

## 日本原子力学会水化学部会第9回定例研究会

# PWRプラントにおける 添加薬剤の低減に関する検討

平成22年3月9日  
三菱重工業株式会社  
水化学技術グループ  
高砂研究所

# 目次

1. ヒドラジンとは？
2. ヒドラジン規制の動向
3. ヒドラジン使用状況
4. PWRプラントでのヒドラジンレスへの取り組み
5. ヒドラジンレス研究開発計画案

# 1. ヒドラジンとは？（1）

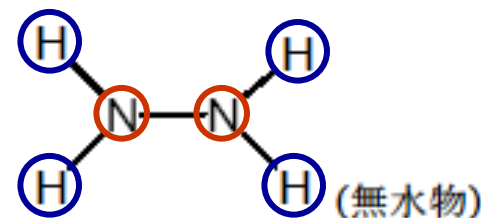
【出典：国立医薬品食品衛生研究所（ICSC）】

※ PRTR法にて第一種指定化学物質に指定されています。

化学名

ヒドラジン (HYDRAZINE)

構造式



化学式

$H_2N \cdot NH_2$

分子量

32.1

特 徴

- ◇ ヒドラジンは、『無水ヒドラジン』と一水和物である『ヒドラジン水和物』（一般用途向け）とがある。
- ◇ 刺激臭のある無色、発煙性の吸湿性液体、強アルカリ性。
- ◇ 不安定で、強力な還元剤で、酸化剤と激しく反応する。空気や酸素がなくても分解する。
- ◇ 引火性で、発火温度は、錆びた鉄の表面での $24^{\circ}C$ から、ガラス表面での $270^{\circ}C$ まで、さまざまである。
- ◇  $38^{\circ}C$ 以上で蒸気/空気の爆発性混合気体を生じることがある。多くの物質と接触すると火災と爆発の危険性がある。
- ◇ ヒドラジンは加水分解を受けないが、環境水中の溶存酸素などにより容易に酸化されて分解する。
- ◇ 身体への暴露（吸入、皮膚、眼、経口摂取、等）は、危険性大。
- ◇ 水生生物に対して毒性が非常に強い。



ヒドラジン  
輸送タンク

# 1. ヒドラジンとは？（2）

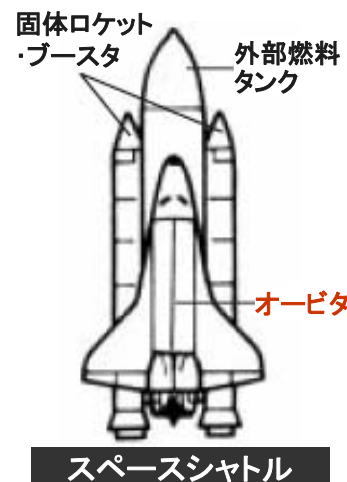
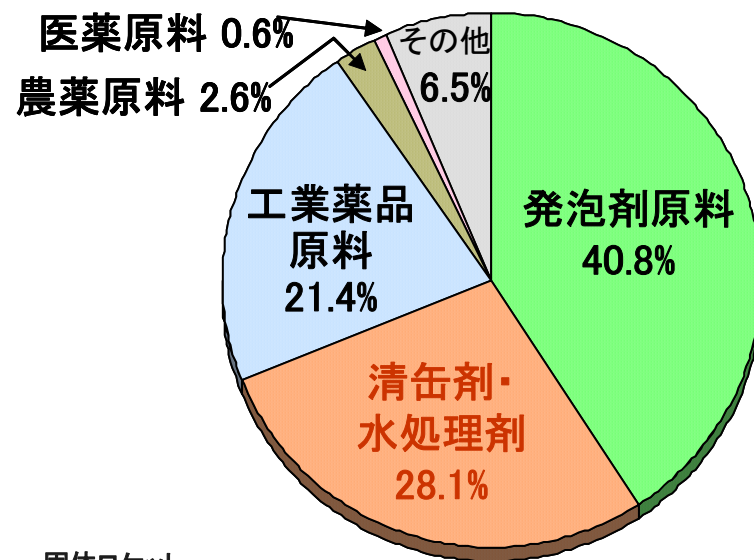
## 用途

- ・ **ボイラ給水の脱酸素剤**、pH調整剤
- ・ ゴムやプラスチックの発泡剤
- ・ エポキシ樹脂硬化剤、繊維改質剤
- ・ 植物成長抑制剤、除草剤、殺虫剤
- ・ 結核治療薬の原料
- ・ エアバッグの作動薬剤

## その他

- ◇ 酸化剤と共に用いると自己着火性を有するため、燃料バルブの開閉だけで推力の制御ができるため、人工衛星や宇宙船の姿勢制御用エンジン（スラスタ）用に用いられる。
  - ・ スペースシャトル・オービタの軌道操作エンジン（スラスタ）

## 国内用途別使用量の割合



【出典：フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia)』】

## 2. ヒドラジン規制の動向(1)

1997年7月

PRTR※制定

「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び  
管理の改善促進に関する法律」(化管法)により制度化

※PRTR(Pollutant Release and Transfer Register)  
: 化学物質排出移動量届出制度

2002年～

情報公表・開示  
(一部事業所)

PRTR法に基づく対象化学物質の環境中への  
排出量等の把握開始  
集計結果の公表(使用量1ton/年以上の事業所)

2005年5月

健康に悪影響

NEDO報告  
「化学物質の初期リスク評価書:No.73 ヒドラジン」  
ヒト健康に悪影響を及ぼしていることが示唆され、  
詳細な調査、解析及び評価等を行う候補物質である

2006年3月～

情報公表・開示  
(全事業所)

厚生労働省通達 基発第0331010号  
「ヒドラジン及びその塩ならびにヒドラジン-水和物による  
健康被害を防止するための指針の閲覧及び周知について」  
(ヒドラジン使用事業所全て対象)

## 2. ヒドラジン規制の動向(2)

PWR2次系や1次系における脱酸素剤として用いられるヒドラジンは、その有害性からPRTRの対象物質に指定されており、使用量届出が義務付けられている。今後は更に規制強化が進み、ヒドラジンの使用が不可となることも想定される。

一例として、SAICM (Strategic Approach to International Chemicals Management: 国際的な化学物質管理のための戦略的アプローチ) では2002年ヨハネスブルグサミットで定められた実施計画で2020年までに化学物質の製造、使用による人への悪影響最小化を目指すこととしており、ヒドラジンへの昨今の規制強化を考慮すると使用禁止となる可能性がある。

### 3. ヒドラジン使用状況(1)

#### □ 国内電力ヒドラジン使用状況

1ton/年以上使用の事業所数(平成17年度PRTR開示データ)

対象	事業所数	備考
原子力	8	PWR全事業所 (泊,敦賀,美浜,高浜,大飯,伊方,玄海,川内) BWR事業所なし
火力	27	前年比-5

※1事業所には複数のプラントが含まれる場合あり

例:美浜1~3号機で1事業所とカウント

国内火力ではヒドラジン使用量低減が進んでいる  
PWRもヒドラジンレス水処理の検討を進める必要あり

### 3. ヒドラジン使用状況(2)

※当社の同意なく本資料の全部、  
又は一部を転用することを禁じます。

## 発電プラントの水処理手法

**AVT**  
揮発性物質処理

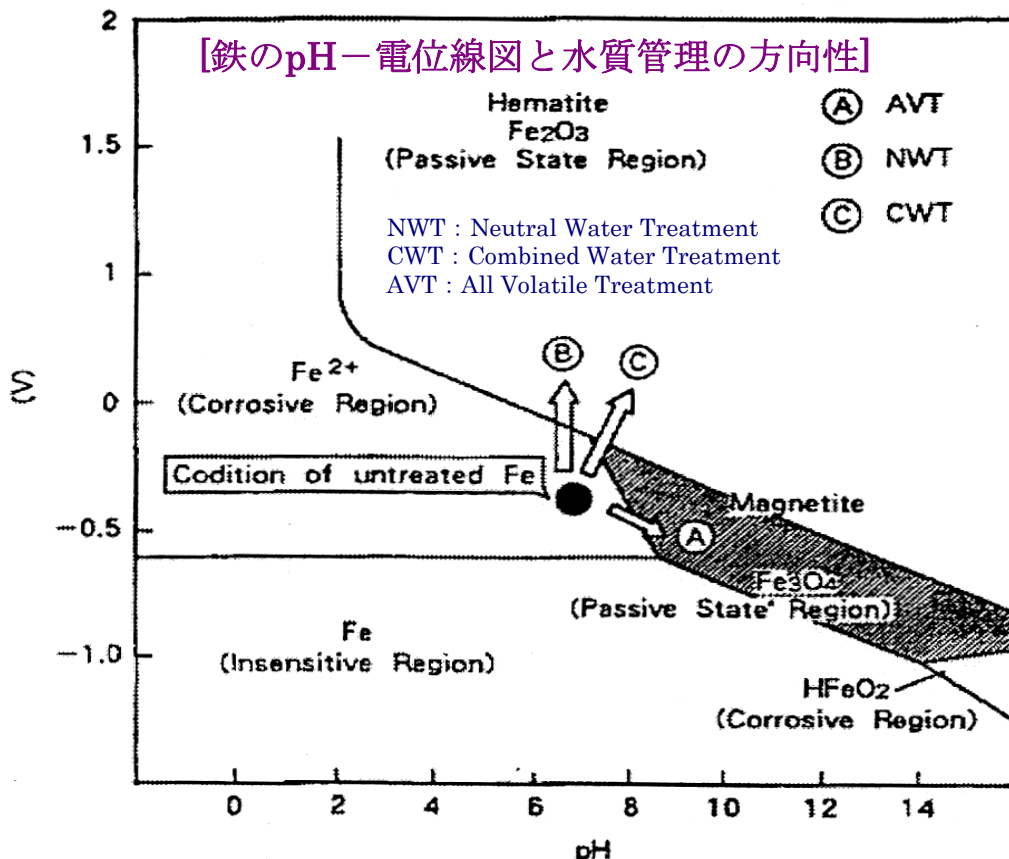
代替薬品  
〔有機物〕

**AVT-(O)**

**CWT**  
酸素処理

**水素注入**

【鉄のpH-電位線図と水質管理の方向性】



- ・代替薬品  
ヒドラジンと同等程度の脱酸素性能を有する代替薬品を使用して還元性雰囲気を維持
- ・AVT-(O)(All Volatile Treatment - Oxydizing)  
ヒドラジンレスAVT処理により、マグネタイトに比べて溶解度の小さいヘマタイトを生成させてFAC発生を抑制させる手法。
- ・CWT (Combined Water Treatment)  
酸素を注入してマグネタイトに比べて溶解度の小さいヘマタイトを生成させてFAC発生を抑制させる手法。
- ・水素注入  
水素注入により電位を低下させる  
(ヒドラジン低減と組み合わせる)



### 3. ヒドラジン使用状況(3)

#### □ 火力プラント(国内)ヒドラジン低減状況

＜ヒドラジンレス手法への転換状況＞

ヒドラジン代替手法	適用実績
CWT	48プラントがCWT転換済み (基本的には貫流型ボイラ)
AVT-(0)	3プラントが検証試験中 数プラントが検討中
ヒドラジン濃度低減	多数のプラントがヒドラジン濃度10ppb程度で運用 ※使用量が少ない場合、PRTR法では届け出必要ない
ヒドラジン代替剤	実績なし
水素注入	実績なし

火力プラントでは、ヒドラジンの使用低減が進んでいる

### 3. ヒドラジン使用状況(4)

#### □ 海外PWRヒドラジン使用状況

##### ■ 運転時(給水)

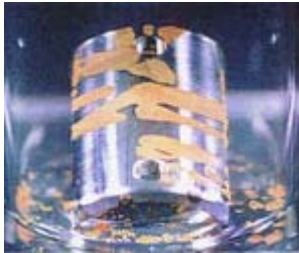
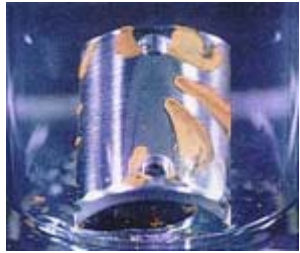
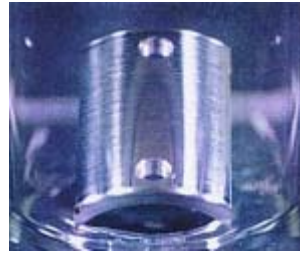
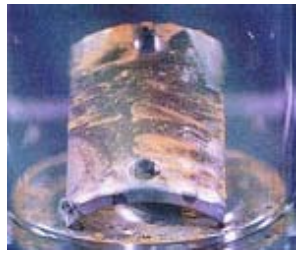

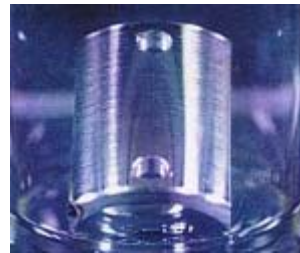
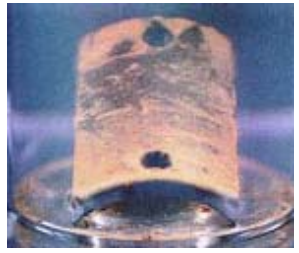
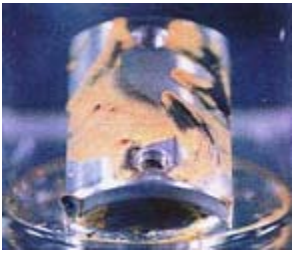
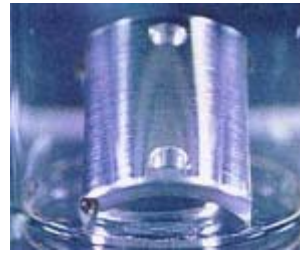
規格	範囲(ppb)	備考
国内PWR	50～	PWR2次系管理仕様 ※運用実績は100ppb～
EPRI(米)	20～ or O <sub>2</sub> の8倍以上	100ppb以下での運用実績多数
VGB(独)	20～	

##### ■ 保管時(SG)

規格	範囲(ppm)	備考
国内PWR	10±5	N <sub>2</sub> シール, or 気相部なし
	50±10	大気混入あり(2週間以内)
	0	pH10.5以上(運用実績なし)
EPRI(米)	75～	pH9.5以上 カルボヒドラジド使用実績多数
VGB(独)	規格なし	

### 3. ヒドラジン使用状況(5)

#### □ 保管時のヒドラジン効果

試験条件 浸漬時間	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 20mg/l	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 50mg/l	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 100mg/l
10 時間後			
100 時間後			
500 時間後			

# 4. PWRプラントでのヒドラジンレスへの取り組み(1)

※当社の同意なく本資料の全部、又は一部を転用することを禁じます。

## □ 実機(2次系)適用への課題

- PWRプラントでは、SGが酸化剤の共存により酸化性雰囲気となるとSG伝熱管電位上昇による伝熱管損傷リスク大
  - ⇒ 酸化銅の共存による電位上昇の回避
  - ⇒ 酸素持込防止による酸化性雰囲気の回避

表 SG電位の管理基準値

規格	基準値	備考
国内PWR	なし	国内PWR実測 約-600mV (vs. SHE at 200°C)
EPRI	なし	ヒドラジンとECPの関係に 言及あり
VGB	-400mV以下	(vs. Ag/AgCl)

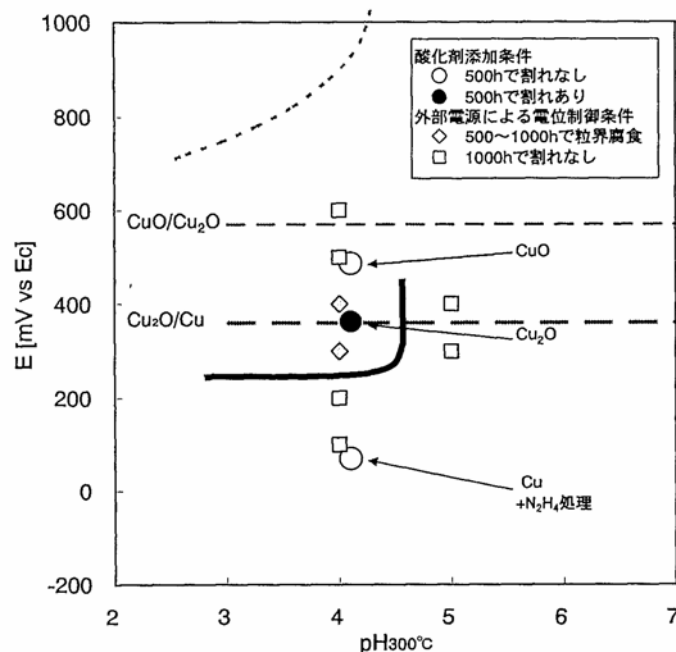


図 SG伝熱管材料のIGA発生環境条件 (平成13年度電共研)

## 4. PWRプラントでのヒドラジンレスへの取り組み(2)

※当社の同意なく本資料の全部、  
又は一部を転用することを禁じます。

### □ 代替剤の検討

代替剤一候補のカルボヒドラジド: 鉄系材料の防錆効果においてヒドラジンが優位, CO<sub>2</sub>生成影響あり。

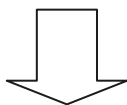
### □ 給水濃度適正化 (200~600ppb⇒100~200ppb)

### □ 保管時ヒドラジン濃度低減 (高pH保管でヒドラジン濃度低減可能)

### □ 機器(復水器, 脱気器)による低溶存酸素の維持

### □ 高pHによる鉄濃度低減による濃縮環境緩和

### □ 銅系排除による電位上昇リスクの回避







### □ ヒドラジンレスの検討を提案

## 4. PWRプラントでのヒドラジンレスへの取り組み(3)

※当社の同意なく本資料の全部、  
又は一部を転用することを禁じます。

### □ 国内PWRプラントでの取り組み

pH10.5以上とすることで、ヒドラジンレス保管が可能  
(プラントでの運用実績なし)

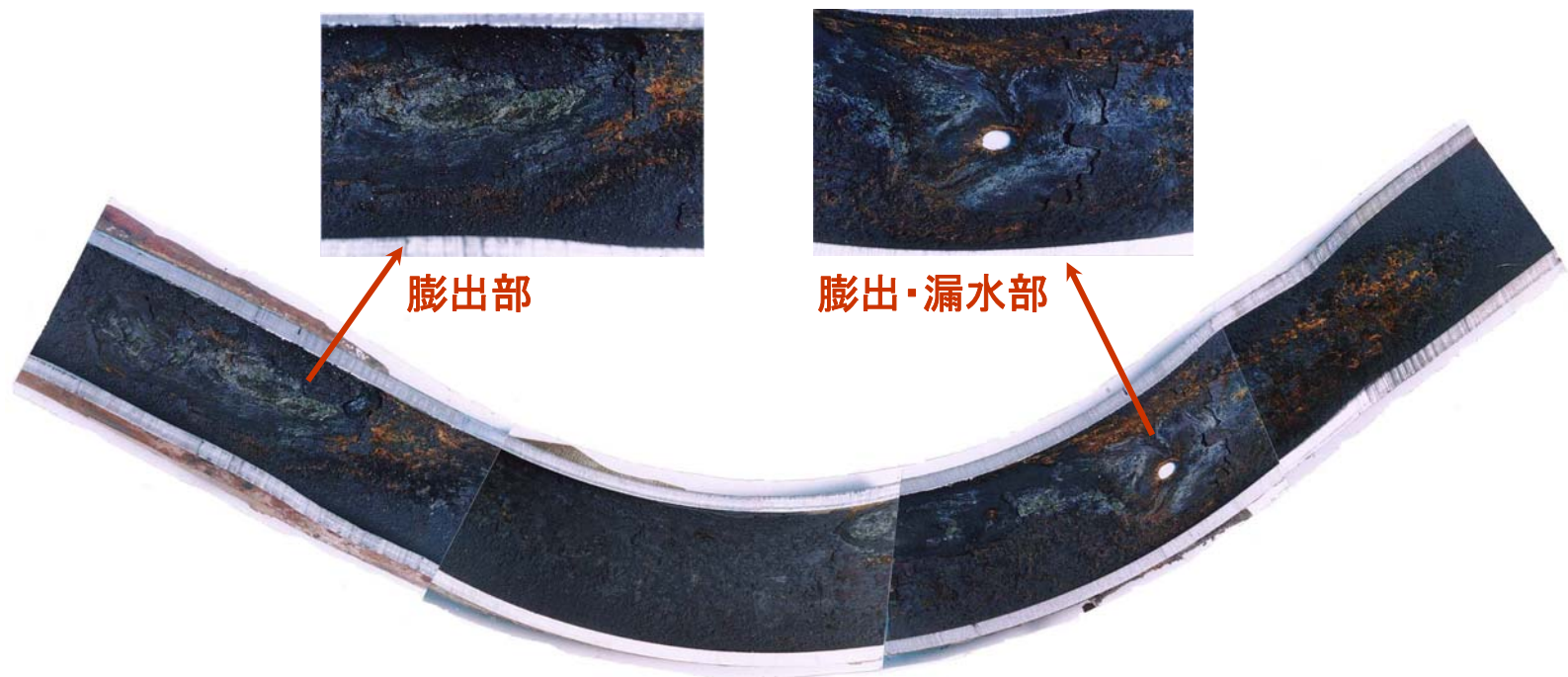
pH	7.0	9.4	10.0	10.5
研磨板材 4週間経過後				
		NH <sub>3</sub> =1mg/l	NH <sub>3</sub> =12mg/l	NH <sub>3</sub> =100mg/l

高pHでは、ヒド  
ラジンなしでも、  
「錆びない」



### □ 火力プラントでの代替ヒドラジンの不適合例

水処理薬品メーカー品推奨品使用により、  
長期間不適合がなかったプラントで不適合が発生した例もある



### □ 評価項目

ヒドラジンとほぼ同等の性能を持つ代替剤の選定と実機適用性評価

- 脱酸素性  
代替剤の性能と同等の脱酸素性維持のための必要量
- 分解生成物  
分解生成物の同定と機器健全性への影響評価
- 系統内物質収支  
実機添加時の系統収支に基づく系統pH評価
- SGでの酸化剤還元性能  
模擬SG部腐食電位測定による還元性評価