

「水化学部会」第3回定例研究会

## 化学除染後の再汚染抑制技術の開発状況 (Hi-Fコート処理)

2008年 3月 5日

日立GEニュークリア・エナジー(株)  
日立事業所 原子力サービス部  
長瀬 誠

# 内 容

1. Hi-Fコート<sup>®</sup>の概要
2. 実機適用の状況

# 背景

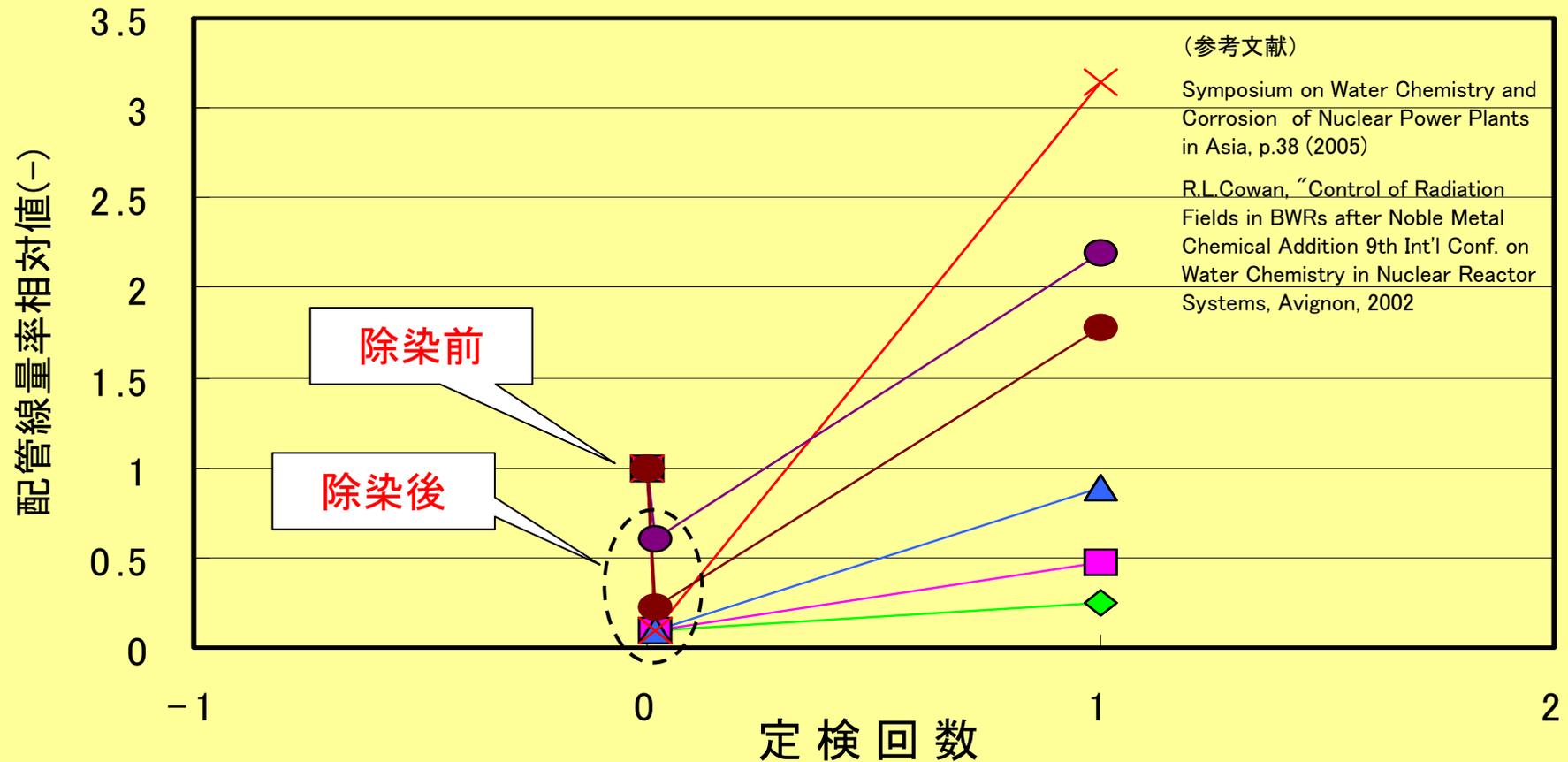


図 除染後の配管線量率上昇

プラントによって差はあるが、化学除染後の運転で配管線量が急上昇

## これまでの線量率抑制対策と問題点

| 線量率上昇抑制対策     | 問題点                               |
|---------------|-----------------------------------|
| 大気酸化          | ・高温のための加熱手段が必要                    |
| 蒸気酸化          | ・高温蒸気と加圧設備が必要                     |
| アルカリプレフィルミング  | ・新設プラント向け                         |
| NWCプレフィルミング運用 | ・NWC運転(HWC稼働率低下)によるSCC発生と進展リスクの増加 |
| 亜鉛注入          | ・運転中の運転管理が必要                      |

化学除染後に適した表面処理方法を模索

## Hi-Fコートとは

|        |    | Hi-Fコート皮膜               | 実機酸化皮膜  |
|--------|----|-------------------------|---|
| 化学形態   | 外層 | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}(\text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$ |
|        | 内層 | —                       | $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$   |
| 粒子サイズ  |    | $< 0.2 \mu\text{m}$     | $1 \sim 10 \mu\text{m}$   |
| 皮膜厚さ   |    | $< 0.5 \mu\text{m}$     | $3 \sim 10 \mu\text{m}$   |
| 皮膜形成温度 |    | $90^\circ\text{C}$      | $280^\circ\text{C}$   |

### 再汚染抑制効果発現の原理

緻密な外層マグネタイト皮膜を運転開始前に形成

⇒ **Co**を取込み易い内層酸化皮膜(クロマイト)の形成を抑制

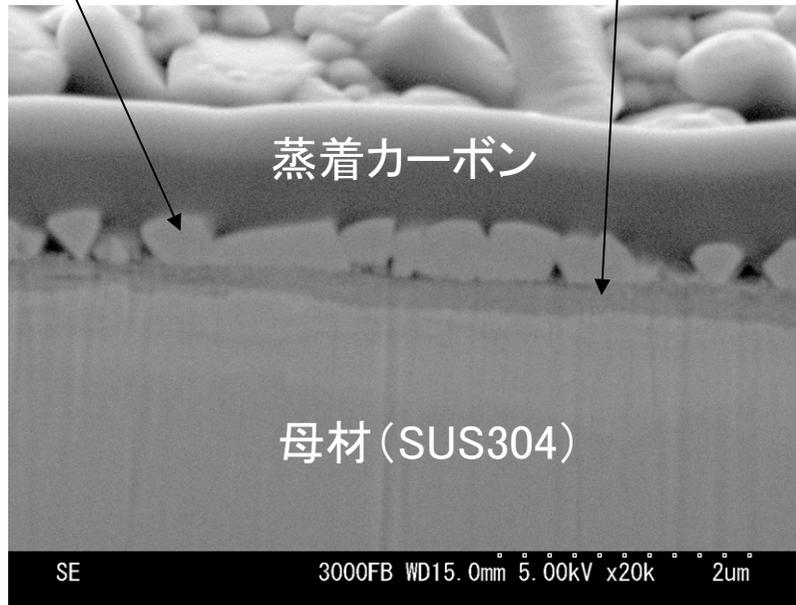
Hi-Fコート: Hitachi Ferrite Coatingから命名  
特許(第3945780、3967765、3972050号)

# 皮膜の断面写真

マグネタイトの緻密な皮膜を形成(膜厚:約 $0.3\mu\text{m}$ )

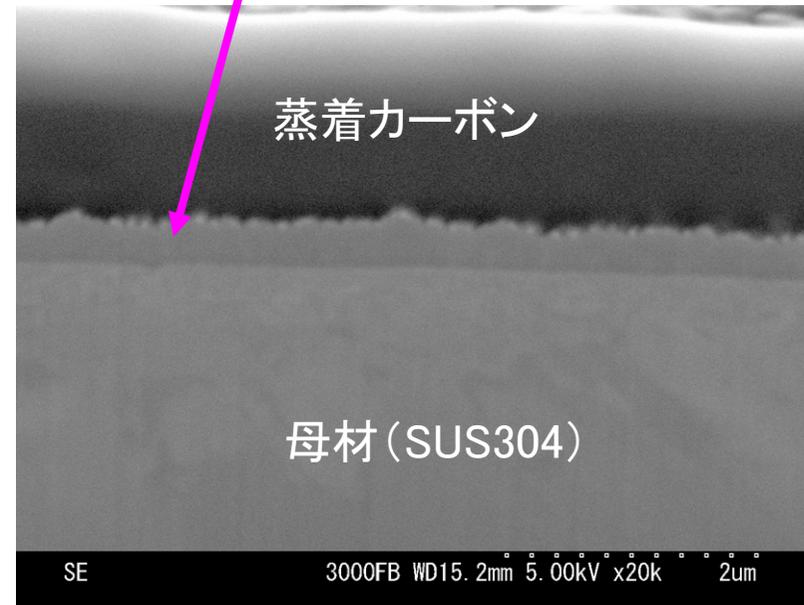
外層(マグネタイト粒子)

内層(クロマイト)



NWC環境200hの皮膜  
(DO: 300 ppb)

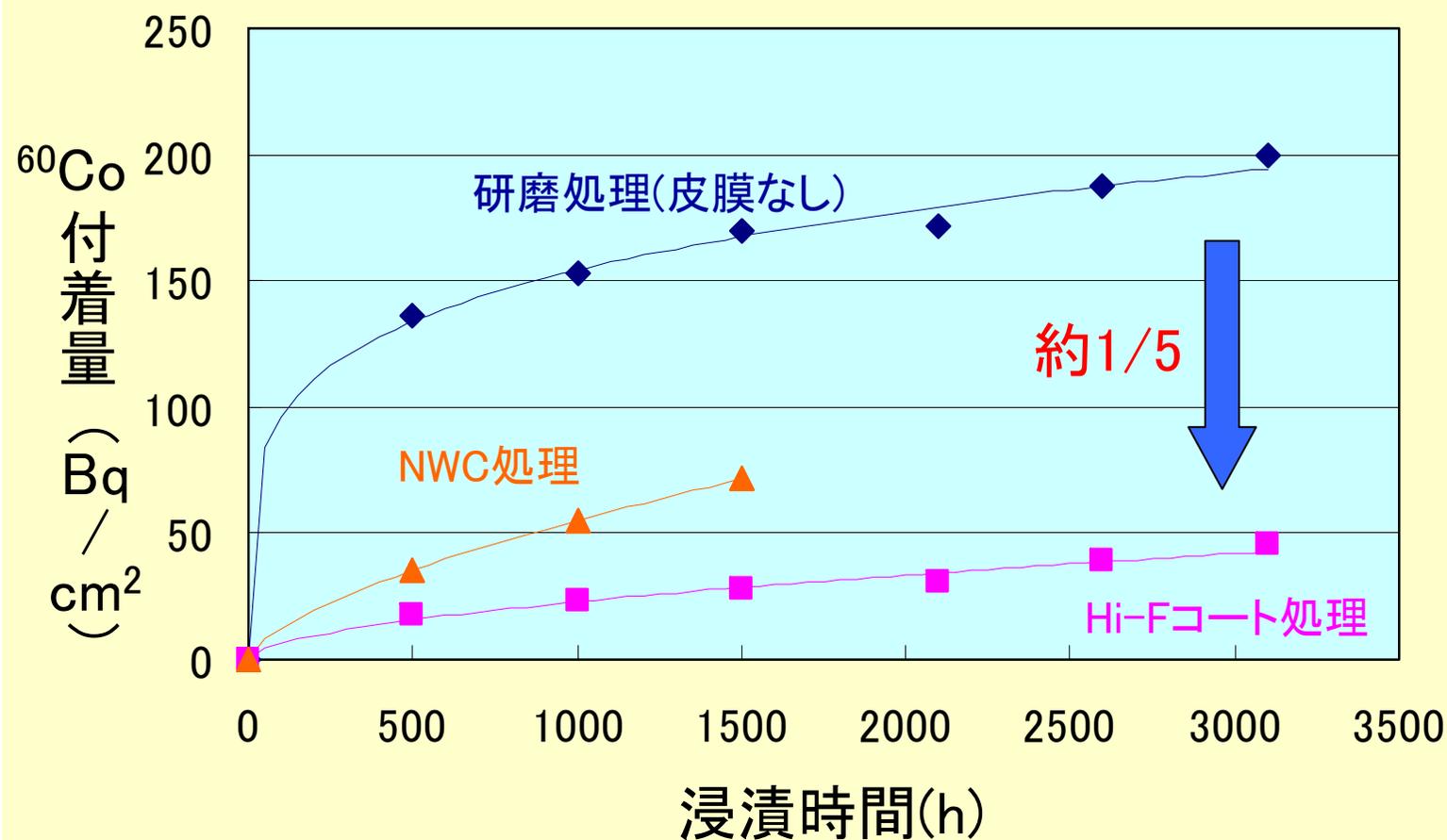
コーティング層(マグネタイト)



Hi-Fコート

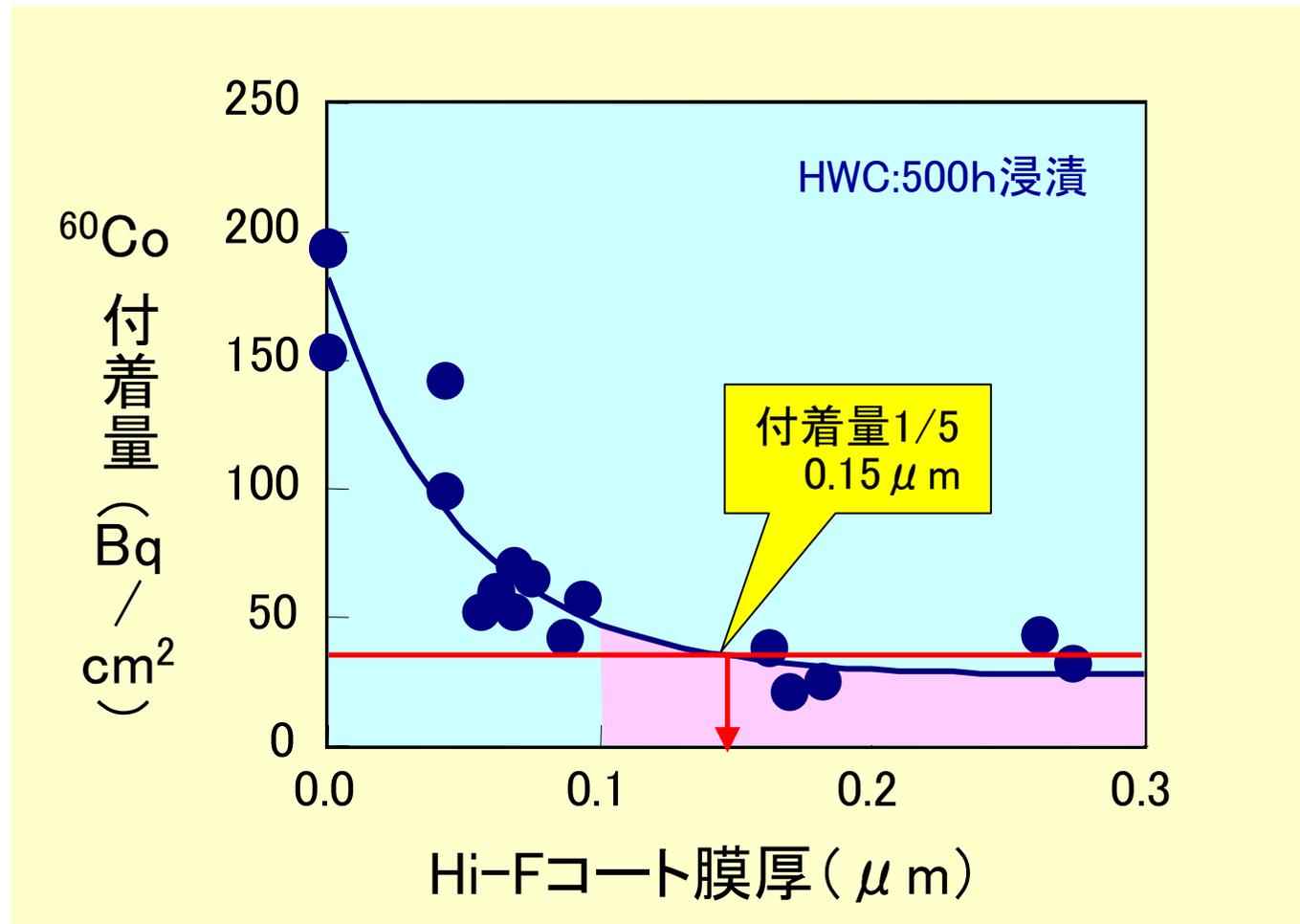
## 放射能付着抑制効果(ラボ試験データ)

- ・HWC模擬環境下において顕著な $^{60}\text{Co}$ 付着抑制効果
- ・6回の昇温・降温を経ても効果は持続(安定な皮膜)



# 放射能付着抑制効果の膜厚依存性

膜厚 $0.1 \mu\text{m}$ 以上で十分な $^{60}\text{Co}$ 付着抑制効果





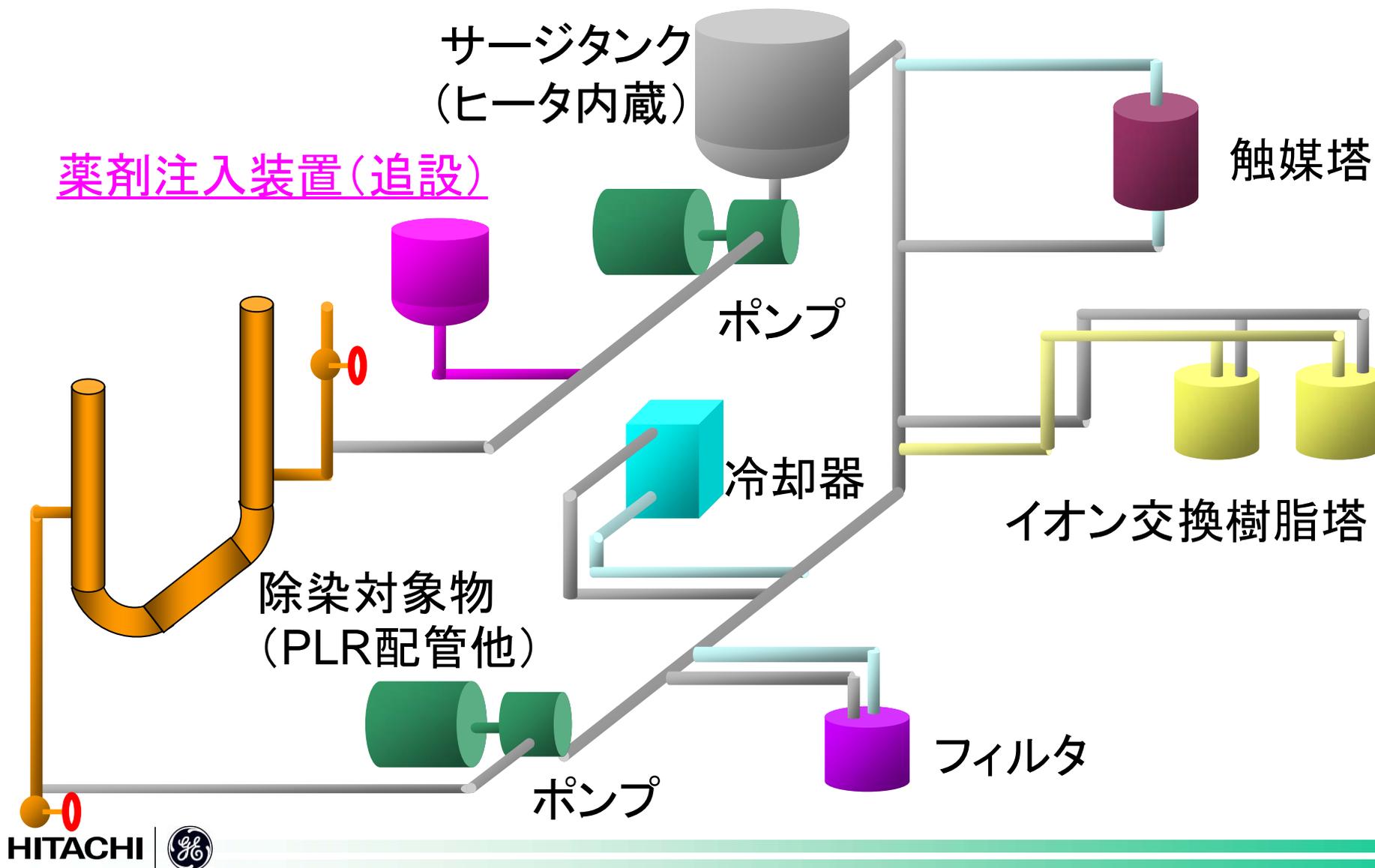
## Hi-Fコート処理薬剤の概要

HOP除染で使用する薬剤にギ酸鉄を新たに追加するだけで処理可能

|                       | 使用薬剤                       | 濃度(ppm)                | 備考            |
|-----------------------|----------------------------|------------------------|---------------|
| HOP除染<br>プロセス         | $\text{KMnO}_4$            | 200～300                | 酸化除染用         |
|                       | $(\text{COOH})_2$          | 2000                   | 還元除染用         |
|                       | $\text{N}_2\text{H}_4$     | ～600                   | pH調整用         |
|                       | $\text{H}_2\text{O}_2$     | —                      | 還元除染剤分解用      |
| Hi-Fコート<br>処理<br>プロセス | $\text{Fe}(\text{HCOO})_2$ | Fe: ～ 250<br>ギ酸: ～ 600 | 皮膜形成原料        |
|                       | $\text{H}_2\text{O}_2$     | —                      | イオン価調整用、薬剤分解用 |
|                       | $\text{N}_2\text{H}_4$     | 200～600                | pH調整用         |

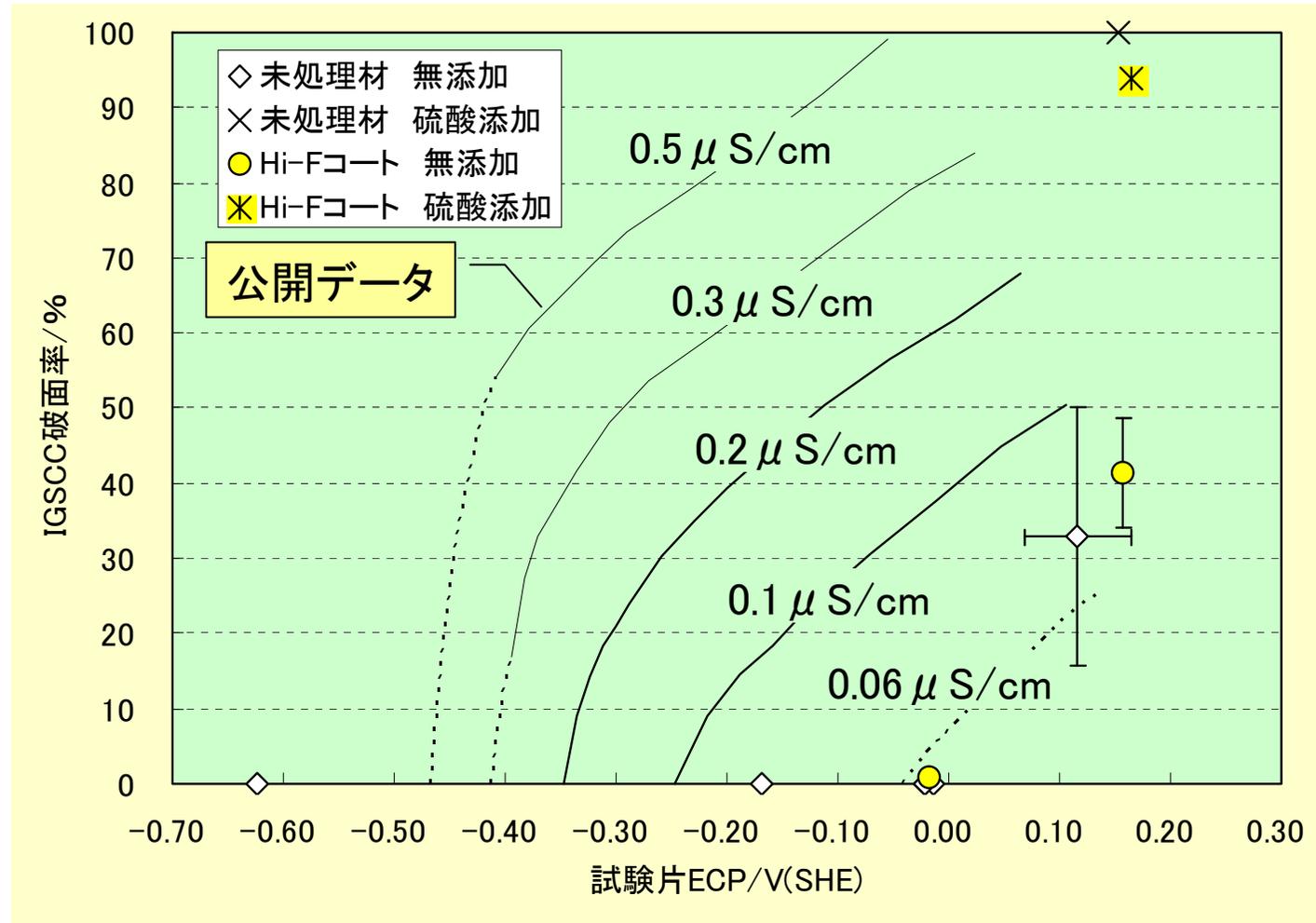
# Hi-Fコート処理装置の概要

既設の除染設備に若干の設備を追加するだけで施工可能



# SCCへの影響(ラボデータ)

皮膜形成によるIGSCCへの悪影響は見られない



# SCCへの影響(ラボデータ)

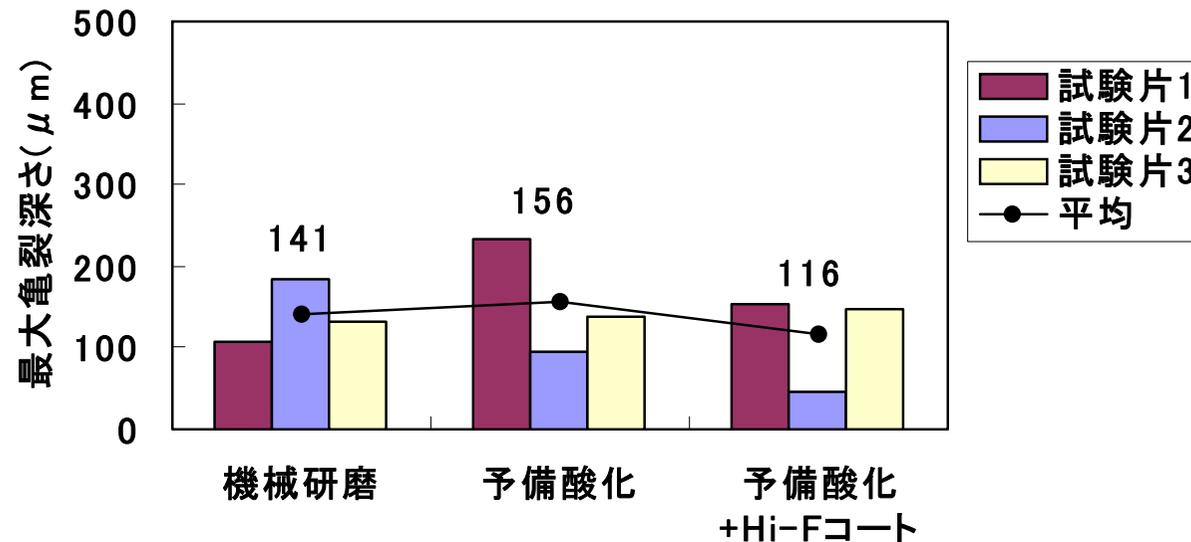
皮膜形成によるIGSCC発生への悪影響は見られない

## CBB試験条件

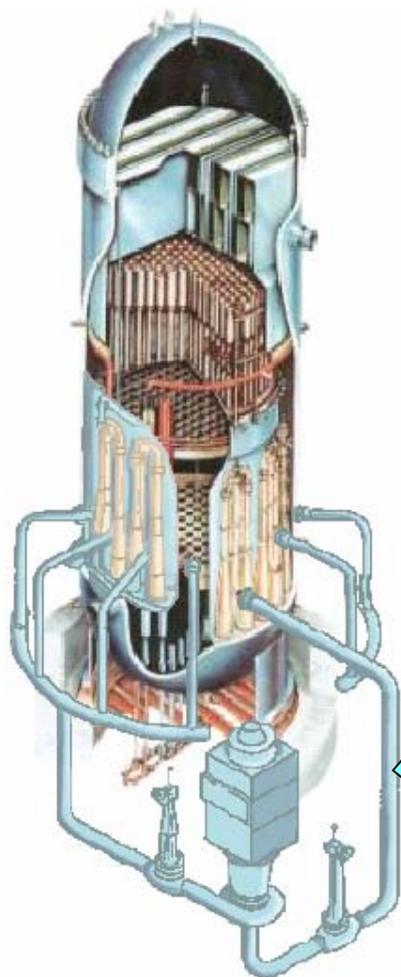
- ・時間: 1000h
- ・ひずみ: 1.5%
- ・温度: 288°C
- ・溶存酸素: 8ppm
- ・電導率:  $\leq 1.0 \mu\text{S}/\text{cm}$  (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>添加)
- ・材料: SUS316L

|              | SCC発生個数(個)* |
|--------------|-------------|
| 機械加工         | 140         |
| 予備酸化         | 119         |
| 予備酸化+Hi-Fコート | 82          |

\*: 深さ20  $\mu\text{m}$ 以上の個数



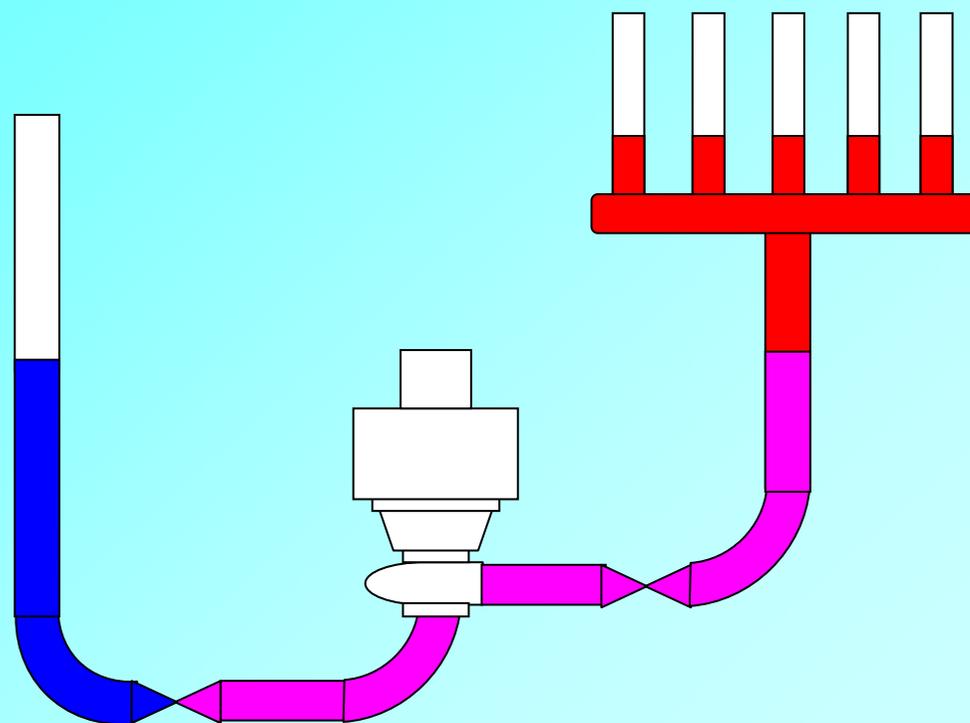
# 島根1号機適用対象部位



## PLR配管

- ・PLRポンプ出入口管
- ・リングヘッド
- ・ライザー管

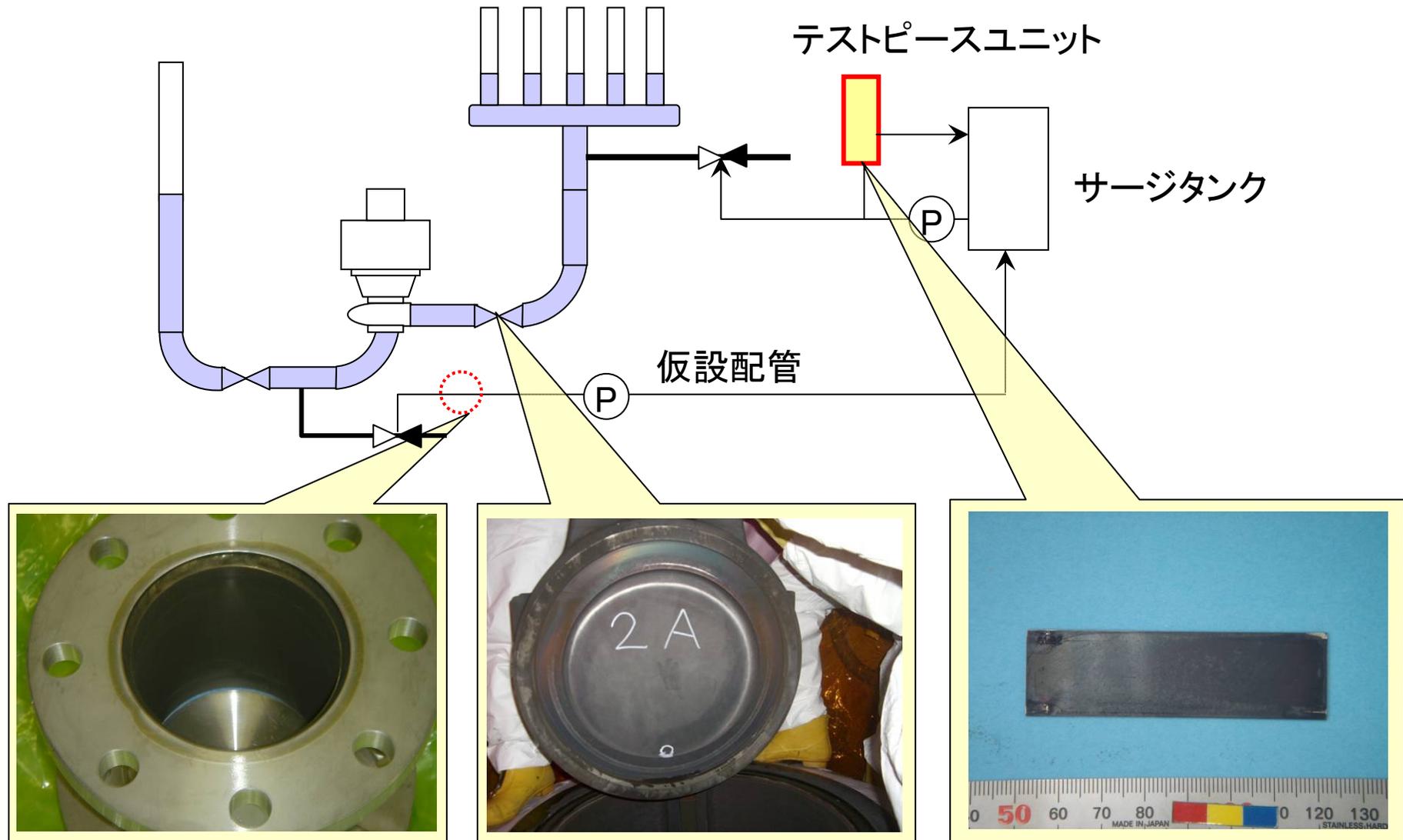
|   | 除染    | Hi-Fコート |
|---|-------|---------|
|  | 1回目   | 1回目     |
|  | 1,2回目 | 2回目     |
|  | 2回目   | 2回目     |



## Hi-Fコート処理パラメータ(実績)

| パラメータ                            | 計画値         | 実績値         |
|----------------------------------|-------------|-------------|
| 鉄濃度                              | 250±50 ppm  | 263～296 ppm |
| N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 濃度 | 200～600 ppm | 160～560 ppm |

# コーティング状況の確認

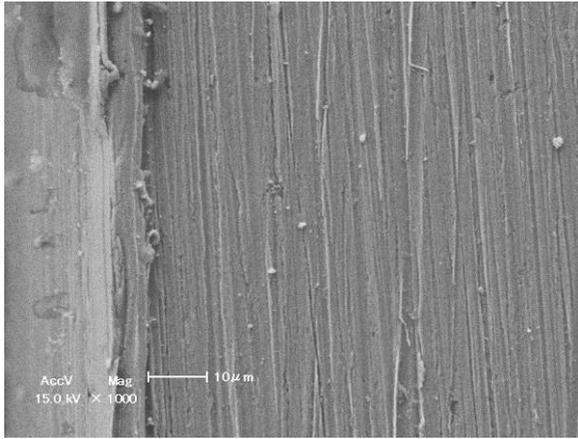
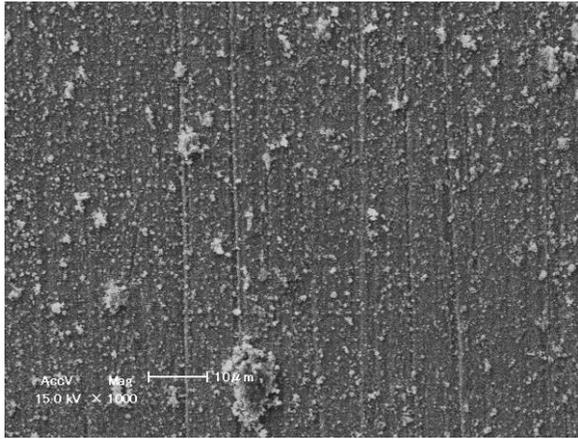
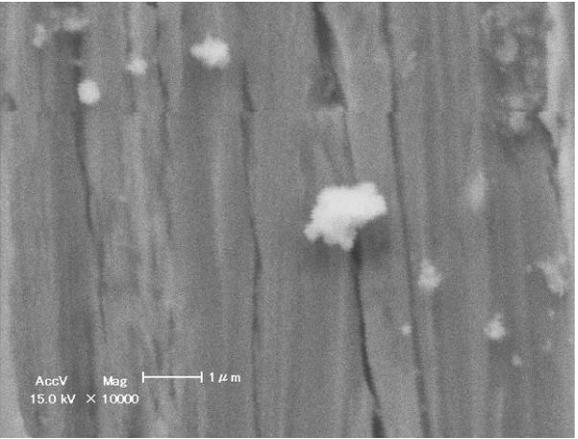
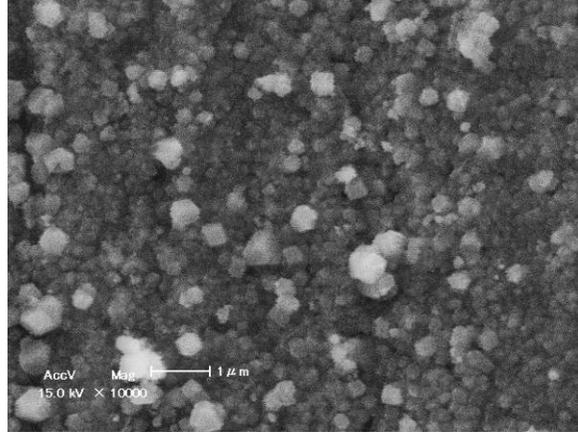


# 付着量

目標値 $0.1 \mu\text{m}$  ( $60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ )以上を達成

|        | 適用回数 | サンプルNo | 付着量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) |
|--------|------|--------|-----------------------------------|
| テストピース | 1回目  | 1      | 230                               |
|        |      | 2      | 270                               |
|        | 2回目  | 3      | 302                               |
|        |      | 4      | 192                               |
|        | 3回目  | 5      | 125                               |
|        |      | 6      | 132                               |
|        | 4回目  | 7      | 402                               |
|        |      | 8      | 498                               |
| 仮設配管   | 2回目  | A      | 150                               |
|        | 4回目  | B      | 359                               |

# 表面観察結果 (SEM)

|         | Hi-Fコート施工前<br>(化学除染後)   | Hi-Fコート施工後   |
|---------|---|--|
| × 1000  |   |   |
| × 10000 |  |  |

## まとめ

- ・化学除染後の再汚染を抑制する新しいフェライト皮膜形成処理技術(Hi-Fコート)を開発しました。
- ・付着抑制効果はイオン性付着を約1/5に抑制。(ラボ実績)
- ・主な特徴は以下の通り。
  - ①既存の除染設備を最大限活用可能
  - ②使用薬剤もプラントで実績のあるものを使用
  - ③形成される皮膜は実機環境で形成されるものと同じ
  - ④100°C以下の低温プロセスで処理可能
  - ⑤使用薬剤も分解可能で二次廃棄物が少ない
- ・プラントへの影響(SCC等)も無いと評価されます。
- ・本技術は島根原子力発電所1号機第27回定検において実施された化学除染後に初めて実機に適用されました。
- ・実機施工時の試験片の皮膜量は、平均で約 $270 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  ( $0.45 \mu\text{m}$ )で目標値( $\geq 0.1 \mu\text{m}$ )を達成した。

## 謝辞

- ・化学除染後の再汚染を抑制する新しい技術(Hi-Fコート)の実機適用に関してご協力をいただきました中国電力(株) 島根原子力発電所 機械保修課並びに安全管理課をはじめとする関係各位に感謝いたします。