一般セッション | V. 核燃料サイクルと材料：503-1 原子炉化学，放射線化学，腐食化学，水質管理

2024年9月11日(水) 10:55 ~ 12:00 M会場(講義棟B棟2F B202)

[1M04-07] 軽水炉の水化学、腐食

座長:永石 隆二(JAEA)

10:55 ~ 11:10

[1M04]

PWR 1次冷却水のpH調整剤としての水酸化カリウムの適用性評価

(1) カラム通水試験によるカリウム・リチウム共存環境のpH制御法の検討

*村上 元規[1]、中野 佑介[2]、杉野 亘[2]、向井 洋介[1]、志水 雄一[1]、石原 伸夫[1] (1. 三菱重工業株式会社、2. 日本原子力発電株式会社)

11:10 ~ 11:25

[1M05]

PWR 1次冷却水のpH調整剤としての水酸化カリウムの適用性評価

(2) 水酸化カリウムのPWSCC発生への影響評価

*垣谷 健太[1]、中野 佑介[2]、杉野 亘[2]、佐藤 賢二[1]、志水 雄一[1] (1. MHI、2. 原電)

11:25 ~ 11:40

[1M06]

原子炉浄化系模擬条件下における炭素鋼配管の流れ加速型腐食に及ぼす酸素注入と白金付着の影響

(3)280℃でのPt付着炭素鋼の腐食速度

*和田 陽一[1]、大橋 利正[1]、室谷 光[1]、清水 亮介[2]、長瀬 誠[2]、大城戸 忍[2] (1. 日立、2. 日立ＧＥ)

11:40 ~ 11:55

[1M07]

炭素鋼向け化学除染方法の開発(2)

除染剤の分解，浄化方法の開発

*加藤 雄斗[1]、細川　秀幸[1]、大平 高史[2]、柳澤 慎太郎[2]、風間 正彦[3] (1. 日立、2. 日立GE、3. 栗田工業)

11:55 ~ 12:00

座長持ち時間

©日本原子力学会

PWR 1 次冷却水の pH 調整剤としての水酸化カリウムの適用性評価
（１）カラム通水試験によるカリウム・リチウム共存環境の pH 制御法の検討

Evaluation of KOH as a pH control agent of PWR primary system

(1) Study of pH control method for K-Li environment by column adsorption test on ion exchange resin

*村上 元規[1]，中野 佑介[2]，杉野 亘[2]，向井 洋介[1]，志水 雄一[1]，石原 伸夫[1]

[1] 三菱重工業，[2] 日本原子力発電

PWR 1 次冷却水の pH 調整剤である LiOH の代替剤として KOH を適用した場合、系統内のカチオンは K と、炉内で生成する Li の共存環境となる。pH 制御法の初期検討としてプロセス計算を実施し、脱塩塔の運用は変更せず、管理基準を K、Li の合計モル濃度とすることで、現行同様の pH 制御ができる可能性を確認した。

キーワード：加圧水型原子炉、水化学、KOH、LiOH、pH 管理、イオン交換樹脂、カラム通水試験

1. 緒言

PWR 1 次冷却水には ^{7}Li を濃縮した LiOH が添加されている。同位体濃縮 LiOH の生産国が限られており、調達費高騰などの理由から、代替剤として KOH を検討する動きがある [1]。化学成分管理法の観点では、系統内は添加剤由来の K と、ほう素への中性子照射により炉内で生成する Li の共存環境となるため、K、Li 共存環境での pH 制御法の確立（カチオン濃度管理バンド作成、陽イオン脱塩塔の運用条件検討）が必要になる。今回は、上記の初期検討としてプロセス計算を行い、陽イオン脱塩塔の運用条件は変更せず、添加剤を KOH に転換した場合の、系統内の K、Li 濃度の経時変化を試算した。

2. 検討方法

図 1 に示す系統フローを仮定し、①炉内での Li 生成、②混床式脱塩塔および③陽イオン脱塩塔でのカチオンの吸脱着を考慮した簡易プロセス計算により、系統内の K、Li 濃度の経時変化を試算した。混床式脱塩塔は常に吸着平衡状態と仮定し、イオン交換樹脂における K、Li の選択係数は、カラム通水試験（K 型樹脂に Li 溶液を通水）により取得した。陽イオン脱塩塔への通水流量は、合計カチオン濃度が管理バンド内を維持するよう制御し、現行運用を模擬した。

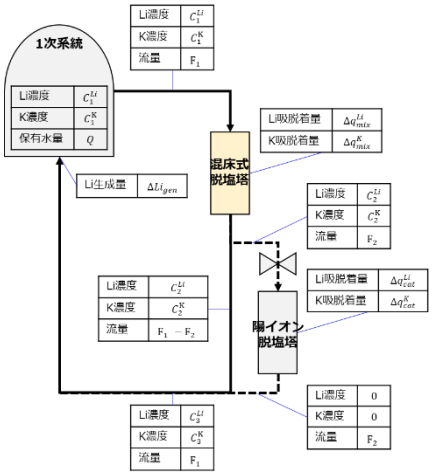


図 1. 試算した系統フロー

3. 結果と考察

炉内で生成した Li の一部は系統内に残留するため、系統内 Li 濃度は経時的に上昇し、最終的に Li/K 比 2~3 程度まで到達することが示唆された（図 2）。一方で、カチオン合計の Li 換算濃度は、現行の管理バンド内で制御できており、管理基準を Li 濃度管理[ppm]から K および Li の合計モル濃度管理[mol/L]に変更する必要はあるものの、陽イオン脱塩塔への通水運用自体は変更不要と考えられる。ただし、本計算は各種仮定をおいた簡易計算であり、高 pH 一定運転等への運用変更を行う場合は、より精緻な非定常計算により検討していく必要はある。

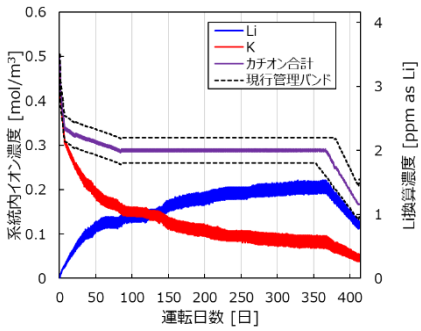


図 2. 系統内イオン濃度の試算結果

参考文献

[1] K. Fruzzetti, et al. Proc. 20th NPC Int. Conf. (2016).

---

*Genki Murakami[1], Yusuke Nakano[2], Wataru Sugino[2], Yosuke Mukai[1], Yuichi Shimizu[1] and Nobuo Ishihara[1]

[1]Mitsubishi Heavy Industries, [2]Japan Atomic Power Company

PWR 1 次冷却水の pH 調整剤としての水酸化カリウムの適用性評価
（２）水酸化カリウムの PWSCC 発生への影響評価

Evaluation of KOH as a pH control agent of PWR primary system
(2) Evaluation of the effect of KOH on PWSCC initiation

*垣谷 健太[1]，中野 佑介[2]，杉野 亘[2]，佐藤 賢二[1]，志水 雄一[1]
[1] 三菱重工業，[2] 日本原子力発電

PWR 1 次冷却水の pH 調整剤である LiOH の代替剤として KOH を適用した場合の、Ni 基合金の 1 次冷却水中応力腐食割れ（PWSCC）の発生感受性を調べた。X-750 合金試験片に対する 360℃での定荷重試験の結果、LiOH をモル濃度の等しい KOH に置き換えても、PWSCC 発生時間が有意に変化しないことが確認された。

キーワード：加圧水型原子炉、水化学、KOH、LiOH、Ni 基合金、応力腐食割れ

1. 緒言

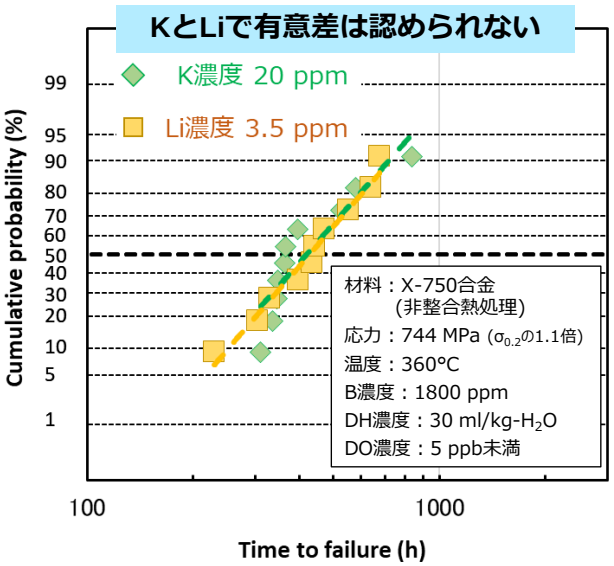
PWR 1 次冷却水には ^{7}Li を濃縮した LiOH が添加されている。同位体濃縮 LiOH の生産国が限られており、調達費高騰などの理由から、代替剤として KOH を検討する動きがある [1]。これまでに我々は、Ni 基 X-750 合金試験片に対する 360°C での定荷重試験を行い、燃料サイクル中期を模擬した薬剤濃度条件下で（Li：2 ppm, B：500 ppm）、Li をモル濃度の等しい K に置き換えても、PWSCC 発生時間が有意に変化しないことを報告した [2]。今回、燃料サイクル初期を模擬した水質条件における定荷重試験の結果を報告する。

2. 試験方法

Ni 基 X-750 合金を試験片素材とした。試験時間合理化のため、PWSCC 発生感受性が高まる熱処理条件とした。循環式オートクレーブを用いて 360°C の 1 次冷却水模擬環境で定荷重試験を行った。試験片には 0.2% 耐力の 1.1 倍（744 MPa）の応力を負荷した。水質条件は、アルカリが異なる二種（Li：3.5 ppm、K：20 ppm）とした。なお、Li と K のモル濃度は等しい。各水質条件に対して 10 個の試験片を装荷し、それらの破断時間に基づき PWSCC 発生感受性を評価した。

3. 結果と考察

全ての試験片は試験開始から数百時間で破断に至った。いずれの水質条件でも、試験片に粒界破面が観察され、PWSCC の発生が確認された。右図は、対数正規確率紙にプロットした試験片破断時間である。二条件の破断時間を有意水準 5%で t 検定した結果、有意な差があるとは言えないことが確認された。以上から、本試験の条件では、燃料サイクル初期を想定した 3.5 ppm Li 相当の薬剤濃度の条件下においても、LiOH を KOH で代替することによって PWSCC 発生感受性は変化しないと評価された。



図．対数正規確率紙にプロットした
定荷重試験片の破断時間

参考文献

[1] K. Fruzzetti, et al. Proc. 20th NPC Int. Conf. (2016). [2] K. Kakitani et al., Mechanical Engineering Journal 11 (2024) 23-00317.

*Kenta Kakitani[1], Yusuke Nakano[2], Wataru Sugino[2], Kenji Sato[1] and Yuichi Shimizu[1]
[1]Mitsubishi Heavy Industries, [2]Japan Atomic Power Company

原子炉浄化系模擬条件下における炭素鋼配管の流れ加速型腐食に及ぼす酸素注入と白金付着の影響 (3) - 280℃での Pt 付着炭素鋼の腐食速度

Effects of Oxygen Injection and Platinum Deposition on Flow Accelerated Corrosion of Carbon Steel under Simulated Reactor Water Clean-up System Conditions (3)
- FAC rates of carbon steel at 280 ºC with Pt

*和田 陽一[1]、大橋 利正[1]、室谷 光[1]、清水 亮介[2]、長瀬 誠[2]、大城戸 忍[2]
[1]日立、[2]日立 GE

原子炉浄化系 (CUW) の炭素鋼 (CS) 配管に対して、オンライン貴金属注入 (OLNC) により白金 (Pt) が付着したときの流れ加速型腐食 (FAC) への影響について 280 ºC の条件で検討した。溶存水素 (DH) 過剰かつ溶存酸素(DO)共存条件で Pt が付着すると CS の腐食電位(ECP)が低下し、FAC 速度は DO 単独の条件より速いが、DH 単独条件より遅くなった。腐食電位 (ECP) を監視することが FAC の管理に有効である。

キーワード：BWR、炭素鋼、流れ加速型腐食、FAC、原子炉浄化系、CUW、貴金属注入、白金

1. 緒言　米国で水素注入または OLNC を長期的に適用してきた BWR において、CUW 系の再生熱交換器下流で CS 配管の FAC の報告が増えている[1]。知見が不足していた OLNC の FAC への影響について、これまでに、再生熱交換器に付着した Pt による DO 低下の影響、150 ºC 及び 280 ºC での DH 単独条件での FAC への影響、酸素注入による FAC 抑制効果 [2]、および 150 ºC での DH 過剰かつ DO 共存条件での FAC への影響[3]について報告した。本研究では 280 ºC での DH 過剰かつ DO 共存条件での FAC への影響を検討した。

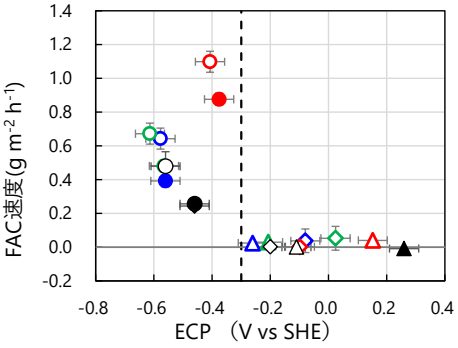
2. 試験方法　FAC 発生のため不純物 Cr 濃度<0.04 %[4]とした CS 試験片を 280 ºC、DH20 μg L^{-1} で予備酸化後、予備酸化皮膜が変化しないよう 60 ºC で Pt 付着処理した。FAC 試験水質は、OLNC 適用時は炉水の DH を DO に対して化学量論比で等量から 20 μg L^{-1} 以上余剰となるように管理するので、これを模擬して DH30 μg L^{-1}、DO80 μg L^{-1} とした。CUW の流動条件は物質移動係数(MTC)を 0.7×10^{-3} m/s として模擬した。試験後の試験片重量減少(Δw)、試験片表面積(A)、および試験時間(t = 100 h)を用いて FAC 速度($\Delta w/A/t$)を求めた。試験片の ECP は参照電極を流動環境中に置いて測定した。

3. 結果　これまでに得られた FAC 速度[2、3]と共に試験結果を図 1 (a)及び図 1 (b)に示す。150 ºC と同様に 280 ºC においても DH 過剰かつ DO 共存条件では、Pt 付着は ECP を低下させ FAC 速度が速くなった。しかし、DH 単独条件より ECP は高く FAC 速度は運転管理上十分に遅かった。両温度において FAC 速度は各 MTC において ECP 依存性を示し、ECP が−0.3 V vs SHE（標準水素電極電位基準）付近以上で著しく低下した。OLNC 適用後の CUW では ECP の監視が CS の FAC 管理に有効な対策である。

参考文献　[1] Garcia S et al.、 NPC 2018、 #694620 (2018). [2]大橋利正他、 日本原子力学会 2023 年秋の大会、 1A02 (2023). [3]室谷光他、日本原子力学会 2024 年春の年会、 1M03 (2024). [4] K. Ishida et al.、 J. Nucl. Sci. Technol.、 **59**、 709–724 (2022).

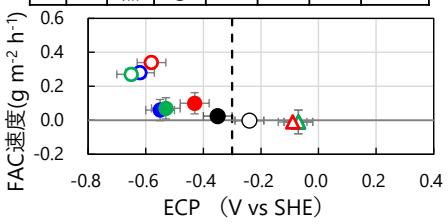
*Yoichi Wada[1]、 Toshimasa Ohashi[1]、 Hikari Murotani[1]、 Ryosuke Shimizu[2]、 Makoto Nagase[2]、 and Shinobu Okido[2]　[1]Hitachi、 [2]HGNE

DH (μg L^{-1})	DO (μg L^{-1})	Pt 付着	MTC (x10^{-3} m s^{-1}) 0.7	0.9	1.3	2.1	Ref.
40	<10	有	–	●	●	●	2
		無	–	○	○	○	
	40		–	◇	◇	◇	
	400		–	△	△	△	
20	<10	有	●	–	–	–	3
		無	○	–	–	–	
20	40	有	◆	–	–	–	
		無	◇	–	–	–	
0	40	無	△	–	–	–	



(a) 150 ºC

DH (μg L^{-1})	DO (μg L^{-1})	Pt 付着	MTC (x10^{-3} m s^{-1}) 0.7	1.0	1.4	2.3	Ref.
40	<10	有	–	●	●	●	2
		無	–	○	○	○	
	400		–	△	△	△	
30	80	有	●	–	–	–	本研究
		無	○	–	–	–	



(b) 280 ºC

図 1　ECP と FAC 速度の関係

炭素鋼向け化学除染方法の開発(2)
－除染剤の分解，浄化方法の開発－

Development of chemical decontamination method for carbon steel (2)
Development of decomposition of decontaminants and purification methods

*加藤 雄斗[1]，細川 秀幸[1]，大平 高史[2]，柳澤 慎太郎[2]，風間 正彦[3]
[1]日立，[2]日立 GE，[3]栗田工業

原子力プラントの炭素鋼配管向けにギ酸，アスコルビン酸，防食剤を用いた化学除染法を開発している．本研究では除染後廃液中の除染剤分解法をラボ試験で検討した．フェントン反応による除染剤分解で，炭素鋼母材の腐食を抑制しつつ，排水のための処理に要するイオン交換樹脂量を削減できる見通しを得た．

キーワード：化学除染，炭素鋼，腐食，ギ酸，アスコルビン酸

1. 緒言： 沸騰水型軽水炉の原子炉水浄化系では，炭素鋼配管に付着した放射性核種が定期検査時の作業員の被ばくの原因になっている．そこで，日立は被ばく低減のため，炭素鋼に効果の高い化学除染法を開発している．化学除染は①配管に付着した放射性核種を除染剤で除去する溶解工程，②除染後廃液中の除染剤の分解工程，③浄化工程の 3 つの工程に分けられる．既報[1]では，ギ酸，アスコルビン酸，防食剤を用いた除染剤で①での除染効果を確認した．本研究では上記の除染剤について，②，③の工程をラボ試験で検討した．除染中の炭素鋼母材の過度な腐食を防ぐため，腐食を抑制しつつ除染剤を分解，浄化する方法を検討した．

2. 実験方法： 模擬除染液(ギ酸 1750 ppm，アスコルビン酸 750 ppm，防食剤 200 ppm, Fe 10~100 ppm)を調製し，炭素鋼試験片を挿入した試験片容器に通水し循環させた．循環する除染液中に H_2O_2 を連続添加し，Fe イオンとのフェントン反応で除染剤を分解した．過剰量の H_2O_2 による炭素鋼の腐食を抑制するため， H_2O_2 添加速度を調整した．一定時間分解後の除染液中のギ酸濃度のほか，ギ酸，アスコルビン酸，防食剤およびそれらの分解生成物など除染液中の有機成分の総量の指標となる全有機炭素(TOC)濃度，炭素鋼試験片の腐食量を調べた．また，分解後の除染液に対してイオン交換樹脂による浄化試験を実施し，排水可能な水質（導電率 0.2 mS/m 以下）まで浄化するのに必要なイオン交換樹脂量を評価した．

3. 結果： 図 1 に分解中のギ酸，TOC の濃度変化を示す．フェントン反応による分解で，ギ酸濃度は 4 ppm，TOC 濃度は 40 ppm まで低減した．分解しない場合と比べて浄化に必要なイオン交換樹脂量を約 1/3 に削減できる見通しを得た．図 2 に分解終了時の炭素鋼腐食量を示す．分解中の H_2O_2 添加速度を調整して腐食抑制を図ったことで，分解終了時の腐食量は 1.3 mg/cm² となった．添加速度を調整せず H_2O_2 が過剰となった場合の約 1/4 の腐食量となり，腐食を抑制しつつ除染剤を分解，浄化できる見通しを得た．

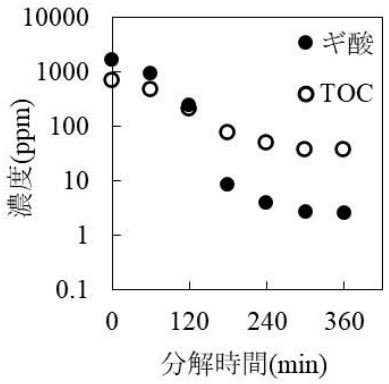


図 1 分解によるギ酸，TOC 濃度変化

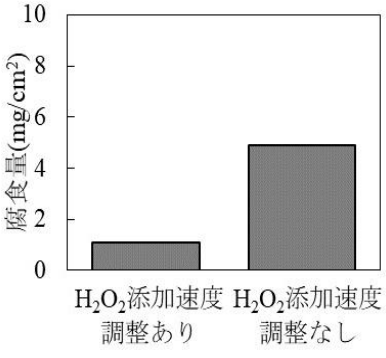


図 2 分解終了時の炭素鋼腐食量

参考文献

[1] 細川秀幸 ほか 4 名，炭素鋼向け化学除染方法の開発，日本原子力学会 2024 年春の年会,3E06, 2024

---

*Yuto Kato[1], Hideyuki Hosokawa[1], Takashi Ohira[2], Shintaro Yanagisawa[2], and Masahiko Kazama[3]
[1]Hitachi, [2]Hitachi-GE, [3]Kurita