

## 從水質數據解析核能電廠組件腐蝕行爲

梁仲賢\*

### The Analysis of Corrosion Behavior on Nuclear Plant Components by Using Field Data of Water Quality

Liang, Chung-Hsien\*

#### 摘 要

核能電廠的主要組件大部份是不鏽鋼及碳鋼。在核能電廠運轉的高溫、高壓水環境下，這些組件材質腐蝕情形與一般低溫環境下有相當差別；而在此環境下，運轉中的電廠無法直接由組件本身獲得組件腐蝕的資料與數據。因此由水質監測所獲得之數據及水質演變趨勢乃成為評估組件腐蝕行爲最有效的方法。本篇論文中作者以近期之研究為基礎，探究如何從水質數據解析核能電廠組件腐蝕行爲。水質資料主要包括可溶性金屬元素及不可溶金屬。其中如水環境之氧化或還原對材質的影響也將於論文中一併討論。研究結果顯示廠內其他系統因溫度較低，水中腐蝕產物以銹垢型  $\gamma$ -FeOOH 為主要組成；爐內因溫度較高爐水中除了可溶性 Cr 外其他金屬無論可溶與不可溶均大部份沈積在組件表面上。

關鍵詞：水化學；腐蝕沉積；防蝕。

#### ABSTRACT

The main constitutes of major components in the nuclear power plants are stainless steel and carbon steel. The corrosion behaviors of them in the plant environment of high temperature and high pressure are very different from that of other different environments. It is very difficult to obtain the plant component corrosion information, directly or on-line. However, the alternate effective method to evaluate component corrosion behavior is to use the field data of water quality monitoring. In this paper, the concentrations of insoluble and soluble metals in the plant cooling water are as the investigated objectives. The results show that crud type  $\gamma$ -FeOOH is the major constitute in the balance of plant due to low temperature and all metals except soluble chromium deposit on the component surface in the inner of reactor due to high temperature.

Keywords: Water chemistry; Corrosion deposits; Corrosion protection.

## 一、前言

典型的沸水式核能電廠冷卻水循環路徑如圖一所示<sup>[1]</sup>。循環管路各組件主要由碳鋼與不鏽鋼材質構成。廠內的發電用冷卻水，由廠外溪水(或其它水源)經一般水處理最後儲存在除礦水儲存槽(demineralized water store tank, DST)，當作廠內水量損失的補水(make up)。發電之蒸汽經海水冷凝後進入冷凝水除礦器(condensate demineralizer)，到達最終飼水(final feed water)。之後，飼水進入爐內成為爐水。再經加熱、產生蒸汽、推動汽機、冷凝等過程形成水循環(water recycle)。部份爐水旁通再循環管路(recirculation piping)，經粉末纖維樹脂(filter/demin)過濾後與飼水一起再進口爐內。

蒸汽產生管線(main steam line)到最終飼水，溫度範圍約 40~230℃，其中以蒸汽之冷凝水溫度最低。這部份管路材質大都由碳鋼構成。爐內處在 1050psig，288℃ 之條件下，組件大都由不鏽鋼及低合金鋼構成。由於廠內的水冷卻循環及蒸汽均會與結構材料接觸因而造成一些腐蝕問題，由這些部位的水中金屬腐蝕產物濃度及形態(morphology)，可以得知該核能電廠的組件腐蝕行為。

通常廠內其他系統(balance of plant, BOP)部份，組件材質表面之腐蝕產物被水脫附或剝離帶入水中形成可溶與不可溶金屬(後者於後文中簡稱鏽垢)，它們經冷凝水除礦器的離子交換樹脂床移除後，在流出液中之殘留物最後進入爐內成為金屬性雜質。爐水因處在高溫下，經水的濃縮效應(concentration effect)、爐水淨化系統(reactor water clean up system, RWCU)的雜質去除，以及金屬雜質沉積、脫附於燃料與主系統管線表面之質量平衡，最終以爐水中金屬雜質濃度..等水質資料表現出來。由爐水水質資料就可以解析爐內組件的腐蝕行為。

## 二、研究方法

研究包括實驗與現場水質資料整理、統計分析，完成水質研判及腐蝕評估。流程如圖二所示。水質資料含冷凝水除礦器入口(condensate demineralizer inlet, CDI)、出口(condensate demineralizer exit, CDE)、飼水(feed water, FW)中可溶與鏽垢金屬濃度、鏽垢粒徑分佈、形態變化，以及爐水中可溶與鏽垢金屬濃度、鏽垢粒徑分佈等等。

## 三、結果與討論

### 3-1. 由CDI、CDE、FW 水質與冷凝水除礦器移除鏽垢效率解析爐外組件表面腐蝕產物之生成

表一顯示國內某個沸水式核能電廠近年來冷凝水除礦器移除鏽垢效率，其值均接近 80%。顯示該廠水質管理與控制相當穩定，不差於日本類似電廠<sup>[2-7]</sup>。冷凝水除礦器入口之鏽垢粒徑分佈如表二所示。由表一的鏽垢移除效率值，及圖三的SEM可明確得知出口(CDE)處大部份大的顆粒均已去除，但FW處的鏽垢顆粒數目雖變少但更為緻密。顯然出口(CDE)到飼水段，因溫度由 40℃ 上升到 230℃，使不定型或可溶金屬沉積到管線表面(由實際水質數據中，CDE 鏽垢濃度高於FW處之鏽垢濃度可發現此種沉積效應)，然後再脫離表面後就形成較為熟化的腐蝕氧化物。這一段管線鏽垢沉積效應比脫附效應要大很多。入口的鏽垢之典型分佈組成爲  $\gamma$ -FeOOH 68.9 wt% ~ 77.4 wt%， $\alpha$ -FeOOH 11.29 wt% ~ 11.89 wt%， $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.21wt% ~ 7.40 wt%，Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 6.5wt% ~ 12.64 wt%。即使，冷凝水除礦器移除鏽垢效率值低於80%，但入口鏽垢組成幾乎不變，且出口入口鏽垢組成也幾乎不變，僅總量之改變。由入口鏽垢組成可知冷凝水除礦器入口處因溫度較低(約 40℃)，在管線表面形成之腐蝕產物經水沖洗脫附後主要以不完全結晶  $\gamma$ -FeOOH 出現<sup>[8]</sup>。其生

成過程及機制可用圖四來說明<sup>[9]</sup>。基本上，管線表面腐蝕生成 Fe<sup>2+</sup> 及 Fe<sup>3+</sup> 兩種鐵離子，在冷凝水處較低溫下主要生成 γ-FeOOH (最大量) 及 α-FeOOH。但有時溫度會變化造成升溫情形，也會有 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的出現。在實驗室控制良好情形下可得到預期之鏽垢。但現場環境的控制不如實驗室，因此這四種結晶形鏽垢的分配會有一些變化，但均在一定的配比範圍中。

### 3-2 爐水中可溶與鏽垢行為解析

由飼水進入之金屬雜質，在爐水中經蒸發濃縮及爐水淨化系統移除後之平衡量可用下式之濃縮因子 (concentration factor, K) 表示。爐內結構材料是不鏽鋼與低合金鋼，由過去國內外研究可推論這些結構材料幾乎不易溶出金屬，因此，爐水中金屬雜質主要由飼水而來<sup>[10]</sup>。

$$K = C_{RW} / C_{FW} = f_{FW} / \{f_{RWCU} * (1-1/DF)\} \quad (1)$$

上式中, C<sub>RW</sub> : 爐水中可溶與鏽垢濃度 (ppb)

C<sub>FW</sub> : 飼水中可溶與鏽垢濃度(ppb)

f<sub>FW</sub> : 飼水流速

f<sub>RWCU</sub> : 爐水淨化系統流速

DF : 爐水淨化系統金屬雜質的去污因子  
= 入口濃度/出口濃度

對可溶性金屬雜質的 DF 分別是: Fe 3.5, Cu 7.5, Cr 22, Ni 2.5, Co 6.5, Zn 7.5。所有鏽垢的 DF 均是 20<sup>[11]</sup>。表三顯示 K (理論), K (量測) 及差值百分比 ([K (理論) - K (量測)] / K (理論))。理論 K 值表示由飼水中金屬雜質原來存在狀態，例如不可溶或可溶流入爐水中維持原來存在狀態應有的濃度間之比值。量測 K 值為實測值之比值。差值百分比 ([K (理論) - K (量測)] / K (理論)) 表示理論 K 值與量測 K 值之差值百分比。此值愈接近 100%，愈表示爐水中金屬可溶或不可溶雜質沉積在爐內組件上，而分配在爐水中之濃度就很微量。由表四，顯然大部份由飼水來的可溶金屬雜質，除了 Cr 外幾乎

都沉積在燃料及主系統管線表面上。而飼水中原有鏽垢幾乎都沉積在爐內組件上，相當微量的再分配於爐水中。作者由過去之組件表面的積垢量及厚度的計算與測量之實際工作可以證實上述推論。國外及國內的一些廠中發現可溶性鐵的 K (理論) 與 K (量測) 之差值達 50%，顯示其組件表面沉積少<sup>[11]</sup>。

表四表示探究之該電廠近年來的飼水及爐水的金屬雜質濃度。無論飼水或爐水中鏽垢主要成份是 Fe。飼水中可溶金屬中 Cr 很微量，但爐水中溫度較高且氧化性較強，使 Cr 溶解量變多，主要以高氧化價位之 Cr<sup>6+</sup> 存在。如果未來電廠在加氫水化學條件下，使爐水中溶氧降低至 10 ppb 之下，Cr<sup>6+</sup> 將還原成 Cr<sup>3+</sup>，它很容易地進入管線表面氧化層中，此時爐水中的可溶性 Cr<sup>6+</sup> 將大量降低。但加氫水化學條件下，飼水因必需控制適當的溶氧量，因此對總 Cr 溶解濃度及其中 Cr<sup>6+</sup> 與 Cr<sup>3+</sup> 的濃度分配比，幾乎沒有影響。Co 在飼水中幾乎量不到 (2 ppt ~ 4 ppt)，但爐水中有微量出現 (數 10 ppt)，這是爐內組件上 Co 溶出所致。無論如何，因為微量雜質如 Ni, Co 甚至 Zn 會沉積且擴散進入管線表面氧化鐵層中，因此微量尖晶石結構 (spinel) 之出現是合理的。雖然除了水質資料外，如果再配合模型計算及其它如試塊檢測方法更可以明確的推論出廠內組件之腐蝕行為<sup>[10]</sup>。如果再加上電廠停機時的組件腐蝕檢查則更為精準的研判組件的腐蝕行為。但電廠運轉中，單獨以水質資料已可推知組件之腐蝕行為及其嚴重性，因而可找出運轉上之水質精進策略。

## 四、結論

1. 對任何使用水為主要熱源之工廠，監測與研判組件腐蝕之方法相當多，但大都都需要停止運轉因而降低生產量；而線上腐蝕監測方法在目前技術仍未成熟無法廣泛使用。使用運轉中之水質資料是一種方便且快速之腐蝕研判方法。
2. 文中被研究之國內某一座沸水式核能電廠，經兩

年長期研究下在廠內其他系統中，其冷凝水除礦器入口之銹垢組成為  $\gamma$ -FeOOH 68.9wt%-77.4wt%、 $\alpha$ -FeOOH 11.29wt%-11.89wt%、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.21wt%-7.40wt%、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 6.5wt%-12.64wt%。冷凝水除礦器銹垢移除效率值之高低，並不影響入口銹垢組成的分配範圍。

3. 廠內其他系統主要材質是碳鋼，於冷凝水除礦器入口水中，因溫度較低銹垢型腐蝕產物主要生成物是較為不定形之  $\gamma$ -FeOOH 或  $\alpha$ -FeOOH，但因季節性變化溫度有可能之微增而使部份轉變為完整結晶形的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 或  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，因而產生上述的銹垢組成分配。
4. 冷凝水除礦器出至最終飼水處之管線處在增溫狀態，水環境下的腐蝕物其行為是以水中銹垢沈積在管內表面為主，組件材質表面沈積反應速率遠大於腐蝕物溶出脫附速率。
5. 爐水中，由飼水來之銹垢或可溶性金屬，除了可溶性 Cr 外大部份均沈積在爐內組件表面上形成積垢。

## 五、參考文獻

1. Handbook for Thermal and Nuclear Power Engineers, Thermal and Nuclear Power Engineering Society, 5th Edition, March 1994.
2. I. Inami et al., "Mechanism of Crud Removal by Deep Bed Resins", The Proceedings: 50th Anniversary meeting International Water Conference, IWC 89-51, Pittsburgh, Pennsylvania, October 23-25, 1989.
3. T. Izumi et al., "Crud Removal Characteristics of Newly Developed Ion Exchange Resins", The Proceedings: 50th Anniversary meeting International Water Conference, IWC 89-52, Pittsburgh, Pennsylvania, October 23-25, 1989.
4. T. Izumi et al., "Crud Removal Characteristics of Newly Developed Ion Exchange Resins (2nd Report)", The Proceedings: 52nd Anniversary meeting International Water Conference, IWC 91-97, Pittsburgh, Pennsylvania, October 21-23, 1991.
5. T. Izumi et al., "Crud Removal Characteristics of Newly Developed Ion Exchange Resins (3rd Report)", The Proceedings: 55th Anniversary meeting International Water Conference, IWC 94-41, Pittsburgh, Pennsylvania, October 31-November 1-2, 1994.
6. I. Inami and Y. Morikawa, "Functions of Ion Exchange Resins in Japanese BWRs", J. Ion Exchange, 4(2), (1993) 114-122.
7. K. Ohtoh et al., "Crud Removal Performance with Ion Exchange Resins in BWR Plants", J. Nucl. Sci. and Technol., 33, (Jan. 1996) 52-61.
8. R.M. Cornel and U. Schwertman, The Iron Oxide, VCH Publishers, New York, NY (USA) 1996.
9. Simulated Crud generator - You can get actual crud of BWR at your laboratory, Hitachi Ltd., Tokyo, Japan.
10. S. Uchida et al., "Water Quality control at primary cooling System of Crud concentration Suppressed Boiling water Reactor (II)", J. Nucl. Sci. and Technol., 24(4) (April 1987) 289-296.
11. L.D. Anstine, "BWR Radiation assessment and Control Program : Assessment and Control of BWR Radiation Fields Volume 2- Appendix B" EPRI-NP-3114, May 1983.



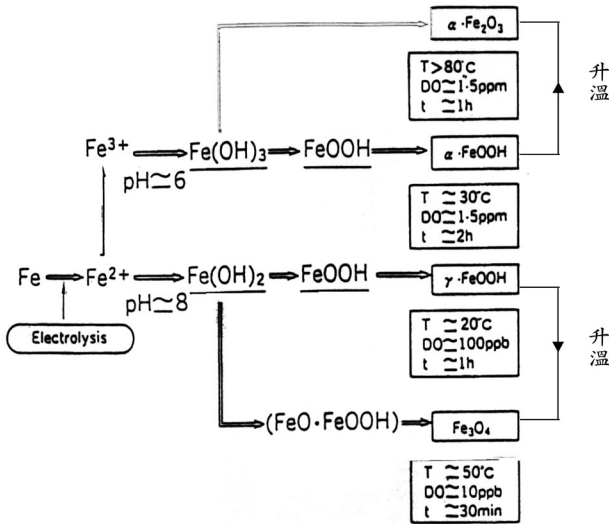


圖4. 廠內其他系統鏽垢產生的條件及反應途徑  
Fig. 4. The conditions and routes of crud forming in the balance of plant.

表1. 冷凝水除礦器鏽垢移除效率之平均值  
Table 1. The average of crud removal efficiency at condensate demineralizer.

機組	取樣日期	樣品數	CDI(ppb)	CDE(ppb)	FW(ppb)	Crud removal efficiency%
A	88.07.26 90.08.22	61	9.612	1.792	1.307	80.968
A	90.08.01 91.01.31	24	10.850	2.194	1.752	78.668
B	88.07.05 90.08.22	64	8.163	1.489	0.855	79.460
B	90.08.01 91.01.31	24	9.347	2.015	0.978	78.158

表2. 冷凝水除礦器入口鏽垢的粒徑分佈 (wt%)  
Table 2. Particle size distribution of crud at the inlet of condensate demineralizer.

機組及取樣日期	>5μm	3-5μm	1-3μm	0.45-1μm	0.2-0.45μm
A 90年5月	14.31	21.72	25.25	20.71	18.01
A 90年8月	16.03	12.68	14.65	7.61	49.01
A 90年11月	19.54	18.02	25.38	24.37	12.69
A 91年2月	15.22	18.50	27.40	24.12	14.75
平均值	16.28	17.73	23.17	19.20	23.62
B 90年5月	19.15	23.22	16.78	18.64	22.20
B 90年8月	13.83	17.00	29.64	19.76	19.76
B 90年11月	16.10	21.67	24.15	17.96	20.12
B 91年2月	20.10	16.55	20.26	27.10	15.98
平均值	17.30	19.61	22.71	20.87	19.52

表3. 理論及量測濃縮因子及比較值

Table 3. Theoretical and measuring concentration factors.

	理論濃縮因子	量測濃縮因子	(k理論-k量測)/k理論 %	
不溶性金屬	Fe	81	4	95
	Cu	81	6	93
	Ni	81	14	83
	Zn	81	4	95
	Mn	81	4	95
	Cr	81	4	95
可溶性金屬	Fe	108	8	93
	Cu	89	27	70
	Ni	128	7	81
	Zn	89	21	76
	Mn	108	14	87
	Cr	81	78	4

表4. 飼水與爐水可溶與不可溶金屬平均濃度 (wt%)

Table 4. Average concentrations of soluble and insoluble metals at feed water and reactor water.

機組	取樣日期	取樣位置	Fe	Cu	Ni	Zn	Mn	Cr	Co	Total conc.(ppb)
A	88.07.26-90.08.22	FW Insol	98.92	0.05	0.33	0.17	0.12	0.55	0	1.380
		FW Sol	52.43	4.68	21.26	9.92	1.99	9.57	0.07	0.190
		RW Insol	94.28	0.32	2.22	0.16	0.38	2.04	0.1	4.560
		RW Sol	18.11	8.47	5.03	2.09	0.93	65.25	0.11	3.320
A	90.08.01-91.01.31	FW Insol	98.10	0.06	0.22	0.78	0.17	0.67	0	1.786
		FW Sol	54.71	4.44	11.76	10.59	3.53	14.71	0	0.170
		RW Insol	97.47	0.09	0.82	0.76	0.19	0.63	0.03	6.807
		RW Sol	21.71	2.41	3.57	18.83	0.63	52.85	0.05	3.644
B	88.07.05-90.08.22	FW Insol	96.22	0.11	1.23	1.2	0.16	1.04	0	0.700
		FW Sol	46.93	5.36	24.14	4.90	5.49	12.67	0	0.140
		RW Insol	90.67	0.28	3.70	2.03	0.37	2.74	0	2.430
		RW Sol	18.81	6.46	19.43	2.40	2.65	50.20	0.01	4.150
B	90.08.01-91.01.31	FW Insol	97.22	0	0.99	0.70	0.20	0.90	0	1.006
		FW Sol	62.74	3.30	15.09	1.02	4.25	9.9	0	0.212
		RW Insol	78.95	0.15	8.90	2.67	2.08	7.26	0	1.349
		RW Sol	8.92	2.96	19.17	0.92	2.82	65.21	0	6.522