

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 2 7 年 1 2 月

宮島 正道

## 目 次

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理法開発のコンセプト .....	30
2.3 貫流ボイラへの酸素処理法の試験方法 .....	31
2.3.1 対象となる鋼材 .....	31
2.3.2 実証試験の方法 .....	31
2.4 貫流ボイラへの酸素処理法の試験結果 .....	31
2.4.1 水質の状況 .....	31
2.4.2 ボイラ差圧等の状況 .....	32
2.4.3 酸素による不具合現象 .....	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 .....	32
2.5.1 貫流ボイラのサイクルクリアランス現象 .....	33
2.5.2 貫流ボイラのステライト材の選択腐食 .....	33
2.5.3 貫流ボイラの給水ポンプのクロムメッキ剥離 .....	33
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 .....	34
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 .....	35
2.7.1 脱機器 .....	35
2.7.2 復水脱塩装置 .....	35
2.7.3 起動・停止時 .....	36
2.8 貫流ボイラ蒸発管の化学洗浄 .....	36
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 .....	37
2.8.1.3 実機蒸発管試験片のスケール付着状況調査 .....	37
2.8.1.4 化学洗浄実施時期の判定 .....	37
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 .....	38
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 .....	38

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	
水処理法および保管方法の開発と実用化 .....	75
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 排熱回収ボイラにお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 総括と今後の課題 .....	105
5.1 本研究の成果 .....	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 辞 .....	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
CB	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)
CCP	Combined Cycle Plant	コンバインドサイクルプラント
CPP	Condensate Polishing Plant	復水脱塩装置
CPT	Congruent Phosphate Treatment	congulerent処理法
CT	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematite	ヘマタイト

Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	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 <sub>2</sub> FeO <sub>2</sub>	sodium ferrite	ナトリウムフェライト
NaFePO <sub>4</sub>	Maricite	マリサイト
NWT	Neutral Water Treatment	中性水処理法
NH <sub>3</sub>	Ammonia	アンモニア
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Hydrazine	ヒドラジン
Na/PO <sub>4</sub>	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
OT	Oxygenated Treatment	酸素処理
pH	Potential Hydrogen (concentration of hydrogen ions)	水素イオン濃度
PT	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)の高温高压・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。ボイラの高温高压・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性が生じた。また、ヒドラジン( $\text{N}_2\text{H}_4$ )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。<sup>1~2)</sup>

### 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压の蒸気を作り、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 CO<sub>2</sub> 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。<sup>3)</sup>

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（低圧タービンから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。<sup>4)</sup> 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) などで稼働している。

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) など多数が稼働しており、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・CO<sub>2</sub>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

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 Table 1-1 に、合金鋼管の化学組成を Table 1-2 にそれぞれ示す。<sup>2)</sup> 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( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )とヘマタイト( $\text{Fe}_2\text{O}_4$ )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。<sup>5)</sup> 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、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $-0.5\text{V}$  程度に保持する必要がある。また、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $(-0.2+0.5)\text{V}$  程度に保持することで、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  や  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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。<sup>4)</sup>

### 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 Table 1-3 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( $\text{N}_2\text{H}_4$ )を注入した。

やがて、大容量化および蒸気条件の高温高压化のため、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、 $20\sim 200\ \mu\text{g/L}$ 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。<sup>6~10)</sup>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。<sup>11)</sup>

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から高压の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 Fig.1-6(a),(b)に、水質基準値を Table1-4に、それぞれ示す。<sup>3,12)</sup>

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。<sup>14)</sup> ここでは、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。<sup>3,15)</sup>

また、脱酸素剤として注入する  $N_2H_4$  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。<sup>15)</sup>

### 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

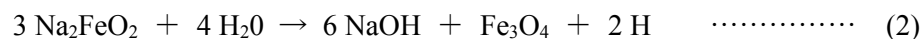
電気事業用ボイラにおいては、10MPa 未満のボイラでの AVT(R)の運転経験が少なかったため、pH を十分に高くしなかったことから、1100℃級の四日市火力 4 号系列

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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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

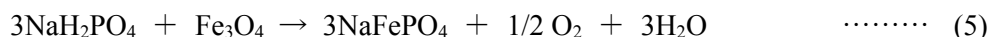


(1)式の反応によって生成した  $\text{Na}_2\text{FeO}_2$  は、ボイラ水や起動・停止などによるアルカリ濃度の低下がある場合には、(2)式のように加水分解により遊離の  $\text{NaOH}$  を生成することによって腐食が進行する。実際、1500℃級の新名古屋火力 8 号系列において、ハイドアウト現象が観察されている。これは、深夜の低負荷帯に出力降下した際、缶水温度が低下することによりリン酸ナトリウムの溶解度が上昇する現象である。pH およびリン酸イオン濃度を上昇させている状況を、Fig. 1-14に示す。

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  $\phi 139.8\text{mm}$ ・肉厚  $9.5\text{mm}$ ）が  $2\text{mm}$  の減肉を示し、Fig. 1-15に示すように、約  $1,250\text{mm}$  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  $\text{NaFePO}_4$  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。<sup>16~18)</sup>



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( $\text{Na}/\text{PO}_4$ )の低い酸性りん酸塩化合物が生成すると、管材 ( $\text{Fe}$  および  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 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congleruent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。<sup>17~18)</sup>

#### 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( $\text{CO}_2$ )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 ( $\text{pH}:9.3\sim9.8$ ) に保持し、溶存酸素 (DO) を極力低く抑えて、マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) の不動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、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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、20~200  $\mu\text{g/L}$  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 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 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( $N_2H_4$ )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( $Fe_3O_4$ )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( $N_2H_4$ )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( $N_2H_4$ )不使用に関して、以下の内容を実施した。

- ①HRSG への  $N_2H_4$  無注入における通常運転時の水質条件確立
- ②HRSG への  $N_2H_4$  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( $NH_3$ )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( $N_2H_4$ )を注入せずに、積極的に 5~20  $\mu g/L$  の微量の酸素を注入して、鋼材の表面にヘマタイト( $Fe_2O_3$ )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[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( $N_2H_4$ )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( $\text{N}_2\text{H}_4$ )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( $\text{NH}_3$ )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

- 1) 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
- 10) 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
- 12) 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)
- 16) Dooley, R., B., Paterson, S., the International Water Conference, 55<sup>th</sup> Annual Meeting, (1994)

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

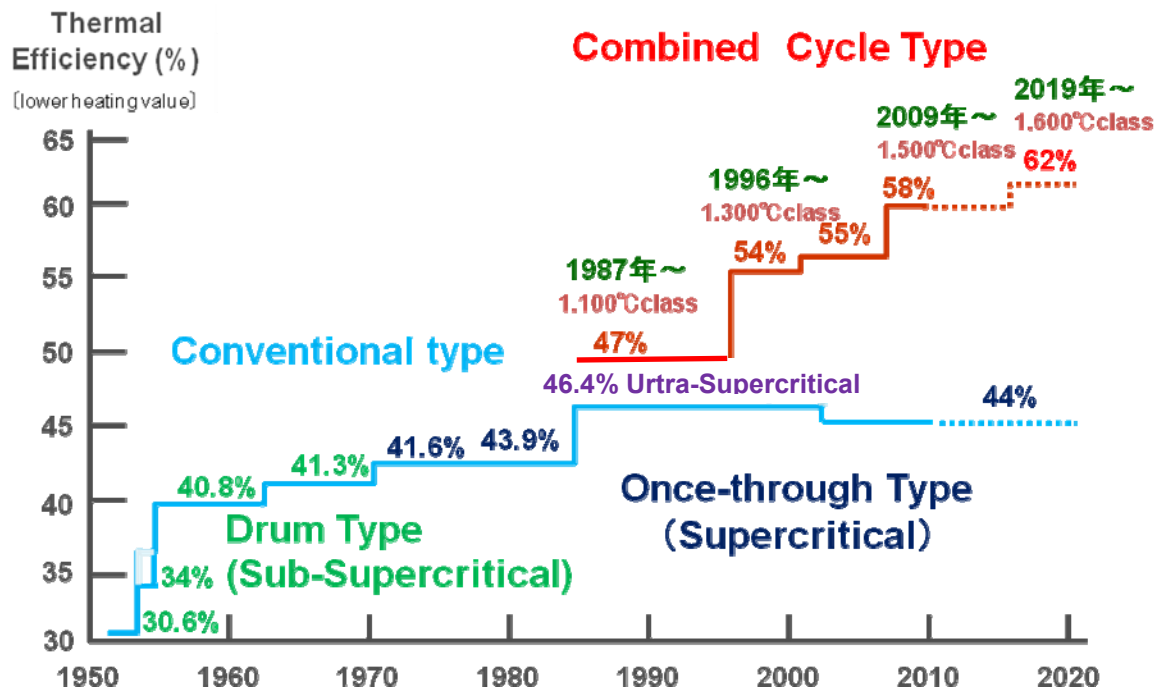


Figure1-1 Change of the thermal efficiency  
in the thermal power plant of Chubu Electric Power co., Inc.

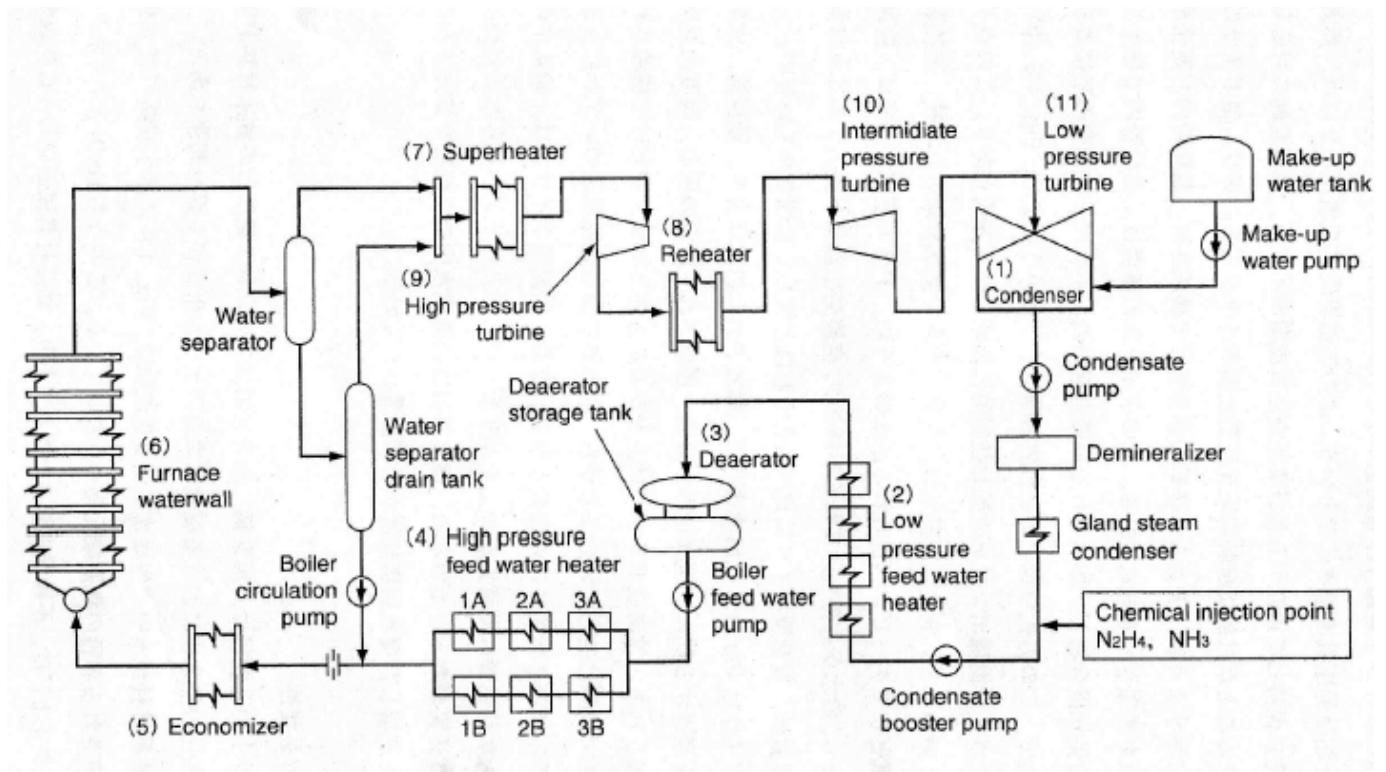


Figure1-2 Schematic flow diagram of fossil power plant

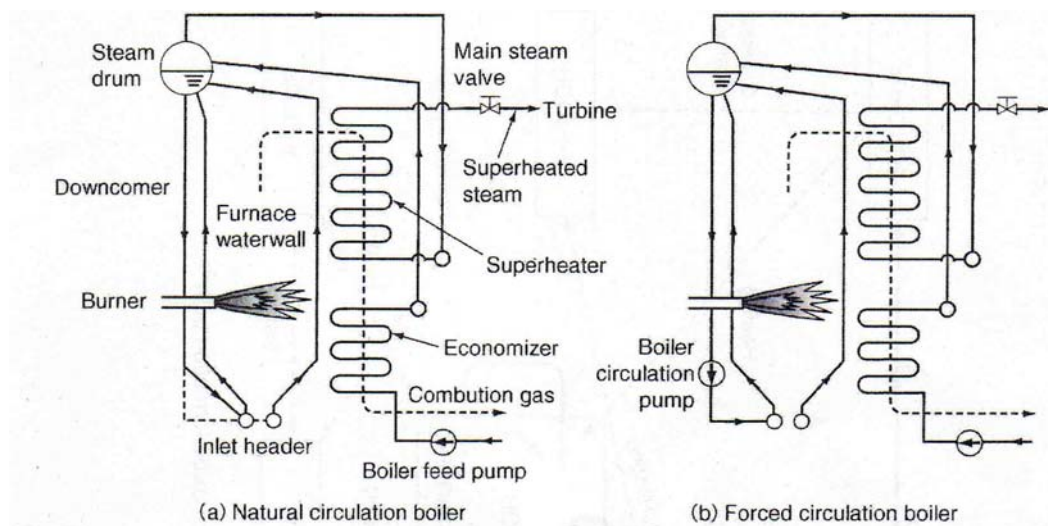


Fig.1-3 Schematic flow diagram of drum boiler

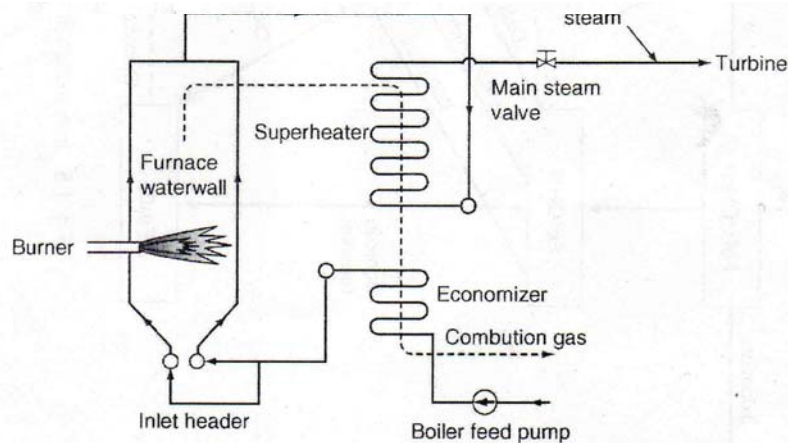
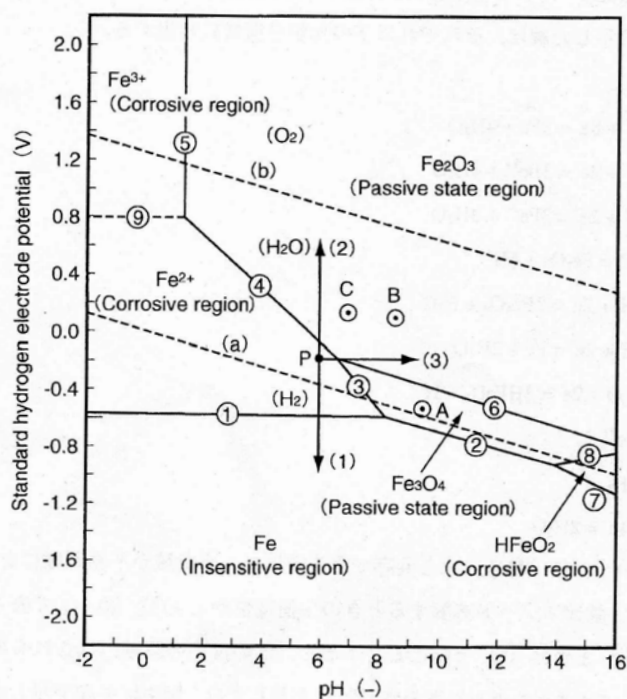


Fig.1-4 Schematic flow diagram of once-through boiler



- ①  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$
- ②  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$
- ③  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- ④  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 3\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$
- ⑤  $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$
- ⑥  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- ⑦  $\text{HFeO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$
- ⑧  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 3\text{HFeO}_2^- + \text{H}^+$
- ⑨  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$
- (a)  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$
- (b)  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$

Fig.1-5 Potential-pH diagram for the system Fe-H<sub>2</sub>O at 298K

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

(Unit:%)

	C	Si	Mn	P	S
<b>STB340(STB35)</b>	0.18>	0.35>	0.30~0.60	0.35>	0.35>
<b>STB410(STB42)</b>	0.32>	0.35>	0.30~0.80	0.35>	0.35>
<b>STB510(STB52)</b>	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:%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	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
<b>STBA12</b>	0.10~ 0.20	0.10~ 0.50	0.30~ 0.80	0.035>	0.035>	—	0.45~ 0.65	
<b>STBA13</b>	0.15~ 0.25	0.10~ 0.50	0.30~ 0.80	0.035>	0.035>	—	0.45~ 0.65	
<b>STBA20</b>	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	
<b>STBA22</b>	0.15>	0.50>	0.30~ 0.60	0.035>	0.035>	0.80~ 1.25	0.45~ 0.65	
<b>STBA23</b>	0.15>	0.50~ 1.00	0.30~ 0.60	0.030>	0.030>	1.00~ 1.50	0.45~ 0.65	
<b>STBA24</b>	0.15>	0.50>	0.30~ 0.60	0.030>	0.030>	1.90~ 2.60	0.87~ 1.13	
<b>STBA25</b>	0.15>	0.50>	0.30~ 0.60	0.030>	0.030>	4.00~ 6.00	0.45~ 0.65	
<b>STBA26</b>	0.15>	0.25~ 1.00	0.30~ 0.60	0.030>	0.030>	4.00~ 6.00	0.90~ 1.10	
<b>STBA27</b>	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>

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

Type of Water Treatment		Water control Agents		Application to Boiler Type	JIS B 8223
		Feedwater	Boiler Water		
Caustic Treatment (CT)		NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	NaOH, Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	LP, IP Drum Boiler	1966
Phosphate Treatment (PT)	Phosphate Treatment (PT)	NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		Drum Boiler
	Coordinated Phosphate Treatment (CPT)	NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		
All Volatile Treatment (AVT)		NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		HP Drum Boiler Once through Boiler	1966
Oxygenated Treatment (OT)	Neutral Water Treatment(NWT)	O <sub>2</sub>		Drum Boiler Once through Boiler	1989
	Combined Water Treatment (CWT)	NH <sub>3</sub> , O <sub>2</sub>			

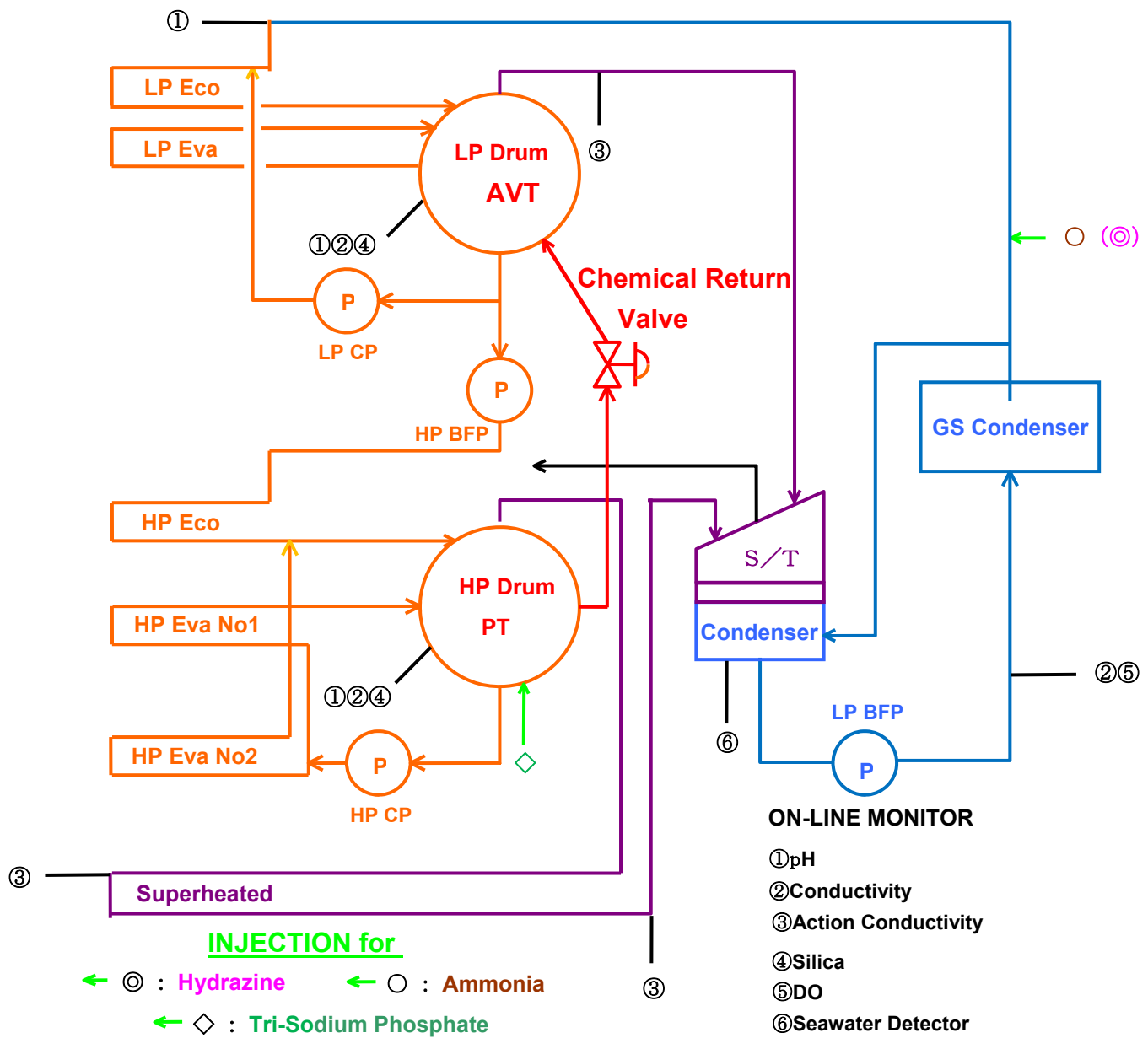


Figure 1-6(a) Applicable to two-pressure combined cycle/HRSG drum units, no copper alloys, not independently fed low pressure (LP) and high pressure (HP) circuits, no condensate polisher, with reducing agent added to the cycle, and cooled by seawater. The drum pressures are considered to be LP 0.5 MPa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

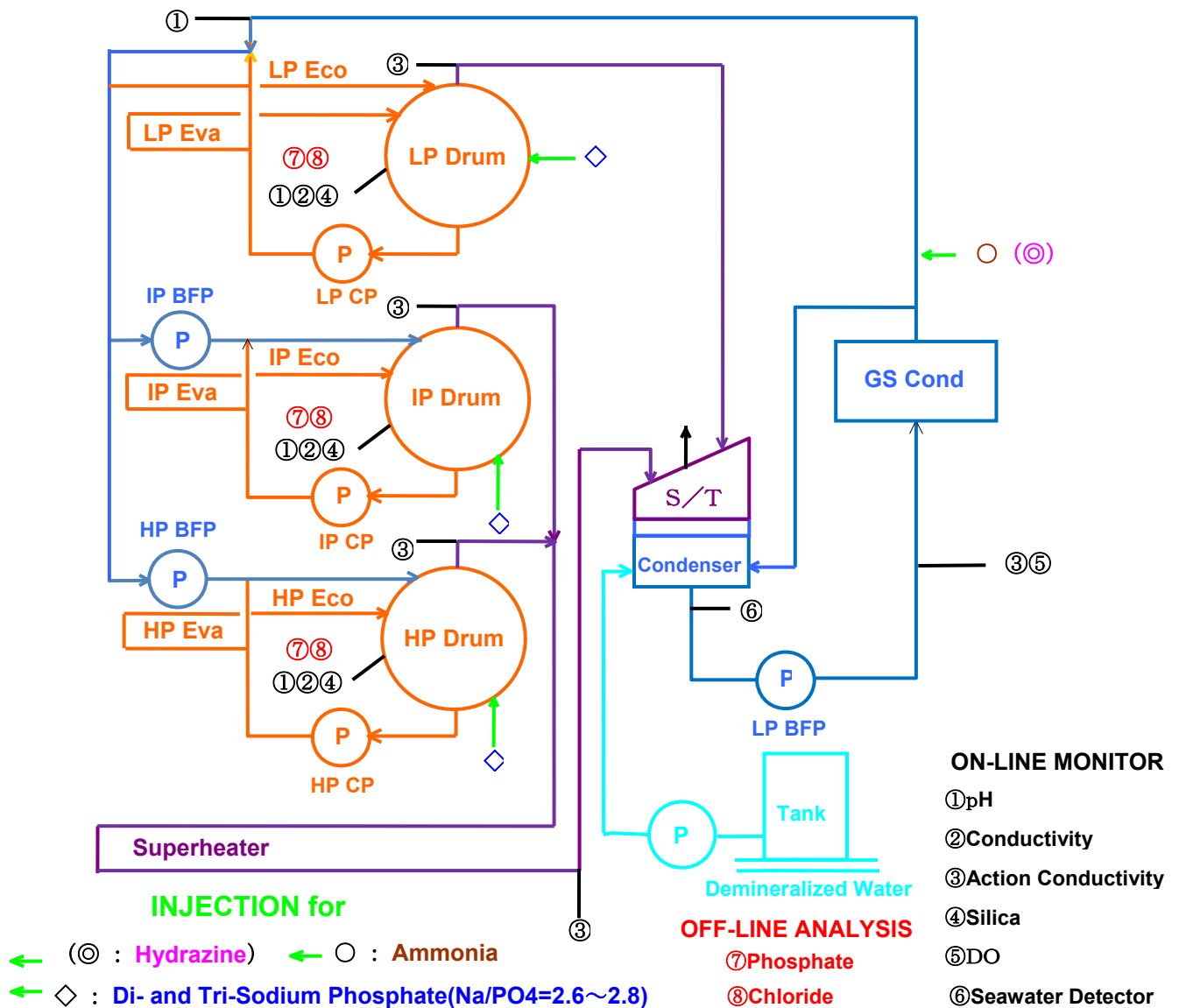


Figure 1-6(b) Applicable to multi-pressure combined cycle/HRSG drum units, no copper alloys, independently fed low pressure (LP), intermediate pressure (IP) and high pressure (HP) circuits, no condensate polisher, with or without reducing agent added to the cycle, and cooled by seawater. The drum pressures 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 °C grade.

**Criterion of Condensate Water / Feed Water**

Sample		Item	Unit	1100°C Class <	1300°C Class <
CW FW	LPBFP Outlet	CC	μS/cm	<△0.3	△0.3<
		DO	mg/L	<0.007	0.007<
	LP-Eco Inlet	pH	-	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		Item	Unit	1100°C Class <	1300°C Class <
BW	LP Drum	pH	-	9.4~9.6	10.0~10.5
		PO <sub>4</sub>	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<
	IP Drum	pH	-	-	10.0~10.5
		PO <sub>4</sub>	mg/L	-	5~25
		Conductivity	μS/cm	-	150 以下
		Fe	mg/L	-	(0.050<)
		Cu	mg/L	-	no copper
		Silica	mg/L	-	20<
	HP Drum	pH	-	10.2~10.7	9.5~9.8
		PO <sub>4</sub>	mg/L	13~32	2~5
		Conductivity	μS/cm	210<	60<
		Fe	mg/L	(<0.200)	(50<)
		Cu	mg/L	(<0.020)	no copper
		Silica	mg/L	<2.0	0.3<

( ) : target value      Δ : after cation resins

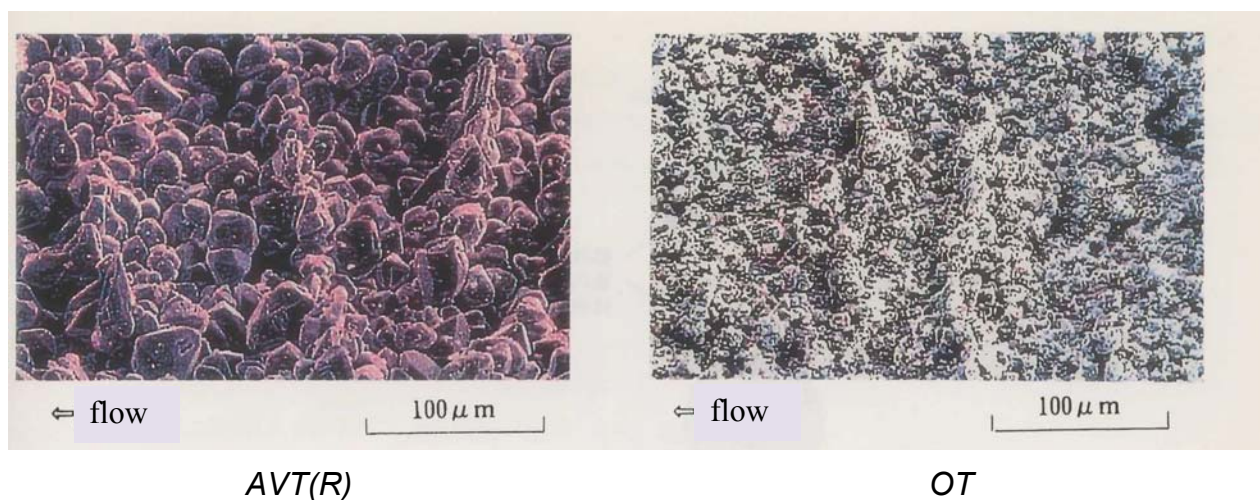


Figure 1-7 SEM photomicrograph inside boiler tubes(surface)

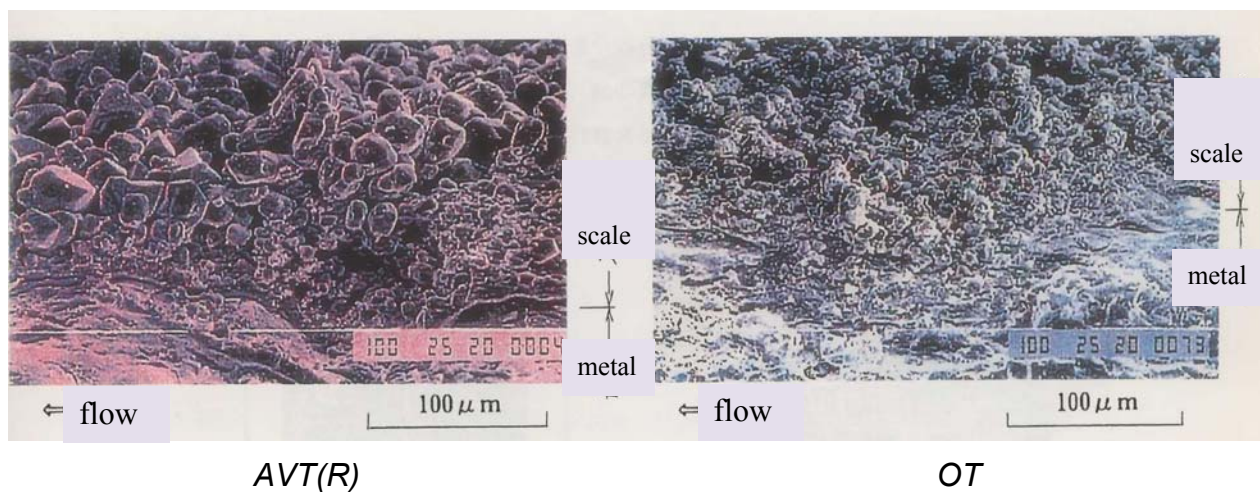


Figure 1-8(a) SEM photomicrograph inside boiler tubes(cross section)

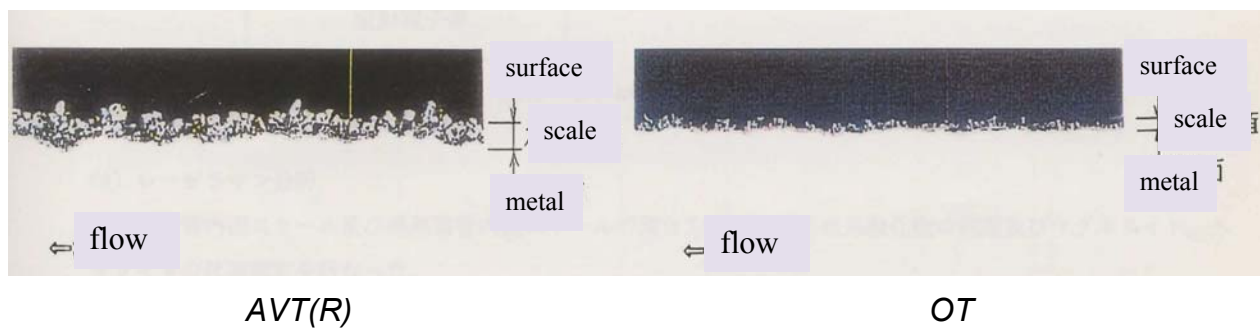


Figure 1-8(b) SEM photomicrographs inside boiler tubes(cross section)

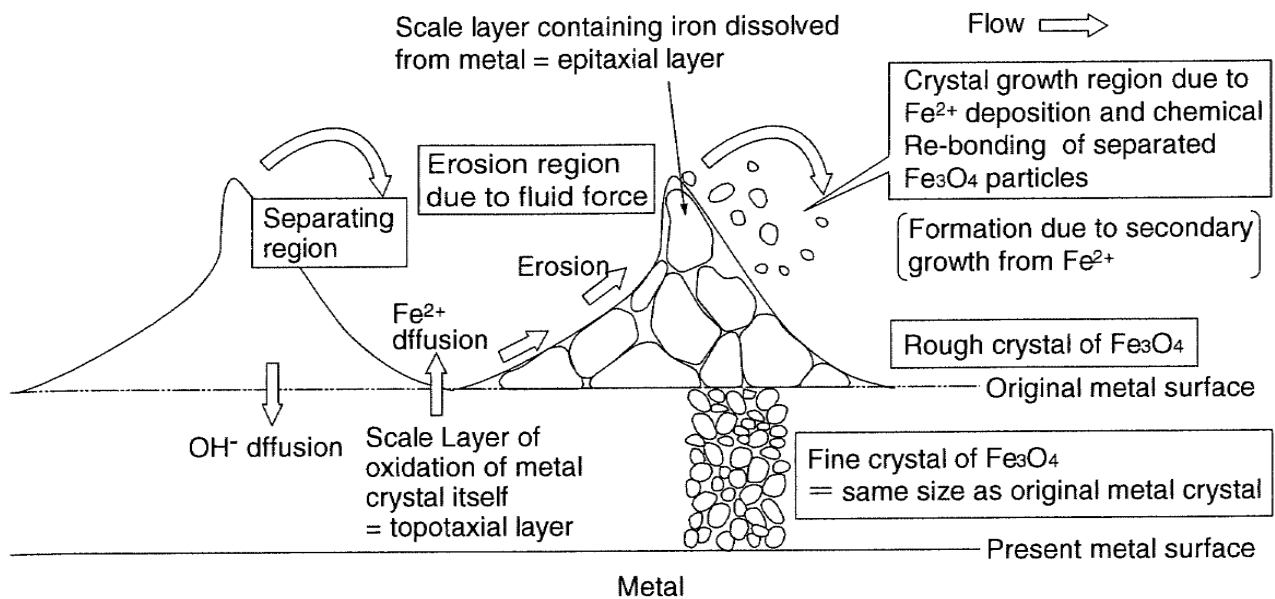


Figure 1-9 Assumed model of rippled scale growth mechanism

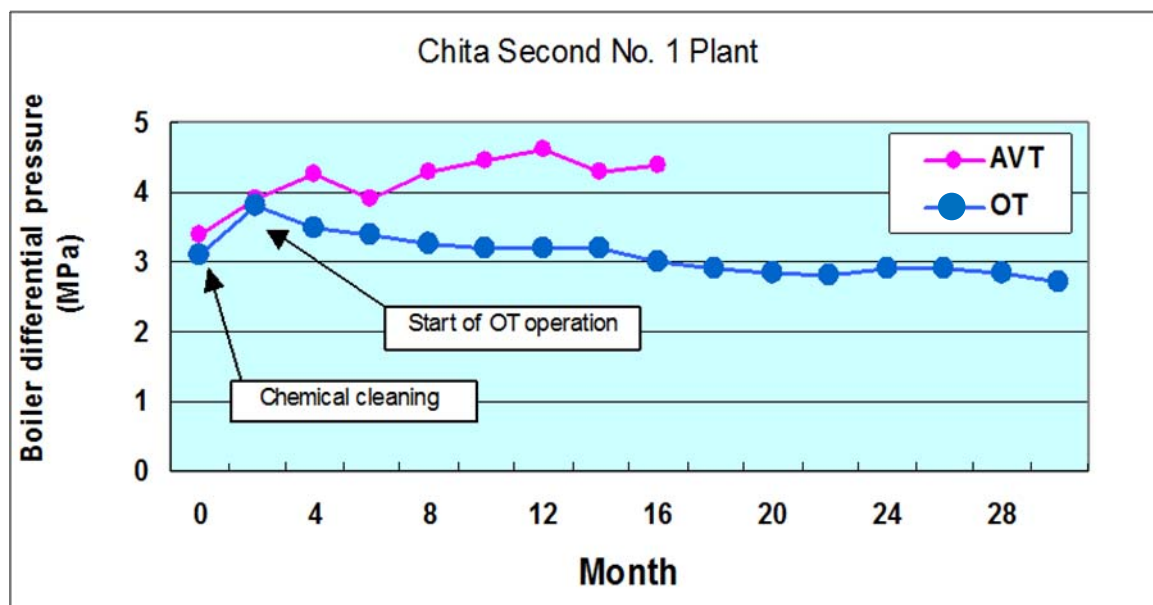
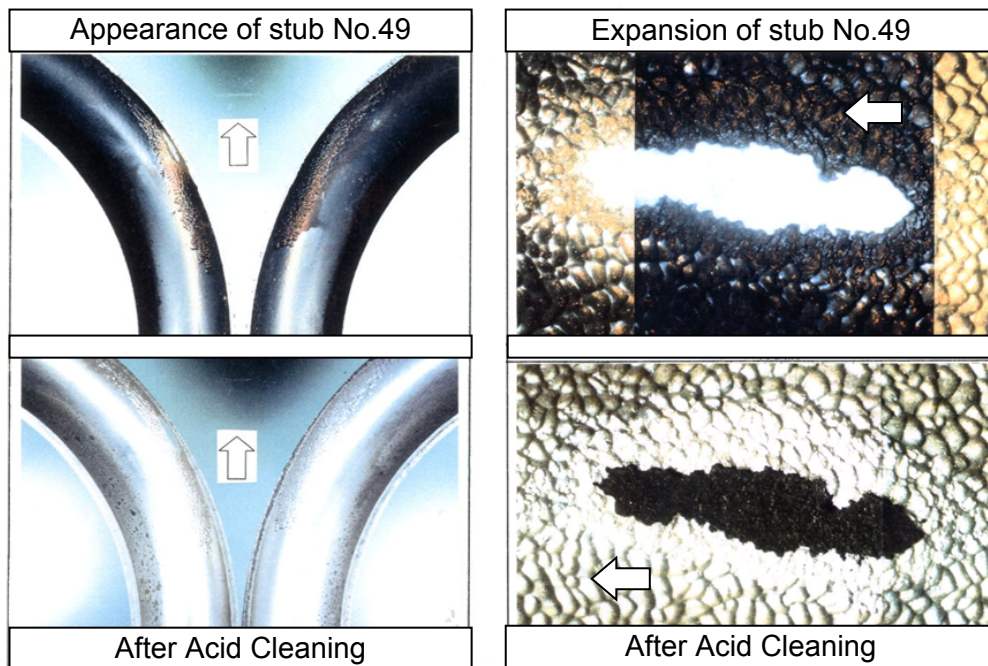


Figure 1-10 Change in boiler differential pressure



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

Unit	Operating Period (hrs.)	Measuring Point	Radial Direction							
			1	2	3	4	5	6	7	8
4-2	62785	A	1.3	2.5	3.1	3.3	3.6	3.4	2.7	1.6
		B	3.6	3.5	3.9	3.8	4.0	4.3	4.4	2.2
		C	5.1	4.0	4.3	4.3	4.3	4.3	4.8	3.2
4-4	58125	A	3.2	3.9	4.4	4.5	4.8	4.8	4.2	3.6
		B	3.7	4.2	4.4	4.8	4.9	5.0	4.4	3.7
		C	4.2	4.6	4.5	4.9	5.1	5.0	4.6	4.0
4-5	59524	A	1.4	1.1	1.7	2.9	3.0	3.0	2.5	1.0
		B	1.3	1.5	2.6	3.5	3.7	3.9	3.0	1.2
		C	1.2	2.3	3.0	4.1	3.9	4.0	3.3	1.7
4-6	58614	A	1.1	1.6	2.7	3.3	3.3	2.6	2.1	1.1
		B	1.4	2.4	3.5	3.8	3.7	3.2	2.8	1.3
		C	1.9	2.9	3.8	4.0	3.9	3.4	3.2	1.7

Minimum value at each Unit   Under TSR(3.5mm) Initial thickness:6mm

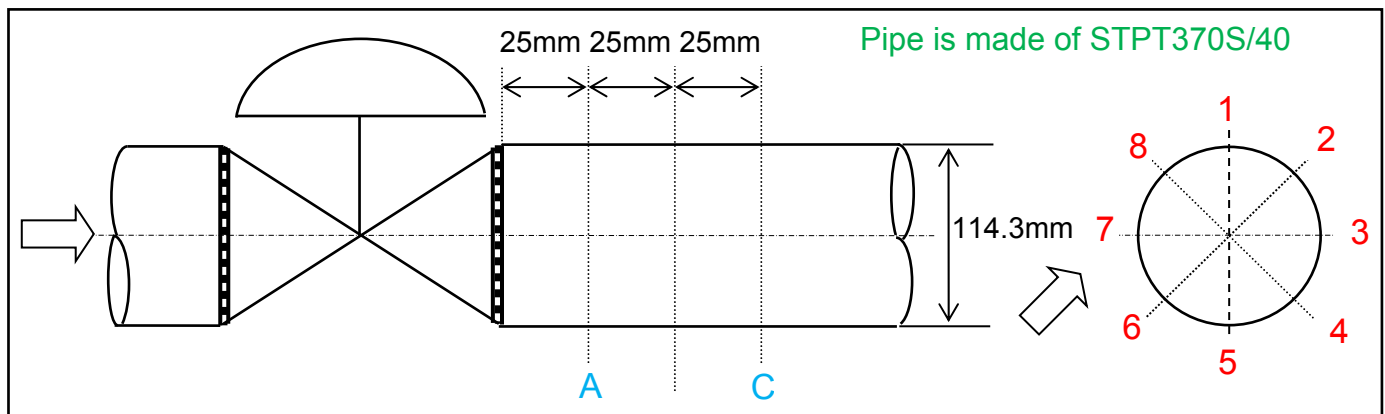
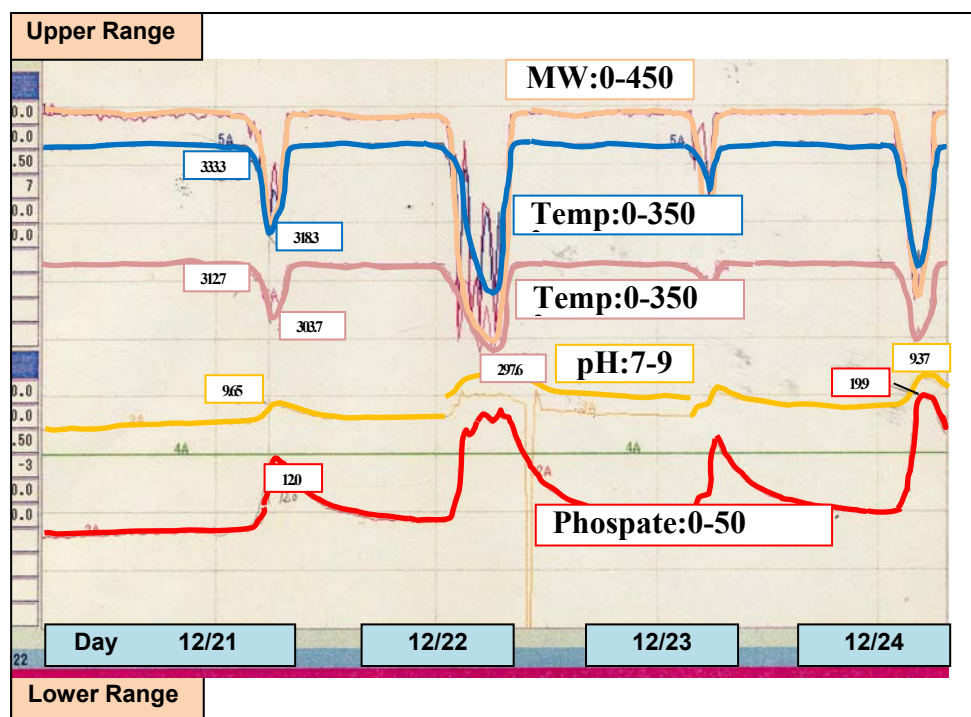
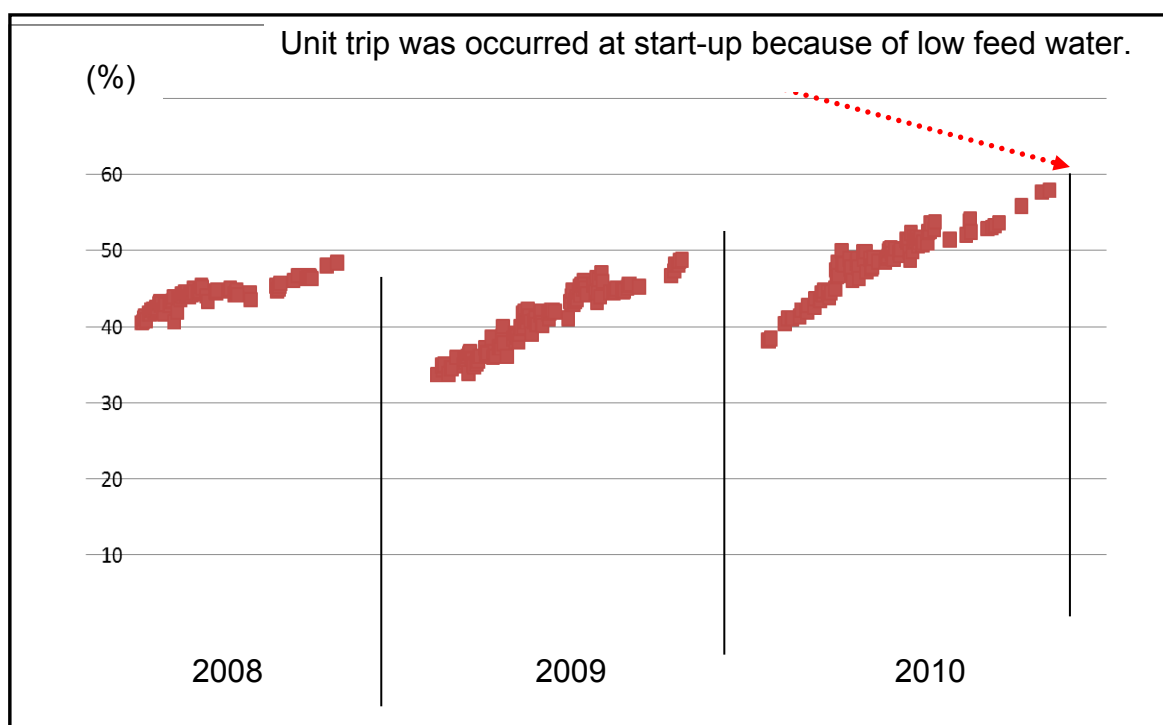
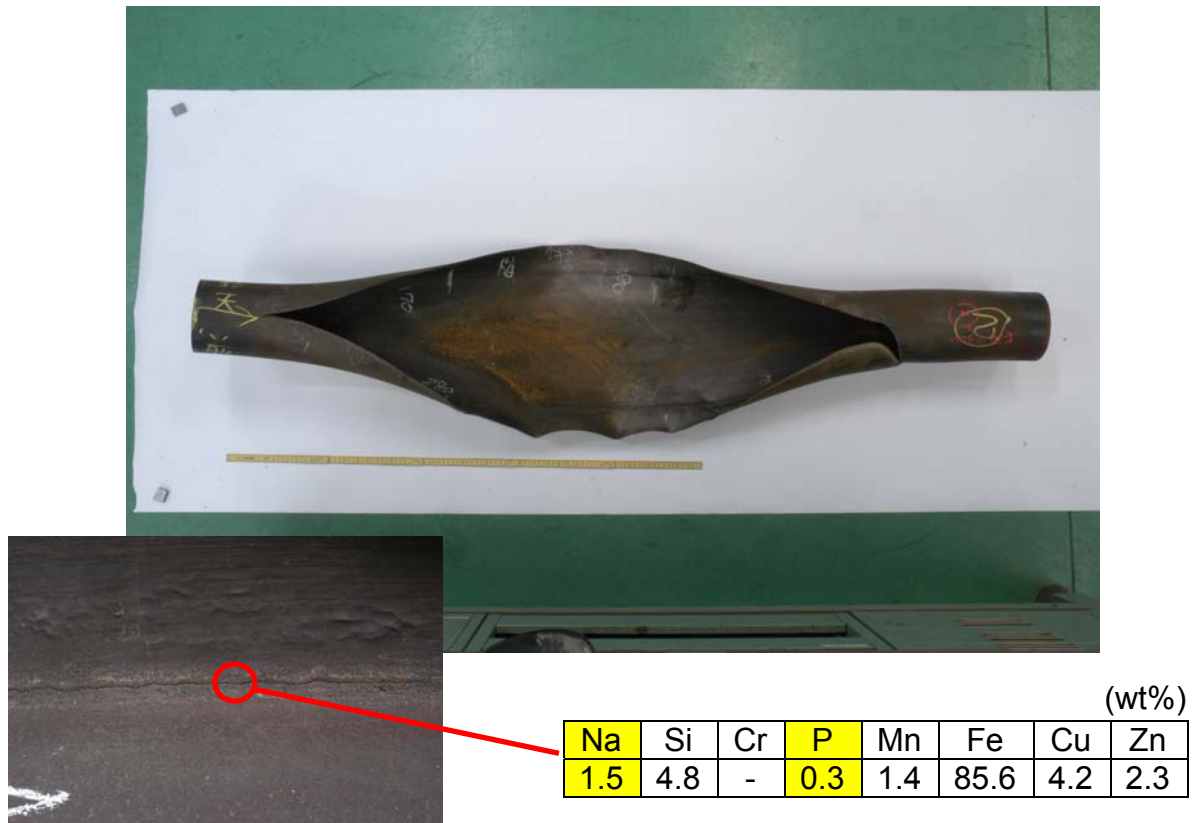


Figure 1-12 The thickness of the pipes at the outlet of economizer circulation pump







*Figure1-15 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。<sup>1~6)</sup>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。<sup>7)</sup>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( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )からヘマタイト( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )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。<sup>8)</sup>

### 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( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )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(20~200 $\mu\text{g/L}$ )を存在させることにより、機器・配管の金属表面に緻密な $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ から成り、外層は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ から成っている。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の表面が注入された酸素による酸化反応によって $\text{Fe}_2\text{O}_3$ にまで酸化されるため、Fig. 2-1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 Fig. 2-2 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、Table 2-1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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  皮膜が形成されることにより鉄の溶出が減少し、Fig. 2-3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 Fig. 2-4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  $\mu\text{g/L}$  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 Fig. 2-5, 6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、Fig. 2-7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 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ から $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 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、Fig. 2-10, 11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 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ から $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 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、Fig. 2-12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ゅ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していない。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 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ から $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 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。<sup>9)</sup>

### 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $50\mu\text{g/L}$  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。

- ① 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、Fig. 2-21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 Fig. 2-22 に示すように、概ね  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^-$  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、Fig. 2-23～28 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。<sup>10～12)</sup>

## 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, 30 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」とすると、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  $\text{NH}_4$  型採水方式がある。H 型は  $\text{NH}_4$  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  $\text{NH}_4$  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、 $\text{NH}_4$  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。 $\text{Na}^+$ リーク量の pH 依存性を Fig. 2-32 に示すが、その詳細検討により  $\text{NH}_4$  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  $\text{NH}_4$  型採水するのが最適であるとの結論に至った。<sup>13)</sup>

### 2.7.3 起動・停止時

OT 開始数か月後は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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、 $\text{N}_2\text{H}_4$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  保護皮膜を不安定化させること、発がん性の疑いのため、 $\text{N}_2\text{H}_4$  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。<sup>14)</sup>

## 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、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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 Table 2-2 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 Table 2-3 に、運転時間に対するスケール量をグラフ化した図を Fig. 2-34 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, チューブの外表面並びに内表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, チューブの外表面並びに内表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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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 Fig. 2-38 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  $\text{SiO}_2$  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、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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 Fig. 2-42 に示す。その結果、実機流体温度での平均熱伝導率は、 $1.12 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$  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、 $0.6 \sim 3.0 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ の範囲にあり、その平均値は、 $1.40 \sim 1.64$ （標準偏差  $0.48 \sim 0.60$ ）であった。スケール熱伝導率は、 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含有率の関係については、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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、 $1.2 \text{ Kcal/mh}^\circ\text{C}$  ( $1.4 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ )  $\sim 1.8 \text{ Kcal/mh}^\circ\text{C}$  ( $2.1 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ ) 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  $200^\circ\text{C}$  から  $300^\circ\text{C}$  の範囲では抜管材のスケール熱伝導率は平均値で  $1.4 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$  ( $1.2 \text{ Kcal/mh}^\circ\text{C}$ )  $\sim 1.6 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$  ( $1.3 \text{ Kcal/mh}^\circ\text{C}$ ) 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。

## 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。

拔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  $3.6 \times 10^{-4} \text{mg/cm}^2\text{Hr}$  であり、AVT(R)の場合の  $2.25 \times 10^{-3} \text{mg/cm}^2\text{Hr}$  より約 1/6 という小さい値であることが分かった。

一方、拔管した OT 運用下でのボイラスケールの熱伝導率は  $1.4 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$  ( $1.2 \text{ Kcal/mh}^\circ\text{C}$ )  $\sim$   $1.75 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$  ( $1.5 \text{ Kcal/mh}^\circ\text{C}$ ) 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  $57 \text{mg/cm}^2$  を採用すると、許容スケール厚さは約  $100 \mu\text{m}$  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。Table 2-6 にその工程を、Fig. 2-43 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  $8,100 \text{mg/L}$  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 ( $5,400 \text{mg/L}$ ) 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、 $1/3 \sim 1/2$  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  $1/3 \sim 1/2$  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給水处理薬品費の削減
- 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/cm<sup>2</sup> 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 水壁管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
- 10) 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
- 11) 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
- 13) H. Fukada, N. Kuroda, and K. Yamaguchi, *Chubu Branch of Thermal and Nuclear Power Engineering Society* (1998).
- 14) Yamagata. K., Nishikawa. 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 Fluids 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)



Table 2-1 Process of introducing OT for each plant

	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Chita-4 700MW			Installation ●	Major inspection ■			Major inspection ■				
Chita-5 700MW		Installation ●	Major inspection ■		Major inspection ■						
Chita-6 700MW	Installation ●		Major inspection ■	Major inspection ■							
Atsumi-3 700MW		Installation ●		Major inspection ■							
Atsumi-4 700MW	Installation ●	Major inspection ■	Major inspection ■								
Chita Second-1 700MW	Full-scale installation ●	Major inspection ■									
Chita Second-2 700MW	Installation ●	Major inspection ■									
Kawagoe-1 700MW									Installation ●		■
Kawagoe-2 700MW							Installation ●		Major inspection ■		■
Hekinan-1 700MW							Installation ●			Major inspection ■	
Hekinan-2 700MW		Installation ●		Major inspection ■							
Hekinan-3 700MW			Installation ●		Major inspection ■						
Hekinan-4 1000MW								Test-run ●		Major inspection ■	
Hekinan-5 1000MW									Test-run ●		■

●, ■: Introduction verification test period

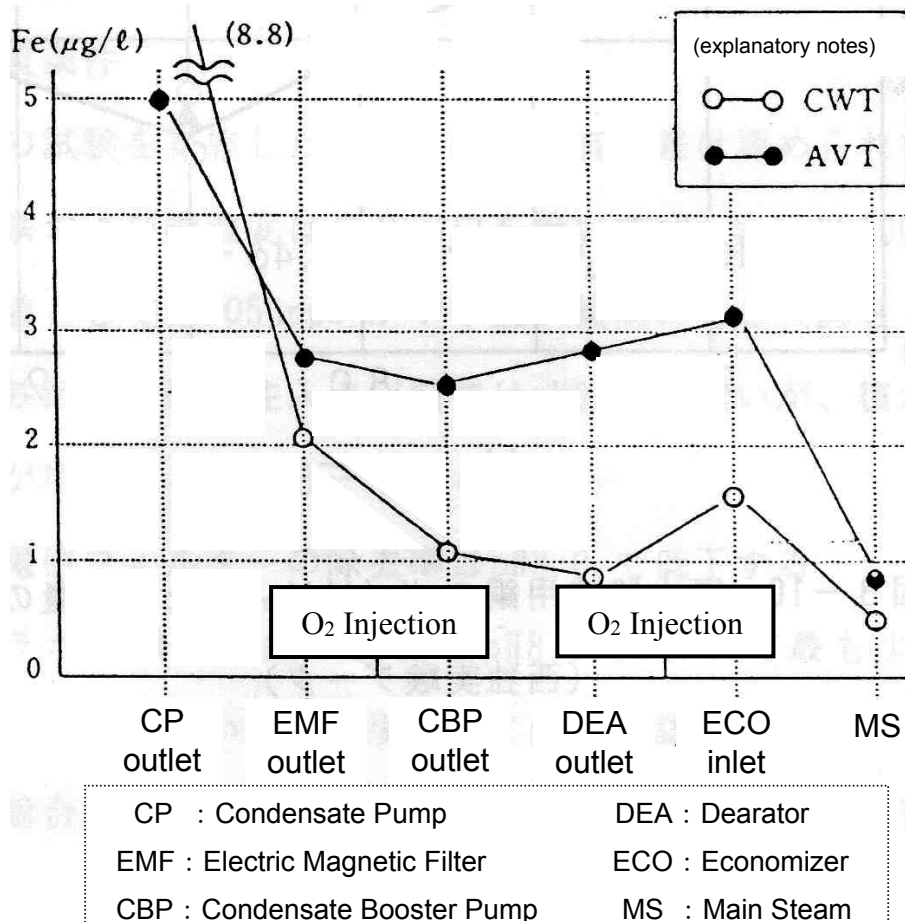


Figure 2-3 Iron concentration in each point operated by AVY and OT

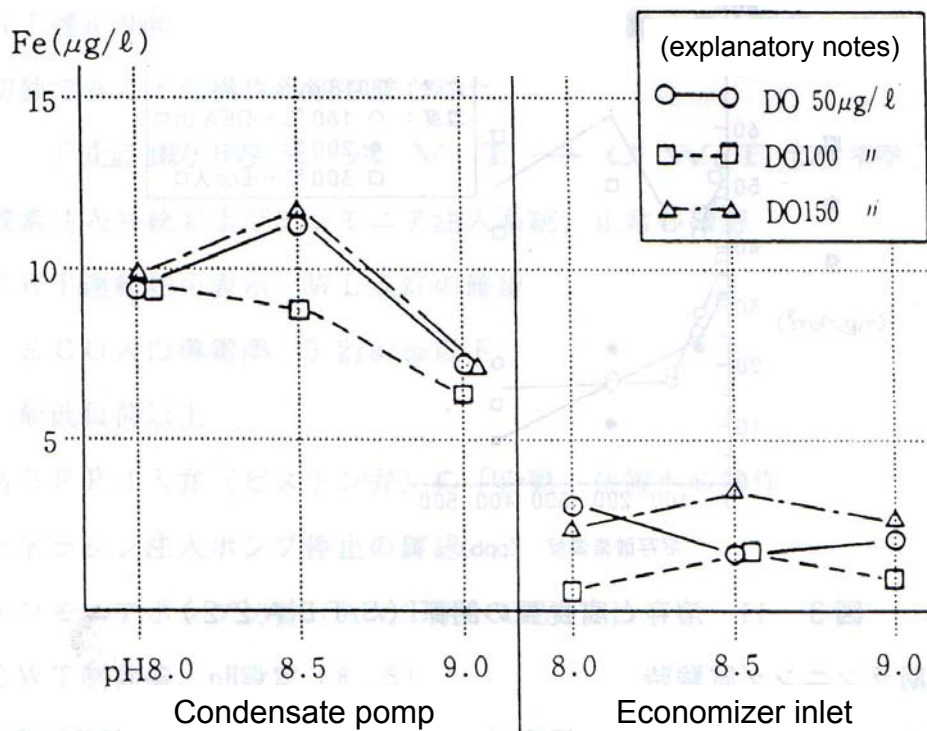


Figure 2-4 Iron concentration in each pH condition



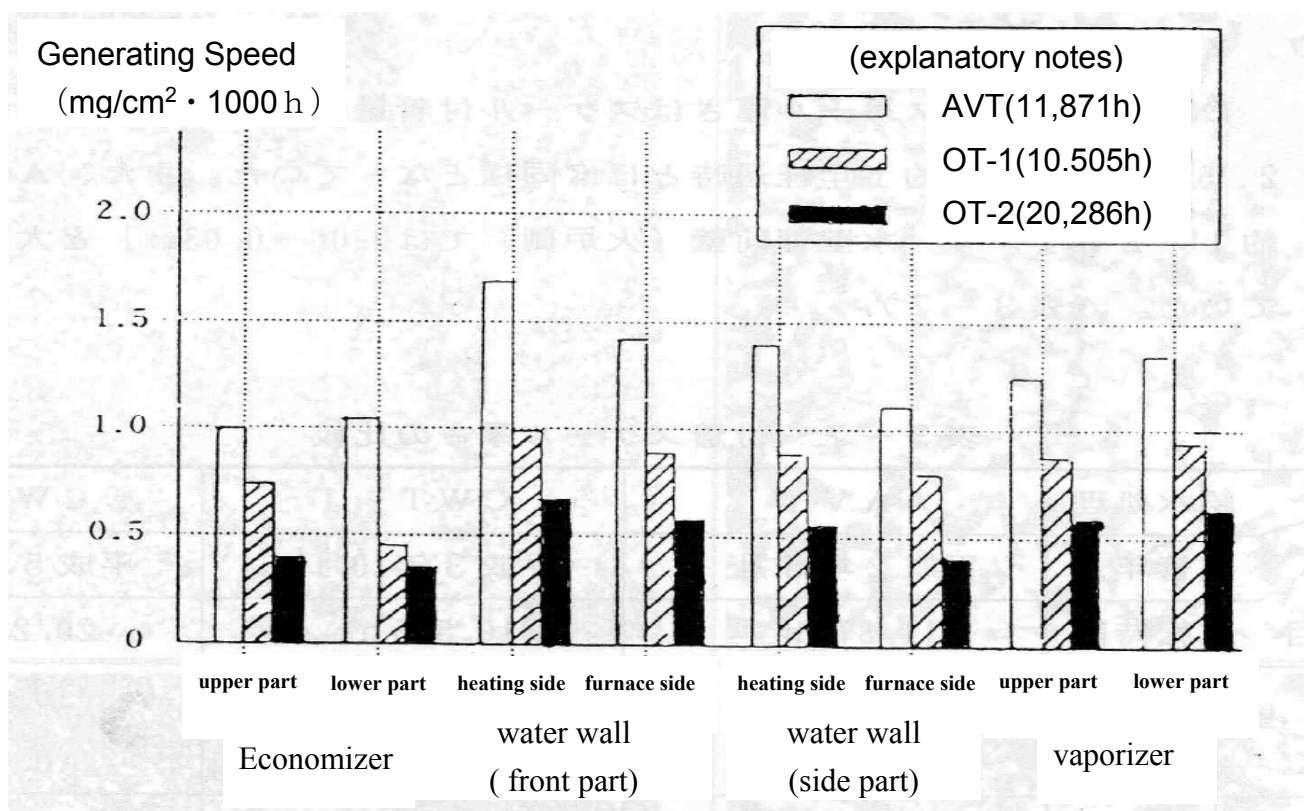


Figure 2-5 Scale generation rate in each point of plant operated by AVT and OT

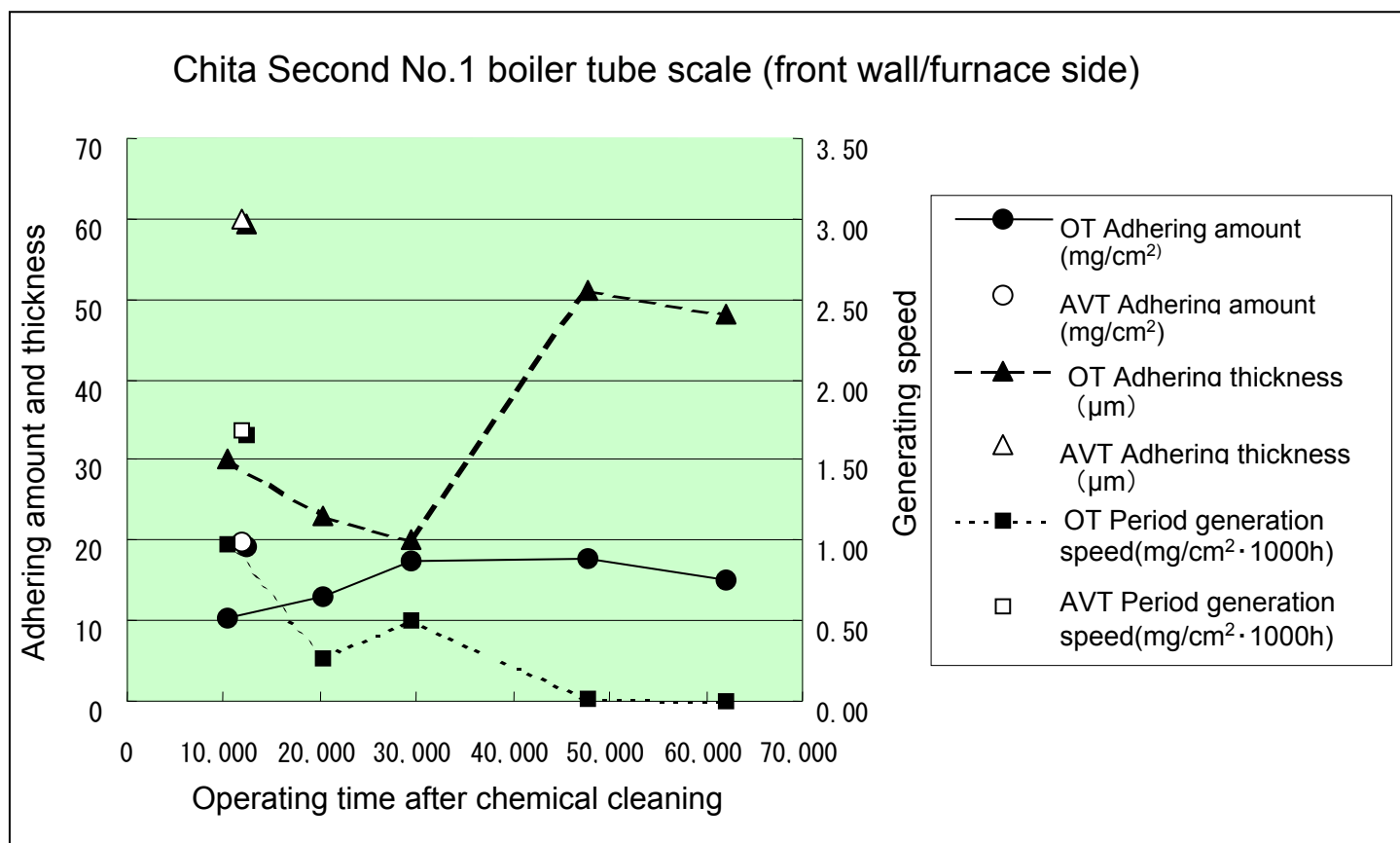


Figure 2-6 Changes of adhering amount, thickness and generating speed of boiler tube scale operated by AVT and OT

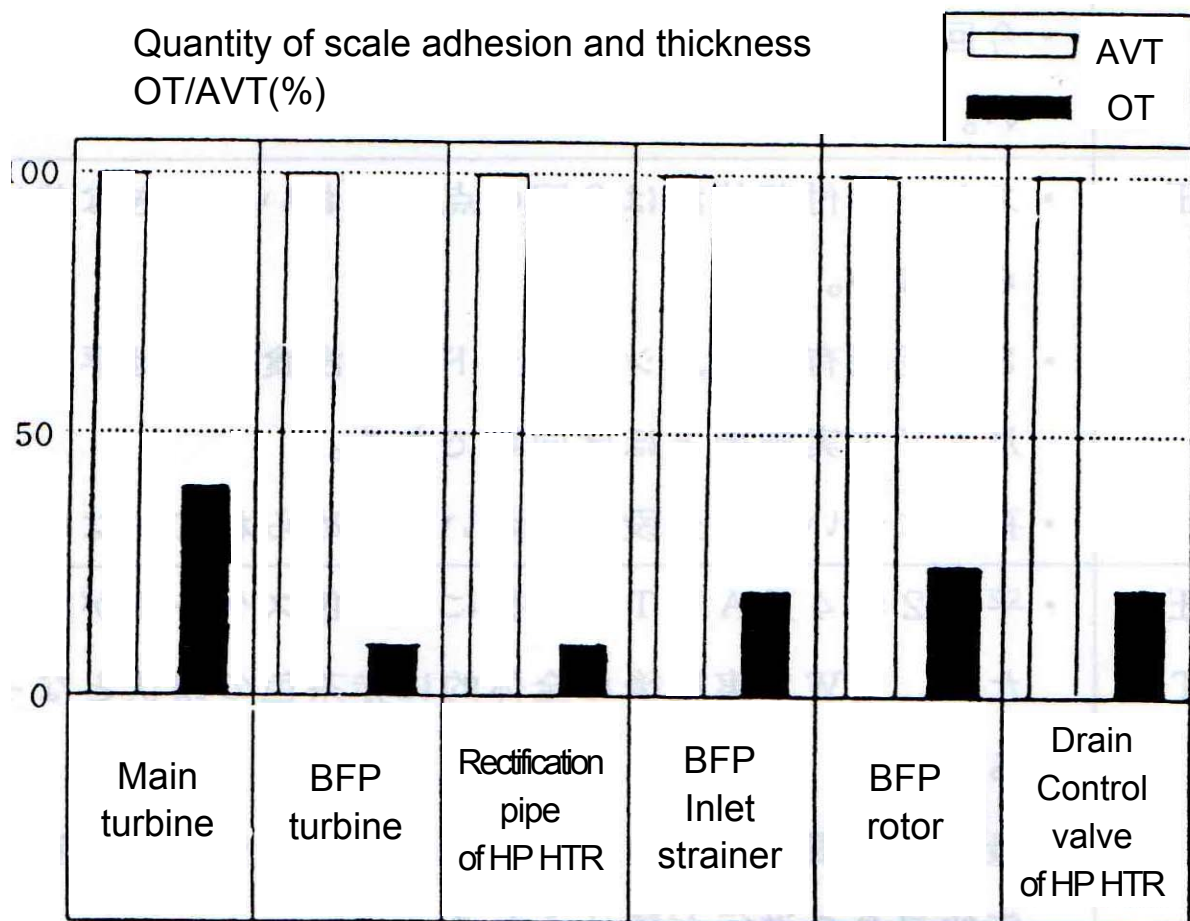


Figure 2-7 Quantity and thickness of adhered scale operated by AVT and OT

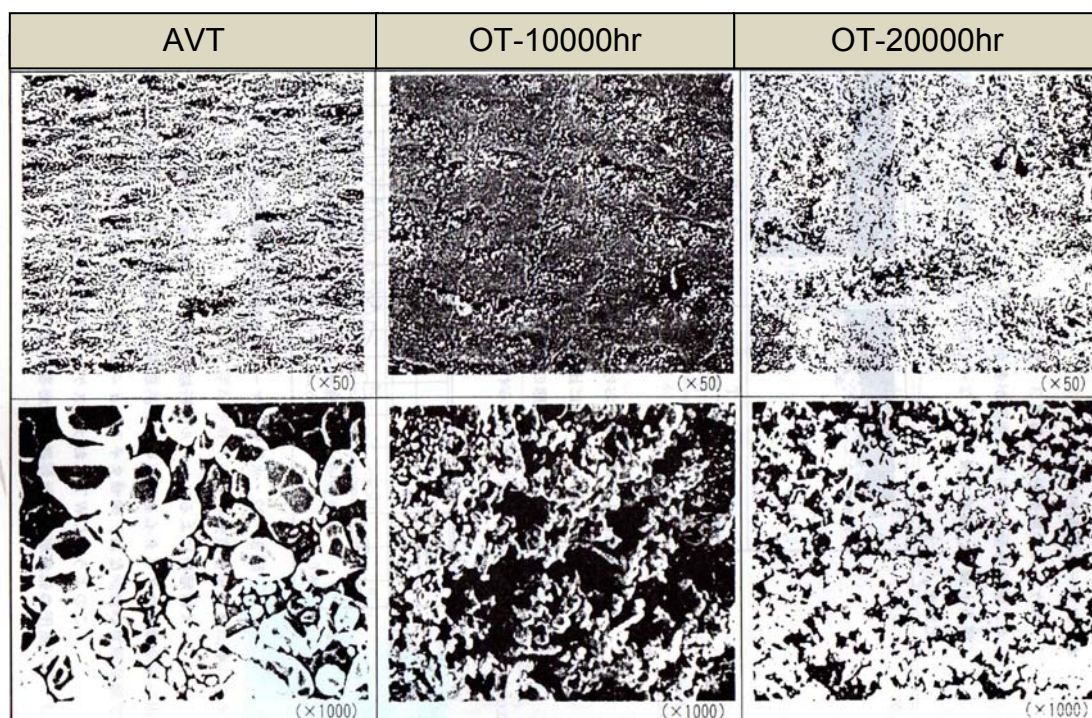


Figure 2-8 SEM photomicrographs of the surface of pipes operated by AVT and OT

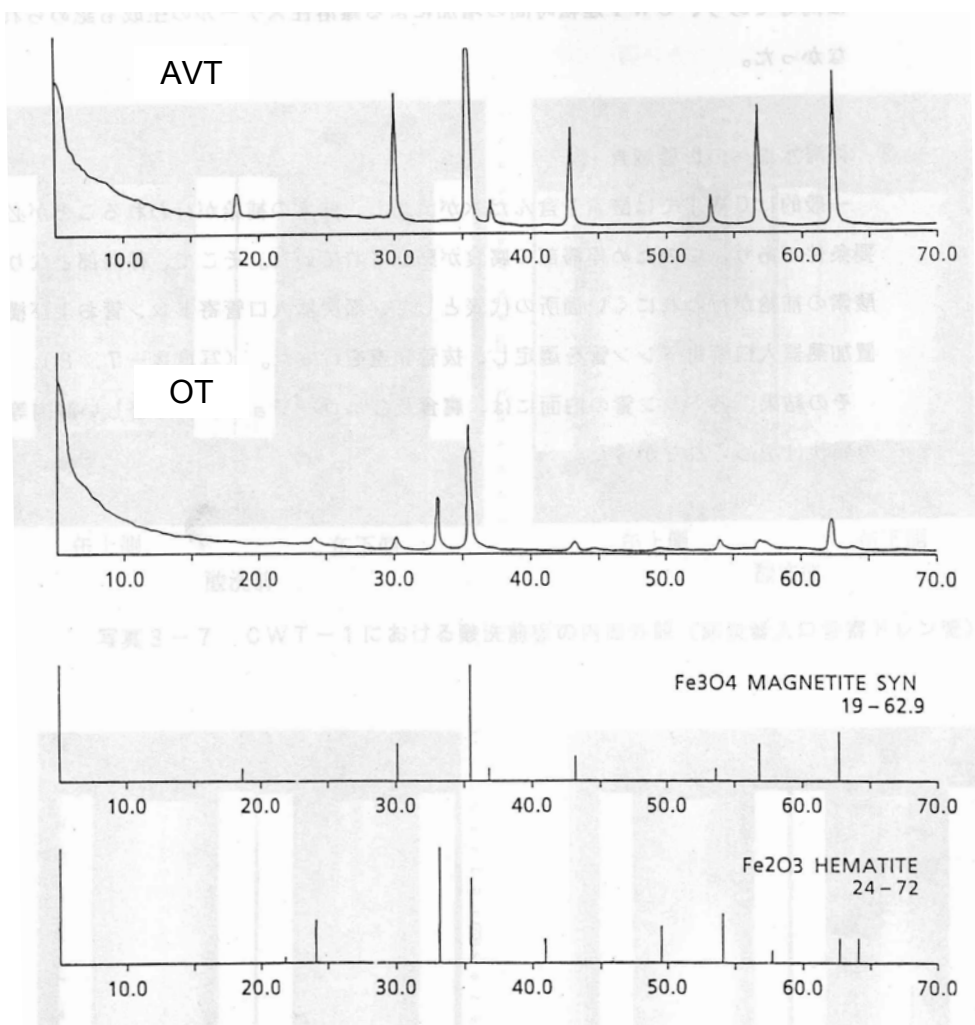
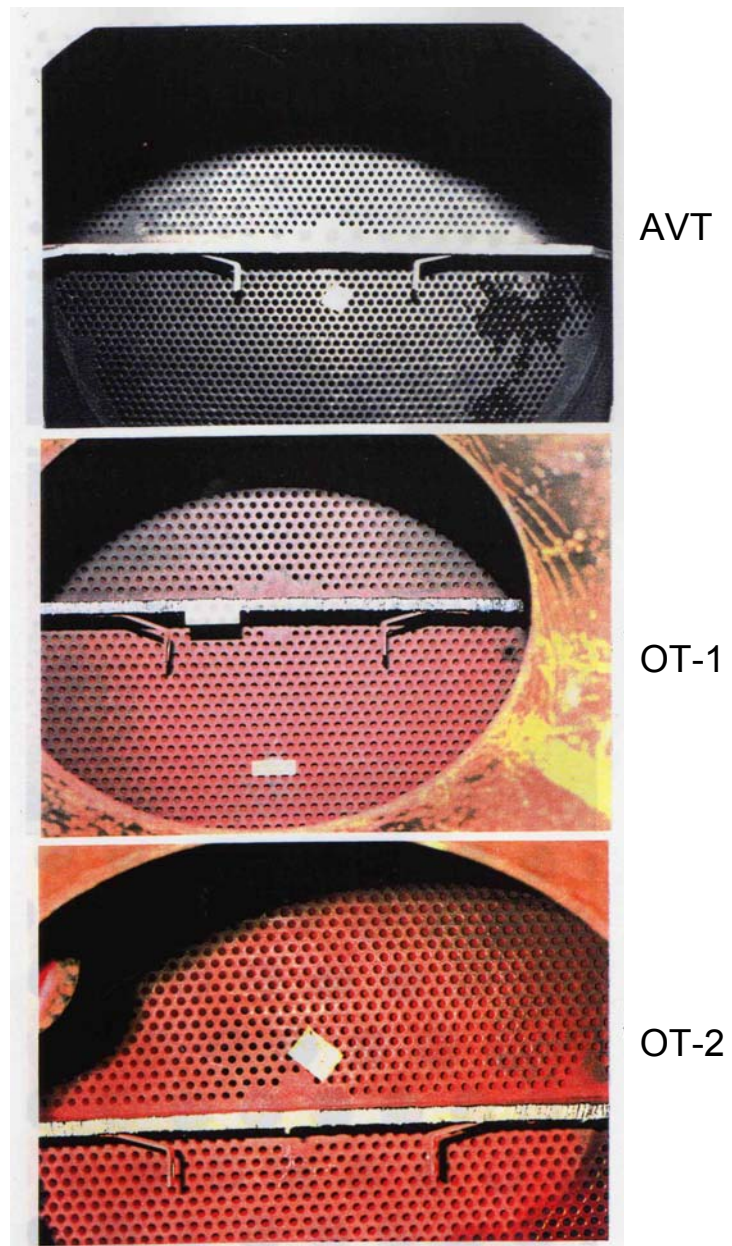


Figure 2-9 X-ray diffraction patterns of pipes operated by AVT and OT





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

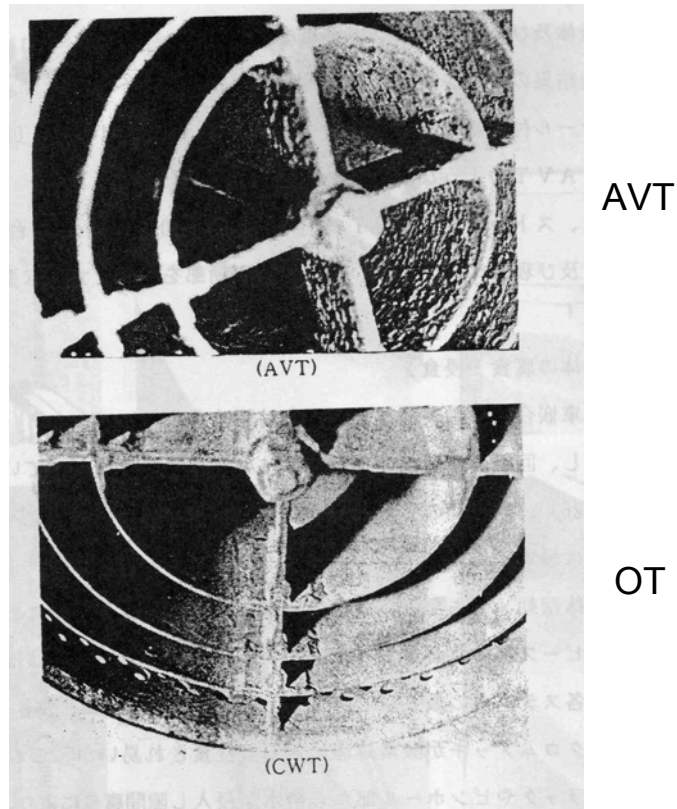


Figure 2-11 Photographs of the adhering scale in the flow control pipe of high pressure heater operated by AVT and OT

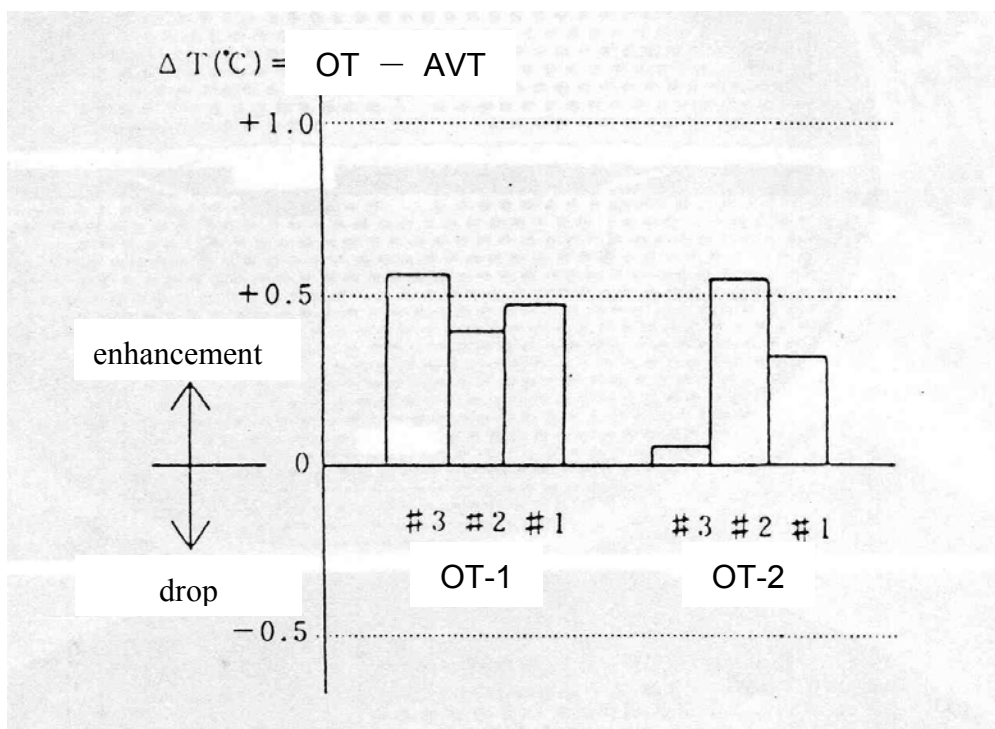


Figure 2-12 Temperature dependent terminal resistance in high pressure heater operated by AVT and OT (performance enhancement and degradation)

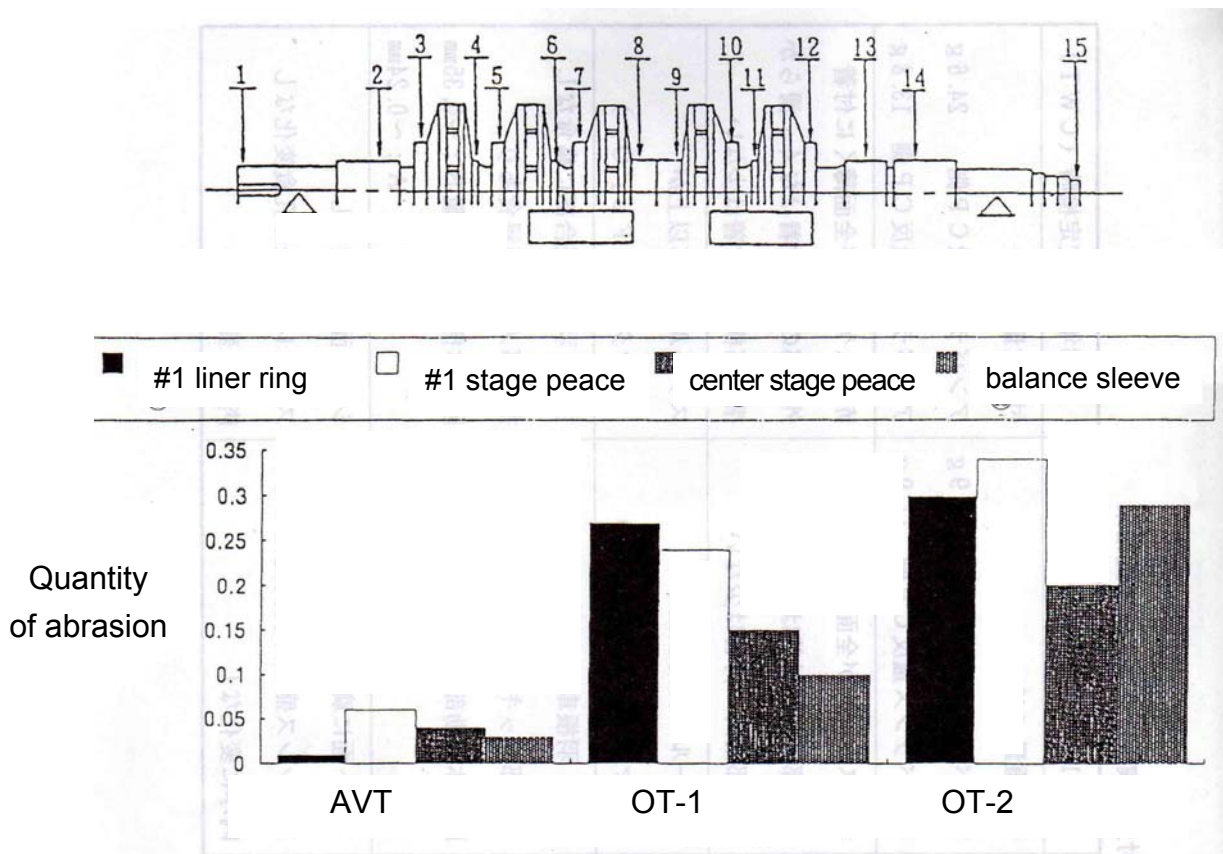


Figure 2-13 The damage of the chromic plating of the feed pump

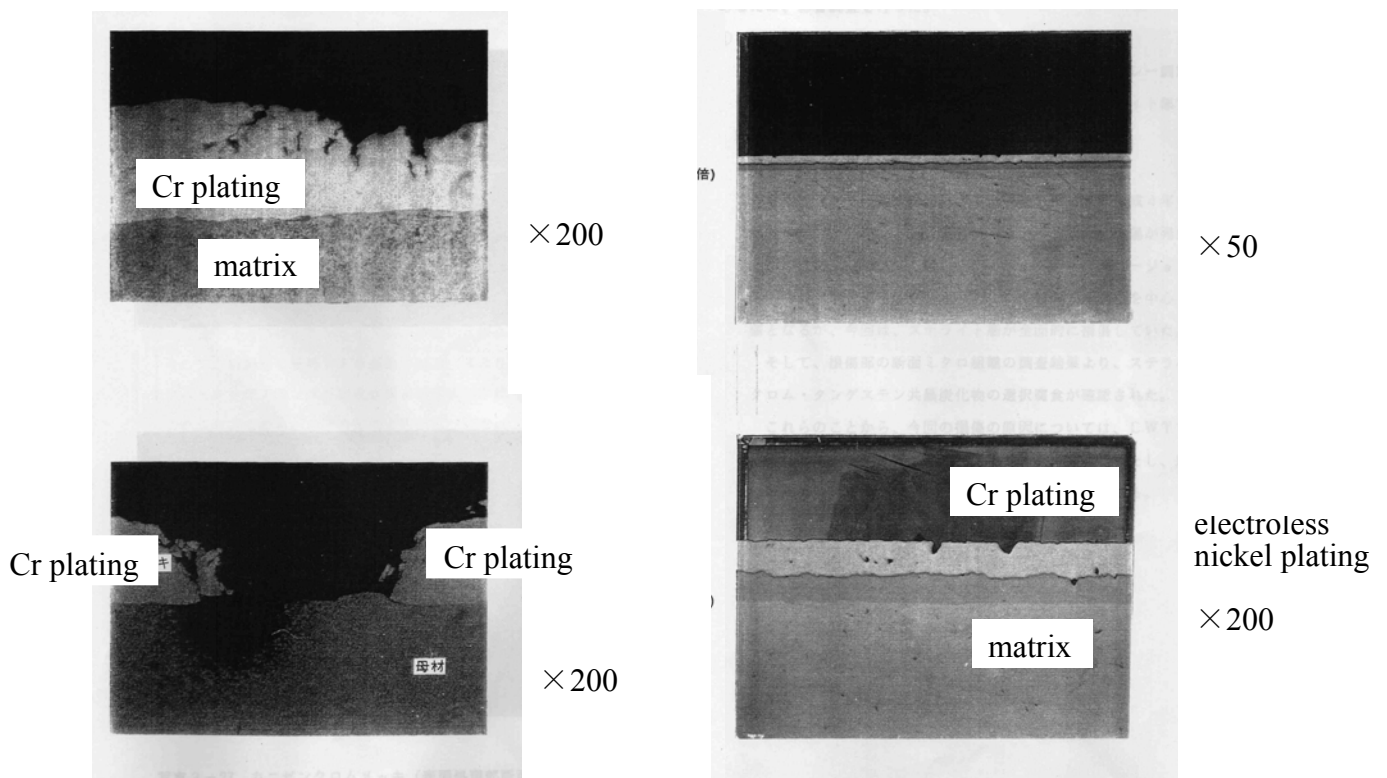


Figure 2-14 The damage of the chromic plating of the feed pump and countermeasure by electroless nickel plating under Chrome plating

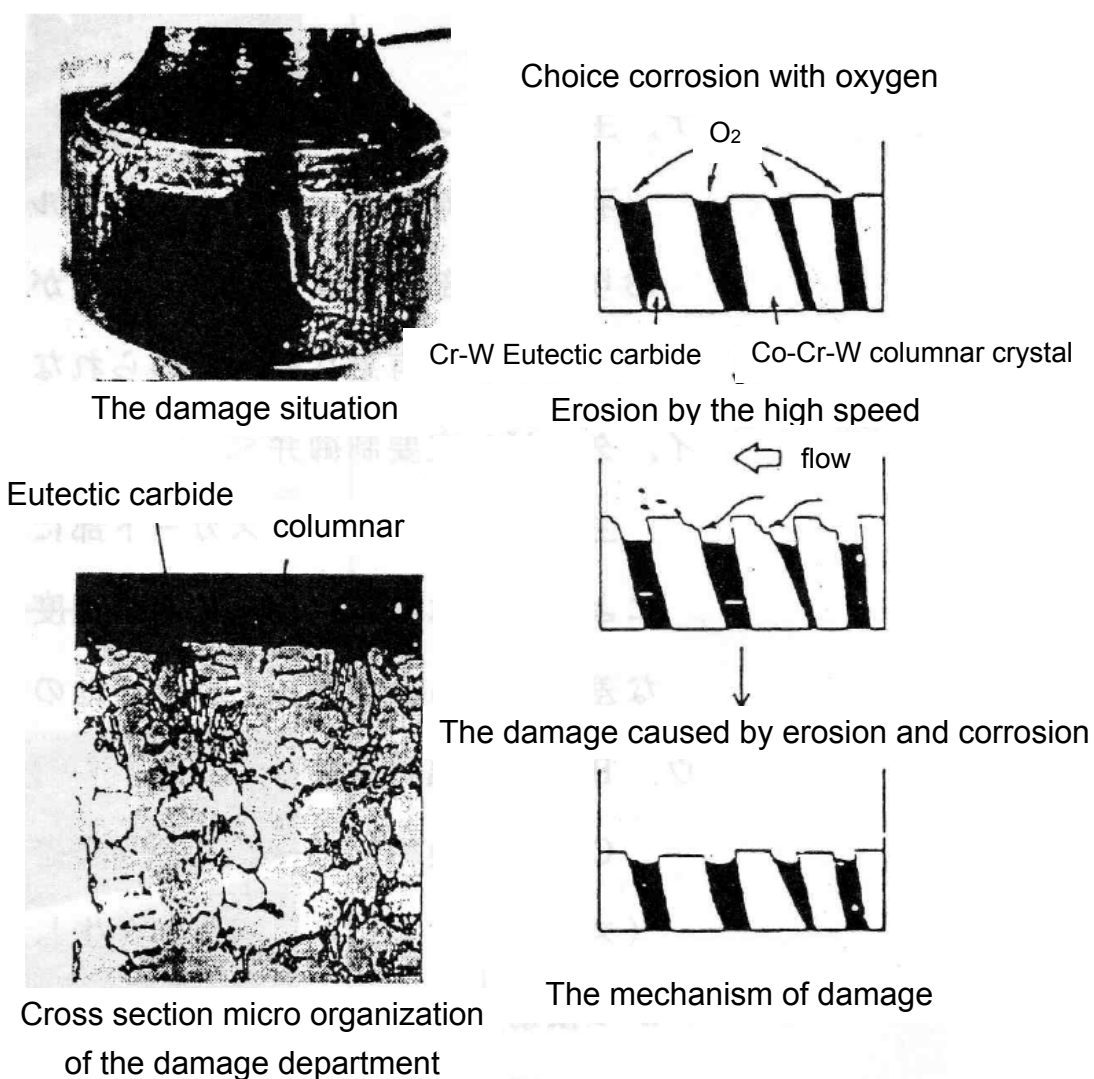
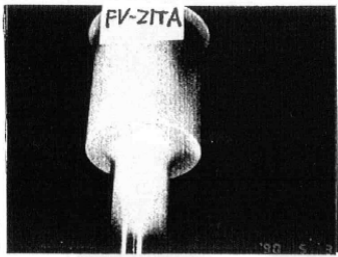
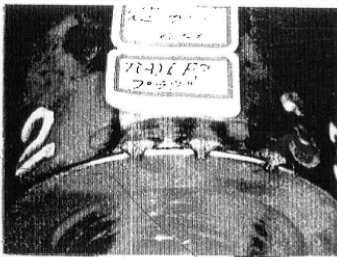
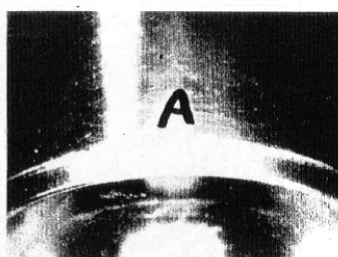
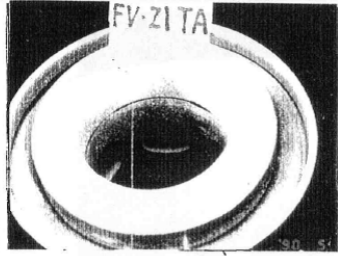
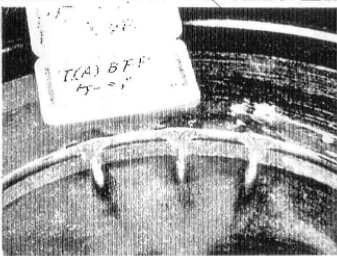
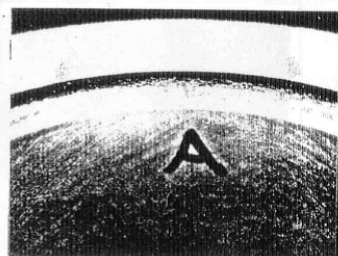
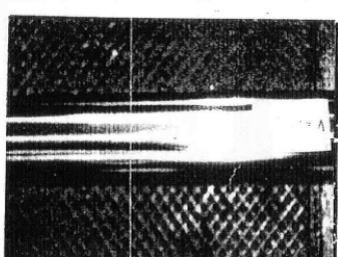
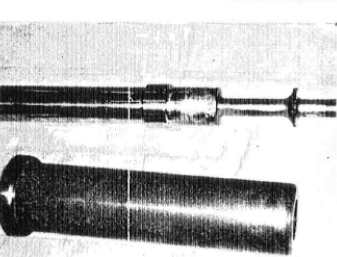

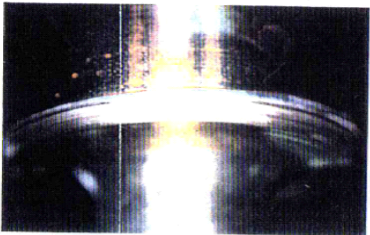
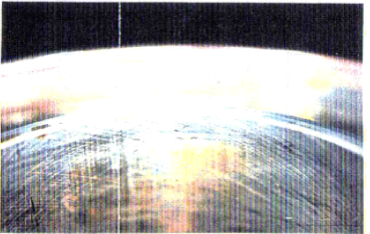



Figure 2-15 The damage of the Stellite in the superheater spray control valve



	metal sheet at AVT	metal sheet at OT	soft sheet at OT-1
Plug			
Seat & Cage			
stem & plug			

overheat prevention valve of boiler feedwater pump

	soft sheet at OT-2
Plug	
Seat & Cage	
stem & plug	



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



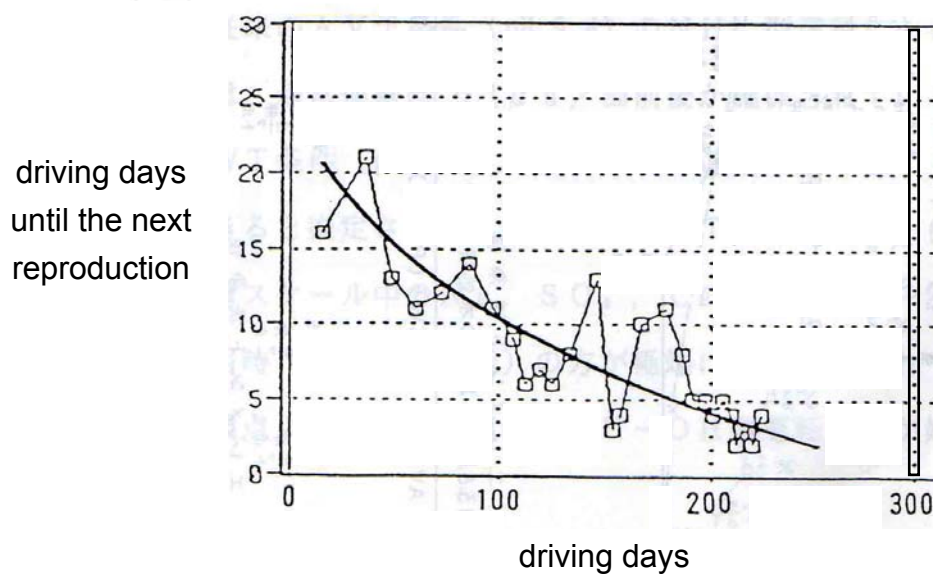


Figure 2-17 Driving days until reproduction after the oxygenated treatment

$$\text{Removal rate of iron} = \frac{\text{X-ray strength of CP outlet minus that of EMF outlet}}{\text{X-ray strength of CP outlet}}$$

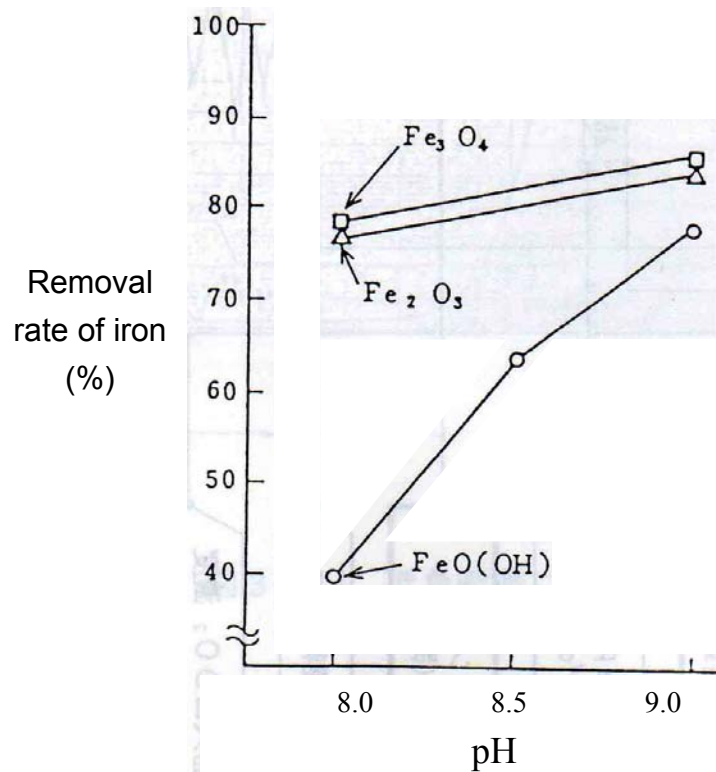


Figure 2-18 Removal rate of iron versus pH of water supply

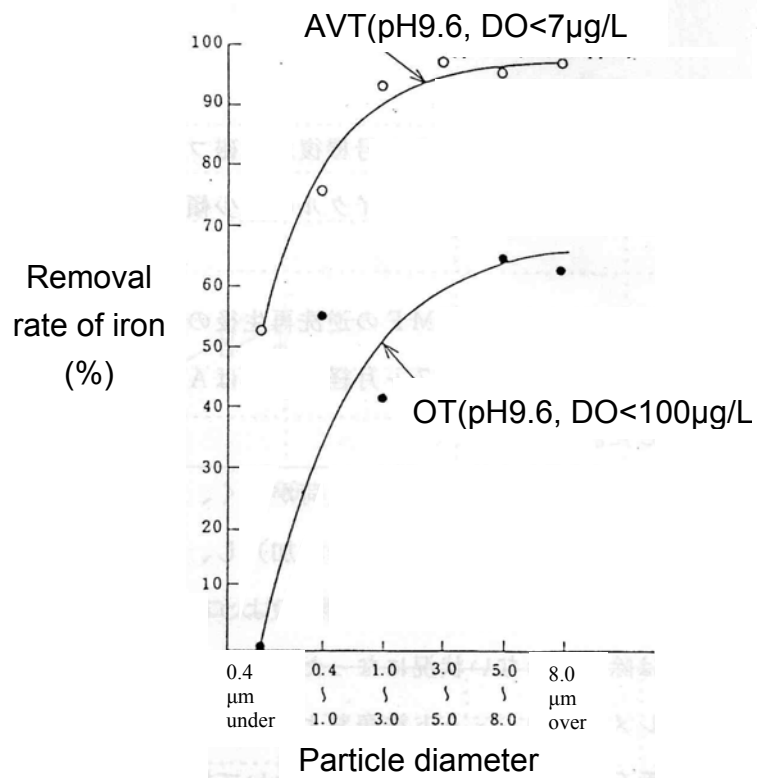


Figure 2-19 Particle diameters versus removal rate of iron at normal driving

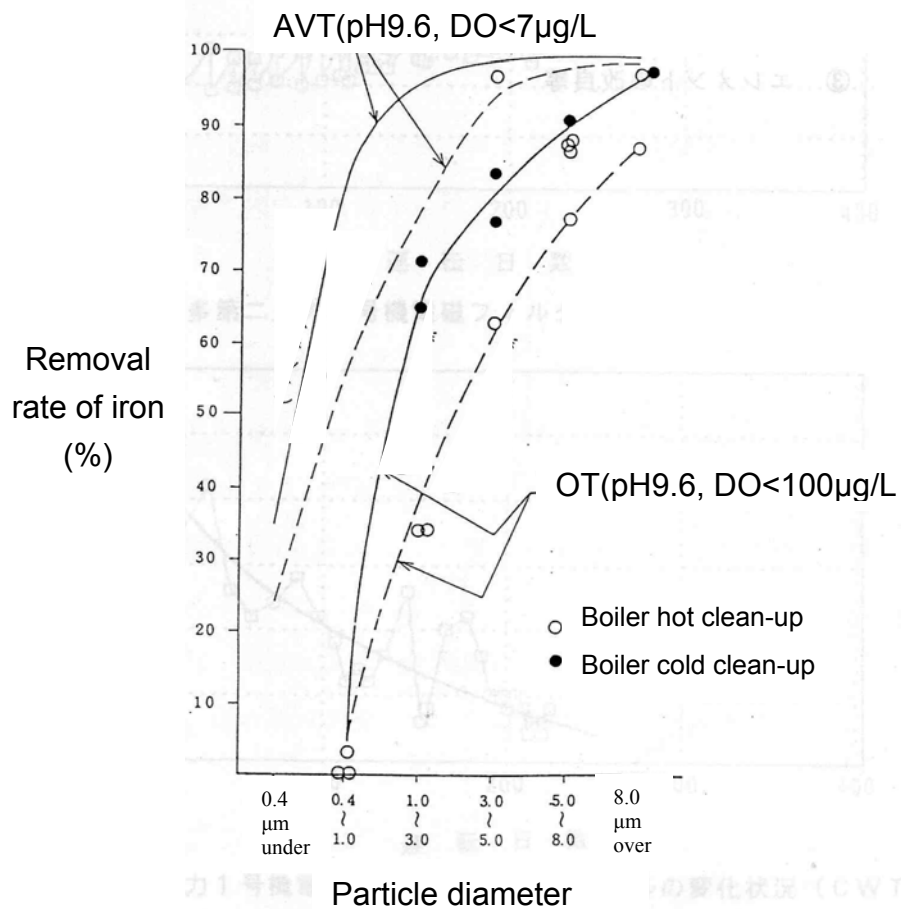


Figure 2-20 Particle diameters versus removal rate of iron at start-up

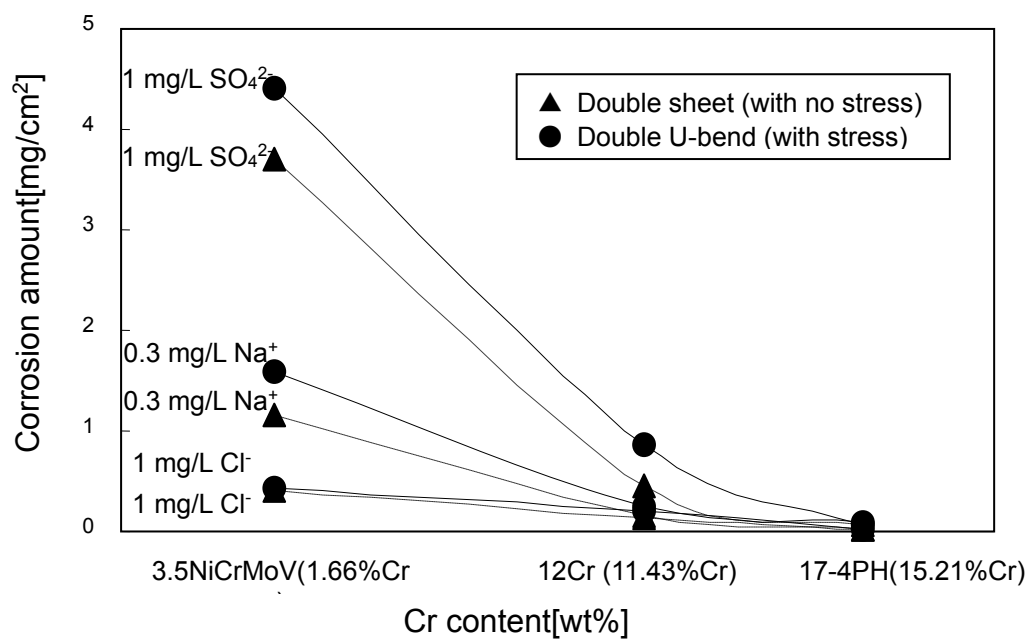


Figure2-21 Relation between corrosion rate and Cr content

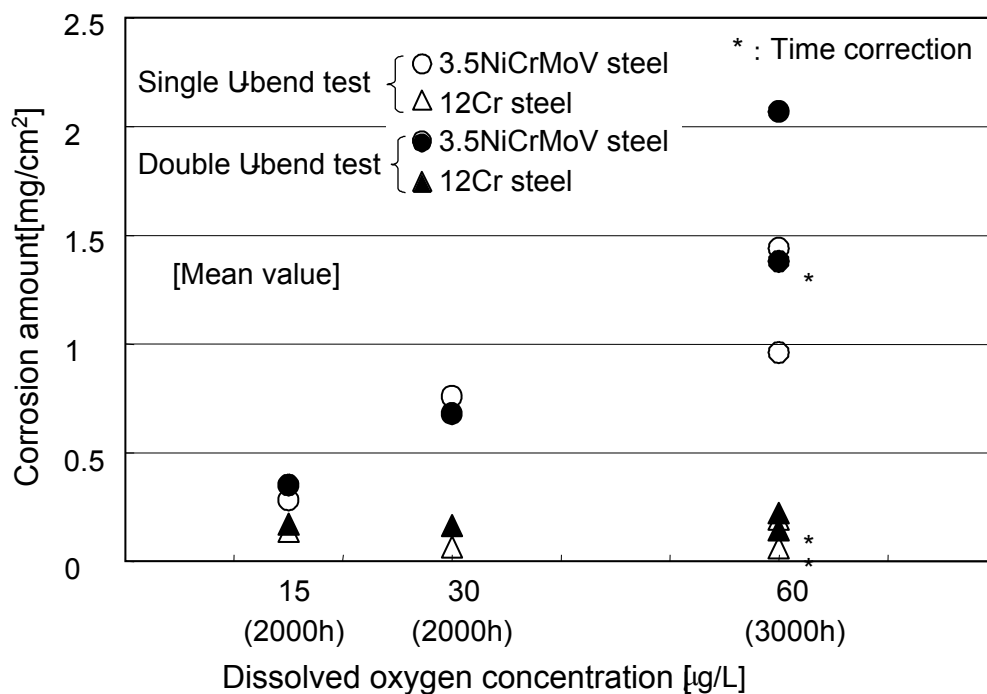
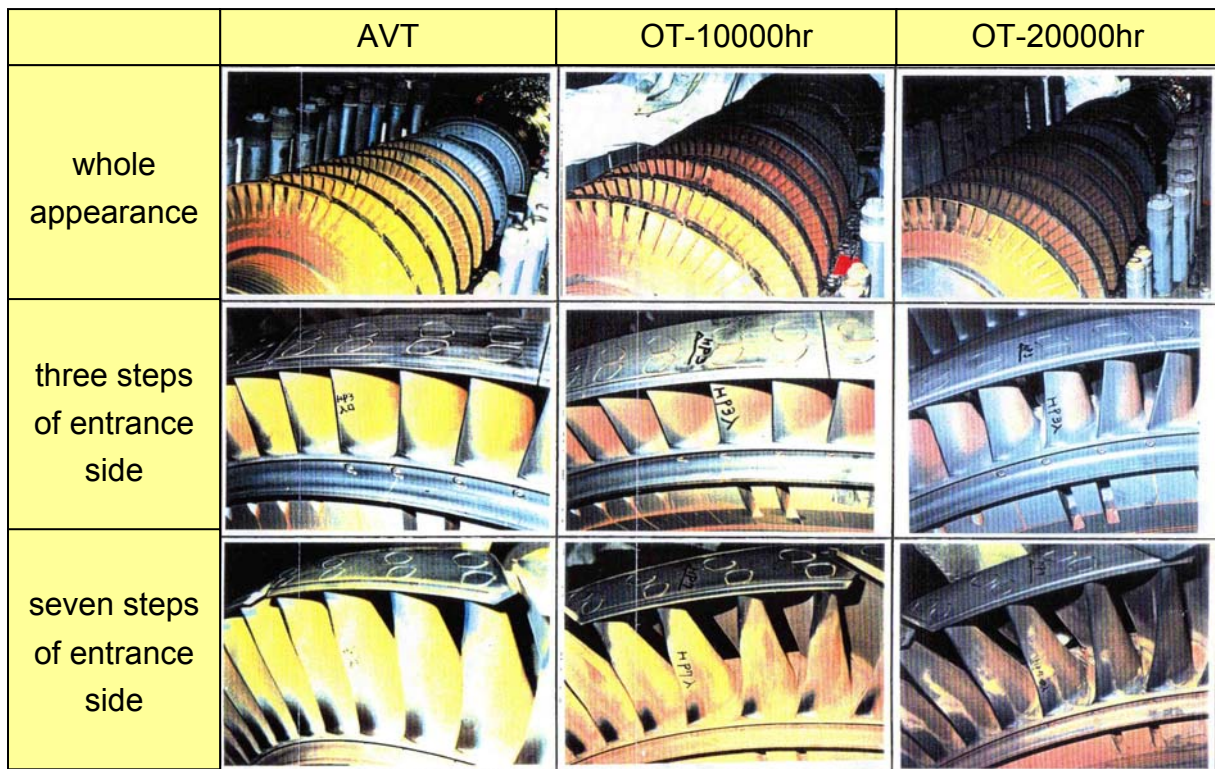
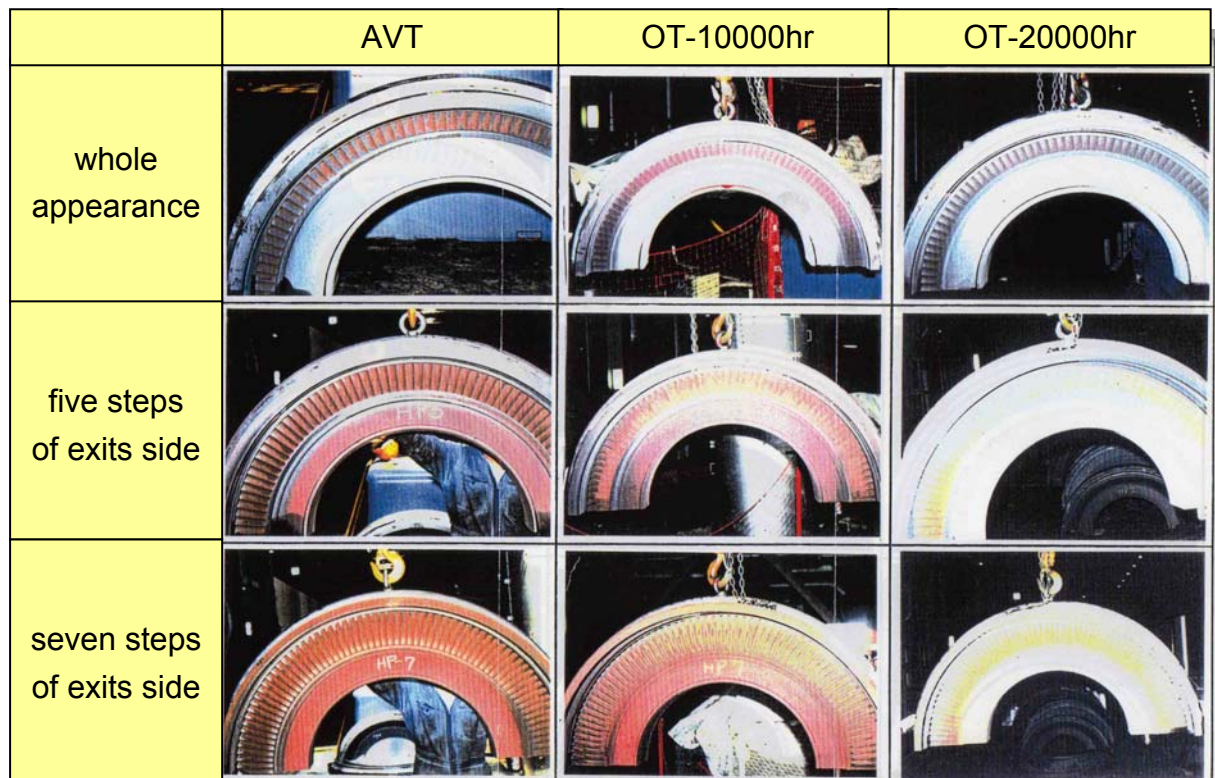


Figure 2-22 Relation between of dissolved oxygen concentration and corrosion amount (with stress)



*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)*



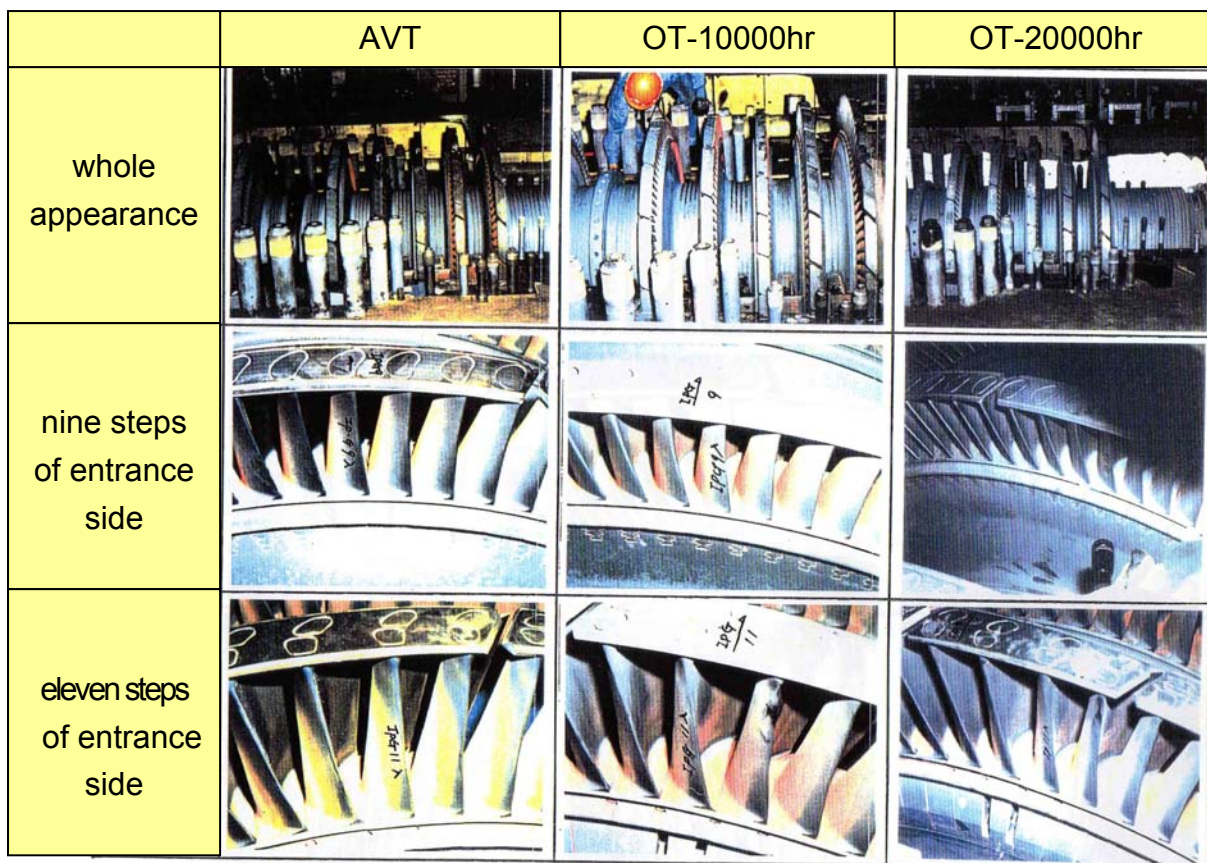


Figure 2-25 The situation of corrosion and the erosion of the intermediate pressure turbine(blade)

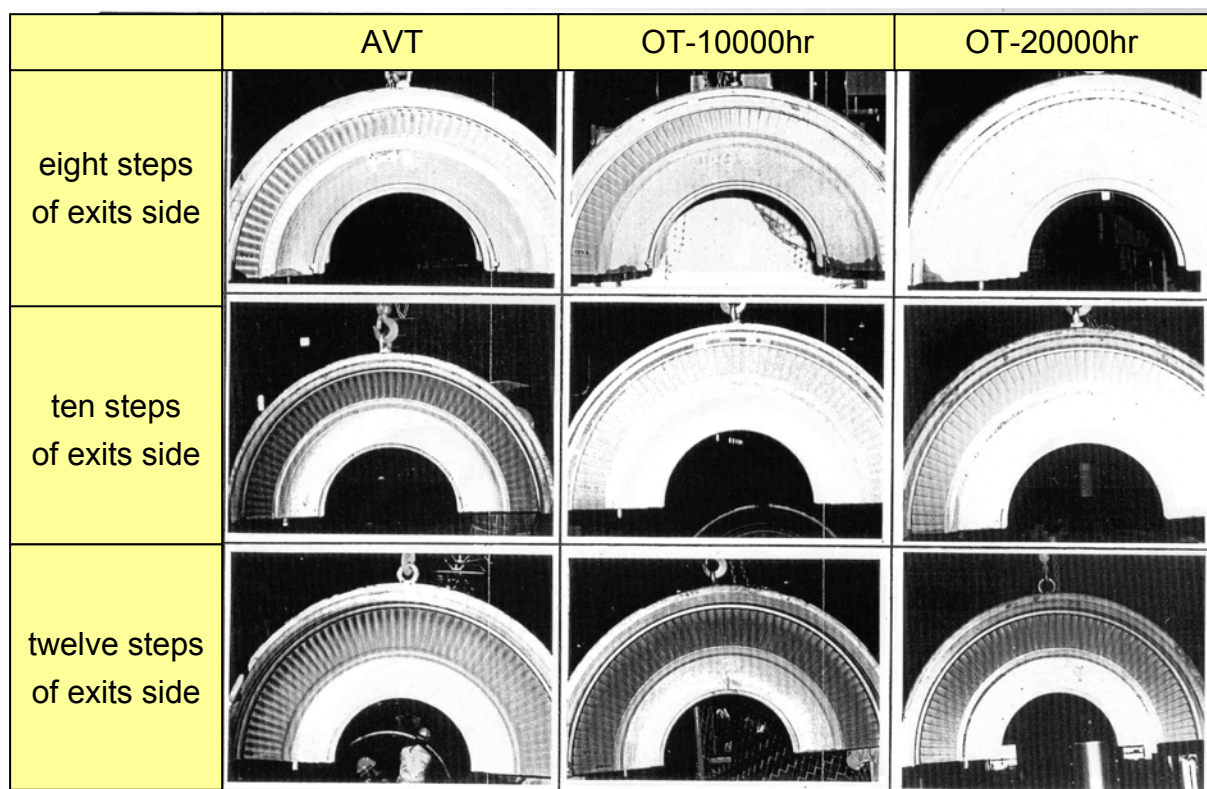


Figure 2-26 The situation of corrosion and the erosion of the intermediate pressure turbine(nozzle)



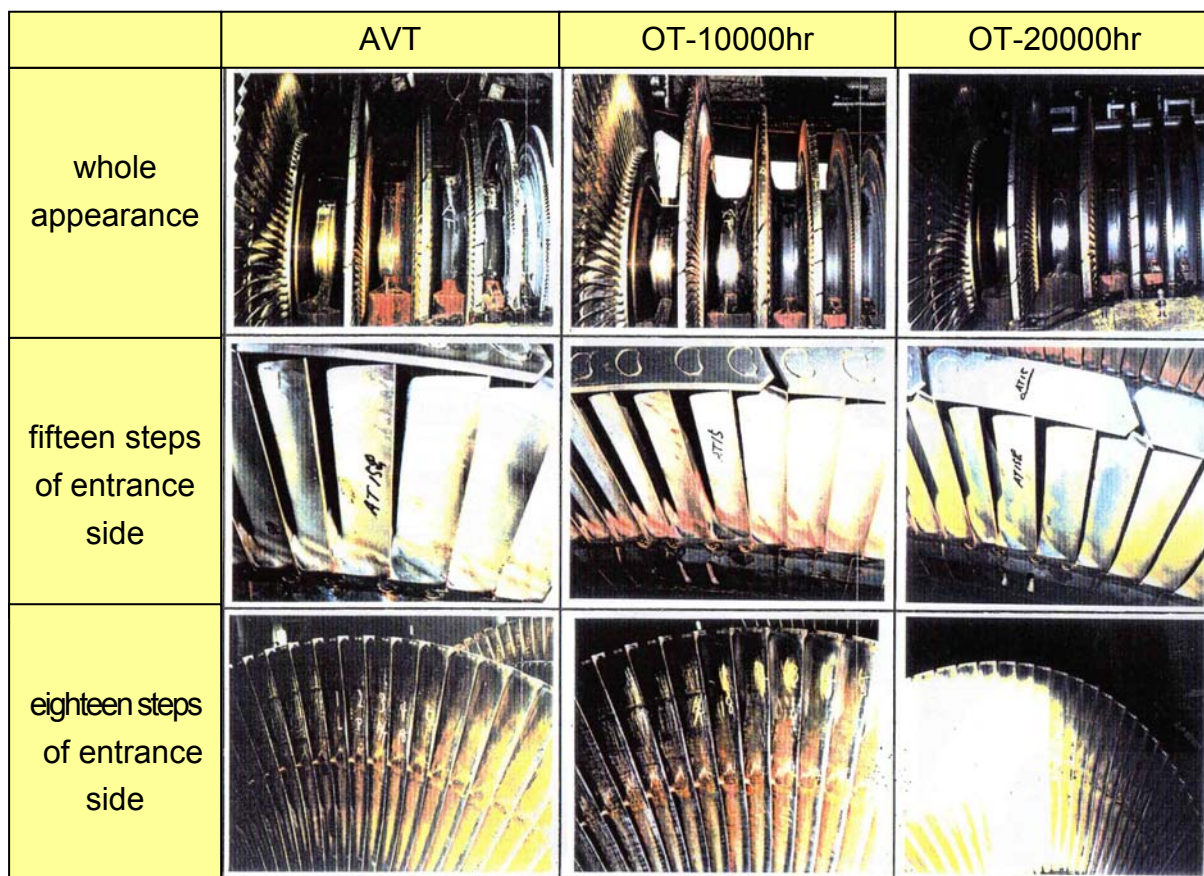


Figure 2-27 The situation of corrosion and the erosion of the low pressure turbine(blade)

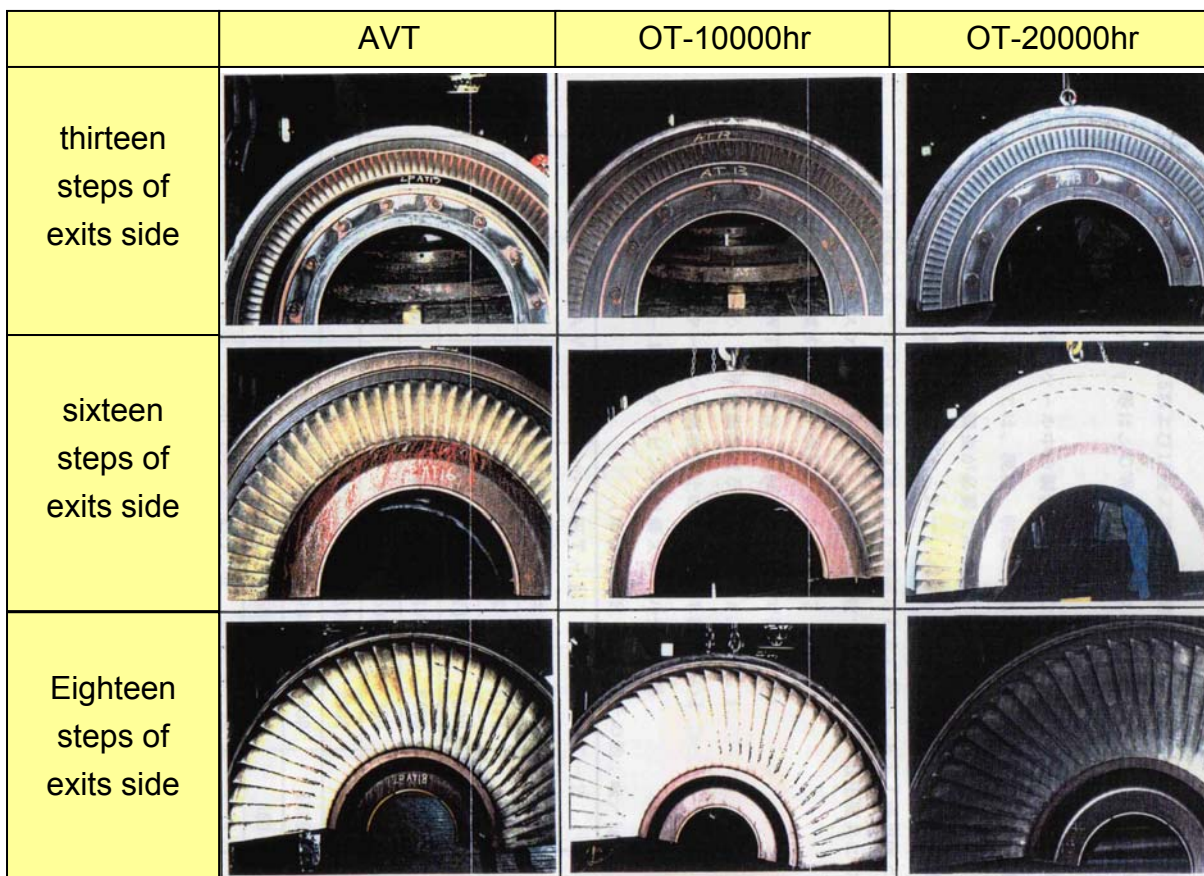


Figure 2-28 The situation of corrosion and the erosion of the low pressure turbine(nozzle)

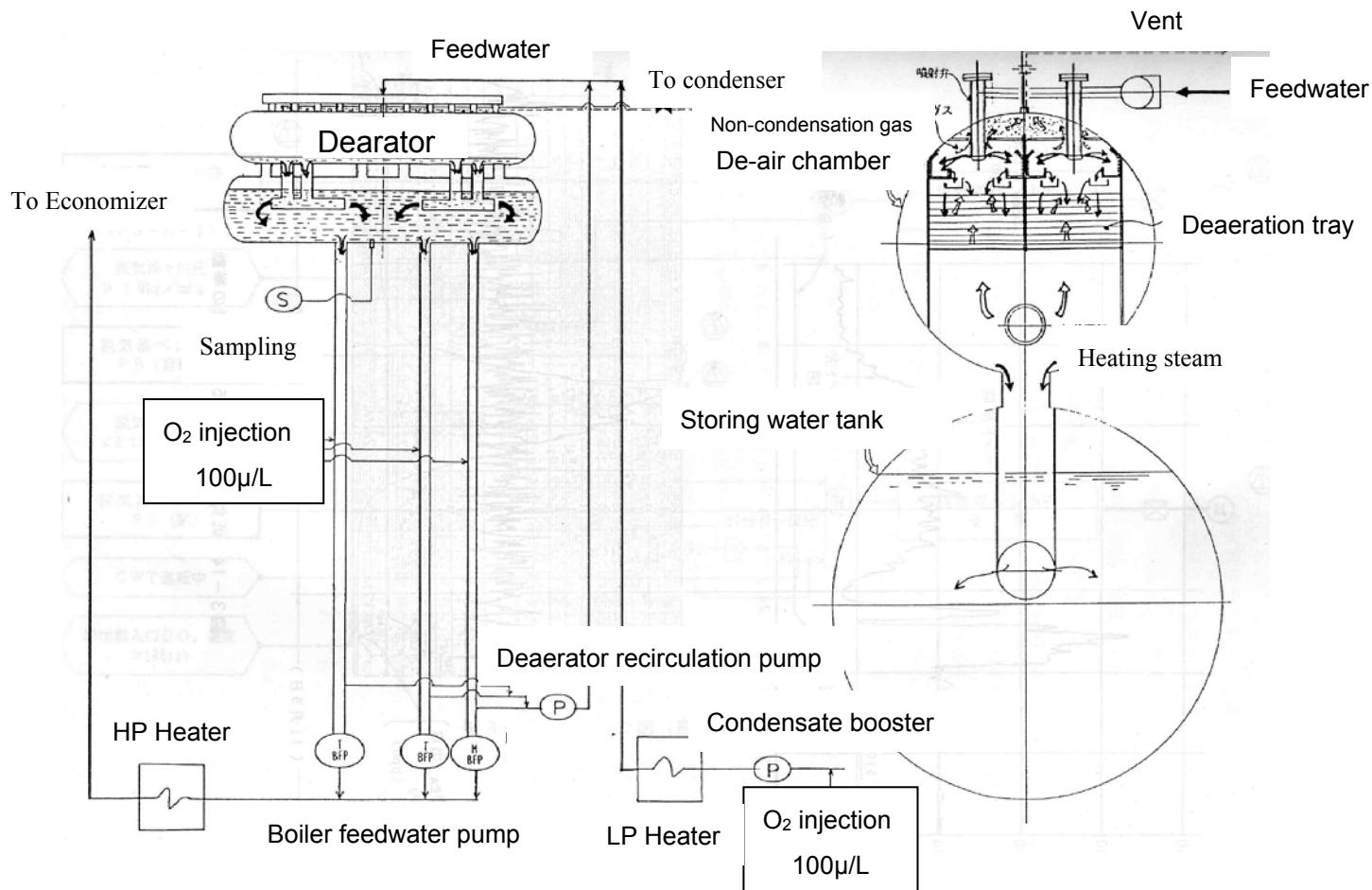


Figure 2-29 The structure and system of deaerator

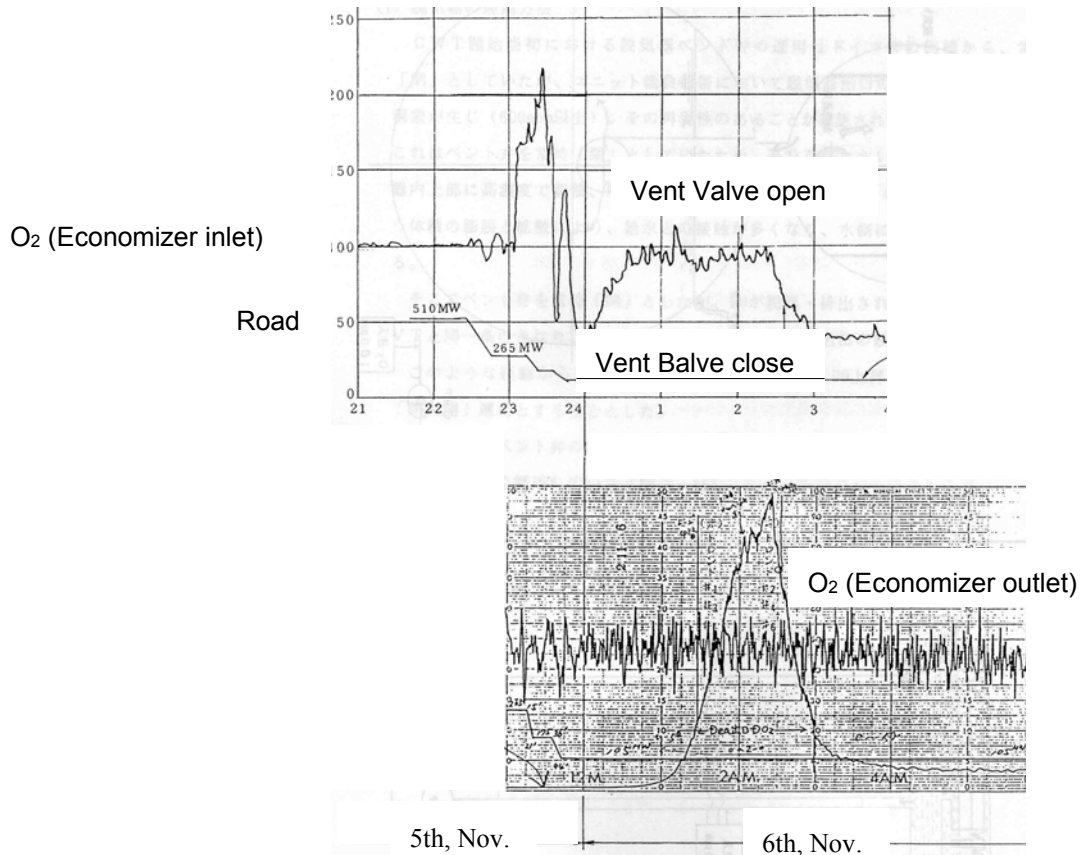


Figure 2-30 Phenomenon of the sudden rise of oxygen concentration in the deaerator outlet and the economizer inlet

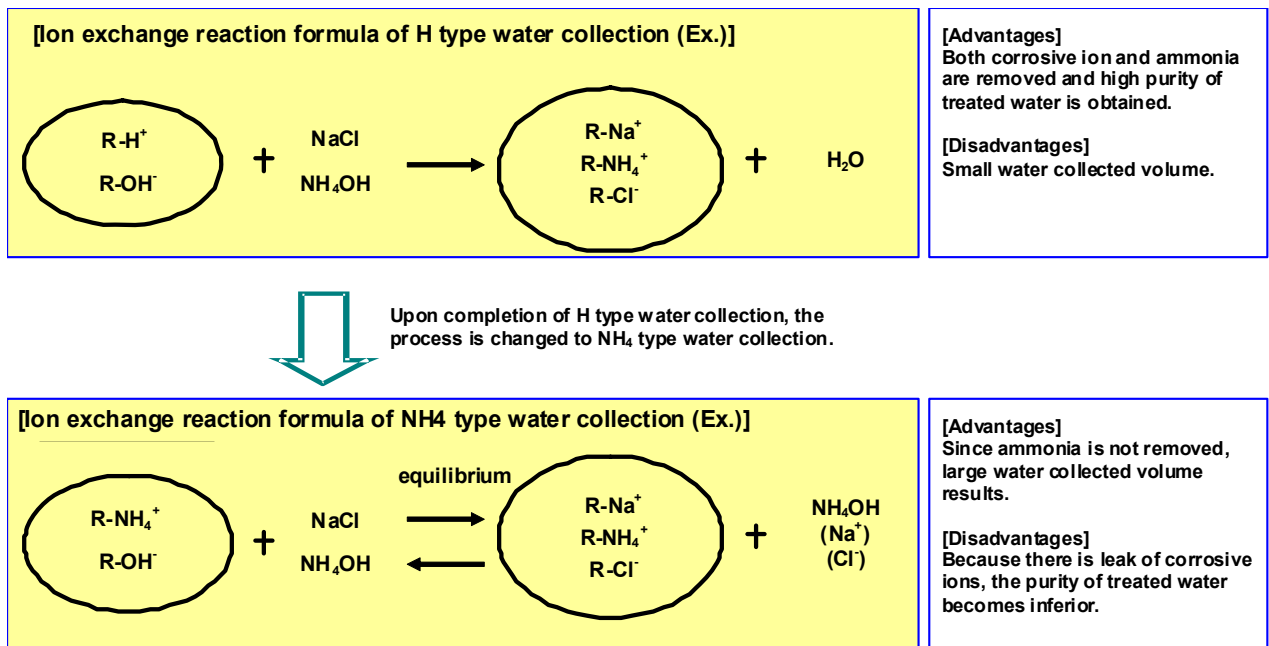


Figure 2-31 Water collecting system and features of condensate demineralizer

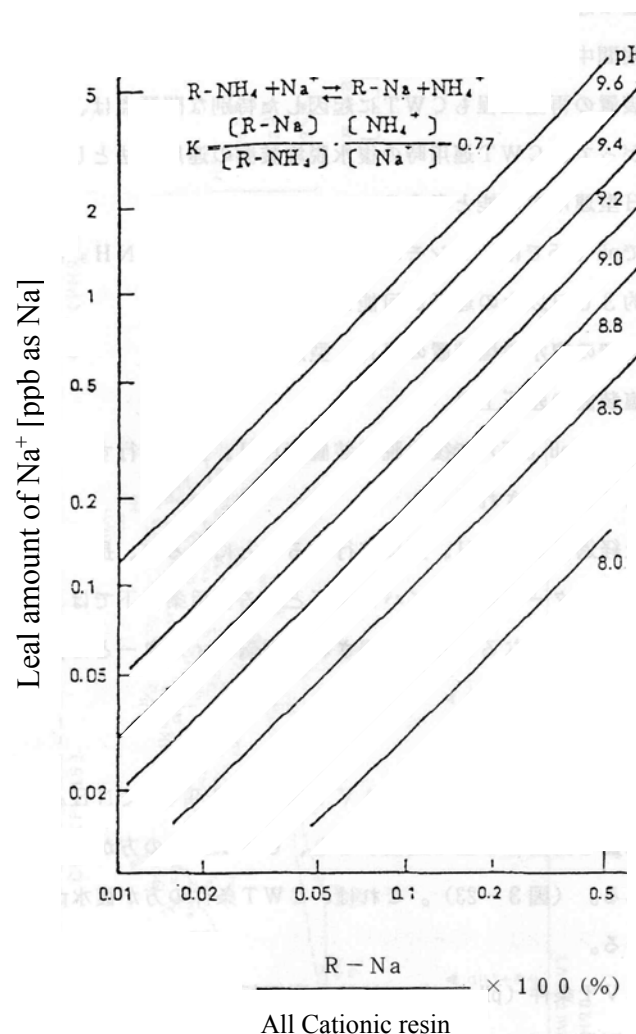


Figure 2-32 Water collecting system and features of condensate demineralizer











water treatment in normal operation	stopping period(hr)	hydrazine	The time required of the clean up(hr)					
			-10	-8	-6	-4	-2	0
AVT(R)	24.5	injection						
			Deaerator	Pre-boiler		Boiler		
OT	31.0	injection						
			Condensate circulation		Deaerator	Pre-boiler / Boiler		
OT	29.0	no injection						
			Deaerator 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 <sup>3</sup>	1.74 W/(m · K)	450 g/m <sup>2</sup>
OT	4,271 kg/m <sup>3</sup>	0.86 W/(m · K)	230 g/m <sup>2</sup>

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

	Water treatment	Operating hours after chemical treatment (h)	Amount of adhering scale (g/m <sup>2</sup> )	Thickness of adhering scale (μm)	Growth rate during period (g/m <sup>2</sup> ·10 <sup>3</sup> h)
Chita Second No. 1 Plant	AVT	11,871	199	Average 60	16.8
	OT	10,670	103	Average 30	9.7
		26,470	129	Average 23	1.6
		36,445	174	Average 20	4.5
		52,349	178	Average 51	0.3
		66,777	150	Average 62	-1.9
		93,682	222	Average 70	2.7

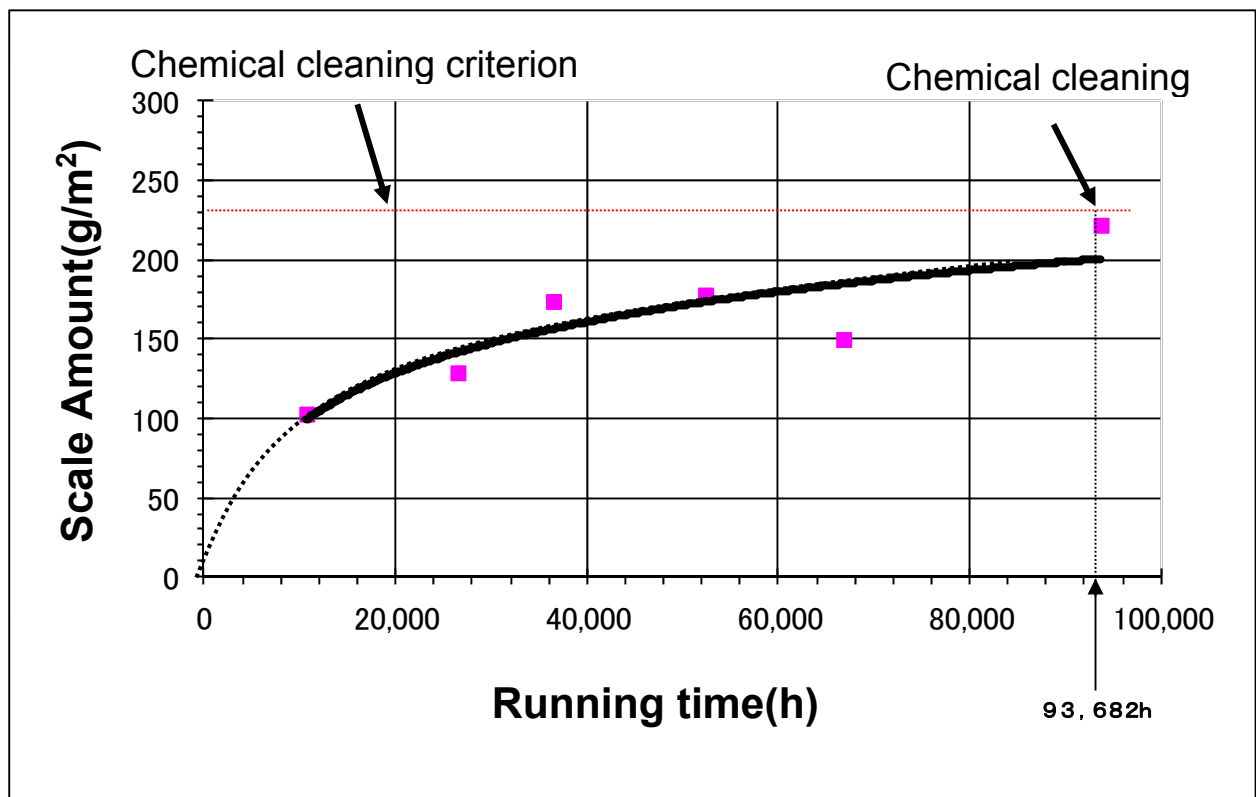


Figure 2-34 Scale amount to running time during OT

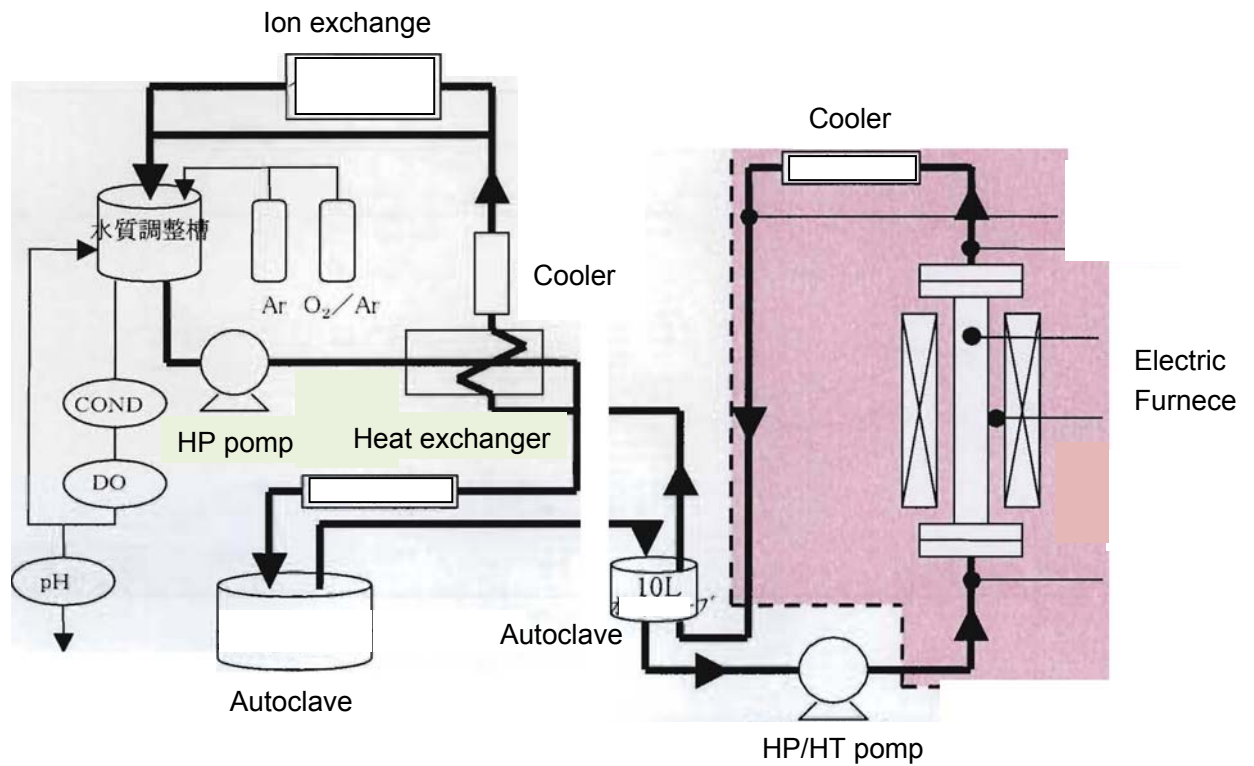


Figure 2-35 Testing apparatus to determine the criterion of chemical cleaning



Figure 2-36 the photograph of testing apparatus

*Table 2-4 Contents of the scale adhesion situation investigation*

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

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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relative ratio	the Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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 measurement of the scale thermal conductivity  
by the actual machine evaporation pipe specimen*

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

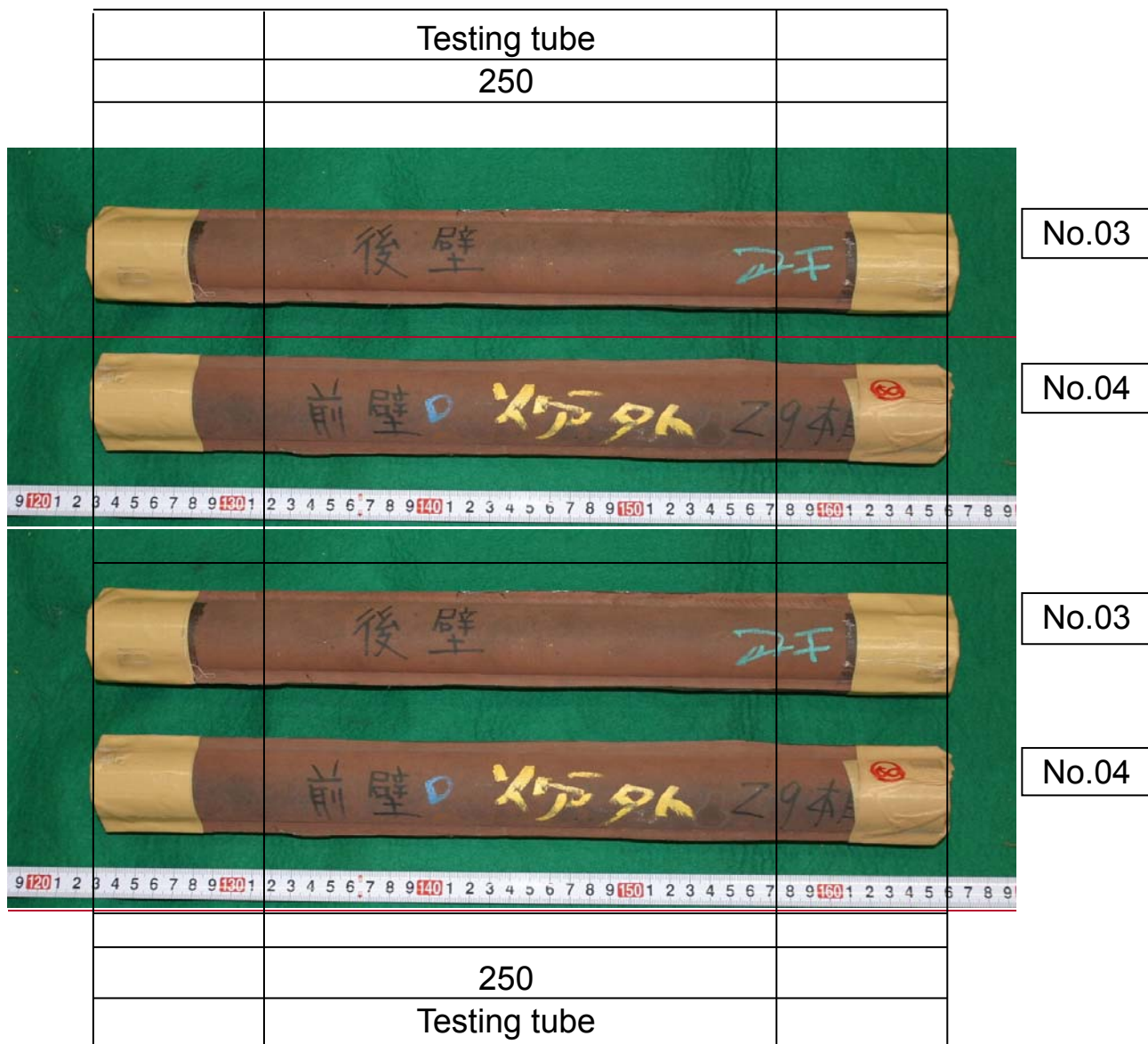
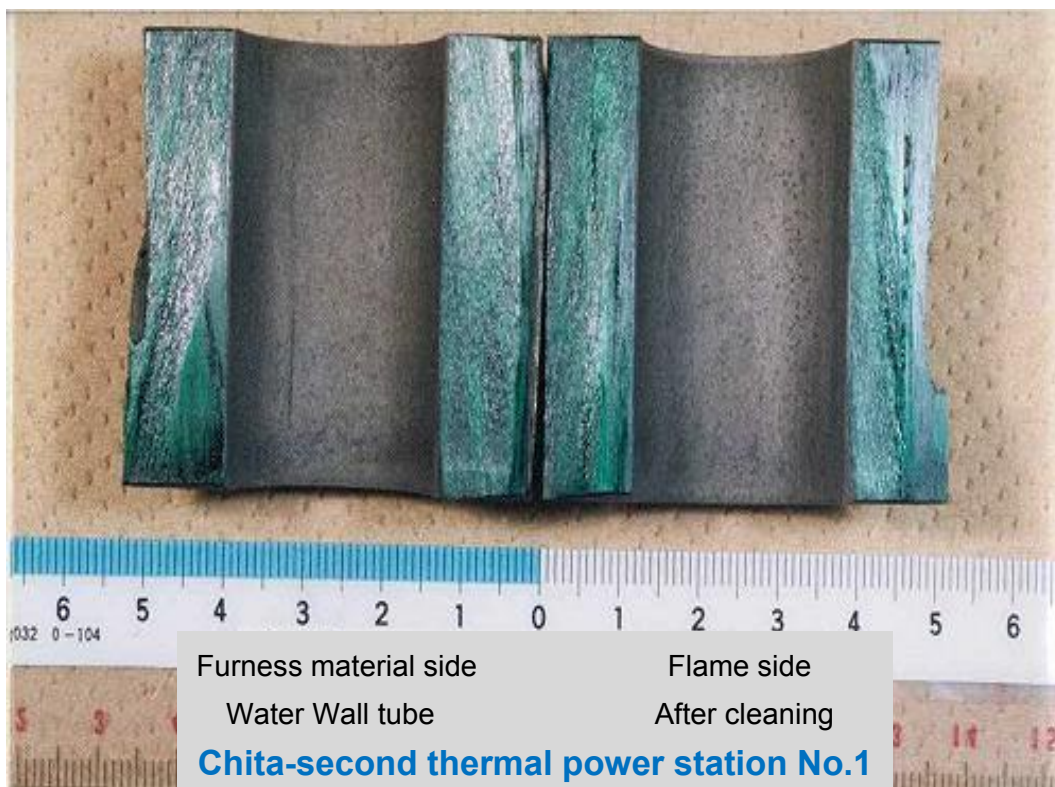
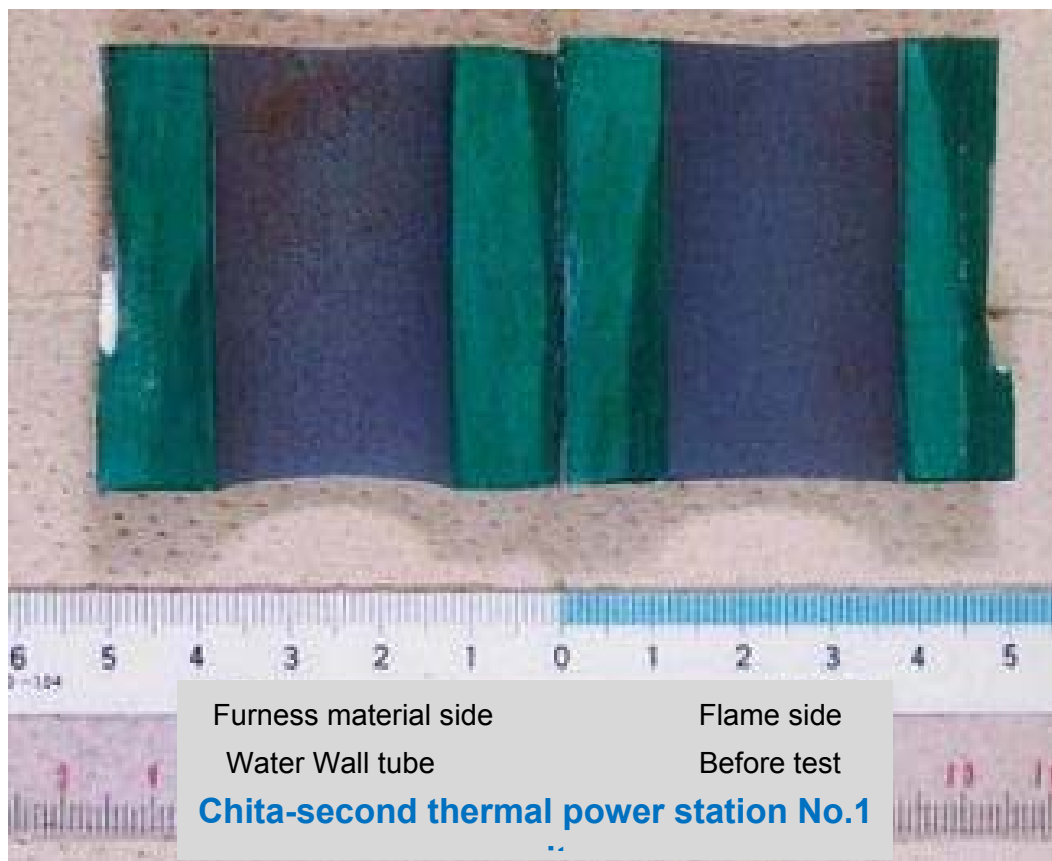


Figure 2-37 Photograph of tubes cut out from the boiler





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

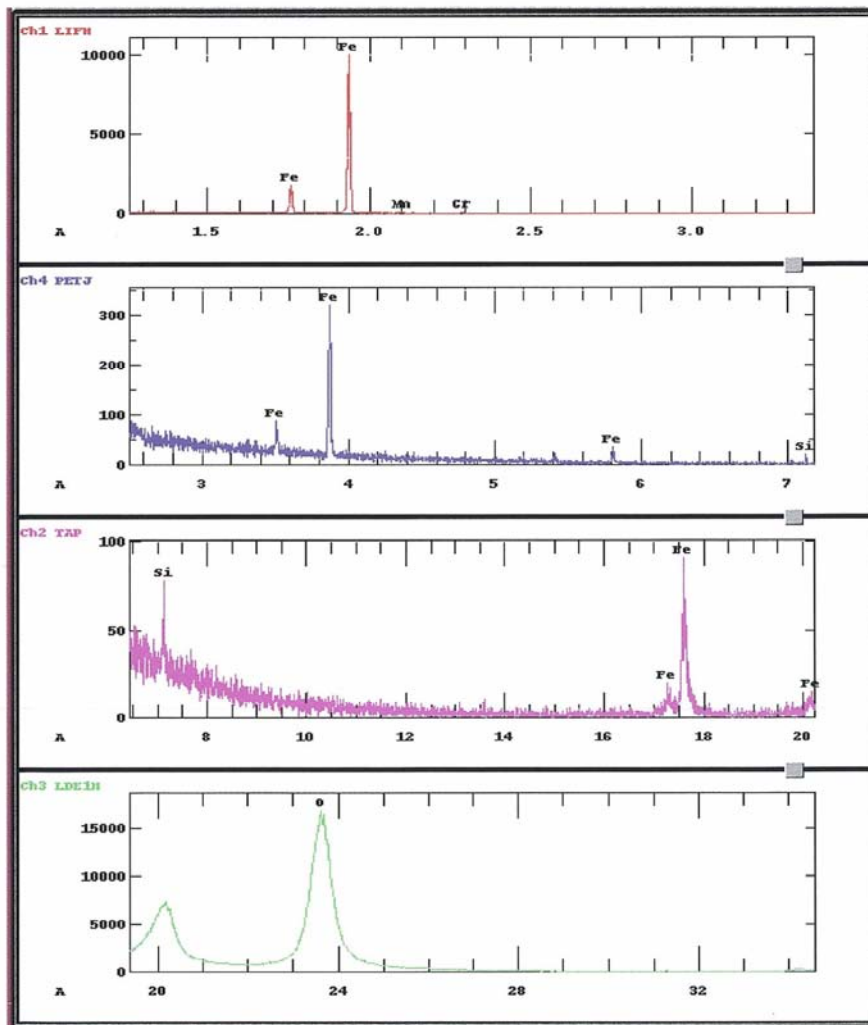
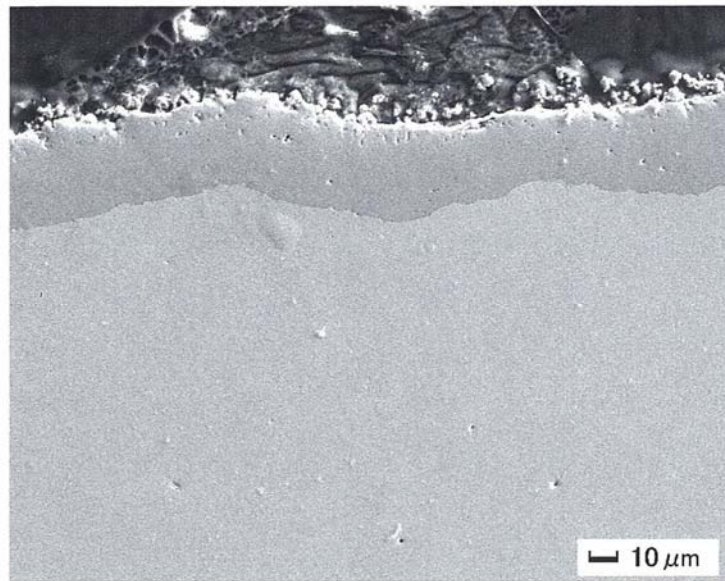
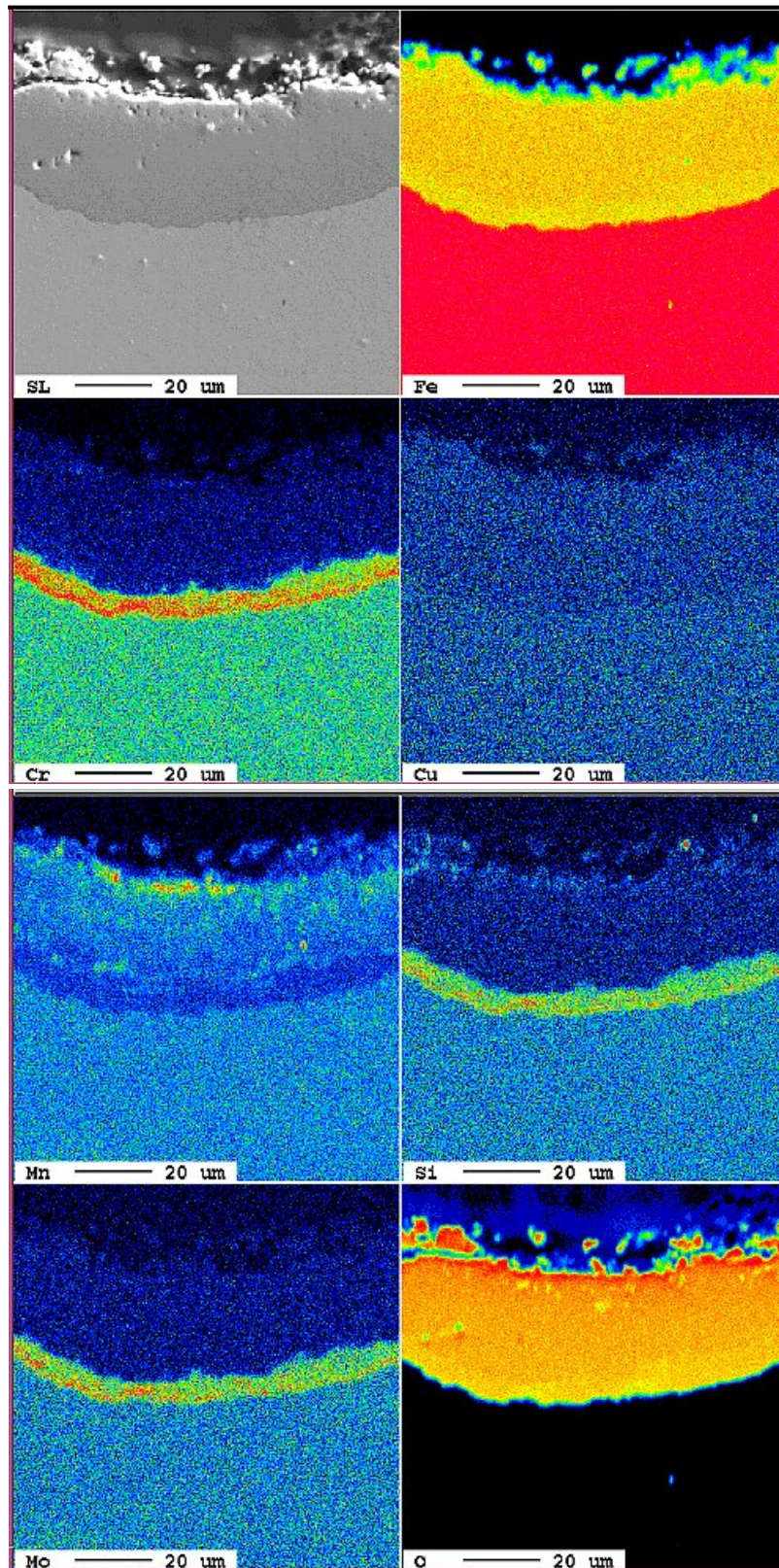


Figure 2-39 SEM microscopes of cross section and scale composition by EPMA





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



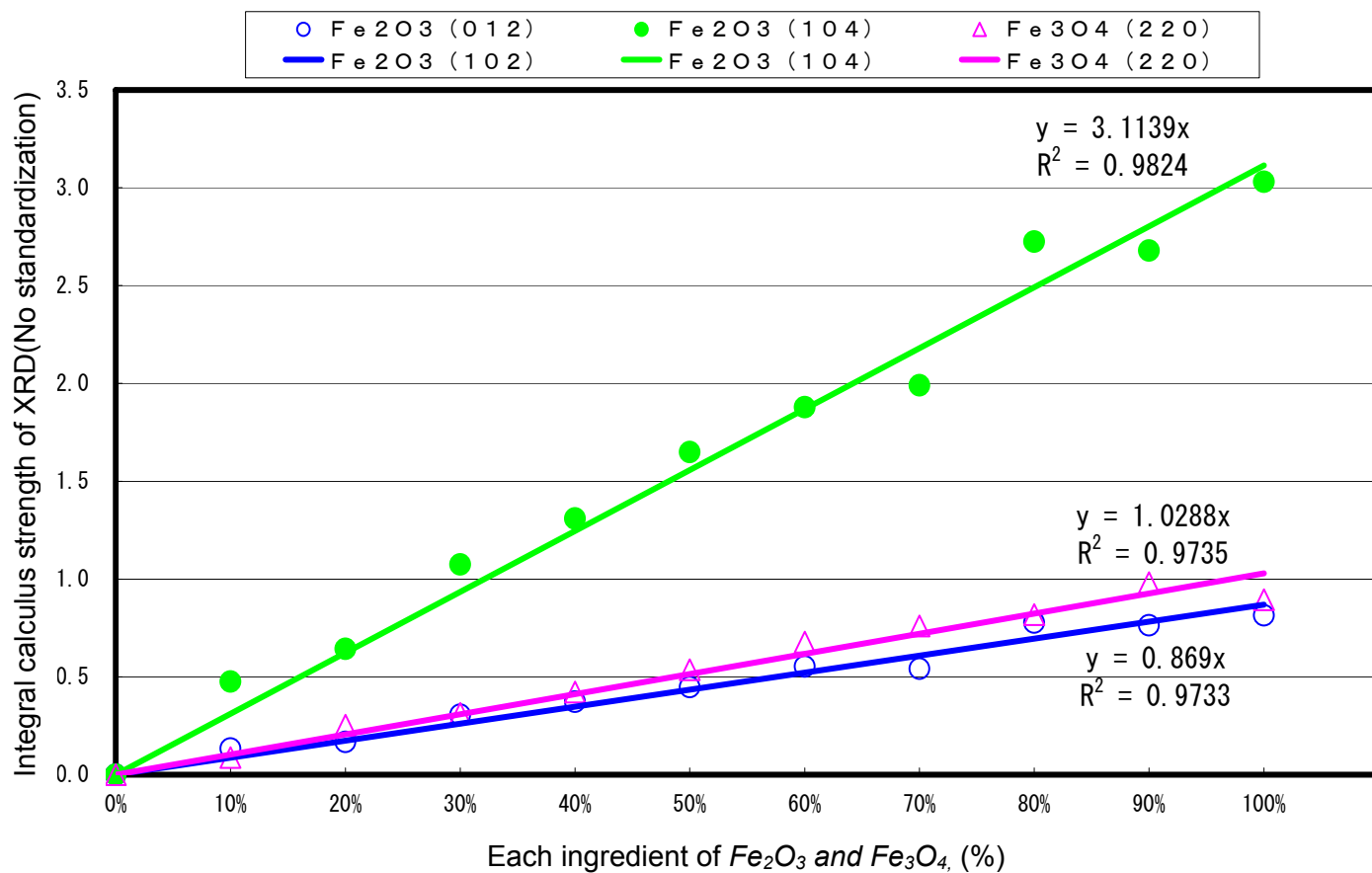


Figure 2-41 Relations between content and diffraction line strength of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in the X-ray diffraction examination of the mixture of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and  $\text{ZnO}$

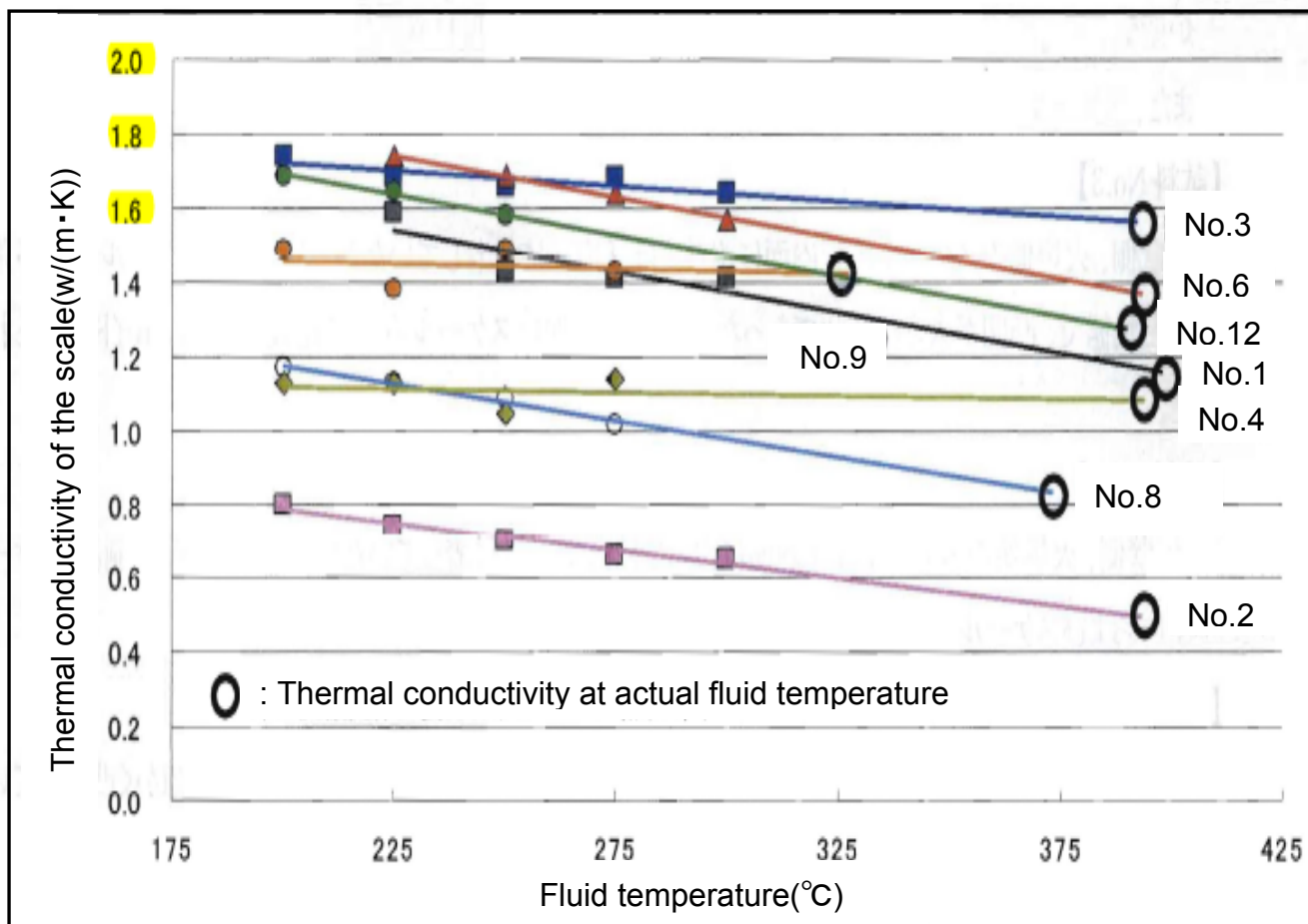


Figure 2-42 Thermal conductivity of scales with various fluid temperatures

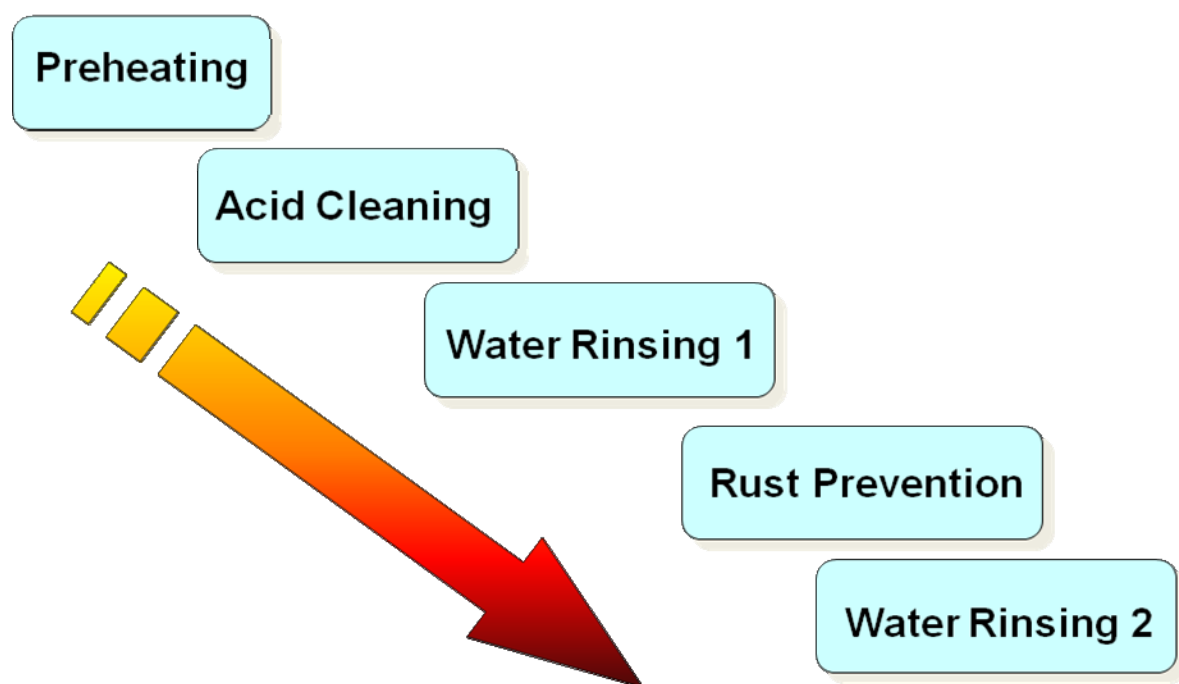


Figure 2-43 Chemical cleaning process

Table 2-6 Chemical cleaning process and method

Process	Purpose	Method	Chemical specifications	Endpoint judgment
<b>1 Preheating</b>	Rehearsal of acid cleaning process and prevention of complications	Steam is injected and circulates the system, to heat the cleaned system to the acid cleaning temperature.	*****	Steam heats the system to target temperature. Cleaned system is free from any abnormalities.
<b>2 Acid cleaning</b>	Scale in boiler 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.	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Citric acid: 1.5%</li> <li>•Glycolic acid: 1.5%</li> <li>•Corrosion inhibitor</li> <li>•Reducing agent</li> </ul>	The eluted iron ion concentration is constant. Surface scale of sample tubes is removed.
<b>3 Water rinsing 1</b>	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.
<b>4 Rust prevention</b>	Rust formation on boiler tube inner surface caused by 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 liquid temperature is 80 °C or higher. Circulation treatment is carried out for 2 hours. pH9 or higher
<b>5 Water rinsing 2</b>	Rust preservative solution is 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

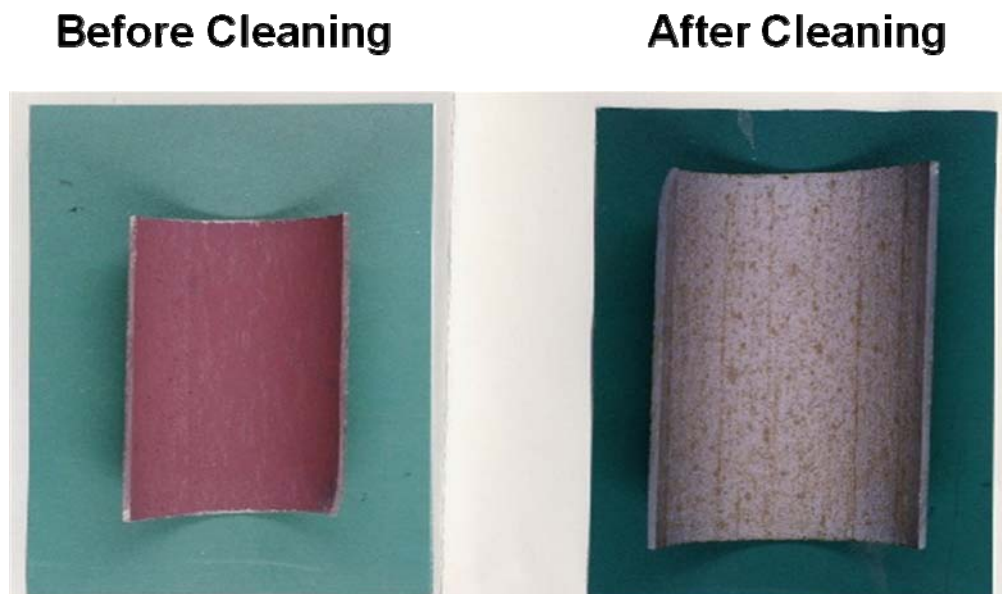


Figure 2-44 Photographs of water wall tube before and after cleaning

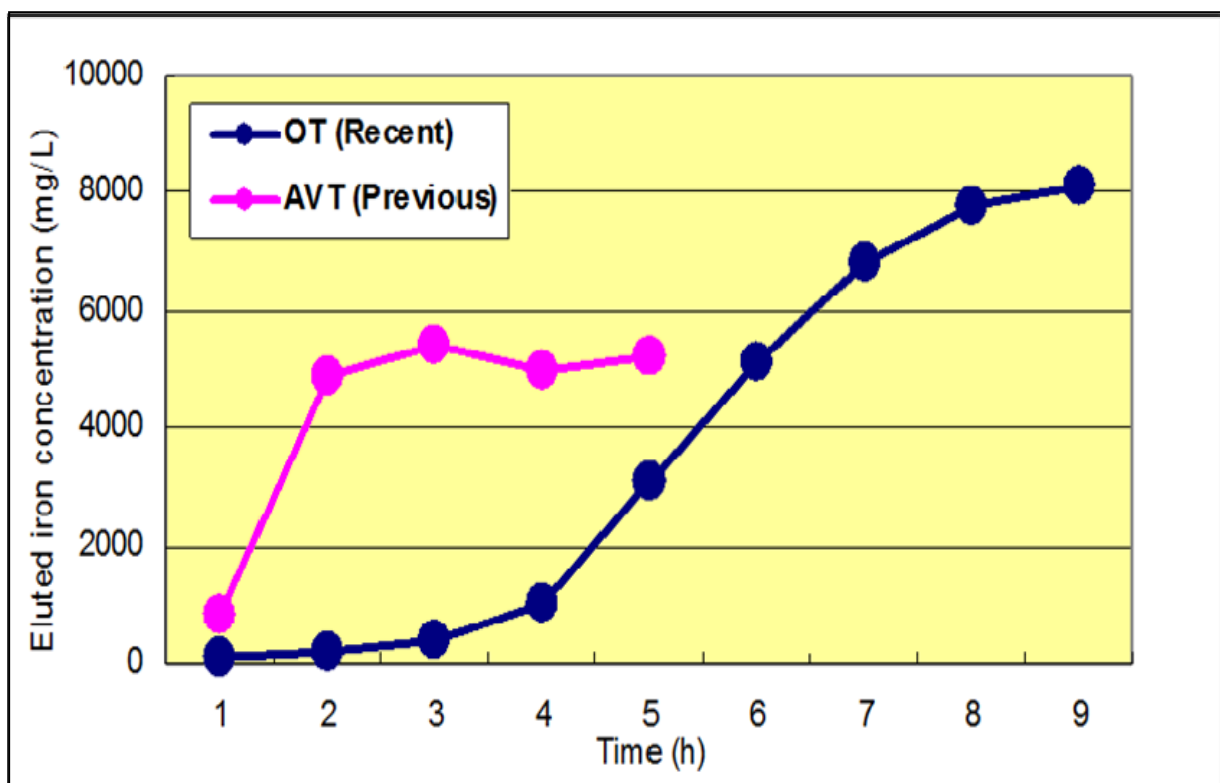


Figure 2-45 Changes of eluted iron ion concentration at the time of chemical cleaning

### 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( $\text{N}_2\text{H}_4$ )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。<sup>1~2)</sup>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  $\text{N}_2\text{H}_4$  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、 $\text{N}_2\text{H}_4$  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  $\text{N}_2\text{H}_4$  の注入停止に伴い、ユニット停止・保管時における高濃度  $\text{N}_2\text{H}_4$  による満水保管の代替として、アンモニア( $\text{NH}_3$ )による保管方法についてもラボ試験により検討した。<sup>3~4)</sup>

##### 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、 $\text{N}_2\text{H}_4$  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( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )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  $\text{N}_2\text{H}_4$  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、高温高压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 Table 3-1 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  $\text{N}_2\text{H}_4$  を停止したが、Table 3-2 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 Table 3-3 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。<sup>5)</sup>

### 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 線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 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) とヘマタイト ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) 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、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は (28 = 300) と化学  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (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、 $N_2H_4$ 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、 $N_2H_4$ 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、 $NH_3$ 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、 $NH_3$ 、第三リン酸ナトリウム( $Na_3PO_4$ )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、 $N_2H_4$ に替わるボイラ給水薬剤として $NH_3$ 、 $Na_3PO_4$ での保管を、Table 3-7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 Table 3-8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、 $\text{N}_2\text{H}_4$  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  $\text{NH}_3$  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( $\text{N}_2\text{H}_4$ )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。<sup>6)</sup> 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 10 $\mu\text{g/L}$  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、 $\text{N}_2\text{H}_4$  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( $\text{N}_2\text{H}_4$ )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( $\text{NH}_3$ )保管により、防食を図ることができる。現行の高濃度  $\text{N}_2\text{H}_4$  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  $\text{NH}_3$  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

- 1) "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.
- 2) "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)
- 3) Itou, Y., *Technical Meeting of Cycle Chemistry in Power Plants*, (2010), the Electrochemical Society of Japan (Naha, Okinawa, Japan), 28th October, (2010)
- 4) 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
- 6) Dooley, R.B., Flow Accelerated Corrosion in Fossil and Combined Cycle/HRSG Plants, *PowerPlant Chemistry*, 10(2), (2008), pp.68-89

Table 3-1 Water quality analysis items

	pH	EC	CC	DO	T-Fe
LP feed water pump outlet			○		
LP Economizer inlet	○	○		○	□
IP Economizer inlet					□
LP Drum water	○	○			□
IP Drum water	○	○			□
HP Drum water	○	○			□

○ : on-line monitoring, □ : off-line monitoring

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

(Unit: μg/L)

		Unit 3-7					
		<div>Measuring Point Date</div>	LP-Eco inlet	IP-Eco inlet	LP Drum water	IP Drum water	HP Drum water
No.	Water Treatment ↓	Standard value (Reference value) <div>→ →</div>	< 20	< 20	(< 500)	(< 160)	(< 50)
①	AVT(R)	2007.06.05	< 3	< 3	105	27	<3
		2007.06.12	AVT(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	↑ 9.45 ↓		↑ 10.3 ↓	↑ 10.2 ↓	↑ 9.6 ↓
		Unit 4-4					
		<div>Measuring Point Date</div>	LP-Eco inlet	IP-Eco inlet	LP Drum water	IP Drum water	HP Drum water
No.	Water Treatment ↓	Standard value (Reference value) <div>→ →</div>	< 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 injection and the pH adjustment at 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

**LP Drum**



**IP Drum**



**HP Drum**



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











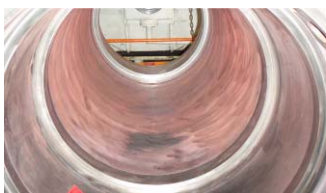
Unit 3-7	AVT(R)	AVT(LO)
LP Drum		
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• there is no indication of corrosion (pitting, cracking, etc.)</li> <li>• red color part increases in AVT(LO) operation</li> </ul>	
IP Drum		
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• there is no indication of corrosion (pitting, cracking, etc.)</li> <li>• red color part increases in AVT(LO) operation</li> </ul>	
HP Drum		
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• there is no indication of corrosion (pitting, cracking, etc.)</li> <li>• red color part decreases in AVT(LO) operation</li> </ul>	
LP Economizer circulation pump	—	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• there is no indication of corrosion (pitting, cracking, etc.)</li> </ul>	
IP feed pump		
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• there is no indication of corrosion (pitting, cracking, etc.)</li> <li>• almost no difference finds in red color part between two treatments</li> </ul>	
HP feed pump		
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• there is no indication of corrosion (pitting, cracking, etc.)</li> <li>• almost no difference finds in red color part between two treatments</li> </ul>	

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

*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: %)

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

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

Condition	Duration	Hydrazine concentration	Lay-up condition of equipment	
			Condensate water /Feed water	HRSG
Hot-Banking shut down	72h below (vacuum keeping)	—	pH 9.5, de-oxidation (Ammonia)	Water quality at shut-drum (Hot-Banking shut down) Ammonia transfer to vapor side by decreasing pressure. PH of Drum water keeps by sodium phosphate.
	72h below (vacuum breaking)	—	pH9.5, oxygen saturation (Ammonia)	
	more than 72h, less than a week (vacuum breaking)	—		
	more than a week (vacuum breaking)	50-200ppm	50-200 (Target 200ppm)	
quick cooling shut down	72h below (vacuum keeping)	—	pH9.5, oxygen saturation (Ammonia)	Blow-down, dry out, periodic inspection
	72h below (vacuum breaking)	20-50ppm	20-50 (Target 50ppm)	
	more than 72h (vacuum breaking)	50-200ppm	50-200 (Target 200ppm)	

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

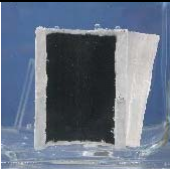

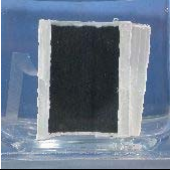
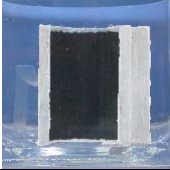




Chemical Agent	de-oxygen	Carcinogenicity	PRTR	experience	others	evaluation
IPHA	○	—	—	○		○
L-Ascolic Acid	○	—	—	○	Calboxylic Acid	△
1,2,3-Trihydroxybenzene	○	—	—	—		△
Tannin	○	—	—	—		△
1,4-Dihydroxybenzene	○	△	△	○		×
Hydrazine	○	△	△	○	using Now	—

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	1.5ppm	saturated	Room temperature	Water quality of normal operation (concentration corresponding to pH:9.5)
Run 1	Hydrazine	0.02ppm			Experiences in Kawagoe thermal power plant
Run 2-1	Hydrazine	20ppm			
Run 2-2		200ppm			
Run 3-1	Ammonia	100ppm			Concentration corresponding to pH : 10.5
Run 3-2		50ppm			Consideration of lower limit of concentration in Run 3
Run 4		20ppm			
Run 5					Upper limit of PO4 concentration in HP Drum water, Lower limit of PO4 concentration in IP Drum water
Run 6	Sodium phosphate	5ppm			
Run 7		40ppm			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 after the tests	a month		
	three months		
Surface appearances after the tests	a month		
	three months		

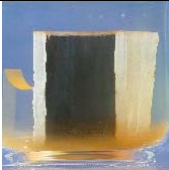
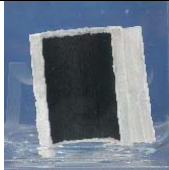




		ammonia = 1.5mg/L hydrazine = 0.02 mg/L	hydrazine = 20 mg/L	ammonia = 50 mg/L
Photographs after the tests	a month			
Surface appearances after the tests	a month			

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。<sup>1)</sup>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。<sup>2)</sup>

### 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( $N_2H_4$ )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 $N_2H_4$ 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 $100\mu\text{g/L}$ の時に $DO < 5\mu\text{g/L}$ の場合の約6割となった。<sup>3)</sup>また、先の報告で、FACとスケーリング抑制のために $DO 5\mu\text{g/L}$ 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 $DO 20\mu\text{g/L}$ 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。<sup>4~5)</sup> 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 Fig. 4-1 に、その写真を Fig. 4-2、試験法の概念図を Fig. 4-3 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。<sup>6)</sup>

### 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、<sup>7)</sup> 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。<sup>8)</sup> 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  $\text{N}_2\text{H}_4$  を使用しない OT (pH9.0, DO 100 $\mu\text{g/L}$ )および AVT(O) (pH9.5, DO 10 $\mu\text{g/L}$ )とした。試験片の前処理および水処理（水質条件）を [Table 4-2](#) 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 [Fig. 4-4](#) 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られる。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られる。

##### 4.3.4.2 水素イオン濃度の影響

DO<5 $\mu\text{g/L}$  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。」<sup>9)</sup>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

とともに重量減少量が抑制され、その最小は DO が 100 $\mu$ g/L の時、その量は DO<5 $\mu$ g/L の場合の約 6 割となった。したがって、pH9.0 において DO<5 $\mu$ g/L から酸素を添加し 100 $\mu$ g/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<5 $\mu$ g/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。<sup>10)</sup> Fig. 4-9 の DO<5 $\mu$ g/L 時に最大侵食深さは 6.5 $\mu$ m であり、Fig. 4-10 の DO100 $\mu$ g/L の 2.8 $\mu$ m の約 2.3 倍となった。FAC の進行は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  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 20 $\mu$ g/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（ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  以外には、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  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 20 $\mu$ g/L における減肉速度は、順流が 12.2 $\mu$ m、逆流が 19.9 $\mu$ m であった。一方、広田氏らは DO10 から 35 $\mu$ g/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 DO20 $\mu$ g/L(pH9.0,150 $^{\circ}$ C)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 $\times$ 24(h/日) $\times$ 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する。<sup>11)</sup> また、日本原子力発電でも、5 $\mu$ g/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。<sup>12)</sup> なお、DO50~100 $\mu$ g/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、9.5 $\mu$ m および 4.0 $\mu$ m 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  単相であったのに対し、AVT(O)前処理では  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  相が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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、10 $\mu$ g/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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の溶解によって進行することから、AVT(R)前処理では、DO がほぼ 0 で、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  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ポ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 酸素ポンベ法と 4.4.3 計装空気の直接注入法とで実施した。Table 4-3に酸素ポ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 Table 4-4 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、 $N_2H_4$  無注入であるが、No.2 と同じ状況になる。日本では、近年、 $N_2H_4$  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。5~20 $\mu\text{g/L}$  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 Fig. 4-14 に、AVT(LO)と AVT(O)の水質基準の比較を Table 4-5 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 0.2 $\mu\text{S/cm}$  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 7 $\mu$ g/L 以下では、当社の現状仕様で問題は発生していないが、7～20 $\mu$ g/L においても、起動時水質基準が 80 $\mu$ g/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 20～200 $\mu$ g/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(5~20 $\mu\text{g/L}$ )の酸素を注入する水処理 AVT(O)を開発した。

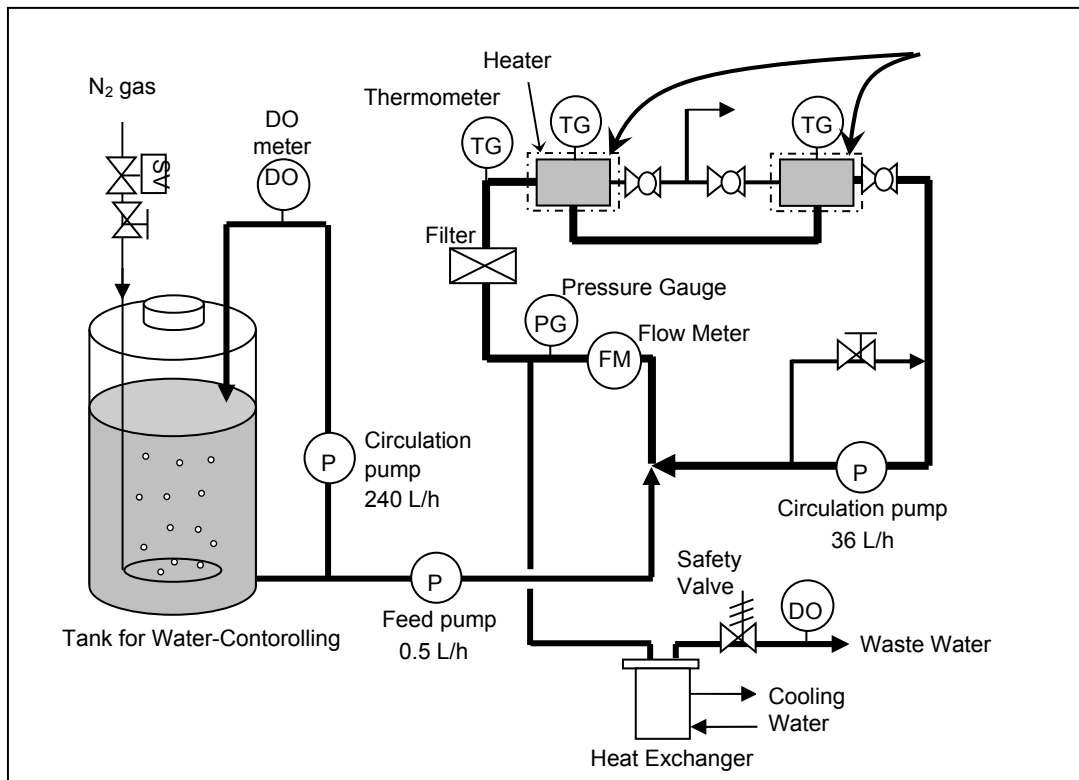
川越火力 3・4 号系列等の給水処理に適用中のヒドラジン( $\text{N}_2\text{H}_4$ )無注入揮発性物質処理法[AVT(LO)]は、低溶存酸素(DO)濃度(5 $\mu\text{g/L}$  未満)により特徴づけられる。さらに、FAC およびスケーリング等の障害を抑制するには、給水を AVT(O)(DO:5~20 $\mu\text{g/L}$ ) とするのが効果的と考える。また、ボイラ水にも AVT(O)(ケースによっては OT) を適用すれば、HRSG (特に高圧系統) のハイドアウト現象やアルカリ腐食に関連した問題を解決する手法としても有効となると考える。

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)で主流の酸素ポンペ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 $\mu\text{g/L}$  から 100 $\mu\text{g/L}$  への上昇は、DO<5 $\mu\text{g/L}$  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 $\mu\text{g/L}$  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  $\text{N}_2\text{H}_4$  は FAC の要因とまではいえないが、 $\text{N}_2\text{H}_4$  無注入の AVT には FAC 抑制効果があり、さらに 10 $\mu\text{g/L}$  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
- 2) 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, 高久啓, 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*

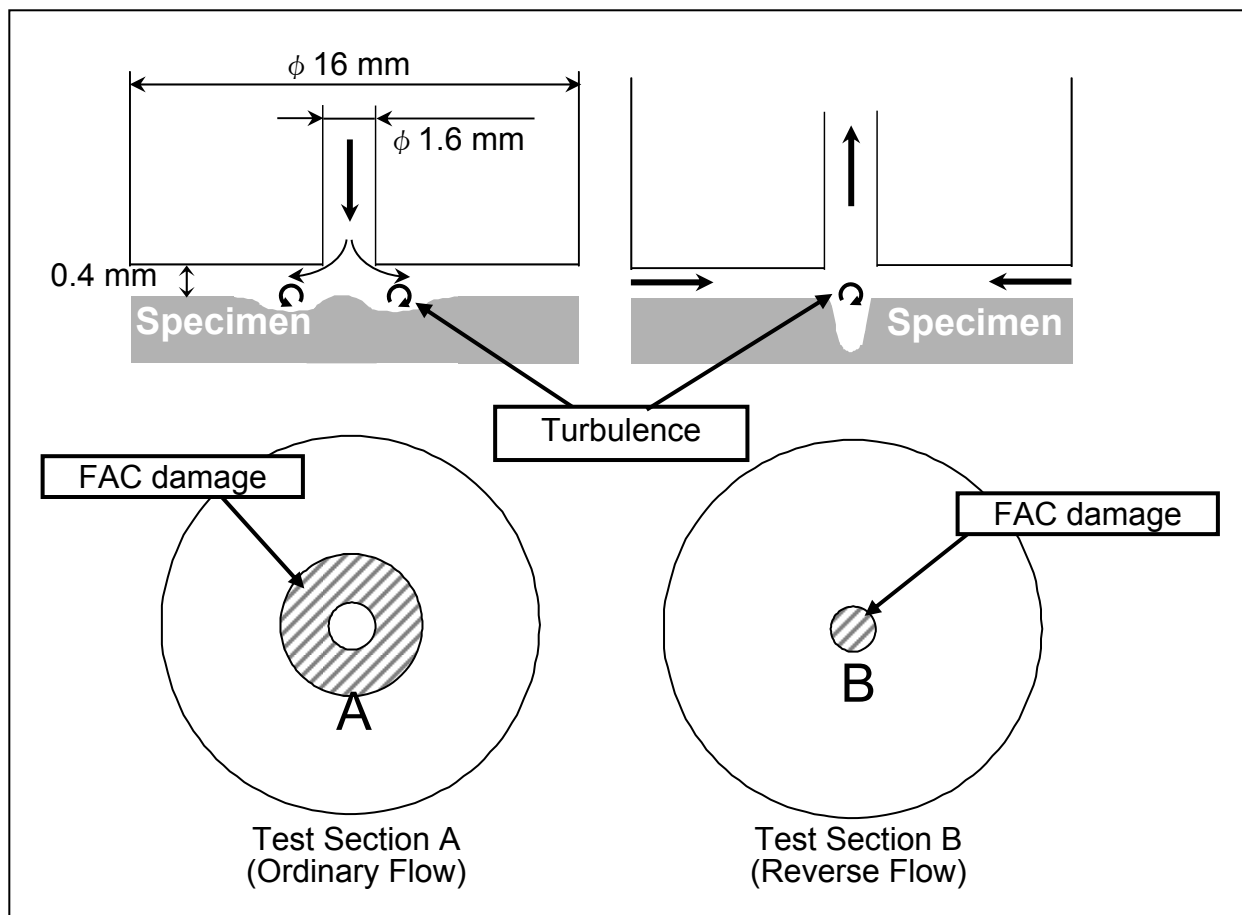


Fig. 4-3 Test sections and FAC damage of specimens.

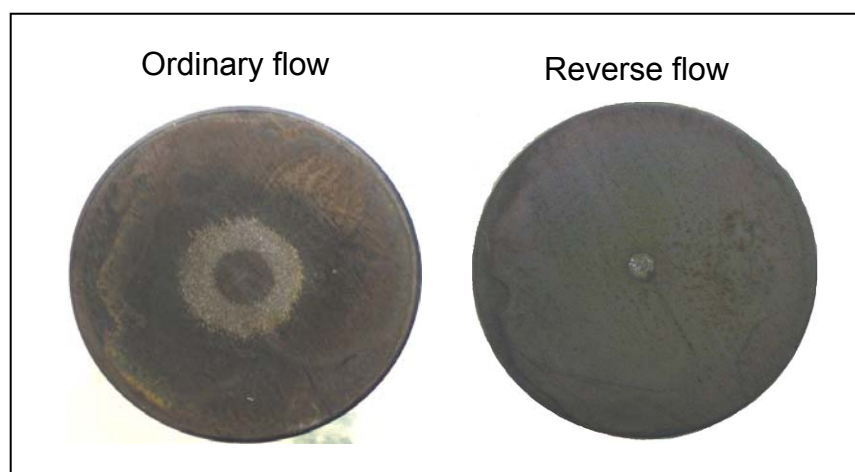


Fig. 4-4 Specimen surfaces after a 40 hr FAC test at pH 9.0 and  $\text{DO} \doteq 0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  at  $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

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

Material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
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.

Pre-treatment	Water Treatment	DO [ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]	Material / pH				
			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
Non treatment	AVT(R)	$\cong 0$	○	○	○	○	○
	AVT(O)	10	○	○			
	OT	20	○	○			
		50	○	○			
		100	○				
AVT(R) treatment 240 hr, pH 9.5, 150 °C	AVT(O)	10		○			
	OT	100	○				
AVT(O) treatment 240 hr, pH 9.5, 150 °C	AVT(O)	10		○			
	OT	100	○				
Pre-film treatment 24 hr, pH 12.0, 150 °C	AVT(O)	10		○			
	OT	100	○				

(○were conducted)

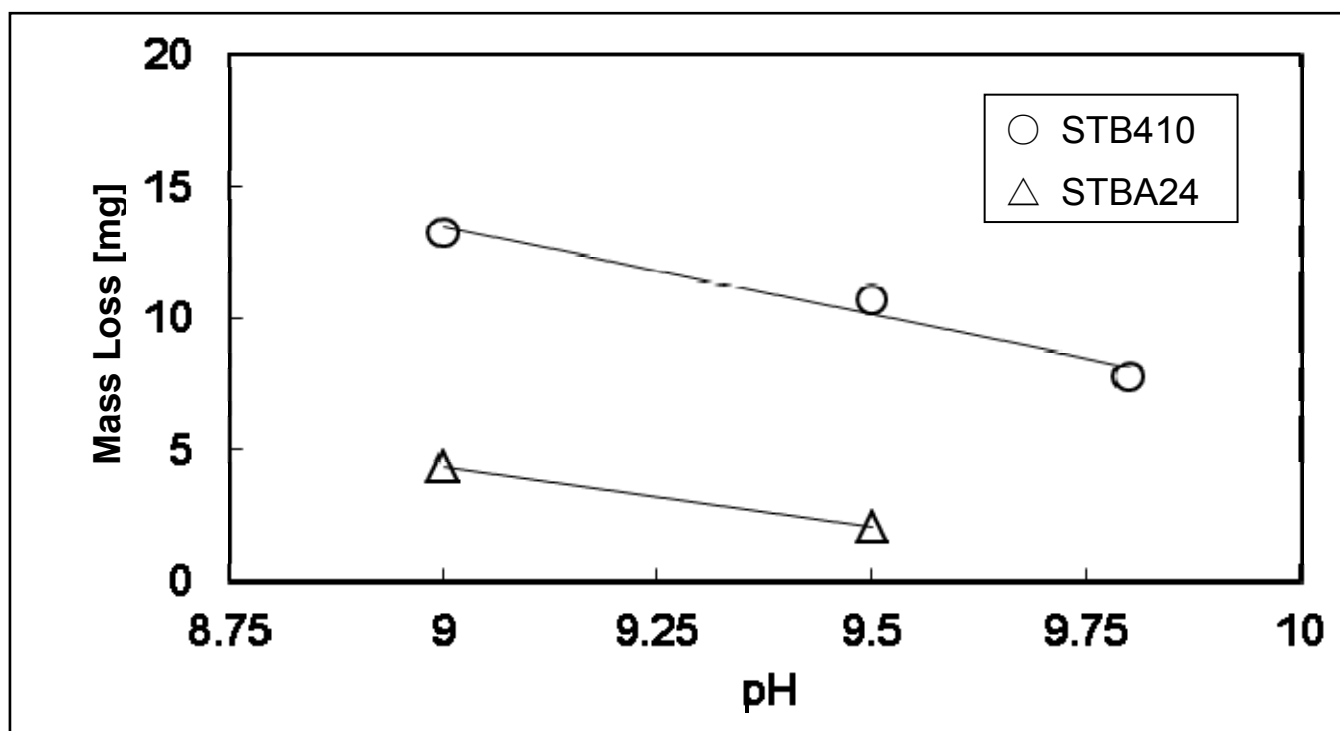


Figure 4-5 Effect of pH on the mass loss for carbon steel and low alloy steel specimens.  
Temperature, 150 °C ; duration of test, 40hr.

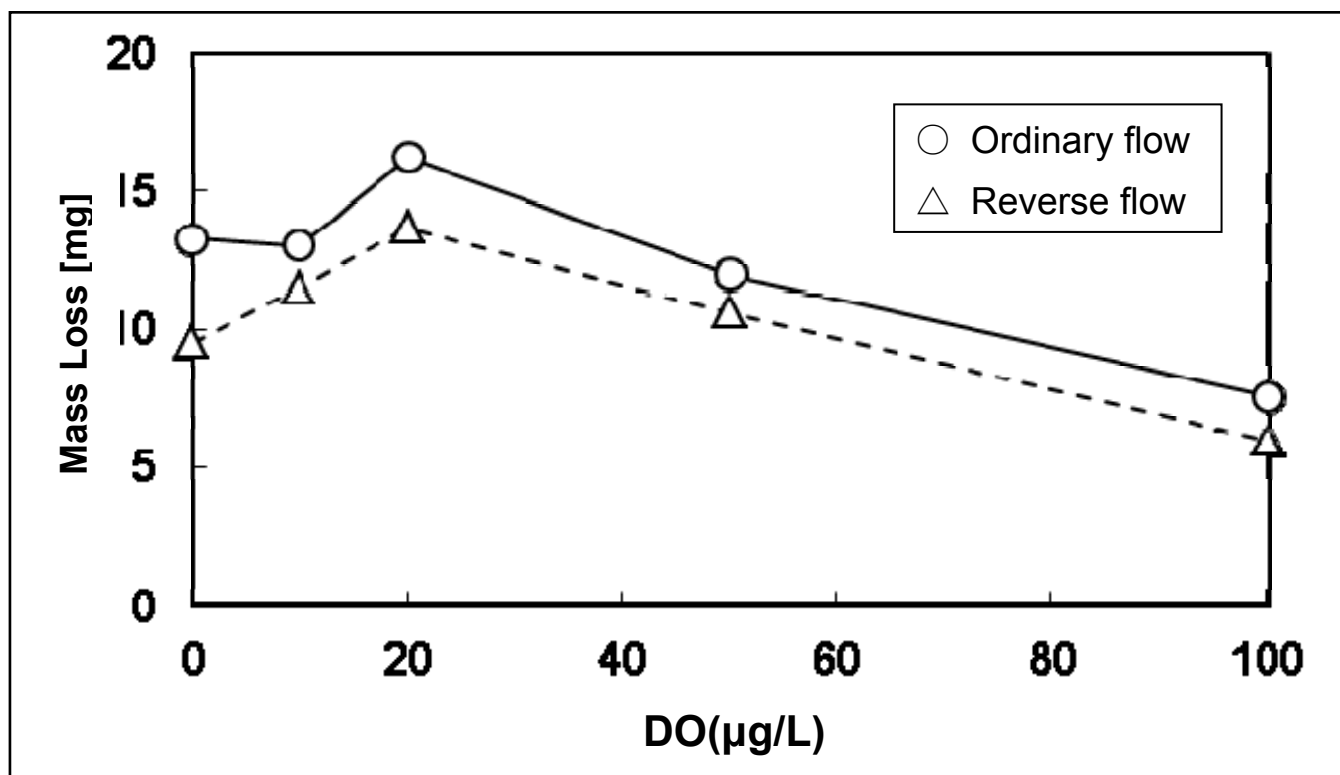


Figure 4-6 Effect of DO on the mass loss for carbon steel specimens.  
Temperature, 150 °C ; duration of test, 40hr.

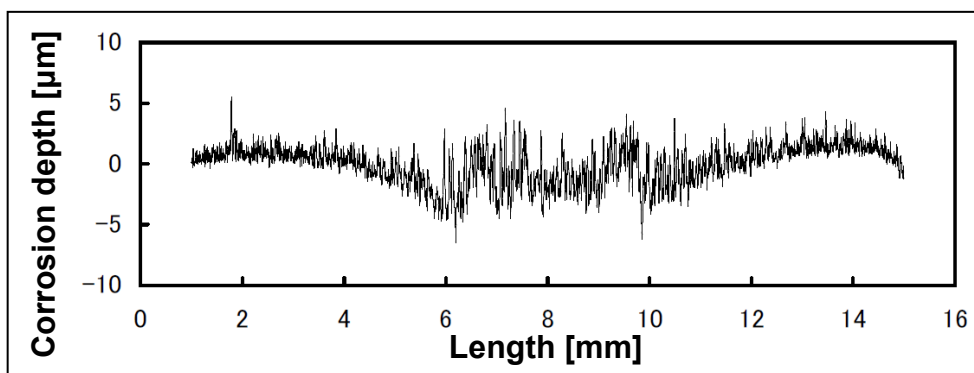


Figure 4-7 Cross section of the carbon steel specimen after 40 hr FAC test at 150 °C.  
(Ordinary flow, pH9.0, DO = 0  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

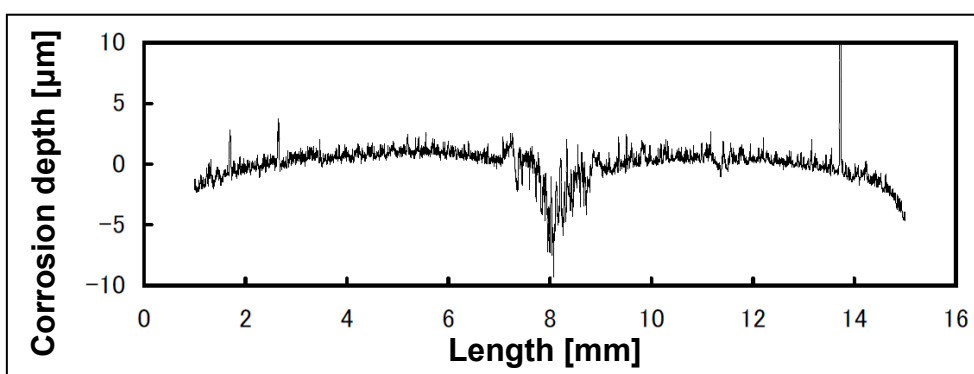


Figure 4-8 Cross section of the carbon steel specimen after 40 hr FAC test at 150 °C.  
(Reverse flow, pH9.0, DO = 0  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

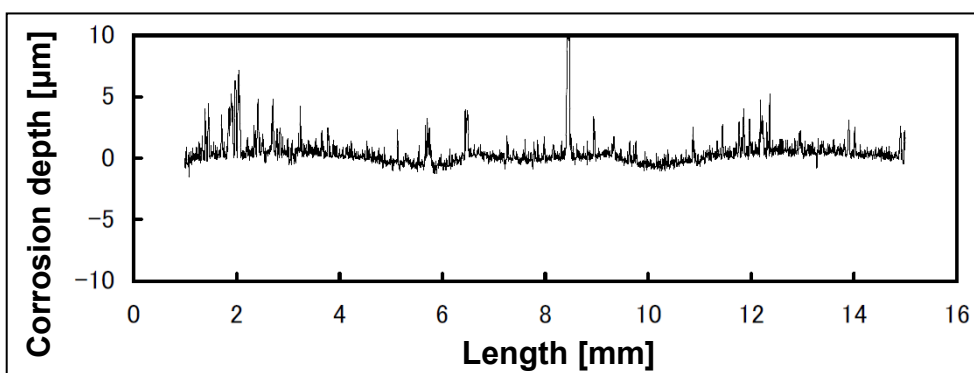


Figure 4-9 Cross section of the carbon steel specimen after 40 hr FAC test at 150 °C.  
(Ordinary flow, pH9.0, DO = 100  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

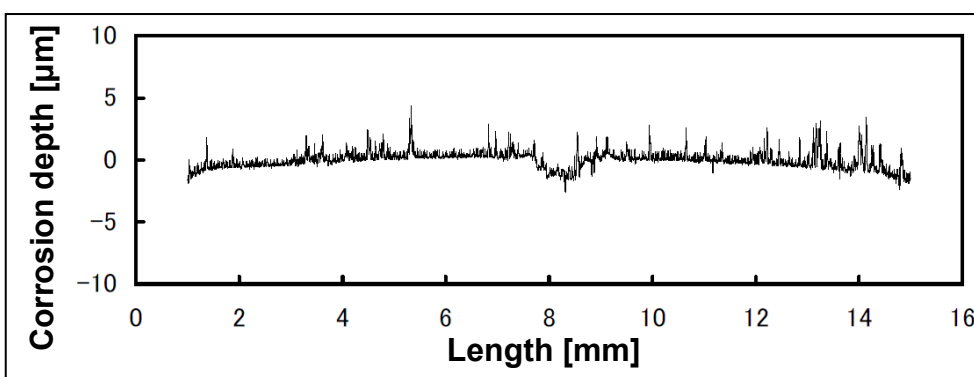


Figure 4-10 Cross section of the carbon steel specimen after 40 hr FAC test at 150 °C.  
(Reverse flow, pH9.0, DO = 100  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )



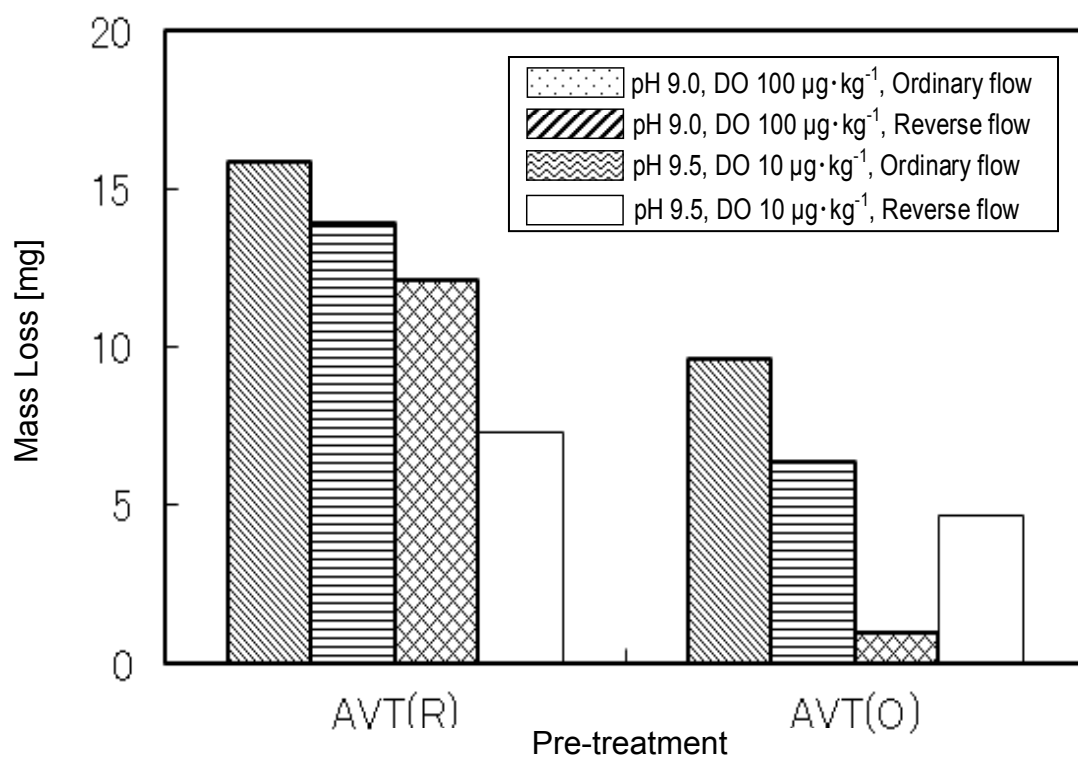


Figure 4-11 Effect of pre-treatment, AVT(R), AVT(O) and Pre-film, on the mass loss for carbon steel specimens. Temperature, 150 °C; duration of test, 40hr.

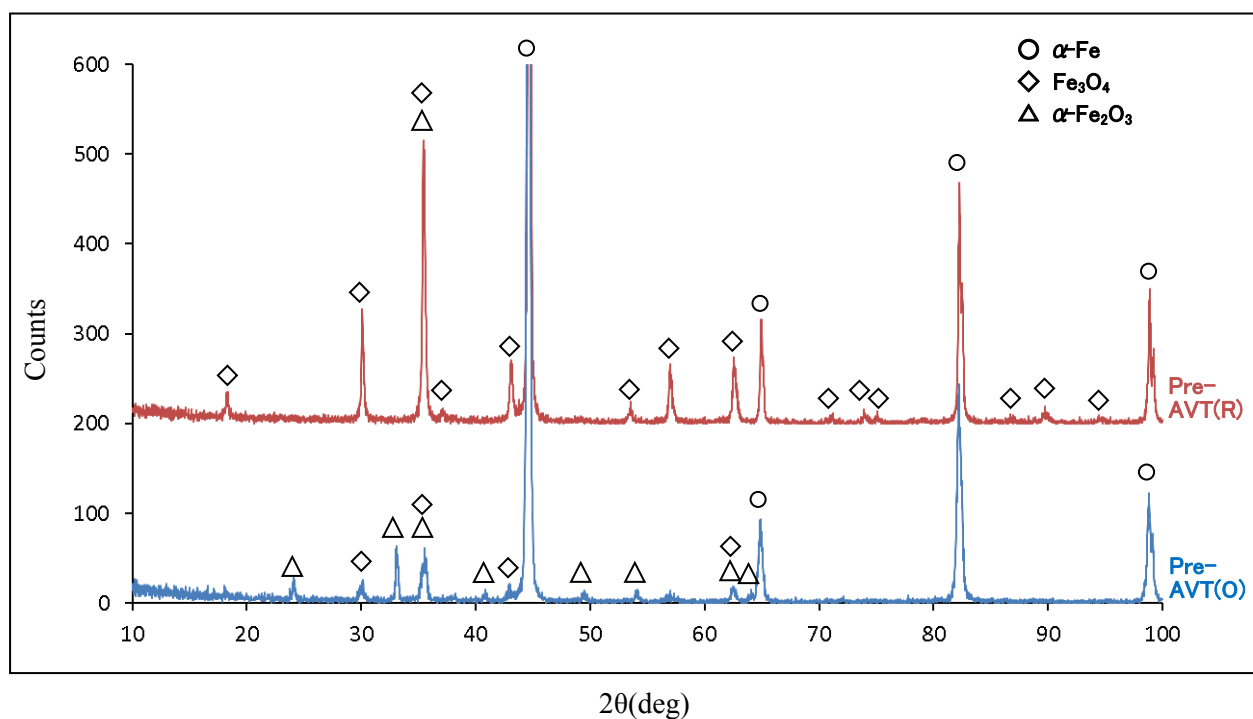


Figure 4-12 X-Ray diffraction pattern of the specimens operated with AVT(O) at 150 °C and 240 hr

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	pH	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

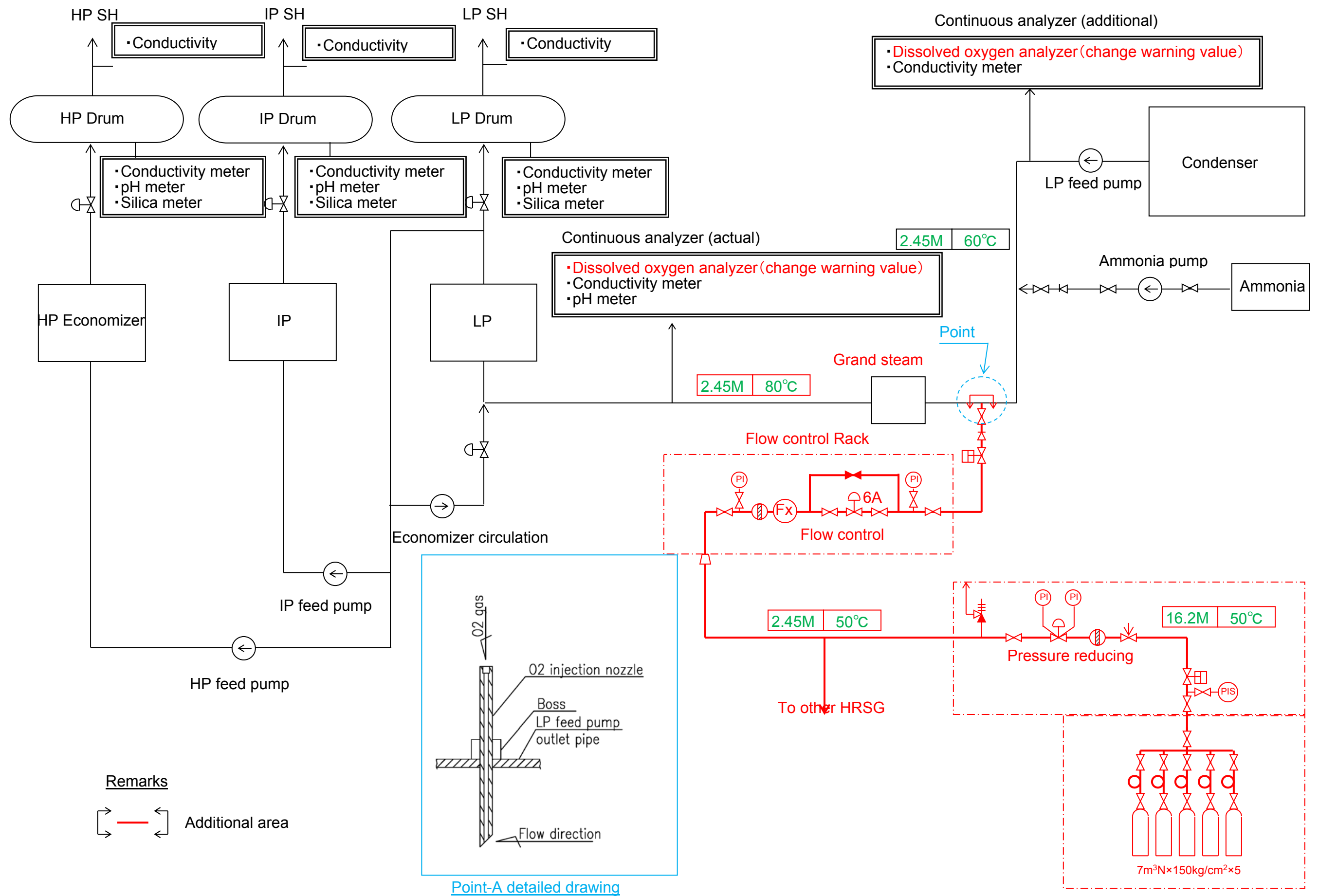


Figure 4-13 Example of additional equipment for oxygen injection

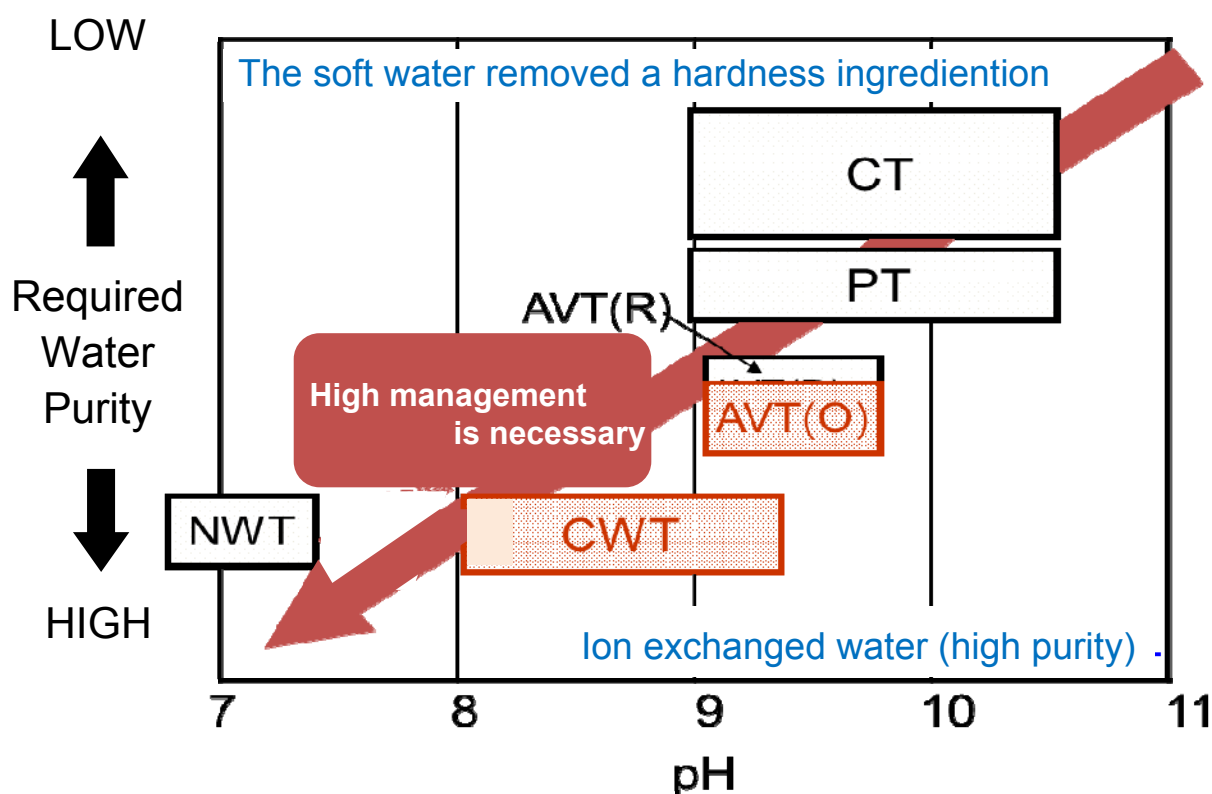


Figure 4-14 Taxonomy of the boiler water processing method(image)

Table 4-5 Water treatment selection and water quality

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

\*<sup>1</sup> :after cation exchange, \*<sup>2</sup> :specific

*Table 4-6 Changes from actual water quality*

equipment	Actual condition	DO (μg/L)			Note ( ) : normal operation
		< 7	7-20	20-200	
HP feed pump	Cr plating	actual	measures unnecessary	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			Silicon Carbide	mechanical seal
HP drum level Reducing valve	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

## 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( $N_2H_4$ )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、 $20\sim 200\mu\text{g/L}$  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( $Fe_2O_3$ )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( $Fe_3O_4$ )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  $N_2H_4$  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  $N_2H_4$  を無注入とするだけでなく、 $5\sim 20\mu\text{g/L}$  の微量の酸素を注入して、鋼材の表面に  $Fe_2O_3$  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  $1.2\text{Kcal/mh}^{\circ}\text{C}$  ( $1.4\text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ )  $\sim 1.8\text{Kcal/mh}^{\circ}\text{C}$  ( $2.1\text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ ) と比較して、 $1.4\text{ W/(m} \cdot \text{K)}$  ( $1.2\text{ Kcal/mh}^{\circ}\text{C}$ )  $\sim 1.6\text{ W/(m} \cdot \text{K)}$  ( $1.3\text{ Kcal/mh}^{\circ}\text{C}$ ) 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  $40\text{mg/cm}^2$  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、 $\text{N}_2\text{H}_4$  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。 $\text{N}_2\text{H}_4$  の発がん性に対する懸念と規制強化により、 $\text{N}_2\text{H}_4$  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、 $\text{N}_2\text{H}_4$  の注入を停止し、アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) で pH 調整する  $\text{N}_2\text{H}_4$  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、 $\text{N}_2\text{H}_4$  満水保管を実施していたが、脱  $\text{N}_2\text{H}_4$  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  $\text{NH}_3$  濃度が  $100\text{mg/L}$ 、1 ヶ月未満では  $50\text{mg/L}$  以上であれば防食可能であることが分かった。

### 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  $\text{DO} < 5\mu\text{g/L}$  から  $100\mu\text{g/L}$  への上昇は、 $\text{DO} < 5\mu\text{g/L}$  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。

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 ( $5 \sim 20\mu\text{g/L}$ ) 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、酸素供給をポ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。

## 謝 辞

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徳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、ボイラ給水处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

## 論文目録

公表(予定)年月日	公表内容	発 表 論 文 名 ・ 著 書 名
	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]」, 火力原子力発電, 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 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」, 火力原子力発電, Vol. 45, (2014), pp. 654-664