火力発電ボイラ用鋼材の水環境下における 腐食抑制に関する研究

平成27年12月

宮島 正道

用語の定義	1
第1章 序論	3
1.1 研究の背景	3
 1.2 火力発電プラントの概要 	3
1.2.1 火力発電の種別	3
1.2.2 火力発電プラントの構成	4
1.2.3 ボイラ用鋼管の材質	6
1.2.4 給水処理の必要性	7
1.2.5 給水処理の概要と課題	7
1.3 貫流ボイラおよび排熱回収ボイラの障害事例	9
1.3.1 貫流ボイラの揮発性物質処理における低合金鋼等への障害	9
 1.3.2 排熱回収ボイラにおける炭素鋼等への障害 	10
1.3.2.1 流れ加速型腐食	10
1.3.2.2 調節弁のスケーリング	10
1.3.2.3 ハイドアウト現象とアルカリ腐食	10
1.3.2.4 酸性リン酸塩腐食	11
1.4 研究の目的と内容	11
1.5 本論文の構成と内容	14
参考文献	15

第2章 貫流型ボイラへの酸素処理法の開発と実用化 30

2.1 緒言 ______ 30

2.2 貫流ボイラへの酸素処	L理法開発のコンセプト 30
2.3 貫流ボイラへの酸素処	0.理法の試験方法 31
2.3.1 対象となる鋼材	
2.3.2 実証試験の方法	31
2.4 貫流ボイラへの酸素処	処理法の試験結果 33
2.4.1 水質の状況	
2.4.2 ボイラ差圧等の料	大況
2.4.3 酸素による不具合	计現象 32
2.5 貫流ボイラへの酸素	処理法の適用に起因する障害と対策
2.5.1 貫流ボイラのサ	イクルクリアランス現象
2.5.2 貫流ボイラのス	テライト材の選択腐食
2.5.3 貫流ボイラの給	水ポンプのクロムメッキ剥離
2.5.4 貫流ボイラの低	圧ヒータドレンラインの鉄濃度上昇
2.5.5 貫流ボイラの電	磁フィルタの詰まり 34
2.6 タービン材等への腐	食性微量不純物の影響評価 34
2.7 最適運用方法の確立	3
2.7.1 脱機器	3
2.7.2 復水脱塩装置	
2.7.3 起動・停止時…	36
2.8 貫流ボイラ蒸発管の	化学洗净
2.8.1 試験方法の検討	36
2.8.1.1 試験方法	36
2.8.1.2 スケール熱	伝導率等の測定
2.8.1.3 実機蒸発管	試験片のスケール付着状況調査 33
2.8.1.4 化学洗浄実	施時期の判定
2.8.2 試験結果	38
2.8.2.1 実機蒸発管	試験片のスケール付着状況調査
2.8.2.2 実機蒸発管	試験片によるスケール熱伝導率の測定

2.8.3 試験結果の考察	39
2.8.3.1 スケール熱伝導率	39
2.8.3.2 化学洗浄実施時期の判定	39
2.8.4 ボイラ蒸発管等への化学洗浄の実施例	40
 2.9 貫流ボイラのへ酸素処理法適用の効果	41
2.9.1 技術的評価	41
2.9.2 経済的評価	42
2.10 結言	42
参考文献	43

第3章 排熱回収ボイラへの環境・安全衛生に配慮した

3.1	緒言		75
3. 2	排熱	回収ボイラにおけるヒドラジン無注入の	
		揮発性物質処理法開発のコンセプト	75
3.3	排熱	回収ボイラにおける試験の方法	75
3	. 3. 1	対象となる鋼材	75
3	. 3. 2	実証試験の方法	76
3.4	排熱	回収ボイラにおける実証試験の結果	76
3	. 4. 1	溶存酸素と電気伝導率に関するヒドラジン注入と無注入の比較	76
3	. 4. 2	ドラム・循環ポンプ等の主要機器への影響検討	76
3.5	排熱	回収ボイラにけるヒドラジンに代わるアンモニア保管方法の開発	77
3	. 5. 1	現状のユニット保管要領	77
3	. 5. 2	脱酸素剤の調査およびヒドラジン代替保管の検討	77
3	. 5. 3	ヒドラジン代替保管の試験方法	77
3	. 5. 4	ヒドラジン代替保管の試験結果	77

3.6	結言		78
3.	6.1	排熱回収ボイラの水処理	78
3.	6.2	ヒドラジンを使用しない保管方法	78
参考	文献		79

第4章 排熱回収ボイラにおける酸化型揮発性物質処理法の開発 86

4.1 緒言	86
4.2 排熱回収ボイラにける酸化型揮発性物質処理法の開発のコンセプト	86
4.3 排熱回収ボイラにおける試験方法および試験結果	87
4.3.1 隙間噴流試験装置の製作	87
4.3.2 試験装置の構成と測定原理	87
4.3.3 試験条件	87
4.3.4 試験結果と考察	88
4.3.4.1 鋼材表面の外観	88
4.3.4.2 水素イオン濃度の影響	88
4.3.4.3 溶存酸素の影響	88
4.3.4.4 試験方法の評価	89
4.3.4.5 前処理の影響	90
4.4 排熱回収ボイラにおける酸素注入設備仕様の分類	90
4.4.1 酸素ボンベ法	90
4.4.2 圧力変動吸着法	90
4.4.3 計装空気の直接注入法	91
4.5 排熱回収ボイラにおける酸素注入設備の検討	91
4.6 排熱回収ボイラにおける化型揮発性物質処理法の運用指針	91
4.7 排熱回収ボイラにおける微量酸素による機器材質への影響評価と対策 …	92
4.8 排熱回収ボイラにおける流れ加速型腐食に関わる点検部位の検討	92
4.9 結言	93
参考文献	94

第5章 約	※括と今後の課題	105
5.1 本研	F 究の成果	105
5.1.1	貫流型ボイラへの酸素処理給水法の開発・実用化	105
5.1.2	排熱回収ボイラへの環境・安全衛生に配慮した	
	水処理法および保管方法の開発と実用化	106
5.1.3	排熱回収ボイラへの酸化型揮発性物質処理法の開発	106
5.2 今後	その課題	107
5.2.1	貫流ボイラ	107
5.2.2	排熱回収ボイラ	107

謝 話	滓		108
-----	---	--	-----

論文目録	109
------	-----

用語の定義

Alternative or Acronym	Term	定義
ACC	Air-Cooled Condensers	空冷コンデンサ
APC	Acid Phosphate Corrosion	酸性リン酸塩腐食
AVT	All Volatile Treatment	揮発性物質処理法
AVT(LO)	All Volatile Treatment(Low Oxygen)	ヒドラジン注入揮発性物質処理法
AVT(O)	All Volatile Treatment(Oxidizing conditions)	酸化型揮発性物質処理法
AVT(R)	All Volatile Treatment(Reducing conditions)	ヒドラジン注入揮発性物質処理法
CACE	Conductivity After Cation Exchange, Cation Conductivity	酸電気伝導率
СВ	Conventional Boiler	通常発電ボイラ
CC	Combined Cycle	コンバインドサイクル(複合発電)
ССР	Combined Cycle Plant	コンバインドサイクルプラント
СРР	Condensate Polishing Plant	復水脱塩装置
СРТ	Congruent Phosphate Treatment	コングルーエント処理法
СТ	Caustic Treatment	アルカリ処理法
CWT	Combined Water Treatment	複合水処理法
DO	Dissolved Oxygen	溶存酸素
ECO	Economizer	節炭器
EMF	Electric Magnetic Filter	電磁フィルタ
EPMA	Electric Probe Micro Analyzer	X 線マイクロアナライザー
EPT	Equilibrium Phosphate Treatment	平衡リン酸塩処理法
FAC	Flow Accelerated Corrosion	流れ加速型腐食
Fe ₂ O ₃	Hematite	ヘマタイト

Fe ₃ O ₄	Magnetite	マグネタイト
FeOOH	Goethite	オキシ水酸化鉄
GTCC	Gas Turbine Combined Cycle	ガスタービンコンバインドサイクル
HRSG	Heat Recovery Steam Generator	排熱回収ボイラ
H-type	Hydrogen-type	H-OH 型
IPHA	Iso Propyl Hydroxyl Amine	イソプロピルヒドロキシルアミン
Na ₂ FeO ₂	sodium ferrite	ナトリウムフェライト
NaFePO ₄	Maricite	マリサイト
NWT	Neutral Water Treatment	中性水処理法
NH3	Ammonia	アンモニア
N ₂ H ₄	Hydrazine	ヒドラジン
Na/PO ₄	Sodium per Phosphate molar ratio	リン酸イオンに対するナトリウム イオンのモル比
ORP	Oxidation/Reduction Potential	酸化還元電位
ОТ	Oxygenated Treatment	酸素処理
рН	Potential Hydrogen (concentration of hydrogen ions)	水素イオン濃度
РТ	Phosphate Treatment	リン酸塩処理法
RH	Re-heater	再熱器
SH	Super Heater	過熱器
SC	Specific Conductivity	電気伝導率(生)
SUS	Stainless Steel	ステンレス鋼
USC	Ultra Super Critical	超々臨界圧
UDC	Under Deposited Corrosion	堆積物下腐食
WW	Waterwall tube	水壁管

第1章 序論

1.1 研究の背景

中部電力をはじめ日本の火力発電技術は,1950 年代半ばからの電力需要の大幅な伸びと経済性追求の面から,汽力発電方式のコンベンショナルボイラ(CB)の高温高圧・大容量化が図られた.1959 年1月には亜臨界圧ボイラが,1967 年には超臨界圧ボイラが, さらに,1974 年9月には100万 kW のボイラが運開するなど,目覚ましい発展を遂げてきた.ボイラの高温高圧・大容量化に伴い,高温水腐食の影響および腐食生成物や水中不純物の堆積等に起因する過熱障害や流動阻害に対処するため,水処理ならびに化学洗浄技術の検討・改善および新技術の適用・開発に取り組んできた.

その後, 汽力発電では, 1989 年 6 月に超々臨界圧ボイラが運開し, 多くの超々臨界 圧プラントが導入された.また, ガスタービンと蒸気タービンを組み合わせたコンバイ ンド方式による発電も, 1984 年 12 月に初めての大容量のコンバインドサイクルプラン ト(CCP)が運開し, 以降, 多くのプラントが導入されてきた.

一方,水処理の面からは,超臨界圧および超々臨界圧プラントのボイラ差圧の上昇, スケール生成速度の増大等の技術課題に対処する必要が生じた.また,ヒドラジン (N₂H₄)使用規制に伴う新たな水処理の開発および CCP における流れ加速型腐食(FAC)問 題等への対応が課題となっている.^{1~2)}

1.2 火力発電プラントの概要

1.2.1 火力発電の種別

火力発電は,原動機の種類や組合せにより,汽力発電・内燃力発電・ガスタービン発 電・コンバインドサイクル発電に大別される.中部電力をはじめ事業用火力発電方式の ほとんどは,汽力発電とコンバインドサイクル(CC)発電である.

汽力発電は,作動流体として水を用いるもので,燃料をボイラ内で燃焼させて高温高 圧の蒸気を作り,その蒸気の膨張力で蒸気タービン・発電機を回転させて電力を発生さ せる発電方式である.これは,比較的低温域(600℃以下)での熱エネルギーの利用形態 である.一方, CC 発電は,ガスタービンと排熱回収ボイラ(HRSG)を組み合わせたガス タービンコンバインドサイクル(GTCC)のことで、燃焼ガスの高温域をガスタービンで 利用し、さらにガスタービンから排気される高温ガスで蒸気を作り蒸気タービンを回転 させて電力を取り出す方式である.熱効率が高いこと、部分負荷での熱効率低下が小さ いこと、起動停止時間が短いことなどが特徴である.

中部電力の火力発電設備における GTCC 占める割合は,1988,2010 年において,火 力発電設備容量全体に対して,4%から30%に増加しており,さらに2020 年には50% を超える計画である. *Fig. 1-1* に示すように,GTCC は,熱効率が50~60%以上とCB 最 高の超々臨界圧貫流ボイラの約46%と比べて,15 ポイント以上高く,発電電力量あた りの CO₂ 発生量が低いため,今後も火力発電の主流として位置づけられる.³⁾

一方, 碧南火力発電所に代表される安価な石炭を燃料とすることが可能な CB も, 引き続き重要なベースロード電源として位置づけられるのみならず, 電源開発対象として も注目されている.

1.2.2 火力発電プラントの構成

火力発電プラントのシステムは *Fig. 1-2* に示すように次の機器で構成され,熱媒体は イオン交換樹脂で不純物を除去した高純度水が使用される.

①復水器(低圧タービンからの排気蒸気を凝縮・復水させる機器)

②低圧給水加熱器(低圧タービンか蒸気を一部抽気して、復水を加熱する熱交換器)

③脱気器(中圧タービンから蒸気を一部抽気して,給水を直接加熱し,給水中の溶存 酸素や炭酸ガスなどを分離除去する機器)

④高圧給水加熱器(高圧タービンから蒸気を一部抽気して,給水を加熱する熱交換器)⑤節炭器(排ガスにより給水を予熱する機器)

⑥火炉蒸発管

⑦過熱器(蒸発管からの蒸気を過熱し、過熱蒸気とする機器)

⑧再熱器(高圧タービン排気蒸気を再過熱する機器)

⑨高圧タービン

10中圧タービン

⑪低圧タービン

復水器へ供給された高純度水は,低圧給水加熱器,脱気器,高圧給水加熱器,節炭 器を経て徐々に昇温され,火炉蒸発管,過熱器で順次蒸発,過熱され過熱蒸気となりタ ービンへ供給される.タービンを通過した蒸気は復水器で冷却された後,循環使用され る.

この蒸気発生部であるボイラの型式には、大きく分けて Fig. 1-3 に示すドラム型と Fig. 1-4 に示す貫流型の二つがあり、前者は6~19Mpaの亜臨界圧、後者は18Mpa以上の 亜臨界圧から超々臨界圧力の蒸気条件で適用されている.ドラム型ボイラには、Fig. 1-3(a)に示すように、蒸発管内で発生した蒸気によって生じる気水混合物と加熱されな いドラムからの降水管内のボイラ水との密度の差による自然循環型と、Fig. 1-3 (b)に示 すように、ドラムからの降水管にボイラ循環ポンプを設置する強制循環型がある.前者 は250W 未満の小容量 CB および排熱回収ボイラ (HRSG)に、後者は350W の中容量 CB に適用される.⁴⁾ 中部電力では、自然循環型ドラムボイラは、四日市火力発電所 1~3 号 機(各220MW) および上越火力の高圧系統を除く HRSG で、強制循環型ボイラは、武豊 火力発電所 2~4 号機(各375MW) などで稼動している.

貫流型ボイラでは, 亜臨界圧 (17MPa 以下) は 200MW 未満の小容量 CB および HRSG に, 超臨界圧(25MPa)は 500~1000MW の大容量 CB に, 超々臨界圧 (25MPa 以上)は, 700MW 以上の最新鋭 CB に採用されている. 中部電力では, 貫流ボイラは, 稼働中の CB には亜臨界圧はなく, 唯一上越火力 HRSG にしかない, 一方, 超臨界圧は碧南火力発電 所 1~5 号機(合計 4100MW) など多数が稼動しており, 川越火力発電所 1・2 号機(各 700MW) に日本初の超々臨界圧を採用している.

1973年と1978年の2度にわたるオイルショックを契機に、石油代替エネルギーの開発と省エネルギーが求められ、火力発電における高効率化が推進されるようになり、蒸気条件の高圧高温化が進んだ.

一方,熱効率の高い CC 発電が 1984 年に東北電力東新潟火力発電所で,1987 年に四日 市火力発電所 4 号系列で導入されてからは,経済性・CO₂排出量の削減・昼夜間の需要 格差対応等のため,発電方式の主流に台頭した.

1.2.3 ボイラ用鋼管の材質

火力発電用ボイラ鋼管材料に関しては,1Cr-1/3Mo 鋼などの低合金鋼は戦前すでに 開発され, 艦船用ボイラに一部使用されていた.水壁管についても 0.2C キルド鋼が採用

 $\mathbf{5}$

された. その後,火力発電プラントの高圧高温化に伴って過熱器や再熱器に使用する母 材は、より強度の高い材料が必要となるため、より高温強度の高いフェライト鋼、およ び高温クリープ強度の観点から、オーステナイト系ステンレス鋼管が使用されるように なった. 1968年には、国産初の超臨界圧ボイラとして知多火力発電所3号機が建設され、 節炭器材料として高坑張力鋼管(STB510)が採用された.

フェライト系ボイラ用鋼管材に関しては、低合金鋼(STBA24)や Cr-Mo 鋼 (STBA26) から、合金元素の添加や熱処理によって、高温強度の向上が図られてきた.当時、発電 プラントの蒸気条件は、538~566℃の温度が一般的であったが、蒸気条件を高温高圧化 することによりプラントの効率向上が図られ、1980 年代には、ニオブ (Nb) やバナジ ウム(V)のような炭化物形成元素を添加し、高温強度を向上させた改良型 9Cr 鋼である T91(STBA28)が開発された.この T91 の開発によりフェライト鋼の高温強度が著しく向 上し、主に過熱部分にも使用されるようになってきた.

オーステナイト系ボイラ用鋼管材に関しては,18Cr-8Ni 鋼(SUS304HTB)から合金元 素の添加・熱処理によって,高温で使用するための品質の安定化を図り,耐食性を向上 させるために種々の改良がなされてきた.1989 年には 31MPa,主蒸気温度 566℃/一段 再熱蒸気温度 566℃/二段再熱蒸気温度 566℃を採用した,超々臨界圧(USC)の川越火力 発電所1号機が運開し,蒸気条件の一層の高温・高圧化に伴い,過熱器管・再熱器管の 高温部材料に対する耐高温腐食,耐水蒸気酸化特性の改善が注目されるようになった.

これに伴い,従来使用されていた SUS304HTB 鋼や, SUS321HTB 鋼に替わって,内 面にショット加工を施し,内表面を細粒にすることにより水蒸気酸化スケール生成を抑 制した SUS321HTB 鋼や,素材そのものを細粒とした SUS347HTB 鋼が実用化された.

発電用火力設備の技術基準に記載されている,ボイラ・熱交換器用炭素鋼管の化学組成を <u>Table 1-1</u>に,合金鋼管の化学組成を <u>Table 1-2</u>にそれぞれ示す.²⁾ ボイラ各部を熱交換器で区分すると,節炭器,水壁管,過熱器および再熱器に分けられる.このうち, 温度条件によって前記 2 鋼種およびステンレス鋼管が適宜選定され,使用されている.

1.2.4 給水処理の必要性

火力発電プラントの各機器は、炭素鋼・低合金鋼などの鉄系材料が使用されており、 高温高圧の熱水中における腐食によるスケール生成が主要な問題である.このうちマグ ネタイト(Fe₃O₄)とヘマタイト(Fe₂O₄)は不働態であり、表面に均一に生成すると腐食を抑 制する効果がある.プラントを安全・安定・経済的に運転するためには、構成機器材料 の腐食を最小限にする必要があり、不働態を表面に均一に形成させて防食を行なって いる.

*Fig. 1-5*に Pourbaix が作成した鉄の pH-電位図を示した.⁵ ①から⑨および (a), (b)で示した線は,それぞれの化学平衡式に相当する.この図において,鉄の場合,水と共存できる領域は,腐食域か不働態域になる.ここで,鉄の溶解反応は,鉄がアノード溶解する時の平衡電位が上記①,②,⑦で表され,カソード反応が上記(a)または(b)で起こるとするとこの反応の駆動力はこれらの電位の差となる.すなわち, Fig. 1-5 の点P にある鉄の防食法としては,図中に矢印で示した次の3つがある.

(1) 電位を下げて不感性域に保持する. (2) 電位を上げて不働態域に保持する.

(3) pHを上げて不働態域に保持する.

このうち、 Fe₃O₄の不働態域で防食するには、(3)の pH をアルカリ性に保持し、(b) によるカソード反応を起こさないように、できるだけ酸素を除去して水側環境を還元性 雰囲気にし、電位を-0.5V 程度に保持する必要がある.また、Fe₂O₃の不働態皮膜につい ては、(2)の電位をあげ、カソード反応として(b)の反応が起こるように溶存酸素(DO)濃 度をある程度高く維持し、水側環境を酸化性雰囲気、すなわち電位を(-0.2+0.5)v 程度 に保持することで、Fe₂O₃の生成領域に設定することができる.なお、A、B、C の点は、 揮発性物質処理法(AVT)、中性水処理法(NWT)、複合水処理法(CWT)の各設定位置に相 当する.このように水側環境を還元性雰囲気、酸化性雰囲気に設定し、安定な Fe₃O₄ や Fe₂O₃の不働態皮膜を生成・保持する方法として、適切な水環境に設定した給水処理が必 要となる.⁴⁾

1.2.5 給水処理の概要と課題

火力発電プラントの給水処理は、日本工業規格(JIS B8223「ボイラの給水およびボイ ラ水の水質」)でボイラの最高使用圧力に対して各処理法の水質基準値が設けられてい る.水質基準値は、圧力・温度が高くなるほど沸騰伝熱面での不純物の濃縮現象が顕 著になるため、生成するスケールを最小限にするように給水およびボイラ水の水質はよ り厳しく管理するように設定されている.火力発電における給水・ボイラ水処理方式を <u>Table 1-3</u>に示す.初期のドラム型のボイラ水では、アルカリ処理法(CT)・リン酸塩処理

法(PT)が主流であったが、ドラム型の給水および貫流型では、固形分を使用できないため揮発性物質処理法[AVT(R)]が採用されてきた.特筆すべきは、[AVT(R)] には"酸素は鋼材の錆びの原因"として、極力除去しなければならないという神話があったため、プラント構成として機械的に脱気する脱気器等を設置するとともに、さらに脱酸素剤としてヒドラジン(N₂H₄)を注入した.

やがて、大容量化および蒸気条件の高温高圧化のため、ドラムボイラから貫流ボイラ が採用される際に、波状のマグネタイトスケール生成に起因するボイラ差圧の上昇等の 設備信頼度を脅かす事象が生じた.これを解決するため、20~200µg/Lの酸素を注入す る酸素処理(OT)を実用化し、現在に至っている.^{6~10)}ただし、起動停止のほとんどないベ ースロード石炭焚きボイラ等において、パウダー状のヘマタイトスケールに起因したボ イラ管壁メタル温度の上昇、さらには蒸発管の過熱損傷にいたるケースが他電力におい て散見されているため、原因究明および対策のため電力共同研究を実施した.このパウ ダースケール問題は、中部電力においては、重大なトラブルには至っていないものの、 ボイラ管壁メタル温度が上昇する事例を経験しているため、予防保全対策として、現在 も継続して研究に取り組んでいる.¹¹⁾

一方, GTCC では, 現在, 流れ加速型腐食 (FAC)が世界的な重要課題の一つとなっている. これは,低・中・高という異なる圧力(低圧の 0.5 MPa から高圧の 16MPa)の排熱回収ボイラ(HRSG)の構成と,各圧力系統の給水・ボイラ水が直列または並列に連結されていることに起因している.例として,系統と水質管理を<u>Fig.1-6(a),(b)</u>に,水質基準値を<u>Table1-4</u>に,それぞれ示す.^{3,12)}

FAC に影響を与える因子としては,水質[水素イオン濃度(pH)・溶存酸素(DO)・鉄濃度の上昇とともに減肉速度が減少)]・温度(約150℃で減肉速度がピーク)・材料(Crの含有率の増加とともに減肉速度が減少)・流速(流速の増加とともに減肉速度が上昇)・形状[流況(流速・乱れ)に応じて減肉速度が変化]などが挙げられる.給水系統と低圧ボイラ系統の配管はFAC による局部腐食の影響を受け深刻な配管の浸食や減肉をもたらす場合がある.FAC は加圧水型(PWR)二次冷却水系に還元環境の揮発性物質処理[AVT(R)]を採用した国内原子力発電所の重大事故以来,我が国においても注目されることとなった.

近年, HRSG およびコンベンショナルボイラ(CB)の国際会議が開催され, 試験研究 データやトラブル解析を含む実機の運転経験など FAC に関する情報・知見が集積され

つつある.¹⁴⁾ そこでは,酸化型揮発性物質処理[AVT(O)]が注目を集めている HRSG に AVT(O)を採用した場合には,FAC の抑制だけではなく,鉄酸化物のスケーリングによ る給水流量調節弁の制御不良やボイラ系統の鋼材のアルカリ腐食への対策としても有 効である.^{3,15)}

また,脱酸素剤として注入する N₂H₄ は,発がん性が指摘され,労働安全衛生法や PRTR 法(特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法 律)により,国内において,これまで以上に厳格な管理が求められるようになった.¹⁵⁾

1.3 貫流型ボイラおよび排熱回収ボイラの障害事例

1.3.1 貫流型ボイラの揮発性物質処理における低合金鋼等への障害

貫流型ボイラの抜管材について,管内面に生じたスケール表面の電子顕微鏡写真を Fig. 1-7に,断面の場合を Fig. 1-8(a),(b)にそれぞれ示す.いわゆる波状スケールが観察 できるが,このため摩擦抵抗が上昇してボイラ差圧が上昇したり,給水ポンプのイン ペラ(12Cr鋼)に付着した場合には,アンバランスにより振動発生を引き起こす.ボ イラ差圧が上昇し,火炉入口給水圧力が制限値を超過しそうな場合にはボイラ化学洗 浄が必要となるため,工事費用の増加と定期点検インターバルの延長の妨げとなる. また,給水ポンプの振動が発生した場合にはアイソレ・ブロー等で対応可能であるが, 負荷制約による振替損失が発生する.波状スケールの生成機構を Fig. 1-9に示す.スケ ールの断面構造は,水壁管の内面スケールが二層構造を有しており,外層の粗大な粒 子は過程を経て,次第に粗大なマグネタイトスケール(波状スケール)へ成長すると 考えられている.

ボイラ差圧の挙動を *Fig. 1-10*に示す. 定期点検後から6ヶ月で15MPa上昇するよう なプラントもある.

1.3.2 排熱回収ボイラの揮発性物質処理における炭素鋼等への障害

1.3.2.1 流れ加速型腐食

電気事業用ボイラにおいては、10MPa 未満のボイラでの AVT(R)の運転経験が少な かったため、pH を十分に高くしなかったことから、1100℃級の四日市火力 4 号系列 において建設後まもなく, *Fig. 1-11*に示す低圧蒸発器のスタブとリターンベンド部で FAC が発生した. 続く 1300℃級においても, *Fig. 1-12*に示す給水流量調節弁の近く の 10 MPa 以上の低圧節炭器循環ポンプ出口配管で減肉が大きくなり, 配管肉厚の計 算上必要厚さ割れが発生した. 減肉部はオレンジピールの様相を呈していた.

1.3.2.2 調節弁のスケーリング

1300℃級の特定の高圧給水流量調節弁において, *Fig. 1-13*に示す Fe₃O₄のスケーリングによる差圧上昇のトラブルが発生した.

1.3.2.3 ハイドアウト現象とアルカリ腐食

 $Fe + 2 NaOH \rightarrow Na_2FeO_2 + 2 H$ (1)

 $3 \operatorname{Na_2FeO_2} + 4 \operatorname{H_2O} \rightarrow 6 \operatorname{NaOH} + \operatorname{Fe_3O_4} + 2 \operatorname{H}$ (2)

(1)式の反応によって生成した Na₂FeO₂は、ボイラ水や起動・停止などよるアル カリ濃度の低下がある場合には、(2)式のように加水分解により遊離の NaOH を生 成することによって腐食が進行する.実際、1500℃級の新名古屋火力8号系列にお いて、ハイドアウト現象が観察されている.これは、深夜の低負荷帯に出力降下し た際、缶水温度が低下することによりリン酸ナトリウムの溶解度が上昇する現象 である.pH およびリン酸イオン濃度を上昇させている状況を、*Fig. 1-14* に示す.

また,1300℃級の特定のユニットではアルカリ腐食により高圧ドラムのレベル 低減管(口径 φ 139.8mm・肉厚 9.5mm)が 2mm の減肉を示し,<u>Fig. 1-15</u>に示す ように,約 1,250mm の範囲でフィッシュマウスのように大きく開口する事象が発 生しており,そのスケール中からはナトリウムとリンが検出された.

1.3.2.4 酸性リン酸塩腐食

米国電力研究所(EPRI)では、2.3 項のハイドアウト現象以外に、次の反応式のように、HRSG の高蒸発器伝熱管等で NaFePO4 がマグネタイトの保護皮膜を破壊する酸性りん酸塩腐食(APC)を報告している.^{16~18)}

 $2Na_{2}HPO_{4} + Fe + 1/2O_{2} \rightarrow NaFePO_{4} + Na_{3}PO_{4} + H_{2}O \dots (3)$ $2Na_{2}HPO_{4} + Fe_{3}O_{4} \rightarrow NaFePO_{4} + Na_{3}PO_{4} + Fe_{2}O_{3} + H_{2}O \dots (4)$ $3NaH_{2}PO_{4} + Fe_{3}O_{4} \rightarrow 3NaFePO_{4} + 1/2O_{2} + 3H_{2}O \dots (5)$

PT 適用時のハイドアウト現象の際に,不純物の持込みや局所加熱により生成したデポジットの内部でナトリウムとリン酸のモル比(Na/PO4)の低い酸性りん酸塩化合物が生成すると,管材(Fe および Fe3O4)を溶解して腐食をもたらす場合がある. EPRI等は,ハイドアウト抑制のためにコングルーエント処理(CPT)を採用しているプラントにおいて,過剰に注入されるりん酸水素ナトリウムが APC の原因と報告している.^{17~18)}

1.4 研究の目的と内容

本研究は、現状の事業用火力発電設備の中で主流を占める、安価な石炭を燃料にする ことが可能な貫流ボイラおよび二酸化炭素(CO₂)排出原単位も小さい高効率コンバイン ドサイクルプラント(CCP)の排熱回収ボイラ(HRSG)の主要設備を構成する鋼材の 腐食等に関する諸課題への対策として、新たなボイラ給水処理を開発・実用化すること を目的とする.

貫流型ボイラでは、給水・ボイラ水をアルカリ性(pH:9.3~9.8)に保持し、溶存酸素 (DO)を極力低く抑えて、マグネタイト(Fe₃O₄)の不働態皮膜を鋼材の表面に形成して腐 食を抑制する揮発性物質処理法[AVT(R)]を採用してきた.近年、貫流ボイラの大容量・ 高効率化に伴い、蒸気条件が高温・高圧化される過程で、Fe₃O₄の波状スケール生成に 起因するボイラ差圧の上昇・給水ポンプの振動・定期点検(1.5~2年)毎のボイラ化学洗 浄等によるプラント信頼性の低下と保守・工事費の増加という問題が顕在化した.

本研究は、まず、貫流ボイラにおける従来の徹底的な溶存酸素の除去とは反対に、20 ~200µg/Lの微量の酸素を注入して、低合金鋼等の鋼材の表面にヘマタイト(Fe₂O₃)の 平滑かつ緻密な不動態皮膜を形成するボイラ給水処理法を開発・実用化することを目的 とした.

このため,貫流ボイラにおける酸素処理法(OT)適用に関して,以下の内容を実施した.

①貫流ボイラへの OT の最適水質条件の確立

②貫流ボイラへの OT の最適導入方法の検討

③脱気器の運用方法の確立

④電磁フィルター(EMF)の運用方法の確立

⑤復水脱塩装置(CPP)の運用方法の確立

⑥貫流ボイラ起動・停止時の運用方法の確立

⑦貫流ボイラの主要機器への影響検討

⑧貫流ボイラへの酸素に起因する障害と対策の確立

⑨タービン材の応力腐食割れ(SCC)試験

⑩貫流ボイラへのOT適用時における化学洗浄方法および実施時期の判定基準の確立⑪貫流ボイラへのOTの適用効果の検討

次に,熱効率が高い等の理由から,新設プラントの主流となっているコンバインドサ イクルプラント(CCP)排熱回収ボイラの(HRSG)における給水処理は,OT 開発前の貫流 ボイラと同様に揮発性物質処理法[AVT(R)]が採用された.この AVT(R)およびボイラ停 止・保管時に使用されるヒドラジン(N₂H₄)は,世界保健機関(WHO)からヒトに対する発 癌性が指摘されており,国内でも労働安全衛生法・PRTR法(特定化学物質の環境への 排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律)の対象物質となっている.

本研究は、第二に、復水器等の機械的脱気により、溶存酸素はほとんど除去できているため、マグネタイト(Fe₃O₄)の不動態皮膜を鋼材の表面に形成して腐食を抑制できると考え、環境・安全衛生に配慮したヒドラジン(N₂H₄)を使用しない水処理および停止・保管方法の開発・実用化を目的とした.

このため, 排熱回収ボイラ(HRSG)におけるヒドラジン(N₂H₄)不使用に関して, 以下の 内容を実施した.

①HRSG への N₂H₄ 無注入における通常運転時の水質条件確立
 ②HRSG への N₂H₄ 無注入時の水質と主要機器への影響検討
 ③HRSG へのアンモニア(NH₃)によるボイラ停止・保管方法の確立

さらに、HRSG では、コンベンショナルボイラ(CB)と比べて、蒸気条件が低いため、 炭素鋼を採用する部位が多く、低・中・高という異なるドラム圧力(低圧の 0.5 MPa か ら高圧の 16MPa)で構成されている.このうち、低圧系統では流れ加速型腐食(FAC)が、 高圧系統ではスケーリングやボイラ水へのリン酸塩処理(PT)適用によるハイドアウト (アルカリ腐食)の問題が顕在化した.

本研究は、第三に、排熱回収ボイラ(HRSG)の給水・ボイラ水にヒドラジン(N₂H₄)を注 入せずに、積極的に 5~20 µ g/L の微量の酸素を注入して、鋼材の表面にヘマタイト (Fe₂O₃)の平滑かつ緻密な不働態皮膜を形成することにより、低圧系統における流れ加速 型腐食(FAC)と高圧系統におけるスケーリングとアルカリ腐食を抑制する酸化型揮発性 物質処理[AVT(O)]を開発・実用化することを目的とした.

このため, 排熱回収ボイラ(HRSG)の酸化型揮発性物質処理[AVT(O)]に関して, 以下の項目を実施した.

①HRSG における流れ加速型腐食(FAC)に及ぼす環境の影響検討
 ②AVT(O)における酸素注入方法および設備の検討
 ③HRSG の AVT(O)における運用方法の確立
 ④AVT(O)の水質と主要機器への対策の検討

1.5 本論文の構成と内容

本論文は、火力発電プラントの給水・ボイラ系統における鋼材のスケール生成に起因 する諸課題を解決する方法として、貫流ボイラへの酸素処理法(OT)、コンバインドサ イクルプラント(CCP)の排熱回収ボイラ(HRSG)へのヒドラジン(N₂H₄)を使用しない揮 発性物質処理法 [AVT(LO)]および酸化型揮発性物質処理法[AVT(O)]について、現行の 水処理における問題点を抽出した上で、新たな水処理方法の開発と実用化研究について 記載したものである.

まず,第2章では,酸素処理法(OT)の開発コンセプト,水質条件の確立と導入方法 の検討,主要機器への影響検討と酸素に起因する障害への対策の確立,化学洗浄方法と 実施時期の判定基準の確立および酸素処理法の適用効果の検討について,中部電力の 14 基の貫流ボイラ(新設の2基を含む)に適用した成果を踏まえ,述べた. 続く,第3章では,近年の発電プラントの主流であるコンバインドサイクルプラント (CCP)の排熱回収ボイラ(HRSG)の水処理に,発がん性が指摘される(N₂H₄)を使用しない 揮発性物質処理法の開発の着眼点,通常運転時の水質条件の確立と主要機器への影響検 討および貫流ボイラにも適用可能なアンモニア(NH₃)によるボイラ停止・保管方法の確 立について,中部電力の14 基の排熱回収ボイラ(HRSG)に適用した成果を踏まえ,述べ た.

さらに,第4章では,排熱回収ボイラ(HRSG)への酸化型揮発性物質処理法[AVT(O)] の開発に関して,隙間噴流試験法による流れ加速型腐食(FAC)に及ぼす環境・運用・材 料等の影響因子を検討するとともに,水質条件と運用方法の確立,酸素注入方法と設備 の検討および主要機器への対策の検討について述べた.

最後に,第5章では,本研究で得られた結果と成果を総括し,さらに今後の展望について述べた.

参考文献

- 黒沢辰雄,水野孝之他「汽力発電所給水処理ハンドブック」ボイラスケール対策 研究会
- 2) 平野秀朗,河合登,森永雅彦,宮島正道他「給水処理ハンドブック」委員会報告: Q12802,(2013)
- 3) 宮島正道,藤原和広,椿崎仙市,石原俊明,高久啓,徳納一成,火力原子力発電, 62(7),(2014) pp.29-36
- 4) 森本敬,「火力発電プラントにおける給水処理の最適化に関する研究」,長崎総合 科学大学工学部博士論文,(2003)
- 5) Pourbaix, M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution; Pergamon Press, (1966)
- 6) 中性水処理適用調査検討会報告「新給水処理法の貫流ボイラへの適用調査」委員会報告: T86802, (1987)
- 7)酸素処理法評価委員会報告「貫流ボイラへの酸素処理法の実機適用化基礎研究」委員会報告:T86802,(1990)
- 8) 酸素処理法情報交換委員会報告「貫流ボイラへの酸素処理法運用指針の高度化」委員会報告:T94803,(1995)
- 9) 若原高生, 宮島正道, 加藤敏夫, 民部敏介, 大河原浩, Vol. 45, (1994), pp.456-458
- Miyajima, M., Nishio, Y., Hirano, M. and Itaba, S., *Power Plant Chemistry*, 5, (2003), pp. 597-615,
- 11) Kido, H., Ichihara, T., and Tsubakizaki, S., and Takaku. H., *PowerPlant Chemistry*, 14 (9), (2012), pp.548-554
- Miyajima, M., Yoshida, M., Tsubakizaki, S., and Takaku. H., *PowerPlant Chemistry*, 13 (9), (2011), pp.532-541
- 13) Dooley, R., B., International Conference on Flow-accelerated Corrosion (FAC) in Fossil and Combined Cycle HRSG Plants, June 29-July 1, (2010)
- 14) Miyajima, M., Tsubakizaki, S., Ishihara, T., and Takaku. H., *PowerPlant Chemistry*, 14, (2012), pp. 508-515
- 15)「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」環 境省,(1999)
- Dooley, R., B., Paterson, S., the International Water Conference, 55th Annual Meeting, (1994)

- Peter, R., Gray, L. G, S., Wiwchar, B., Tailor, P., Stodola, J., the International Water Conference, 54th Annual Meeting, (1993)
- 18) Sodium-Phosphate Chemistry under High-Pressure Utility Drum-Bioler Conditions, Vol. 1 \sim 3 prepared by Ontario Hydro Alberta Research Council



Figure 1-1 Change of the thermal efficiency in the thermal power plant of Chubu Electric Power co., Inc.



Figure 1-2 Schematic flow diagram of fossil power plant







Fig. 1-4 Schematic flow diagram of once-through boiler



Fig.1-5 Potential-pH diagram for the system Fe-H₂O at 298K

Table 1-1Chemical composition for Carbon Steel referred to JIS G 3461:2005

(01111.70)

	С	Si	Mn	Р	S
STB340(STB35)	0.18>	0.35>	0.30~0.60	0.35>	0.35>
STB410(STB42)	0.32>	0.35>	0.30~0.80	0.35>	0.35>
STB510(STB52)	0.25>	0.35>	1.00~1.50	0.35>	0.35>

Table 1-2 Chemical composition for Low Alloy Steel referred to JIS G 3462:2009(Unit:%)

	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Мо	others
火 STBA10	0.10>	0.20~ 0.80	0.80>	0.025>	0.0153~ 0.030	1.00~ 1.50		Cu : 0.25~0.35
STBA12	0.10~ 0.20	0.10~ 0.50	0.30~ 0.80	0.035>	0.035>	—	$0.45 \sim 0.65$	
STBA13	0.15~ 0.25	0.10~ 0.50	0.30~ 0.80	0.035>	0.035>	_	$0.45 \sim 0.65$	
STBA20	0.10~ 0.20	0.10~ 0.50	0.30~ 0.60	0.035>	0.035>	0.50~ 0.80	0.40~ 0.65	
火 STBA21	0.10~ 0.20	0.50>	0.30~ 0.60	0.035>	0.035>	0.80~ 1.25	0.20~ 0.45	
STBA22	0.15>	0.50>	0.30~ 0.60	0.035>	0.035>	0.80~ 1.25	$0.45 \sim 0.65$	
STBA23	0.15>	0.50~ 1.00	0.30~ 0.60	0.030>	0.030>	1.00~ 1.50	0.45~ 0.65	
STBA24	0.15>	0.50>	0.30~ 0.60	0.030>	0.030>	1.90~ 2.60	0.87~ 1.13	
STBA25	0.15>	0.50>	0.30~ 0.60	0.030>	0.030>	4.00~ 6.00	0.45~ 0.65	
STBA26	0.15>	0.25~ 1.00	0.30~ 0.60	0.030>	0.030>	4.00~ 6.00	0.90~ 1.10	
STBA27	0.08>	0.50>	0.30~ 0.70	0.035>	0.035>	8.00~ 10.00	1.80~ 2.20	
火 STBA28	0.08~ 0.12	0.20~ 0.50	0.30~ 0.60	0.020>	0.020>	8.00~ 9.50	0.85~ 1.05	V:0.18~0.25, Nb:0.06~0.10, N:0.030~0.070, Al:0.04>

Type of Water Treatment		Water con	trol Agents	Application to Boilor Type	JIS B	
		Feedwater Boiler Water		Application to Boner Type	8223	
Caustic	Treatment (CT)	NH3, N2H4	NaOH, Na3PO4		1966	
Phosphate Treatment (PT)	Phosphate Treatment (PT)	NH3, N2H4	Na3PO4	LP, IP Drum Boller		
	Coordinated Phosphate Treatment (CPT)	NH3, N2H4	Na2HPO4, Na3PO4	Drum Boiler	1966	
All Volatile Treatment (AVT)		NH3, N2H4		HP Drum Boiler Once through Boiler	1966	
Oxygenated Treatment (OT)	Neutral Water Treatment(NWT)	(D ₂	Drum Boiler	1090	
	Combined Water Treatment (CWT)	NH	3, O ₂	Once through Boiler	1707	

 Table 1-3
 Division of Feed water and the boiler water for conventional Boiler



Figure 1-6(a) Applicable to two-pressure combined cycle/HRSG drum units, no copper alloys, not independently fed low pressure (LP) and high pressure (HP) circuits, no condensate polisher, with reducing agent added to the cycle, and cooled by seawater. The drum pressures are considered to be LP 0.5 MPa and HP 7.8 MPa. For PT,

only tri-sodium phosphate additions are made to the HRSG circuit.



Figure 1-6(b) Applicable to multi-pressure combined cycle/HRSG drum units, no copper alloys, independently fed low pressure (LP), intermediate pressure (IP) and high pressure (HP) circuits, no condensate polisher, with or without reducing agent added to the cycle, and cooled by seawater. The drum pressures on this base case are considered to be LP 0.5 MPa, IP 2.4 MPa, and HP 10 MPa. For PT, di- and tri-sodium phosphate additions are made to the HRSG circuit.

Table 1-4 Standard value of water quality for combined cycle/HRSGs in condensate water, feedwater, boiler water and steam at GT temperature of 1100 and 1300 $^{\circ}C$ grade.

Criterion of Condensate Water / Feed Water										
Sample		ltem	Unit	1100°C Class <	1300°C Class <					
CW FW	LPBFP	СС	µS/cm	<∆0.3	∆ 0.3 <					
	Outlet	DO	mg/L	< 0.007	0.007<					
	LP-Eco Inlet	рН	-	9.3~9.5	9.3~9.5					
		Fe	mg/L	(<0.050)	(20<)					
		Cu	mg/L	(<0.010)	(10<)					

Criterion of Boiler Water

Sample		ltem	Unit	1100°C Class <	1300 $^\circ\!$			
		рН	-	9.4~9.6	10.0~10.5			
		PO ₄	mg/L	0.6~2.0	5~25			
		Conductivity	µS/cm	-	150<			
		Fe	mg/L	-	(0.050<)			
		Cu	mg/L	-	no copper			
		Silica	mg/L	-	50 <			
		рН	-	-	10.0~10.5			
	IP Drum	PO ₄	mg/L	-	5~25			
D\A/		Conductivity	μS/cm	-	150 以下			
DVV		Fe	mg/L	-	(0.050<)			
		Cu	mg/L	-	no copper			
		Silica	mg/L	-	20<			
		рН	-	10.2~10.7	9.5~9.8			
		PO ₄	mg/L	13~32	2~5			
		Conductivity	μS/cm	210 <	60<			
	HP Drum	Fe	mg/L	(<0.200)	(50<)			
		Cu	mg/L	(<0.020)	no copper			
		Silica	mg/L	<2.0	0.3<			
(): target value \triangle : after cation resigns								

): target value Δ : after cation resigns



AVT(R)

ОТ

Figure 1-7 SEM photomicrograph inside boiler tubes(surface)



AVT(R)

Figure 1-8(a) SEM photomicrograph inside boiler tubes(cross section)



AVT(R)

Figure 1-8(b) SEM photomicrographs inside boiler tubes(cross section)



Figure 1-9 Assumed model of rippled scale groth mechanism



Figure 1-10 Change in boiler differential pressure



Figure 1-11 Two phase FAC occurred at stub tubes in the low pressure vaporizer

	Linit	Operating	Measuring	Radial Direction								
	Unit	Period (hrs.)	Point	1	2	3	4	5	6	7	8	
			А	1.3	2.5	3.1	3.3	3.6	3.4	2.7	1.6	
	4-2	62785	В	3.6	3.5	3.9	3.8	4.0	4.3	4.4	2.2	
			С	5.1	4.0	4.3	4.3	4.3	4.3	4.8	3.2	
			Α	3.2	3.9	4.4	4.5	4.8	4.8	4.2	3.6	
	4-4	-4 58125	В	3.7	4.2	4.4	4.8	4.9	5.0	4.4	3.7	
			С	4.2	4.6	4.5	4.9	5.1	5.0	4.6	4.0	
			Α	1.4	1.1	1.7	2.9	3.0	3.0	2.5	1.0	
	4-5	-5 59524	B	1.3	1.5	2.6	3.5	3.7	3.9	3.0	1.2	
			С	1.2	2.3	3.0	4.1	3.9	4.0	3.3	1.7	
			Α	1.1	1.6	2.7	3.3	3.3	2.6	2.1	1.1	
	4-6	6 58614	B	1.4	2.4	3.5	3.8	3.7	3.2	2.8	1.3	
			С	1.9	2.9	3.8	4.0	3.9	3.4	3.2	1.7	
Minimur	m value	at each Unit			Und	er TSF	R(3.5n	nm)	Init	ial thic	hness	:6mm
			25mm :	25mm	25mm		Pipe	is mad	de of S	СТРТ3	70S/4	0
			$\searrow \longleftrightarrow$	\longleftrightarrow	\longleftrightarrow						1	
								114.3	3mm			\rightarrow 3
)							\downarrow	\sum			\mathbf{X}

Figure 1-12 The thickness of the pipes at the outlet of economizer circulation pump

Ċ

À

6

5

4



Figure 1-13 The change of the divergence at the high-pressure flow quantity control valve



Figure 1-14 Hyde out phenomenon of the high pressure boiler water for combined cycle plants at GT temperature of 1500 °C grade



Figure 1-15 The situation of alkali corrosion at the HP-drum level reduced pipe

第2章 貫流型ボイラへの酸素処理法の開発と実用化

2.1 緒言

我が国の貫流ボイラの給水処理には、1961 年に貫流ボイラが運開されて以来、長期 間にわたり全ての貫流ボイラで揮発性物質処理[AVT(R)]が採用されてきた.しかし、一 部のプラントではボイラ水冷壁部等の著しい差圧上昇が生じ、その対応策が必要となっ た.また、ボイラ蒸発管に生成するスケールを抑制し、化学洗浄の間隔の延伸を図るこ と、ならびに給水処理薬品量の削減等の給水処理の高度化を図る必要が生じた.^{1~6)}こ のため、酸素処理法(OT)を開発して、知多第二火力発電所1号機に適用し、ボイラ差 圧・水質・機器への影響について検討した.⁷⁾また AVT(R)から OT に変更することによ り、鋼材の保護皮膜がマグネタイト(Fe₃O₄)からへマタイト(Fe₂O₃)に変化することか ら、化学洗浄判定基準を求めるため、スケール比重及び熱伝導率について調査・研究を 実施した.⁸⁾

2.2 貫流ボイラへの酸素処理法開発のコンセプト

OT は、原理的には、貫流ボイラの給水を酸化性の環境に保持することによって、炭 素鋼、低合金鋼等の鉄系材料の金属表面に不溶性の3価の鉄酸化物(α-Fe₂O₃)から成る緻 密な表面皮膜を形成することによって給水系統およびボイラ系統の鋼材を防食する水 処理法である.したがって、この3価の不溶性の鉄水酸化物を金属表面に均一に生成す ることによって、この皮膜は保護皮膜として作用する.

AVT(R)は、給水・ボイラ水中の溶存酸素を限りなくゼロに近い値に保ち、pHを弱ア ルカリ性とすることで、機器・配管の腐食抑制を図るものである.一方、OTは、給水・ ボイラ水中に微量の酸素(20~200µg/L)を存在させることにより、機器・配管の金属 表面に緻密なFe₂O₃による保護皮膜を形成させて防食を行うものである.このOTでは保 護皮膜は、内層はFe₃O₄から成り、外層はFe₂O₃から成っている.Fe₃O₄の表面が注入さ れた酸素による酸化反応によってFe₂O₃にまで酸化されるため、<u>Fig. 2-1</u>に示すように 2 層構造を呈する.
2.3 貫流ボイラへの酸素処理法の試験方法

2.3.1 対象となる鋼材

貫流ボイラでは,超臨界圧で運転することから,主に低合金鋼で構成されている. OT および AVT(R)における蒸発管の断面および表面の顕微鏡写真を <u>Fig. 2-2</u>に示す.

2.3.2 実証試験の方法

知多第二火力発電所1号機において,平成2年8月から酸素注入を開始し,水質の 最適化を図るため,水素イオン濃度(pH)8.5,9.0,9.5 および溶存酸素(DO)50,100,150 の条件で水質確認試験を実施するとともに,最適条件で約3年間の実証試験を行い, 機器への影響等を確認した.

最終的に,後述する良好な結果を踏まえ,<u>*Table 2-1*</u>に示すように,13ユニットに OT を水平展開している.OT の適用に当たっては,水質確認試験および機器への影響 等による実証試験をプラント毎に実施した.

2.4 貫流ボイラへの酸素処理法の試験結果

2.4.1 水質の状況

OT により,機器・配管の表面に Fe₂O₃皮膜が形成されることにより鉄の溶出が減 少し, <u>Fig. 2-3</u>に示すように,給水中の鉄濃度が低下した.また,pH,DO の各条件 における給水中の鉄濃度を <u>Fig. 2-4</u>に示す.復水ポンプ出口の鉄濃度が増加したプラ ントもあるが,酸素注入点前であるため OT の効果が得られず,pH を下げたことに より鉄の溶出が増加したためと考えられる.しかし,復水脱塩装置の前置ろ過器およ び脱塩塔で除去され,以降の鉄濃度は低下している.水質管理における最適条件は, 全鉄濃度等により,pH8.5~9.0,DO50~100 µ g/L に決定した.給水中の鉄濃度が給水中 の鉄濃度が OT 適用後のスケール生成速度は <u>Fig. 2-5,6</u>に示すように,AVT(R)の約半 分に減少した.

同様に,各部のスケール厚さについても,<u>*Fig. 2-7*</u>に示すように,2分の1から10 分の1に大幅に低減した.

2.4.2 ボイラ差圧等の状況

OT の適用により,給水中鉄濃度の低下・形態変化等により機器への付着スケール が減少するとともに,プレボイラ系の差圧増加,および給水ポンプ振動の増加が抑制 された.また,ボイラ蒸発管の付着スケール量・厚さが減少するのみならず,*Fig. 1-10* に示すように,スケールの波状化が低減されたことにより,ボイラ差圧の増加が抑制 された.

AVT(R)および OT における配管表面の電子顕微鏡写真と X 線回折のパターンを Fig. 2-8, 2-9 にそれぞれ示す. OT により保護皮膜が Fe₃O₄から Fe₂O₃へ酸化され, 配管表面 が平滑になったこと等により流体抵抗が減少したため, ボイラ差圧が低減したものと 考えられる.

また、プレボイラにおいても、高圧給水加熱器の差圧がボイラ差圧と同様に低減す る結果となった.これは、<u>Fig. 2-10, 11</u>に示すように、高圧給水加熱器内部の整流筒に おけるスケール付着量の減少および Fe₃O₄から Fe₂O₃への形態変化によるものと考え られる、この結果、高圧給水加熱器の性能(終端温度差)は、<u>Fig. 2-12</u>に示すように 改善した.

2.4.3 酸素による不具合現象

酸素が原因と考えられる, 調節弁のステライト盛金部の浸食, 給水ポンプロータし ゆう動部クロムメッキの減耗が, *Fig. 2-13* に示すように, 機器開放点検時に確認され ているが, 現状では定検時毎の修理により対応しており, 運転に大きな影響は出てい ない. その対策として, *Fig. 2-14* に示すように, ニッケル無電解メッキ(カニゼンメッ キ)の効果を確認している(2.5.3 参照).

2.5 貫流ボイラへの酸素処理法の適用に起因する障害と対策

各機器およびボイラ蒸発管の付着スケールが Fe₃O₄から Fe₂O₃へしているとともに, 全般的に付着量・厚さが減少傾向となっていることが確認された.一方で,酸素に起因 する次のような不具合事象が発生したため,その対策を実施した.⁹⁾

2.5.1 貫流ボイラのサイクルクリアランス現象

AVT(R)から OT へ変更した初期に,経年的にスケールに取り込まれた銅や塩類と いった不純物が系統水中に溶出し,一時的に水質が悪化することにより,円滑な Fe₂O₃ 皮膜の形成を阻害する,"サイクルクリアランス現象"という一過性の現象が発生し た.この不純物は,復水脱塩装置で除去可能であるため,特に対策は実施していない.

2.5.2 貫流ボイラのステライト材の選択腐食

OT 導入後, *Fig. 2-15, 2-16*に示すように,高差圧弁ステライト材の選択腐食の問題 が顕在化した.これは,ステライト材が DO 約 50µg/L 以上で,共晶相(Cr-W-Co)の周 囲から選択的に腐食され,耐エロージョン性が低下することに起因している.

SUS 系材料はステライト材に比べ, DO が高い場合においても浸食量は少ないため, 材質をステライト材から SUS 系材料に変更するなどして対応した.

また,SH スプレー調節弁等をステライトからアルチメットおよび SX-717 への変 更を検討し、知多第二火力1号機にて適用した結果、両材質とも良好であったため、 安価なアルチメット材を採用した.

さらに、川越火力1・2号機および碧南火力1号機でのOT転換によるオリフィス スケール付着低減効果確認試験の結果、いずれも軽微であり、長期使用(30万時間 で評価)での影響推定結果でも使用上問題なく、OTが可能であるとの結論に至り、 OTを導入した.

2.5.3 貫流ボイラの給水ポンプのクロムメッキ剥離

ボイラ給水ポンプの回転体しゅう動部は,表面をクロムメッキすることにより硬度 を向上させ、しゅう動摩耗から回転体を保護する目的で通常施工されている.OT プ ラントでは、メッキ欠陥部において酸素による隙間腐食が助長されると共に、しゅう 動面が高速水流下にあるため、容易にメッキが剥離することが運用当初から課題とな っていた.また、シールのための角溝構造も、メッキ欠陥を誘発しやすい形態となっ ている.

対策として、①クロムメッキ+カニゼンメッキ(無電解ニッケルメッキ) ②ダブル メッキ ③封孔メッキ ④カニゼンメッキ 等が検討されたが、運転上特段の支障が ないことから、定期点検毎にクロムの再メッキにて対応することとした. 2.5.4 貫流ボイラの低圧ヒータドレンラインの鉄濃度上昇

OT 導入に伴い,低圧ヒータドレン系統の鉄濃度が上昇し,これに伴って節炭器入口の給水鉄濃度が上昇する現象が発生している.

これは,以下の3要因により,鋼材に対する腐食抑制効果が低下し,溶解鉄が増加 するために,鉄濃度が上昇していると考えられる.

- ボイラ給水 pH を AVT(R)に比較して低く設定するため、低圧ヒータドレン系統の pH が低下すること
- ② ベント系統によって脱気されているため、低圧ヒータドレン系統の DO 濃度は 通常ほとんど上昇しないこと
- ③ 低圧ヒータドレン系統は後段になるほど温度が低くなるため,鉄(Ⅱ)の溶解度 は更に大きくなり,更にマグネタイトスケールが溶出しやすい条件となること

2.5.5 貫流ボイラの電磁フィルタの詰まり

酸素注入に伴い,再生までの運転日数が, Fig. 2-17 に示すように減少傾向を示した.これは, Fig. 2-18~20 に示すように、粒径が小さく、常磁性体のオキシ水酸化鉄 (FeOOH)が OT により増加し、スチールウール状の充填剤を用いた電磁フィルタの深部まで侵入することで、逆洗再生後の初期差圧が上昇し、再生後の運転時間が短縮されるためと考えられたため、充填材である SUS ウールの薬品洗浄等で対応した.

2.6 タービン材等への腐食性微量不純物の影響評価

OT プラントは、ボイラ水は常に高純度に維持されている.しかし、低圧タービン の蒸気濃縮域では、極微量の不純物でも局部的に腐食などを引き起こす要因と成り 得る.したがって、乾湿交番状況を模擬した腐食条件下での試験を実施し、タービ ン材料に及ぼす影響を把握しておくことは、**OT** の水質管理上重要なことである.

オートクレーブ試験容器にタービンの構成材料で作成した試験片を挿入し,OT 水質に調整した模擬水を流し,乾湿交番条件で腐食試験を実施した.その結果,<u>Fig.</u> <u>2-21</u>に示すように,皮膜中の Cr 量が多い材料ほど耐食性に優れており,その Cr 量と腐食量の間には相関性が認められた.OT 水質条件下における微量不純物の構成 材料への影響は <u>Fig. 2-22</u>に示すように、概ね $SO_4^{2-}>Na^+>Cl^-$ の順で腐食影響が 大きくなる傾向にあり、ブレード材よりもロータ材への影響が顕著であった.

ブレード材は,DO 濃度に関係なく腐食量は小さいが,ロータ材は,隙間がある場合にはDO 濃度の増加とともに腐食性が高くなり,隙間が無い場合でも腐食が発生する傾向にある.

AVT(R)および OT におけるタービン材への影響について,定期点検時における高 圧・中圧・低圧タービンの解放点検時の写真を,<u>Fig. 2-23~28</u>に示す.また,低圧タ ービン排気室における SCC 試験結果の評価からも,DO によるタービンへの悪影響 がないことを確認した.^{10~12)}

2.7 最適運用方法の確立

2.7.1 脱機器

OT 開始当初における脱機器ベント弁の運用は,常時「閉」としていたが, *Fig. 2-29*, <u>30</u>に示すように,低負荷帯において脱気器出口の DO が異常上昇する現象が発生した.これは,高負荷帯において脱気された酸素が脱気器内上部に蓄積・滞留し,負荷 降下に伴う体積の膨張と拡散により,水側に再溶解するためである.

一方,ベント弁を常時「開」すると,DOが脱気・排出されるため,pHの低いAVT(R) と同条件となり,鉄の溶出が助長されて鉄濃度が上昇する.

このようなことを配慮し、ベント弁は常時「閉」とし、DO上昇時には「開」とする『間欠開』運用を確立した.

なお、ベント弁の開閉操作として、節炭器入口 DO 濃度信号のフィードバックによ る自動制御方式を確立した.

2.7.2 復水脱塩装置

OT 適用ユニットでは、復水脱塩装置(CPP)が必要である.そのイオン交換反応式を Fig. 2-31 に示す.H型とNH4型採水方式がある.H型はNH4型に比べ腐食性イオンを 取り除く能力が高い.そこで、通常OTプラントでは4塔H型採水をしている.しかし、 H型はNH4型に比べ1サイクルあたりの採水量が少ない.このため、イオン交換樹脂 の再生回数が増加する. そこで,再生コストと排水量を削減するため,NH4型採水の適用によるこれらの 問題を解決することを試みた.Na⁺リーク量のpH 依存性を <u>Fig. 2-32</u>に示すが,その 詳細検討によりNH4型でも脱塩性能に問題がないことがわかったため,4 塔中1 塔 をNH4型採水するのが最適であるとの結論に至った.¹³⁾

2.7.3 起動·停止時

OT 開始数か月後は Fe₂O₃ 保護皮膜の不安定等の要因により,クリーンアップ所要時間は AVT(R)に比べ増加する傾向を示した.この問題は,保護皮膜の安定化およびボイラ・プレボイラの工程のラップ化とスイング流量・回数の見直し等クリーンアップの方法の改善により, *Fig. 2-33* に示すように,従来よりも短縮が可能となった.

また, N₂H₄ 無注入の運用試験を行ったが, 注入・無注入で顕著な差は見られなかった.しかし, ヒドラジンは還元物質であり, 生成した Fe₂O₃保護皮膜を不安定化させること, 発がん性の疑いのため, N₂H₄無注入を指向することとした.

さらに,夜間停止(DSS)および週末停止(WSS)においては,OTのまま起動停止試験 を行ったが,水質面では問題のないことを確認した.¹⁴⁾

2.8 貫流ボイラ蒸発管の化学洗浄

OT におけるスケール量・厚さの経時的変化の把握によるスケール成長予測,および 熱伝導率測定による化学洗浄時期の判定について,OT 導入直後から検討に着手したが, Fe₂O₃ スケールの付着・成長が十分でない等の理由により,精度の高い化学洗浄判定基 準の確立にはいたらなかった.その際に得られた AVT(R)および OT におけるスケールの 熱伝導率と化学洗浄判定基準を <u>Table 2-2</u>に,OT 運転時間の増加に伴うスケール付着 量・厚さ・成長速度の推移を <u>Table 2-3</u>に,運転時間に対するスケール量をグラフ化し た図を <u>Fig. 2-34</u>に示した.このため,OT 導入ユニットの増加とOT 運転時間の増加を踏 まえ,精度の高い化学洗浄判定基準の確立を試みた.

2.8.1 試験方法の検討

2.8.1.1 試験方法

試験装置の系統と写真を, Fig. 2-35 と Fig. 2-36 に, それぞれ示す.

測定条件を検討するために,チューブに熱電対の取付け方法(位置,熱電対サイズ, 等級等)および溶接施工(開先方法,材質等)を検討した.熱伝導率を正確に測定す るために,流体温度(測定位置),圧力(流体圧力,大気圧),流速および熱流束等 の検討を実施した.電気炉の温度変化をさせた場合,チューブの外面並びに内面温度 の温度変化等を測定した.さらに,流速を変化させた場合,チューブの外面並びに内 面温度の温度変化等を測定した.

2.8.1.2 実機蒸発管試験片のスケール付着状況調査

熱伝導率との相関を検討するために, *Table 2-4* に示すように, スケール付着状 況調査(スケール量・厚さ等)を実施した.実機蒸発管試験片としては, OT ボイラ から抜管したチューブを用いた.

実機抜管材のスケール量と厚さの測定方法としては,試験片両端から所定の寸法に 切断したサンプルから求めた.また,スケール量は電解法により,スケールの厚さは エポキシ樹脂等に埋め込み研磨後,光学顕微鏡でスケールの状況を観察しながら測定 した.あわせて,スケールの剥離あるいは割れを観察した.

スケールの組成は、電解脱スケール液の化学分析および電子線マイクロアナライザー(EPMA)により、スケール中の元素分布は、断面の電子線マイクロアナライザー(EPMA)によるマッピングにより調査した.

スケール中の Fe₃O₄ と Fe₂O₃の比率は,X線回折法により実施した.

2.8.1.3 スケール熱伝導率等の測定

実機蒸発管試験片によるスケール熱伝導率の測定し,実機を模擬した高温・高圧下 でスケールの有無の状態で熱流束を求めた. *Table 2-5*に示すように,流速(3.0,5.0) および流体入口温度(200,225,250,275,300℃)を一定とし,炉温度を5水準に変化させ て,管外面温度3点,管内面温度1点(フィン管は除く)および流体出口温度を測定 した.この測定結果よりスケールの熱伝導率を求めた.

2.8.1.4 化学洗浄実施時期の判定

スケール熱伝導率と熱負荷,流体温度,スケール形状等の違いによる相関を解析 し,OTユニット化学洗浄実施時期の判定基準の検討を行った.

2.8.2 試験結果

2.8.2.1 実機蒸発管試験片のスケール付着状況調査

使用したチューブの外観状況を Fig. 2-37 に示す.

スケール付のチューブをリング状に切り出し,スケール付の内面以外を切削・研磨 した後,炉壁側/火炉側に分割してスケール付着量測定試料とした.試料内面の状況 の代表例を <u>Fig. 2-38</u>に示した.知多第二火力1号機では,上流側/下流側,炉壁側/火 炉側で大きな違いが無く,黒灰色のスケールが観察された.

脱スケールで得られたスケール中の金属成分を,誘導結合プラズマ(ICP)発光分析により分析した.また,酸不溶分とSiO₂分をスケール溶解残留物の酸化重量法により分析した.その結果,知多第二火力1号機ではFeが96.5~98.7%と主体であり,他に,微量のCu,Ni,Zn,Ca,Mn,Crが検出された.酸不溶分は0.3~0.7%,シリカは0.2~0.3%であった.

上流火炉側および上流炉壁側スケールの断面の EPMA 組成分析結果および内面ス ケール断面の EPMA による半定量組成分析結果の一例を *Fig. 2-39*に示す.また,スケー ル中に含有される元素の分布状況を明らかにするため, EPMA マッピングアナライザー によりスケール断面での元素濃度をカラーマッピングして調査した結果の一例を *Fig. 2-40*に示した.その結果,全ての試料で,スケール中に Fe と O が検出された.また,O は, スケールの表面側で濃化する傾向であった.炉壁側では, Cr, Mo, Si が母材境界付近に 層状に濃化していた. ここで,チューブ内面から採取したスケール粉末に対して,X 線回折試験によって, Fe₂O₃ と Fe₃O₄ の組成比率を,酸化亜鉛(ZnO)を内部標準と し定量化をした.その結果,*Fig. 2-41*に示すように知多第二火力1号機では,炉壁側 8:92,火炉側 10:90 であった.

2.8.2.2 実機蒸発管試験片によるスケール熱伝導率の測定

OT ユニットから抜管した以下のチューブから,熱伝導試験体を製作して実機を模擬した高温・高圧下でスケールの有無の状態で測定したスケール熱伝導率と流体温度の関係を <u>Fig. 2-42</u>に示す.その結果,実機流体温度での平均熱伝導率は,1.12 W/(m・K)であった.

2.8.3 試験結果の考察

2.8.3.1 スケール熱伝導率

全般に、測定された温度データは、次ぎの順で高い値であった.

試験管入口流体 < 試験管出口流体 < 内壁温度④ < 外壁温度(①, ②, ③)

外壁温度①,②,③は試験体および電気炉からの入熱が周方向で対称であれば一致 するはずであるが、実際にはそれぞれ異なる温度を示した.これは、前述した試験体 の偏肉、熱電対埋め込み深さの違い、および外壁①での内壁熱電対④の影響等がある ためと考えられる.

①~④の温度データは、試験温度に対してほぼ直線的に上昇した.

2.8.3.2 化学洗浄実施時期の判定

①スケール熱伝導率の測定と解析

スケール熱伝導率と,流体温度,熱負荷(熱流束)およびスケール性状等との 相関を考察した.

スケール熱伝導率は試験の流体温度に対し, 0.6~3.0 W/(m・K)の範囲にあり, その平均値は, 1.40~1.64 (標準偏差 0.48~0.60) であった.スケール熱伝導率は, 200℃~300℃の温度範囲で,大きく変化しないと考えられる.スケール熱伝導率と スケール中 Fe₂O₃含有率の関係については, Fe₂O₃含有率 15%までは大きく変化し ないが,最も高い約 17%においてやや上昇する傾向が窺える.

今回得られた OT でのスケール熱伝導率を,従来の AVT(R)と比較する. AVT(R) 運用下でのボイラスケールの熱伝導率において,化学洗浄時期の判定の目安値と しては,1.2Kcal/mh℃(1.4 W/(m・K))~1.8Kcal/mh℃(2.1 W/(m・K))が提案さ れ運用されてきた. OT 運用下での化学洗浄実施の判定基準は,ボイラチューブを 抜管してスケールの熱伝導率を測定した結果,前述のとおり,測定温度が 200℃か ら 300℃の範囲では抜管材のスケール熱伝導率は平均値で 1.4 W/(m・K)(1.2 Kcal/mh℃)~1.6 W/(m・K)(1.3 Kcal/mh℃)の範囲内であることが分かった. この値 は,AVT(R)運用下でのボイラスケールの熱伝導率と比較すると下限はほぼ同等で, 上限は若干小さい値であった.

39

②OT ボイラにおける化学洗浄実施時期の判定基準の検討

スケール熱伝導率を用いて, OT ボイラ化学洗浄実施時期の判定基準の検討を行った. 前項の解析結果から, OT ボイラの許容スケール厚さを求めた.

抜管材のスケール付着量と運転時間との関係からのスケール成長速度は平均3.6× 10⁻⁴mg/cm²Hr であり, AVT(R)の場合の2.25×10⁻³mg/cm²Hr より約 1/6 という小さ い値であることが分かった.

一方,抜管した OT 運用下でのボイラスケールの熱伝導率は 1.4 W/(m・K)(1.2 Kcal/mh℃)~1.75 W/(m・K)(1.5 Kcal/mh℃)の範囲であることが判明した.この値は AVT(R)とほぼ同等であることが分かった.許容スケール付着量としてAVT(R)運用 値 57mg/cm²を採用すると,許容スケール厚さは約 100 µ m となった.

さらに,他の OT ユニットへの適用を視野に入れた化学洗浄実施時期の判定基準 を検討した.OT 運用のボイラスケール成長速度は放物線的と考えられているが, より安全側の直線的成長を採用した場合,20年間に1回化洗することが推奨され る.ただし,パウダー状スケールによる蒸発管損傷の経験から,10年に1回程度化 学洗浄を実施することも留意しなければならない.

2.8.4 ボイラ蒸発管等への化学洗浄の実施例

2003 年 12 月,中部電力で初めて OT プラント(知多第二火力発電所 1 号機)の化 学洗浄を実施した.

OT の化学洗浄は,従来の AVT(R)時の洗浄薬品であるクエン酸(1.5%) とグリコ ール酸(1.5%)により実施した.<u>Table 2-6</u>にその工程を,<u>Fig. 2-43</u>にその方法をそれ ぞれ示す.

化学洗浄の結果, Fig. 2-44 に示すとおり付着スケールは完全に除去でき, 過剰な洗浄 による腐食はなかった.

また,酸洗浄工程の溶出鉄イオン濃度は,*Fig. 2-45*に示すとおり 8,100mg/L まで上 昇し,その後安定したが,前回[AVT(R)運用時]の溶出鉄イオン濃度(5,400mg/L)と 比べ高い濃度であった.この原因は,スケール付着量の違いによるものと考えられる. また,酸洗浄時間は,前回[AVT(R)の場合]の約5時間に対し約9時間を要した.これ は,OTの付着スケール形態は,AVT(R)付着スケールに比べ緻密であり,酸洗浄液が スケール内に浸透しにくいことが原因と考えられる.

2.9 貫流ボイラのへ酸素処理法適用の効果

貫流ボイラに OT を適用した場合の技術的・経済的評価について整理した.

2.9.1 技術的評価

知多第二火力発電所1号機における技術的評価は以下のとおりである. なお,水平展開した他の13ユニットについても同様である.

 ①給・復水中の鉄濃度

鉄濃度は酸素注入点以降の系統において, 1/3~1/2 程度に低下した.また, 銅濃度は AVT(R)と同程度であった.

②ボイラ差圧

ボイラ差圧の推移はAVT(R)と比べ, 1.5MPa以上の大幅な減少が認められ, 建設試 運転時の値と同等になった.

③機器のスケール

蒸発管のスケール生成速度は、AVT(R)に比べ 1/3~1/2 程度低下するとともに、その形状は波状が解消され、平滑となった.また、タービン本体・給水加熱気・BFP等のスケール量は、AVT(R)に比べ減少した.

④機器の腐食・浸食

OT に起因する特に問題となる腐食・浸食は認められなかった.なお,ステライト 仕様部位等で見られた腐食・浸食は,OTの適用を否定するような重要な問題でとは ならなかった.

⑤ボイラ化学洗浄間隔

ボイラ差圧および蒸発管スケールの低減に伴い,化学洗浄間隔は AVT(R)の 1.5~ 4年に対し,10~15年以上と大幅に延長できた.

⑥給水ポンプの振動

スケール付着量が AVT(R)の約 1/5 に減少しており,回転体外周部に波状スケール も見られないことから,振動に対する抜本的な対策となった.

⑦ボイラ給水ポンプの動力等

ボイラ差圧の低減および BFP 回転体外周部のスケール減少により,給水ポンプ動力の損失分は AVT(R)に比べて,約 1/3 と大幅に削減できた.

2.9.2 経済的評価

OT 適用により、次に示す費用の削減ができ、大幅な経済性の向上が図れた。
 ①AVT(R)動力費の削減
 ②高圧給水加熱器性能損失費の削減

- ③ボイラ化学洗浄工事費の削減
- ④定期点検工期の短縮に伴う負荷振替損失費の削減
- ⑤給水処理薬品費の削減
- ⑥復水脱塩装置再生薬品費の削減
- ⑦スケール除去作業費の削減

2.10 結言

OT は AVT(R)に比べて給水中の鉄濃度は約 1/2~1/3 程度に低下し,ボイラ水壁管 のスケール生成速度は約 1/2~1/3 程度に減少した.こうして,ボイラへの鉄の搬入量 の低減,スケールの平滑化・微細化により,ボイラおよび高圧給水加熱器の差圧は, 化学洗浄実施後と同等か,それ以下までに低下しており,ボイラ化学洗浄間隔の大幅 な延伸が可能となるとともに,蒸気駆動給水ポンプ動力の損失も著しく低減された.

また,将来的な OT のボイラ化学洗浄判定基準の要素としてのスケールの熱伝達率 は, AVT(R)の 1.2Kcal/mh℃ (1.4 W/(m・K)) ~1.8Kcal/mh℃ (2.1 W/(m・K)) と比較 して, 1.4W/(m・K) (1.2 Kcal/mh℃)~1.6 W/(m・K) (1.3 Kcal/mh℃)の範囲内である ことから, ボイラ化学洗浄判定基準値は安全率を含めても 40mg/cm² と AVT(R)と同 等と結論付けた.

さらに、知多第二火力発電所1号機は、OT運用ボイラとして初めて化学洗浄を実施した結果、従来と同様の洗浄薬品であるクエン酸(1.5%)とグリコール酸(1.5%) により、スケールは完全に除去でき、過剰な洗浄による腐食はなかった.しかし、酸洗浄工程はAVT(R)と比べ長時間を要するという新たな知見が得られた.

知多第二火力1号機に1990年に実用化した OT は,2012年7月時点において,11 電力会社,53 ユニットにおいて実施されている.AVT(R)から OT への切り換え後の 運用実績は良好であり,給水鉄濃度の低減,スケール生成速度およびボイラ差圧の抑 制が報告されている.

参考文献

- 1) 電力中央研究所第一研究所報告, No.27, (1975)
- 2) 電力中央研究所第一研究所報告,「ボイラ化学時期の適正化(その2 水壁菅内面ス ケールの除去時期に関する熱的要因の検討),73043,(1973)
- 3) 電力中央研究所報告,「超臨界圧ボイラ化学時期の適正化」, 206, (1980)
- 4) 電力中央研究所中性水処理適用調査検討会報告,「新給水処理法の貫流ボイラへの 適用調査」, T86802, (1987)
- 5) 電力中央研究所酸素処理法評価委員会報告,「貫流ボイラへの酸素処理法の実機適用化基礎研究」, T86802, (1990)
- 6) 電力中央研究所酸素処理法情報交換委員会報告,「貫流ボイラへの酸素処理法運用 指針の高度化」, T94803, (1995)
- 7) 若原高生, 宮島正道, 加藤敏夫, 民部敏介, 大河原浩, Vol. 45, pp. 456-458, 1994
- 8) T. Oshima, H. Tanaka, H. Uchida, Y. Ono, Y. Noguchi, and M. Yamashita, *The Electrochemical Society of Japan* (1998).
- 9) M. Miyajima, Y. Nishino, M. Hirano, and S. Itaba, *PowerPlant Chemistry*, (2003), pp.597-615
- T, Sakurada, M. Shimizu, T. Inoue, M. Shima, K. Mizuno, N. Kawai, H. Hirano, and T. Minami, *The 46th Round-Table Discussion on Material and Environment*, (1999). pp. 21-27
- M. Hirano, T. Sakurada, M. Shimizu, T. Inoue, M. Shima, N. Kawai, H. Hirano, and T. Minami, *The Electrochemical Society of Japan* (2000).
- 12) T. Sakurada, Y. Imaizumi, M. Hirano, M. Shima, N. Kawai, and T. Minami, *The Electrochemical Society of Japan*, (2001), pp.12
- H. Fukada, N. Kuroda, and K. Yamaguchi, *Chubu Branch of Thermal and Nuclear Power* Engineering Society (1998).
- 14) Yamagata. K., Nishikkawa. K., Hasegawa. S., T., Yoshida. S., "Forced Convective Heat Transfer to Supercritical Water Flowing in Tubes", No.3 Heat Mass Transfer, 15, (1972), pp. 2575
- 15) Yoshida. S., Mori. H., "Heat Transfer to Supercritical Pressure Fliids Flowing in Tubes", SCR-2000, Nov.6-8. (2000)

16)Y. Tanaka, ¦M. Miwa, Y. Uchida, M. Hirota, and N. Shimono, *The Sixth Japan-China Symposium on Water Treatment* (2001)



Figure 2-1 Dobele layers formed on fine crystal layer of magnetite



Figure 2-2 SEM photomicrograph inside boiler tubes



Table 2-1 Process of introducing OT for each plant



: Introduction verification test period



Figure 2-3 Iron concentration in each point operated by AVY and OT



Figure 2-4 Iron concentration in each pH condition



Figure 2-5 Scale generation rate in each point of plant operated by AVT and OT



Figure 2-6 Changes of adhering amount, thickness and generating speed of boiler tube scale operated by AVT and OT



Figure 2-7 Quantity and thickness of adhered scale operated by AVT and OT



Figure 2-8 SEM photomicrographs of the surface of pipes operated by AVT and OT



Figure 2-9X-ray diffraction patterns of pipes operated by AVT and OT



Figure 2-10 Photographs of the adhering scale of high pressure heater operated by AVT and OT



Figure 2-11 Photographs of the adhering scale in the flow control pipe of high pressure heater operated by AVT and OT



Figure 2-12 Temperature dependent terminal resistance in high pressure heater operated by AVT and OT (performance enhancement and degradation)





Figure 2-13 The damage of the chromic plating of the feed pump



Figure 2-14 The damage of the chromic plating of the feed pump and countermeasure by electroless nickel plating under Chrome plating



Figure 2-15 The damage of the Stellite in the superheater spray control valve



overheat prevention valve of boiler feedwater pump

_	soft sheet at OT-2
Plug	
Seat & Cage	
stem & plug	FV-717B



Seat ring of drain level control valve of high pressure heater

Figure 2-16 The damage of the Stellite in the superheater spray control valve



Figure 2-17 Driving days until reproduction after the oxygenated treatment



Figure 2-18 Removal rate of iron versus pH of water supply



Figure 2-19 Particle diameters versus removal rate of iron at normal driving



Figure 2-20 Particle diameters versus removal rate of iron at start-up



Figure 2-21 Relation between corrosion rate and Cr content



Figure 2-22 Relation between of dissolved oxygen concentration and corrosion amount (with stress)



Figure 2-23 The situation of corrosion and the erosion of the high pressure turbine(blade)



Figure 2-24 The situation of corrosion and the erosion of the high pressure turbine(nozzle)



Figure 2-25 The situation of corrosion and the erosion of the intermediate pressure turbine(blade)



Figure 2-26 The situation of corrosion and the erosion of the intermediate pressure turbine(nozzle)



Figure 2-27 The situation of corrosion and the erosion of the low pressure turbine(blade)



Figure 2-28 The situation of corrosion and the erosion of the low pressure turbine(nozzle)



Figure 2-30 Phenomenon of the sudden rise of oxygen concentration in the deaerator outlet and the economizer inlet



Figure 2-31 Water collecting system and features of condensate demineralizer



Figure 2-32 Water collecting system and features of condensate demineralizer

water treatment in normal operation	stopping period(hr)	hydrazine	The time required of the clean up(hr) \int -10 -8 -6 -4 -2 0
AVT(R)	24.5	injection	Dearator Pre-boiler Boiler
ОТ	31.0	injection	Condensate circulation Dearator Pre-boiler / Boiler
ОТ	29.0	no injection	Dearator circulation Pre-boiler / Boiler

Figure 2-33 Required periods for clean- up at stop and start process

Specific Gravity and Thermal Conductivity of Scale of AVT and OT

	Specific gravity of scale	Thermal conductivity of scale	Chemical cleaning criterion value (upper limit value)
AVT	4,187 kg/m ³	1.74 W/(m · K)	450 g/m²
ОТ	4,271 kg/m ³	0.86 W/(m · K)	230 g/m ²

	Water treatment	Operating hours after chemical treatment (h)	Amount of adhering scale (g/m²)	Thickness of adhering scale (µm)	Growth rate during period (g/m²·10³h)
Chita Second No. 1 Plant	AVT	11,871 10,670 26,470 36,445 52,349 66,777 93,682	199 103 129 174 178 150 222	Average 60 Average 30 Average 23 Average 20 Average 51 Average 62 Average 70	16.8 9.7 1.6 4.5 0.3 -1.9 2.7

Table 2-3 Amount, thickness of adhering scale and growth rate during AVT and OT



Figure 2-34 Scale amount to running time during OT



Figure 2-35 Testing apprautus to determine the criterion of chemical cleaning



Figure 2-36 the photograph of testing apparatus

investigation item	quantity of scale adhesion	scale thickness
investigation method	The weight method by the electric deliverance scale	cross sectional SEM
investigation point and number	the upper stream/the down stream the waterwall side/the furnace side 4 pieces	the upper stream/the down stream the waterwall side/the furnace side 4 pieces/point

Table 2-4	<i>Contents</i>	of the s	scale	adhesion	situation	investigation
14010 2 1	Contentis	$o_j m c_k$	Juic	aancoron	Summin	investigation

scale composition	element distribution
cross sectional EPMA	cross sectional EPMA mapping
the upper stream the waterwall side/the furnace side 2 pieces	the upper stream the waterwall side/the furnace side 2 pieces

the Fe_2O_3 relative ratio	the Fe_2O_3 detection point
powdered X-ray	Raman spectroscopy
the upper stream the waterwall side/the furnace side 2 pieces	the upper stream the waterwall side/the furnace side 2 pieces/point

Table 2-5 The measurem	ent of the scale thermal conductivity
	by the actual machine evaporation pipe specime

item	condition	condition after the change
velocity(m/s)	3.0, 5.0	5.0 (3.0 is adopted only a sample)
fluid inlet temperature(°C)	200, 250, 300	200, 225, 250, 275, 300


Figure 2-37 Photograph of tubes cut out from the boiler



Figure 2-38 Photographs of water wall tube before and after cleaning



Figure 2-39 SEM microscopes of cross section and scale composition by EPMA



Figure 2-40 EPMA mapping of internal scale of cross section



Figure 2-41 Relations between content and diffraction line strength of Fe₂O₃ and Fe₃O₄ in the X-ray diffraction examination of the mixture of Fe₂O₃, Fe₃O₄, and ZnO



Figure 2-42 Thermal conductivity of scales with various fluid temperatures



Figure 2-43 Chemical cleaning process

Process	Purpose	Method	Chemical specifications	Endpoint judgment
1 Preheating	Rehearsal of acid cleaning process and prevention of complications	Steam is injected and circulates the system, to heatthe cleaned system to the acid cleaning temperature.		Steam heats the system to larget temperature. Cleaned system is free from any abnormalities.
2 Acid cleaning	Sca e in boller tube is dissolved and removed by acid.	A chemical is injected by allowing it to circulate through the cleaned system. The temperature is heated to 90 - 5° C and the chemical is circulated until a constant iron ion concentration is achieved.	•Citric acid: 1.5% •Glycolic acid: 1.5% •Corrosion inhibitor •Reducing agent	The eluted iron ion concentration is constant. Surface scale of sample tubes is removed.
3 Water rinsing 1	Residual acid clearing chemical and exfoliated scale are discharged.	Water is injected and the system is rinsed at the same time as hydrazine is injected.	Hydrazine: 20 mg/L	pH5 or higher Total iron concentration is 100 mg/L or lower.
4 Rust prevention	Rust formation on boiler tube inner surface causedby acid cleaning is prevented.	After hydrazine is injected, the chemical is circulated for 2 hours with the temperature kept between 80-90°C	Hydrazine: 500 mg/L	The cleaning J quid temperature is 80 C or higher. Circulation treatment is carried ou: for 2 hours. pH9 or higher
5 Water rinsing 2	Rust preservative solutionis discharged to improve boiler water quality.	While hydrazine is injected. water injection rinsing is carried out.	Hydrazine : 20 mg/L	Turbidity: 10 degrees or lower

Table 2-6 Chemical cleaning process and method



Figure 2-44 Photographs of water wall tube before and after cleaning



Figure 2-45 Changes of eluted iron ion concentration at the time of chemical cleaning

第3章 排熱回収ボイラへの環境・安全衛生に配慮した

水処理法と保管方法の開発と実用化

3.1 緒言

ボイラ給水に脱酸素剤として注入するヒドラジン(N₂H₄)は,発がん性等ため労働安全 衛生法や PRTR 法により厳格な管理が求められている.^{1~2)}そこで,既設設備の改造な しで適用可能な脱酸素剤の注入を停止した N₂H₄ 無注入の揮発性物質処理法[AVT(LO)] を短期(3ヶ月)に実機適用した結果,水質の悪化[溶存酸素(DO)濃度の上昇,鉄濃度 の上昇など]は認められず,N₂H₄ を注入する還元型揮発性物質処理法[AVT(R)]と遜色な い結果が得られた.このため,長期的(1年間)な AVT(LO)の実機適用試験を行い,水 質挙動を調査するとともに,適用前後における機器内部点検を実施し,実機への適用性 について検討した.また,通常運転中における N₂H₄ の注入停止に伴い,ユニット停止・ 保管時における高濃度 N₂H₄ による満水保管の代替として,アンモニア(NH₃)による保 管方法についてもラボ試験により検討した.^{3~4)}

3.2 排熱回収ボイラにおけるヒドラジン無注入の揮発性物質処理法開発のコンセプト

コンバインドサイクルプラント(CCP)の溶存酸素 (DO) 濃度は復水器の高い脱気性能 によってほぼゼロであるため、 N₂H₄の注入を停止しても、 AVT(R)の水質を満足する. このため、脱酸素剤の注入を停止しても、マグネタイト(Fe₃O₄)の不動態皮膜による鋼材 の腐食を抑制できる点に着目し、発がん性の疑いのある N₂H₄ 無注入の AVT(LO)法を開 発した.

3.3 排熱回収ボイラにおける試験の方法

3.3.1 対象となる鋼材

排熱回収ボイラ(HRSG)では, 圧力・温度条件が低いため, 高温高圧部で低合金鋼が使用されているが, 主に炭素鋼が使用されている.

3.3.2 実証試験の方法

川越火力発電所3号系列および4号系列の代表軸(3-7号機および4-4号機)において、平成19年6月から平成21年3月まで試験を実施した.

評価方法として,給水・ボイラ水の監視箇所および分析項目を <u>Table 3-1</u>に示す. また,低・中・高圧ドラム,低圧節炭器循環ポンプ,中・高圧給水ポンプの機器 について開放点検を実施した.

3.4 排熱回収ボイラにおける実証試験の結果

3.4.1 溶存酸素と電気伝導率に関するヒドラジン注入と無注入の比較

給水への N₂H₄を停止したが, <u>Table 3-2</u>に示すように,給水の溶存酸素濃度の上昇 は認められず,その他の全鉄・酸電気伝導率等すべての項目において AVT(R)におけ る水質基準を満足した.

水質試験の結果を <u>Table 3-3</u>に示す.関西電力の浅田らによって報告されるように, pHの上昇による鉄の濃度の減少は,短期間における pH 9.4~9.8 の範囲では認めら れなかった.⁵⁾

3.4.2 ドラム・循環ポンプ[®]等の主要機器への影響検討

実証試験後に,低圧・中圧・高圧ドラムおよび低圧節器循環ポンプ・高圧給水ポンプ等の内部点検を実施した結果,腐食・浸食等の異常は認められなかった.

1年間の AVT(LO)適用試験後,各蒸気ドラムおよび給水ポンプなどの機器について,観察した結果を *Fig. 3-1*に,低・中・高圧ドラム内部の写真を *Fig. 3-2*に示す.

ドラム内で採取されたスケールは、ドラム水面下の構成材の表面を僅かに引っ掻いてかろうじて採取した.また、低・中・高の各ドラム内から採取したスケールについて、X解回折による分析結果では、ドラムの水側で形成されるスケールまたは堆積物は、主にマグネタイト(Fe₃O₄)とヘマタイト(α-Fe₂O₃)の混相であった.このため、これらの2つの酸化物の割合を、指定されたピークの強度比率に関連した較正カーブを使って求めた.この半定量分析では、Fe₃O₄は(28 = 300)と化学α -Fe₂O₃(28 = 330)のピークを用いて実施した.その結果、AVT(R)とAVT(LO)で、顕著な差は見られなかった.

3.5 排熱回収ボイラにけるヒドラジンに代わるアンモニア保管方法の開発

3.5.1 現状のユニット保管要領

川越火力 3・4 号系列の保管要領を Table 3-5 に示す.

週末(72時間以内)停止で真空を保持する場合と強制冷却しても72時間以内の停止 であれば、N₂H₄は使用しない.一方,強制冷却で真空破壊する場合とホットバンキン グでも、1週間以上停止する場合には、状況に応じて 20-200mg/L のヒドラジンを注 入している.

3.5.2 脱酸素剤の調査およびヒドラジン代替保管の検討

脱酸素効果が有望な 24 種類について, 脱酸素効果の確認を行い 5 種類の物質が脱酸素性能に富み, N₂H₄代替薬剤としての可能性を見出した.そのうち, 使用実績があり, かつ, 有機酸を複製しにくい n-イソプロピルヒドロキシルアミン (IPHA)を最も適した薬剤として選定した.その結果を, *Table 3-6*に示す.

また,ボイラ運転時に IPHA を添加した場合,高温高圧条件であるため,熱分解を 受けることから,生成物について同定および定量を行った.その結果,主要生成物は, アセトンアソプロピルアミン,NH₃であったが,腐食因子となる物質として,わずか に酢酸が検出された.

一方,NH₃,第三リン酸ナトリウム(Na₃PO₄)には脱酸素効果は認められないが,pH をアルカリに保持することにより,保管剤として効果があることが,知られている. このため,N₂H₄に替わるボイラ給水薬剤としてNH₃,Na₃PO₄での保管を,<u>Table 3-7</u> に示す濃度でラボ^{*}試験を実施した.

3.5.3 ヒドラジン代替保管の試験方法

試験片は炭素鋼(STB410)を使用した.また,評価方法は,試験前・72時間・1週間・1ヶ月・3ヶ月における観察および重量変化ならびに水質分析 (pH・電気伝導率・薬剤濃度)を <u>Table 3-8</u>に示すとおり実施した.

3.5.4 ヒドラジン代替保管の試験結果

代表的な試験条件による写真を Fig. 3-3 に示す.

これらの結果から, N₂H₄ を使用できなくなった場合でも, 1 ヶ月以上の保管では 100mg/L 以上, 1 ヶ月未満では 50mg/L の NH₃濃度で防食可能であることが分った.

3.6 結言

3.6.1 排熱回収ボイラの水処理

排熱回収ボイラ(HRSG)の水処理としてヒドラジン(N₂H₄)を注入しない揮発性物質 処理[AVT(LO)]は、機器への腐食影響もなく実用化できることが分かったが、還元型 揮発性物質処理[AVT(R)]を上回る効果は見られなかった.⁶⁾これは、海水冷却をして いる日本においては、復水器の冷却効率が高いため、水・蒸気中に溶存酸素(DO)が ほとんど検出されないためと考えられる.これを実証するには、DO 濃度が 10µg/L 程 度のプラントまたは積極的に微量の酸素を注入し、その効果の有無を確認する必要 がある.すなわち、AVT(O)の真価を発揮するためには、復水器の真空調整弁を微開す ることにより、容易に達成することが可能であるが、真空度低下によるプラント効 率の悪化に対する対価 (FAC・スケーリングによる信頼度低下または経済損失)がな いと、導入のメリットが得られない.したがって、AVT(LO)は当面、N₂H₄の発がん性 への対応 (使用量の削減)を主たる目的として、実機適用が可能と判断される.

3.6.2 ヒドラジンを使用しない保管方法

将来ヒドラジン(N₂H₄)を使用できなくなった場合でも、1 ヶ月以上の保管では 100mg/L 以上、1 ヶ月未満では 50mg/L のアンモニア(NH₃)保管により、防食を図ることができる. 現行の高濃度 N₂H₄による保管の場合には、起動時に全ブローを必要とするため、起動時 間が長くなるという欠点があったが NH₃による保管は起動時間の短縮にも寄与すること が分かった.

参考文献

- "Law concerning the promotion of improved management and emission into the environment of specific chemical substances, etc." Law No. 86-0/(1999) is established by the Environment Agency of Japan.
- "The Act on Confirmation, etc. of Release Amounts of Specific Chemical Substances in the Environment and Promotion of Improvements to the Management Thereof etc." was established by the Ministry of International Trade and Industry, (1999)
- Itou, Y., *Technical Meeting of Cycle Chemistry in Power Plants*, (2010), the Electrochemical Society of Japan (Naha, Okinawa, Japan), 28th October, (2010)
- Miyajima, M., Yoshida, M., Tsubakizaki, S., and Takaku. H., Results and Future Prospects Concerning Water Treatments for HRSGs at CEPCO, *PowerPlant Chemistry*, 13 (9), (2011), pp.532-541
- 5) Asada, T., Suzuki, T., Yotsumoto, A., Isooka, T. and Fukushima, S., Proceedings of The Thermal and Nuclear Power Generation Convention, (2010), pp.47-54
- Dooley, R.B., Flow Accelerated Corrosion in Fossil and Combined Cycle/HRSG Plants, *PowerPlant Chemistry*, 10(2), (2008), pp.68-89

	р Н	EC	CC	DO	T-Fe
LP feed water pump outlet			0		
LP Economizer inlet	0	0		0	
IP Economizer inlet					
LP Drum water	0	0			
IP Drum water	0	0			
HP Drum water	0	0			

Table 3-1 Water quality analysis items

 \bigcirc : on-line monitoring, \square : off-line monitoring

Table 3-2 Results of Water quality test (T-Fe behavior monitoring)

(Unit:µg/L)

		Unit 3-7							
		Measuring Point Date	LP-Eco inlet	IP-Eco inlet	LP Drum water	IP Drum water	HP Drum water		
No.	Water Treatment ↓	Standard value \rightarrow (Reference value) \rightarrow	< 20	< 20	(< 500)	(< 160)	(< 50)		
(1)	AVT(R)	2007.06.05	< 3	< 3	105	27	<3		
		2007.06.12		A	VT(LO) Start				
2	AVT(LO)	2007.08.07	< 3	< 3	152	19	< 3		
3	AVT(LO)	2007.10.05	< 3	< 3	93	10	< 3		
4	AVT(LO)	2007.12.04	< 3	< 3	320	79	< 3		
5	AVT(LO)	2008.02.05	< 3	< 3	351	132	< 3		
6	AVT(LO)	2008.04.08	< 3	< 3	82	39	< 3		
		pH value at each point	↑ 9.4	45↓	↑ 10.3 ↓	↑ 10.2 ↓	1 9.6 ↓		
				Unit 4-4					
		Measuring Point Date	LP-Eco inlet	IP-Eco inlet	LP Drum water	IP Drum water	HP Drum water		
No.	Water Treatment ↓	Standard value \rightarrow (Reference value) \rightarrow	< 20	< 20	(< 500)	(< 160)	(< 50)		
(1)	AVT(R)	2007.07.24	< 3	4	67	7	< 3		
		2007.07.31	AVT(LO) Start						
2	AVT(LO)	2007.10.05	< 3	7	13	10	< 3		
3	AVT(LO)	2007.12.04	< 3	5	11	< 3	< 3		
4	AVT(LO)	2008.02.05	< 3	5	14	4	< 3		
5	AVT(LO)	2008.04.08	< 3	4	11	< 3	< 3		

Table 3-3 The comparison of the feed water quality caused by no hydrazine injectionand the pH adjustmentat the unit 4-5

Measurement Item	Unit	AVT(R) (pH9.4)	AVT(LO) (pH9.4)	AVT(LO) (pH9.6)	AVT(LO) (pH9.8)
DO	μg/L	1.7	1.7~1.8	1.5~1.6	1.8
Fe	μg/L	<2	<2	<2	<2
Conductivity	µS/cm	0.079	0.078~0.088	0.086	0.078



Figure 3-1 The aspects of each (LP, IP, and HP) drum by periodic inspection

Unit 3-7	AVT(R)	AVT(LO)
LP Drum	there is no indication of corros red color part increases in AVT	ion (pitting, cracking, etc.)
IP Drum	there is no indication of corros red color part increases in AVT	ion (pitting, cracking, etc.) (LO) operation
HP Drum	• there is no indication of corros • red color part decreases in AV	ion (pitting, cracking, etc.)
LP Economizer circulation pump	there is no indication of corros	sion (pitting, cracking, etc.)
IP feed pump	there is no indication of corrosic almost no difference finds in red	on (pitting, cracking, etc.)
HP feed pump	there is no indication of corrosio almost no difference finds in red	on (pitting, cracking, etc.) color part between two treatments

Figure 3-2 Aspects of equipment inspection before or after applying of AVT(LO) 82

Table 3-4 Percentage of magnetite in the iron oxide scale analyzed by XRD peak strength ratio[peak of magnetite $(2\theta=30^\circ)$ compared to that of hematite $(2\theta=33^\circ)$]

Unit Drum	LP	IP	HP
3-4 unit (AVT-R)	40	30	95<
3-6 unit (AVT-R)	55	40	100
3-7unit (AVT-LO)	40	30	60
4-4 unit (AVT-LO)	60	25	100

(unit: %)

Table 3-5 Lay-up procedure in K P/S

Hydrazino		Lay-up c	Lay-up condition of equipment			
Condition	Duration	concentration	Condensate water /Feed water		HRSG	
	72h below (vacuum keeping)	_	pH 9.5, de-oxidation (Ammonia)	Water q (Hot-Bank Ammonia	uality at shut-drum (ing shut down) transfer to vapor side	
Hot-Banking	72h below (vacuum breaking)	_	pH9.5,	by decreasing pressure. PH of Drum water keeps by sodium phosphate.		
shut down	more than 72h, less than a week (vacuum breaking)	_	(Ammonia)		The steam side of Drums, inside superheater and	
	more than a week (vacuum breaking)	50-200ppm	50-200 (Target 200ppm)		re-neater pipes are sealed by N ₂ gas (0.02~0.04 MPa).	
	72h below (vacuum keeping)	_	pH9.5, oxygen saturation (Ammonia) Blow-de periodi		v-down, dry out, iodic inspection	
quick cooling shut down	72h below (vacuum breaking)	20-50ppm	20-50 (Target 50ppm)) Dppm)	
	more than 72h (vacuum breaking)	50-200ppm	50-200 (Target 200ppm)		00ppm)	

Chemical Agent	de-oxygen	Carcinogenicity	PRTR	experience	others	evaluation
IPHA	0	_	_	0		0
L-Ascolic Acid	0	_	_	0	Calboxylic Acid	Δ
1,2,3-Trihydroxybenzene	0	_	_	1		Δ
Tannin	0	_		_		Δ
1,4-Dihydroxybenzene	0	Δ	Δ	0		×
Hydrazine	0	Δ	Δ	0	using Now	_

Table 3-6 Safety and law rule of the chemical material

Table 3-7 Type and concentration of corrosion inhibitor under lay-up condition (laboratory test)

	Corrosion	Inhibitor	DO	Temperature	Basis for test condition
Run 0	Ammonia Hvdrazine	1.5ppm 0.02ppm			Water quality of normal operation (concentration corresponding to pH:9.5)
Run 1		20ppm			
Run 2-1	Hydrazine	Hydrazine 200ppm			Experiences in Kawagoe thermal power plant
Run 2-2					
Run 3-1	100.000	Deem	Deser	Concentration corresponding to pH :	
Run 3-2	Ammonia	100ppm nia	saturated	temperature	10.5
Run 4	Sodium 40ppm	50ppm		Consideration of lower limit of concentration	
Run 5		20ppm			in Run 3
Run 6		5ppm			Upper limit of PO4 concentration in HP Drum water, Lower limit of PO4 concentration in IP Drum water
Run 7				Reference to Run 3 (Concentration corresponding to pH:10.5)	

Table 3-8 Evaluation	method
----------------------	--------

Evaluation method	Analysis Items	
Observation	Before test, 72hr,a week, a month, three months later	
Water analysis	pH, Electric conductivity, Ammonia, Hydrazine, Phosphate ion (Before and after test)	
Weight loss by corrosion	Before and after test	

		hydrazine = 200 mg/L	ammonia = 100 mg/L
Photographs	a month		
after the tests	three months		
Surface	a month		
after the tests	three months		

		ammonia = 1.5mg/L hydrazine = 0.02 mg/L	hydrazine = 20 mg/L	ammonia = 50 mg/L	
Photographs after the tests	a month				
Surface appearances after the tests	a month				

Figure 3-3 Surface appearances after the immersion corrosion tests

第4章 排熱回収ボイラへの酸化型揮発性物質処理法の開発

4.1 緒言

コンバインドサイクルプラント(CCP)の排熱回収ボイラ(HRSG)における水処理に起 因する問題として世界中で議論されている流れ加速型腐食(FAC)について,HRSG で最 も使用頻度の高い鋼材(炭素鋼:STB410)と,比較のためCrが添加されている鋼材(低 合金鋼:STBA24)を用いて,水素イオン濃度(pH)・溶存酸素(DO)などパラメータとし た隙間噴流試験法による基礎研究を実施した.その結果,DO 濃度の増加はpHの上昇と 同様なFAC抑制効果があることを確認した.¹⁾そこで,FAC による配管減肉対策および スケーリング障害防止にも効果のある酸化型揮発性物質処理法[AVT(O)]を適用するに あたり,設備影響・設備改造・運用指針等について設計検討を実施した.DO 濃度がHRSG 構成材料の腐食・スケーリングに与える影響について得られた試験結果等に基づき,給 水・HRSG 水の水質基準を設定するとともに,設備への影響および酸素供給設備費の削 減について検討した.²⁾

4.2 排熱回収ボイラにける酸化型揮発性物質処理法の開発のコンセプト

日本では、海水冷却を採用している等の理由で復水器の器内圧が低いため、ヒドラジ ン(N₂H₄)の注入を停止しても溶存酸素(DO)等の水質はほとんど変化しない.単に発がん 性のある N₂H₄を使用しないというコンセプトではなく、コンバインドサイクルプラン ト(CCP)で発生している FAC やスケーリングの問題を解決するために、積極的に微量の 酸素を注入する AVT(O)が有効と考えた.隙間噴流法を用いたラボ試験では、DO の上昇 とともに炭素鋼(STB24)の重量減少量が抑制され、その最小は DO が 100µg/L の時に DO<5µg/L の場合の約 6 割となった.³⁾ また、先の報告で、FAC とスケーリング抑制の ために DO5µg/L 下限とし、排熱回収ボイラ(HRSG)水の純度(ドラムでの不純物の濃縮) およびクロムメッキ・ステライト等への影響を勘案して DO 20µg/L を上限とした AVT(O) の適用が有望であることを提言した.

4.3 排熱回収ボイラにおける試験方法および試験結果

4.3.1 隙間噴流試験装置の製作

FAC に及ぼす pH・DO・材料の種類等の影響評価のために隙間噴流試験法を用いた. $^{4\sim5)}$ 現在,この試験法は ISO TC 156/WG14 において材料と合金の腐食 ISO/DTR 16203(流体の腐食・浸食試験方法の選択に対するガイドライン)の有力候補となっている.

隙間噴流試験装置の構成を <u>Fig. 4-1</u>に, その写真を <u>Fig. 4-2</u>, 試験法の概念図を <u>Fig.</u> <u>4-3</u>に示す.

4.3.2 試験装置の構成と測定原理

製作した隙間噴流法試験装置では、直径 16mm のディスク状の試験片が、0.4mm の隙間を隔てて孔径 1.6mm のノズルの対面に静置する.ノズルから試験水を試験片 に向けて流す場合(順流)および逆方向に水を流す場合(逆流)の試験が同時に実施 できる.まず、順流ではノズルから出た試験水が試験片表面を放射状に流れ、周辺に なるにつれ流れ断面積が増加するため、流れが急激に減速して激しい乱れが生じる. このため順流では、オリフィス下流で発生する流れの激しい乱れによる腐食影響の評 価に適しているとされている.一方、逆流では流量が約 500mL/min(4.1 m/s)以上の大 流量の場合、ノズル直下に固定渦が発生するため、エロージョン・コロージョンの代 表格である馬蹄形腐食を評価できるとされている.⁶

4.3.3 試験条件

試験片には直径 16mm,厚さ 4mm のディスク状の STB410 および STBA24 をエミ リー400番により研磨して使用した.*Table 4-1*に各材料の化学組成を示す.水処理条件 は,揮発性物質処理法[AVT(R)]および酸素処理法(OT)のボイラ給水の pH として 9.0 および 9.5 を採用した.今回,DO による影響を系統的に評価するため,5µg/L 未満か ら 100µg/L の範囲で 5条件を設定した.また,近年 FAC 対策として高 pH 処理が採用 されていることから,⁷⁾ pH9.8 の AVT(R)による試験も行った.試験時間は,松村らの 研究において 20 時間を経過したところで質量損失速度がほぼ一定となったという報 告を参考に,安全率を加味して 40 時間とした.⁸⁾試験水温は,FAC の最も影響を受 けやすいとされている 150℃とし,試験水のノズル流速は,逆流で固定渦による腐食 を評価するために 5m/s とした. また,実機で OT を採用(酸素の注入を開始)する 場合に,AVT により初期皮膜を形成させていることから,AVT(R)および AVT(O)の前 処理を 240 時間施した試験片についても実験を行った. 前処理後の試験条件(水質) については,発がん性の疑いのある N₂H₄ を使用しない OT (pH9.0, DO 100µg/L)およ び AVT(O) (pH9.5, DO 10µg/L)とした. 試験片の前処理および水処理(水質条件)を <u>Table</u> <u>4-2</u> に示す. 評価方法としては,試験前後の重量変化(精密天秤)および表面粗さな らびにX線回折とした.

4.3.4 試験結果と考察

4.3.4.1 鋼材表面の外観

試験後の鋼材表面の外観を <u>Fig. 4-4</u>に示す. 順流の場合は中央にドーナツ状の減肉 が見られ,逆流では中央のみに減肉が観察された. 順流では流れの激しい乱れによる 腐食が生じることから,オリフィス下流で発生する流れの激しい乱れによる腐食を再 現していると考える. 一方逆流では,ノズル直下に固定渦による腐食が生じることか ら,馬蹄形腐食を再現していると考える.

4.3.4.2 水素イオン濃度の影響

DO<5 μ g/L における STB410 と STBA24 の重量減少に及ぼす pH の影響を *Fig. 4-5* に示す. STB410 および STBA24 のいずれも, pH の上昇とともに重量減少の抑制が確 認された. STB410 では pH を 9.0 から 9.8 まで上げると重量減少量が約 60%にまで抑 制された. これは水中の水酸化物イオンの濃度が上昇し,鉄の溶出量が減少するため と考えられる. この結果は,三菱重工業が開発した High pH – AVT の回転円盤法におけ る pH による効果 (pH と FAC との関係:ラボ試験結果として「炭素鋼の減肉速度は pH の上昇と共に減少し, pH が 9.5 以上では急激に減少する傾向が得られた.」 9 と一 致した. また, STBA24 では pH を 9.0 から 9.5 まで上げると重量減少量が約 50%にま で抑制された. さらに, STBA24 は STB410 に比べて試験片の重量減少が 32~20%に, 腐食深さは最大 10%以下にまで減少した. これは,STBA24 の表面に形成された Cr の皮膜が FAC の進行を抑制するためと考えられる.

4.3.4.3 溶存酸素の影響

pH9.0 における STB410 の DO と重量減少量との相関を Fig. 4-6 に示す. DO の上昇

88

とともに重量減少量が抑制され,その最小は DO が 100µg/L の時,その量は DO<5µg/L の場合の約 6 割となった.したがって, pH9.0 において DO<5µg/L から酸素を添加し 100µg/L へ上昇させることは, *Fig. 4-9*から pH9.0 から 9.8 まで pH を上昇させること と同等な効果(重量減少量を約 60%に抑制)が得られることが分かった.

4.3.4.4 試験方法の評価

*Fig. 4-7*は順流, *Fig. 4-8*は逆流条件における pH9.0, DO<5µg/L の STB410 表面腐 食深さの変化を,表面粗さ計により試験片の直径方向について測定した結果である. 順流の場合は試験片中央から約 2mm の離れたところに最大局部腐食が観察された. 松村らは本研究と同様の試験装置を用いて鋼材の腐食について検討してきており,こ の結果は水流の乱れの影響による FAC と考えられる.¹⁰⁾ *Fig. 4-9*の DO<5µg/L 時に最 大侵食深さは 6.5µm であり, *Fig. 4-10*の DO100µg/L の 2.8µm の約 2.3 倍となった. FAC の進行は Fe₃O₄の溶解により進行すると考えられているため,この試験条件下では酸 素によって α-Fe₂O₃の微粒子が形成されることから, FAC が抑制されたものと考えら れる.

Fig. 4-6 において、順流・逆流とも、DO 20µg/L に重量減少量(腐食深さも同様) が最大となっている. X 線回折による解析を試みたが、研磨試験片を用いた隙間噴流 試験後の試験時間が 40 時間と短いため、酸化物の回折強度が弱く困難であった (Fe₃O₄ 以外には、α-Fe₂O₃ が極わずかではあるが検出).この結果は、隙間噴流法の 流速が早い (5.0m/s) ために部分的に酸化皮膜が破壊されるエロージョンの作用が強 すぎたことが一因と考えられる.この隙間噴流法では、DO 濃度 20µg/L における減肉 速度は、順流が 12.2µm、逆流が 19.9µm であった。一方、広田氏らは DO10 から 35µg/L へ変化する間に減肉速度がほぼ直線的に減少することを報告しているが、隙間噴流試 験 法に比べて流速が 0,18mm/s と 3 万分の 1 以下で,減肉速度も DO20µg/L(pH9.0,150℃)の場合に 0.03mm/年[2.7~4.4mm/年;腐食速度(mm/年)=侵食 深さ(mm)/40(h)試験時間)×24(h/日)×365(日/年)で算出]と試験期間は要したが、腐食速 度は 90~150 分の 1 以下であり、FAC (母材を保護可能な不動態皮膜を介した界面化 学反応)領域での実機に近いデータが得られたものと考える.¹¹⁾また、日本原子力発 電でも、5µg/L 以上の酸素注入の実績のある敦賀原子力 2 号機において、微量酸素注 入により給水中の鉄濃度の減少および配管減肉が進行しないことを確認しているこ とを報告している.¹²⁾なお, DO50~100µg/L の場合には, エロージョン・コロージ ョンによる酸化皮膜の破壊を補修するために必要かつ十分な酸素が供給されている ために腐食が抑制されるとも考えられる.

4.3.4.5 前処理の影響

次に、試験片の前処理を AVT(R)および AVT(O)とした場合の重量減少量を *Fig. 4-11* に示す. すべての試験条件で、AVT(O)前処理が AVT(R)の場合よりも重量減少量が抑 制される結果となった. 腐食深さについても、AVT(R)および AVT(O)条件で、それぞ れ、9.5µm および 4.0µm となり、AVT(O)前処理による侵食深さは AVT(R)の場合に比 べて 42%に減少した. *Fig. 4-12*に AVT(R)および AVT(O)前処理を施した試験片の X線 回折の結果を示す. AVT(R)前処理の試験片が Fe₃O₄ 単相であったのに対し、AVT(O) 前処理では α -Fe₂O₃相が Fe₃O₄相よりも優勢であり、研磨試験片の場合と異なり、強 度も強くシャープであった. この回折パターンは前処理後に実施する隙間噴流試験前 後においてほとんど変化が見られなかった. これまで経験した OT とは異なり、10µg/L 程度の DO の共存でも、固液界面にヘマタイト皮膜が形成されるため FAC が抑制さ れると考えられる. FAC が Fe₃O₄ が α -Fe₂O₃ へ酸化されないため、AVT(R)前処理では重量 減少および腐食深さを大きくしたと考えられる.

4.4 排熱回収ボイラにおける酸素注入設備仕様の分類

4.4.1 酸素ボンベ法

中部電力のすべての貫流ボイラで採用され、日本の 60%以上で採用されている. 酸素ガスは、高圧酸素ボンベから減圧弁を介し自動調節弁により注入される.

4.4.2 圧力変動吸着法

酸素ガスは, 圧力変動吸着 (PSA; Pressure Swing Adsorption oxygen outbreak) 法に より, 空気中の酸素と窒素を分離後取り出される.

①圧縮器によるシステムへの直接の注入

②エジェクター・ポンプで酸素ガス水を注入

の2種類の酸素注入方法がある.酸素供給設備としては酸素ボンベに比べ高額となるが,高圧ガス取締法の適用を受けないことから,日本の火力発電所での採用割合は,前者がおよそ10%,後者が20%程度となっている.

4.4.3 計装空気の直接注入法

既存の計装空気を直接低圧給水ポンプの入口に注入する方法であり,設備が簡素で,設備費が他の方法よりも安価である等のメリットがある.ただし,空気中の 二酸化炭素による影響を防止するため,フィルター設置等の脱炭酸処理を考慮す る必要がある.

4.5 排熱回収ボイラにおける酸素注入設備仕様の検討

フィジビリティスタディ(FS)を、4.4.1 酸素ボンベ法と 4.4.3 計装空気の直接注入法 とで実施した. *Table 4-3* に酸素ボンベ法と計装空気注入法の比較を、*Fig. 4-13* に計装空 気注入設備の図面を示す. 川越火力 3・4 号系列の FS の結果、電気配線と計測器のコス トを除き、制御系の費用を含めて、後者のコストが前者の 4 分の 1 となった.

4.6 排熱回収ボイラにおける酸化型揮発性物質処理法の運用指針

中部電力を含む国内外のプラントに適用された実際の水質のパラメータの変化を <u>Table 4-4</u>に示す. No.2 は日本の HRSG[給水は AVT(R), HRSG 水はコングルーエントリ ン酸塩処理(CPT)]で幅広く適用されている. No.3 の場合, N2H4 無注入であるが, No.2 と同じ状況になる. 日本では, 近年, N2H4 が「変異原生を引き起こす発がん性化学物質」 であることが示されたため, 中部電力を皮切りに, 電力会社で AVT(LO)が推進され た. No.8 では, 微量の酸素が低圧給水ポンプ出口に注入される. 5~20µg/L の DO 濃度の 場合を AVT(O)として扱うが, 現時点においては実機への適用実績はない.

各処理法に要求されるボイラ給水の純度の比較を <u>Fig. 4-14</u>に、AVT(LO)と AVT(O)の 水質基準の比較を <u>Table 4-5</u>に示す.

DO 濃度の増加により給水の酸電気伝導率は、0.3 から 0.2µS/cm に低下させている.

4.7 排熱回収ボイラにおける微量酸素による機器材質への影響評価と対策

DO 濃度が 7µg/L 以下では、当社の現状仕様で問題は発生していないが、7~20µg/L においても、起動時水質基準が 80µg/L 以下であることから、短期では現状仕様で問題 ないと考えられる.また、長期的な系統材料への影響とその対策は、AVT(O)長期試験後 に詳細検討することで対応可能と考える.

一方,当社の貫流ボイラへの酸素処理法適用で得られた知見から,DO 濃度が 20~ 200µg/L の場合には,*Table 4-6*の対策が必要と考える.

4.8 排熱回収ボイラにおける流れ加速腐食に関わる点検部位の検討

AVT(O)の適用にあたり, CCP の HRSG において, FAC が発生しやすい流体温度域 (110℃~150℃)近傍の設備に加え,他プラントの不適合発生部位を参考に次の点検部 位を選定した.

①低圧節炭器入口管寄せ管台(60℃)

②低圧節炭器上部中間管寄せ管台(145℃)

③低圧節炭器下部最終管寄せ管台(145℃)

- ④高圧一次節炭器入口管寄せ管台(143℃)
- ⑤高圧一次節炭器下部中間管寄せ管台(230℃)
- ⑥高圧一次節炭器出口管寄せ管台(230℃)

⑦低圧蒸発器入口管寄せ管台(147.2℃)

また,配管では,流体温度 110℃以上の次の部位について,点検(肉厚計測)をする こととした.

*配管(オリフィス・フローノズル下流,給水流量調節弁・逆止弁下流, エルボ下流,Tピース下流,レジューサ下流)

*継手本体 (エルボ, レジューサ, Tピース)

4.9 結言

中部電力の排熱回収ボイラ(HRSG)の水処理は, *Table 4-6*に示すとおり,貫流型および低圧(LP)の一部で揮発性物質処理法[AVT(R)]を採用している以外はリン酸塩処理 {PT[コングルーエント処理(CPT)を含む]を採用している.LPについてはアンモニアの気 液分配率か水素イオン濃度(pH)の保持に懸念等があるため,流れ加速型腐食(FAC)抑制 の観点から,酸化型揮発性物質処理法[AVT(O)]の適用について検討することとした.ま た,現時点での計画はないものの,AVT(O)はマグネタイトのスケーリング防止のみな らず,高圧(HP)におけるハイドアウト・アルカリ腐食・酸性リン酸塩腐食等のリン酸ナ トリウムに起因する問題に対しても根本的に対策が可能なため,HRSG へ積極的に微量 (5~20µg/L)の酸素を注入する水処理 AVT(O)を開発した.

川越火力 3・4 号系列等の給水処理に適用中のヒドラジン(N₂H₄)無注入揮発性物質処 理法[AVT(LO)]は,低溶存酸素(DO)濃度(5µg/L 未満)により特徴づけられる.さらに, FAC およびスケーリング等の障害を抑制するには,給水を AVT(O)(DO:5–20µg/L)とす るのが効果的と考える.また,ボイラ水にも AVT(O)(ケースによっては OT)を適用すれば, HRSG(特に高圧系統)のハイドアウト現象やアルカリ腐食に関連した問題を解決する 手法としても有効となると考える.

AVT(O)適用の際,酸素の供給を必要とするが,注入源として酸素処理法(OT)で主流の酸素ボンベに代わり計装空気を用いれば,設備費が4分の1に低減できることを明らかにした.

AVT(O)の有効性を明らかにするとともに運用条件の資とするため、 HRSG で使用頻度の 高いボイラチューブ用炭素鋼(STB410)と低合金鋼(STBA24)への FAC に及ぼす pH・DO などの影響を隙間噴流試験法により評価した. 研磨試験片の場合, DO および pH を上昇 させると, 重量減少・侵食深さが低減した. また, pH9.0 における DO<5 μ g/L から 100 μ g/L への上昇は, DO<5 μ g/L における pH9.0 から 9.8 までの上昇に相当する結果(重量減少 量を約 60%に抑制)となった.さらに, DO<5 μ g/L では, STBA24 の重量減少は STB410 の 5 分の 1 以下に低減した.また, AVT(R)に使用する N₂H₄ は FAC の要因とまではいえ ないが, N₂H₄ 無注入の AVT には FAC 抑制効果があり, さらに 10 μ g/L 程度の酸素が共 存すると AVT(R)よりも FAC 抑制効果が 2 倍程度高まることが明らかとなった.

参考文献

- 1) M. Miyajima, M. Yoshida, K. Marugame, and H.Takaku, *Power Plant Chemistry*, 14, (2012), pp.410-417
- Miyajima, M., Ito, Y., Yamamoto, H., Tsubakizaki, S., Kawai, N., Takaku, H., "Evaluation of the Applicability of AVT (O) Feedwater Treatment to Cycles with HRSGs", *PowerPlant Chemistry*, 14(3), (2012), pp.192
- 3) 宮島正道, 吉田正樹, 丸亀和雄, 髙久啓, 腐食防食学会,(2013), 春季大会
- 4) 大國聡巳, 矢吹彰広, 松村昌信, 丸亀和雄, 材料と環境, 50 (8), (2001), pp. 386
- 5) 村上盛紀, 杉田和彦, 矢吹彰広, 松村昌信, 材料と環境, 52, (2003), pp.155-159
- 6) 松村昌信, 磯本良則, 矢吹彰広, 流れがもたらす劣化現象エロージョン-コロージョン入門, 日本工業出版発行, (2005)
- 7) Suzuki, K., Yamamoto, T., Maekawa, M., Hishida, J., Kuwano, S., Takanishi, K., "The Application of High AVT(O) in Gas Turbine Combined Cycle Plants", *PowerPlant Chemistry*, 14(5), (2012), pp.288
- 8) 立花晋也, 矢吹彰広, 松村昌信, 丸亀和雄, 材料と環境, 49(7), (2006), pp.431-436
- 9) 内田佳孝,水沼孝之,坂本康典,西太一,椿崎仙市,武井康博,火力原子力発電, 39(6),(2012), pp.56-64
- 10) Matsumura, M., Oka, Y., Okumoto, S., and Furuya, H., ASTM STP866, (1985), pp.358
- 11) 広田守, 三島信義, 福原広嗣, 下野展雄, 火力原子力発電, 62(7), (2011), pp.29-36
- 12) 五百旗頭弘之, 電気評論, Jan. (2009), pp.284-301



Fig. 4-1 Outline of Jet-In-Slit testing apparatus for FAC.



Fig. 4-2 The photograph of Jet-In-Slit testing apparatus for FAC



Fig. 4-3 Test sections and FAC damage of specimens.



Fig. 4-4 Specimen surfaces after a 40 hr FAC test at pH 9.0 and DO $\doteq 0 \ \mu g \cdot kg^{-1}$ *at 150 °C.*

 Table 4-1 Specimens Material and Composition(Mass %)

Material	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Мо
Carbon Steel STB410 (same as SA 178C)	< 0.32	< 0.35	0.30 ~0.80	< 0.035	< 0.035	-	-
Low Alloy Steel STBA24 (same as SA 213 T22)	< 0.15	< 0.50	0.30 ~0.60	< 0.030	< 0.030	1.90 ~2.60	0.87 ~1.13

Table 4-2 The testing condition of specimens pretreatment and water treatment.

			Material / pH					
Pre-treatment	Water Treatment	DO [µg∙kg⁻¹]	Carbon Steel STB410 (SA178C)			Low Alloy Steel STBA24 (SA213 T22)		
			pH 9.0	pH 9.5	pH 9.8	pH 9.0	pH 9.5	
	AVT(R)	≒ 0	0	0	0	0	0	
	AVT(O)	10	0	0				
Non treatment		20	0	0				
	ОТ	50	0	0				
		100	0					
AVT(R) treatment	AVT(O)	10		0				
240 hr, pH 9.5, 150 °C	ОТ	100	0					
AVT(O) treatment	AVT(O)	10		0				
240 hr, pH 9.5, 150 °C	ОТ	100	0					
Pre-film treatment	AVT(O)	10		0				
24 hr, pH 12.0, 150 °C	ОТ	100	0					

(Owere conducted)



Figure 4-5 Effect of pH on the mass loss for carbon steel and low alloy steel specimens. Temperature, 150 $^{\circ}C$; duration of test, 40hr.



Figure 4-6 Effect of DO on the mass loss for carbon steel specimens. Temperature, 150 $^{\circ}C$; duration of test, 40hr.



Figure 4-7 Cross section of the carbon steel specimen after 40 hr FAC test at 150 $^{\circ}C$. (Ordinary flow, pH9.0, DO $\doteq 0 \ \mu g \cdot kg^{-1}$)



Figure 4-8 Cross section of the carbon steel specimen after 40 hr FAC test at 150 °C. (Reverse flow, pH9.0, DO $\doteq 0 \ \mu g \cdot kg^{-1}$)



Figure 4-9 Cross section of the carbon steel specimen after 40 hr FAC test at 150 $^{\circ}C$. (Ordinary flow, pH9.0, DO = 100 μ g·kg⁻¹)



Figure 4-10 Cross section of the carbon steel specimen after 40 hr FAC test at 150 $^{\circ}C$. (Reverse flow, pH9.0, DO = 100 µg ·kg⁻¹)



Figure 4-11 Effect of pre-treatment, AVT(R), AVT(O) and Pre-film, on the mass loss for carbon steel specimens. Temperature, 150 $^{\circ}C$; duration of test, 40hr.



Figure 4-12 X-Ray diffraction pattern of the specimens operated with AVT(O) at 150 °C and 240 hr

Table 4-3 Comparison between oxygen cylinder method and instrumentation air infusion method

No	項目	oxygen cylinder method	instrumentation air infusion method		
1	Facilities constitution	An oxygen gas cylinder rack a pressure adjustment rack flow quantity adjustment rack	flow quantity adjustment rack		
2	and supplier	oxygen cylinder	instrumentation air		
3	reducing valve	use	nonuse		
4	flow control	auto control	manual		
5	injection point	low pressure feedwater pump outlet	low pressure feedwater pump inlet		

Table 4-4 Water treatment selection and water quality

No.	Water treatment		Water quality (Feed water)		Note
	Feed water	Boiler water	pН	DO	
1	AVT(R)	AVT(R)	9.3-9.6	<7(0-2)	Overseas power plant
2	AVT(R)	PT	9.3-9.6	<7(0-2)	A lot of results in Japan
3	AVT(O)L	PT	9.3-9.6	<7(0-2)	permanent introduction begins in CEPCO
4	AVT(R)	PT(L)	9.3-9.6	<7(0-2)	permanent introduction begins in D-electric company
5	AVT(O)L	PT(L)	9.3-9.6	<7(0-2)	Proving Tests in D-electric company
6	High-AVT(R)	High-AVT(R)	>9.8	<7(0-2)	Overseas power plant
7	High-AVT(O)L	High-AVT(O)L	>9.8	<7(0-2)	permanent introduction begins in B-electric company
8	AVT(O)H	AVT(O)H	9.3-9.6	<20	research target



Figure 4-13 Example of additional equipment for oxygen injection 102


Figure 4-14 Taxonomy of the boiler water processing method(image)

Measuring point		Measuring items	unit	Water quality	
				AVT(LO)	AVT(O)
Feed water	LP feed water pump outlet	Electric conductivity* ¹	µS/cm	0.3	0.2
		DO	mg/L	0.007	0.005-0.0020
	LP Economizer inlet	рН	_	9.3-9.5	←
		Electric conductivity ^{*2}	µS/cm	5.5-8.5	←
		T-Fe	mg/L	0.020	0.010
steam	LP steam	Electric conductivity*1	µS/cm	0.3	0.2
		SiO ₂	mg/L	0.02	←
	IP steam	Electric conductivity* ¹	µS/cm	0.3	0.2
		SiO ₂	mg/L	0.02	←
	HP steam	Electric conductivity ^{*1}	µS/cm	0.3	0.2
		SiO ₂	mg/L	0.02	←

Table 4-5 Water treatment selection and water quality

*1 :after cation exchange, *2 :specific

oquinmont	Actual condition	DO (µg/L)			
equipment		< 7	7-20	20-200	operation
HP feed pump	Cr plating			Ceramic sealing of minute crack	impeller balance sleeve
IP feed pump	Cr plating			Ceramic sealing of minute crack	impeller balance sleeve
Economizer circulation pump	Tungsten Carbide	actual	measures unnecessary	Silicon Carbide	mechanical seal
HP drum level Reducing valve	P drum level Stellite			ULTIMET (Ni 9%, Mo 5%,Co base)	differential pressure 3.71(9.58)MPa
IP drum level Reducing valve	Stellite				differential pressure 0.62(2.79)MPa
LP drum level Reducing valve	Stellite				differential pressure 0.14(0.36)MPa

Table 4-6 Changes from actual water quality

第5章 総括と今後の課題

本章では、現状の火力発電プラントの主流である貫流ボイラおよび排熱回収ボイラ (HRSG)を構成する鋼材の腐食への対策として、新たなボイラ給水処理を開発・実用化し た成果を総括し、次いで火力発電プラント給水・ボイラ水処理の今後の課題を述べる.

5.1 本研究の成果

火力発電プラントでは、従来は、給水・ボイラ水中の溶存酸素(DO)が鋼材を腐食する 要因となるため、脱酸素剤としてヒドラジン(N₂H₄)を添加し、極力 DO を除去する水処 理{揮発性物質処理法[AVT(R)]}が適用されてきた.

貫流ボイラにおける従来の徹底的な DO の除去とは反対に, 20~200μg/L の微量の酸素を注入して,低合金鋼等の鋼材の表面にヘマタイト(Fe₂O₃)の平滑かつ緻密な不動態皮膜を形成する酸素処理法(OT)を開発し実用化に成功した.

また, HRSG では, 復水器等の機械的脱気により, DO はほとんど除去できているため, マグネタイト(Fe₃O₄)の不動態皮膜を鋼材の表面に形成して腐食を抑制できると考え, 環 境・安全衛生に配慮した N₂H₄を使用しない揮発性物質処理法[AVT(LO)]および停止・保 管方法の開発し実用化に成功した.

さらに、HRSG の給水・ボイラ水に N₂H₄を無注入とするだけでなく、5~20μg/L の微 量の酸素を注入して、鋼材の表面に Fe₂O₃の平滑かつ緻密な不動態皮膜を形成すること により、低圧系統における流れ加速型腐食(FAC)と高圧系統におけるスケーリングとア ルカリ腐食を抑制する酸化型揮発性物質処理法[AVT(O)]を開発した.

5.1.1 貫流型ボイラへの酸素処理給水法の開発・実用化

貫流ボイラの発電効率の向上を目指した蒸気条件の高圧化・変圧運転の採用(超臨 界圧変圧貫流ボイラ)のため、スケール付着に起因するボイラ差圧の上昇等の問題が 顕在化した.この問題を解決するため、他に先駆けて OT の基礎研究に取り組んだ.平 成2年から知多第二火力発電所1号機において、酸素処理の実用化研究を実施した. その結果、ボイラ差圧上昇の抑制・ボイラ給水ポンプ(BFP)動力の低減・ボイラ化学 洗浄間隔の延伸等良好な成果が得られるとともに、鋼材への腐食・浸食に対する影響 も特に問題が認められないことから、実機への適用が可能と判断された.このような 良好な結果を踏まえ,知多第二火力1号機を皮切りに,14基・10,400MW に OT を導入した.

また,将来的なOTのボイラ判定基準の要素としてスケールの熱伝達率は,[AVT(R)] の1.2Kcal/mh℃(1.4 W/(m・K))~1.8Kcal/mh℃(2.1 W/(m・K))と比較して, 1.4W/(m・ K)(1.2 Kcal/mh℃)~1.6 W/(m・K)(1.3 Kcal/mh℃)の範囲内であることから,安全率を 含めても,化学洗浄判定基準は40mg/cm²とAVT(R)と同等と結論付けた.

さらに、知多第二火力発電所1号機は、OT適用プラントとして当社で初めて化学 洗浄を実施した結果、従来と同様の洗浄薬品であるクエン酸(1.5%)とグリコール 酸(1.5%)により、スケールは完全に除去でき、過剰な洗浄による腐食はなかった. しかし、酸洗浄工程は[AVT(R)]と比べ長時間を要するという新たな知見が得られた.

5.1.2 排熱回収ボイラへの環境・安全衛生に配慮した水処理法および保管方法の開発

日本のコンバインドサイクルプラント(CCP)の HRSG では、復水器の性能が良いた め、N₂H₄の注入を停止しても、還元型揮発性物質処理[AVT(R)]法の水質基準を満足 できる.N₂H₄の発がん性に対する懸念と規制強化により,N₂H₄を使用しない水処理を 目指し、川越火力 3・4 号系列において、N₂H₄の注入を停止し、アンモニア(NH₃)で pH 調整する N₂H₄無注入揮発性物質処理法[AVT(LO)]の実証試験を日本で初めて実施 した.その結果、溶存酸素・全鉄などの水質は、AVT(R)でも AVT(LO)でも差はなく、 また、機器の点検結果においても異常は見られなかった.これらの良好な結果を踏ま え、4 系列(24 基/650 万キロワット)に AVT(LO)の水平展開を進めている.また、コ ンベンショナルボイラ(CB)と同様に HRSG でも停止・保管時は、N₂H₄満水保管を実 施していたが、脱 N₂H₄を目指し、ラボ試験を実施した.その結果、1ヶ月以上の保管 では NH₃濃度が 100mg/L、1ヶ月未満では 50mg/L 以上であれば防食可能であること が分った.

5.1.3 排熱回収ボイラへの酸化型揮発性物質処理法の開発

ボイラチューブ用炭素鋼(STB410)と低合金鋼(STBA24)について, FAC に及ぼす pH, DO 等の影響を隙間噴流試験法によって評価した. STB410 の場合, DO は pH と同様 に, その値の上昇とともに重量減少量が抑制されることを明らかにした. また, pH9.0 における DO<5µg/L から 100µg/L への上昇は, DO<5µg/L における pH9.0 から 9.8 ま での上昇に相当する結果(重量減少量を約 60%に抑制)となった.

HRSG における水処理に起因する問題として世界中で議論されている FAC への対応として, HRSG に積極的に微量(5~20µg/L)の酸素を注入する酸化型揮発性物質

処理[AVT(O)]を開発するとともに,酸素供給をボンベからではなく計装空気から行うことにより,設備改造費用を4分の1程度まで削減できる見通しを得た.これにより,ガスタービンコンバインドサイクル(GTCC)のHRSG毎の蒸気条件・運用課題等に即した水処理の選定が可能となり,FAC,スケーリングおよびアルカリ腐食が懸念されるHRSGには給水・ボイラ水ともAVT(O)の適用が可能となった.

5.2 今後の課題

5.2.1 貫流ボイラ

知多第二火力1号機に1990年に適用した酸素処理法(OT)は、2012年7月時点において、 11電力会社の53ユニットに適用されている.

近年,他電力においてパウダー状スケールに起因するボイラ蒸発管の噴破という重 大事故が散見されている.

最も OT 経験の長い知多第二火力1号機において,連続運転時間の増加に伴い,ト ラブルには発展していないが,ボイラ蒸発管のメタル温度が上昇するというパウダー 状スケールに起因すると思われる現象を経験した.このため,パウダー状スケールの 生成メカニズムと対策について,研究を継続することにより,信頼性の維持・向上に 努めて行きたい.

5.2.2 排熱回収ボイラ

一方,現状,HRSGに適用しているのは,AVT(LO)のみであるが,新名古屋火力7 号系列は,復水器出口の DO が 5~10µg/L と他の HRSG に比べ高いというプラント特 性がある.このため,酸素注入設備を設置することなしに酸化型揮発性物質処理の実 用化が可能であるため,AVT(O)の最適水処理の実用化研究を推進していきたいと考 える. 本論文を取り纏める機会をお与えいただくとともに,論文の作成にあたって,終始 懇切丁寧なご指導とご鞭撻を賜った大同大学工学部の德納一成教授に心から敬意と 感謝を申し上げます.

そして,この本論文を完成するにあたり,大同大学工学部機械工学科の井上孝司教授(副学長),蔦森秀夫教授,町屋修太郎准教授および名古屋大学大学院工学研究科

(マテリアル理工学専攻)の松永克志教授に,懇切丁寧な査読と適切な御指導を賜り, 深甚の御礼を申し上げます.

本研究の遂行にあたって,ボイラ給水処理に関する国内外第一線での課題解決およ び研究開発に対する導きはもとより,一貫して研究者として育ててくださった,元信 州大学教授(電力中央研究所出身)の高久啓氏に心から感謝申し上げます.

また,社外の共同研究者である三菱日立パワーシステムズ株式会社の椿崎仙市氏, 内外化学製株式会社の吉田正樹氏および元日機装株式会社の石原俊明氏,ならびに株 式会社中部プラントサービスの藤原和弘氏をはじめとした関係の皆様には,本研究の 立案と遂行に際して,種々の有益な御教授を頂きました.ここに拝謝致します.

さらに,山岸充洋氏,松原雅人氏,深田久志氏,大島敏弘氏,山本浩明氏,西野泰 洋氏,伊藤嘉章氏,田中好久氏,伊藤康彦氏,大澤勇氏,松井久和氏ら,社内関係者 にも深く謝意を表します.

本研究は,筆者が中部電力株式会社に在籍中に実施したもので,終始暖かなご支援 を賜りました田中三男氏(元常務取締役),小野田聡氏(元専務執行役員)をはじめ とした火力部門の歴代の幹部に対し,深く感謝の意を表します.研究成果の論文投稿 に際しては,本店火力部技術グループの石井和哉氏をはじめとした歴代のグループ長 および笠井啓輔氏をはじめとした火力センター発電部環境化学課の歴代の課長から も,格別のご配慮を頂きました.ここに拝謝致します.

最後に私の思いを理解し,励ましつつ協力してくれた妻 多美子,おだやかに見守 ってくれた父母 鈔治,律子,挫けそうになったとき元気の源を与えてくれた息子たち 拓也,和也,一基,大貴に感謝します.

平成 27 年 12 月

108

論文目録

	公表内容	発表論文名 · 著書名
公表(予定)年月日	全文·要約	(著書名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)) (以上の各項目が記載されていれば、項目の順序を入れ替えても可)
平成 6年 9月	全文	若原孝夫, <u>宮島正道</u> ,加藤敏夫,民部敏介,大河原浩,「知 多第二火力発電所1号機における酸素処理法の適用研究[最 終報告]」, <i>火力原子力発電</i> ,Vol. 45, (1994), pp. 1008-1019
平成15年 5月	全文	<u>M. Miyajima</u> , Y. Nishio, M. Hirano, and S. Itaba, "Evaluation of the Oxygenated Feedwater Treatment at Chubu Electric Power's Plants", <i>Power Plant Chemistry</i> , 5, (2003), pp. 597-615
平成18年 8月	全文	M. Matsubara, S. Itaba, and <u>M. Miyajima</u> , "The results of Chemical Cleaning by Organic Chemicals of Boiler Tubes at Plant Operated on OT", <i>Power Plant Chemistry</i> , 8, (2006), pp. 203-207
平成24年 3月	全文	<u>M. Miyajima</u> , Y.Itou, H.Yamamoto, S. Tsubakizaki, M. Yoshida, and H. Takaku, "Evaluation of the Applicability of AVT (O) Feedwater Treatment to Cycles with HRSGs", <i>Power Plant</i> <i>Chemistry</i> 14 (2012) pp 192-199
平成24年 7月	全文	<u>M.Miyajima</u> , M. Yoshida, K. Marugame, and H.Takaku, "Effect of some Parameters on Single-Phase FAC Evaluated by Jet-In-Slit Testing Method for Materials of Combined Cycle Power Plant with HRSGs", <i>Power Plant Chemistry</i> , 14, (2012), pp. 410-417
平成24年 9月	全文	<u>M. Miyajima</u> , S. Tsubakizaki, T. Ishihara, and H. Takaku, "The effect of the injection of trace-Content Oxygen on FAC in Feed Water Treated with AVT (O) for Combined Cycle Power Plant", <i>Power Plant Chemistry</i> , 14, (2012), pp. 508-515
平成26年 8月	全文	<u>宮島正道</u> ,藤原和広,椿崎仙市,石原俊明,高久啓,徳納一 成,「コンバインドサイクルプラント排熱回収ボイラへの水 処理法の適用実績と最適化」,火力原子力発電,Vol. 45, (2014), pp. 580-589
平成26年 9月	全文	<u>宮島正道</u> ,吉田正樹,丸亀和雄,高久啓,徳納一成,「高温 水中における鋼材の流動加速腐食に及ぼす pH,溶存酸素など の影響」, <i>火力原子力発電</i> ,Vol. 45, (2014), pp. 654-664