大気圧下におけるジルカロイ沸騰伝熱面への 懸濁状ヘマタイト粒子の堆積*

岩 堀 徹, 水 野 孝 之

電力中央研究所技術第一研究所**

Deposition of Suspended Hematite Particles on Zircaloy Surface under Boiling Heat Transfer at Atmospheric Pressure

Toru Iwahori and Takayuki Mizuno

Technical Laboratory No. 1, Central Research Institute
of Electric Power Industry**

The deposition of suspended hematite particles on zircaloy surface heated with alternating current was studied in boiling at atmospheric pressure. The effects of various factors (heat flux, pH, ionic concentration, etc.) on the adhesion of particles to the heat transfer surface in the early stages of deposition were explored. The behavior of particles and bubbles formed on the heat transfer surface was observed by microscopy. The results are summarized as follows: (1) Hematite particles, having lyophobic property, are trapped on the water-bubble interface and adhere preferentially to heat transfer surface as the orbicular deposit. (2) The deposition is influenced by pH and ionic concentration related to colloidal properties of particles. (3) The amount of deposit is proportional to heat flux in the early stages.

1. 緒 言

沸騰伝熱面で生成するスケールは、流動・伝熱の抵抗を生じさせる懸念があるため、伝熱面を持つプラントではその抑制策が重要な課題になっている。軽水炉プラントでは、燃料被覆管上にスケールが生成すると、スケールの放射化が起こるため、その観点からも重要な課題となっている¹⁾。

伝熱面のスケールは、伝熱面金属の腐食により生成する場合がおもに研究されており^{2,3)}、水中の不純物が堆積して生成する場合の研究は少ない。

水中の溶解物が伝熱面で堆積する機構は、石こうスケールなど^{4,5)}の場合から類推して、温度上昇に伴う溶解度減少のため析出するもの、あるいは蒸発乾固して析出するものと考えられるが、酸化鉄などの水中懸濁物の堆積機構はそれでは説明できない。金属酸化物粒子の堆積機構として酸化物粒子の電荷と管壁金属の電荷との静電的相互作用に基づく理論⁶⁾があるが、沸騰伝熱面に選択的に堆積する現象は説明できない。

本報告は、水中懸濁物の沸騰伝熱面への堆積現象を究

明することを目的とし、懸濁物として懸濁状腐食生成物の主体をなす金属酸化物粒子を選び、これが疎水性コロイドとしての挙動を示すことと、沸騰蒸気泡により、伝熱面上に気・固・液界面が絶え間なく生じることに着目して、まず大気圧下において、堆積の初期段階における金属酸化物粒子の伝熱面への付着について実験的検討を加えたものである。

2. 試料および実験

2.1 試 料

水中に懸濁させる金属酸化物粒子として、おもにヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を選び、試薬特級および $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を 100°C で加水分解して合成したものをそれぞれ用いた。粒径は試薬の場合 $0.2 \sim 5 \mu$ の塊状であり、合成したものは $15 \sim 30 \text{ m}\mu$ の球状である。その他に試薬特級 Co_2O_3 , CuO , Cr_2O_3 , NiO およびマグネタイト (Fe_3O_4) を用いた。

伝熱面金属として白金線 (直径 0.5 mm, 長さ 85 mm) およびジルカロイ-2線 (縦 0.85 mm, 横 1.25 mm, 長さ 120 mm) を用いた。ジルカロイ-2 線は通常の場合、エメリー紙千番で研磨後、化学研磨したものを用いた。

試料水として pH をかえた場合とイオン濃度をかえた場合の二系列を用いた。pH は試薬特級 HCl, NaOH ま

* 第 40 回電気化学協会大会 (昭和 48 年 8 月 2 日, 札幌) において一部発表

** 〒182 東京都狛江市岩戸 1229 (1229, Iwato, Komae, Tokyo 182, Japan)

Fig. 1. Schematic diagram of modified apparatus for deposition test.

たは NH_4OH と脱塩水を用いて調整した。その場合イオン強度はとくに制御しなかった。イオン濃度は試薬特級 KCl と脱塩水を用いて調整した。

2.2 付着実験

試料水 400 ml 中に試料金属酸化物粒子を濃度が 25 ppm になるように加え、超音波 (400 Kc) にて 10 分間懸濁させた。その試料を Fig. 1 のような付着実験装置に入れ、外部ヒーターで 100°C に保った後、伝熱面金属に交流を通電し熱負荷を与え沸騰させた*。通電時間は通常の場合、3 分間の一定条件にした。電流・電圧はスライダックで調節し、電流および電圧計の読みと導線および伝熱線の抵抗を考慮して、計算で熱負荷を求めた。

伝熱面金属への付着物は試薬特級 HCl を加えて加熱溶解後、その溶液濃度を原子吸光光度計を用いて測定し、付着量を求めた。

2.3 試料水中伝熱面および付着物の顕微鏡観察

試料水中の伝熱面は、熱負荷を与え気泡を発生させたあと、いったん、熱負荷を除き静止状態にし、伝熱面に付着していた気泡を中心に観察した。対物レンズの筒の前面には、プレパラート用ガラスを装着し、水中で観察できるようにした。静止状態から熱負荷を与えた場合も観察した。

伝熱面上の付着物は、水中より取り出し観察した。

3. 結果および考察

3.1 付着と熱負荷

試薬ヘマトイトを懸濁させた試料水中で伝熱面金属をジルカロイ-2 にした系 (以下、ヘマトイト/ジルカロイ系と記す) で、試料水を脱塩水にし、熱負荷を 0 から

Fig. 2. Effect of heat flux on deposition in hematite/zircaloy system.

Fig. 3. Effect of heat flux on deposition in hematite/platinum system.

Fig. 4. Orbicular deposit of hematite on heat transfer zircaloy surface.

$3 \times 10^5 \text{ kcal/m}^2\text{hr}$ まで変えた場合の付着量の変化を Fig. 2 に示す。熱負荷なしの場合でも付着はみられたが、熱負荷と付着量との間には、ほぼ直線関係がみられた。試料水が pH 2 および pH 11 の場合にも同様に直線関係がみられた。伝熱面を白金にかえたヘマトイト/白金系でも、同様に熱負荷と付着量との間には直線関係がみられた。試料水が脱塩水の場合を代表として Fig. 3 に示しておく。

ヘマトイト粒子の伝熱面への付着状況は、熱負荷のある場合、Fig. 4 のように、円板状を呈し選択的に付着しており、円板の中心部が薄くなっている場合もあった。熱負荷なしの場合は、円板状の付着物は観察されず一様

* 金属伝熱面に、直接通電して熱負荷を与える方法は、磁場を生じるため、マグネタイトのような強磁性体の実験には不適當であることが判明した。

に薄く付着していた。熱負荷なしの場合の付着物は流動で容易にはがれる傾向があったが、熱負荷のある場合の付着物はそれより強固に付着していた。熱負荷なしの場合には、粒子がブラウン運動により表面へ接近し、Van der Waals 力によって弱く付着しているものと考えられるが、熱負荷のある場合、強固な付着になるのは、粒子界面近傍の微量溶解物が伝熱面で濃縮されて析出し、それが接着剤として働くためと考えられる。

付着量と熱負荷の関係に関しては、Man'kina⁷⁾は火力ボイラで堆積量は熱負荷の2乗に比例しているとしているが、水中腐食生成物が溶解物であるか懸濁物であるか明確でない点と長時間の堆積を扱っている点で、懸濁物の堆積の初期の付着を対象とした本実験とは簡単には比較できない。懸濁物の付着を対象とした Charlesworth⁸⁾は、熱負荷の増加にしたがって、付着量は増加するが、2乗に比例するとはまだ決められないとしている。

なお、ヘマタイト/白金系で熱負荷を $3 \times 10^5 \text{ kcal/m}^2\text{hr}$ の同一にし、試料水を 100°C に保たない自然対流（非沸騰）およびサブクール沸騰の場合と試料水を 100°C に保った核沸騰の場合の付着量（3分間）を比較すると、自然対流およびサブクール沸騰の場合、 $2.5 \mu\text{g Fe/cm}^2$ で熱負荷なしの場合の付着量と同程度であり、一方核沸騰の場合、 $13.5 \mu\text{g Fe/cm}^2$ であり、気泡発生が付着に重要な役割を演じていることが明らかとなった。

気泡の総発泡数（単位時間、単位面積あたり）と熱負荷との間には一次の直線関係は報告されておらず^{9,10)}、付着量と熱負荷との間の直線関係を気泡発泡数だけに帰すことはできない。気泡の生長時間、待ち時間、離脱時の気泡径などは、熱負荷と関連することが、多くの研究者により指摘されており¹⁰⁾、それらは気泡と伝熱面との接触の時間、面積および頻度に関連して、付着に寄与するものと推定されるが、以上の点については、明確にできなかった。

3.2 付着と pH

合成ヘマタイト/ジルカロイ系で熱負荷を $2 \times 10^5 \text{ kcal/m}^2\text{hr}$ の一定とし、酸性側は HCl で、アルカリ性側は NaOH または NH_4OH で、それぞれ調整した各種 pH 溶液で3分間付着させた結果を Fig. 5 に示す。強酸性側で付着量は少ないが pH が中性になるにつれて増加し、pH 8.5 ではいったん減少した。さらにアルカリ性側になると再び増加し、pH 13 以上の強アルカリ性になると減少した。

同様に Co_2O_3 /ジルカロイ系の各種 pH 試料水中における付着量を Fig. 6 に示す。ヘマタイトの場合と同様な結果が得られ、強酸性、強アルカリ性および pH 8 付近で付着量が減少する傾向が認められた。

なお pH によって試料水中に懸濁している金属酸化物

Fig. 5. Effect of pH on deposition in synthetic hematite/zircaloy system.

●: pure water, □: pH controlled by HCl, ○: pH controlled by NaOH, △: pH controlled by NH_4OH .

Fig. 6. Effect of pH on deposition in cobaltic oxide/zircaloy system.

粒子の濃度が変わるために付着量が変ったということが考えられるので、ヘマタイト系の場合に関して、実験終了時に懸濁しているヘマタイト粒子の濃度を調べた。その結果、懸濁ヘマタイト濃度は当実験のような3分間という短時間では、各 pH 試料水中ではば一定とみなせた。またヘマタイトは試料水中で若干溶解し、その影響も考えられるので、その溶解量を1日後に調べた。ヘマタイトの懸濁初濃度 25 ppm に対して、pH 2 以下の強酸性でのみ 1 ppm 程度、その他の pH では 0.5 ppm 以下の溶解量であり、無視して考えた。

各 pH 試料水中での合成ヘマタイト粒子のコロイド安定性を調べるために、内径 10 mm、容積 30 ml で 0.1 m_l 刻みの目盛付沈降管を用い、室温で3週間放置後における上部の清澄液および下部の圧縮域（沈積層）の部分を除いた沈降域の容積を測定した。その結果を Fig. 7 に示す。pH 8.5 および pH 13.5 のものは沈降速度が大きく、数時間で沈降したが、他の pH では沈降速度が小で

Fig. 7. Change of settling zone with pH after three weeks in suspended hematite system.

コロイドとして安定であった。測定はしなかったが pH が 2 より小さくなれば、コロイドとして不安定な傾向が示されている。この結果と付着量とを比較すると付着量大の pH は、試料水中のヘマタイト粒子がコロイドとして安定な pH であり、付着量小の pH はコロイドとして不安定で粒子同士が凝集しやすい pH に対応するといえる。

伝熱面に粒子が付着堆積していく場合、まず伝熱面と粒子との間の付着力が問題となり、次に粒子同士の付着力が問題になると考えられる。

伝熱面と粒子の間では、両者間の Van der Waals 引力と伝熱面の電荷と粒子の電荷との静電的力が生じる。ヘマタイト粒子の電荷の状態は pH に依存して変わり、pH 8.5 は電荷がゼロの Z.P.C. であり、pH 8.5 より酸性側ではプラスに、アルカリ性側ではマイナスの電荷を持つ¹¹⁾。一方、伝熱面は ZrO_2 になっていると考えられるが、 ZrO_2 の Z.P.C. は 6.8 である¹²⁾。 ZrO_2 とヘマタイト粒子との間の静電的力が付着に大きく関与するとすれば、両者の電荷が異符号になる pH 6.8~pH 8.5 で付着量が最大になり、両者の電荷が同符号となる pH 6.8 以下および pH 8.5 以上では付着量が減少するはずであり、ヘマタイト粒子の電荷が逆転する pH 8.5 の両側で付着量が大きく、pH 8.5 で小の現象は説明できない。むしろ、ヘマタイト粒子の電荷に誘起されて、伝熱面金属酸化物中に、鏡像力として異種符号電荷が生じて引力となっていると考える方が妥当であろう。

付着が進行し、定常に達した際の堆積量には、粒子同士の付着力が寄与すると考えられるので、熱負荷を一定にし、ヘマタイト粒子を懸濁させた各種 pH 試料水を連続的に注入し、付着量が定常になるまで、1 時間から 20 時間にわたって付着させたところ、定常付着量の pH 依存性は、Fig. 5 の 3 分間の付着の場合と類似した結果が得られた¹³⁾。

Fig. 8. Effect of ionic concentration on deposition in hematite/zircaloy system.

以上の結果から、水中にあるヘマタイト粒子のコロイド安定性の方が、付着量の pH 依存性によく対応しており、伝熱面上の付着量には粒子同士の静電的相互作用が大きく関連していると指摘される。

3.3 付着とイオン濃度

合成ヘマタイト/ジルカロイ系で、熱負荷を 1.9×10^6 kcal/m²hr の一定とし、1-1 型強電解質 KCl にて、イオン濃度を変えた試料水中で付着させた結果 (3 分間) を Fig. 8 に示す。イオン濃度が高くなると付着量は減少した。

イオン濃度が高くなるとイオン強度が大になり、ヘマタイト粒子の電気二重層によるイオン雰囲気圧縮され、粒子が凝集しやすくなり、コロイド安定性を減じる現象と対応しており、前節の pH 2 以下の強酸性および pH 13 以上の強アルカリ性でコロイド安定性が悪くなり、付着量も減少した結果と同じ機構によるものと推定される。

3.4 伝熱面上の気泡および粒子の挙動観察

3.4.1 気泡による粒子の捕捉と捕捉粒子の挙動

脱塩水中に合成ヘマタイトおよびマグネタイトを懸濁させた二つの場合も、ともに伝熱面上に付着している気泡界面上に粒子は捕捉されていた。例としてマグネタイトの場合を Fig. 9 に示す。粒子は気泡界面の外側 (水側) で捕捉されていた。気泡界面上に捕捉された粒子は粒子同士で集合して、気泡界面上を移動する傾向が認められた。気泡界面上の粒子は気泡と伝熱面との境界に達すれば、そこに留まる傾向が認められた。

なお、気泡界面上の捕捉粒子は、熱負荷を与えると気泡界面上を激しく運動し始めることが確かめられた。

以上の結果は、金属酸化粒子は疎水性を有するため水中よりも気・液界面である気泡界面上、あるいは気・固・液界面である気泡と伝熱面との境界のほうがより安

Fig. 9. Trapped iron oxide particles on bubbles formed on heat transfer surface.

定に存在する性質があることを示すものと考えられる。熱負荷がある場合、気泡界面上で捕捉された粒子は激しく運動するから、気泡が生長し伝熱面から離脱するまでの間に粒子は伝熱面と衝突接触し付着するものと考えられる。

3.4.2 金属酸化物粒子の沸騰伝熱面への円板状付着と付着の進行

試料水中のヘマタイト粒子は、ジルカロイ沸騰伝熱面上に、Fig. 4 で示したように円板状（直径 1 mm 程度）を呈し選択的に付着していた。肉眼観察によれば 3 分間という初期の場合には、気泡はほぼ同一の箇所から発生をくり返し、付着箇所と対応していることが認められた。

沸騰伝熱面に円板状に付着する現象は前項で述べたような気泡と粒子の界面化学的作用が関与しているものと推定されるが、ヘマタイト以外の CuO 、 Cu_2O 、 ZnO 、 Cr_2O_3 および Co_2O_3 を脱塩水におおの懸濁させ、ジルカロイ沸騰伝熱面へ付着させたところすべての系で円板状の付着物が認められた。円板状の付着様相は疎水性を有する金属酸化物粒子¹⁴⁾の沸騰伝熱面付着の一般的現象と考えられる。

次に、ヘマタイト/ジルカロイ系で伝熱面上への付着の経時変化を観察したが、初期には円板状だが、円板状の付着箇所が順次増大し、伝熱面が付着物で覆われるように進行する傾向があった。しかし、付着物の厚みは一樣でなく、おおの初期の円板状の付着箇所を中心に厚く付着していた。

気泡は、おもに付着物と伝熱面との境界から発生する傾向が認められ、その顕微鏡写真を Fig. 10 に示す。

気泡発生箇所が付着物と伝熱面との境界付近が主であることは、付着物の熱伝導性が悪く、境界部の熱流束が大きくなるためか、この境界が疎水面と親水面の境界で汚れの箇所であるためなどの理由が考えられる。

伝熱面が付着物に覆われるにつれて気泡発生箇所の変化あるいは発生箇所の増大等が起こるのか、それとも常

Fig. 10. Bubbles generated from edge of deposit on heat transfer surface.

Fig. 11. Schematic diagram of modified apparatus for model deposition system with air bubble.

に一定の箇所から発生するのか興味ある問題であるが、今回の報告では明確にできなかった。

3.5 気・固・液界面での付着モデル実験

粒子が気泡と伝熱面との境界に集合する性質が、粒子の沸騰伝熱面上への付着に演じる役割を明らかにするため、熱負荷がなく沸騰がない気・固・液界面を Fig. 11 のように空気気泡で作り、懸濁させたヘマタイト粒子が固体面に付着するか調べた。その結果、気泡と接していた固体面にヘマタイト粒子が円板状に付着することが観察された。

このことは、熱負荷がなくても、粒子、気泡および伝熱面の界面化学的作用で、粒子が円板状に付着することを意味し、熱負荷の作用は、付着に関しては、気泡発生量の増加およびそれに付随して気泡界面捕捉粒子の伝熱面への衝突回数を増加させる役割を演じているものと考えられる。

4. ま と め

懸濁物の沸騰伝熱面堆積を明らかにするために、大気

圧下において、ヘマタイトを中心として金属酸化物粒子の沸騰伝熱面への付着実験を行ない次のようなことがわかった。

1) 金属酸化物粒子の表面は疎水性があるため、沸騰伝熱面上の気泡界面に捕捉される。

2) 熱負荷を与えると捕捉粒子は気泡界面上を激しく運動しはじめる。

3) 気泡界面上の捕捉粒子は相互に集まって移動し、伝熱面と気泡との境界に集合する傾向がみられる。

4) 金属酸化物粒子は沸騰伝熱面上の気泡発生箇所に对应して選択的に付着する。付着物は初期には円板状を呈している。

5) 金属酸化物粒子のコロイドの性質に関する試料水の pH とイオン強度は付着に影響を及ぼすが、粒子と伝熱面の静電的相互作用よりも粒子同士の静電的相互作用のほうが付着量を律すると思えるほうが妥当な結果が得られた。

6) 初期における付着量は熱負荷の増加にしたがい、直線的に増加する傾向がある。熱負荷は、沸騰蒸気泡を伝熱面から発生させることにより付着を促進させる。

以上は、大気圧下における沸騰伝熱面での懸濁物堆積の初期における付着の結果であり、懸濁粒子と伝熱面上の気泡の界面化学的な見地から付着機構を提示したものである。火力発電プラントなどにおいてみられる強固な堆積物への生長なども含め、次に高温高圧における懸濁物の付着については今後の課題である。

本研究を推進するにあたり、電力中央研究所織田健一研究顧問、黒沢辰雄防食化学研究室長よりご指導をいただいた。島田実氏には助力をいただいた。慶応大学工学

部永井 隆教授、岸 富也助教授からは有益なご教示をいただいた。ここに記して深く謝意を表する。

(Received November 12, 1974)

文 献

- 1) C. Ribon & J.-P. Berge: *Proc. Am. Power. Conf.*, **32**, 721 (1970).
- 2) 小若正倫: 防食技術, **20**, 305 (1971).
- 3) T. K. Ross: *Brit. Corr. J.*, **2**, 131 (1967).
- 4) D. Hasson & J. Zahavi: *I & EC Fundamentals.*, **9**, No. 1, 1 (1970).
- 5) 宮内照勝, 守山逸郎: 化学工学, **25**, 531 (1961).
- 6) R. Gasparini, C. D. Rocca & E. Ioannilli: *Combustion*, **41**, 12 (1969).
- 7) N. N. Man'kina: *Teploenergetika*, No. 3, 8 (1960).
- 8) D. H. Charlesworth: "The Deposition of Corrosion Products in Boiling Water Systems," AICHE Symposium on Chemical Engineering Aspects of Reactor Coolant Systems, Cleveland (May 4-7, 1969).
- 9) 千葉徳男, 田代久夫, 石川 浩: 電力中央研究所, 技研報告, No. 66085 (1967).
- 10) 日本機械学会: "沸騰熱伝達" (1965).
- 11) G. A. Parks & P. L. de Bruyn: *J. Phys. Chem.*, **66**, 967 (1962).
- 12) P. H. Tewari, R. H. Tuxworth & W. Lee: "Specific Adsorption of Co (II) by ZrO_2 and Fe_3O_4 ," Proceedings of the Symposium on Oxide-Electrolyte Interfaces, p. 91 (1972).
- 13) 未発表.
- 14) E. J. Verway & J. Th. G. Overbeek: "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids," Elsevier Pub. Comp. (1948).