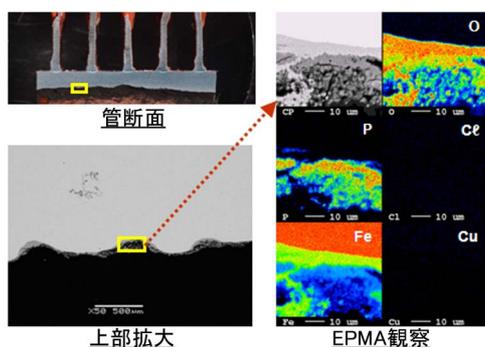


# コンバインドサイクルプラントにおける High-AVT 水処理のメリットと新技術

## Advantages and New Technologies of High-AVT (High pH Water Treatment) in Combined Cycle Plants



椿崎 仙市\*<sup>1</sup>  
Senichi Tsubakizaki

吉田 章人\*<sup>2</sup>  
Akito Yoshida

田上 光一\*<sup>3</sup>  
Kouichi Tagami

佐藤 俊一\*<sup>4</sup>  
Shunichi Sato

中本 充\*<sup>5</sup>  
Mitsuru Nakamoto

大久保 宏樹\*<sup>6</sup>  
Kouki Ohkubo

現在、コンバインドサイクルプラントの排熱回収ボイラ (HRSG: Heat Recovery Steam Generator) 水処理では、給水系統にアンモニアとヒドラジン、ボイラ系統にりん酸ナトリウムが使用されているが、近年、一部のプラントで、りん酸塩による腐食の事例が発生しており、また、今後脱ヒドラジンへの取り組みが必要になっている。その対策として、実機での実績が確認され、次回 JIS 規格改正案として採用される High-AVT (高 pH) 水処理への転換が有効である。三菱日立パワーシステムズ(株) (MHPS) では、High-AVT 水処理への転換に際しての新技術として中性常温化学洗浄及び高 pH 排水に対する電解排水処理装置を開発したので紹介する。

### 1. はじめに

コンバインドサイクルプラントに設置されている HRSG は、ガスタービン燃焼排ガスを熱源とするため、熱負荷が小さいことから、水質管理は容易であると考えられてきた。しかしながら、近年、一部のプラントで、りん酸塩による腐食 (アルカリ腐食、酸性りん酸塩腐食) のトラブルが発生しており、対策としてりん酸塩を使用しない High-AVT 水処理への転換が推奨されている。転換に当たっては、腐食進展の要因となるスケールを除去することが必要であるが、今回、安全性が高く、加温・循環を必要としない中性・非加熱洗浄技術を開発した。また、High-AVT 水処理に高濃度アンモニア排水処理が必要となる事例を想定して、簡易アンモニア排水処理技術を開発したので、その概要を紹介する。なお、High-AVT 水処理は、実機での実績が認められ、次回 JIS 規格改正案として採用された。

### 2. HRSG における水に起因するトラブルと対策

図1に HRSG の従来水処理<sup>(1)</sup>の概要を示す。HRSG には、主にりん酸塩処理が適用されており、給水 (復水ポンプ出口) にアンモニアとヒドラジン、ボイラ水 (蒸気ドラム又は蒸気ドラム入口給水管) にりん酸ナトリウムが注入されている。HRSG は熱負荷が小さいことから、水質管理は容易と考えられてきたが、海外プラントや一部の国内プラントにおいて、以下に示す水に起因するトラブルが確認されている。

\*1 三菱日立パワーシステムズ(株)サービス戦略本部長崎サービス部 主席

\*2 三菱日立パワーシステムズ(株)サービス戦略本部長崎サービス部 グループ長

\*3 三菱日立パワーシステムズ(株)サービス戦略本部長崎サービス部

\*4 三菱日立パワーシステムズ(株)エンジニアリング本部電力プロジェクト総括部電力プラント技術部 主席

\*5 三菱日立パワーシステムズ(株)ボイラ技術本部 呉ボイラ技術部 主席

\*6 三菱重工(株)総合研究所材料研究部

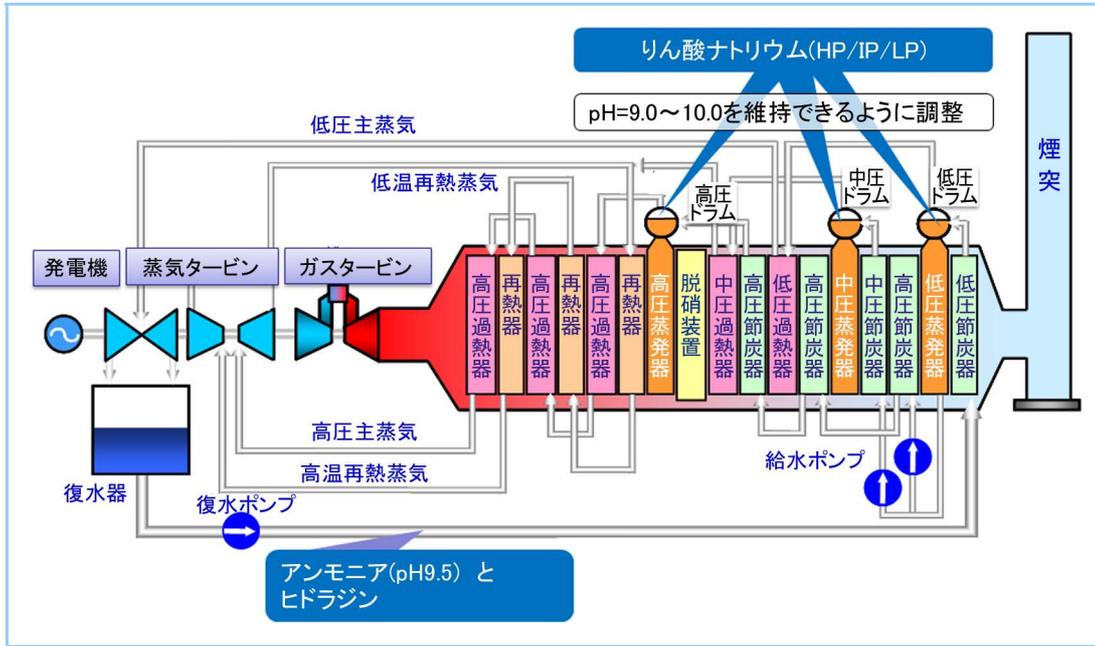


図1 HRSG の従来水処理(りん酸塩処理)

2.1 流れ加速型腐食

図2に海外コンバインドサイクルプラントにて発生した HRSG の流れ加速型腐食 (FAC: Flow Accelerated Corrosion) による配管減肉の事例を示す。本事例では、運転開始から2年で低圧蒸発器ベンド部において、漏洩が確認されている。本事例では、ボイラへのりん酸塩の注入濃度が不十分で、低圧ドラム水の pH が低めに管理されたことが要因と推定される。

また、FAC による給水中鉄濃度増加により、HRSG 蒸発器管においてスケールが多量に析出すると伝熱阻害のほか、スケール内部で、りん酸塩による腐食(アルカリ腐食、酸性りん酸塩腐食)が生じることがある。

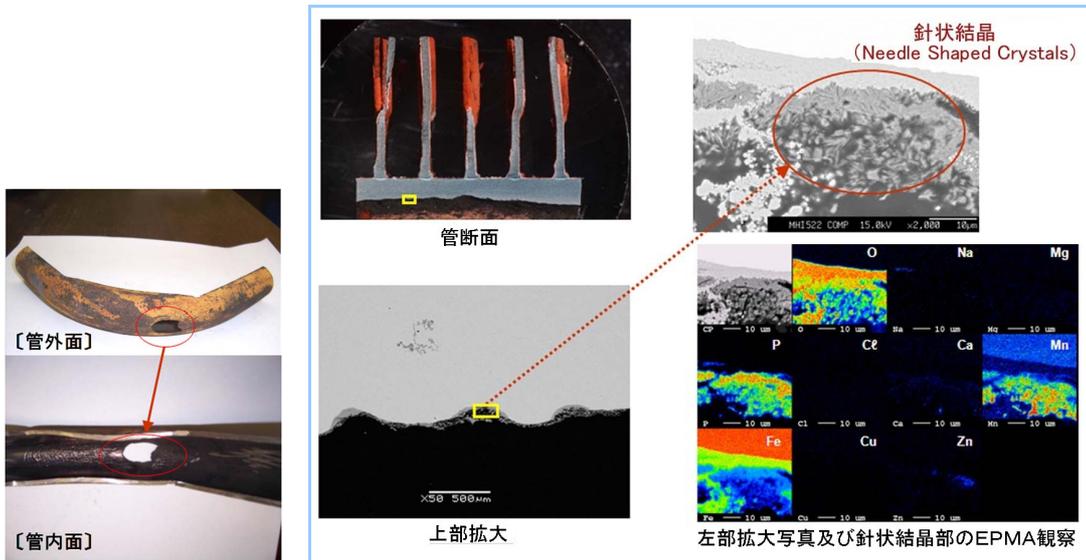


図2 FAC 事例

図3 りん酸塩による腐食事例

EPMA: Electron Probe Micro Analyzer

2.2 りん酸塩による腐食

図3に海外コンバインドサイクルプラントにて発生した HRSG のりん酸塩による腐食の事例を示す。通常の水質管理では腐食トラブルが発生する事例はほとんどないと考えられるが、①構造的に停留・局所過熱となる部位が存在する場合、②プラントの外から不純物が持ち込まれて異常なスケールが形成されている場合、③りん酸塩の過剰注入が行われた場合に発生する可能性がある。

図4に示すりん酸塩の濃度変化(ハイドアウト現象)によるボイラ電気伝導率の変動が発生している事例では、りん酸塩による腐食が発生していないか確認することを推奨する。

腐食事象としては、遊離アルカリ(NaOH)が局部的に濃縮するアルカリ腐食と、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、Na/PO<sub>4</sub>モル比の低い化合物(酸性)が生成する酸性りん酸塩腐食に分類されるが、区別がつかない事例も多い。

りん酸塩による腐食(アルカリ腐食、酸性りん酸塩腐食)の対策としては、まずアルカリ又は酸性のりん酸塩が濃縮するスケールを除去することが必要である。また、スケール除去後に、りん酸塩を使用しない High-AVT 水処理への転換も有効な対策である。

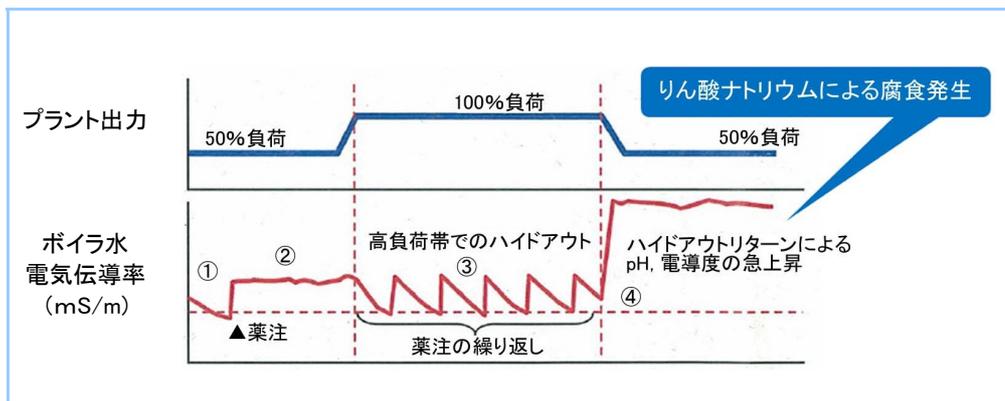


図4 りん酸塩ハイドアウト現象

### 3. High-AVT 水処理について<sup>(2)</sup>

High-AVT 水処理とは、JIS B8223 (2006)に記載されている給水の水質管理基準値(上限 pH9.7)を超える高給水 pH 運用の揮発性物質処理法であり、MHPSも参画する2013年 JIS 改正委員会において、規格化を推進し改正案として採用されることになった。

表1に従来のりん酸塩処理と High-AVT 水処理の比較を示す。High-AVT 水処理では、給水の pH を従来の JIS 基準より高めに設定できるほか、ヒドラジン、りん酸ナトリウムの使用も停止できる。

ヒドラジンは、国際的な化学物質管理に関する戦略的アプローチ(SAICM)の世界行動計画では、『2016-2020 年を目標に、発がん性、変異原性(ヒドラジンなど)は、代替物質が特定され、使用される』と指標が示されているので、High-AVT 水処理は、脱ヒドラジンの取り組みとしても有効な選択肢と考える。

表1 りん酸塩処理と High-AVT 水処理の比較

	使用薬品			給水 pH
	給水		ボイラ水	
	アンモニア	ヒドラジン	りん酸ナトリウム	
りん酸塩処理	○	○	○	8.5~9.7 (JIS 基準)
High-AVT	○	×	×	9.8~ <b>10.3</b> (JIS 改正案)

○:使用 ×:不使用

また、高い pH では、FAC の速度が低減することが確認<sup>(3)</sup>されており、FAC による配管減肉の抑制が期待されている。図5に pH と FAC 減肉速度の関係を示す。

給水 pH を 9.5 から 9.8 へ上げることにより、減肉速度は 1/2 になることが実測されており、pH10 設定ではさらに減肉速度の低減が期待できる。

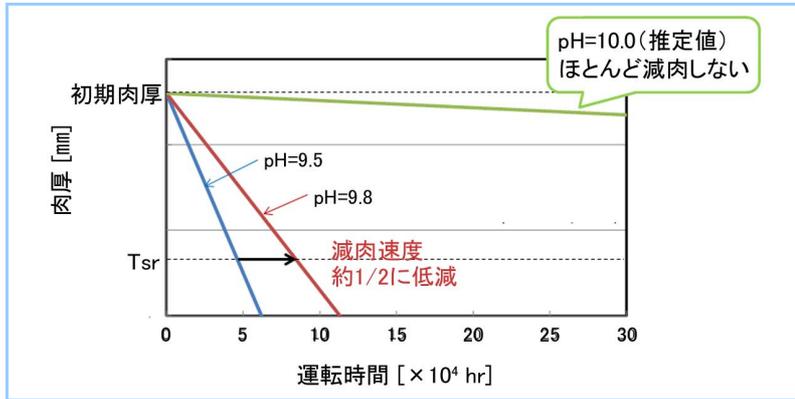


図5 pHとFAC 減肉速度の関係(高压節炭器)

## 4. High-AVT 水処理導入時の新技術

### 4.1 中性・非加熱条件におけるスケール除去<sup>(4)</sup>

りん酸塩による腐食対策として、High-AVT 水処理適用前に、スケール除去が必要となる。

表2に三菱重工業(株)と共栄社化学(株)が開発した中性除錆剤の性状を、図6に中性除錆剤によるスケール除去のメカニズム(イメージ)を示す。中性除錆剤(キレート剤)は、洗浄剤の成分に材料を大きく腐食させる物質を含まず、キレート剤を用いて鉄イオンを捕集する方法で、中性領域・常温・浸漬状態でも反応することから、洗浄作業の安全性、設備・工程の簡略化が期待できる。

表2 中性除錆剤の性状

項目	中性除錆剤	従来薬品 (塩酸)
外観	淡黄色透明液体	無色透明
比重(20℃)	1.2	1
pH	6.0(原液)	< 1
COD*(0.1%)	160ppm	60~300ppm
主成分	キレート剤 界面活性剤	塩酸,還元剤, インヒビタ(腐食抑制剤)
使用条件	常温(20~30℃)	常温~60℃

\*COD: Chemical Oxygen Demand

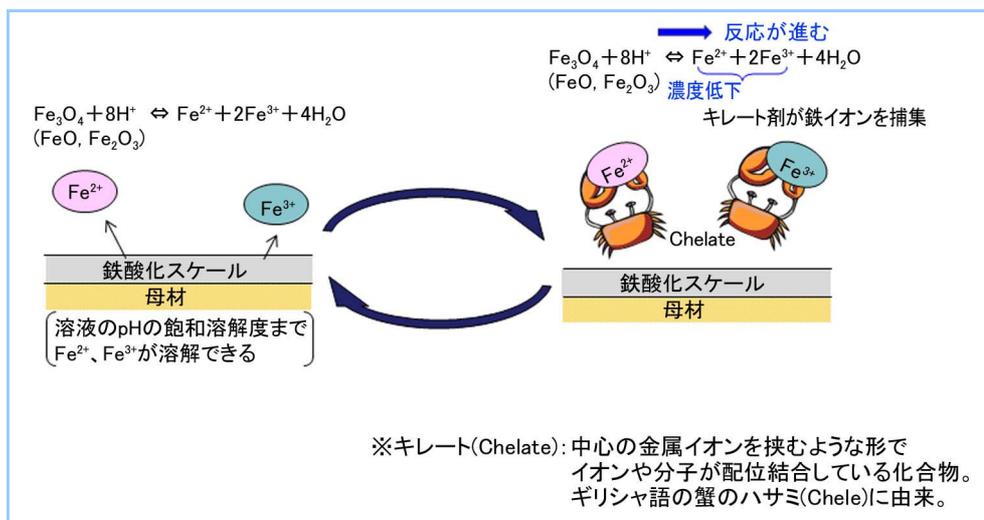


図6 中性除錆剤(キレート剤)によるスケール除去のメカニズム(イメージ)

図7にスケール除去試験前後のサンプル管内面状況及びスケール除去試験時の鉄濃度変化を示す。中性除錆剤は、他の洗浄薬品と比較すると、鉄溶解が緩やかに進行することから、濃度を高くして、かつ洗浄時間を長く設定することにより、非加熱(常温)条件でスケールが除去できることが確認された。

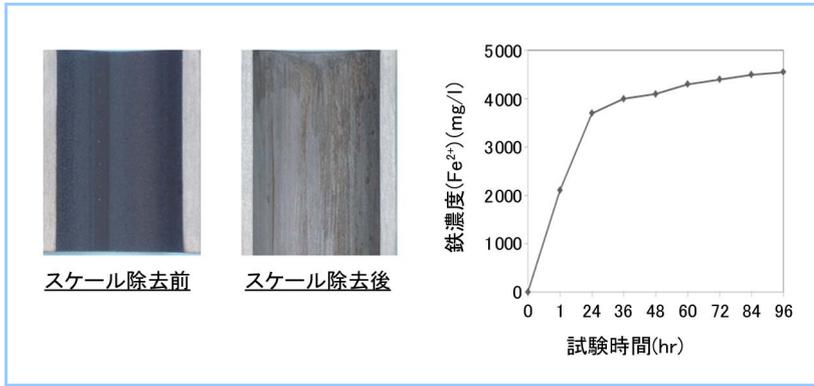


図7 スケール除去試験前後のサンプル管内面状況

4.2 簡易アンモニア排水処理<sup>(5)</sup>

High-AVT 水処理は、給水のアンモニア濃度が従来 JIS 法の約 10 倍以上となることから、窒素排水基準(T-N)が厳しく、また窒素排水設備を有しないプラントでは適用が難しい。簡易アンモニア排水処理方法として、生物付着防止対策として利用されている電解塩素発生装置を応用した安価なアンモニア排水処理システムを三菱重工(株)と三菱重工環境・化学エンジニアリング(株)が開発した。

図8に電解塩素発生装置によるアンモニア処理の原理を、図9に電解脱窒素システムの概要を示す。次亜塩素酸溶液と排水を混合槽で混ぜ、アンモニアを酸化分解する。反応に用いる次亜塩素酸の生成に海水を利用したもので、固形廃棄物や別途処理が必要な廃液が排出されないほか、設備がコンパクトであり、操作が容易であることが特徴である。

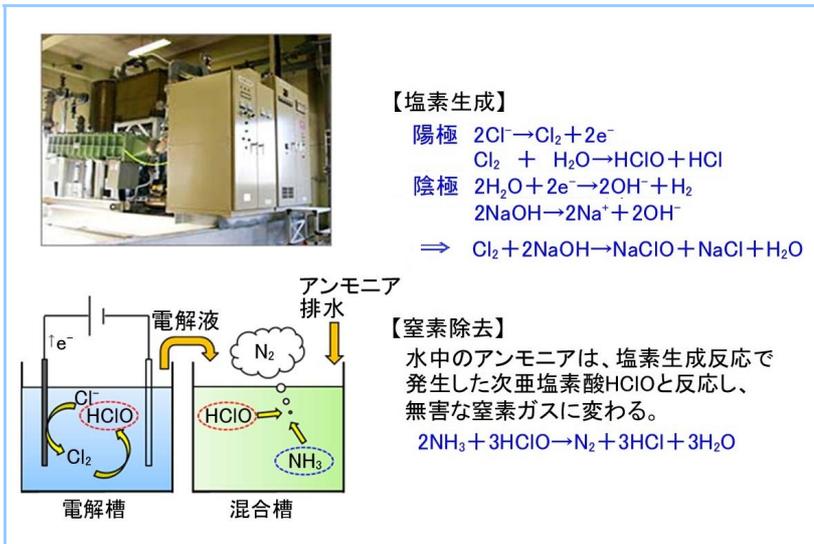


図8 電解塩素発生装置によるアンモニア処理

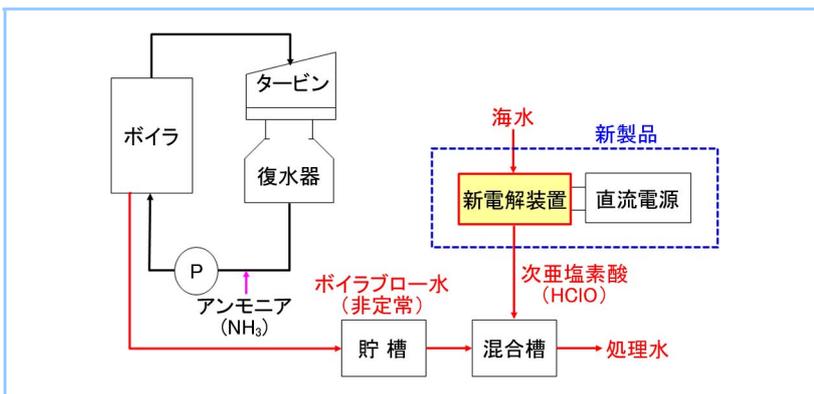


図9 電解脱窒素システムの概要

## 5. まとめ

コンバインドサイクルプラントのHRSGにおいて、High-AVT 水処理は、実機での運転実績が認められ、次回 JIS 規格改正案として採用された。また、りん酸塩による腐食(アルカリ腐食, 酸性りん酸塩腐食)のトラブルが発生しており、対策として、High-AVT 水処理への転換と、事前に腐食進行の要因となる管内面スケールの除去を推奨する。

なお、今後、りん酸塩の過剰注入など水質管理上の問題発生に加え、今後ガスタービン排気温度の上昇に伴い HRSG の熱負荷が高くなることにより、同様の事象発生の可能性が増えると考えられる。さらに、High-AVT 水処理は脱ヒドラジン対応としても採用拡大が期待できる。

## 参考文献

- (1) JIS B8223-2006 ボイラの給水及びボイラ水の水質
- (2) 椿崎仙市ほか, コンバインドサイクルプラントにおける High-AVT(高 pH 水処理)適用による信頼性向上, 三菱重工技報 Vol.50 No.1 (2013) p.21~26
- (3) Suzuki, T. et al., The Application of High AVT(O) in Gas Turbine Combined Cycle Plants, Power Plant Chemistry, 2011, 13(9), p288~297.
- (4) 下田翔ほか, 排熱回収ボイラ(HRSG)への中性・非加熱スケール除去技術の適用, 火力原子力発電, Vol.66 No.2(2015), p29~33
- (5) 三菱重工環境・化学エンジニアリング(株), 電解脱窒素技術の発電所排水への適用, 三菱重工技報 Vol.51 No.3 (2014) p.18~20