

この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複写、
第三者へ開示または公開しないようお願い致します。

BWRの被ばく低減対策技術

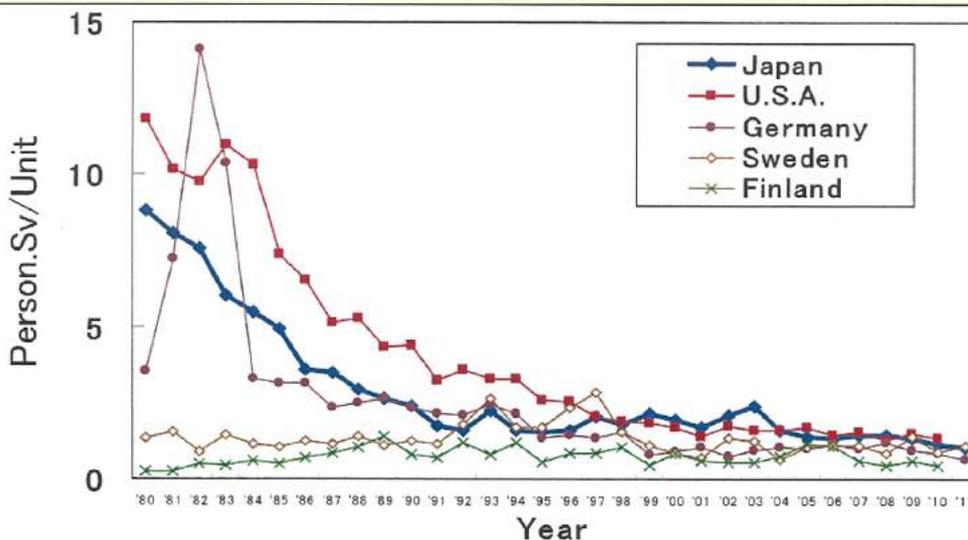
2016年11月18日
日立GEニュークリア・エナジー(株)
燃料サイクル部 原子力化学システム計画Gr.
露木 瑞穂

目次

1. 国内外プラントでの被ばく線量の推移
2. BWRの線量低減技術適用状況
3. 給水鉄制御運転
4. 化学除染後の再汚染抑制(Ptコート)
5. まとめ

1. 国内外プラントでの被ばく線量の推移

将来の利用高度化(高燃焼度化、出力向上、長期サイクル運転等)を見据え、継続的な被ばく低減対策が望まれる。



*) Dose data exclude Fukushima Daiichi for FY 2010, and Fukushima Daiichi and Fukushima Daini for FY 2011.

BWR1基あたり集団線量の推移

Y. Hayashida, ISOE Asia ALARA Symposium, JNES, Tokyo, 24-26 (2012).

この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複製、第三者へ開示または公開しないようお願い致します。

© Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. 2016. All rights reserved.

2. BWRの線量低減技術適用状況

項目	適用状況	
炉水放射能濃度低減技術	給水鉄制御	実機適用
	低Co材適用	実機適用
	弁からのCo溶出抑制	(提案中)
	クラッド発生抑制除去	実機適用
	停止時炉水温度降下緩和運転	実機適用
付着速度係数低減技術	Zn注入	実機適用
	Hi-Fコート	実機適用
	Ptコート	実機適用
	アルカリプレフィルミング	実機適用
	NWC予備酸化運転	実機適用
	機械研磨(PLR配管)	実機適用
	大気酸化	実機適用
	RHR低温投入	実機適用
付着放射能除去技術	化学除染	実機適用
付着放射能監視技術	配管付着放射能の運転中監視技術	(開発中)

この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複製、第三者へ開示または公開しないようお願い致します。

© Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. 2016. All rights reserved.

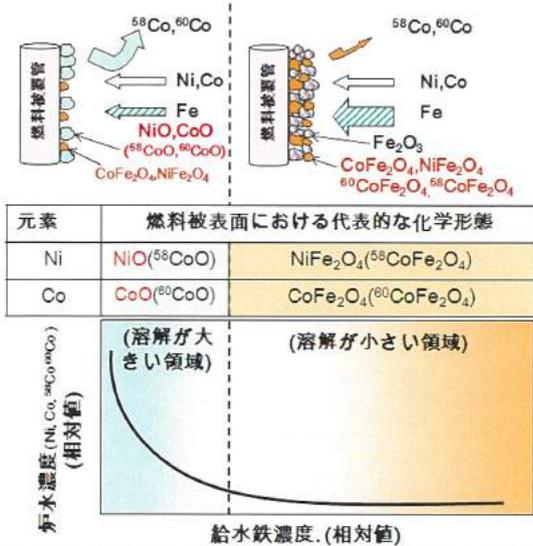
3. 給水鉄制御運転(Fe / Ni比制御)

【燃料表面】

➢ 給水鉄量が不足すると燃料表面付着物形態は溶解度が高いモノオキシド化し、炉水Niイオン濃度、炉水放射性イオン濃度上昇。

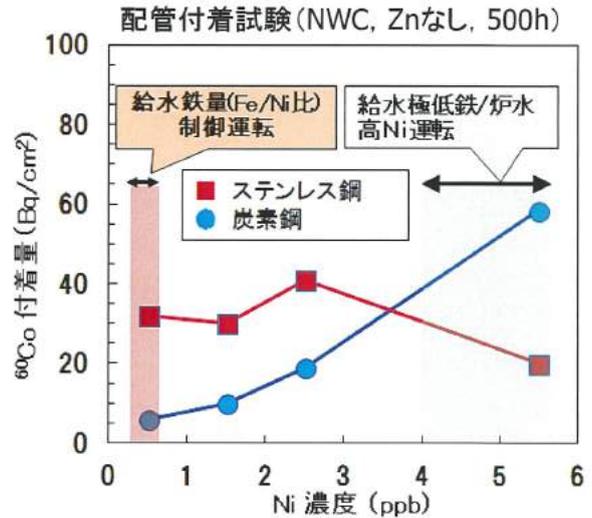
【配管表面】

➢ 給水鉄量が不足すると、炉水中のNi濃度が上昇し、炭素鋼への放射能の付着を促進する。
⇒給水からの鉄持込量を適切に管理することがプラント全体の被ばく低減に有効。



給水鉄濃度と燃料付着物化学形態変化の概要

この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複製、第三者へ開示または公開しないようお願い致します。



炉水Ni濃度と⁶⁰Co付着量の関係

© Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. 2016. All rights reserved.

Co60付着試験結果の考察

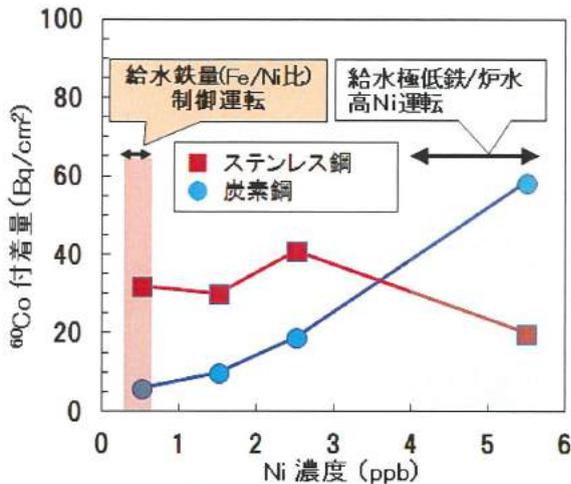
酸化物の標準ギブス自由エネルギー

Oxide layer	Form	Reaction	ΔG ₀ (KJ/mol)
Outer layer	Nickel ferrite	NiFe ₂ O ₄ + Co ²⁺ = CoFe ₂ O ₄ + Ni ²⁺	-11.58
		NiFe ₂ O ₄ + Zn ²⁺ = ZnFe ₂ O ₄ + Ni ²⁺	9.26
	Magnetite	Fe ₃ O ₄ + Co ²⁺ = CoFe ₂ O ₄ + Fe ²⁺	-30.24
		Fe ₃ O ₄ + Ni ²⁺ = NiFe ₂ O ₄ + Fe ²⁺	-18.66
		Fe ₃ O ₄ + Zn ²⁺ = ZnFe ₂ O ₄ + Fe ²⁺	-9.40
Inner layer	Iron chromite	FeCr ₂ O ₄ + Co ²⁺ = CoCr ₂ O ₄ + Fe ²⁺	-35.23
		FeCr ₂ O ₄ + Ni ²⁺ = NiCr ₂ O ₄ + Fe ²⁺	14.08
		FeCr ₂ O ₄ + Zn ²⁺ = ZnCr ₂ O ₄ + Fe ²⁺	-46.92

鉄系酸化物ではCoが取り込まれやすい。
クロム系酸化物ではZnが取り込まれやすい。

この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複製、第三者へ開示または公開しないようお願い致します。

© Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. 2016. All rights reserved.



●炭素鋼

NWC Ni=0ppbの時、Coを取り込みにくいヘマタイト(Fe₂O₃)が生成する。



Ni濃度増加により、マグネタイトのNiフェライト化が進みやすくなる。



Niフェライトはより安定なCoフェライトを生成する。



■ステンレス鋼

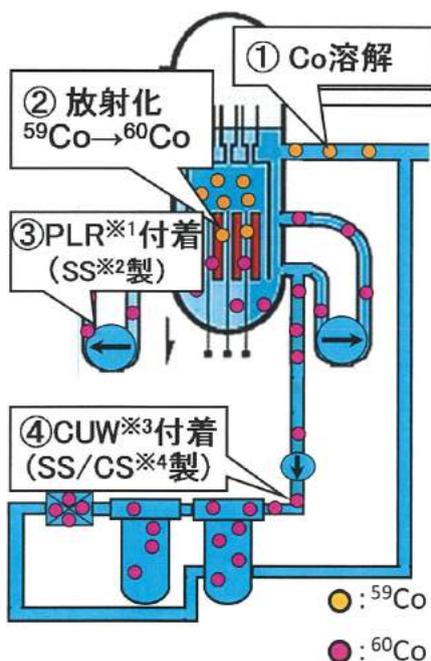
Ni濃度増加により、CoフェライトよりもNiフェライトが安定になる。



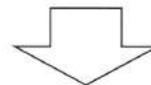
ステンレス鋼、炭素鋼へのCo付着挙動は、炉水Co-60濃度だけでなく、Ni濃度による安定酸化物の違いにも起因する。

この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複写、第三者へ開示または公開しないようお願い致します。

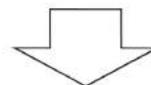
4. 化学除染後の再汚染抑制(Ptコート)



海外BWRでは貴金属注入による環境緩和とZn注入による被ばく低減が標準。



化学除染により貴金属が除去された箇所は、SCC進展、酸化皮膜成長によるCo付着量増加のリスクあり。



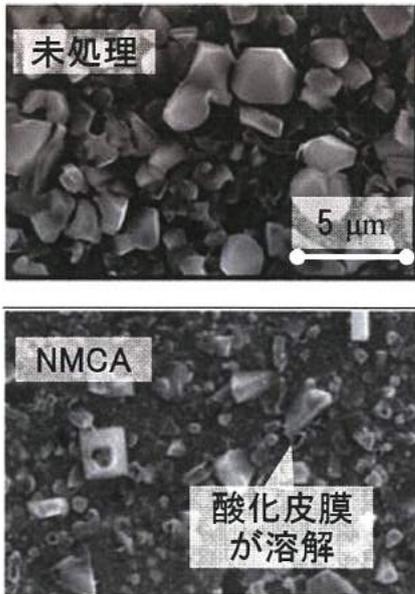
SCC抑制と被ばく低減を両立させるPtコートを開発

※1PLR:再循環系、※2SS:ステンレス鋼、※3 CUW:浄化系、※4CS:炭素鋼

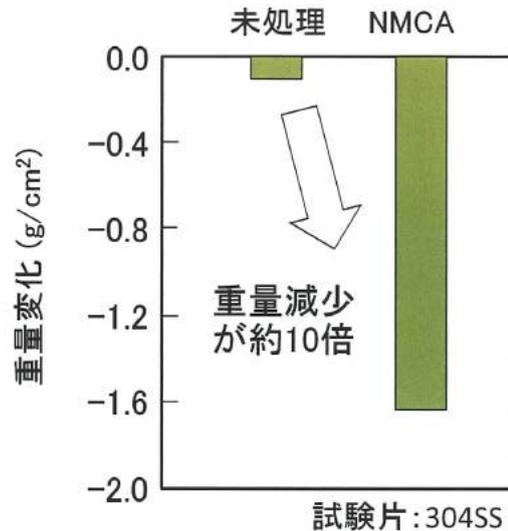
この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複写、第三者へ開示または公開しないようお願い致します。

NMCAによって酸化皮膜の形成量が減少

【表面SEM像】



【重量変化】



K. Ishida et al. JNST Vol. 42, No. 9, p. 799, 2005

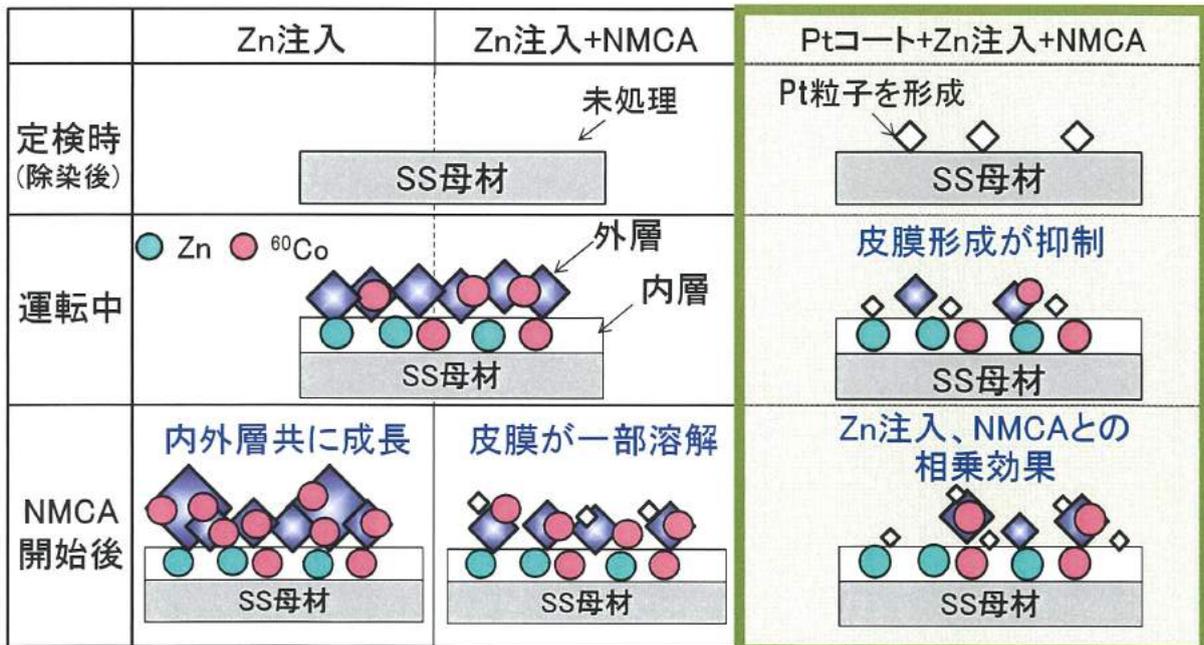
この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複製、第三者へ開示または公開しないようお願い致します。

© Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. 2016. All rights reserved.

9

Ptコートコンセプト

運転前にPt粒子をSS表面に形成し、酸化皮膜の成長と⁶⁰Coの付着を抑制
(内層はZn注入によるCo付着抑制、外層はPtによる酸化被膜成長抑制)

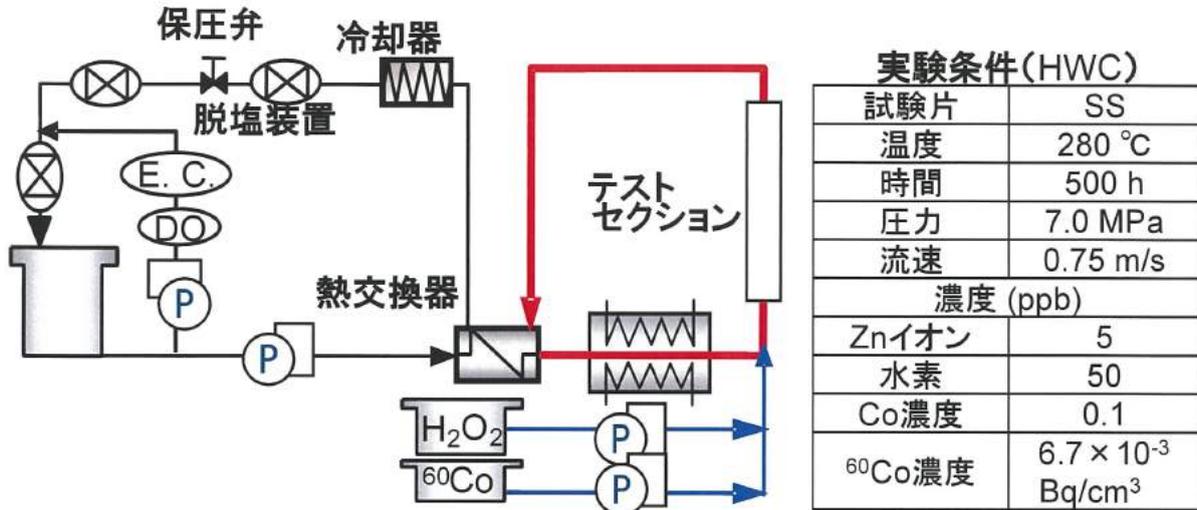


この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複製、第三者へ開示または公開しないようお願い致します。

© Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. 2016. All rights reserved.

10

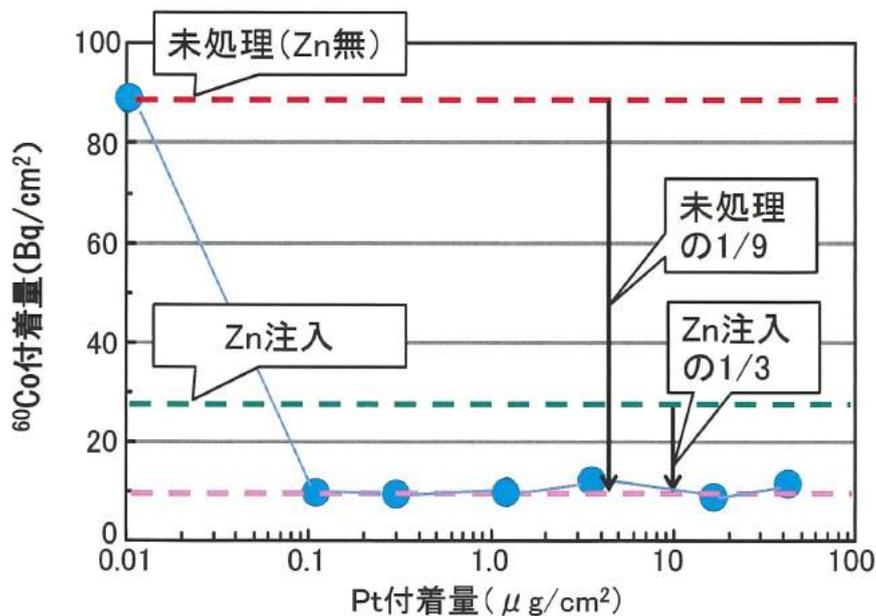
HWCの実機条件で⁶⁰Coトレーサ試験を実施



この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複製、第三者へ開示または公開しないようお願い致します。

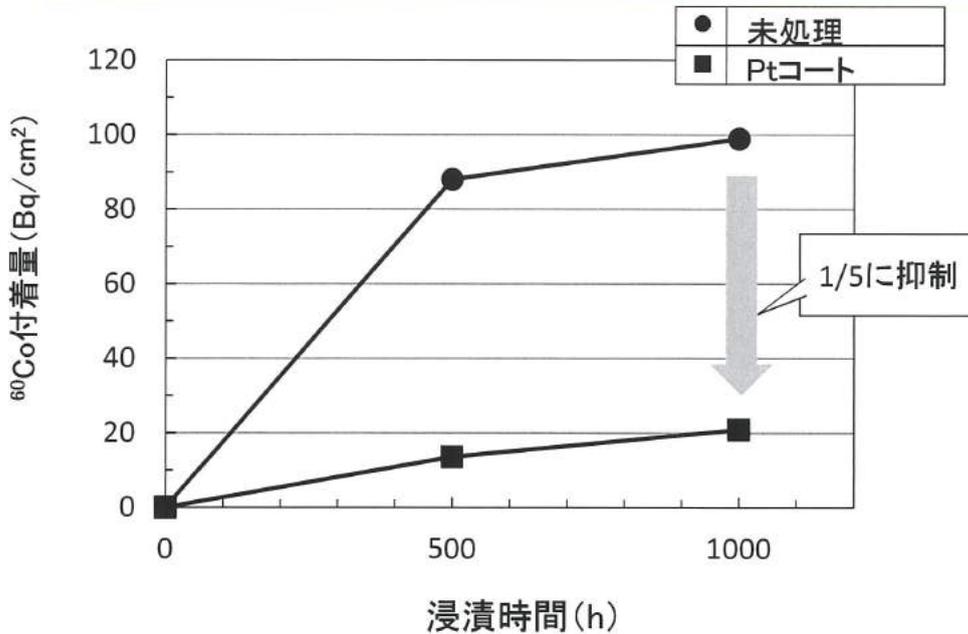
⁶⁰Co付着量のPt付着量依存性

⁶⁰Co付着量が未処理の1/9、Zn注入単独の1/3に抑制



この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複製、第三者へ開示または公開しないようお願い致します。

1000時間でもPtコートは性能は持続



⇒各試験片に形成された酸化皮膜の分析を実施

この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複製、第三者へ開示または公開しないようお願い致します。

© Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. 2016. All rights reserved.

皮膜の断面分析結果

2層皮膜が形成し、外層量が減少

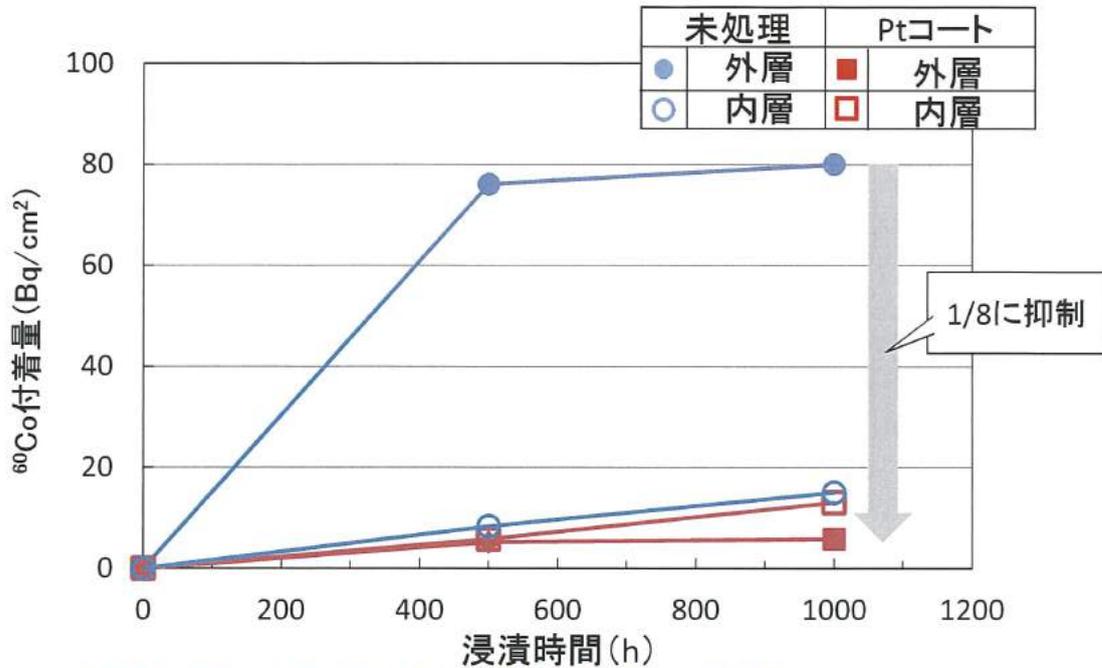
浸漬時間: 500 h

	外観	STEM像	EDX 結果	
			O	Fe
未処理	<p>酸化皮膜が形成</p>			<p>外層</p>
Ptコート	<p>酸化皮膜が溶解</p>			<p>外層</p>

この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複製、第三者へ開示または公開しないようお願い致します。

© Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. 2016. All rights reserved.

外層への⁶⁰Co付着量が1/8に減少



⇒外層皮膜の組成変化に焦点を当て分析

この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複製、第三者へ開示または公開しないようお願い致します。

© Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. 2016. All rights reserved.

Ptコートによる外層皮膜の組成変化

外層皮膜の形成量と⁶⁰Co付着密度が共に減少

	外観 (再掲)	STEM像 (再掲)	外層中金属元素組成 (ICP-AES)		
			未処理 (%)	Ptコート (%)	
未処理					
Ptコート					
			元素	未処理 (%)	Ptコート (%)
			Fe	74.8	70.1
			Ni	11.2	18.0
			Cr	7.9	7.4
			Zn	4.9	4.3
			Co	1.2	0.2

⇒皮膜中のNi濃度が上昇する事で、Co付着量が減少

この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複製、第三者へ開示または公開しないようお願い致します。

© Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. 2016. All rights reserved.

1. NWC環境下における酸化皮膜の挙動に対するNi濃度の影響について検討した。
 - 炭素鋼に対してはNi濃度上昇に伴ってCo付着が増加し、ステンレス鋼では一定濃度を超えるとCo付着が低下する挙動について、熱力学的な見地から解明した。
 - 構造材の付着挙動にNiも重要な役割を担っていることから、今後の炉水水質管理上、Ni濃度も重要であると評価。
2. 貴金属注入プラントにおける、化学除染後の再汚染抑制と環境緩和の両方を同時に達成するための技術として、Ptコートを開発した。
 - Ptコート施工により、外層酸化皮膜の形成が抑制されるとともに、Niの影響によりCo取り込みが抑制されることを確認した。
 - Ptコート施工により、亜鉛注入単独に比べCo取り込みが1/3程度まで低下した。
 - 亜鉛注入、Ptコートによりステンレス鋼へのCo付着抑制が期待でき、本技術は海外プラントで適用済み。今後、付着抑制効果を確認予定。

バックアップスライド

この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複製、第三者へ開示または公開しないようお願い致します。

© Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. 2016. All rights reserved.

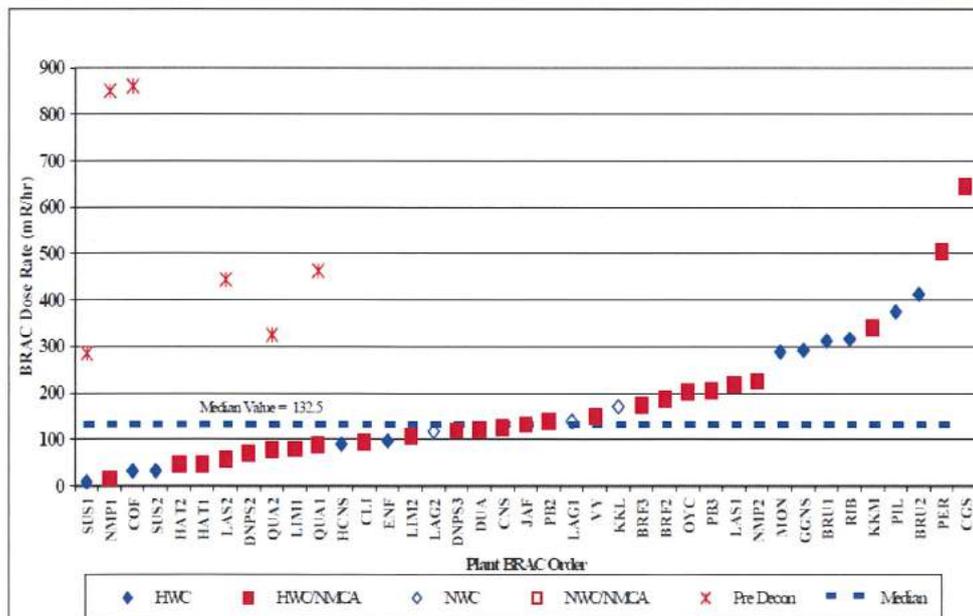
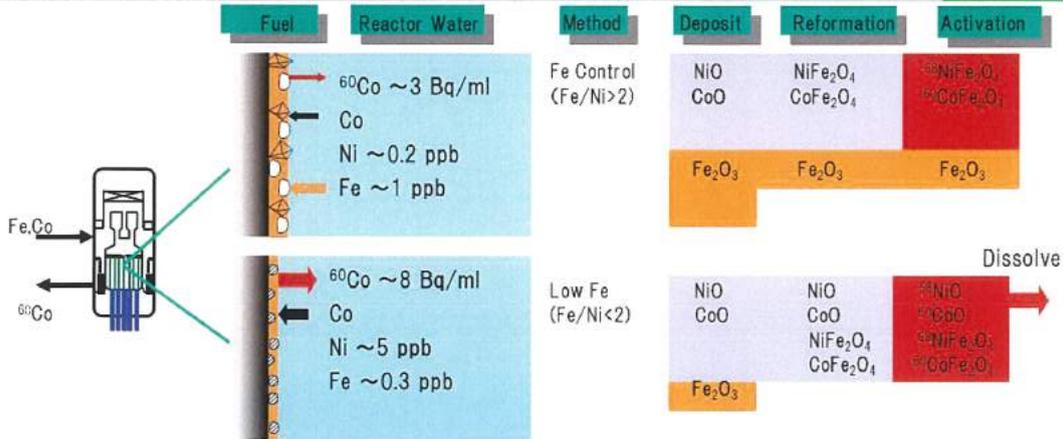


Figure 5-1
Most Recent BRAC Average Dose Rates for BWRs Designated by Chemistry Regime at Time of Measurement

Boiling Water Reactor Chemistry Performance Monitoring Report - 2005 Edition

この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複製、第三者へ開示または公開しないようお願い致します。

© Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. 2016. All rights reserved.



- Fe₂O₃ (Non Dissolvable Oxides)
- ◐ CoFe₂O₄ / $^{60}\text{CoFe}_2\text{O}_4$, NiFe₂O₄ / $^{58}\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (Low Dissolvable Ferrite Oxides)
- ◑ CoO/ ^{60}CoO , NiO/ ^{58}NiO (Dissolvable Oxides)

- In the case of Fe control, radioactive materials are stabilized on the fuel surface due to the formation of low dissolvable components, resulting in low radioactivity concentration.
- Low Fe control method does not expect the formation of low dissolvable components. This causes a high radioactivity and high Ni concentration in RW.

[Ref] T. Saito, et. al., "Radiation exposure reduction technologies for a Japanese Advanced BWR (Dose Rate Reduction Experience in Sika Unit 2)", Nuclear Plant Chemistry Conference, Paris, France, Sep., 2012.

この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複写、第三者へ開示または公開しないようお願い致します。

© Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. 2016. All rights reserved.

Co酸化物の溶出速度

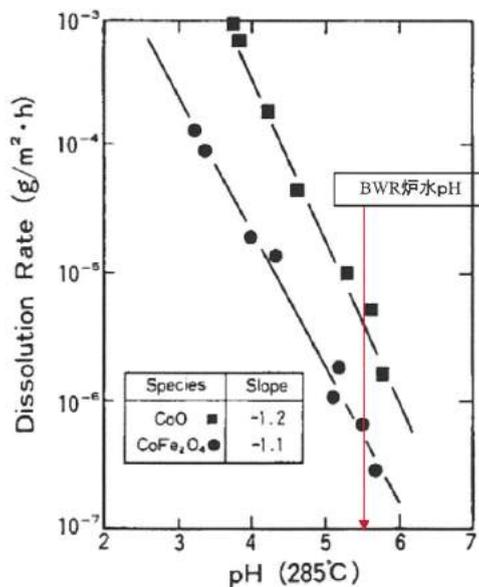


Fig. 2 Release rates for CoFe₂O₄ and CoO as function of water pH at 285°C

■ CoOの溶出速度は、CoFe₂O₄より約10倍大きい

[Ref] H. Karasawa, et. Al., "Experimental Evaluation of Release Rates of Co Ions from Cobalt Oxides at 285°C", J. Nucl. Sci. Technol., Vol. 23, No. 4, pp.375-377 (1986).

この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複写、第三者へ開示または公開しないようお願い致します。

© Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. 2016. All rights reserved.

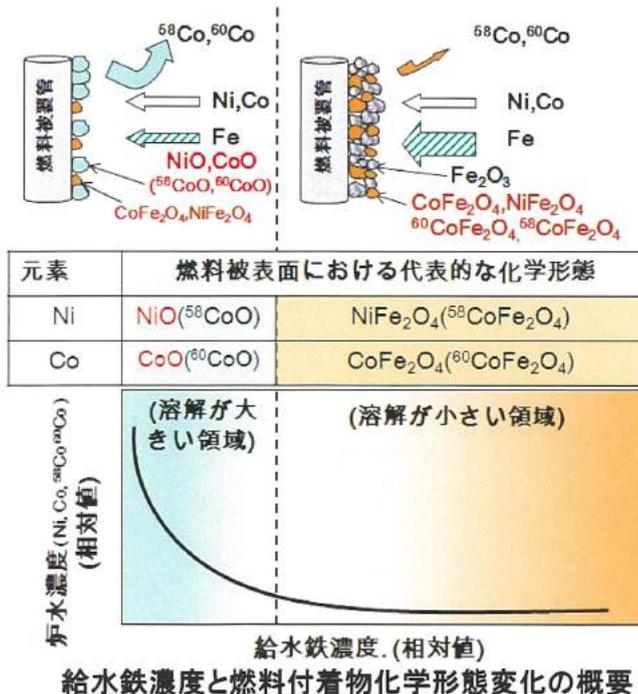
核種	半減期	生成反応	エネルギー
Co-60	5.3 y	Co-59 (n,g) Co-60	1332 keV 1173 keV
Co-58	70.8 d	Ni-58 (n,p) Co-58	811 keV
Mn-56	2.6 h	Mn-55 (n,g) Mn-56	847 keV
Mn-54	312.5 d	Fe-54 (n,p) Mn-54	835 keV
Ni-63	101 y	Ni-62 (n,g) Ni-63	Beta -
Ni-59	75,000 y	Ni-58 (n,g) Ni-59	Beta +
Zn-65	243.9 d	Zn-64 (n,g) Zn-65	1116 keV
Fe-59	44.5 d	Fe-58 (n,g) Fe-59	1099 keV
Fe-55	2.7 y	Fe-54 (n,g) Fe-55	Beta +
Cr-51	27.7 d	Cr-50 (n,g) Cr-51	320 keV

この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複製、第三者へ開示または公開しないようお願い致します。

© Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. 2016. All rights reserved.

23

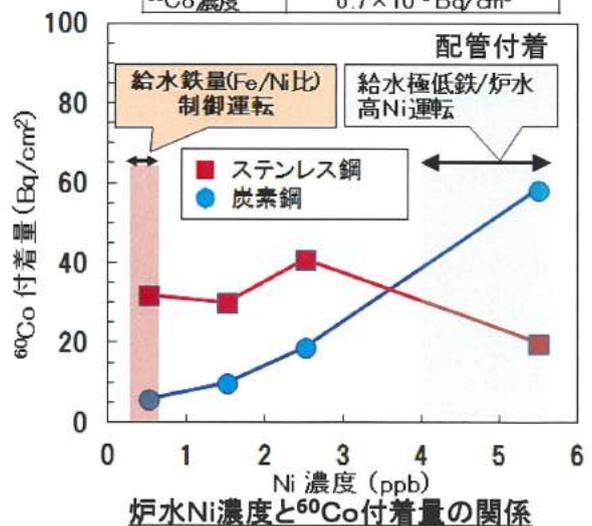
3. 給水鉄制御運転(Fe / Ni比制御)



この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複製、第三者へ開示または公開しないようお願い致します。

^{60}Co 付着試験条件

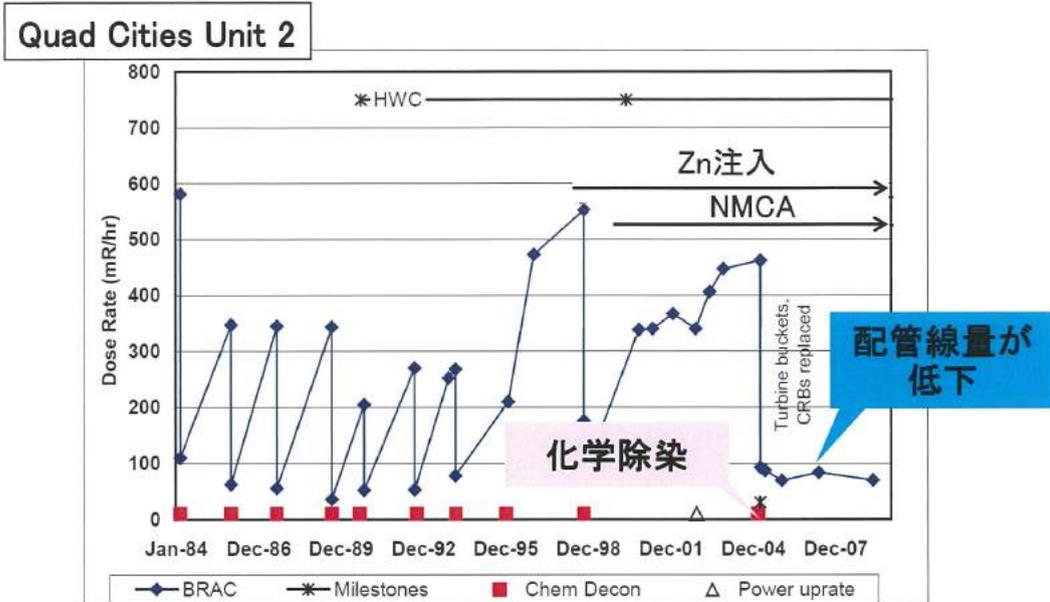
温度	280 °C
圧力	7.8 MPa
試験時間	500 h
O_2	200 ppb
H_2O_2	120 ppb
Co 濃度	0.1 ppb
Ni 濃度	0.5, 1.5, 2.5, 5.5 ppb
^{60}Co 濃度	$6.7 \times 10^{-3} \text{ Bq/cm}^3$



© Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. 2016. All rights reserved.

24

NMCAとZn注入を併用する事で配管線量が低下

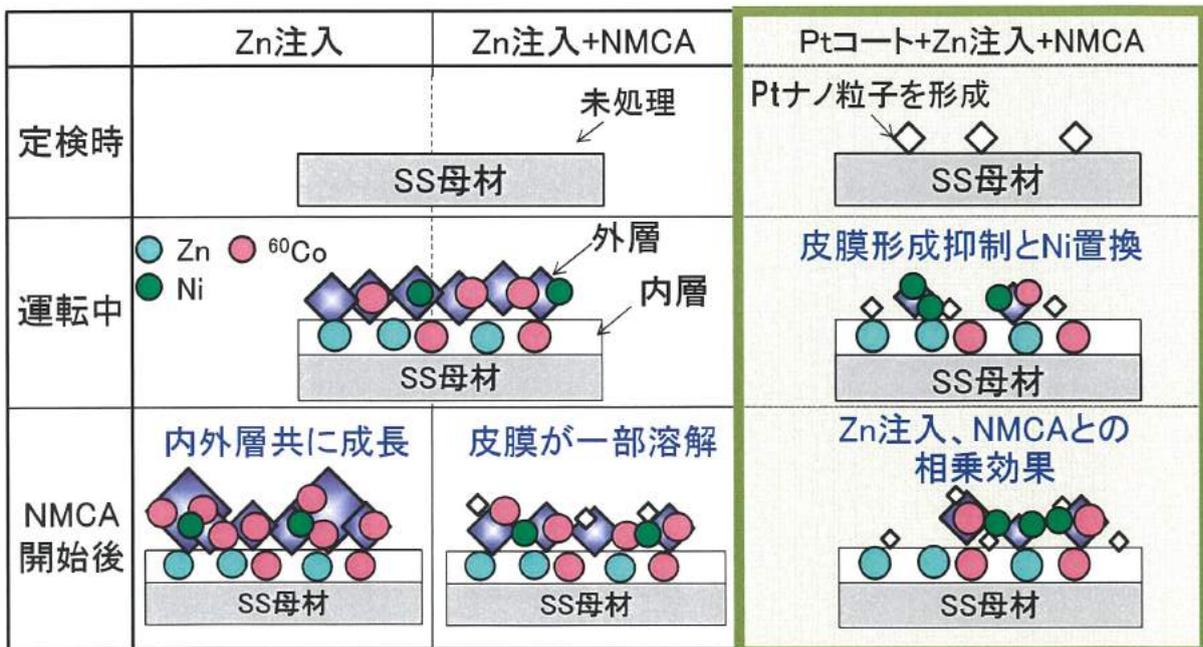


A.D. Odell et al. NPC 2010

この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複製、第三者へ開示または公開しないようお願い致します。

^{60}Co 付着抑制メカニズム

母材から溶出したNiで外層酸化物中 ^{60}Co 付着密度が減少



この資料及びこの資料に基づく計算機並びに記録計等の出力を複製、第三者へ開示または公開しないようお願い致します。