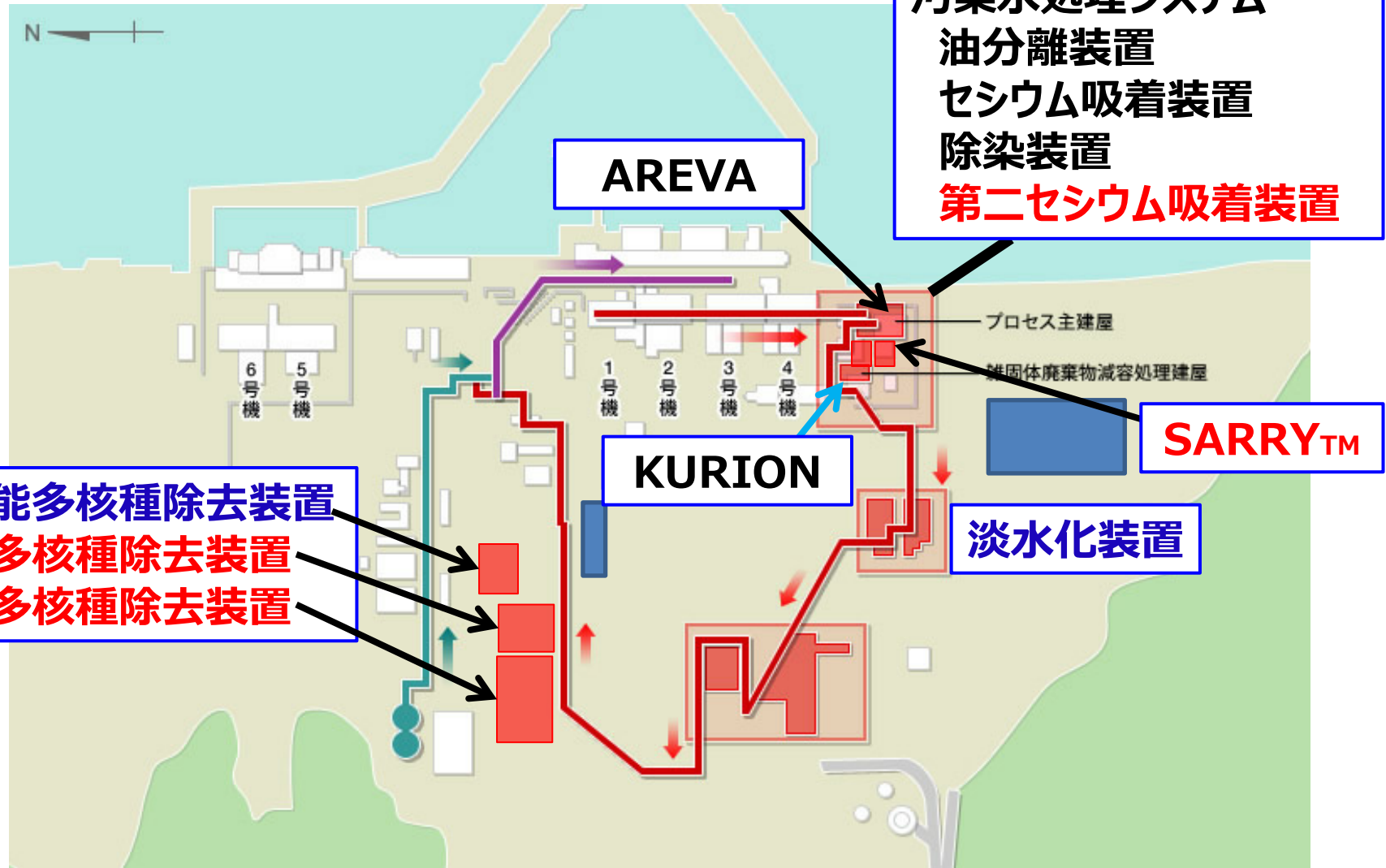
目的

防錆剤混入に伴う 1 F 汚染水処理設備への影響予察

報告内容

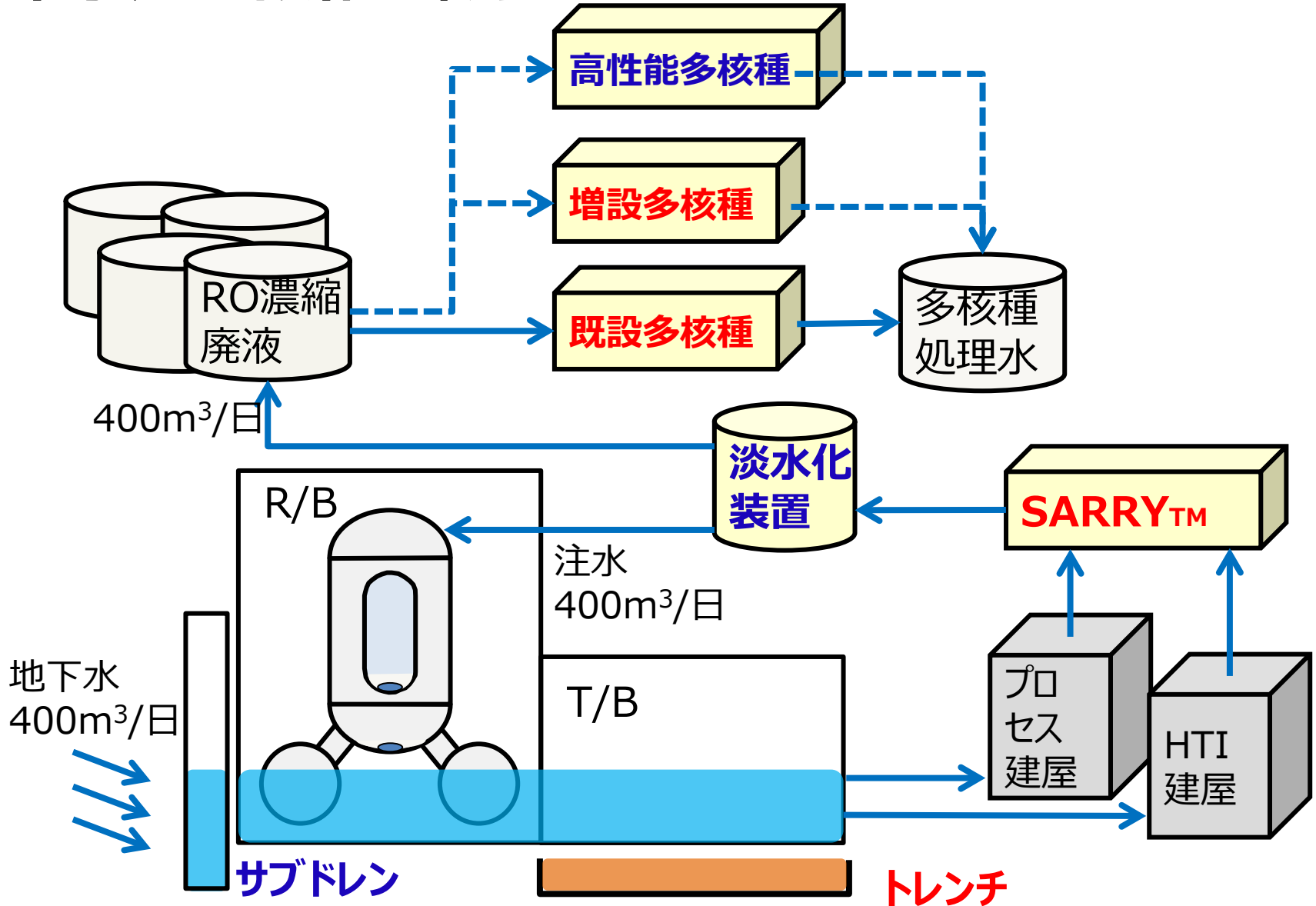
- 背景・目的
- **1F汚染水処理設備について**
- 防錆剤の選定経緯
- 試験評価条件
- 水処理設備への影響評価
- 今後の展開
- 謝辞

汚染水処理設備の設置状況



影響評価対象設備 (東芝 日立GE殿)

汚染水処理設備の概要



汚染水処理システム

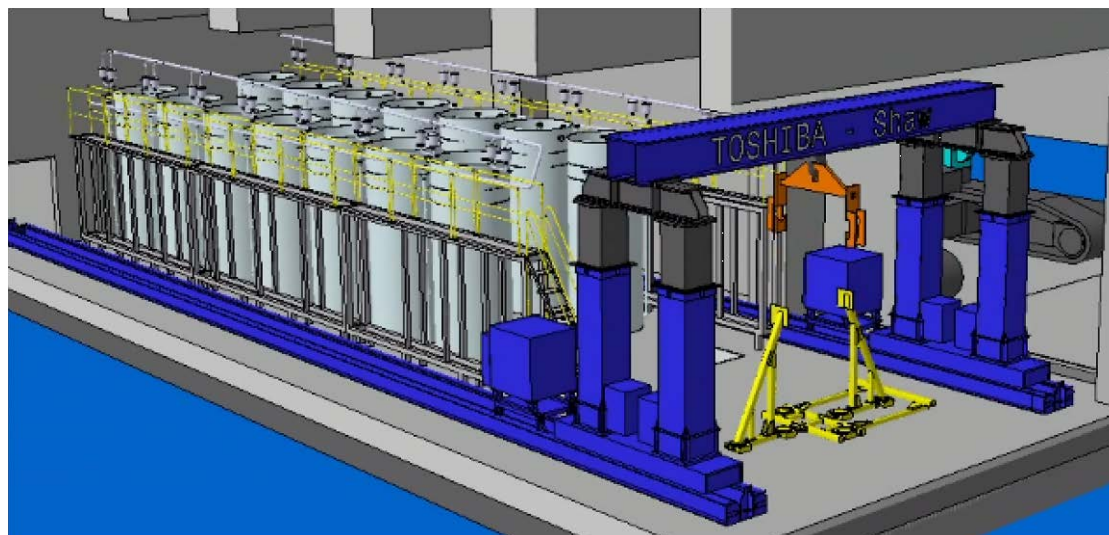
●第二セシウム吸着装置 (SARRY_{TM}*)

Simplified Active water Retrieve and Recovery System

- 米国実績に基づくShawの提案を受け、東芝が共同してシステムを設計、機器製作をShaw、東芝、IHIで分担

●目的

- 水処理設備の安定性・冗長性向上
- 既存処理装置と組み合わせ、さらに放射能レベルを低減



システム鳥瞰図

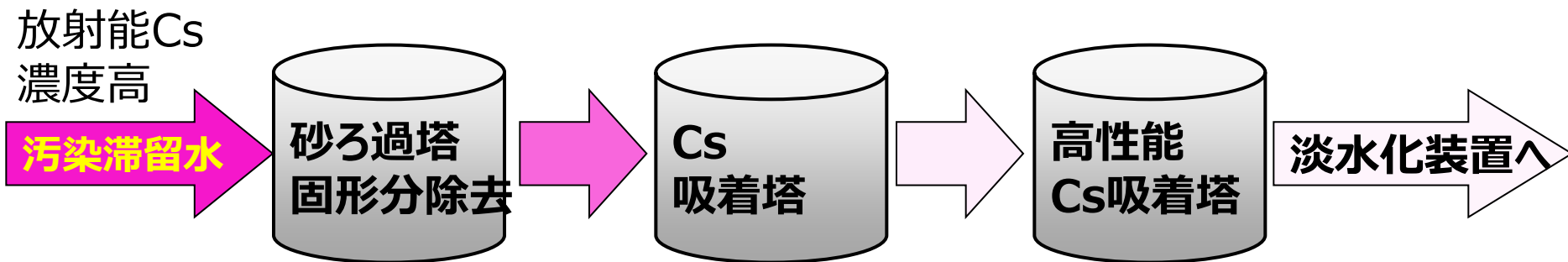
SARRY_{TM} 設計当初の設備構成と処理水質



設計当初の処理対象水の性状

項目	処理対象水中の濃度
放射性Cs濃度	5.0×10^6 Bq/ml
塩化物イオン濃度	18000 ppm
pH	7.5
SS	< 5 ppm
油分	< 5 ppm

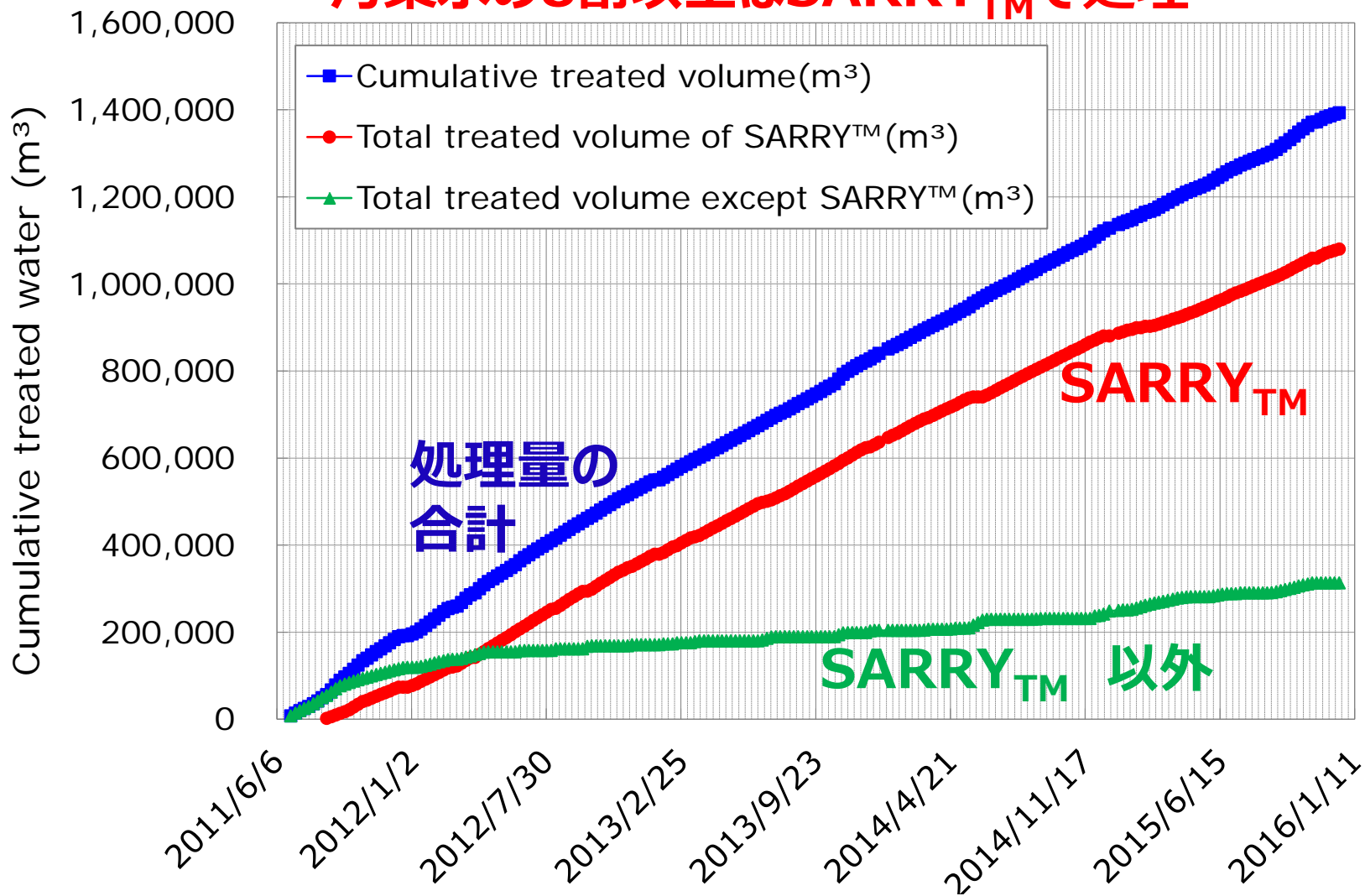
海水濃度に近い水質からの吸着処理が必要であった



設計当初の吸着塔構成

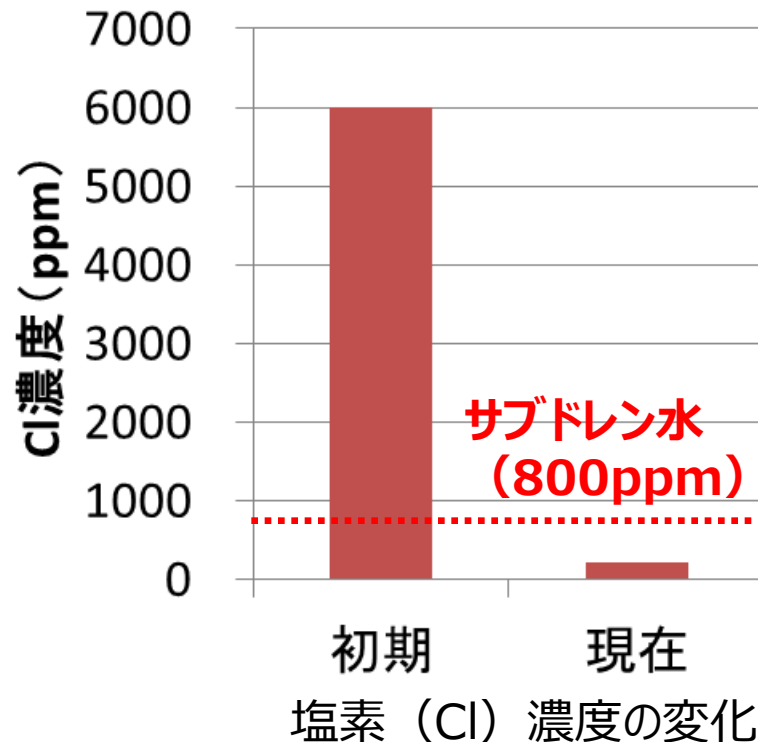
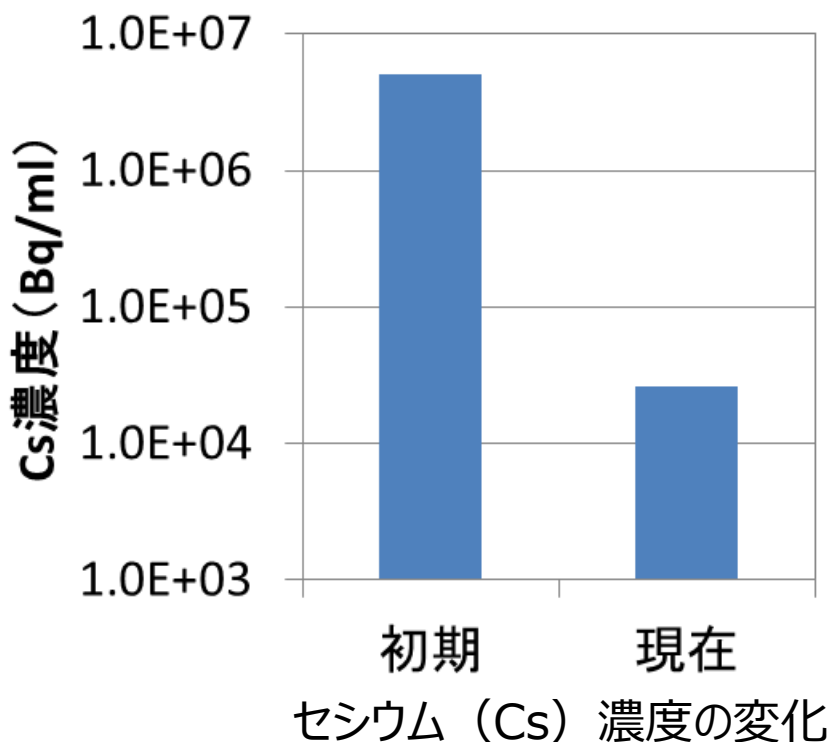
汚染水処理システムでの処理量推移

汚染水の8割以上はSARRY™で処理



SARRY_{TM} 吸着ニーズの変化

- SARRY_{TM}は長期運転による淡水注入でCs処理要件が緩和。
- Sr低減などの付加価値への要望が発生。



水質変化に応じて、SARRY_{TM}ではSr吸着機能を付加
(Cs/Sr同時吸着材を使用)

東芝多核種除去設備 (MRRS™) の概要

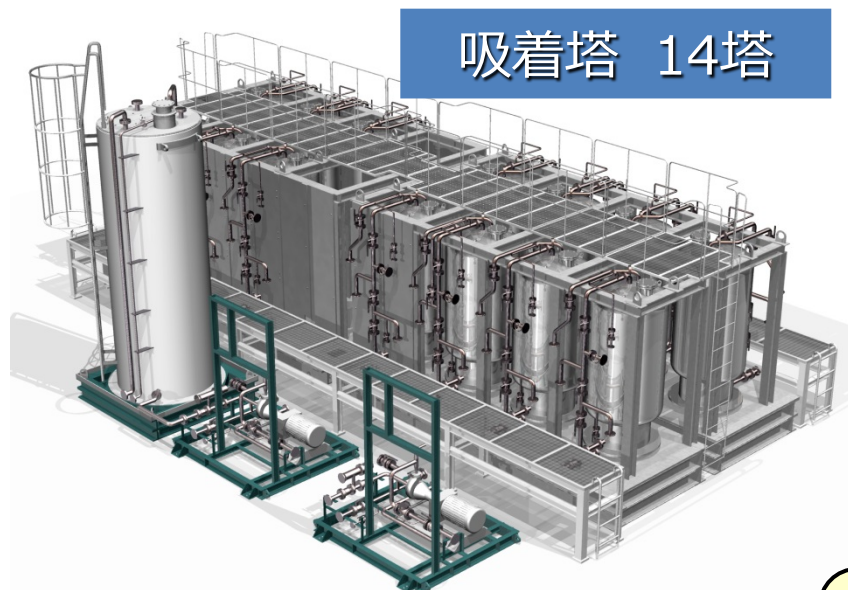
東芝多核種除去設備 (MRRS™)

Multiple Radio-nuclides Removal System

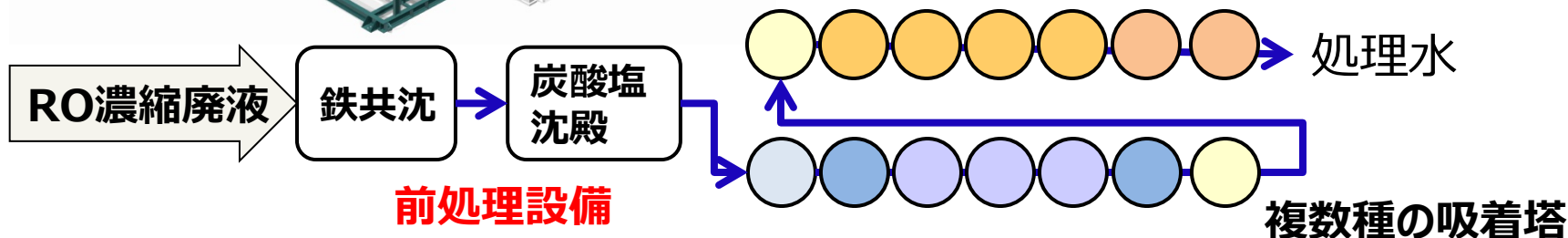
共沈 + 吸着材の組合せで
多種の核種を除去

目的

高塩濃度溶液からの62核種について告示濃度限度以下までの濃度低減
(Sr-90で20万分の1)



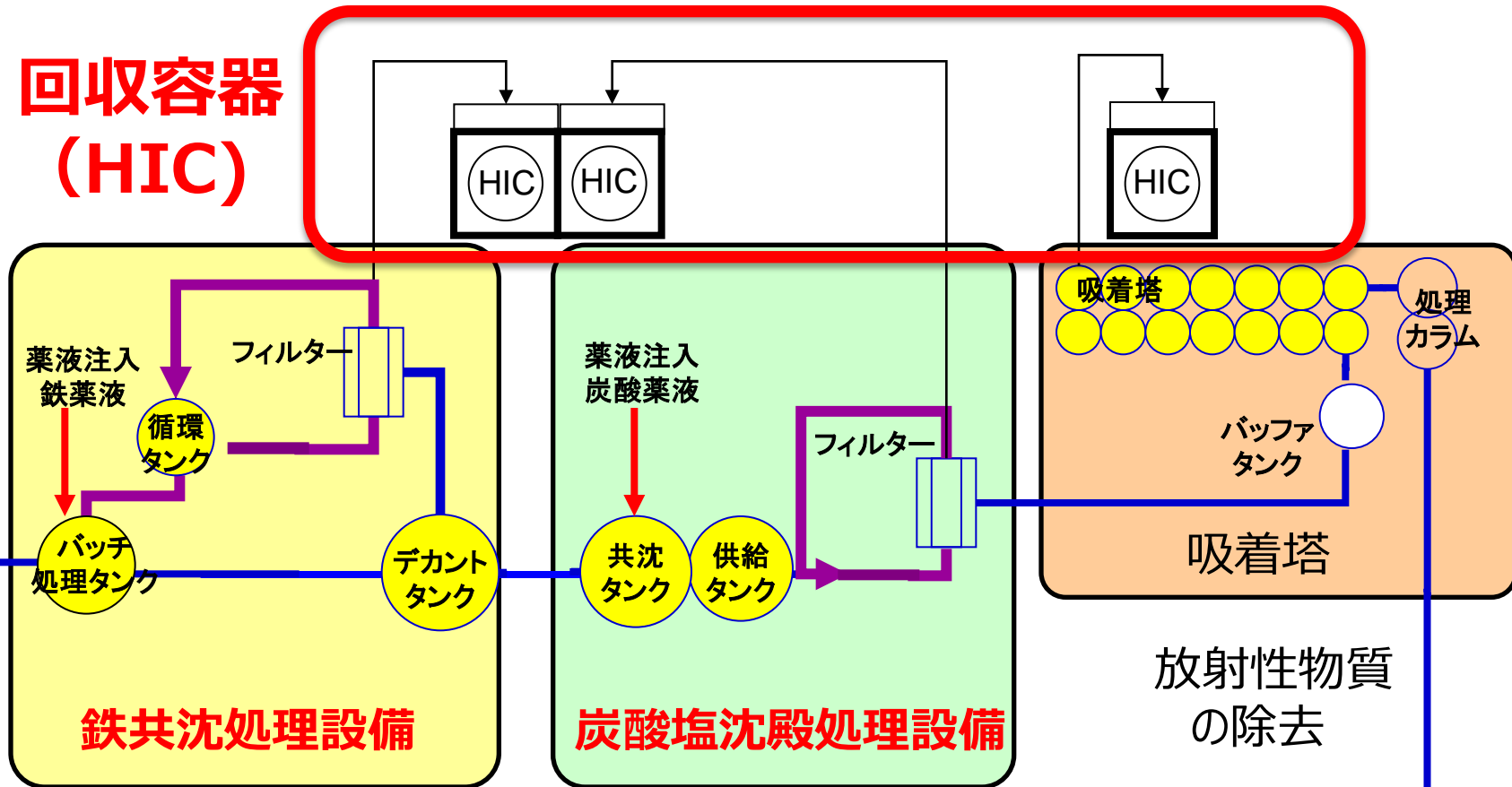
項目	処理対象水中の放射能
主な核種と その放射能濃度	$^{90}\text{Sr} : 4.9 \times 10^3 \text{ Bq/ml}$ $^{106}\text{Ru} : 1.8 \times 10^1 \text{ Bq/ml}$ $^{125}\text{Sb} : 3.3 \times 10^0 \text{ Bq/ml}$ $^{134}\text{Cs} : 5.9 \times 10^1 \text{ Bq/ml}$ $^{137}\text{Cs} : 9.5 \times 10^1 \text{ Bq/ml}$
主な含有元素と その濃度	$\text{Cl}^- : 7.9 \times 10^3 \text{ ppm}$ $\text{Na}^+ : 5.3 \times 10^3 \text{ ppm}$ $\text{Ca}^{2+} : 3.8 \times 10^2 \text{ ppm}$



前処理設備の構成

- ・ 2種類の共沈及びろ過により重金属や吸着材妨害物質を除去

**回収容器
(HIC)**



鉄共沈処理設備

コバルト、ニッケル等の
重金属の除去

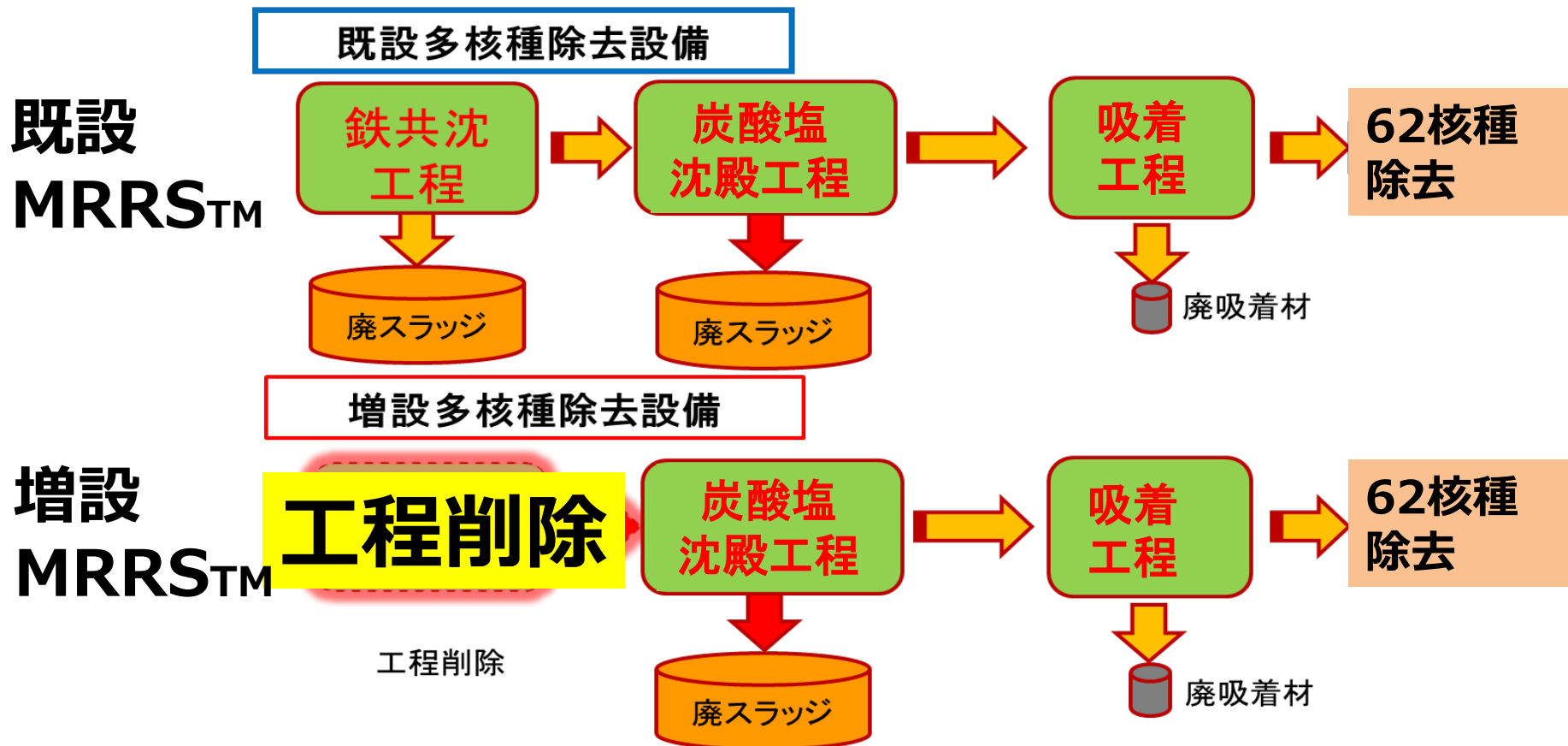
炭酸塩沈殿処理設備

吸着妨害物質である
カルシウム等の除去

放射性物質
の除去

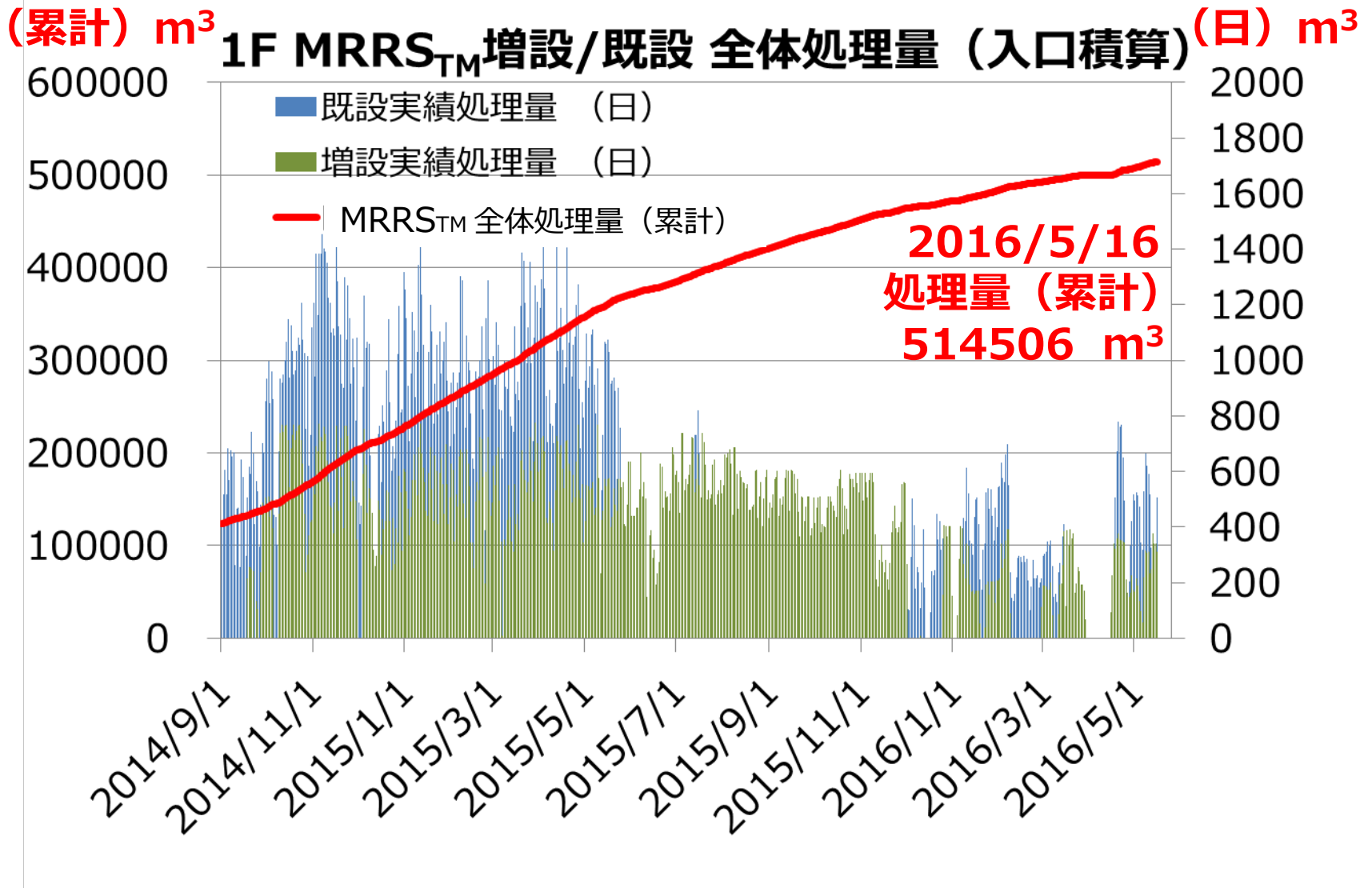
移送
タンク

実機構成の概要



鉄共沈 : $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$ による水酸化鉄沈殿
 炭酸塩沈殿 : $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ による炭酸塩沈殿

MRRS_{TM} 処理量の推移



報告内容

- 背景・目的
- 1F汚染水処理設備について
- **防錆剤の選定経緯**
- 試験評価条件
- 水処理設備への影響評価
- 今後の展開
- 謝辞

評価防錆剤の選定

防錆剤	タングステン酸 ナトリウム	モリブデン酸 ナトリウム	五ホウ酸 ナトリウム	亜硝酸 ナトリウム	リン酸塩		メタンバナジン 酸ナトリウム	
					亜鉛／炭酸 ナトリウム 混合リン酸塩	亜鉛／モリブデ ン酸ナトリウム 混合リン酸塩		
防食皮膜	酸化皮膜型				沈殿皮膜型	酸化皮膜＋ 沈殿皮膜型	酸化皮膜型	
防錆効果	非照射	○	×	○*	○	○	○	×
	照射	△	－	○	×*	△	○	－
	流水環境	○	－	○*	○	○	○	－
	錆び面	△	－	○*	○*	△	○	－
	耐局部腐食性		－	○*	－			－
選定	●	×	●	×	●	●	×	

※ 東京電力殿の自社データ

防錆効果の評価を行い、4種類を選定した

報告内容

- 背景・目的
- 1F汚染水処理設備について
- 防錆剤の選定経緯
- **試験評価条件**
- 水処理設備への影響評価
- 今後の展開
- 謝辞

評価対象核種の選定

長期的な影響度を半減期の観点から推定し、評価核種を選定した

アンチモンは、ヨウ素の異性体であるヨウ素酸イオン (IO_3^-) の評価用として選定

核種	半減期	長期 影響度	評価 対象	備考
Mn -54	1 年			
Co -60	5 年	▲		
Sr -90	29 年	●	◎	SARRY _{TM} /MRRS _{TM} での処理対象
Ru -106	1 年			
Sb -125	3 年		◎	IO_3^- の予察を含むため選定
I -129	1.7E+07 年	●	◎	I ⁻ を評価
Cs -137	30 年	●	◎	SARRY _{TM} /MRRS _{TM} での処理対象

防錆剤の添加時の評価項目

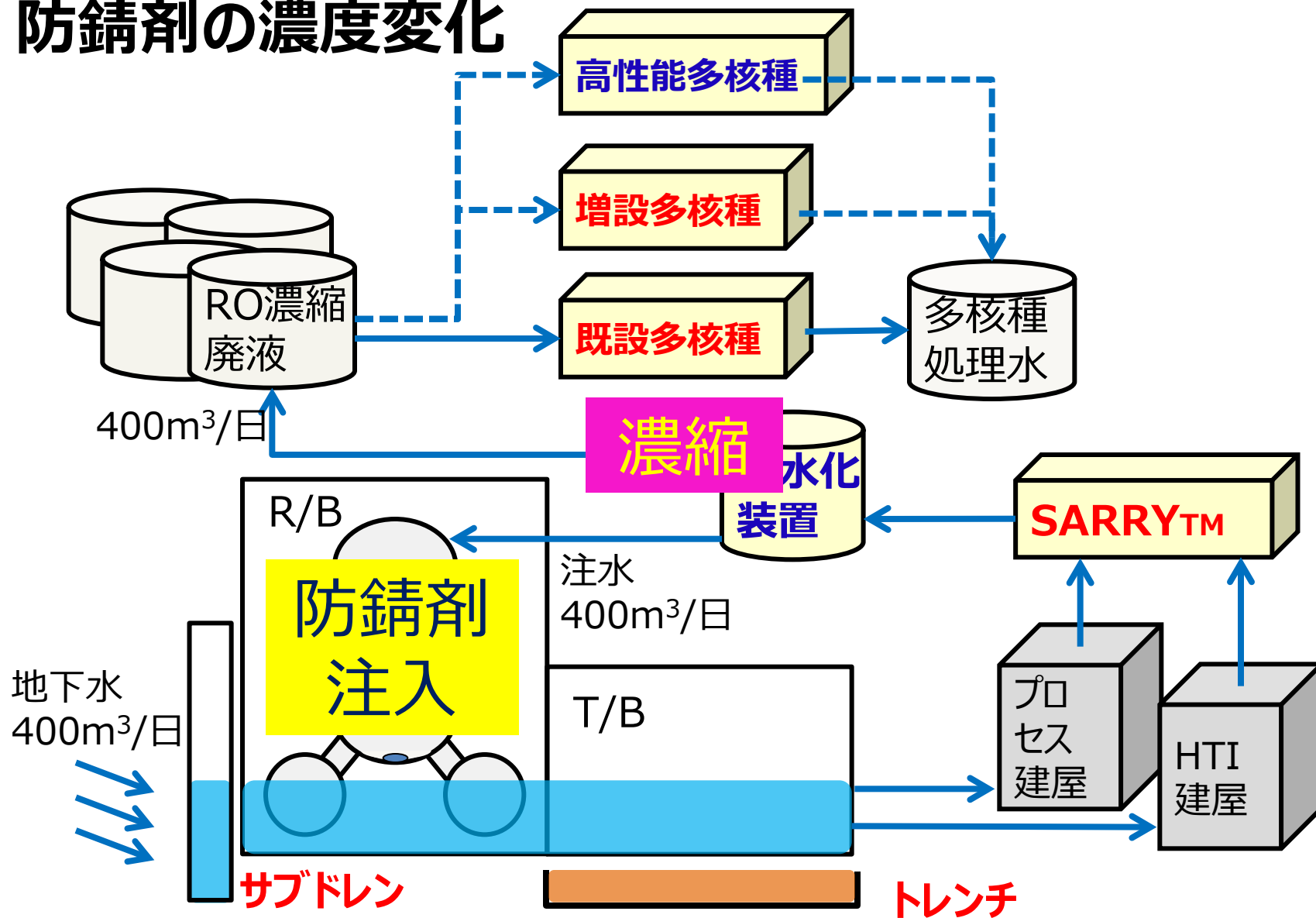
プロセス		評価項目
前処理 工程	鉄共沈	鉄共沈処理での防錆剤成分の変化
	炭酸塩沈殿	炭酸塩沈殿処理での防錆剤成分の変化 Sr、Ca、Mg除去への影響
	スラリー濃縮	海水浸漬時の粘性評価（ろ過差圧への影響）
吸着 工程	SARRY™	吸着分離への影響（Cs Sr）
	MRRS™	吸着分離への影響（Cs Sr I Sb）

＜本発表の範囲＞

前処理（鉄共沈 炭酸塩沈殿工程）

吸着工程（MRRS™：Cs Sr）

防錆剤の濃度変化



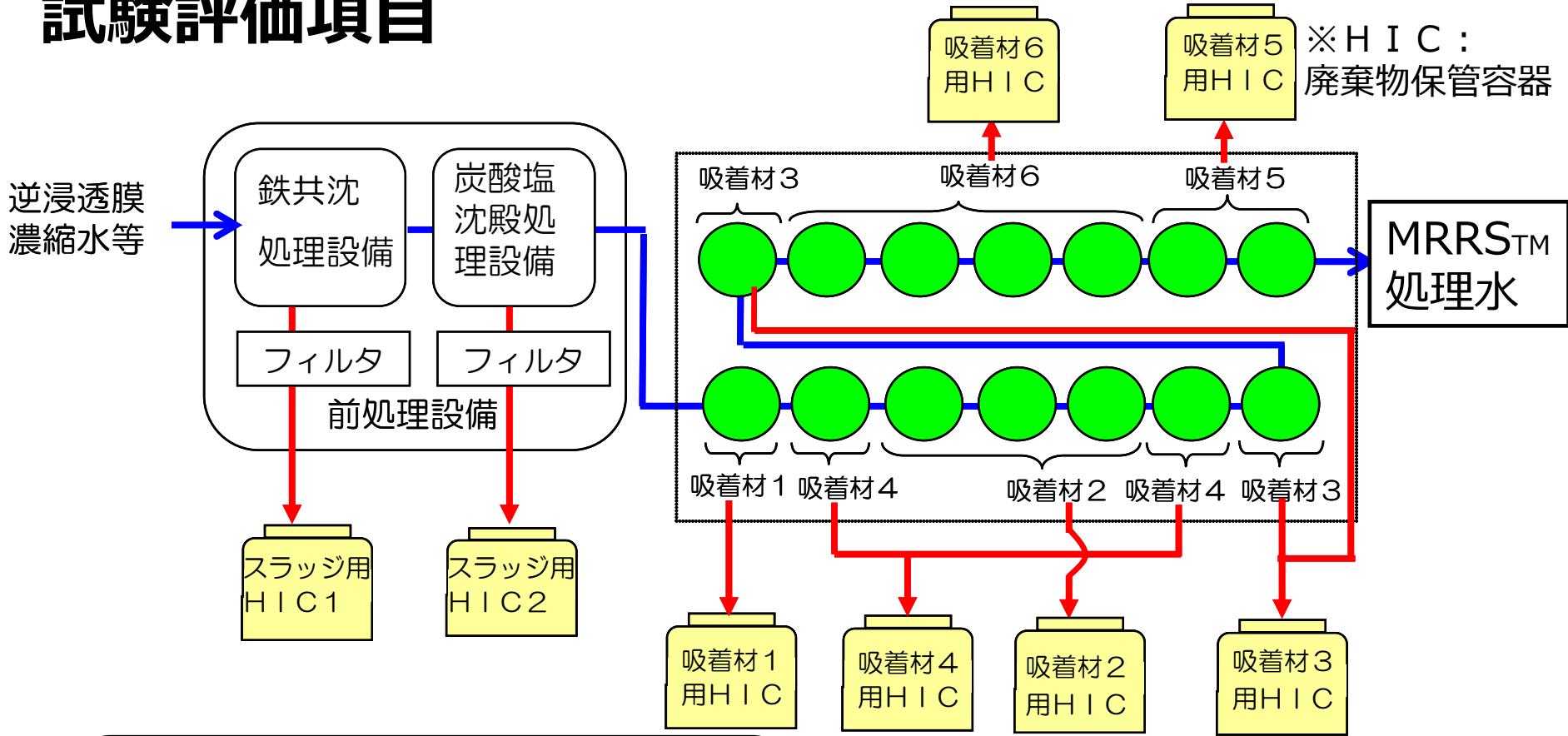
評価対象の防錆剤濃度

防錆剤	A	B	C	D
	タングステン酸 ナトリウム	亜鉛/モリブデン 酸ナトリウム 混合リン酸塩	五ホウ酸 ナトリウム	亜鉛/炭酸 ナトリウム 混合リン酸塩
SARRY™ (東芝)	1500	3500	6000	400
淡水化 (日立GE殿)	1500	3500	6000	400
多核種 (前処理) (東芝)	3000	7000	10000	800
多核種 (吸着) (東芝・日立GE殿)	3000	7000	10000	800

濃度単位 : ppm

多核種処理設備での防錆剤濃度は淡水化工程での濃縮を考慮して設定

試験評価項目



前処理影響

フィルター：ろ過性への影響
 沈殿：防錆剤成分の変化
 沈殿性能の低下

吸着影響

吸着性能への影響
 防錆剤成分の変化

MRRS™前処理プロセスでの操作

鉄共沈

原水（中性）

→ 塩化鉄添加（酸性）

→ アルカリで中和（pH8）

→ 凝集剤（鉄共沈）

炭酸塩沈殿

原水（中性）

→ 炭酸塩添加

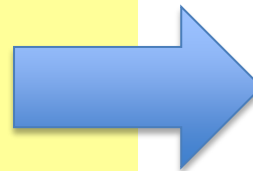
→ アルカリ添加（pH12）

前処理への影響評価

防錆剤	A	B	C	D	
	タングステン酸 ナトリウム	亜鉛/モリブデン酸 ナトリウム 混合リン酸塩	五ホウ酸 ナトリウム	亜鉛/炭酸 ナトリウム 混合リン酸塩	
前処理	1a	1b	2	3	4
	海水浸漬直 後	浸漬 1か月後	既設MRRS _{TM} (鉄共沈)	既設MRRS _{TM} (鉄共沈+ 炭酸塩沈殿)	増設MRRS _{TM} (炭酸塩沈殿)

増設MRRS_{TM}での炭酸塩沈殿 の機能

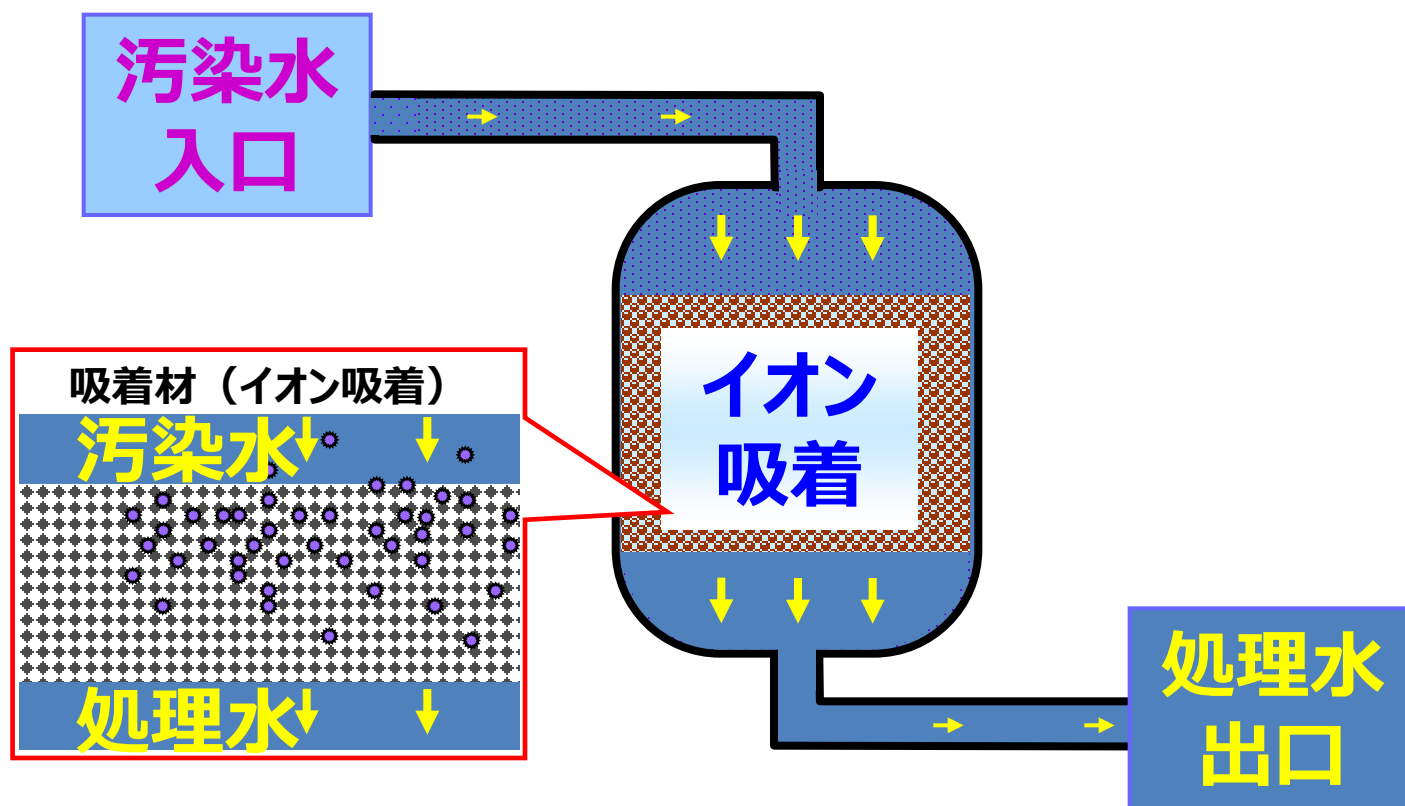
カルシウム濃度低減
マグネシウム濃度低減
ストロンチウム濃度低減







各機能の影響度を評価
防錆剤濃度推移の把握

吸着工程

MRRSTM吸着工程は、放射性物質を吸着材表面にイオン吸着させることにより除去している。吸着材、通水順序、水質制御を最適化するとともに、遮蔽・発熱等の影響も考慮した設計になっている。

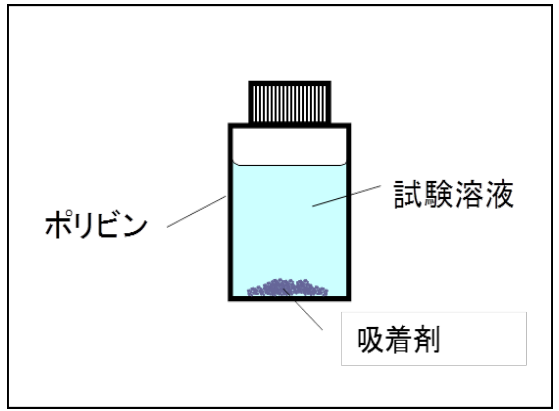


評価対象の吸着材

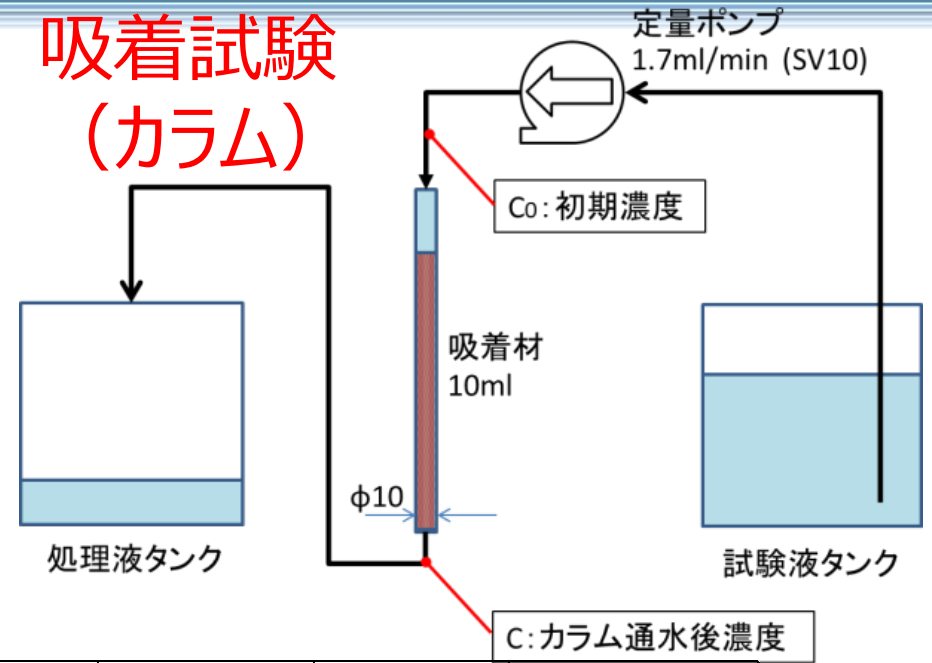
吸着材	Cs / Sr 同時吸着材	アンチモン吸着材	ヨウ素吸着材	活性炭
供給国	日本（東芝）	米国	日本	日本
元素	Cs / Sr	アンチモン (ヨウ素酸)	ヨウ化物イオン	各種コロイド
写真				

吸着試験方式

吸着試験 (バッチ)



吸着試験 (カラム)



対象元素	濃度	バッチ試験	カラム試験	供給形態	
セシウム	非放射性Cs	0.5ppm	○	●	CsCl ₂
	Cs-134	微量	○		トレーサー
ストロンチウム	非放射性Sr	希釈海水成分	○	●	海水
	Sr-85	微量	○		トレーサー
アンチモン	Sb(OH) ₆ ⁻	非放射性Sb : 1ppm	○		NaSb(OH) ₆
ヨウ化物イオン	I ⁻	非放射性ヨウ素 : 1ppm	○		NaI

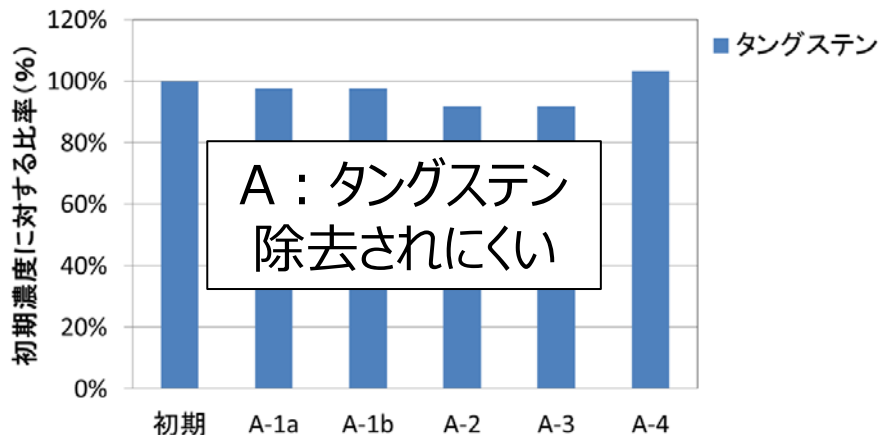
Cs/Sr同時吸着材によるカラム試験結果を報告する

報告内容

- 背景・目的
- 1F汚染水処理設備について
- 防錆剤の選定経緯
- 試験評価条件
- **水処理設備への影響評価**
- 今後の展開
- 謝辞

前処理工程での防錆剤成分推移

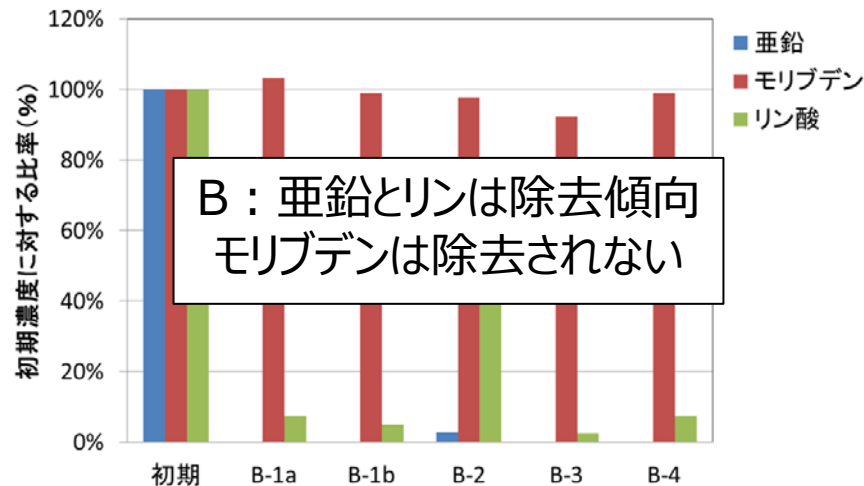
A: タングステン酸ナトリウム



A: タングステン
除去されにくい

タングステン酸：濃度変化なし
海水中のCaと反応して沈殿
するがそれ以外は、除去されず
に液中に残存
→ 吸着工程の液に存在

B: 亜鉛/モリブデン酸ナトリウム混合リン酸塩

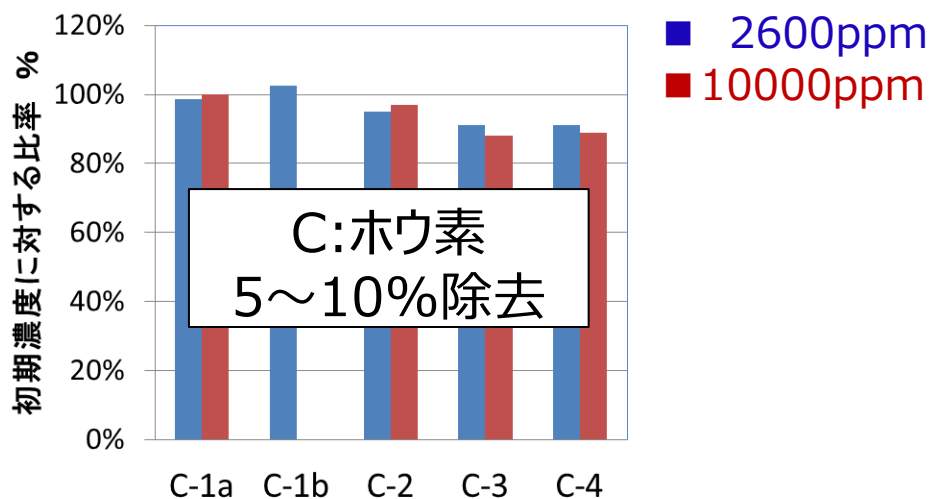


B: 亜鉛とリンは除去傾向
モリブデンは除去されない

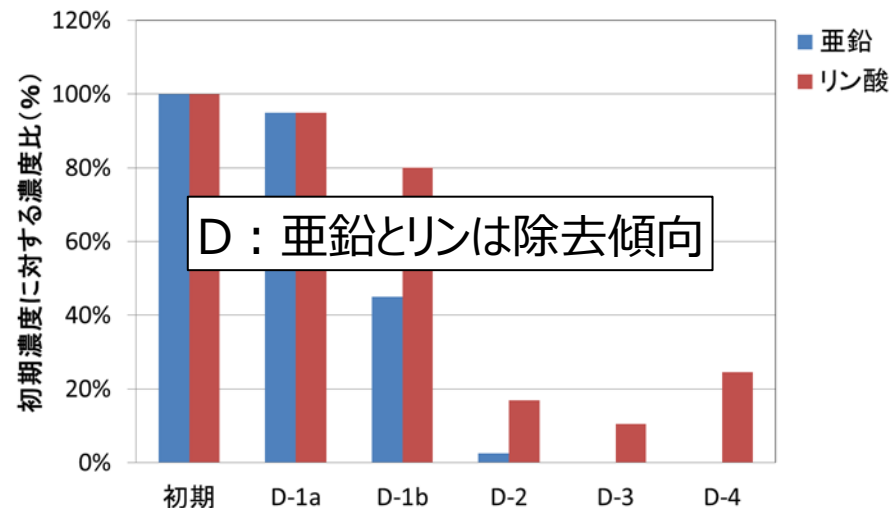
亜鉛：濃度低下
(水酸化亜鉛の沈殿)
リン：濃度低下
(カルシウムと反応し沈殿)
モリブデン：濃度変化なし
→ 吸着工程の液に存在

前処理工程での防錆剤成分推移

C: 五ホウ酸ナトリウム



D: 亜鉛混合リン酸塩(+炭酸ナトリウムあり)



五ホウ酸ナトリウム：

ホウ酸はカルシウム塩として取り込まれる。
カルシウム未反応分が吸着工程の液に存在

亜鉛：

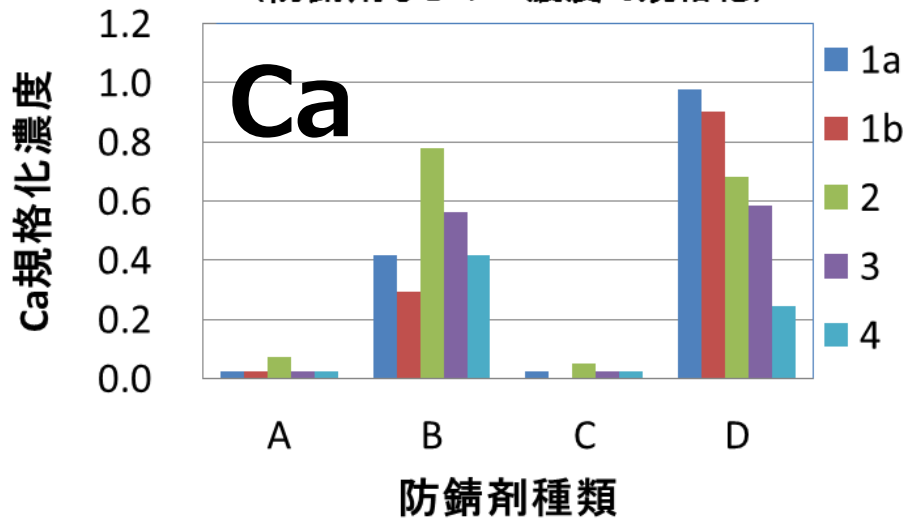
濃度低下
(水酸化亜鉛の沈殿)

リン

濃度低下
(カルシウムと反応し沈殿)

カルシウム マグネシウムの推移 (ブランク海水中の濃度で規格化)

防錆剤添加によるカルシウム濃度の推移
(防錆剤なしのCa濃度で規格化)

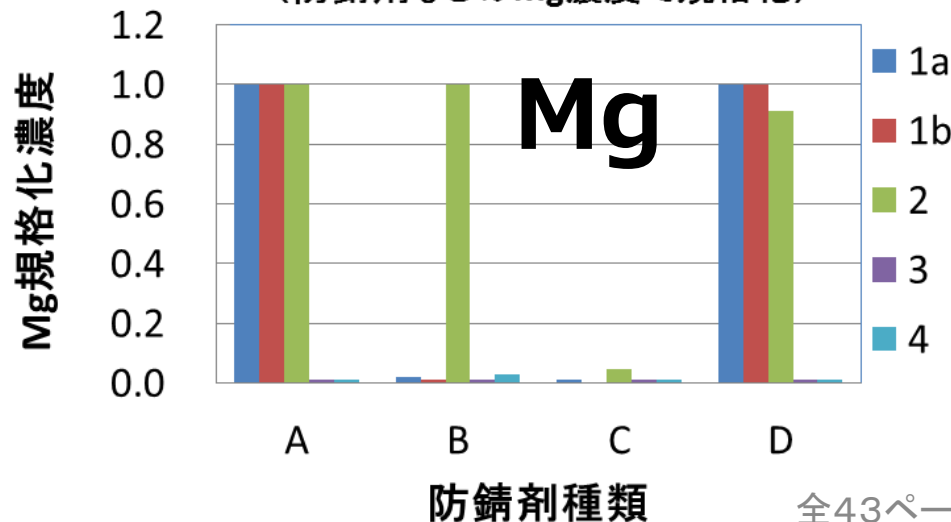


カルシウム

AとC (タングステン、五ホウ酸)
海水浸漬で濃度低下(沈殿)

BとD (リン酸系) → 影響あり
カルシウム残存傾向
(リン酸塩による炭酸カルシウムの結晶化阻害の可能性)

防錆剤添加によるマグネシウム濃度の推移
(防錆剤なしのMg濃度で規格化)



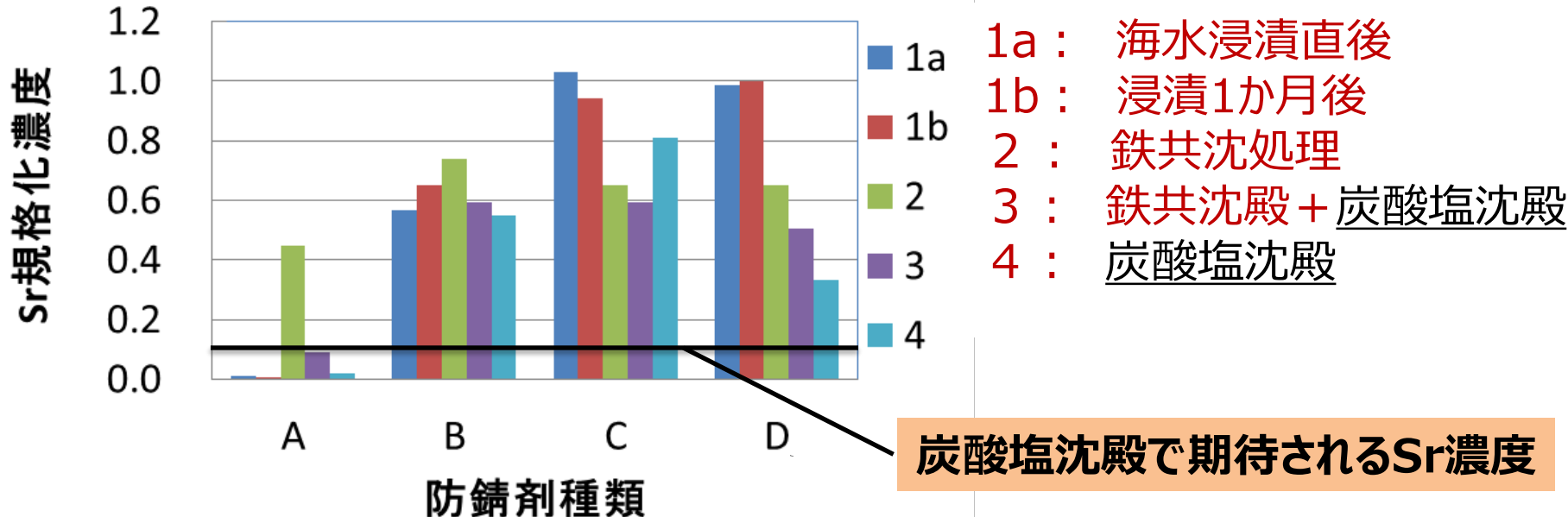
マグネシウム

アルカリで水酸化マグネシウムの沈殿を生成 → 影響なし

A	タングステン酸田トリウム
B	亜鉛／モリブデン酸田トリウム混合リン酸塩
C	五ホウ酸ナトリウム
D	亜鉛／炭酸ナトリウム混合リン酸塩

ストロンチウム濃度の推移 (ブランク海水中のSr濃度で規格化)

ストロンチウム規格化濃度



- 1a : 海水浸漬直後
- 1b : 浸漬1か月後
- 2 : 鉄共沈処理
- 3 : 鉄共沈殿 + 炭酸塩沈殿
- 4 : 炭酸塩沈殿

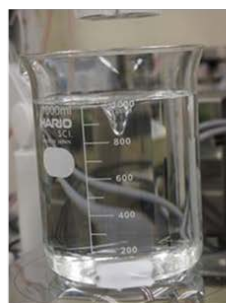
- A (タングステン酸Na) 良い方に影響あり◎**
: Srとの沈殿で除去促進
- B : 亜鉛モリブデン酸Naリン酸混合塩 阻害影響あり△**
: リン酸による炭酸カルシウム結晶阻害の影響でSr濃度低下せず
- C : 五ホウ酸ナトリウム 阻害影響あり△**
: Sr沈殿の阻害現象 + **前処理プロセスへの影響**
- D : 亜鉛混合リン酸塩 / 炭酸ナトリウム 阻害影響あり△**
: リン酸による炭酸カルシウム結晶阻害の影響でSr濃度低下せず

五ホウ酸カルシウム（プロセス操作上の課題）

①鉄共沈：沈殿物が難ろ過性

②炭酸塩沈殿：pH調整時の薬液使用量増加 沈殿量が少ない

既設MRRS™：C(五ホウ酸ナトリウム)



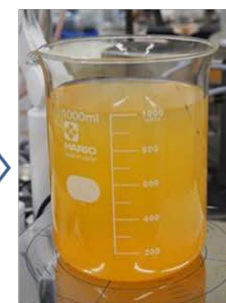
希釈海水(1/10)



防錆剤溶解



塩化鉄添加



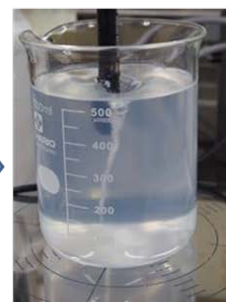
pH調整⇒
凝集剤添加40分後



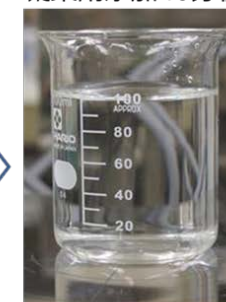
静置30分後



鉄沈殿上澄液のろ液



炭酸ナトリウム添加⇒
pH調整



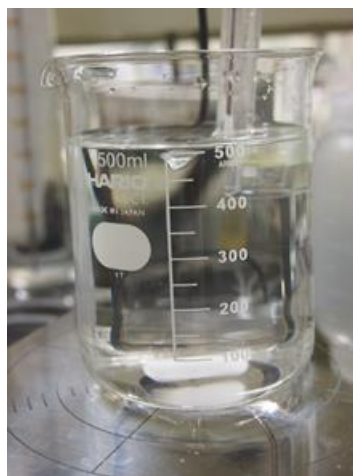
ろ液

五ホウ酸カルシウム（プロセス操作上の課題）

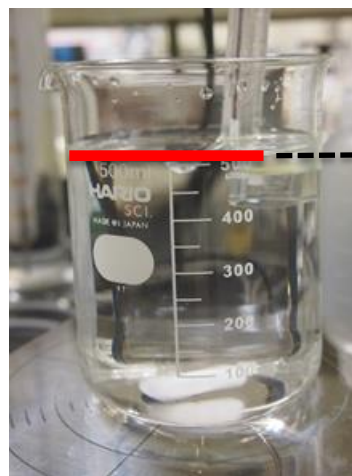
①鉄共沈：沈殿物が難ろ過性

②炭酸塩沈殿：pH調整時の薬液使用量増加 沈殿量が少ない

25%NaOHの増分
(液量+12%)

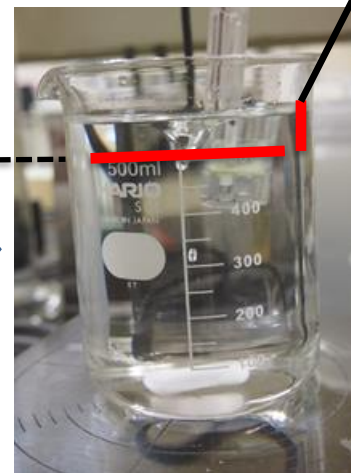


希釈海水(1/10)



防錆剤溶解

500ml



炭酸ナトリウム添加⇒
pH調整



ろ液

五ホウ酸ナトリウム10,000ppmでの炭酸塩沈殿操作

吸着カラム試験

<試験目的>

Cs/Sr同時吸着剤のCs/Sr吸着性能への
防錆剤添加影響確認実施

<試験内容>

Cs/Sr同時吸着剤でのカラム試験を実施

海水：10倍希釈海水

防錆剤添加MRRSTM処理水

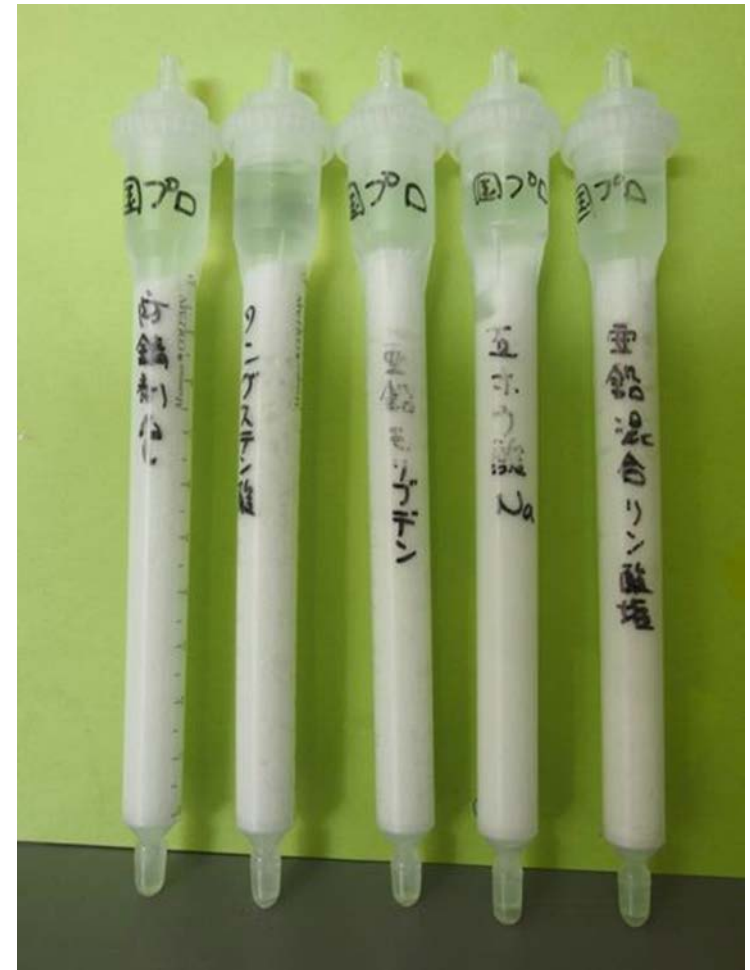
Sr:MRRSTM処理中の残存Srを使用

Cs：0.5ppmを添加

SV: 10 (1/h)

吸着剤量：10ml

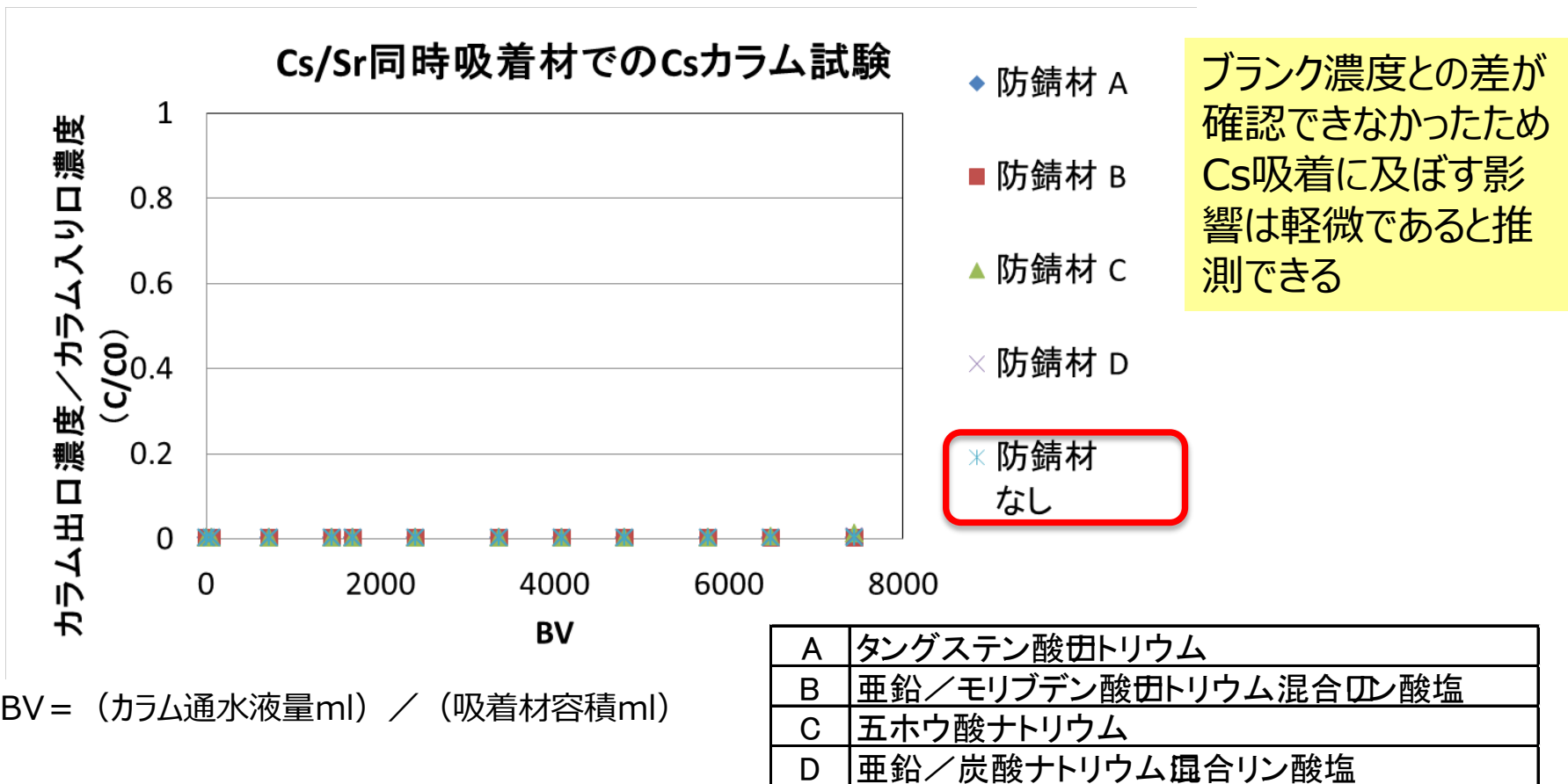
A	タングステン酸田トリウム
B	亜鉛／モリブデン酸田トリウム混合リン酸塩
C	五ホウ酸ナトリウム
D	亜鉛／炭酸ナトリウム混合リン酸塩



吸着カラム試験結果 (Cs)

<試験結果>

・防錆剤のCs吸着に及ぼす影響は確認できなかった (最大7400BV)

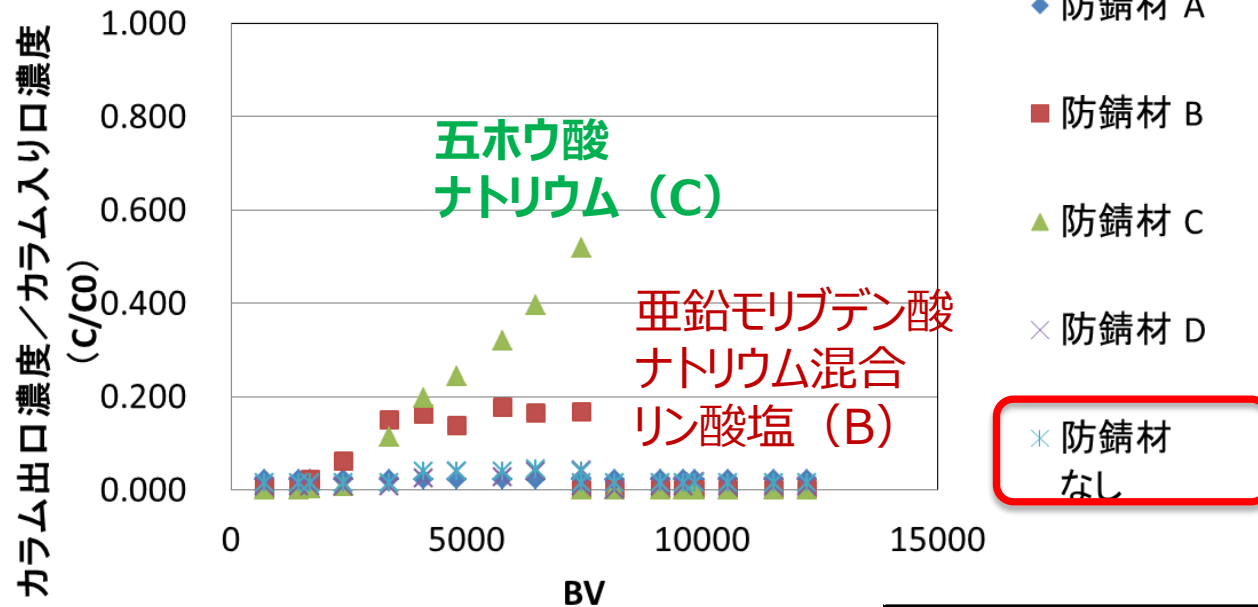


吸着カラム試験結果 (Sr)

<試験結果>

・五ホウ酸ナトリウム (C) と亜鉛モリブデン酸ナトリウム混合リン酸塩 (B) で阻害傾向

Cs/Sr同時吸着材でのSrカラム試験



もっとも顕著な阻害傾向を示した五ホウ酸ナトリウムは臨界防止剤でもある。ホウ素が混入した系での現実的な水処理システムの検討が必要である。

BV = (カラム通水液量ml) / (吸着材容積ml)

A	タングステン酸亜トリウム
B	亜鉛／モリブデン酸亜トリウム混合リン酸塩
C	五ホウ酸ナトリウム
D	亜鉛／炭酸ナトリウム混合リン酸塩

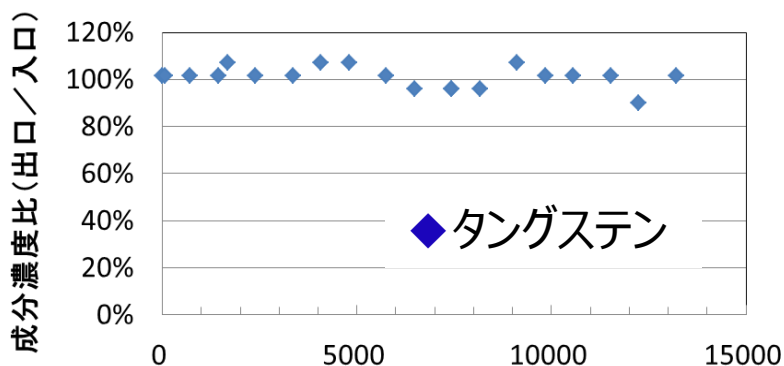
吸着カラム試験結果 (防錆剤)

A	タングステン酸田トリウム
B	亜鉛／モリブデン酸田トリウム混合リン酸塩
C	五ホウ酸ナトリウム
D	亜鉛／炭酸ナトリウム混合リン酸塩

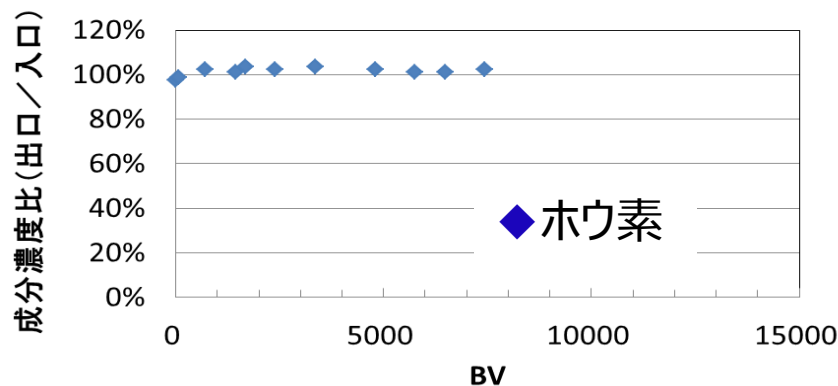
<試験結果>

- 前処理で除去できなかった防錆剤成分は、Cs/Sr吸着材ではほとんど除去されない Cs/Sr (正イオン) 防錆剤 (オキソ酸 (負イオン)) の違いのためと推測

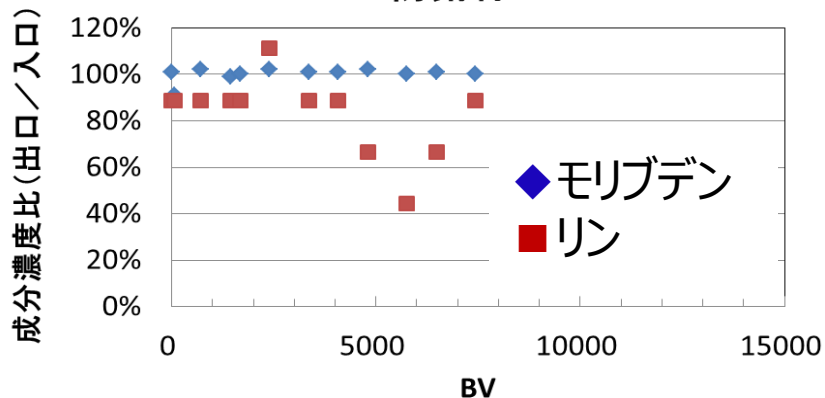
防錆材A



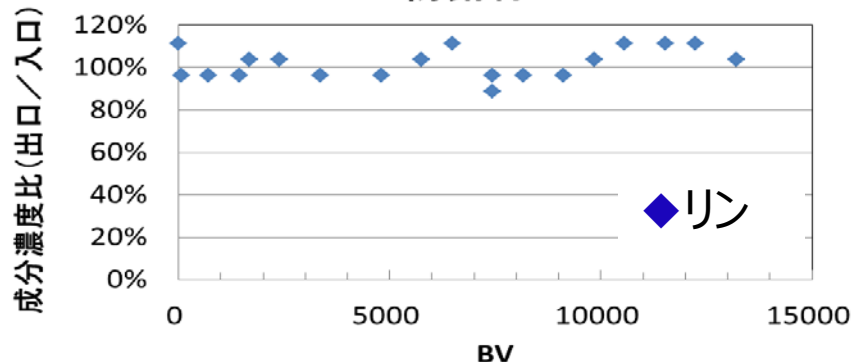
防錆材C



防錆材B



防錆材D



候補防錆剤の東芝MRRS™への影響評価（まとめ）

(A) タングステン酸ナトリウム

Cs、Srへの影響はない。一方でSbへの吸着影響を確認。
前処理でSrやCaと沈殿を作るためSr除去が促進される
(Srの除去性能が向上)

(B) 亜鉛／モリブデン酸ナトリウム混合リン酸塩

Cs吸着影響はないがSr吸着影響がある。
リン酸による炭酸カルシウム結晶阻害作用で前処理Sr濃度が低下しにくい。そのため吸着工程のSr負荷が高くなり影響がでたと推測。

(C) 五ホウ酸ナトリウム

Cs吸着影響はないがSrとSbへの吸着影響がある。
前処理でのSr除去不十分のため吸着工程への影響が生じたと推測。
ろ過性やpH調整など前処理プロセスへの影響も大きい。

(D) 亜鉛混合リン酸塩／炭酸ナトリウム

Cs、Sr吸着影響はない。ヨウ化物イオンへの吸着影響を確認。

2015年度の水処理影響試験のまとめ（東芝＋日立GE殿）

候補防錆剤に対する多核種処理設備への影響を、日立実施分を含めて以下に示す。

防錆剤		既設多核種		増設多核種		高性能多核種	SARRY™	淡水化
		前処理工程※1	吸着塔工程	前処理工程※2	吸着塔工程※3	吸着塔工程※3	吸着塔工程※3	RO処理工程
A	タングステン酸ナトリウム	○	○	○	△	△	○	○
B	亜鉛／モリブデン酸ナトリウム 混合リン酸塩	△	△	△	△	△	△	○
C	五ホウ酸ナトリウム	△	△	△	△	△	△	○
D	亜鉛混合リン酸塩＋炭酸ナトリウム	△	△	△	△	△	△	○
E	添加材なし(ブランク)	—	—	—	—	—	—	—

影響度小: ○ 影響度中: △ 影響度大: ×

※1: 鉄共沈(FeCl₃添加)＋炭酸塩沈殿工程

※2: 炭酸塩沈殿工程 (Na₂CO₃＋NaOH)

※3: 対象核種はCs、Sr、Sb、I

報告内容

- 背景・目的
- 1F汚染水処理設備について
- 防錆剤の選定経緯
- 試験評価条件
- 水処理設備への影響評価
- **今後の展開**
- **謝辞**

今後の展開

「圧力容器格納容器健全性評価技術開発」での防錆剤の水処理設備への影響は2015年度で終了した。

今後は「廃炉・汚染水対策事業費補助金 圧力容器／格納の腐食抑制技術開発）」にて開発を継続する。項目は以下の通り。

- ①既存水処理への全体的な影響評価
- ②防錆剤濃度に対する吸着性能への影響評価
- ③小循環水処理ループを想定した評価

謝辞

本件は、資源エネルギー庁の平成25年度補正予算「廃炉・汚染水対策事業費補助金（圧力容器／格納容器の健全性評価技術の開発）」においてIRIDが補助事業者となりその組合員である東芝が実施した成果の一部を取りまとめたものである。この場を借りて御礼申し上げます

以上