

日本原子力学会 水化学部会
第25回定例研究会

福島事故から再稼働に向けての BWRプラント水化学の取組み

株式会社 東 芝
高木 純一

2015年10月22日

目次

1. はじめに

2. 福島廃止措置における水化学の役割

2 - 1 汚染滞留水の処理

2 - 2 放射性よう素挙動への対応

2 - 3 海水系の放射線分解と水素発生

3. プラント再稼働における水化学の役割

3 - 1 水の放射線分解シミュレーション

3 - 2 格納容器内水のpH管理

3 - 3 被ばく低減技術の開発

4. まとめ

1. はじめに

◆震災後のプラント停止

- 2011年3月11日の東日本大震災後、我が国の原子力発電の状況は一変し、すべての原子力発電所が停止した。

◆福島廃止措置とプラント再稼働における水化学の役割

- 福島第一原子力発電所では廃止措置に向けての取り組み、他の発電所ではシビアアクシデント対応を初めとする数々のプラント再稼働に向けての取り組みが行われている。
- この両者は、方向性が大きく異なるものではあるが、いずれの分野でも水化学の果たすべき役割が期待されている。

2. 福島廃止措置における水化学の役割

◆汚染滞留水の処理

- 福島第一原子力発電所の復旧の一環として、汚染水処理対策を継続して実施中

◆放射性よう素挙動への対応

- 公衆被ばく低減には揮発性よう素の放出低減が重要

◆海水系の放射線分解と水素発生

- 海水注入を行った結果、海水系では純水系に比べて、放射線分解による水素発生量が増大する傾向あり

2 - 1 汚染滞留水の処理

- ◆福島第一原子力発電所の復旧の一環として、汚染水処理対策を継続して実施中。～400m³/day※の地下水流入が継続する中、**セシウム除去設備、多核種除去設備**をフル稼働させ、炉心の循環冷却を維持するとともに、滞留する大量の汚染水の早期浄化を目指している。

※現時点では～300m³/dayまで減少している。

- ◆汚染水対策の要諦として、**除去、隔離、漏えい防止**がある。
- ◆それぞれ、緊急対策として**トレンチ浄化、止水・舗装、地下水バイパス**、根本対策として**サブドレン汲み上げ・浄化、海側遮水壁設置、陸側凍土壁設置**を実施している。

汚染滞留水処理の実際

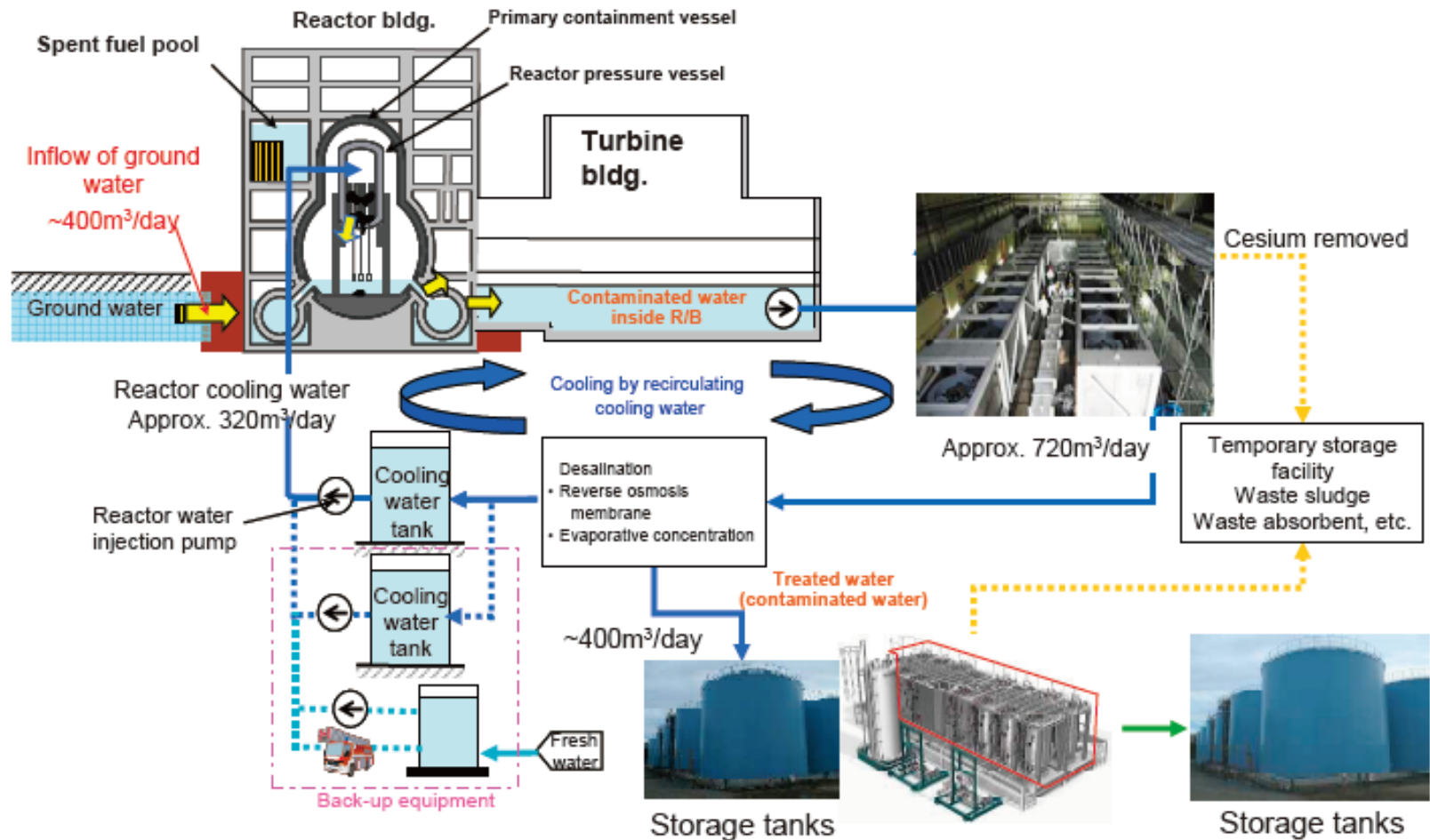
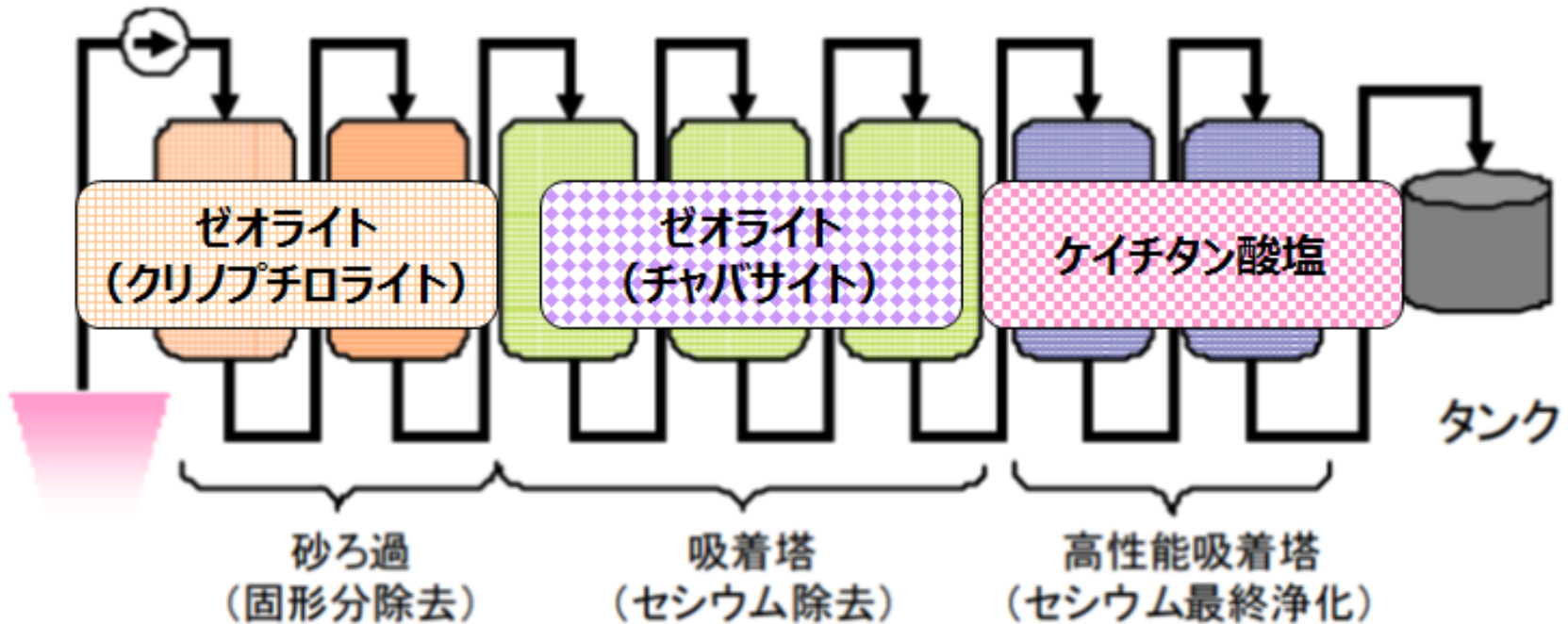


Figure 4. Circulating Water Cooling System

Takahashi, NPC2014 (2014)

第2汚染水処理設備（SARRY™）

- ◆ 吸着塔構成：砂ろ過フィルタ（2塔）+吸着塔（5塔）
- ◆ 設備容量：50m³/h、系統容量：25m³/h×2系列
- ◆ 最大処理量/日：**1200m³/d**

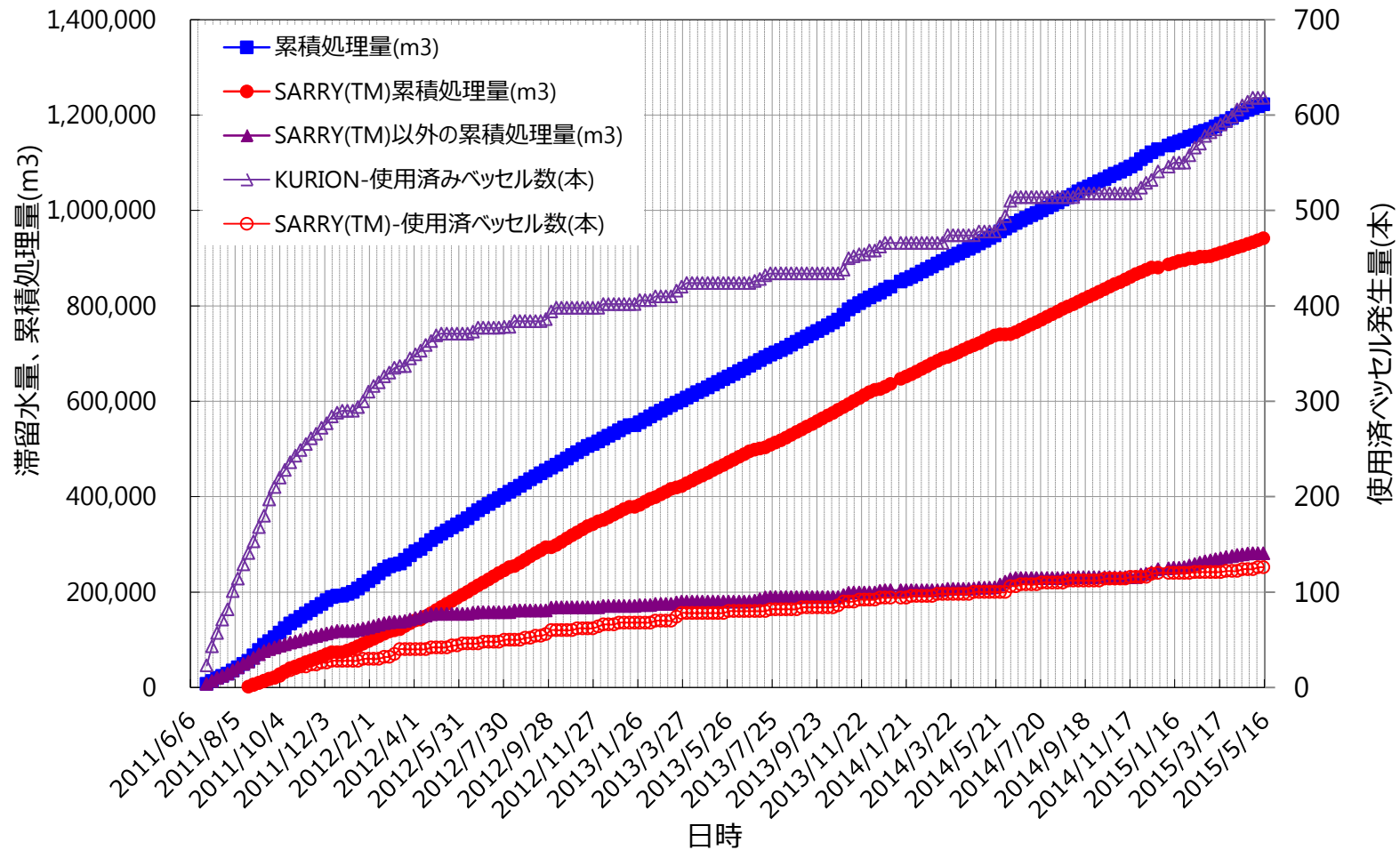


(注)吸着塔は塔毎交換

- 滞留水処理の加速
- 高性能のセシウム除去設備の設置

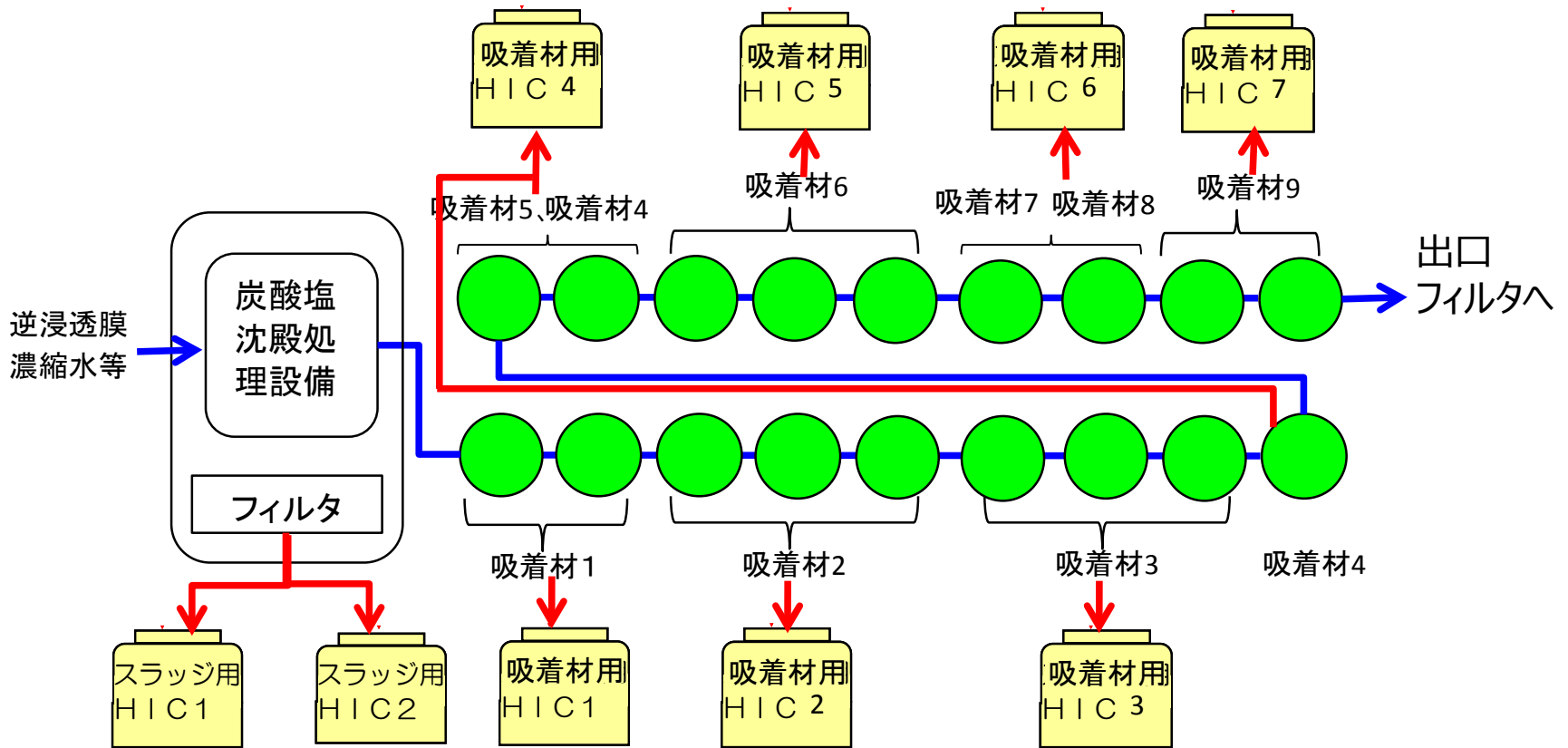
第2汚染水処理設備 – 運用実績 –

◆ 現在、順調に運転中（ストロンチウム除去も開始し、実施中）

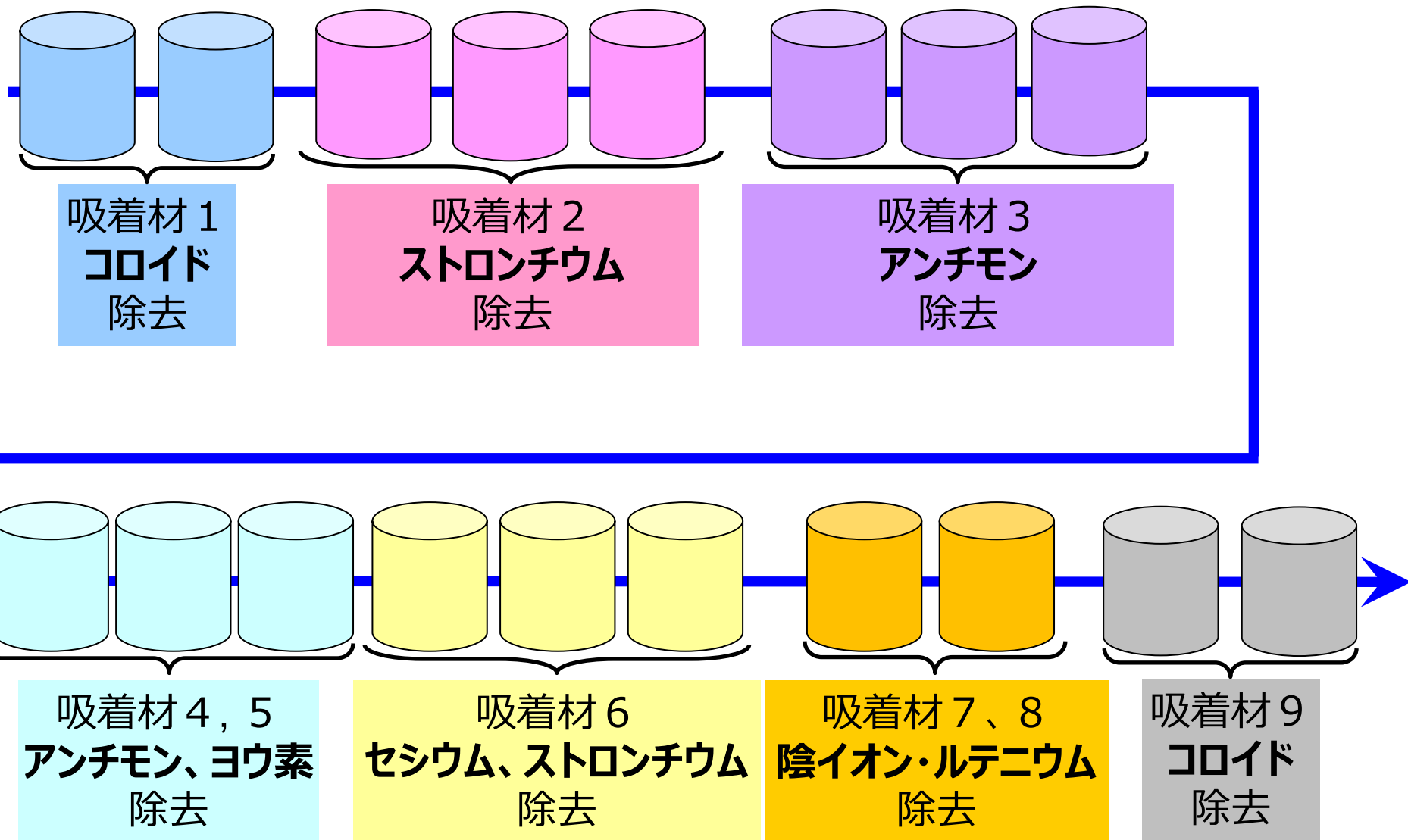


増設多核種除去設備 – システム構成 –

- ◆ 1系列あたりの定格通水容量：250 m³/24h/列
- ◆ 系列数：3系列
- ◆ 要求処理量：750 m³/日/3系列（最大）



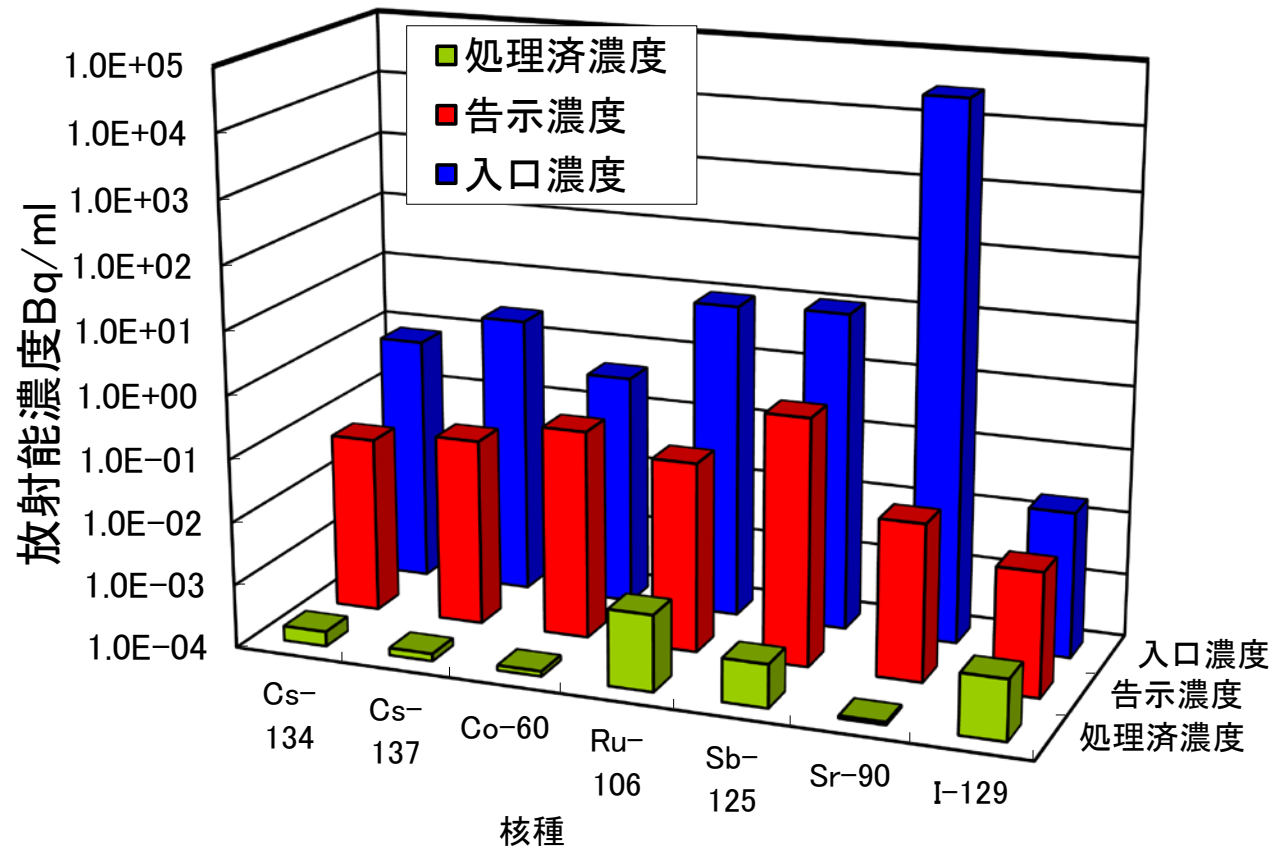
増設多核種除去設備 – 吸着塔(18塔) –



※吸着塔構成は、原水性状により変更可能

増設多核種除去設備 - 性能 -

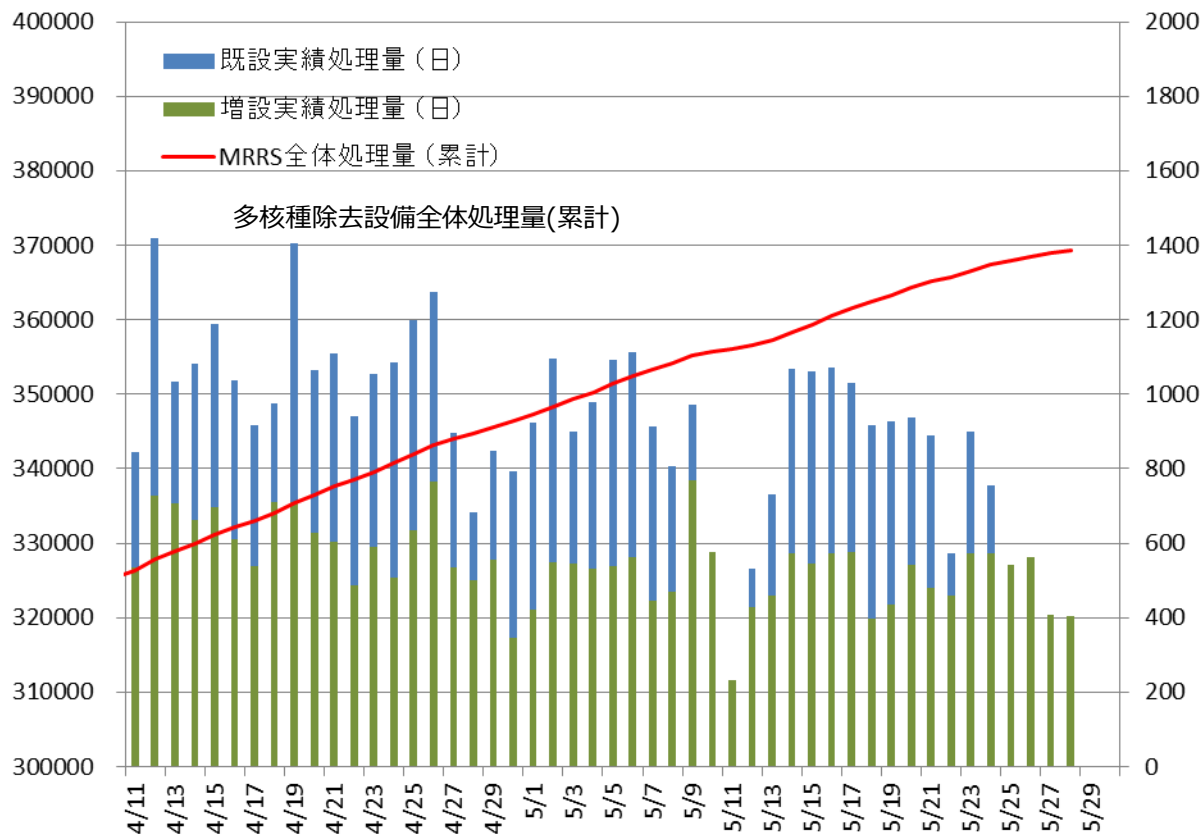
- ◆ 放射能濃度が告示濃度限度以下まで低減されることを確認
- ◆ 現在、海水濃度の高い汚染水の処理を実施



出典：東京電力殿 H P 資料

多核種除去設備の運転状況

◆ 2015年5月末までに、既設・増設合わせて約37万tの汚染水を処理 →RO濃縮水の処理完了(2015/5/27)



1 F多核種除去設備(既設、増設)全体処理量_入口換算

2-2 放射性よう素挙動への対応

◆シビアアクシデント時のよう素挙動

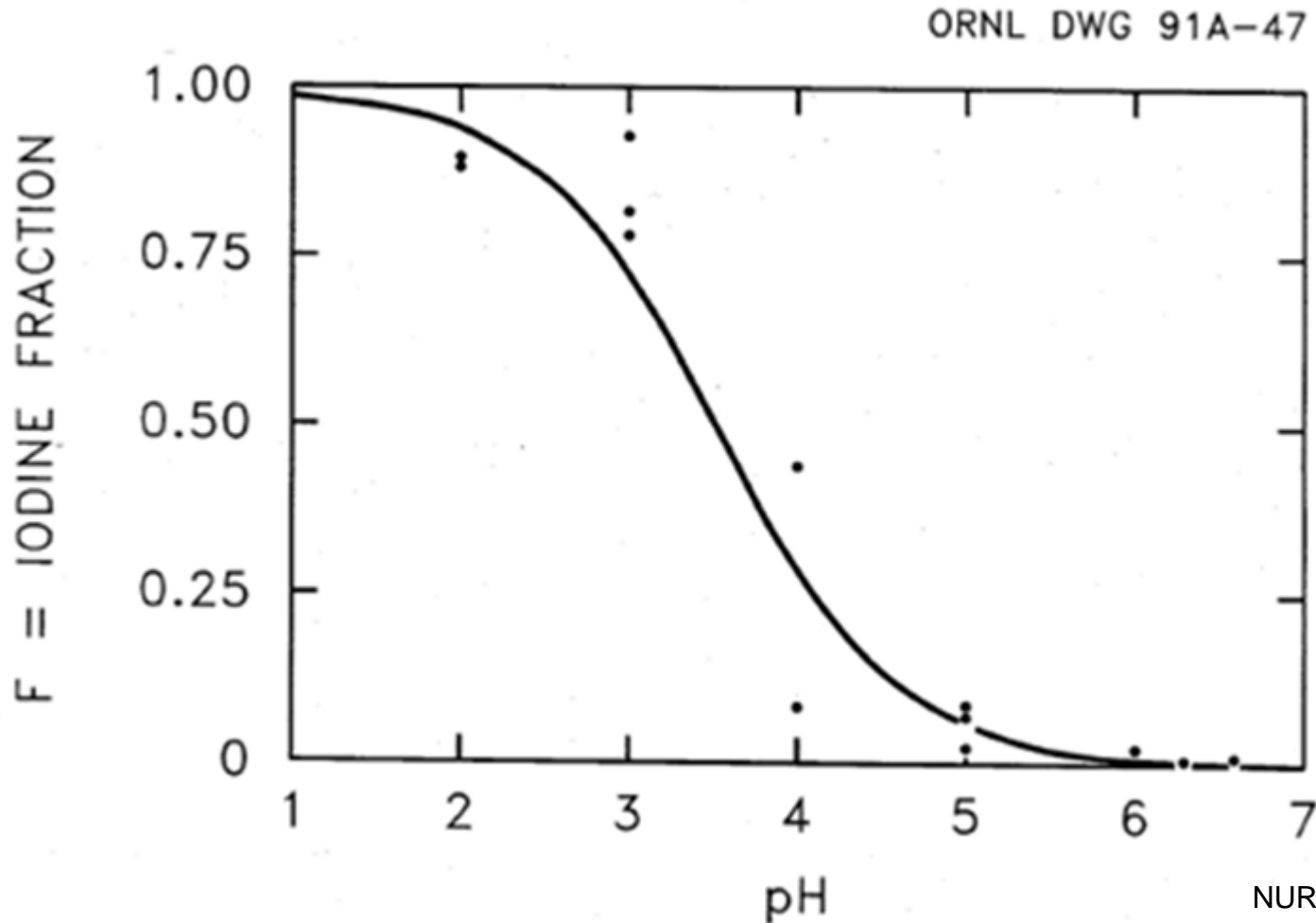


➤ NUREG-1465では、格納容器に放出されるよう素の化学形態を、CsI:95%、I₂:4.85%、CH₃I:0.15%としており、その大半が粒子状として格納容器内に放出されるとしている。

➤ pHがアルカリ側に維持されている場合、よう素の加水分解反応により、ガス状よう素はよう素イオンに変換され、再揮発を抑制できる。

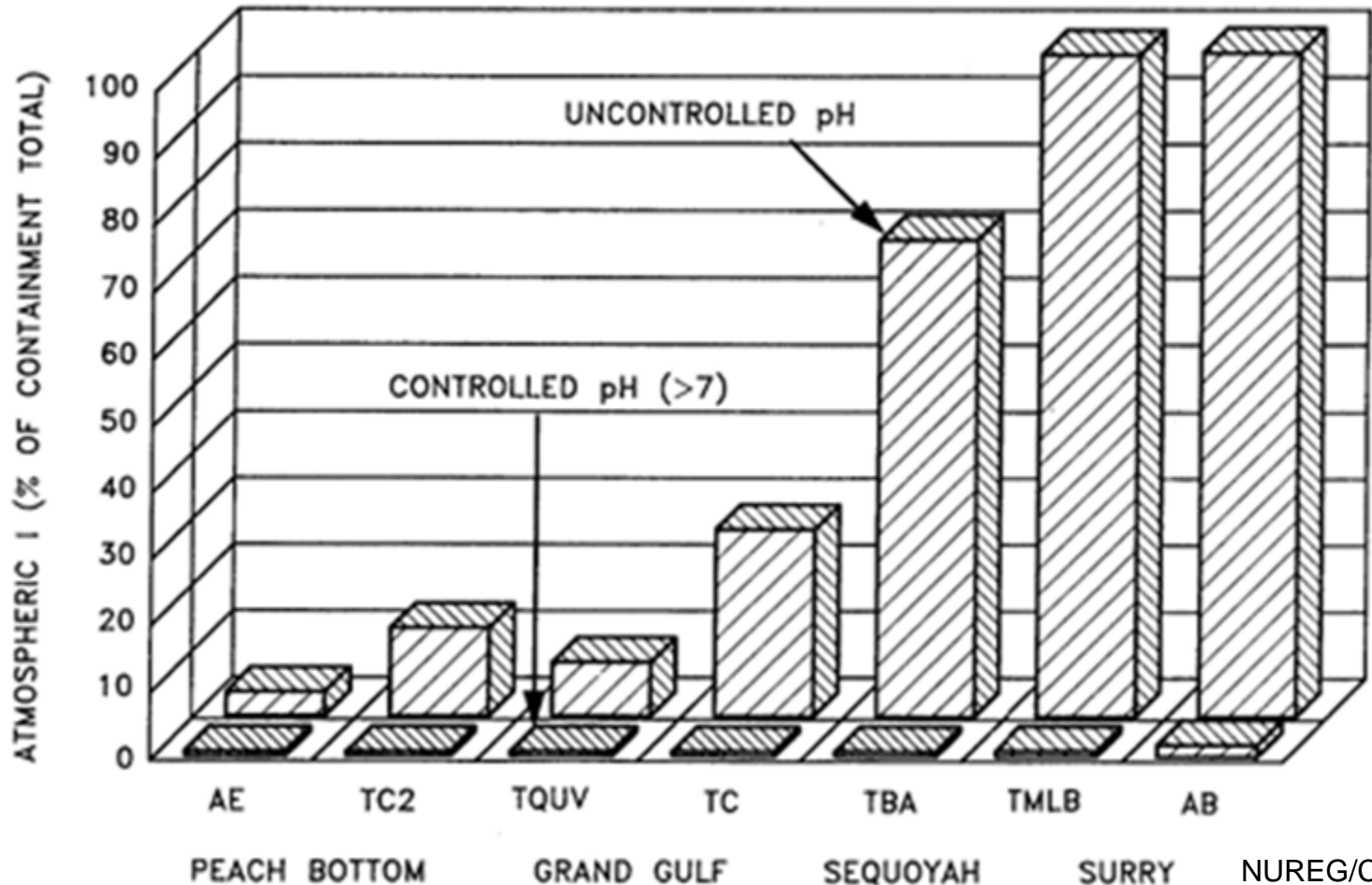


よう素揮発性とpHとの関係



➤ 放射線場におけるよう素イオンからガス状よう素への転換割合

PHアルカリ管理によるよう素放出量の抑制



➤ 気相部へのガス状よう素の再放出割合

よう素化合物の化学形態変化

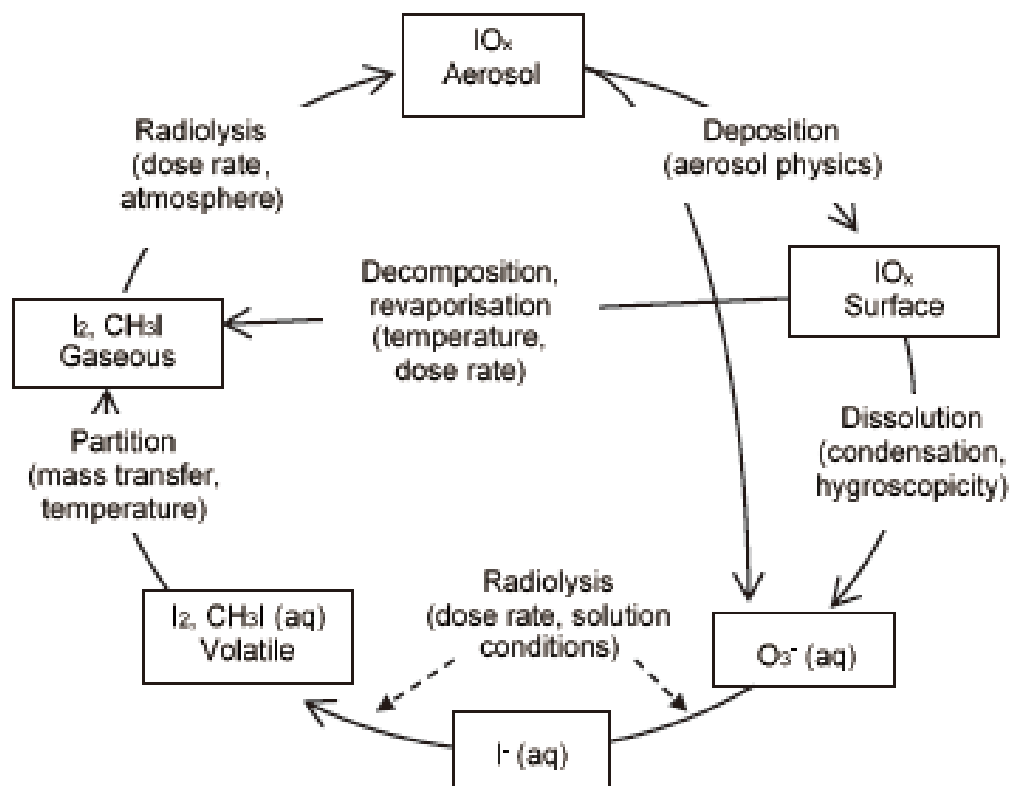


Figure 4. Simplified Reaction Scheme and some of the Important Rate Dependencies

Dickinson, NPC2014 (2014)

➤ 放射性よう素挙動の把握のためには、よう素化合物の酸化プロセスが重要であり、基礎データの充実が必要

2 - 3 海水系の放射線分解と水素発生

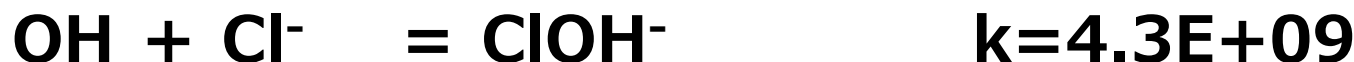
- 純水系

OHラジカルがH₂と反応しH原子を生成し,再結合反応を生じる



- 海水系

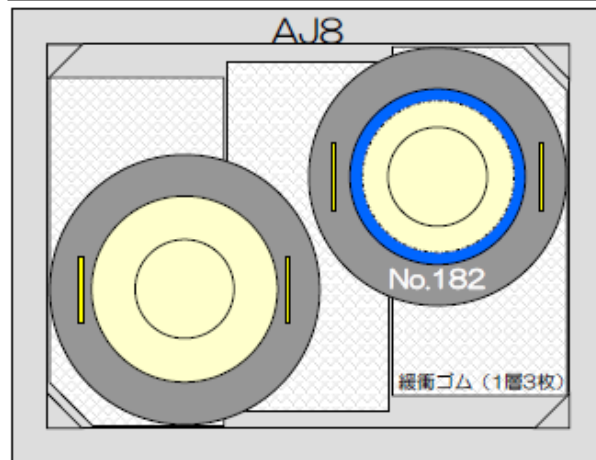
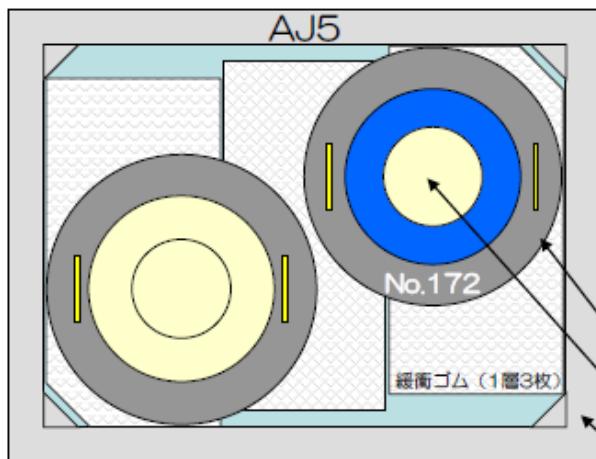
OHラジカルはハロゲンイオンと反応し、H原子の生成を阻害



E.Bjergbakke et al., "Radiolytic Products in Water part II Computer Simulation of Some Radiolytic Process in Nature", Radiochimica Acta, vol.48, pp.73-77(1989).

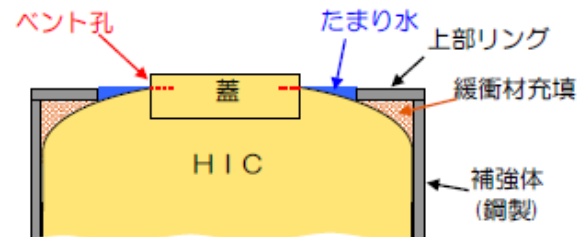
廃棄物貯蔵容器(HIC)での水素ガス発生

- HIC内部の水位が上昇
- HIC上部の間隙から、内部水が外部へ溢水



■AJ5内のHIC No.172

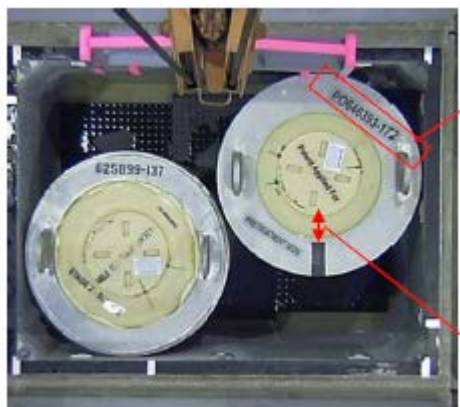
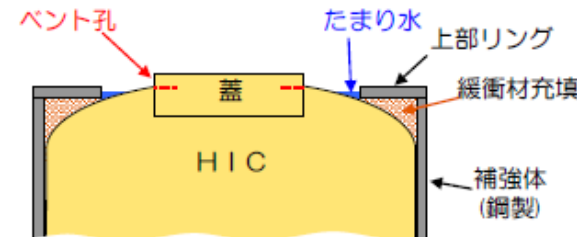
- HIC上 (ふた外周部：青色部)：約10ℓ
- ボックスカルパート底 (空色部)：約15ℓ



高性能容器 (HIC)
HIC蓋
ボックスカルパート

■AJ8内のHIC No.182

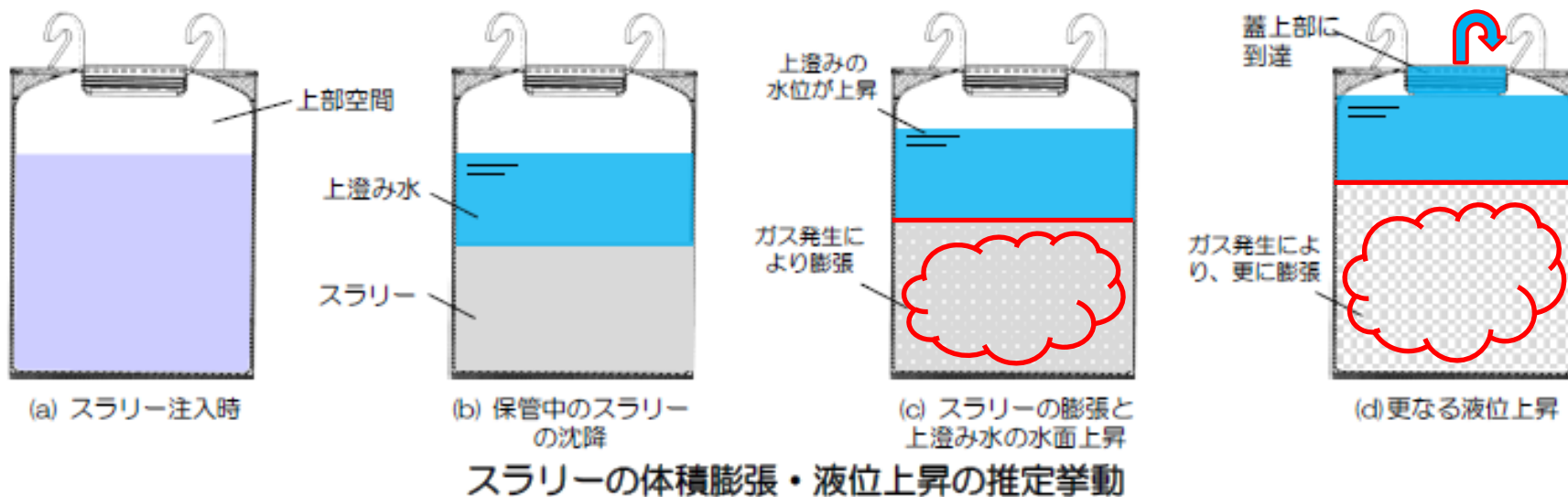
- HIC上 (ふた外周部：青色部)：約1ℓ



http://www.nsr.go.jp/disclosure/committee/youshikisya/tokutei_kanshi/00000003.html

廃棄物貯蔵容器(HIC)での水素ガス発生

- 発生した水素ガスがスラリー中に滞留
- その結果、膨張とともに水位が上昇
- 最終的にHIC外部へ溢水

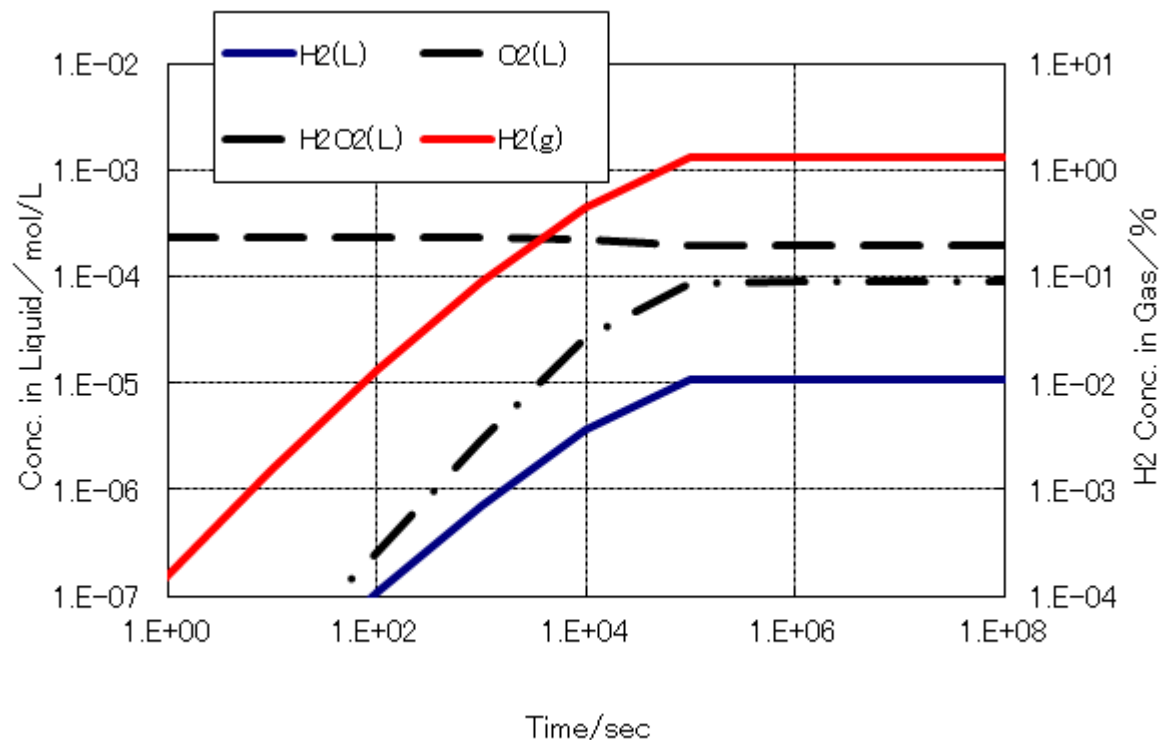


http://www.nsr.go.jp/disclosure/committee/yuushikisya/tokutei_kanshi/00000006.html

計算機解析の条件

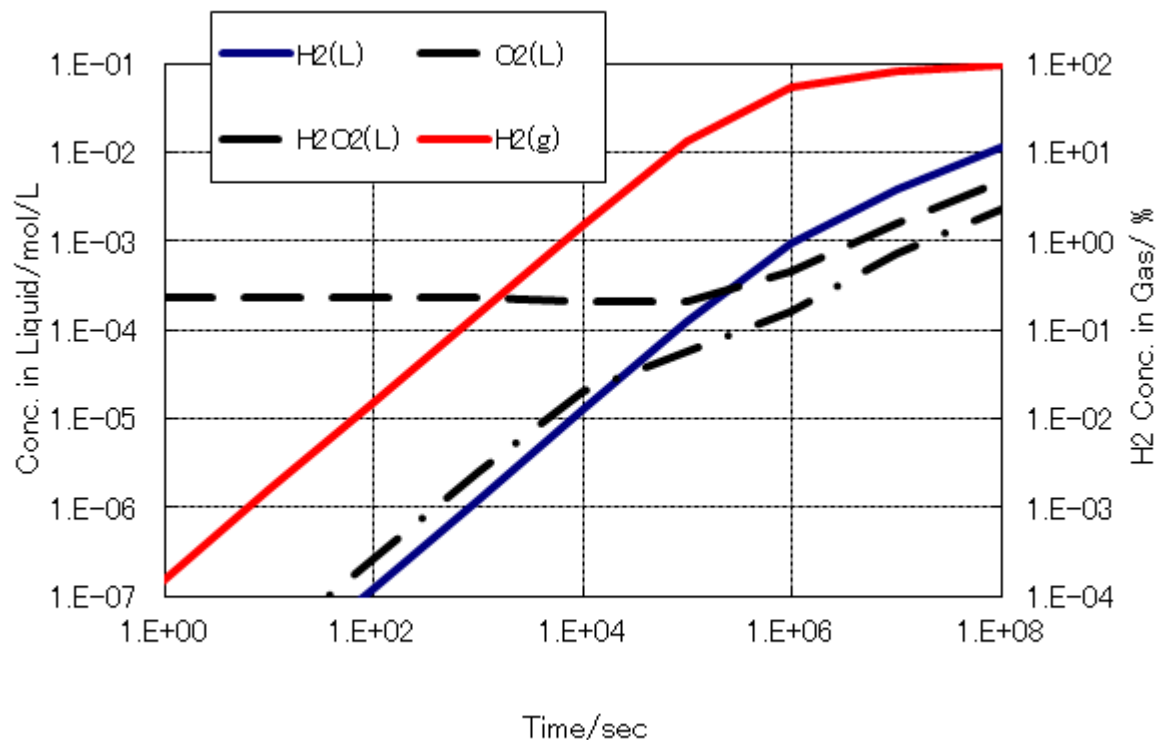
Case No.	Dose rate Gy/h	Cl- ppm	Br- ppm	Memo
1	10	0	0	Pure water
2	100	0	0	Pure water
3	1000	0	0	Pure water
4	100	19360	0	Effect of Cl-
5	100	1936	0	Effect of Cl-
6	100	193.6	0	Effect of Cl-
7	100	0	67	Effect of Br-
8	100	0	6.7	Effect of Br-
9	100	0	0.67	Effect of Br-
10	100	0	0.067	Effect of Br-
11	100	19360	67	Sea water
12	100	1936	6.7	Sea water x0.1
13	100	193.6	0.67	Sea water x0.01
14	100	19.36	0.067	Sea water x0.001

純水系での放射線分解解析結果 (case2)



- Dose rate: 100 Gy/h
- Cl⁻: 0 ppm (0% sea water)
- Br⁻: 0 ppm
- ◆ Equil. H2 in gas phase: 1.31 %

海水系での放射線分解解析結果 (case11)



- Dose rate: 100 Gy/h
- Cl⁻: 19360 ppm (100% sea water)
- Br⁻: 67 ppm (100% sea water)
- ◆ Equil. H2 in gas phase: **93.3 %**

海水系での水素発生G値の測定

- ◆ 事故進展に重大な影響を与える**水素挙動**について、**海水成分存在下では水素の生成率は増大**することが示され、今後の事故時水素挙動に際して**考慮が必要**

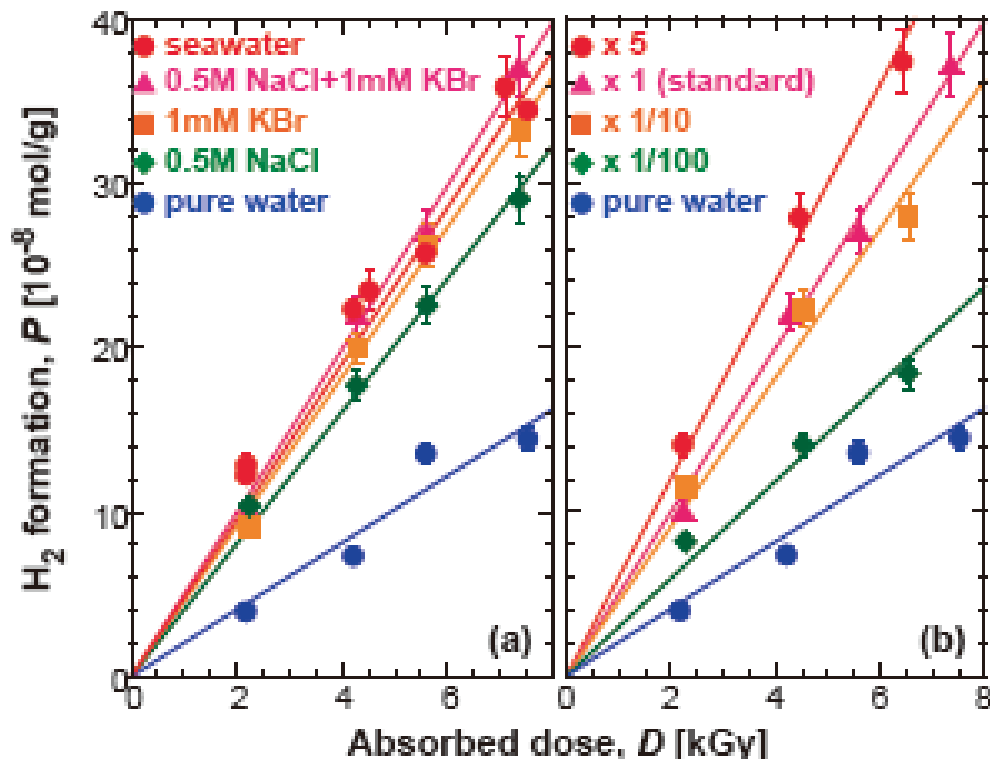


Figure 2. H₂ formation in Co-60 γ -radiolysis of aqueous salt solutions at room temperature, aerated condition and sample height of 1 cm Nagaiishi, NPC2014 (2014)

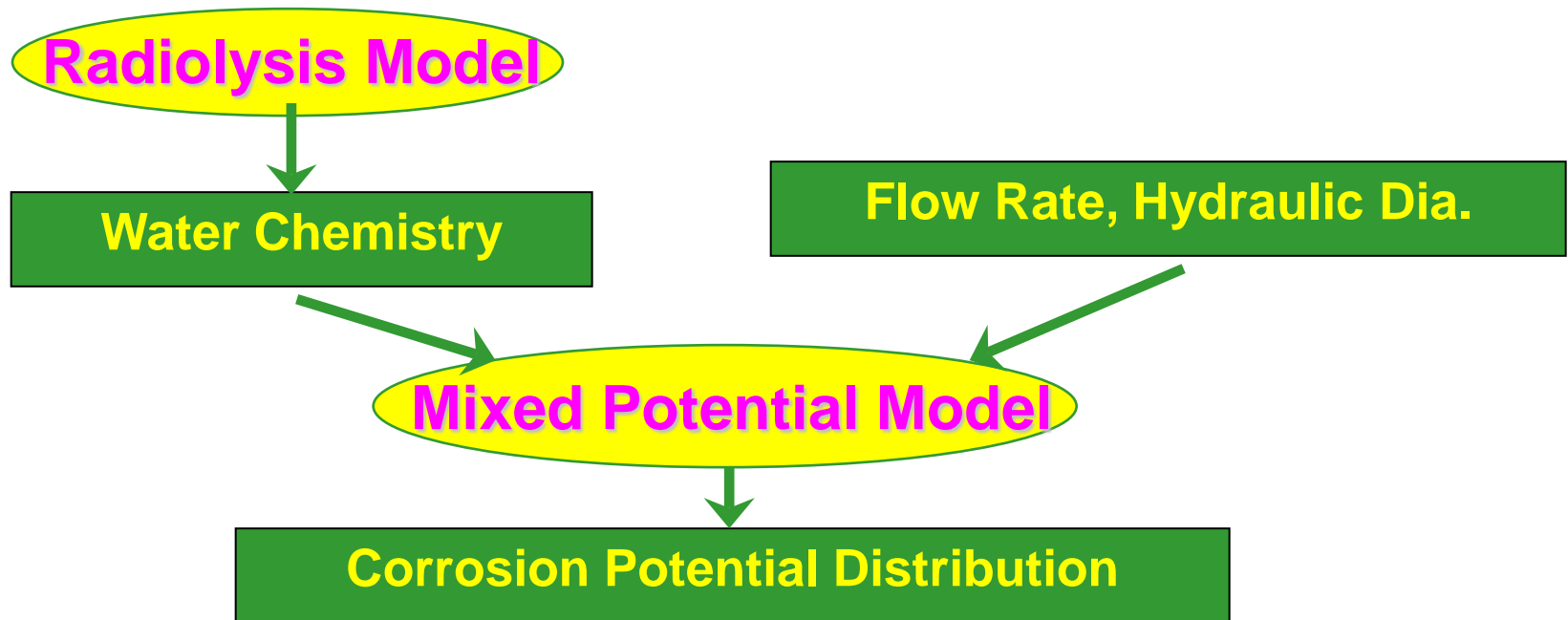
➤ 海水系の放射線分解挙動の詳細な把握のためには、照射実験も含め、反応速度データの充実が必要

3. プラント再稼働における水化学の役割

- ◆水の放射線分解シミュレーションとIGSCC予防保全
 - 放射線分解モデルと腐食電位モデルにより、IGSCC予防保全対策の効果を評価
 - G値、反応速度定数、等の入力データの整備が必須
- ◆シビアアクシデント時の格納容器内水のpH管理
 - ヨウ素の揮発性はpHに依存し、アルカリ維持が必要
 - 酸性移行物質量の評価に基づき、アルカリ注入量を決定
- ◆被ばく低減技術の開発
 - プラント再稼働後の被ばく低減抑制技術の開発、適用が重要(極低鉄コントロール、微量鉄注入、亜鉛注入)
 - 起動時のクラッド持込み抑制が必須であり、適切な保管管理が重要(乾燥保管)

3 - 1 水の放射線分解シミュレーション

◆放射線分解モデルおよび腐食電位評価モデル

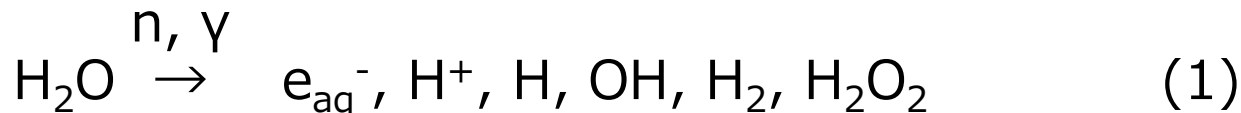


Takagi, Water Chemistry Seminar (2001)

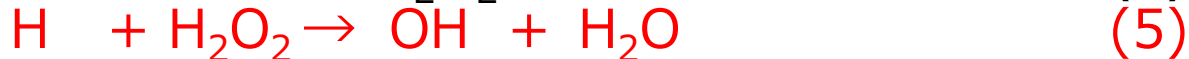
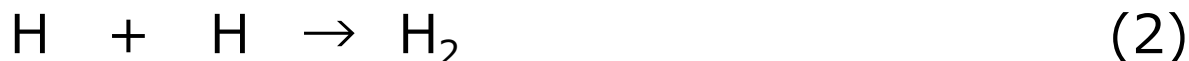
シミュレーション手法の概要

◆水の放射線分解反応 (1/2)

□ 水の放射線分解



□ 分解生成物の二次反応



□ 酸素分子の生成

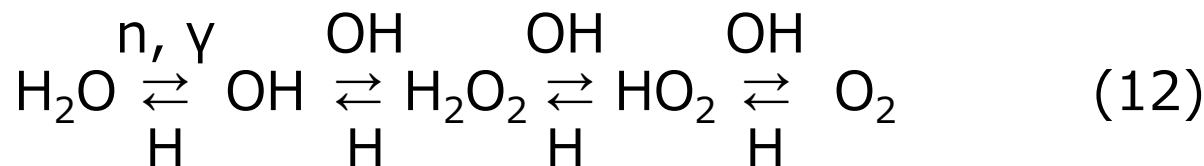


Takagi, Water Chemistry Seminar (1999)

シミュレーション手法の概要

◆水の放射線分解反応 (2/2)

□ 水素注入の効果



□ 高温で考慮すべき逆反応



ワークショップでの検討状況

◆ $g(\text{H}_2\text{O}_2)$ の観点から3種類のG値のセットを選定

		e^-_{aq}	H^+	H	H_2	OH	H_2O_2	HO_2	
g(1)	Gamma	3.41	3.41	0.87	0.60	4.86	0.31	-	Toshiba /Hitachi
	Neutron	0.68	0.68	0.52	1.52	1.80	1.22	-	
g(2)	Gamma	3.54	3.54	0.94	0.56	3.48	1.06	-	Tokyo univ.
	Neutron	0.68	0.68	0.52	1.52	1.66	1.29	-	
g(3)	Gamma	3.50	3.50	0.90	0.60	4.50	0.55	-	Studsvik
	Neutron	0.65	0.65	0.45	1.26	1.77	0.85	0.05	

g(1):Y. Wada et al., Proc. 8th Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System Water Reactors 574(1997)

g(2):G. R. Sunaryo et al., Radiat. Phys. Chem, 45, 307 (1995)

g(3):H. Christensen, et al., Water Chemistry in Nuclear Reactor Systems 7, 2, BNES 138 (1996)

Yamamoto, 6th Radiolysis Workshop (2006)

ワークショップでの検討状況

◆ OHラジカルに関わる4反応につき感度解析を実施

	Reaction	X 1/10	Base case*	X 10
R(1)	$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	1.27E+08	1.27E+09	1.27E+09
R(2)	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	3.07E+08	3.07E+09	3.07E+10
R(3)	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	3.91E+07	3.91E+08	3.91E+09
R(4)	$\text{O}_2^- + \text{OH} = \text{OH}^- + \text{O}_2$	1.27E+10	1.27E+11	1.27E+12

*:N.Ichikawa 2nd Workshop on LWR Coolant Water Radiolysis and Electrochemistry (1999)

Yamamoto, 6th Radiolysis Workshop (2006)

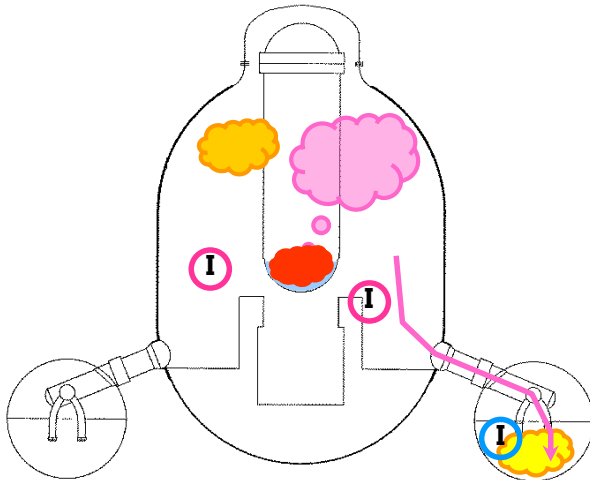
➤ モデル評価精度向上のためには、放射線化学実験(パルスラジオリシス)による高精度のデータ評価が必要

3 - 2 格納容器内水のpH管理

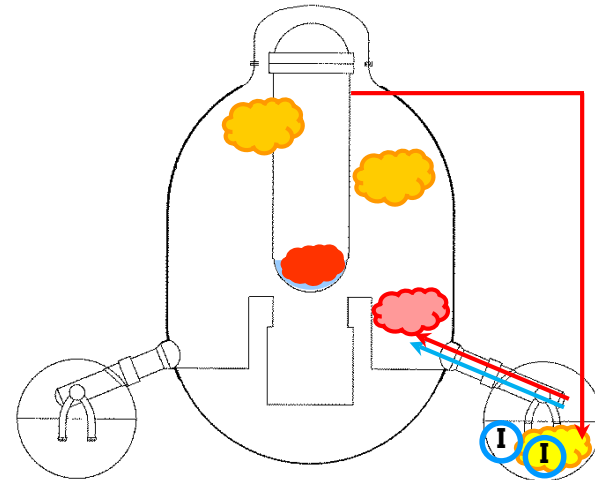
◆シビアアクシデント時の格納容器内よう素挙動

- **LOCA起因**による炉心損傷時(RPVバウンダリーが破損)
⇒D/W内に直接放出し、ベント管を経由してS/Pに流入
- **過渡起因**による炉心損傷時(RPVバウンダリーが健全)
⇒RPVからSR弁を経由し、大半が直接S/Pに流入

LOCA起因



過渡起因



- さらに圧力容器が破損すると、ベント管を経由してS/Pに流入

シビアアクシデント時の酸性移行物質の発生

◆ 酸性移行物質の発生

- D/W内ケーブル被覆材等から高温照射下で塩素が発生
- S/Pに溶解するとS/P水は酸性側に移行する可能性有り
例) 500kgの塩素が3000tonのS/P水に溶解
⇒170ppm as Cl、pHは2.3まで低下

格納容器内塩素発生量の評価例

Fast Release of Chlorine to the Containment at Temperatures Above 200°C

Power Plant	Mass of Cable Insulation (kg)	Mass of Chlorine (kg)	Mass of Released Chlorine (kg)	Amount of Released HCl (mol)
Catawba 1	7 565	1 200	14 to 25	3.9E2 to 6.9E2
Palo Verde 1	17 933	2 800	34 to 60	9.3E2 to 1.6E3
Seabrook 1	22 700	3 600	43 to 75	1.2E3 to 2.1E3
River Bend 1	16 988	2 700	32 to 56	8.8E2 to 1.5E3
Fermi 2	64 622	10 200	120 to 210	3.4E3 to 5.9E3
Grand Gulf 1	84 551	13 400	160 to 280	4.4E3 to 7.7E3

Auvinen, Nuclear Technology (2005)

よう素放出量の低減効果の評価

◆ アルカリ注入によるpH管理

- よう素の気相移行抑制のためには、アルカリ性維持が必要
⇒シビアアクシデント時にS/P水へアルカリ注入を実施
- 等モルのアルカリ(NaOH)を注入し、pH管理を実施

◆ pH管理によるよう素放出量の低減効果

- アルカリ性により無機よう素、有機よう素の割合を大幅に低減

pH管理有無による格納容器内よう素化学形態毎の割合

	無機よう素	有機よう素	粒子状よう素
pH 管理あり (NUREG-1465)	4.85%	0.15%	95%
pH 管理なし (R.G.1.195)	91%	4%	5%

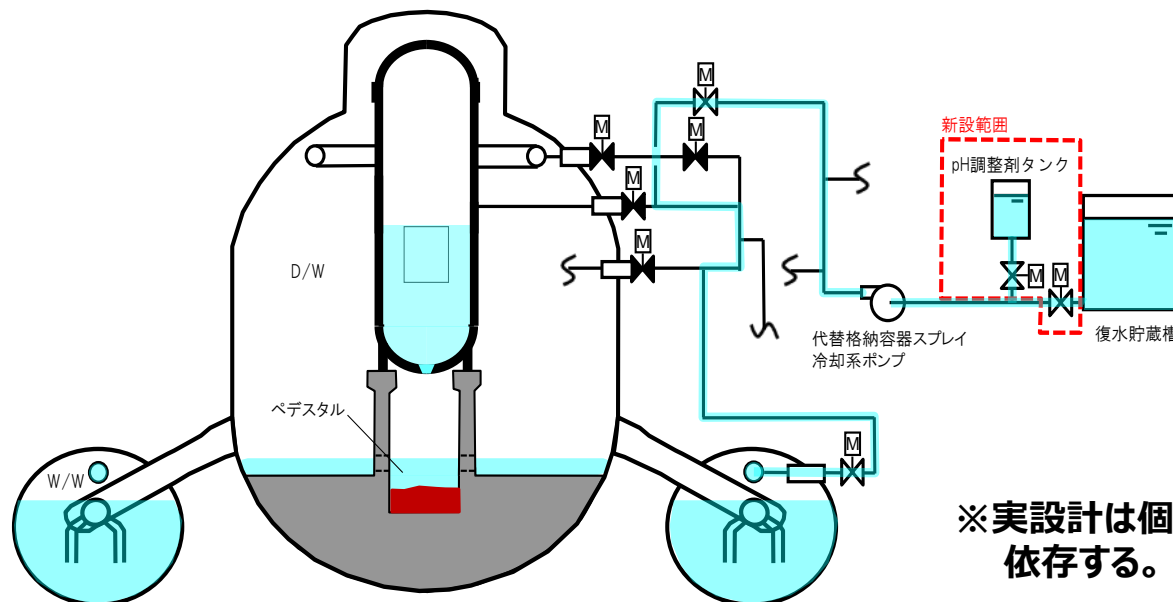
BWRにおける格納容器内pH管理方法

◆ 系統構成として3系統を想定

- S/P注入、ペDESTAL(下部D/W)注入、上部D/W注入
⇒液相に作用させるには、S/P注入、ペDESTAL注入が有利

◆ S/P注入の場合の系統構成例

既設ポンプを使用する場合の系統構成例 (BWR-5、Mark-I改)



※実設計は個々のプラント条件に依存する。

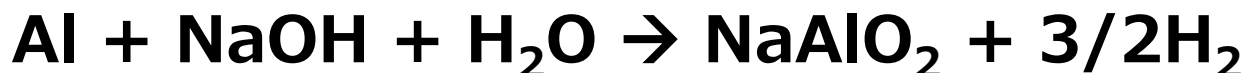
格納容器内水pH管理の課題

◆ ECCS系ストレーナ閉塞評価

- 保温材等のアルカリによる溶解、ストレーナ閉塞の可能性

◆ 水素発生評価

- アルカリ条件でのAl、Znからの水素発生の可能性



◆ pH測定の要否検討

- 耐放射線性、被ばく低減、S/P内濃度の均一性・代表性

⇒酸性移行物質量を事前評価することにより、アルカリ注入量を決定することが合理的

➤ 格納容器内水のpH管理のためには、酸性移行物質量の事前評価、適切な薬剤、注入点、注入時期の選定が重要

3-3 被ばく低減技術の開発

- ◆プラント再稼働後の被ばく低減抑制技術として、極低鉄コントロール、微量鉄注入、亜鉛注入を計画
- ◆適切な保管管理による起動時のクラッド持込み抑制が必須

保管仕様	0.1	1	10	100	1000
乾燥保管 (相対湿度<80%)		■			
水抜き保管 (相対湿度90~100%)			■		
脱気水滴水				■	
脱塩水滴水					■
脱塩水通水			■		

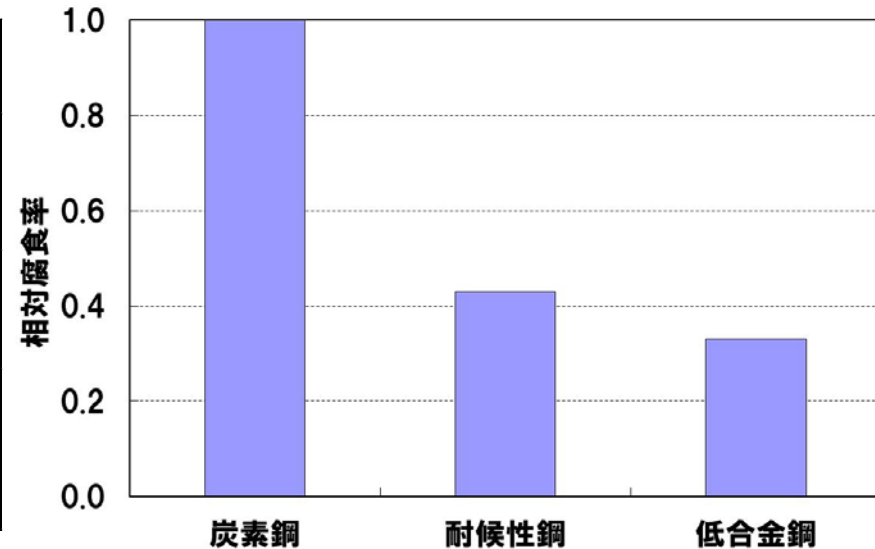
➤ 各保管環境における腐食速度の評価値(東芝データ)

3～6年停止のクラッド発生量(1100MWe級)

給復水系のクラッド発生量
(腐食率 1mdm使用時)

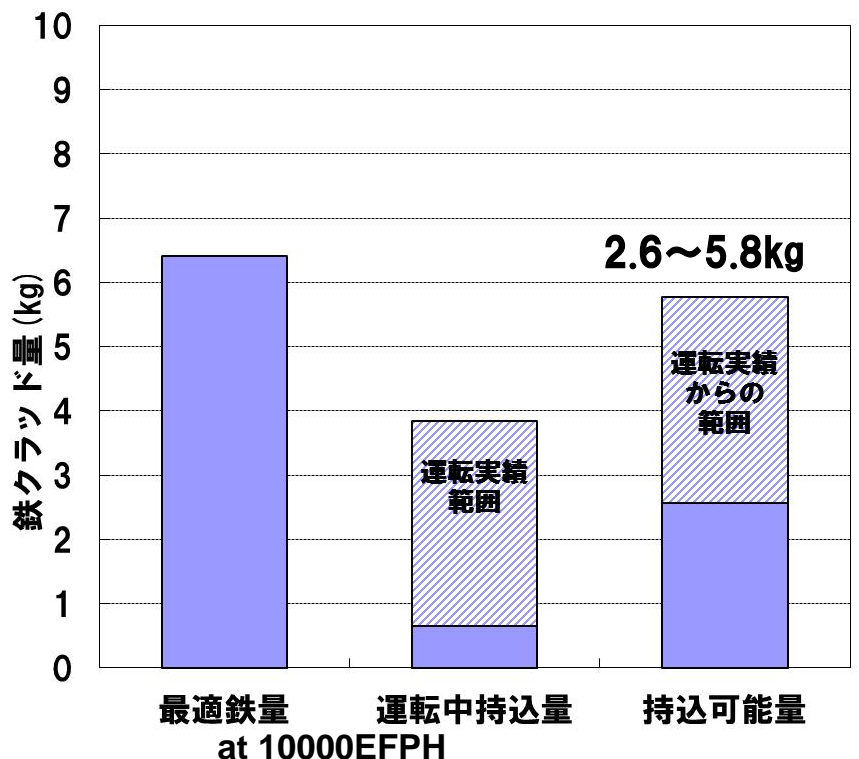
		3年停止	4年停止	5年停止	6年停止
クラッド発生量 (Kg)	全炭素鋼	17	23	29	34
	ホットウェル 耐候性鋼	15	20	25	29
	ホットウェル + 復水配管(CFまで) 耐候性鋼	13	17	21	25

液相中の各材料の相対腐食率
(東芝データ)

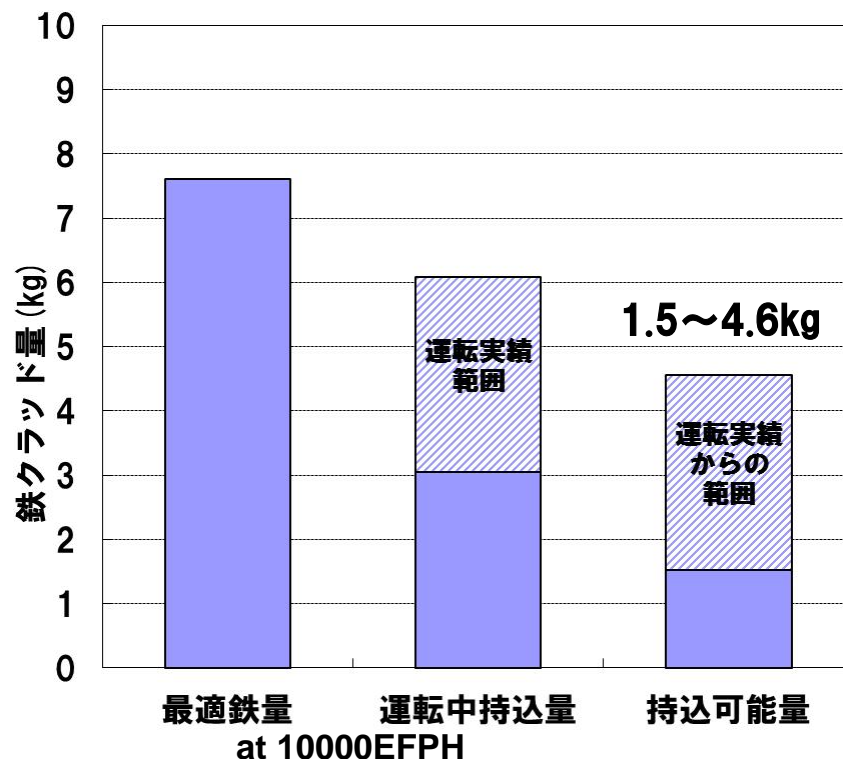


- ・ホットウェル、復水配管が炭素鋼と耐候性鋼のプラントがあるために、3種類のプラントについて評価
 - ・耐候性鋼の腐食速度は炭素鋼の約40%相当と評価
- 6年間停止時のクラッド発生量評価結果
 - ホットウェルと復水配管が耐候性鋼の場合 25kg
 - 全部炭素鋼の場合 34kg

持込可能鉄量評価



最適鉄量(0.1ppb)に対する持込可能鉄量の評価 (1100MWe級プラント)

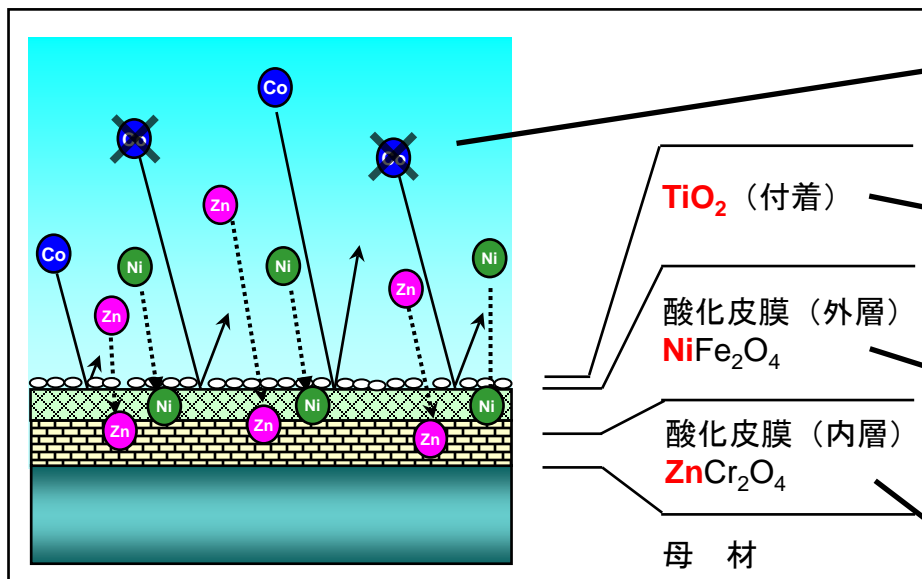


最適鉄量(0.1ppb)に対する持込可能鉄量の評価 (ABWRプラント)

- 極低鉄運転(給水鉄濃度0.1ppb)の最適鉄量に対して、1100MWeでは2.6~5.8kg、ABWRでは1.5~4.6kgが持込可能な鉄量と評価

統合水化学管理 – 目指すべき水化学管理 –

◆ 理想的な酸化皮膜の形成



微量鉄制御・炉水Ni制御
により、炉水Co-60濃度低減

表面へのTiO₂付着により再汚染
抑制、SCC抑制効果を発現

微量鉄制御・炉水Ni制御
により、強固な酸化皮膜を形成

Zn注入による酸化皮膜を内層
に形成し材料保護、再汚染抑制

– 被ばく線量低減 –

→ CUW配管及びPLR配管再汚染抑制
低濃度亜鉛注入
炉水Ni制御 (微量Fe注入)
酸化チタン付着

– 材料健全性確保 –

→ 水素注入制約条件緩和
酸化チタン防食適用

➤ 被ばく低減技術の開発に向けては、適切な鉄濃度管理
による最適被膜制御の維持が重要

4. まとめ

◆福島廃止措置における水化学の役割

- 放射性よう素挙動の把握のためには、よう素化合物の酸化プロセスが重要であり、基礎データの充実が必要
- 海水系の放射線分解挙動の詳細な把握のためには、照射実験も含め、反応速度データの充実が必要

◆プラント再稼働における水化学の役割

- モデル評価精度向上のためには、放射線化学実験(パルスラジオリシス)による高精度のデータ評価が必要
- 格納容器内水のpH管理のためには、酸性移行物質量の事前評価、適切な薬剤、注入点、注入時期の選定が重要
- 被ばく低減技術の開発に向けては、適切な鉄濃度最適管理による最適被膜制御の維持が重要

TOSHIBA
Leading Innovation >>>