

日本原子力学会 水化学部会 第43回定例研究会

PWR一次冷却水の放射線分解

勝村 庸介 (東京大学名誉教授)

志水 雄一 (三菱重工業) *

向井 悟 (MHI原子力研究開発)

* : 発表者

2022.06.17

1. 背景
2. 目的
3. 評価条件
4. 結果と考察
5. まとめと課題

1. 背景(1/2)

PWRでは、運転中の水の放射線分解による**酸素濃度上昇を抑制**するために、**水素が添加**されている。

一次冷却水中の溶存水素濃度の管理値は、15～50cc/kg-H₂Oであり、通常は25～35cc/kg-H₂Oで運用されている。

一方、一次系材料の健全性や被ばく低減の観点から、**溶存水素濃度の最適化**を図る動きがあることから、**どのくらい溶存水素濃度を低下させても、水の放射線分解が抑制できるか、予め評価しておくことが重要である。**

PWR炉心では、 γ 線、高速中性子線以外に、 $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ 反応で生成する α 線の照射を受けるため、 **α 線の影響を考慮**する必要がある(図1参照)。

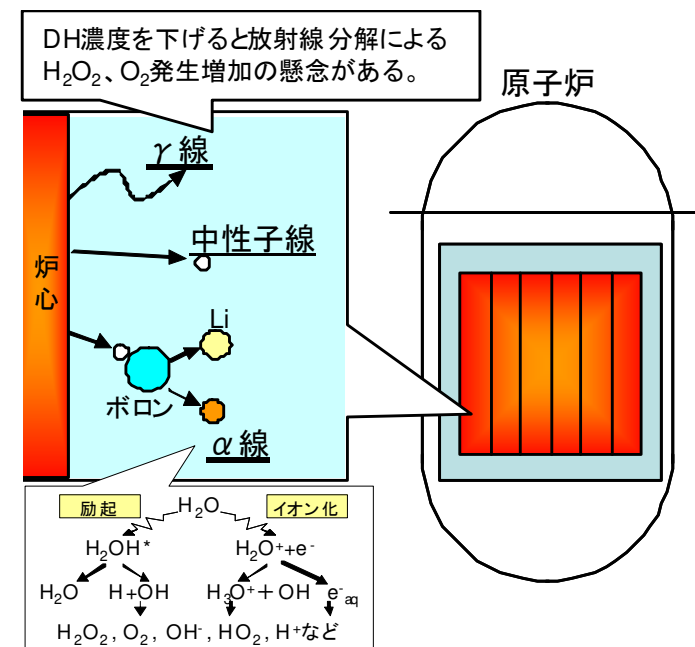


図1 炉心内の放射線分解概念図

1. 背景(2/2)

【実験に基づく知見】

① ほう酸を含む水溶液の原子炉照射の結果、**ほう酸濃度が増加するにつれて、水素発生量が増加する**。14.3cc/kg-H₂O水素を添加することで、水素の生成が抑制される(図2) ⇒ 現行の溶存水素濃度管理値の設定根拠(下限値の15 cc/kg-H₂O)

② PWRで溶存水素濃度を約5cc/kg-H₂Oまで低下させても、溶存水素濃度の上昇は見られない(図3)。 ⇒ 現行の溶存水素濃度管理値には、余裕がありそう。

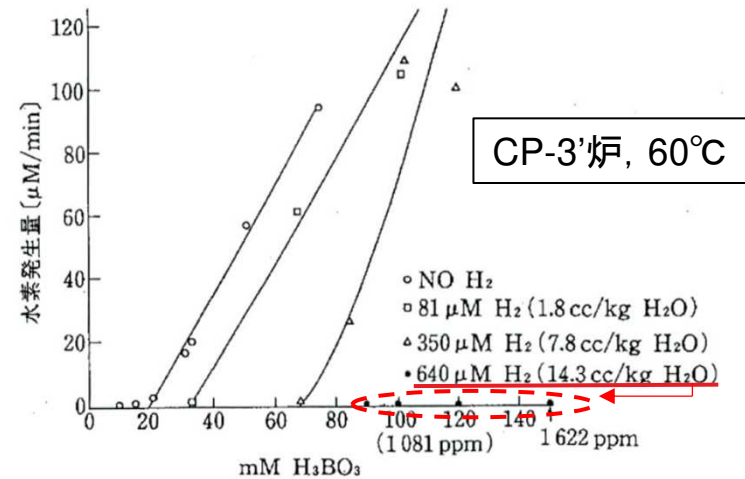


図2 ほう酸溶液中の水素発生量とほう酸濃度の関係[1]

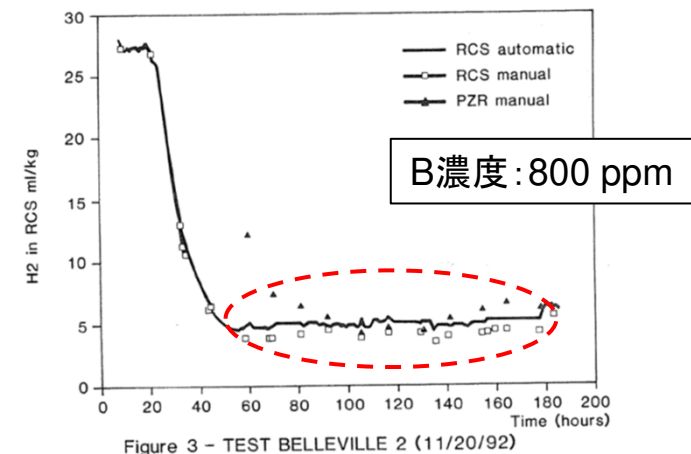


図3 一次冷却系(RCS)中の溶存水素濃度の経時変化[2]

[1]E.J.Hart,W.R.McDonell and S.Gordon, The Decomposition of Light and Heavy Water Boric Acid Solutions , Proc.Intern.Cohf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, vol.7,593(1955)

[2]C.Brun et al.,Radiolysis Studies at Belleville(PWR1300) Water Chemistry with Low Hydrogen Concentration, Proc.Intern.Cohf. Chemistry in Water Reactors:Operating experience & new developments, 24-27/04/1994,Nice France

2. 目的

PWRでの放射線分解反応への影響因子には、以下が挙げられる。

- pH
- 温度
- 溶存水素濃度
- ボロン濃度
- 放射線強度 (γ 線/ α 線/高速中性子線)
- ボイド(サブクール沸騰)



実機において、これらの因子の影響を実験的に確認することが困難なため、数値シミュレーションを実施することで、PWR水質環境での放射線分解挙動を評価することが有効。

本発表では、PWR固有の条件である溶存水素濃度とボロン濃度の影響に着目した挙動について報告する。

3. 計算条件

① 放射線分解モデルパラメータ

- ・G値: 表1参照
- ・反応速度定数: AECL2009[3]に基づく

表1 評価に使用したG値[3](ボロン濃度は1200ppm相当)

② 水質条件

- ・pH: 7
- ・温度: 25°C、300°C
- ・ボロン濃度: 0~1200ppm as B
- ・溶存水素濃度: 0~30cc/kg-H₂O

	Fast neutron / 高速中性子		Gamma / γ線		Boron / ボロン反応	
	25 °C	300 °C	25 °C	300 °C	25 °C	300 °C
e-aq	0.85	0.574	2.5	2.5	0.03	0.023
H	0.63	1.088	0.6	1.3	0.24	0.155
OH	0.835	2.456	2.5	4.4	0.13	0.83
H ⁺	0.86	0.576	2.5	2.5	0.04	0.025
H ₂	0.81	1.018	0.4	0.6	1.3	1.286
H ₂ O ₂	1.06	0.558	0.7	0.3	1.27	0.867
O ₂	0.01	0.012	0	0	0.02	0.033
HO ₂	0.025	0.024	0	0	0.03	0.016
O ₂ ⁻	0.01	0.002	0	0	0.01	0.002
-H ₂ O	3.045	3.648	3.9	5	2.79	2.666
Dose rate Gy/s	4.00E+03		1.30E+03		8.00E+02	

③ 照射条件

- ・PWR炉心のデータを参考に、概略値を設定

[3]A.J.Elliot and D.M.Bartels, The Reaction Set, Rate Constants and g-Values for Simulation of the Radiolysis of Light Water over the Range 20°C to 300°C
Based on Information Available in 2008, AECL 153-127160-450-001(2009)

¹⁰B(n,α)⁷Li反応によるα線のG値はMonte Carloシミュレーション結果

4. 結果と考察

【室温での照射】

- γ線、高速中性子線の単独照射では、**水素を添加しなくても、分子生成物濃度は定常状態**に達する(図4、図5)。

⇒水の放射線分解によりH₂が生成するにつれて、以下に示すOHとの反応により、H₂の生成が抑制される。

$$\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$$
- γ線と高速中性子線では、**G(OH) > G(H₂)**であり、H₂の生成を抑えるのに**十分なOHが存在**するため、H₂、H₂O₂、O₂濃度は定常状態になる。

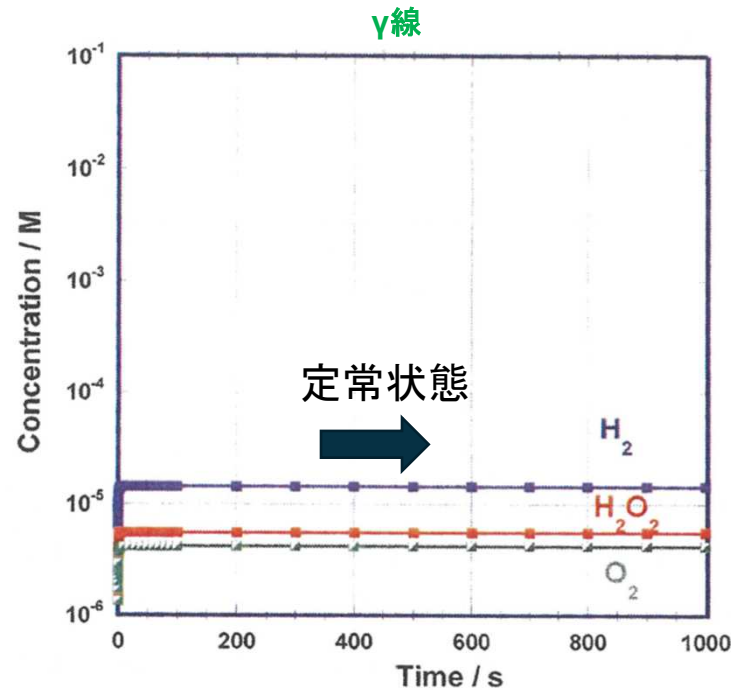


図4 γ線照射 [H₂]=0cc/kg-H₂O

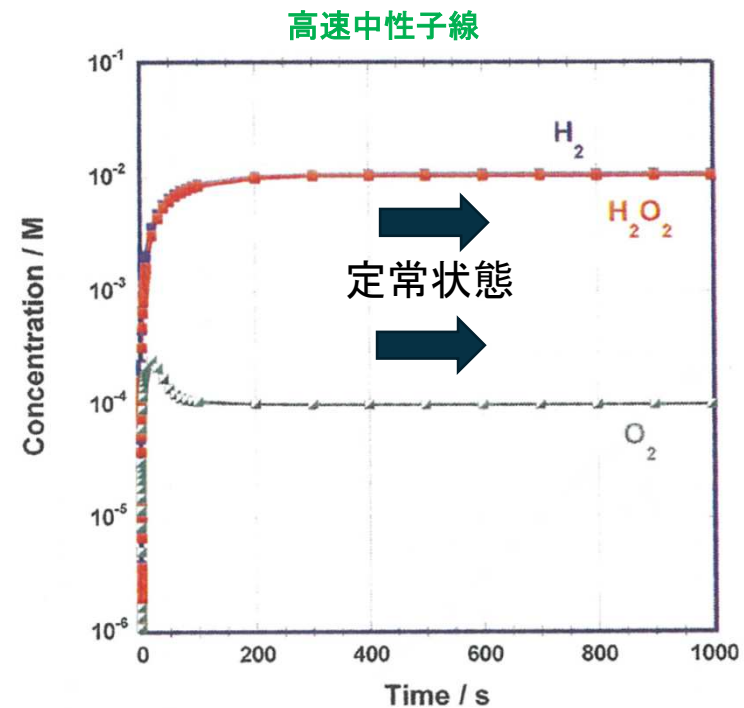


図5 高速中性子線照射 [H₂]=0cc/kg-H₂O

4. 結果と考察

【室温での照射】

- α 線の単独照射では、水素を添加しない条件では、濃度が上昇する(図6)。
⇒ γ 線、高速中性子線の場合とは、水の分解挙動が異なり、 α 線では水の分解が進行する。
- α 線では、 $G(\text{OH}) < G(\text{H}_2)$ (表1参照)であり、OHが H_2 の分解に消費されても、 H_2 が余るため、 H_2 が濃度が上昇し、水の分解が進行する。

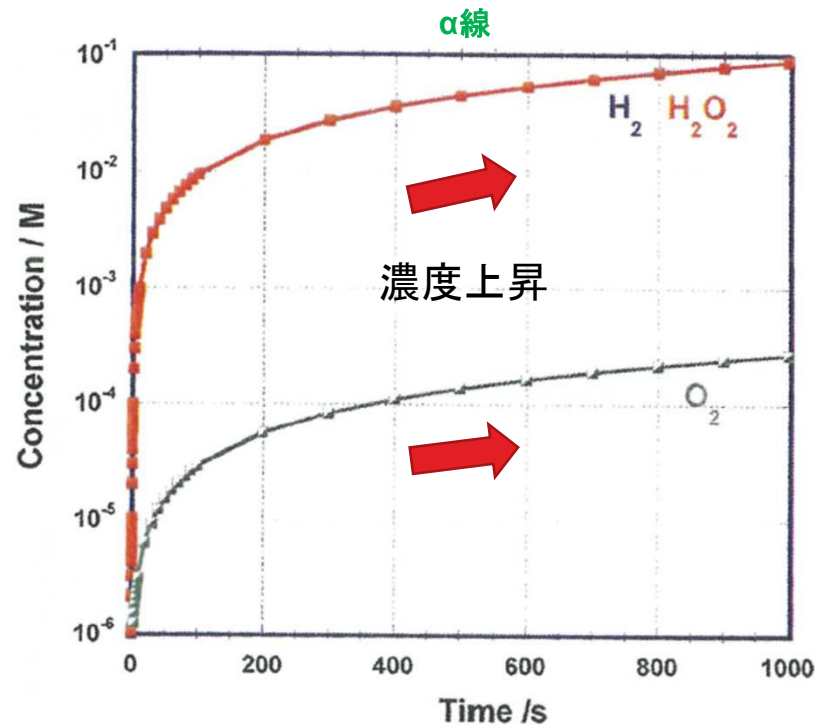


図6 α 線照射 [H_2]=0cc/kg- H_2O

4. 結果と考察

【室温での照射】

- α線の単独照射では、水素添加濃度を増加していくと、水の分解が抑制されて、分子生成物濃度は定常状態に達するようになる(図7、図8)。
⇒α線による水の分解では、水素濃度が高くなると水の分解が抑制される。
- 水の分解が抑制される水素濃度の閾値(臨界水素濃度)が存在する。
- 水の分解が抑制されるのは、下記の反応が連鎖的に進行することによる。

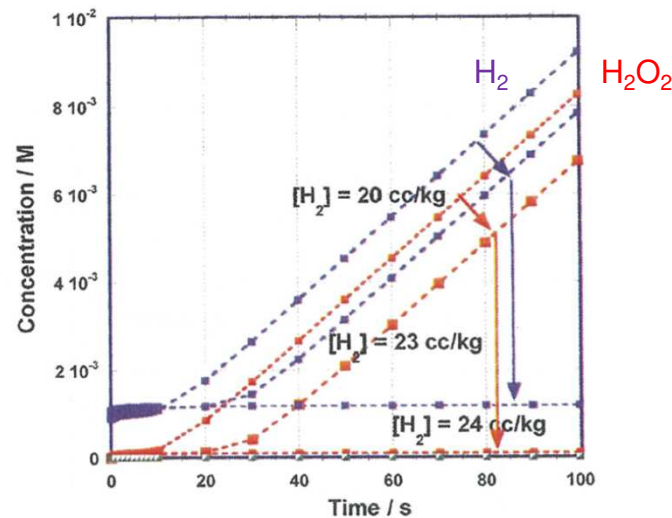
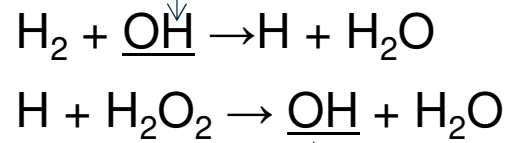


図7 α線照射 [H₂]=20~24cc/kg-H₂O

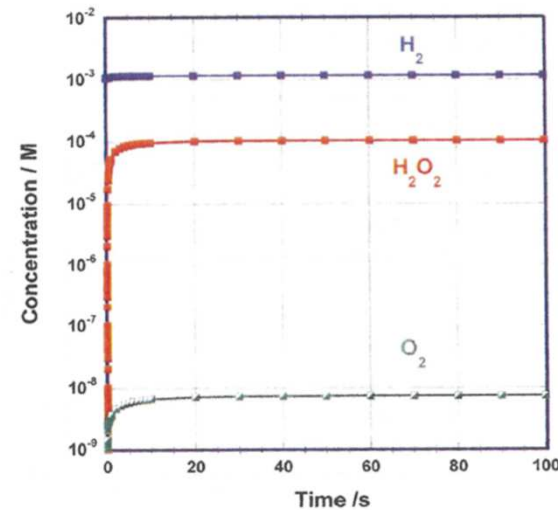


図8 α線照射 [H₂]=24cc/kg-H₂O

4. 結果と考察

【300°Cでの照射】

- 水素を添加しない条件では、 γ 線、高速中性子線では、分子生成物濃度は定常状態に達するが、 α 線では、濃度が上昇する(図9)。
⇒室温の照射と傾向は同じ(図4～図6)
- 混合照射場(PWR)では、水素を添加しなくても、定常濃度に達する(図10)
これは、混合照射場で、定常状態に達するのは、 α 線の線量率の寄与(約1割)が小さいことによる。
⇒PWR照射場において、 α 線(ボロン濃度)の影響は相対的に小さく、水素添加がなくても、定常状態に達する。

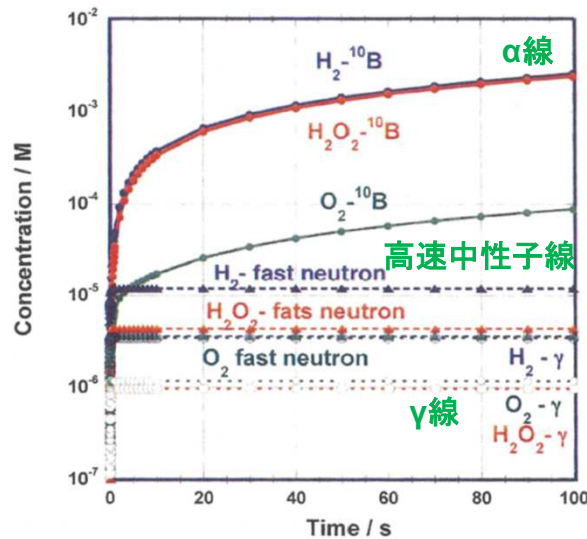


図9 300°Cにおける各放射線場における濃度の時間変化 [H₂]=0cc/kg-H₂O

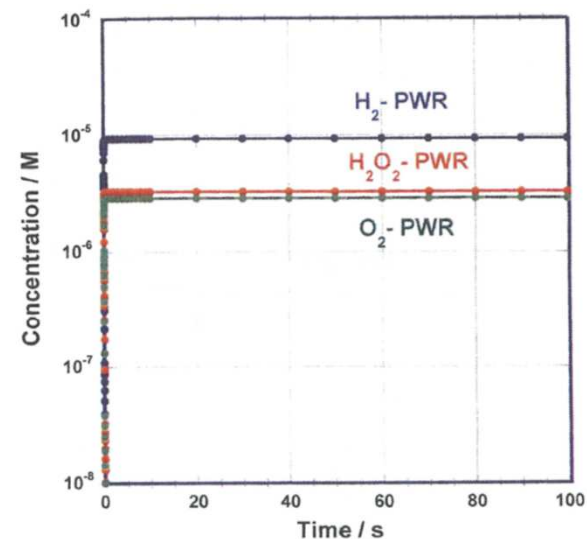


図10 300°Cにおける混合放射線場における濃度の時間変化 [H₂]= 0cc/kg-H₂O

4. 結果と考察

【水素濃度の影響】

- 水素を約5cc/kg-H₂O以上添加することで、O₂定常濃度は約4桁低下する。H₂O₂定常濃度は約2桁低下する(図11)。

【ボロン濃度の影響】

- ボロン濃度を0～1200ppm as Bに変化させても、ほう酸の影響は小さい(図11)
⇒ PWR照射環境においては、ボロン濃度よりも水素濃度の方が影響が大きく、水素濃度が高くなるにつれて、O₂及びH₂O₂の生成が抑制される。

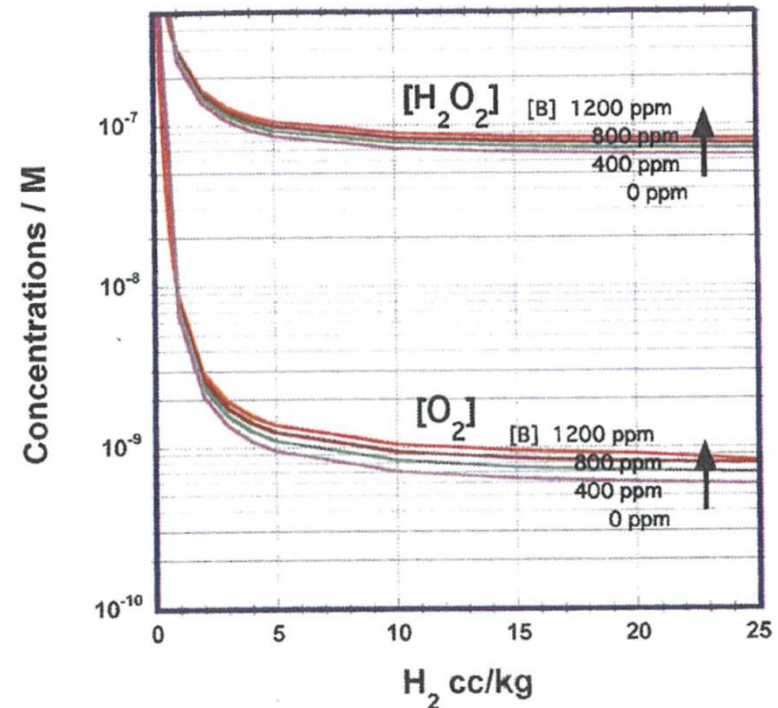


図11 300°Cにおける水素添加時の定常濃度 [B]= 0～1200ppm as B

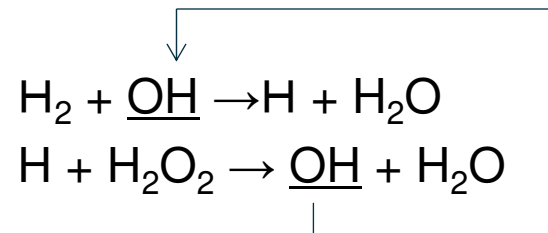
PWR照射場での水の分解シミュレーションの結果、以下のことが分かった。

- ① 溶存水素濃度 $[DH]=5\text{cc/kg-H}_2\text{O}$ (450ppb) のとき、 O_2 濃度は、約0.06ppb($1.4\text{E}-9$)程度であり、ボロン濃度1200ppm as Bでも、運転中の一次冷却設備の基準値5ppb ($1.5\text{E}-7\text{M}$)を十分下回る。
- ② 一方、 $[DH]=5\text{cc/kg-H}_2\text{O}$ のときの H_2O_2 濃度は、約5ppb($1.5\text{E}-7\text{M}$)であり、 $[DH]=25\text{cc/kg-H}_2\text{O}$ のときに比べて、約30% H_2O_2 濃度が上昇する。
材料健全性への影響については、BWRでの知見[4]もあり、今後検討が必要。

[4]Y.Wada et al., Effect of Hydrogen Peroxide on Intergranular Stress Corrosion Cracking of Stainless Steel in High Temperature Water, (Ⅲ) Crack Growth Rate in Corrosive Environment Determined by Hydrogen Peroxide, J.Nucl.Sci.Technol.,37,901-912(2000)

【まとめ】

- ① γ 線と高速中性子線の単独照射では、水素添加がなくても、定常状態に達する。
- ② α 線単独照射では、水素濃度が上昇し、水の分解が進行する。水素を添加することで、水の分解が抑制される。これは、下記の連鎖反応による。

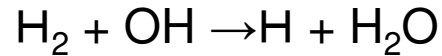


- ③ PWRの混合照射場においては、全エネルギーに占める α 線のエネルギー割合は小さいため、水素添加によらず、 H_2 , H_2O_2 , O_2 濃度は定常状態に達する。
- ④ PWRの混合照射場において、水素を添加することで、 H_2O_2 , O_2 濃度は急激に低下する。溶存水素濃度が5cc/kg- H_2O でも、酸素濃度基準値(5ppb)を下回るとの評価結果であった。

5. まとめと課題

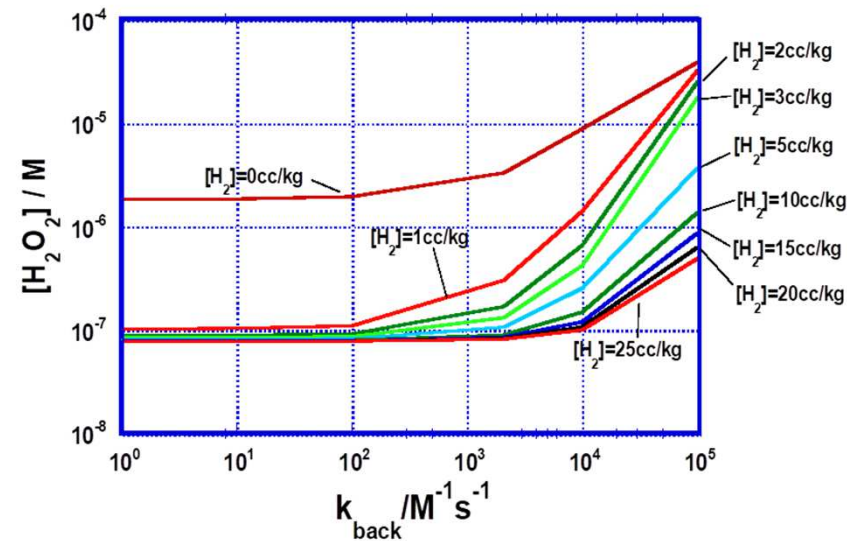
【課題】

- ① 水素添加時の水の分解抑制のキーである以下の反応の**逆反応の影響評価**



⇒水の分解抑制が妨げられる方向に働くため、重要な反応。

逆反応速度定数は $> 10^3 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ では大きな影響があることを示唆(下図)



- ② サブクール沸騰時のボイド近傍でのDH低下の**影響評価**

⇒生成したボイドが消滅することで、 H_2 が再溶解するため、影響は小さいかもしれない。

本発表は、主に東大とMHIの共同研究により実施した研究成果に基づくものです。共同研究の中で、ラジオリシスに係る有用な知見をいただいた勝村先生（東大名誉教授）に感謝いたします。

ご清聴ありがとうございました。

MOVE THE WORLD FORWARD

**MITSUBISHI
HEAVY
INDUSTRIES
GROUP**