

2025年3月11日

第50回定例研究会「水化学部会賞受賞記念講演」

MOVE THE WORLD FORWARD  MITSUBISHI  
HEAVY  
INDUSTRIES  
GROUP

# PWR 1次冷却水のpH調整剤としての水酸化カリウムの適用性評価

## (1) カラム通水試験による

### カリウム・リチウム共存環境のpH制御法の検討

三菱重工業株式会社

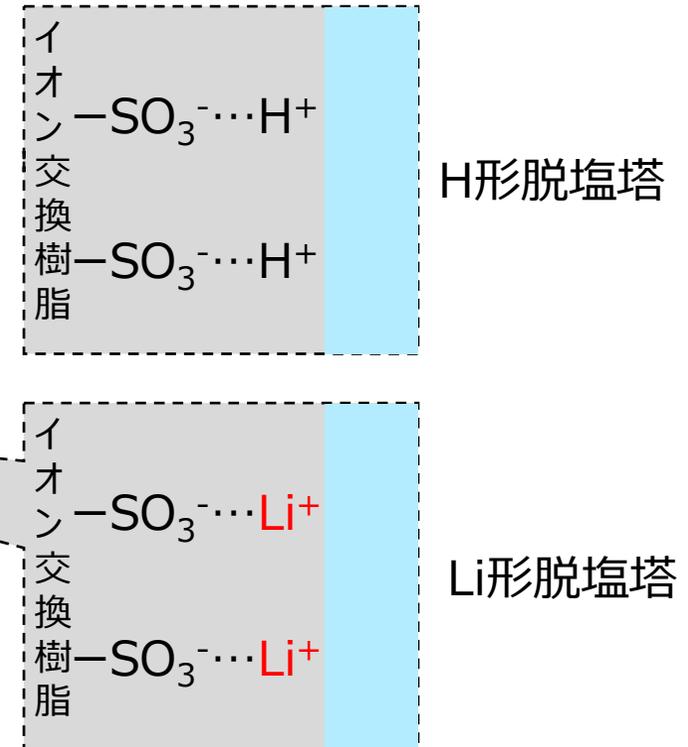
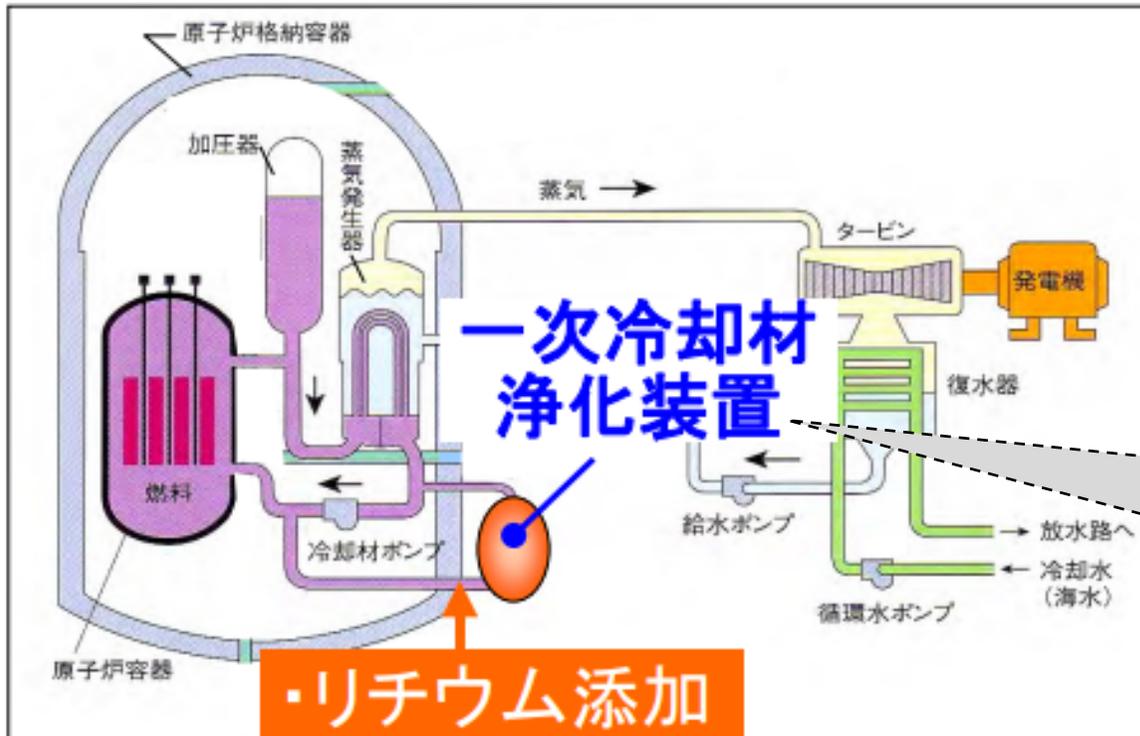
村上 元規、向井 洋介、志水 雄一、石原 伸夫

日本原子力発電株式会社

杉野 亘※、中野 佑介

※ 現（一財）日本エネルギー経済研究所

- 材料腐食抑制のためのpH調整：水酸化リチウム（LiOH）の初期添加 + Li形脱塩塔の使用
  - 課題：高価な濃縮<sup>7</sup>Liの使用
    - <sup>6</sup>Li → × 中性子反応によりトリチウムが生成
    - <sup>7</sup>Li → ○ トリチウムを生じない、△生産国が限定的で調達費高騰が懸念
- ➔ 代替剤として水酸化カリウム（KOH）の適用を検討する動き



出典) 第5回軽水炉燃料・材料・水化学夏期セミナー資料“水化学基礎講座～BWRとPWRの水化学～”

- 本発表では、**運転管理（pH管理）**に関する検討結果を報告
- PWSCCに関しても並行検討中で、秋の大会ではシリーズ発表として報告

## PWR1次系冷却水へのKOH適用に際しての事前検討課題<sup>1)</sup>

検討課題		評価状況
<b>運転管理（pH管理）</b>		<b>※本研究の検討対象</b>
構造材料 の劣化	<b>PWSCC (Ni基合金)</b>	<b>※当社にて並行して検討中（秋の大会でシリーズ発表として報告）</b>
	IGSCC (強加工SCC) (ステンレス鋼)	溶存酸素が高い水質やアルカリ成分が濃縮した水質での適用性は検証 する必要あり
	IASCC (ステンレス鋼)	IASCCの進展速度に対しKOH適用の影響は認められない <sup>2)</sup>
燃料被覆管の腐食		LiOHよりKOHの場合に腐食速度が低下するデータが取得されている (1962年にZircaloy-2に対して試験 <sup>3)</sup> )
放射線安全（被ばく影響）		KOH適用時の線量を評価する必要がある

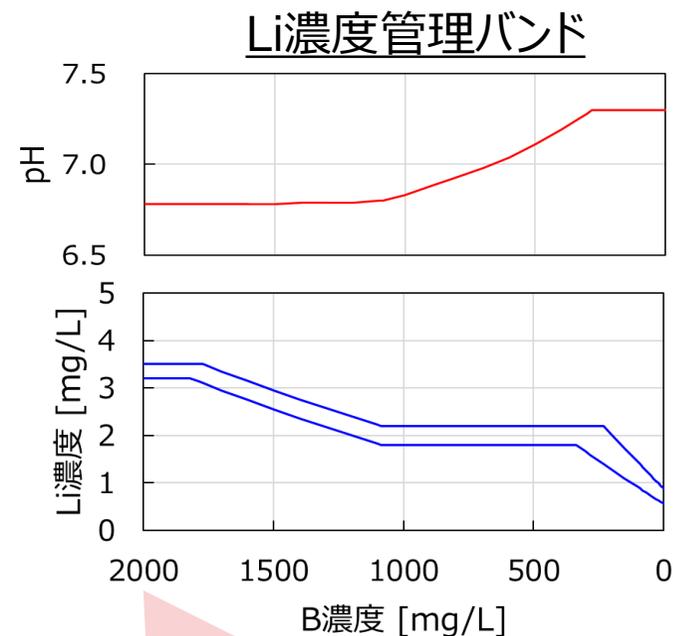
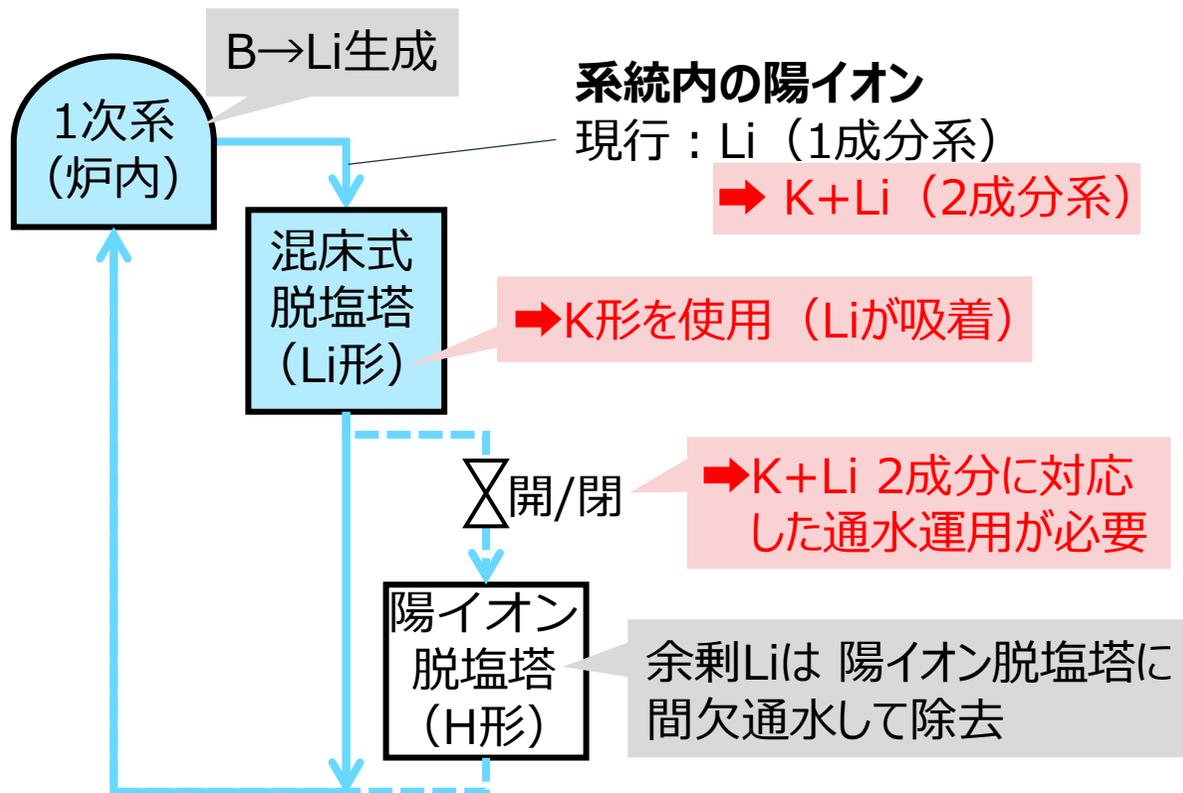
1) K.Fruzzetti et al., Proceedings of the 20<sup>th</sup> Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor System (NPC2016), Brighton, UK, October 2-7, 2016

2) K. Chen et al., Journal of Nuclear Materials 558 (2022) 153323

3) E. Coriou et al., Journal of Nuclear Materials 7 (1962) 320-327

# KOHの適用によるpH管理方法への影響

- ほう素への中性子照射でLi生成( $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ ) → 余剰Liは陽イオン脱塩塔への間欠通水で除去管理
  - 現行 (LiOH) : 系統内の陽イオン → 「Li」のみ (1成分系)  
混床式脱塩塔 (Li形) → Liはそのまま通過
  - KOH適用 : 系統内の陽イオン → 「K+生成したLi」 (2成分系)  
混床式脱塩塔 (K形) → Liが一部吸着、その分だけKが放出
- ➔ 陽イオン脱塩塔の通水運用や管理バンドの見直しが必要な可能性



➔ K、Liの2成分に対応した管理バンドが必要

## 目的

KOH適用に向けた初期検討として、現行のpH管理条件において  
KOHを適用した場合の、陽イオン脱塩塔への通水運用変更の要否を確認する

## 方法

陽イオン脱塩塔の運用条件は現行のまま、添加剤をKOHに転換した条件で  
プロセス計算を行い、系統内のK、Li濃度の経時変化を把握する

## 実施内容

### 1. カラム通水試験

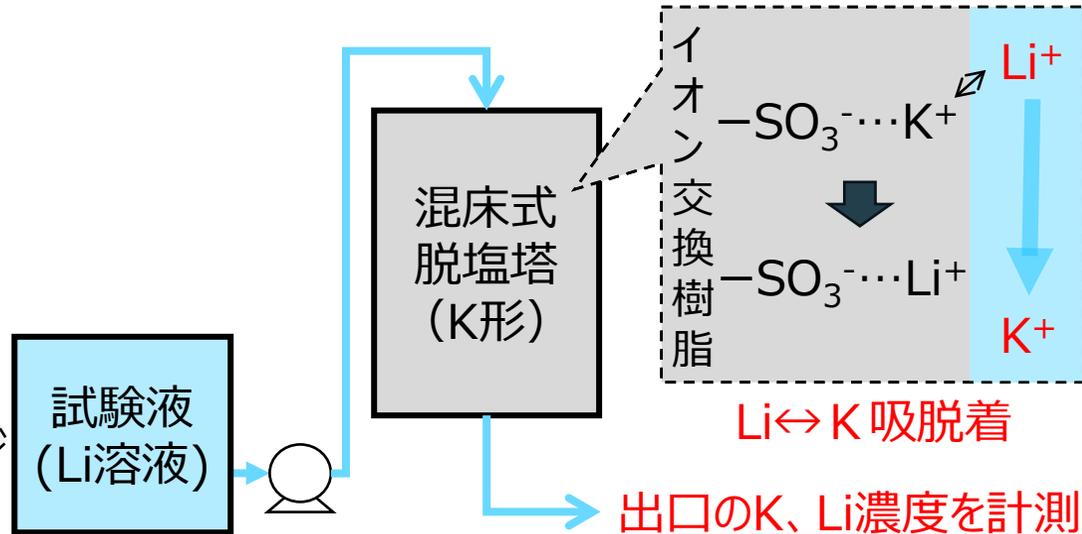
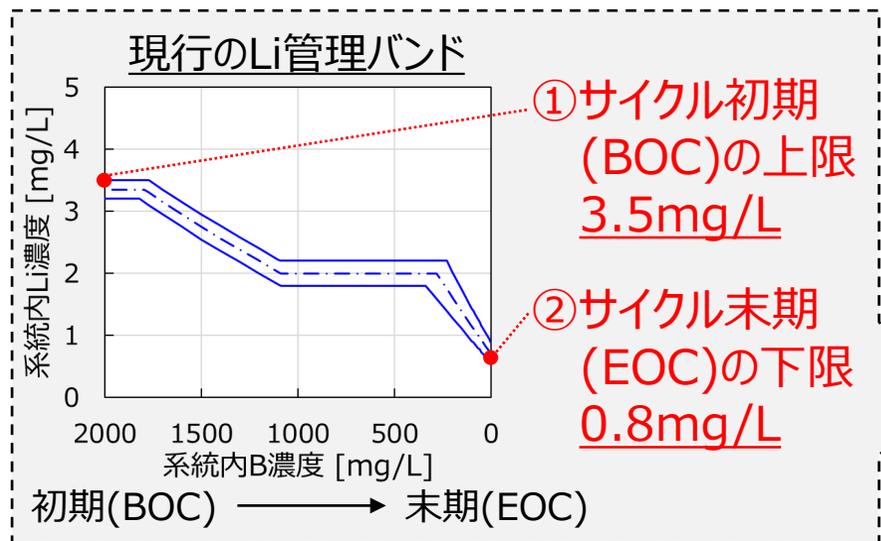
計算に必要なパラメーター（混床式脱塩塔におけるK、Liの選択係数）を取得

### 2. 簡易プロセス計算

取得したパラメーターを用いて、系統内のK、Li濃度の経時変化を評価

➤ カラム通水試験および非定常解析により、混床式脱塩塔におけるK、Liの選択係数を取得

## 【カラム通水試験】



## 【吸脱着の非定常解析】

吸着速度式 (1次元モデル)

$$\frac{\partial q_{i+}}{\partial t} = k_F a_v (C_{i+} - C_{i+}^*)$$

$$C_{i+}^* = \frac{1}{K_H^i} \cdot \frac{q_{i+} \cdot C_{H+}}{q_{H+}}$$

※  $i = \text{Li}^+, \text{および} \text{K}^+$

$t$  : 時間[s]

$q_{i+}$  : 樹脂内の成分*i*濃度[mol/m<sup>3</sup>]

$C_{i+}$  : 溶液中の成分*i*濃度[mol/m<sup>3</sup>]

$C_{i+}^*$  : 現在吸着量に対する溶液中の平衡濃度[mol/m<sup>3</sup>]

$q_{H+}$  : 樹脂内のH<sup>+</sup>濃度[mol/m<sup>3</sup>]

$C_{H+}$  : 溶液中のH<sup>+</sup>濃度[mol/m<sup>3</sup>]

$k_F a_v$  : 総括物質移動容量係数[s<sup>-1</sup>]

$K_H^i$  : 成分*i*の選択係数(H<sup>+</sup>基準) [-]

試験結果に対して  
選択係数 $K_H^K$ 、 $K_H^{Li}$ を  
フィッティングして決定

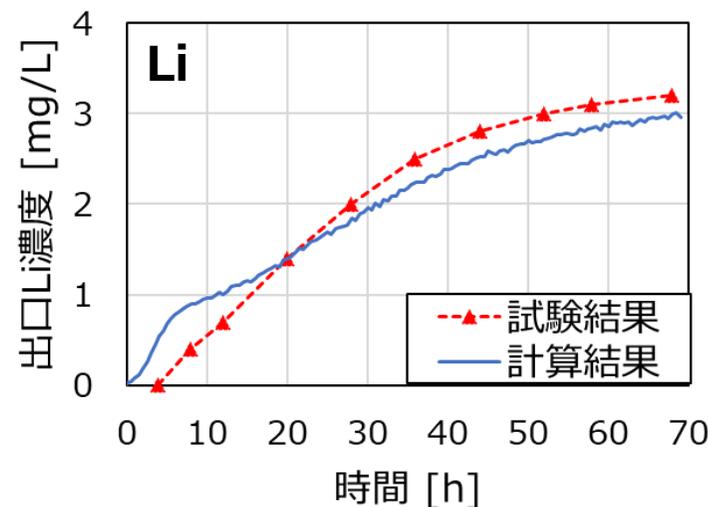
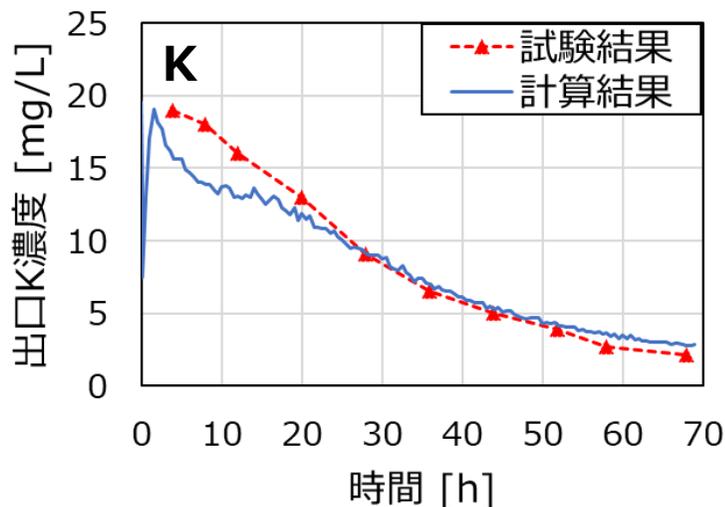
# カラム通水試験によるパラメーター取得

- 同一の選択係数で、両方の試験結果を概ね再現 ➡ 選択係数を決定  
 (計算誤差は、樹脂中吸着量として、K : ±10%以内、Li : ±25%以内)

① 入口Li濃度  
3.5mg/L

$$K_H^K = 4.6$$

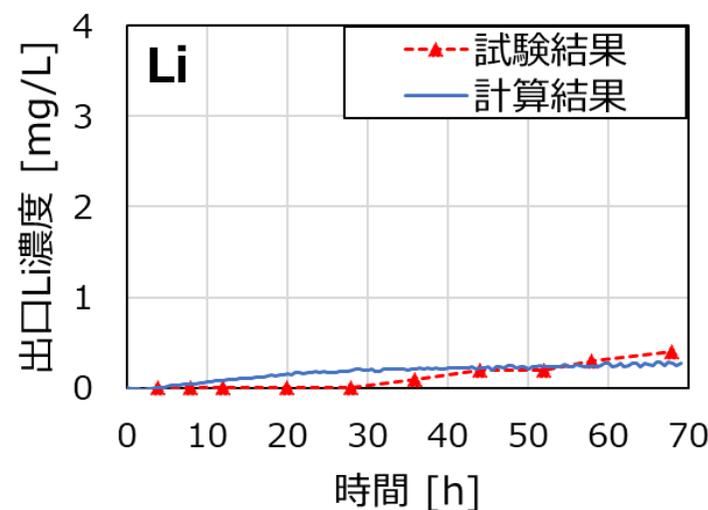
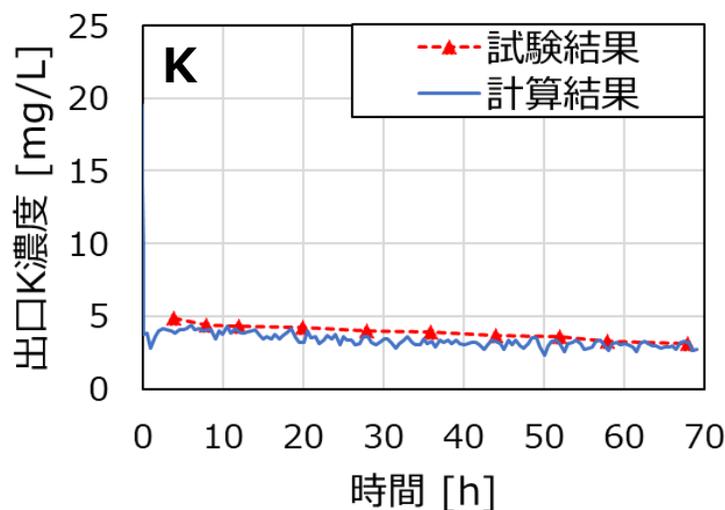
$$K_H^{Li} = 0.8$$



② 入口Li濃度  
0.8mg/L

$$K_H^K = 4.6$$

$$K_H^{Li} = 0.8$$



- 簡易プロセス計算により、1サイクルにおける系統内のK、Li濃度の経時変化を評価
- ①炉内でのLi生成、②混床式脱塩塔、③陽イオン脱塩塔での陽イオンの吸脱着 を考慮

## 【K、Li濃度の変化因子】

### ①炉内でのB→Li生成

実機データからLi生成量計算  
〈実機データ〉

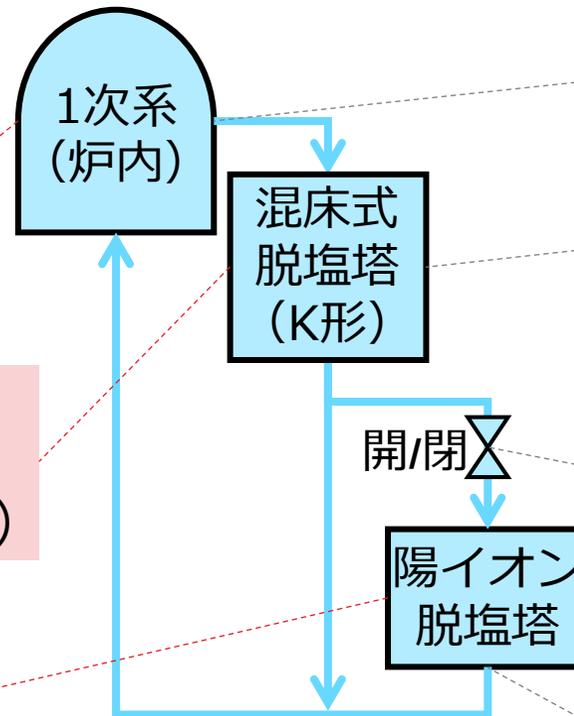
- ・運転日数 vs B濃度
- ・B濃度 vs Li生成速度

### ②混床式脱塩塔での吸脱着

K $\leftrightarrow$ Li が吸脱着  
(今回取得した**選択係数**を使用)

### ③陽イオン脱塩塔での除去

K、Li が除去



## 【計算の仮定】

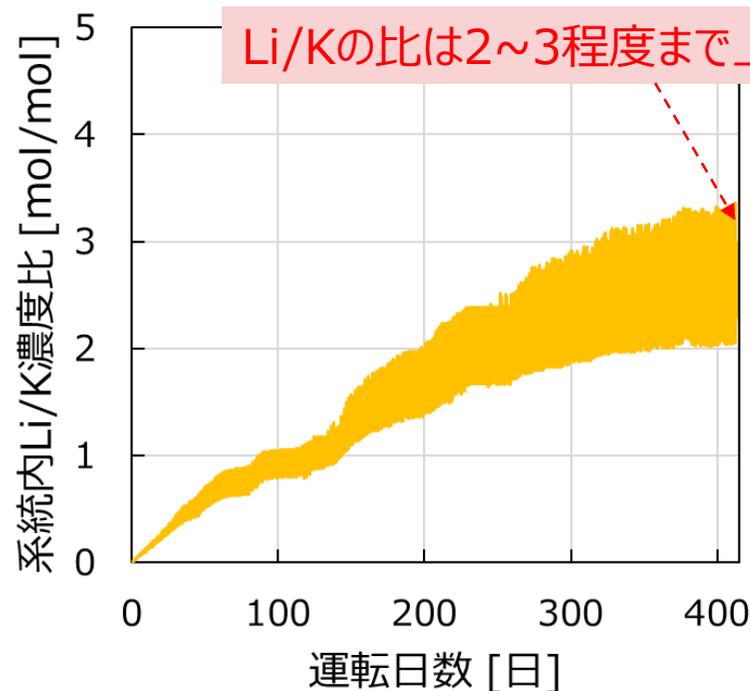
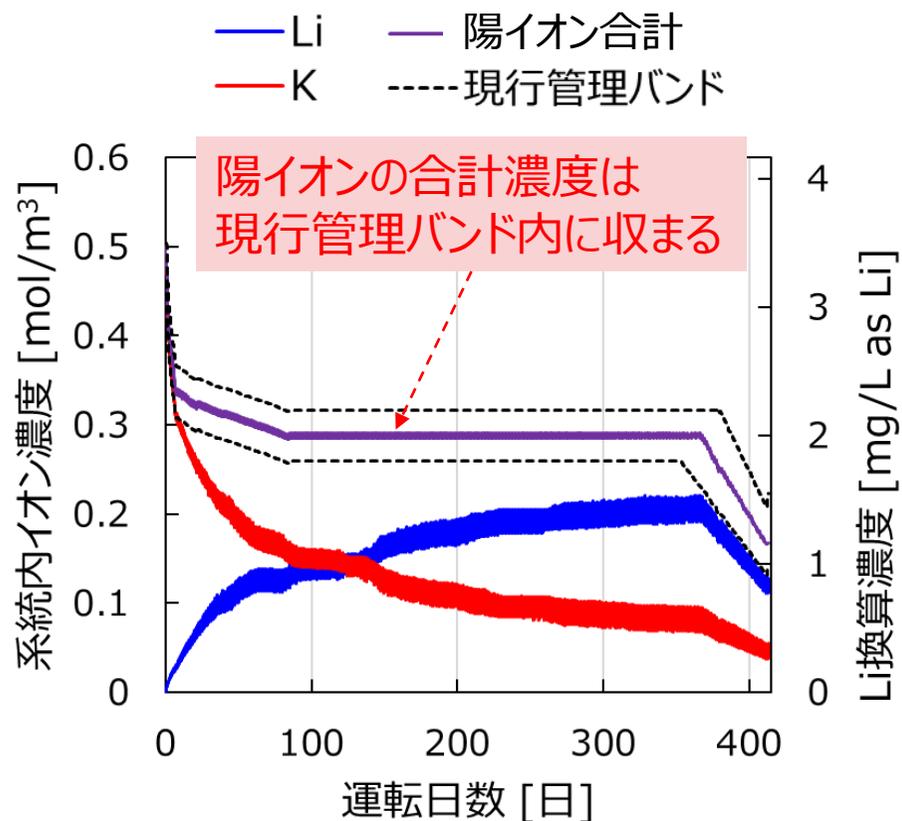
系統・配管内は完全混合  
時間遅れ無し

混床式脱塩塔は常に吸着平衡  
入口のK/Li濃度で吸着量決定

陽イオン脱塩塔への通水は現行模擬  
K+Liの合計モル濃度[mol/m<sup>3</sup>]を  
全てLiと見做して単位換算[mg/L]  
→現行Li管理バンド[mg/L]で管理

陽イオン脱塩塔の出口陽イオンは0  
全量吸着と仮定

- 生成したLiの一部が系統内に残留することで、系統内Li濃度は経時的に上昇し、最終的にLi/K比は2~3程度まで到達
- しかし、陽イオン合計濃度は、**現行の管理バンド内で制御可能**であることがわかった
- ➔ **現行のpH管理条件においては、陽イオン脱塩塔への通水運用自体は変更不要と考えられる**  
※管理基準の変更は必要：Li濃度[mg/L] → K+Liの合計モル濃度[mol/m<sup>3</sup>]

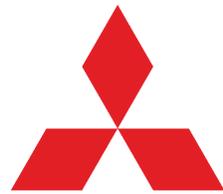


## 目的

KOH適用に向けた初期検討として、現行のpH管理条件においてKOHを適用した場合の、陽イオン脱塩塔への通水運用変更の要否を確認する

## 結論

- 系統内の合計陽イオン濃度は、現行の管理バンド内で制御できる
- 現行のpH管理条件では、陽イオン脱塩塔への通水運用は変更不要と考えられる  
(管理基準は要変更：Li濃度[mg/L] → K+Liの合計モル濃度[mol/m<sup>3</sup>])
- ただし、本計算は各種仮定をおいた簡易計算であり、高pH一定運転等への運用変更を行う場合は、より精緻な非定常計算により検討していく必要がある



**MITSUBISHI**  
**HEAVY INDUSTRIES**