

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6462378号

(P6462378)

(45) 発行日 平成31年1月30日(2019.1.30)

(24) 登録日 平成31年1月11日(2019.1.11)

(51) Int.Cl. F 1
G 2 1 D 1/00 (2006.01)
 G 2 1 D 1/00 Y
 G 2 1 D 1/00 X

請求項の数 23 (全 48 頁)

(21) 出願番号	特願2015-12488 (P2015-12488)	(73) 特許権者	507250427
(22) 出願日	平成27年1月26日(2015.1.26)		日立GEニュークリア・エナジー株式会社
(65) 公開番号	特開2015-158486 (P2015-158486A)		茨城県日立市幸町三丁目1番1号
(43) 公開日	平成27年9月3日(2015.9.3)	(74) 代理人	110000350
審査請求日	平成29年8月30日(2017.8.30)		ポレール特許業務法人
(31) 優先権主張番号	特願2014-11948 (P2014-11948)	(72) 発明者	伊藤 剛
(32) 優先日	平成26年1月27日(2014.1.27)		東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		式会社日立製作所内
		(72) 発明者	細川 秀幸
			東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
			式会社日立製作所内
		(72) 発明者	大内 智
			茨城県日立市幸町三丁目1番1号 日立G
			Eニュークリア・エナジー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

還元除染剤の水溶液を用いて、原子力プラントの構造部材の炉水に接触する表面の還元除染を実施するステップ、及び前記還元除染後に実施される前記還元除染剤の分解工程内で、前記還元除染剤の一部を分解した後で前記水溶液に前記還元除染剤が残っている第1期間、及び前記分解工程が終了した後に実施される前記水溶液の浄化を行う第2期間のうち少なくとも1つの期間において、錯イオン形成剤、貴金属イオン及び還元剤を前記水溶液に注入することにより生成された、前記錯イオン形成剤、前記貴金属イオン及び前記還元剤を含む前記水溶液を、前記構造部材の前記還元除染が実施された前記表面に接触させ、前記表面に前記貴金属イオンから生成される貴金属を付着させるステップを有し、

10

前記還元除染を実施するステップ及び前記貴金属を付着させるステップが、前記原子力プラントの運転停止後で前記原子力プラントの起動前に行われることを特徴とする原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

【請求項2】

前記第1期間において注入された前記錯イオン形成剤、前記貴金属イオン及び前記還元剤を含みさらに前記還元除染剤を含む前記水溶液を、前記貴金属を付着させるステップで、前記構造部材の前記表面に接触させ、前記貴金属が前記表面に付着した後、前記水溶液に含まれる前記還元除染剤及び前記還元剤を分解し、前記水溶液に含まれる前記錯イオン形成剤を、前記第2期間においてイオン交換樹脂により除去する請求項1に記載の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

20

【請求項 3】

前記構造部材の前記表面に接触させる、前記貴金属イオン、前記還元剤及び前記還元除染剤を含む前記水溶液の pH が、4.0～9.0 の範囲内にある請求項 2 に記載の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

【請求項 4】

前記還元除染剤及び前記還元剤の分解が、触媒及び酸化剤を用いて行われる請求項 2 に記載の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

【請求項 5】

前記第 1 期間において注入された前記貴金属イオンを含む前記水溶液を、前記貴金属を付着させるステップで、前記構造部材の前記表面に接触させ、前記貴金属が前記表面に付着した後、前記水溶液を、陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂が充填された樹脂塔に供給して浄化する請求項 1 に記載の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

10

【請求項 6】

前記貴金属イオンの前記水溶液への注入を、前記錯イオン形成剤を前記水溶液に注入した後に行う請求項 1 に記載の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

【請求項 7】

前記錯イオン形成剤が、アンモニア、ヒドロキシルアミン、シアン化合物、尿素及びチオシアン化合物のうちの少なくとも 1 つである請求項 1 に記載の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

【請求項 8】

前記錯イオン形成剤、前記貴金属イオン及び前記還元剤の注入を前記第 2 期間で停止したとき、前記錯イオン形成剤、前記貴金属イオン及び前記還元剤の除去が、前記水溶液を供給する、イオン交換樹脂が充填された樹脂塔で行われる請求項 1 に記載の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

20

【請求項 9】

前記錯イオン形成剤の前記水溶液への注入は、測定された前記水溶液の鉄 (III) イオンの濃度が、鉄 (III) イオンの設定濃度以下であるときに行う請求項 1 に記載の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

【請求項 10】

原子力圧力容器に連絡される、原子力プラントの構造部材である第 1 配管に、第 2 配管を通して還元除染剤の水溶液を供給して、この水溶液を用いて前記第 1 配管の内面の還元除染を実施するステップ、及び前記還元除染後に実施される、前記第 1 配管から排出された前記水溶液に含まれている前記還元除染剤の分解工程内で、前記還元除染剤の一部を分解した後で前記水溶液に前記還元除染剤が残っている第 1 期間、及び前記分解工程が終了した後に実施される、前記第 1 配管から排出された前記水溶液の浄化を行う第 2 期間のうち少なくとも 1 つの期間において、錯イオン形成剤、貴金属イオン及び還元剤を前記水溶液に注入することにより生成された、前記錯イオン形成剤、前記貴金属イオン及び前記還元剤を含む前記水溶液を、前記第 2 配管を通して前記第 1 配管に供給して前記第 1 配管の内面に接触させ、前記内面に前記貴金属イオンから生成される貴金属を付着させるステップを有し、

30

前記還元除染を実施するステップ及び前記貴金属を付着させるステップが、前記原子力プラントの運転停止後で前記原子力プラントの起動前に行われることを特徴とする原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

40

【請求項 11】

原子力圧力容器に連絡される、原子力プラントの構造部材である第 1 配管に、第 2 配管を通して還元除染剤の水溶液を供給して、この水溶液を用いて前記第 1 配管の内面の還元除染を実施するステップ、前記還元除染の終了後に実施される、前記第 1 配管から排出された前記水溶液に含まれている前記還元除染剤の一部を分解して前記水溶液の pH を増加させるステップ、錯イオン形成剤、貴金属イオン及び還元剤を pH が増加して前記還元除染剤を含む前記水溶液に注入することにより生成された、前記錯イオン形成剤、前記貴金

50

属イオン、前記還元剤及び前記還元除染剤を含む前記水溶液を、前記第2配管を通して前記第1配管に供給して前記第1配管の内面に接触させ、前記内面に前記貴金属イオンから生成される貴金属を付着させるステップ、及び前記貴金属を付着させるステップが終了した後、前記第1配管から排出された前記水溶液に含まれる前記還元除染剤及び前記還元剤を分解するステップを有し、

前記水溶液のpHを増加させるステップ、前記貴金属を付着させるステップ及び前記還元除染剤及び前記還元剤を分解するステップが、前記還元除染後に実施される前記還元除染剤の分解工程の開始から前記分解工程の終了までの期間内で行われ、

前記還元除染を実施するステップ及び前記分解工程が、前記原子力プラントの運転停止後で前記原子力プラントの起動前に行われることを特徴とする原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

10

【請求項12】

前記第2配管を通して前記第1配管に供給される、前記貴金属イオン、前記還元剤及び前記還元除染剤を含む前記水溶液のpHが、4.0～9.0の範囲内にある請求項11に記載の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

【請求項13】

前記還元除染剤及び前記還元剤を分解するステップで行われる前記還元除染剤及び前記還元剤の分解が、触媒及び酸化剤を用いて行われる請求項11に記載の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

【請求項14】

20

前記貴金属イオン、前記還元剤及び前記還元除染剤を含む前記水溶液が前記第1配管に供給されているときに、前記還元除染剤及び前記還元剤を分解するステップにおける前記還元除染剤及び前記還元剤の分解が行われる請求項11に記載の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

【請求項15】

前記水溶液のpHを増加させるステップで行われる前記還元除染剤の分解が、触媒及び酸化剤を用いて行われる請求項14に記載の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

【請求項16】

前記第1配管の内面への前記貴金属の付着量を計測し、計測された前記貴金属の付着量に基づいて前記貴金属イオン及び前記還元剤の前記水溶液への注入を停止する請求項10または11に記載の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

30

【請求項17】

前記還元除染が前記還元除染剤及びpH調整剤を含む前記水溶液を用いて行われる請求項1、10及び11のいずれか1項に記載の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

【請求項18】

前記還元除染が前記還元除染剤を含んで及びpH調整剤を含んでいない前記水溶液を用いて行われる請求項1、10及び11のいずれか1項に記載の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

40

【請求項19】

前記錯イオン形成剤、及び前記貴金属イオンを前記水溶液に注入する前に、前記錯イオン形成剤及び前記貴金属イオンを混合し、この混合により生成される、前記錯イオン形成剤及び前記貴金属イオンを含む錯イオン、前記錯イオン形成剤及び前記貴金属イオンを含む混合水溶液を、前記還元除染剤を含む水溶液に注入し、前記構造部材の前記還元除染が実施された前記表面に接触させる、前記錯イオン形成剤、前記貴金属イオン及び前記還元剤を含む前記水溶液が、前記錯イオンを含んでいる請求項1に記載の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

【請求項20】

前記錯イオン形成剤及び前記貴金属イオンの混合が混合槽内で行われ、前記表面に接触

50

させる前記水溶液に含まれる前記錯イオンが、前記混合槽内での前記混合により生成される錯イオンである請求項 19 に記載の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

【請求項 21】

前記錯イオン形成剤及び前記貴金属イオンの混合が予め行われ、この混合によって生成される前記錯イオンを含み、且つ前記錯イオン形成剤及び前記貴金属イオンを含む前記混合水溶液をタンクに充填し、前記混合水溶液を前記タンクから前記還元除染剤の水溶液に注入する請求項 19 に記載の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

【請求項 22】

還元除染剤の水溶液を用いて、原子力プラントの構造部材の炉水に接触する表面の還元除染を実施するステップ、及び前記還元除染後に実施される前記還元除染剤の分解工程内で、前記還元除染剤の一部を分解した後で前記水溶液に前記還元除染剤が残っている第 1 期間、及び前記分解工程が終了した後に実施される前記水溶液の浄化を行う第 2 期間のうち少なくとも 1 つの期間において、錯イオン形成剤、及び貴金属イオンを前記水溶液に注入することにより生成された、前記錯イオン形成剤、及び前記貴金属イオンを含む前記水溶液を、前記構造部材の前記還元除染が実施された前記表面に接触させ、前記表面に前記貴金属イオンを吸着させる第 1 ステップを有し、

還元剤を前記水溶液に注入することにより生成された、前記還元剤を含む前記水溶液を、前記貴金属イオンが吸着されている前記表面に接触させて前記表面に吸着されている貴金属イオンを前記還元剤により還元し、前記表面に吸着されている前記貴金属イオンを貴金属に変換する第 2 ステップを有し、

前記第 1 及び第 2 ステップが、前記原子力プラントの運転停止後で前記原子力プラントの起動前に行われることを特徴とする原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

【請求項 23】

前記錯イオン形成剤及び前記貴金属イオンを前記水溶液に注入する前に前記錯イオン形成剤及び前記貴金属イオンを混合して生成される、前記錯イオン形成剤及び前記貴金属イオンを含む錯イオンを、前記錯イオン形成剤及び前記貴金属イオンと共に含んでいる前記水溶液を、前記表面に接触させる請求項 22 に記載の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法に係り、特に、沸騰水型原子力プラントに適用するのに好適な原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば、沸騰水型原子力発電プラント（以下、BWRプラントという）は、原子炉圧力容器（以下、RPVと称する）内に炉心を内蔵した原子炉を有する。再循環ポンプ（またはインターナルポンプ）によって炉心に供給された炉水は、炉心内に装荷された燃料集合体内の核燃料物質の核分裂で発生する熱によって加熱され、一部が蒸気になる。この蒸気は、RPVからタービンに導かれ、タービンを回転させる。タービンから排出された蒸気は、復水器で凝縮され、水になる。この水は、給水としてRPVに供給される。給水は、RPV内での放射性腐食生成物の発生を抑制するため、給水配管に設けられたろ過脱塩装置で主として金属不純物が除去される。

【0003】

放射性腐食生成物の元となる腐食生成物は、RPV及び再循環系配管等のBWRプラントの構造部材の炉水との接触部で発生するため、主要な一次系の構造部材には、腐食の少ないステンレス鋼及びニッケル基合金などの不銹鋼が使用されている。低合金鋼製のRPVは内面にステンレス鋼の肉盛りが施され、低合金鋼が、直接、炉水と接触することを防いでいる。炉水は、RPV内に存在する冷却水である。炉水の一部を原子炉浄化系のろ過

10

20

30

40

50

脱塩装置によって浄化し、炉水中に僅かに存在する金属不純物を積極的に除去している。

【0004】

しかし、前述の腐食対策を講じて、極僅かな金属不純物が炉水中に残ることが避けられないため、一部の金属不純物が、金属酸化物として、燃料集合体に含まれる燃料棒の表面に付着する。燃料棒表面に付着した金属不純物（例えば、金属元素）は、燃料棒内の核燃料物質の核分裂により放出される中性子の照射によって原子核反応を起こし、コバルト60、コバルト58、クロム51、マンガン54等の放射性核種になる。

【0005】

これらの放射性核種は、大部分が酸化物の形態で燃料棒表面に付着したままである。しかしながら、一部の放射性核種は、取り込まれている酸化物の溶解度に応じて炉水中にイオンとして溶出したり、クラッドと呼ばれる不溶性固体として炉水中に再放出されたりする。炉水に含まれる放射性物質は、原子炉に接続された原子炉浄化系によって取り除かれる。原子炉浄化系で除去されなかった放射性物質は、炉水とともに再循環系などを循環している間に、BWRプラントの構造部材（例えば、配管）の炉水と接触する表面に蓄積される。その結果、構造部材の表面から放射線が放射され、BWRプラントの保守点検作業を行う従事者の放射線被曝の原因となる。

【0006】

その従業者の被曝線量は、各人毎に規定値を超えないように管理されている。近年この規定値が引き下げられ、各人の被曝線量を可能な限り低くする必要が生じている。

【0007】

そこで、配管の炉水と接触する表面への放射性核種の付着を低減する方法、及び炉水中の放射性核種の濃度を低減する方法が、提案されている。例えば、特開2006-38483号公報、特開2007-192745号公報及び特開2007-24644号公報には、フェライト皮膜であるマグネタイト皮膜を原子力プラント構造部材の炉水と接触する表面に形成し、その構造部材への放射性核種の付着を抑制する方法が提案されている。構造部材の炉水と接触する表面へのフェライト皮膜の形成によって、原子力プラントの運転後において、その構造部材の表面に放射性核種が付着することが抑制される。この放射性核種付着抑制方法では、鉄(II)イオン、過酸化水素及びヒドラジンを含み、pHが5.5～9.0の範囲内にあって温度が常温から100℃の範囲内である皮膜形成液を、その構造部材の表面に接触させてその表面にフェライト皮膜を形成する。

【0008】

特開2006-38483号公報は、原子力プラントの運転停止中において原子力プラントの構造部材の表面の化学除染を行い、その表面にフェライト皮膜を形成し、このフェライト皮膜の表面に白金を付着させることを記載している。また、特開2010-127788号公報は、原子力プラントの構造部材の表面に形成されるフェライト皮膜の形成量を水晶振動子電極装置によって計測することを記載している。

【0009】

特開2000-105295号公報には、酸化除染及び還元除染を含む化学除染が記載されている。原子力プラントの運転によって、高温水に晒された再循環系配管などの構造部材が腐食し、構造部材の表面に形成される腐食酸化皮膜に炉水中の放射性核種が取り込まれている。特開2000-105295号公報に記載された化学除染は、放射性核種が取り込まれたこの酸化皮膜を、化学薬品を用いて溶解し、除去している。

【0010】

これらの記述は構造部材表面への放射性核種の付着抑制に関するものであるが、原子力プラントの構造部材における応力腐食割れの進展を抑制するために、炉水に水素及び白金を注入する技術が存在する。この白金注入技術は、Proceeding of water chemistry 2004, p1054-1059に記載されている。この白金注入技術では、原子力プラントの運転開始後、給水配管に白金を溶解した水溶液を注入することで炉水に白金を導入し、白金を含む炉水と接触する構造部材（例えば、再循環系配管、炉心隔壁等）の表面に白金が付着される。これにより、構造部材表面の腐食電位が低く抑えられ、応力腐食割れの進展が抑制される

10

20

30

40

50

。

【0011】

一方、材料表面に白金を付着させる技術としては白金を鍍金する技術があり、例えば、「無電解めっき 電気鍍金研究会編、日刊工業新聞社、p201」には、ヒドラジンを還元剤とする無電解白金めっき浴が記載されている。「無電解めっき、電気鍍金研究会編 日刊工業新聞社、p201」は、ジニトロジアミン白金 (2 g-Pt/dm^3)、アンモニア ($20\text{ cm}^3/\text{dm}^3$)、ヒドラジン-水和物 ($2\text{ cm}^3/\text{dm}^3$)、安定剤 ($10\text{ cm}^3/\text{dm}^3$)、pH 11 及び温度 60°C と言う条件を記載しており、これにより、外観の優れた皮膜が得られることを報告している。

【0012】

10

特開平 10-186085 号公報は、原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を記載している。この貴金属付着方法では、原子炉の化学除染後の洗浄液に貴金属化合物溶液を流通させ、除染用薬液または除染された放射能を除去しながら、構造部材に貴金属を付着させている。この結果、除染の一工程中に貴金属付着を行うことができ、時間の短縮を図ることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献 1】特開 2006-38483 号公報

【特許文献 2】特開 2007-192745 号公報

20

【特許文献 3】特開 2007-24644 号公報

【特許文献 4】特開 2010-127788 号公報

【特許文献 5】特開 2000-105295 号公報

【特許文献 6】特開平 10-186085 号公報

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献 1】Proceeding of water chemistry 2004, p1054-1059

【非特許文献 2】無電解めっき 電気鍍金研究会編、日刊工業新聞社、p201

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0015】

上記の白金注入技術により炉水に注入された白金は、原子力プラントの運転中に構造部材の表面に形成された酸化皮膜上に付着する。この付着された白金と炉水に注入された水素の働きによって構造部材表面の腐食電位が低く抑えられるため、高電位でクロム酸として溶出していた構造部材の腐食によって形成される酸化物の一種であるクロム酸化物の溶解が抑制され、クロム酸化物は構造部材の表面に残留するようになる。このクロム酸化物はコバルトイオンを取り込み易いため、放射性核種である Co-60 及び Co-58 の取り込みが進む可能性がある。

【0016】

特開 2006-38483 号公報では、前述したように、原子力プラントの運転停止中において、原子力プラントの構造部材の表面を化学除染した後、その表面にフェライト皮膜を形成し、このフェライト皮膜表面に白金を付着させている。これにより、原子力プラントの運転再開の当初から白金の付着した構造部材表面の腐食電位を低い状態に保つと同時に、フェライト皮膜によってコバルトを取り込み易い酸化皮膜の形成も抑制させることができる。しかしながら、この方法では白金付着処理の前にフェライト皮膜を形成する必要があるため、白金付着処理の施工終了までの施工時間が長くなるという問題が生じる。特に、白金錯体を含む溶液をフェライト皮膜の表面に接触させて、フェライト皮膜表面に白金を付着させる場合には、白金がフェライト皮膜の表面に付着しにくく、フェライト皮膜の表面に付着した白金が所定厚みになるまでに要する時間が長くなる。

40

【0017】

50

特開平10-186085号公報に記載された原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法では、化学除染後の洗浄液に貴金属化合物溶液を流通させ、除染用薬液または除染された放射能を除去しながら、構造部材に貴金属を付着させている。このため、除染用薬液等を除去しながら、構造部材に貴金属を付着させるので、構造部材の化学除染及び構造部材への貴金属付着に要する時間を短縮することができる。

【0018】

発明者らは、原子力プラントの運転停止中で原子力プラントの構造部材の表面に貴金属（例えば、白金）を付着させる場合において、構造部材の表面の化学除染及びその表面への貴金属の付着の施工に要する時間をさらに短縮できる貴金属付着方法を検討した。

【0019】

本発明の目的は、原子力プラントの構造部材の表面の化学除染及びその表面への貴金属の付着に要する時間をさらに短縮することができる原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0020】

上記した課題を解決する本発明の特徴は、還元除染剤の水溶液を用いて、原子力プラントの構造部材の炉水に接触する表面の還元除染を実施するステップ、及び還元除染後に実施される還元除染剤の分解工程内で、還元除染剤の一部を分解した後でその水溶液に還元除染剤が残っている第1期間、及びその分解工程が終了した後実施されるその水溶液の浄化を行う第2期間の少なくとも一つの期間において、錯イオン形成剤、貴金属イオン及び還元剤をその水溶液に注入することにより生成された、錯イオン形成剤、貴金属イオン及び還元剤を含むその水溶液を、構造部材の還元除染が実施されたその表面に接触させ、その表面にその貴金属イオンから生成される貴金属を付着させるステップを有し、

還元除染を実施するステップ及び貴金属を付着させるステップが、原子力プラントの運転停止後で原子力プラントの起動前に行われることにある。

【0021】

還元除染後に実施される還元除染剤の分解工程内で、還元除染剤の一部を分解した後でその水溶液に還元除染剤が残っている第1期間、及び還元除染剤分解工程が終了した後実施されるその水溶液の浄化を行う第2期間の少なくとも一つの期間において、錯イオン形成剤、貴金属イオン及び還元剤をその水溶液に注入することにより生成された、錯イオン形成剤、貴金属イオン及び還元剤を含むその水溶液を、構造部材の還元除染が実施されたその表面に接触させ、その表面に貴金属を付着させるステップを有するので、原子力プラントの構造部材の表面の化学除染及びその表面への貴金属の付着に要する時間をさらに短縮することができる。還元剤の使用は、構造部材の表面への貴金属の付着効率を増大させるため、その施工時間のさらなる短縮に貢献する。

【0022】

特に、第1期間及び第2期間の少なくとも一つの期間において、錯イオン形成剤をその水溶液に注入するため、化学除染により配管系の内面に存在する酸化被膜の溶解によって生じたFe(III)イオンが注入された錯イオン形成剤と反応し、Fe(III)イオンと錯イオン形成剤との錯イオンが生成される。この結果、配管系の内面に貴金属を付着させるために、貴金属イオン及び還元剤が錯イオン形成剤を含む還元除染剤の水溶液に注入されたとき、この水溶液のpHが注入された還元剤の作用により上昇したとしても、還元除染剤の水溶液内のFe(III)イオンが水酸化鉄及びマグネタイトになって析出することを著しく抑制することができる。この結果、還元除染剤の水溶液に含まれている貴金属イオンが配管系の内面に吸着されて還元剤の作用によって貴金属として配管系の内面に付着する量が著しく増大する。

【0023】

好ましくは、錯イオン形成剤は、貴金属イオンを含む薬剤を注入する前にその水溶液に注入することが望ましい。

【0024】

好ましくは、錯イオン形成剤、及び貴金属イオンを含む薬剤を還元除染剤の水溶液に注入する前に錯イオン形成剤、及び貴金属イオンを含む薬剤を混合して生成される、錯イオン形成剤及び貴金属イオンを含む錯イオンを、錯イオン形成剤、貴金属イオンを含む薬剤及び還元剤と共に含んでいる、還元除染剤の水溶液を、構造部材の還元除染が実施されたその表面に接触させることが望ましい。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、原子力プラントの構造部材の表面の化学除染及びその表面への貴金属の付着に要する時間をさらに短縮することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0026】

【図1】本発明の好適な一実施例である、沸騰水型原子力発電プラントの再循環系配管に適用される実施例1の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法の手順を示すフローチャートである。

【図2】実施例1の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を実施する際に用いられる貴金属注入装置を沸騰水型原子力発電プラントの再循環系配管に接続した状態を示す説明図である。

【図3】図2に示す貴金属注入装置の詳細構成図である。

【図4】未処理試験片及び白金付着試験片のそれぞれへの放射性核種（コバルト-60）の付着状態を示す説明図である。

20

【図5】白金付着量の、処理溶液に含まれる NH_3 濃度の依存性を示す説明図である。

【図6】錯イオン形成剤の有無及び錯イオン形成剤の注入形態による白金付着量の変化を示す説明図である。

【図7】本発明の他の好適な実施例である、沸騰水型原子力発電プラントの再循環系配管に適用される実施例2の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法の手順を示すフローチャートである。

【図8】実施例2の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法に用いられる貴金属注入装置の詳細構成図である。

【図9】本発明の他の好適な実施例である、沸騰水型原子力発電プラントの再循環系配管に適用される実施例3の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法の手順を示すフローチャートである。

30

【図10】実施例3の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法に用いられる貴金属注入装置の詳細構成図である。

【図11】本発明の他の好適な実施例である、沸騰水型原子力発電プラントの再循環系配管に適用される実施例4の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法の手順を示すフローチャートである。

【図12】実施例4の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法に用いられる貴金属注入装置の詳細構成図である。

【図13】図12に示す白金付着量測定装置の循環配管への取り付け状態を示す説明図である。

40

【図14】図13に示す水晶振動子電極装置の詳細縦断面図である。

【図15】本発明の他の実施例である、沸騰水型原子力発電プラントの再循環系配管に適用される実施例5の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法に用いられる貴金属注入装置の詳細構成図である。

【図16】本発明の他の実施例である、沸騰水型原子力発電プラントの再循環系配管に適用される実施例6の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を実施する際に用いられる貴金属注入装置を沸騰水型原子力発電プラントの浄化系配管に接続した状態を示す説明図である。

【図17】本発明の他の実施例である、沸騰水型原子力発電プラントの再循環系配管に適用される実施例7の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法の手順を示すフローチャートである。

50

ャートである。

【図１８】本発明の他の実施例である、沸騰水型原子力発電プラントの再循環系配管に適用される実施例８の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法の手順を示すフローチャートである。

【図１９】本発明の他の実施例である、沸騰水型原子力発電プラントの再循環系配管に適用される実施例９の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法の手順を示すフローチャートである。

【図２０】実施例９の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を実施する際に用いられる貴金属注入装置の詳細構成図である。

【図２１】本発明の他の実施例である、沸騰水型原子力発電プラントの再循環系配管に適用される実施例１０の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を実施する際に用いられる貴金属注入装置の詳細構成図である。

【図２２】本発明の他の実施例である、沸騰水型原子力発電プラントの再循環系配管に適用される実施例１１の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法の手順を示すフローチャートである。

【図２３】実施例１１の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を実施する際に用いられる貴金属注入装置の詳細構成図である。

【発明を実施するための形態】

【００２７】

発明者らは、原子力プラントの構造部材の表面における、Ｃｏ－６０を取り込み易い酸化被膜の形成について詳細に検討した。この結果、発明者らは、原子力プラントの運転中において原子力プラントの構造部材の炉水に接触する表面に酸化皮膜が形成された後、原子炉压力容器内の炉水への白金注入によりその酸化皮膜の表面に白金が付着すると、この付着した白金によりその酸化皮膜の組成が変化してＣｏ－６０を取り込み易い酸化皮膜に変化することを突き止めた。また、構造部材の、酸化皮膜が形成されていない金属の表面に、酸化皮膜形成前に白金を付着させると、炉水の模擬水を接触させてその金属の表面に酸化皮膜を形成させても、この酸化皮膜へのＣｏ－６０を取り込みが抑制され、結果的に、原子力プラントの構造部材の炉水に接触する表面におけるＣｏ－６０の付着量を抑制できることが分かった。つまり、原子力プラントの構造部材の母材表面に酸化皮膜が形成されていない状態でその構造部材の表面を強還元環境に曝すことで、構造部材の母材から溶出したＦｅイオンの構造部材表面の酸化によるＦｅ酸化物の析出を抑え、酸化物中に取り込まれるＣｏ－６０の構造部材表面への付着を抑制するだけでなく、構造部材の応力腐食割れの進展を抑制することができる。

【００２８】

沸騰水型原子力プラントでは、ステンレス鋼製の構造部材（例えば、再循環系配管等）が使用されており、このステンレス鋼製の構造部材を模擬したステンレス鋼製の試験片を用いて以下の検討を行った。

【００２９】

発明者らは、ステンレス試験片を研磨しただけの未処理試験片、及びこの未処理試験片を白金溶液に浸漬して白金を付着させて試験片（白金付着試験片）を、沸騰水型原子力プラントの原子炉压力容器内の炉水を模擬した、Ｃｏ－６０を含む２８０℃の高温水に浸漬し、それぞれの試験片に取り込まれたＣｏ－６０の量を測定した。この測定結果を図４に示す。その高温水は、約２００ppbの溶存酸素、約５０ppbの溶存水素、及び過酸化水素を含んでいる。図４に示された結果は、その高温水に浸漬した白金付着試験片の表面に形成された酸化皮膜へのＣｏ－６０の取り込みが、未処理試験片に比べて抑制されていることを示している。発明者らは、以上に述べた知見に基づいて、酸化皮膜が形成されていない状態で原子力プラントの構造部材の表面に白金を付着させ、その後、原子力プラントの運転を開始して定格出力条件での高温の炉水を構造部材に接触するようにすれば、構造部材の表面に形成される酸化皮膜への高温の炉水中のＣｏ－６０の取り込みが抑制されると共に、炉水に注入される水素及び構造部材の表面に付着した白金の作用によって、構

造部材の腐食電位が低下し、構造部材における応力腐食割れの発生及び進展を抑制することができる、と考えた。

【0030】

原子力プラントの構造部材の炉水と接触する表面に白金を付着させる従来の貴金属注入技術では、原子力プラントの起動から所定期間（例えば、3ヶ月程度）経過した後、白金が原子力プラントの運転中において炉水に注入される。貴金属が注入されるまでの間に構造部材の表面で酸化皮膜が成長し、白金の注入によってこの酸化皮膜に白金が付着することで前述のような酸化皮膜の組成変化が生じ、その際にC o - 6 0が酸化皮膜に取り込まれてしまうのである。

【0031】

そこで、発明者らは、原子力プラントが起動してから白金を注入するまでの間に形成されるC o - 6 0を取り込み易い酸化皮膜を構造部材の炉水と接触する表面に形成させない方法について種々検討した。この結果、構造部材に形成された酸化皮膜を除去するために原子力プラントが停止している間に実施される化学除染の期間内で、構造部材の、酸化皮膜が除去された表面に白金を付着させることにより、原子力プラントの運転後に構造部材の表面に形成される酸化皮膜へのC o - 6 0の取り込みが、白金を付着しない場合に比べて抑制されることが分かった。

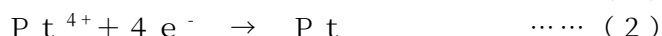
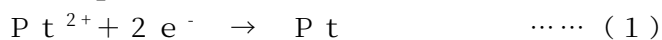
【0032】

発明者らは、原子力プラントの起動前の原子力プラントの停止中で化学除染を実施している間に白金を原子力プラントの構造部材の表面に付着できる技術について検討を行った。この検討の一環として、発明者らが原子炉压力容器内の炉水に白金を注入して原子力プラントの構造部材の表面に白金粒子を付着させる従来の貴金属注入を検討したところ、炉水に含まれる白金イオンが原子力プラントの構造部材の表面で還元されてその構造部材の表面に白金として付着されることが分かった。さらに、100℃以下の低温においても白金イオンを還元できる方法についても、発明者らは検討した。この検討の結果、還元除染液に含まれる還元除染剤（例えば、シュウ酸）の一部を分解した後、白金イオンを含む薬剤及び還元剤を添加した還元除染液を原子力プラントの構造部材の表面に接触させることにより、その表面への白金粒子の付着（または白金皮膜の形成）が実現できることが分かった。また、還元剤を用いて効率的に白金イオンを還元することにより、原子力プラントの運転中に行われる従来の貴金属注入よりも、白金が原子力プラントの構造部材の表面に効率良く付着することを突き止めた。また、還元剤の使用は、特開2006-38483号公報及び特開平10-186085号公報のそれぞれに記載された貴金属の付着処理よりも、白金が原子力プラントの構造部材の表面に効率良く付着すると共に、白金の付着に要する時間を短縮することができる。

【0033】

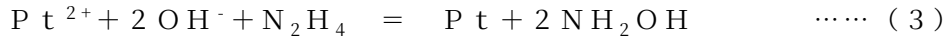
発明者らは、以上の検討により得られた知見を考慮し、化学除染の一工程である還元除染剤の分解工程の間で、除染された構造部材の表面に効率良く白金を付着させる方法について検討した。その表面に白金を付着させるために還元除染剤の一部を分解処理した還元除染液に白金イオンを供給し、この白金イオンを還元して金属として構造部材の表面に析出させるため、還元剤をその還元除染液に供給する。白金イオン及び還元剤を含む還元除染液を構造部材の表面に接触させることにより、その表面において式（1）または式（2）の反応を生じさせ、その表面に白金粒子を付着させる、またはその表面に白金皮膜を形成させることができる。

【0034】



還元剤としては、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン及び尿素のいずれかを用いる。水と一緒に供給できる還元剤であれば使用可能であるが、白金は、元々、還元され易いため、還元作用があまり強くないヒドラジンが好適である。ヒドラジンを用いた場合の白金イオンの還元反応は、例えば、式（3）のようにあらわされる。

【0035】



還元除染工程で使用される還元除染液は、例えば、シュウ酸濃度が2000ppmでヒドラジン濃度が600ppmであるpH2.5の水溶液である。還元除染工程では、還元除染液であるこの水溶液のシュウ酸（還元除染剤）の作用により、構造部材の表面の酸化皮膜を溶解してその表面から酸化皮膜を除去している。酸化皮膜の溶解中は、還元除染液のシュウ酸濃度が高くて還元除染液のpHも2.5以下と低いため、構造部材の表面も極僅かながら溶解しているので、構造部材の表面への白金付着にふさわしい条件になっていない。

【0036】

10

化学除染の工程における白金イオンの注入時期は、浄化工程が終了した後であれば、還元除染剤の分解工程でのシュウ酸及びヒドラジンの分解及び浄化工程でのシュウ酸の除去が実施されてシュウ酸濃度が著しく低下した水溶液中の不純物の影響を考慮する必要が無いために好都合であるが、浄化工程の終了を待たねばならず、化学除染の全工程に要する時間短縮の観点からは好ましくはない。このため、発明者らは、還元除染剤の分解工程及び浄化工程を含む、還元除染工程終了後の時期において、貴金属、例えば、白金イオンを注入する時点について検討した。

【0037】

化学除染では、還元除染剤として主にシュウ酸を用いて酸化皮膜を溶解し、溶解した酸化皮膜の金属元素成分はカチオン交換樹脂で除去される。還元除染終了後、還元除染液に含まれるシュウ酸は、過酸化水素及び触媒を用いて水と二酸化炭素に分解されて除去される。還元除染液に含まれるpH調整剤であるヒドラジンは、過酸化水素及び触媒の作用によって水と窒素に分解される。

20

【0038】

発明者らは、シュウ酸の分解によってpHが上昇し、構造部材が溶解しなくなるpH4以上の還元除染液に白金イオンを注入すれば良いと考えた。シュウ酸濃度が2000ppmでヒドラジン濃度が600ppmであるpH2.5の水溶液を還元除染に用いた場合には、pHが4に上昇したとき、pH4のその水溶液に含まれるシュウ酸濃度は50ppmであり、ヒドラジンは完全に分解されてその水溶液には含まれていない。これは、シュウ酸に比べてヒドラジンは非常に分解し易いからである。このため白金イオンを注入する時期は還元剤の分解が開始されpHが上昇して構造材が溶解しなくなるpH4以上になってから以降が良いと考えられる。

30

【0039】

発明者らは、白金注入を実施した場合におけるステンレス鋼製の試験片の表面への白金付着量（従来法）、及び白金イオンを含む第1薬剤及び還元剤を含む第2薬剤を純水に添加して生成した処理水溶液をステンレス鋼製の試験片の表面に接触させた場合におけるその試験片の表面への白金付着量を調べた。後者の第1薬剤及び第2薬剤を含む処理水溶液を用いた場合における白金付着量は、従来法における白金付着量の約9倍になった。また、処理水溶液の白金濃度を低下させたときには、白金粒子がステンレス鋼製の試験片の表面に付着することを確認した。

40

【0040】

さらに、発明者らは、化学除染中、すなわち、化学除染の、還元除染工程終了後における還元除染剤の分解工程において、原子力プラントの構造部材を模擬したステンレス鋼製の試験片の表面に白金粒子を付着できるかを確認する実験を行った。この実験においては、還元除染工程終了後における還元除染剤の分解工程での還元除染剤の分解途中の還元除染液を模擬した水溶液（模擬還元除染液）が用いられた。この模擬還元除染液は、還元除染剤であるシュウ酸の濃度が50ppmであってヒドラジンが含まれていないpH4のシュウ酸水溶液である。

【0041】

シュウ酸濃度が50ppmの、模擬還元除染液であるシュウ酸水溶液に、白金イオンを

50

含む第1薬剤及び還元剤（例えば、ヒドラジンを含む第2薬剤）を純水に添加して生成した水溶液を混合し、この混合液にステンレス鋼製の試験片を浸漬させた。白金イオンを含む第1薬剤及びヒドラジンを純水に添加して生成した水溶液の白金濃度は100ppbであり、ステンレス鋼製の試験片を浸漬させた混合液の温度は90℃である。具体的には、シュウ酸を含む混合液は、シュウ酸50ppmを含む水溶液に白金を100ppbとなるように添加し、その後、ヒドラジンを300ppmとなるようにさらに添加して生成された。このシュウ酸を含む混合液のpHは4である。この混合液に上記のステンレス鋼製の試験片を浸漬してから20分経過した後、試験片を混合液から取り出した。そして、試験片表面における白金の付着状態を観察し、試験片表面における白金付着量を求めた。また、1リットルの純水に白金濃度が100ppbとなるようにPt溶液を添加し、その後、ヒドラジンを300ppmとなるようにさらに添加して生成された水溶液に、20分間、ステンレス鋼製の試験片を浸漬した。上記と同様に、ステンレス鋼製の試験片をその水溶液から取り出して試験片表面の白金付着量を求めた。

10

【0042】

この結果、白金イオンを含む第1薬剤及びヒドラジンを純水に添加して生成した上記水溶液をステンレス鋼製の試験片の表面に接触させた場合と同様に、混合液から取り出した試験片の表面には、白金粒子が均一に分散して緻密に付着していた。上記したように模擬還元除染液と処理液の混合液（シュウ酸、白金イオン及び還元剤であるヒドラジンを含む水溶液）に浸漬した試験片の表面における白金の付着量は、白金イオンを含む第1薬剤及びヒドラジンを純水に添加して生成した水溶液に浸漬したステンレス鋼製の試験片表面における白金付着量とほぼ同じになった。

20

【0043】

貴金属注入により原子力プラントの構造部材の表面に付着させる貴金属としては、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム及びイリジウムのいずれかを用いてもよい。また、還元剤としては、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン及び尿素のいずれかを用いてもよい。

【0044】

還元除染液に含まれる還元除染剤であるシュウ酸が一部分解されたとき（例えば、還元除染液のpHが4に上昇したとき）、分解されていないシュウ酸以外に、シュウ酸よりも濃度が少ないが、陽イオン交換樹脂で除去しきれなかった鉄イオン及びクロムイオンがその還元除染液内にシュウ酸錯体の形で存在する場合がある。これらのシュウ酸錯体は、還元剤の添加による還元除染液のpHの上昇により分解し、鉄イオン及びクロムイオンが不純物として還元除染液中に存在するようになる。

30

【0045】

そこで、発明者らは、ステンレス鋼製の試験片への白金の付着に及ぼす還元除染液に含まれる不純物の影響を調べるため、浄化工程終了後の還元除染液を想定した純水と、浄化工程前の還元除染液を想定した濃度のシュウ酸、及びその1/10の濃度の鉄イオン及びクロムイオン（不純物）を含む水溶液をそれぞれ90℃に加熱し、加熱したその水溶液にステンレス鋼試験片を浸漬した後、その水溶液中の白金イオン濃度が1ppmになるように、ヘキサヒドロキソ白金酸ナトリウムをその水溶液に添加した。また、ヒドラジンの濃度が100ppmになるように、ヒドラジンをその水溶液にさらに添加した。ステンレス鋼製試験片を、ヘキサヒドロキソ白金酸ナトリウム及びヒドラジンを含むその水溶液に4時間浸漬させて、そのステンレス鋼製試験片に白金を付着させた。

40

【0046】

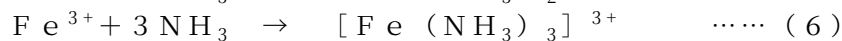
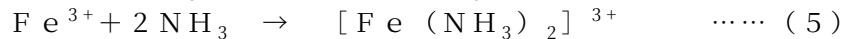
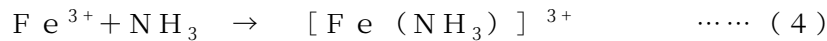
浸漬時間である4時間が経過したとき、その試験片を水溶液から取り出す。取り出した試験片を王水で溶解して白金濃度を測定し、ステンレス鋼製試験片への白金付着量を求めた。この結果、浄化工程後の還元除染液を模擬した純水では試験片への白金の付着を確認することができた。しかしながら、不純物（鉄イオン及びクロムイオン）を添加した、浄化工程の前の還元除染液を模擬したその水溶液では、ステンレス鋼製試験片への白金の付着がほとんど見られなかった。

50

【0047】

この違いは、不純物を添加したケースでは、鉄イオンが水酸化鉄及びマグネタイトとして水溶液中に析出したことに起因しており、この比表面積が大きい鉄の析出物に白金が付着してしまい、ステンレス鋼製試験片への付着が少なくなったと、発明者らは考えた。そこで、発明者らは、鉄イオンの析出を抑制する方法として、鉄イオンと錯イオンを形成する錯イオン形成剤をその水溶液に添加することにより、その水溶液中での鉄イオンの析出を抑える方法を検討した。ここでは、錯イオン形成剤として、アンモニアを用いた。鉄イオンとアンモニアは、式(4)から式(6)に示されたそれぞれの反応によって、鉄-アンモニア錯イオンを生成する。

【0048】



このように、鉄-アンモニア錯イオンが還元除染液である水溶液中に生成されると、還元剤であるヒドラジンが添加されてその水溶液のpHが8程度以上のアルカリ性になったとしても、その水溶液内で鉄イオンの析出が抑制される。しかし、生成されるシュウ酸錯体の量そのものが少ないときには、鉄イオンの析出を抑える錯イオン形成剤を還元除染液に添加しなくても、ステンレス鋼製の構造部材の炉水と接触する表面に、必要量の白金を付着させることができる。このような場合でも、錯イオン形成剤を還元除染液に添加することにより、還元除染液に含まれる白金イオンを、還元剤の助けをかりて、効率良く原子力プラントの構造部材の表面に付着させることができる。このため、構造部材の表面の化学除染及びその表面への貴金属の付着に要する時間をさらに短縮することができる。

【0049】

白金の付着に及ぼす還元除染液に含まれる不純物の影響を調べる試験に用いた、シュウ酸、ヘキサヒドロキソ白金酸ナトリウム、ヒドラジン及び不純物(鉄イオン及びクロムイオン)を含む上記の水溶液(模擬還元除染水溶液)に、錯イオン形成剤であるアンモニアを添加して、上記の不純物の影響を調べる試験と同様な試験を行った。アンモニアを添加することにより、鉄析出物の形成が抑制され、その水溶液は透明な状態を維持した。

【0050】

アンモニアを添加した上記の水溶液を用いた白金付着処理が終了した後におけるステンレス鋼製試験片への白金の付着量を、図5に示す。ステンレス鋼製試験片への白金の付着量が、アンモニアの添加によって、不純物を添加していないケースと同程度まで回復することが分かった。

【0051】

以上の試験結果に基づいて、化学除染の還元除染剤分解工程において還元除染液中にシュウ酸、鉄イオン及びクロムイオンが残留している場合であっても、還元除染液内での鉄イオンの析出を抑制する、アンモニアのような鉄イオンと錯イオンを形成する物質(錯イオン形成剤)を、還元除染液に添加することにより、白金イオンと還元剤(例えばヒドラジン)の働きで白金イオンを白金として構造部材の表面に付着させることができることを、発明者らは新たに見出した。錯イオン形成剤としては、還元剤(例えば、ヒドラジン)の添加により還元除染液のpHが増加した場合においても、錯イオンの形成によってFe(III)の溶解度を上昇させ、水酸化鉄及びマグネタイトの析出を抑制できる物質であれば良く、アンモニア、ヒドロキシルアミン等のモノアミン類、シアン化合物、尿素及びチオシアン化合物のうち少なくとも1つを用いる。

【0052】

発明者らは、還元除染剤の分解工程において還元除染剤の分解を開始した以降に原子力プラントの構造部材の炉水に接触する表面に貴金属粒子、例えば、白金粒子を付着させる条件について検討した。還元除染剤の分解を開始した後において、還元除染剤(例えば、シュウ酸)を含む還元除染液(還元除染剤水溶液)に、錯イオン形成剤、貴金属イオン(例えば、白金イオン)を含む薬剤及び還元剤を添加し、錯イオン形成剤、貴金属イオン、

10

20

30

40

50

還元剤、及び還元除染剤を含む水溶液を、原子力プラントの構造部材の炉水に接触する表面に接触させ、その表面に貴金属粒子を付着させるためには、その水溶液のpHを4.0以上にすることが必要である。その水溶液のpHの上限は9.0である。この結果、原子力プラントの構造部材の表面に貴金属粒子（例えば白金粒子）を付着させるためにその表面に接触させる、錯イオン形成剤、貴金属イオン、還元剤及び還元除染剤を含む水溶液のpHは、4.0～9.0の範囲にすることが望ましい。その水溶液のpHが4.0未満であるときは、還元除染液に含まれている還元除染剤の作用により、その構造部材の表面が溶解するため、貴金属粒子が構造部材の表面に付着しなくなる。

【0053】

錯イオン形成剤、白金イオンを含む薬剤、還元剤、及び還元除染剤を含む水溶液の温度を、60℃から100℃の範囲内に調節することが望ましい。その水溶液の温度が60℃よりも低くなると貴金属が原子力プラントの構造部材の表面に付着しにくくなり、所定量の貴金属がその表面に付着するまで長時間を要することになる。このため、錯イオン形成剤、白金イオンを含む薬剤、還元剤及び還元除染剤を含む水溶液の温度は60℃以上にすることにより、原子力プラントの構造部材の表面に短時間に貴金属を付着させることができ、原子力プラントの定期検査の他の工程に悪影響を与えることを避けることができる。また、その水溶液の温度が100℃よりも高くなると、その水溶液の沸騰を抑制するために水溶液を加圧しなければならない。このため、仮設備である貴金属注入装置に耐圧性が要求され、その装置が大型化する。したがって、その水溶液の温度が100℃よりも高くすることは好ましくない。

【0054】

さらに、発明者らは、錯イオン形成剤の注入形態の違いによる原子力プラントの構造部材表面への貴金属の付着量を調べた。具体的には、シュウ酸水溶液に含まれているシュウ酸の一部が分解されてpHが4に上昇したシュウ酸水溶液（シュウ酸濃度10ppm）にステンレス鋼製の試験片を浸漬させ、3つのケースでそれぞれの試験片の表面に付着する白金の量を実験により調べた。

【0055】

発明者らは、各ケースに対する実験を以下のように行った。第1のケースでは、1リットルの純水にシュウ酸を添加して生成された、シュウ酸濃度が10ppmであるpH4のシュウ酸水溶液を充填したビーカー内に、白金イオン濃度が100ppbになるように白金イオンを含む水溶液を添加し、さらに、還元剤であるヒドラジンの濃度が300ppmになるようにヒドラジン水溶液を添加し、その後、ビーカー内の、白金イオン及びヒドラジンを含むそのシュウ酸水溶液にステンレス鋼製の試験片を浸漬させた。このシュウ酸水溶液は、シュウ酸濃度の1/10の濃度の不純物（鉄イオン及びクロムイオン）を含んでいる。後述の第2及び第3のケースでも、シュウ酸水溶液は第1のケースと同じ濃度の不純物を含んでいる。第1のケースでは、白金イオンを含むそのシュウ酸水溶液は、錯イオン形成剤を含んでいない。第2のケースでは、第1のケースと同量の、シュウ酸濃度が10ppmであるpH4のシュウ酸水溶液をビーカー内に充填し、そのシュウ酸水溶液に、白金イオン濃度が100ppbになるように白金イオンを含む水溶液を添加し、さらに、錯イオン形成剤であるアンモニアの水溶液を、白金イオンを含む水溶液とは別にビーカー内のシュウ酸水溶液に添加した。このシュウ酸水溶液には、第1のケースと同様に、ヒドラジン濃度が300ppmになるようにヒドラジン水溶液を添加した。第2のケースでは、白金イオンを含む水溶液を添加し、さらに、錯イオン形成剤であるアンモニアの水溶液を別々にシュウ酸水溶液に添加している。そして、そのビーカー内の白金イオン、アンモニア及びヒドラジンを含むシュウ酸水溶液にステンレス鋼製の試験片を浸漬させた。さらに、第3のケースでは、第1のケースと同量の、シュウ酸濃度が10ppmであるpH4のシュウ酸水溶液をビーカー内に充填し、そのシュウ酸水溶液に、白金イオン及びアンモニアを含む水溶液を添加し、さらに、ヒドラジン濃度が300ppmになるようにヒドラジン水溶液を添加した。白金イオン、アンモニア及びヒドラジンを含む水溶液は、ビーカー内のシュウ酸水溶液の白金イオン濃度が100ppbになる量の白金イオンを含んでい

る。その第3のケースでも、ビーカー内の白金、アンモニア及びヒドラジンを含むシュウ酸水溶液にステンレス鋼製の試験片を浸漬させた。第1、第2及び第3のケースとも、ビーカー内のシュウ酸水溶液に、20分間、試験片を浸漬させた。

【0056】

上記の実験結果を図6に示す。第1のケースにおける試験片表面への白金の付着量は最も少なかった。錯イオン形成剤を含むシュウ酸水溶液に浸漬させた第2及び第3ケースにおける試験片への白金の付着量は増大した。しかしながら、これらのケースにおける試験片への白金の付着量に差が生じた。すなわち、白金イオン及びアンモニアが混ざっている水溶液を添加したシュウ酸水溶液に試験片を浸漬させた第3ケースにおける試験片への白金の付着量は、白金イオンを含む溶液とアンモニアの水溶液を別々に添加したシュウ酸水溶液に試験片を浸漬させた第2ケースにおける試験片への白金の付着量の2倍以上に著しく増大した。

10

【0057】

発明者らは、シュウ酸水溶液の白金濃度が同じであるにもかかわらず、第2ケースよりも第3ケースにおいて試験片への白金の付着量が増大する理由について検討した。この検討の結果、発明者らは、以下に述べる理由を見出した。

【0058】

第3のケースでは、ビーカー内のシュウ酸水溶液に白金イオンとアンモニアが混ざった水溶液を添加する。このため、シュウ酸水溶液に添加する前の白金イオンとアンモニアが混ざった水溶液は白金イオン及びアンモニアのそれぞれの濃度が高いので白金イオンとアンモニアが混ざった水溶液内で白金-アンモニア錯イオンが生成され易くなり、白金-アンモニア錯イオンを多量に含むその水溶液をビーカー内のシュウ酸水溶液に添加することができる。多量の白金-アンモニア錯イオンがシュウ酸水溶液に添加されるため、シュウ酸水溶液に含まれる不純物である鉄イオンが水酸化鉄及びマグネタイトとして析出したとしても、水酸化鉄及びマグネタイトに付着する白金が著しく減少する。したがって、シュウ酸水溶液に含まれる還元剤であるヒドラジンの作用により、白金-アンモニア錯イオンに含まれる白金イオンが、ヒドラジンの助けをかりて、第2ケースよりもさらに効率良く白金を試験片の表面に付着させることができる。それ故、第3のケースにおける試験片への白金の付着量が第2のケースにおける白金の付着量よりも著しく増加する。

20

【0059】

なお、後述の実施例1～8は第1のケースに該当し、後述の実施例9～11は第3のケースに該当する。

30

【0060】

以上に述べた検討結果を反映した、本発明の実施例を、以下に説明する。

【実施例1】

【0061】

本発明の好適な一実施例である実施例1の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を、図1、図2及び図3を用いて説明する。本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法は、沸騰水型原子力発電プラント（BWRプラント）の再循環系配管に適用される。本実施例では、貴金属である白金の注入は、BWRプラントの起動前の運転停止中に行われる。

40

【0062】

このBWRプラントの概略構成を、図2を用いて説明する。BWRプラントは、原子炉1、タービン3、復水器4、再循環系、原子炉浄化系及び給水系等を備えている。原子炉1は、炉心13を内蔵する原子炉圧力容器（以下、RPVという）12を有し、RPV12内に複数のジェットポンプ14を設置している。炉心13には多数の燃料集合体（図示せず）が装荷されている。燃料集合体は、核燃料物質で製造された複数の燃料ペレットが充填された複数の燃料棒を含んでいる。再循環系は、ステンレス鋼製の複数の再循環系配管22、及び再循環系配管22のそれぞれに設置された再循環ポンプ21を有する。給水系は、復水器4とRPV12を連絡する給水配管10に、復水ポンプ5、復水浄化装置（

50

例えば、復水脱塩器) 6、低压給水加熱器 8、給水ポンプ 7 及び高压給水加熱器 9 を、復水器 4 から R P V 1 2 に向って、この順に設置して構成されている。水素注入装置 2 8 が、復水器 4 と復水ポンプ 5 の間で給水配管 1 0 に接続されている。原子炉浄化系は、再循環系配管 2 2 と給水配管 1 0 を連絡する浄化系配管 2 0 に、浄化系ポンプ 2 4、再生熱交換器 2 5、非再生熱交換器 2 6 及び炉水浄化装置 2 7 をこの順に設置している。浄化系配管 2 0 は、再循環ポンプ 2 1 の上流で再循環系配管 2 2 に接続される。原子炉 1 は、原子炉建屋(図示せず)内に配置された原子炉格納容器 1 1 内に設置されている。

【0063】

R P V 1 2 内の冷却水(以下、炉水という)は、再循環ポンプ 2 1 で昇圧され、再循環系配管 2 2 を通ってジェットポンプ 1 4 内に噴射される。この噴射により、ジェットポンプ 1 4 のノズルの周囲に存在する炉水も、ジェットポンプ 1 4 内に吸引されて炉心 1 3 に供給される。炉心 1 3 に供給された炉水は燃料集合体の各燃料棒内の核燃料物質の核分裂で発生する熱によって加熱され、加熱された炉水の一部が蒸気になる。この蒸気は、R P V 1 2 内に設けられた気水分離器(図示せず)及び蒸気乾燥器(図示せず)にて水分が除去された後に、R P V 1 2 から主蒸気配管 2 を通ってタービン 3 に導かれ、タービン 3 を回転させる。タービン 3 に連結された発電機(図示せず)が回転し、電力が発生する。

10

【0064】

タービン 3 から排出された蒸気は、復水器 4 で凝縮されて水になる。この水は、給水として、給水配管 1 0 を通り R P V 1 2 内に供給される。給水配管 1 0 を流れる給水は、復水ポンプ 5 で昇圧され、復水浄化装置 6 で不純物が除去され、給水ポンプ 7 でさらに昇圧される。給水は、低压給水加熱器 8 及び高压給水加熱器 9 で加熱されて R P V 1 2 内に導かれる。抽気配管 1 5 によりタービン 3 から抽気された抽気蒸気が、低压給水加熱器 8 及び高压給水加熱器 9 にそれぞれ供給され、給水を加熱する。

20

【0065】

給水として炉心に持ち込まれた水は、核燃料物質の核分裂に伴って発生する放射線の照射を受けて放射線分解され、過酸化水素及び酸素などの酸化性化学種を生成する。この酸化性化学種によって、炉水と接触する、B W R プラントの構造部材(例えば、再循環系配管 2 2)の腐食電位が上昇する。構造部材の腐食電位の増大は、この構造部材の応力腐食割れの要因となる。このため、応力腐食割れに対する環境緩和対策として、水素が、給水配管 1 0 内を流れる給水に水素注入装置 2 8 から注入され、R P V 1 2 内の炉水に注入される。この注入された水素を炉水中の酸化性化学種(例えば、溶存酸素)と反応させることにより、炉水中の酸化性化学種の濃度を低減させて構造部材の腐食電位を低下させることが行われている。炉水に水素を注入しながら行う B W R プラントの運転を水素注入水質運転(HWC:Hydrogen Water Chemistry)と呼び、その水素注入を行わない B W R プラントの運転を通常水質運転(NWC:Normal Water Chemistry)と呼んでいる。

30

【0066】

再循環系配管 2 2 内を流れる冷却水の一部は、浄化系ポンプ 2 4 の駆動によって原子炉浄化系の浄化系配管 2 0 内に流入し、再生熱交換器 2 5 及び非再生熱交換器 2 6 で冷却された後、炉水浄化装置 2 7 で浄化される。浄化された冷却水は、再生熱交換器 2 5 で加熱されて浄化系配管 2 0 及び給水配管 1 0 を経て R P V 1 2 内に戻される。

40

【0067】

B W R プラントは、1つの運転サイクルでの運転が終了した後に停止される。この運転停止後に、炉心 1 3 に装荷されている燃料集合体の一部が使用済燃料集合体として取り出され、燃焼度 0 G W d / t の新しい燃料集合体が炉心 1 3 に装荷される。この燃料交換が終了した後、B W R プラントが再度起動される。燃料交換のために B W R プラントが停止されている期間を利用して、B W R プラントの保守点検が行われる。

【0068】

B W R プラントの保守点検の期間中において、R P V 1 2 に接続された配管系(例えば、再循環系配管 2 2 及び浄化系配管 2 0 等)の、炉水と接触するする内面への白金の付着処理が行われる。この白金の付着処理には、仮設の設備である貴金属注入装置 3 0 が用い

50

られる。貴金属注入装置 30 の循環配管 35 の両端部が、BWR プラントの運転が停止された後、貴金属付着対象物である、例えば、再循環系配管 22 に接続される。再循環系配管 22 は BWR プラントの構造部材の一つである。貴金属注入装置 30 は、再循環系配管 22 の内面への貴金属（例えば、白金）の付着処理が終了した後で BWR プラントの運転開始前に再循環系配管 22 から取り外される。貴金属注入装置 30 は、BWR プラントの運転が停止されている期間において、BWR プラントの運転中において構造部材の表面に形成された放射性核種を含む酸化皮膜の溶解除去、還元除染液に含まれる還元除染剤の分解、化学除染後の構造部材の表面への貴金属の付着、及び貴金属付着の際に還元除染液に添加した薬剤（還元剤及び錯イオン形成剤）の除去の各処理に用いられる。

【0069】

10

本実施例では、貴金属付着対象物として再循環系配管 22 を選択したが、給水系、冷却材浄化系、及び補機冷却水系の各配管を貴金属付着対象物にする場合には、該当する貴金属付着対象物の配管系に循環配管 35 を接続する。

【0070】

貴金属注入装置 30 の詳細な構成を、図 3 を用いて説明する。貴金属注入装置 30 は、サージタンク 31、循環ポンプ 33、29、加熱器 32、循環配管 35、エゼクタ 37、白金イオン注入装置 39、還元剤注入装置 44、錯イオン形成剤注入装置 49、酸化剤供給装置 54、カチオン交換樹脂塔 66、混床樹脂塔 69 及び分解装置 77 を備えている。

【0071】

開閉弁 59、循環ポンプ 29、弁 60、61 及び 62、サージタンク 31、循環ポンプ 33、弁 34 及び開閉弁 36 が、上流よりこの順に循環配管 35 に設けられている。弁 60 をバイパスする配管 65 が循環配管 35 に接続され、冷却器 63 及び弁 64 が配管 65 に設置される。両端が循環配管 35 に接続されて弁 61 をバイパスする配管 68 に、カチオン交換樹脂塔 66 及び弁 67 が設置される。両端が配管 68 に接続されてカチオン交換樹脂塔 66 及び弁 67 をバイパスする配管 71 に、混床樹脂塔 69 及び弁 70 が設置される。カチオン交換樹脂塔 66 は陽イオン交換樹脂を充填しており、混床樹脂塔 69 は陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂を充填している。

20

【0072】

弁 72 及び分解装置 77 が設置される配管 73 が弁 62 をバイパスして循環配管 35 に接続される。分解装置 77 は、内部に、例えば、ルテニウムを活性炭の表面に添着した活性炭触媒を充填している。サージタンク 31 が弁 62 と循環ポンプ 33 の間で循環配管 35 に設置される。加熱器 32 がサージタンク 31 内に配置される。弁 38 及びエゼクタ 37 が設けられる配管 74 が、弁 34 と循環ポンプ 33 の間で循環配管 35 に接続され、さらに、サージタンク 31 に接続されている。再循環系配管 22 の内面の汚染物を酸化溶解するために用いる過マンガン酸カリウム（酸化除染剤）、さらには再循環系配管 22 の内面の汚染物を還元溶解するために用いるシュウ酸（還元除染剤）をサージタンク 31 内に供給するためのホッパ（図示せず）がエゼクタ 37 に設けられている。

30

【0073】

白金イオン注入装置 39 が、薬液タンク 40、注入ポンプ 41 及び注入配管 43 を有する。薬液タンク 40 は、注入ポンプ 41 及び弁 42 を有する注入配管 43 によって循環配管 35 に接続される。白金錯体を水に溶解して調製した白金イオンを含む薬剤（第 1 薬剤）が、薬液タンク 40 内に充填されている。白金錯体としては、例えば、ヘキサヒドロキソ白金酸ナトリウム水和物（ $\text{Na}_2 [\text{Pt} (\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）を用いる。

40

【0074】

還元剤注入装置 44 が、薬液タンク 45、注入ポンプ 46 及び注入配管 48 を有する。薬液タンク 45 は、注入ポンプ 46 及び弁 47 を有する注入配管 48 によって循環配管 35 に接続される。還元剤であるヒドラジンが薬液タンク 45 内に充填される。

【0075】

錯イオン形成剤注入装置 49 が、薬液タンク 50、注入ポンプ 51 及び注入配管 53 を有する。薬液タンク 50 は、注入ポンプ 51 及び弁 52 を有する注入配管 53 によって循

50

環配管 35 に接続される。錯イオン形成剤であるアンモニア水が薬液タンク 50 内に充填される。

【0076】

酸化剤供給装置 54 が、薬液タンク 55、供給ポンプ 56 及び供給配管 58 を有する。薬液タンク 55 は、供給ポンプ 56 及び弁 57 を有する供給配管 58 によって分解装置 77 より上流で配管 73 に接続される。酸化剤である過酸化水素が薬液タンク 55 内に充填される。酸化剤としては、オゾン、または酸素を溶解した水を用いてもよい。

【0077】

pH 計 75 が、注入配管 48 と循環配管 35 の接続点よりも下流で循環配管 35 に取り付けられる。導電率計 101 が、注入配管 53 と循環配管 35 の接続点と弁 34 の間で循環配管 35 に取り付けられる。

10

【0078】

弁 80 を設けた配管 76 の両端部が、pH 計 75 と開閉弁 36 の間に存在する循環配管 35、及び開閉弁 59 と循環ポンプ 29 の間に存在する循環配管 35 にそれぞれ接続される。

【0079】

本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を、図 1 を用いて詳細に説明する。本実施例では、貴金属の一種である白金がステンレス鋼製の再循環系配管の内面に付着される。この白金付着は、化学除染の還元除染の終了後における還元剤の分解工程の途中で行われる。本実施例で行われる化学除染は、ステンレス鋼製の再循環系配管を対象に行われるため、酸化除染液による酸化除染工程及び酸化除染剤分解工程を含んでおり、これらの工程以外に、還元除染液による還元除染工程、還元除染剤分解工程及び浄化工程を含んでいる。貴金属注入装置 30 を用いて行われる図 1 に示す手順は、白金の、その構造部材の表面への付着工程だけでなく、その構造部材の表面の化学除染、白金の付着に用いた処理液に含まれる還元剤（例えば、ヒドラジン）の分解、及び錯イオン形成剤の除去の各工程を含んでいる。

20

【0080】

まず、貴金属注入装置 30 を貴金属付着対象物の配管系に接続する（ステップ S1）。BWR プラントの運転が停止されているときに、例えば、再循環系配管 22 に接続されている浄化系配管 20 に設置されている弁 23 のボンネットを開放して浄化系ポンプ 24 側を封鎖する。循環配管 35 の一端が弁 23 のフランジに接続される。これにより、循環配管 35 の一端が再循環ポンプ 21 の上流で再循環系配管 22 に接続される。他方、再循環ポンプ 21 の下流側で再循環系配管 22 に接続されたドレン配管または計装配管などの枝管を切り離し、その切り離された枝管に、循環配管 35 の他端を接続する。循環配管 35 の両端が再循環系配管 22 に接続され、再循環系配管 22 及び循環配管 35 を含む閉ループが形成される。再循環系配管 22 の両端部における RPV12 内での各開口部は、後述する酸化除染液、還元除染液、及び白金イオン、ヒドラジン及びシュウ酸を含む水溶液が RPV12 内に流入しないように、プラグ（図示せず）でそれぞれ封鎖される。

30

【0081】

貴金属付着対象物に対して化学除染における酸化除染及び還元除染を実施する（ステップ S2）。運転を経験した BWR プラントでは、RPV12 内の炉水と接触する、配管系の内面に、放射性核種を含む酸化皮膜が形成されている。このため、白金をその配管系の内面に付着させる前に、放射性核種を除去することが好ましい。皮膜形成対象物の配管系への白金の付着は、その配管系内面の放射性核種の付着抑制及び応力腐食割れ抑制を目的とするものであるが、事前にその酸化皮膜を除去することは、形成される白金付着物が放射性核種を取り込んだ酸化皮膜を覆うことを防ぎ、配管系の線量を低減させることになる。本実施例では、配管系の内面に形成された、放射性核種を取り込んだ酸化皮膜の除去が、化学除染により行われる。

40

【0082】

ステップ S2 以降で適用する化学除染は、公知の方法（特開 2000-105295 号

50

公報参照)である。化学除染等に用いられる水が、サージタンク31に充填されている。弁36, 34, 62, 61, 60及び59をそれぞれ開き、他の弁を閉じた状態で、循環ポンプ29及び33を駆動する。サージタンク31内で加熱器32により加熱された水が、循環配管35及び再循環系配管22によって形成される閉ループ内を循環する。循環する水の温度は、加熱器32により90℃に調節される。必要量の過マンガン酸カリウムは、エゼクタ37を通して水が流れる配管74内に供給され、サージタンク31に導かれ、過マンガン酸カリウム水溶液(酸化除染液)を生成する。この酸化除染液は、サージタンク31から循環配管35を経て再循環系配管22内に供給され、再循環系配管22の内面に形成されている酸化皮膜などの汚染物(放射性核種を含む)を溶解する(酸化除染工程)。

10

【0083】

酸化除染が終了した後、エゼクタ37から配管74内に供給されるシュウ酸をサージタンク31内に注入する。このシュウ酸によって酸化除染液に含まれている過マンガン酸カリウムが分解される(酸化除染剤分解工程)。その後、シュウ酸の供給によりサージタンク31内で生成され、ヒドラジンによりpHが調節されたシュウ酸水溶液(還元除染液)は、循環配管35から再循環系配管22内に供給され、再循環系配管22の内面に付着している腐食生成物(放射性核種を含む)の還元溶解を行う(還元除染工程)。薬液タンク45内のヒドラジンは、還元剤注入装置44において弁47を開き、注入ポンプ46を駆動することにより、注入配管48を通して循環配管35内に注入される。pH計75で測定されたシュウ酸水溶液のpH値に基づいて注入ポンプ46(または弁47の開度)を制御してヒドラジン注入量を調節することにより、再循環系配管22に供給されるシュウ酸水溶液のpHが2.5に調節される。本実施例では、再循環系配管22の内面に白金を付着させるときに用いられる還元剤であるヒドラジンが、還元除染工程でシュウ酸水溶液のpH調整剤として利用される。再循環系配管22に供給されるシュウ酸水溶液のシュウ酸濃度が2000ppmであり、シュウ酸水溶液のpHは2.5である。再循環系配管22の内面に付着している、放射性核種を含む腐食生成物が、そのシュウ酸水溶液に含まれたシュウ酸によって溶解され除去される。

20

【0084】

放射性核種及び腐食生成物が溶解しているシュウ酸水溶液が、再循環系配管22から循環配管35に排出される。弁67を開いて弁61の開度を調節することにより、循環配管35に排出されたシュウ酸水溶液の一部が、配管68を通して、カチオン交換樹脂塔66に導かれる。シュウ酸水溶液に含まれた放射性核種の金属陽イオン等の金属陽イオンは、カチオン交換樹脂塔66内の陽イオン交換樹脂に吸着されて除去される。カチオン交換樹脂塔66から排出されたシュウ酸水溶液及び弁61を通過したシュウ酸水溶液は、循環配管35から再循環系配管22内に再び供給される。このように、シュウ酸水溶液は、循環配管35及び再循環系配管22を含む閉ループ内を循環しながら、再循環系配管22の内面の還元除染を行う。

30

【0085】

還元除染剤分解工程が実施される(ステップS3)。この還元除染剤分解工程は、還元除染剤及びpH調整剤の分解工程(ステップS3a)及び還元除染剤及び還元剤の分解工程(ステップS3c)を含んでいる。

40

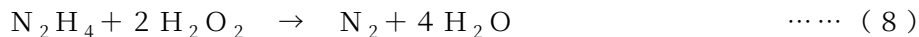
【0086】

ステップS2における還元除染が終了した後、ステップS3aが以下のように実施される。ステップS3aでは、還元除染液に含まれる還元除染剤(シュウ酸)の一部が分解される(ステップS3b)。注入ポンプ46の駆動を停止して弁47を全閉にし、薬液タンク45から循環配管35へのpH調整剤であるヒドラジンの注入を停止する。さらに、弁72を開いて弁62の開度を調整して循環配管35内を流れるシュウ酸水溶液の一部を分解装置77に供給する。このシュウ酸水溶液に含まれるシュウ酸及びヒドラジンは、供給ポンプ56の駆動により薬液タンク55から供給配管58を通して分解装置77に導かれた過酸化水素、及び分解装置77内の活性炭触媒の作用によって分解される。シュウ酸及

50

びヒドラジンの分解装置 77 内での分解は、シュウ酸水溶液を再循環系配管 22 及び循環配管 35 により形成される閉ループ内を循環させながら行われる。過酸化水素によるシュウ酸及びヒドラジンの活性炭触媒上での分解反応は、式 (7) 及び式 (8) で表される。

【0087】



シュウ酸水溶液に含まれるシュウ酸の分解により、シュウ酸水溶液の pH は徐々に大きくなる。pH 計 75 で測定したシュウ酸水溶液の pH が、例えば、約 4.5 になったとき、供給ポンプ 56 を停止し、弁 62 を全開にし、弁 57, 72 を全閉にする。これにより、シュウ酸水溶液に含まれるシュウ酸の分解が停止され、ステップ S3b の工程が終了する。ヒドラジンは分解され易いので、ステップ S3b の工程におけるシュウ酸の分解により pH が 4 になったシュウ酸水溶液は、ヒドラジンを含んでいない。さらに、弁 67 を閉じてシュウ酸水溶液のカチオン交換樹脂塔 66 への供給を停止する。なお、pH 4.5 のシュウ酸水溶液は、シュウ酸濃度が約 20 ppm であり、ヒドラジンが存在していない。

【0088】

シュウ酸の一部の分解が終了したとき、例えば、シュウ酸濃度が約 20 ppm になったとき、シュウ酸水溶液は、シュウ酸、及びシュウ酸によって溶解された酸化被膜成分である Fe (III) イオン及び Cr (III) イオンを含んでいる。シュウ酸濃度が約 20 ppm であるシュウ酸水溶液は、Fe (III) イオン及び Cr (III) イオンを 2 ppm 含んでいる。BWR プラントの構造部材の表面に白金を付着させるために、シュウ酸濃度が約 20 ppm であるシュウ酸水溶液に白金イオン及び還元剤であるヒドラジンを注入すると、ヒドラジンの注入によるシュウ酸水溶液の pH の上昇の度合いによっては、Fe (III) イオンが水酸化鉄やマグネタイトを形成してその水溶液中に析出する可能性がある。水酸化鉄やマグネタイトが析出した場合には、析出した水酸化鉄やマグネタイトに注入した白金イオンが白金として付着してしまうために、還元除染された構造物表面への白金の付着量が減少することが、前述したように、発明者らの検討により分かった。還元除染された構造物表面への白金付着量の減少を抑制するために、発明者らは、Fe (III) イオンと錯イオンを形成する錯イオン形成剤、例えば、アンモニアを、後述するように、シュウ酸濃度が約 20 ppm であるシュウ酸水溶液に添加することにした。

【0089】

錯イオン形成剤を注入する (ステップ S4)。シュウ酸の一부분解により、還元除染液の pH が約 4.5 になったとき、錯イオン形成剤注入装置 49 から循環配管 35 内に錯イオン形成剤であるアンモニアを含むアンモニア水が注入される。弁 52 を開いて注入ポンプ 51 を駆動すると、薬液タンク 50 内のアンモニア水が、注入配管 53 を通して循環配管 35 内に注入される。アンモニア水の注入前に、注入されたアンモニア水がイオン交換樹脂で除去されるのを防ぐために、弁 61 を開にして弁 67 及び弁 70 を閉にする。シュウ酸濃度が約 20 ppm のシュウ酸水溶液では、このシュウ酸水溶液のアンモニアの濃度が約 20 ppm になるように、アンモニア水が注入される。シュウ酸水溶液のアンモニア濃度は、このシュウ酸水溶液の Fe (III) イオンの濃度よりも高くする必要がある。しかし、アンモニア濃度があまり高いと、廃液処理に要する時間が長くなるので、例えば、シュウ酸溶液の Fe (III) イオンの濃度が 2 ppm であるときには、シュウ酸水溶液のアンモニア濃度が 20 ppm になるように、アンモニアが注入される。

【0090】

ステップ S4 におけるアンモニアの注入は、例えば、以下のように行う。予め、注入開始直後の循環配管 35 の注入点でのアンモニア濃度が設定濃度になるように、アンモニア水の循環配管 35 への注入速度を計算し、さらに、循環配管 35 内を流れるシュウ酸水溶液内のアンモニアを設定濃度にするのに必要な、薬液タンク 50 に充填するアンモニア水の量を計算し、計算されたアンモニア水の量を薬液タンク 50 に充填する。計算されたアンモニア水の注入速度に合わせて注入ポンプ 51 の回転速度を制御し、薬液タンク 50 内のアンモニア水がなくなったときに、注入ポンプ 51 を停止し、薬液タンク 50 から循環

配管 3 5 へのアンモニア水の注入を停止する。

【0091】

この結果、Fe (III) イオン及びアンモニアが、循環配管 3 5 内を流れるシュウ酸水溶液内に共存することになる。式 (4)、式 (5) 及び式 (6) のそれぞれの反応により、その水溶液内で Fe (III) イオンのアンモニア錯イオンが形成され、Fe (III) イオンの溶解度が増加する。このため、シュウ酸水溶液へのヒドラジンの注入により、その水溶液の pH 上昇による水酸化鉄及びマグネタイトの析出が抑制される。

【0092】

貴金属イオンを含む薬剤、及び還元剤を注入する (ステップ S 5)。弁 4 2 を開いて注入ポンプ 4 1 を駆動する。薬液タンク 4 0 内の貴金属である白金イオンを含む薬剤の水溶液、すなわち、ヘキサヒドロキソ白金酸ナトリウム水和物 ($\text{Na}_2 [\text{Pt} (\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) を含む水溶液 (白金イオンを含む水溶液) が注入配管 4 3 を通って循環配管 3 5 内を流れているアンモニアを含むシュウ酸水溶液に注入される。 $\text{Na}_2 [\text{Pt} (\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液内では、白金はイオン状態になっている。白金イオンを含む薬剤の注入によって生成された、白金イオン及びシュウ酸を含む水溶液が、循環配管 3 5 から再循環系配管 2 2 内に供給され、再循環系配管 2 2 から循環配管 3 5 に戻され、循環配管 3 5 及び再循環系配管 2 2 で形成される閉ループ内を循環する。

【0093】

$\text{Na}_2 [\text{Pt} (\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液は、注入されたアンモニアを含んだシュウ酸水溶液が、再循環系配管 2 2 内に流入して循環配管 3 5 内に排出され、アンモニア水の注入点である注入配管 4 3 と循環配管 3 5 の接続点に到達した以降であれば、アンモニア水の注入終了前でも循環配管 3 5 に注入しても良い。白金イオンの注入は、アンモニアの注入と同様に行われる。予め、注入開始直後の循環配管 3 5 の注入点での白金イオン濃度が設定濃度、例えば、1 ppm となるように、 $\text{Na}_2 [\text{Pt} (\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液の循環配管 3 5 への注入速度を計算し、さらに、循環配管 3 5 内を流れるシュウ酸水溶液内の白金イオンを設定濃度にするのに必要な、薬液タンク 4 0 に充填する $\text{Na}_2 [\text{Pt} (\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液の量を計算し、計算された $\text{Na}_2 [\text{Pt} (\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液の量を薬液タンク 4 0 に充填する。計算された $\text{Na}_2 [\text{Pt} (\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液の注入速度に合わせて注入ポンプ 4 1 の回転速度を制御し、薬液タンク 4 0 内の $\text{Na}_2 [\text{Pt} (\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液を循環配管 3 5 に注入する。

【0094】

還元剤であるヒドラジンを循環配管 3 5 に注入する。還元剤であるヒドラジンは、白金イオン及びアンモニアを含むシュウ酸水溶液がヒドラジンの注入点である注入配管 4 8 と循環配管 3 5 の接続点に到達した以降に循環配管 3 5 に注入してもよいが、より好ましくは、薬液タンク 4 0 内に充填された前述の所定量の、 $\text{Na}_2 [\text{Pt} (\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液を全て循環配管 3 5 内に注入し終わった直後に注入しても良い。これは、前者の注入の場合には、ヒドラジンによる白金イオンの還元反応が、最初、主にシュウ酸水溶液内で生じるのに対して、後者の注入の場合には、既に、白金イオンが、再循環系配管 2 2 の、還元除染が終了した内面に吸着しており、この吸着された白金イオンに対してその還元反応が生じるので、再循環系配管 2 2 のその内面への白金付着量が増加すると考えられるからである。

【0095】

還元剤であるヒドラジンの、還元剤注入装置 4 4 からの注入は、以下のように行われる。弁 4 7 を開いて注入ポンプ 4 6 を駆動する。薬液タンク 4 5 内の還元剤であるヒドラジンが注入配管 4 8 を通って循環配管 3 5 内を流れている白金イオン及びアンモニアを含んでいるシュウ酸水溶液に注入される。このようなヒドラジンの注入は、アンモニア水の注入と同様に行われる。予め、注入開始直後の循環配管 3 5 の注入点でのヒドラジン濃度が設定濃度、例えば、100 ppm となるように、薬液タンク 4 5 内のヒドラジン水溶液の循環配管 3 5 への注入速度を計算し、さらに、循環配管 3 5 内を流れる白金イオン及びア

ンモニアを含むシュウ酸水溶液内のヒドラジンを設定濃度にするのに必要な、薬液タンク 45 に充填するヒドラジン水溶液の量を計算し、計算されたヒドラジン水溶液の量を薬液タンク 45 に充填する。計算されたヒドラジン水溶液の注入速度に合わせて注入ポンプ 46 の回転速度を制御し、薬液タンク 45 内のヒドラジン水溶液を循環配管 35 に注入する。

【0096】

還元剤であるヒドラジンの注入により再循環系配管 22 の内面に吸着された白金イオンが白金に還元される。ヒドラジンによる白金イオンの還元反応は、式 (9) のように表される。

【0097】



シュウ酸水溶液に注入した白金イオンを有効に使用するため、注入するヒドラジンの量は、式 (9) の当量よりも多くする必要がある。一方で、過剰なヒドラジンの注入は、後の還元剤の分解処理で負担となるので、ヒドラジンの循環するシュウ酸水溶液への注入量は多くても式 (9) の当量の 5000 倍以下にすることが好ましい。

【0098】

白金イオン、アンモニア、ヒドラジン（還元剤）及び 20 ppm のシュウ酸を含む 90℃ のシュウ酸水溶液が、循環配管 35 から再循環系配管 22 に供給される。アンモニアの作用によってシュウ酸水溶液中の鉄イオンが水酸化鉄及びマグネタイトとして析出はなく、再循環系配管 22 の内面に吸着された白金イオンが、式 (9) の還元反応で白金となって再循環系配管 22 の内面に付着する。

【0099】

貴金属イオンを含む薬剤及び還元剤の注入を停止する（ステップ S6）。白金イオン注入装置 39 から循環配管 35 への $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液の注入により、薬液タンク 40 内の $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液がなくなったとき、注入ポンプ 41 を停止して弁 42 を閉じ、薬液タンク 40 から循環配管 35 への $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液の注入を停止する。錯イオン形成剤注入装置 49 から循環配管 35 への還元剤であるヒドラジンの注入により、薬液タンク 45 内のヒドラジン水溶液がなくなったとき、注入ポンプ 46 を停止して弁 47 を閉じ、薬液タンク 45 から循環配管 35 へのヒドラジン水溶液の注入を停止する。

【0100】

還元剤であるヒドラジンの水溶液の注入停止後においても、所定時間の間、例えば 4 時間程度、白金イオン、アンモニア、ヒドラジン（還元剤）及び 20 ppm のシュウ酸を含む 90℃ のシュウ酸水溶液を、循環配管 35 および再循環系配管 22 で形成された閉ループで循環させる。この循環によって、シュウ酸水溶液に含まれる白金イオンが、前述したように、式 (9) に示される反応により白金として析出し、この白金が再循環系配管 22 の内面に付着する。

【0101】

還元除染剤及び還元剤の分解を実施する（ステップ S3c）。還元剤の注入が停止されて前述の所定時間（例えば、4 時間）が経過した後、還元除染剤分解工程が再開される。ステップ S3a と同様に、弁 72 を開いて弁 62 の開度を調整して循環配管 35 内を流れる白金イオン、ヒドラジン（還元剤）及びシュウ酸を含む水溶液の一部を、分解装置 77 に供給する。前述のシュウ酸及びヒドラジン（pH 調整剤）の分解と同様に、その水溶液に含まれるヒドラジン（還元剤）及びシュウ酸が、過酸化水素、及び分解装置 77 内に充填された、ルテニウムを担持した活性炭触媒の作用によって分解される（還元除染剤分解工程）。分解装置 77 に供給される水溶液に含まれる白金イオンは、水溶液に含まれるヒドラジンの作用により白金になり、水溶液中に白金ナノ粒子となって析出する。この白金が、分解装置 77 内でルテニウムと同様に触媒として作用する。分解装置 77 内で、供給される水溶液に含まれるシュウ酸及びヒドラジンは、配管 58 により分解装置 77 に供給された過酸化水素、及びその水溶液内で生成された上記の白金の作用によっても分解され

10

20

30

40

50

る。分解装置 77 から排出された水溶液が循環配管 35 内を流れる水溶液に混合され、循環配管 35 及び再循環系配管 22 を含む閉ループを循環する。弁 61 及び弁 67 のそれぞれの開度が調整され、その水溶液の一部がカチオン交換樹脂塔 66 に通水されてカチオン成分が浄化される。閉ループを循環する水溶液の導電率が導電率計 101 で測定される。測定された水溶液の導電率が設定導電率に低下したとき、シュウ酸水溶液（pH は 5.6）のシュウ酸濃度が 10 ppm に低下し、シュウ酸及びヒドラジンの分解が終了する。このとき、ヒドラジンは全て分解されている。弁 62 が全開にされ、供給ポンプ 56 が停止され、弁 57、72 が閉じられて全閉状態になる。

【0102】

還元除染剤及び還元剤が分解された水溶液の浄化を実施する（ステップ S7）。ステップ S3c の工程が終了した後、弁 64 を開いて弁 60 を閉じ、弁 70 を開いて弁 61、67 を閉じる。加熱器 32 による、シュウ酸及びヒドラジンが分解された水溶液の加熱が停止され、この水溶液が冷却器 63 で冷却されて水溶液の温度が例えば 60℃ に調節される。60℃ になった、白金付着処理に使用した水溶液が、混床樹脂塔 69 に供給される。その水溶液に残留している金属イオン成分、除染剤成分、錯形成剤、還元剤及び水溶液中に析出した白金粒子が混床樹脂塔 69 内のイオン交換樹脂に捕集されて水溶液から除去される。この水溶液に含まれるアンモニアは、混床樹脂塔 69 内の陰イオン交換樹脂により除去される。水溶液にこの時までに含まれる他の不純物、すなわち、放射性核種を含む金属陽イオン、及び陰イオンが混床樹脂塔 69 で除去される（浄化工程）。

【0103】

廃液を処理する（ステップ S8）。浄化工程が終了した後、ポンプ（図示せず）を有する高圧ホース（図示せず）により循環配管 35 と廃液処理装置（図示せず）を接続する。浄化工程の終了後に循環配管 35 及び再循環系配管 22 内に存在する水溶液は、放射性廃液である。その水溶液は高圧ホースに設けられたポンプを駆動して循環配管 35 から高圧ホースを通して廃液処理装置（図示せず）に排出され、廃液処理装置で処理される。循環配管 35 及び再循環系配管 22 内の全ての水溶液が、廃液処理装置に排出される。

【0104】

その後、開閉弁 36、59 を閉じて弁 80 を開いて、循環配管 35 及び配管 76 内に水を充填し、循環ポンプ 29、33 を駆動する。その水が、循環配管 35 及び配管 76 で形成される閉ループ内を循環し、循環配管 35 等の内面を洗浄する。洗浄終了後、循環配管 35 及び配管 76 内に水は、廃液となり、循環配管 35 外に排出される。これにより、本実施例における再循環系配管 22 の化学除染の全工程が終了する。

【0105】

酸化除染工程、酸化除染剤分解工程、還元除染工程、還元除染剤分解工程及び浄化工程が複数回、例えば、2～3 回繰り返される場合には、ステップ S4～S6 の各ステップは最後の還元除染剤分解工程で行われる。

【0106】

化学除染の全工程が終了した後、循環配管 35 と廃液処理装置を接続している高圧ホースを取り外し、循環配管 35 の両端部が再循環系配管 22 から取り外される。再循環系配管 22 及び浄化系配管 20 が循環配管 35 の接続前の状態に復旧され、その後で、BWR プラントの運転が開始される。

【0107】

本実施例では、還元除染液に含まれているシュウ酸の一部を分解し（ステップ S3）、シュウ酸（約 20 ppm）が残っている状態でシュウ酸水溶液に白金イオン及びヒドラジン（還元剤）を添加するため、再循環系配管 22 の内面への白金の付着が終了した後、シュウ酸及びヒドラジンが、分解装置 77 で分解される。その水溶液に含まれるシュウ酸及びヒドラジンは、分解装置 77 内において、分解装置 77 内の触媒（例えば、活性炭触媒）及び過酸化水素の作用によって分解されるだけでなく、その過酸化水素、及びその水溶液中の白金イオンがヒドラジンによって還元されて生成された白金の作用によっても分解される。このため、本実施例では、その水溶液に含まれるシュウ酸及びヒドラジンの分解

が早く終了し、ステップ S 3 a 及び S 3 c におけるシュウ酸（還元除染剤）の分解に要する時間を、特開 2000-105295 号公報の還元除染剤分解工程における還元除染剤の分解に要する時間よりも短縮することができる。このような本実施例は、再循環系配管 22 の内面への化学除染及びその内面への白金粒子の付着の両者を行うのに要する時間を短縮できる。

【0108】

また、BWR プラントの運転が停止されている期間において、本実施例で用いられた貴金属注入装置 30 を用いて再循環系配管 22 の内面への化学除染を実施し、この化学除染の工程の最後の浄化工程が終了した後に、貴金属注入装置 30 を用いて白金イオン及びヒドラジン（還元剤）を含む水溶液を再循環系配管 22 の内面に接触させて再循環系配管 22 の内面に白金粒子を付着させることが考えられる。本実施例は、シュウ酸の分解途中でシュウ酸が 20 ppm 残っている状態で、白金を再循環系配管 22 の内面に付着できるので、原子力プラントの構造部材の表面の化学除染及びその表面への貴金属の付着に要する時間は、シュウ酸の分解が終了した後に再循環系配管 22 の内面に白金を付着させる場合に比べて短縮することができる。

10

【0109】

本実施例における上記した還元除染剤の分解に要する時間は、上記のケースにおける還元除染剤の分解に要する時間よりも短縮できる。さらに、本実施例では、再循環系配管 22 の内面への白金粒子の付着に用いたヒドラジン（還元剤）の分解は、ヒドラジンの分解速度が速いため、ステップ S 3 c における還元除染剤（シュウ酸）の分解時間内で行うことができる。このため、本実施例は、還元除染剤の分解に要する時間以外に、上記のケースのような、白金粒子の付着に用いたヒドラジンを分解させるための時間を必要としない。

20

【0110】

さらに本実施例では、錯イオン形成剤であるアンモニアをシュウ酸水溶液に注入している。このため、化学除染により再循環系配管 22 の内面の酸化被膜の溶解によって生じた Fe (III) イオンが注入されたアンモニアと反応し、Fe (III) イオンのアンモニア錯イオンが生成される。Fe (III) イオンのアンモニア錯イオンの溶解度が Fe (III) イオンの溶解度よりも増大する。この結果、再循環系配管 22 の内面に白金を付着させるために、 $\text{Na}_2 [\text{Pt} (\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液及びヒドラジン（還元剤）がアンモニアを含むシュウ酸水溶液に注入されたとき、このシュウ酸水溶液の pH がそのヒドラジンの作用により上昇したとしても、シュウ酸水溶液内の Fe (III) イオンが水酸化鉄及びマグネタイトになって析出することを著しく抑制することができる。したがって、シュウ酸水溶液に含まれている白金イオンが再循環系配管 22 の内面に吸着されてヒドラジンの作用によって白金として再循環系配管 22 の内面に付着する量が著しく増大する。再循環系配管 22 の内面に所定量の白金が付着するのに要する時間が短縮される。

30

【0111】

本実施例では、錯イオン形成剤（例えば、アンモニア）を含む水溶液がシュウ酸水溶液に注入された後で、 $\text{Na}_2 [\text{Pt} (\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液、すなわち、白金イオンを含む水溶液がそのシュウ酸水溶液に注入されるので、シュウ酸水溶液に含まれている白金イオンが、白金として、有効に再循環系配管 22 の内面に付着する。

40

【0112】

本実施例によれば、シュウ酸水溶液のシュウ酸濃度が 20 ppm (pH が約 4.5) であり、再循環系配管 22 がそのシュウ酸水溶液によって溶解されないため、再循環系配管 22 の内面に接触される水溶液がシュウ酸を含んでいる状態で再循環系配管 22 の内面に白金粒子を効率良く付着させることができる。特に、この水溶液が還元剤であるヒドラジンを含んでいるので、白金イオンがヒドラジンにより再循環系配管 22 の内面付近で効率的に白金に還元される。このため、再循環系配管 22 の内面に接触するその水溶液が 90℃ の低温であっても、白金粒子が再循環系配管 22 の内面に効率良く付着し、付着した白金粒子がその内面において緻密になっている。

50

【0113】

BWRプラントの運転が停止されている期間で、再循環系配管22の内面に白金粒子を付着させるので、再循環系配管22の内面に白金粒子が付着した状態でBWRプラントを起動することができる。このため、BWRプラントの起動後、特に、BWRプラントの起動から3ヶ月の間に、放射性核種であるCo-60を取り込み易い酸化皮膜が再循環系配管22の内面に形成されることが、再循環系配管22の内面に付着した白金粒子によって抑制される。これは、再循環系配管22の表面線量率を低下させることに貢献する。

【0114】

BWRプラントの起動時からRPV12内の炉水に水素を注入したとき、再循環系配管22の内面に付着した白金の触媒作用により、再循環系配管22内を流れる炉水に溶存している酸素とその水素の反応が促進されることで腐食電位を下げるができる。このため、BWRプラントの起動時における、ステンレス鋼製の再循環系配管22における応力腐食割れの発生を抑制することができる。

10

【0115】

本実施例では、pH調整剤として使用できる還元剤であるヒドラジンを用いているので、後述の実施例5のように、還元剤注入装置44及びpH調整剤注入装置96を別々に設ける必要がなく、貴金属注入装置30がコンパクト化される。

【0116】

本実施例では、 $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液及びヒドラジン（還元剤）を含むシュウ酸水溶液を用いて再循環系配管22の内面に白金を付着させる前におけるシュウ酸及びヒドラジン（pH調整剤）を分解装置77で分解し、その内面への白金の付着後における、シュウ酸水溶液に含まれるシュウ酸及びヒドラジン（還元剤）の分解も、分解装置77を用いて行われる。このため、還元剤の分解に別の分解装置を用いる必要がなく、貴金属注入装置30の構成を単純化することができる。

20

【0117】

本実施例では、60℃～100℃の範囲内の90℃に加熱するので、再循環系配管22の内面への白金粒子の付着を短時間に行うことができ、貴金属注入装置30を耐圧構造にする必要がなく小型化できる。

【0118】

ステップS3aにおいてシュウ酸水溶液に含まれるシュウ酸及びヒドラジン（pH調整剤）を分解装置77内で分解し、シュウ酸の一部を分解して（ステップS3b）、シュウ酸水溶液のpHが4になったとき、シュウ酸の分解を停止して、再循環系配管22の内面への白金の付着を行ってもよい。シュウ酸水溶液のpHが4のとき、その水溶液のシュウ酸濃度は50ppmであり、約5ppmのFe(III)イオン及びCr(III)イオンがその水溶液に含まれている。ステップS4で、シュウ酸水溶液のアンモニア濃度が約50ppmになるように、アンモニア水がそのシュウ酸水溶液に注入される。このため、ステップS5で注入される還元剤によるシュウ酸水溶液のpHの増大によって水酸化鉄及びマグネタイトの析出がアンモニアの作用により抑制される。したがって、ステップS5でシュウ酸水溶液に注入した白金イオンが再循環系配管22の内面に白金として付着する量を、前述したように、増大させることができる。

30

40

【実施例2】

【0119】

本発明の他の好適な実施例である実施例2の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を、図7及び図8を用いて説明する。本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法は、BWRプラントの再循環系配管に適用される。本実施例では、貴金属である白金の注入は、BWRプラントの起動前の運転停止中に行われる。

【0120】

本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法に用いられる貴金属注入装置30Aを図8を用いて説明する。貴金属注入装置30Aは貴金属注入装置30に鉄(III)イオン濃度測定装置81、弁82及び配管83を追加した構成を有する。鉄(III)イ

50

オン濃度測定装置 8 1 及び弁 8 2 が配管 8 3 に設置されている。配管 8 3 の両端部は、循環ポンプ 3 3 と弁 3 4 の間で循環配管 3 5 に接続される。鉄 (III) イオン濃度測定装置 8 1 としては、例えば、イオンクロマトグラフィーが用いられる。貴金属注入装置 3 0 A の他の構成は貴金属注入装置 3 0 と同じである。

【0121】

貴金属注入装置 3 0 A を用いた本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を、図 7 を用いて詳細に説明する。本実施例の貴金属付着方法は、ステップ S 1 ~ S 8 の各工程を実施する実施例 1 の貴金属付着方法にステップ S 9 の工程を追加した方法である。ステップ S 9 の工程は、ステップ S 1 及び S 2 の各工程が実施され、ステップ S 3 の還元除染剤の分解工程においてステップ S 3 b で実施された「シュウ酸の一部の分解」が終了してシュウ酸水溶液のシュウ酸濃度が例えば約 2 0 p p m になった時点と、錯イオン形成剤注入工程 (ステップ S 4) との間に実施される。

【0122】

シュウ酸水溶液の F e (III) イオン濃度が測定され、測定された F e (III) イオン濃度が F e (III) イオン設定濃度以下であるかが判定される (ステップ S 9)。シュウ酸水溶液に含まれるシュウ酸の一部が分解装置 7 7 で分解され、シュウ酸濃度が低下する。シュウ酸濃度が 2 0 p p m になったとき、シュウ酸水溶液の F e (III) イオン濃度が 2 p p m になる。F e (III) イオン濃度 2 p p m は、本実施例における、錯イオン形成剤の注入を開始するときの F e (III) イオン設定濃度である。また、シュウ酸濃度が 5 0 p p m になったとき (シュウ酸水溶液の p H が 4 になったとき) に錯イオン形成剤を注入する場合には、シュウ酸水溶液の F e (III) イオン濃度が F e (III) イオン設定濃度である 5 p p m になったときに錯イオン形成剤の注入が開始される。シュウ酸濃度が 1 0 p p m になったときに錯イオン形成剤を注入する場合には、シュウ酸水溶液の F e (III) イオン濃度が F e (III) イオン設定濃度である 1 p p m になったときに錯イオン形成剤の注入が開始される。

【0123】

弁 8 2 が開いており、循環配管 3 5 内を流れるシュウ酸水溶液の一部が配管 8 3 内を流れる。配管 8 3 内を流れるシュウ酸水溶液の F e (III) イオン濃度が、鉄 (III) イオン濃度測定装置 8 1 で測定される。再循環系配管 2 2 の内面への白金付着の阻害要因となるのは、シュウ酸水溶液の F e (III) イオンである。このため、本実施例では、シュウ酸水溶液の F e (III) イオンを鉄 (III) イオン濃度測定装置 8 1 によって連続的に測定するため、シュウ酸水溶液の F e (III) イオン濃度が錯イオン形成剤注入開始時の F e (III) イオン設定濃度まで低下したことを直ぐに確認することができる。

【0124】

測定された F e (III) イオン濃度が F e (III) イオン設定濃度 (例えば、2 p p m) まで低下しないとき (ステップ S 9 の判定が「NO」であるとき) には、シュウ酸の分解が継続して行われる。F e (III) イオン濃度の測定値が F e (III) イオン設定濃度 (例えば、2 p p m) に低下してステップ S 9 の判定が「YES」になったとき、ステップ S 4 の工程における錯イオン形成剤であるアンモニアの注入が行われる。アンモニアが循環配管 3 5 に注入された後は、シュウ酸水溶液の F e (III) イオン濃度を測定する必要性がなくなるので、弁 8 2 が閉じられる。

【0125】

その後、実施例 1 と同様に、ステップ S 5、S 6、S 3 c、S 7 及び S 8 の各工程が実施される。ステップ S 8 の工程が終了した後、貴金属注入装置 3 0 A の循環配管 3 5 が再循環系配管 2 2 から取り外される。その後、再循環系配管 2 2 の内面に白金粒子を付着している BWR プラントが起動される。

【0126】

本実施例は実施例 1 で生じる各効果を得ることができる。本実施例は、鉄 (III) イオン濃度測定装置 8 1 によってシュウ酸水溶液の鉄 (III) イオン濃度を測定するので、錯イオン形成剤であるアンモニアの注入時期を適切に把握することができる。

【0127】

実施例4ないし6及び8のそれぞれの実施例において、ステップS3bの還元除染剤の一部を分解しているときにステップS9の工程を実施し、ステップS9の判定が「YES」になったとき、ステップS4の錯イオン形成剤注入工程を実施してもよい。また、実施例7において、浄化工程（ステップS7）でステップS9の工程を実施し、ステップS9の判定が「YES」になったとき、ステップS4の錯イオン形成剤注入工程を実施してもよい。

【実施例3】

【0128】

本発明の他の好適な実施例である実施例3の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を、図9及び図10を用いて説明する。本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法は、BWRプラントの再循環系配管に適用される。本実施例では、貴金属である白金の注入は、BWRプラントの起動前の運転停止中に行われる。

10

【0129】

本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法に用いられる貴金属注入装置30Bを図10を用いて説明する。貴金属注入装置30Bは、実施例2で用いる貴金属注入装置30Aに錯イオン形成剤注入濃度決定装置84を追加した構成を有する。錯イオン形成剤注入濃度決定装置84は鉄(III)イオン濃度測定装置81に接続される。貴金属注入装置30Bの他の構成は貴金属注入装置30Aと同じである。

【0130】

20

貴金属注入装置30Bを用いた本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を、図9を用いて詳細に説明する。本実施例の貴金属付着方法は、ステップS1～S8の各工程を実施する実施例1の貴金属付着方法にステップS10及びS11の各工程を追加した方法である。ステップS10及びS11の各工程は、ステップS1及びS2の各工程が実施され、ステップS3の還元除染剤の分解工程においてステップS3bで実施された「シュウ酸の一部の分解」が終了してシュウ酸水溶液のシュウ酸濃度が例えば50ppmになった時点と、錯イオン形成剤注入工程（ステップS4）との間に実施される。

【0131】

シュウ酸水溶液のFe(III)イオン濃度が測定される（ステップS10）。このステップS10では、実施例2のステップS9と同様に、弁82を開いて循環配管35内を流れるシュウ酸水溶液の一部が配管83に供給され、鉄(III)イオン濃度測定装置81がこのシュウ酸水溶液の鉄(III)イオン濃度を測定する。

30

【0132】

錯イオン形成剤の注入濃度が決定される（ステップS11）。鉄(III)イオン濃度測定装置81で測定されたシュウ酸水溶液の鉄(III)イオン濃度が、錯イオン形成剤注入濃度決定装置84に入力される。錯イオン形成剤注入濃度決定装置84は、測定された鉄(III)イオン濃度を用いて錯イオン形成剤の注入濃度を決定し、さらに、この錯イオン形成剤の注入濃度に基づいて錯イオン形成剤の注入量を決定する。

【0133】

本実施例では、再循環系配管22の内面に白金を付着させる処理のタイミングを実施例1よりも早くするため、ステップS3bにおけるシュウ酸の一部の分解を、シュウ酸水溶液のシュウ酸濃度が例えば50ppm（シュウ酸水溶液のpHが4）になった時点で終了する。このため、ステップS5において、シュウ酸濃度が実施例1よりも高い条件、例えば50ppm程度残留している時点で循環配管35への白金イオンを含む水溶液の注入が行われる。残留しているシュウ酸の濃度が高いため、シュウ酸水溶液に残留しているFe(III)イオン濃度も高くなる。シュウ酸濃度が50ppm程度であると、シュウ酸水溶液のFe(III)イオン濃度は5ppm程度になる可能性がある。したがって、還元剤であるヒドラジンのシュウ酸水溶液への注入によるpH上昇に伴うFe(III)イオンの析出を抑制するために、シュウ酸水溶液に注入する錯イオン形成剤であるアンモニアの濃度は、実施例1におけるその濃度よりも高くする必要がある。

40

50

【0134】

このため、前述したように、鉄(III)イオン濃度測定装置81で測定された鉄(III)イオン濃度を用いて、錯イオン形成剤注入濃度決定装置84がアンモニアの注入濃度を決定する。例えば、測定された、シュウ酸水溶液のFe(III)イオン濃度が5ppmであるとき、錯イオン形成剤注入濃度決定装置84は、例えば、そのFe(III)イオン濃度の10倍以上のアンモニア濃度となるように、注入するアンモニアの濃度を50ppmに決定する。さらに、錯イオン形成剤注入濃度決定装置84は、決定されたアンモニアの注入濃度を用いて錯イオン形成剤注入装置49の薬液タンク50から注入するアンモニアの注入量を決定する。決定された、濃度50ppmのアンモニアの注入量が薬液タンク50内に充填される。

10

【0135】

その後、ステップS4の工程における錯イオン形成剤であるアンモニアの注入が行われる。そして、実施例1と同様に、ステップS5、S6、S3c、S7及びS8の各工程が実施される。ステップS8の工程が終了した後、貴金属注入装置30Bの循環配管35が再循環系配管22から取り外される。その後、再循環系配管22の内面に白金粒子を付着しているBWRプラントが起動される。

【0136】

本実施例は実施例1で生じる各効果を得ることができる。なお、使用したアンモニア濃度が実施例1よりも高いため、廃液処理に使用するイオン交換樹脂をそれに合わせて実施例1よりも増やす必要がある。

20

【0137】

シュウ酸水溶液のFe(III)イオン濃度の替りに、導電率計101で測定した、シュウ酸水溶液の導電率を用いて、錯イオン形成剤の注入濃度を決定し、さらに、この錯イオン形成剤の注入濃度に基づいて錯イオン形成剤の注入量を決定してもよい。

【実施例4】

【0138】

本発明の他の好適な実施例である実施例4の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を、図11～図14を用いて説明する。本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法は、BWRプラントの再循環系配管に適用される。本実施例では、貴金属である白金の注入は、BWRプラントの起動前の運転停止中に行われる。

30

【0139】

本実施例の貴金属付着方法で用いられる貴金属注入装置30Cを図12、図13及び図14を用いて説明する。貴金属注入装置30Cは、実施例1で用いる貴金属注入装置30に貴金属付着量測定装置85、弁78及び配管97を追加した構成を有する。貴金属付着量測定装置85及び弁78が配管97に設置されている。配管97の両端部は、循環ポンプ33と弁34の間で循環配管35に接続される。貴金属注入装置30Cの他の構成は貴金属注入装置30と同じである。

【0140】

貴金属付着量測定装置85は、水晶振動子電極装置86及び貴金属厚み算出装置92を有する。水晶振動子電極装置86は、弁78の下流で配管97に設けられる。水晶振動子電極装置86の配管97への取り付け構造を、図13を用いて詳細に説明する。弁体を取り外した弁ボンネット94が弁78の下流で配管97に取り付けられる。具体的には、弁ボンネット94のフランジ94A、94Bが配管97に接続される。水晶振動子電極装置86は弁ボンネット94内に配置される。水晶振動子電極装置86の長く伸びた電極ホルダ88が、弁ボンネット94に取り付けられたフランジ95にフィードスルー91を用いて取り付けられている。弁ボンネット94内で電極ホルダ88の先端部に金属部材89が設けられる。

40

【0141】

水晶振動子電極装置86の詳細な構造を、図14を用いて説明する。水晶振動子電極装置86は、水晶87、金属部材89、シール部材90及び電極ホルダ88を有する。水晶

50

８７が、電極ホルダ８８の先端部に形成された窪み内に設置されている。金属部材８９が、電極ホルダ８８のその窪みの開放端側で水晶８７の表面に取り付けられる。金属部材８９は、原子力プラントの構造部材と同じ材質の金属部材（例えば、ステンレス鋼部材または炭素鋼部材）である。本実施例では、貴金属付着対象物がステンレス鋼製の再循環系配管２２であるので、金属部材８９はステンレス鋼製である。シール部材９０が、電極ホルダ８８の窪み内に設置された水晶８７の表面のうち金属部材８９及び電極ホルダ８８に接触する表面以外の表面を全面に亘って覆っている。電極ホルダ８８内を貫通する２本の配線９３が水晶８７に接続される。各配線９３は貴金属厚み算出装置（貴金属付着量算出装置）９２に接続される。貴金属厚み算出装置９２は表示装置（図示せず）に接続される。

【０１４２】

貴金属注入装置３０Ｃを用いた本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を、図１１を用いて説明する。本実施例の貴金属付着方法は、ステップＳ１～Ｓ８の各工程を実施する実施例１の貴金属付着方法にステップＳ１２及びＳ１３の各工程を追加した方法である。

【０１４３】

本実施例では、実施例１と同様に、ステップＳ１で、貴金属注入装置３０Ｃの循環配管３５の両端部が再循環系配管２２に接続され、その後、ステップＳ２（酸化除染及び還元除染）が実施される。さらに、ステップＳ３の還元除染剤の分解工程においてステップＳ３ｂで実施された「シュウ酸の一部の分解」が終了してシュウ酸水溶液のシュウ酸濃度が例えば約２０ｐｐｍになった後で、ステップＳ４～Ｓ６の各工程を実施する。ステップＳ

【０１４４】

貴金属付着量を測定する（ステップＳ１２）。ステップＳ６での、還元剤であるヒドラジン水溶液の注入停止後においても、前述したように、「所定時間（例えば４時間）の間、白金イオン、アンモニア、ヒドラジン（還元剤）及び２０ｐｐｍのシュウ酸を含む９０℃のシュウ酸水溶液が、循環配管３５および再循環系配管２２で形成された閉ループ内を循環され、再循環系配管２２の内面への白金の付着が行われる。

【０１４５】

再循環系配管２２から循環配管３５に排出されたそのシュウ酸水溶液の一部が、配管９７に流入し、弁ボンネット９４内に達する。このシュウ酸水溶液に含まれた白金イオンがヒドラジンの作用によって還元されて白金となり再循環系配管２２の内面に付着すると同様に、白金イオンがヒドラジンで還元されることにより生成された白金が、弁ボンネット９４内に配置された水晶振動子電極装置８６の金属部材８９の、その水溶液と接触する表面に付着する。金属部材８９はステンレス鋼製であるため、金属部材８９のその表面への白金粒子の付着度合いは、再循環系配管２２の内面における白金粒子の付着度合いと実質的に同じである。金属部材８９の表面に付着した皮膜状の白金粒子の厚みを測定することによって、再循環系配管２２の内面に付着された皮膜状の白金粒子の厚みを知ることができる。

【０１４６】

水晶振動子電極装置８６の金属部材８９の表面に皮膜状の白金粒子の厚みの測定を、詳細に説明する。白金イオン、アンモニア、ヒドラジン及びシュウ酸を含む水溶液を再循環系配管２２に供給している間、一本の配線９３を通して貴金属厚み算出装置９２から水晶８７に電圧を印加する。この電圧の印加によって水晶８７が振動され、金属部材８９も水晶８７と一緒に振動する。水晶８７及び金属部材８９の振動数が、水晶８７に接続されたもう一本の配線９３を通して貴金属厚み算出装置９２伝えられる。金属部材８９の、シュウ酸水溶液と接触する表面に白金粒子が付着すると金属部材８９が重くなるので、金属部材８９を含む水晶８７の振動数は、金属部材８９の表面に白金粒子が付着していないときの金属部材８９を含む水晶８７の振動数よりも減少する。これらの振動数の差が、金属部材８９の表面に白金粒子が付着して増加した金属部材８９の重量を表している。貴金属厚み算出装置９２は、入力した振動数に基づいて、その振動数の差、すなわち、白金粒子の

付着による金属部材 8 9 の重量の増加分を算出する。この重量の増加分が金属部材 8 9 の表面に付着した白金粒子の重量である。

【0147】

貴金属厚み算出装置 9 2 は、特開 2 0 1 0 - 1 2 7 7 8 8 号公報に記載された皮膜厚み算出装置におけるマグネタイト皮膜の厚みの算出と同様に、白金の密度を用いて金属部材 8 9 の表面に付着した皮膜状の白金粒子の厚みを求める。金属部材 8 9 の表面に付着した白金粒子の厚みは、再循環系配管 2 2 に白金イオン、アンモニア、ヒドラジン（還元剤）及びシュウ酸を含む水溶液を供給している間、貴金属厚み算出装置 9 2 によって継続して求められる。金属部材 8 9 の表面に付着した白金粒子の、求められた厚みは、表示装置（図示せず）に表示される。本実施例で用いられる水晶振動子電極装置 8 6 は、特開 2 0 1 0 - 1 2 7 7 8 8 号公報の図 8 に示された「水晶振動子電極装置 1 6」のように、温度が 9 0 °C と低いシュウ酸水溶液中でも、金属部材 8 9 の表面に付着した白金粒子の厚みを精度良く測定することができる。

10

【0148】

貴金属付着量が貴金属設定付着量以上であるかを判定する（ステップ S 1 3）。オペレータは、表示装置に表示された金属部材 8 9 の表面に付着した白金粒子の付着量が、貴金属設定付着量（例えば、 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）以上になっているかを判定する。この判定は、貴金属厚み算出装置 9 2 で求められた、金属部材 8 9 の表面に付着した皮膜状の白金粒子の付着量を入力する演算装置（図示せず）で行ってもよい。この演算装置は、入力した、金属部材 8 9 の表面に付着した皮膜状の白金粒子の付着量と、貴金属設定付着量（例えば、 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）を比較し、金属部材 8 9 の表面における白金粒子の付着量が、その貴金属設定付着量以上になっているかを判定する。この判定結果は、演算装置から表示装置（図示せず）に出力されてこの表示装置に表示される。

20

【0149】

金属部材 8 9 の表面における白金粒子の付着量が貴金属設定付着量未満であるとき（ステップ S 1 3 の判定が「NO」であるとき）、金属部材 8 9 への白金の付着処理、すなわち、再循環系配管 2 2 の内面への白金の付着処理が継続して行われる。金属部材 8 9 の表面における白金粒子の付着量が貴金属設定付着量以上であるとき（ステップ S 1 3 の判定が「YES」であるとき）、ステップ S 3 c の分解工程が実施される。

【0150】

ステップ S 3 c の分解工程が終了した後、ステップ S 7 及び S 8 の各工程が実施される。ステップ S 8 の工程が終了した後、貴金属注入装置 3 0 C の循環配管 3 5 が再循環系配管 2 2 から取り外される。その後、再循環系配管 2 2 の内面に白金粒子を付着している BWR プラントが起動される。

30

【0151】

本実施例は実施例 1 で生じる各効果を得ることができる。また、本実施例は、貴金属付着量測定装置 8 5 を用いているので、再循環系配管 2 2 の内面への白金の付着量を精度良く測定することができ、所定量の白金が再循環系配管 2 2 の内面に付着したことを確認することができる。

【実施例 5】

40

【0152】

本発明の他の好適な実施例である実施例 5 の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を、図 1 5 を用いて説明する。本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法は、BWR プラントの再循環系配管に適用される。本実施例では、貴金属である白金の注入は、BWR プラントの起動前の運転停止中に行われる。

【0153】

本実施例の貴金属付着方法で用いられる貴金属注入装置 3 0 D を図 1 5 を用いて説明する。貴金属注入装置 3 0 D は、実施例 1 で用いる貴金属注入装置 3 0 に pH 調整剤注入装置 9 6 を追加した構成を有する。貴金属注入装置 3 0 D の他の構成は貴金属注入装置 3 0 と同じである。

50

【0154】

pH調整剤注入装置96は、薬液タンク97、注入ポンプ98及び注入配管100を有する。薬液タンク98は、注入ポンプ97及び弁99を有する注入配管100によって循環配管35に接続される。薬液タンク97には、pH調整剤であるヒドラジンが充填されている。

【0155】

貴金属注入装置30Dの還元剤注入装置44の薬液タンク45には、還元剤である尿素が充填されている。尿素はpHを調節することができないため、本実施例で用いる貴金属注入装置30DはpH調整剤注入装置96を備えている。

【0156】

貴金属注入装置30Dを用いた本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法は、図1に示す手順、すなわち、ステップS1～S8の各工程を実施する。ステップS4～S6の各工程は、ステップS3bの「還元除染剤（例えば、シュウ酸）の一部を分解する工程」が終了してシュウ酸水溶液のシュウ酸濃度が20ppmになった時点と、ステップS3cの「還元除染剤及び還元剤の分解工程」との間で実施される。本実施例の貴金属付着方法は、ステップS2で実施される還元除染工程及びステップS5で実施される還元剤の注入工程が、実施例1と異なっている。本実施例の残りのステップの各工程は、実施例1と同じである。

【0157】

本実施例におけるステップS2の還元除染工程では、エゼクタ37から配管74内に供給されるシュウ酸を用いてサージタンク31内で生成されて循環配管35内を流れるシュウ酸水溶液（還元除染液）に、注入ポンプ98を駆動して弁99を開くことにより、薬液タンク97内のpH調整剤であるヒドラジンが注入配管100を通して循環配管35に注入される。このヒドラジンの注入により、pHが2.5で温度が90℃の還元除染液が生成される。このシュウ酸水溶液が循環配管35から再循環系配管22に供給され、再循環系配管22の内面の還元除染が行われる。

【0158】

その後、ステップS3の還元除染剤の分解工程において、ステップS3bの「シュウ酸の一部の分解」が行われる。ステップS3cでの分解が終了してシュウ酸水溶液のシュウ酸濃度が20ppmになったとき、前述のステップS4～S6の各工程が実行される。ステップS4では、錯イオン形成剤であるアンモニアが循環配管35に注入される。さらに、ステップS5の還元剤の注入工程では、薬液タンク45内の還元剤である尿素が循環配管35内に注入される。白金イオン、尿素、アンモニア及びシュウ酸を含んで90℃のシュウ酸水溶液が循環配管35から再循環系配管22に供給される。白金イオン、尿素及びシュウ酸を含んで90℃のシュウ酸水溶液が再循環系配管22の内面に接触し、白金イオンがその内面で尿素により還元されて再循環系配管22の内面に白金粒子として付着される。

【0159】

本実施例では、ステップS6、S3c、S7及びS8の各工程が実行される。ステップS8の工程が終了した後、貴金属注入装置30Dの循環配管35が再循環系配管22から取り外される。その後、白金粒子を再循環系配管22の内面に付着しているBWRプラントが起動される。

【0160】

本実施例は実施例1で生じる各効果を得ることができる。

【実施例6】

【0161】

本発明の他の好適な実施例である実施例6の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を、図16を用いて説明する。本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法は、BWRプラントの浄化系配管20に適用される。本実施例では、貴金属である白金の注入は、BWRプラントの起動前の運転停止中に行われる。

10

20

30

40

50

【0162】

本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法には、実施例1で用いられる貴金属注入装置30が用いられる。貴金属注入装置30の替りに貴金属注入装置30A～30Dのいずれかをを用いても良い。本実施例では、実施例1と同様に、図1に示すステップS1～S8の各工程を有する手順が実行される。

【0163】

本実施例のステップS1では、貴金属注入装置30の循環配管35の一端を、実施例1と同様に、弁23のフランジに接続する。貴金属注入装置30の循環配管35の他端を、非再生熱交換器26と炉水浄化装置27の間で浄化系配管20に設けられた弁95の開放されたボンネットのフランジに接続する。このようにして、貴金属注入装置30が浄化系配管20に接続され、浄化系配管20及び循環配管35を有する閉ループが形成される。

10

【0164】

貴金属注入装置30の循環配管35の両端部を浄化系配管20に接続した後、ステップS2、ステップS3a（含むステップS3b）、S4～S6、S3c、S7及びS8の各工程が実施例1と同様に実行される。このため、弁23と弁95の間の浄化系配管20の内面の化学除染が実行され、弁23と弁95の間の浄化系配管20の内面への白金粒子の付着が行われる。

【0165】

ステップS8の工程が終了した後、貴金属注入装置30の循環配管35が浄化系配管20から取り外される。その後、浄化系配管20の内面に白金粒子を付着しているBWRプラントが起動される。

20

【0166】

本実施例は実施例1で生じる各効果を得ることができる。

【0167】

本実施例に後述の実施例7または8を適用してもよい。

【実施例7】

【0168】

本発明の他の好適な実施例である実施例7の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を図3及び図17を用いて説明する。本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法は、BWRプラントの再循環系配管に適用される。本実施例では、貴金属である白金の注入は、BWRプラントの起動前の運転停止中に行われる。

30

【0169】

前述の実施例1ないし6では、白金イオンを含む薬剤、還元剤及び錯イオン形成剤の循環配管35への注入を還元除染剤分解工程（ステップS3）で行っている。これに対し、本実施例では、図17に示された手順が実行され、白金イオンを含む薬剤、還元剤及び錯イオン形成剤の循環配管35への注入が、化学除染の一工程である浄化工程で行われる。本実施例の貴金属付着方法では、実施例1で用いられた貴金属注入装置30が用いられる。貴金属注入装置30の替りに、貴金属注入装置30Bないし30Dのいずれか1つを用いてもよい。

【0170】

本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法では、BWRプラントの運転が停止された後、実施例1と同様に、ステップS1～S3の各工程が実施される。ステップS1において、貴金属注入装置30の循環配管35の両端部が再循環系配管22にそれぞれ接続される。さらに、ステップS2の酸化除染及び還元除染及びステップS3の還元除染剤分解工程が実施される。ステップS3では、シュウ酸及びヒドラジンを含むシュウ酸水溶液を過酸化水素が供給される分解装置77に供給し、シュウ酸を分解する。ステップS3の工程が終了した後、ステップS7の浄化工程が実施される。本実施例の貴金属付着方法では、ステップS7の浄化工程と並行して、ステップS4～S6の各工程が順番に実施される。

40

【0171】

50

ステップS3の還元除染剤及びpH調整剤の分解が終了したとき、シュウ酸水溶液のシュウ酸濃度は10ppmまで低下しており、シュウ酸水溶液のpHが5.6になっている。実施例1と同様に、シュウ酸水溶液の浄化工程（ステップS7）が実施される。加熱器32によるシュウ酸水溶液の加熱が停止され、弁64が開いて弁60が閉じられる。シュウ酸水溶液が冷却器63で60℃に冷却される。弁67, 70が開いて弁61が閉じられているので、60℃のシュウ酸水溶液が混床樹脂塔69に供給されて浄化される。

【0172】

ステップS3の還元除染剤及びpH調整剤の分解が終了してシュウ酸水溶液のシュウ酸濃度が10ppmまで低下したとき、このシュウ酸水溶液にFe(III)イオンとCr(II)イオンが1ppm程度残留している場合がある。後述の還元剤の注入によりシュウ酸水溶液のpHが上昇して溶解しているFe(III)イオンが水酸化鉄やマグネタイトを形成して析出する可能性がある。このため、本実施例でも、水酸化鉄及びマグネタイトの析出を抑制するために、後述するように、錯イオン形成剤であるアンモニアをシュウ酸水溶液に注入する。

【0173】

混床樹脂塔69から排出されて循環配管35内を流れる60℃のシュウ酸水溶液に、錯イオン形成剤であるアンモニアが錯イオン形成剤注入装置49から注入される（ステップS4）。さらに、そのシュウ酸水溶液に、白金イオン注入装置39から $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液、及び還元剤注入装置44から還元剤であるヒドラジンが、それぞれ注入される（ステップS5）。ヒドラジンの注入により、このシュウ酸溶液のpHが7から8程度になる。白金イオン、ヒドラジン、アンモニア及び10ppmのシュウ酸を含む60℃でpHが7のシュウ酸水溶液が、循環配管35から再循環系配管22内に供給される。このシュウ酸水溶液が再循環系配管22の内面に接触することにより、この内面に白金粒子が付着する。

【0174】

再循環系配管22から循環配管35に排出されたシュウ酸水溶液が、冷却器63で60℃に冷却されて混床樹脂塔69に供給され、そのシュウ酸水溶液に含まれる白金イオン、ヒドラジン、アンモニア、シュウ酸及び他の不純物が、混床樹脂塔69内の陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂で除去される。白金イオン、ヒドラジン、アンモニア、シュウ酸及び他の不純物のそれぞれの濃度が低下する。濃度が低下した白金イオン、ヒドラジン及びアンモニアを補給するために、錯イオン形成剤注入装置49からアンモニアが、白金イオン注入装置39から $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液が、及び還元剤注入装置44からヒドラジンが、それぞれ所定量、カチオン交換樹脂塔66及び混床樹脂塔69から循環配管35に排出された60℃のシュウ酸水溶液に注入される。白金イオン、ヒドラジン及びアンモニアを含む60℃のシュウ酸水溶液は、循環配管35から再循環系配管22に再び供給される。

【0175】

浄化工程と並行して行われる、白金イオン、ヒドラジン及びアンモニアを含む60℃のシュウ酸水溶液の再循環系配管22への供給が継続して行われることにより、再循環系配管22の内面に付着された白金粒子の量が増加する。再循環系配管22の内面に所定量の白金粒子が付着したとき、アンモニア水、 $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液及びヒドラジン水溶液の循環配管35への注入が停止される（ステップS6A）。再循環系配管22の内面に所定量の白金粒子が付着したことは、白金イオン、ヒドラジン及びアンモニアを含む60℃のシュウ酸水溶液の、再循環系配管22への供給開始から所定時間が経過したことに基いて、判定する。その後、導電率計101で測定した水溶液の導電率が $5\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になったとき、ステップS7の浄化工程が終了する。

【0176】

浄化工程が終了した後、ステップS10の廃液処理が実行される。浄化工程が終了したとき、化学除染の全工程が終了し、その後、貴金属注入装置30が再循環系配管22から取り外され、BWRプラントが起動される。

【0177】

本実施例は、再循環系配管22の化学除染及び再循環系配管22の内面への白金粒子の付着に要する施工時間を短縮することができる。本実施例では、シュウ酸の分解が終了した後の浄化工程において、10ppmのシュウ酸を含むシュウ酸水溶液に白金イオンを含む薬剤及びヒドラジンを注入し、白金イオン、アンモニア、ヒドラジン及びシュウ酸を含む水溶液を用いて再循環系配管22の内面への白金の付着を行うので、その水溶液のシュウ酸濃度が10ppmと非常に小さい。このため、再循環系配管22の内面への白金の付着量が増大し、再循環系配管22の内面への白金の付着に要する時間が短縮される。

【0178】

さらに、本実施例は実施例1で生じる各効果を得ることがきる。

10

【0179】

本実施例では、シュウ酸濃度が10ppmのシュウ酸水溶液に白金イオンを含む薬剤、アンモニア及びヒドラジンを注入しているが、これらの薬剤の注入を行わないでそのシュウ酸水溶液を混床樹脂塔69を通しながら上記の閉ループを循環させ、シュウ酸水溶液のシュウ酸濃度が、例えば、5ppmに低下したときに、弁61を開、弁70を閉として樹脂塔をバイパスし、続いてアンモニア、白金イオンを含む薬剤及びヒドラジンをその水溶液に注入してもよい。この場合には、アンモニア、白金イオン、ヒドラジン及び5ppmのシュウ酸を含む水溶液が、再循環系配管22に供給される。白金皮膜が再循環系配管22の内面に形成される。白金皮膜形成後に、アンモニア、白金イオンを含む薬剤及びヒドラジンの注入が停止され、弁70を開、弁61を閉として処理液を混床樹脂塔69へ通水して浄化工程が継続して行われる。このように、シュウ酸濃度をさらに低下させてシュウ酸水溶液に、アンモニア、白金イオンを含む薬剤及びヒドラジンを注入することにより、白金の付着量がさらに増大し、再循環系配管22の内面への白金の付着に要する時間がさらに短縮される。

20

【実施例8】

【0180】

本発明の他の好適な実施例である実施例8の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を図3及び図18を用いて説明する。本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法は、BWRプラントの再循環系配管に適用される。本実施例では、貴金属である白金の注入は、BWRプラントの起動前の運転停止中に行われる。

30

【0181】

本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法は、実施例1で用いられた貴金属注入装置30を用いることにより行われる。また、本実施例では、ステップS4～S6の各工程が、ステップS3の還元除染剤の分解工程及びステップS7の浄化工程と並行して実施される。

【0182】

本実施例の貴金属付着方法では、実施例1と同様に、ステップS1及びS2の各工程が実施され、ステップS3の還元除染剤の分解工程においてステップS3bのシュウ酸の一部の分解が、過酸化水素が供給される分解装置77内で行われる。ステップS3bによりシュウ酸水溶液のシュウ酸が分解されてシュウ酸濃度が20ppmになったとき、錯イオン形成剤、すなわち、アンモニア水の注入が行われる（ステップS4）。その後、白金イオン注入装置39から $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液、及び還元剤注入装置44から還元剤であるヒドラジンが、アンモニアを含む90℃のシュウ酸溶液にそれぞれ注入される（ステップS5）。ヒドラジンの注入により、このシュウ酸溶液のpHが7から8程度になる。白金イオン、ヒドラジン及びアンモニアを含む90℃でpH7のシュウ酸水溶液が、循環配管35から再循環系配管22内に供給される。このシュウ酸水溶液が再循環系配管22の内面に接触することにより、この内面に白金粒子が付着する。

40

【0183】

白金イオン、ヒドラジン及びアンモニアを含む90℃のシュウ酸水溶液が再循環系配管22に供給されている間、再循環系配管22から循環配管35に排出されたそのシュウ酸

50

水溶液が、酸化剤供給装置 54 から過酸化水素が供給される分解装置 77 に供給され、シュウ酸の分解が継続して行われている。このとき、弁 72 が開いて弁 62 が一部閉じている。白金イオン、ヒドラジン及びアンモニアを含む 90℃ のシュウ酸水溶液が再循環系配管 22 に供給されている間に、シュウ酸濃度が 10 ppm になったとき、還元除染剤の分解工程（ステップ S3）が終了し、浄化工程（ステップ S7）が開始される。

【0184】

本実施例における浄化工程は、実施例 7 と同様に行われる。再循環系配管 22 から循環配管 35 に排出されたシュウ酸水溶液が、冷却器 63 で 60℃ に冷却されてカチオン交換樹脂塔 66 及び混床樹脂塔 69 のそれぞれに供給され、そのシュウ酸水溶液に含まれる白金イオン、ヒドラジン、アンモニア、シュウ酸及び他の不純物が、混床樹脂塔 69 内の陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂で除去される。混床樹脂塔 69 から循環配管 35 に排出されたシュウ酸水溶液に、実施例 7 と同様に、錯イオン形成剤注入装置 49、白金イオン注入装置 39 及び還元剤注入装置 44 からアンモニア水、 $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液及びヒドラジンが、それぞれ所定量、注入される。これらの薬剤が注入された 60℃ のシュウ酸水溶液が、再び、再循環系配管 22 に供給される。このため、白金イオン、ヒドラジン及びアンモニアを含む 60℃ のシュウ酸水溶液の供給による再循環系配管 22 の内面への白金の付着処理とシュウ酸水溶液に対する浄化工程が、並行して行われる。

【0185】

再循環系配管 22 の内面に所定量の白金粒子が付着したとき、実施例 7 と同様に、アンモニア水、 $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液及びヒドラジン水溶液の循環配管 35 への注入が停止される（ステップ S6A）。また、その後、導電率計 101 で測定した水溶液の導電率が $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になったとき、ステップ S7 の浄化工程が終了する。

【0186】

浄化工程が終了した後、ステップ S8 の廃液処理が実行される。廃液処理工程が終了したとき、化学除染の全工程が終了し、その後、貴金属注入装置 30 が再循環系配管 22 から取り外され、BWR プラントが起動される。

【0187】

本実施例は実施例 7 で生じる各効果を得ることができる。

【実施例 9】

【0188】

本発明の他の好適な実施例である実施例 9 の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を図 19 及び図 20 を用いて説明する。本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法は、BWR プラントの再循環系配管に適用される。本実施例では、貴金属である白金の注入は、BWR プラントの起動前の運転停止中に行われる。

【0189】

本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法に用いられる貴金属注入装置 30E を図 20 を用いて説明する。貴金属注入装置 30E は、実施例 1 で用いる貴金属注入装置 30 において錯イオン形成剤注入装置 49 の注入配管 53 を白金イオン注入装置 39 の注入配管 43 に接続した構成を有する。具体的には、注入配管 53 は、注入配管 43 に設けられた弁 42 と、注入配管 43 と循環配管 35 との接続点との間で、注入配管 43 に接続される。貴金属注入装置 30E の他の構成は貴金属注入装置 30 と同じである。

【0190】

貴金属注入装置 30E を用いた本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を、図 19 を用いて詳細に説明する。本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法は、実施例 1 における原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法においてステップ S4（錯イオン形成剤の注入）をステップ S14（錯イオン形成剤及び貴金属イオンを含む薬剤を混合して注入）に、ステップ S5（貴金属イオンを含む薬剤及び還元剤の注入）をステップ S5A（還元剤の注入）に、及びステップ S6（貴金属イオンを含む薬

剤及び還元剤の注入停止)をステップS 6 A (錯イオン形成剤、貴金属イオンを含む薬剤及び還元剤の注入停止)にそれぞれ変更している。

【0191】

本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法では、実施例1と同様に、ステップS 1 (貴金属注入装置30Eの循環配管35の両端部の、貴金属注入対象の配管系である再循環系配管22への接続)及びステップS 2 (酸化除染及び還元除染の実施)がそれぞれ実施される。ステップS 3 (還元剤の分解)の工程においてステップS 3 aを実施してステップS 3 b (シュウ酸の一部の分解)が終了し、シュウ酸水溶液のシュウ酸濃度が例えば約20 ppm (シュウ酸水溶液のpHは4.5)になったとき、ステップS 14を実施し、その後、ステップS 5 A及びS 6の各工程を実施する。これらの工程を具体的に説明する。

10

【0192】

錯イオン形成剤及び貴金属イオンを含む薬剤を混合して注入する(ステップS 14)。白金イオン注入装置39の弁42を開いて注入ポンプ41を駆動し、さらに、錯イオン形成剤注入装置49の弁52を開いて注入ポンプ51を駆動する。白金イオン注入装置39の薬液タンク40内の白金イオンを含む水溶液、例えば、ヘキサヒドロキソ白金酸ナトリウム水和物($\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$)を含む水溶液が、注入配管53を通して錯イオン形成剤注入装置49の薬液タンク50内のアンモニア水が流れている注入配管43に供給される。注入配管43内において、アンモニア水が白金イオンを含む水溶液に混合されて白金イオン及びアンモニアを含む混合水溶液が生成される。

20

【0193】

実施例1と同様に、必要な量の白金イオンを含む水溶液が薬液タンク40内に充填され、必要な量のアンモニア水が薬液タンク50内に充填される。白金イオンを含む水溶液の供給速度が、実施例1と同様になるように注入ポンプ41の回転速度が制御される。また、アンモニア水の供給速度も、実施例1と同様になるように注入ポンプ51の回転速度が制御される。

【0194】

白金イオンを含む水溶液とアンモニア水が注入配管43内で混合されるため、注入配管43と注入配管53の接続点と、注入配管43と循環配管35との接続点との間の注入配管43内において、白金イオンとアンモニアが反応して多量の白金-アンモニア錯イオンが生成される。多量の白金-アンモニア錯イオンを含み、白金イオン及びアンモニアを含む混合水溶液が注入配管43から循環配管35内を流れるシュウ酸水溶液に注入される。多量の白金-アンモニア錯イオンの生成により、シュウ酸水溶液に注入されるその混合水溶液中の白金イオン濃度は薬液タンク40内の白金イオンを含む水溶液中の白金イオン濃度よりも著しく低下する。シュウ酸水溶液に注入される混合水溶液中のアンモニア濃度は薬液タンク50内のアンモニア水中のアンモニア濃度よりも著しく低下する。

30

【0195】

還元剤を注入する(ステップS 5 A)。還元剤注入装置44の薬液タンク45には、白金イオンを含む水溶液及びアンモニア水と同様に、必要な量のヒドラジン水溶液が充填されている。還元剤注入装置44の弁47を開いて注入ポンプ46を駆動する。還元剤注入装置44の薬液タンク45内のヒドラジン水溶液が注入配管48を通して循環配管35に注入される。ヒドラジン水溶液の注入速度が設定注入速度になるように注入ポンプ46の回転速度が制御される。還元剤であるヒドラジンを含むヒドラジン水溶液は、白金-アンモニア錯イオン、白金イオン及びアンモニアを含む水溶液がヒドラジン水溶液の注入点である、注入配管43と循環配管35の接続点の位置に到達した以降に注入される。好ましくは、実施例1で述べたように、薬液タンク40内の白金イオンを含む全て水溶液、及び薬液タンク50内の全てのアンモニア水の注入が終了した直後に、ヒドラジン水溶液を循環配管35内のシュウ酸水溶液に注入してもよい。

40

【0196】

白金-アンモニア錯イオン、白金イオン、アンモニア及びヒドラジンを含む90℃のシ

50

シュウ酸水溶液が循環配管 3 5 から再循環系配管 2 2 内に供給される。再循環系配管 2 2 内では、シュウ酸水溶液に含まれる白金－アンモニア錯イオンに含まれる白金イオンが再循環系配管 2 2 の内面に吸着され、吸着された白金イオンがシュウ酸水溶液に含まれるヒドラジンの作用により白金に還元される。このようにして、白金が再循環系配管 2 2 の内面に付着される。なお、前述したように、白金－アンモニア錯イオンを含み、白金イオン及びアンモニアを含む混合水溶液が循環配管 3 5 内を流れるシュウ酸水溶液に注入されるため、白金－アンモニア錯イオン以外にシュウ酸水溶液は白金イオン及びアンモニアを含んでいる。この白金イオンは、シュウ酸水溶液内でシュウ酸水溶液に含まれるアンモニアと反応して白金－アンモニア錯イオンを生成し、アンモニアの一部は、シュウ酸水溶液に含まれる不純物である鉄イオンと反応して鉄－アンモニア錯イオンを生成する。シュウ酸水溶液内で生成された白金－アンモニア錯イオンに含まれる白金イオンも、注入配管 4 3 内で生成された白金－アンモニア錯イオンに含まれる白金イオンと同様に、再循環系配管 2 2 の内面に吸着され、シュウ酸水溶液に含まれるヒドラジンの作用により白金に還元される。シュウ酸水溶液内で鉄－アンモニア錯イオンが生成されるため、シュウ酸水溶液内で鉄イオンが水酸化鉄及びマグネタイトとなって析出することが抑制され、水酸化鉄及びマグネタイトに付着する白金イオンの量が低減される。

10

【0197】

再循環系配管 2 2 から循環配管 3 5 に排出されたそのシュウ酸水溶液は、循環配管 3 5 を通って再び再循環系配管 2 2 内に供給される。このようにシュウ酸水溶液は循環配管 3 5 及び再循環系配管 2 2 で形成される閉ループ内を循環する。シュウ酸水溶液が循環している間、薬液タンク 4 0 内の白金イオンを含む水溶液、薬液タンク 5 0 内のアンモニア水、及び薬液タンク 5 0 内のヒドラジン水溶液がなくなるまで、白金－アンモニア錯イオンを含み、白金イオン及びアンモニアを含む混合水溶液、及びヒドラジン水溶液が循環するシュウ酸水溶液に注入される。

20

【0198】

錯イオン形成剤、貴金属イオンを含む薬剤及び還元剤の注入を停止する（ステップ S 6 A）。薬液タンク 4 0 内の白金イオンを含む水溶液、薬液タンク 5 0 内のアンモニア水、及び薬液タンク 5 0 内のヒドラジン水溶液がなくなったとき、注入ポンプ 4 1, 5 1 及び 4 6 を停止して弁 4 2, 5 2 及び 4 7 を全閉状態にし、白金－アンモニア錯イオンを含み、白金イオン及びアンモニアを含む水溶液、及びヒドラジン水溶液の循環配管 3 5 への注入を停止する。

30

【0199】

その後、実施例 1 と同様に、ステップ S 3 のステップ S 3 c を実施し、さらに、ステップ S 7 及び S 8 の各工程を実施する。以上により再循環系配管 2 2 の化学除染工程の全工程が終了する。そして、貴金属注入装置 3 0 E が再循環系配管 2 2 から取り外され、再循環系配管 2 2 及び浄化系配管 2 0 が循環配管 3 5 を接続する前の状態に復旧される。その後で、BWR プラントの運転が開始される。

【0200】

本実施例は、実施例 1 で生じる各効果を得ることができる。さらに、本実施例は、白金イオンを含む水溶液及びアンモニア水を循環配管 3 5 に注入する前に混合して白金－アンモニア錯イオンを生成し、白金－アンモニア錯イオンを含む混合水溶液を循環配管 3 5 内のシュウ酸水溶液に注入しているので、貴金属付着対象である再循環系配管 2 2 の内面への白金の付着効率を実施例 1 よりも著しく増大させることができる。したがって、再循環系配管 2 2 の表面線量率を著しく低減することができ、BWR プラントの保守点検時における従事者の被ばく線量は著しく低減される。もし、本実施例において再循環系配管 2 2 の内面への白金付着量を実施例 1 におけるその内面への白金付着量にする場合には、化学除染に要する作業時間を著しく短縮することができる。

40

【実施例 10】**【0201】**

本発明の他の好適な実施例である実施例 10 の原子力プラントの構造部材への貴金属付

50

着方法を図 1 9 及び図 2 1 を用いて説明する。本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法は、BWR プラントの再循環系配管に適用される。本実施例では、貴金属である白金の注入は、BWR プラントの起動前の運転停止中に行われる。

【0202】

本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法に用いられる貴金属注入装置 30 F を図 2 1 を用いて説明する。貴金属注入装置 30 F は、実施例 9 で用いる貴金属注入装置 30 E において混合槽 9 9 を追加し、白金イオン注入装置 3 9 の注入配管 4 3 及び錯イオン形成剤注入装置 4 9 の注入配管 5 3 を混合槽 9 9 に接続し、混合槽 9 9 を注入配管 1 0 0 により循環配管 3 5 に接続した構成を有する。貴金属注入装置 30 F の他の構成は貴金属注入装置 30 E と同じである。

10

【0203】

本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法では、実施例 9 で実施された図 1 9 に示す手順が実施され、再循環系配管 2 2 の内面に貴金属である白金が付着される。図 1 9 に示されたステップ S 1, S 2, S 3 (ステップ S 3 a, S 3 b 及び S 3 c を含む), S 1 4, S 5 A, S 6 A, S 7 及び S 8 の各工程が実施例 9 と同様に実施される。本実施例のステップ S 1 4 では、薬液タンク 4 0 内の白金イオンを含む水溶液が注入配管 4 3 を通して、及び薬液タンク 5 0 内のアンモニア水が注入配管 5 3 を通して、混合槽 9 9 内にそれぞれ供給される。白金イオンを含む水溶液及びアンモニア水が混合槽 9 9 内で混合される。攪拌機を混合槽 9 9 に取り付け、攪拌機を回転させて混合槽 9 9 内で白金イオンを含む水溶液及びアンモニア水を混合してもよい。混合槽 9 9 内で白金イオンを含む水溶液及びアンモニア水を混合するため、白金－アンモニア錯イオンの生成量が実施例 9 よりも増加する。混合槽 9 9 内で生成された白金－アンモニア錯イオン、白金イオン及びアンモニアを含む混合水溶液が注入配管 1 0 0 を通して循環配管 3 5 内を流れるシュウ酸水溶液に注入される。本実施例では、循環配管 3 5 内を流れるシュウ酸水溶液に注入される白金－アンモニア錯イオンの量は、実施例 9 で循環配管 3 5 内を流れるシュウ酸水溶液に注入されるその量よりも増加する。

20

【0204】

本実施例は実施例 9 で生じる各効果を得ることができる。本実施例では、混合槽 9 9 内で白金イオンを含む水溶液とアンモニア水が混合されるため、白金－アンモニア錯イオンの生成量が増加し、再循環系配管 2 2 の内面に付着する白金の量が実施例 9 よりも増加する。

30

【実施例 11】

【0205】

本発明の他の好適な実施例である実施例 11 の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を図 2 2 及び図 2 3 を用いて説明する。本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法は、BWR プラントの再循環系配管に適用される。本実施例では、貴金属である白金の注入は、BWR プラントの起動前の運転停止中に行われる。

【0206】

本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法に用いられる貴金属注入装置 30 G を図 2 1 を用いて説明する。貴金属注入装置 30 F は、実施例 10 で用いる貴金属注入装置 30 F において白金イオン注入装置 3 9 及び錯イオン形成剤注入装置 4 9 を混合水溶液注入装置 3 9 A に替えた構成を有する。貴金属注入装置 30 F の他の構成は貴金属注入装置 30 E と同じである。

40

【0207】

混合水溶液注入装置 3 9 A は、薬液タンク 4 0 A、注入ポンプ 4 1 及び注入配管 4 3 を有する。薬液タンク 4 0 A は、注入ポンプ 4 1 及び弁 4 2 を有する注入配管 4 3 によって循環配管 3 5 に接続される。薬液タンク 4 0 A には、白金イオンを含む水溶液、例えば、ヘキサヒドロキソ白金酸ナトリウム水和物 ($\text{Na}_2 [\text{Pt} (\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) を含む水溶液とアンモニア水が予め混合されて生成された混合水溶液が充填されている。この混合水溶液は、白金－アンモニア錯イオン及びそれぞれ少量の白金イオン及びアンモニア

50

を含んでいる。薬液タンク40Aには、実施例9で述べた必要な量の白金イオンを含む水溶液と必要な量のアンモニア水が混合されて生成された必要量の混合水溶液が充填されている。

【0208】

貴金属注入装置30Gを用いた本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法を、図22を用いて詳細に説明する。本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法は、実施例9における原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法においてステップS6A（錯イオン形成剤、貴金属イオンを含む薬剤及び還元剤の注入停止）をステップS15（錯イオン形成剤及び貴金属イオンの注入停止）に、及びステップS6A（錯イオン形成剤、貴金属イオンを含む薬剤及び還元剤の注入停止）をステップS6B（還元剤の注入停止）にそれぞれ変更している。

10

【0209】

本実施例の原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法では、実施例9と同様に、ステップS1及びステップS2の各工程がそれぞれ実施される。ステップS3においてステップS3aを実施してステップS3bが終了し、シュウ酸水溶液のシュウ酸濃度が例えば約20ppmになったとき、ステップS14（錯イオン形成剤及び貴金属イオンを含む薬剤を混合して注入）が実施される。本実施例のステップS14では、混合水溶液注入装置39Aの薬液タンク40Aに充填された白金イオン及びアンモニアを含む混合水溶液が、注入配管43を通して循環配管35内を流れるシュウ酸溶液に注入される。混合水溶液のシュウ酸水溶液への注入により、循環配管35を通して再循環系配管22に供給される90℃のシュウ酸水溶液は、白金－アンモニア錯イオン及びそれぞれ少量の白金イオン及びアンモニアを含んでいる。

20

【0210】

再循環系配管22内で、注入された混合水溶液に含まれた白金－アンモニア錯イオン及びシュウ酸水溶液内で注入された白金イオンとアンモニアの反応により生成された白金－アンモニア錯イオンに含まれる白金イオンが、再循環系配管22の内面に吸着される。シュウ酸水溶液内では、実施例9と同様に、注入されたアンモニアの一部とシュウ酸水溶液に含まれている鉄イオンが反応して鉄－アンモニア錯イオンが生成される。

【0211】

実施例9と同様に、再循環系配管22から循環配管35に排出されたシュウ酸水溶液は、前述の閉ループ内を循環する。シュウ酸水溶液が循環している間、薬液タンク40A内の白金－アンモニア錯イオンを含む混合水溶液が循環するシュウ酸水溶液に注入される。

30

【0212】

錯イオン形成剤及び貴金属イオンの注入を停止する（ステップS15）。薬液タンク40A内の混合水溶液の注入が終了し薬液タンク40Aが空になったとき、注入ポンプ41が停止されて弁42が全閉される。このため、薬液タンク40Aからの混合水溶液、すなわち、白金－アンモニア錯イオン、白金イオン及びアンモニアの循環配管35内のシュウ酸水溶液への注入が停止される。

【0213】

その後、ステップS5Aが実施され、還元剤注入装置44の薬液タンク45から循環配管35へのヒドラジン水溶液の注入が実施される。このヒドラジン水溶液は循環配管35内のシュウ酸水溶液に注入され、ヒドラジンはシュウ酸水溶液と共に再循環系配管22内に供給される。シュウ酸水溶液に含まれたヒドラジンの作用によって、再循環系配管22の内面に吸着されている白金イオンが還元されて白金になる。このようにして、再循環系配管22の内面に白金が付着される。

40

【0214】

還元剤の注入を停止する（ステップS6B）。薬液タンク50内のヒドラジン水溶液がなくなったとき、注入ポンプ46を停止して弁47を全閉状態にし、循環配管35を流れるシュウ酸溶液へのヒドラジンの注入を停止する。

【0215】

50

本実施例において、ステップS14、S15、S5A及びS6Bの各工程を実施例9で実施されるステップS14、S5A及びS6Aの各工程に替えてもよい。

【0216】

その後、実施例9と同様に、ステップS3のステップS3cを実施し、さらに、ステップS7及びS8の各工程を実施する。以上により再循環系配管22の化学除染工程の全工程が終了する。そして、貴金属注入装置30Gが再循環系配管22から取り外され、再循環系配管22及び浄化系配管20が循環配管35を接続する前の状態に復旧される。その後で、BWRプラントの運転が開始される。

【0217】

本実施例は、実施例9で生じる各効果を得ることができる。さらに、本実施例は、白金イオンを含む水溶液及びアンモニア水を予め混合して混合水溶液を作成し、この混合水溶液を混合水溶液注入装置39Aの薬液タンク40Aに充填するので、混合水溶液を作成するために白金イオンを含む水溶液とアンモニア水の混合を開始してから、薬液タンク40Aから循環配管35に注入するまでの期間が、実施例10において混合槽99内で白金イオンを含む水溶液とアンモニア水を混合している期間よりも長くなるので、本実施例における白金-アンモニア錯イオンの生成量が実施例10におけるその生成量よりも増加する。本実施例では白金-アンモニア錯イオンを実施例10よりも多く循環配管35内を流れるシュウ酸水溶液に注入することができる。このため、貴金属付着対象である再循環系配管22の内面への白金の付着効率を実施例10よりも増大させることができる。したがって、再循環系配管22の表面線量率を著しく低減することができ、BWRプラントの保守点検時における従事者の被ばく線量は著しく低減される。

【0218】

実施例6、実施例7及び8において、貴金属注入装置30の替りに、貴金属注入装置30A、30B、30C及び30Dのいずれか1つを用いてもよい。さらに、実施例6、実施例7及び8において、貴金属注入装置30の替りに、貴金属注入装置30E、30F及び30Gのいずれか1つを用いてもよい。

【0219】

実施例2で用いられる貴金属注入装置30A、実施例4で用いられる貴金属注入装置30C及び実施例5で用いられる貴金属注入装置30Dのそれぞれにおいて、錯イオン形成剤注入装置49の注入配管53を、実施例9で用いられる貴金属注入装置30Eのように、白金イオン注入装置39の注入配管43に接続してもよい。この場合には、実施例2で実施される図6に示される手順、実施例4で実施される図10に示される手順及び実施例5で実施される図1に示される手順のそれぞれにおいて、ステップS4、S5及びS6の各工程を、実施例9で実施される図19に示される手順に含まれるステップS14、S5A及びS6Aの各工程に変更する。

【0220】

実施例2で用いられる貴金属注入装置30A、実施例4で用いられる貴金属注入装置30C及び実施例5で用いられる貴金属注入装置30Dのそれぞれにおいて、錯イオン形成剤注入装置49の注入配管53及び白金イオン注入装置39の注入配管43を、実施例10で用いられる貴金属注入装置30Fのように、混合槽99に接続し、混合槽99に接続される注入配管100を循環配管35に接続してもよい。この場合には、実施例2で実施される図6に示される手順、実施例4で実施される図10に示される手順及び実施例5で実施される図1に示される手順のそれぞれにおいて、ステップS4、S5及びS6の各工程を、実施例9で実施される図19に示される手順に含まれるステップS14、S5A及びS6Aの各工程に変更する。

【0221】

さらに、実施例2で用いられる貴金属注入装置30A、実施例4で用いられる貴金属注入装置30C及び実施例5で用いられる貴金属注入装置30Dのそれぞれにおいて、錯イオン形成剤注入装置49の注入配管53及び白金イオン注入装置39の注入配管43を、実施例11で用いられる貴金属注入装置30Gのように、循環配管35に接続される混合

水溶液注入装置 39A に替えもよい。この場合には、実施例 2 で実施される図 6 に示される手順、実施例 4 で実施される図 10 に示される手順及び実施例 5 で実施される図 1 に示される手順のそれぞれにおいて、ステップ S 4、S 5 及び S 6 の各工程を、実施例 11 で実施される図 22 に示される手順に含まれるステップ S 14、S 15、S 5A 及び S 6B の各工程に変更する。

【0222】

実施例 1 ないし 11 で行われる化学除染は、還元除染工程でシュウ酸及びヒドラジン（pH 調整剤）を含む還元除染液を用いて行われる。このような化学除染に対して、シュウ酸（還元除染剤）を含みヒドラジン（pH 調整剤）を含まない還元除染液を用いて還元除染を行う化学除染が知られている。実施例 1 ないし 8 のそれぞれにおいて、ステップ 2 で行われる還元除染を、還元除染剤を含み pH 調整剤を含まない還元除染液を用いて行ってもよい。この還元除染液の pH は、pH 調整剤を含まない分、還元除染剤及び pH 調整剤を含む還元除染液の pH よりも小さくなる。

10

【0223】

実施例 1 ～ 11 のいずれかの原子力プラントの構造部材への貴金属付着方法は、加圧水型原子力発電プラントの原子炉圧力容器に接続される配管に対して適用することができる。

【符号の説明】

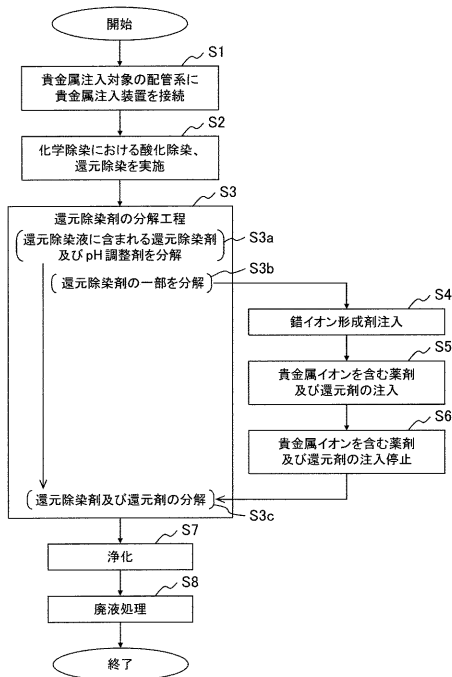
【0224】

12…原子炉圧力容器、20…浄化系配管、22…再循環系配管、29, 33…循環ポンプ、30, 30A, 30B, 30C, 30D, 30E, 30F, 30G…貴金属注入装置、31…サージタンク、32…加熱器、35…循環配管、37…エゼクタ、39…白金イオン注入装置、39A…混合水溶液注入装置、40, 40A, 45, 50, 55, 97…薬液タンク、41, 46, 51, 98…注入ポンプ、44…還元剤注入装置、54…酸化剤供給装置、63…冷却器、66…カチオン交換樹脂塔、69…混床樹脂塔、75…pH 計、77…分解装置、81…鉄（III）イオン濃度測定装置、85…貴金属付着量測定装置、86…水晶振動子電極装置、87…水晶、89…金属部材、90…シール部材、96…pH 調整剤注入装置、99…混合槽。

20

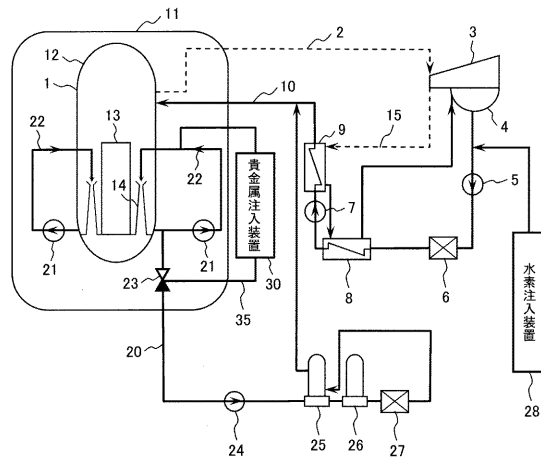
【図 1】

圖 1



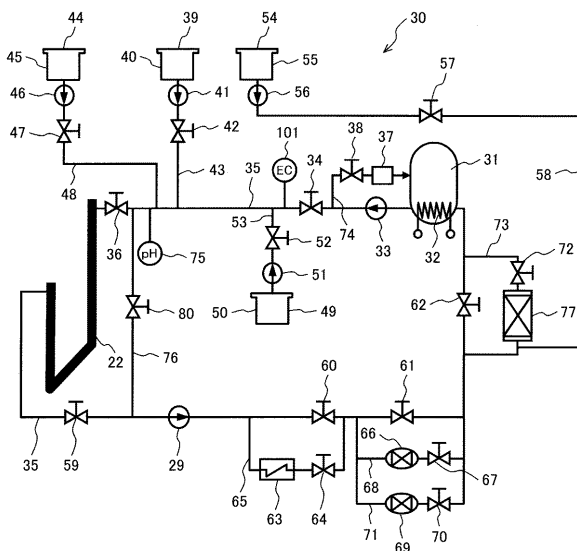
【図 2】

图 2



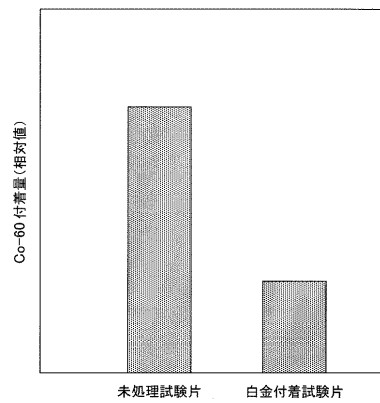
【図 3】

图 3



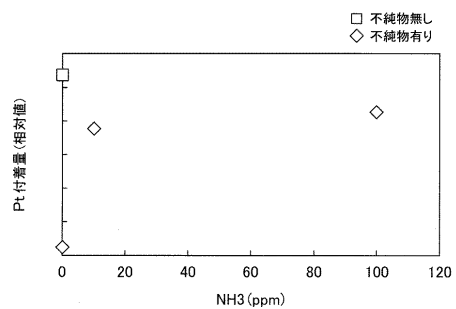
【图 4】

图 4

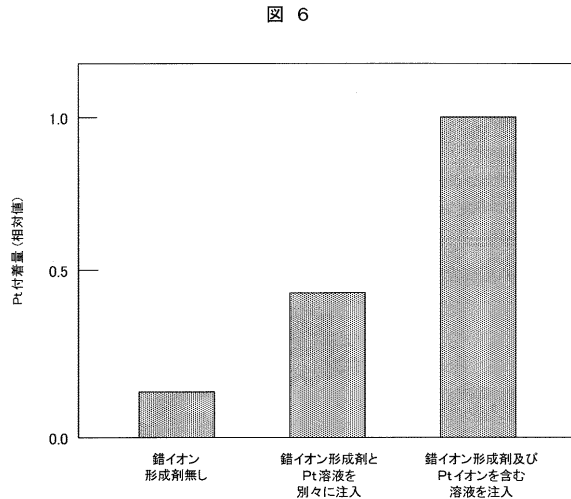


【図 5】

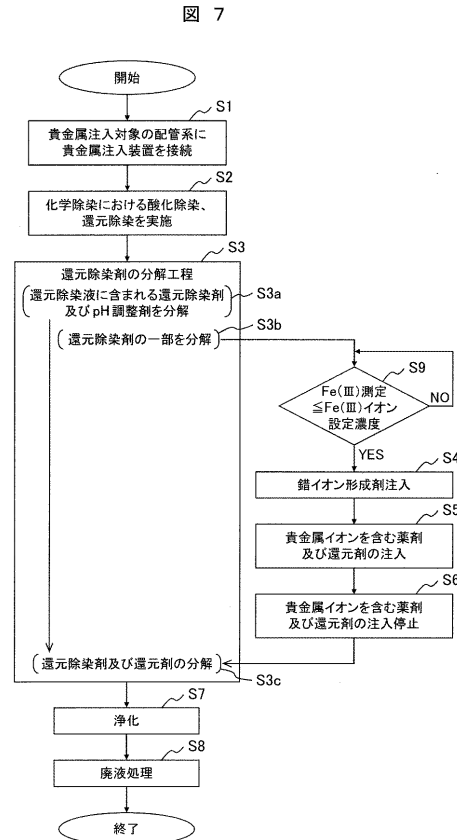
图 5



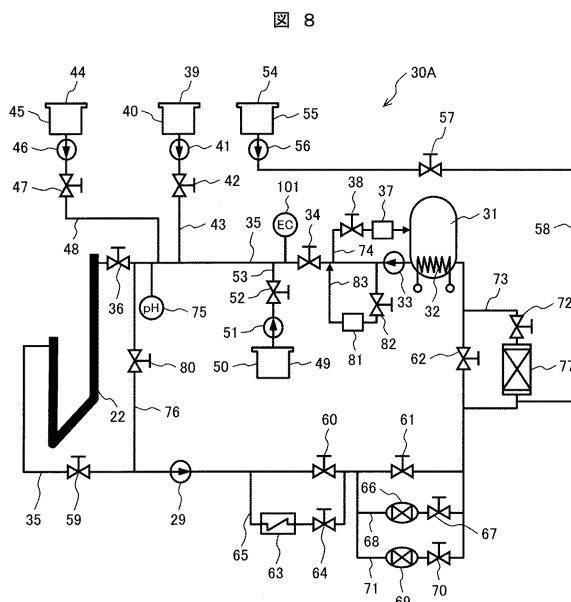
【図 6】



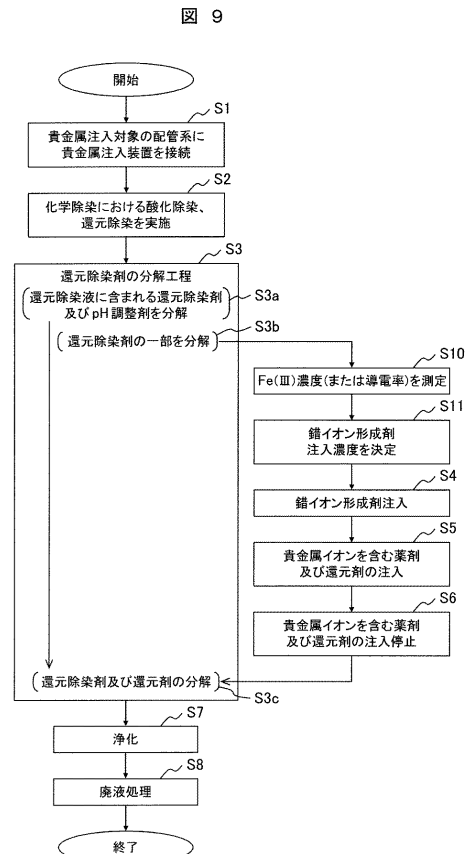
【図 7】



【图 8】

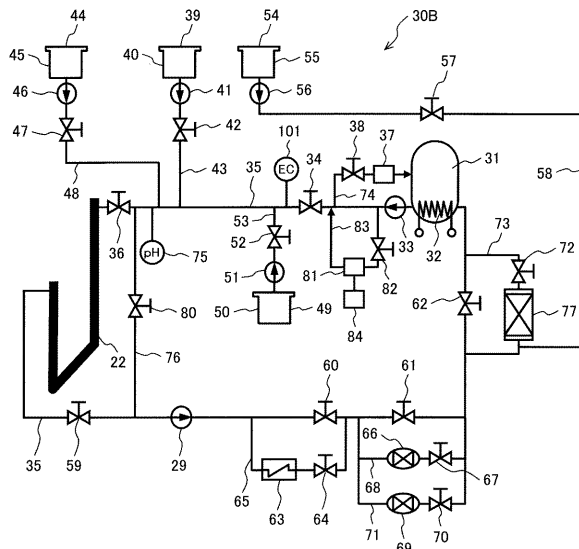


【图 9】



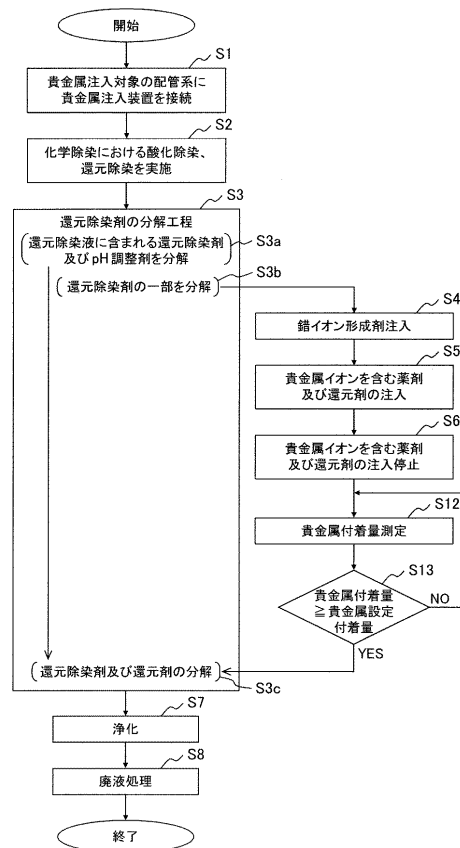
【図 10】

図 10



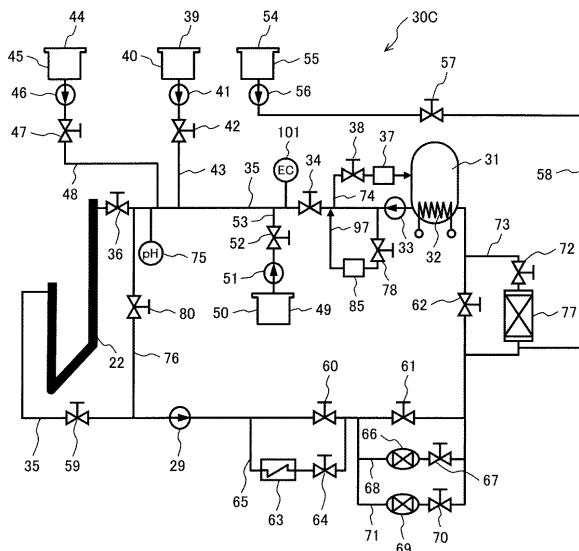
【図 11】

図 11



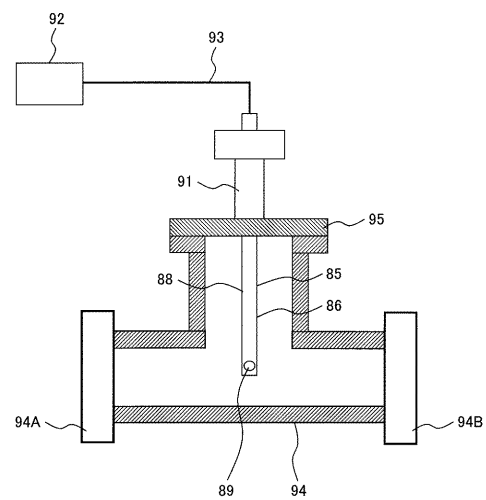
【図 12】

図 12

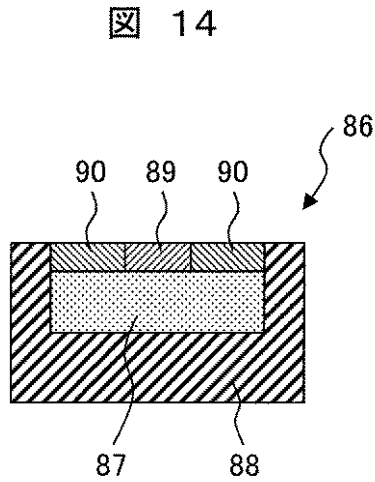


【図 13】

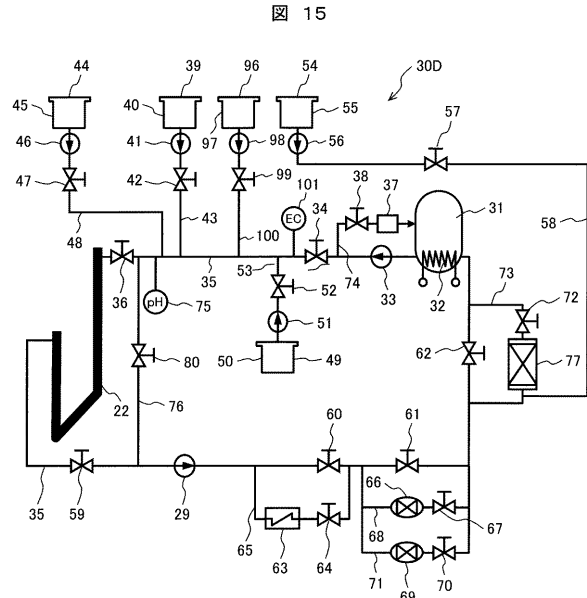
図 13



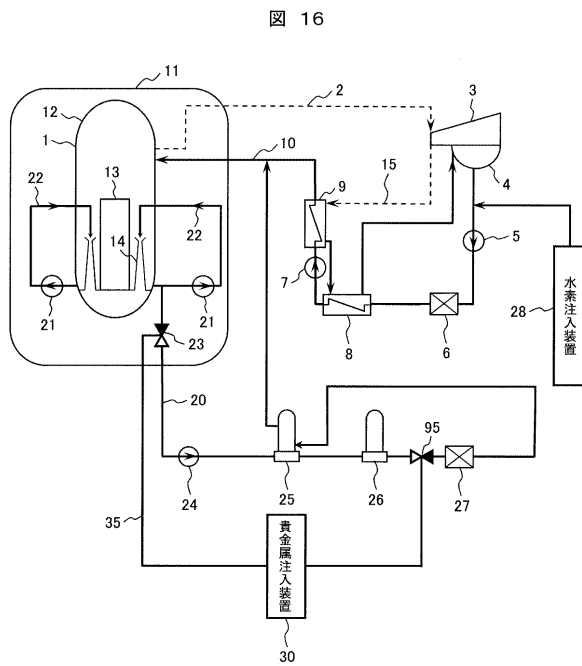
【図14】



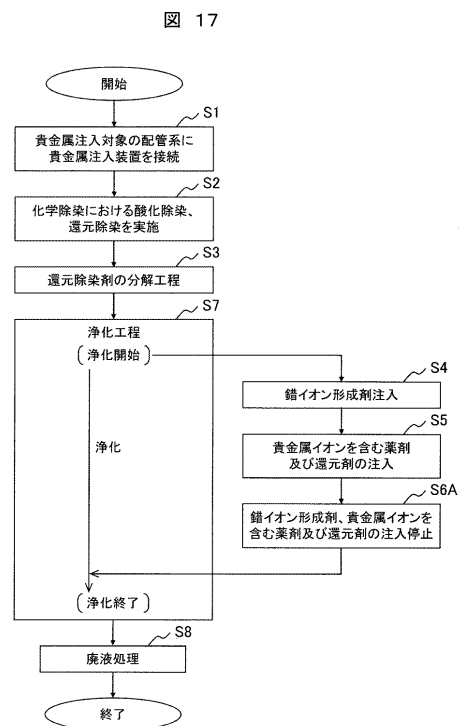
【図15】



【図16】

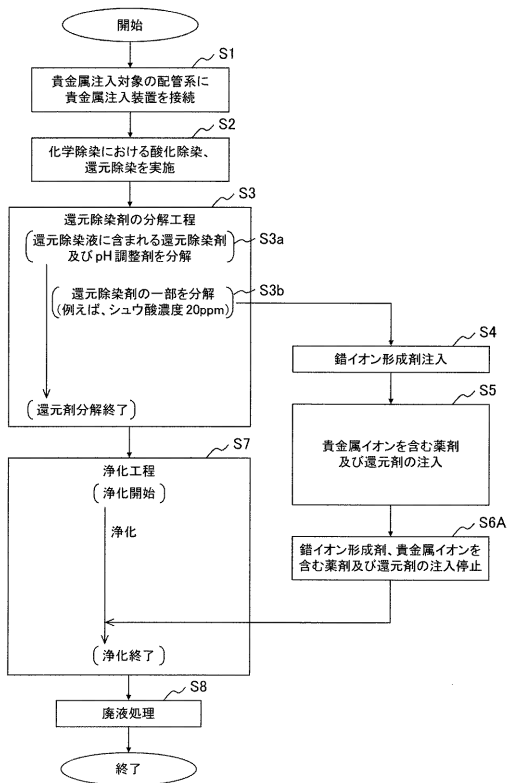


【図17】



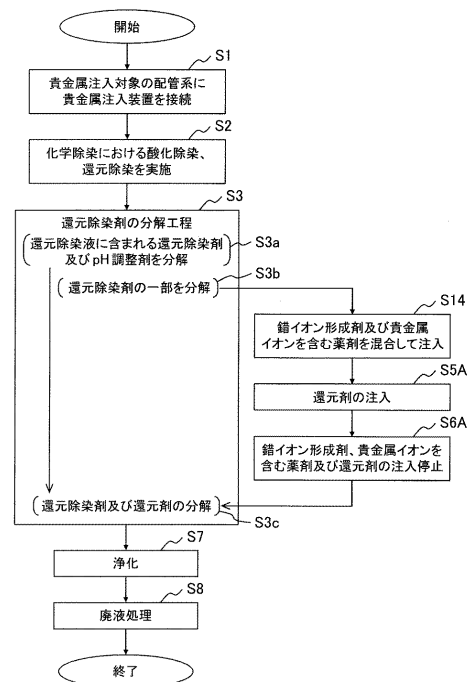
【図 18】

図 18



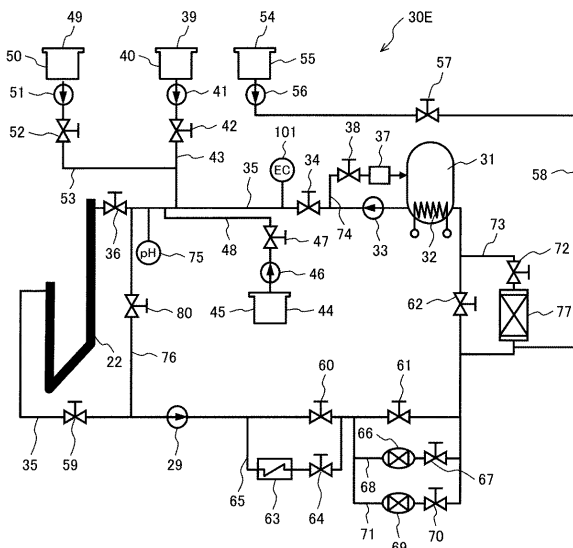
【図 19】

図 19



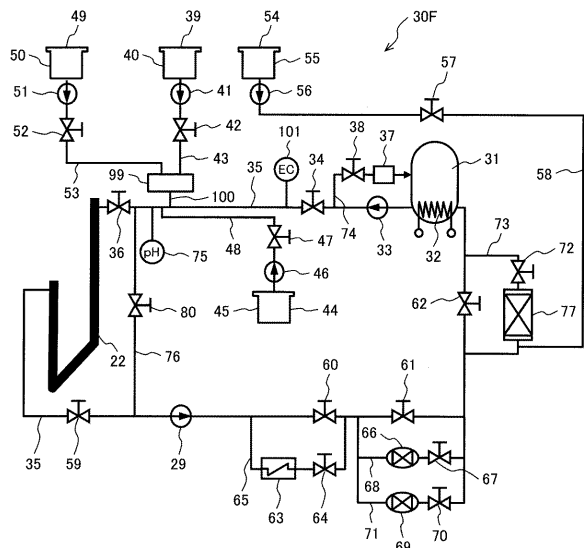
【図 20】

図 20



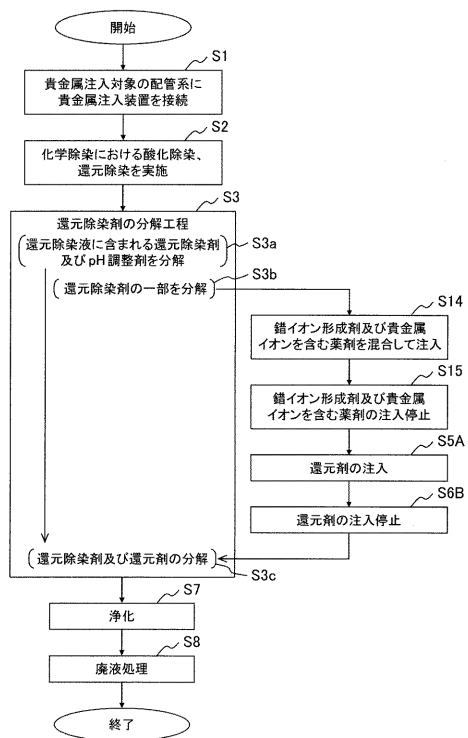
【図 21】

図 21



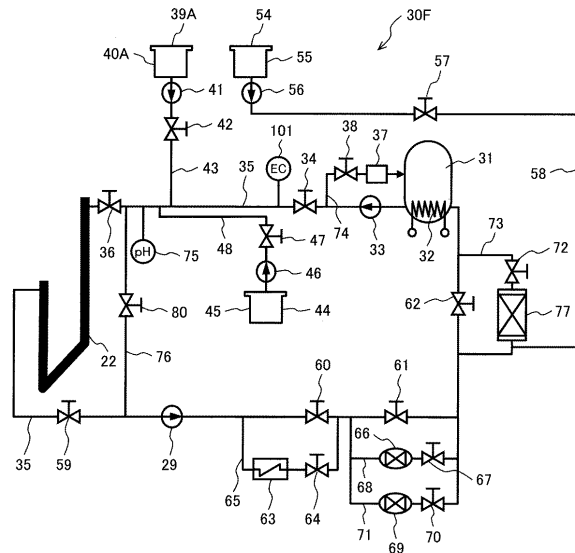
【図 22】

図 22



【図 23】

図 23



フロントページの続き

- (72)発明者 柳澤 慎太郎
茨城県日立市幸町三丁目1番1号 日立GEニュークリア・エナジー株式会社内
- (72)発明者 太田 信之
茨城県日立市幸町三丁目1番1号 日立GEニュークリア・エナジー株式会社内
- (72)発明者 露木 瑞穂
茨城県日立市幸町三丁目1番1号 日立GEニュークリア・エナジー株式会社内
- (72)発明者 長瀬 誠
茨城県日立市幸町三丁目1番1号 日立GEニュークリア・エナジー株式会社内
- (72)発明者 平間 幸夫
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内

審査官 大門 清

- (56)参考文献 特開2012-247322 (JP, A)
特開2002-131473 (JP, A)
特開平10-186085 (JP, A)
特開2010-266393 (JP, A)
米国特許第05130080 (US, A)
特開2001-021683 (JP, A)
特開2002-257985 (JP, A)
特表2007-531821 (JP, A)
特表2012-513006 (JP, A)
米国特許出願公開第2009/0183694 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

I P C G 2 1 D 1 / 0 0
G 2 1 D 3 / 0 8
G 2 1 F 9 / 2 8
G 2 1 C 1 7 / 0 2 2
C 0 2 F 5 / 0 0
F 2 2 B 3 7 / 5 2
C 2 3 G 1 / 0 0 - 1 / 0 2