連載
講座

軽水炉プラントの水化学

第1回 軽水炉プラントにおける水の役割と
水化学制御

日本原子力研究開発機構 内田 俊介

軽水炉プラントでは、水は中性子減速材であると同時に、燃料からのエネルギーをタービンに輸送し、発電する基幹構成材である。プラントあたりの使用量も、1,000トンに達するほど膨大である。高温高压の水で燃料を効果的に冷却し、一方で、ボイド反応度などで、原子炉の安全性にもかかわるが、燃料被覆材、構造材との相互作用の結果、腐食に伴う様々な派生効果を生じ、しばしばプラントの信頼性にかかわる問題の要因となることは周知の通りである。本連載講座では、軽水炉プラントにおける水の位置づけおよび役割をレビューするとともに、水の基礎物性、材料との相互作用の基礎事項、そしてプラントにおける諸課題を10回のシリーズで紹介する。第1回では、まず、原子力発電プラントにおける水の役割と水化学制御の概要について紹介する。

I. はじめに

わが国では、2009年現在、23基の加圧水型原子炉(PWR:pressurized water reactor)と32基の沸騰水型原子炉(BWR:boiling water reactor)が稼動し、わが国総発電量の約35%に当たる4,700万 kWe の電力を供給している。

1970年初頭以降、原子力発電プラントの運転が本格化するとともに、燃料、機器、配管の損傷など、種々の材料にかかわるトラブルが顕在化し、その対応のためにプラントの稼働率が低下し、同時に、プラントの点検、補修に伴い従事者の放射線被ばく線量が問題になった。

燃料との相互作用では、主に米国プラントで顕在化したCILC(crud induced localized corrosion)による被覆管の損傷が周知であるが、国内炉ではBWR, PWRともに、冷却水が原因となる燃料損傷はほとんど報告されていない。しかし、いったん燃料損傷が生じると、燃料棒内に蓄積された放射性核分裂生成物が冷却水を通してプラントから環境へ放出されるとともに、プラント線量率の増大の一因ともなった。

構造材との相互作用では、PWRでは蒸気発生器伝熱管に各種腐食損傷が顕在化し、伝熱管の施栓作業による稼働率の低下や熱効率の低下が問題となった。BWRでは、主としてステンレス鋼配管の応力腐食割れが顕在

化し、点検と補修のために稼働率低下や従事者の被ばく線量の増大が問題となった。

いずれも腐食にかかわる課題で、材料因子のほか、水化学因子が深くかかわっている事象であった。一方で、構造材の腐食に伴い発生する腐食生成物は、主として燃料表面で放射化され、 ^{60}Co や ^{58}Co といった放射性核種となり、燃料棒表面からいったん冷却水中に脱離、放出された後、冷却系の機器、配管あるいは蒸気発生器に付着、蓄積する。これがプラントの線量率増大の要因となり、従事者の被ばく線量上昇を引き起こした。

このように、冷却水は、燃料、構造材の損傷の要因となるとともに、燃料、構造材の損傷の影響を強く受けて、プラント全体の問題と密接に係わってきた。

II. 原子力発電プラントにおける冷却水の役割

軽水炉において冷却水に求められる主な役割は、原子炉からタービンへのエネルギー輸送と核分裂維持のための中性子の減速である。すなわち、水は燃料を冷却し、PWRでは蒸気発生器(SG:steam generator)を介して間接的に、BWRでは直接、自らが蒸気となってタービンを回して、熱エネルギーを電気エネルギーに変える。一方、原子炉で核分裂によって発生した高エネルギーの中性子(中性子の運動エネルギーが高い状態にあるもので、通常は約2 MeV、中性子の速度に換算すると 2×10^7 m/s)を ^{235}U に吸収されやすく、核分裂を可能にする低エネルギー(通常は、0.025 eV、速度では、2,200 m/s)

Water Chemistry of Light Water Cooled Reactor Plants(1); Major Roles of Cooling Water and Its Control:Shunsuke UCHIDA.

(2008年 5月7日 受理)

に低下させ、核分裂連鎖反応を持続させる。

ところが、高温の冷却水は材料と接することにより、主として腐食反応によって、燃料被覆管や構造材の健全性に影響を与えるとともに、構造材の腐食によって発生した腐食生成物が原子炉で中性子照射を受け、放射性核種となって、作業者の被ばく線量増大の原因となる。また、冷却水からこうした放射性腐食生成物の除去を積極的に除去すると、放射性廃棄物の発生量が増大するなど2次的な影響が派生する。

冷却水、減速材としての本来の役割を果たしつつ、燃料、構造材の健全性を確保し、線量率の増大を抑制して、かつ放射性廃棄物発生量の増大を抑制するためには、広くプラント全体を俯瞰した、最適な水化学制御が望まれる。

1. 冷却系の概要と主要構成材料

第1図には、PWRとBWRの冷却系の主要機器、系統とともに、主な構成材料を示す。

PWRは間接サイクルを採用し、原子炉で発生した高温の冷却水をSGに導き、水・水熱交換によって生成した蒸気をタービンに送る点が特徴である。原子炉からの1次冷却系の高温水は、SGの伝熱管(ニッケル基合金)内を流れ、伝熱管外で発生した蒸気は、タービンに導かれる。タービンはBWRと同じく、高圧タービンと低圧タービンとから構成され、まず高圧タービンを回した後、湿分離器(最近のプラントでは、湿分加熱器)で、蒸気を乾燥状態に戻してから、低圧タービンに送られ

る。低圧タービンの排蒸気は、復水器で海水冷却により、水に戻される。復水は、浄化系で不純物を除去したあと、低圧・高圧加熱器(ヒータ)で昇温後、SGに戻る。1次冷却水は循環ポンプで強制循環され、その一部は浄化のため原子炉浄化系を通る。原子炉压力容器は高張力鋼であるが、接液部にはステンレス鋼のオーバーレイが施されている。循環系配管はステンレス鋼製である。燃料被覆管には、BWRと同じく、中性子吸収断面積の小さなジルコニウム合金製が用いられており、スプリングほかの部材にはニッケル基合金が使われている。2次冷却系では、タービン系の配管類は、主として炭素鋼製で、給水ヒータの伝熱管に古いものでは銅合金、新しいものではステンレス鋼が採用されている。復水器伝熱管には銅合金(最近ではチタン合金)が採用されている。

BWRは直接サイクルを採用し、原子炉で発生した高温の蒸気を直接タービンに導く点が特徴である。SGがなく、冷却系システムは単純で、構成材料もSGを除くと基本的にはPWRと同様である。給水系で発生した腐食生成物が直接原子炉に持ち込まれることを抑制するため、給水加熱器伝熱管などにはステンレス鋼が採用されている。

第2図に、PWR1次冷却系とBWR冷却系の主要構成材料とその接液面積を比較して示す。

2. 水化学制御

PWRとBWRの冷却系の水化学制御の特徴を第1表に示す。PWRでは、SGを介して、1次系と2次系が

第2図 冷却系の主要構成材料とその接液面積比

第1表 主要制御および水化学パラメータの比較

諸元	PWR 冷却系		BWR 冷却系
	1次系	2次系	
温度(℃)	310	285	285
圧力(MPa)	13.4	6.7	6.7
反応度制御	制御棒 + 化学シム(B)		制御棒 + ボイド(流量)
pH	6.8~7.4 ^{a)}	8.8~10 ^{b)}	5.6~8.6
導電率(μS/cm)	~1 ^{c)}	3~5 ^{d)}	<1
ボロン(ppm)	100~2,000 ^{e)}	—	—
リチウム(ppm)	<3.5 ^{c)}	—	—
ヒドラジン(ppb)	—	0.1~0.6 ^{d)}	—
酸素(ppb)	<5	<5	200[<10] ^{e)}
水素(ppm)	2~3	—	10[50] ^{e)}
タービン線量率		線量率 フリー	運転中: ¹⁶ N 停止中: ⁶⁰ Co 他

^{a)}高温での pH, ^{b)}室温での pH

^{c)}燃焼に伴い B, Li を連動させて制御

^{d)}プラントによって差異, ^{e)}水素注入の場合

完全に分離できるため、それぞれ水化学を独立に制御できる点が特徴である。両系統とも、さまざまな注入物により、脱酸素、高 pH 化を図っている。特に、1 次冷却系では、燃料の燃焼に伴う反応度を制御するため、ホウ素をホウ酸(H_3BO_3 : オルトホウ酸が主)の形で注入している。ホウ酸濃度は運転サイクル初期には高く、運転が進み、燃料の反応度が低下するにつれて、徐々にホウ酸濃度を低下させ、炉内の全反応を一定に保っている。ホウ酸は炉水を酸性側にシフトさせるため、炉水には水酸化リチウム LiOH を注入し、高温 pH を 7 付近に保っている。 LiOH の濃度はホウ酸濃度に連動し、運転サイクル初期には高く、末期には低く保って、pH 一定を保持している。天然の Li に含まれる⁶Li(存在比: 7.6%)は(n, α)反応の結果、トリチウムを生成するため、プラントでは、高価な濃縮度 99.7% の⁶Li を使用している。BWR と同様に、原子炉の高放射線下では、水分子の放射線分解の結果、酸素(O_2)などの酸化種の濃度が増加するが、この放射線分解反応(ラジオリシス)を抑制するた

め、水素(H_2 : 2~3 ppm)を注入して、酸素濃度($[\text{O}_2]$)の増大を抑制して、 $[\text{O}_2]$ を常に検出限界以下(< 5 ppb)になるように制御している。

PWR の 2 次冷却系では、1 次冷却系と同じく、脱酸素と高 pH 化を図っているが、水の放射線分解の影響を考慮する必要がないため、基本的には火力発電プラントのボイラ水の制御に類似している。 $[\text{O}_2]$ はヒドラジン N_2H_4 の注入により、低減させている。pH 制御は、かつては、リン酸処理により行われていたが、SG 伝熱管の支持管盤との隙間などに濃縮され、腐食を引き起こすことが知られ、最近ではアンモニアなどの揮発性薬液での pH 制御(AVT: all volatile treatment)が主流となっている。また、エタノールアミンほかの薬液による pH 制御も一部プラントで採用されている。

BWR 冷却系では、燃料表面での沸騰によるボロンなど注入物の燃料表面への析出をさけるため、基本的には中性純水が使用される。このため、原子炉での反応度制御は、制御棒のほか、ボイド反応度が活用され、運転サイクル初期には炉心流量を低め、ボイド率を高くし、燃料の反応度の低下に伴い、徐々に流量を高めて、ボイド率を低下させて、反応度を高めている。炉水の $[\text{O}_2]$ を低下させるために、PWR のように H_2 を添加しても、 H_2 の過半が炉心部で蒸気中に移行して、ラジオリシスの抑制には寄与しなくなるため、元来、水素添加は行われていなかった。このため、原子炉での水の放射線分解の結果、炉水中に O_2 、過酸化水素(H_2O_2)などの酸化性分解生成種が存在する。しかし、1980 年代後半から、給水系からわずかな量の H_2 (原子炉入口で約 0.5 ppm) を添加して、再循環する冷却水中の $[\text{O}_2]$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ を抑制する手法が採用されている。第 3 図に示すように、炉心部での完全なラジオリシス抑制は難しいが、炉心周辺のダウンコマ部でのラジオリシスにより再循環系と炉心下部の O_2 、 H_2O_2 の抑制は可能である。

BWR 冷却系では、復水および炉水浄化系で不純物を取り除き、冷却水を中性純水で制御してきたが、最近で

第3図 BWR での水素注入効果の概要

は放射性腐食生成物の発生抑制のための酸素注入，ステンレス鋼の応力腐食割れ発生緩和のための水素注入のほか，放射性腐食生成物の構造物への付着・蓄積を緩和するために微量の亜鉛の注入，水素注入効果を助長するための貴金属イオン添加など，さまざまなガス，金属イオンなどの注入が実施されるようになっている。

このように，PWR および BWR では，冷却系のさまざまな場所に，さまざまな材料が使われており，冷却水はこれらさまざまな構造，材料の間を流れる。このため，冷却水はさまざまな材料の影響を受ける。一方，材料にとっては，すべての材料にとって好ましい冷却水水化学制御が望まれる。

3. 水化学パラメータの測定

適切な水化学制御のためには，各系統の水化学諸元を把握することが不可欠で，このためには，冷却系の主要部位で，水化学諸元を定量化することが必要となる。

第1表には，各系統での導電率，pH などの水化学マクロ指標， $[O_2]$ ， $[H_2]$ などの溶存気体濃度，Fe ほか金属イオン成分あるいは粒子の濃度，などの管理目標値を示す。管理目標値は水化学をプラントにとって好ましい状態に維持するために設定された値であり，常時監視されている。

水化学パラメータの測定方法は，インライン測定とオフライン測定に大別される。pH，導電率，酸素濃度などは，冷却系に設置されたインライン測定器で常時監視される。金属イオン濃度などはサンプリング系より試料水を採取し，化学分析によって測定される。第1図には，PWR，BWR それぞれのプラントでの代表的なインライン測定的位置を示した。インライン測定とはいっても，試料を外部に取り出すことなく測定はするが，現状では試料水を減温減圧して測定するものである。高温高压のまま直接測定するものは，一部の BWR で採用されている腐食電位 (ECP: electrochemical corrosion potential) くらいである。腐食生成物である金属イオン，酸化粒子 (クラッド) は，サンプリングラインから採取され，必要に応じて濃縮した後，化学分析，核種分析により，その同定と定量が行われる。アニオンを中心とした化学種については，オンラインのイオンクロマトグラフィの採用が普及し，半自動分析で，データの採取が行われている。

水化学諸パラメータのデータを読む場合，留意すべきは，過半のデータが減温減圧プロセスを経て測定されたものであり，一部不安定分子などは，このプロセスでの分解，反応によって，本来のプラント値とは異なる値を示す可能性がある点である。PWR 2 次冷却系での $[O_2]$ ，BWR での $[O_2]$ ， $[H_2O_2]$ などについては，特に，この配慮が重要である。

4. 水の情報伝送媒体としての特性の活用

プラントでは，化学者が中心となって，水化学分析を行うとともに，そのデータ評価を行い，プラントの異常の有無を確認し，ひとたび異常の兆候を検知すると，測定頻度を高め，監視を厳重にして，異常の拡大を抑制するとともに，燃料，構造物への影響を抑制するため適切な対応を施す。非常に地味な仕事ではあるが，こういった監視によってプラントの信頼性が確保されている。

水化学の副次作用の4番目にプラントの情報伝送媒体を取り上げ，異常診断と記載したが，プラントにおける僅かな異常兆候を水化学のデータ分析から見出すことができるし，水化学データに基づいた異常の予知についても研究が進んでいる。

Ⅲ. 冷却水と燃料，構造物の相互作用

冷却水と燃料，構造物の相互作用の詳細は，本連載講座の後半の実機での水化学の中で紹介するが，代表的なものを，BWR 冷却系を例として，第4図に示す。冷却水の放射線分解によって生成する酸素などの酸化種，復水脱塩器から漏洩した樹脂が炉内で熱分解した結果，低下した pH などによって，炉内の酸化性が強まり，炉内機器や再循環系配管などの構造物の応力腐食割れや腐食，減肉が加速される。腐食環境を把握することで，このような問題の未然防止に努めるとともに，腐食結果である腐食生成物あるいはその放射化物を把握することで，実際の問題を確認できる。

燃料，構造物との相互作用で，特に重要なのは，腐食生成物の発生と放射化そしてその蓄積による線量率の増大である。この課題は水化学に固有の重要課題であり，プラント定期点検時の従事者の被ばくを抑制するためにも，放射性腐食生成物の発生と蓄積抑制には絶えず細心の注意が必要である。第2表には，腐食生成物の発生，蓄積にかかわる諸挙動についての知見をまとめる²⁾。発生，放射化そして蓄積のそれぞれのステップにおいて，

第4図 燃料，構造物と冷却水の相互作用 (BWR の事例)

第2表 腐食生成物挙動にかかわる主要現象、パラメータおよび支配メカニズム

ステップ	現象	PWR(1次冷却系)	BWR	主要パラメータ	メカニズム/モデル
発生	腐食(コロージョン)	SG 伝熱管	復水器	温度, pH, $[O_2]$, $[H_2]$	電気化学
	腐食(エロージョン)	SG 伝熱管	タービン	温度, $[O_2]$, 流速	流動加速腐食モデル
除去	イオン交換樹脂	浄化系	浄化系	流速	クーロンポテンシャルモデル
	吸着	—	浄化系	pH, 流速, 粒径	物理/化学吸着
	ろ過	—	浄化系	pH, 流速, 粒径	体積/表面ろ過
移行	化学形態変化	1次冷却系配管	—	温度, pH	濃度勾配による移行
	—	—	1次冷却系配管	温度, $[O_2]$	熱平衡モデル
放射化	吸着	—	1次冷却系配管	温度, pH, $[O_2]$	熱平衡モデル
	付着(クラッド)	燃料	—	温度, pH, 流速, 粒径	衝突確率モデル
	付着(クラッド)	—	燃料	熱流束, 粒径	薄膜蒸発乾固モデル
	付着(イオン)	燃料	燃料	温度, pH	熱平衡モデル
	脱離(クラッド)	燃料	燃料	温度, pH, 流速	機械的剥離
	脱離(イオン)	燃料	燃料	温度, pH	濃度勾配による移行
	中性子照射	燃料	燃料	中性子束, 断面積	核反応
	炉内構造材からの溶出	炉内構造材	炉内構造材	温度, pH	熱平衡モデル
	付着(クラッド)	SG 伝熱管	—	pH, 流速, 粒径	濃度勾配による移行
	付着(イオン)	—	1次冷却系配管	温度, pH, 流速	衝突確率モデル
蓄積	脱離(クラッド)	SG 伝熱管	—	温度, pH, $[O_2]$, $[H_2]$, 流速	機械的剥離
	脱離(イオン)	SG 伝熱管	—	温度, pH	熱平衡モデル

適切な対応策が重要である。

Ⅳ. 水化学制御の変遷

過去35年余の原子力プラントの水化学制御および水化学にかかわる燃料、構造材の主な改善の変遷とその成果を第5図に示す。水化学制御は、プラントの安全性、信頼性の確保、向上に密接にかかわるが、多くの場合、唯一の方策ではなく、プラントのシステム、構成材料、運転履歴に応じて、適切に選択され、採用されるべきものである。上記した安全性、信頼性に、経済性の視点も加えた大きな視点での選択が重要であり、対象とする課題にのみ偏ることなく、プラント全体の視点での、水化学制御の功罪を十分に評価し、最適な制御法を選定することが重要である。このためには、プラントシステム、ハードウェア、そしてプラントの運用に関する幅広い知識が必要とされる。

Ⅳ. 今後の講座概要

本講座では、水化学の位置づけを、プラントからの視点に力点を置いて記載したが、引き続き、水化学の基礎を、次いで実機での諸課題とその対応を、以下の順序で連載する予定である。

- 水化学の基礎(1)—腐食と電気化学
- 水化学の基礎(2)—酸化皮膜特性と計測
- 水化学の基礎(3)—放射線化学
- 水化学の基礎(4)—水質計測
- 水化学の基礎(5)—水の浄化と浄化装置

第5図 水化学制御、燃料・構造材の改善とその成果

- 実機での水化学(1)—燃料/水相互作用
- 実機での水化学(2)—構造材料/水相互作用
- 実機での水化学(3)—被ばく線量の低減
- 実機での水化学(4)—プラント管理、標準化・規格化

V. おわりに

冒頭に記載したように、水化学を狭く冷却水の化学と考えるか、冷却系全般にわたる化学と考えるかで、その後の対応が随分異なる。筆者は、広くプラントシステムにかかわるプラント化学として、理解いただけるように念願するとともに、水化学に携わる技術者、化学者に対しても、システム志向を忘れず、他の分野を常に念頭に置いた水化学制御を心がけていただけるよう念願し、第1回を締めくくりたい。

—参考文献—

- 1) 日本原子力学会編，原子炉水化学ハンドブック，コロナ社，(2000)。
- 2) 山脇道夫編，動力炉燃料・材料ガイドブック，日本原子力産業会議，(1998)。

著者紹介

内田俊介(うちだ・しゅんすけ)

日本原子力研究開発機構
(専門分野/関心分野)原子炉水化学，原子
炉材料・燃料，計測

学会誌アンケートシステムのご案内

編集委員会では、多くの読者からのご意見をうかがうため、学会のホームページを利用した Web アンケートを導入しております。学会誌に関する感想や意見をお寄せください。

学会誌では Web 上で回答いただいたデータをもとに、記事の方向づけを進めていく方針です。

＜アンケートの回答方法＞

- ① 学会誌評価専用の Web サイト (<http://genshiryoku.com/enq/>) を開いてください。
ここでは、過去 2 か月の学会誌を選択することができます。評価していただく号をクリックしてください。
- ② 当該号の記事が表示されましたら、それぞれの記事について 5 段階で評価をお願いいたします。この際、一部の記事に対する評価だけでも構いません。
さらに『次へ』をクリックしてください。
- ③ 学会誌全体に対する評価や意見、今後掲載を希望する記事、編集委員会への要望などを記入できる画面が表示されます。回答は意見のある項目のみで結構です。
記入されましたら『次へ』をクリックしてください。
- ④ あなたご自身についておうかがいする画面が表示されます。ここでいただいた情報は、アンケート結果を全体で集計する際にのみ、限定して使わせていただくものです。
- ⑤ 『送信』をクリックすると、終了です。

・②、③のページでは、途中まで入力した回答の内容を保存することができます。詳しくは②、③ページ目の下部にある説明をご覧ください。

・個別の記事について、意見や要望を記入できるページもご用意しております。②のページの理由・コメント欄の『回答する』をクリックしていただくと、記入画面が表示されます。こちらにもご回答していただければ、学会誌の方向づけにいっそう役立てることができると編集委員会では考えています。