

新設火力発電設備における CWT 適用時の ボイラ水の水質管理実績

長島 陽一^{*1} 古澤 進也^{*2}
Nagashima Yoichi Furusawa Shinya

火力発電設備におけるボイラ給水の水質管理は、水質の汚染や劣化に起因するさまざまな障害を未然に防止する重要な技術である。近年では、給水システムの酸化腐食防止の目的で脱酸素剤として用いられていたヒドラジン（約3%濃度）の使用を、発がん性の観点から抑制する取り組みが進んでいる。ヒドラジンをしない水処理方法である酸素注入制御による「酸素処理法（OT：Oxygen Treatment）」には、ボイラ化学洗浄時期の延長や pH 調整のための薬品使用量の低減など運用面でのコスト低減の利点が多い。また、酸素処理法にはアンモニアによって pH8.0～9.3 程度のアルカリ性条件とし、溶存酸素と共存させることで腐食を抑制させる「複合水処理法（CWT：Combined Water Treatment）」がある。この水処理方法の適用時には、給水システム鋼管の内壁に生成される鉄系酸化物の特性上、水中への鉄溶出の低減が期待できる。そのため、CWT 適用時には 1～2ppb 程度の低濃度での全鉄挙動の把握のため、フィルタ濃縮法⁽¹⁾による分析方法が推奨されている。本稿では、フィルタ濃縮法による全鉄分析を含め、実際のプラント試運転時における CWT 適用時の水質分析について実績事例を紹介する。

キーワード：水質管理、水質分析、貫流ボイラ、CWT、OT、フィルタ濃縮法、全鉄

1. はじめに

高温・高圧環境下にある火力発電設備では、復水・給水・ボイラ水などの水質が設備全体の運転に大きな影響を与える。例えば、給水システム内での腐食発生、スケールの生成・付着や水中から蒸気中への不純物のキャリアオーバーなどに起因する障害は、エロージョンに起因した配管噴破による蒸気漏れやタービンブレードの破損などプラントを緊急停止させる重大事故につながりかねず、給電にも大きな影響を与えることになる。そこで、

プラントを安全かつ継続的に運用し、水質に起因する障害や事故を未然に防いでいくためには、JIS（日本産業規格）や ASTM（ASTM インターナショナル）などの規格に準じた水質分析方法で適切に水質管理（監視・評価）をすることが大変重要となる。

新設の火力発電設備の起動・運転にあたり、腐食やスケールの生成・付着などを防ぐために水質純化（水中の不純物を除くこと）する必要がある。特にドラムを敷設していない水管をメインとする貫流ボイラでは、比較的小口径の鋼管に通水する

*1：計測事業部 化学・材料部 磯子グループ

*2：計測事業部 化学・材料部 磯子グループ 主査

ため、鋼管の閉塞や破損には注意が必要である。また、その構造から給水系統に含まれる不純物がボイラやタービンに運ばれやすいため、ドラム式ボイラと比較して、監視項目は低濃度での水質管理が求められる。

水質純化を目的とするボイラ起動工程には、鋼管内の不純物を除去する目的で、給水系統内の通水量を増減させることにより懸濁物の溶出を促すコールドクリーンアップがあり、ボイラの点火後には鋼管内の水温を変動させることで給水系統内の汚染を除去するホットクリーンアップがある。いずれも、懸濁物を多く含む水をブローすることにより給水系統外へ排出させるか、脱塩設備のフィルタに通水し循環させることで水質純化を実施する⁽²⁾。

クリーンアップ工程中は、水質純化の進捗を判断するために適切な水質管理が必要となる。水質管理の項目は複数あるが、ボイラの腐食やスケールの生成・付着・堆積に大きく寄与する項目として全鉄の水質分析がある。全鉄とは、溶存鉄・懸濁鉄などさまざまな形態で存在する鉄の総称のことを指す。比較的不純物が高く検出されやすいクリーンアップ工程初期においては、全鉄の挙動が不安定であり、かつクリーンアップ完了水質を高頻度な分析で迅速に確認し運転次工程へ進めることが求められることから、迅速な分析が可能である加熱濃縮法による全鉄定量分析が望ましい。一方、一定の定格負荷連続運転時など運転状況が安定した時期においては、より低濃度の定量が可能となるフィルタ濃縮法での分析が望ましい。

従来多く採用されている水処理方法である揮発性物質処理法 (AVT : All Volatile Treatment) では、アンモニア水により pH を制御し、ヒドラジンにより酸素濃度制御している。特に溶存酸素に関しては、ボイラの腐食に大きく関与する項目のため、低濃度を維持しつつ pH を調整することで腐

食防止に努めている⁽³⁾。しかし、近年は脱ヒドラジンの流れから、CWT が選択されることが多い。その結果給水系統の全鉄管理目標値について、AVT と比較するとより低濃度での管理が求められることになった。

本稿では、貫流ボイラにおける CWT 適用時の全鉄において、フィルタ濃縮法による分析の概要および実績について紹介する。

2. CWT 適用時における水質管理

CWT では、水中における難溶解性の酸化物を給水系統の鋼管内壁表面に生成・保持することにより、鋼管の腐食および水中への腐食成分の溶出を抑制することを目的としている。

AVT 適用時に生成されるマグネタイト鉄が、酸素処理により溶解度の低いヘマタイト鉄へと変化することで、水中への鉄溶出の低減となり、水質の高純度化が期待できる⁽⁴⁾。これに伴い、水質管理においてもより低濃度の全鉄の監視が重要となる。

ボイラ給水中の全鉄の分析法として多く用いられている 2,4,6-トリ-2-ピリジル-1,3,5-トリアジン吸光度法 (TPTZ 法) において、加熱濃縮の場合、吸収セル 50mm 使用時の定量範囲は 4 ~ 160 $\mu\text{g/L}$ である。しかし CWT 適用時には、より高精度かつ低濃度域を定量する必要がある。CWT 適用中のプラントでの、給水中の鉄の形態は、粒子状のヘマタイト鉄および水に溶解したイオン状の溶存鉄である。そこで、これに適したフィルタ濃縮法を用いれば、これらの鉄を捕集・濃縮することにより 1 $\mu\text{g/L}$ 程度の微量鉄の定量が可能となる。

フィルタ濃縮法においては、メンブレンフィルタ (四ふっ化エチレン樹脂製、直径 47mm、孔径 0.4 μm) およびキレートフィルタ (基材 : 四ふっ化エチレン樹脂製、樹脂 : イミノ二酢酸 (IDA) 型、直径 47mm、樹脂サイズ 10 μm 、または同等の性能

をもつもの)の2種類を使用する。

図1に示すように、減圧ろ過用焼結ガラス製フィルタホルダー(ろ紙ホルダー)をマニホールドと呼ばれる管に接続し、吸引ホースおよび真空ポンプをマニホールドの一端に取り付け、吸引することで迅速にフィルタへの通水が可能となる。

次に、図2に示すように、メンブレンフィルタおよびキレートフィルタを塩酸(3mol/L)で洗浄し、フィルタホルダーへ取り付ける。この際、下からキレートフィルタ、メンブレンフィルタの順に取り付ける。

その後、フィルタホルダーにファンネルを取り付け、クランプにより固定し(図3)、水、塩酸(3mol/L)、酢酸アンモニウム溶液(0.1mol/L)をフィルタへ通水させることで、フィルタに付着している鉄の除去およびキレートフィルタを活性化させる。

続いて、試料を1000mL採取し、フィルタへ通水させ試料中の鉄をフィルタに捕集させる。このとき、試料のpHは5.5以上とし、キレートフィル

タで鉄を捕集できることを確認しておく。また、試料のフィルタへの通水後、水20mLを通水させることでフィルタを洗浄する。

洗浄後、メンブレンフィルタのみをフィルタホルダーからコニカルビーカーへ移す。メンブレンフィルタを入れたコニカルビーカーを受器として、キレートフィルタに塩酸(3mol/L)を10mLずつ100mL添加し、キレートフィルタで捕集した鉄を溶出させる(図4)。

塩酸溶出後、20mL程度まで加熱濃縮し(図5)、冷却後にメンブレンフィルタを取り出し水で洗浄後(図6)、再度10mLまで加熱濃縮する。以降は加熱濃縮法と同様、各種試薬を添加・発色させ、100mLに定容したのち波長595nm付近の吸光度を測定することで全鉄を定量する。

AVT運用時における水質分析結果の一例を表1に示す。全体を通して溶存酸素濃度は低く、全鉄の定量値はおおよそ $20\mu\text{g/L}$ を推移した。

一方、当社がCWT適用プラントで実施した水質分析結果の一例を表2に示す。ここで全鉄につ



図1 ろ紙ホルダーの設置



図2 フィルタ洗浄・取付



図3 ファンネルの設置



図4 塩酸による鉄の溶出



図5 フィルタの加熱濃縮



図6 フィルタ洗浄・取出

表1 AVT 運用時の水質 (一例)

サンプリング 箇所	AVT 運用時 (CWT 切替前)			
	△△月□□日 (650MW)			
	pH (25℃)	酸電気 伝導率	全鉄	溶存 酸素
	(-)	($\mu\text{S}/\text{cm}$)	($\mu\text{g}/\text{L}$)	($\mu\text{g}/\text{L}$)
復水ポンプ 出口	9.51	0.110	26	<2
脱気器入口	9.54	-	15	<2
脱気器出口	9.51	-	23	<2
節炭器入口	9.53	0.087	29	<2
ボイラ出口 主蒸気	9.51	0.068	5	3

表2 CWT 切替後の水質 (一例)

サンプリング 箇所	CWT 運転時			
	○○月××日 (650MW)			
	pH (25℃)	酸電気 伝導率	全鉄	溶存 酸素
	(-)	($\mu\text{S}/\text{cm}$)	($\mu\text{g}/\text{L}$)	($\mu\text{g}/\text{L}$)
復水ポンプ 出口	9.31	0.078	22	4
脱気器入口	9.30	-	<5	98
脱気器出口*	9.29	-	2	6
節炭器入口*	9.30	0.075	<1	110
ボイラ出口 主蒸気*	9.32	0.078	<1	55

※：フィルタ濃縮法による分析箇所

いて、フィルタ濃縮法による分析箇所は、※をつけた脱気器出口、節炭器入口、およびボイラ出口主蒸気である。データは酸素注入から十分日数がたった時点で採取した水質だが、鉄の定量値は、CWT 適用時の安定状態においてはおよそ検出下限以下となった。また、溶存酸素は給水系統(脱気器入口、節炭器入口)で検出されている。

図7にCWT切替後の、節炭器入口 (ECO in : Economizer Inlet : ■印) とボイラ出口主蒸気 (MS : Main Steam : □印) での溶存酸素量およびその差分 (×印) を示す。酸素注入直後は、ボイラ出口主蒸気で溶存酸素が検出されなかったが、15日後には

ボイラ検出された(点線部)。これは、濃度制御下で注入している酸素が給水系統内に充てんされていることを示し、酸化被膜形成が進行することで安定状態となり、酸素が飽和状態となることでボイラ出口主蒸気から検出されたことを示していると考えられる。

同時に溶存酸素差分 (×印) は減少傾向にあり、負荷静定時における全鉄、酸電気伝導率(陽イオン交換樹脂通水による揮発性物質除去後の電気伝導率)についても安定している。このことから、給水系統内においてヘマトイト鉄の酸化被膜が安定形成されつつあると考えられる。

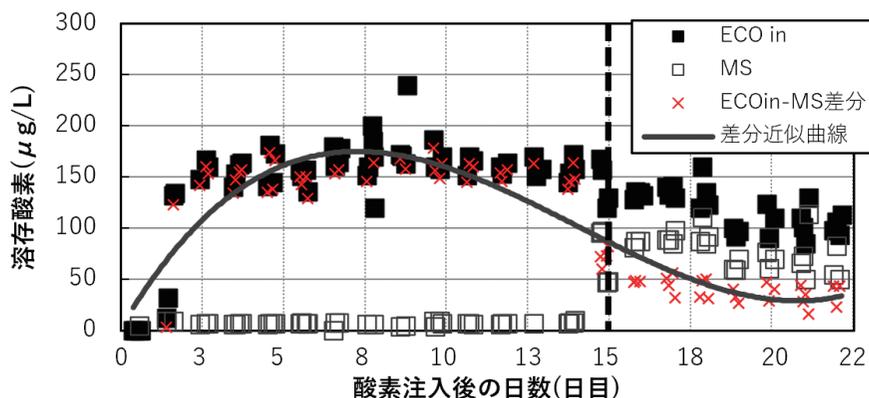


図7 CWT 切替期間中の溶存酸素の推移

3. まとめ

火力発電設備において、CWTによる水処理を採用する場合には、より高精度な水質管理が求められる。本稿では微量の全鉄の定量分析方法として、フィルタ濃縮法による分析実績について紹介した。

フィルタ濃縮法は2016年のJIS改定に伴い新たに制定された手法のため、加熱濃縮法と比較して実績が少ない。今回、実際のCWT適用中のプラントにおいて、微量の全鉄の定量分析方法としてフィルタ濃縮法を採用し、酸化被膜の安定形成の評価として有効な結果を得ることができた。

火力発電設備現場における今後の水質管理において、本手法を用いる現場分析の機会は増大することが予想される。近年ではCWT適用によるプラントの実運用のなかで、ヒドラジン無使用かつ溶存酸素の微共存とした、新しいAVT基準による運用が試され、成功事例が挙げられている。一方、すでにCWT適用によるプラント運用実績が各社で培われているなか、CWT特有の事象である、火焔壁におけるパウダースケール発生への対策も模索されている。一因とされている低圧ヒータードレン系統からの鉄の流入を抑制するため、2015年改正のJISにおいてpH管理基準が引き上げられており⁽⁵⁾、給水の全鉄濃度管理目標値についても $<2\mu\text{g/L}$ とすることを推奨している⁽⁶⁾。こうした実

機の動向からも、今後のJISの改正への影響や、より高水準での水質管理が求められることが予想される。当社においても、本手法をはじめ、水質評価技術の発展による規格改正をタイムリーに反映しながら、実際の現場運用における経験・知見を今後も積んでいく所存である。本稿が現場分析評価の一例として役立てば幸いである。

参考文献

- (1) JIS B 8224:2022：ボイラの給水，ボイラ水及び蒸気の質－試験方法，一般財団法人日本規格協会、p.115
- (2) 飯田ら：酸素処理適用ボイラにおけるパウダースケール排出対策と効果について、火力原子力発電、Vol.71、No.10、2020、pp.435-441
- (3) JIS B 8223:2021：ボイラの給水，ボイラ水及び蒸気の質，一般財団法人日本規格協会、p.18
- (4) 一般社団法人火力原子力発電技術協会：火力発電プラントにおける水質管理ハンドブック、2018、p.33
- (5) JIS B 8223:2021：ボイラの給水，ボイラ水及び蒸気の質，一般財団法人日本規格協会、p.62
- (6) JIS B 8223:2021：ボイラの給水，ボイラ水及び蒸気の質，一般財団法人日本規格協会、p.35



計測事業部
化学・材料部
礫子グループ
長島 陽一

TEL. 045-759-2122
FAX. 045-759-2119



計測事業部
化学・材料部
礫子グループ 主査
古澤 進也

TEL. 045-759-2122
FAX. 045-759-2119