



PWR一次系における水素代替剤の開発

2011年10月18日(火)@東桜会館

堂前雅史、河村浩孝(財団法人電力中央研究所)

芥川大祐、久宗健志(日本原子力発電株式会社)

勝村庸介、室屋裕佐(国立大学法人東京大学)



はじめに

PWR一次系の溶存水素(DH)

- 高濃度(25~30 cm³ STP/kg; 2.2~2.7 ppm) が添加されている
- PWSCCへの影響因子: 10 cm³ STP/kgを避ける?
- 低いDH濃度で被覆管表面のクラッド量が減少する
- EPRIはDH濃度を上げることを提案している
-最適なDH濃度については意見の分かれるところ
(DH濃度を高くしても低くしても一長一短)



水素の代わりになる還元剤を適用してはどうだろうか？



はじめに

電中研では、平成19年度以降、日本原子力発電株式会社との共同研究、あるいは受託研究としてPWR一次系水素代替剤の開発を継続している。

- (1) 調査、代替剤のスクリーニング
- (2) 代替候補剤の放射線分解
- (3) 腐食試験(全面腐食)
- (4) 代替剤および分解生成物の系統内分布評価
- (5) 材料健全性(SG伝熱管、燃料被覆管)
- (6) 樹脂への負荷の評価
- (7) 実機適用(短期、長期)



はじめに

本研究では、以下の項目を実施した。

● **ガンマ線照射下**でメタノールとヒドラジンの水溶液中におけるSUS304の腐食試験

- 全面腐食試験
- 候補剤：メタノール、ヒドラジン
- 照射下の腐食試験

● メタノールとヒドラジンの水溶液の放射線分解

- ヒドラジン： $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_3$?
イオン交換樹脂への負荷の可能性
- メタノール： $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow ??$
何が生成するのか？ CO_2 ?



実験

腐食試験

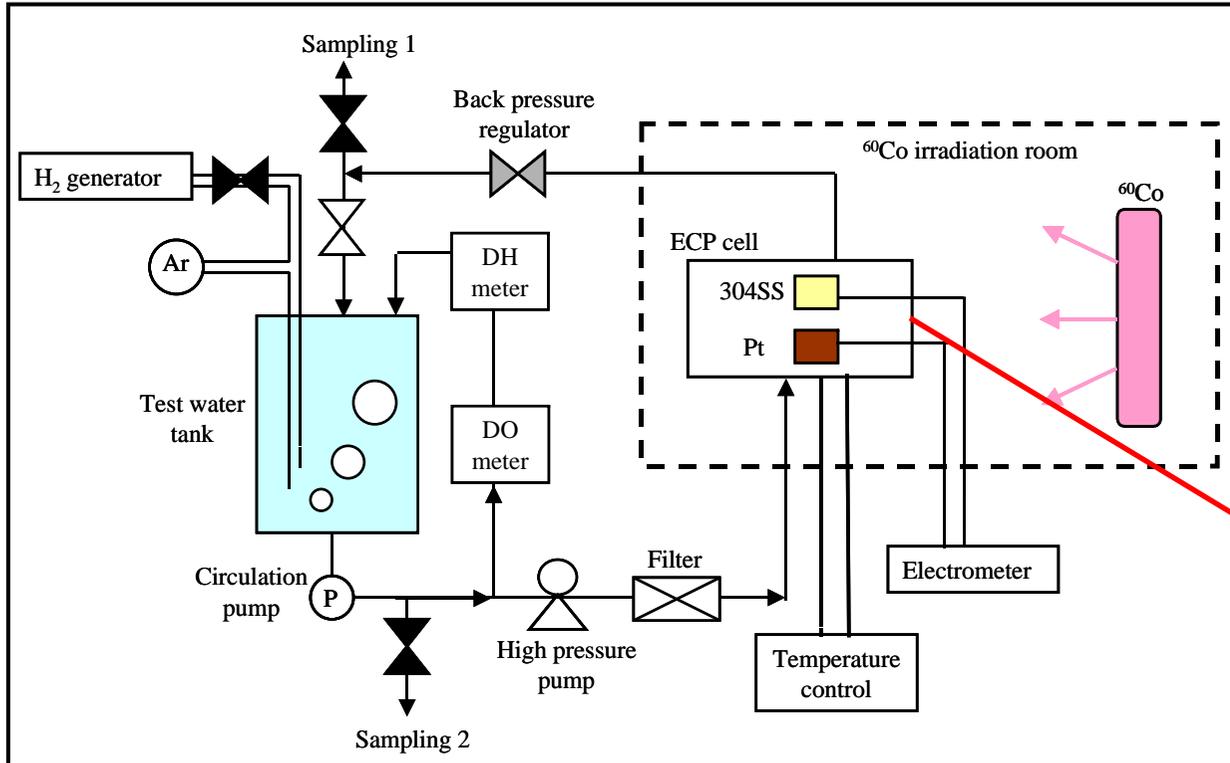
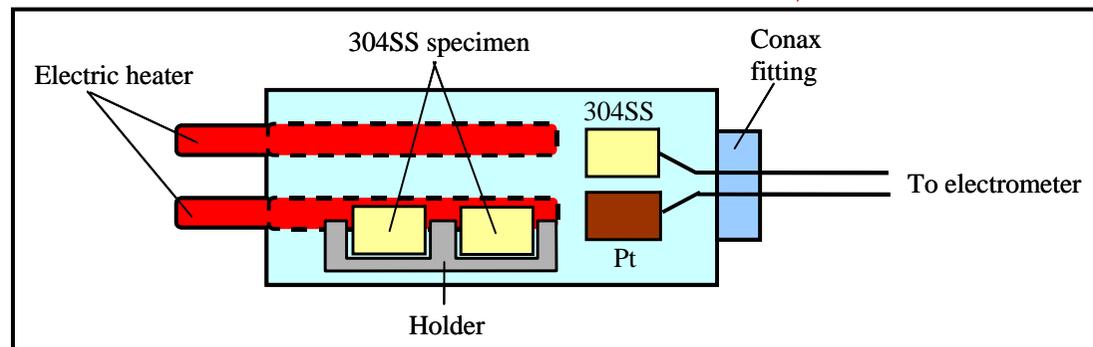


図1 高温高圧水ループ装置のフロー図

図2 ECPセル内の試験片と電極の配置





実験

腐食試験

表1 腐食試験の条件

	温度	圧力	還元剤	濃度	浸漬時間
Run 1	320°C	15.0 MPa	ヒドラジン	$2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (脱気)	733 h
Run 2			メタノール		310 h

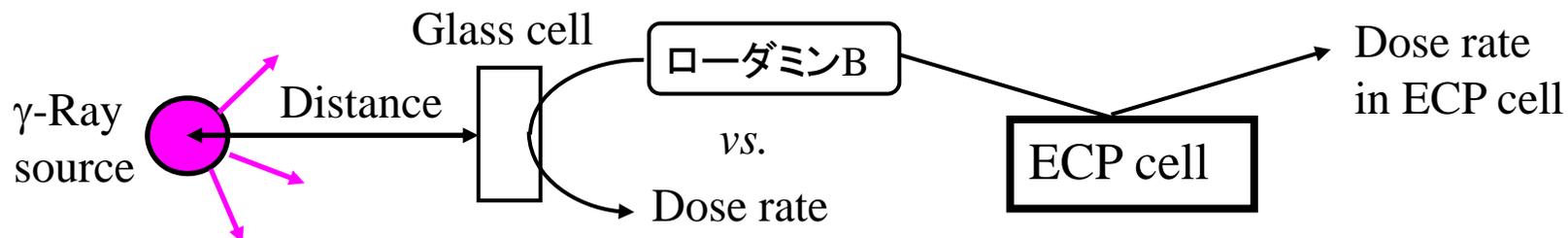
- 浸漬試験中のECP測定
 - DH存在下でPtに対するSUS304のECPを測定ECP → SHE
- 浸漬試験後の酸化皮膜分析
 - 重量変化、表面性状 (SPM)、皮膜成分の分析 (XRD)



実験

ガンマ線の線量測定

1. ガンマ線源からの距離 \leftrightarrow 吸収線量率
(既存のデータがある、ただし、**ECPセル内**の線量率が必要)
2. ECPセル位置にガラスセルを置きローダミンB水溶液で線量測定* (553.5 nmの退色 vs. 吸収線量)
*) ECPセルは金属製であり、酸性の化学線量計は使えない。
3. ECPセル内の線量をローダミンB水溶液で測定
 - 吸収線量は流量に依存する。
 - 試験水のごく一部が照射を受ける。



試験水全体に対する吸収線量率は**0.54 Gy/h.**



実験

放射線化学試験

腐食試験の試験水を採取し、分析した。

●ヒドラジン (N_2H_4)

➤ NH_3 , NO_2^- , NO_3^- (イオンクロマトグラフ)

➤ N_2H_4 (吸光度)

●メタノール (CH_3OH)

➤ カルボン酸 (イオンクロマトグラフ)

➤ ケトン (液体クロマトグラフ)

➤ エチレングリコール (吸光度)



結果と議論

ECP測定

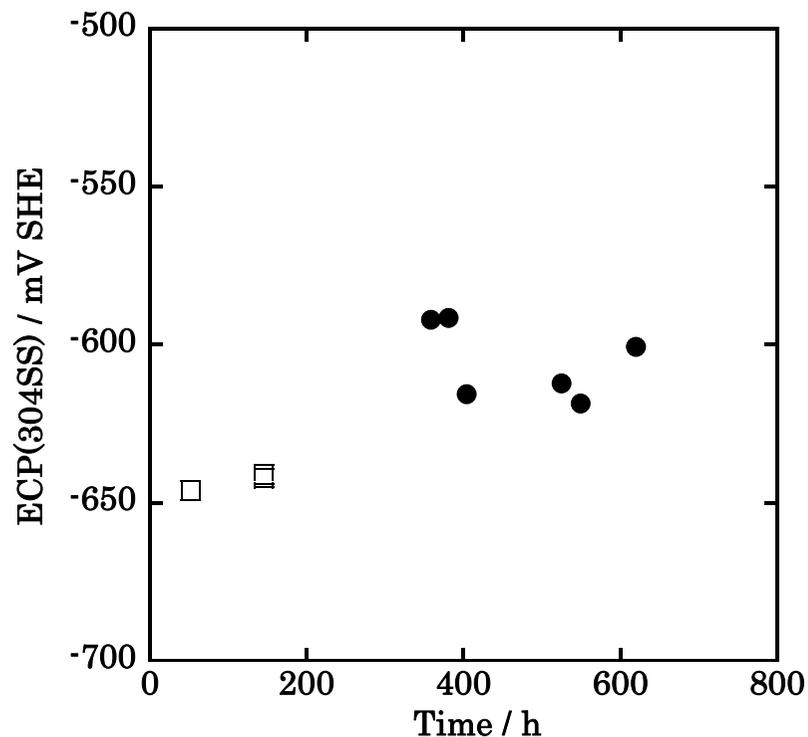


図 304ステンレス鋼のECPの時間変化

- Run 1 (N_2H_4 $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)
- Run 2 (Methanol $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)

表4 304ステンレス鋼のECPの比較

還元剤	濃度	照射	ECP vs. SHE
N_2H_4	$2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	γ 線	-605 mV *
CH_3OH	$2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	γ 線	-643 mV *
CH_3OH	2.9 ppm	なし	-620 mV **
H_2	1.5 ppm	なし	-640 mV **

*) 本研究、**) 既報

ヒドラジン条件、メタノール条件とも、ガンマ線照射下であっても腐食環境は還元性である。



結果と議論

重量変化

		Immersion time	Before test	Weight change
Run 1	N ₂ H ₄	733 h	0.86478 g	+0.00020 g
		733 h	0.86469 g	+0.00030 g
Run2	Methanol	310 h	0.87135 g	+0.00015 g

- 浸漬時間が短いわりに重量変化が比較的大きい。
- ガンマ線照射の影響が示唆される。



結果と議論

表面性状(SPM)

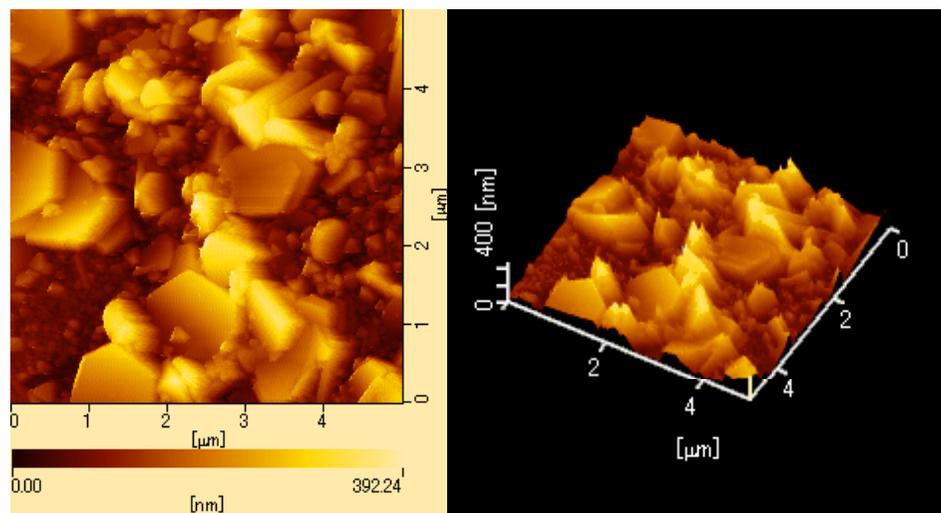


図4 Run 1(ヒドラジン添加)後のステンレス鋼の表面性状(a)と3Dプロット

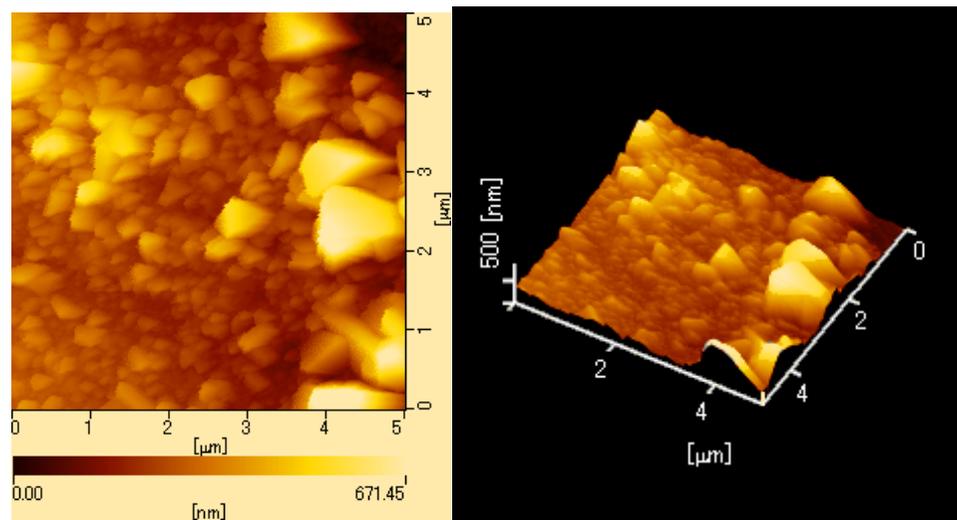


図5 Run 2(メタノール添加)後のステンレス鋼の表面性状(a)と3Dプロット

- Run 2(図5)に比べRun 1(図4)の方が酸化物粒子数が多い
→ 浸漬時間の違いか？
- Run 2でさえ、過去の結果(2.9 ppmメタノール、1.5 ppm DHで非照射、1500 h)に比べ表面が粗い
→ ガンマ線照射の影響か？



結果と議論

XRD

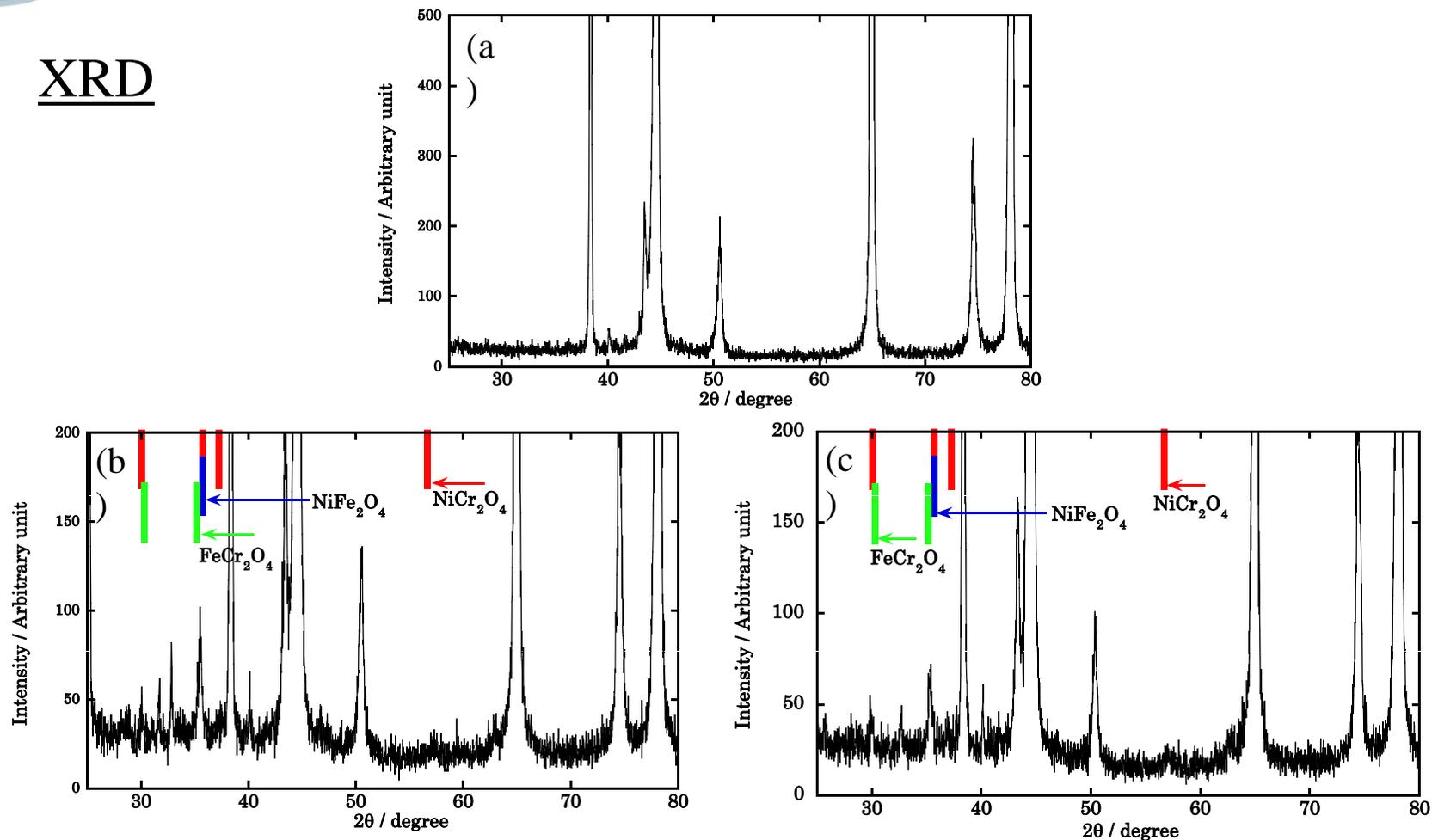


図6 ステンレス鋼試験片のXRDパターン。
(a)試験前、(b)Run 1 (N_2H_4)後、(c)Run 2 (メタノール) 後

- $NiCr_2O_4$ と $FeCr_2O_4$ が同定された。
- $NiFe_2O_4$ が存在する可能性もある。



結果と議論

腐食試験

- ECP測定によると、ガンマ線照射下のヒドラジン水溶液、メタノール水溶液の腐食環境は十分に還元性である。
- 試験片表面に生成する酸化物粒子の数は、過去の結果(非照射)に比べ多かった。
- 試験片表面の酸化皮膜はスピネル(NiCr_2O_4 , FeCr_2O_4 , NiFe_2O_4)で構成されていた。この結果は、過去の非照射の試験結果やPWR一次系条件の他の試験結果と同様である。

ヒドラジン(N_2H_4)とメタノール(CH_3OH)は、有望な代替還元剤候補である。



結果と議論

放射線化学(ヒドラジン)

試験中にトラブルが発生し、試験は数回中断した。復帰のたびにヒドラジン濃度を $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ とした。

● NO_2^- と NO_3^- は検出限界 (約10 ppb)以下であった。

→系は酸化性ではない。

● NH_3 が主要生成物である。

→ NH_3 収量が大きいことから、主要プロセスは熱分解である。

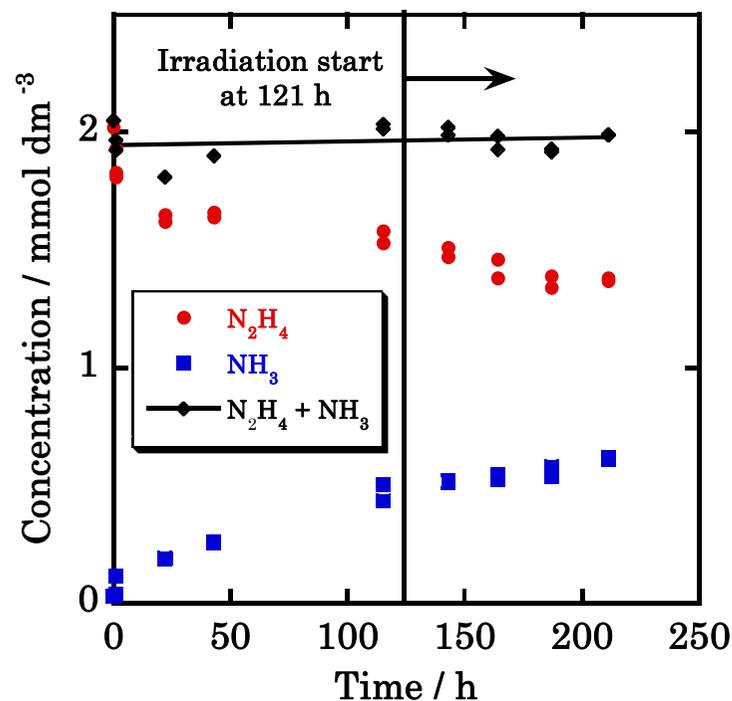
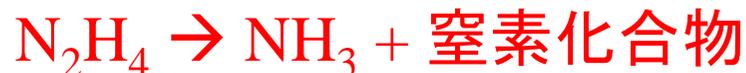


図7 ヒドラジン濃度とアンモニア濃度の時間依存性



結果と議論

放射線化学(メタノール)

- 64 Gyまでギ酸(HCOO^-), 酢酸(CH_3COO^-), プロピオン酸($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^-$)は検出されなかった。検出限界は約30 ppb($< 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$)である。
- ホルムアルデヒドとエチレングリコールは検出された。測定結果にはばらつきがあるが、ホルムアルデヒドとエチレングリコールの濃度は $\mu\text{mol dm}^{-3}$ のオーダーである。

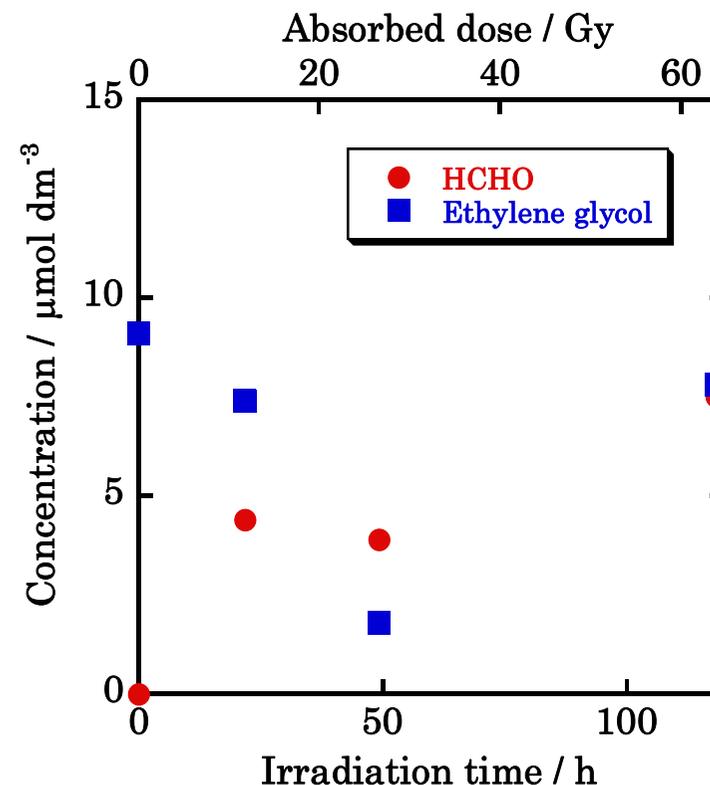


図8 ホルムアルデヒドとエチレングリコールの生成濃度の時間依存性



結果と議論

放射線化学(メタノール)

●酸化反応の進行

➤メタノールは**ケトン**(ホルムアルデヒド)までは酸化されるが、**カルボン酸**(ギ酸、酢酸、プロピオン酸)までは酸化されないようである。

●大きな分子の生成

➤燃料棒表面への有機物の堆積が懸念される。

➤1つの基準は、メタノールがガス(CO やCO₂)まで酸化されるのか、あるいはメタノールから**大きな分子**が生成するのかわかる。

➤本研究では都合の良い結論(COあるいはCO₂の生成)は得られなかった。

➤過去の放射線化学研究によればEGが主要生成物である。もしメタノールとEGの間で反応が収まるなら、実機適用に障害にはならないと思われる。

未検出

アルコール → **ケトン** → **カルボン酸** → CO₂

↙
2量体(EG) → 3量体?

より高い線量の研究が必要である。



結論

- 全面腐食試験を実施した。ヒドラジンとメタノールは、依然としてPWR一次系の水素の有望な代替剤である。
- 本試験条件(320°C、ガンマ線照射あり)では、ヒドラジンは主に熱分解によってアンモニア1分子とそれ以外の窒素化合物に分解する。
- メタノールからケトンへの分解は確認できたが、カルボン酸の生成は確認できなかった。2量体であるエチレングリコールが検出された。
- メタノールの放射線分解をさらに理解するためには、より高い線量の照射試験が必要である。



参考文献: 本講演の内容は以下の文献2に整理されている。
講演中、既往の研究とは文献1のことである。いずれも次の
サイトで無料で公開されている:

<http://www.jstage.jst.go.jp/browse/-char/ja>

1) Masafumi DOMAE, Hirotaka KAWAMURA and Taku OHIRA, Journal of Power and Energy Systems, Vol. 4, No.1, 62-71 (2010).

2) Masafumi DOMAE, Hirotaka KAWAMURA, Daisuke AKUTAGAWA, Kenji HISAMUNE, Yosuke KATSUMURA and Yusa MUROYA, Journal of Power and Energy Systems, Vol. 5, No. 1, 86-95 (2011).



ご清聴ありがとうございました。

