

# 日本原子力学会「水化学部会」第37回定例研究会

## 志賀原子力発電所の状況と 補機冷却水系の水質管理

2019年11月14日  
北陸電力株式会社

## 本件の内容

- 志賀原子力発電所の概要
- 補機冷却水系の概要
- 補機冷却水系の水質管理
- 補機冷却水の水質挙動
  - (1) 水質状況
  - (2) 銅イオン上昇抑制対策
  - (3) pHの上昇事象
- まとめ

# 志賀原子力発電所の概要（位置）



能登金剛(巖門)



能登中核工業団地



志賀原子力発電所



## 志賀原子力発電所の概要

	1号機	2号機
現在の運転状況	第13回定検中 (2011年3月～)	第3回定検中 (2011年3月～)
運 開	1993年7月 (国内43番目)	2006年3月 (国内55番目)
型 式	<b>BWR 5</b>	<b>ABWR</b>
電気出力	540 MW	1206 MW <sup>※1</sup> (1358 MW)
復水浄化系構成	復水ろ過装置 (中空糸膜) + 復水脱塩装置	復水ろ過装置 (中空糸膜) + 復水脱塩装置
原子炉冷却材 浄化系流量 <sup>※2</sup>	64 t/h	154 t/h

※1 整流板使用時

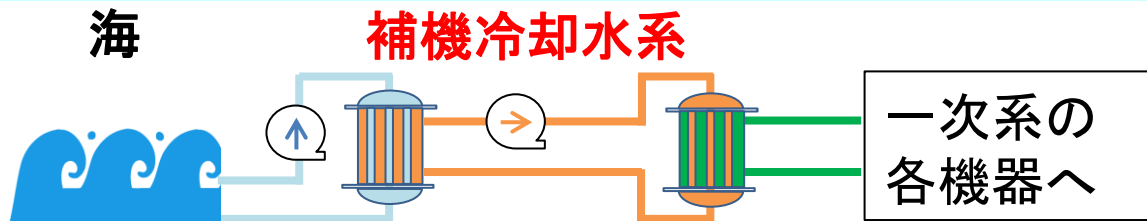
※2 給水流量の約2%

## 補機冷却水系の概要

### ➤ 補機冷却水系の目的、概要

補機冷却水系は原子炉やタービン等で使用される冷却を必要とする機器へ冷却水を供給する系統

系統水は純水を使用し、防錆剤としてクリレックスL-111B(亜硝酸塩系)を注入



### ➤ 志賀原子力発電所の補機冷却水系

志賀原子力発電所の補機冷却水系は以下の通り

1号機: 8系統(原子炉補機冷却水系(A, B)、タービン補機冷却水系、換気空調補機常用冷却水系(タービン/サービス)、換気空調補機非常用冷却水系(A, B)、高圧炉心スプレィディーゼル補機冷却水系)

2号機: 7系統(原子炉補機冷却水系(A, B, C)、タービン補機冷却水系、換気空調補機常用冷却水系、換気空調補機非常用冷却水系(A, B))

## 補機冷却水系の水質管理

監視項目	管理値	監視頻度	管理目的
pH	7.0~10.0	1/M	防錆剤の最適防錆領域の確認
導電率	100mS/m	1/M	溶解性不純物濃度の確認
亜硝酸	200~300ppm	1/M	防錆剤濃度の監視
塩素	<0.5ppm	1/M	SCC監視
金属不純物濃度 (at Fe, Cu)	<2ppm	1/M	腐食状況の確認
γ 放出放射性核種濃度	—	1/M	熱交換器チューブリーク監視
硝酸	<200ppm	1/M	炭素鋼の腐食防止
バクテリア	—	必要時※1	バクテリア（ニトロバクター）発生状況の監視
アンモニウム	10ppm	必要時※2	銅材の腐食防止

※1 亜硝酸，硝酸の濃度が変動した際の原因調査として実施

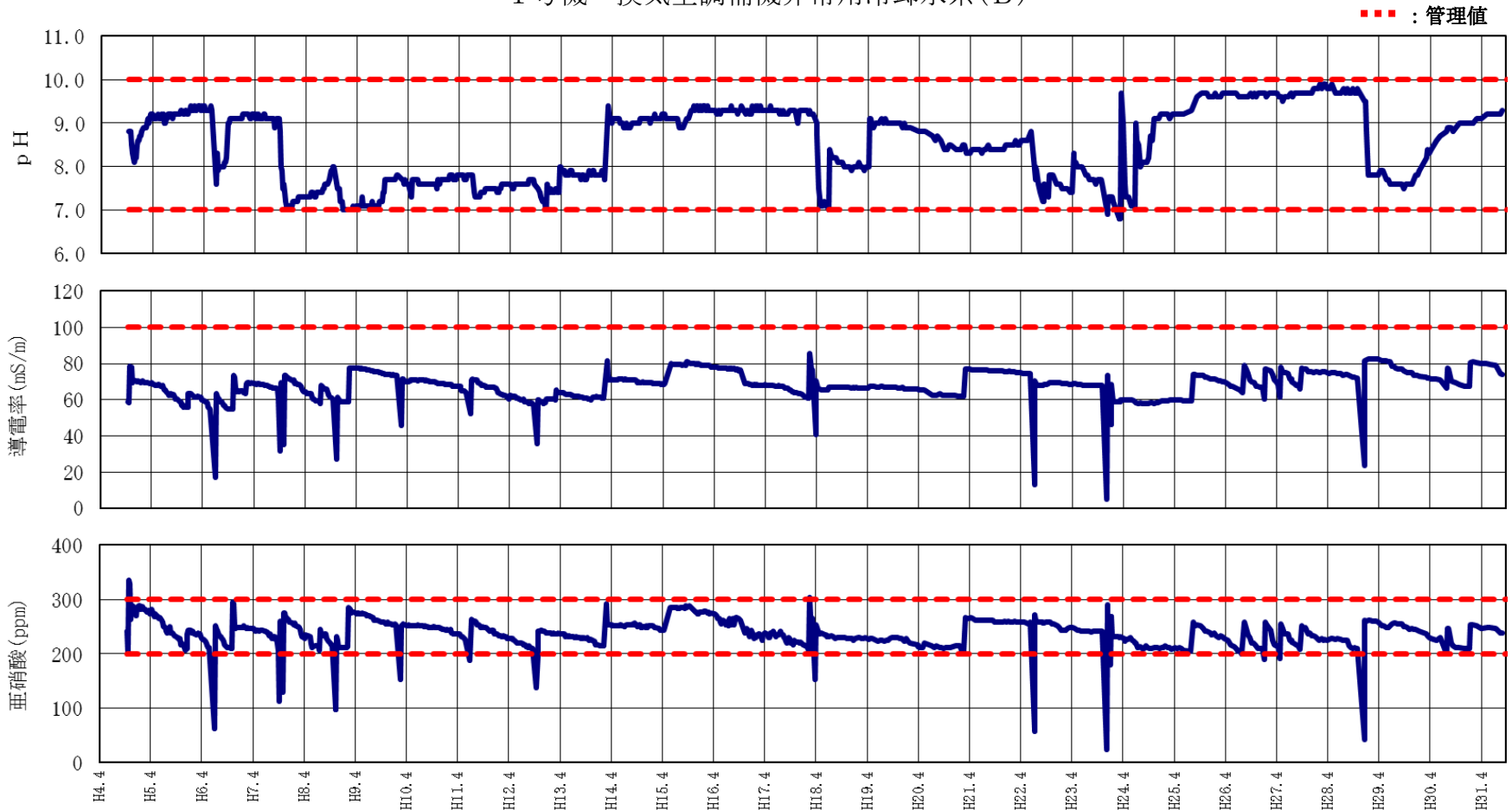
※2 pHが10.0以上の時

# 補機冷却水系の水質挙動

## (1) 補機冷却水系の水質状況

# 補機冷却水系の水質状況①（pH，導電率，亜硝酸）

1号機 換気空調補機非常用冷却水系(B)

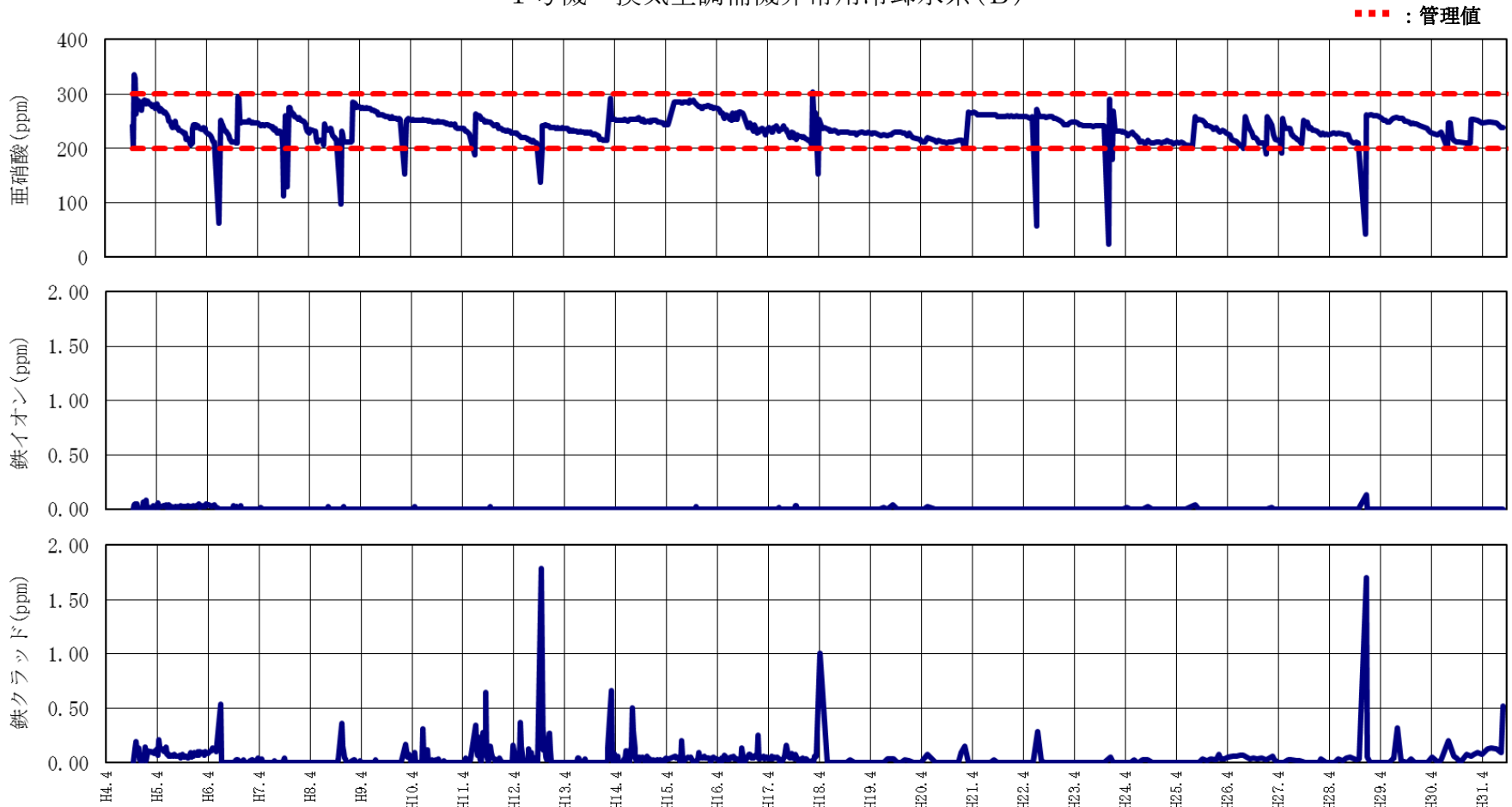


- ・系統水は純水に防錆剤を注入しているため、導電率と亜硝酸の挙動に相関がある
- ・点検時の水抜き、水張りにより導電率および亜硝酸は低下する



# 補機冷却水系の水質状況②（亜硝酸、鉄イオン、鉄クラッド）

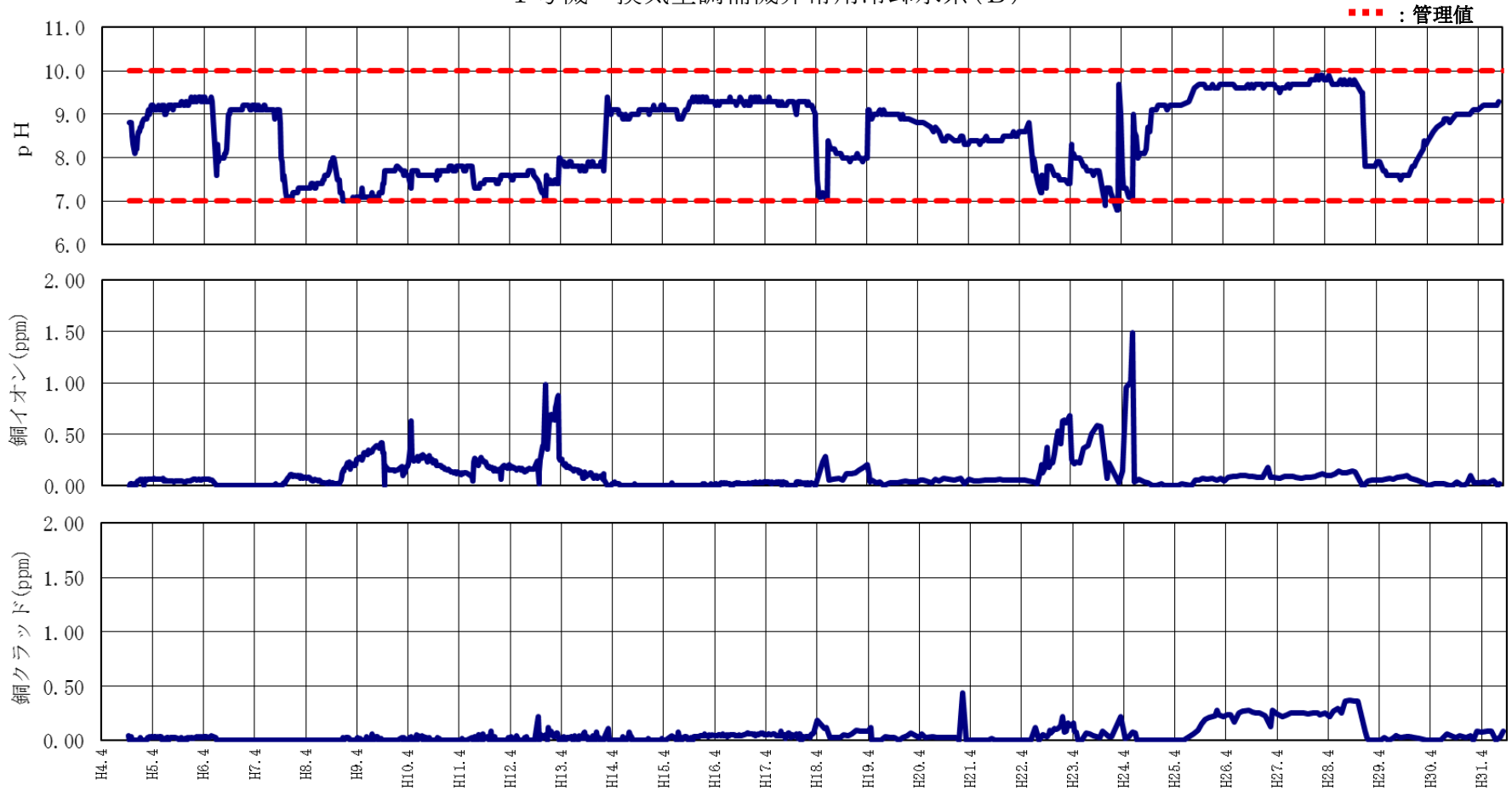
1号機 換気空調補機非常用冷却水系(B)



- ・防錆剤の適切な注入により、鉄イオンの上昇は見られない
- ・点検時の水抜き、水張りによる亜硝酸低下時に鉄クラッドの一時的な上昇が見られる

# 補機冷却水系の水質状況③（pH，銅イオン，銅クラッド）

1号機 換気空調補機非常用冷却水系(B)



- ・ 鉄クラッドで見られた点検時の水抜き、水張りによる上昇は銅クラッドには見られない
- ・ pHが低いと銅イオンの上昇が見られる ← 銅イオンの上昇抑制対策について検討

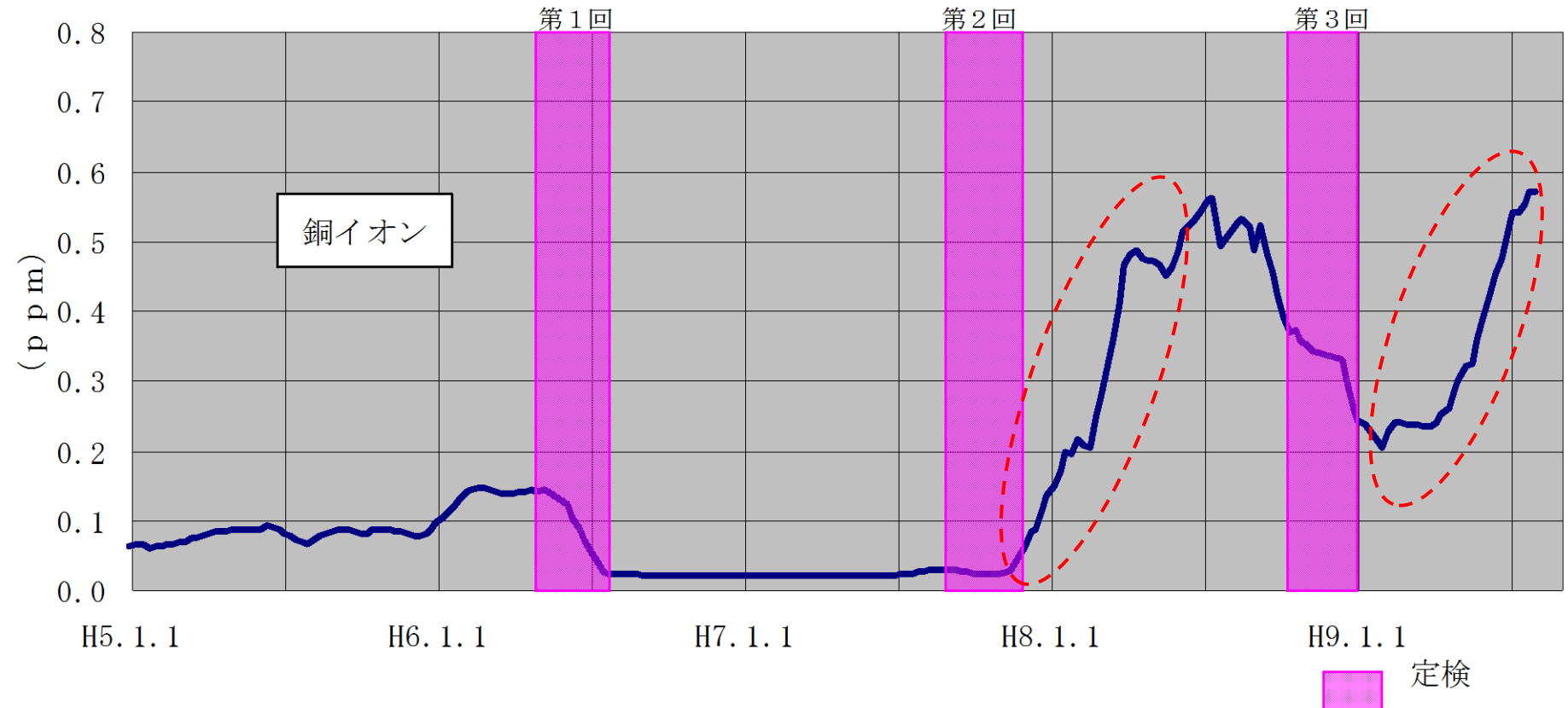
# 補機冷却水系の水質挙動

## (2) 銅イオン上昇抑制対策

# 銅イオン上昇事象

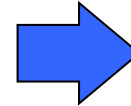
志賀1号機 第2回定検以降、各補機冷却水系の銅イオンが上昇。

1号機 換気空調補機非常用冷却水系(A) H5.1~H9.7



## 銅イオン上昇 原因調査

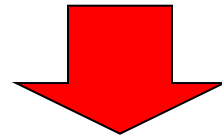
- 亜硝酸濃度
- 硝酸濃度
- 亜硝酸酸化細菌  
（ニトロバクター等）の数量



有意な変動なし

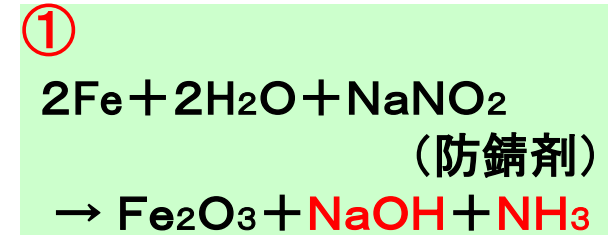
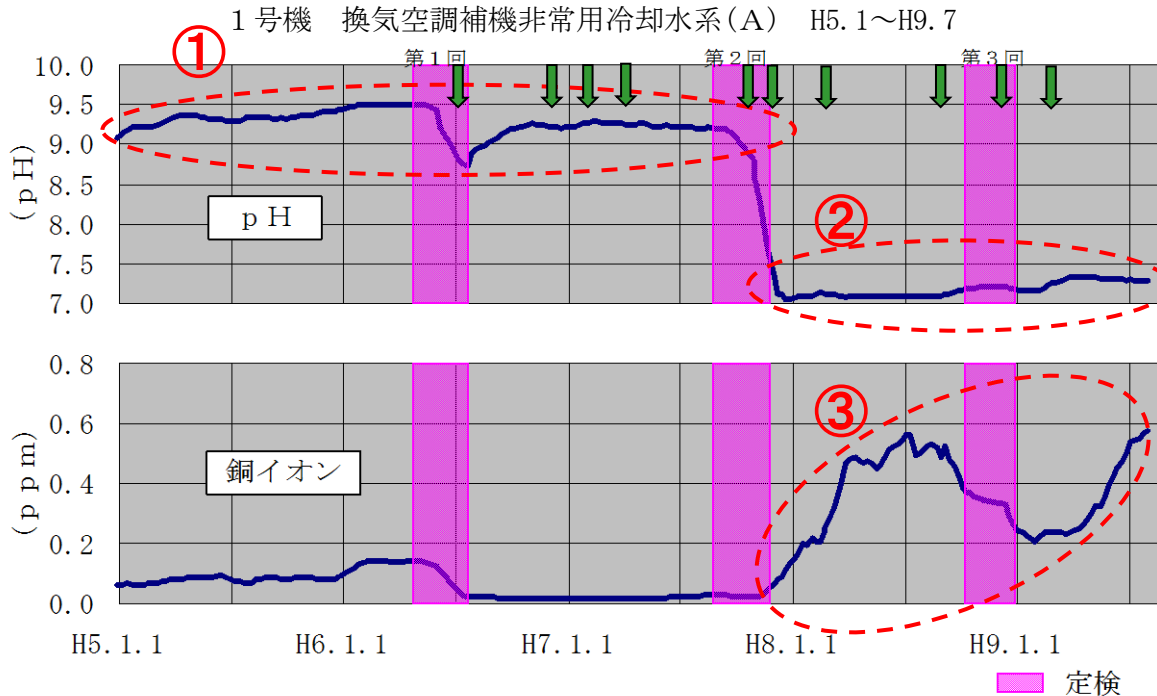


第2回定検前後でpHが9.2から7.1に低下



pHと銅イオンの関係について調査

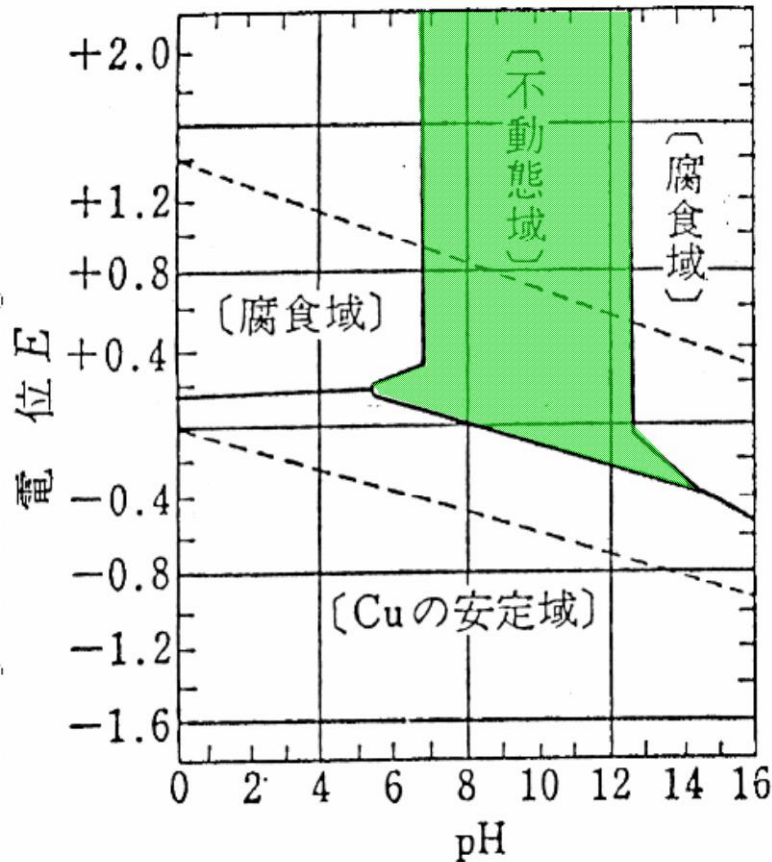
# pHと銅イオンの関係①



↓: 防錆剤注入

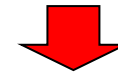
- ①防錆剤の亜硝酸ナトリウムは鉄をヘマタイト(酸化皮膜)に変え、その際に生成される水酸化ナトリウムとアンモニアにより、pHは高めに推移
- ②第2回定検後は酸化皮膜がほぼ形成されているため、防錆剤(亜硝酸ナトリウム)を注入しても①の反応は起こらず、定検時の水抜き、水張りにより水酸化ナトリウム及びアンモニアが排出されたため、系統内のpHは低下
- ③pHが低下すると銅イオンが上昇

## pHと銅イオンの関係②

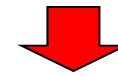


文献 銅の腐食電位図

pH 7 ~ 13 は銅の不動態域



銅イオン上昇原因は pH が 7.1 と銅の腐食域に近いと推測



pH を安定した  
不動態域に調整することで  
銅イオン溶出を抑制

## 銅イオン上昇抑制対策

補機冷却水のpHを不動態域に調整することで銅イオンの上昇を抑制

### ➤ pH調整剤の選定

防錆剤として使用しているクリレックスL-111Bの主成分である亜硝酸ナトリウムと同じナトリウム塩である**水酸化ナトリウム**を選定

### ➤ 目標pH

銅の不動態域であるpH7.0から管理値上限である10.0の範囲で設定可能

不必要に水酸化ナトリウムを注入する必要なし



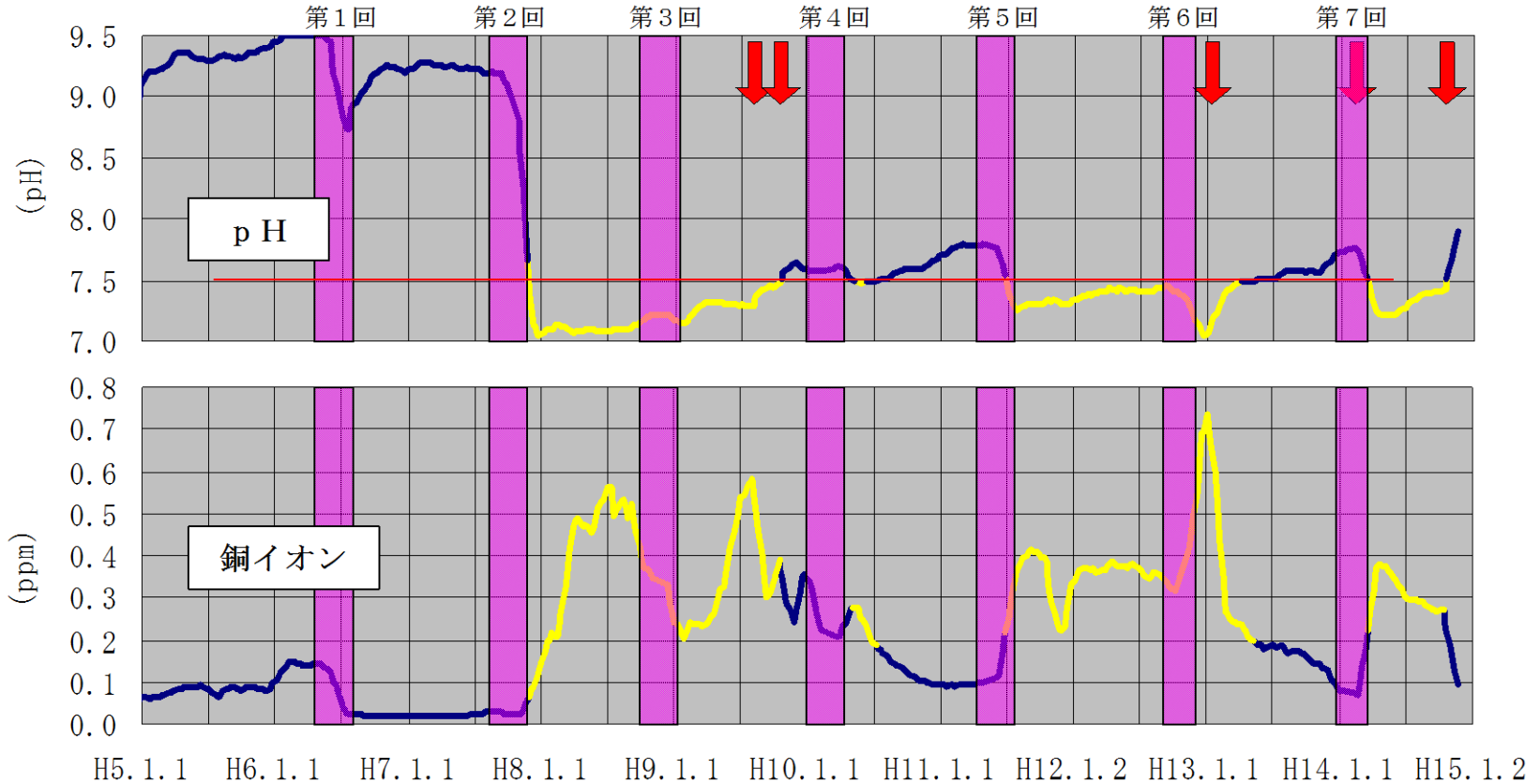
**NaOH注入時の目標pHを8.0に設定**

各系統への注入は実試料の滴定を行い、系統の容量から注入量を算出



# pH調整後の水質挙動

1号機 換気空調補機非常用冷却水系(A)

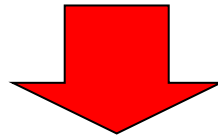


pHを7.5以上に調整することにより、銅イオンの上昇抑制が可能であることが判明

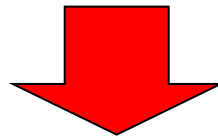
定検  
NaOH注入

## pH調整後の水質挙動における問題点

- pHが7.5を下回ると銅イオンが顕著に上昇
- 定検時の系統水水抜き及び系統復旧時の水張りにより、pHが7.5以下に低下すると、銅イオンが上昇



目標pHが8.0の場合、少量の水抜き、水張りでpHが低下、銅イオンが上昇する恐れあり

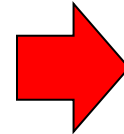


**運用の見直し**

## 運用の見直し

<ポイント>

定検時における作業  
影響も考慮し、pH  
7.5を下回らない  
ように管理

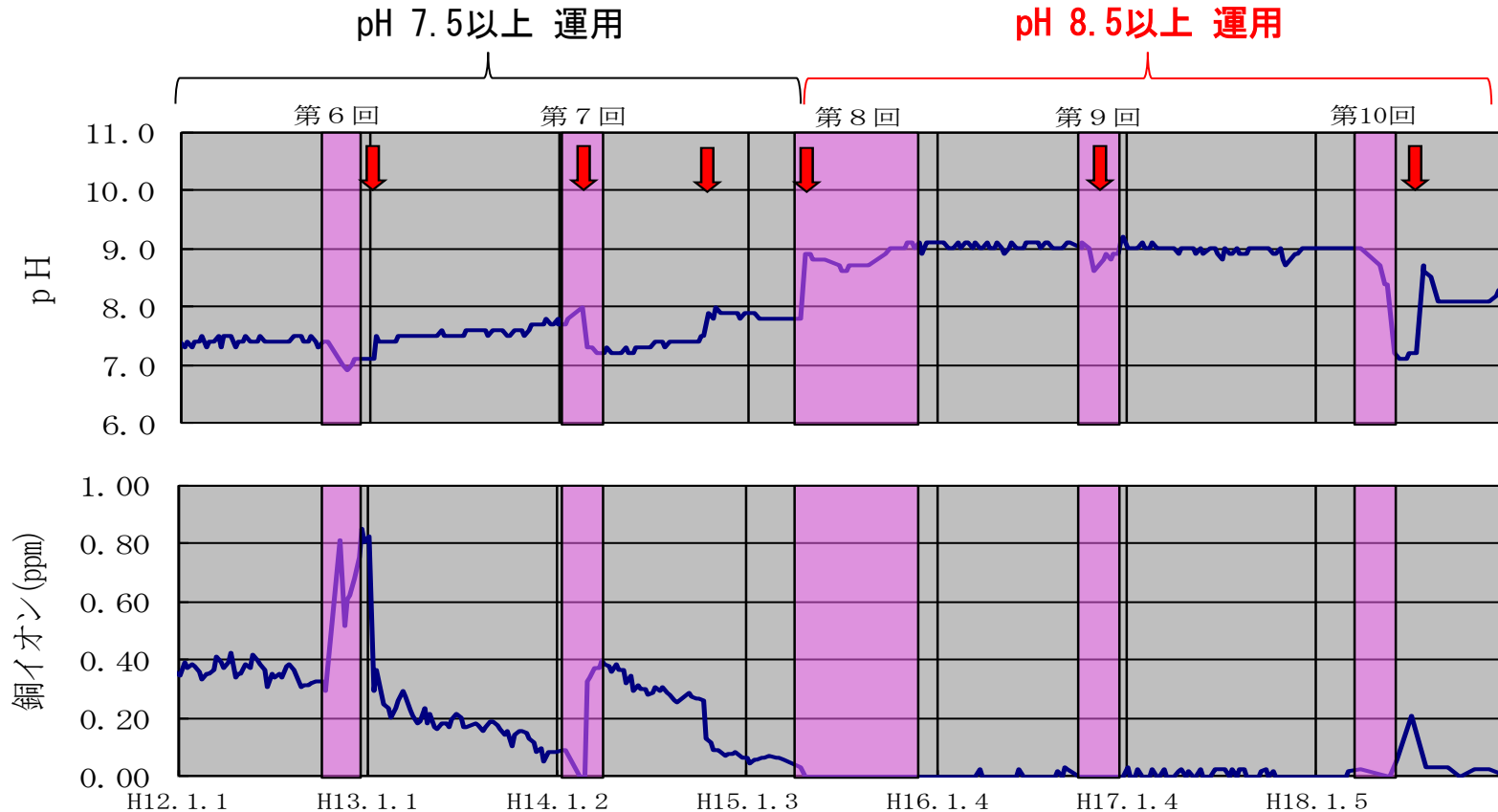


<新運用>

目標pHを  
8.5以上に設定

# 運用見直し後の水質挙動

1号機 換気空調補機非常用冷却水系(A)



■ : 定検  
 ↓ : NaOH注入

pHを8.5以上とすることにより、  
 銅イオンの上昇をより抑制

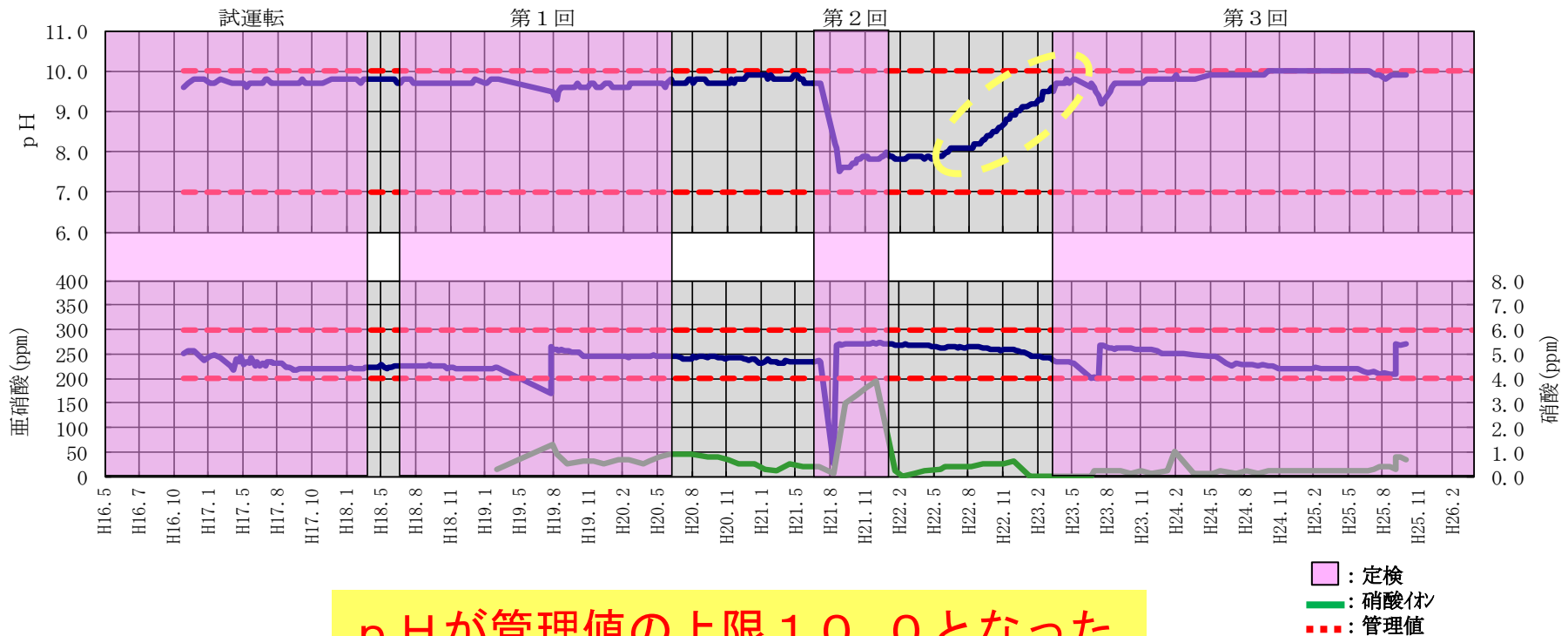
# 補機冷却水系の水質挙動

## (3) pHの上昇事象

# pHの上昇事象

志賀2号機 第2回定検以降、pHがゆるやかに上昇  
(NaOH未注入)

2号機 換気空調補機非常用冷却水系(B)



pHが管理値の上限10.0となったため原因調査を実施

# pH上昇 原因調査①

pHを上昇させる陽イオン種 (Na, NH<sub>4</sub>) の測定

陰イオン種 (NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, Cl, SO<sub>4</sub>) の測定

過去の挙動が不明

異常な低下なし

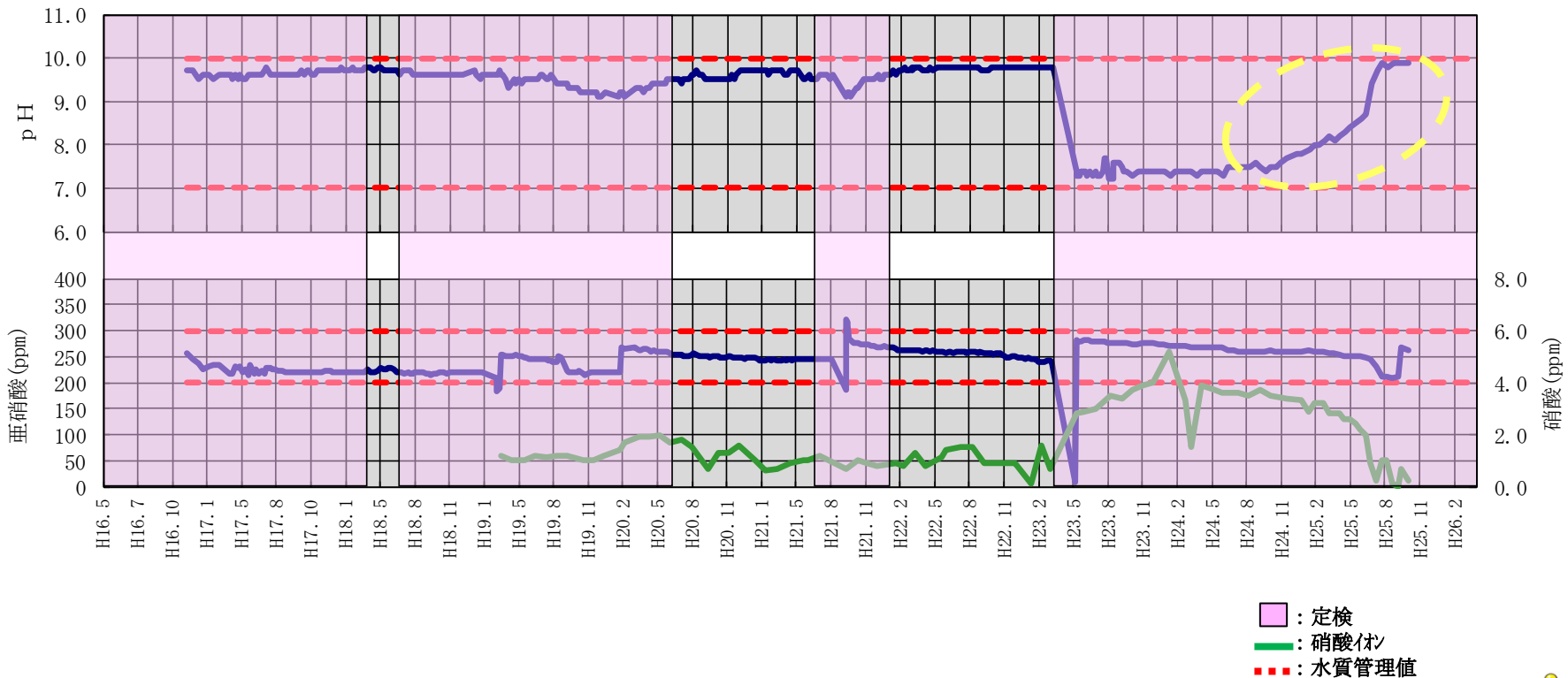
原因の特定に至らず

原因調査として、陽イオン種の挙動監視を開始  
 (なお、pHの上昇がみられない系統の陽イオン種の挙動と比較するため、  
 1号機を含めた補機冷却水系全般で同様の挙動を監視)

## pHの上昇事象②

陽イオン種の挙動監視を行っていたところ、別系統でも同様のpH上昇事象が発生

2号機 換気空調補機非常用冷却水系(A)





## pH上昇 原因調査②

陽イオン種 (Na, NH<sub>4</sub>) の測定

陰イオン種 (NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, Cl, SO<sub>4</sub>) の測定

陽イオン種の濃度は安定

陰イオン種のNO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>は低下傾向

陽イオン種 > 陰イオン種による pH 上昇と判断

なお、pHが上昇した系統はNa/NO<sub>2</sub>濃度比とアンモニウム濃度が高く、硝酸濃度が低い傾向であることを確認

	RCW (A)	RCW (B)	RCW (C)	TCW	HECW (A)	HECW (B)	HNCW
pH	7.5	7.5	7.7	7.9	9.1	10.0	7.9
Na濃度 (ppm)	120	122	123	118	147	160	124
NH <sub>4</sub> 濃度 (ppm)	0.9	0.3	0.2	0.3	0.9	2.6	0.4
NO <sub>2</sub> 濃度 (ppm)	205	210	210	211	225	215	213
NO <sub>3</sub> 濃度 (ppm)	3.3	3.0	2.7	2.4	1.4	0.5	3.0
Na/NO <sub>2</sub> 比	0.59	0.58	0.59	0.56	0.65	0.74	0.58

## pH上昇 原因推測

Na / NO<sub>2</sub> 濃度比（ナトリウム濃度）が高い  
アンモニウム濃度が高い

防錆剤の亜硝酸ナトリウムは鉄と反応し、水酸化ナトリウムとアンモニウムが生成



定検時の水抜きにより、配管内の酸化皮膜が剥がれ、水張り後、防錆剤と鉄が反応し、水酸化ナトリウムとアンモニウムが生成され pH を上昇させたと推測

なお、pH は上昇したが管理値 10.0 を上回ることはなく、他の水質（塩素、金属等）に影響はなかったため、ブロー等の水質改善は実施せず

## まとめ

志賀原子力発電所における補機冷却水系の水質管理は、

- 防錆剤の適切な注入により腐食防止に努めている
- 銅イオン上昇抑制対策としてpHを8.5以上とし、定検時の水抜き、水張り後の腐食防止に努めている
- 管理値を逸脱しない水質変動時においても原因究明に努め、適切な水質維持に努めている

ご清聴ありがとうございました

