加圧水型原子力発電所 2 次系流れ加速型腐食に及ぼす エタノールアミン注入の影響

福村 卓也^{1,2,*}, 福谷 耕司^{1,2}, 有岡 孝司¹

Effect of Ethanol Amine Injection on Flow-Accelerated Corrosion of PWR Secondary Systems

Takuya FUKUMURA^{1,2,*}, Koji FUKUYA^{1,2} and Koji ARIOKA¹

¹*Institute of Nuclear Safety System, Inc., 64 Sata, Mihama-cho, Mikata-gun, Fukui 919-1205, Japan*

²*University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo, Fukui-shi, Fukui 910-8507, Japan*

(Received April 1, 2010 and accepted in revised form June 4, 2010)

Some pressurized water reactor (PWR) plants have switched secondary system feed water treatment to ethanol-amine (ETA) injection from all-volatile treatment (AVT) to reduce iron transfer in the steam generator (SG). However, the effect of ETA injection on FAC rate has not been studied systematically. To assess the effect of ETA injection on FAC rate, the water chemistries in secondary systems were calculated by considering the thermal decomposition of hydrazine in SG and the vapor/liquid partition of ammonia, ETA, and hydrazine in SG and in a moisture-separator-and-reheater (MSR). Then, we measured the FAC rate experimentally by rotation tests to examine the effect of ETA injection. The high pH condition of ETA injection reduced the FAC rate more than the low pH condition of AVT. No chemical effect on the FAC rate was observed between ETA injection and AVT at 180°C. We also evaluated the FAC rate using magnetite solubility with and without ETA injection. The evaluation showed that ETA injection reduces the FAC rate of the secondary system.

KEYWORDS: PWR, FAC, corrosion, ETA

I. 緒 言

流れ加速型腐食 (flow accelerated corrosion, FAC) は流れのある配管等でみられる腐食現象であり、配管の減肉を生ずる原因となる。原子力発電プラントにおいても減肉がみられることから、その対応のため過去に多くの研究がなされて、FAC の材料因子、流動因子および環境因子について多くの知見が得られている。材料因子に関しては炭素鋼で多く発生し、材料中クロム濃度の増加により抑制されることなどが報告されている¹⁾。流動因子に関しては流速依存性があり、オリフィスやエルボの下流など流況が変化する場所で減肉が多く発生することから、配管形状、流況と FAC の関係が調べられている^{1,2)}。環境因子に関しては、FAC による減肉速度に温度依存性、溶存酸素濃度依存性、pH 依存性があることなどが報告されている^{1~5)}。

しかしながら、PWR の 2 次系においては、この環境依

存性のデータはほとんどが中性か全揮発性給水処理 (all volatile treatment, AVT) 条件である。AVT は 2 次系給水の脱酸素を目的としてヒドラジンを、pH 調整を目的としてアンモニアを添加する給水処理であり、加圧水型原子力発電所 (pressurized water reactor, PWR) では広く行われてきた。ところが、最近一部の PWR の 2 次系給水処理に、AVT に替わり、エタノールアミン (ethanol-amine, ETA) の注入が行われるようになってきている。この ETA 注入は 2 次系給水の pH を上げることににより、蒸気発生器 (steam generator, SG) へ給水から持ち込まれる鉄濃度を低減することを目的としている。AVT でもアンモニア濃度を高めることにより、2 次系給水の pH を上げることは可能であるが、その適用は銅系材料を使用していないプラントに限定される。プラントによっても異なるが、ETA 注入により 10 ppb 程度まで給水鉄濃度を低下できることが報告されている¹¹⁾。さらに美浜 2 号機では給水の ETA 濃度を 0 から 3 ppm に変化させた結果、給水の鉄濃度が 8 から 3 ppb に低下したというデータが報告されている⁶⁾。これは ETA 注入が PWR 2 次系の pH を上昇させた結果、FAC による減肉速度が低下したことを期待させるものである。

¹ 榊原子力安全システム研究所

² 福井大学

* Corresponding author, E-mail: fukumura@inss.co.jp

一方、2 次系の水質は添加した化学種の SG での気液分配等により、系統各部で複雑に変化するが、水質分析箇所や頻度は限られており、系統各部の水質は十分に把握されていない。そのため ETA 注入が PWR 2 次系系統各部の FAC による減肉速度に与える影響については十分把握されていない。以上の背景から、本研究では ETA 注入の有無による 2 次系系統各部の水質を評価し、その水質が FAC による減肉速度に及ぼす影響を評価することを目的とした。

2 次系系統各部の水質が変化する理由として、給水に添加している揮発性物質が SG 等で気液分配を起こして濃度が変化すること、および系統の脱酸素を目的として加えられているヒドラジンが高温で熱分解を起こし、アンモニアを生成することが考えられる。

このため、まず気液分配と熱分解を考慮したモデル計算により 2 次系系統各部の水質を計算する手法を開発した。この手法を用い、代表的な ETA を注入しない条件（以下 AVT 条件とする）と ETA を注入した条件（以下 ETA 注入条件とする）についての 2 次系系統各部の水質を計算した。

次に計算から得られた水質を含む条件での FAC による減肉速度を回転円盤試験により測定した。これにより、ETA 注入条件では AVT 条件に比べて FAC による減肉速度がどう変化するか評価した。

また、海外の一部のプラントでは、2 次系給水の pH を上げるためにアミンの一種であるモルフォリンを添加している。このモルフォリンは高温では FAC による減肉速度の抑制効果がアンモニアに比べて小さく、アンモニアとモルフォリンでは化学種の効果があるという報告⁷⁾もある。そのため、ETA、アンモニアおよびモルフォリンで FAC による減肉速度に対して化学種の効果があるかについても回転円盤試験により評価した。

さらに 2 次系系統各部の AVT および ETA 注入条件の水質でのマグネタイト溶解度を評価し、FAC による減肉

速度がマグネタイト溶解度に比例するというモデルのもとで FAC による減肉速度の変化を評価し、回転円盤試験の結果と比較した。

II. PWR 2 次系水質のモデル計算

1. 評価方法

PWR 2 次系の水質をモデル計算するに当たり、本研究では 80 kW クラスの 3 ループプラントを対象とし、給水水質からマスバランスにより、系統各部の水質を計算した。計算に際しては、化学種の熱分解と気液分配を考慮した。

対象とする系統各部としては、FAC による減肉が問題となる炭素鋼を使用している部位の中から、主要な部位 22 ヶ所を選定した。系統の概要を Fig. 1 に示す。図中にはモデル計算の対象とした主要な部位 22 ヶ所 (1~22) について温度を示し、また、各系統の水や蒸気の流量のうちの一部を示した。この温度や流量はヒートバランス図に記載のものを用いた。なお、復水ポンプ出口から SG 入口に至るまでにドレインが流入することにより、流量は増加する。

PWR 2 次系の給水中の化学種として考慮したものは、ヒドラジン、アンモニアおよび ETA である。AVT 条件ではヒドラジンとアンモニアが存在し、ETA 注入条件ではヒドラジン、アンモニアおよび ETA が存在している。水質はプラントや運転サイクルによって異なる。報告されている給水の水質例を Table 1 に示す^{6,10,11)}。AVT では給水のヒドラジン濃度が 0.1 ppm 程度で給水の pH は約 8.8、給水のヒドラジン濃度約 0.6 ppm 程度(高ヒドラジン運転)で給水の pH は 9.2 程度である。一方、ETA 注入条件では給水の ETA 濃度は最大で 9 ppm であり、ETA 濃度が 3 ppm の場合でも pH は 9.5 に上昇している。また、AVT でも高 pH を達成しているプラントもあるが、本研究では ETA 注入する前の低い pH の AVT 条件と高い pH の ETA 注入条件での比較を行うことを目的とし、それぞれの代表的な水質として、AVT 条件としてはヒドラ

Fig. 1 Schematic figure of PWR secondary system

Table 1 Feed water chemistries of PWR secondary system^{6,10,11)}

Water treatment	Plant	Cycle	Hydrazine (ppm)	ETA (ppm)	pH at 25°C
AVT	a	12	0.11	—	8.8
AVT	a	13	0.14	—	8.8
AVT	a	14	0.14	—	8.9
AVT ^{a)}	b	6	0.58	—	9.2
AVT ^{a)}	b	7	0.60	—	9.2
AVT ^{a)}	b	8	0.57	—	9.2
AVT ^{a)}	c	1	0.57	—	9.2
AVT ^{a)}	c	2	0.34	—	9.3
ETA	Mihama unit 2	—	0.2	3	9.5
ETA	Takahama unit 1	—	—	9	—

^{a)} AVT with high concentration hydrazine operation.

ジン濃度 0.1 ppm + アンモニア濃度 0.4 ppm での水質 (pH 約9.2) を, ETA 注入条件としてヒドラジン濃度 0.1 ppm + ETA 9 ppm (pH 約9.8) の水質を選定した。報告されているデータには, アンモニア濃度の記載がないため, 別途入手した運転実績から AVT 条件での給水アンモニア濃度を 0.4 ppm とした。

系統各部のマスバランスは以下のように計算した。系統 A が系統 B および C に分岐する場合, 流量をそれぞれ F_A , F_B , F_C , 化学種の濃度をそれぞれ C_A , C_B , C_C とするとマスバランスは (1) 式で表すことができる。

$$F_A \cdot C_A = F_B \cdot C_B + F_C \cdot C_C \quad (1)$$

流量はヒートバランス図に示された値を用いた。また, ヒートバランス図にはエンタルピーや圧力も記載されており, これらのヒートバランスデータから 2 相流下の蒸気と水の量を評価した。2 相流下での液相と気相の化学種の濃度比は, 気液分配係数を用いて計算した。濃度の初期値としては, 先に仮定した代表的な給水の化学種の濃度を用い, 以降下流の化学種の量 (流量 × 濃度の総和) が SG におけるヒドラジンの熱分解を除き, マスバランスが成立するとして化学種の濃度を計算した。

濃度は先に仮定した代表的な給水水質を初期値とし, 以降下流の濃度をマスバランスから化学種の熱分解と気液分配を考慮して計算した。

プラント運転温度で給水に含まれているアンモニアは安定であり, ヒドラジンは熱分解を起こす。また, 分解生成物である有機物の測定結果から ETA の熱分解量は小さいと考えられる⁶⁾。そのため, 本研究ではヒドラジンのみが SG で (2) 式に示す反応で熱分解を起こすとした。

この熱分解定数を λ とするとヒドラジン濃度の時間依存は一般的な反応速度論の一次反応と仮定して (3) 式で表される。ここで t は時間, C_0 は $t=0$ での濃度, $C(t)$ は時間 t での濃度を表す。

Table 2 Optimized values of λ and K_D

	Unit	SG	MSR
λ	min^{-1}	0.3	—
K_D (Hydrazine)	—	0.3	0.12
K_D (Ammonia)	—	1.9	3.4
K_D (ETA)	—	0.36	0.23

$$C(t) = C_0 e^{-\lambda t} \quad (3)$$

ヒドラジン, アンモニアおよび ETA は揮発性物質であり, それぞれが, SG や湿分分離加熱器 (moisture-separator-and-reheater, MSR) で気液分配を起こす。気液分配係数 K_D は気相中と液相中の濃度をそれぞれ $C_{V,X}$ および $C_{L,X}$ とすると (4) 式で示される。ここで X は対象とする化学種であり, ヒドラジン, アンモニアおよび ETA のいずれかを示す。

$$K_D = C_{V,X} / C_{L,X} \quad (4)$$

水質のモデル計算する上で SG でのヒドラジンの熱分解定数 λ と SG および MSR でのヒドラジン, アンモニアおよび ETA の気液分配係数 K_D を決定する必要がある。このため文献値⁸⁾と実発電プラントでの測定値から λ および K_D の想定される範囲として, λ は 0.3 ~ 0.4 / 分 および K_D としてヒドラジンは 0.1 ~ 0.4, アンモニアは 1.6 ~ 4.6, ETA は 0.1 ~ 0.5 とした。この λ および K_D をパラメータとし, 別途入手した実発電プラントでの水質の測定結果と水質のモデル計算結果を比較し, λ および K_D のパラメータフィッティングを行った。実発電プラントの水質測定結果は水質を変化 (ETA では 0.1 ~ 1.44 ppm の 6 段階) させながら 9 ヶ所のサンプリングポイントで測定したデータを用いた。

2. 評価結果

(3) および (4) 式の λ および K_D をパラメータとし, 実発電プラントの水質の測定値と計算値を比較することにより, λ および K_D のパラメータフィッティングを実施した結果, λ および K_D の値として **Table 2** に示す結果を得た。

これらの λ および K_D を用いた水質の計算値と実発電プラントの測定値を比較した結果を **Fig. 2** に示す。計算値と測定値はよい相関にあり, λ および K_D のパラメータフィッティングを用いたマスバランスによる計算で 2 次系水質を十分な精度で計算できることがわかった。

この計算手法を用い, AVT および ETA 注入の給水条件としてそれぞれ 0.1 ppm ヒドラジン + 0.4 ppm アンモニア, 0.1 ppm ヒドラジン + 9 ppm ETA での 2 次系系統各部の水質を求めた結果を **Fig. 3** に示す。系統各部で水質が異なる分布をしていることがわかる。気液分配により, 2 相流域の液相部ではアンモニア濃度は低下し, ETA 濃度は上昇していることがわかる。

この水質の計算結果をもとに系統各部の pH を計算した

Fig. 2 Relationship between calculated and measured values of Hydrazine, Ammonia and ETA concentrations in the PWR secondary system

結果を Fig. 4 に示す。pH の計算温度として、サンプリングで通常使われている 25℃ に統一した。ETA 注入による高 pH 化は系統全体に及んでいることおよび、2 相流領域で高 pH 化の効果が高いことがわかる。

III. FAC による減肉速度の評価

1. 回転円盤試験方法

FAC による減肉速度を評価するために回転円盤試験を

Table 3 Chemical composition of test material

weight%									
C	Si	Mn	P	S	N	Ni	Cr	Cu	Fe
0.002	Tr.	0.05	0.004	0.002	0.0025	0.01	0.02	0.01	Bal.

実施した。回転円盤試験は流速のある条件を模擬するために、PWR 2 次系液相部模擬環境中で円盤状の試験体を高速で回転させる試験である。

試験体の材料は炭素鋼とした。炭素鋼は減肉が多く起きている PWR 2 次系配管に多く用いられている。試験に用いた炭素鋼の化学組成を Table 3 に示す。FAC による減肉の感受性が高いと考えられる Cr 濃度の低い (0.02 wt%) 材料を用いた。試験体の寸法および試験系統概要を Fig. 5 に示す。試験体の直径と厚さはそれぞれ 275 および 3 mm とした。この試験体の回転速度は最外周で周速 35 m/s とした。実発電プラント単相流での流速は早くても 6 m/s であるが、流れの乱れた場所での高い FAC による減肉速度を模擬するために速い回転速度とした。

溶出した Fe による試験への影響を避けるため、系統水はワンスルーで系外へ排出した。系統水は水質調整タンクで所定の水質に調整後、ヒータで所定の温度に昇温し、試験部に 5 dm³/h の流量で試験部に供給した。この流量は試験部の体積約 2 dm³ から考えて十分な流量として選定した。

FAC による減肉速度 (J) は (5) 式に示すように、試験前の試験体重量 (W_0) から試験後の重量 (W) を差し引き、試験時間 (t_{test}) で除することにより求めた。

$$J = (W_0 - W) / t_{test} \quad (5)$$

試験時間は 100 時間とした。なお、試験後の重量は酸化皮膜除去後の重量とした。酸化皮膜は酸洗液 (5% HCl + 0.5% イビット 2S) を使って 60℃ 10 分間の条件で除去した。

回転円盤試験を実施した水質の一覧を Table 4 に示す。水質は、第 II 章の 2 節に示したモデル計算により求めた系統各部の水質のうち、代表的な部位として、

- ・ 復水ポンプ出口 (Fig. 1-No. 1, Table 4-Run 1, 2)
- ・ 低圧第 2 給水加熱器出口 (Fig. 1-No. 3, Table 4-Run 3, 4)
- ・ 低圧第 4 給水加熱器出口 (Fig. 1-No. 5, Table 4-Run 5, 6)
- ・ 脱気器出口 (Fig. 1-No. 7, Table 4-Run 7, 8)
- ・ 高圧第 6 給水加熱器出口 (Fig. 1-No. 8, Table 4-Run 11, 12)
- ・ SG (Fig. 1-No. 9, Table 4-Run 15, 16)
- ・ 第 1 高圧タービン抽気 (Fig. 1-No. 10, Table 4-Run 13, 14)
- ・ MSR ドレン液相部 (Fig. 1-No. 17, Table 4-Run 9, 10)

の 8 ヶ所とし、それぞれ AVT 条件および ETA 注入条件

Fig. 3 Calculated results of water chemistry in ETA (upper) and AVT (lower) conditions

Fig. 4 Calculated pH in AVT and ETA conditions

での水質を選定した。また、化学種の効果をみるため、180℃でアンモニア、ETA、モルフォリンにより pH を変化させて FAC による減肉速度の変化を評価した (Table 4-Run 17~21)。

2. 回転円盤試験結果

試験後の試験体の表面の外観の例を Fig. 6 に示す。試

Fig. 5 Specimen size and schematic figure of rotation test system

験体はマグネタイトの皮膜に覆われ、FAC でよくみられるうろこ状の損耗痕がみられる。また半径方向に中心に進む(周速が低下する)につれ、損耗痕が減少しており、流速の依存性がみられる。

回転円盤試験による FAC 減肉速度の測定結果を Fig. 7 に示す。水質条件は Table 4 のうち、代表的な 2 次系系統各部として選定した 8 ヶ所の AVT および ETA 注入条件 (Run 1~16) である。復水ポンプ出口条件および SG 条件以外では ETA 注入条件で FAC による減肉速度が大きく低下しているが、復水ポンプ出口条件および SG 条件においては、FAC による減肉速度が AVT と ETA 注入条件で、ほぼ同等の結果が得られた。

FAC による減肉速度に及ぼす化学種の影響をみるために、180℃で ETA およびアンモニア濃度を変えて FAC 速度を測定した結果を Fig. 8 に示す。図にはモルフォリン添加の結果についても示した。水質条件は Table 4 のうち、180℃での試験 (Run 7~10, 17~21) である。ETA およびアンモニアについては同一の pH_T 依存性を示しており、化学種の効果はみられなかった。1 点だけのデータではあるが、モルフォリンについては同一 pH_T の ETA やアンモニアのデータから離れ、高い FAC による減肉速度を示した。

本研究で測定した回転円盤試験による FAC 速度は温度範囲が 33~274℃である。Fig. 8 の結果を温度で整理した結果を Fig. 9 に示す。水質が異なっている条件での FAC による減肉速度ではあるが、AVT 条件では FAC による

Table 4 Water chemistries in FAC rate measurement

Run	Temp. (°C)	Hydrazine (ppm)	Ammonia (ppm)	ETA (ppm)	Morpholine (ppm)	Component
1	33	0.1	0.4	—	—	1. Condensate pump
2	33	0.1	0.03	5.7	—	
3	99	0.1	0.4	—	—	3. LP-Preheater 2
4	99	0.1	0.03	6.7	—	
5	142	0.1	0.4	—	—	5. LP-Preheater 4
6	142	0.1	0.03	6.7	—	
7	180	0.1	0.4	—	—	7. Dearater
8	180	0.1	0.03	9	—	
9	181	0.41	0.22	—	—	17. MSR drain
10	181	0.37	0.01	29.9	—	
11	219	0.1	0.4	—	—	8. HP-Preheater
12	219	0.1	0.03	9	—	
13	224	0.24	0.23	—	—	10. HP turbine1
14	224	0.1	0.01	28	—	
15	274	0.17	0.26	—	—	9. SG
16	274	0.1	0.01	26	—	
17	180	0.1	10	—	—	For chemical effect
18	180	0.1	—	0.5	—	
19	180	0.1	—	4	—	
20	180	0.1	1.8	—	—	
21	180	0.1	—	—	5

Fig. 6 Specimen surface appearance after rotation test

Fig. 7 Measured FAC rate in AVT and ETA condition

減肉速度は明確な釣鐘型の温度ピークがみられ、その温度ピークは約180℃である。一方、ETA注入条件ではAVT条件ほど明確ではないが、温度ピークが220℃以上に存在するように見える。水質が異なることの影響は後ほど考察する。

3. マグネタイト溶解度による減肉速度の評価方法

AVT条件とETA注入条件におけるFACによる減肉速度の差異をマグネタイトの溶解度の計算から評価した。

PWR 2次系のように高温の脱気水と接する炭素鋼表面は(6)式で示すシッコール反応で生じるマグネタイト皮膜で覆われている。

FACはこの炭素鋼表面に生成したマグネタイトの溶出が流れにより促進される現象である。ある水質条件におけるマグネタイト皮膜と接する水での鉄濃度、すなわちマグネタイトの溶解度をCs、バルク水での鉄濃度をCbと

Fig. 8 pH dependence of FAC rate in rotation test at 180°C

Fig. 9 Temperature dependency of measured FAC rates

し、物質移動係数を k とすると、マグネタイトの溶出速度、すなわち FAC による減肉速度 J は、(7) 式に示すように、 $(C_s - C_b)$ と k の積で表されるモデルが知られている²⁾。

$$J = k \cdot (C_s - C_b) \quad (7)$$

このモデルではマグネタイトの溶解度が高い水質ほど減肉速度が速くなる。モデルの概要を Fig. 10 に示す。さらに C_b が C_s に比べて十分に低い場合は (8) 式のように近似できる。

$$J = k \cdot C_s \quad (8)$$

AVT 条件と ETA 注入条件では物質移動係数は変化しないと考えられるが、その値は決定できないので、AVT 条件と ETA 注入条件での FAC による減肉速度の違いをそれらの比で検討することとした。FAC による減肉速度低下率 (FAC rate reduction ratio, $R_{ETA/AVT}$) は (9) 式で示すようにマグネタイト溶解度の比で表される。ここで J_{ETA} , J_{AVT} , $C_{s,ETA}$, $C_{s,AVT}$ はそれぞれ ETA 注入条件および AVT 条件での FAC による減肉速度、ETA 注入条件お

Fig. 10 Schematic figure of FAC model

よび AVT 条件でのマグネタイトの溶解度である。

$$R_{ETA/AVT} = J_{ETA}/J_{AVT} = C_{s,ETA}/C_{s,AVT} \quad (9)$$

マグネタイトの主な溶解反応としては次の (10) ~ (16) 式が考えられる。

それぞれに平衡定数 K が定義され、例えば (10) 式の平衡定数 K_1 は (17) 式で示される。 $[\text{Fe}^{2+}]$ と $[\text{H}^+]$ はそれぞれのイオン濃度、 P_{H_2} は水素分圧である。

$$K_1 = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^3}{[\text{H}^+]^6 \cdot P_{\text{H}_2}} \quad (17)$$

熱力学より平衡定数 K と反応のギブス自由エネルギー変化 ΔG^0 の間には (18) 式の関係が成立する。

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (18)$$

ここで R はガス定数、 T は絶対温度である。(17) 式の場合は (18) 式と $p\text{H} = -\log[\text{H}^+]$ より、 Fe^{2+} イオンの濃度は (19) 式で示され、溶存水素の分圧と高温での pH と ΔG^0 を求めればよいことがわかる。求めた Fe^{2+} イオン濃度を用いて、平衡定数を決定することができる。

$$\log [\text{Fe}^{2+}] = -\frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta G^0}{2.3026RT} - 2p\text{H} + \frac{1}{3} \log P_{\text{H}_2} \quad (19)$$

(11) ~ (16) 式についても同様にして、平衡定数を決定することができる。

溶存水素の分圧 P_{H_2} は溶液中の溶存水素のモル分率を χ 、比例定数を K_H とするとヘンリーの法則により (20) 式で示される。なお、溶存水素のモル分率は別途入手した測定値を用いた。

$$P_{\text{H}_2} = K_H \cdot \chi \quad (20)$$

(19) 式の場合の ΔG^0 は Fe^{2+} , H_2O , Fe_3O_4 , H^+ , H_2 の標

準生成ギブスエネルギーをそれぞれ G_1^0 , G_2^0 , G_3^0 , G_4^0 , G_5^0 とすると (21) 式で示される。

$$\Delta G^0 = 3G_1^0 + 4G_2^0 - G_3^0 - 6G_4^0 - G_5^0 \quad (21)$$

ある温度 T での $\Delta G^0(T)$ は (22) 式で示される。

$$G^0(T) = G^0(298) + \int_{298}^T C_p^0(T) dT - T \int_{298}^T \frac{C_p^0(T)}{T} dT - (T - 298) S^0(298) \quad (22)$$

ここで $C_p^0(T)$ は定圧比熱であり, $C_p^0(T)$ の得られないイオン種については Criss-Cobble の corresponding 理論⁹⁾に基づき (23), (24) および (25) 式から計算した。

$$C_p^0]_{298}^T = \frac{S_{abs}^0(T) - S_{abs}^0(298)}{\ln \frac{T}{298}} \quad (23)$$

$$S_{abs}^0(T) = A(T) + B(T) \cdot S_{abs}^0(298) \quad (24)$$

$$S_{abs}^0(T) = S_{conv}^0(T) - 20.92 \cdot Z \quad (25)$$

ここで, $S_{abs}^0(T)$, $S_{conv}^0(T)$, Z はそれぞれ絶対エントロピー, エントロピー, イオンの電荷であり, $A(T)$ および $B(T)$ はイオン種によって定まる定数である。 $A(T)$ および $B(T)$ については高温でのデータがないため, 温度 473 K 以上でも (24) 式の直線関係が成り立つと仮定して計算した。

4. マグネタイト溶解度による減肉速度の評価結果

Figure 5 に示した AVT 条件および ETA 注入条件の水質計算結果を用いて, 第 III 章の 3 節に示した計算式により求めたマグネタイト溶解度を Fig. 11 に示す。ETA 注入条件では系統各部のマグネタイト溶解度が AVT 条件に比べて低下しているのがわかる。ただし, 2 相流においては, 第 II 章 1 節で評価した化学種の気液分配係数および

ヒドラジンの熱分解を考慮したマスバランス計算により, 気相および液相の水質を計算し, 配管内面が当該液相に十分に覆われると仮定して液相のマグネタイト溶解度から評価した。

計算されたマグネタイト溶解度と第 III 章の 2 節で測定した FAC による減肉速度の関係を Fig. 12 に示す。マグネタイトの溶解度の増加により, FAC による減肉速度が増加する傾向がみられる。しかし, 一方で, マグネタイト溶解度が高いにも関わらず, FAC による減肉速度が低いデータもみられる。

このデータの乖離を調べるために, ETA 注入条件と AVT 条件での FAC による減肉速度の低下率を温度で整理して, 測定値とマグネタイト溶解度からの計算結果を比

Fig. 12 Relationship between calculated magnetite solubility and measured FAC rate

Fig. 11 Calculated magnetite solubility under AVT and ETA conditions in PWR secondary system

較した。測定値とマグネタイト溶解度からの計算結果から求めたFACによる減肉速度の低下率をそれぞれ、 $R_{JETA/AVT}$ および $RC_{ETA/AVT}$ とし、(26)および(27)式で定義した。また、 $R_{JETA/AVT}$ と $RC_{ETA/AVT}$ の比をFACによる減肉速度の低下率の比 $R_{J/C}$ として(28)式で定義した。

$$R_{JETA/AVT} = \frac{J_{ETA}}{J_{AVT}} \quad (26)$$

$$RC_{ETA/AVT} = \frac{C_{S,ETA}}{C_{S,AVT}} \quad (27)$$

$$R_{J/C} = \frac{R_{JETA/AVT}}{RC_{ETA/AVT}} \quad (28)$$

$R_{JETA/AVT}$, $RC_{ETA/AVT}$ および $R_{J/C}$ を温度で整理して比較したものを **Fig. 13** に示す。FACによる減肉速度の低下率において、測定値とマグネタイト溶解度から評価した計算値に乖離がみられるのは高温部と低温部であることがわかる。この一因としては、温度によっては、マグネタイトの溶出反応速度が律速になっていることによると推定さ

れる。

このことより、FACによる減肉速度をマグネタイト溶解度の計算値から評価する有効な手段の1つとしては、温度により補正をする方法が考えられる。 $R_{J/C}$ を温度の関数として多項式近似を行った結果として、(29)式に示す $R_{J/C}(T)$ を得た。

$$R_{J/C}(T) = 0.000130 \cdot T^2 - 0.0417 \cdot T + 4.2741 \quad (29)$$

これより、各温度におけるETA注入によるFACによる減肉速度低下率 $R'_{ETA/AVT}$ は、 $R_{J/C}(T)$ と $RC_{ETA/AVT}$ を用いて(30)式で評価できる。

$$R'_{ETA/AVT} = R_{J/C}(T) \cdot RC_{ETA/AVT} \quad (30)$$

(30)式を用い、系統各部のETA注入によるFACによる減肉速度低下率 $R'_{ETA/AVT}$ を評価した結果を **Fig. 14** に示す。ETA注入により、系統各部のFACによる減肉速度が0.1~0.8程度に低下すると評価された。

IV. 考 察

PWR 2次系の水質はヒドラジンの熱分解とヒドラジン、アンモニアおよびETAといった揮発性物質の気液分配により複雑な挙動を示すが、SGでのヒドラジンの熱分解定数と各揮発性物質のSGおよびMSRでの気液分配係数を与えることにより、マスバランスから十分な精度で評価できると考えられる。

ETA注入は **Fig. 4** に示すように2次系系統各部のpH上昇に効果的であり、特に2相流域での効果が大きい。これはETAはアンモニアに比べて気相に分配し難いことによると考えられる。

回転円盤試験後試験片観察結果は、**Fig. 6** に示すように、FACによくみられるうろこ状の損耗痕がみられ、かつ、損耗痕が周速の影響を受けていることから、FACによる減肉速度を測定できていると考えられる。

Fig. 13 Temperature dependency of FAC rate reduction ratios

Fig. 14 Estimated FAC rate reduction ratio

回転円盤試験結果からは Fig. 7 に示すように, FAC による減肉速度は SG を除き, ほとんどの ETA 注入条件で AVT 条件より低下している。これは Fig. 4 に示すように, ETA 注入により系統各部の水質が高 pH 化し, その結果, Fig. 11 に示すようにマグネタイトの溶解度が低下し, 系統各部の FAC による減肉速度を低下させたと考えられる。なお, SG の FAC による減肉速度は ETA 注入条件と AVT 条件で差は小さく, ほぼ同等であると考えられる。すなわち, 9 ppm の ETA 注入は系統全体において FAC による減肉速度の抑制に効果があると考えられる。ただし, 回転円盤試験結果からは ETA 注入による FAC による減肉速度の抑制効果が小さい部位があることに注意する必要がある。

ETA 注入が FAC による減肉速度の抑制効果の小さい部位としては復水ポンプ出口と SG がある。復水ポンプ出口と SG は Fig. 11 に示すマグネタイト溶解度の計算結果からは, ETA 注入により FAC による減肉速度の低下が期待できる部位である。Fig. 9 に示すように, FAC による減肉速度は ETA 注入条件, AVT 条件ともに釣鐘型の温度依存性を示す。復水ポンプ出口は温度が 33℃ と低く, マグネタイト溶出の反応速度が小さいため, 回転円盤試験では ETA 注入条件と AVT 条件で, ほぼ同等の FAC による減肉速度が測定されたと考えられる。一方, SG は温度が 274℃ であり, 高温では AVT 条件と ETA 条件でのマグネタイトの溶解度差が低温部と比較して小さくなる (Fig. 11) こと, および FAC 速度が温度依存性をもつ要因の 1 つとしてマグネタイトの皮膜性状が変化することが考えられており¹²⁾, 皮膜性状の変化により物質移動が抑制されること等によって, ほぼ同等の FAC による減肉速度が得られたと考えられる。

Figure 9 は回転円盤試験での FAC による減肉速度の温度依存性であるが, 系統各部で水質が異なり, 厳密には水質一定条件での温度依存性を示したものではない。しかしながら, Fig. 3 に示すように低圧第 2 給水加熱器 (LP-Preheater2) 出口から高圧給水加熱器 (HP-Preheater) 出口までは水質の変動は小さい。このため, AVT 条件では約 180℃ に温度ピークを示し, ETA 注入条件での温度ピークはより高温で 220℃ 以上であるといえると考えられる。

Figure 13 に示すようにマグネタイト溶解度の計算値から評価した $RC_{ETA/AVT}$ と回転円盤試験による測定値から評価した $RJ_{ETA/AVT}$ は 150℃ 近傍ではよく一致している。一方, 150℃ より低温側と高温側では $RC_{ETA/AVT}$ と $RJ_{ETA/AVT}$ は乖離し, 前者は後者より小さくなっている。このことは, すべての温度範囲で FAC による減肉速度の変化をマグネタイトの溶解度で説明できる訳ではなく, (7) 式が十分に成立するのは温度が 150℃ 近傍に限定されるということを示していると考えられる。

しかしながら, この乖離の因子としては, Fig. 13 に示すように温度の影響が大きいと考えられ, マグネタイト溶

解度の計算値から評価した FAC による減肉速度の低下率に温度補正をかけることにより, ETA 注入条件での FAC による減肉速度の低下率を推定することは, 発電プラントの水質の異なる系統の FAC 挙動の評価に有効であると考えられる。

Figure 8 に示すように, 180℃ で pH を変化させてもアンモニアと ETA で FAC による減肉速度に顕著な差は認められなかった。このことより, 少なくとも 180℃ では FAC による減肉速度にアンモニアと ETA では化学種の効果はないと考えられる。このことは, ETA 注入条件においても, FAC による減肉速度を抑制する理由としては, AVT 条件と同様に pH を上昇させる効果が支配的であるためと考えられる。

V. 結 論

PWR 2 次系給水処理を AVT 条件から ETA 注入条件に変更した際に系統各部の FAC による減肉速度がどのように変化するかを評価するために, PWR 2 次系系統各部の水質をモデル計算により評価する手法を開発し, AVT 条件と ETA 注入条件での系統各部の水質を計算し, AVT 条件から ETA 注入条件に変更した際の FAC による減肉速度の低下度合いを回転円盤試験とマグネタイト溶解度から評価し, 以下の知見を得た。

- ① PWR 2 次系系統各部の水質を SG でのヒドラジンの熱分解定数と各揮発性化学種の SG および MSR での気液分配係数を与えることにより, マスバランスから十分な精度で評価することができる。
- ② ETA 注入は PWR 2 次系系統各部の高 pH 化に効果的であり, 特に 2 相流域に効果が大きい。
- ③ ETA 注入条件 (給水 pH 約 9.8) は AVT 条件 (給水 pH 約 9.2) と比較して PWR 2 次系系統各部の FAC による減肉速度の低下が期待できる。ただし, ETA 注入時の FAC による減肉速度の抑制効果は部位により差があり, 約 150℃ を中心として, 低温側および高温側では FAC による減肉速度の抑制効果は小さい。
- ④ AVT 条件では FAC による減肉速度は約 180℃ に温度ピークを示す。ETA 注入条件では温度ピークは 220℃ 以上と考えられる。
- ⑤ 180℃ では ETA とアンモニアで FAC による減肉速度に及ぼす化学種の効果は認められない。

— 参考文献 —

- 1) B. Chexal, J. Horowitz, R. Jones *et al.*, *Flow Accelerated Corrosion in Power Plants*, EPRI TR106611, Electric Power Research Institute (EPRI) (1996).
- 2) G. J. Bignold, K. Garbett, R. Garnsey *et al.*, "Erosion-corrosion in nuclear steam generators," *Proc. 2nd Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, BNES, Bournemouth, 5-18 (1980).

- 3) R. D. Port, "Flow accelerated corrosion," *Corrosion*98, NACE, Paper No. 98721 (1998).
 - 4) K. Fujiwara, M. Domae, J. Ohta *et al.*, *Effects of Water Chemistry and Fluid Dynamics on Wall Thinning Behavior (Part 1)*, CRIEPI Q08016, Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI) (2009), [in Japanese].
 - 5) *Codes for Power Generation Facilities—Rules on Pipe Wall Thinning Management*—, JSME S CA1-2005, The Japan Society of Mechanical Engineers (JSME) (2005), [in Japanese].
 - 6) N. Higuchi, M. Ito, M. Nakamura *et al.*, "Overview of the use of ethanolamine in mihama unit 2," *Proc. 1998 JAIF Int. Conf. on Water Chemistry in Nuclear Power Plants*, Kashiwazaki, Japan, 599–602 (1998).
 - 7) P. J. King, "Flow-accelerated corrosion (FAC) of carbon and low alloy steels at nuclear steam generator temperatures," *Proc. 11th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems-Water Reactors*, Stevenson, 717–726 (2003).
 - 8) M. E. Jones, "Ammonia equilibrium between vapor and liquid aqueous phases at elevated temperatures," *J. Phys. Chem.*, **67** (5), 1113–1115 (1963).
 - 9) C. M. Criss, J. M. Cobble, "The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. IV. entropies of the ions up to 200° and the correspondence principle," *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5385–5390 (1964).
 - 10) *Handbook of Water Chemistry of Nuclear Reactor System*, Atomic Energy Society of Japan, (2000). [in Japanese].
 - 11) M. Tsukamoto, H. Ikoma, H. Akamine *et al.*, "The application of high pH operation to the secondary water chemistry at Takahama-1," *Proc. Int. Conf. Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, Jeju Island, Korea, Oct. 23–26, 2006, Paper No. 5.10 (2006). [in Japanese].
 - 12) Bryan Poulson, "Predicting flow accelerated corrosion," *Proc. 13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Whistler*, British Columbia, Aug. 19–23, (2007). [CD-ROM].
-