中国電力株式会社島根原子力発電所給水系 酸素注入による腐食生成物の低減

Reduction of Feedwater Corrosion by Controled Oxygen Gas Injection at Shimane Nuclear Power Station, Chugoku Electric Power Co., Inc.

沸騰水型軽水炉原子力発電プラントは直接サイクルであるため、薬品注入による さび止め処理なしで運転されてきた。最近、沸騰水型軽水炉では水質管理の信頼性 を高めるため、給水系で発生する腐食生成物をよりいっそう低減することが望まれ ている。今回,中国電力株式会社島根原子力発電所において,給水中に微量の酸素 を注入することにより、給水中での腐食生成物発生をほとんどゼロにするという顕 著な防食効果を得た。この効果は、酸素により生成される金属表面の不働態皮膜に より得られるものと考えられ、初期酸素注入20ppb程度で皮膜が形成され、その後 は10ppbくらいの酸素濃度で維持される。この結果、給水系より原子炉に持ち込ま れるクラッド量は、酸素注入前の1/6以下に低減できた。

Kanenori Matsushima 松島雍憲* Masakiyo Izumiya 泉谷雅清** 水庭文雄*** Fumio Mizuniwa Katsumi Ôsumi

大角克己****

沸騰水型軽水炉(以下, BWRと略す)給水より原子炉内に 持ち込まれるクラッドは、炉内で中性子により放射化されて プラント放射能上昇の原因となったり、また燃料被覆管表面 に付着し熱伝達率を低下させるなどの悪影響を及ぼす。従っ て、このクラッドの発生をできるだけ減少させることが要望 されている。

今回,中国電力株式会社島根原子力発電所(以下,島根原 子力発電所と略す)において給水クラッド低減対策として酸素 注入を実施し、極めて顕著な低減効果を挙げることができた ので、試験内容及び経過について報告する。

2 酸素注入の必要となった背景

BWRの復水及び給水系の主要構成材は、給水加熱器チュ ーブがステンレス鋼である以外は炭素鋼である。 給水系より 原子炉内に持ち込まれる金属不純物は,イオン状のものも炉内 で酸化され、クラッドとして同様な挙動を示すものと考えられ る。これらクラッドは、炉内で中性子により放射化され放射性 クラッドとして線量率を増加させたり、燃料棒表面に付着し 熱伝達率を低下させるなどの悪影響を及ぼす。従って、給水 金属不純物濃度はできるだけ低く保つことが好ましい。

島根原子力発電所起動試験の結果、給水系の金属不純物が 予想外に多く、図1に示すように30ppb前後となることが判 明した。この原因を解明するため、アメリカのBWRの水質 と比較したところ、アメリカでは溶存酸素が20~50ppbで金 属不純物が10ppb前後であるのに対し、島根原子力発電所で は溶存酸素が1~3ppbで金属不純物が30ppb前後となって おり、その差は溶存酸素濃度の差に起因するのではないかと 推測された。

図 酸素注入による腐食抑制効果

従来,水中では溶存酸素が少ないほうが鋼材に対する腐食 は少ないとされてきた。しかし、高温・中性純水中の腐食研 究が進むにつれ、図2の例に示すようにppbオーダの低溶存 酸素領域では、溶存酸素濃度が高いほうがかえって腐食速 度が小さくなることが解明されてきた。アメリカ、General Electric社でもBWRの運転経験から給水中に適度な酸素が 存在するほうがクラッドの発生が少ないことに着目し、図3 に示すように低酸素領域で各種温度条件の腐食試験を実施 し, 溶存酸素が15~30 ppbであるほうが0~3 ppbに比較し 腐食速度は約1けた下がるという結果を得ている(2)。

事実,島根原子力発電所起動試験中にも、図1に示すよう に2月18日たまたま給水中の酸素濃度が上昇した際に、顕著 に金属不純物濃度が減少するという現象が観察され、給水へ の酸素注入により金属不純物の低減が行なえるのではないか との確信を得た。

以上のような経過から酸素注入試験を実施し、酸素注入の 効果を確認することとなった。

酸素注入試験に対する事前検討

4.1 酸素注入方法

酸素注入方法として次のような方法が考えられた。

- (1) 酸素ボンベ、空気ボンベ、又はオゾンなどによる酸素ガ スの注入
- (2) 酸素飽和純水による酸素注入
- (3) 過酸化水素水による酸素注入
- (4) 炉内で水の放射線分解により発生した酸素ガスの再循環
- (5) 高酸素濃度であるヒータ ドレン水の回収による酸素注入 本試験では、簡便に実施が可能で、プラントの運転に悪影 響をもたらさず、そのうえ、不要な異物を持ち込まないとい う観点から酸素ボンベによる酸素注入方法を採用した。

4.2 酸素ガス注入に対する検討

酸素ガス注入の問題点と考えられるのは、ガスによるキャ ビテーションの発生及び酸素による異常腐食である。注入点 の水温は30~40℃であり、この条件下で酸素の溶解度は大気

^{*} 中国電力株式会社島根原子力発電所安全管理課 係長 ** 日立製作所日立研究所 工学博士 *** 日立製作所日立研究所

^{****} 日立製作所電力事業本部

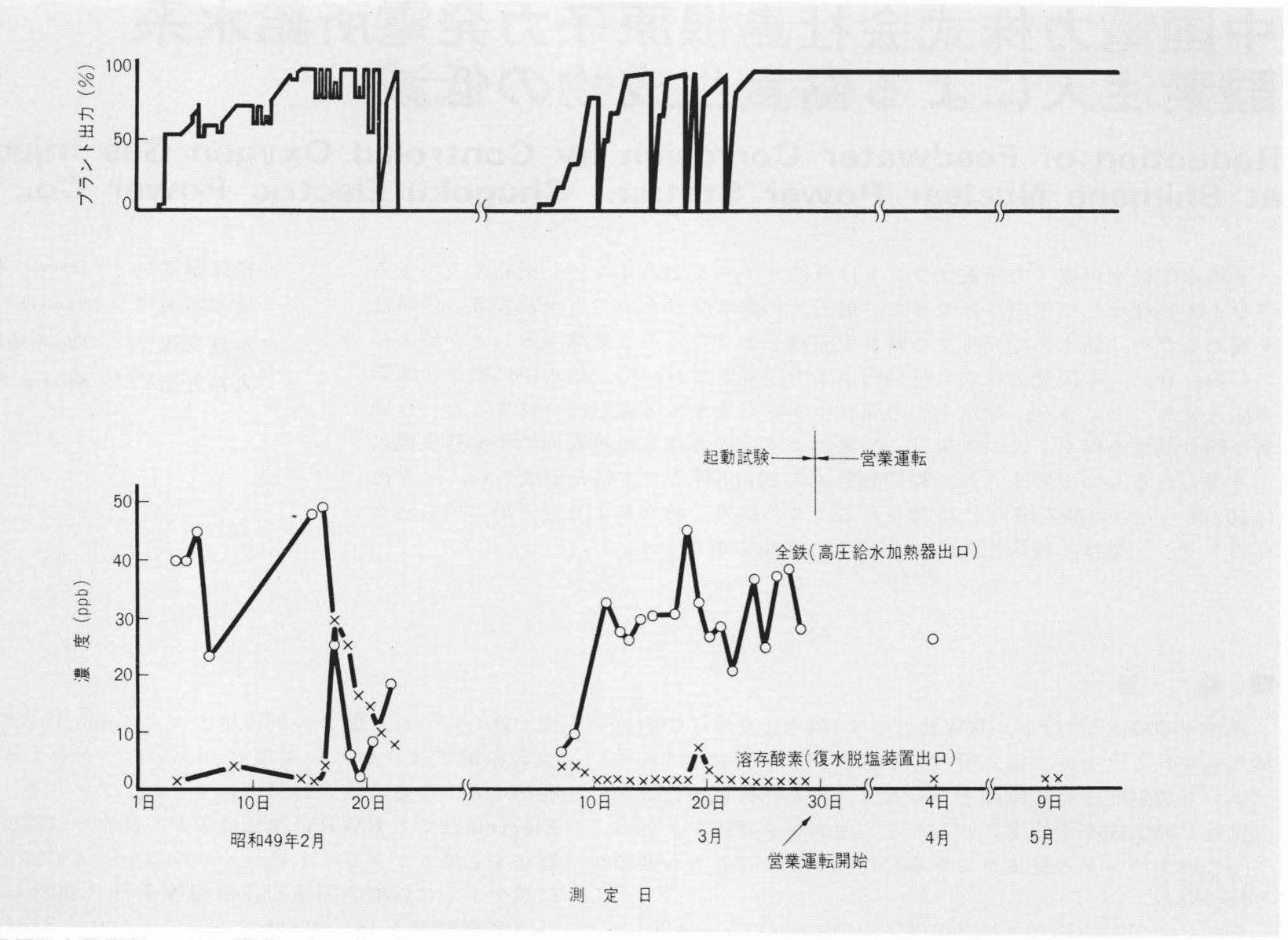


図 | 島根原子力発電所における酸素注入以前の給水水質 起動試験末期から営業運転開始直後の酸素注入前は、給水の酸素濃度は極度に低く、全鉄は30 ppb前後となっている。2月18日酸素濃度が30 ppbまで上昇したとき、全鉄濃度は3 ppbまで低下している。

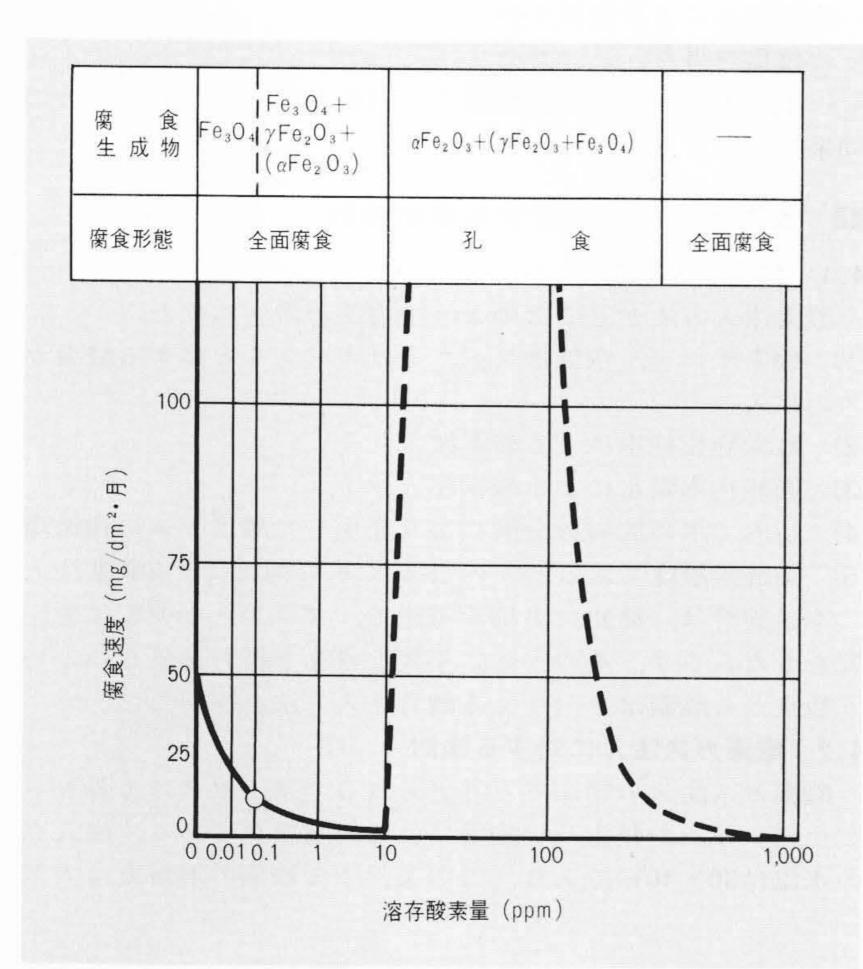


図 2 腐食に及ぼす溶存酸素の影響 (230~315°C, 1個月間) 10 ppm以下の低酸素領域では、溶存酸素濃度が高いほど、腐食速度は小さくなる傾向を示している。

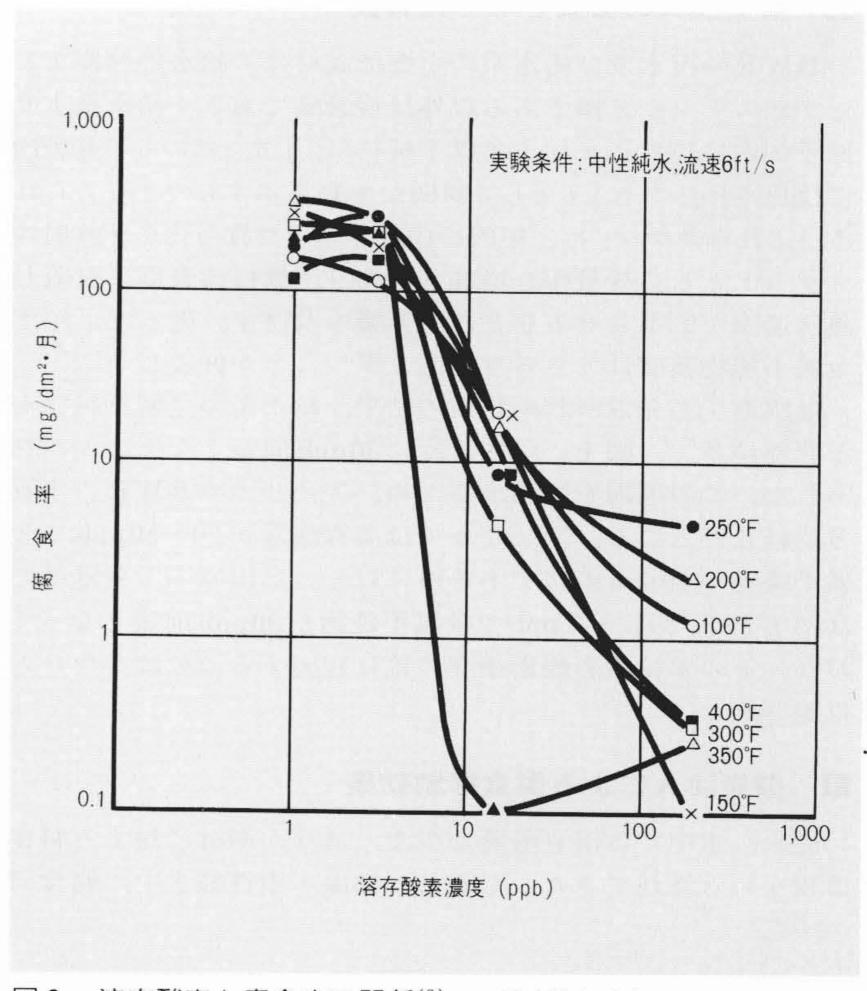


図3 溶存酸素と腐食率の関係⁽²⁾ 溶存酸素濃度が0~3 ppbの領域に比較し、15ppb以上の領域では腐食率がだいたい光以下となっている。

圧下でも約7ppmであり、更に運転圧力約10kg/cm²を考慮す ると70ppm程度にもなる。注入酸素量は後述のようにたかだ か50ppbであり、溶解度の3けた下の量であるため注入酸素 ガスは速やかに溶解し、キャビテーションの心配はない。ま た, この条件下で異常濃縮の起こることも考えられず, 50ppb 程度の酸素濃度はBWR及び火力プラント(脱気器上流側)で も運転中に時折経験している領域であり、プラントの運転上 悪影響を及ぼすことも考えられなかった。

島根原子力発電所酸素注入試験

5.1 試験期間

酸素注入試験はその効果を検討し再現性をみるため、プラ ントの定格及び起動運動時に次のように合計3回実施した。

第1回 昭和49年5月9日~5月19日.

第2回 昭和49年6月5日~6月23日

第3回 昭和49年7月24日~8月10日

5.2 試験方法

図4に島根原子力発電所の一次系概要系統図を示す。酸素注 入は同図に示す復水ポンプ出口又は復水脱塩装置出口より実 施した。酸素ガスは減圧弁により圧力調整のうえ、ニードル弁 で流量調整し注入した。酸素ガス注入量は、同図に示す③復 水脱塩器出口で溶存酸素分析計及び手分析により確認した。

5.3 測定及び分析方法

図4に示すサンプリング個所より約0.5 l/minの流速でサン プルを採取し分析した。但し、金属不純物はその95%以上が 鉄分であったので、測定対象は鉄分だけとした。サンプルは、 孔径 0.45μのミリポア フィルタでろ過し、フィルタで捕獲さ れたものをクラッドとし、ろ液中のものをイオンとした。ク ラッドは10%塩酸沸騰溶液で溶解させ、イオンは蒸発濃縮 し、それぞれ TPTZ 比色法 (JIS B 8224) で定量した。

溶存酸素はインジゴカルミン発色の目視比色法(JIS B 8224)及び同発色法の機器比色法により測定した。

電気伝導度の測定は、プラント常設の計器指示値を利用した。

5.4 試験結果

5.4.1 第1回酸素注入試験

図5に酸素注入時の給水水質の経時変化を示す。酸素注入 前の復水及び給水系の水質は、図6に示すように酸素濃度が 1~3 ppbであり、鉄濃度は復水脱塩装置以降で増加し、高 圧給水加熱器出口で50ppbに達していた。このデータから給 水系で炭素鋼の腐食が進行していることが分かる。

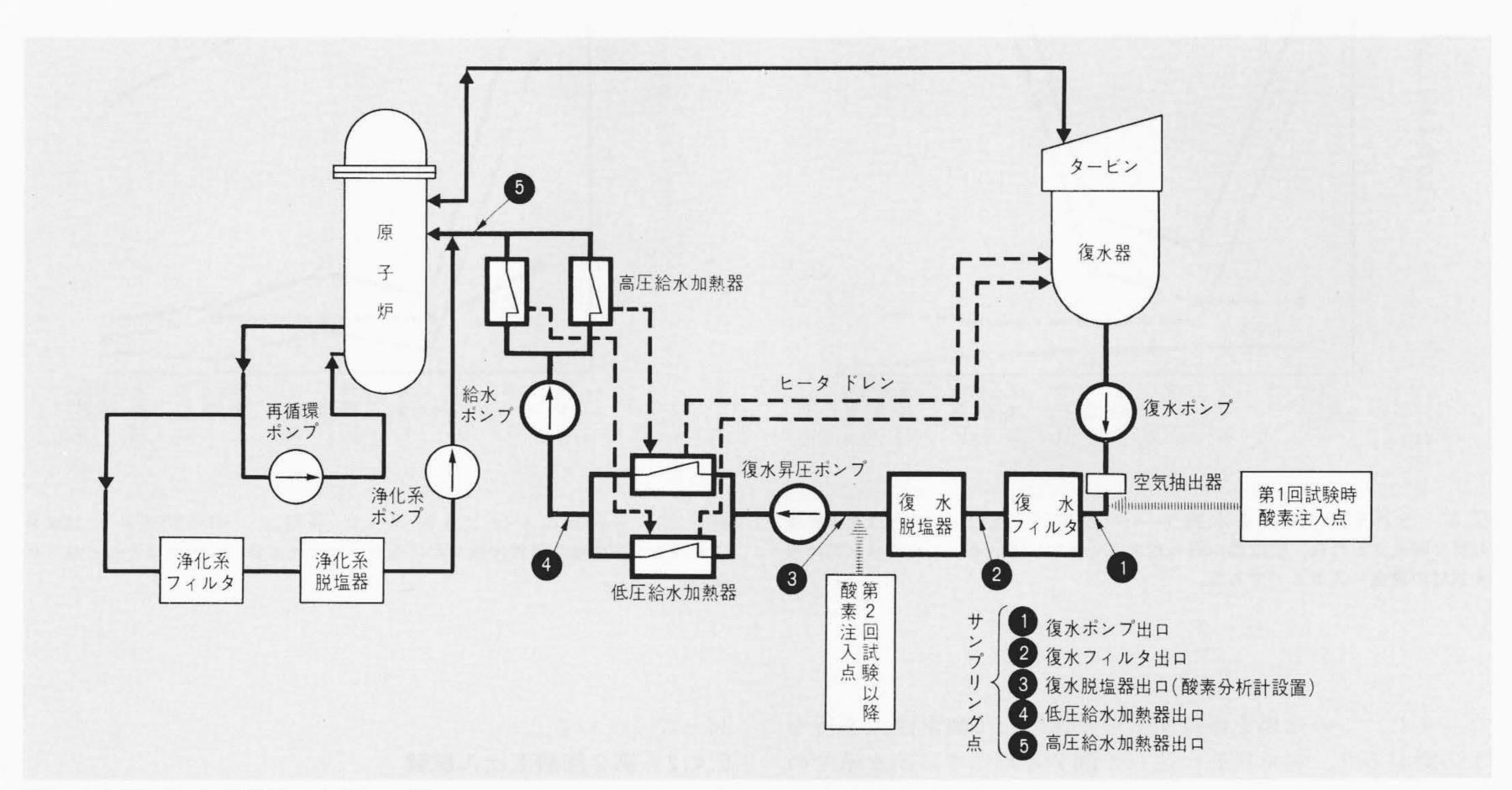
5月11日に酸素 50ppb の注入を開始した。酸素注入効果は, 図5に示すように注入開始直後より給水系の鉄分が減少する という形ですぐに現われた。鉄濃度はその後減少を続けたが, 酸素注入開始後より一定時間を置いて給水の溶存酸素濃度が 上昇し始めた。注入開始後1日経過すると両者ともほぼ定常 となり、酸素濃度は約30ppbに、鉄濃度は約5ppbとなった。 この経過は、図5に示す高圧給水加熱器出口の電気伝導度に より連続的に知ることができる。

5月13日酸素ボンベ交換時に2時間酸素注入を中断した が、鉄濃度に変動はみられなかった。また、注入再開時、酸 素濃度を30ppbまで減少させたが鉄濃度は相変わらず低く保 たれた。以上の経過から、酸素注入により腐食が抑制される ことが明らかとなった。

そこで5月14日に酸素注入を停止したところ、鉄濃度は約 半日間は低い値に保たれたが、その後は徐々に上昇を始め約 1.5日後に注入前と同様な状態に戻った。

注入停止後4日目に酸素注入効果を再確認するため、再度 酸素注入を実施した。その際、酸素濃度 50ppb 及び 30ppb の 注入効果は既に確認していたので、注入量を更に20ppbまで 減少させた。このときも以前と同様給水中の鉄濃度は、ただ ちに減少を始めた。しかし、プラントの運転停止スケジュー ルのため、試験は注入再開後10時間で中断された。

以上の試験結果から、少なくとも20ppbの酸素注入により 給水での腐食生成物発生は顕著に抑制されることが確認され



島根原子力発電所一次系概要図 図中太線で示す復水及び給水系の材質は給水加熱器チューブが ステンレス鋼である以外、ほとんどの部分は炭素鋼で構成されている。

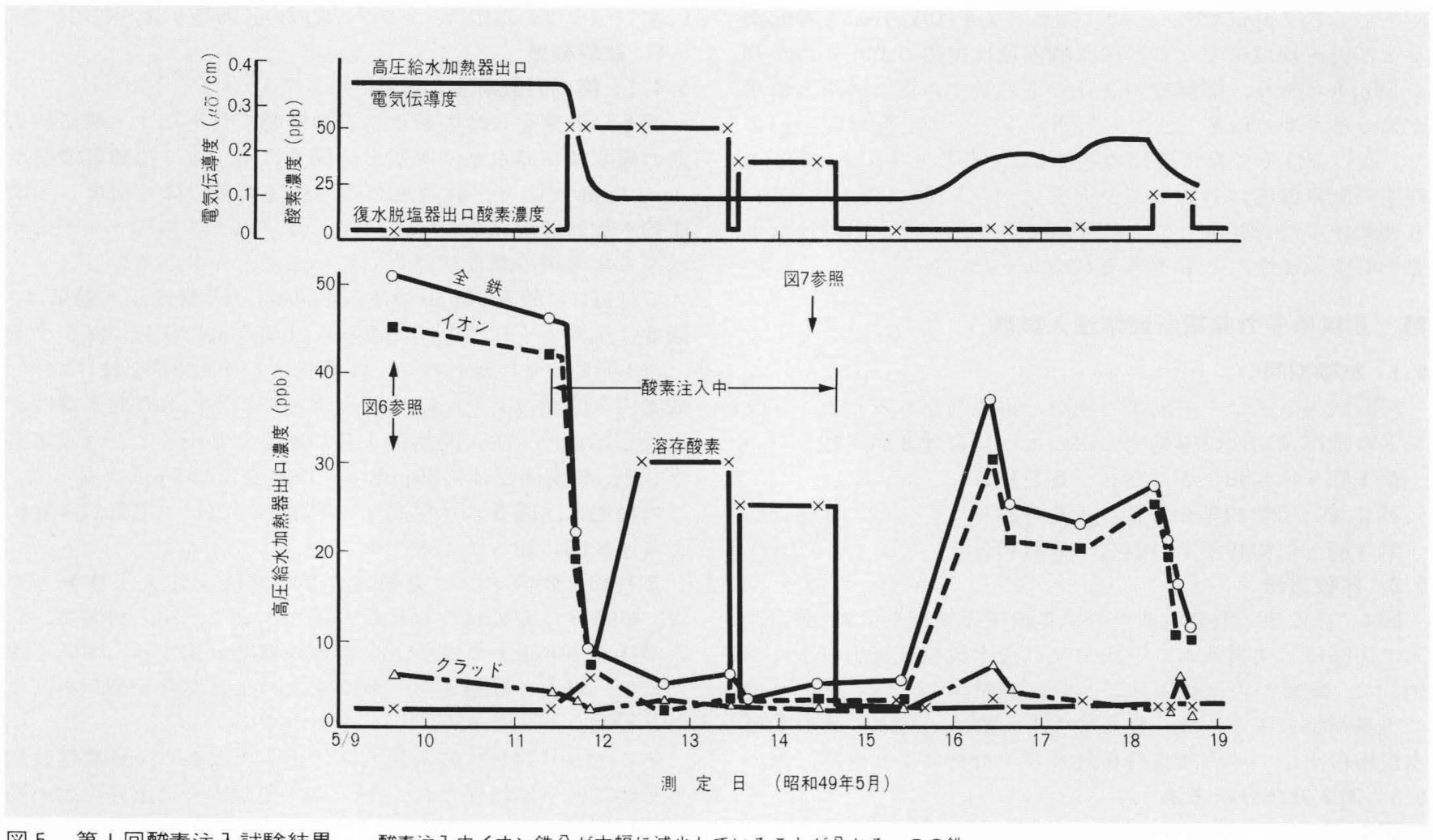


図 5 第 I 回酸素注入試験結果 酸素注入中イオン鉄分が大幅に減少していることが分かる。この鉄分の挙動は、高圧給水加熱器出口電気伝導度記録により連続して知ることができる。

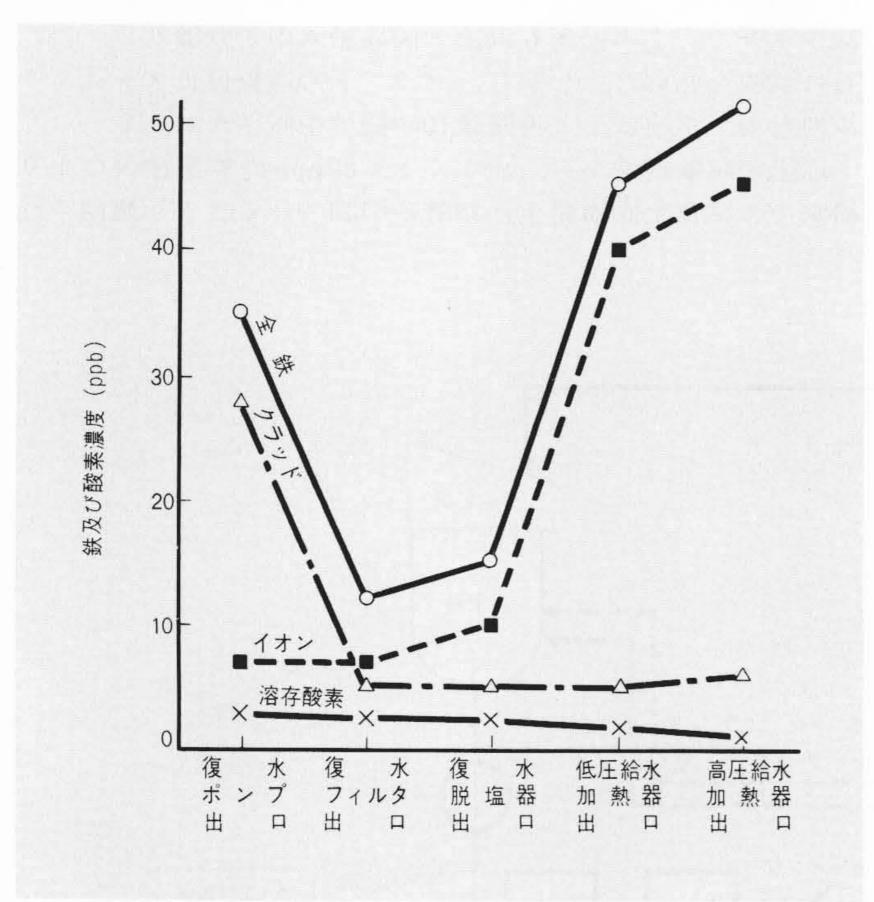


図 6 5月9日における水質データ(酸素注入前) 鉄分は復水脱塩 装置で除去された後、脱塩器以降の給水系で増加している。これは給水系の炭 素鋼材の腐食によるものである。

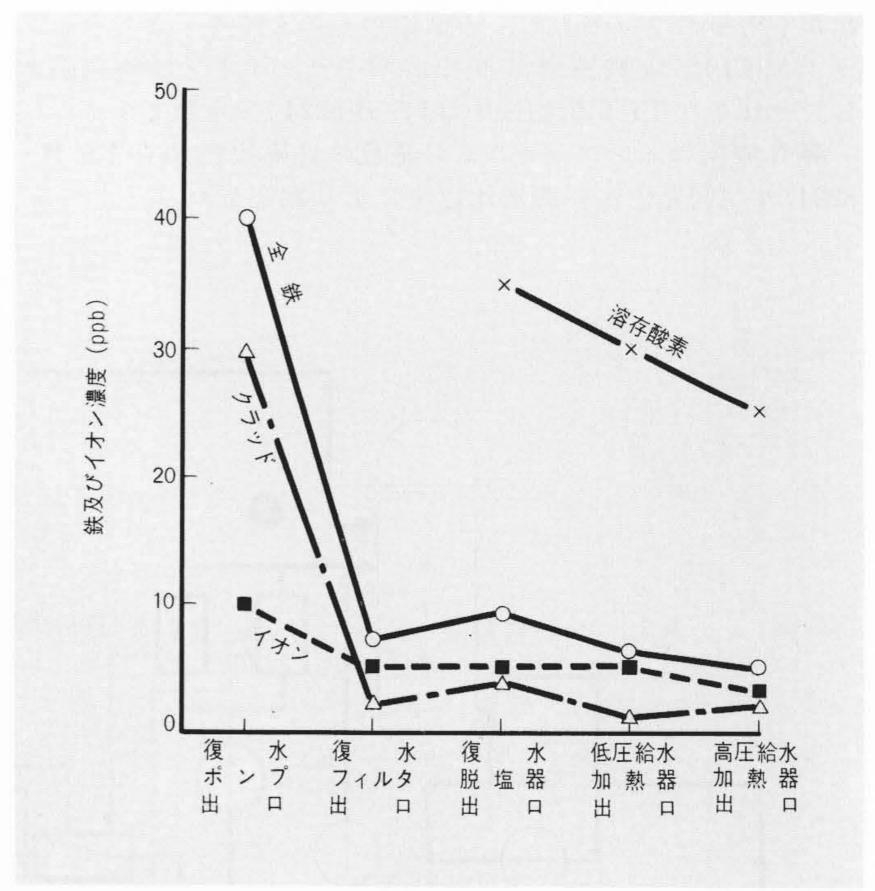
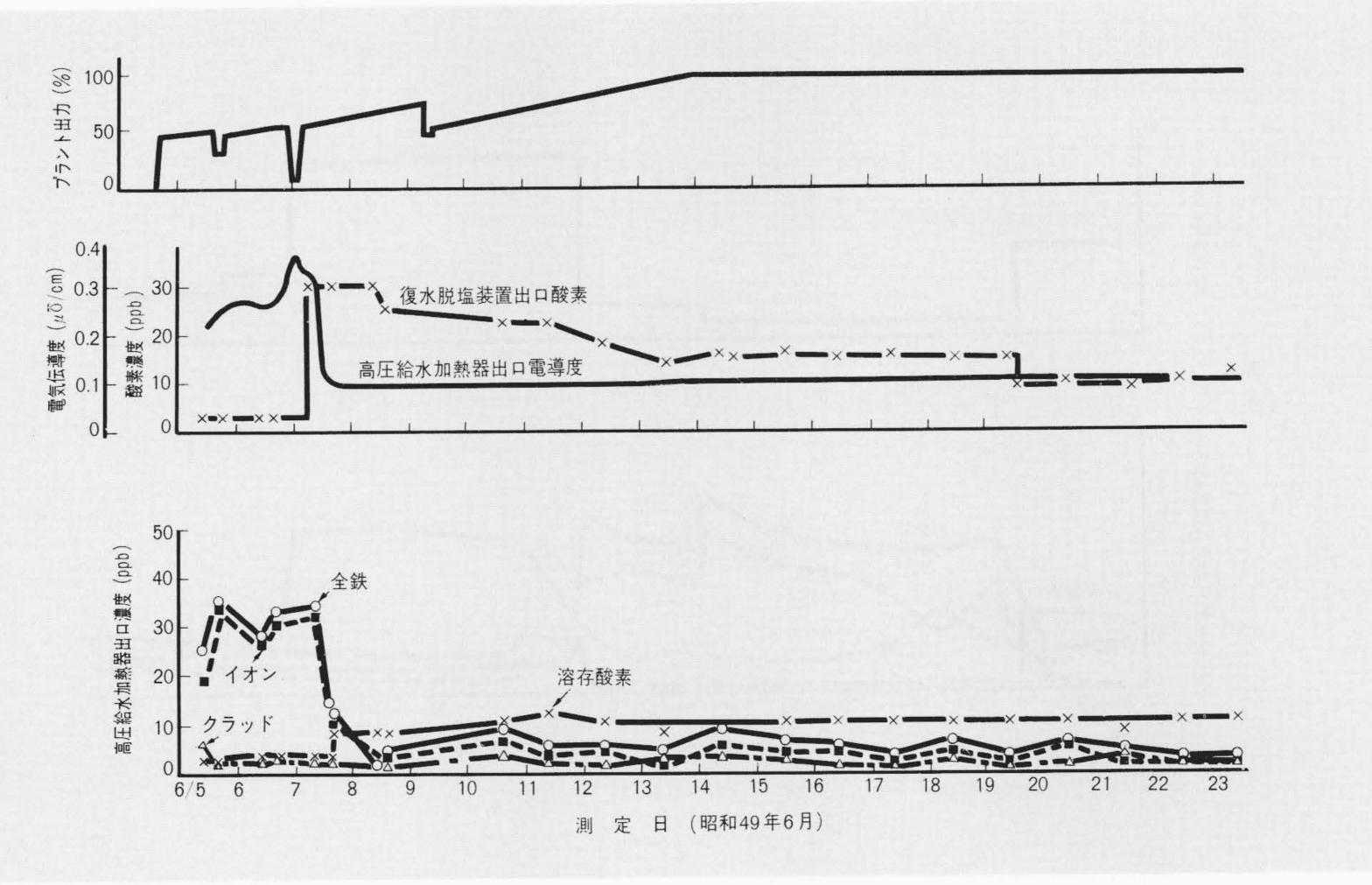


図7 5月14日における水質データ(酸素注入30時間後) 給水系における溶存酸素の消費は緩やかになり、腐食生成物の発生はほとんど見られない。

た。また、この効果を維持するには連続して酸素注入を行な う必要があり、定常状態に達した**図7**の時点では給水系での 腐食生成物の発生はほとんどなくなっていることが分かる。 この結果、原子炉への金属不純物持込み量は、酸素注入前の 1/0となっている。

5.4.2 第2回酸素注入試験

プラント起動後の過渡状態における酸素注入効果を確認するため実施した酸素注入試験結果を**図8**に示す。



6月19日以降酸素濃度を10ppbまで低下させても鉄濃度の上昇は見ら 図8 第2回酸素注入試験結果 れない。

酸素注入は、起動後出力が約50%に達した6月7日に開始 した。このときも以前と同様、図8に示すような結果を得た。 この試験では、腐食抑制効果を維持するのに必要な酸素量は, どの程度まで低下させることが可能か確認するため、注入酸 素量を一定にしておき出力上昇による給水流量の増加で酸素 濃度が下がるよう配慮した。プラント出力が100%に達した とき酸素濃度は15ppbとなったが、依然鉄濃度は低いままに 維持された。更に6月19日,注入酸素量を10ppbまで低下さ せたが、腐食抑制効果は維持された。この結果、初期の酸素 注入により腐食抑制効果が確立されれば,維持酸素濃度を 10ppbまで低下させてもその効果は維持されることが明らか となった。

また酸素注入開始後数日間は、給水中で若干酸素は消費さ れているが、2週間後には注入酸素量と高圧給水加熱器出口 酸素濃度は、だいたい等しくなっており消費はほとんどなく なっている。

5.4.3 第3回酸素注入試験

試験は長期酸素注入の効果及び注入中断の影響を再確認す るため実施した。結果を図りに示す。なお酸素注入は、第2 回試験終了以降も連続して実施しており、注入開始後延べ56 日目の7月26日に停止した。その結果、5月14日の停止時と 同様,約半日程度鉄濃度は低く保たれていたが、その後は再 度上昇した。この結果から、酸素注入による防食皮膜は、酸 素注入期間の長短によらずだいたい同等なものであり、あま り強固なものではないと考えられた。

注入停止6日後に7ppbの酸素を注入したが、鉄濃度は若 干低くなった程度で顕著な腐食抑制効果は得られなかった。 8月2日従来と同様な濃度で注入し、腐食抑制効果を再現し た。なお、第3回試験時給水中の鉄濃度が高いのは、復水の 一部を復水フィルタを通さず運転したためである。

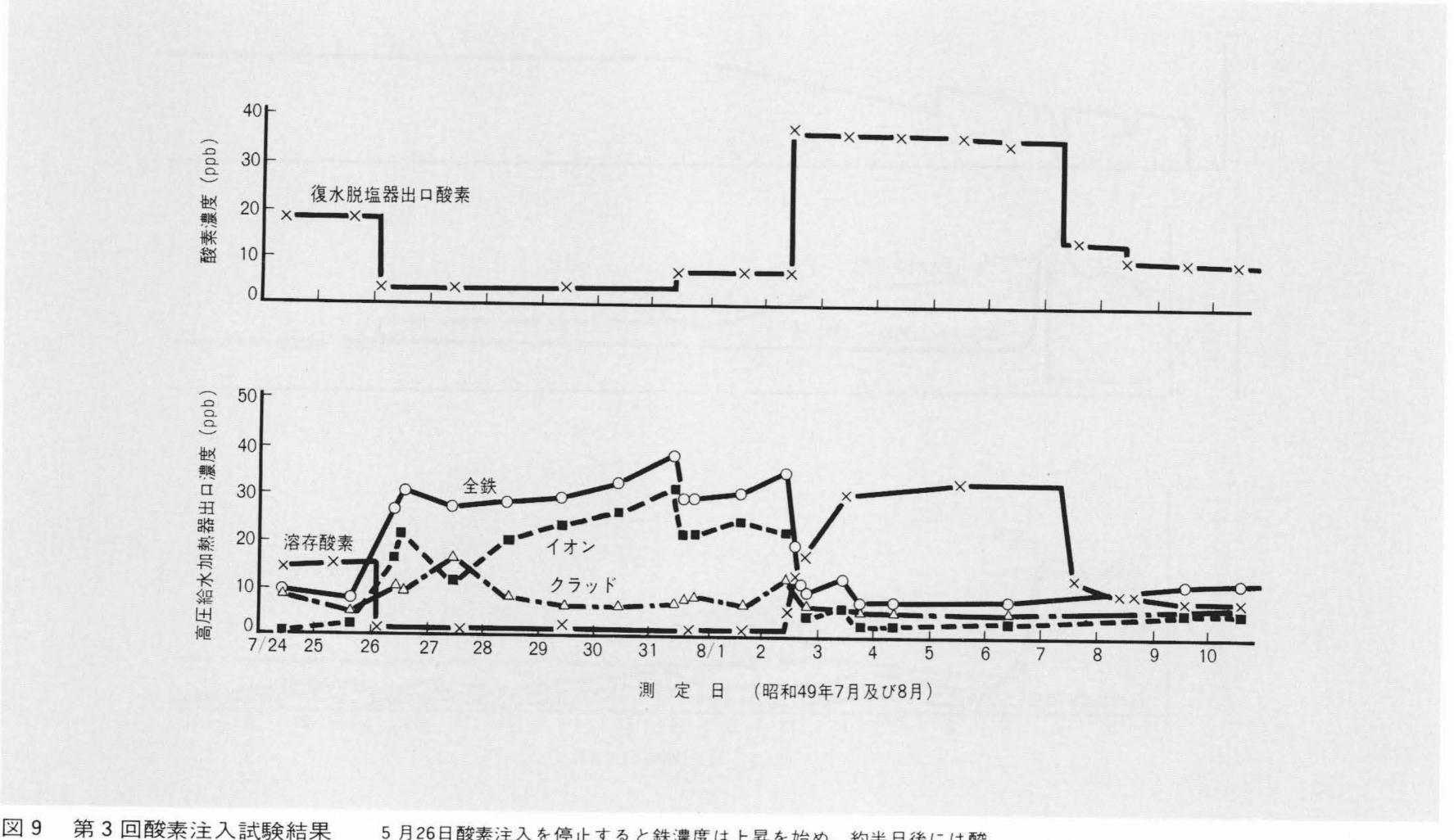
6 結果の検討

適当量の酸素が鉄の腐食を抑制するのは, 適当量の酸素が 鉄を不働態化させるためであると考えられる。不働態化した鉄 の表面構造は図10に示すように、鉄表面に比較的厚いFe₃O₄ 層があり、その外側(溶液側)に極めて薄い(数十オングストロ ーム)γ-Fe₂O₃層が存在している⁽³⁾。両者は共に難溶性であ り、ち密で厚いFe₃O₄層は下地からの鉄や溶液からの酸素の 拡散を抑制し、また外層の γ - $\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$ はイオン伝導性が極めて 少ないため、皮膜の成長及び腐食を抑制する。更に、γ-Fe₂O₃ は常にある量の格子欠陥をもっているので、溶出するFe2+イ オンをただちに酸化してFe₃O₄, あるいはγ-Fe₂O₃を作る能 力をもっており、この性質が不働態皮膜を安定にしている。

以上の推論を確認するため、日立製作所日立研究所におい て島根原子力発電所の試験結果を実験室的に再現した。再現 実験で得られたサンプルのカソード還元曲線を測定し、電気 化学的に不働態化させたサンプルと同様なカソード曲線を得 た(4)。この結果から鉄表面に比較的厚いFe₃O₄が存在し、そ の外側に薄いγ-Fe₂O₃層が存在することを確認した。従って、 酸素注入初期に酸素消費量が多いのは,不働態皮膜を生成す るためであると説明される。

また、再現実験でも酸素注入開始直後より腐食速度は減少 し始め、約24時間で一定となった。その後、酸素注入を停止 すると腐食速度は増大し始め、約24時間で一定となった。こ の結果は、実プラントでの試験結果とよく一致していた。こ れらの結果から、酸素注入効果を維持するため一定量の溶存 酸素が必要な理由は、不働態皮膜があまり強固なものではな く本質的にある程度の欠陥をもっており、この皮膜を補修、 保持するために必要なものと理解される。

島根原子力発電所は、酸素注入試験で好結果が得られたた



素注入前のレベルに戻っている。

5月26日酸素注入を停止すると鉄濃度は上昇を始め、約半日後には酸

め, その後も引き続き酸素注入を実施している。酸素注入量 は10ppbを目標に実施しており、給水の鉄濃度は $0.5 \sim 3ppb$ に維持されている。酸素注入の管理は,酸素ボンベ交換時に 流量設定する以外は流量調整の必要もなく, また, ボンベ交 換頻度は2週間に1回程度であり、作業的にも非常に容易で ある。また、10ppbの溶存酸素濃度は先行プラントでも経験

γ-Fe₂O₃ H₂O Fe₃ O₄ Fe

図10 不働態皮膜構造の模式図 不働態皮膜は, 薄いγ-Fe₂O₃の外層 と厚い Fe3 O4の内層とで構成されている。

されている領域であり問題はない。

最近,酸素注入方式として過酸化水素注入方式がクローズ アップされてきている。日立製作所でも酸素ガス注入方式と 比較のため、過酸化水素注入方式の検討を継続中であるが、 まだ明確な比較検討結果は得られていない。しかし、現在ま での試験結果及び運転実績によれば、酸素ガス注入方式で好 成績を挙げており、この方式で実機の要求を十分満足させる ことができる。

7 結 言

島根原子力発電所における酸素注入試験により,次のよう なことが明らかになった。

- (1) 給水中の酸素濃度を適度な範囲に制御することにより、 鋼材に対して顕著な防食効果を得ることが実証された。この 防食効果は、給水中の溶存酸素濃度を20ppb以上にすれば確 実に現われ、腐食生成物の発生をほぼ無視できる程度に抑制 できる。
- (2) 酸素濃度制御による防食効果は可逆反応であり、防食効 果を維持するためにはほぼ10ppb以上の溶存酸素濃度を維持 することが必要である。
- (3) 酸素注入を実施することにより、給水系から原子炉内に 持ち込まれるクラッド量を光以下に低減できた。

参考文献

- (1) K. Viedem: Kieller Rep. KR-39 (1963)
- E. G. Brush, W. L. Pearl: Corrosion, 28, 129 (1972)
- (3) M. Nagayama, M. Cohen: J. Electrochem, Soc., 109, 781 (1962) 110, 670 (1963)
- (4) 永山政一:「中性水溶液中における鉄の不働態皮膜の構造と 役割」電気化学, 33, 2 (1963)