

熱力学計算による高温水中でのマグネタイト溶解挙動に関する考察

(株)四国総合研究所 化学バイオ技術部 山本 松平
(株)四国総合研究所 化学バイオ技術部 石川 裕史
(株)四国総合研究所 化学バイオ技術部 大鹿 浩功
四国電力(株) 原子力部 安全グループ 知識 嵩瑛
四国電力(株) 原子力部 安全グループ 高須賀 仁

キーワード： 加圧水型原子炉
二次系系統
酸化皮膜
マグネタイト
腐食
熱力学計算

Key Words : pressurized water reactor
secondary coolant system
oxide film, scale
magnetite
corrosion
thermodynamics calculation

Estimation of Magnetite Dissolution Behaviors in High Temperature Water by means of Thermodynamics Calculation

Shikoku Research Institute, Inc., Chemical Technology and Biotechnology Department
Shohei Yamamoto, Hirofumi Ishikawa, Hironori Oshika
Shikoku Electric Power Co., Inc., Nuclear Power Department, Nuclear Safety Group
Takaaki Chishiki, Hitoshi Takasuka

Abstract

Oxide films (scales) contained magnetite (Fe_3O_4) and/or oxyhydroxide (FeOOH) were formed on the inner surface of iron tubes and/or apparatus employing high temperature water. The effect of pH and temperature on Fe_3O_4 dissolve behavior were examined by means of thermodynamic calculation. In Fe_3O_4 dissolution, it was supposed the only FeO contained Fe^{2+} was dissolved to form Fe^{2+} and/or HFeO_2^- ions.

As the results, Fe^{2+} (HFeO_2^-) were generated in an acid (alkali) region and their concentrations exponentially decreased with increase (decrease) of pH by increasing temperature, these Fe_3O_4 dissolution curves were shifted to lower pH side. Furthermore, the concentrations of iron ions saturated from Fe_3O_4 by thermodynamic calculations based on the temperature and pH of the secondary coolant in Ikata Unit 3 were a strong correlation with the measured iron concentrations.

1. はじめに

伊方発電所 3 号機（以下、「伊方 3 号機」という。）等の加圧水型原子炉（Pressurized water reactor ; PWR）は、原子炉系（一次系）で取り出した熱を、蒸気発生器を介してタービン系（二次系）の系統水（以下、「二次系系統水」という。）に伝え、蒸気を生成し発電する。

二次系系統水は、最高で 250°C 超の高温となるため、系統構成材料に応じた水化学処理により、設備の防食・健全性維持を図っている。当該系統における鉄系配管等の内表面のうち、高温部では、水化学処理により防食機能を示すマグネタイト（Fe₃O₄）が酸化皮膜として形成・維持されており、これらの高温水中での生成・溶解挙動の理解は、プラント特性に応じた水化学処理を行ううえで非常に重要である¹⁾。

本稿では、二次系系統水等、高温水中での Fe₃O₄ の生成・溶解過程について、既知の知見に加え、熱力学計算により得た Fe₃O₄ の溶解挙動を踏まえて考察した。

2. 熱力学計算による鉄酸化物の溶解濃度の算出

Fe₃O₄ から溶解・飽和した鉄イオン（Fe²⁺）濃度（以下、「溶解濃度」という。）は、以下の熱力学計算を連立し得た自由エネルギー変化 ΔG (kJ/mol) から求めた。

まず、平衡定数 K は、反応前後の ΔG と (1) 式 [R : ガス定数, T : 絶対温度] の関係にある。

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (1)$$

また、温度 T (K) における自由エネルギー変化 ΔG は (2) 式で求められる。ただし、 ΔG_{298} は 298K における ΔG_T 、 ΔS_{298} は 298K における標準エントロピー S_T (J/mol·K)、 C_p は定圧比熱 (J/mol·K) である。

$$\Delta G = \Delta G_{298} - \Delta S_{298} (T - 298) + \int_{298}^T \Delta C_p dT - \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2)$$

表-1^{2~5)} に本計算に用いた各成分の熱力学データである、 ΔG_{298} 、 S_{298} 、イオンの標準部分モルエントロピー \bar{S}_{298} を示す。

FeO、H₂O に対する C_p の温度依存性は (3) 式で表されるが、表-2 にその係数を示す^{3,6)}。

$$C_p = a + bT + c/T^2 \quad (3)$$

表-1 溶解度計算に用いた熱力学データ^{2~5)}

成分	ΔG_{298} (kJ/mol)	S_{298} , $\bar{S}_{298(\text{conv.})}$ (J/mol·K)	$\bar{S}_{298(\text{abs})}$ (J/mol·K)
FeO	-246.4	59.4	—
FeOOH	-488.3	60.4	—
H ₂ O	-237.2	69.9	—
H ⁺	0	0	-20.92
Fe ²⁺	-78.9	-137.7	-179.4
Fe ³⁺	-10.5	-293.3	-356.1
FeOH ⁺	-261.9	-29.3	-50.18
OH ⁻	-157.3	-10.7	10.22
HFeO ₂ ⁻	-377.6	41.9	62.82
FeO ₂ ²⁻	-295.3	-98.1	-56.27

表-2 各成分の定圧比熱係数^{3,6)}

成分	a	b	$c \times 10^{-5}$
FeO	51.8	0.0678	-1.59
FeOOH	49.37	0.0837	—
H ₂ O	30.14	0.0068	—

さらに、(2) 式中の積分項は、Criss-Cobble 法^{7,8)} により計算した高温でのイオン標準部分モルエントロピー \bar{S}_T (J/mol·K) の関係を用いて (4) (5) 式から計算した。

$$\int_{298}^T \Delta C_p dT = \frac{\bar{S}_T - \bar{S}_{298}}{\ln(T/298)} - (T - 298) \quad (4)$$

$$\int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \bar{S}_T - \bar{S}_{298} \quad (5)$$

なお、 \bar{S}_T の温度依存性は (6) 式により計算し、係数 a_1 、 a_2 、 b_1 、 b_2 は文献値⁷⁾ を使用した。

$$\bar{S}_T = a_1 + a_2 T + (b_1 + b_2 T) \bar{S}_{298(\text{abs.})} \quad (6)$$

ただし、イオンの標準部分モルエントロピーの計算では、従来値 ($\bar{S}_{298(\text{conv.})}$) ではなく、(7) 式 [z : イオンの価数] により求めた絶対値⁷⁾を用いた。

$$\bar{S}_{298(\text{abs.})} = \bar{S}_{298(\text{Conv.})} - 20.92 z \quad (7)$$

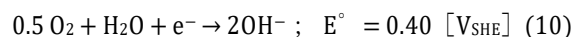
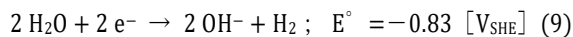
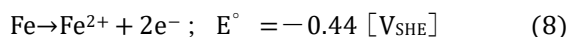
従って、鉄酸化物から発生するイオン成分 (Fe^{2+} 等) の溶解濃度は、想定される化学反応に応じ、前述の熱力学計算により求めた任意の温度での ΔG と平衡定数 K の関係から、温度 T と水分子 (H_2O) のイオン積 K_w ³⁾ を考慮した pH_T (各温度下での pH) の関数として求めることができる。

3 Fe_3O_4 の生成・溶解反応に関する考察

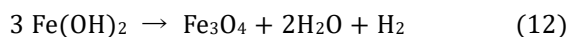
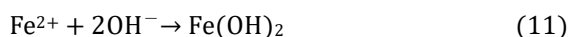
3.1 Fe_3O_4 生成反応

二次系等の鉄系配管や設備の内表面に形成される酸化皮膜は、低温から高温部にかけて、主成分がオキシ水酸化鉄 (FeOOH) から Fe_3O_4 へと遷移^{1,3)}する。特に、約 200°C 以上の高温水中での Fe_3O_4 生成反応として、シッコール (Schikorr) 反応^{1,8,9)}が提案されており、以下に反応概要を示す。

まず、発電プラントの給水系統等における鉄の腐食反応として、金属母材 (アノード) の (8) 式と、母材表面に形成された Fe_3O_4 表面 (カソード) での (9) 式または (10) 式による電極反応が想定されている^{1,9)}。なお、二次系系統水下は、鉄-水系の電位-pH 図において、水素 (H_2) 発生線よりやや貴側の電位領域に位置¹⁰⁾するとともに、実系統水には極微量ながらも溶存酸素 (DO) が存在することから、本稿では、カソード反応として主に (10) 式が生じると仮定する。



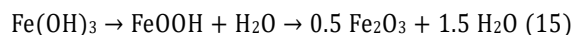
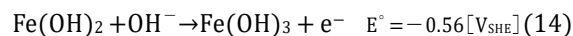
次いで、母材表面で発生した Fe^{2+} と、 Fe_3O_4 表面で発生した OH^- が (11) 式で反応し、さらに (12) 式のシッコール反応により、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ から脱水と H_2 生成を伴って Fe_3O_4 が生成するというものである。



一方、この (12) 式においては、左項の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 中で鉄は 2 価 (Fe^{2+}) であるのに対し、右項の Fe_3O_4 中では 1 個の Fe^{2+} と 2 個の 3 価 (Fe^{3+}) が含まれており、左項中の $2\text{Fe}(\text{OH})_2$ 中の 2Fe^{2+} が 2Fe^{3+} に酸化されたことになる。このような酸化条件下において、前述の (9) 式も含め、 H_2 生成に係る反応が主になるとは考えにくく、むしろ H_2 が酸化した (13) 式の反応の方が望ましいと考えることができる。

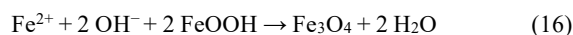


また、 Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化される反応として (14) 式の反応が起きうる。次いで、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を高温で脱水すれば FeOOH やヘマタイト (Fe_2O_3) が (15) 式にて生成する¹⁾。



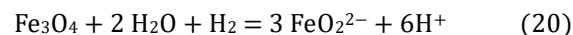
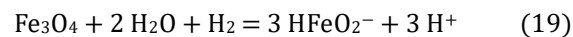
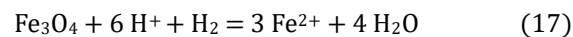
さらに、二次系系統水のような、 DO が極微量の高温水中では Fe_3O_4 生成が優勢³⁾となることから、 FeOOH から Fe_3O_4 への変換反応が想定される。この時、生成した FeOOH 表面で (16) 式の反応が起きれば、 Fe_3O_4 の生成が見込まれる。

このような Fe_3O_4 の生成反応に関する平衡は、次節の溶解反応で述べる。



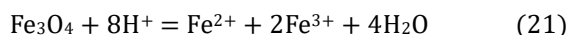
3.2 Fe_3O_4 溶解反応

高温水中での Fe_3O_4 溶解反応として、(17) ~ (20) 式が想定されている^{2,8)}。

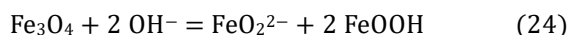
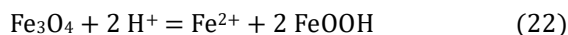


これらの反応は、いずれも H_2 存在下であるが、水の放射線分解により発生する酸素を除去するために H_2 注入される PWR 一次系とは異なり、二次系系統水での H_2 発生は主に (9) 式となるため十分な H_2 は存在せず、主反応になるとは考え難い。前節で述べたとおり、 Fe_3O_4 には 1 個の Fe^{2+} と 2 個の

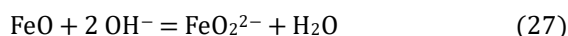
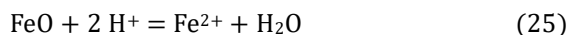
Fe³⁺が含まれていることを考慮すれば、これらの反応式ではFe₃O₄中の2個のFe³⁺がFe²⁺へ還元されていることを意味し、電子の介入が必要となる(Fe³⁺ + e⁻ → Fe²⁺)。そうでなければ、例えば、(17)式は(21)式のような反応が望ましい。なお、当該反応は水素イオン(H⁺)存在下で生じるが、二次系システム水等のような弱アルカリ環境下においても、高温ではH₂Oの乖離(H₂O → H⁺ + OH⁻)が大きくなることで、H⁺濃度は2~3桁上昇するため、反応源として十分存在することが見込まれる。



また、FeOH⁺の存在は仮説³⁾であり、事実、Fe₃O₄溶解反応に含めないケース¹¹⁾もあることから、(18)式には疑問の余地が残る。そこで、Fe₃O₄に含まれるFe²⁺がイオンとなり溶解するが、Fe³⁺は不溶性FeOOHを形成する(22)~(24)式を想定する。



これらにおいて、右項から左項への反応は、FeOOHとFe²⁺を含むイオン種によるFe₃O₄の生成反応と考えることができ、前節で仮定した(16)式と整合する。さらに、Fe₃O₄は、Fe²⁺の酸化物であるウスタイト(FeO)と、Fe³⁺の酸化物であるFe₂O₃の化合物FeO・Fe₂O₃と想定すると、Fe₂O₃の溶解速度はFe₃O₄に対して数桁低い^{9,11)}ことから、Fe₃O₄溶解反応は、FeOからFe²⁺を含むイオンの溶解が律速となる(25)~(27)式と考えることができる。



4. 熱力学計算により推定したFe₃O₄の溶解挙動

図-1に、(25)~(27)式の反応をもとに熱力学計算から求めた、493K(二次系システム水の給水温度[高压ヒータ出口]を想定)における、FeOからのFe²⁺を含む各イオン成分(Fe²⁺, HFeO₂⁻, FeO₂²⁻)の溶解濃度(以下、「Fe²⁺含有イオン溶解濃度」という。)とpH_Tの関係を示す。

Fe₃O₄を構成するFeOからの陽イオン(Fe²⁺)の溶解濃度は、pH_Tの上昇にともない指数関数的に低下した。一方、Fe²⁺を含む陰イオン(HFeO₂⁻, FeO₂²⁻)の溶解濃度は、pH_Tの上昇にともない指数関数的に増加し、pH_T5~11(at 493K)では常にHFeO₂⁻濃度の方がFeO₂²⁻濃度よりも高値となった。そのため、FeOから溶解したFe²⁺含有イオン成分の総和濃度(以下、「溶解鉄濃度」という。)において、pH_T6.5以下ではFe²⁺溶解が支配的であるが、pH_T6.5付近でHFeO₂⁻濃度と同等となり、それ以上ではHFeO₂⁻が支配的になるものと評価された。

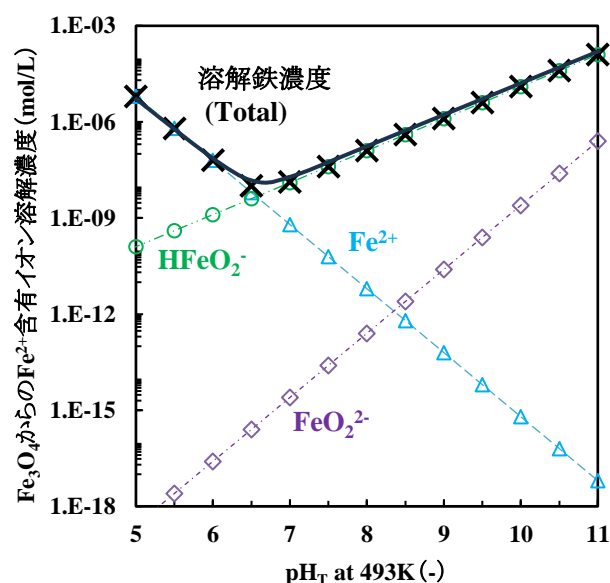


図-1 493KにおけるFe₃O₄からのFe²⁺含有イオンの溶解濃度とpH_Tの関係

次いで、図-2にFeOからの溶解鉄濃度とpH_Tの関係を、温度変化(373~573K)と併せて示す。

FeOからの溶解鉄濃度については、温度の上昇にともない極小濃度を示すpH_Tは低pH側にシフトするとともに、特に423K以上では温度の上昇にともない極小濃度も減少した。なお、373~573Kにおける中性純水はpH_T5.6~6.1であるため、溶解鉄濃度が極小となるpH_Tはいずれの温度でもアルカリ域に存在する。

また、既報の熱力学計算により求められたFe₃O₄溶解挙動^{2,11)}と比較した場合、想定するFe₃O₄の溶解反応が異なるため、溶解鉄濃度の絶対値に差異はあるものの、溶解鉄濃度に与えるpH_Tや温度の影響については比較的一致していた。

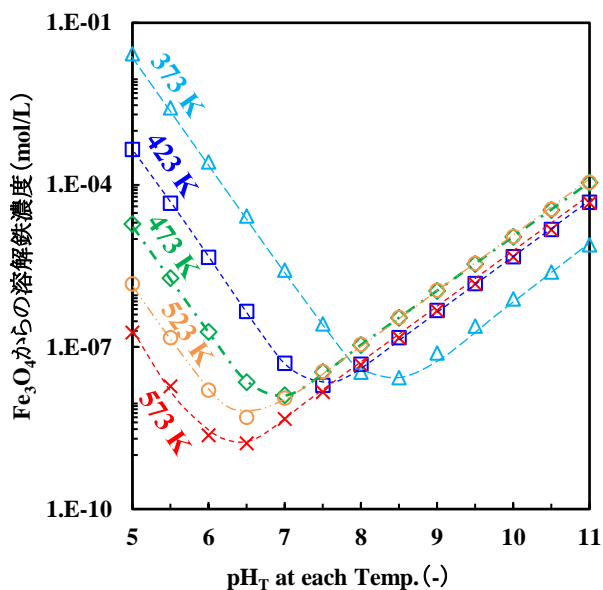


図-2 Fe₃O₄由来の溶解鉄濃度と pH_T の関係

5. 熱力学計算により算出した溶解鉄濃度と二次系系統水中鉄濃度の比較

5.1 伊方発電所 3号機二次系系統水の水化学処理

伊方3号機二次系系統水では、プラント起動直後はアンモニア (NH₃) とヒドラジン (N₂H₄) 注入により、弱アルカリかつ脱酸素環境下となる全揮発性物質 (All Volatile Treatment ; AVT) 処理が行われるが、その後の定常運転からは NH₃ と N₂H₄ に加えエタノールアミン (ETA) を注入する ETA 処理が行われている。

ETA 処理は、AVT 処理に対して、二次系給水系統の pH が僅かに高い程度であるが、ETA の気液分配率が NH₃ よりも小さいという化学的性質により、蒸気・抽気系統といった気液二相流下でのミスト (配管内表面の水膜) pH を上昇させることで防食に寄与している。事実、伊方3号機においても、AVT から ETA 処理への移行にともない、二次系各部分のうち、特に抽気系で大きな鉄濃度低減効果が得られている。

5.2 熱力学計算により算出した溶解鉄濃度と実測鉄濃度の比較

伊方3号機二次系系統水を対象に、AVT および ETA 処理下での各部分 (373~573K の給水系と抽気系で各2箇所ずつ) の水質性状 (NH₃, N₂H₄, ETA 等の濃度) と温度から、化学平衡計算ツール「ChemWorks」(米国電力中央研究所 [EPRI] 製)

を用いて pH_T を求めた。さらに、得られた pH_T から熱力学計算により、系統各部の溶解鉄濃度を算出するとともに、鉄濃度の実測値 (以下、「実測鉄濃度」という。) と比較することで、計算結果の妥当性等を評価した。

図-3 に熱力学計算により算出した系統各部の溶解鉄濃度と実測鉄濃度 (伊方3号機第16サイクル運転時; 以下、「3-16サイクル運転時」という。) の関係を示す。

算出された溶解鉄濃度と実測鉄濃度の相関性は非常に高く、AVT 処理から ETA 処理への移行にともなう pH 上昇に応じて鉄濃度が低減傾向を示すこと、さらにその効果は抽気系で大きいこと等、実態を再現できていることを確認した。この結果は、前章で想定した Fe₃O₄ 溶解反応式と熱力学計算を組み合わせることで、温度と水質性状から二次系系統水中鉄濃度の挙動を予測できる可能性を示唆している。

一方、実系統水のうち、特に給水中に存在する鉄の大半は微粒子状 (懸濁鉄) とされることや¹²⁾、今回提案した二次系系統水下での Fe₃O₄ 生成・溶解反応については、既報の反応式^{2,9,11)}とは異なるため、系統各部の溶解鉄/懸濁鉄比等を確認したうえで、反応過程等についてはさらなる精査・検証が必要である。

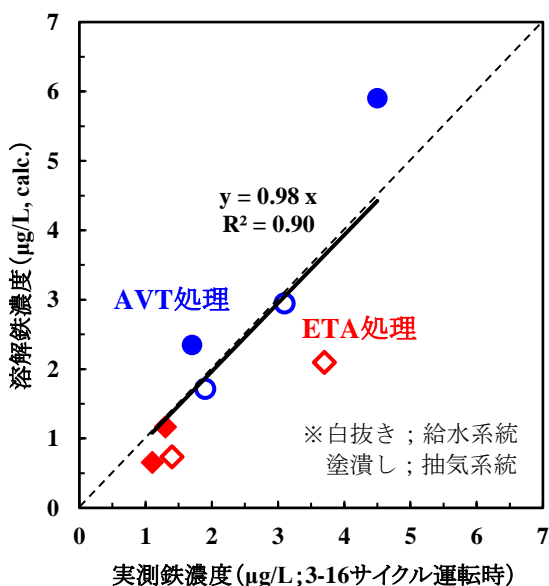


図-3 熱力学計算により求めた溶解鉄濃度と実測鉄濃度の関係

6. まとめ

二次系系統水等の高温水において、鉄系材料の接液部表面に酸化皮膜として形成し防食機能を示す Fe_3O_4 の生成および溶解反応について考察するとともに、熱力学計算により Fe_3O_4 の溶解鉄濃度を与える温度や pH の影響について検討し、以下の結果を得た。

- (1) Fe_3O_4 の生成反応として、酸化皮膜内に存在する FeOOH と Fe^{2+} が反応し、脱水されるという過程を提案した。
- (2) 熱力学計算から、 Fe_3O_4 を $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の化合物と想定した溶解反応では、高温水において、酸性（アルカリ性）領域では Fe^{2+} (HFeO_2^-) となる反応が支配的に起きるものと推定した。
- (3) Fe_3O_4 に由来する溶解鉄濃度は、温度の上昇にともない極小値が減少し、さらに極小値を示す pH_T は低 pH 側にシフトするものと推定した。
- (4) 二次系系統水の温度と水質性状から熱力学計算により求めた溶解鉄濃度と実測鉄濃度の相関性は非常に高く、当該手法により系統水中鉄濃度の挙動を予測できる可能性を得た。

【謝辞】

本検討は、四国電力(株) 原子力本部殿より委託を受け実施したもので、ご協力頂いた関係各位に深謝の意を表します。

【参考文献】

- 1) 河合登, 高久啓, 和田邦久, 平野秀朗, 朝倉祝治:「ボイラ給水模擬酸素処理条件化における炭素鋼の腐食特性」, 材料と環境, 19, No.10 (2000)
- 2) 福島香, 平野秀朗:「給水処理剤としてのアミン適用に関する溶液平衡論的考察」, 電力中央研究所報告, T97037 (1998年)
- 3) 日本原子力学会編:「原子炉水化学ハンドブック」, コロナ社出版 (2000)
- 4) 平野秀朗, 黛正己:「軽水型原子炉におけるステンレス鋼の腐食と割れ (その 3) -応力腐食割れにおよぼす溶存酸素の作用機構の検討

- 」, 電力中央研究所報告, 280064 (1981)
- 5) 日本化学編:「改訂 3 版化学便覧 基礎編 II」, p.II-308, 丸善 (1984)
- 6) Smith, J. M. and H. C. Van Ness:「Chemical Engineering Thermodynamics」 p.128-129, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd. (1959)
- 7) C.M.Criss, J.W.Cobble;「The Thermodynamic Properties of High Temperature Aqueous Solutions. V. The Calculation of Ionic Heat Capacities up to 200°. Entropies and Heat Capacities above 200°」, J.Am. Chem. Soc., 86 (1964)
- 8) 福村卓也, 福谷耕司, 有岡孝司:「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」, 日本原子力学会和文論文誌, 9, No.3 (2010)
- 9) (一社)火力原子力発電技術協会:「火力発電プラントにおける水質管理ハンドブック (第二版)」 (2024)
- 10) 杉野亘:「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)
- 11) 河村浩孝, 谷純一, 平野秀朗:「高温高圧水中における酸化鉄皮膜の安定性評価への交流インピーダンス法の適用」, 電力中央研究所報告, T95038 (1996)
- 12) (一社)日本原子力学会:「日本原子力学会標準加圧水型原子炉二次系の水化学管理指針: 2020」 (2020)