

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3627071号
(P3627071)

(45) 発行日 平成17年3月9日(2005.3.9)

(24) 登録日 平成16年12月17日(2004.12.17)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 2 F 1/66

C O 2 F 1/66 5 1 O G

C 2 3 F 11/14

C O 2 F 1/66 5 2 1 A

F 2 2 B 37/00

C 2 3 F 11/14

F 2 2 B 37/00

A

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平7-108596	(73) 特許権者	000206901
(22) 出願日	平成7年5月2日(1995.5.2)		大塚化学ホールディングス株式会社
(65) 公開番号	特開平8-299968		大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号
(43) 公開日	平成8年11月19日(1996.11.19)	(74) 代理人	100065215
審査請求日	平成13年12月7日(2001.12.7)		弁理士 三枝 英二
		(74) 代理人	100076510
			弁理士 掛樋 悠路
		(74) 代理人	100086427
			弁理士 小原 健志
		(74) 代理人	100090066
			弁理士 中川 博司
		(74) 代理人	100094101
			弁理士 館 泰光

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ボイラー水系用 pH調整剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ヒドラジンヒドレートと併用される、原子力発電における高温高圧下のボイラー水系の pH調整剤であって、不純物含有量が0.55ppm以下である高純度モノエタノールアミンを有効成分とするボイラー水系用 pH調整剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、ボイラー水系用 pH調整剤に関する。更に詳しくは、本発明は、ボイラー水系の給水管等の腐食を防止するための pH調整剤に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】

加圧水型原子炉を利用した発電装置は、主に、核燃料である濃縮ウランを格納する耐圧炉心容器、該耐圧炉心容器内を100~200気圧の加圧下に循環する第1次冷却水系、蒸気発生用熱交換器及びその系内にタービンを備えたボイラー水系(第2次冷却水系)からなっている。そして、耐圧炉心容器中での濃縮ウランの核分裂連鎖反応により発生する熱を、第1次冷却水系及び蒸気発生用熱交換器を介し、ボイラー水系に与えて水蒸気を生成させ、この水蒸気でタービンを回すことにより、発電が行われる。

【0003】

このような加圧水型原子炉は、第1次冷却水系とボイラー水系とが互いに独立しているの

で、ボイラー水系が放射能を帯びる虞れがないという好ましい特徴を有している。

【0004】

ところで、ボイラー水系の給水管は、その中を数百気圧程度の高加圧下及び高温下に冷却用水が流れることから、耐久性等を考慮して炭素鋼、ステンレス鋼、銅 - ニッケル合金等からなるものが用いられている。これらの材料は、冷却用水中に含まれる溶存酸素によって酸化されて腐食するので、ボイラー水系には、溶存酸素を除去するための脱酸素剤（防食剤）であるヒドラジンヒドレート及びpHをアルカリ側に調整して酸化を防止するためのアンモニアが主に添加されている。

【0005】

しかしながら、pH調整剤（アルカリ剤）であるアンモニアは沸点が低く、且つ蒸気圧が高いので気化し易く、そのため冷却用水を系内に供給するポンプや発電用タービンがアンモニア気体をかみこみ、ポンプやタービンの羽根が損傷（エロージョン）を受けて冷却用水や水蒸気の循環不良が起こる虞れがある。このような循環不良は、ひいては耐圧炉心容器中における核分裂反応にも甚大な影響を与えかねない。

10

【0006】

アンモニア以外のpH調整剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、リン酸ナトリウム等の無機塩類、モルホリン、シクロヘキシルアミン等の有機化合物が使用されている。しかしながら、上記無機塩類は高温高圧下のボイラー水系では固形残渣を生じ、また上記有機化合物はアンモニアと同様に沸点が低く且つ蒸気圧が高く、蒸発し易いため、エロージョンが起こるのを避け得ず、従っていずれの化合物をpH調整剤として用いても循環不良を引き起こす虞れがある。

20

【0007】

これら従来のpH調整剤に代わるものとして、モノエタノールアミンの使用が試みられている。モノエタノールアミンは適度の沸点（171）及び蒸気圧を有し、気化し難く、給水ポンプやタービンに損傷を与えないという利点を有している。更に、モノエタノールアミンは鉄系金属に対して防食効果を示すことも知られているので、モノエタノールアミンの添加は給水管等の腐食を防止する上で非常に有効な手段となるはずである。ところが、ヒドラジンヒドレートと共にモノエタノールアミンを使用すると、防食性能が十分に発揮されず、給水管等に腐食が発生するのを避け得ない。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するための研究過程において、市販のモノエタノールアミン中には微量不純物としてNaイオン、Clイオン、鉄化合物、重金属化合物、硫酸塩等が含まれ、高圧の冷却用水が循環するというボイラー水系内の特殊な環境において、前記微量不純物が相乗的もしくは相互的に作用し、脱酸素剤（防食剤）であるヒドラジンヒドレートを分解し、このため防食効果が低減して給水管内等に腐食が発生するとの知見を得た。そして更にこの知見に基づいて更に研究を重ねた結果、モノエタノールアミン中の微量不純物の合計量を特定濃度以下にする場合には、ヒドラジンヒドレートの分解が殆ど起こらず、顕著な防食効果が発揮されることを見出した。本発明は、斯かる知見に基づき完成されたものである。

30

40

【0009】

即ち本発明は、不純物含有量が0.55ppm以下である高純度モノエタノールアミンを有効成分とするボイラー水系用pH調整剤に係る。

【0010】

本発明におけるボイラー水系とは、加熱及び/又は熱交換により水蒸気を発生させて循環させる密閉循環水系全般を意味し、具体的には、例えば、加圧水型原子炉等の軽水炉や高速増殖炉を利用した原子力発電及び火力発電におけるボイラー水系、一般的な工業用ボイラー水系等を例示できる。本発明のpH調整剤は、これらの中でも、原子力発電における高温高圧下のボイラー水系に特に好適に使用され得る。

【0011】

50

本発明のボイラー水系用pH調整剤（以下単に「pH調整剤」という）の有効成分であるモノエタノールアミンは、不純物含有量が通常0.55ppm以下、好ましくは0.20ppm以下のものを使用するのがよい。不純物含有量が0.55ppmを越えると、給水管等に腐食が発生する虞れがある。

【0012】

本発明のpH調整剤において、脱酸素剤として併用するヒドラジンヒドラーの分解をより一層抑制するには、不純物含有量0.55ppm以下、好ましくは0.2ppm以下であって、更にNaイオン、Clイオン、鉄化合物、重金属化合物及び硫酸塩といったの不純物個々の含有量を一定濃度以下とするのがよい。具体的には、次の表1の通りである。表1中、括弧内の数字は特に好ましい範囲である。

10

【0013】

【表1】

	好ましいモノエタノールアミンの不純物含有量（ppm）
Na ⁺	0.15（0.01）以下
Cl ⁻	0.10（0.01）以下
鉄	0.05（0.03）以下
重金属 ¹⁾	0.15（0.05）以下
硫酸塩	0.25（0.10）以下

20

1) Pbとして

30

【0014】

1) : Pbとして

尚、NaイオンやClイオンが金属腐食の原因となることは、既に知られたことであるが、特に脱酸素剤としてヒドラジンヒドラー等のヒドラジン誘導体を併用する場合は、単にNaイオンやClイオンのみを低減化するだけでは、後記比較参考例2の試験結果から明らかなように、やはり防錆効果は十分に発揮されない。

【0015】

本発明pH調整剤の有効成分である高純度モノエタノールアミンは、例えば市販のモノエタノールアミン等の一般品から製造される。市販モノエタノールアミンは通常98%以上の高純度であるが、その中に含まれるNaイオン、Clイオン、鉄化合物、重金属化合物、硫酸塩等の不純物の合計量は0.55ppmを上回る。例えば、後記比較参考例1によれば、合計量で0.85ppm程度含んでいる。更に微量不純物個々の量は、Naイオンが0.2ppm程度、Clイオンが0.1ppm程度、鉄化合物が0.05ppm程度、重金属化合物が0.2ppm（Pbとして）程度、硫酸塩が0.3ppm（硫酸イオンとして）程度である。従って、市販のモノエタノールアミンに処理を施し、不純物量を上記表1に示す範囲に低減するのがよい。

40

【0016】

モノエタノールアミン中の不純物量を低減するには、公知の有機化合物精製方法を広く採

50

用でき、具体的には、例えば、蒸発、蒸留、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、キレート樹脂等を用いた濾過やカラムクロマトグラフィー等を挙げることができ、これらの2種以上を適宜組み合わせてもよい。市販のモノエタノールアミンに含まれる不純物の大部分が無機塩類であることを考慮すると、前記した方法の中でも蒸発法が好ましい。即ち、蒸発を行うことにより、モノエタノールアミンのみを気化させて単離できる。具体的には、蒸発塔や蒸発缶にて行い、この時必要に応じて蒸発塔又は蒸発缶の内部にミストセパレーター等の仕切り板を設けてもよい。

【0017】

本発明のpH調整剤をボイラー水系に添加する場合は、通常脱酸素剤と併用される。脱酸素剤としては公知のものを広く使用できるが、その中でも、例えばヒドラジンヒドレート、カルボヒドラジド等のヒドラジン誘導体が好ましく、ヒドラジンヒドレートが特に好ましい。尚、カルバジン酸メチル、カルバジン酸エチル等のカルバジン酸アルキルエステルも脱酸素剤として使用できる。本発明のpH調整剤及び脱酸素剤は、ボイラー水系に同時に添加してもよいし、別々に添加してもよい。

10

【0018】

更に、本発明pH調整剤や脱酸素剤の性能や効果を損なわない範囲で、脱酸素剤の他に、この用途に従来から用いられる薬剤を添加することもできる。該薬剤の具体例としては、例えば、アンモニア、シクロヘキシルアミン、モルホリン、水酸化ナトリウム、リン酸ナトリウム等の清缶剤等を挙げることができる。

【0019】

ボイラー水系に添加するに当たり、本発明のpH調整剤即ち高純度モノエタノールアミンの濃度は特に制限されず、給水管の材質、給水管の使用年数、併用する脱酸素剤の種類や使用量、モノエタノールアミンに含まれる不純物量等に応じて広い範囲から適宜選択できるが、通常ボイラー水系中に0.05~500ppm程度、好ましくは0.1~50ppm程度とすればよい。

20

【0020】

本発明のpH調整剤(高純度モノエタノールアミン)と共にヒドラジンヒドレートを用いる場合、その濃度も特に制限されず、上記と同様に、例えば給水管の材質、給水管の使用年数、モノエタノールアミンの濃度、モノエタノールアミン中の不純物量(本発明の規定内での不純物量)等に応じて広い適宜選択すればよいが、通常ボイラー水系中に0.05~500ppm程度、好ましくは0.1~50ppm程度とすればよい。

30

【0021】

本発明のpH調整剤は、予め水に希釈して用いることもできる。この時、使用する水は特に制限されないが、イオン交換水、蒸留水、活性炭処理水等が好ましい。

【0022】**【発明の効果】**

本発明によれば、ボイラー水系において、タービンや給水ポンプに損傷を与えることがなく、脱酸素剤として併用するヒドラジンヒドレートを殆ど分解することがなく、従ってヒドラジンヒドレートの防食能力を十分に発揮させ得るpH調整剤を提供することができる。

40

【0023】**【実施例】**

以下に参考例、比較参考例、実施例及び比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。尚、以下において、粗モノエタノールアミンとあるのは一般市販品を意味する。

【0024】

参考例1

ステンレス製蒸留装置に粗モノエタノールアミン10kgを入れ、50mmHgの減圧下に蒸留を行い、約100の留分を分取し、高純度モノエタノールアミン9.0kgを製造した。

【0025】

50

参考例 2

粗モノエタノールアミン 10 kg を蒸留水により 10 重量倍に希釈し、粗モノエタノールアミンの 10 重量%水溶液 100 kg を製造した。この水溶液を強酸性陽イオン交換樹脂（商品名：レバチット S 100、バイエル社製）、弱酸性陽イオン交換樹脂（商品名：アンバーライト I R C - 50、オルガノ社製）及び強塩基性陰イオン交換樹脂（商品名：アンバーライト I R A - 94、オルガノ社製）に順次通し、更に脱水塔に通して水分を除去した後、参考例 1 と同様の蒸留操作を行い、高純度モノエタノールアミンを製造した。

【 0 0 2 6 】

参考例 3

粗モノエタノールアミン 10 kg を蒸留水により 10 重量倍に希釈し、粗モノエタノールアミンの 10 重量%水溶液 100 kg を製造した。この水溶液をキレート交換樹脂（商品名：ダイヤイオン C R - 20、三菱化学（株）製）及び参考例 2 と同様の 3 種のイオン交換樹脂に順次通し、蒸留し、高純度モノエタノールアミンを製造した。

【 0 0 2 7 】

参考例 4

粗モノエタノールアミン 10 kg を蒸発缶に入れ、ミストセパレーターを通過させた後、蒸留塔にて精留操作を行い、高純度モノエタノールアミンを製造した。

【 0 0 2 8 】

参考例 1 ~ 4 における、処理方法の概要及び処理対象液を表 2 に示す。表 2 中、M E A とはモノエタノールアミンを意味する。

【 0 0 2 9 】

【表 2】

		処 理 方 法	処 理 対 象 液
参 考 例	1	蒸留	粗 M E A 原液
	2	3 種のイオン交換樹脂 → 蒸留	粗 M E A の 10 重量%水溶液
	3	キレート交換樹脂 → 3 種のイオン交換樹脂 → 蒸留	粗 M E A の 10 重量%水溶液
	4	蒸発（ミストセパレーター）	粗 M E A 原液

【 0 0 3 0 】

また、上記参考例 1 ~ 4 で得られた高純度モノエタノールアミンに含まれる不純物量の分析結果を表 3 に示す。

【 0 0 3 1 】

比較参考例 1

比較のため、出発原料として用いた粗モノメタノールアミン原液の不純物量の分析結果を表 3 に併記する。

【 0 0 3 2 】

比較参考例 2

粗モノエタノールアミン 10 kg を蒸留水により 10 重量倍に希釈し、粗モノエタノールアミンの 10 重量%水溶液 100 kg を製造した。この水溶液を強酸性陽イオン交換樹脂（レバチット S 100）及び強塩基性陰イオン交換樹脂（アンバーライト I R A - 94）に順次通し、モノエタノールアミンを製造した。このものに含まれる不純物量の分析結果を表 3 に併記する。

【 0 0 3 3 】

【 表 3 】

不純物 (ppm)	参 考 例				比較参考例	
	1	2	3	4	1	2
Na ⁺	0.1	0.004	0.005	0.005	0.2	0.06
Cl ⁻	0.08	0.005	0.005	0.01	0.1	0.05
鉄	0.03	0.01	0.05	0.02	0.05	0.05
重金属 ²⁾	0.1	0.05	0.01	0.05	0.2	0.18
硫酸塩 ³⁾	0.2	0.05	0.05	0.1	0.3	0.28
計	0.510	0.119	0.120	0.185	0.85	0.62

10

2) 重金属 : Pbとして

20

3) 硫酸塩 : 硫酸イオンとして

【 0 0 3 4 】

2) : 重金属 = Pbとして 3) : 硫酸塩 = 硫酸イオンとして。

【 0 0 3 5 】

尚、表3中の各不純物の定量方法は、次の通りである。

【 0 0 3 6 】

30

(1) Na⁺

試料10mlをメスフラスコに採り、蒸留水で100mlにメスアップする。これをフレイムレス吸光度計にかけて吸光度を測定し、予め作成してある検量線から、Na⁺の濃度を求める。

【 0 0 3 7 】

(2) Cl⁻

20倍濃縮試料5mlを比色管に採り、蒸留水で20mlにメスアップする。これを硝酸酸性とし、次いで硝酸銀水溶液(2w/v%)1mlを加えて15分間放置して、呈色させる。一方、Cl⁻を0.01mg/mlの割合で含む塩化物標準液1mlを比色管に採り、以下同様に操作して呈色させる。両者を呈色度合いを比色して試料中のCl⁻濃度を決定する。

40

【 0 0 3 8 】

(3) 鉄

20倍濃縮試料10mlを比色管に採り、蒸留水で25mlにメスアップする。これを塩酸酸性とし、次いで塩酸ヒドロキシルアミン水溶液(10w/v%)2mlを加えて5分間放置し、更に酢酸アンモニウム水溶液(25w/v%)2ml及びバソフェナントロリン溶液1mlを加えて5分間放置し、呈色させる。一方、0.01mg/mlの割合で鉄を含む鉄標準液1mlを比色管に採り、以下同様に操作して呈色させる。両者を呈色度合いを比色して試料中の鉄の濃度を決定する。

【 0 0 3 9 】

50

(4) 重金属 (Pbとして)

20倍濃縮試料10mlを比色管に採り、蒸留水で20mlにメスアップする。これに35%塩酸：水=2：1(v：v)の混合液0.5mlを加え、次いで酢酸緩衝液(pH=3.5)を加えてpH4に調整し、更に硫化ナトリウム水溶液(w/v%)1滴を加え、呈色させる。

【0040】

一方、0.01mg/mlの割合で鉛を含む鉛標準液1mlを比色管に採り、以下同様に操作して呈色させる。両者を呈色度合いを比色して試料中の鉛の濃度を決定する。

【0041】

(5) 硫酸塩

20倍濃縮試料2mlを比色管に採り、蒸留水で20mlにメスアップする。これを塩酸酸性とし、次いで95%エタノール3ml及び塩化バリウム水溶液(10w/v%)2mlを加え、よく混合し、1時間経過後可視吸光度計により660nmの吸光度を測定し、予め作成してある検量線から、硫酸塩の濃度を求める。

【0042】

尚、上記において、20倍濃縮試料は、900gの試料を減圧濃縮して5g以下とした後、蒸留水を用いて回収し、全量を45gとしたものである。

【0043】

実施例1及び比較例1

脱酸素剤としてヒドラジンヒドラートを、またアルカリ剤として上記参考例1～4で得られた高純度モノエタノールアミン及び比較参考例1の市販のモノエタノールアミンを用い、臨界圧約300kg/cm²、供給水量120m³/hrで運転されているボイラー水系にて脱酸素試験を行った。それぞれ初期濃度を、350ppb(ヒドラジンヒドラート)及び2500ppb(モノエタノールアミン)とし、以後両化合物についてこの濃度が保持されるように管理し、3日間ボイラーを運転した後、溶存酸素計を用いてボイラー水の溶存酸素量(ppb)を調べた。尚、運転開始時のボイラー水中の溶存酸素量は48ppbであった。

【0044】

更に引続き、上記と同じ条件で27日間ボイラーを運転した後、給水管を部分的に取り外し、その内部を目視で観察し、腐食の有無を調べた。尚、給水管の材質は、SPPS38鋼であった。

【0045】

これらの結果を表4に示す。

【0046】

【表4】

10

20

30

	溶存酸素量(ppb)	腐食の有無
参考例 1	8	無
参考例 2	3	無
参考例 3	6	無
参考例 4	3	無
比較参考例 1	1 4	有 ⁴⁾
比較参考例 2	1 4	有 ⁵⁾

10

4) 茶褐色及び灰白色の腐食が認められる。

5) 僅かではあるが、茶褐色の腐食が認められる。

20

【0047】

4) : 茶褐色及び灰白色の腐食が認められる。 5) : 僅かではあるが、茶褐色の腐食が認められる。

【0048】

また、供試ボイラー水系に備えられているポンプの羽根には、損傷は全く認められなかった。

【0049】

以上の結果から、本発明のpH調整剤を用いることにより、ヒドラジンヒドラーの防食能力が十分に発揮されることが明らかである。

フロントページの続き

- (72)発明者 石川 圭一郎
徳島県徳島市川内町加賀須野4 6 3 大塚化学株式会社徳島工場内
- (72)発明者 野水 誠也
徳島県徳島市川内町加賀須野4 6 3 大塚化学株式会社徳島工場内
- (72)発明者 林 宏康
徳島県徳島市川内町加賀須野4 6 3 大塚化学株式会社徳島工場内
- (72)発明者 前川 司
徳島県徳島市川内町加賀須野4 6 3 大塚化学株式会社徳島工場内

審査官 小久保 勝伊

(56)参考文献 特開平03 - 251602 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C02F 1/66

C23F 11/14

F22B 37/00