

本資料の一部または全部については、発表者の許可なく、本委員会目的以外での使用、転載、提供または開示、並びに公開をしないよう、お願いいたします。

日本原子力学会 水化学部会 第40回定例研究会

PWR 2次系における スケールマネジメントプログラムについて

2021.6.30

三菱重工業株式会社 原子力セグメント プラント設計部 系統設計課
前田 哲宏

ZCS-GE-210059

- 1.PWRプラントの系統構成
- 2.スケール付着懸念事項
- 3.対策と管理
- 4.海外で検討中の技術
- 5.まとめ

1. PWRプラントの系統構成

- PWRプラントの系統構成と特徴
- PWRプラントの2次系の系統構成

2. スケール付着懸念事項

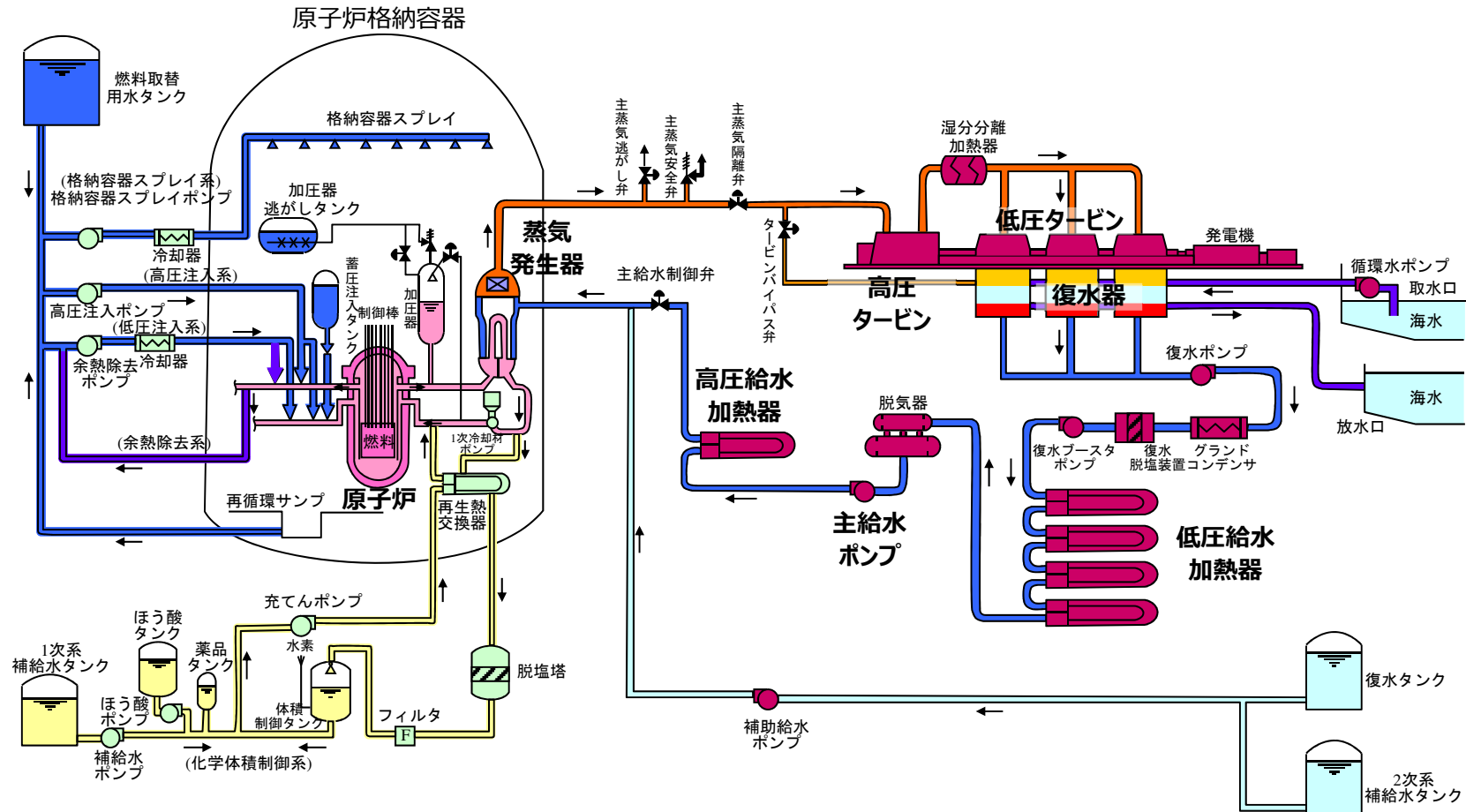
3. 対策と管理

4. 海外で検討中の技術

5. まとめ

1. PWRプラントの系統構成

(1) PWRプラントの系統構成と特徴

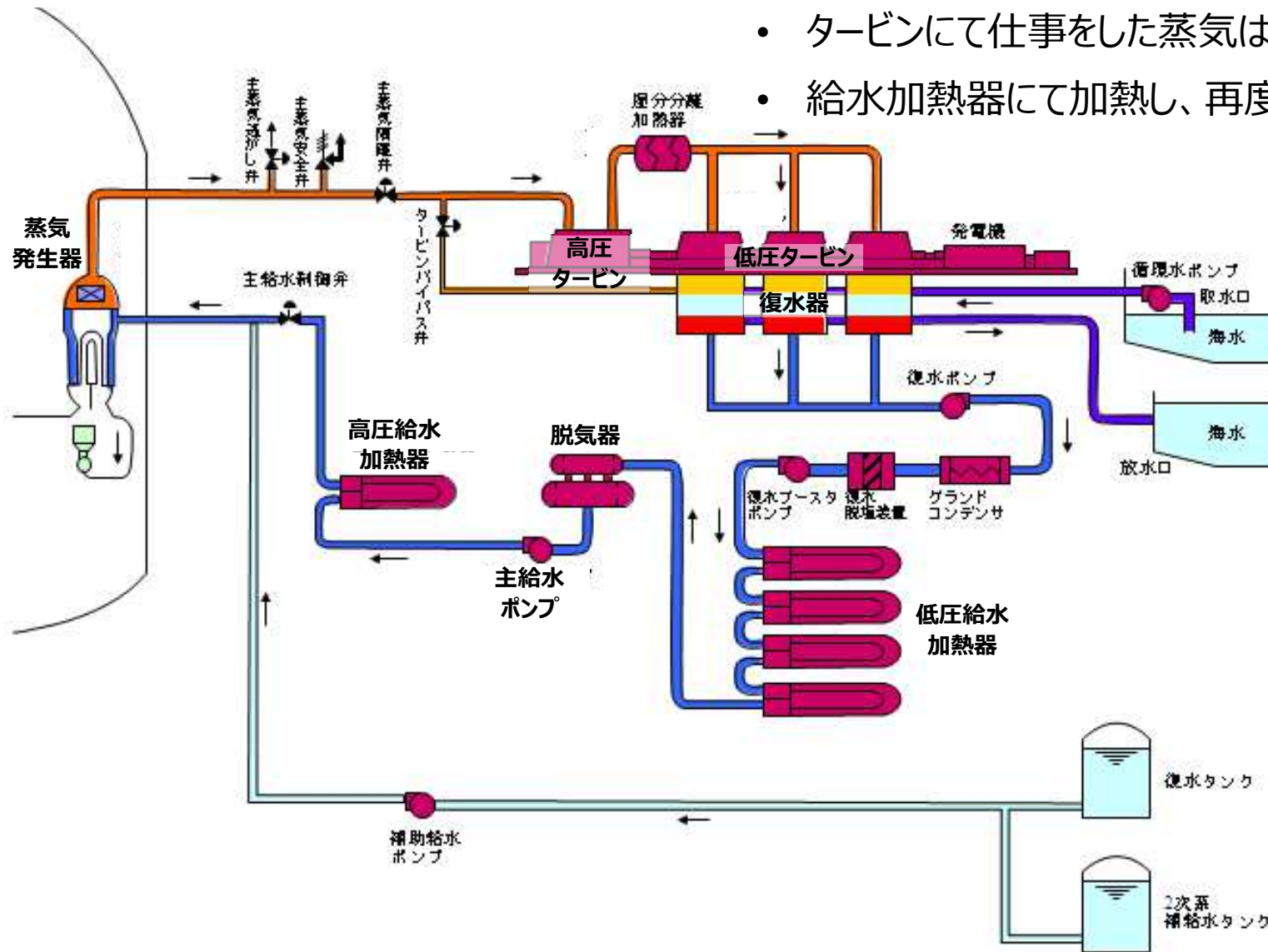


- 原子炉内の燃料核分裂で発生した熱は、1次冷却材を介して蒸気発生器に運ばれる
- 蒸気発生器で発生した蒸気によりタービンを回転させ、発電する
- 1次冷却材と2次系冷却材は蒸気発生器（SG）伝熱管により隔離されている

1. はじめに

(2) PWRプラントの2次系の系統構成

- タービンにて仕事をした蒸気は復水器で凝集
- 給水加熱器にて加熱し、再度、SGに給水



1. PWRプラントの系統構成

2. スケールの生成と付着懸念事項

- 2次系内におけるスケール生成
- SGの構造とスケール付着に関する懸念事項
- SG以外のスケール付着による懸念事項

3. 対策と管理

4. 海外で検討中の技術

5. まとめ

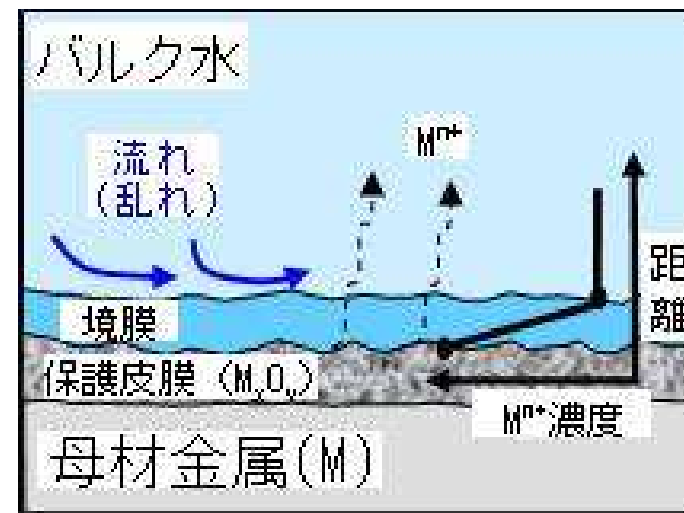
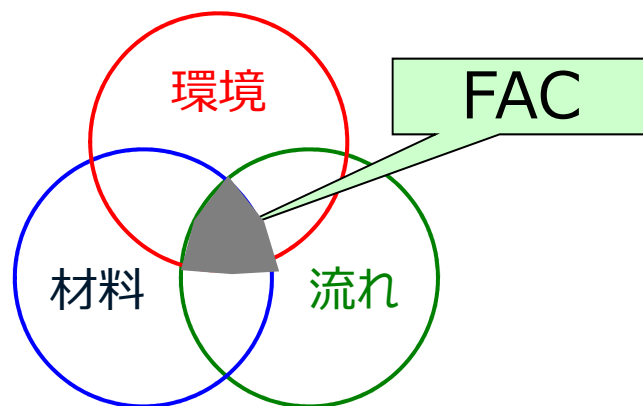
2. スケールの生成と付着懸念事項

(1) 2次系内におけるスケール生成

- 2次系を構成する配管・機器からの腐食（FAC、全面腐食）が要因である。
- スケール生成に寄与する腐食は、主にFACと全面腐食がある。
- 腐食により溶出した金属イオン（主にFe）が、配管・機器表面やSG器内で、鉄酸化物（スケール）として析出/付着する。

<FAC, Flow Accelerated Corrosion / Flow Assisted Corrosion>

- 金属材料表面の保護性酸化皮膜（マグネタイト）が、流れの乱れにより、溶解反応が加速され減肉する事象。
- 環境（温度、pH、酸素）、材料（Cr含有率）、流れ（流速、形状）などの影響を受ける。



2. スケールの生成と付着懸念事項

(2) SGの構造とスケール付着に関する懸念事項

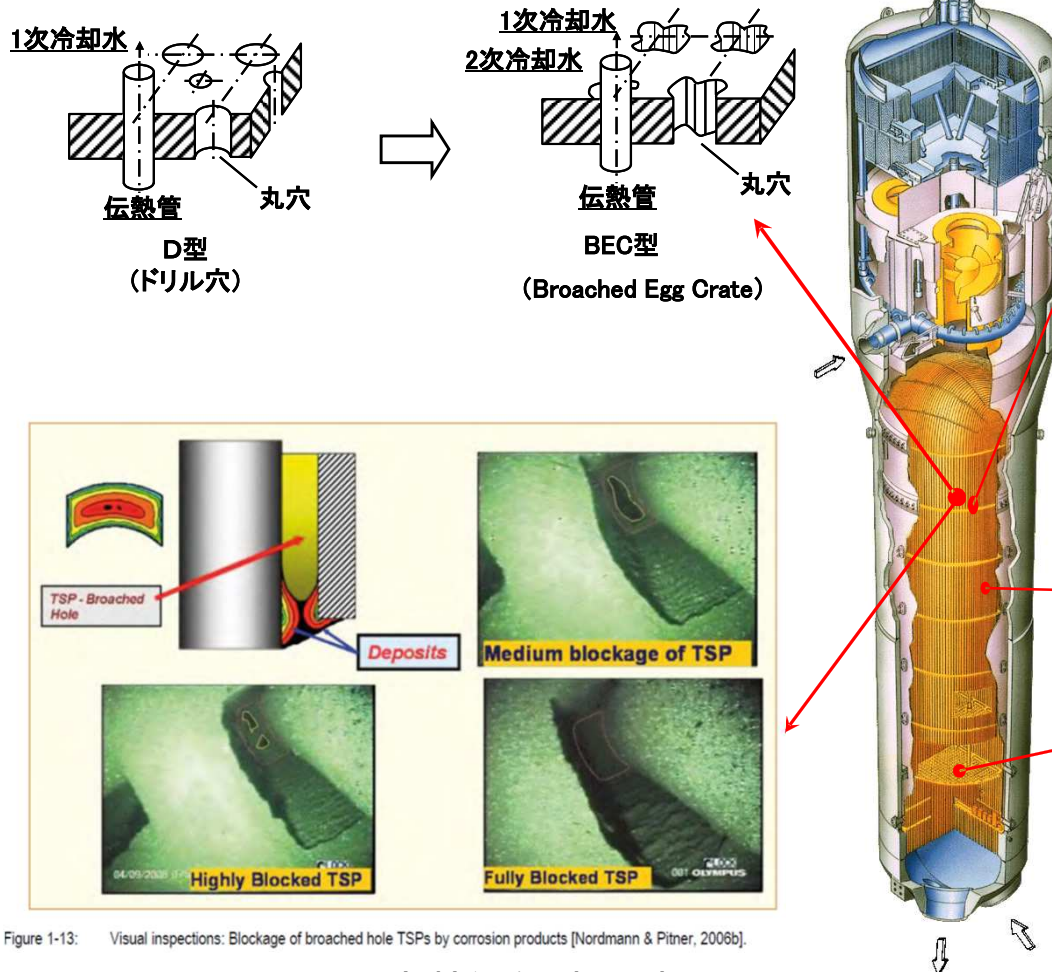


Figure 1-13: Visual inspections: Blockage of broached hole TSPs by corrosion products [Nordmann & Pitner, 2006b].

BEC閉塞状況観察写真

BEC閉塞

器内水の流動に影響し、閉塞が進むと運転の安定性に影響

直管部付着

伝熱性能を悪化させ、プラントの出力に影響

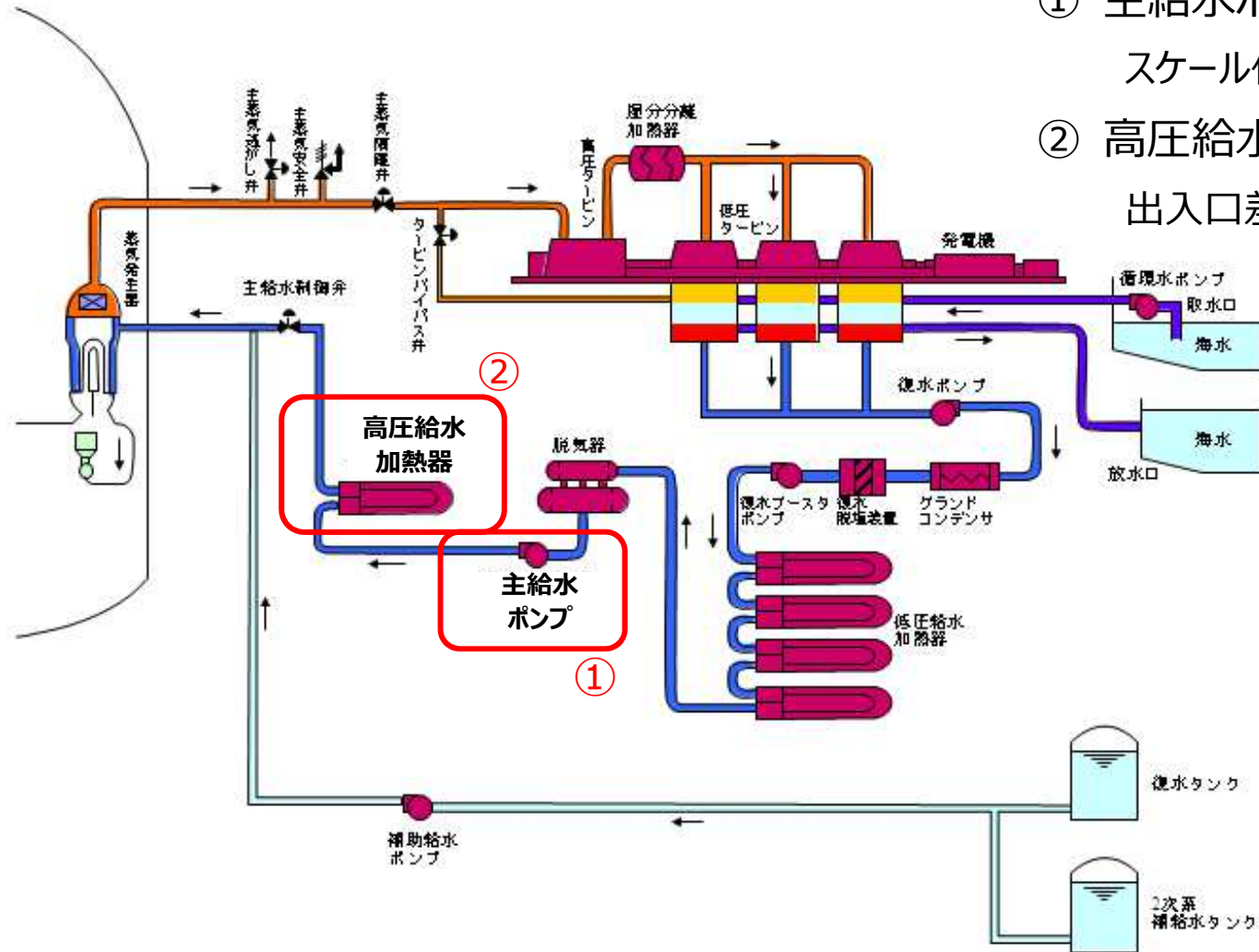
濃縮

不純物の濃縮箇所となり、腐食 (機器健全性悪化) 要因

2. スケールの生成と付着懸念事項

(3) SG以外のスケール付着による懸念事項 (1/3)

原子炉格納容器



① 主給水ポンプ

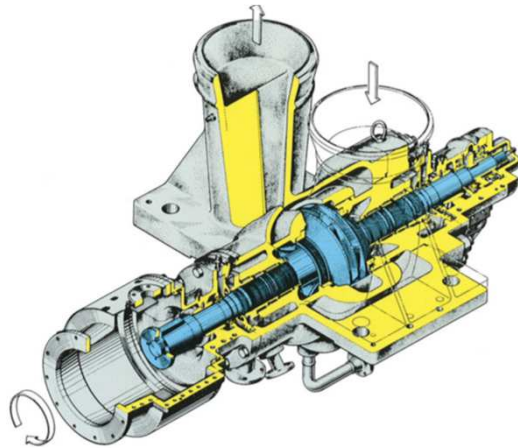
スケール付着による駆動力増加

② 高圧給水加熱器

出入口差圧の上昇

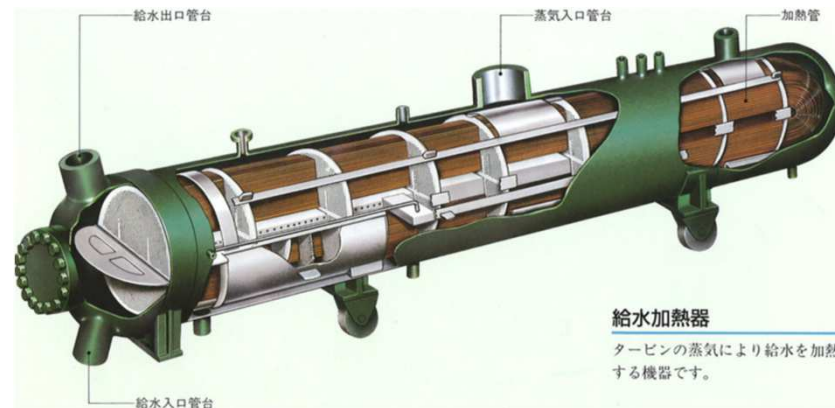
2. スケールの生成と付着懸念事項

(3) SG以外のスケール付着による懸念事項 (2/3)



主給水ポンプ

ポンプ類の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懸念がある

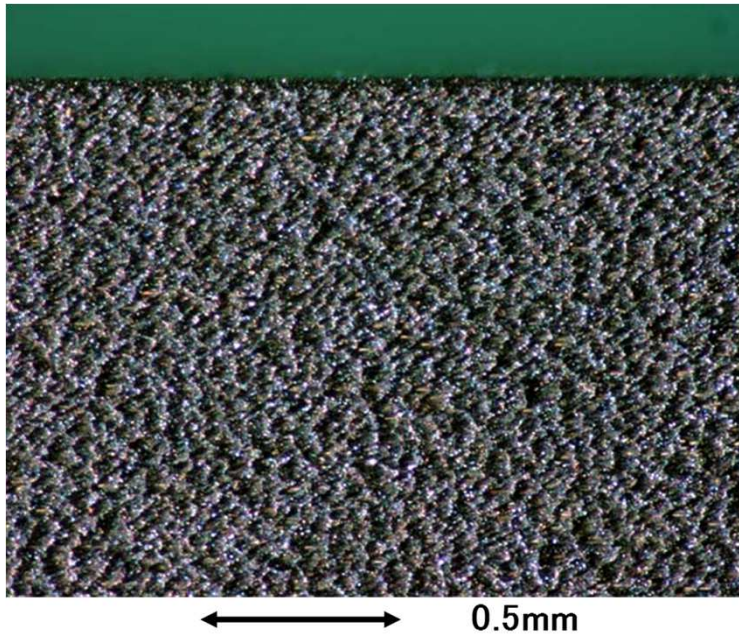


給水加熱器

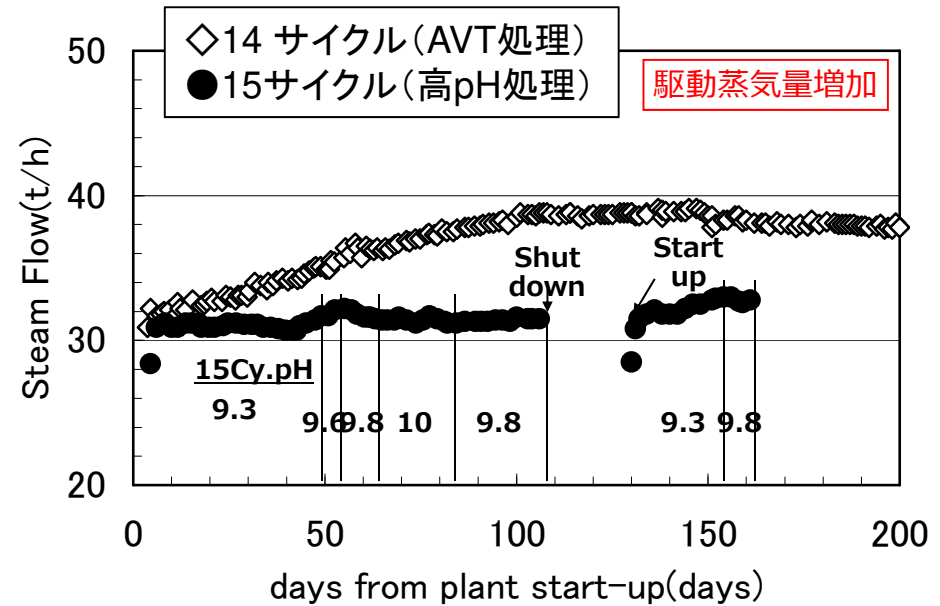
伝熱管内にスケールが付着し、出入口の差圧上昇を引き起こす懸念がある

2. スケールの生成と付着懸念事項

(3) SG以外のスケール付着による懸念事項 (3/3)



試験で観測されたポンプ表面の付着スケール



実機給水ポンプでの駆動蒸気量経時変化

駆動蒸気は全蒸気の約1%あり、その増加はプラント出力に影響

出典 : E. Kadoi, et. al., "The Experience of High AVT in Tsuruga unit-2 - The First Application in Japanese PWR - ", 21-25, proceeding of NPP in Asia, (2005)

1. PWRプラントの系統構成

2. スケールの生成と付着懸念事項

3. 対策と管理

- スケールマネージメントの考え方
- 水処理と材料の改善
- 高pH処理による給水鉄濃度低減
- 化学洗浄

4. 海外で検討中の技術

5. まとめ

3. 対策と管理

(1) スケールマネジメントの考え方

1. スケールの生成源を減らす

水処理改善、材料改善により、スケールの生成量を減少させる。

- 高pH処理適用による給水鉄濃度の低減
- SUS材適用による腐食抑制

2. 持ち込まれた付着スケールを改質・除去する

化学洗浄（ASCA）により、スケールを改質・除去させる（空隙の増加）

3. 対策と管理

(2) 水処理と材料の改善

		1970	1975	1980	1985	1990	1995	2000
給水処理		リン酸塩処理		AVT処理			ETA処理	
ヒドラジン		低ヒドラジン			高ヒドラジン		低ヒドラジン	
コンデミ		無し	部分通水		全量通水			部分通水
材 料	SG	MA600			TT600	TT690		
	復水器	アルミニウムブラス			チタン			
	給水加熱器	キュプロニッケル、アルミニウムブラス						SUS
	配管	炭素鋼			SUS			

給水処理は高pHへ
高pH処理

SGはTT690へ
復水器はTiへ

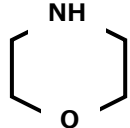
給水加熱器、配管はSUSへ

給水処理の高pH化、配管のSUS化により、スケールの生成源である鉄の供給を抑制

3. 対策と管理

(2) 水処理と材料の改善

代表的なpH調整剤

	アンモニア	エタノールアミン (ETA)	モルフォリン	ジメチルアミン (DMA)
分子式	NH_3	$\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-OH}$		$\text{(CH}_3\text{)}_2\text{-NH}$
気液 分配係数 ^{注)} (150 °C)	9.6	0.26	0.78	13.2
採用国	ドイツ 日本	アメリカ 日本	フランス アメリカ	アメリカ

国内では、pH調整剤として、アンモニア or エタノールアミン (ETA) が採用されている。
(この他に還元性維持としてヒドラジン (N₂H₄) が添加されている)

注) 気液分配係数大きいと揮発しやすい (= 蒸気と液が混在する系統では、蒸気側へ移行しやすい)

3. 対策と管理

(2) 水処理と材料の改善

- リン酸塩処理

系統構成が類似していた火力プラントの水処理の考え方を踏襲したもの。リン酸ナトリウムはpH緩衝作用を有するため、不純物持込みに対する有効性は高いが、リン酸ナトリウムがSG器内管支持板クレビス部等で濃縮、伝熱管減肉が認められたため、AVTに切替えられた。

- 揮発性薬品処理 (AVT, All Volatile Treatment)

揮発性であるアンモニアやヒドラジンをを用いた処理方法。

- ETA処理

銅系材料が使用されているプラントで主に採用。液相側に移行しやすいエタノールアミン(ETA)をpH調整剤に使用することで、系統全体のpHを上げることなく鉄の溶出を抑制。

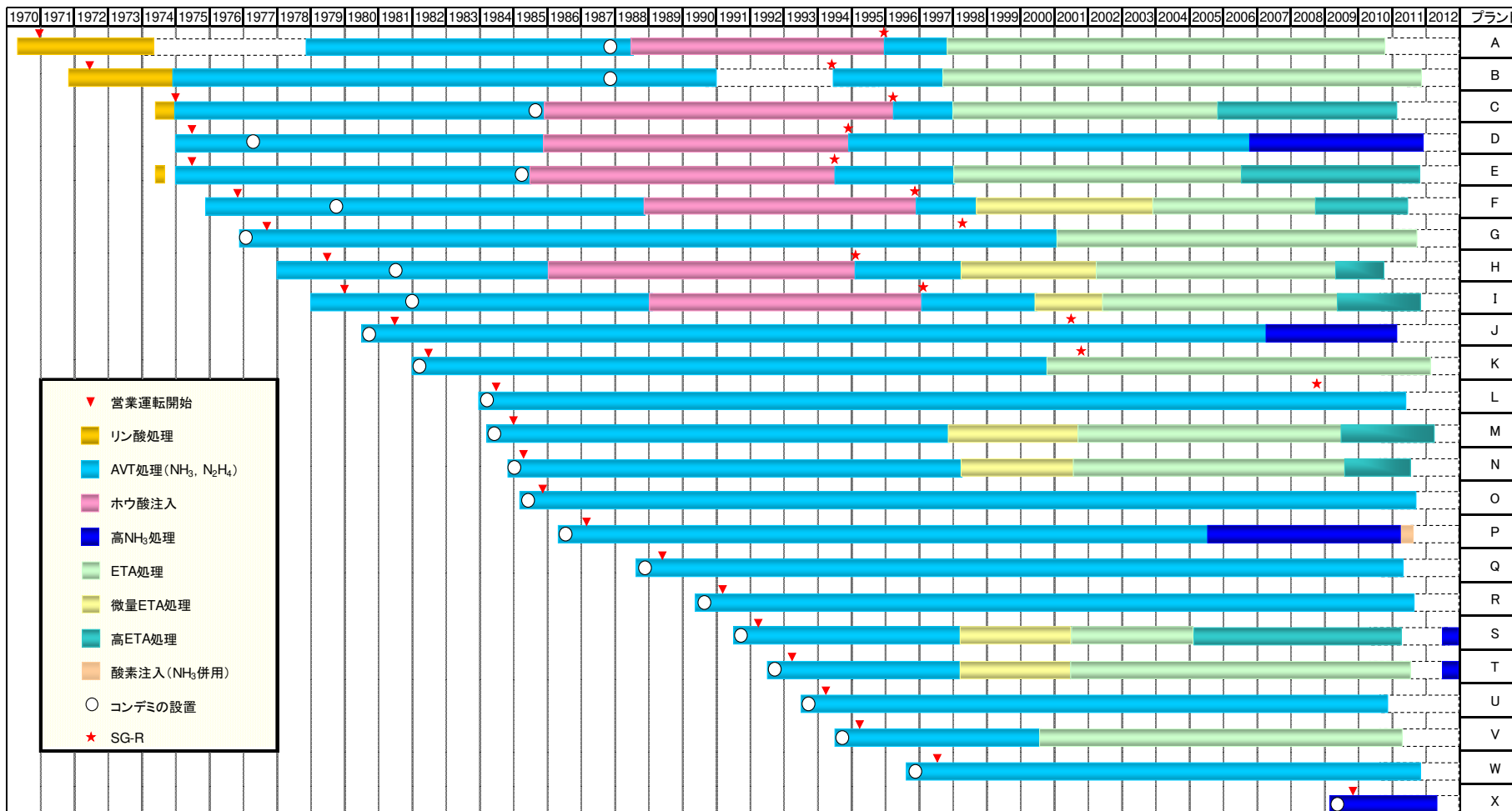
- 高pH処理 (高AVT処理、高ETA処理)

銅系材料を排除し、系統全体のpHを上昇させることで鉄の溶出を抑制する方法。

3. 対策と管理

(2) 水処理と材料の改善

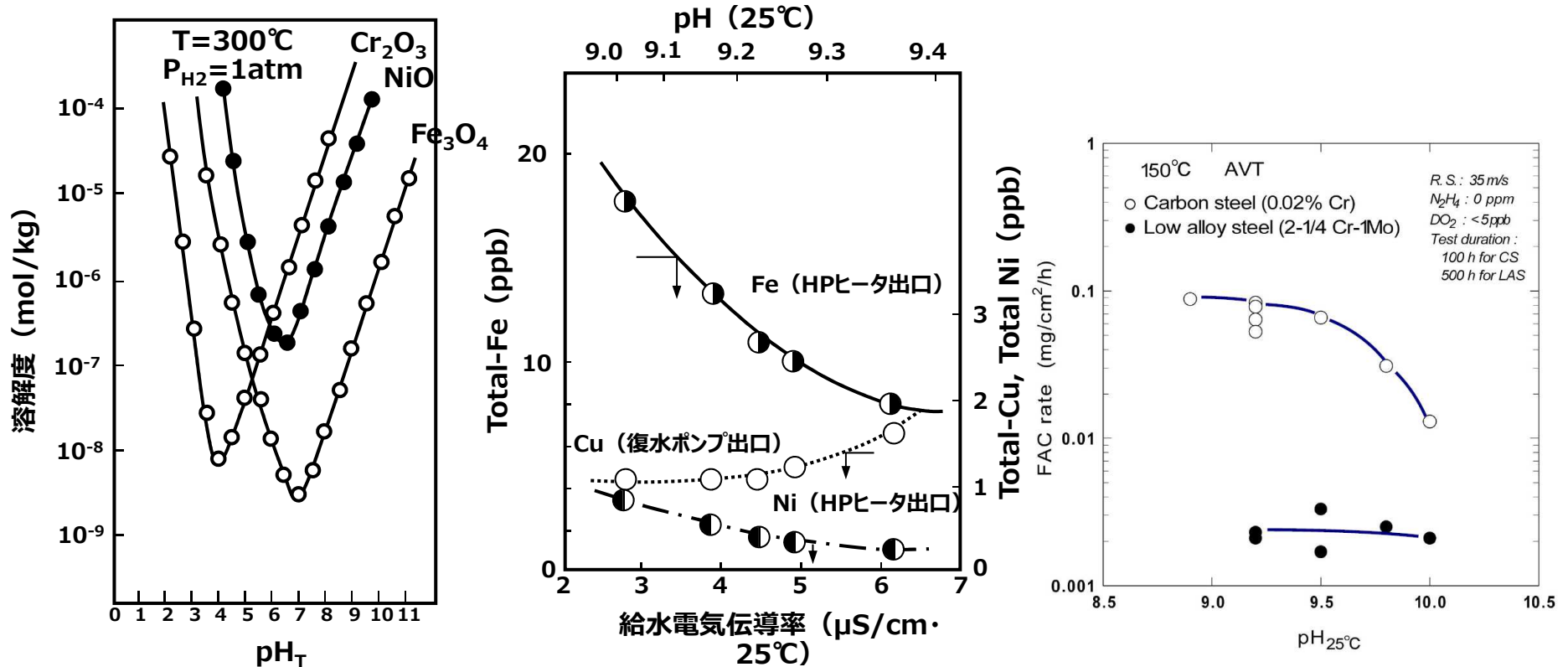
最近が高pH処理のプラントが主流となっている



出典 : A. Maeda, et. al., "Secondary Water Chemistry Control Practices and Results at the Japanese PWR Plants", O09-12, Proceeding of NPC 2012 (2012)

3. 対策と管理

(3) 高pH処理による給水鉄濃度低減



300°C高温水中での酸化物の溶解度¹⁾

SG給水pHと系統水中Fe,Cu濃度の関係¹⁾

FAC減肉速度とpHの関係²⁾

高pH処理により鉄溶解度を低下させ、スケール量を低減

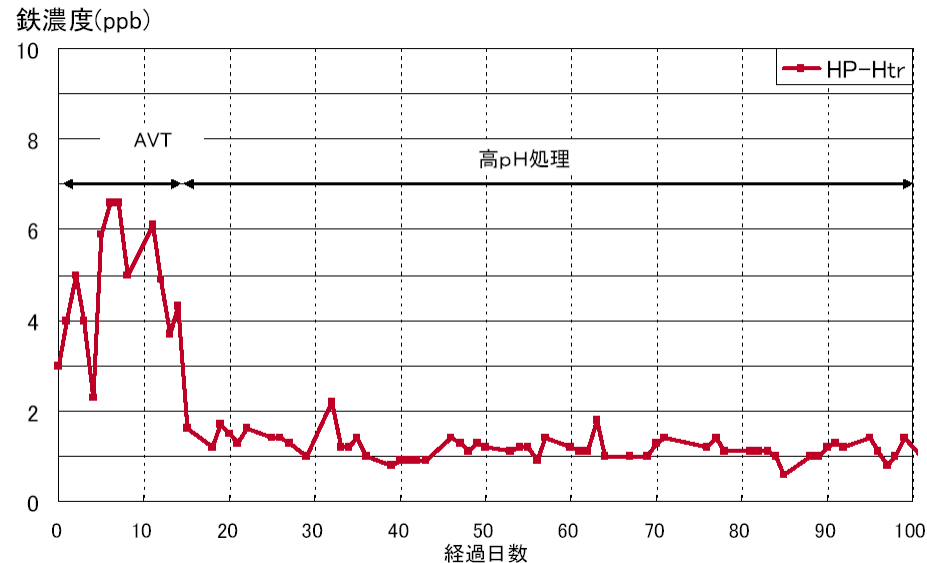
材料を炭素鋼から低合金鋼・SUSにすることでFACは大幅抑制

出典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)

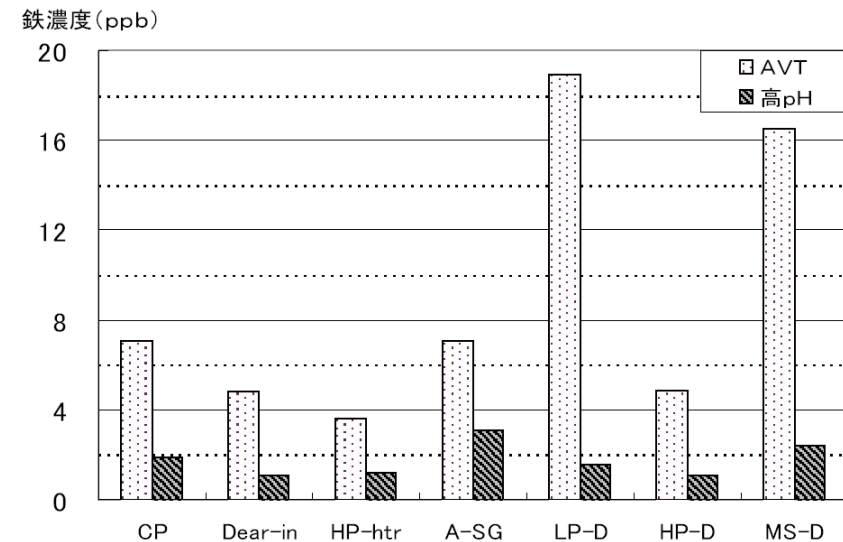
出典2) : T. Tsuruta, et. al., "Flow Accelerated Corrosion Study Using Rotating Disc Specimen", Fontevraud 6, Volume 1, Session A, p.181-190, SFEN, 2006

3. 対策と管理

(3) 高pH処理による給水鉄濃度低減



高pH化後の給水鉄濃度



高pH化前後の各系統鉄濃度

高pH処理により、以下の効果を確認

- 給水鉄濃度の低減 (高pH時 < 1 ppb)
- 主給水ポンプ電流値の増加なし
- 高圧ヒータ差圧の増加なし

出典：松田ら，“玄海原子力発電所 2 次系統における高pH運転導入について”，平成20年度火力原子力発電大会研究発表要旨集, p66-67, (2008)

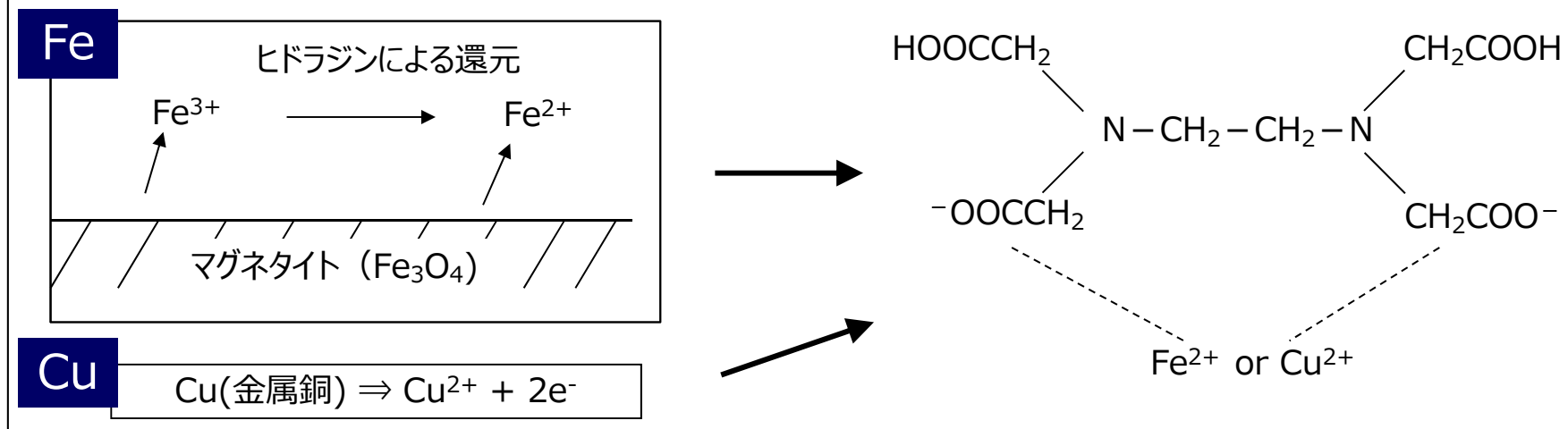
3. 対策と管理

(4) 化学洗浄 (ASCA, Advanced Scale Conditioning Agent)

- 希薄EDTAによるスケールを改質 (全量除去ではない)
- 「表層部の空隙化」「スケール脆弱化」「銅除去」を狙う
- 「伝熱向上」「閉塞改善」「腐食リスク低減」が目的
- 薬品によるSG構成母材腐食は小さい
- 国内外で広く「スケール除去対策」として実績あり

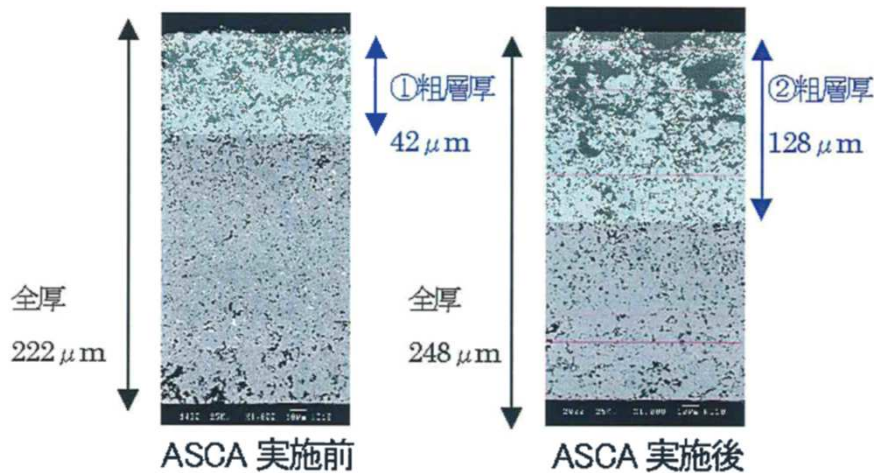
定期的な適用によりプラント性能を回復

EDTAによる金属溶解

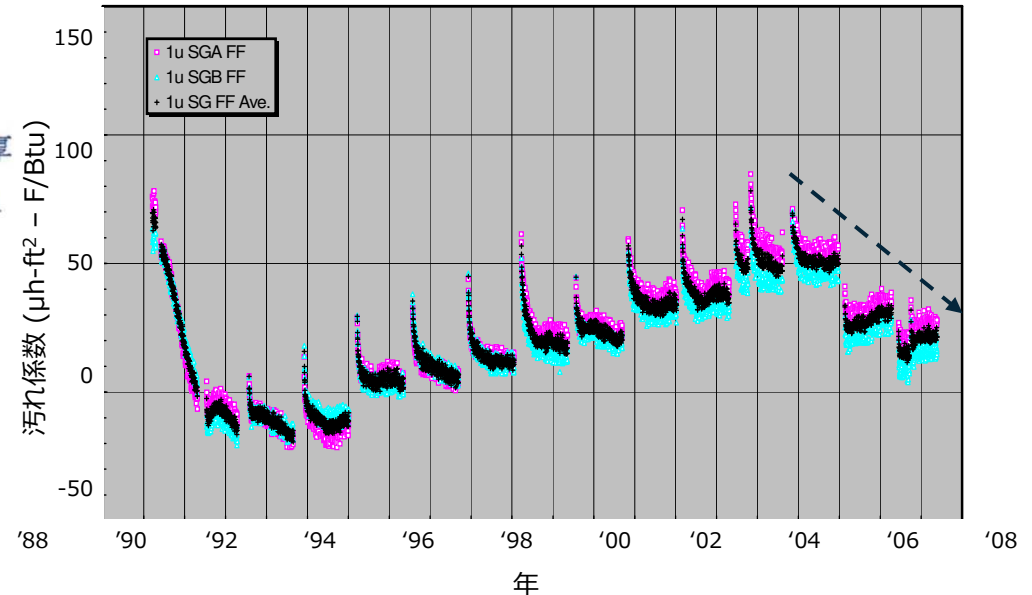


3. 対策と管理

(4) 化学洗浄 (ASCA, Advanced Scale Conditioning Agent)



ASCA洗浄適用前後のスケール断面¹⁾



SG汚れ係数(プラント性能)の推移²⁾

- 洗浄によってSG伝熱管スケール外表面の空隙率が増加
- 空隙率増加により、沸騰が促進されるため、伝熱性能は回復
- 回復効果は1～2サイクルに相当

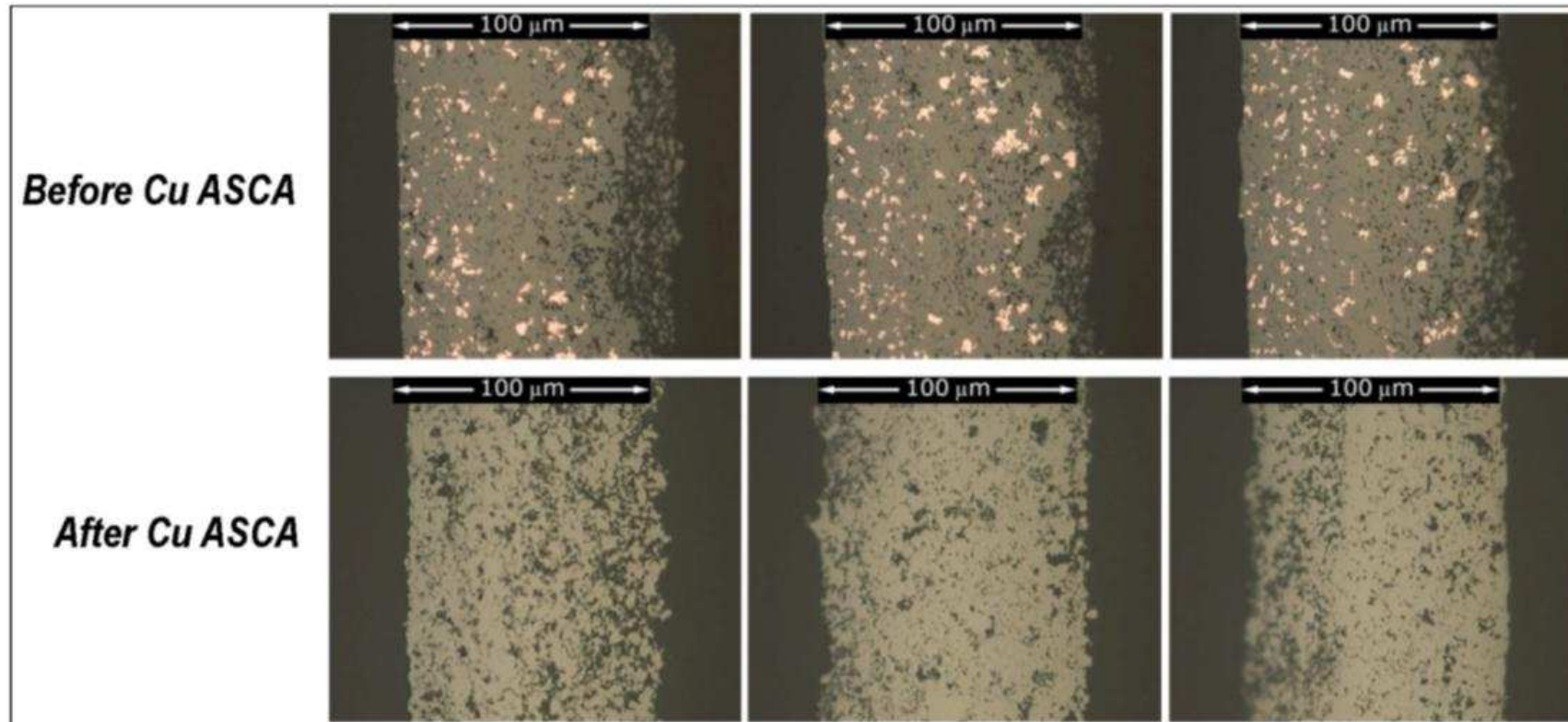
出典1：九州電力（株），“川内原子力発電所におけるSG 2次側洗浄（ASCA）について”，日本原子力学会水化学部会第8回定例研究会，（2009）

出典2：笹田 直伸，“泊発電所における蒸気発生器 2次側洗浄の実績と効果”，日本原子力学会水化学部会2008年度サマーセミナー，（2008）

3. 対策と管理

(4) 化学洗浄 (ASCA, Advanced Scale Conditioning Agent)

- ASCA Cu洗浄によるSG付着スケール中のCu排出実績 (下図の金色部がCu)
- 海外プラントにて100kg (as Cu)排出、Cuインベントリーの95%以上排出



出典 : Michael J. Little (Dominion Engineering, Inc.) "Advanced Scale Conditioning Agent(ASCA)
Applications:2012 Experience Update, proceedings of NPC2012 (2012)

3. 対策と管理

(4) 化学洗浄 (ASCA, Advanced Scale Conditioning Agent)

国内&海外 (米国、韓国など) にて適用実績多数。

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	Spring '13	TOTAL
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		X				7
Plant T3 (Japan)																			X					3
Plant SE2 (Japan)											X		X						X					2
Plant TS2 (Japan)															X					X				1
Plant GE4 (Japan)																					X			1
Plant K2 (Korea)																X								1
Plant K3 (Korea)													X									X		1
Plant K4 (Korea)												X		X									X	3
Plant Y1 (Korea)																	X							1
Plant Y2 (Korea)																				X				1
Plant G5 (France)																	X							1
Plant CR3 (France)																						X		1
Plant CR1 (France)																							X	1
	1	1	1	1	1		2	2	1	2	1	2	4	3		4	1	3	3	2	2		2	42

米国
(8プラント14回)

日本
(5プラント18回)

韓国
(5プラント8回)

フランス
(3プラント3回)

- FB Fe / Cu ASCA
- FB Fe ASCA
- FB Cu ASCA
- TTS ASCA
- TTS UEC Only

出典 : Michael J. Little (Dominion Engineering, Inc.) "Advanced Scale Conditioning Agent(ASCA) Applications:2014 Experience Update, presented at the NPC 2014, Sapporo.

1.PWRプラントの系統構成

2.スケール付着懸念事項

3.対策と管理

4.海外で検討中の技術

- DMT洗浄
- FFS
- 分散剤

5.まとめ

4. 海外で検討中の技術

(1) DMT洗淨 (Deposit Minimization Treatment)

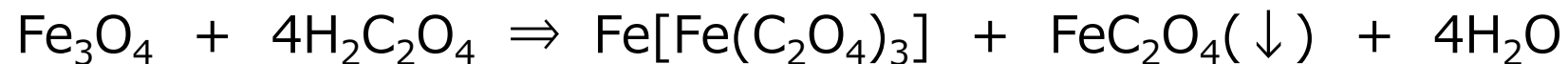
ASCA洗淨と同様に化学薬品でSG器内スケールを改質させる方法。

- 希薄薬品でスケールを改質（全量除去ではない）
- 「空隙化」「脆弱化」を狙う
- 「伝熱向上」「閉塞改善」が目的

DMT洗淨の主な特徴

- 鉄の溶解能力が高い
- 炭素鋼腐食が極小
- ヒドラジンなどの有害薬品を未使用

<Fe溶解反応>



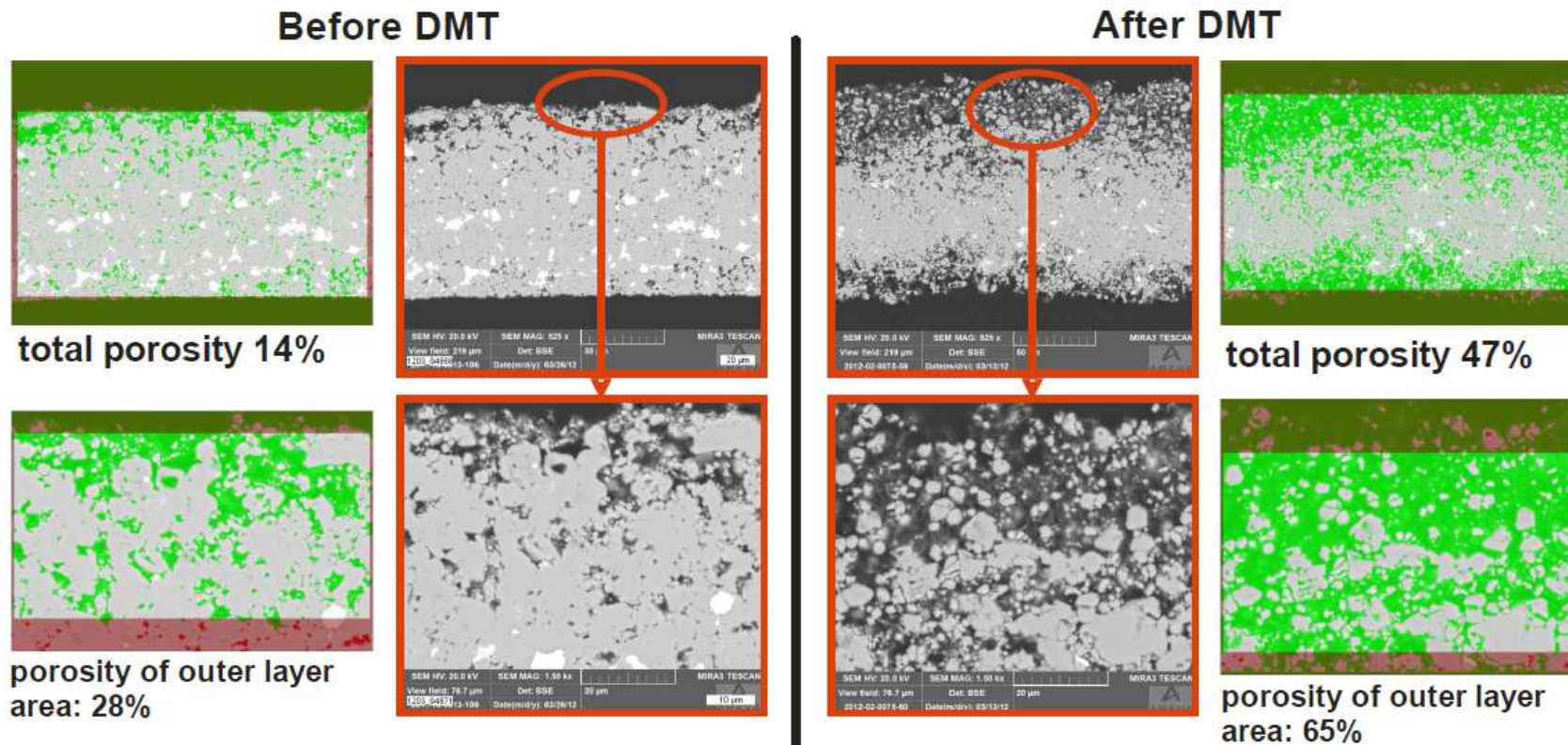
シュウ酸鉄：母材を覆う皮膜として作用（= セルフインヒビタ）

出典：S. Weiss, et. al., "DMT – AREVA's Steam Generator Maintenance Cleaning Process Concept and Experiences", O61-175, Proceedings of NPC 2012, (2012)

4. 海外で検討中の技術

(1) DMT洗浄 (Deposit Minimization Treatment)

スケール表層部の空隙層の増加



洗浄前後のスケール断面写真

出典 : S. Weiss, et. al., "Steam Generator Maintenance Measures as Part of an Integrated Management in PWRs", 3rd Int. Conference on Nuclear Power Plant Life Management Salt Lake City, (2012)

4. 海外で検討中の技術

(1) DMT洗浄 (Deposit Minimization Treatment)

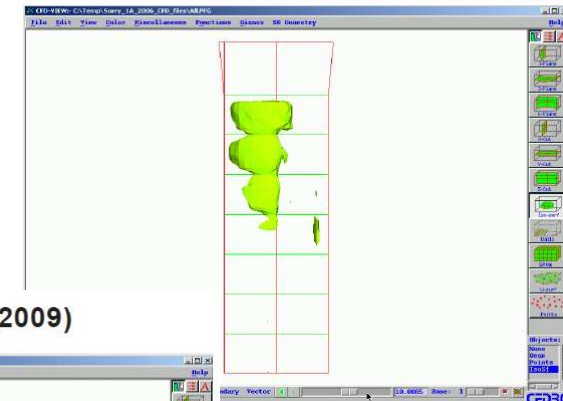
米国プラント実績評価

- 洗浄前後でSG2次側酸化物マッピングに改善を確認
- 閉塞改善効果はプラント運転3年分に相当

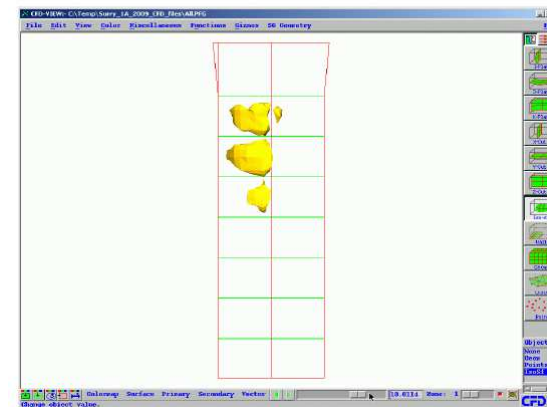


洗浄前後でのBEC部写真

SG A: prior DMT (2006)



SG A: after DMT (2009)



洗浄前後でのSG2次側の酸化物マッピング変化

出典 : S. Weiss, et. al., "DMT – AREVA’s Steam Generator Maintenance Cleaning Process Concept and Experiences", O61-175, Proceedings of NPC 2012, (2012)

4. 海外で検討中の技術

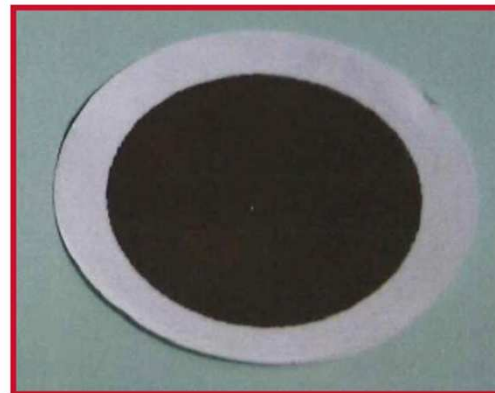
(2) FFS (Film Forming Substance)

- 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
- 適用により給水鉄濃度を低減 (< 1 ppb)
- SG器内における不純物取込み抑制効果
(運転中にSG伝熱管スケールに取込まれた不純物の停止時排出量 (HOR) が低減)



FFA後復水器表面の撥水

Before FFA Application



After FFA Application



FFA適用前後での給水鉄のフィルタ捕集外観

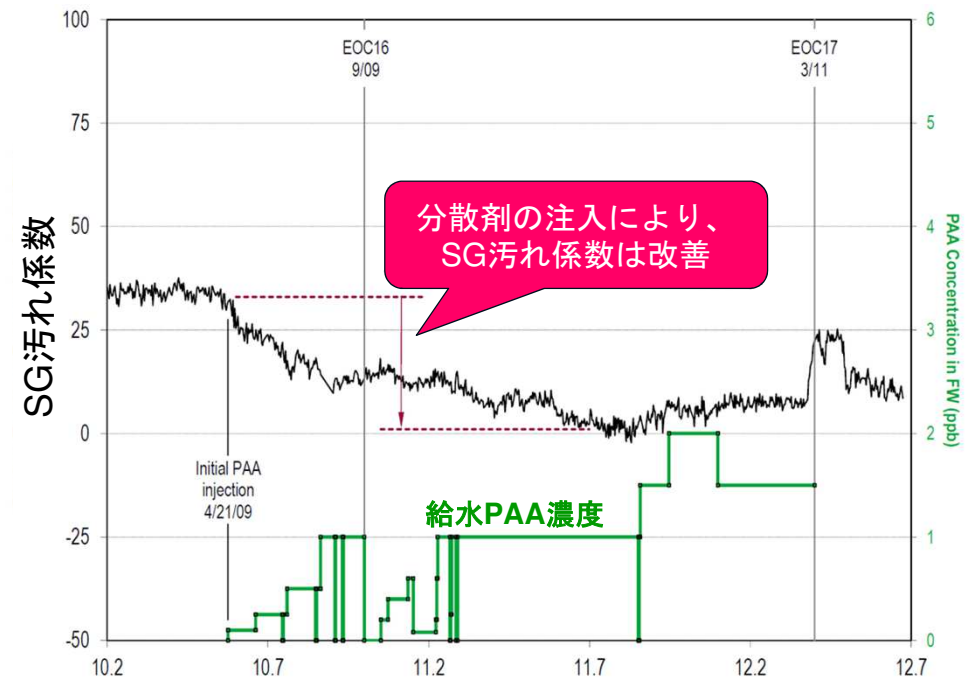
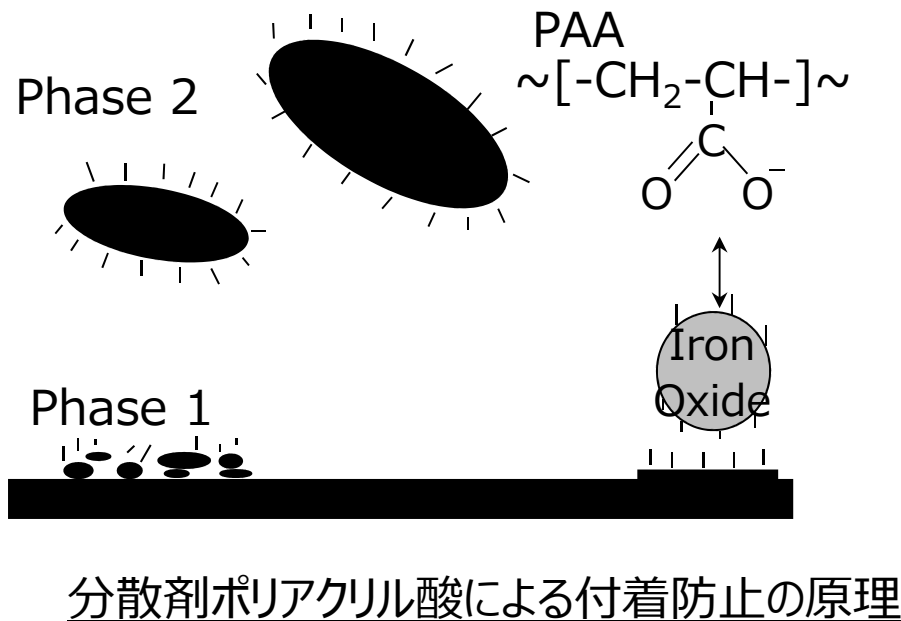
出典 : U.Ramminger, et. al., "The application of film-forming amines in secondary side chemistry treatment of NPPs", proceedings of NPC2012, (2012)

4. 海外で検討中の技術

(3) 分散剤 (1/3)

- Poly Acrylic Acid (PAA)が粒子に付着し、負電荷の反発作用でSG伝熱管への付着防止

- ✓ 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



出典：K. Fruzzetti, "Experience with Dispersant Application" proceedings of NPC2012, (2012)

4. 海外で検討中の技術

(3) 分散剤 (2/3)

分散剤の注入により、主蒸気圧力の回復効果が確認されている。

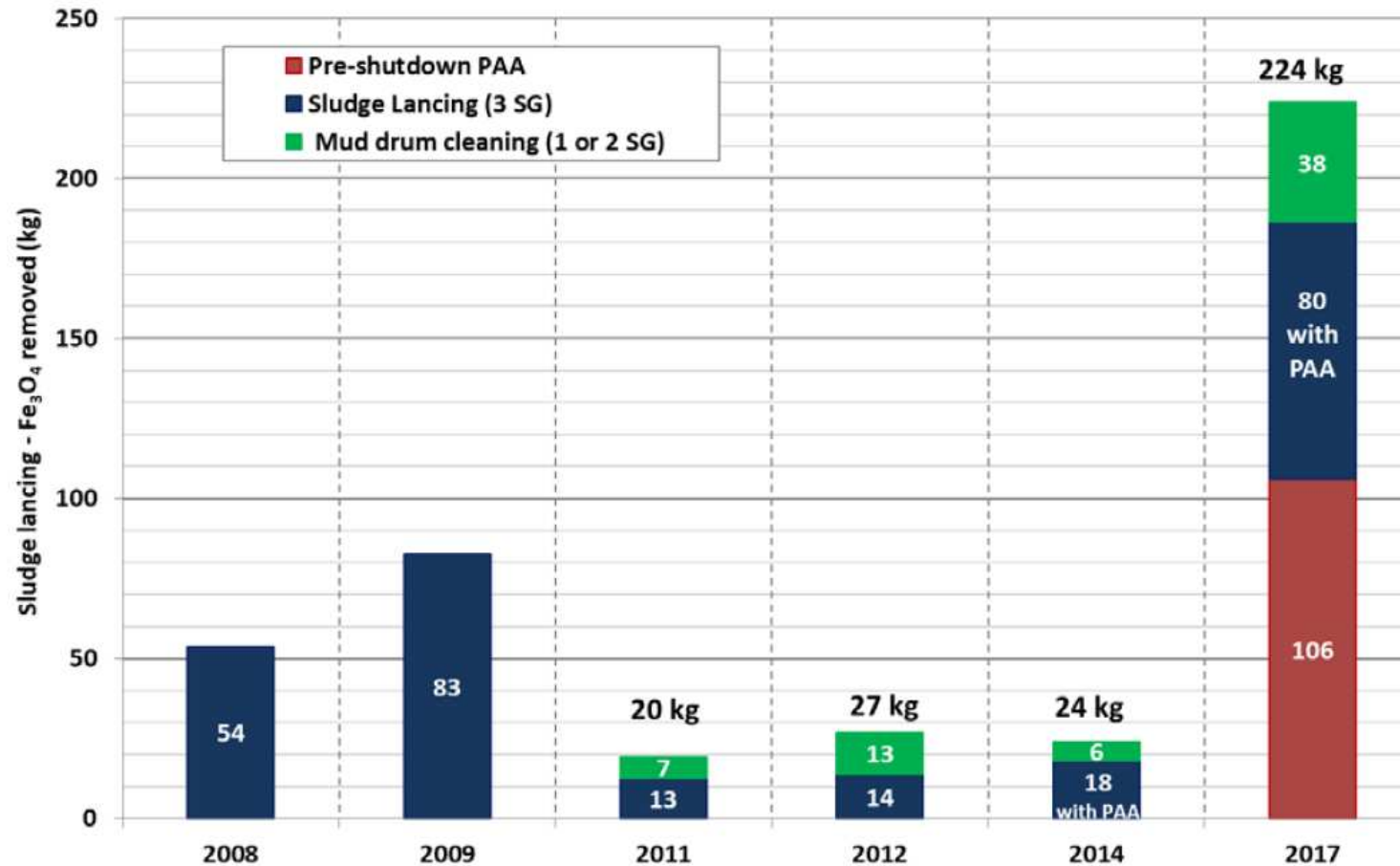


出典 : I. Duncanson, et. al., "Dispersant Injection Strategy Optimisation at South Texas Project" proceedings of NPC2018, (2018)

4. 海外で検討中の技術

(3) 分散剤 (3/3)

プラント停止前の分散剤注入により、大量のスケール除去が確認された事例もある。



出典：L. Verelst, et. al., "Dispersant Applications in ENGIE Electrabel Belgium" proceedings of NPC2018, (2018)

1. PWRプラントの系統構成
2. スケール付着懸念事項
3. 対策と管理
4. 海外で検討中の技術
5. まとめ

5. まとめ

- 水処理の改善（水処理薬品の変更や高pH処理の適用）や構成材料の変更により、給水中の鉄濃度は低減されている。
- SG器内に持ち込まれ、蓄積したスケールに対し、定期的な化学洗浄（ASCA洗浄）を実施することで、プラント性能を維持している。
- 海外では、DMT洗浄やFFS、分散剤といった新しい技術が試行されており、今後の動向にも注目していく。



MOVE THE WORLD FORWARD

**MITSUBISHI
HEAVY
INDUSTRIES
GROUP**