

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4366227号
(P4366227)

(45) 発行日 平成21年11月18日 (2009.11.18)

(24) 登録日 平成21年8月28日 (2009.8.28)

(51) Int. Cl.	F I
G 2 1 D 1/00 (2006.01)	G 2 1 D 1/00 G D B X
G 2 1 C 19/307 (2006.01)	G 2 1 C 19/30 L
G 2 1 D 3/08 (2006.01)	G 2 1 D 3/08 G

請求項の数 9 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2004-101804 (P2004-101804)	(73) 特許権者	507250427
(22) 出願日	平成16年3月31日 (2004.3.31)		日立GEニュークリア・エナジー株式会社
(65) 公開番号	特開2005-283530 (P2005-283530A)		茨城県日立市幸町三丁目1番1号
(43) 公開日	平成17年10月13日 (2005.10.13)	(74) 代理人	100100310
審査請求日	平成18年3月1日 (2006.3.1)		弁理士 井上 学
		(72) 発明者	和田 陽一
			茨城県日立市大みか町七丁目2番1号
			株式会社 日立製作
			所 電力・電機開発研究所内
		(72) 発明者	石田 一成
			茨城県日立市大みか町七丁目2番1号
			株式会社 日立製作
			所 電力・電機開発研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 応力腐食割れ抑制方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

窒素酸化物が炉水と接する沸騰水型原子炉の構造物あるいは配管の表面に存在する酸化物を取り除き、前記沸騰水型原子炉における一つの運転サイクル中に、前記構造物あるいは前記配管の表面から前記酸化物が取り除かれた状態で、水素が炉水に添加されている間に、還元性窒素化合物の中から選ばれた少なくとも一つ以上の還元性窒素化合物を前記炉水に添加することを特徴とする応力腐食割れ抑制方法。

【請求項2】

前記構造物または配管の腐食電位が -100 mV （水素電極基準）以下となるように前記水素および前記還元性窒素化合物の炉水濃度を決定する請求項1に記載の応力腐食割れ抑制方法。

【請求項3】

前記構造物あるいは配管の表面に存在する酸化物は少なくとも溶接部を含むように取り除かれる請求項1または請求項2に記載の応力腐食割れ抑制方法。

【請求項4】

前記還元性窒素化合物は、ヒドラジン類、ヒドラゾン類、ヒドラジド類、およびヒドロキシルアミン類から選ばれた少なくとも一つ以上の化合物である請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の応力腐食割れ抑制方法。

【請求項5】

前記構造物および配管はステンレスまたはニッケル基合金によって構成されている請求

10

20

項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の応力腐食割れ抑制方法。

【請求項 6】

酸化物を取り除く方法は、レーザー光、放電、炉水の噴流によるキャビテーション、超音波、砥石または樹脂たわしによる研磨・研削、ショット、またはサンドブラスト等の物理的方法、あるいは、化学除染と呼ばれる酸化物の酸化や還元を伴う、酸やアルカリによる溶解等の化学的方法である請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項に記載の応力腐食割れ抑制方法。

【請求項 7】

前記酸化物を取り除く工程が、原子炉の停止時である請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項に記載の応力腐食割れ抑制方法。

10

【請求項 8】

前記酸化物を取り除く工程が原子炉の運転サイクルの一時期であって、少なくともヒドラジンまたは水素のいずれか一方の添加量を一時的に腐食電位が $-500 \sim -400 \text{ mV}$ (水素電極基準) になるように制御して酸化物の溶解を促進し、その後あらかじめ設定された水素および還元性窒素化合物の濃度で注入を実施する請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項に記載の応力腐食割れ抑制方法。

【請求項 9】

前記水素の注入が給水系または原子炉冷却水浄化系を用いて行われ、前記還元性の窒素化合物の注入が給水系、炉浄化系、再循環系、制御棒駆動水系の中から選ばれた少なくとも一つ以上の箇所から行われる請求項 1 ないし請求項 8 のいずれか 1 項に記載の応力腐食割れ抑制方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、応力腐食割れ抑制方法に係り、特に、原子力発電プラントの原子炉構造材料の応力腐食割れを抑制するのに好適な応力腐食割れ抑制方法に関する。

【背景技術】

【0002】

原子炉構造材料（ステンレス鋼及びニッケル基合金等）における応力腐食割れ（以下、SCC という）の発生は、材料等の改善により原子炉の実用化初期に比べて、はるかに抑制されており、今日、原子炉の安全性および信頼性は格段に向上している。しかしながら、今以上に、SCC の発生及び進展を抑制して原子炉をより安心できるものにするため、絶えず技術革新が行われている。

30

【0003】

例えば、沸騰水型原子炉(Boiling Water Reactor, BWR)においてプラント稼働率向上の観点から、炉内構造物や圧力境界を構成する構造材料 304 ステンレス鋼、316 L ステンレス鋼、ニッケル基合金等)の SCC を抑制することは、今もなお重要な課題となっている。SCC は、材料、応力、環境の 3 因子が重畳したときに起こると考えられている。従って、3 因子の内、少なくとも 1 因子を緩和することにより SCC を抑制することが行われている。

40

【0004】

原子力発電プラント運転中、炉心の強いガンマ線及び中性子線により、原子炉冷却水が放射線分解する。その結果、炉内構造物や圧力境界を構成する構造材料は、放射線分解生成物である酸素及び過酸化水素が数百 ppb 程度存在する。高温（本発明では 100°C 以上を高温とし、定格出力運転時の炉心出口温度は 288°C ）の原子炉冷却水に曝されることとなる。図 2 に、SCC におけるき裂進展速度(以下「Crack Growth Rate, CGR」という)と腐食電位(Electrochemical corrosion potential, ECP) の関係を表す。図 2 から、ECP が低下すると CGR が減少することがわかる。図 3 に、酸素及び過酸化水素の濃度と高温水中における 304 型ステンレス鋼（以下「Type 304 stainless steel, 304 SS」という）の ECP との関係を示す。酸素も過酸化水素も濃度

50

の減少に伴い E C P が小さくなる。従って、原子炉冷却水に曝された構造材料の S C C を緩和するためには E C P を低減すること、つまり、原子炉水中に存在する酸素及び過酸化水素の濃度を低減することが有効である。

【0005】

この課題に対する従来技術の一つとして、炉水に水素を添加する技術（以下「水素注入」という）がある。水素注入は、BWRでは給水系に水素を加圧注入することで給水に水素を溶存させ、この水素を含む給水を原子炉内に導くことにより行われる。ここで、水素注入に伴う再結合反応について説明する。原子炉内の炉水に水素が添加されると、原子炉内の炉心を取囲むダウンカマ部で、水素が酸素及び過酸化水素と再結合する。この再結合反応は、放射線照射的作用により生成するOH等の反応性に富むラジカル種が、触媒のよう

10

【0006】

したがって、N-16による副作用を生じない水素濃度範囲で腐食電位を低減することが望まれている。そこで、水素注入効果の向上に関する従来技術として、特許文献1～特許文献5などの貴金属の水素の反応に対する触媒性を利用して腐食電位を下げるものがある。また、水素注入そのもの行わずに腐食電位を下げる従来技術として、特許文献6に記されるような、炉内に存在するチェレンコフ光を利用して光触媒を用いた防食技術がある。

20

【0007】

【特許文献1】特許第2818943号公報

【特許文献2】特開平10-319181号公報

【特許文献3】WO99/17302号公報

【特許文献4】特開平7-198893号公報

30

【特許文献5】特開平7-209487号公報

【特許文献6】特開2001-4789号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、従来技術のように、材料表面に触媒を付着させることにより腐食電位を低減する方法では、炉内の材料表面に付着した触媒の量、分布を適切に評価することが必要であり、炉内での付着量を掻き取りすることが、米国プラントで実施されている。これは、できるだけ炉内で広く調べる必要があり、時間やコストがかかる。

【0009】

そこで、発明者らは、水素注入に加えてヒドラジンなどの強い還元力を持った窒素化合物（以下、還元性窒素化合物とよぶ）を注入し、炉内で発生した酸素及び過酸化水素と還元性窒素化合物を反応させて水と窒素にすることによって、炉水の酸素および過酸化水素濃度を効率的に低減し、腐食電位を下げる技術について検討した。以下にその検討結果を説明する。

【0010】

まず、ヒドラジン注入について、検討した。図4は、水素注入を0.4ppm実施したときに、還元性窒素化合物としてヒドラジンを同時に注入したときの原子炉底部の腐食電位を解析した結果である。ヒドラジンがないときには、このプラントの腐食電位は+100 mVvsSHEを超えており、SCCにとって、厳しい条件となっている。しかし、ヒドラ

50

ジンを給水系に0.8 ppm程度の濃度で添加すると、炉底部の腐食電位は-100 mV vs SHEにまで低下し、さらに注入量を増やすと、-400 mV vs SHE以上に低下する。したがって、水素注入とヒドラジンの添加を組み合わせることにより、ステンレスやニッケル基合金の炉内機器や配管のSCCからBWRを守ることができると期待される。

【0011】

ところで、このようにBWRの炉水に水素と共にヒドラジンのような還元性の窒素化合物を添加して、炉水中の酸化剤（酸素あるいは過酸化水素）を除去することで腐食電位を低下し、SCCを防止する場合、還元性窒素化合物が炉水に存在する酸素や過酸化水素を消費する反応と競争的に、アンモニアの生成反応が生じる。これは、図5に示すように、酸素や過酸化水素などの酸化剤に対して、モル量で表したときに過剰となったヒドラジンが放射線により分解されて、アンモニアが生成する。したがって、ヒドラジンをできるだけ少なく炉水に添加することが、アンモニアの生成を抑制するために好ましい。また、純度の高いヒドラジンは価格も高いことから、使用量をできるだけ減らすことが、運転コストを低く押さえる上で好ましい。

10

【0012】

ところで、ヒドラジンは、炉水中の酸素や過酸化水素とBWRの炉内で、見かけ上、(化1)、(化2)のように反応する。

【0013】



20

したがって、ヒドラジンを添加することによって、(化3)、(化4)に示す水素と酸素および過酸化水素の反応が進行するのと合わせて、酸素と過酸化水素が消費される。そ



の結果、図3に示すように、酸素や過酸化水素の濃度が低下し、腐食電位が低下する。これによって、図2で示す腐食電位とSCCのき裂進展速度の関係からSCCが抑制できる。

【0014】

さらに、ヒドラジンは材料表面で、(化5)の反応によって自身は酸化され、電子を放



30

出する（反応相手があれば、その相手を還元する。）したがって、材料表面で酸素あるいは過酸化水素が電子を受け取る（反応相手があれば、その相手を酸化する）次の(化6)、(化7)の反応、および、(化8)の金属材料の酸化溶出反応と混成電位を形成するこ



とによって、材料の腐食電位は低減することになる。ここで、Mは金属を表し、nは反応



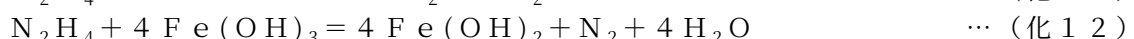
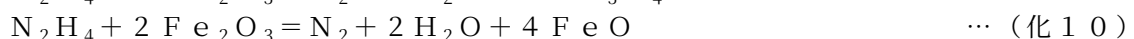
に参与する電子の数である。酸素の場合で、ヒドラジンの電位低減効果を図6に示した。酸素を50、300、および1000 ppbの一定にしたときにヒドラジンの添加量を増やすと、ステンレスの腐食電位が低下することが実際に生じることがわかる。このとき、ステンレスの表面は酸化皮膜を形成していない状態で測定した。

40

【0015】

ところで、ヒドラジンは、また、ステンレスやニッケル基合金等の材料表面に酸化物があると以下に示す(化9)～(化12)の反応をして消費されることが知られている。

【0016】



【0017】

50

これらのヒドラジンによって還元が進んだ酸化物は、炉水に酸素や過酸化水素などの酸化剤少量でも存在しているときには、(化13)、(化14)の反応により、ふたたび



化数の高い状態にもどる。したがって、酸化物が炉内の構造物や配管表面に付着していると、炉水に添加したヒドラジンが直接材料表面に及ぼす(化5)の還元作用は有効に活用できないことになる。したがって、炉水での(化1)及び(化2)の反応のみを利用してSCCを抑制することになる。特に、鉄クラッドと呼ばれる、鉄の酸化物を主成分とした不溶性の $0.45 \mu\text{m}$ 以下の粒径を持つ、給水から持込まれた鉄に起因する物質が材料表面に付着した場合は、ステンレスやニッケル基合金の高温水中の腐食によって生成した酸化物に比較して、量が多くや表面積が大きいために、その作用を十分考慮する必要がある。そこで、先述したように、ヒドラジンをできるだけ少なく使用して効率的に腐食電位を低下させたいことから、発明者らはヒドラジンが直接材料表面に及ぼす(化5)の還元作用を有効に活用できる方法が必要であることを発見した。

10

【0018】

本発明の目的は、原子炉構造物材料の腐食電位を低下させて応力腐食割れを抑制できる応力腐食割れ抑制方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0019】

上記した目的を達成する本発明の特徴は、沸騰水型原子炉において、一つの運転サイクル中に、還元性窒素化合物の中から選ばれた少なくとも一つ以上の窒素化合物が、水素が炉水に添加されている間に、炉水に添加される期間を有する。水素および窒素化合物を炉水に添加する前に、BWRの炉水と接する構造物あるいは配管の表面に存在する酸化物を取り除いておく。すなわち、本発明は、還元性窒素化合物及び水素を炉水に添加するBWRにおいて、炉水と接する構造物あるいは配管の表面に存在する酸化物(酸化皮膜)が取り除かれている状態で、窒素化合物を炉水に添加するため、窒素化合物が効率的に腐食電位を低下させることができる。

20

【0020】

還元性窒素化合物及び水素を炉水に添加するBWRにおいて、炉水と接する構造物あるいは配管の表面に存在する酸化物(酸化皮膜)が取り除かれていることによって、具体的には、(化9)～(化12)の反応を抑制して、(化5)の反応を効果的に進行させる。これによって、(化5)～(化8)の反応によって決まる材料の腐食電位の低下効率が増大し、応力腐食割れが抑制される。特に、水素を併用することは、還元性窒素化合物の使用量を減らせるコスト上の利点だけでなく、図5に示した還元性窒素化合物の分解生成物の量を減らせることにつながる。また、水素を添加することにより、還元性窒素化合物の分解生成物を、アンモニアのみに制御することができる。窒素化合物からは、硝酸のような窒素酸化物の形態と、アンモニアのような還元形の化合物とが主として生成するが、放射線の存在下で水素が存在すると、大部分をアンモニアにすることができる。アンモニアは、炉心で蒸気に移行するので炉水濃度は大きく上昇しない利点もある。

30

【0021】

ところで、残留熱除去系の放射能付着を抑制することを目的とする特開2002-236191号公報は、残留熱除去系を化学除染した後にヒドラジンを注入し、酸素を消費することによって腐食を抑制する、プラント運転中の炭素鋼の保管についての記載が開示されている。また、キャビテーションを利用することの記載も見られる。この従来技術は、本発明と以下の点で異なっている。

40

【0022】

特開2002-236191号公報では、残留熱除去系の化学除染の後、炭素鋼の保管水に全面腐食抑制剤としてヒドラジンを添加する。この場合ヒドラジンの注入は、図7に示す原子炉の停止運転時の残留熱除去系起動以降、あるいは運転モードを停止モードに切り替えて以降の原子炉停止時に行われる化学除染の後に実施される。保管水とは、原子炉

50

の運転中に停止している残留熱除去系の配管内に満たされた水である。したがって、炭素鋼は静止している保管水に接している。保管水は通常のBWRの運転では残留熱除去系の起動投入前にフラッシングされ、放射性廃棄物処理系に排出されるので炉水に運転中に入ることはない。また、水素の併用と、腐食電位の制御についての記載はない。一方、本願は、残留熱除去系を対象としていない。この系は炭素鋼からなり、BWR条件では局部腐食であるSCCの懸念が非常に少ない。また、ヒドラジンと水素は、図7に示す一つの運転サイクル（起動モードへの切り替えから、停止モードへの切り替えまで）のほとんど大部分の期間を占める、起動運転、定格運転、あるいは停止運転中において、SCCが問題となる100℃以上の水に連続的に炉水に添加される。材料は炭素鋼ではなく、炉内の構造物と再循環系の配管を構成するステンレスとニッケル基合金を対象としている。SCCを抑制するには腐食電位 -100 mV vs SHE 以下にする必要がある。したがって、運転時期、目的とする効果、部位、材料が異なっている。特開2002-236191号公報では、残留熱除去系のキャビテーションで除染したあとに酸化皮膜を形成するが、本発明は酸化皮膜を形成する行為をしない。したがって、特開2002-236191号公報は本発明とは目的も作用も異なっている。そのため、特開2002-236191号公報は本発明とは全く異なる発明である。

10

【0023】

本発明の好ましい例について以下に説明する。

【0024】

好ましくは、前述の構造物または配管の腐食電位が -100 mV （水素電極基準）以下となるように水素および還元性窒素化合物の炉水濃度を決定することが望ましい。これによって、図2に示すようにステンレスではき裂進展速度が、水素もヒドラジンも添加しない場合に対して $1/10$ 以下となって、応力腐食割れが抑制される。

20

【0025】

好ましくは、前述の構造物あるいは配管の表面に存在する酸化物は少なくとも溶接部を含むように取り除かれることである。応力腐食割れは、溶接部の近傍で発生する。これは粒界でのクロム欠乏による耐食性の低下であったり、溶接の歪みにより硬化が生じたりすることによる。したがって、溶接線を含む表面の腐食電位を下げることによって、応力腐食割れが抑制される。

【0026】

好ましくは、前述の還元性窒素化合物を、ヒドラジン類、ヒドラゾン類、ヒドラジド類、およびヒドロキシルアミン類から選ばれた少なくとも一つ以上の化合物とすることである。これらの化合物は還元性が高く、酸素や過酸化水素との反応性に富むために、応力腐食割れが抑制できる。

30

【0027】

好ましくは、前述の構造物および配管をステンレスまたはニッケル基合金製とすることが望ましい。BWRの配管および構造物材料は、300系のステンレスか、ニッケル基合金で構成されている。発明者らは、ステンレスとインコネルの腐食電位が酸素や過酸化水素に対してほとんど同じ電位を示すこと、またそれがヒドラジンの濃度に対しても、ほぼ同じ変化を示すことから、同じように管理をして良いとの知見を得た。これによって、個々の材料の違いを考慮せずに、腐食電位の管理で応力腐食割れが抑制される。

40

【0028】

好ましくは、酸化物を取り除く方法を、レーザー光、放電、炉水の噴流によるキャビテーション、超音波、砥石または樹脂たわしによる研磨・研削、ショット、またはサンドブラスト等の物理的方法、あるいは、化学除染と呼ばれる酸化物の酸化や還元を伴う、酸やアルカリによる溶解等の化学的方法とするとよい。これによって、効果的に酸化物が除去され、応力腐食割れが抑制される。レーザーや、キャビテーションなどの物理的方法を用いた除染技術は、それぞれ特開平11-183693号公報、あるいは特開2002-116295号公報に記載されている。化学除染は、材料表面の酸化皮膜を、シュウ酸などの有機酸を還元剤として使用して鉄酸化物を還元溶解し、クロム酸化物を過マンガン酸

50

イオンで酸化溶解することで、除去する技術である。特開 2000-105295 号公報に記載されている。オゾンを用いた技術も特開 2003-98294 号公報に開示されている。

【0029】

好ましくは、前述の酸化物を取り除く工程を、原子炉の停止時に設定することである。上記した物理的な方法では、炉内にアクセスすることが必要であり、原子炉を停止し、圧力容器の蓋を開ける必要がある。また、化学的方法では、炉水温度を 100℃以下に下げることがあるため、原子炉の停止モード以降の作業が適している。この時期に酸化被膜を除去することで、効果的に応力腐食割れが抑制される。

【0030】

好ましくは、前述の酸化物を取り除く工程を原子炉の運転サイクルの一時期とするといふ。また、このとき少なくともヒドラジンまたは水素のいずれか一方の添加量を腐食電位が -500~-400mV（水素電極基準）になるように制御して、酸化物の溶解を促進するものである。第七の発明では、原子炉の停止時に実施したが、この発明ではヒドラジンあるいは水素の還元作用を用いて、原子炉運転中に酸化皮膜を還元して表面から溶かし出すことを行う。これによって、原子炉を止めずに、酸化皮膜が除去可能となり、応力腐食割れが抑制される。

【0031】

好ましくは、前述の水素の注入が給水系または炉浄化系を用いて行われ、前記還元性の窒素化合物の注入が給水系、炉浄化系、再循環系、制御棒駆動水系の中から選ばれた少なくとも一つ以上の箇所から行われることが望ましい。水素は系統圧力の関係から復水昇圧ポンプの吸い込み側から注入するのが効率的である。また、原子炉の起動運転や停止運転時には、給水系が動いていないので、常時運転可能な炉浄化系を用いることが望ましい。ヒドラジンなどの還元性窒素化合物は、運転中に炉水に添加することができる系統として、給水系、炉浄化系、再循環系、制御棒駆動水系の中から選ばれた少なくとも一つ以上の箇所が好ましい。これによって、環境が緩和され応力腐食割れが抑制される。

【発明の効果】

【0032】

本発明によれば、水素注入に加えて、ヒドラジンなどの強い還元力を持った還元性窒素化合物を炉水に注入し、炉内で発生した酸素及び過酸化水素を還元性窒素化合物とを反応させて水と窒素にすることによって、炉水の酸素および過酸化水素濃度が効率的に低減し、腐食電位が低下する。さらに、酸化物の除去と組み合わせることにより、窒素化合物が直接材料の腐食電位を下げる効果を重畳させることができ、効果的に還元性窒素化合物を利用することができる。その結果、炉水の酸素、過酸化水素あるいは窒素化合物濃度を管理するという簡単な管理の下で、原子炉構造材料の腐食電位が十分に低下して、応力腐食割れを抑制することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

以下に好適な実施例を説明する。

【0034】

（実施例 1）

BWR に本発明を適用するときの、水素とヒドラジンの注入に関わるシステム構成の例を、図 1 を使って説明する。

【0035】

BWR は復水ろ過脱塩器 103 で高純度にした水を、復水ポンプ 123b で給水ヒータ 105a に送り加熱し、さらに給水ポンプ 104 で昇圧した後、給水ヒータ 105b で約 220℃まで昇温して原子炉圧力容器 101 に供給する。

【0036】

原子炉圧力容器 101 に供給された水（給水）は、給水スパーチャ 125 を通して炉水に混合される。原子炉圧力容器 101 を流れ降りた炉水は、原子炉冷却水再循環系配管

10

20

30

40

50

116a, 116bに入り、原子炉冷却水再循環ポンプ107a, 107bによって駆動され、ジェットポンプ115a, 115bの作動流体となって、炉水を巻き込みながら、原子炉圧力容器101の下部に流れ込む。

【0037】

さらに、炉水は炉心128に入り、核燃料によって加熱され、蒸気を生成する。蒸気は主蒸気配管114を通った後、タービン102を駆動する。タービン102の回転によってエネルギーを失った蒸気は復水器113によって凝縮され、復水となる。このとき、一部の非凝縮性の成分はオフガス系121で処理される。復水は復水ポンプ123aで復水ろ過脱塩器103に送水され、再びタービン102を駆動するための蒸気を作るために使用される。

10

【0038】

BWRを運転中の炉水は、原子炉冷却水浄化系ポンプ109によって、原子炉冷却水浄化系配管110に設置された原子炉冷却水ろ過脱塩器112に送水され、浄化される。このとき、原子炉冷却水ろ過脱塩器112には、樹脂が用いられているため、炉水は原子炉冷却水浄化系熱交換器111a, 111bによって温度を下げる。浄化された炉水は給水系配管106に送られ、原子炉圧力容器101内に戻される。

【0039】

給水系配管106を流れる給水の水質は水質モニター107aで測定される。原子炉圧力容器下部の炉水の水質はボトムドレン配管108を通してサンプリングされ、水質モニター107cで測定される。また、原子炉冷却水浄化系配管110の水質は水質モニター107bで測定される。これらの水質モニター107a, 107b, 107cは溶存酸素計、溶存水素系、導電率計、pH計から構成される。これらの水質モニター107a, 107b, 107c点でサンプリングされた炉水のアンモニア濃度を測定して、ヒドラジンの注入量について制御をかけることもできる。また、これらの点で、ヒドラジンの濃度を手分析あるいはヒドラジン濃度センサを使って測定してもよい。

20

【0040】

酸素注入は、酸素注入装置126を復水ポンプ123bより上流の圧力の低いところに接続して実施する。30～50ppbの給水濃度で運転する。

【0041】

水素注入は、通常、水素注入装置119を復水ポンプ123bより上流の圧力の低いところに接続して実施すると比較的低压で系統を構成できるメリットがある。通常、水素の注入量は、給水流量に追従させて水素流量調節弁120の開度を制御する。これにより、給水への水素流量を一定に保つことができる。水素注入時の給水の水素濃度は水質モニター107a、炉水の水質は水質モニター107b, 107cで監視する。加えて、ボトムドレン配管108に腐食電位センサ124aを設置することで、腐食電位が目標まで低下することを確認できる。腐食電位センサ124aは、原子炉冷却水再循環系配管116a, 116bにフランジなどを用いて設置してもよいし、炉心128や原子炉圧力容器101の下部に中性子計装管を利用して設置してもよい。本実施例では、主蒸気系の線量率が増加し始める直前の0.4ppmでの注入量に設定する。主蒸気系線量率は、主蒸気配管線量率モニター118で監視する。

30

40

【0042】

本実施例では、還元性窒素化合物として、ヒドラジンを選び、ヒドラジン注入装置122を原子炉冷却水浄化系熱交換器111aと給水系配管106の間の原子炉冷却水浄化系配管110に接続する例を示した。原子炉冷却水浄化系を使用すると、この系統は、原子炉の運転サイクルおよび停止時のいずれにおいても作動できるので、給水系の作動していない、原子炉起動時や停止操作時にも還元性窒素化合物を炉水に注入することができる。したがって、起動時や停止操作時にはこの系統から水素の注入を給水系の水素注入装置の補助として実施してもよい。

【0043】

例えば、このとき原子炉冷却水浄化系の流量が120t/hであったとする。ヒドラジ

50

ンを一水和物の60%溶液を10L/h程度で注入すると、原子炉冷却水浄化系でのヒドラジン濃度は40ppm、給水系では0.7ppmとなる。

【0044】

図11はヒドラジン注入装置122の実施例である。ヒドラジンの薬液は薬液タンク205aに貯蔵される。薬液タンク内の残量が少なくなったとき、あらかじめ準備してあった薬液タンク205bに切り替える。切り替えはバルブ204aを閉じて、バルブ204bを開くことで行う。薬液は注入流量を流量計203でモニターしながら、注入ポンプ202によって、原子炉冷却水浄化系配管110に注入される。注入ポンプ202と原子炉冷却水浄化系配管110の間には、逆止弁201a、201bを二重に設置して、さらにバルブ200を設けて、万が一にも注入装置の不具合による炉水の漏洩を防止する。薬液タンク205a、205bは気密構造とし、薬液タンク内部から外部への高濃度のヒドラジンや過酸化水素が気化漏洩しないように設計されている。内部が負圧になったときには外部から大気が入るように弁206a、206bを設置する。

10

【0045】

続いて、酸化皮膜を除去する工程について説明する。図9に示すように、一つの運転サイクルにおいて、起動モードにより起動運転を始めた原子炉は、定格出力に到達する。こままでを起動運転時と呼ぶ。その後、大部分の期間を定格出力で運転する。この期間を定格運転時と呼ぶ。定格出力で運転していた原子炉を停止するには、停止操作に切り替え、炉水の循環流量を下げ、また制御棒を挿入して出力を下げる。発電機を解列し、温度と圧力を降下する。150℃以下で残留熱除去系を作動し、100℃以下に炉水温度を下げ、停止モードに切り替える。こままでを停止運転時と呼び、以降を原子炉の停止時と呼ぶ。

20

【0046】

本願の酸化皮膜の除去は、水素および還元性窒素化合物の注入を開始する一つの運転サイクルの起動モード切り替えに先立つ原子炉の停止時に実施する。つまり、図9においては前運転サイクルに続く原子炉の停止時に酸化皮膜を除去し、続く運転サイクルにおいて水素と還元性窒素化合物の注入を実施する。

【0047】

原子炉の停止時に、格納容器が開放され、続いて原子炉圧力容器が開放される。これで、炉内へのアクセスが可能となるので、炉水の噴流によるキャビテーションを利用して、材料表面の酸化物を取り除く。あるいは、砥石やエメリー紙、樹脂製の研磨具などにより表面を研磨し、酸化皮膜を除いてもよい。酸化皮膜除去の終了後、他の作業を実施した後、原子炉圧力容器、ついで格納容器を復旧し、起動に備える。

30

【0048】

原子炉を起動モードに切り替え、原子炉の起動運転を実施する。原子炉が定格に到達したら、給水系配管106から水素注入装置119を用いて水素の注入を開始する。これは、給水系配管106が作動し始めれば、定格出力到達以前に注入を開始してもよい。水素の注入に続いて、ヒドラジン（還元性窒素化合物の一例）注入装置112を用いてヒドラジンを原子炉冷却水浄化系配管110に注入する。

【0049】

このように、あらかじめ原子炉の起動に先立ち、酸化皮膜が除去されているので、効果的にヒドラジンの注入により腐食電位を低減し、アンモニアの生成を抑制できる。

40

【0050】

（実施例2）

BWRに本発明を適用した別の実施例を図10を使って説明する。BWRのシステム、ヒドラジンと水素の注入、および酸化皮膜の除去は実施例1と同じである。

【0051】

本実施例では、本実施例でも、ヒドラジン注入装置122を原子炉冷却水浄化系熱交換器111aと水質モニター117が設置される給水サンプリグ配管の給水系配管106との接続点と、給水スパーチャ125との間の給水系配管106に接続する例を示した。この例では、給水系が作動しているときしか、還元性窒素化合物と水素を供給できないの

50

で、定格運転時にのみ水素と還元性窒素化合物の注入を実施する場合に適している。細く、長く、かつ高温の配管系統をヒドラジンが流れる時間が短く、ヒドラジンと配管の反応を抑制することができる利点がある。

【0052】

(実施例3)

BWRに本発明を適用した別の実施例を図11を使って説明する。BWRのシステム、ヒドラジンと水素の注入、および酸化皮膜の除去は実施例1と同じである。本実施例では、ヒドラジン注入装置122を制御棒駆動装置冷却水系130に接続する。制御棒駆動装置冷却水系130には、復水器113で凝縮した蒸気を復水ろ過脱塩器103を通し、浄化したあと、復水貯蔵タンク129を経た水が供給されている。制御棒駆動装置冷却水系130も、原子炉冷却水浄化系と同様に、原子炉の起動および停止操作時にも水が流れているので、一つの運転サイクルの広い時期にわたり還元性窒素化合物を添加することができる。

10

【0053】

(実施例4)

BWRに本発明を適用した別の実施例を図12を使って説明する。BWRのシステム、ヒドラジンと水素の注入、および酸化皮膜の除去は実施例1と同じである。本実施例では、ヒドラジン注入装置122を原子炉冷却水再循環系配管サンプリングライン131に接続する。原子炉冷却水再循環系配管サンプリングライン131を用いることで炉内に直接ヒドラジンを注入することができる利点があり、特に原子炉の下部の構造物に対して効果が大きい。その反面で、炉の上部に位置する構造物への効果が余り期待できないことと、原子炉冷却水再循環系配管116a、116bの2系統にヒドラジン注入装置122をそれぞれ接続しないと、炉内における腐食環境緩和効果にムラが生じる場合がある。

20

【0054】

(実施例5)

酸化皮膜を除去する工程について、別の実施例を説明する。実施例1と原子炉の停止時までは同じである。図13に示すように、停止時に、格納容器の開放につづき、原子炉圧力容器101が開放される。ここで、炉心128から燃料を取り出し、再び圧力容器の蓋を閉める。次に酸化や還元を伴う化学除染を実施し、炉内および原子炉冷却水再循環系配管116a、116bの酸化皮膜を取り除く。終了後、原子炉圧力容器101を開放し、他の作業を実施した後、原子炉圧力容器、ついで格納容器を復旧し、起動に備える。原子炉冷却水再循環系配管116a、116bの配管のみを酸化皮膜除去する場合、圧力容器が開放された後、原子炉冷却水再循環系配管116a、116bの配管と原子炉圧力容器101との間を閉止する。その後、酸化や還元を伴う化学除染を原子炉冷却水再循環系配管116a、116bの配管にのみ実施し、原子炉冷却水再循環系配管116a、116bの酸化皮膜を取り除く。終了後、閉止部を開き、圧力容器、ついで格納容器を復旧し、起動に備える。起動後、水素と還元性窒素化合物を注入する。

30

【0055】

(実施例6)

酸化皮膜を除去する工程について、別の実施例を説明する。本実施例では、図14に示すように、一つの運転サイクルで、定格運転時に化学的に酸化皮膜を除去する。原子炉の出力が定格に到達した後、水素とヒドラジンを炉水に添加する。主蒸気配管線量率モニター118のモニター値がプラントごとに定まった線量率の上限を超えないように監視しながら、ヒドラジンの注入量を増加する。ヒドラジンの添加により、腐食電位を-500から-400mVvsSHEまで低下すると、酸化皮膜が還元されて、炉水に金属が溶出し始めるので、一時的な一定の期間この電位を保持することにより酸化皮膜を薄くすることができる。その後、注入量を腐食電位のモニターにより必要最小限まで減らして定常的な水素とヒドラジンの添加を行う。

40

【図面の簡単な説明】

【0056】

50

【図 1】本発明の好適な一実施例である実施例 1 の応力腐食割れ抑制方法を適用する、水素及びヒドラジンの各注入装置を備えた沸騰水型原子力発電プラントの構成図である。

【図 2】288℃高温水中での 304 型ステンレス鋼の腐食電位と、き裂進展速度の関係を示す特性図である。

【図 3】280℃高温水中に過酸化水素を添加した場合の 304 型ステンレス鋼の腐食電位の過酸化水素添加濃度依存性を示す特性図である。

【図 4】水素注入及びヒドラジン注入を併用したときにおける給水ヒドラジン濃度と原子炉の炉底部 ECP との関係を示す特性図である。

【図 5】ガンマ線照射時のヒドラジン濃度と生成アンモニア濃度の関係を示す特性図である。

10

【図 6】いくつかの酸素濃度でのヒドラジン濃度の増加に伴うステンレスの腐食電位の低減効果を示す特性図である。

【図 7】BWR の一つの運転サイクル、及び原子炉停止時の説明図である。

【図 8】図 1 に示すヒドラジン注入装置の実施例の構成図である。

【図 9】酸化皮膜の除去工程を示す説明図である。

【図 10】本発明の他の実施例である実施例 2 の応力腐食割れ抑制方法を適用する、水素及びヒドラジンの各注入装置を備えた沸騰水型原子力発電プラントの他の構成図である。

【図 11】本発明の他の実施例である実施例 3 の応力腐食割れ抑制方法を適用する、水素及びヒドラジンの各注入装置を備えた沸騰水型原子力発電プラントの他の構成図である。

【図 12】本発明の他の実施例である実施例 4 の応力腐食割れ抑制方法を適用する、水素及びヒドラジンの各注入装置を備えた沸騰水型原子力発電プラントの他の構成図である。

20

【図 13】本発明の他の実施例である実施例 5 の応力腐食割れ抑制方法を適用する、水素及びヒドラジンの各注入装置を備えた沸騰水型原子力発電プラントの他の構成図である。

【図 14】本発明の他の実施例である実施例 6 の応力腐食割れ抑制方法を適用する、水素及びヒドラジンの各注入装置を備えた沸騰水型原子力発電プラントの他の構成図である。

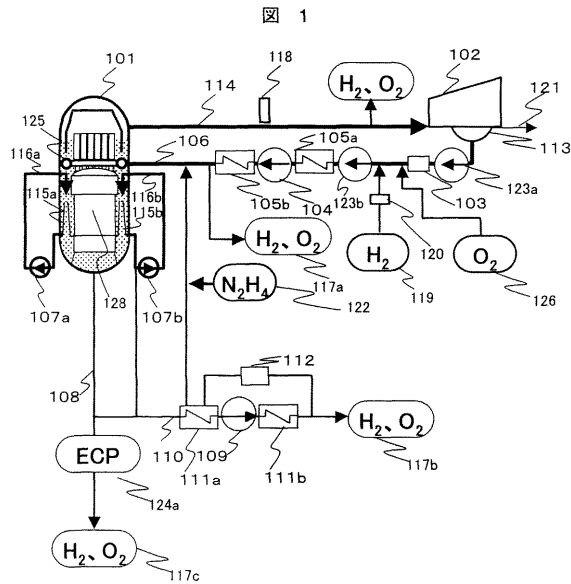
【符号の説明】

【0057】

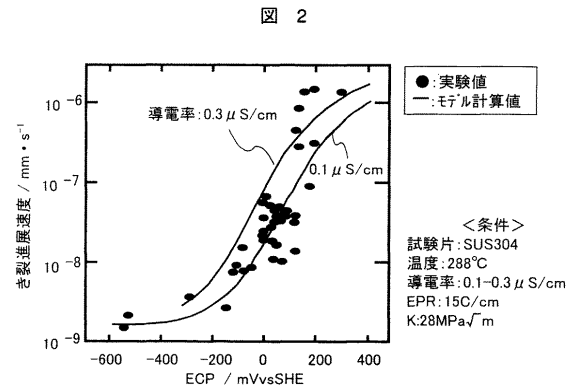
101…原子炉圧力容器、102…タービン、103…復水ろ過脱塩器、104…給水ポンプ、106…給水系配管、108…ボトムドレン配管、110…原子炉冷却水浄化系配管、113…復水器、114…主蒸気配管、116a, 116b…原子炉冷却水再循環系配管、117a, 117b, 117c…水質モニター、118…主蒸気配管線量率モニター、119…水素注入装置、120…水素流量調節弁、122…ヒドラジン注入装置、124a, 124b…腐食電位センサ、125…給水スパーチャ、126…酸素注入装置、128…炉心、130…制御棒駆動装置冷却水系、131…原子炉冷却水再循環系配管サンプライン、202…注入ポンプ、203a, 203b…流量計、205a, 205b…薬液タンク。

30

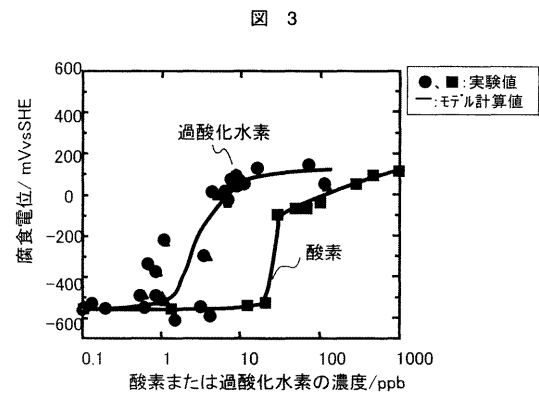
【図 1】



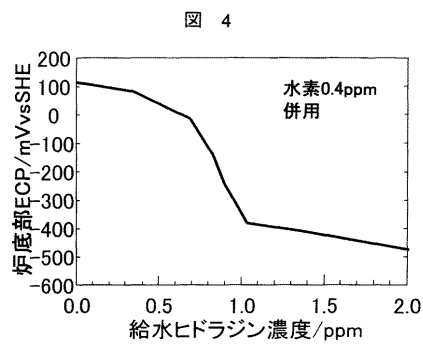
【図 2】



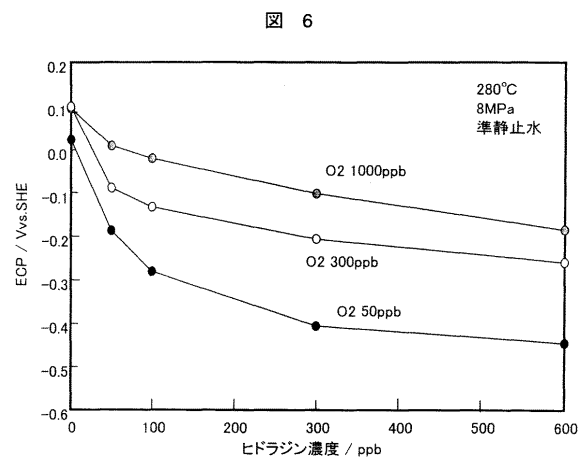
【図 3】



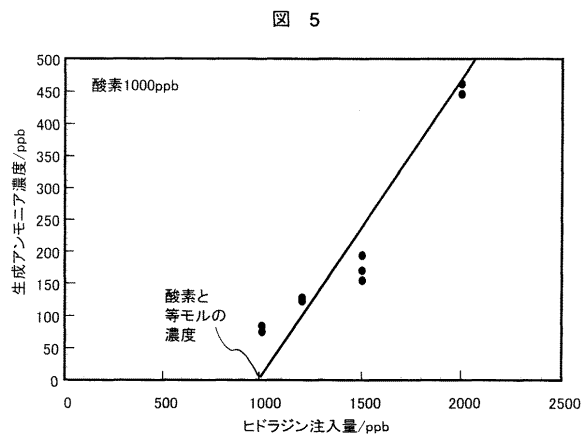
【図 4】



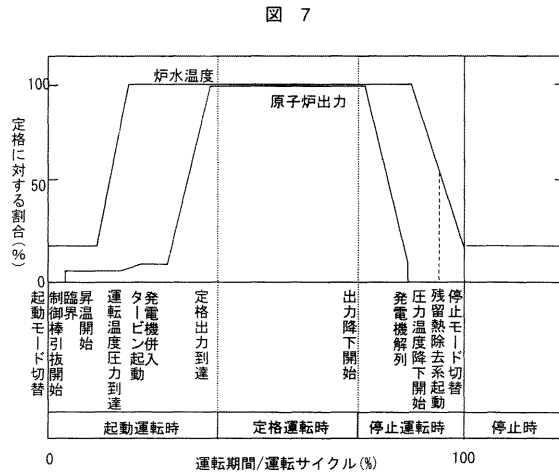
【図 6】



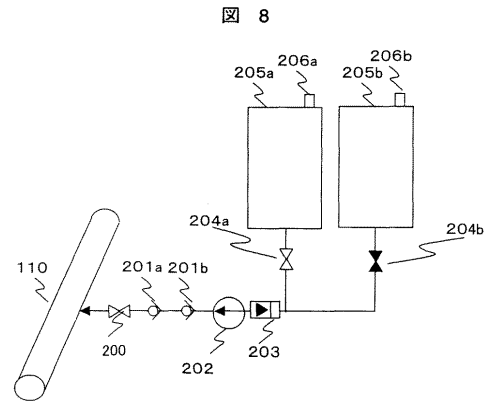
【図 5】



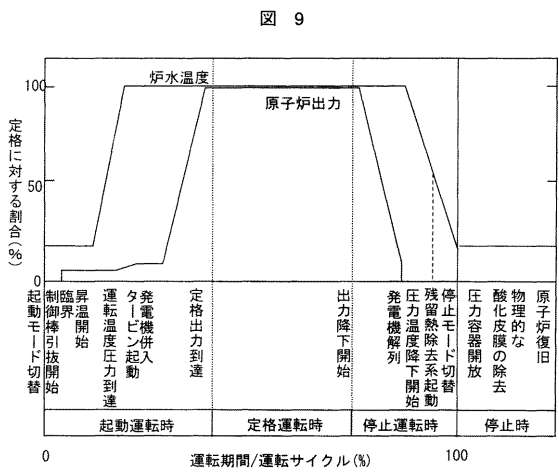
【図 7】



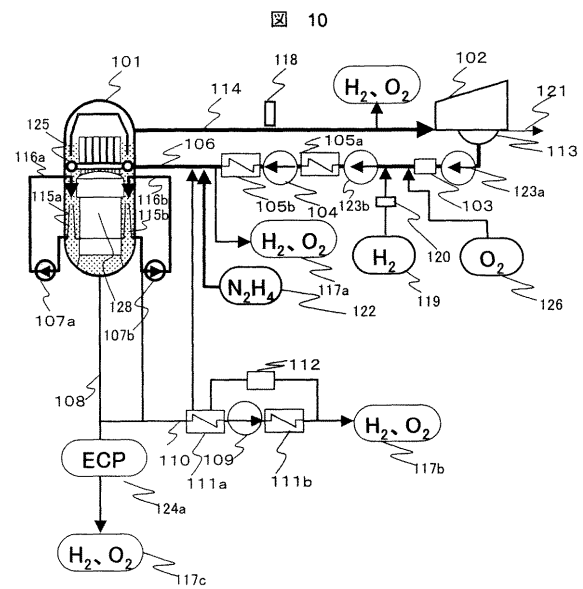
【图 8】



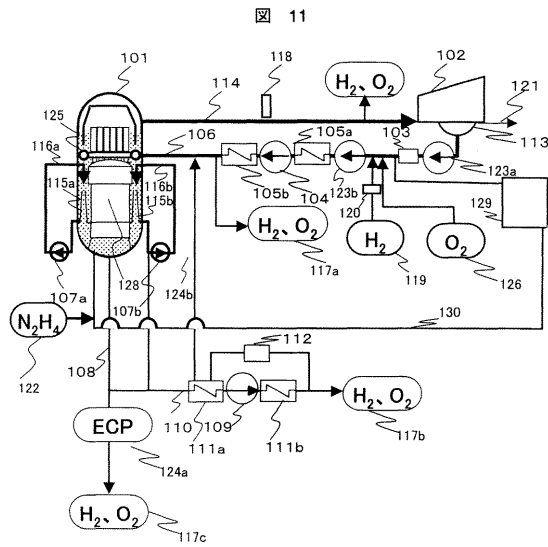
【图 9】



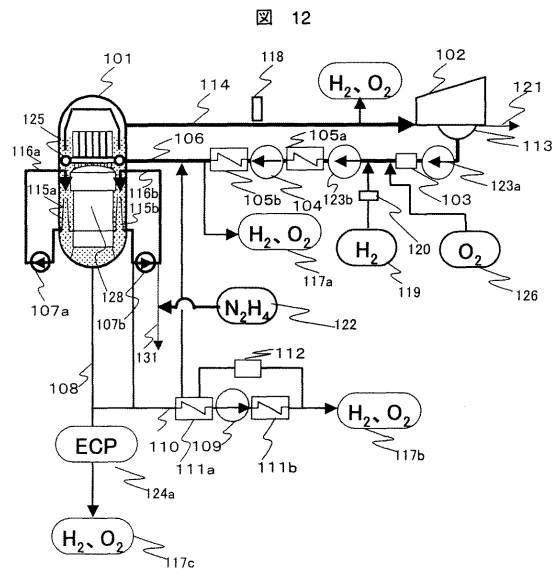
【図 10】



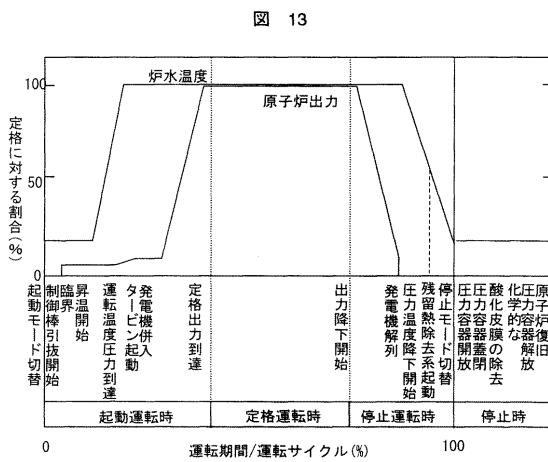
【図 11】



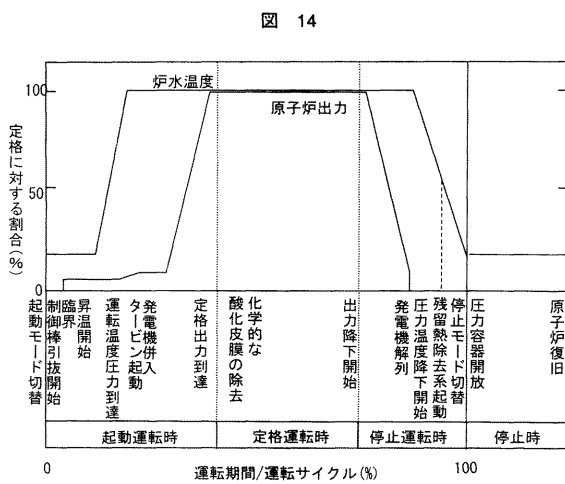
【図 12】



【図 13】



【図 14】



フロントページの続き

- (72)発明者 橘 正彦
茨城県日立市大みか町七丁目2番1号
機開発研究所内
株式会社 日立製作所 電力・電
- (72)発明者 会沢 元浩
茨城県日立市幸町三丁目1番1号
業部内
株式会社 日立製作所 原子力事
- (72)発明者 碓井 直志
茨城県日立市幸町三丁目1番1号
業部内
株式会社 日立製作所 原子力事
- (72)発明者 中村 雅人
茨城県日立市幸町三丁目1番1号
業部内
株式会社 日立製作所 原子力事

審査官 青木 洋平

- (56)参考文献 特開2003-035798 (JP, A)
特開平02-236291 (JP, A)
特開2001-289992 (JP, A)
特開昭54-116595 (JP, A)
特開昭54-082596 (JP, A)
特開平04-343097 (JP, A)
特開2002-131473 (JP, A)
特開平11-084075 (JP, A)
特開平10-319181 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G21D 1/00
G21D 3/08
G21C 19/307