

出國報告（出國類別：實習）

## 沸水式反應器管路內側鈍化處理

服務機關：台灣電力公司第四核能發電廠

姓名職稱：梁天瑞 放射化學股長

派赴國家：日本

出國期間：94年11月27日－94年12月03日

報告日期：94年12月22日

# 行政院及所屬各機關出國報告提要

出國報告名稱：沸水式反應器管路內側鈍化處理

頁數 27 含附件：是 否

出國計畫主辦機關/聯絡人/電話：台灣電力公司

出國人員姓名/服務機關/單位/職稱/電話：

梁天瑞/台灣電力公司第四核能發電廠/放射化學股長/02-24902401 轉 2926

出國類別：1 考察 2 進修 3 研究 4 實習 5 其他

出國期間：94/11/27-94/12/03

出國地區：日本

報告日期：94/12/16

分類號/目

關鍵詞：沸水式反應器、管路鈍化、腐蝕

內容摘要：(二百至三百字)

日本新建之進步型沸水式反應器機組，如柏崎-刈羽電廠(Kashiwazaki-Kariwa NPS)K6/K7 號機、浜岡電廠(Hamaoka NPS)H-5 號機、志賀電廠(Seika NPS)S-2 號機等，在 Startup Test 前，均先對重要管路實施鈍化處理，以大幅降低反應器一次側管路的輻射增建率及輻射強度，故目前上述電廠皆為沸水式核電廠輻射防護績效指標的領先電廠。

本次出國與開創此項技術之日本 Hitachi 與 Toshiba 公司人員直接討論相關技術細節，並分析柏崎刈羽電廠輻射劑量抑減績效，根據實施經驗顯示，約可降低 RWCU 系統整體劑量率達 50% (碳鋼管路) 至 20% (不銹鋼管路)，成效相當顯著。初步評估該項技術可適用於本廠，最佳時機為機組進行反應器流體振動測試 (Reactor Vessel Flow Induced Vibration Test, FIV) 時。但因各廠設計不盡相同，未來仍需視本廠設計進行深入研究規劃。

本文電子檔已傳至出國報告資訊網 (<http://report.gsn.gov.tw>)

# 目次

行政院及所屬各機關出國報告提要	1
目次	2
圖目次	3
表目次	4
第一章 目的	5
第二章 過程	6
第三章 心得	7
3.1. 沸水式電廠輻射劑量來源分析	7
3.1.1. 放射性核種沉積是輻射劑量主要來源	7
3.1.2. Co-60 溶解與沉積機制	9
3.1.2.1. Co-60 自燃料表面溶解機制	9
3.1.2.2. Co 在管路表面沉積機制	11
3.2. Simple is Beauty – 水質管理新趨勢	13
3.2.1. 水質管理新理念 - 降低飼水鐵濃度	14
3.2.2. 降低飼水鐵濃度主要措施 - 管路鈍化	14
3.2.3. 管路鈍化原理	15
3.3. Hitachi 公司管路鈍化技術	18
3.3.1. Nuclear Heatup 階段實施鈍化處理	19
3.3.2. FIV test 階段實施鈍化處理	20
3.3.3. Hitachi 公司管路鈍化實施時機	22
3.3.4. 氧化膜緻密化	22
3.3.5. 管路鈍化有效減少核種沉積	23
3.3.6. 鈍化處理對輻射劑量抑減效果	25
3.4. Toshiba 管路鈍化技術	26
3.4.1. Toshiba 早期注鎳鈍化技術	26
3.4.2. 直接加熱鈍化技術	26
第四章 建議事項	27

# 圖目次

圖 3.1 各種抑減爐水放射性核種沉積策略	8
圖 3.2 Co 在鐵基材料上的溶解機制	10
圖 3.3 不同環境下 CoO 的溶解度是 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的 10 倍	10
圖 3.4 Co 在 NWC 環境下不鏽鋼表面沉積受 Ni 濃度影響	11
圖 3.5 Co 在 NWC 環境下碳鋼表面沉積受 Fe 濃度影響	12
圖 3.6 Co 在 HWC 環境下不鏽鋼表面沉積受 Cr 濃度影響	12
圖 3.7 不同時期電廠抑減幅射增建策略比較	13
圖 3.8 低鐵濃度控制可有效抑減 Co 在不鏽鋼表面沉積	14
圖 3.9 管路鈍化加速氧化膜形成以減少活化產物沉積	15
圖 3.10 鈍化處理可抑減不鏽鋼表面 Co-60 沉積 3 倍	17
圖 3.11 不同鈍化條件對於 Co-60 沉積的抑減效果	18
圖 3.12 Nuclear Heatup 階段實施鈍化處理流程	19
圖 3.13 Nuclear Heatup 階段實施鈍化詳細步驟	20
圖 3.14 FIV test 階段實施鈍化處理流程	21
圖 3.15 FIV test 階段實施鈍化處理詳細流程	21
圖 3.16 Na-型樹脂會於鈍化階段釋放 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 等離子	22
圖 3.17 鈍化處理使氧化膜晶粒更小更緻密	23
圖 3.18 鈍化處理可有效降低核種沉積速率	24
圖 3.19 鈍化處理可大幅降低 RWCU 系統輻射劑量率 2-4 倍	24

## 表 目 次

表 3.1 本廠爐水活化產物主要核種與活度比例	7
表 3.2 本廠營運水質規範與友廠營運實績比較	16
表 3.3 傳統 BWR、ABWR 與友廠大修集體劑量比較	25

# 第一章 目的

日本新建之進步型沸水式反應器機組，如柏崎-刈羽電廠( Kashiwazaki-Kariwa NPS )K6/K7 號機、浜岡電廠( Hamaoka NPS ) H-5 號機、志賀電廠( Seika NPS ) S-2 號機等，在 Startup Test 前，均先對重要管路實施鈍化處理，以大幅降低反應器一次側管路的輻射增建率及輻射強度，故上述電廠皆為目前沸水式核電廠輻射防護績效指標的佼佼者。

由於沸水式核能電廠內各系統及設備的輻射強度、空間輻射劑量率，對運轉及維護工作品質有相當重要影響，因此如何降低輻射強度及劑量率，成為各核能電廠共同努力目標。在沸水式電廠一次系統中，爐水淨化系統( Reactor Water Cleanup System, RWCU )因持續性淨化反應爐水，加上水溫劇烈變化，就成為活化腐蝕產物( active corrosion product )最容易沉積之處，也是管路輻射增建主要來源。

根據友廠經驗，大修期間 RWCU 系統維修工期很短，卻貢獻 12.5 % 的人員集體劑量，是電廠最主要劑量來源<sup>1</sup>。如果能有效抑減 RWCU 系統管路劑量，就能以最低成本獲得降低人員劑量的最大效益，具體發揚 ALARA 精神。

由於核四廠目前尚在建廠期間，若能採取國外電廠的良好經驗，將有助從源頭抑減人員輻射劑量，也符合輻射防護觀念由「劑量管束( Dose constraint )」進化到「射源管束( Source constraint )」的世界先進潮流<sup>2</sup>。

本次出國透過直接與開發 RWCU 管路鈍化技術的日本 Hitachi 公司與 Toshiba 公司技術人員深入討論，並收集實施管路鈍化電廠的營運績效，進一步分析本廠實施的可行性，以提升相關系統的運轉維護作業品質，進而提升核能安全。

---

<sup>1</sup> 根據核二廠近年大修期間劑量統計顯示，檢修 RWCU 系統劑量佔大修全體劑量 12.5%，為所有系統之冠。

<sup>2</sup> ICRP-60 號報告對於輻射防護的重點由傳統抑減下游劑量的 Dose Constraint，改為減少源頭的射源管制( Source Constraint )。

## 第二章 過程

本次參訪行程自 94 年 11 月 27 日（星期日）至 12 月 3 日（星期六）止共 7 日，曾參訪 Hitachi 公司、柏崎刈羽核電廠與 Toshiba 公司。其中與 Toshiba 公司洽談不在原規劃中，係該公司透過 Hitachi 的主任技師 Dr. Motomasa 安排，與該公司技術部長 Dr. Kanai 洽談一天。行程如下：

1. 11/27 往程
2. 11/28-11/29 拜會 Hitachi 公司
3. 11/30 與 Dr. Kanai 洽談 Toshiba 公司管路鈍化技術。
4. 12/01 拜會 Hitachi 公司日立市海岸工廠 (Kaigan Factory)、電力電機開發研究所 (Power & Industrial System R&D Lab.)
5. 12/02 參觀柏崎刈羽核電廠

拜會 Hitachi 公司與柏崎刈羽核電廠行程，曾與 Dr. Motomasa (Chief Engineer, Nuclear Plant Service Engineering Department)、Dr. Motohiro (Senior Engineer, Water Chemistry Preventive Maintenance Engineering Section)、Dr. Makoto (Senior Researcher, Nuclear Chemical Project)、Dr. Hiroo (Senior Engineer, International Project Management Department)、Dr. Kazuhiro (Senior Engineer, Procurement Control and Promotion Group) 等主管討論管路鈍化技術與應用實績。

## 第三章 心得

初步評估管路鈍化確實可行是本次參訪最重要心得。管路鈍化不僅對於降低活化腐蝕產物活度（activated corrosion product, ACP）、抑低人員劑量有顯著績效，且僅需在電廠 Startup 之前的 Nuclear Heating Test 或 FIV Test 階段實施，因此不需變更系統管路與營運程序，對於營運並無顯著衝擊。以下章節分別介紹電廠腐蝕產物生成原因、Hitachi 與 Toshiba 公司管路鈍化技術發展歷程、日本電廠實施管路鈍化後劑量抑減績效、與本廠實施管路鈍化初步建議。

### 3.1. 沸水式電廠輻射劑量肇因分析

#### 3.1.1. 放射性核種沉積是輻射劑量主要來源

核電廠輻射劑量來源甚多，但仍以管路材料經流體腐蝕、爐心中子活化後的活化腐蝕產物（ACP）沉積在各處管路為主要來源。由於管路與設備主要材料均為鐵基鋼材或鎳基不銹鋼，因此活化的放射性核種，主要包括 Cr-51、Mn-54、Mn-56、Fe-55、Fe-59、Co-58、Co-60、Ni-63、Cu-64 與 Zn-65 等。根據本廠 PSAR 分析，這些活化產物雖然產量以 Cr-51 為最大宗，但綜合考量分歧比率與半化期之後，仍以 Co-58、Co-60、Cr-51 最為顯著，如表 3.1。

表 3.1 本廠爐水活化腐蝕產物主要核種與輻射貢獻比例

核種	半化期	最顯著 $\gamma$ -能峰		核種活度比例 (%)	輻射貢獻比例 (%)
		$E_r$ (MeV)	$I_r$ (%)		
Na-24	14.96 h	1.369	100	3.42	16.29
Cr-51	27.70 d	0.32	10	40.72	19.39
Mn-54	312.10 d	0.835	100	0.62	2.95
Mn-56	2.58 h	0.847	98.9	3.09	14.55
Co-58	70.86 d	0.811	99	1.61	7.59
Co-60	5.27 a	1.173	100	3.58	34.10
		1.332	100	3.58	
Fe-59	44.50 d	1.099	56.5	0.23	0.62
Cu-64	12.70 h	1.346	0.5	8.47	0.20
Zn-65	244.26 d	1.116	50.6	1.79	4.31

如果再考慮沉積特性，估計有將近 70%輻射劑量來自 Co-60 影響。因此能否減少 Co-60

沉積在設備與管路表面，就成為輻射劑量抑減最關鍵因素。

Co-60 在系統設備管路沉積量可簡單地以式 3.1 表示：

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \delta C - \lambda \Gamma \quad (3.1)$$

其中，

- $\Gamma$  : Co-60 在系統管路設備沉積量
- $\delta$  : Co-60 沉積速率常數 (deposition rate coefficient)
- $C$  : 系統流體中 Co-60 濃度
- $\lambda$  : Co-60 衰變常數

廠家可以針對減少式 3.1 的各項因子，設計不同的抑減方案。目前各項抑減爐水中 Co-60 等放射性核種沉積策略大致可歸納為圖 3.1：

1. 以化學除污方法 (chemical decontamination) 減少總沉積量，
2. 以飼水加鋅 (Zn injection)、爐水注鎳控制 (Low Fe/High Ni Control)、表面拋光處理 (electrical 或 mechanical polishing)、增加溶氧 (air oxidation treatment) 等方法降低沉積速率，
3. 以使用低鈷材料 (low cobalt material)、爐水注鎳控制 (Low Fe/High Ni Control)、增加 RWCU 容量等方法抑減 Co-60 濃度。

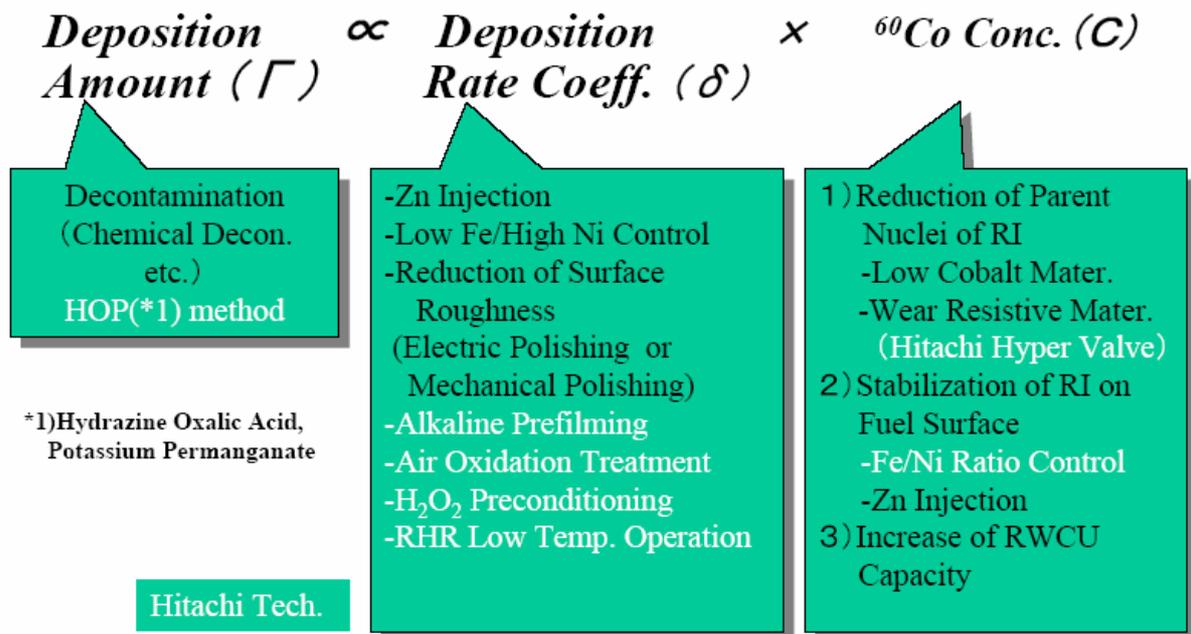


圖 3.1 各種抑減爐水放射性核種沉積策略

另一方面隨著技術進步，不同時期建造的沸水式電廠對於水質改善有不同重點，例如 70 年代興建的早期電廠，如由於技術不足，爐水中高銹垢（CRUD）<sup>3</sup>含量導致輻射劑量居高不下。

但在 80 年代電廠普遍採用耐蝕與低鈷材料、冷凝水淨化系統加裝前置過濾器（Prefilter）、增加 RWCU 容量（設計基準由 1% 提升至 2%，日本電廠最高甚至設計為 5%）、飼水加鋅、爐水注鎳控制、改善爐內元件、強化系統除污等努力後，將飼水中 Fe 濃度控制在 0.3-0.5 ppb，可以大幅抑減輻射劑量。本公司各友廠近年也積極改善水質，對於抑減輻射劑量也有顯著績效<sup>4</sup>。

### 3.1.2. Co-60 溶解與沉積機制

Fe、Co、Ni 同屬第一週期過渡元素，在自然界中經常共生，又因其化學活性相當接近，所以在電廠設備管路最常應用的鐵基材料（碳鋼、不銹鋼）中通常含有大量 Co、Ni 雜質。當系統流體腐蝕管路後，通常會由飼水系統挾帶大量 Co、Ni 雜質，經反應器中子活化後，即產生大量 Co-60 與 Co-58 等放射性核種。

既然 Co-60 是造成核電廠管路輻射增建主要核種，也就成為輻射劑量抑減的首要目標，有必要了解其溶解與沉積的遷移行為，並發展相應的抑減策略。

#### 3.1.2.1. Co-60 自燃料表面溶解機制

圖 3.2 解釋 Co-60 在燃料表面沉積機制。鐵基材質表面通常會形成一層氧化膜，防止下層基材繼續腐蝕。但氧化膜的成分、厚薄、緻密程度隨環境而改變。Co 在 BWR 電廠環境下會在鐵基材料表面形成難溶的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ （呈現尖晶石 spinel 結構）與易溶的 CoO 兩種。而鐵會形成幾乎不溶的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

圖 3.3 比較  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  與 CoO 在不同 pH 環境下的溶解度，顯然在 BWR 偏酸性環境中，CoO 的溶解度約為  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的 10 倍以上。因此，控制 Co 的溶解/沉積機制，就成為控制 BWR 水質的重要手段。

控制 Co 的溶解/沉積機制有兩種思考面向：

1. 盡量維持高鐵/低鎳（High Fe / Low Ni Control），通常  $[\text{Fe}/\text{Ni}] > 2$ 。透過注鐵手段，達成減少 CoO 自燃料表面溶解的目的，這也是 80-90 年代風行一時的控制技術。

理論上，如果能減少 CoO 自燃料表面溶解，當然就能減少全系統 Co-60 溶解。

<sup>3</sup> CRUD 正式名稱爲 Chalk River Unidentified Deposition。

<sup>4</sup> Toshiba Co. (2005), *Experiences with Water Chemistry of Toshiba's ABWR*, presentation documents.

但這種技術也像兩面刃一樣，同時也加速全系統 CoO 的沉積，結果反而是增加管路 Co 的沉積。

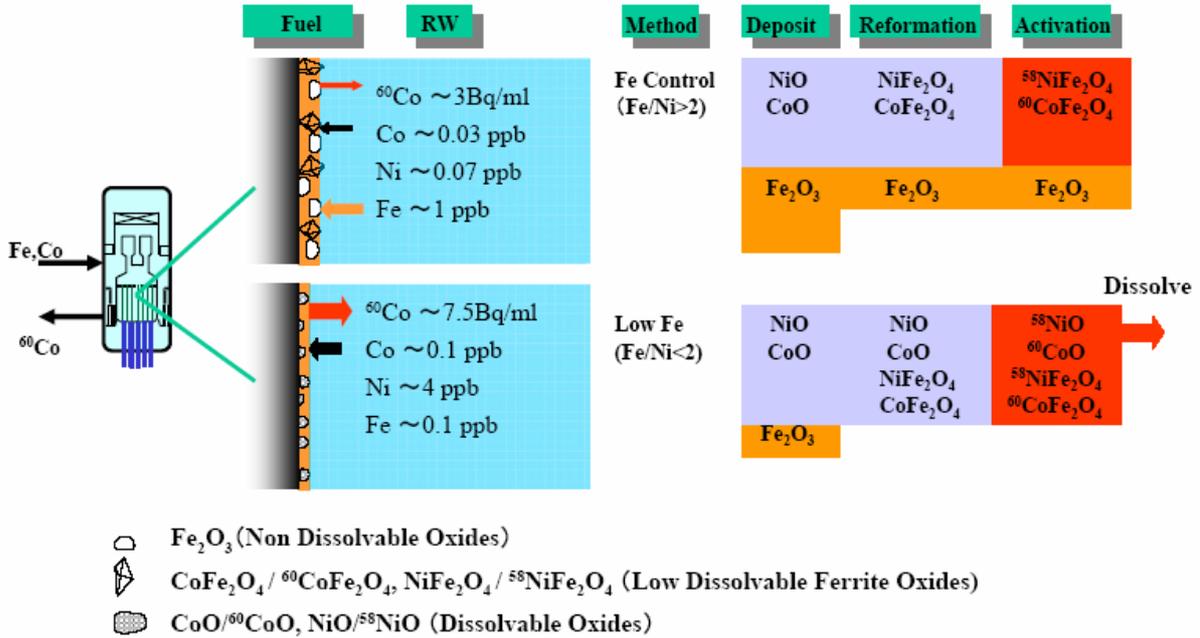


圖 3.2 Co 在鐵基材料上的溶解機制

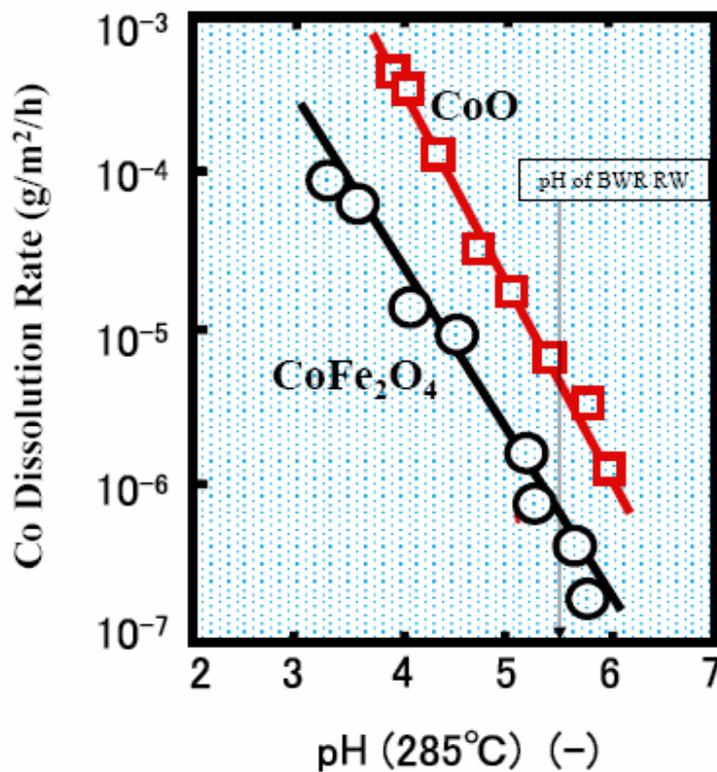


圖 3.3 不同環境下 CoO 的溶解度是 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 10 倍

2. 另一種思維恰好相反，盡量維持低鐵濃度（Low Fe Control），通常 $[Fe/Ni] < 2$ 。如此一來，的確會加速 CoO 自燃料表面溶解，導致爐水 Co-60 濃度升高，但是這些可溶的 CoO 很容易被 RWCU 所移除。在日本，許多電廠甚至在 RWCU 系統加裝中空纖維前置過濾器來移除  $CoFe_2O_4$ 。

這種技術最大優點就是只需要盡可能保持水質純淨，透過 RWCU 系統清除 Co-60。的確，在例行營運期間可能導致輻射劑量率較高，但比起在大修期間可以減少的人員劑量，利弊得失非常明顯。由於系統維持水質純淨遠比應付「頭痛醫頭、腳痛醫腳」的添加各種離子要來得單純而可靠，所以新世代 BWR 水質營運策略已明確朝向「超低 Fe 濃度控制（Ultra Low Fe Control）」發展。

### 3.1.2.2. Co 在管路表面沉積機制

Co-60 在系統設備或管路沉積機制，視設備材質與水質化學而異。如圖 3.4 – 圖 3.6 所示。由於不鏽鋼含有相當份量的 Cr 與 Ni，所以表層氧化膜除鐵基的  $\alpha-Fe_2O_3$  之外，還有  $Ni_xFe_{3-x}O_4$  與  $Cr_xFe_{3-x}O_4$  等成分。又因為 Fe、Co、Ni、Cr 化學性質都很接近，共同離子效應與共陳基效應就成為影響 Co 的沉積行為最重要的因素。

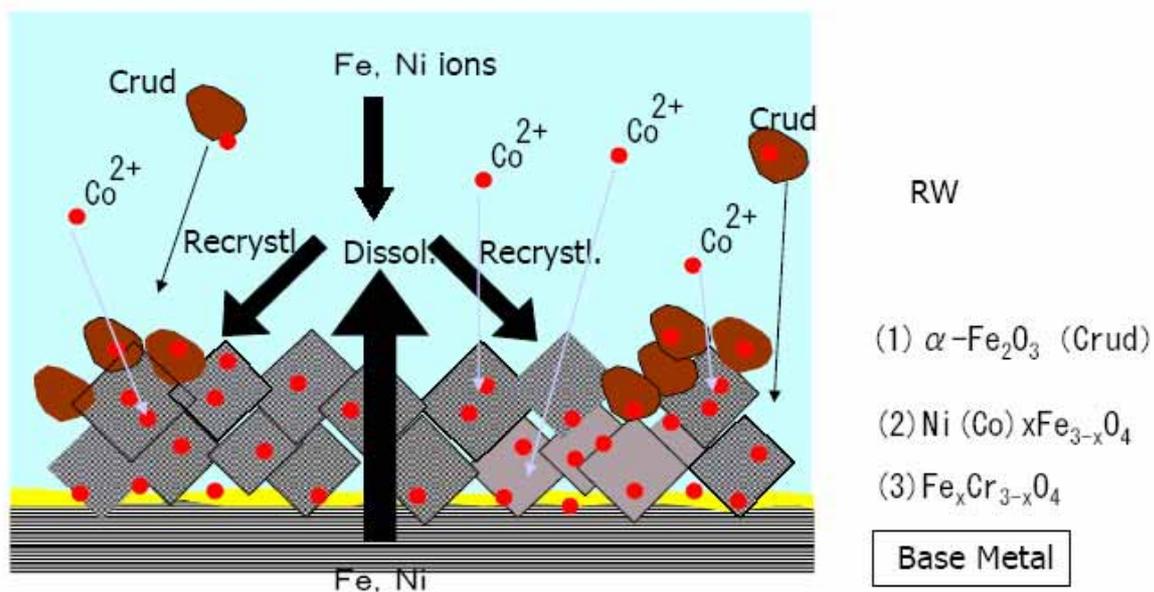


圖 3.4 Co 在 NWC 環境下不鏽鋼表面沉積受 Ni 濃度影響

例如，在正常水化學（Normal water Chemistry, NWC）環境下，Co 會與不鏽鋼表面溶解析出的 Ni、Fe 形成  $NiCo_xFe_{3-x}O_4$  共沉，而 Cr 則以  $Fe_xCr_{3-x}O_4$  形式析出。Ni/Co 會彼此競爭與 Fe 形成  $M_xFe_{3-x}O_4$  沉澱。所以當環境中  $[Ni^{2+}]$  濃度夠高，就因共同離子效應而阻止  $CoFe_2O_4$  的形成，達到減少 Co-60 在管路沉積的目的。

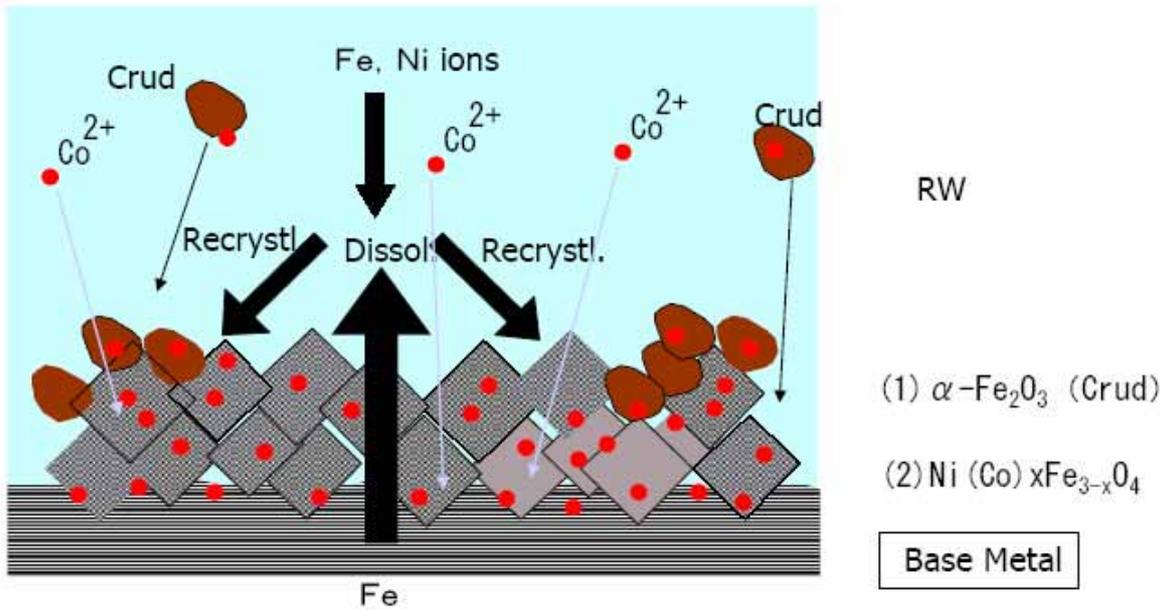


圖 3.5 Co 在 NWC 環境下碳鋼表面沉積受 Fe 濃度影響

另一方面，Co 在碳鋼表面的沉積機制就簡單得多，由於碳鋼中 Ni、Cr 含量比不鏽鋼要低得多，表面溶解主要只有 $[\text{Fe}^{2+}]$ 離子，所以傳統的高鎳/低鐵控制在此並不可行。

相反地，如果能在材料先表面形成一層足夠緻密的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  氧化膜，隔絕基底材質腐蝕，就能有效減少 $[\text{Fe}^{2+}]$ 、 $[\text{Co}^{2+}]$ 等離子溶離，也間接阻止 Co-60 沉積。

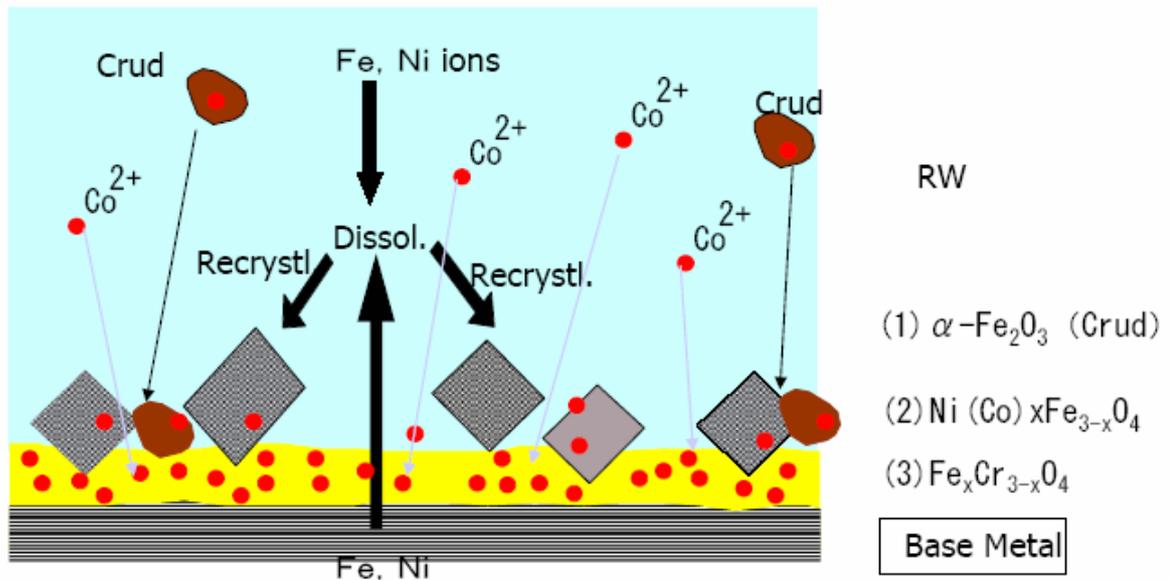


圖 3.6 Co 在 HWC 環境下不鏽鋼表面沉積受 Cr 濃度影響

如果實施加氫水化學 (HWC)，系統環境會由氧化轉變為還原態，此時 Co 在不銹鋼表面主要沉積物由  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  轉換為  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ，而後者沉積速率大於前者，導致 HWC 電廠的輻射劑量大於 NWC 電廠。

### 3.2. Simple is Beauty – 水質管理新趨勢

早期製造的反應器受限於材料技術，許多設備或管路常發生各種形式腐蝕，如沿晶應力腐蝕龜裂 (Intergranular stress corrosion cracking, IGSCC)、管路沖蝕或均勻腐蝕等，往往造成系統重大損失。

當時因應之道，就是在爐水裡注入各種離子，如加氫水化學 (Hydrogen chemistry)、飼水注鋅 (Zinc injection)、貴金屬水化學 (Noble metal chemistry)、爐水注鎳控制 (Low Fe/High Ni Control) 等，用以預防或減緩各種形式腐蝕。

然而，「系統越複雜就越難掌控」是不變的真理。以加氫水化學為例，注氫對某些機組 SCC 腐蝕有顯著改善，但也有機組看不出明顯效果，但增加系統輻射劑量卻是確定的後果，如 3.1.2.2.所述。飼水注鋅、貴金屬水化學等雖然可以抑制輻射增建或延緩 SCC 發展，所費卻相當昂貴，也增加系統不可預測風險。

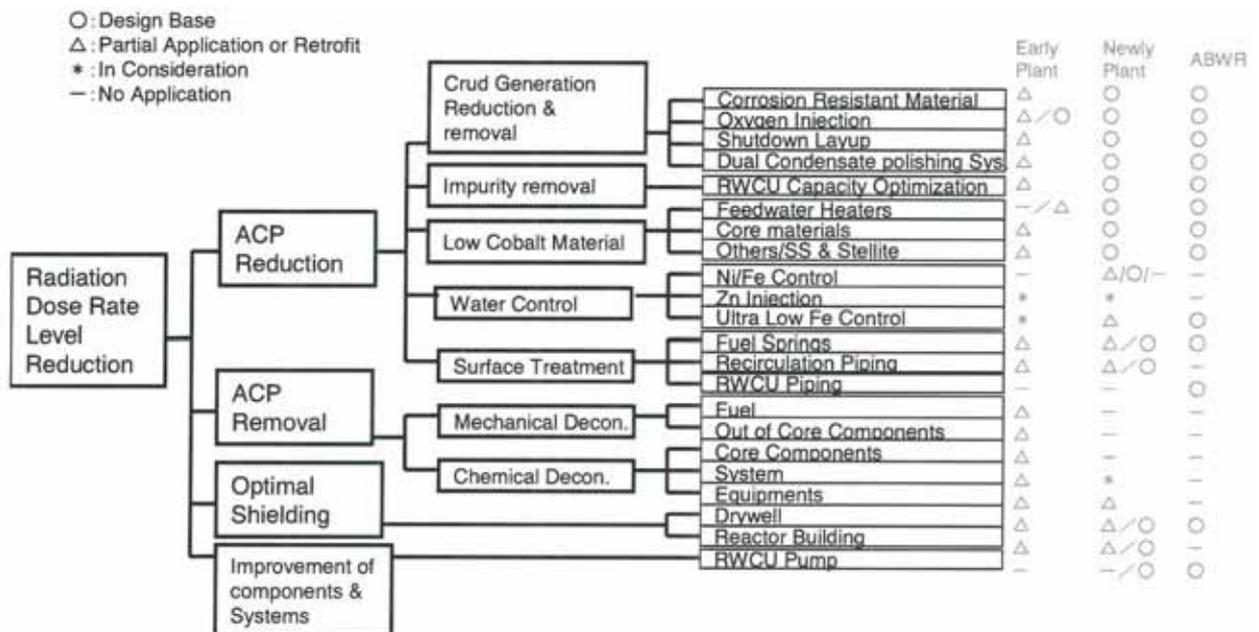


圖 3.7 不同時期電廠抑減輻射增建策略比較

因此，90 年代的 ABWR 的水質管理的理念重回樸素傳統：把防止應力腐蝕龜裂的重點放在材料改善方面；水質管理重點則回歸「越簡單越好」。圖 3.7 分析各時期可行的輻射劑量抑減措施，ABWR 已經放棄傳統的飼水加鋅與爐水注鎳控制，也暫不考慮添加氫或貴金屬。根據 Simple is Beauty 的簡約原則，ABWR 除特別強調改良設備材質之外，就以降低飼水 Fe 濃度作為抑減管路輻射增建最重要手段。

### 3.2.1. 水質管理新理念 - 降低飼水鐵濃度

圖 3.8 分析不同[Fe]濃度控制對於抑制 Co 沉積的成效。式 3.1 中的 Co-60 沉積速率常數 (deposition rate coefficient),  $\delta = k/\sqrt{t}$ 。非常明顯的，當低鐵濃度控制 (Low Fe Control) 對於 Co-60 在不鏽鋼表面沉積的抑制效果遠優於一般低鐵/高鎳控制 (Low Fe/High Ni Control)，短期沉積速率相差約 2-4 倍。另一方面，Co 在不鏽鋼表面的沉積速率仍然遠低於碳鋼，相差可達數倍。如非曾發生多起 SCC 案例，不鏽鋼仍是較佳材料。

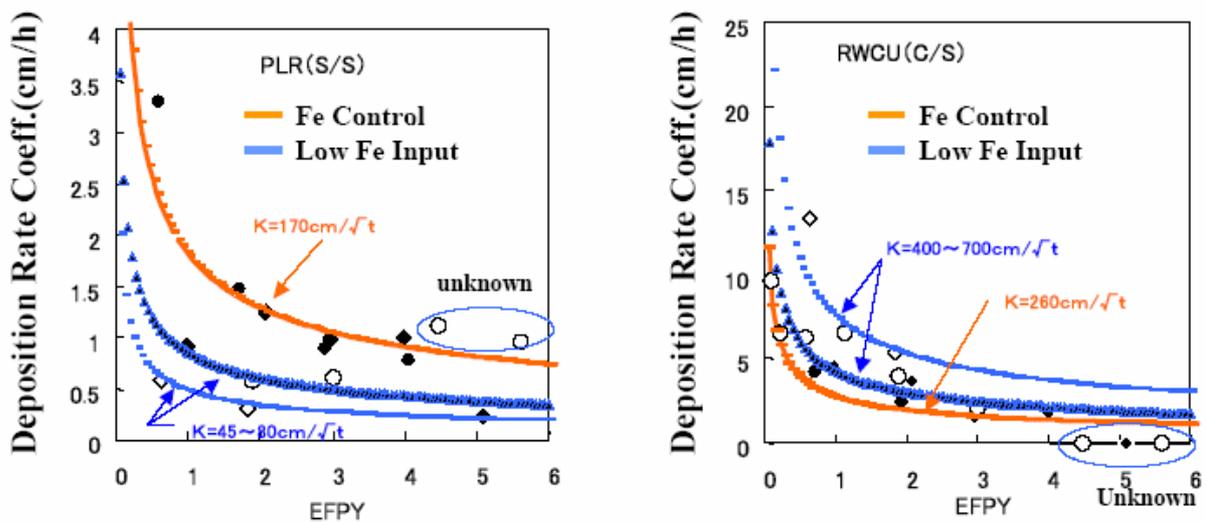


圖 3.8 低鐵濃度控制可有效抑減 Co 在不鏽鋼表面沉積

### 3.2.2. 降低飼水鐵濃度主要措施 - 管路鈍化

ABWR 電廠改善水質最重要目標，就是積極把飼水[Fe]濃度降低至低於 **0.1 ppb**，達到「超低鐵濃度控制」目的。如前述，只要減少飼水中 Fe 濃度，就能降低難溶的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  形成與沉積，雖然會增加可溶的  $\text{CoO}$  析出，卻能透過冷凝水淨化系統 (Condensate polishing system) 與 RWCU 系統移除，對於人員劑量的主要源項 - 大修作業而言，有正面績效。

分析圖 3.7 各項輻射抑減措施：採用低鈷材料、增加 RWCU 容量、冷凝水淨化系統增設 Prefilter 等均已納入本廠標準設計，而本廠飼水 Fe 濃度營運目標約為 0.25 ppb<sup>5</sup>，各友廠營運實績平均為 1.4 ppb<sup>6</sup>，如表 3.2 所列。顯然現有設計可能無法達成前述飼水 Fe 濃度低於 0.1 ppb 目標。因此 RWCU 管路鈍化（piping passivation）已成為現階段能有效降低 Fe 濃度最可行的方案。

### 3.2.3. 管路鈍化原理

電廠鐵基管路與設備在營運期間原本就會在表面形成氧化膜，氧化膜的成長速率取決於系統腐蝕/沉積環境因子，如材料特性、系統含氧濃度、酸鹼度等。由於 BWR 電廠目前水質管理首重降低溶氧濃度，使得形成足夠厚度的穩定氧化膜可能需要長達數年之久。但在這段時間內早有大量 Co-60 沉積，造成系統輻射劑量居高不下。

所謂管路鈍化，就是在系統營運前以物理或化學方法加速氧化膜形成，以增加設備耐蝕能力並減少活化產物沉積，如圖 3.9 所示。

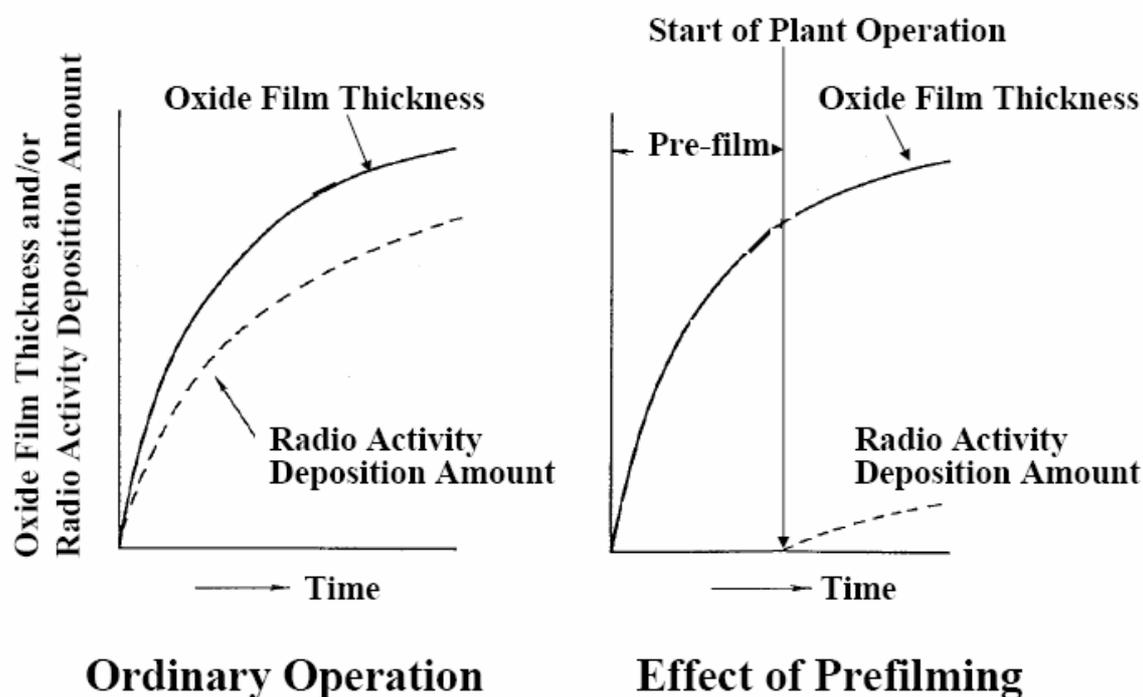


圖 3.9 管路鈍化加速氧化膜形成以減少活化產物沉積

<sup>5</sup> GE Company (1997), *Plant Working Fluids Requirements*, 3113-0A23-1100.

<sup>6</sup> 根據核發處核化課「營運趨勢及同業比較」最近一期 EOC 統計資料數據平均。核一廠 1、2 機分別為 1.67 ppb、1.60 ppb；核二廠 1、2 號機則為 0.98 ppb、1.35 ppb。

表 3.2 本廠營運水質規範與友廠營運實績比較

項目	Operating Target	Design Limit	Fuel Warranty	EPRI 2000 Action Level I	EPRI 1986 Action Level I	友廠營運 平均實績
RW < 200 °F						
Total Fe	< 10.0	20.0	-	-	-	
Total Cu	< 0.5	1.0	-	-	-	
All Other Metal	< 4.5	9.0	-	-	-	
RW ≥ 200 °F						
Total Fe	< 2.5	20.0	-	-	-	
Total Cu	< 0.25	1.0	-	-	-	
All Other Metal	< 0.25	9.0	-	-	-	
FW @ Power Operation						
Total Fe	< 0.25	1.0	0.5	5.0 <sup>7</sup>	5.0	1.40
Total Cu	< 0.005	0.01	0.02	0.2	0.5	
Total Zn	-	-	0.5	-	-	
All Other Metal	< 0.05	0.1	-	-	-	

<sup>7</sup> EPRI-2000 對於 [Fe] 雖然在 Action Level I 仍維持 5.0 ppb 建議值，但建議營運時最好能維持在 1.0 ± 0.5 ppb。但日本電廠並不滿足現狀，仍朝 0.1 ppb 的超低鐵濃度目標邁進。

管路鈍化可以減緩腐蝕與活化產物沉積，符合降低鐵濃度的水質管理趨勢。這種概念早在 1986 年版的 *EPRI BWR 水化學指引* 就曾強調其效能。在實驗室中，經過鈍化處理的 304 不鏽鋼試樣在 NWC 狀況下，Co-60 沉積率僅為未處理試樣的 1/3<sup>8</sup>，如圖 3.10 所示。但隨著屢屢發現 IGSCC 現象，已逐步採用碳鋼汰換 304 不鏽鋼。

目前日本 Hitachi 與 Toshiba 公司根據前述理念，各自發展不同的管路鈍化技術，本次參訪心得簡介如下：

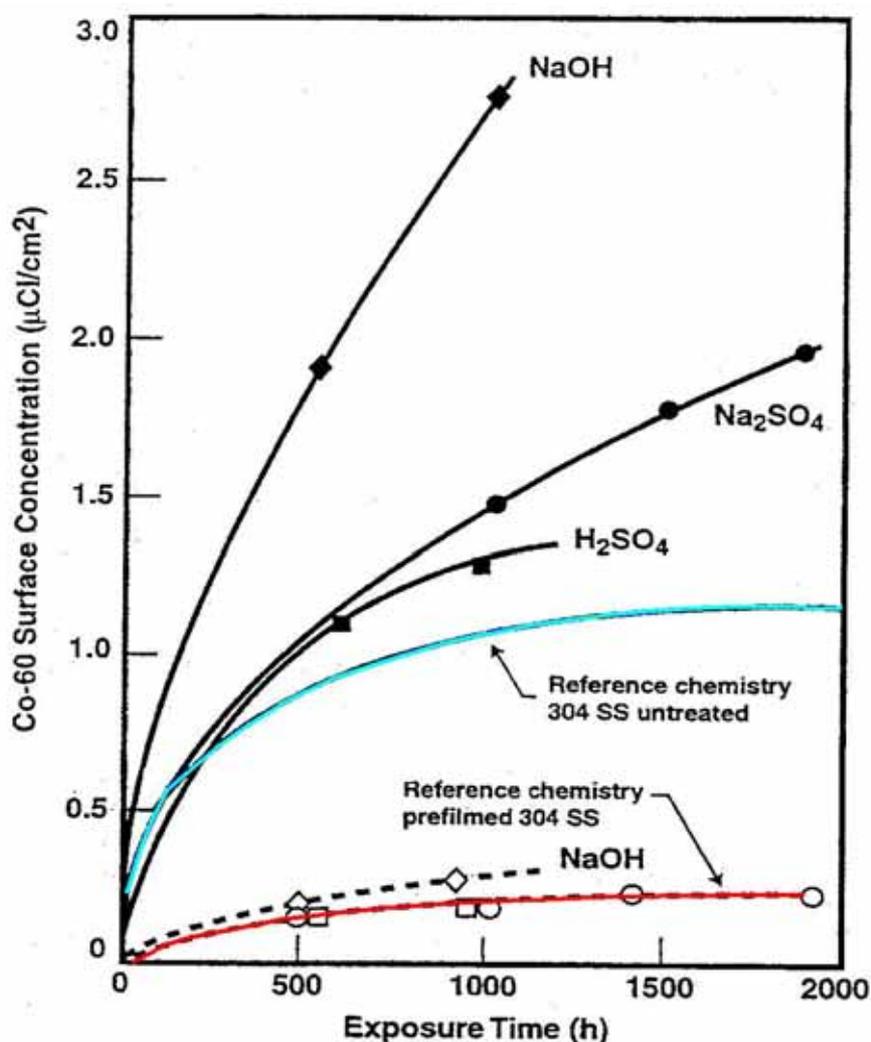


圖 3.10 鈍化處理可抑減不鏽鋼表面 Co-60 沉積 3 倍

<sup>8</sup> Electric Power Research Institute (1986), *BWR Normal Water Chemistry Guidelines: 1986 Revision*, EPRI NP-4946-SR.文中引用 C. C. Lin (1986), *BWR Cobalt Deposition Studies*, EPRI NP-4236 報告。

### 3.3. Hitachi 公司管路鈍化技術

Hitachi 公司開發的管路鈍化改良自工業界常用的鹼洗鈍化技術。溫度、溶氧量與酸鹼控制就成爲關鍵因素。高溫、富氧的弱鹼性環境，有助於在鐵基材質表面迅速形成緻密氧化膜，既保護基底金屬溶離，也防止 Co-60 沉積。圖 3.11 分析不同鈍化條件下對抑制 Co-60 沉積的效果。經過鈍化處理的不鏽鋼試片，可以把 Co-60 的沉積降低到未處理的 1/4。不過 Hitachi 人員也強調這是實驗室結果，在電廠實際應用時約可降低 1/3 的輻射劑量。

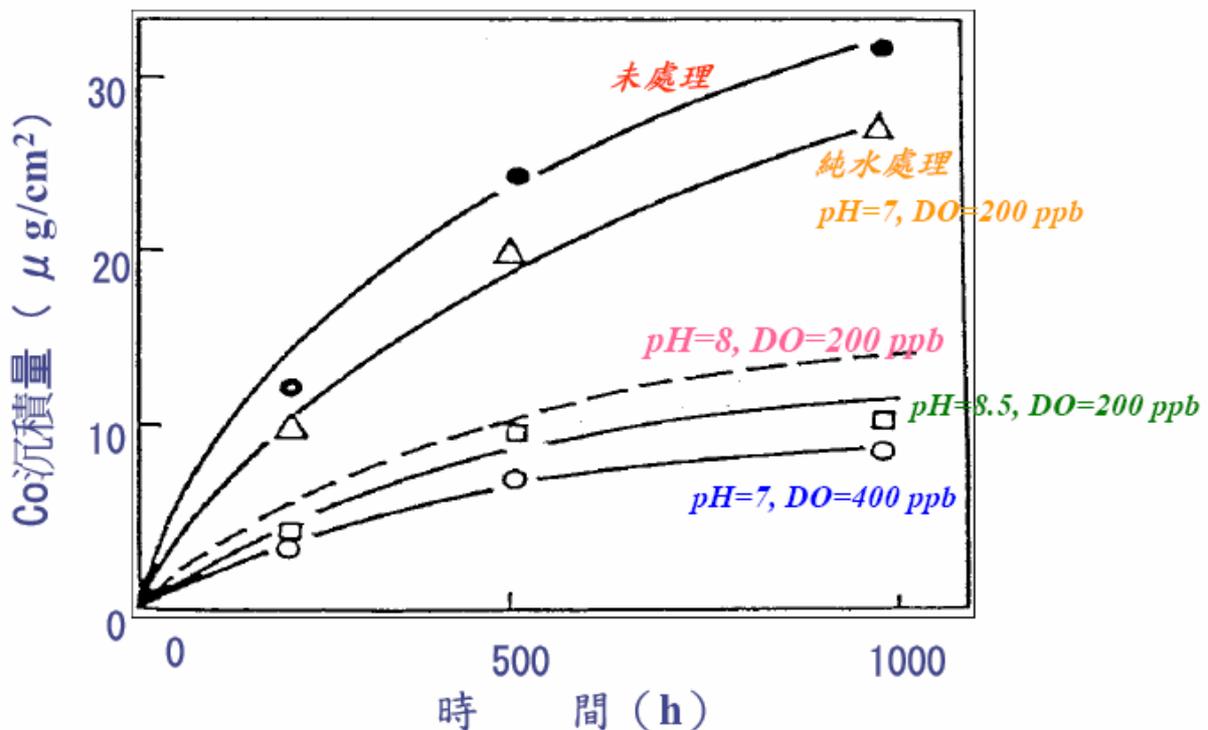


圖 3.11 不同鈍化條件對於 Co-60 沉積的抑減效果

如前述，Hitachi 的管路鈍化改良自鹼洗鈍化技術，需在高溫、富氧的弱鹼性環境中實施，與 BWR 電廠營運中的貧氧、微酸環境大不相同。所以管路鈍化無法在電廠正常營運時實施。

根據 Hitachi 經驗：新建電廠可在 Nuclear heatup 或 FIV test 階段實施；現有電廠可在除污後啓動階段實施；在熱源部分，反應器與 RIP 運轉就可提供足夠高溫環境；在酸鹼度控制方面，僅需將 RWCU 系統現有的 H-form 樹脂改爲 Na-form 樹脂即可將爐水調

控在 pH 8 – 8.5；溶氧濃度則自 100 ppb（Heatup 階段實施）到 500-800 ppb（FIV test 階段實施）。

### 3.3.1. Nuclear Heatup 階段實施鈍化處理

圖 3.12 顯示 Nuclear Heatup 階段實施 RWCU 鈍化處理管路流程。與 RWCU 正常運轉模式一樣，只是把 Filter Demineralizer 的 A 串改成 Na-form 樹脂，B 串仍維持 H-form 樹脂，用以調節爐水 pH 值。

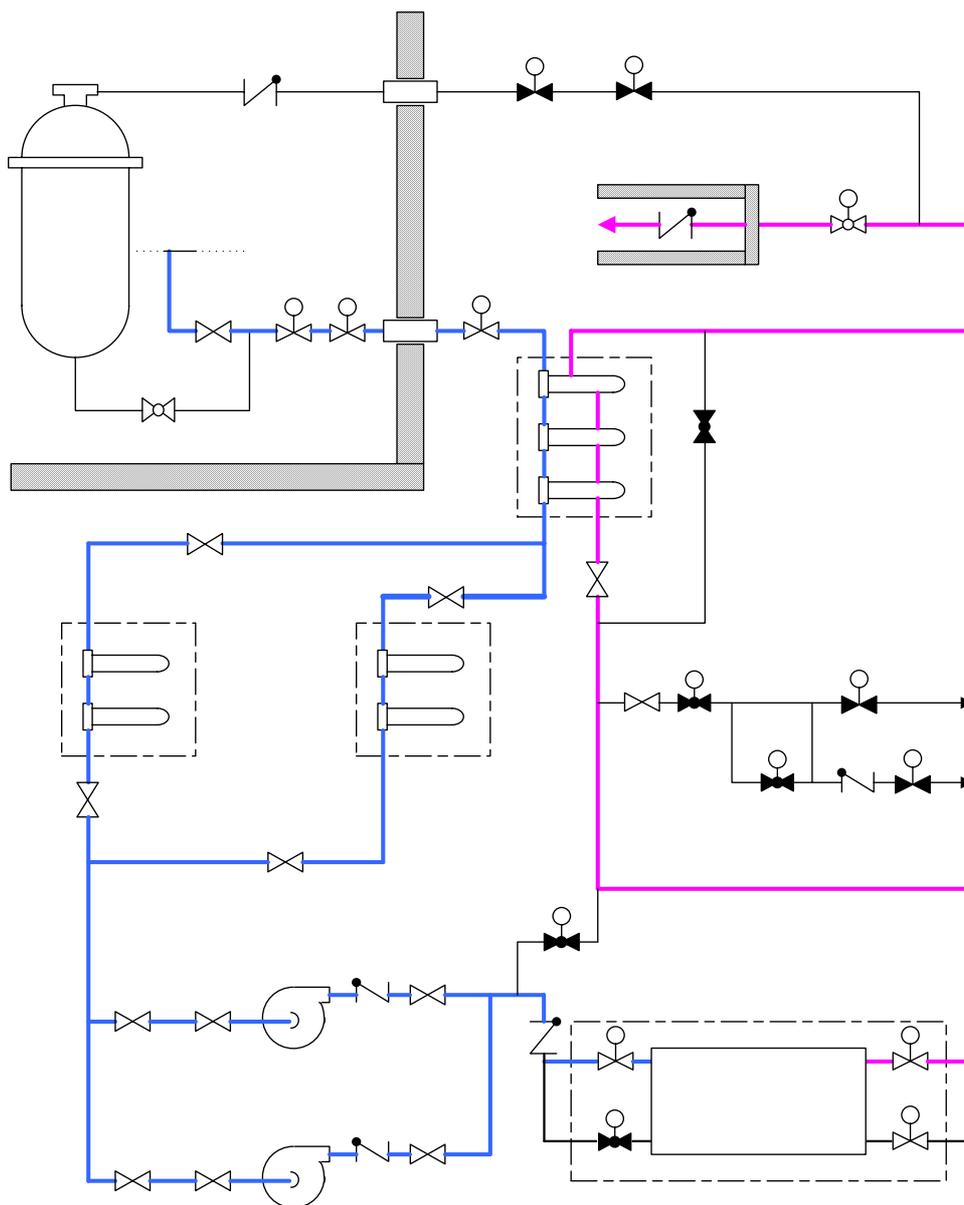
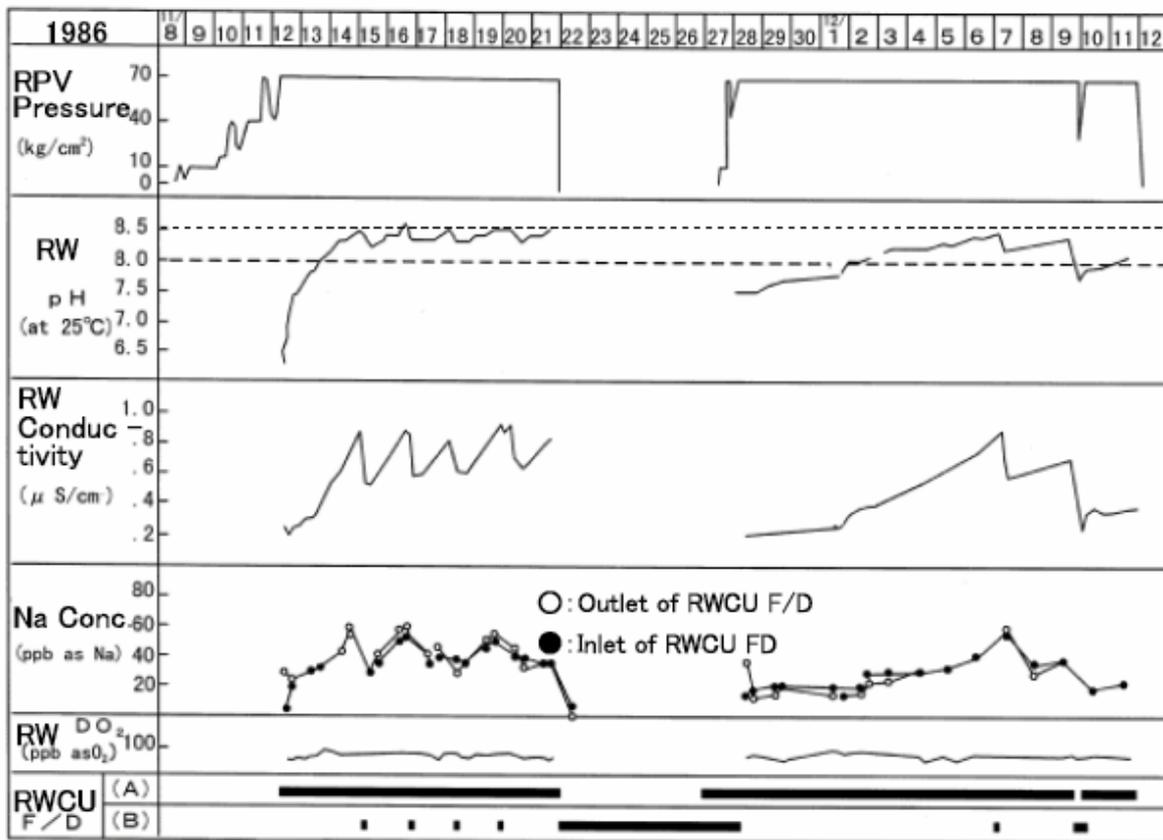


圖 3.12 Nuclear Heatup 階段實施鈍化處理流程

實施條件：當系統昇溫至 280 °C、溶氧需在 100 ppb 以上、pH 控制在 8 - 8.5 之間實施，時間以持續 380 小時（17 天）以上為宜，詳細步驟如圖 3.13 所示。以本廠 Heatup

階段規畫 19 日，應有充份時間完成，不致衝擊建廠時程。



RWCU A/D(A) : Na adsorbed cation resin was precoated

圖 3.13 Nuclear Heatup 階段實施鈍化詳細步驟

### 3.3.2. FIV test 階段實施鈍化處理

另一個實施鈍化處理的理想時機是在進行 FIV test 階段。此時 RIP 因持續運轉而產生高溫。目前 GE 規劃<sup>9</sup> 中的 FIV test 條件是溫度超過 160 °C，但鈍化處理的建議溫度是 200 – 220 °C，有必要適度提高。圖 3.14、圖 3.15 分別顯示 FIV test 階段實施鈍化處理的流程與詳細步驟。

FIV test 階段實施鈍化條件：溫度以 200 – 220 °C、溶氧約在 500 ppb 以上、pH 仍保持在 8.0 – 8.5，時間至少需超過 80 小時。由於本廠 FIV test 並未限定時間，因此對於 Pre-OP test 時程衝擊也極有限。

<sup>9</sup> GE Company (2002), *Nuclear Islands System Preoperational Test Specification*, 31113-0A93-1001.

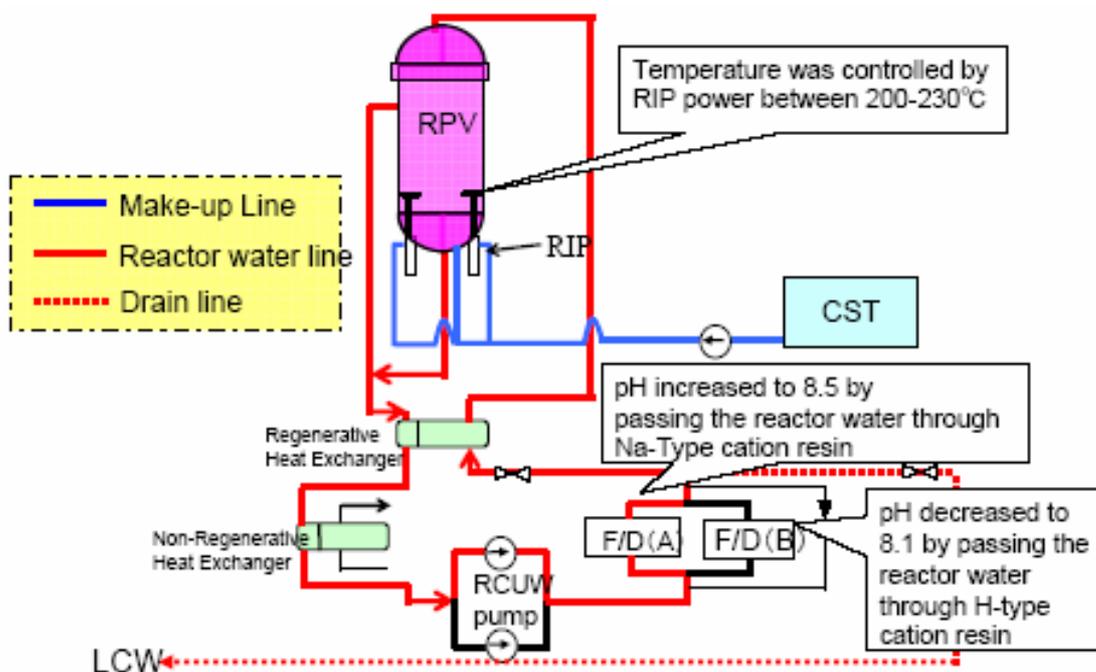


圖 3.14 FIV test 階段實施鈍化處理流程

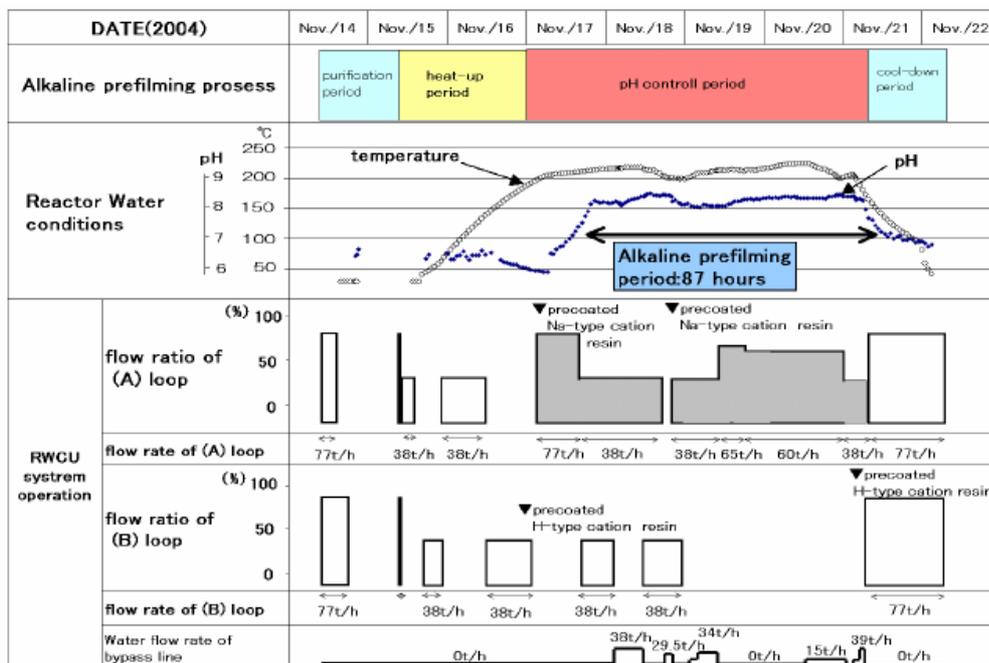


圖 3.15 FIV test 階段實施鈍化處理詳細流程

如同 Nuclear heatup 階段鈍化流程一樣，酸鹼度由 Na-型與 H-型樹脂調控，系統由 CST 提供富氧爐水，處理完成後廢棄樹脂直接 dump 至廢料系統。

### 3.3.3. Hitachi 公司管路鈍化實施時機

比較以上兩種鈍化程序，純就時間需求而言，因 FIV test 階段實施僅需持續 80 小時，較符合本廠需求。更重要的是，在此時實施，因尚未裝填燃料，不會有活化產物沉積，可以生成完全不含放射性核種的氧化保護膜，有利於日後除污程序。

此外，由於 Na-型樹脂作用會釋出  $\text{NH}_4^+$  與  $\text{SO}_4^{2-}$  等離子，如圖 3.16，尤以後者對於爐心組件（Inconel 合金）或有腐蝕之虞（但實際狀況均未影響燃料完整性），較不適宜在 Nuclear Heatup 階段實施。

根據日本電廠實施經驗，早期電廠皆於 Nuclear Heatup 階段實施，目前都已改採 FIV test 階段實施，考量本廠情況，建議仍在 FIV 階段實施。

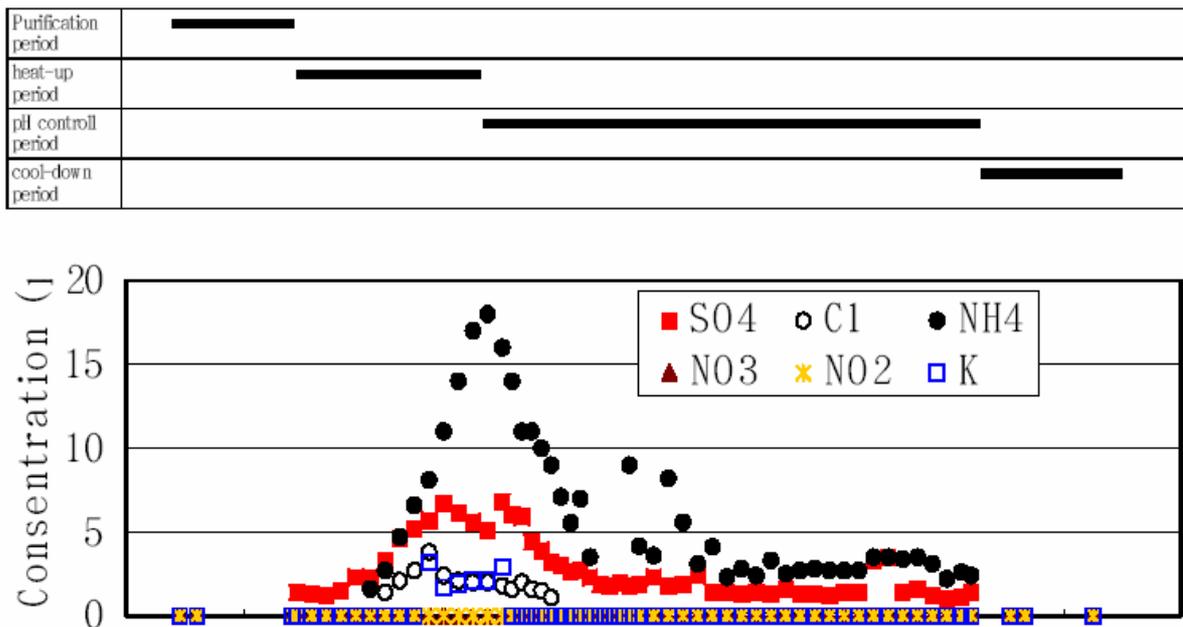


圖 3.16 Na-型樹脂會於鈍化階段釋放  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等離子

### 3.3.4. 氧化膜緻密化

如前述，管路鈍化主要作用在基材表面形成較緻密、較厚實的氧化膜，以保護基材

金屬離子溶離，也防止放射性活化產物沉積<sup>10,11</sup>。圖 3.17 透過 SEM 影像<sup>12</sup>分析經鈍化處理與否的碳鋼試片表面氧化膜成長情形，顯示經鈍化處理的晶粒較小，的確達到氧化層緻密的效果。而氧化膜成長及緻密性與成長速度息息相關，所以管路鈍化必須持續在高溫環境一段適當時間。

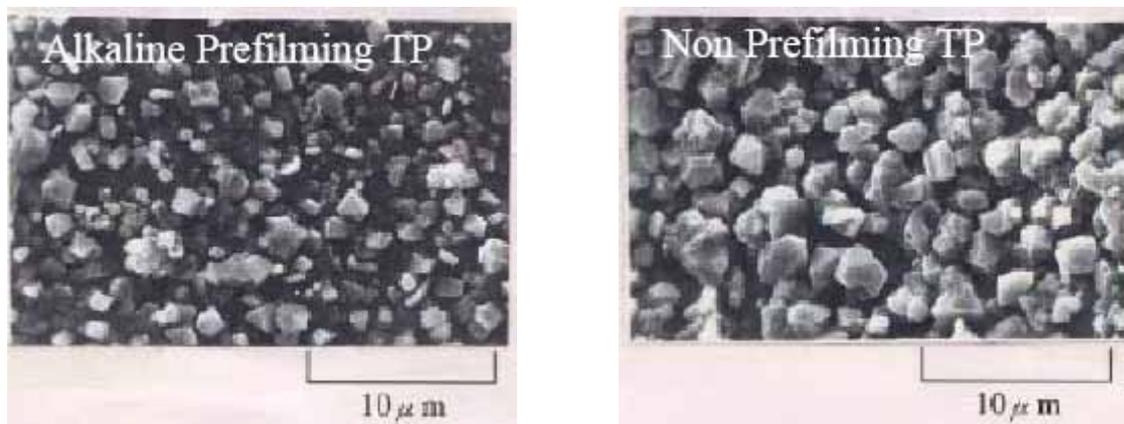


圖 3.17 鈍化處理使氧化膜晶粒更小更緻密

圖 3.18 分別說明碳鋼與不鏽鋼管路後鈍化對可有效抑減核種沉積，歸納多座電廠實施管路鈍化的結果，鈍化處理大約可以減低碳鋼管路 50%的核種沉積；也可以減少 10-30%不鏽鋼管路的沉積<sup>13</sup>，對於 RWCU 使用碳鋼管路的本廠而言<sup>14</sup>，格外具吸引力。

從圖 3.18 可以得知管路鈍化效果可以維持很長的時效，最早完成鈍化的電廠迄今已超過 10 年，其間經歷多次大修，對於核種沉積的抑減仍然非常顯著。

圖 3.19 統計實施與未實施管路鈍化處理後的電廠主要放射性核種沉積狀況，其中 F 代表 K-5 號機(BWR-5)、G 代表 K-6 號機(Toshiba 製 ABWR)、H 代表 K-7 號機(Hitachi 製 ABWR)。由於 Toshiba 在建造 K-6 時採用低鐵/高鎳鈍化技術，因此成效較差，爾後 Toshiba 也放棄這種鈍化技術。從數據分析，鈍化處理可以降低 2-4 倍的輻射劑量，成

<sup>10</sup> Takashi Honda et al. (1987), "Deposition of radioactive ions on boiling water reactor component materials," *Corrosion*, **43**, 179.

<sup>11</sup> G. Romeo (1983), "Oxidation and radiation buildup on stainless steel components of boiling water reactors," *Nuclear Technology*, **63**, 110.

<sup>12</sup> Takashi Honda et al. (1990), "An alkaline prefilming process for the primary piping in a new Japanese boiling water reactor," *Nuclear Technology*, **89**, 365.

<sup>13</sup> Takashi Honda et al. (1987), "Suppression of radiation buildup on stainless in a boiling water reactor," *Corrosion*, **43**, 564.

<sup>14</sup> 本廠設計：Under vessel 的 65 mm 引水管路仍採用 TP316L；一次圍阻體內主要管路為 A333 GR6；一次圍阻體外主要管路則採用 A106 GRB，後兩項均屬碳鋼材質。

效非常驚人。

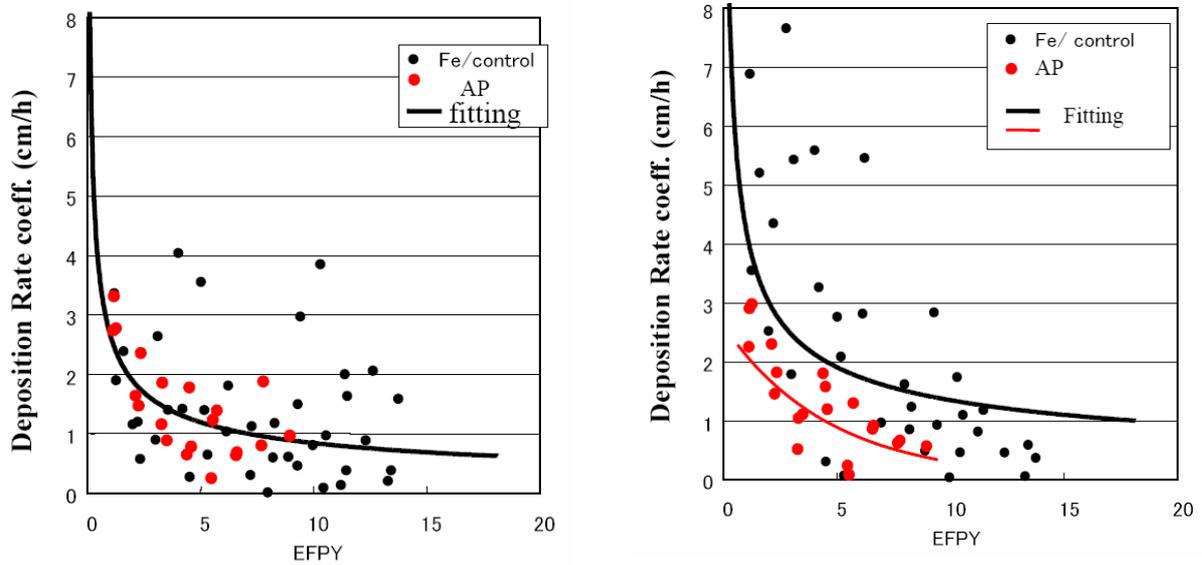


圖 3.18 鈍化處理可有效降低核種沉積速率

左圖為不鏽鋼材質，右圖為碳鋼材質，紅點為鈍化後腐蝕速率

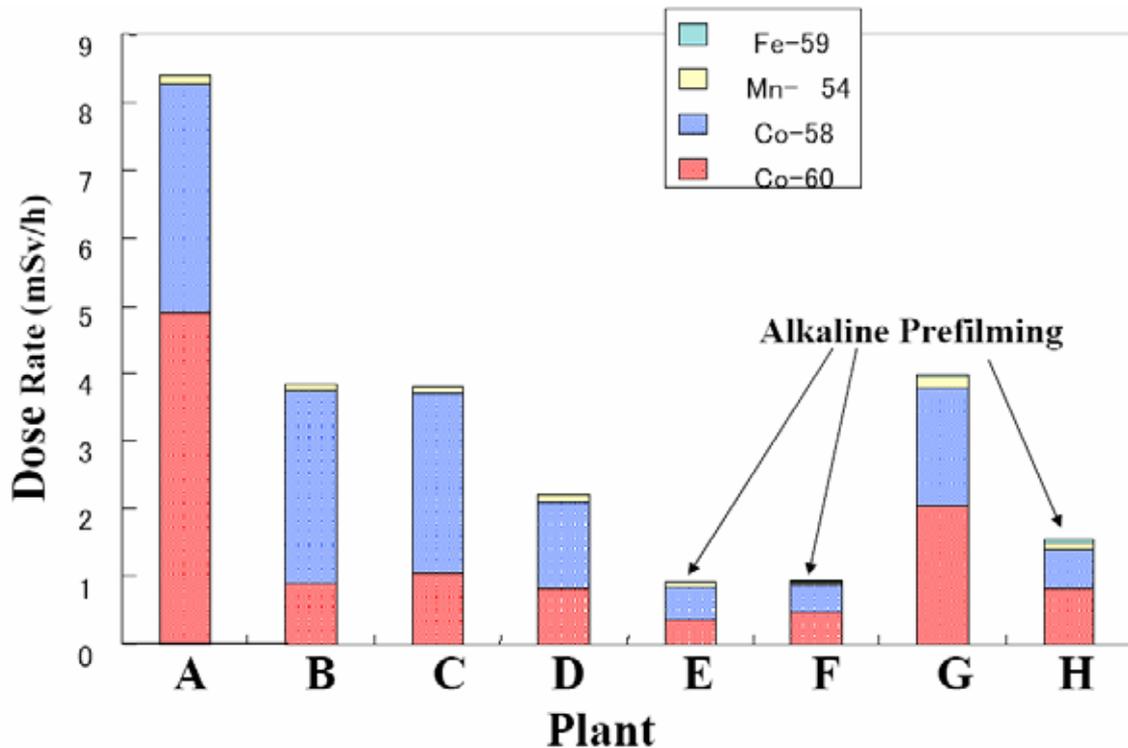


圖 3.19 鈍化處理可大幅降低 RWCU 系統輻射劑量率 2-4 倍

F 為 K-5 號機(BWR-5)；G、H 分別為 K-6、K-7 號機(ABWR)

### 3.3.6. 鈍化處理對輻射劑量抑減效果

表 3.3 比較傳統 BWR-5(K-5 號機)<sup>15</sup>、ABWR(K-7 號機)與友廠的大修集體劑量比較<sup>16,17,18</sup>。實施管路鈍化，約可將檢修 RWCU 系統劑量減少 40-50%。而核二廠最近 3 年 RWCU 系統大修平均劑量為 139.2 man-mSv。假設實施管路鈍化後的抑減效果相同，則可減少約 70 man-mSv 的劑量。

表 3.3 傳統 BWR、ABWR 與友廠大修集體劑量比較 (人-毫西弗)

檢修項目	BWR-5 (EOC #1)	ABWR (EOC #1)	核二廠 (EOC #13-15)
<i>Drywell</i>	113.2	44.9	700.9
Drywell ISI	12.6	1.7	396.5
Valve Inspection	31.5	4.1	46.8
Recirc. Pump Related	10.2	0.5	133.0
Sump Related	27.1	12.3	-
CRD Related	12.6	-	49.8
RIP Inspection	-	18.7	-
Others	19.2	7.6	74.8
<i>Reactor Building</i>	134.7	82.2	213.2
<b><i>RWCU Related</i></b>	<b>46.6</b>	<b>27.7</b>	<b>139.2</b>
Well Decon.	28.3	21.2	18.6
RHR Related	15.4	11.7	55.4
Others	44.4	21.6	-
<i>Turbine Building</i>	6.7	6.7	188.5
Misc. Inspection	6.5	6.5	59.0
Others	0.2	0.2	129.5
<b>TOTAL</b>	<b>254.6</b>	<b>133.8</b>	<b>1102.6</b>

<sup>15</sup> K-5 號機於日後也實施管路鈍化處理，結果大幅降低輻射劑量。

<sup>16</sup> N. Suzuki et al. (1999), "An ABWR water chemistry control design concept for low radiation exposure and the operating experience at the first ABWR," *Hitachi internal document*.

<sup>17</sup> H. Masui (1998), "ALARL program in the new generation of advanced BWRs," *TEPO internal document*.

<sup>18</sup> K. Ohsumi et al. (1989), "Improved water chemistry control of radiation reduction for the latest BWR and proceeding BWR," in: *Proc. International Workshop on New Developments in Occupational Dose Control and ALARA Implementation at Nuclear Power Plants and Similar Facilities*, Brookhaven National Lab., New York.

假設營運壽限 40 年、並採用 18 個月燃料週期，則本廠全壽命週期約可減少 3,800 man-mSv 的整體劑量。國際間估計每 man-rem 的劑量成本約為 10,000 美金。據此估計，如果本廠實施管路鈍化，在全壽期約可節省 380 萬美金（約合台幣 12,500 萬元）的輻射成本。假如把本項技術擴大到其他系統，效益更可大幅提高。

## 3.4. Toshiba 管路鈍化技術

### 3.4.1. Toshiba 早期注鎳鈍化技術

Toshiba 公司管路鈍化技術早期採用注鎳控制，就是在電廠 Startup 或再啓動前，將含有 Ni（或 Zn、Fe、Cr、Mn、Cu、Pd、Pt、Al、Mo、V 或 W）的金屬氧化物（或氫氧化物、氫化物、碳酸鹽或錯合物）從飼水系統注入反應器中。因為可以調節偏酸性的水質，所以這種方法較適用於實施加氫水化學的電廠，防止 Co 的溶離<sup>19</sup>。

一般而言，Toshiba 建議維持爐水中 [Ni] 在 5 ppb 長達數百至數千小時。不僅時間太長、另須設置一套注鎳系統，而且成效還無法完全掌握，K-6 號機雖經鈍化處理，但輻射強度抑減成效並不顯著的原因在此。此亦導致 Toshiba 在為浜岡 5 號機（H-5）管路鈍化時，已放棄這項技術<sup>20</sup>。

### 3.4.2. 直接加熱鈍化技術

有鑒於 K-6 號機鈍化失敗經驗，Toshiba 把 H-5 號機的鈍化程序化繁為簡，即系統組件完成銲接後，將銲後熱處理（Post welding Heat Treatment, PHT）與管路鈍化一併完成。根據 ASME 規定，銲接後銲道附近 30 cm 左右應施以 425 °C、至少 30 分鐘的 PHT，所以 Toshiba 乾脆製作超大型烘箱（Oven），把完成銲接的 RWCU 系統管件封入烘箱中，以相同加熱溫度、但延長時間為 2 小時的作法，一併完成鈍化與 PHT 處理。

這種鈍化方法可以在管路製造階段就完成鈍化處理，而且只要 Oven 夠大，鈍化對象就不限於 RWCU 系統，只要鈍化膜不在現場銲接時被破壞（即使破壞，也可透過 PHT 重新修復），理論上應用彈性更大。但如前述，處理時間是決定氧化膜厚度與緻密程度的關鍵因素，如果晶粒太粗，就容易讓核種穿透氧化膜沉積，降低鈍化效果。由於 Toshiba 鈍化處理時間僅 2 小時，氧化膜的緻密程度猶待觀察。此外，因本廠管路製造階段並未進行鈍化，故現階段本廠無法實施此項技術。但本項技術仍可作為爾後電廠參考。

<sup>19</sup> 東芝株式會社(1996), 原子力發電プラントの運轉方法, 公開特許公報, 特開平 8-220293.

<sup>20</sup> Toshiba Co. (2005), Experiences with water chemistry of Toshiba's ABWR, Toshiba internal document.

## 第四章 建議事項

本次赴日參訪見習沸水式電廠管路鈍化技術獲益良多。初步評估本項技術難度不高、不牽涉任何系統變更、現階段實施並不會影響建廠時程，且未來可減少大量輻射劑量，完全符合公司大力推動的 ALARA 政策之外，由輻射抑減所衍生的經濟效益評估可達 1 億元以上，確實值得積極進行。

本廠為配合上述技術的引進與落實，本廠已規劃在 95 年起進行相關之研究案，並在本廠試運轉或啟動測試期間執行此項管路鈍化技術。上述計畫實施後，預定追蹤評估 2 個燃料週期後，提出效益評估供友廠參考。

此外 Hitachi 與 Toshiba 公司都擁有一群學有專精、長年浸淫於水化學領域的資深研究人員。以 Hitachi 為例，90 年代初期日本核能全盛期間僅水化學領域就有 300 多位工程師，所以可以規劃一套長期完整的水化學策略、並擬定各階段因應策略，再按部就班努力實踐，才能克竟全功。特別值得注意的是，近年這兩家公司不約而同地以「Simple is Beauty」為水質管理新趨勢，以「改善設備材質、維持水質純淨」為最佳管理策略，與本公司所熟悉的 EPRI 體系水質管理概念不同，值得我們更深入思考。