

PWRプラント 2次系スケール付着抑制対策について

原子力学会 水化学部会 第19回定例研究会

三菱重工業株式会社

4ES-CW-130027
初版 2013/6/27

1. 背景
2. スケール付着問題の具体例
3. 対策
 - 3.1 高pH処理
 - 3.2 化学洗浄
 - 3.2.1 ASCA洗浄
 - 3.2.2 DMT洗浄
 - 3.3 分散剤
 - 3.4 酸素注入
 - 3.5 フィルムフォーミングアミン
4. まとめ
 - 4.1 水処理動向
 - 4.2 今後の対策

- ✓ 配管及び機器の減肉、溶解で発生した鉄はスケールとして付着
- ✓ スケール付着はプラントの「長期健全性」と「性能」に影響

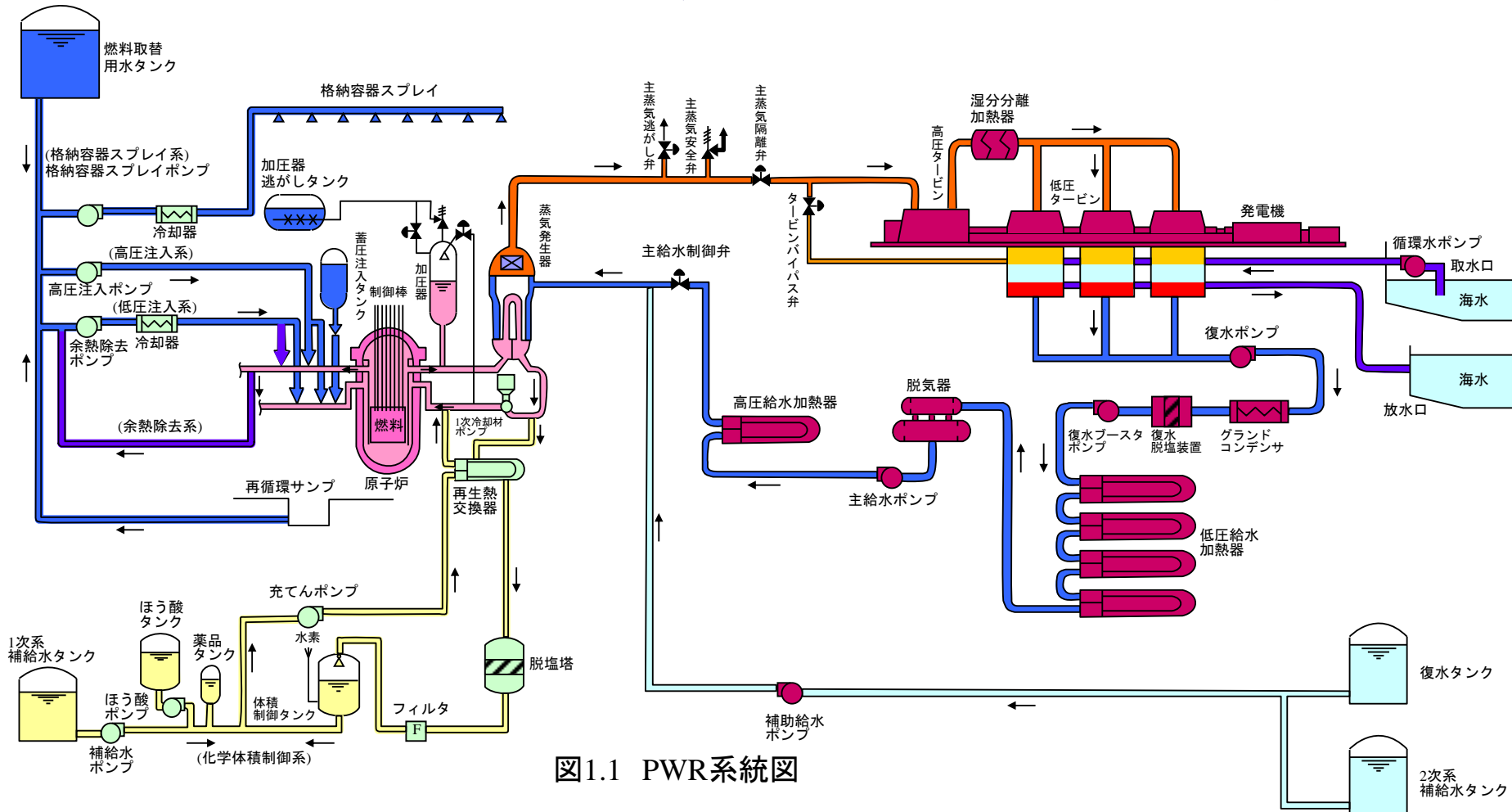
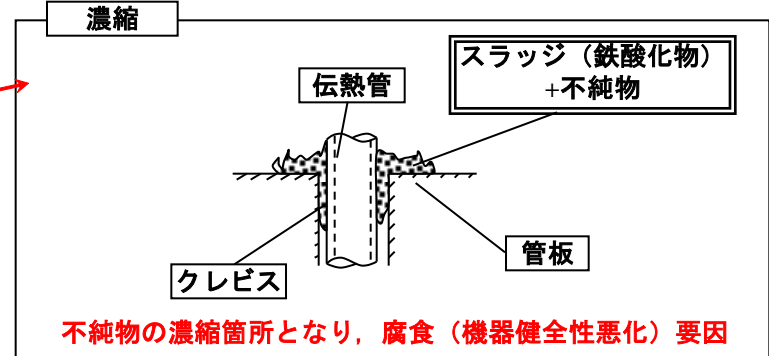
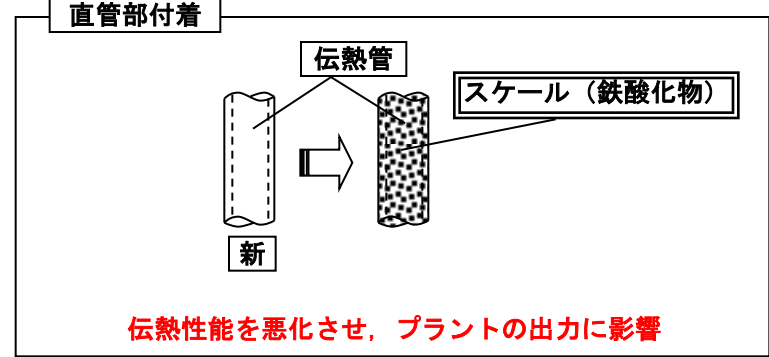
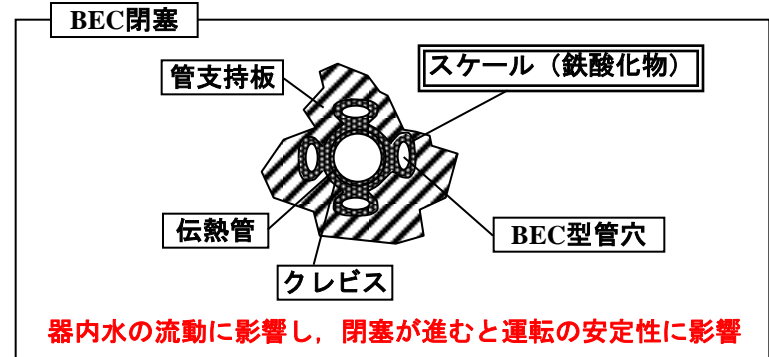
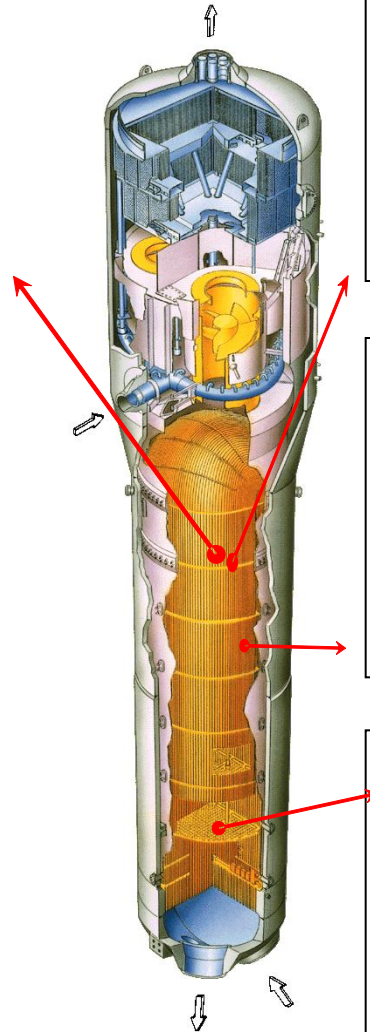
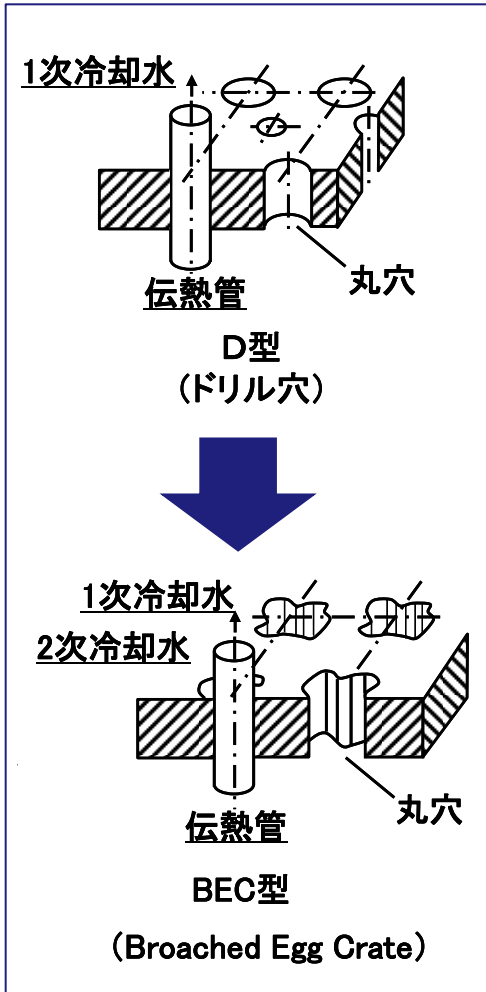


図1.1 PWR系統図

出典: Masato Kanedome, “Experiences of the Water Chemistry Management and Issues of Chemical Analysis to be Addressed in the PWR Nuclear Power Plants 24th International Ion Chromatography Symposium(2012)”

■ 蒸気発生器(以下SG)



出典: 原子力発電プラントの水化学管理の実績と将来展望(日本原子力学会, 1995), 清書版

■2次系主要機器

✓ ポンプインペラーにスケールが付着し、動力増加・性能低下を引き起こす

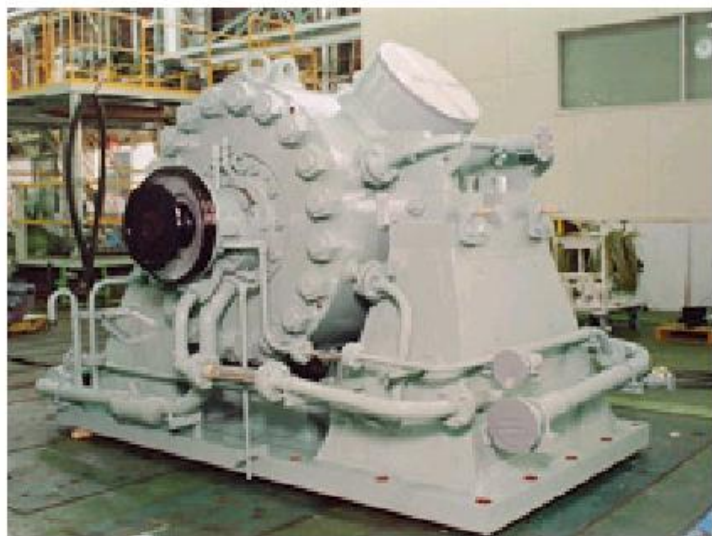


図2-1 主給水ポンプ(1)

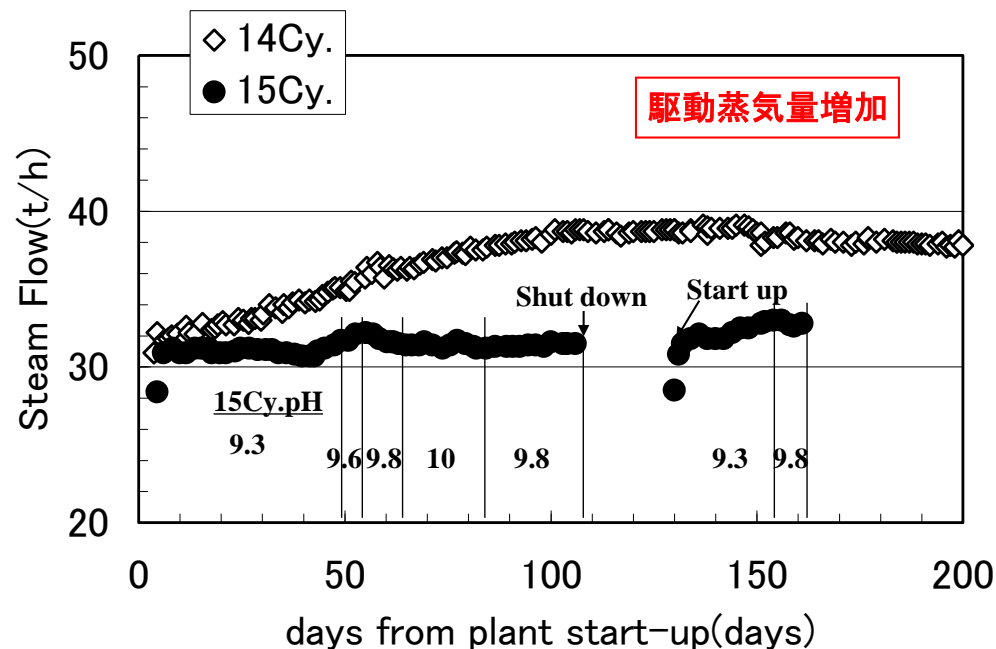


図2-2 敦賀2号機ポンプ駆動蒸気流量の推移(2)

(1) 三菱重工業株式会社ホームページ (http://www.mhi.co.jp/products/detail/feed_water_pump.html)

(2) Eiichi Kadoi “The Experience of High AVT in Tsuruga unit-2 -The First Application in Japanese PWR-” Symposium on Water Chemistry and Corrosion of Nuclear Power Plants in Asia. October 11-13,2005, Korea.

3. 対策

3.1 高pH処理

■ 高pH処理

- ✓ pH上昇で鉄溶解度低下傾向(銅溶解度は増加傾向)
- ✓ コンデミバイパス運用、コンデミ下流で薬注

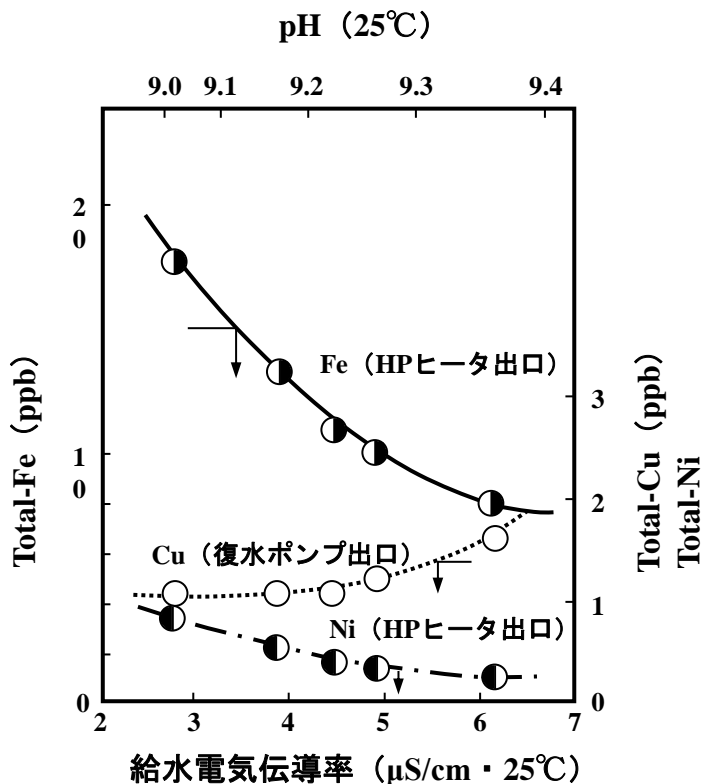


図3.1-1 給水pHと系統水中Fe,Cu濃度の関係(1)

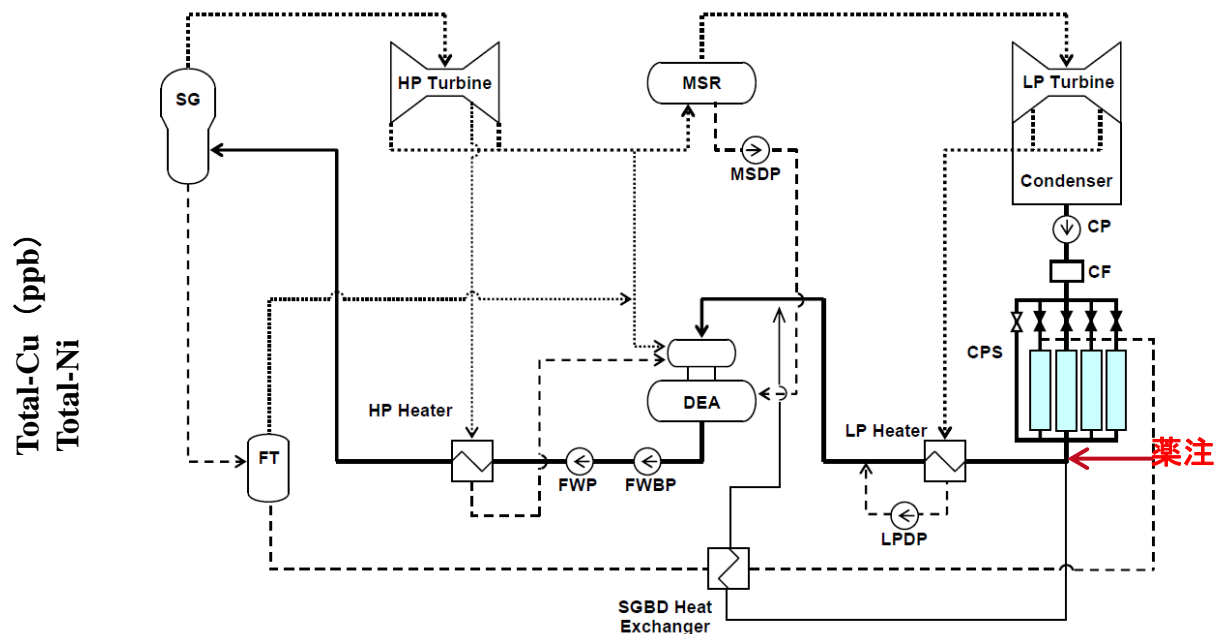


図3.1-2 概要系統図と薬注箇所(2)

(1) 原子炉水化学ハンドブック(日本原子力学会編、コロナ社)

(2) Nuclear Plant Chemistry Conference 2012, Paris, n92-O09

■プラント適用実績

- ✓ 給水鉄濃度が低減
- ✓ 抽気系統の鉄濃度も大幅低減

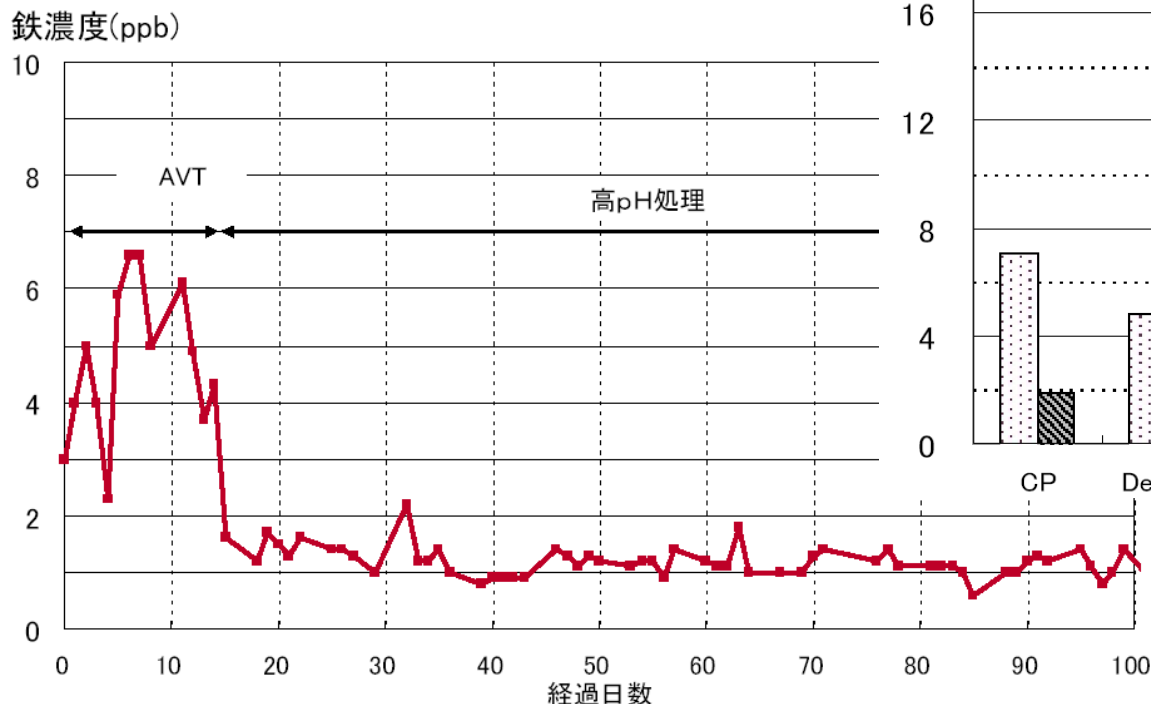


図3.1-3 高pH化後の給水鉄濃度

玄海1/2号機実績データ

出典: 平成20年度火力原子力発電大会論文集, 2009/2

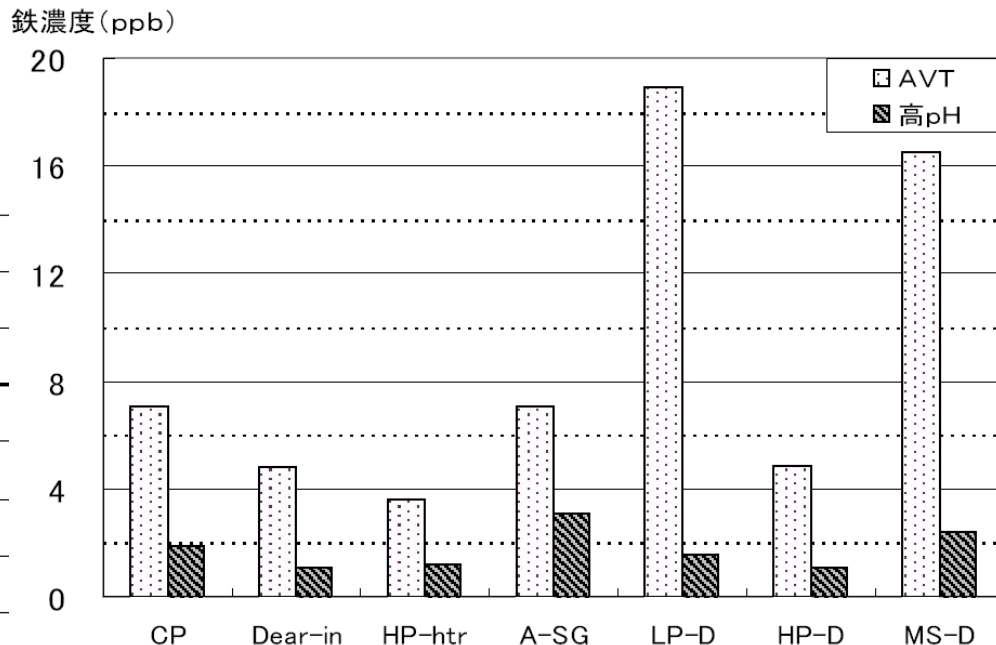


図3.1-4 高pH化前後の各系統鉄濃度

■ FAC速度抑制

✓ pH上昇で気液二相部の液相鉄溶解度低下によりFAC速度抑制

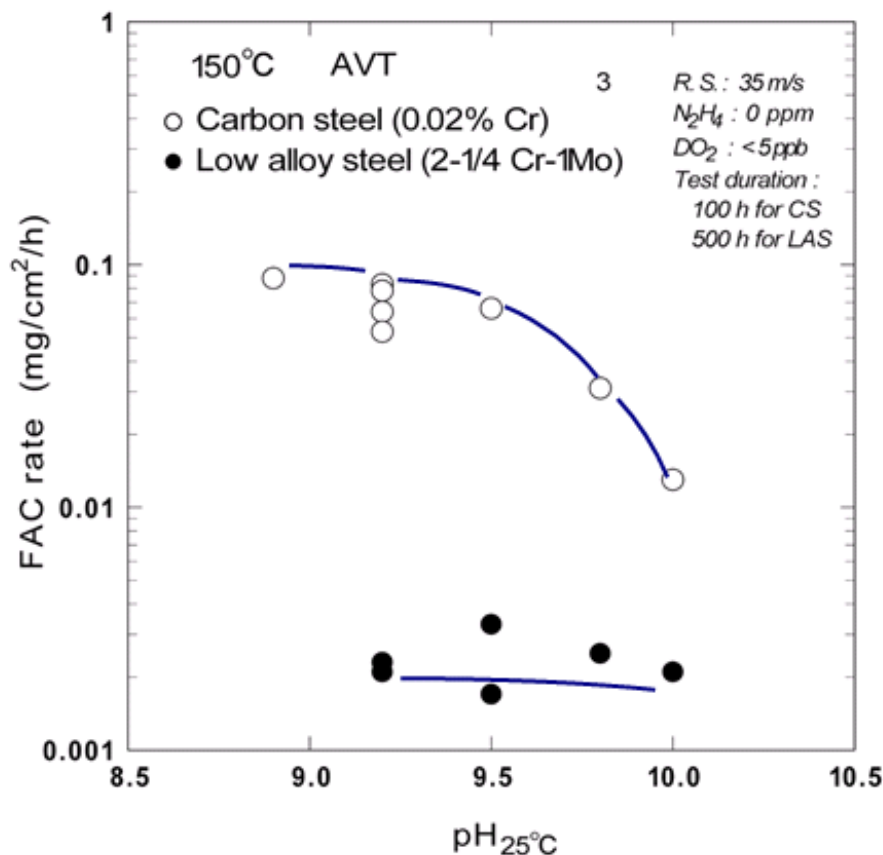
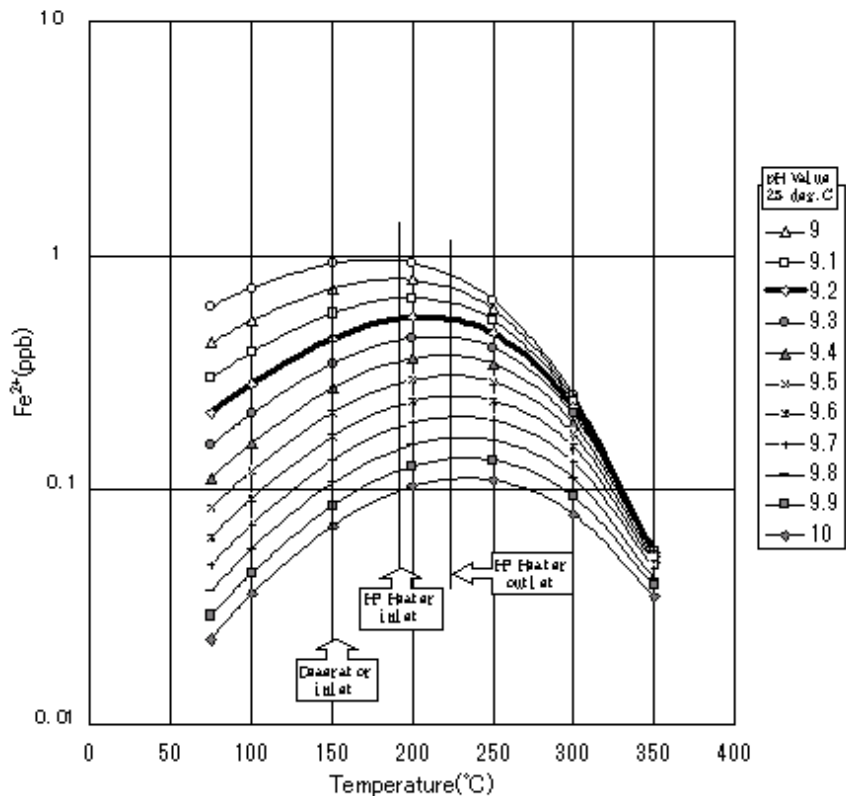


図3.1-5 鉄イオン溶解度のpH・温度依存性(1)

図3.1-6 FAC速度のpH依存性(2)

(1) 10th International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems SF P1 23 SHODA

(2) Takao Tsuruta "Flow accelerated corrosion study using rotating disc specimen" Proceeding of Fontevraud 6 Volume 1, Session A, P181-190, SFEN, Sep. 18-22(20067)

■プラント性能への効果

- ✓ SGへの持ち込み鉄量が大幅低減
 - 伝熱抵抗となるスケール成長速度も低減傾向か？
 - 長期的なプラント性能傾向を評価していく

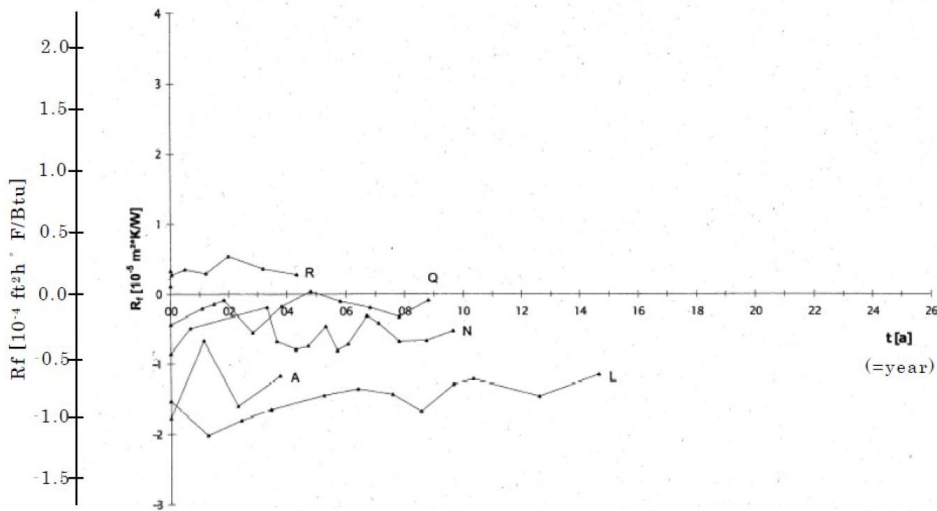


図3.1-7 汚れ係数の推移 (海外高pH)(1)

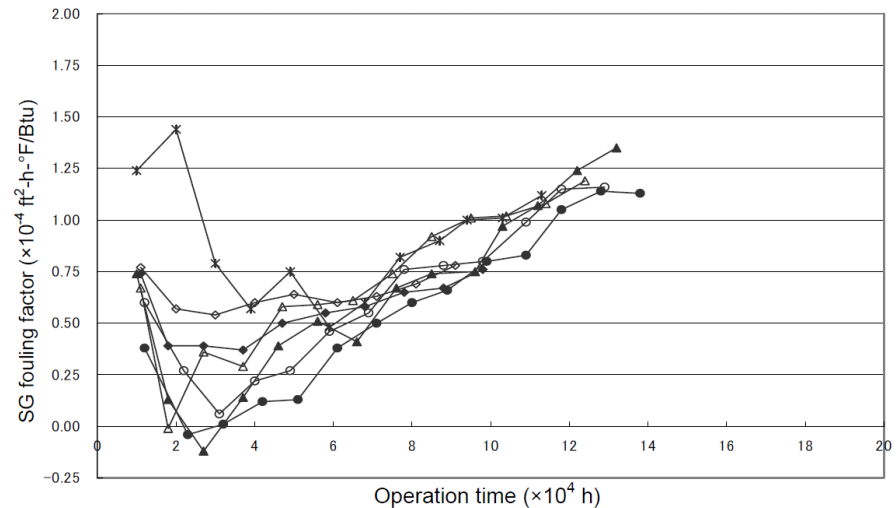


図3.1-8 SG汚れ係数の推移 (国内AVT)(2)

- (1) T. Schwarz, "Heat Transfer and Fouling Behavior of Siemens PWR SGs Long Operating Experience" Proceeding of the International Thermal Science Seminar, Bled, Slovenia, June 11-14, 2000
- (2) Nuclear Plant Chemistry Conference 2012, Paris, n92-O09

■ ASCA洗淨

(=Advanced Scale Conditioning Agent)

■ 主旨

- ▽希薄薬品でSG2次側スケール改質
- ▽「表層部の空隙化」「脆弱化」「銅除去」を狙う
- ▽「伝熱向上」「閉塞改善」「腐食リスク低減」が目的
- ▽国内外で広く適用の「スケール除去対策」

3. 2. 1 ASCA洗浄

- ✓ 4か国(日本,米国,韓国,フランス)で約40回適用
内訳:フルバンドルASCA(32回)、TTS-ASCA(20回)、両方(13回)

Plant / Unit	Spr. '02	Fall '02	Spr. '03	Fall '03	Spr. '04	Fall '04	Spr. '05	Fall '05	Spr. '06	Fall '06	Spr. '07	Fall '07	Spr. '08	Fall '08	Spr. '09	Fall '09	Spr. '10	Fall '10	Spr. '11	Fall '11	Spr. '12	Fall '12	TOTAL (Completed)	TOTAL (Planned)			
Plant V1 (U.S.)	X			X			X																	3			
Plant V2 (U.S.)		X						X																	2		
Plant I3 (U.S.)			X																						1		
Plant D2 (U.S.)						X																			1		
Plant W (U.S.)							X			X															2		
Plant B2 (U.S.)													X												1		
Plant S (U.S.)												X			X				X						3		
Plant DC (U.S.)																						X			1		
Plant T1 (Japan)								X			X			X		X			X						5		
Plant T2 (Japan)				X				X		X			X			X		X			X				7		
Plant SE2 (Japan)												X		X						X					3		
Plant TS2 (Japan)																X					X				2		
Plant GE4 (Japan)																					X				1		
Plant K2 (Korea)																X									1		
Plant K3 (Korea)													X										O		1	1	
Plant K4 (Korea)												X		X											2		
Plant Y1 (Korea)																			X						1		
Plant Y2 (Korea)																					X				1		
Plant G5 (France)																		X							1		
Plant GR3 (France)																							O			1	1
	1	1			1	1			2	2	1	2	1	2	4	3			4	1	3	3	2	2	2	39	2

FB Fe / Cu ASCA		X	Denotes Completed Application
FB Fe ASCA		O	Denotes Planned Application
FB Cu ASCA			
TTS ASCA			

図3.2-1 ASCA適用実績

出典: Michael J. Little (Dominion Engineering, Inc.) “Advanced Scale Conditioning Agent(ASCA) Applications:2012 Experience Update, presented at the NPC PARIS 2012.

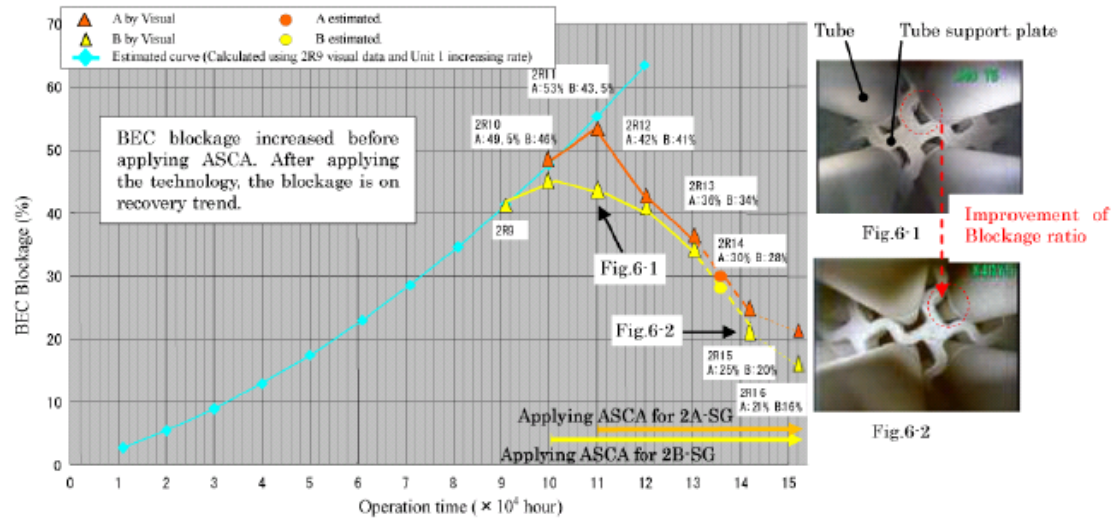
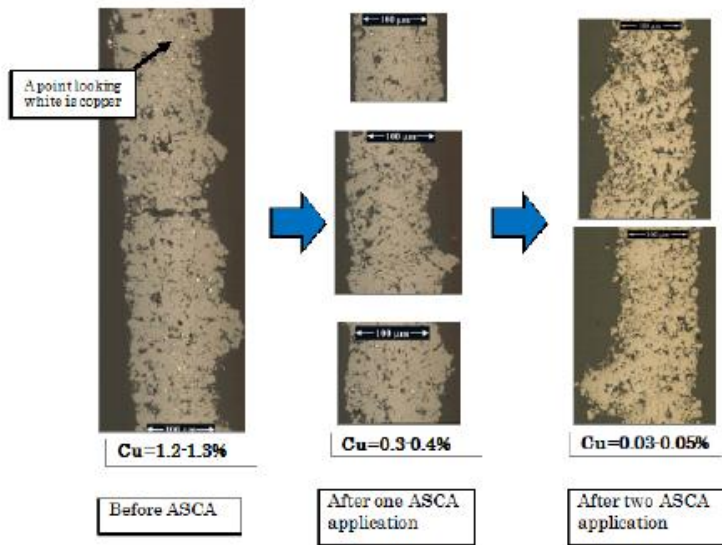
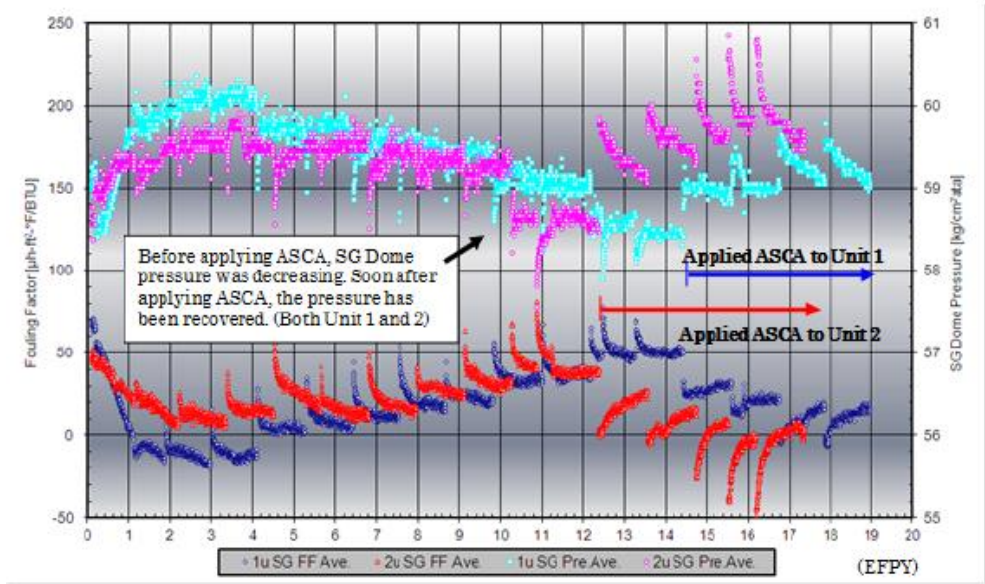
<効果実績>

- ✓ SG汚れ係数回復
- ✓ BEC部の閉塞改善
- ✓ スケール含有銅の除去

図3.2-2 SG汚れ係数推移(右上図)

図3.2-3 BEC閉塞率推移(右下図)

図3.2-4 含有銅の除去推移(左下図)



出典: M.Suzuki, E. Oohashi, Cleaning the secondary side of steam generators of Tomari Power Station Unit 1/2 using ASCA and UEC technology, E-journal of Advanced Maintenance Vol.4, No.1, NT44

■DMT洗淨

(=Deposit Minimization Treatment)

■主旨

- ▽希薄薬品でスケール改質
- ▽「空隙化」「脆弱化」を狙う
- ▽「伝熱向上」「閉塞改善」が目的

■特長(ASCA比較)

- ▽鉄の溶解能力が高い
- ▽炭素鋼腐食が極小(セルフインヒビター効果)
- ▽ヒドラジンなどの有害薬品を未使用
- ▽環境中へのアンモニア排出なし

■ 洗浄実績(1)

✓ 数プラントでの適用実績

適用先: 米国、フランス

✓ 多量の鉄スケールを排出

1回洗浄: 約1000kg as Fe₃O₄

2回洗浄: 約2300~3300kg as Fe₃O₄

✓ 母材炭素鋼の腐食が極小

スケール由来の鉄溶解が多く、効率的

表3.2-1 各ステップでの鉄排出量

	適用洗浄工程	DMT (kg as Fe ₃ O ₄)	ランシング (kg as Fe ₃ O ₄)	合計 (kg as Fe ₃ O ₄)
Aプラント(*1)	Single DMT	930	76	1007
Bプラント		995	165	1160
Cプラント(*2)	Double DMT	3332	415	3747
Dプラント		3345	1112	4457
Eプラント		2252	113	2365

(*1)3-loop,USA(09)

(*2)4-loop,France(11)

<Fe溶解反応>

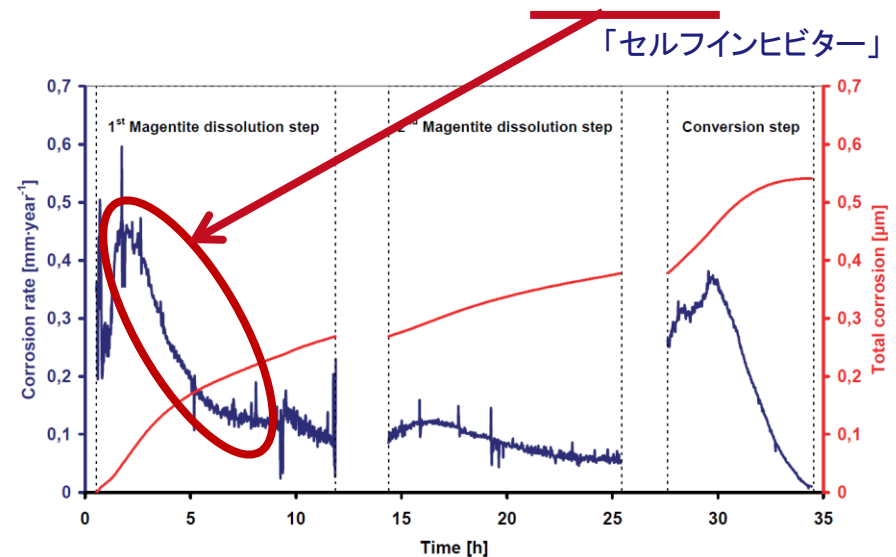


図3.2-5 洗浄進捗における腐食速度と腐食量の推移

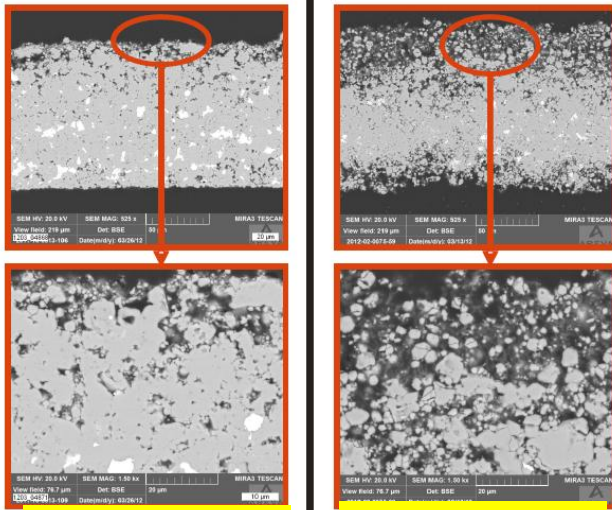
出典: Nuclear Plant Chemistry Conference 2012 Paris, September.27.2012

■ 洗浄実績(2)

- ✓ スケール空隙化
空隙率14%→47%
- ✓ SG汚れ係数回復
主蒸気圧力回復: 約1bar(15psi)
- ✓ BEC部閉塞改善
プラント運転3年分を改善

Before

After



空隙率14%

空隙率47%

図3.2-6 スケール断面写真比較

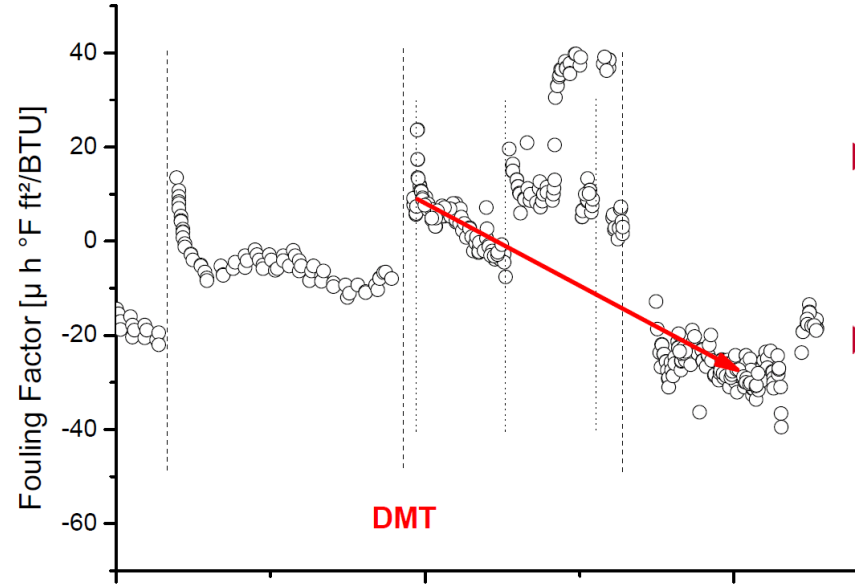


図3.2-7 SG汚れ係数の推移

Before

After

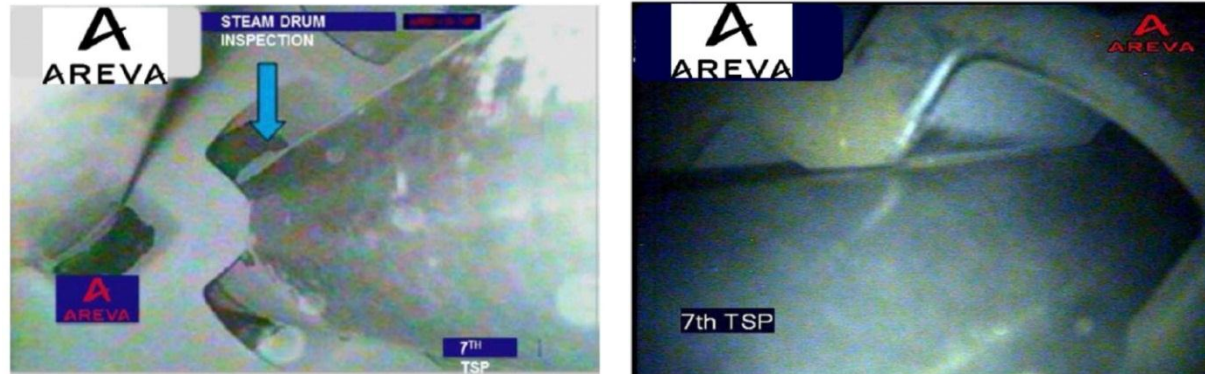


図3.2-8 BEC部写真比較

出典: 3rd Int. Conference on Nuclear Power Plant Life Management Salt Lake City, 15 May 2012

■ 廃水処理

- ✓ 米国プラント実績 (Single DMT実施)
- ✓ 700m³以上の排水をフィルタリング
- ✓ 廃棄物は約3.7m³の乾燥固体(イオン交換樹脂含む)
- ✓ フィルタリング後の排水はプラント再利用もしくは系外排水が可能



図3.2-9 DMT洗浄固体廃棄物処理装置

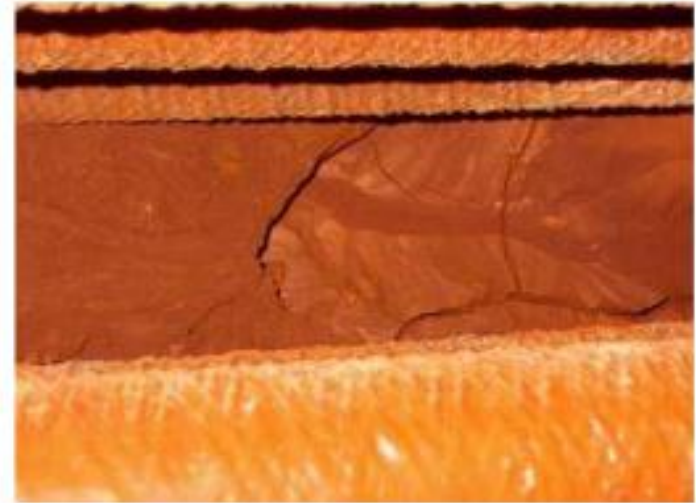


図3.2-10 DMT洗浄固体廃棄物処理装置(拡大)

出典: 3rd Int. Conference on Nuclear Power Plant Life Management Salt Lake City, 15 May 2012

■分散剤(PAA:ポリアクリル酸)

- ✓ PAAが「鉄粒子」「配管皮膜表面」に付着
- ✓ PAA同士の負電荷反発作用で鉄付着防止
- ✓ TT690合金表面へのスケール付着抑制(ラボ)
 - PAAありサンプル表面性状はフェライト系(M₃O₄)でなく、O₂比が少ない(付着なし?)
 - 酸化皮膜の厚みに差異なし、Cr層に差異なし
- ✓ PAAによるSG器内水のpH影響なし(解析結果より)

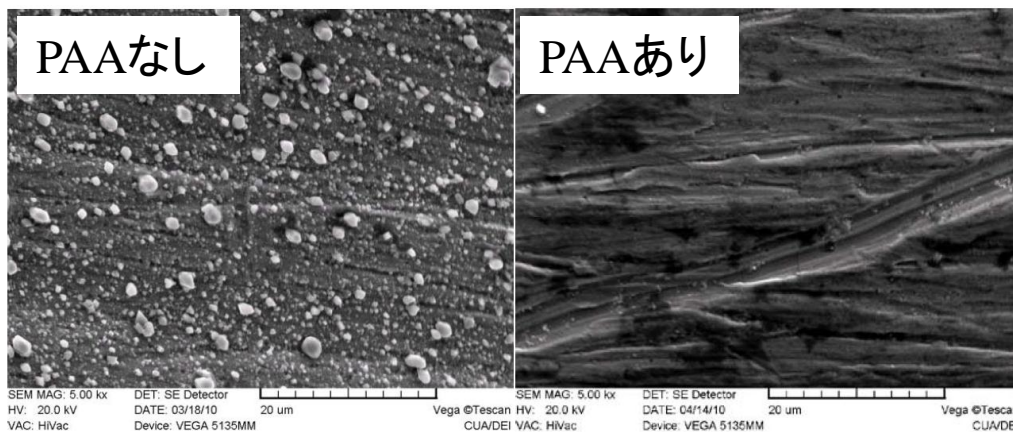
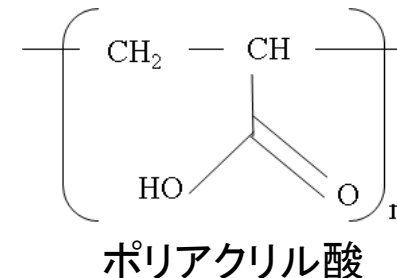


図3.3-1 分散剤(PAA)有無でのTT690表面被膜SEM比較
(280°C,192days) (1)

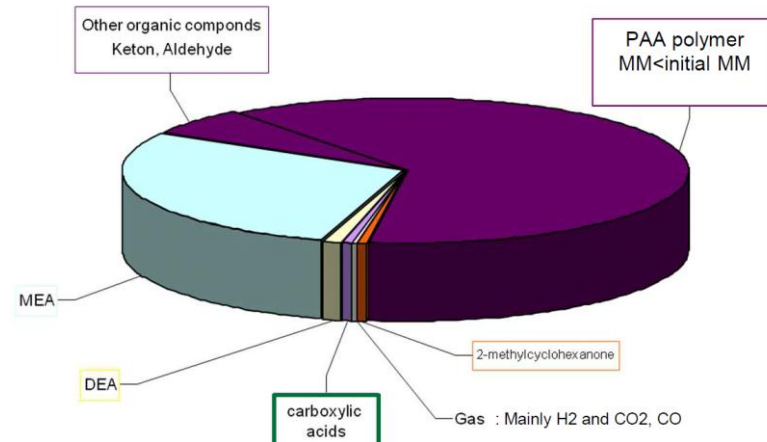


図3.3-2 PAA分散剤の分解生成物
(275°C,2.5hr)

(1): Keith Fruzzetti, Samuel Choi,(EPRI) “PWR Secondary Water Chemistry Control Status” NPC2012 Paris

(2): C.Lamouroux, “Assessment of the polyacrylic acid for ammonia water treatment and for alloy 800NG SG tube material in pressurized water reactor.” International Nuclear Plant Chemistry Conference 2012 Paris.

3.3 分散剤(クリーンアップ)

■クリーンアップ時の鉄排出効果

✓ 全系統クリーンアップにて多量の鉄を排出

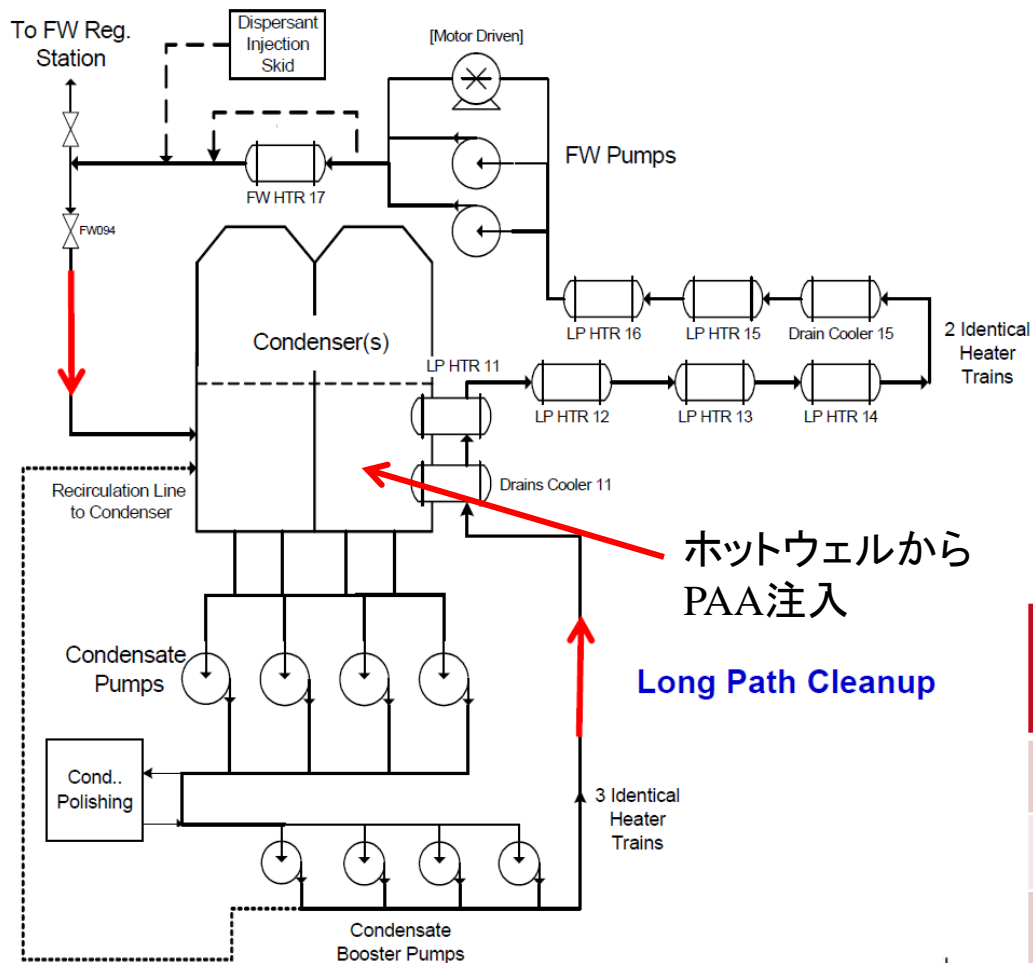


図3.3-3 クリーンアップ時系統図

表3.3-1 クリーンアップでの鉄排出 (Byron-1実績)

	Fe排出量 (kg as Fe)
過去実績 (High)	8.0
過去実績 (Low)	0.9
PAA-Cleanup	19

出典: Keith Fruzzetti (EPRI), "Experience with Dispersant Application" International Nuclear Plant Chemistry Conference 2012 Paris.

■オンラインアプリケーションのByron-1実績

- ✓ 汚れ係数回復効果は $\sim 30 \mu\text{h-ft}^2\text{-}^\circ \text{F/Btu}$
- ✓ 主蒸気回復効果は約8~9psi

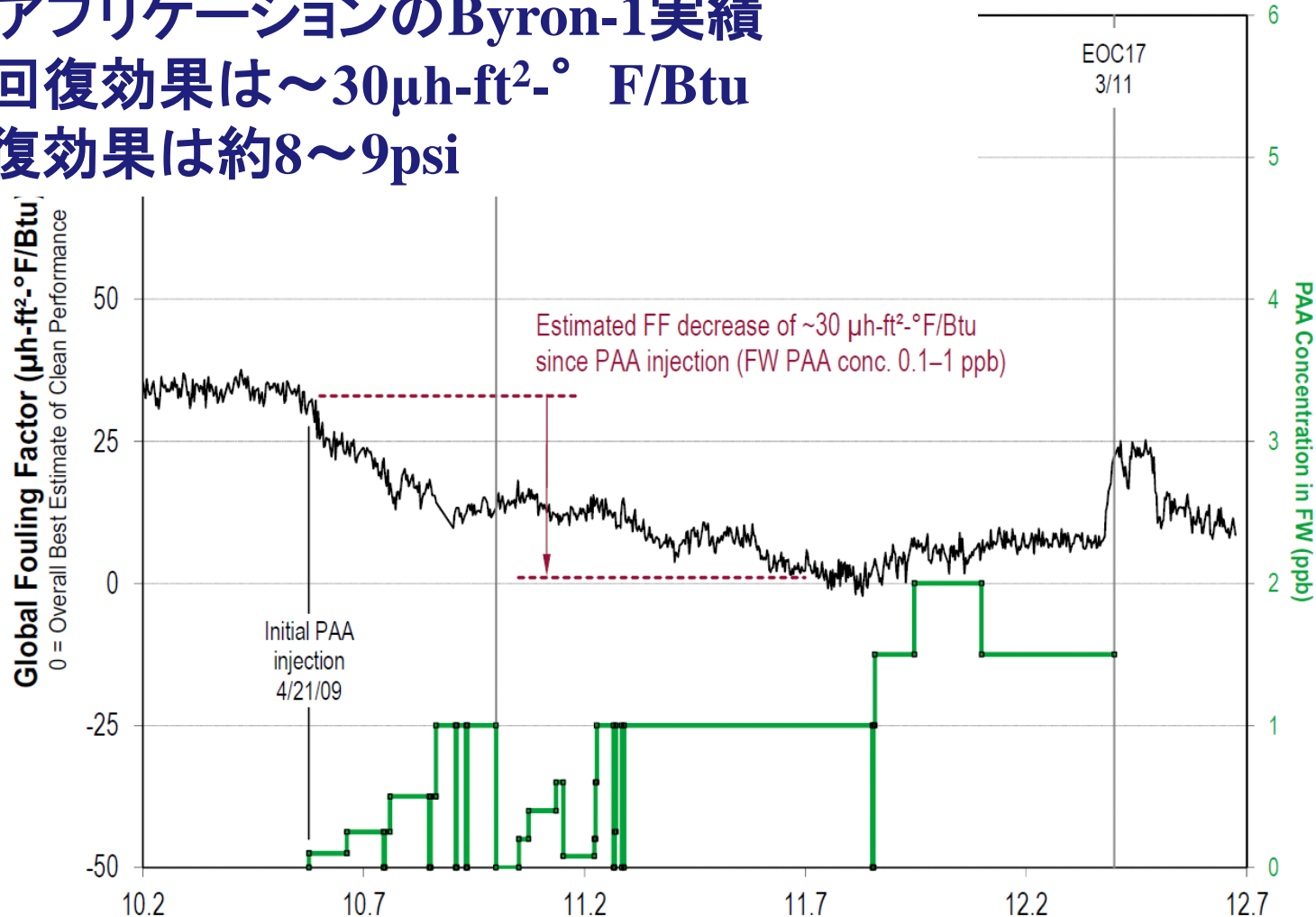


図3.3-4 PAA添加前後の汚れ係数推移

出典: Keith Fruzzetti(EPRI), "Experience with Dispersant Application" International Nuclear Plant Chemistry Conference 2012 Paris.

■ 酸素注入

- ✓ 酸素注入により, 腐食電位上昇
- ✓ 配管・機器表面状態を Fe_3O_4 から Fe_2O_3 とする(鉄溶解度: $Fe_3O_4 > Fe_2O_3$)
- ✓ Fe_2O_3 皮膜によりFe溶出抑制され, FAC速度低減
- ✓ SGへのFe持込低減、伝熱性能低下抑制、不純物濃縮緩和が可能

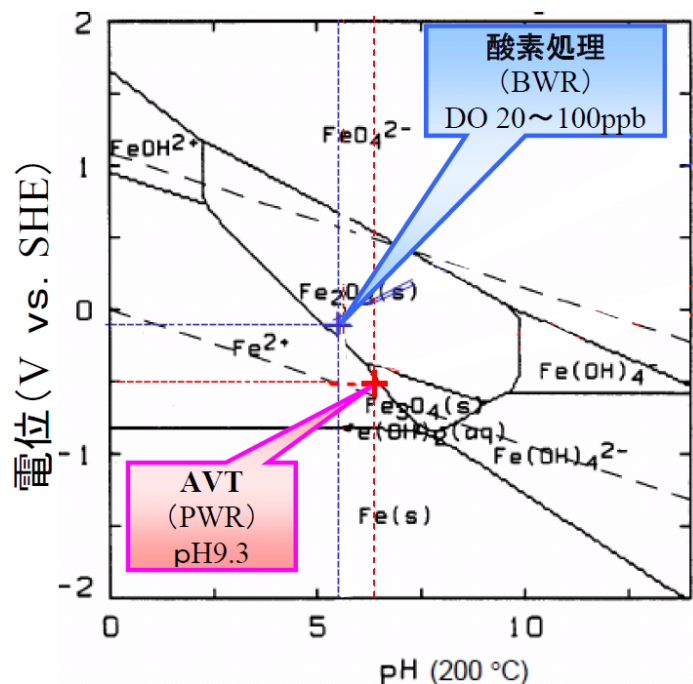


図3.4-1 鉄酸化形態変化

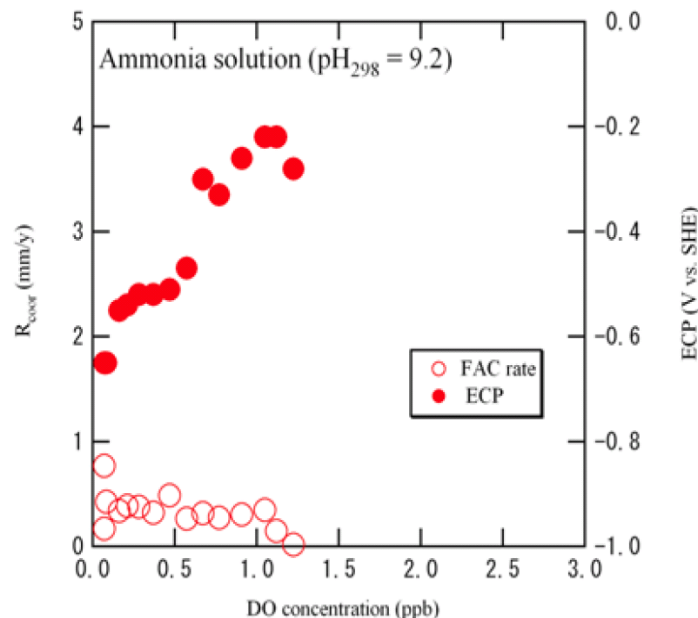


図3.4-2 溶存酸素濃度変化による腐食電位とFAC速度の推移

(*1)杉野亘ら, 「水化学によるPWR二次系炭素鋼配管の減肉抑制への取り組み」, 日本原子力学会水化学部会第5回定例研究会(2008)

(*2)16th Pacific Basin Nuclear Conference, 電中研(藤原ら), 2008/10, Aomori

■適用実績

- ✓ 米国で20プラント程度が酸素注入を適用中 (DEI調査)
- ✓ 脱気器下流への酸素注入で鉄イオン低減効果 (国内)

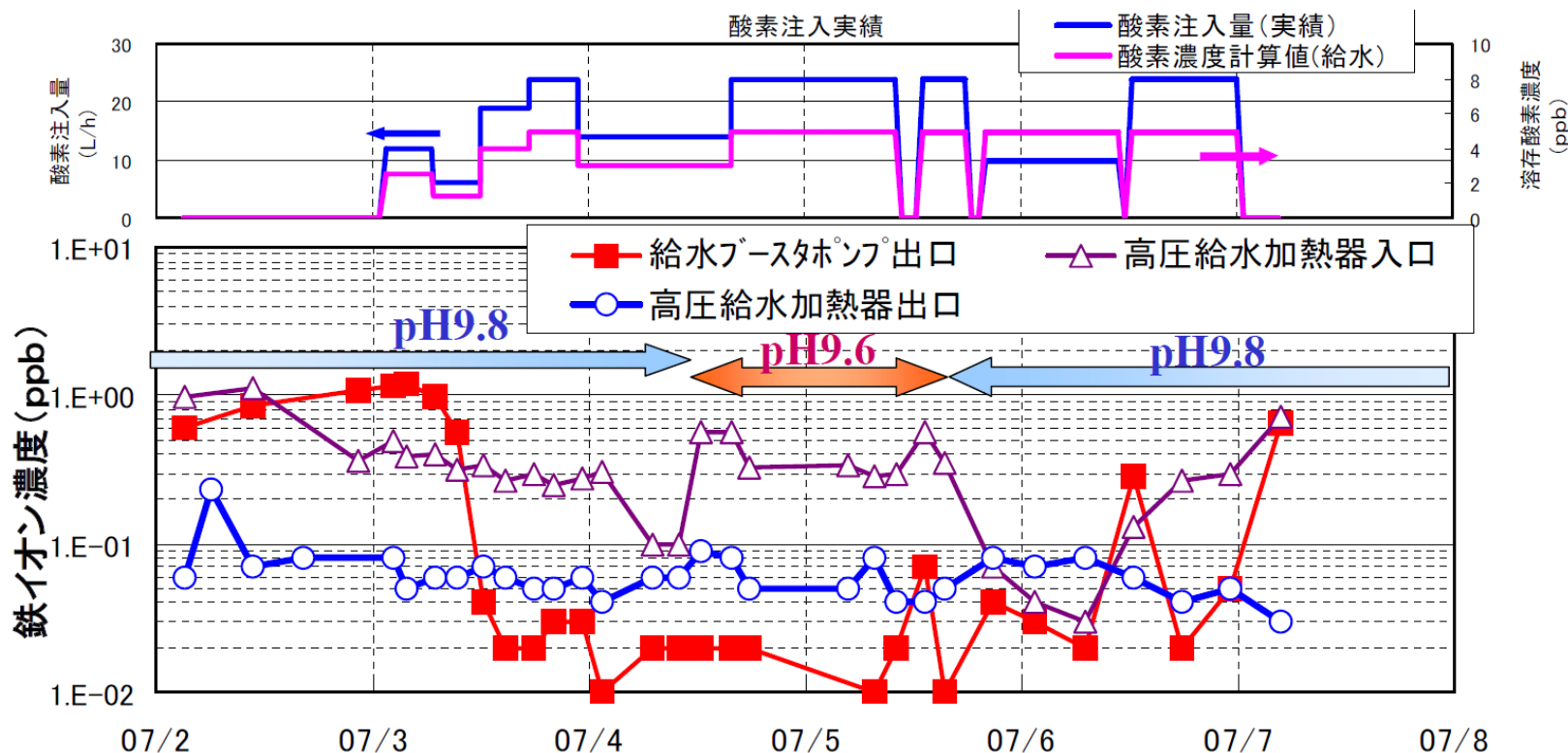


図3.4-3 脱気器下流への微量酸素注入時の鉄イオン濃度変化

出典: 杉野直ら, 「水化学によるPWR二次系炭素鋼配管の減肉抑制への取り組み」, 日本原子力学会水化学部会第5回定例研究会(2008)

■ フィルムフォーミングアミン (FFA: Film Forming Amine)

- ✓ 機器表面や配管表面に疎水性皮膜を形成
- ✓ 「機器腐食低減」と「スケール内部取込み不純物の低減」を狙う



図3.5-1 FFA後復水器表面の撥水^(*1)

<FAAの一般化学式^(*2)>



$$\nabla n=0\sim 7$$

$$\nabla R^1=(-C_mH_{2m+1}) : m=12\sim 18$$

$$\nabla R^2=(-C_xH_{2x-}) : x=1\sim 4$$

(*1): U.Ramminger, S.Hoffmann-Wankerl and J.Fandrich, AREVA NP GmbH. "The application of film-foming amines in secondary side chemistry treatment of NPPs" Nuclear Plant Chemistry Paris. 26.Sep.2012.

(*2): Katrin Stiller, Tobias Wittig, Michael Urschey, "The Analysis of Film-Foming Amines-Methods, Possibilities,Limits and Recommendations." PPChem. ISSN1438-5325.

■適用効果

- ✓ 給水鉄濃度が半減 (<1ppb)
- ✓ 不純物取り込み抑制によりHOR量が低減

Before FFA Application

After FFA Application

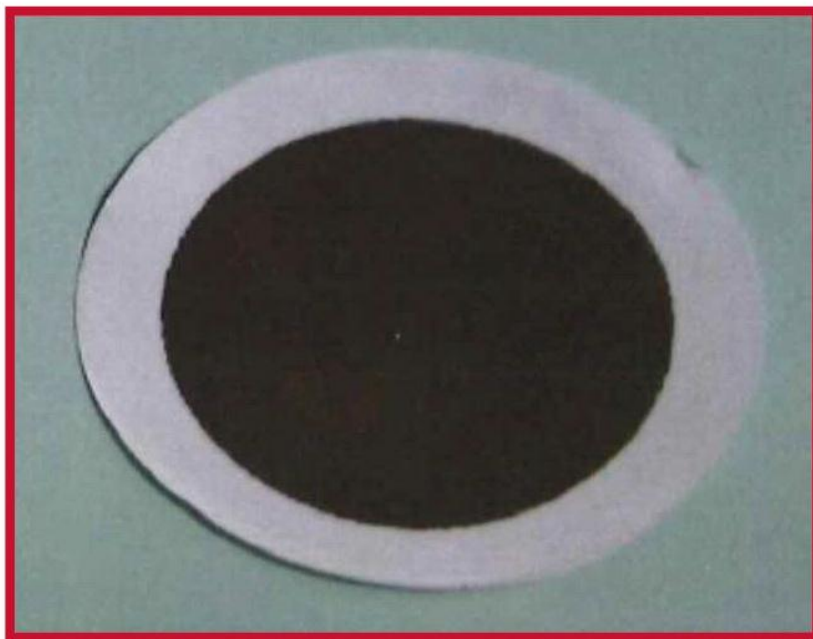
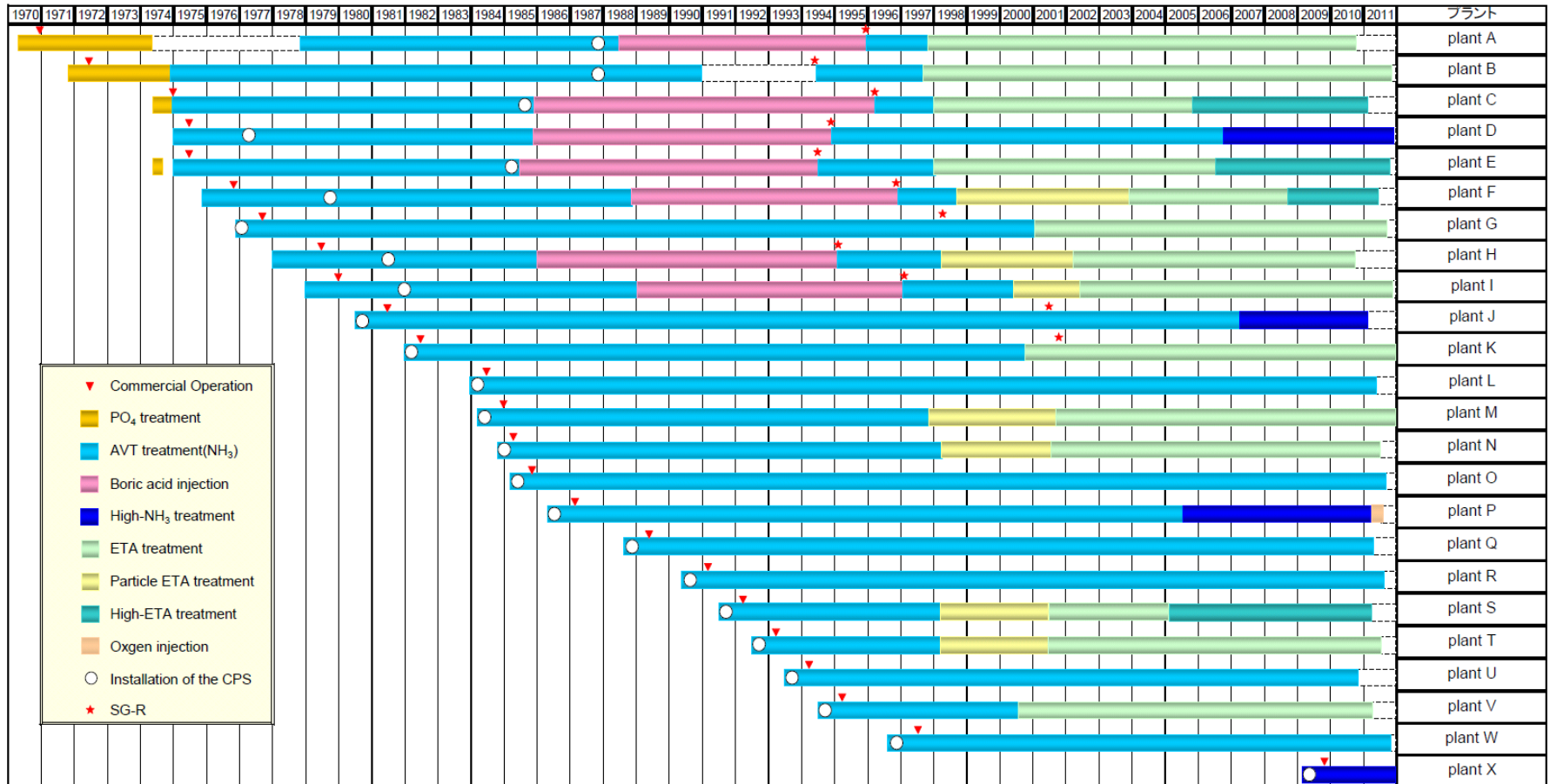


図3.5-2 FFA適用前後での給水鉄のフィルタ捕集外観

出典: U.Ramminger, S.Hoffmann-Wankerl and J.Fandrich, AREVA NP GmbH. "The application of film-forming amines in secondary side chemistry treatment of NPPs" Nuclear Plant Chemistry Paris. 26.Sep.2012.

■ 水処理動向(国内)

- ✓ NH₃やETAによる高pH処理導入が進展
(泊3号は運転開始から高pH)

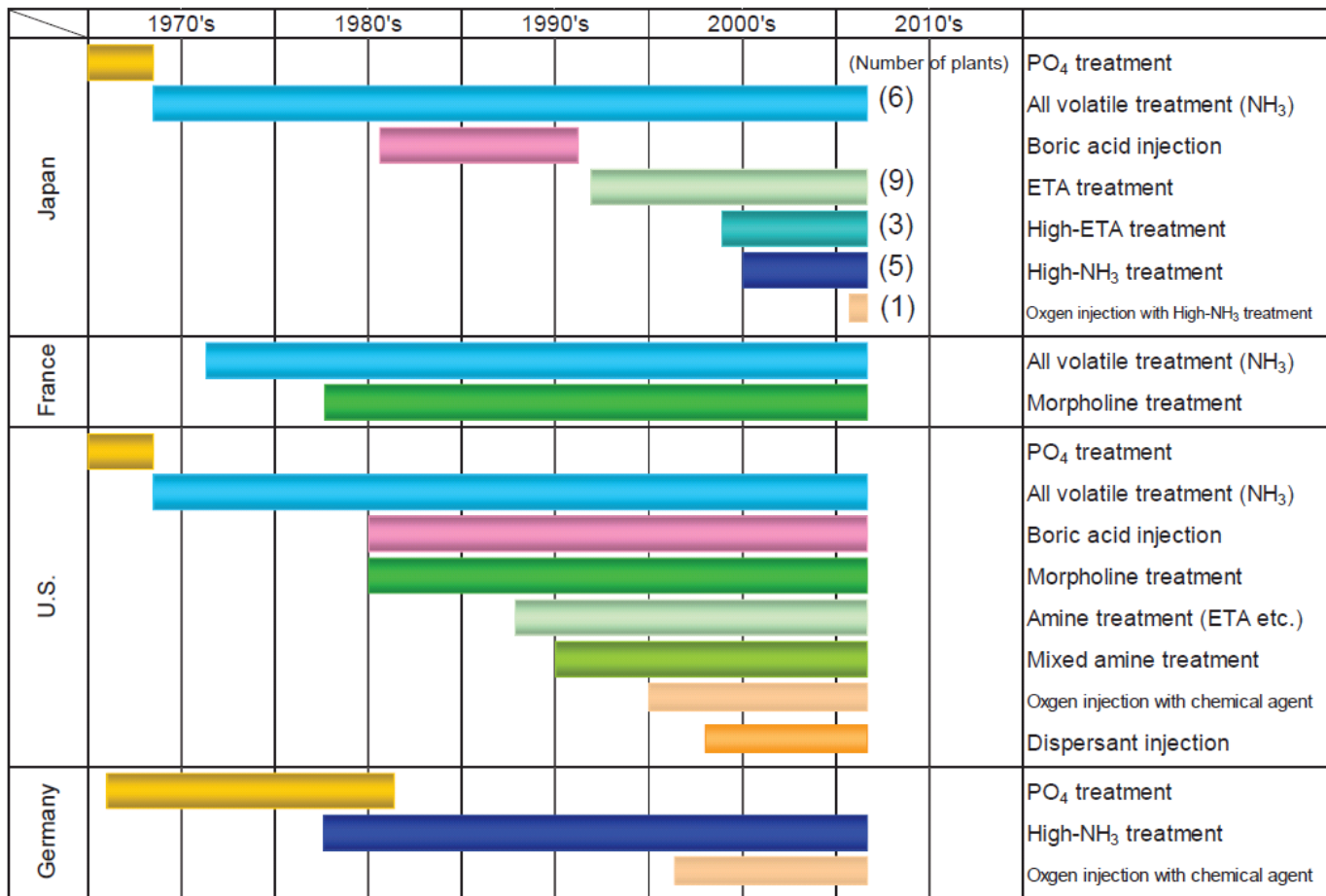


出典: Nuclear Plant Chemistry Conference 2012, Paris, n92-O09

4. 最近のトピックス・今後の方向性

■ 水処理動向（海外）

- ✓ 2次系水処理は各国で特色あり
- ✓ 米: amine系, 仏: モルフォリン, 独: NH₃



出典: Nuclear Plant Chemistry Conference 2012, Paris, n92-O09

■今後の検討

- ✓ 「高pH処理」「化学洗浄」などの従来スケール付着抑制(除去)対策を継続実施
- ✓ 「分散剤」は海外適用実績知見を収集、検討材料(デメリット情報)を揃える
- ✓ 「酸素注入」はSG伝熱管腐食リスク(SGへの酸化物持込)と皮膜形態変化による鉄低減効果を考察&検証を継続
- ✓ 「フィルムフォーミングアミン」は具体的情報入手し、適用の可能性を検討

海外の最新知見を継続的に収集し、検討余地があるものは国内化学管理の改善への反映を目指す。

(情報を基に国内向けへの改良も視野)



この星に、たしかな未来を