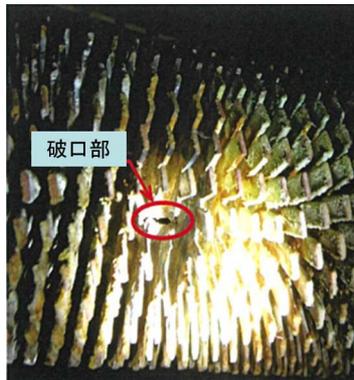


改正 JISB8223 対応, HRSG 腐食トラブル対策としての 新水処理技術 (High-AVT)

Advanced Water Treatment Technologies (High-AVT) for HRSG Corrosion Control
Corresponding to New Japanese Industrial Standard



椿崎 仙市*¹
Senichi Tsubakizaki

和田 貴行*²
Takayuki Wada

岩藤 任善*³
Takayoshi Iwato

中原 強*⁴
Tsuyoshi Nakahara

中本 充*⁵
Mitsuru Nakamoto

野口 良典*⁶
Yoshinori Noguchi

2015年10月に、JISB8223(ボイラの給水及びボイラ水の水質)が改正・発行され、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)に関して、三菱日立パワーシステムズ(株)(以下、当社)が2001年より実機へ適用してきたHigh-AVT(高pH)水処理の運用基準が採用された。High-AVT水処理は、流れ加速型腐食やりん酸塩腐食トラブルの対策として国内外で適用が拡大しており、発がん性が指摘されているヒドラジンの代替技術としても有用である。また、プラント起動時間短縮や運転コスト低減など、経済的な観点からも採用のメリットが確認されている。

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が、一部のプラントで、流れ加速型腐食(FAC:Flow Accelerated Corrosion)や、りん酸塩による腐食の事例が発生している。当社では、対策として、給水のpHを従来のJIS基準(上限9.7)を超える高pH条件に設定し、りん酸塩を使用しないHigh-AVT水処理を2001年から実機適用しており、国内事業用火力では採用が進み、運用実績が認められたことから、2015年10月改正・発行のJISB8223に規格として採用された。

2. JIS B8223-2015(ボイラの給水及びボイラ水の水質)改正状況

国内火力発電プラントの損傷事例と水処理の変遷を表1に示す。1950年代に亜臨界圧ドラム型ボイラ(17MPa級)が建設され、アルカリ処理を適用して運転が開始されたが、運転開始後、半年程度で水冷壁管のアルカリ腐食トラブルが頻発し、緊急に給水・ボイラ水処理技術の改良を迫られた。海外からの水処理技術、ボイラ化学洗浄技術の導入とともに、日本工業標準調査会に設置された“ボイラの給水及びボイラ水専門部会”において水質基準に関する審議が行われ、1961年2月に、JISB8223“ボイラの給水及びボイラ水の水質”が制定された。火力発電プラントにおけるボイラ・タービンの要求水質(JISB8223)は、現在、運転の実績や新技術、機器不適合などを反映して定期的に改正が行われており、当社も改正委員会委員として参画している。

*1 三菱日立パワーシステムズ(株)サービス本部長崎サービス部 主席技師

*2 三菱日立パワーシステムズ(株)サービス本部長崎サービス部

*3 三菱日立パワーシステムズ(株)エンジニアリング本部E総括部機器設計部 主席チーム統括

*4 三菱日立パワーシステムズ(株)エンジニアリング本部ボイラ技術総括部ボイラ技術部 主席技師

*5 三菱日立パワーシステムズ(株)エンジニアリング本部E総括部プラント技術部 主席技師

*6 三菱重工(株)総合研究所化学研究部

表1 火力発電プラント 損傷事例と水処理の変遷

年代	主な損傷事例	水処理の変遷
1940	・蒸発管の孔食, 脆化 ・タービン各部件の割れ	
1950	・蒸発管のアルカリ腐食 ・アルミ, 黄銅製復水器管のアンモニア腐食	・米国から技術導入 ・PT, AVT 適用 ・ボイラ化学洗浄の適用
1960	・蒸発管スケールによる過熱, 差圧上昇 ・給水加熱器インレットアタック	・JIS 制定(1961年2月1日) ・酸素処理適用(ドイツ, ロシア)
1970	・過熱器管, 再熱器管スケール剥離 ・腐食疲労	・復水脱塩装置の採用
1980	・給水加熱器ドレンアタック ・波状スケール生成によるボイラ圧力損失上昇	・事業用コンバインドサイクルプラント運転開始 ・JIS に酸素処理制定(1989)
1990		・酸素処理実用化へ
2000	・FAC(流れ加速型腐食)	・原子力で High-AVT 検討へ (FAC 対策)

2015 年版 JISB8223 では, 主に以下の改正が行われた。

- ①実機での実績による給水 pH 上限値の見直し。(表2) (pH9.7⇒10.3)
- ②ヒドラジンを使用しない水処理方式を設定。(表3) (酸化形, 低酸化形揮発性物質処理)
- ③りん酸イオン濃度下限値の撤廃。(過剰注入対策として, 実機での実績を反映。)
- ④酸素処理(OT)運用時の鉄濃度管理。(パウダースケール付着対策)
- ⑤国際規格との整合性を考慮。(酸素処理:CWT⇒OT, 酸電気伝導率の名称採用など)

表2 電力事業用排熱回収ボイラの給水の水質の管理項目及び管理値(抜粋)

区 分	処理方式	揮発性物質処理			
		あり	なし*1		
	還元剤		還元形 [AVT(R)]	低酸化形*1 [AVT(LO)]	酸化形*1 [AVT(O)]
	酸化還元性				
給 水	pH(25℃における)		8.5~10.3 *2	8.5~10.3 *2	8.5~10.3 *2
	酸電気伝導率(25℃における)		0.05 以下 (0.5 以下)	0.05 以下 (0.5 以下)	0.02 以下 (0.2 以下)
	溶存酸素	O: μg/l	7 以下	5 未満	5~20
	鉄	Fe: μg/l	20 以下	20 以下	10 以下
	銅	Cu: μg/l	5 以下	5 以下	5 以下
	ヒドラジン	N ₂ H ₄ : μg/l	10 以上	—	—

*1 ヒドラジン(脱酸素剤)を使用しない揮発性物質処理方式を設定。

*2 給水 pH の上限値を, 9.7⇒10.3 に変更。(High-AVT 水処理の適用可)

表3 AVT(R), AVT(LO), AVT(O)及び酸素処理(OT)の比較

水処理	水質環境	還元剤	溶存酸素 μg/L	鉄化合物形態	補足説明
AVT(R)	還元性	使用	7 以下	Fe ₃ O ₄	—
AVT(LO)	低酸化性	不使用	5 未満	pH 値及び溶存酸素濃度が低いと Fe ₃ O ₄ 皮膜だけが形成する。pH 値及び溶存濃度が高くなると Fe ₃ O ₄ 皮膜の上に極めて薄い Fe ₂ O ₃ 皮膜が形成する。	我が国でヒドラジン注入を止めた場合, このような水質状態になる。
AVT(O)	酸化性	不使用	5~20 未満	Fe ₃ O ₄ 皮膜の上に薄い Fe ₂ O ₃ 皮膜が形成する。	諸外国でヒドラジン注入を止めた場合, このような水質状態になる。
参考 OT (酸素処理)	酸化性	不使用	20~200	給水・ボイラ系統全体において, Fe ₃ O ₄ 皮膜上に安定で緻密な Fe ₂ O ₃ 皮膜が覆う。	酸素注入制御設備が必要である。

R:Reducing(還元形), LO:Low Oxidizing(低酸化形), O:Oxidizing(酸化形)

表3において, 従来の揮発性物質処理は, ヒドラジン等の脱酸素剤を用いて溶存酸素を化学的に除去し, 還元雰囲気中で腐食の抑制を図ることから, 今回の改正 JIS では, ドイツ VGB 等の海外基準に準拠して, AVT を, AVT(R) (Reducing condition:還元形)に名称変更した。

また, ヒドラジンを使用しなくとも, 溶存酸素を低く保持できる水処理方法として, 海外基準に準拠した AVT(O) (Oxydizing condition:酸化形)を新たに追加した。諸外国の火力発電プラントで

は、ヒドラジン注入をとりやめた多くの場合、給水の溶存酸素濃度が $5\mu\text{g/l}$ 以上となることから、AVT(O)の水質として、溶存酸素濃度 $5\sim 20\mu\text{g/l}$ 未満と設定した。AVT(O)では、ヘマタイト(Fe_2O_3)皮膜が生成し、FACに対して抑制効果があることが報告されている。

なお、我が国では、復水器、脱気器などの性能の相違によって、給水中の溶存酸素濃度が、 $5\mu\text{g/l}$ 以下となる事例が多く、ヘマタイト(Fe_2O_3)皮膜が生成しない水質条件であることが確認されており、海外基準のAVT(O)と異なる水質条件であることから、AVT(LO) (Low oxydizing condition: 低酸化形)を新たに水質条件として設定した。

3. HRSG への High-AVT(LO) 水処理適用について

表4に従来のりん酸塩処理と High-AVT 水処理の比較を示す。高 pH では、FAC による配管減肉速度の低減が確認されており、抑制効果が期待されている。図1に FAC の発生事例を、図2に pH と FAC 減肉速度の関係を示す。

表4 りん酸塩処理(PT)と High-AVT(LO) 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	
AVT(R)+PT	使用	使用	使用	8.5~9.7
High-AVT(LO)	使用	不使用	不使用可	9.8~10.3

※PT から High-AVT に転換する場合は、スケール中に残留するりんによるリスクを除去するため、転換時に化学洗浄の実施を推奨。

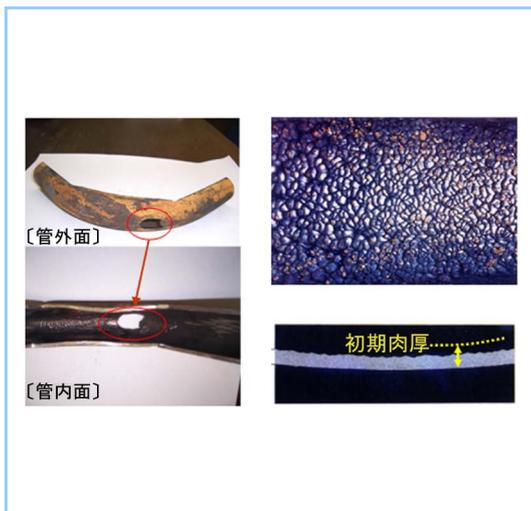


図1 FAC(流れ加速型腐食)事例

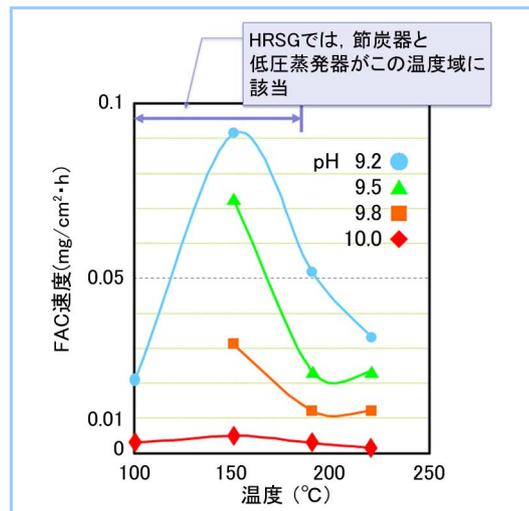


図2 pHとFAC(流れ加速型腐食)速度との関係

図3に示すりん酸塩の濃度変化(ハイドアウト/ハイドアウトリターン現象)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、りん酸塩の過剰注入となる場合があり、減肉・漏洩などの腐食トラブルが発生する可能性が高い。

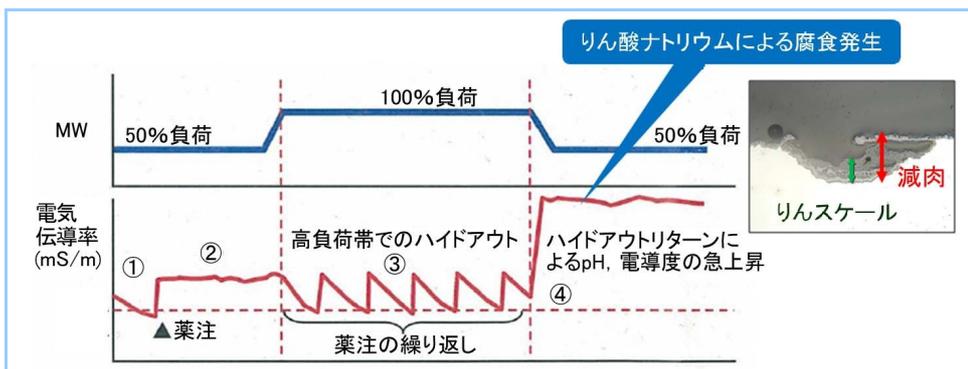


図3 りん酸塩ハイドアウト/ハイドアウトリターン現象による腐食発生事例

図4にヒドラジントankの GHS (Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals: 化学品の分類及び表示に関する世界調和システム) ラベル表示の一例を示す。ヒドラジンは、発がん性が指摘されており、国際的な化学物質管理に関する戦略的アプローチ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。ヒドラジンを使用しない低酸化形の High-AVT (LO) 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である。



	急性毒性を表しており、飲んだり、触ったり、吸ったりすると急性的な健康障害が生じ、死に至る場合がある。
	呼吸器感作性、生殖細胞変異原性、発がん性、生殖毒性、特定標的臓器/全身毒性(単回または反復ばく露)、吸引性呼吸器有害性を表しており、短期または長期に飲んだり、触れたり、吸ったりしたときに健康障害を引き起こす場合がある。
	金属腐食性物質、皮膚腐食性、眼に対する重篤な損傷性を表しており、接触した金属または皮膚等を損傷させる場合がある。
	水生環境有害性を表しており、環境に放出すると水生環境(水生生物およびその生態系)に悪影響を及ぼす場合がある。

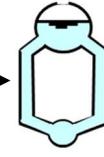
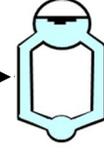
ヒドラジントank表示例

※GHS: Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals
(化学品の分類および表示に関する世界調和システム)

図4 ヒドラジントank GHS ラベル表示

また、現在、長期保管においては、ボイラ水をブロー後に高濃度ヒドラジン水へ張り替え、起動前にブローする操作が行われている。High-AVT 水処理適用時には、高 pH 条件で保管時の腐食発生を抑制することが可能となることから、表5に示すように、運転時の水質条件でそのまま保管することができ、起動時間の短縮と、純水使用量・排水処理費用を削減することができる。

表5 High-AVT (LO) 導入による停止・起動工程短縮

水処理	工 程					操作時間 純水使用量 比較
	ブロー	保管用水張り	保 管	保管水ブロー	起動用水張り	
AVT		 ヒドラジン水				<ul style="list-style-type: none"> ■操作時間 約 420min ■純水使用量 約 500ton
High-AVT		運転時の水質条件でそのまま保管 (水の入れ替えなし)				<ul style="list-style-type: none"> ■操作時間 0min ■純水使用量 0ton

※501F クラスの HRSG1 基分

※High-AVT 運転では、運転時の水質のまま保管が可能のため、停止・起動工程の簡略化、純水使用量の低減が期待できる。

4. HRSG への High-AVT (LO) 水処理導入ステップ

図5に、High-AVT (LO) 水処理の導入ステップを示す。給水が、pH9.8 以上の高 pH 水質条件となるため、①水質管理要領に関する事前検討を実施し、②ヒドラジン停止試験、③pH 変更試験をベースに④薬品注入設備・制御ロジック改造のステップを経て High-AVT (LO) 水処理へ移行

する。また、過去のりん酸塩処理による腐食減肉発生の状況調査のため、**図6**に示す管内挿入式 ECT(Eddy Current Testing) 検査を推奨する。

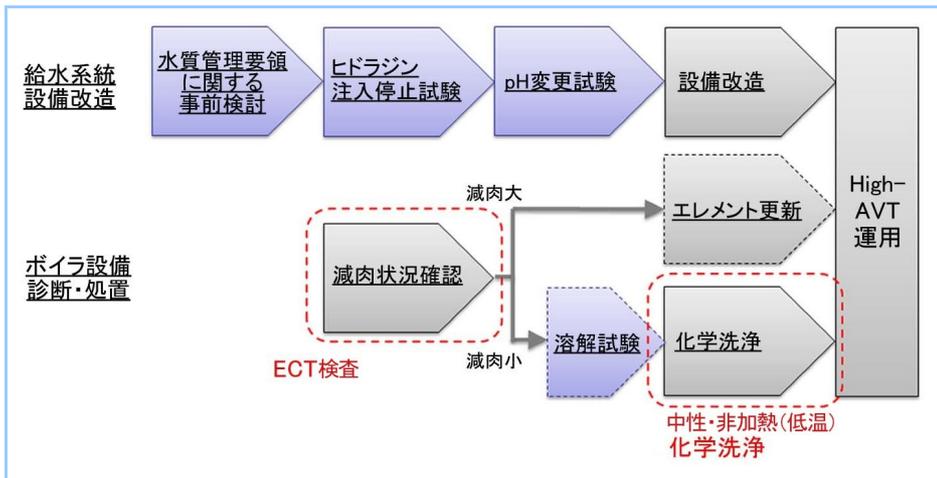


図5 High-AVT(LO)水処理 導入ステップ

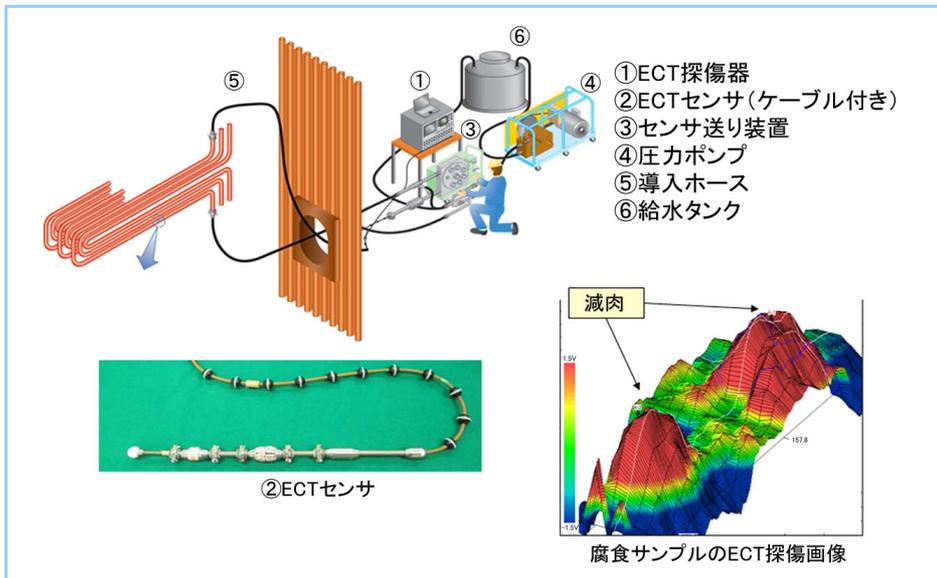


図6 管内挿入式 ECT(Eddy Current Testing) 検査システム

なお、減肉が軽微であっても、High-AVT(LO)水処理転換時には、将来の腐食進行の要因となるりん酸塩を含む管内面スケールの除去が必要と考える。**図7**に、放熱の大きい(洗浄温度の保持が難しい)HRSG フィンチューブのスケール除去方法として開発した中性・非加熱(低温)化学洗浄によるスケール溶解試験結果の一例を示す。

(1)試験条件(新型低温化学洗浄)		(2)試験結果(サンプル管外観, 断面)	
項目	条件		
サンプル	HRSG蒸発管(高压蒸発器)		
試験液	中性除錆剤(MK-04) 還元剤, 腐食抑制剤		
試験温度	常温(25°C)		
洗浄方法	静置+スイング(12hr毎)		
試験時間	96hr(4日間)		

りんの残留がないことを確認

図7 HRSGりん酸塩腐食部のスケール溶解試験結果

5. まとめ

コンバインドサイクルプラントの HRSG の水処理方法として、High-AVT 水処理が、実機での運転実績が認められ、2015 年 10 月改正・発行の JISB8223 に規格として採用された。高 pH 運用により、FAC やりん酸塩腐食の低減対策として効果が確認されており、ヒドラジンを使用しない運転・保管が可能となることも検証された。また、起動時間短縮や、純水・排水量低減など経済的な観点からも採用のメリットが期待できることから、国内事業用火力での採用実績が増加している。

なお、High-AVT 水処理導入に当たっては、過去のりん酸塩処理による腐食減肉発生の状況調査と将来の腐食進行の要因となる管内面スケールの除去(化学洗浄)を推奨する。

参考文献

- (1) JIS B8223-2015 ボイラの給水及びボイラ水の水質
- (2) Suzuki, T. et al., The Application of High AVT(O) in Gas Turbine Combined Cycle Plants, Power Plant Chemistry, 2011, 13(9), p288~297.
- (3) 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 水処理のメリットと新技術, 三菱重工技報 Vol.52 No.2 (2015) p.109~114
- (4) 浦田幹康ほか, 火力発電プラントの非破壊検査技術, 三菱重工技報 Vol.52 No.4 (2015)