

水・蒸気性質シンポジウム2023 (The JPAPWS Symposium 2023)
2023年11月29日
慶應義塾大学三田キャンパス 北館ホール

水・蒸気の物性と発電プラントの水質設計・異常診断

The Properties of Water and Steam, Water Quality Design and Abnormal Diagnosis of Power Plants

石原 伸夫^{*1}, 濱口 涼吉^{*2}

三菱重工業株式会社

^{*1} 原子力セグメント プラント設計部 系統設計課

^{*2} 総合研究所 化学研究部 化学第三研究室

Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

ZCS-GE-230051



1

目次



1. 背景
2. 原子力プラントの系統構成
3. 水質設計と異常診断
4. まとめ

2

1. 背景



1. 背景

- 1.1 プラントの水質設計の目的
- 1.2 水質最適化が不十分な場合の弊害
- 2. 原子カプラントの系統構成
- 3. 水質設計と異常診断
- 4. まとめ

3

1.1 プラントの水質設計の目的



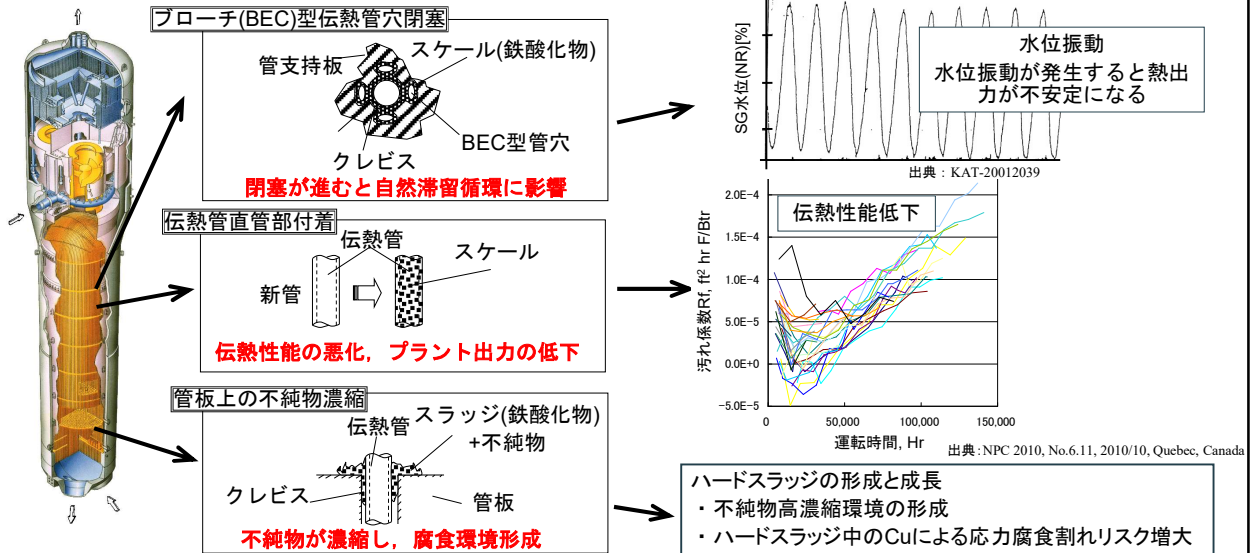
- 高温pHの制御により配管・機器の全面腐食とFAC（流れ加速腐食）の最小化
 - プラントの長期健全性確保
 - 保全コスト低減（管理・保修）
- SG（蒸気発生器）への腐食生成物（酸化鉄など）持込の最小化
 - SGの長期健全性（腐食リスク低減，付着物による損傷，SGの長寿命化）
 - SGの伝熱性能の低下抑制・保全コスト低減（管理・保修）
 - SG内の自然循環の流動性維持（出力の安定性維持）

4

1.2 水質最適化が不十分な場合の弊害 — SGの例



水質最適化が不十分な場合、腐食量の増加とそれに伴うSGへの酸化鉄持ち込み量が増加し、以下の現象を加速する。



© MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.

図 1 SGの模式図とスケール持ち込みによるトラブル

5

5

2. 原子カプラントの系統構成



1. 背景
2. 原子カプラントの系統構成
 - 2.1 PWRプラントの鳥かん図
 - 2.2 PWRプラントの2次系（水・蒸気サイクル）の系統構成
 - 2.3 系統とヒートバランスと化学種濃度分布の例
 - 2.4 pH管理と水質設計の現状
3. 水質設計と異常診断
4. まとめ

© MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.

6

6

2.1 PWRプラントの鳥かん図 - 加圧水型軽水炉(PWR)の場合

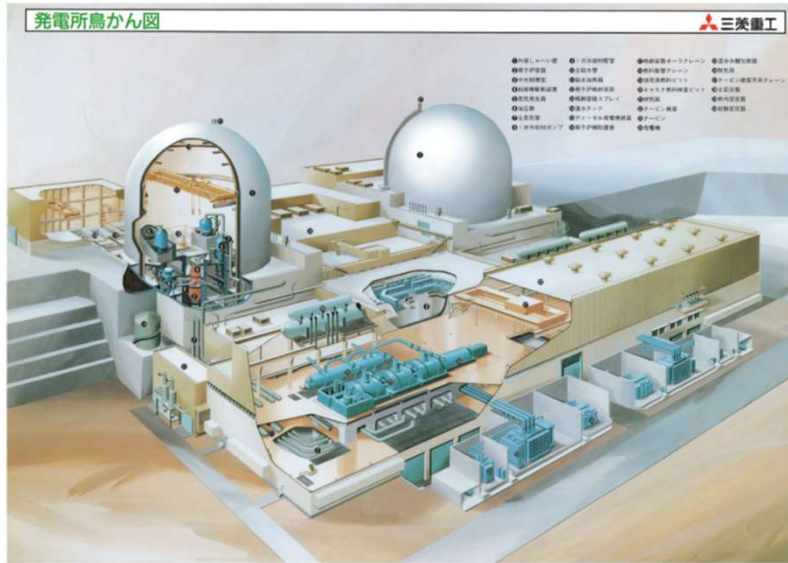


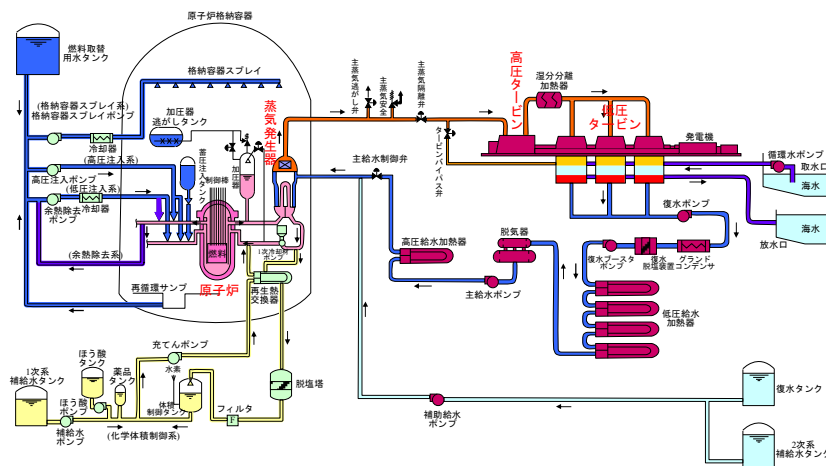
図2 PWRプラントの鳥かん図

© MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.

7

7

2.2 PWRプラントの2次系（水・蒸気サイクル）の系統構成



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

© MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.

図3 2次系の系統構成

8

8

2.3 系統とヒートバランス(気液分配と温度分布)と化学種濃度分布の例



- 気液分配により，系統毎に化学種の濃度が異なる
- 系統毎に温度が異なる
- 様々な化学種を考慮しなければならない
- ✓ pH調整剤（原子力，揮発性）
 - ・ アンモニア
 - ・ エタノールアミン
 - ・ 他
- ✓ pH調整剤（火力）
 - 上記＋不揮発性リン酸ナトリウム
- ✓ 脱酸素剤
 - ・ ヒドラジン（弱塩基）
 - さらに熱分解によりヒドラジンからアンモニアが生じる
- ✓ 不純物
 - ・ 炭酸（空気から侵入，および，有機アミンからの生成物）
 - ・ ギ酸・シュウ酸・酢酸（有機アミンからの生成物）

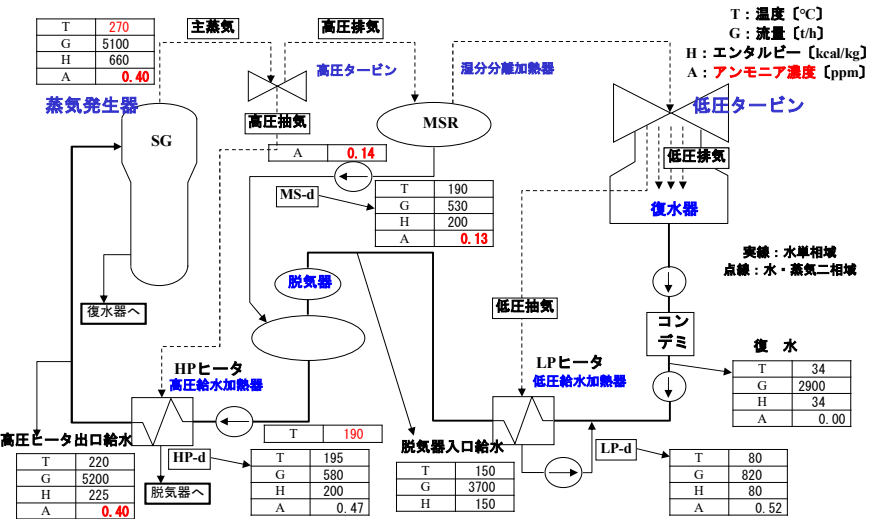


図4 系統とヒートバランスと化学種濃度分布の例

出典：改訂 原子炉水化学ハンドブック，コロナ社，2022
アンモニア濃度例を参考追加

© MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.

9

9

2.4 pH管理と水質設計の現状：(1) 最適pH



- 現状実績
 - 給水pH@25°C = 9.2~10.1程度。炭素鋼腐食の最小化は約11~12程度で，ギャップあり。
- pH上昇の制限
 - 排水・排気の規制，作業環境制限（薬液，系統サンプリング水および揮発ガスとの接触・吸引）
 - 薬液費用・排水処理費用，pH調整剤を吸着するイオン交換樹脂の購入・再生・廃棄費用
 - 有機アミンを使用する場合，生成する有機酸生成によるタービン材料への影響
 - 系統に銅系材料がある場合，銅系材料の腐食抑制のための室温pHの上限は9.2程度
- 事象の複雑さ
 - 複雑な気液分配から系統で化学種濃度が異なり，温度も異なる上，系統を固定しても最適pHは一元的な最適値がなく，地域・プラントの事情によって様々である。
- 設計ツール
 - 全体のバランスを見るために，系統全体の化学種濃度，pH分布を計算する設計ツールは有効

© MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.

10

10

2.4 pH管理と水質設計の現状：(2) 代表的な水質設計ツール



代表的なプラントの水質設計ツール

- EPRI (Electric Power Research Institute, 米国)

ChemWorks（プラントの水質設計ツール）， MULTEQ Version 9.0（化学平衡ツール）

(ML18233A520, "NRC / SGMP Steam Generator Task Force Meeting", August 21, 2018)

- EDF (Electricite de France, 仏国)

CIRCE, CHEMBAL

(Olga Also Ramos et. al. " Outcomes and Analyses of the Secondary Circuit Water Chemistry Strategy for the French PWR Fleet", NPC 2014 SAPPORO, Japan, 2014)

- Framatome (仏国)

FRASEC

(Marie-Hélène Clinard et. al., "PWR Secondary Water Conditioning Modelling: FRASEC", NPC 2018, 21st International Conference on Water Chemistry in Nuclear Reactor Systems, USA, 2018)

- MHI（三菱重工業（株），日本）

pH_Chem_Cal (2008年, 従来のFortranコードからのリプレース版)

3. 水質設計と異常診断



1. 背景
2. 原子カプラント系統構成
3. 水質設計と異常診断
 - 3.1 系統構成
 - 3.2 解離平衡と気液平衡
 - 3.3 シミュレータ
 - 3.4 異常診断の例
4. まとめ

3.1 系統構成



- ✓ 系統水の一部が通過するコンデミ（復水脱塩塔、イオン交換樹脂）で、イオン成分は除去され、その下流でpH調整剤・ヒドラジンなどが添加される。コンデミでは、イオン成分をほぼ100%除去する運転、一部をバイパスする運転などがある。
- ✓ SGや蒸気系統の複数個所で、気液分配が起きる。
- ✓ SGなどの高温部分では、ヒドラジンの熱分解とアンモニアの生成、有機アミンの分解による有機酸の生成がある。
- ✓ 異常事象としては、炭酸などリークイン、復水器の真空排気系を通しての揮発性物質リークアウトなどがある。

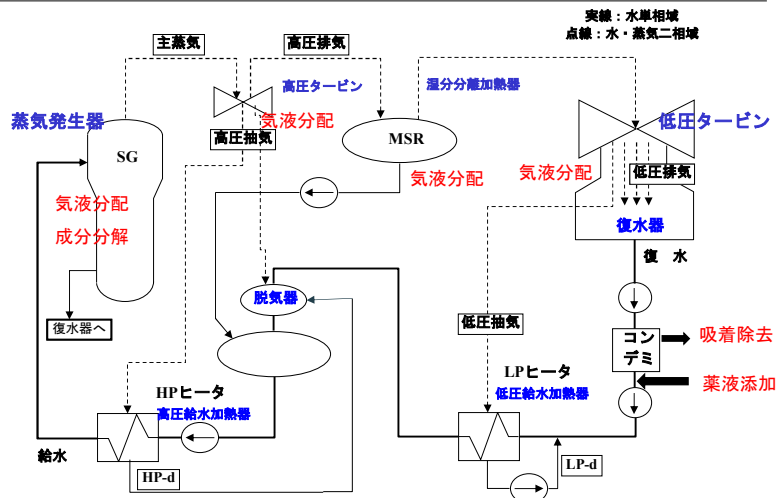


図5 系統構成の一例（簡略図）

実際の計算では30~40個程度の機器単位に分割される

原図出典：改訂 原子炉水化学ハンドブック、コロナ社、2022

3.2 解離平衡と気液平衡：(1) 2つの平衡の模式図



- 解離性物質の蒸気相-水相の化学平衡
- ✓ 水相の解離平衡は物質毎の濃度を定義する解離定数 k_a 、 k_b で決定
- ✓ 水の解離平衡 k_w を満たし、質量（物質質量）一定、電荷をバランスして、解離したイオン量を計算する（非線形の収束計算）。
- ✓ 非解離の水相濃度と蒸気相濃度には、分配平衡 K_d が成立
- ✓ 蒸気相と水相で物質が移動すれば、水相の濃度変化し、水相の解離平衡に影響する。水相で解離が変化すれば、蒸気相と水相の平衡から水相の濃度変化する。
- ✓ したがって、多成分系の2つの非線形の状態を解くこととなり、複雑な（面倒な）計算となる。MHIでは、多成分系の2つの平衡を同時に計算するモジュールを作成し、エクセルに組み込んだ。

解離平衡

$$K_{b1,NH3} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3,OH]}$$

$$\vdots$$

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

物質質量一定

$$NH_4OH(\text{初期}) = NH_4OH(\text{液相}) + NH_4^+(\text{液相}) + NH_3(\text{気相})$$

\vdots

電荷バランス

$$[NH_4^+] + \dots + [H^+] = [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] \dots [OH^-]$$

気液平衡

$$K_{d,NH3} = \frac{[NH_3](\text{gas})}{[NH_3,OH](\text{liq})}$$

\vdots

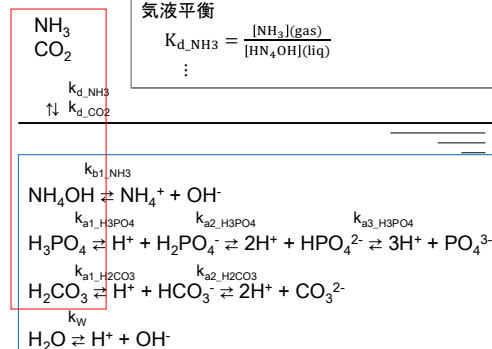


図6 解離平衡と気液平衡

3.2 解離平衡と気液平衡：(2) 平衡データ



平衡計算に使用しているデータ

- 水の解離定数(イオン積) K_w ：1980年蒸気表の式

(W. L. Marshall, E. U. Franck, "Ion Product of Water Substance, 0-1000°C, 1-10,000 Bars", J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 10, No. 2, 1981)

- 化学種の解離平衡と気液平衡

(EPRI TR-100755, "PWR Advanced All-Volatile Treatment Additives, By-Products, and Boric Acid", 1992

他)

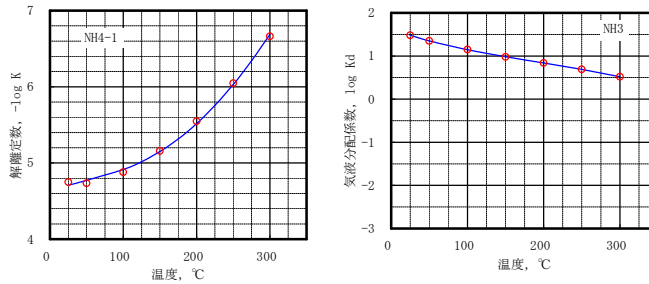


図7 アンモニアの解離平衡と気液平衡のデータ (例)

(MHI社内レポート WRS14051)

© MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.

15

15

3.3 シミュレータ：(1) 計算のアルゴリズムと特徴



・ソフトの作動

- ✓ 物性・平衡計算用にMicrosoft ExcelのVBAの外部関数を作成。マクロは不使用。
- ✓ ソルバーにて系統の安定状態を計算

・アルゴリズム

- ✓ 給水を上流(B)と下流(A)に分離
- ✓ 下流(A)の計算目標組成を入力
- ✓ 気液分配・成分分配・吸着除去・薬液添加による成分の変動を受けて、上流(B)の組成を出力。ただし、入力の段階で下流(A)と上流(B)は不整合。
- ✓ ソルバーを使用し、下流(A)と上流(B)が整合するように複数の薬品添加速度を変数として逆算する。これで、薬品添加設備の設計や、薬品補充頻度の運用設計が実現できる。

・特徴

- ✓ 同様の方法にて、成分分解率などあらゆる変数を未知変数として、逆算することができる。
- ✓ シミュレータの開発期間の短縮、および、改良や解析時間の短縮化が可能

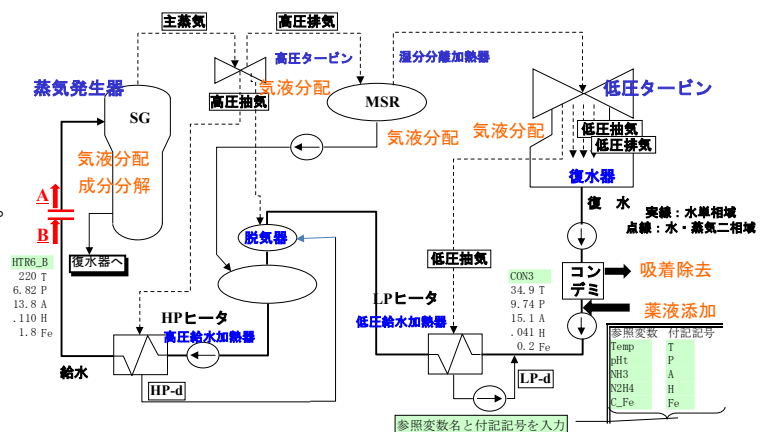


図8 計算結果表示画面のイメージ

© MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.

16

16

3.3 シミュレータ : (2) シミュレータのUIの特徴 (入力)



入力: 緑のセルが入力パラメータ。上部で組成や薬液添加速度などシステム全体を入力、下部は1つの機器を1行で、機器名・流量(分岐や分配流量含む)・温度を入力。下記のイメージの右側に計算用セルがあり、濃度などの計算中間値が表示される。機器名(左から1番目)は任意で、ユーザはセルを直接参照することなく、機器名(左から2番目)で参照。

代表的出力: pH(室温pH), pHt(高温pH), C_Fe(Fe溶解度), EC(電気伝導率), CC(カチオン電気伝導率), 組成, 溶解度

ON	(b)収支計算	入力	出力	二乗差	*a	(c)薬液添加速度(kg h ⁻¹)	(d)ボイラ不揮発成分処理	(f)DEMI除去率	<DEMI除去量(kg h ⁻¹)>
SGBD	CH3COOH		0.000	0.0000	*b	CF1 CO2	Na/PO4	2.60	<DEMI1>
入力	(SG水相) CH2OHCOOH		0.000	0.0000		CH3COOH	P04	10.00	CO2
入力	NH3		5.923	0.0000	*a	CH2OHCOOH	Na	0.00	CH3COOH
水相	N2H4		0.323	0.0000	*a	NH3	Na/PO4	0.00	CH2OHCOOH
確認						Morpholine	HPB	Na/PO4	0.00
	NH3	13.800	13.800	0.0000	*b	CH3COOH			Fe
	N2H4	0.110	0.110	0.0000	*b	CH2OHCOOH			
	二乗差計			0.0000		ETA2			
	pH		10.03	0.0000		Morpholine			
	Fe		0.0	0.0000	(ppb)	水	10.00		

析システムVer.3.56, データVer.1.86を使用中 pH_Chem-Cal Ver.2.86

index	(2)機器名	(3)上流機器名	(4)水の流出量(kg h ⁻¹)	温度	Temp-K	QoV	pH	pHt	C_Fe	EC	CC	liq_CO2
SG_IN_b	HTR6	1 L	5,296,253 L	219.7	492.9	0.00	10.03	6.82	1.8	2.88	0.005	0.00
SG_IN_a	SG_IN	1 L	5,296,253 L	219.7	492.9	0.00	10.03	6.82	1.8	2.88	0.005	0.00
DEMI1	GC_B	1 L	3,359,182 L	35.9	309.0	0.00	10.05	9.71	0.2	3.02	0.005	0.00
CF			10 L	35.9	309.0	0.00	11.86	11.53	0.0	196.87	0.005	0.00
SG1	SG_IN	1 L	5,177,038 L	270.8	544.0	0.98	9.83	6.33	2.7	1.82	0.005	0.00
SGBD	SG1	4 L	103,848 L	270.8	544.0	0.00	9.83	6.33	2.7	1.82	0.005	0.00
SG1	SG1	1 V	4,969,071 L	270.8	544.0	1.00	10.03	-	0.01	0.005	0.00	0.00

図9 計算シート(入力画面)の一部
(画面の下には機器が30ほど継続、右側には計算セルが並ぶ)

3.3 シミュレータ : (3) 検証



- シミュレータは気液分配が平衡状態であるとして計算しているが、シミュレータの結果と実機の測定結果はほぼ一致しており、計算の妥当性が示されている。
- シミュレータでの鉄濃度は、溶解度を計算しているが、ほぼ、実機の鉄濃度と整合しており、溶解度相当の鉄が腐食・溶出していると想定される。

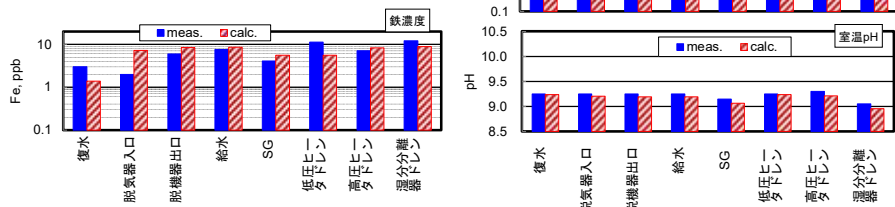


図11 計算結果と実測データの比較
(MHI社内レポート ZCS-GE-230052)

3.4 異常診断の例



・ 事象

(複雑な事象の特徴を簡単に説明するため、事実と異なる部分あり)

- ✓ 有機アミンを使用しているプラントの復水や給水で、有機酸生成によるものと思われるカチオン電気伝導率の上昇が観察された。

・ 異常診断

- ✓ 高温で水の滞留時間が長く、内表面積が大きい湿分分離加熱器(MSR)において、有機アミンの分解が疑われた。
- ✓ MSRの計算を行うセルに、有機アミンの分解反応を追加し、分解率を未知数として、ソルバー計算を実行した。
- ✓ これにより、各機器での有機酸濃度が算出された。特に計測することができない低圧タービン内の高温pHを推定でき、酸性になっていないことが確認できた。

・ 特徴

- ✓ シミュレータの想定外の事象に対しても、プログラムを変更することなく、エクセルの計算セルを編集し、事象に整合するように逆解析が可能である。

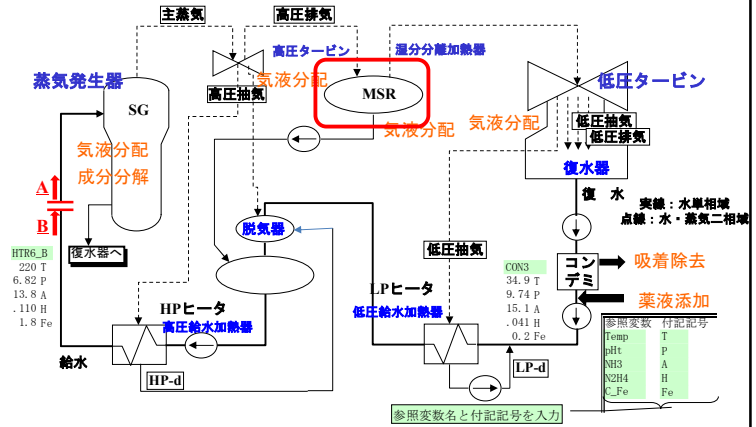


図 1.2 計算結果表示画面のイメージ

© MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.

19

19

4. まとめ



- ✓ 発電プラントの長期健全性確保、保全コスト低減、伝熱性能維持などのためには高温pH制御が必要であり、その設計のためにプラントのシミュレータを開発している。
- ✓ 発電プラントの水・蒸気系統では、多成分系でのイオン解離・気液分配・成分の分解・脱塩塔での吸着浄化などがあり、事象が複雑になる。水・蒸気の物性データ・近似式は、その中でイオン解離・気液平衡の計算に使用されている。
- ✓ 三菱重工業（株）では、プラントシミュレータのプラットフォームとして、Microsoft Excelを使用し、シミュレータ開発期間の短縮と、柔軟な設計および異常診断システムとして活用している。

© MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.

20

20

MOVE THE WORLD FORWARD

**MITSUBISHI
HEAVY
INDUSTRIES
GROUP**