

1. 軽水炉発電

PWRプラントにおける停止時水化学管理の高度化に関する研究 — 停止時条件における Ni、Co の熱力学溶解度評価 —

背 景

PWR プラント停止時には、溶存水素および放射性希ガスの除去、配管等からのクラッド溶解促進を目的として水化学管理が行われている。被ばく低減の観点からは、燃料被覆管表面のクラッドの溶出を抑制し、伝熱管表面の放射性核種を除去することが望ましい。しかし、停止時のクラッドの溶解挙動は十分に理解されていない。このため、各種金属酸化物の溶解挙動に及ぼす水化学条件の影響を評価し、それに基づき停止時水化学管理の高度化を図ることが望まれている。

目 的

本研究では、熱力学評価により、停止時模擬条件における Ni、Co の溶解度を評価する。それにより、停止時に Ni、Co を溶解あるいは残留させるための熱力学条件を明らかにする。

主な成果

典型的な停止時水化学条件として、温度 60°C、70°C、80°C、pH 4~5 を仮定した。酸化・還元条件としては、それぞれ過酸化水素 1 ppm、溶存水素濃度 0.1~1 cc/kg・H₂O とした。Ni(II)の溶解度を定める因子として①金属 Ni の酸化溶解平衡、②NiFe₂O₄ の溶解平衡、③NiO の溶解平衡を仮定した(図 1)。同様に、Co(II)の溶解度を定める因子として①CoCr₂O₄ の溶解平衡、②CoO の溶解平衡を仮定した。熱力学評価を行い、以下の知見を得た。

1. Ni の溶解

- (1) Ni(II)の溶解度は、酸化性環境では NiFe₂O₄ が安定となるため減少する。還元性環境では、ある溶存水素濃度(温度に依存する)以上では金属 Ni との酸化溶解平衡、それ以下では NiFe₂O₄ の溶解平衡で Ni(II)溶解度が決まり、この溶存水素濃度のときに溶解度は最大となる。
- (2) Ni(II)の溶解度を上げるためには、なるべく低温で、酸化剤を添加せず、かつ溶存水素濃度を限りなく低くすることが有効である。逆に Ni(II)の溶解度を抑制するためには、酸化性環境とすればよい(図 2)。

2. Co の溶解

- (1) Co(II)の溶解度は、酸化性環境では Cr(III)が Cr(VI)に酸化されることにより、大きくなる。還元性環境では CoCr₂O₄ の溶解平衡が支配因子となり、Co(II)の溶解度は極めて小さくなる(図 3)。
- (2) Co(II)の溶解度を上げるためには、なるべく低温で、わずかに酸化剤を添加すればよい。逆に Co(II)の溶解度を抑制するためには、酸化剤のわずかな混入も防ぐ必要がある。特に溶存水素除去を目的として過酸化水素を添加する場合、過酸化水素がわずかでも検出されれば Co が溶解する可能性がある。

今後の展開

酸化皮膜を付与した伝熱管材料試験片に対し、本研究で推定した水化学条件を適用し、酸化皮膜の性状変化を確認する。

主 担 当 者 材料科学研究所 機能・機構発現領域 主任研究員 堂前雅史

関連報告書 「PWRプラントにおける停止時水化学管理の高度化に関する研究(その 1)」 電力中央研究所 報告:Q06402 (2007年6月)

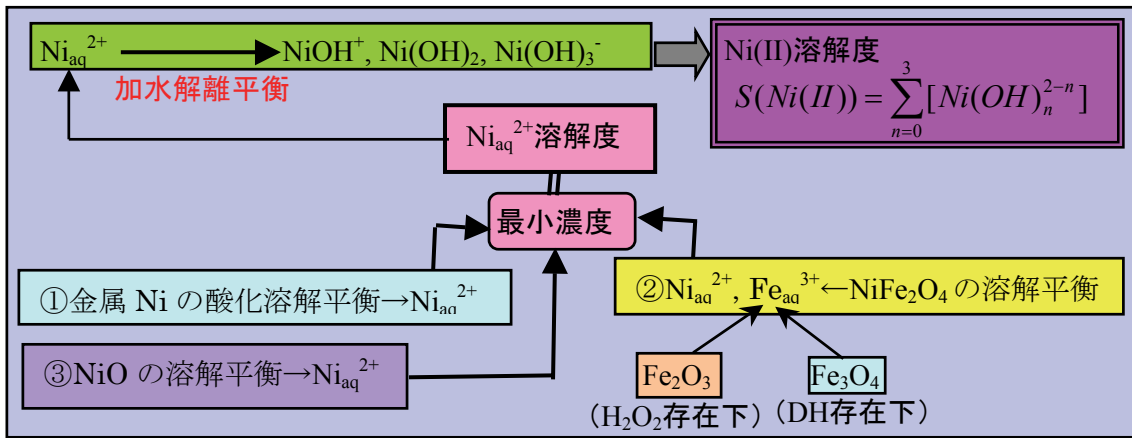


図 1 Ni(II)溶解度の計算の考え方

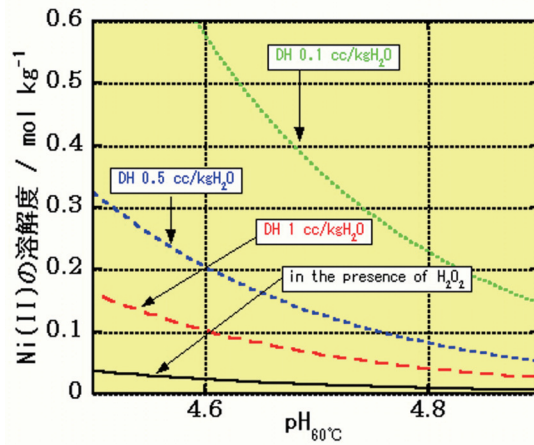


図 2 60°Cにおける Ni(II)の溶解度の pH、酸化還元条件に対する依存性 (Ni 0.1 mol kg⁻¹ ≒ 5900 ppm)

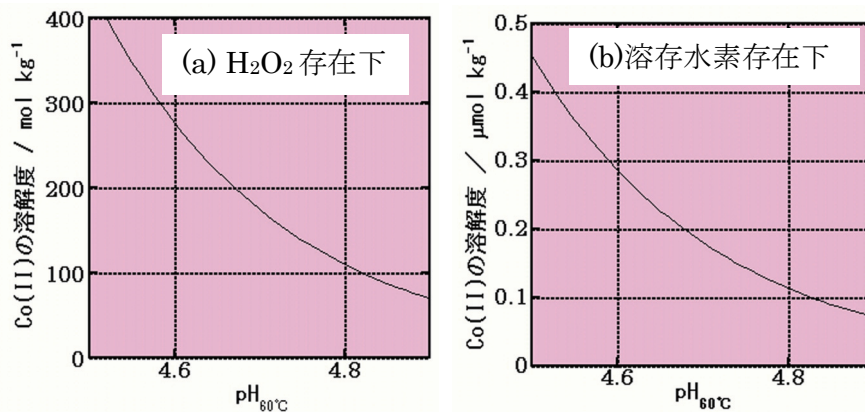


図 3 60°Cにおける Co(II)の溶解度の pH 依存性. (a) 過酸化水素存在下、(b)溶存水素存在下