

Title	コンバインドサイクル発電プラントの水・蒸気サイクルにおける新しい水質管理手法に関する研究
Author(s)	中土, 雄太
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/96065
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

博士学位論文

コンバインドサイクル発電プラントの
水・蒸気サイクルにおける
新しい水質管理手法に関する研究

中 土 雄 太

2024年1月

大阪大学大学院工学研究科

目 次

第1章 序論	1
1.1 コンバインドサイクル発電プラントの概要	1
1.1.1 火力発電プラントの変遷	1
1.1.2 火力発電を取り巻く環境	2
1.1.3 コンバインドサイクル発電プラントの構成	4
1.1.4 コンバインドサイクル発電プラントの水・蒸気サイクル	6
1.1.4.1 概要	6
1.1.4.2 復水器	7
1.1.4.3 排熱回収ボイラ	9
1.2 水・蒸気サイクルにおける従来の水処理方法と課題	12
1.2.1 水処理の必要性	12
1.2.2 腐食反応機構と水・蒸気サイクルにおける防食の原理	13
1.2.2.1 酸性水溶液における腐食の反応機構	13
1.2.2.2 溶存酸素を含む中性またはアルカリ性水溶液中に おける腐食の反応機構	14
1.2.2.3 溶存酸素を含まない中性またはアルカリ性水溶液中に おける腐食の反応機構	15
1.2.2.4 水・蒸気サイクルにおける防食の原理	15
1.2.3 従来の水処理方法	18
1.2.3.1 給水の水処理方法	18
1.2.3.2 ボイラ水の水処理方法	19
1.2.4 排熱回収ボイラにおける水に起因するトラブル	22
1.2.4.1 流れ加速型腐食	22
1.2.4.2 アルカリ腐食	34
1.2.4.3 酸性りん酸塩腐食	36
1.2.4.4 酸腐食および水素侵食	38
1.3 High-AVT(LO)の概要とメリット	39
1.3.1 High-AVT(LO)の概要	39
1.3.2 High-AVT(LO)のメリット	40
1.3.2.1 ヒドラジンによる健康被害リスクの回避	40
1.3.2.2 りん酸ナトリウムに起因するトラブルの回避	41
1.3.2.3 流れ加速型腐食の抑制	42
1.3.2.4 プラント起動停止工程の短縮	45
1.4 本研究の概要	48

参考文献	49
第2章 排熱回収ボイラにおけるアンモニアの気液分配計算手法の開発	57
2.1 緒言	57
2.2 排熱回収ボイラにおけるアンモニアの気液分配モデル	58
2.2.1 平衡状態におけるアンモニアの気液分配係数	58
2.2.2 アンモニアの液相から気相への移動メカニズム	62
2.2.3 アンモニアの液相から気相への移動速度	64
2.2.4 アンモニアの気液分配係数および給水アンモニア濃度の推算式	67
2.3 試験方法	69
2.4 結果および考察	71
2.4.1 排熱回収ボイラにおけるアンモニアの気液分配係数の測定結果	71
2.4.2 排熱回収ボイラにおけるアンモニアの総括物質移動容量係数の計算結果	72
2.4.3 総括物質移動容量係数にもとづく気液分配係数の計算結果	73
2.4.4 気液分配係数にもとづく給水アンモニア濃度の計算結果	74
2.5 本章のまとめ	75
記号	76
参考文献	77
第3章 化学平衡計算による二酸化炭素共存条件下の海水漏洩検知手法の開発	79
3.1 緒言	79
3.2 化学平衡計算による二酸化炭素共存下の海水混入量推算モデル	82
3.2.1 モデルの概要	82
3.2.2 計算式の導出	84
3.3 試験方法	90
3.3.1 化学平衡計算ソフトを用いた妥当性評価	90
3.3.2 実機プラントデータを用いた妥当性評価	92
3.4 結果および考察	93
3.4.1 化学平衡計算ソフトを用いた妥当性評価	93
3.4.1.1 アンモニア濃度	93
3.4.1.2 二酸化炭素濃度	96
3.4.1.3 海水混入量	101
3.4.2 実機プラントデータを用いた妥当性評価	106
3.4.2.1 二酸化炭素混入時の実機プラントデータの評価結果	106
3.4.2.2 海水混入時の実機プラントデータの評価結果	108

3.5	今後の検討課題	111
3.5.1	実機プラントデータによる検証結果の拡充	111
3.5.2	実機プラントの水質計測における計測誤差や タイムラグの影響の評価	111
3.5.3	その他混入物の影響の評価	111
3.6	本章のまとめ	112
	記号	113
	参考文献	114
第4章	High-AVT(LO)や今後の動向を踏まえた水質管理方法に関する検討	117
4.1	緒言	117
4.2	従来の水質管理方法の概要	117
4.2.1	試料採取方法	117
4.2.2	試料採取箇所および計測項目	119
4.2.2.1	概要	119
4.2.2.2	pH	120
4.2.2.3	電気伝導率	122
4.2.2.4	酸電気伝導率	124
4.2.2.5	溶存酸素	125
4.2.2.6	シリカ	126
4.2.2.7	ヒドラジン	128
4.3	従来の水処理方法における検討事項	129
4.3.1	りん酸ナトリウムおよびヒドラジン注入を想定した 水質監視計器の合理化	129
4.3.2	微量海水漏洩の検知	129
4.3.3	プラント起動停止高頻度化への対応	129
4.3.4	現場作業の省労力化	129
4.4	High-AVT(LO)適用や今後の動向を踏まえた水質管理方法	130
4.4.1	水質監視項目	130
4.4.1.1	概要	130
4.4.1.2	復水および給水	131
4.4.1.3	ボイラ水	132
4.4.1.4	飽和蒸気、主蒸気および過熱蒸気	133
4.4.2	試料採取装置	134
4.4.3	復水器海水漏洩発生時の対応	135
4.5	本章のまとめ	136

参考文献	137
第5章 結論	139
本研究に関する投稿論文	141
謝辞	142

第1章 序論

1.1 コンバインドサイクル発電プラントの概要

1.1.1 火力発電プラントの変遷

日本の火力発電においては、その初期から現在に至るまで、汽力発電が一つの主流をなしてきた⁽¹⁾。汽力発電は、石炭、石油、天然ガスなどの燃料を燃やした熱で高温の水蒸気を作り、この水蒸気の流れて蒸気タービン (Steam Turbine ; ST) を回すことで、蒸気タービンに接続した発電機を駆動して発電を行うもので、再熱・再生サイクルの採用、超々臨界圧プラントの導入、ユニットの大容量化などの技術開発とともに、蒸気条件の高温・高圧化が図られてきた。その結果、1950年代後半から1960年頃にかけての数年で、熱効率は低発熱量基準 (LHV) で34%から42%まで向上した。しかし、汽力発電の主要機器であるボイラ、蒸気タービンに用いられる金属材料の高温域での強度の制約により、さらなる高温・高圧化による効率向上は難しい状況となり⁽²⁾、1960年に熱効率42% (LHV) を達成して以降、熱効率の向上は約30年間で1~2%程度であった。

コンバインドサイクル発電は、ガスタービン (Gas Turbine ; GT) と排熱回収ボイラ (Heat Recovery Steam Generator ; HRSG) を組み合わせた発電方式であり、その中核をなすガスタービンは、当初はガスタービン単体発電として利用されていた。ガスタービン単体発電は、汽力発電に比べ、大幅な負荷変化や急速な起動停止などが容易であり、負荷調整機能にも富んでいるが、高温の排ガスの放出によるエネルギーロスが大きいいため、汽力発電に比べて熱効率が大幅に低かった。したがって、日本国内ではピーク用及び非常用としての利用はあったものの、常用の発電設備としての利用はほとんどなかった。しかし、諸外国においては、建設が容易で建設期間も短く、建設コストが安いこと、また、汽力発電と比べて、復水器に必要な冷却水や設置場所に対する制約が少なく、運転操作が比較的容易なことなどの特徴により、従来より数多く建設されてきた。また、この間、ガスタービン入口温度も1,100℃級へと向上し、運転実績と信頼性を備えてきた。コンバインドサイクル発電は、このようにガスタービンの性能向上により、特に1,100℃級ガスタービンの実用化に伴って、世界的に導入が進んだ。1,100℃級コンバインドサイクル発電の熱効率は47% (LHV) 程度であり、当時の汽力発電の熱効率を3~4%程度上回っていたため、我が国においても、1984年以降、電気事業用として大規模なコンバインドサイクル発電所が各地で建設されるに至った。その後、ガスタービン入口温度の上昇による大幅な熱効率向上と大容量化、乾式予混合 NO_x 燃焼器の開発などによる環境性の向上により、LNG 焼き高効率コンバインドサイクル発電設備が国内で次々と建設され、1300℃級、1500℃級コンバインドサイクル発電の導入を経て、現在では1600℃級ガスタービンを使用した、世界最高水準の熱効率63% (LHV) を達成する発電設備がすでに営業運転を開始している⁽¹⁾。

1.1.2 火力発電を取り巻く環境

明治以降、現在に至るまで、水力、石炭、石油、LNG等の発電に用いられるエネルギーは多様化しているが、発電に用いられるエネルギー源が選定される要因は主に安定性と経済性であった⁽³⁾。一方、近年では再生可能エネルギーの導入が急速に拡大しており、それに伴って火力発電の役割は変化しつつある。

2015年にパリで国連気候変動枠組条約締結国会議（COP21）にてパリ協定が採択され、その中で「世界的な平均気温上昇を産業革命以前に比べて2℃より十分低く保つ」という2℃目標が設定され⁽⁴⁾、日本国内においてもその実現に向けた取り組みが進められるようになった。2020年10月には、管内閣総理大臣の所信表明演説にて、2050年度の温室効果ガス排出量を実施ゼロとする目標が掲げられた⁽⁵⁾。また、2021年4月にグラスゴーで開催された国連気候変動枠組条約締結国会議（COP26）において、2030年度に温室効果ガスを2013年度比で46%削減を目指すことが示され、さらに2050年には温室効果ガスの排出量を全体としてゼロにするカーボンニュートラルを目指すことを宣言した^{(6),(7)}。これらを受け、2021年10月に閣議決定された第6次エネルギー基本計画では、2030年度の電源構成に示す再生可能エネルギーの割合を36～38%まで増加させるとの計画が発表されている⁽⁸⁾。第6次エネルギー基本計画における2030年度の電源構成の見通しを図1.1.2-1に示す。いわゆる変動型再生可能エネルギー電源の太陽光発電および風力発電の割合として、それぞれ14～16%、5%を目指すとしている。

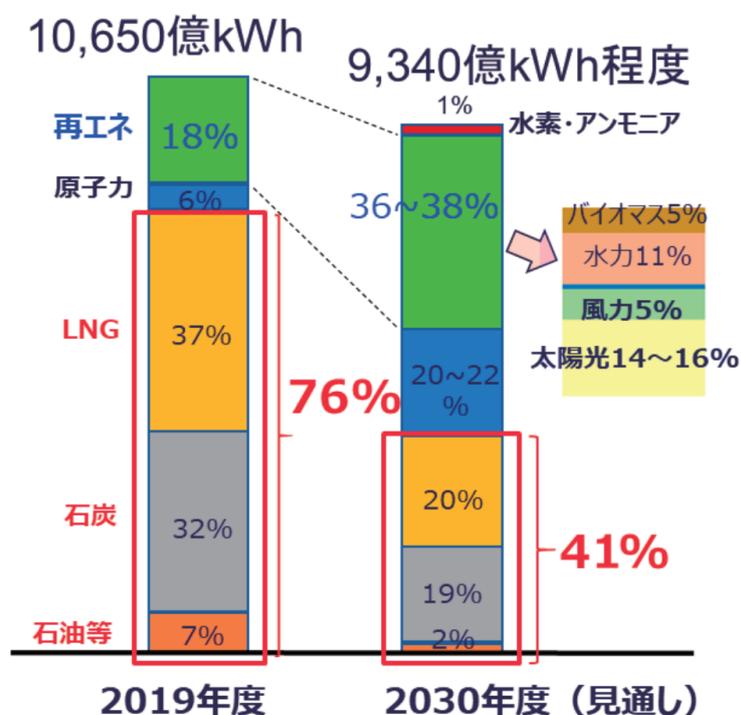


図 1.1.2-1 第6次エネルギー基本計画における2030年度の電源構成の見通し⁽⁸⁾

主要な再生可能エネルギーである太陽光発電を取り入れた場合の1日における電源構成の推移の例を図1.1.2-2に示す。再生可能エネルギーの中で発電量が多い太陽光発電、風力発電は天候や時間帯によって発電可能量が変動することから、これらの再生可能エネルギーを最大限に活用しつつ、かつ、電力需要を安定して供給するためには、再生可能エネルギーの発電量の変動に対して発電量を柔軟に調整できる電源が必要となる。火力発電は、従来は電力構成の大部分を占め、主要な電力供給源を担っていたが、これからは前述の電力変動のバックアップあるいは調整役としての役割が高まっていくものと考えられる⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾。調整電源となることで、火力発電は従来よりも高頻度な起動停止や負荷変動を行う運用が増加することが想定される^{(11),(13)}。また、カーボンニュートラルに向けたCO₂排出量削減や昨今の燃料費高騰による影響から、環境面および経済面のいずれにおいても、高効率化のニーズはより一層高まっている。これらの状況において、急速機動性に優れ⁽¹⁴⁾、従来火力発電よりもCO₂排出量が少なく^{(8),(15)}、かつ、高い熱効率を有する^{(15),(16)}コンバインドサイクル発電プラントの導入が積極的に進められており^{(1),(17)}、今後もその需要は高まっていくものと予想される^{(2),(17)}。

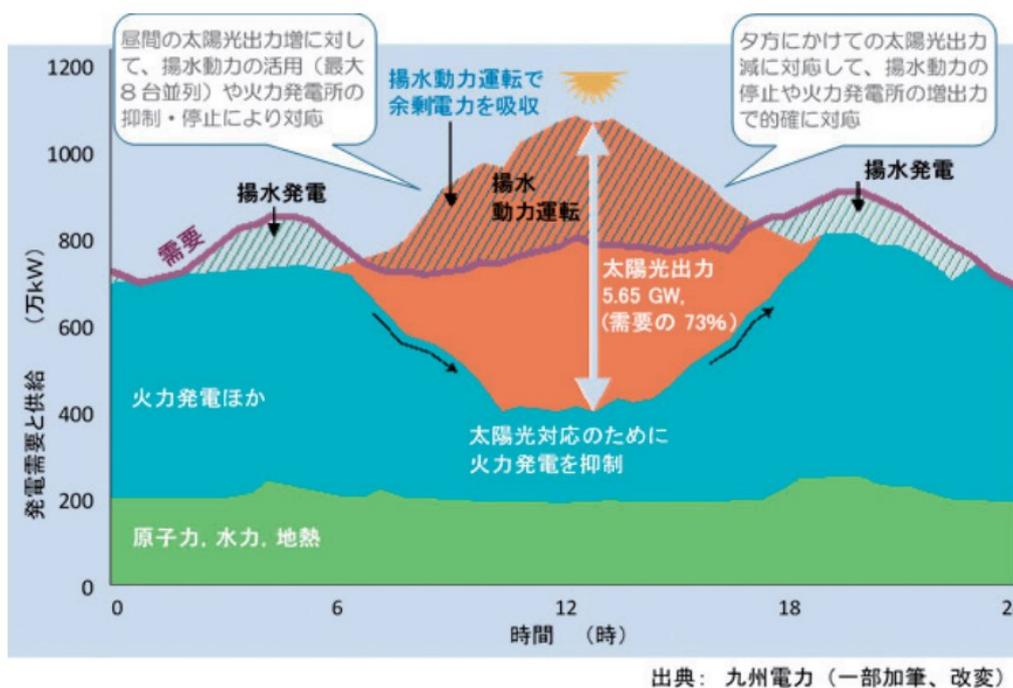


図 1.1.2-2 太陽光発電を取り入れた場合の電源構成の推移の例⁽¹⁸⁾

1.1.3 コンバインドサイクル発電プラントの構成

コンバインドサイクル発電の概略図を図 1.1.3-1 に示す。コンバインドサイクル発電は、内燃力発電と同発電で生じた排熱で汽力発電を行う複合発電方式であり、内燃力発電にはガスタービン、汽力発電には蒸気タービンが用いられている⁽¹⁹⁾。ガスタービンの排ガスを排熱回収ボイラにより熱回収して、発生した蒸気で蒸気タービンを駆動する⁽²⁰⁾。上流側のガスタービンサイクル（トッピングサイクル）に対し、排熱回収ボイラと蒸気タービンから構成される蒸気サイクルは一般にボトムリングサイクルと呼ばれる⁽¹⁶⁾。環境負荷、建設期間、初期投資等の面で有利なことから、天然ガスを燃料とした方式が近年世界各国で多数のプラントが建設されている⁽¹⁶⁾。コンバインドサイクル発電の各方式の概要を表 1.1.3-1 に示す。コンバインドサイクル発電には、排熱回収式、排熱再燃式、排熱助燃式、加圧流動層燃焼式、給水加熱式など、多数の種類があり、プラント運用条件、設置スペース、出力、燃料種類などによって採用する方式が選定されるが、国内で最も数多く採用されているのは排熱回収式で、通常、コンバインドサイクル発電というと、この方式を指すことが多い⁽¹⁾。

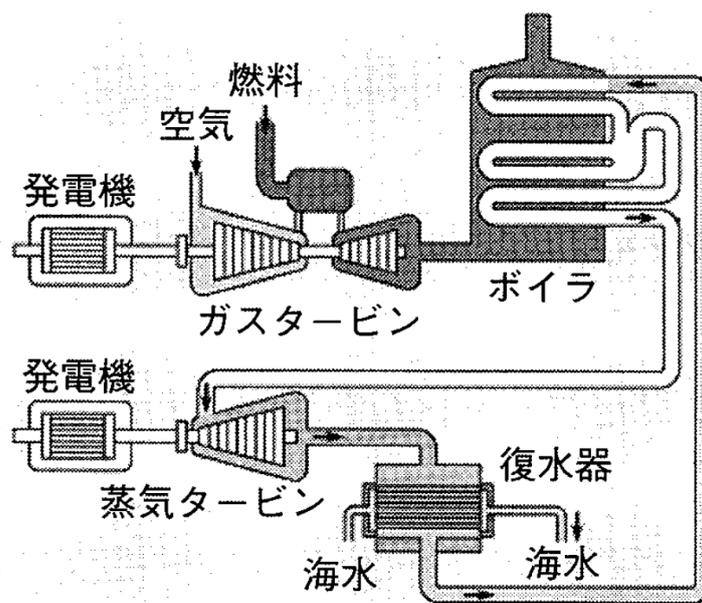


図 1.1.3-1 コンバインドサイクル発電の概略図⁽²¹⁾

表 1.1.3-1 コンバインドサイクル発電の方式⁽¹⁾

方式	系統	特徴
排熱回収		<ol style="list-style-type: none"> 1. システムが簡単である。 2. プラント出力に対する、ガスタービン出力割合が約2/3と大きい。 3. ガスタービンが高温化するほど、プラント熱効率上昇割合が大きい。 4. 起動時間が短い。 5. 蒸気タービンの単独運転は不可能である。 6. プラント出力あたりの温排水量が少ない。
排気再燃		<ol style="list-style-type: none"> 1. 既設火力のリバウリングに適する。 2. 運転制御系が複雑となる。 3. 蒸気タービンの出力比が大きい。 4. 熱効率はガスタービン排気を最大に利用する蒸気プラント容量とする場合に最高となる。 5. 蒸気タービンの単独運転が可能である。(100%容量の押込通風機を設置した場合) 6. 温排水量は従来火力よりやや少ない。
排気助燃		<ol style="list-style-type: none"> 1. 助燃料が多くなるほど、蒸気タービン出力比が増大する。 2. ガスタービン排ガス温度により、最適助燃量があり、ガスタービンが高温化するほど最適助燃量は少なくなる。 3. 起動時間は排熱回収式に比べやや長くなる。 4. 蒸気タービンの単独運転は不可能である。 5. 温排水量は助燃料が多くなるにつれて増加する。
加圧流動層燃焼		<ol style="list-style-type: none"> 1. 蒸気タービン出力比がやや大きい。 2. ボイラ使用燃料は、高温脱塵装置の設置や炉内脱硫の実施により任意に選択できる。 3. 蒸気タービンの単独運転は不可能である。
給水加熱		<ol style="list-style-type: none"> 1. システムが簡単である。 2. 蒸気タービン出力比が大きい。 3. 蒸気タービンの単独運転が可能である。

1.1.4 コンバインドサイクル発電プラントの水・蒸気サイクル

1.1.4.1 概要

コンバインドサイクル発電プラントの水・蒸気サイクルの概略系統図を図 1.1.4.1-1 に示す。なお、図 1.1.4.1-1 に示す排熱回収ボイラは再熱三重圧式とした。蒸気タービンを通じた蒸気は復水器に送られ、海水などの冷却水の通った復水器細管によって冷却され、復水となる。復水は復水ポンプによって送水され、アンモニア (NH₃) などの薬品を注入されて給水となり、低圧節炭器を経て分岐し、高圧、中圧、低圧の各ドラムに送られる。ドラムに送られた給水は、ドラムに接続された蒸発器により飽和蒸気となり過熱器へと送られる。高圧過熱器を出た高圧蒸気は高圧蒸気タービンを駆動した後、中圧過熱器を出た中圧蒸気と混合して再熱器に送られる。再熱器を出た蒸気は中圧タービンを駆動した後、低圧過熱器を出た低圧蒸気と混合して低圧蒸気タービンを駆動する⁽²²⁾。蒸気タービンを通じた蒸気は再度復水器へと送られ、これを繰り返すことで、水・蒸気が系統内を循環する。主要な構成機器の概要について、次項以降に述べる。

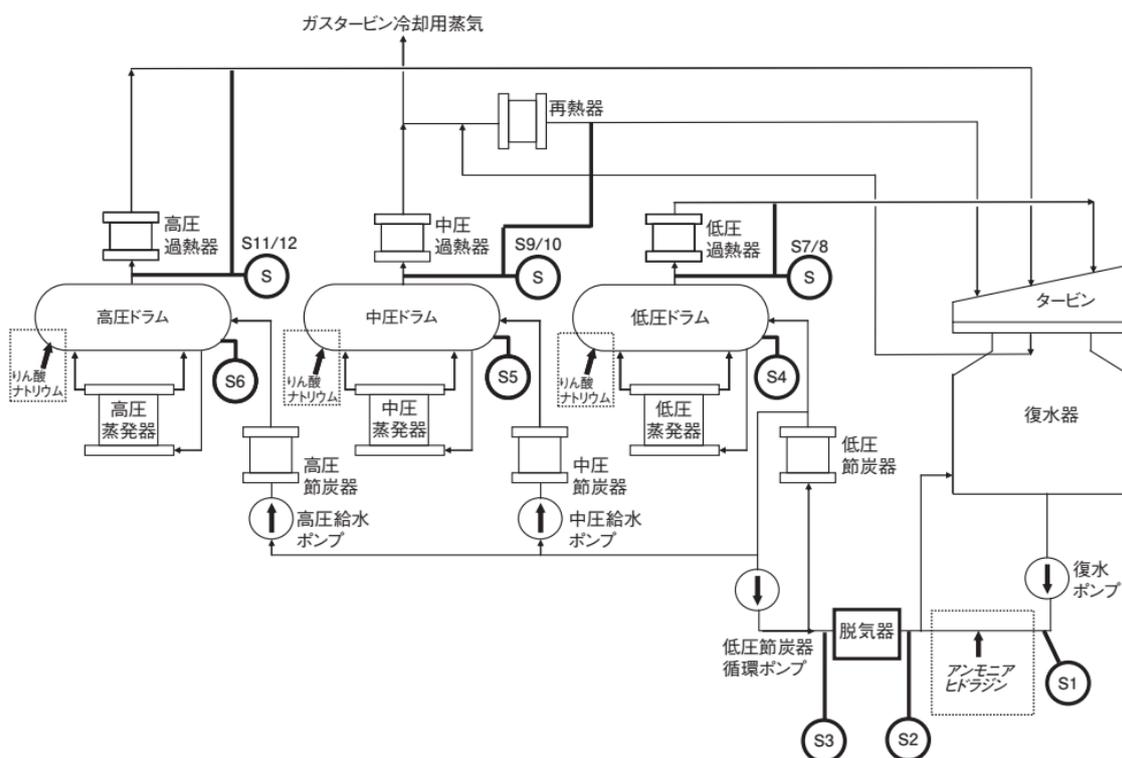


図 1.1.4.1-1 コンバインドサイクル発電プラントの水・蒸気サイクルの概要図⁽²³⁾

※図中の“S”は水質分析用の試料採取箇所を示している。

1.1.4.2 復水器

復水器の概略構造を図 1.1.4.2-1、大型発電プラントで多く採用される表面接触型復水器の構成例を図 1.1.4.2-2 に示す。復水器では、蒸気タービンを通過した排気蒸気を冷却水の通った冷却管で冷却して凝縮させ、復水を得ている。これに加え、以下の機能がある⁽²⁴⁾。

(1) タービン排圧を真空に保ちプラント熱効率を向上

タービン排気蒸気を凝縮して真空を得ることでタービン背圧を下げ、タービンでの仕事量を増やし、プラント熱効率の向上を図っている^{(19),(24)}。復水器は高真空を得るため高い気密性を確保するように設計されるが、実際には配管や機器のフランジなどの微小隙間などから空気がインリークするため、このリークガスによる高真空の妨害を回避するため、プラント運転中は真空ポンプにて常時排気がなされている。

(2) 凝縮した復水をボイラ給水として再利用

ボイラへ送られる給水には高い純度が求められる。このため、タービン排気蒸気を凝縮させた復水を再利用することで、補給水の必要量を最小限としている⁽²⁴⁾。

(3) プラント内の各種ドレンを回収

プラント各所から発生するドレンを復水器胴体に回収し、タービン排気蒸気を凝縮した復水とともにボイラ給水としてプラントに供給する。復水器の胴体器内圧が真空になること、復水器はプラントの低階層に設置されることが多い点などから、復水器が各種ドレンの回収に適している⁽²⁴⁾。

(4) 復水の脱気

プラント停止時や、定常運転時に復水器でのインリークや補給水の供給などにより復水に混入した酸素や二酸化炭素を真空により脱気している。

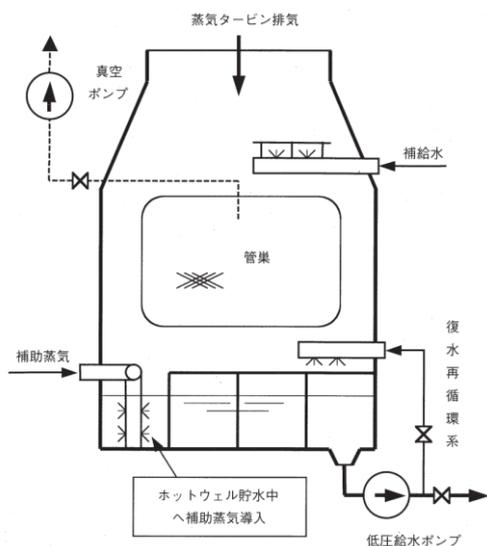


図 1.1.4.2-1 復水器の概略構造⁽²⁵⁾

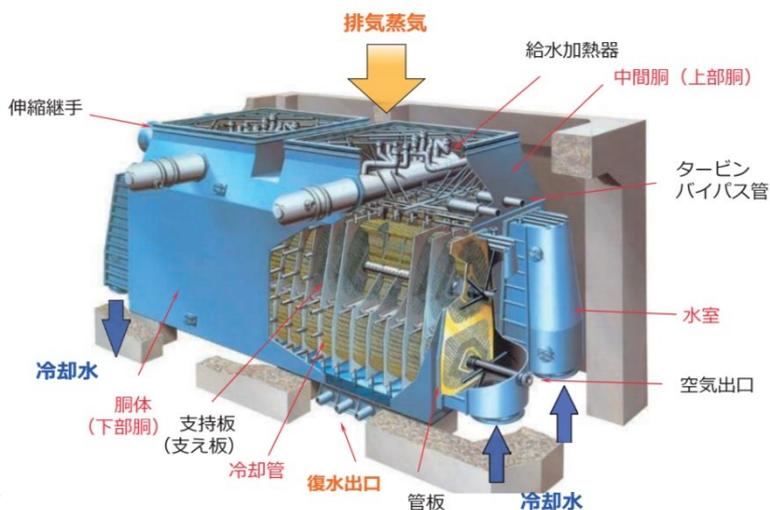
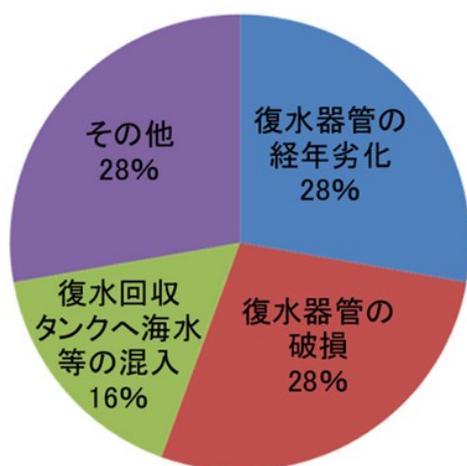


図 1.1.4.2-2 表面接触型復水器の構成例⁽²⁴⁾

※国内コンバインドサイクル発電プラントでは給水加熱器が設置されないことが多い

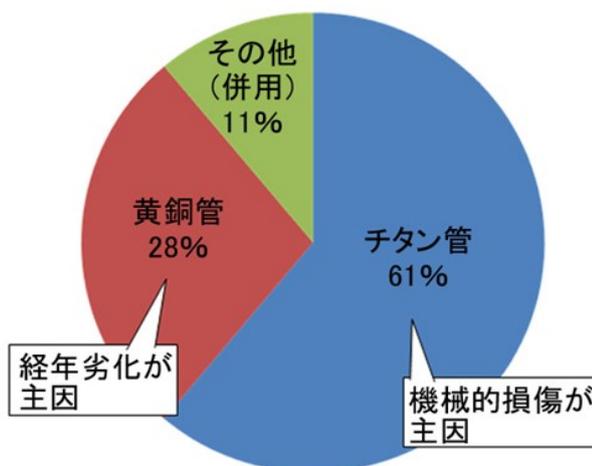
冷却管材質は、以前はアルミニウム黄銅合金が使用されており、現在でも供しているプラントもあり、実績は豊富である。一方で、1980年に国内で全チタン管復水器が採用されて以降、耐食性に優れたチタン管が標準的に用いられている^{(19),(26)}。なお、銅はアンモニアと酸素が共存する環境においては溶解が促進される特性があるため⁽²⁷⁾、アルミニウム黄銅管を使用する場合は、系統水のアンモニア濃度には上限が設けられ、溶存酸素についても脱酸素剤を添加するなどして極めて低く維持する運用が求められる。

タービン排熱蒸気の冷却にあたり、大量の冷却水を必要とすることから、国内においては冷却水に海水が利用されることが多い⁽²⁴⁾。冷却水を細管内に通水し、その冷却管と蒸気を接触させることにより蒸気の冷却を行っているが、冷却管に何らかの原因により破損が生じた場合は冷却水である海水が復水に漏洩し、経時的に水・蒸気サイクル全体に海水成分の汚染範囲が拡大していく。三菱重工業株式会社にて集計した過去30年間の海水漏洩の発生要因を図1.1.4.2-3に示す⁽²⁸⁾。海水漏洩の発生要因としては、復水器管の経年劣化、破損などが挙げられる⁽²⁹⁾。具体例として、低圧タービンから飛来する液滴によるエロージョン⁽²⁷⁾や、開放点検時に低圧タービン付近に残留した異物がプラント起動後に復水器内に落下して細管を損傷させた事例⁽²⁷⁾、材料欠陥や、溶接部などの製造不良などの事例⁽³⁰⁾が報告されている。そのほか、復水器に返送されるドレンが当たる受衝板がなんらかの理由で外れ、ドレンが細管に直接かかることでエロージョンが発生し、細管破損に至った例もある⁽²⁷⁾。海水漏洩が発生したユニットの復水器細管材質を図1.1.4.2-4に示す。アルミニウム黄銅管が使用されていた時代は経年劣化が主要因であったが、最近はチタン管を使用しているプラントが多く、特に機械的損傷により海水が漏洩する事象が確認されている⁽²⁹⁾。海水成分は機器の健全性にも大きく影響を与えるため、緊急の対応が必要となる。



海水リーク発生の原因

図 1.1.4.2-3 海水漏洩の発生要因⁽²⁸⁾
(1981～2010年実績)



海水リークが生じたプラントの復水器管の材質

図 1.1.4.2-4 海水漏洩の発生した細管材料⁽²⁸⁾
(1981～2010年実績)

1.1.4.3 排熱回収ボイラ

排熱回収ボイラは、ガスタービンの後流に配置され、ガスタービン排ガスの熱エネルギーを蒸気タービン駆動用の蒸気として回収する装置である⁽¹⁶⁾。再熱三重圧式の排熱回収ボイラの立体構造を図 1.1.4.3-1 に示す。排熱回収ボイラには、単一の蒸気圧力レベルを有する単圧式と、2種類以上の蒸気圧力レベルを有する多重圧式があり、さらに再熱器を追加した再熱多重圧式がある。単圧式ボイラでは、ボイラからの発生蒸気が1種類に限定されるため、蒸気・水系統が最もシンプルになる。これに対し、多重圧式では単圧式にくらべて系統がやや複雑になるが、ガスタービン排ガスから有効な熱エネルギーをより多く回収でき、プラント効率が向上する。近年は、ガスタービンの高効率化・大容量化に伴い、多重圧化に加えて発生蒸気の高温・高圧化および再熱化が可能となっており、再熱三重圧式が多く採用されている⁽²³⁾。

再熱三重圧式の排熱回収ボイラの系統図を図 1.1.4.3-2 に示す。再熱三重圧式の排熱回収ボイラは高圧、中圧、低圧の圧力系統からなる。一般的には、高圧および低圧系統は、給水を予熱する節炭器、給水から蒸気を発生させる蒸発器、発生蒸気を過熱蒸気へと過熱する過熱器で構成され、中圧系統はこれに加えて再熱器が含まれる⁽¹⁶⁾。

横型および縦型の排熱回収ボイラの概形図を図 1.1.4.3-3 に示す。排熱回収ボイラには大別して縦型と横型があり、設置スペース、煙突、煙道の配置や、補助動力の要否等を踏まえて形式が選択される⁽²³⁾。

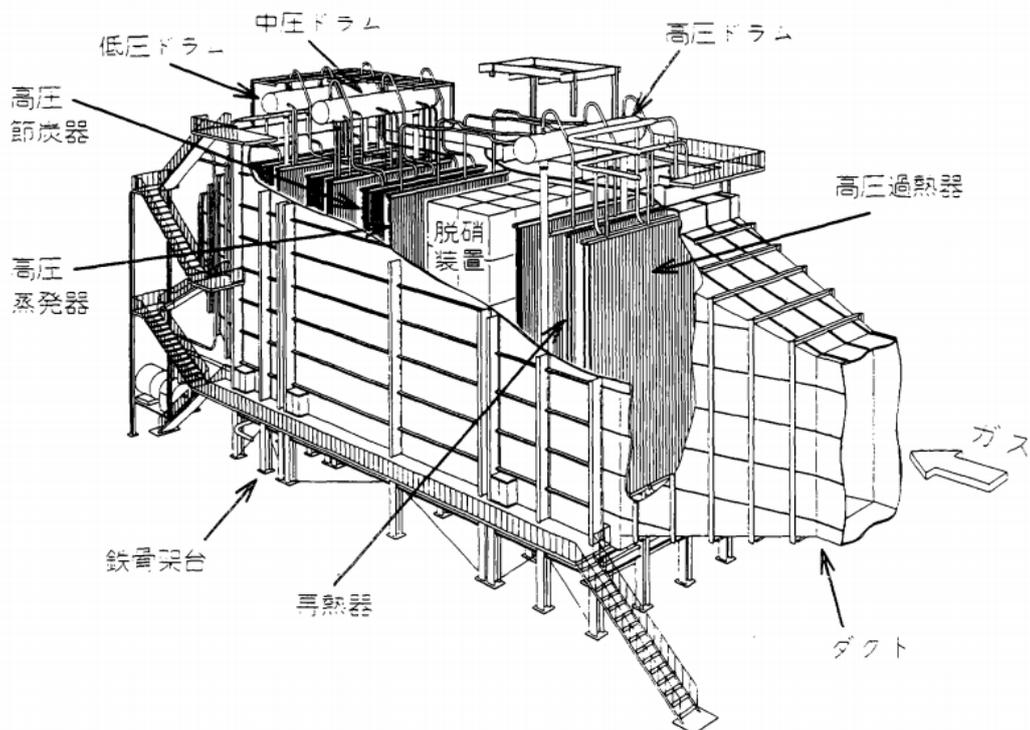


図 1.1.4.3-1 再熱三重式の排熱回収ボイラの立体構造図 (横型) ⁽³¹⁾

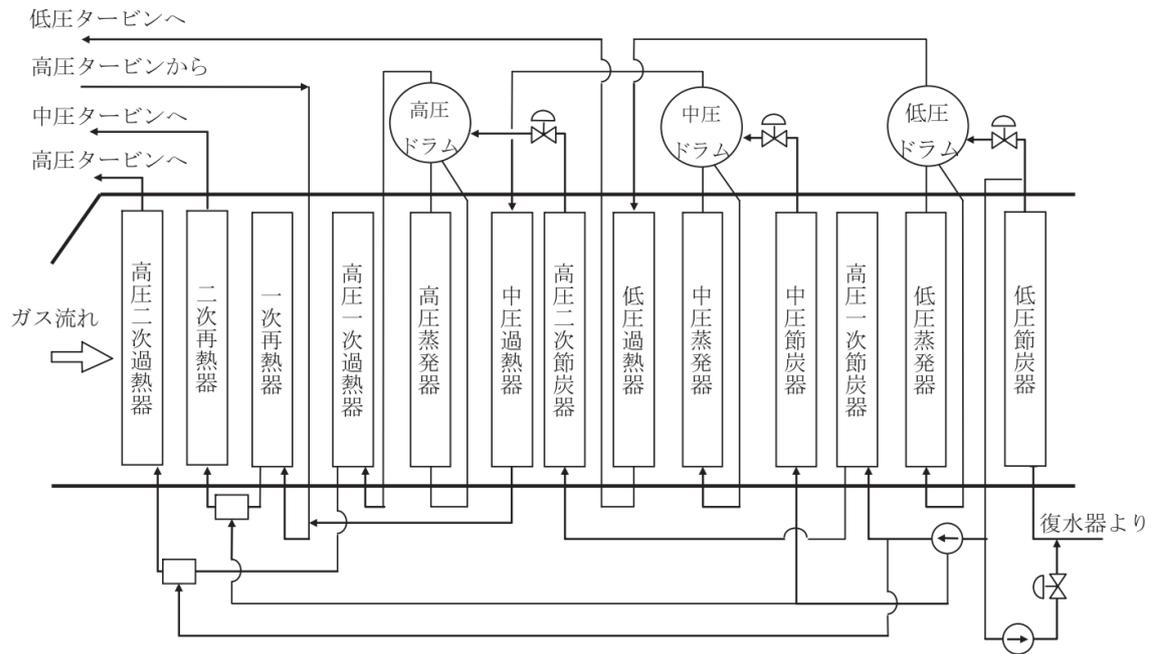


図 1.1.4.3-2 排熱回収ボイラの水・蒸気サイクルの系統図⁽¹⁶⁾

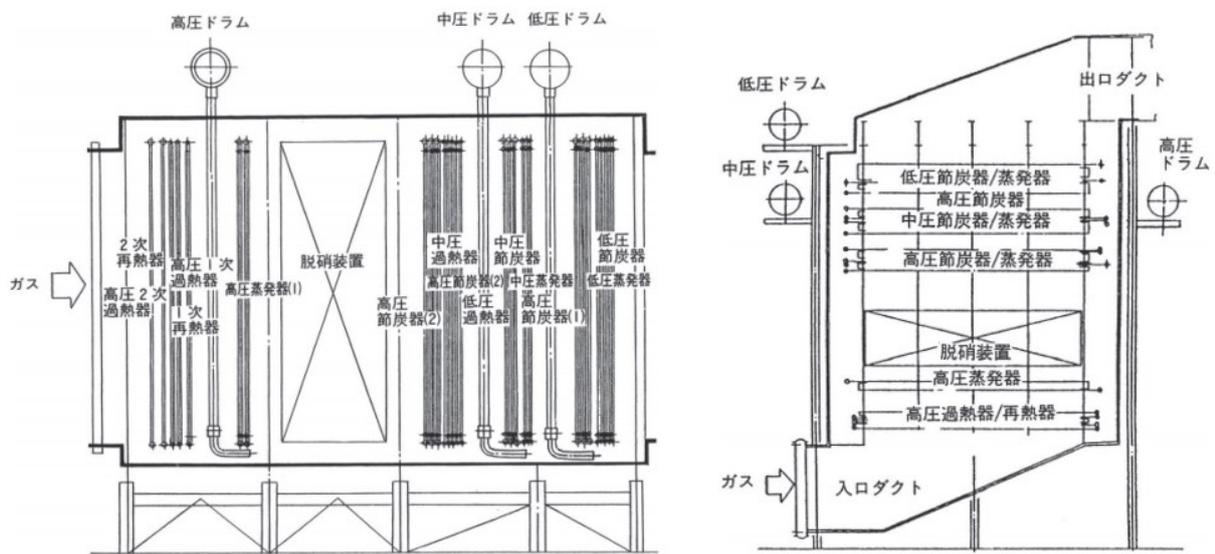


図 1.1.4.3-3 排熱回収ボイラの概形図⁽²³⁾

(左：横型、右：縦型)

排熱回収ボイラは蒸気圧力が低いことから循環ボイラとなり、ドラムと呼ばれる密閉された横置円筒容器を有する。ドラムおよび蒸発器の概略系統図を図 1.1.4.3-5 に示す。ドラムに供給された給水は降水管を通して蒸発器に送られ、ガスタービンの排ガスにより蒸発器で加熱された給水は気液混合の二相流となって上昇管を経てドラムに流入し、ここで蒸気と水に分離される。蒸気は直接または過熱器を経由してタービンへ導かれる。ドラムにて分離された水は降水管を通じて再び蒸発器へと送られる。

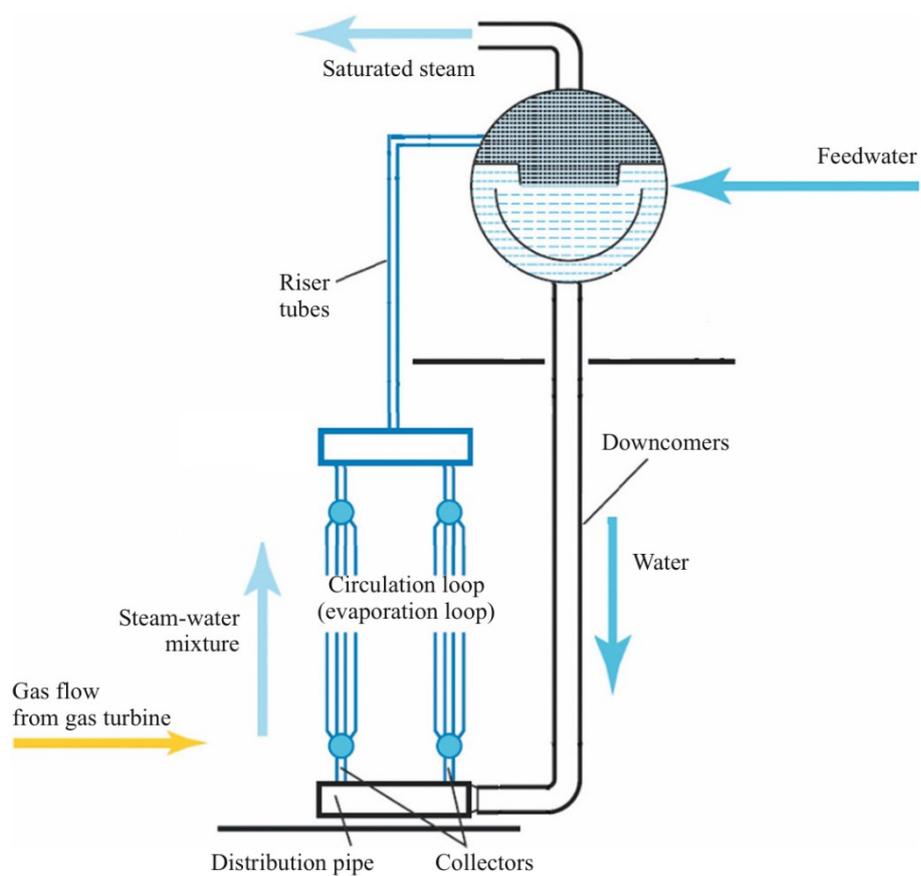


図 1.1.4.3-5 排熱回収ボイラにおけるドラムおよび蒸発器の構造⁽³²⁾

1.2 水・蒸気サイクルにおける従来の水処理方法と課題

1.2.1 水処理の必要性

火力発電プラントのボイラや配管材料は、炭素鋼、低合金鋼などの鉄系材料にて構成されており^{(19),(33),(34)}、主なトラブルのひとつに腐食がある。内部を流れる給水、ボイラ水、蒸気と接触することでボイラ等の機器や配管に腐食を生じ、発生した腐食生成物の付着（スケーリング）によって効率的な運転が妨げられたり、腐食の過度な進行によって破孔や破断などの重大な損傷に至り、プラントが運転停止となることもある。水や蒸気と接している以上、腐食を全く避けることはできないが、水・蒸気サイクルの水質を適切に管理することで、腐食速度を制御し、抑制を図っている。

水・蒸気サイクルにおける水質管理の観点は、主に、①水質調整による材料表面への保護皮膜の形成、②不純物の混入防止、である。①については、材料表面に安定な鉄酸化物の不動態皮膜を形成させることで、鉄の溶解速度を低減し、機器や配管の減肉抑制を図っている。②については、前述の不動態皮膜を破壊したり、腐食速度を促進するような不純物の濃度を低く保つように管理することで、腐食の急速な進行の回避を図っている。

1.2.2 腐食反応機構と水・蒸気サイクルにおける防食の原理

1.2.2.1 酸性水溶液中における腐食の反応機構

金属の腐食は、金属自身の酸化反応と環境内の物質の還元反応からなる電気化学反応である⁽³⁵⁾。酸性水溶液中における腐食反応の模式図を図 1.2.2.1-1 に示す。酸性水溶液中では、鉄は酸化されて鉄イオン(II)(Fe²⁺)として水溶液中に溶解するとともに、鉄の内部に電子を放出する。このように電子を放出する酸化反応をアノード反応といい、この鉄の溶解の反応式を式(1.1)に示す。



一方で、このアノード反応が進行するためには、式(1.1)によって放出される電子が、環境内に存在する物質(酸化剤)によって受け取られなければならない^{(36),(37)}。酸性水溶液中では、水素イオン(H⁺)が豊富に存在することから、H⁺が鉄から放出された電子を受け取って水素ガス(H₂)となる(水素還元反応)^{(36),(38)-(40)}。このように電子を受けとる還元反応をカソード反応といい、この水素還元反応の反応式を式(1.2)に示す。



式(1.1)に示すアノード反応と式(1.2)に示すカソード反応より、酸性水溶液中における鉄の腐食の全体反応式は式(1.3)のように表される。pH<4の酸性域では、腐食生成物の溶解度が大きく沈殿皮膜は存在せず、H₂の発生が認められる^{(40),(41)}。また、pHの低下とともに水素イオン濃度は上昇するため、pHが低下するほど鉄の溶解速度は増大する^{(38),(42)}。

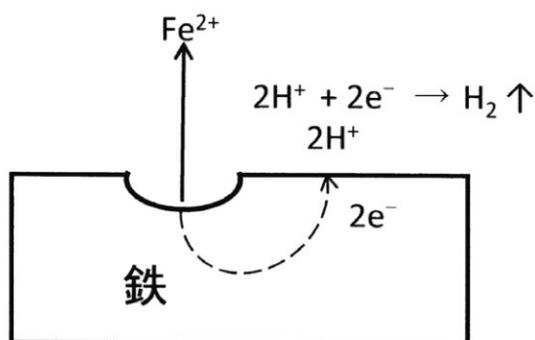


図 1.2.2.1-1 酸性水溶液中における腐食反応の模式図⁽¹⁹⁾

1.2.2.2 溶存酸素を含む中性またはアルカリ性水溶液中における腐食の反応機構

溶存酸素を含む中性、アルカリ性水溶液中における鉄の腐食反応の模式図を図 1.2.2.2-1 に示す。溶存酸素を含む中性、アルカリ性水溶液中においても、鉄の腐食のアノード反応は式(1.1)と同様である。一方で、カソード反応については、中性、アルカリ性水溶液中では水素イオン濃度が低いため、酸性水溶液のように水素イオンではなく、式(1.4)に示すような溶存酸素の還元反応が進行する(酸素還元反応)^{(36),(38),(40),(43)}。



式(1.1)に示すアノード反応と式(1.4)に示すカソード反応より、溶存酸素を含む中性、アルカリ性水溶液中における鉄の腐食は式(1.5)のように進行する^{(19),(36),(38)}。



ここで、アノード反応によって溶解した Fe^{2+} は水酸化物イオン (OH^-) と反応して、水酸化第一鉄 ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) を生成し^{(19),(36),(42)}、これが表面の沈殿皮膜となる⁽⁴⁴⁾。この反応式は式(1.6)で表される。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は溶解度が大きいため、一般に $\text{Fe}(\text{OH})_2$ による沈殿皮膜の保護性は乏しく、保護皮膜としてほとんど働かない^{(40),(45)}。



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ は水溶液中に溶解している酸素によって酸化され、式(1.7)に示すように水酸化第二鉄 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) の沈殿皮膜を形成する⁽¹⁹⁾。



また、 Fe^{2+} は酸素によって容易に酸化され、式(1.8)のように鉄イオン(III) (Fe^{3+}) を生成する。そして、 Fe^{3+} は式(1.9)のように $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿皮膜となる^{(36),(37)}。

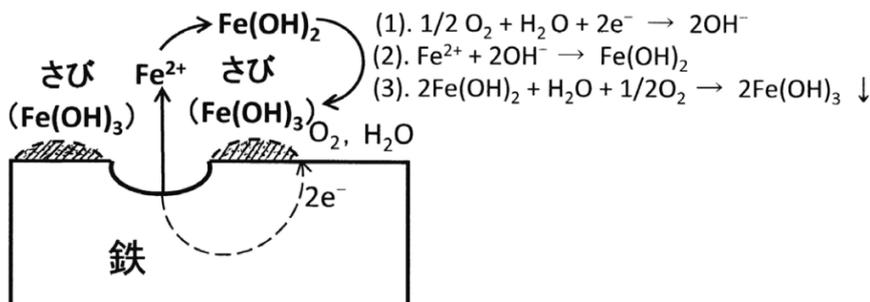


図 1.2.2.2-1 溶存酸素を含む中性、アルカリ性水溶液中における鉄の腐食反応の模式図⁽¹⁹⁾

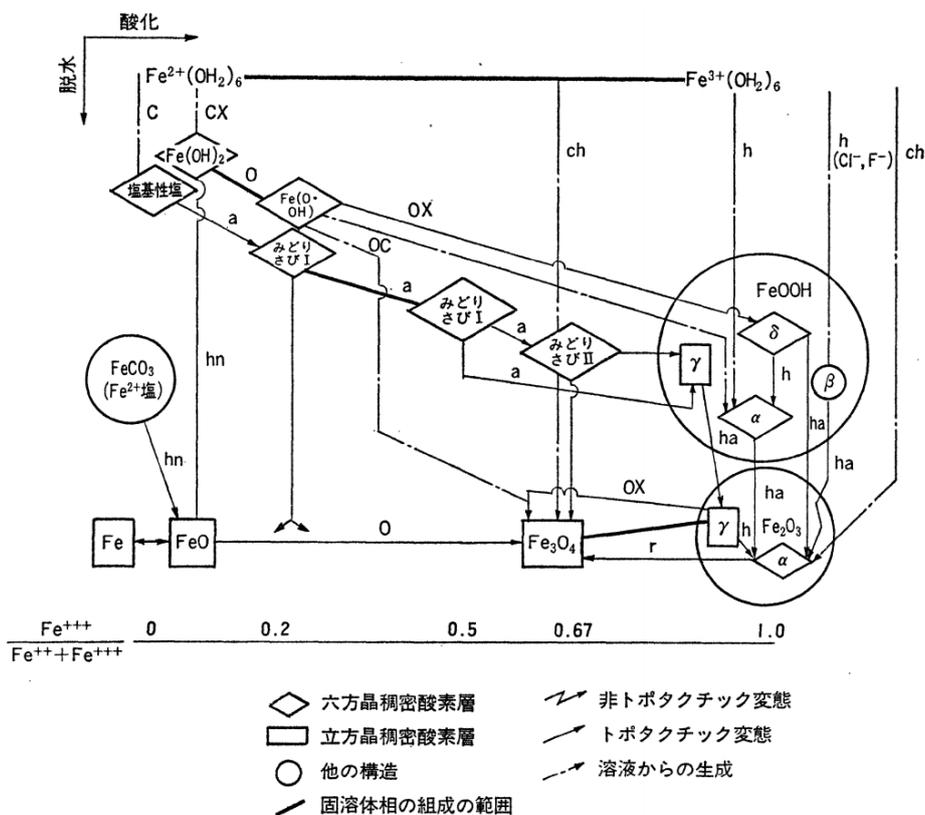
1.2.2.3 溶存酸素を含まない中性またはアルカリ性水溶液中における腐食の反応機構

中性またはアルカリ性水溶液において、溶存酸素が共存しない場合は、式(1.10)に示す水の還元がカソード反応となって腐食が進行し、 H_2 が発生する^{(39),(40),(44),(46),(47)}。また、生成する OH^- により式(1.7)～式(1.9)と同様に沈殿皮膜を形成する。



1.2.2.4 水・蒸気サイクルにおける防食の原理

図 1.2.2.4-1 に示すように、沈殿皮膜を構成する化合物は環境条件によって変化し、 $Fe(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_3$ 以外の化合物形態もととり得る。実機環境においても、pH、酸化性、温度などの環境条件によって、材料表面に形成される沈殿皮膜は変化する。酸化反応により鉄がイオン化し、溶解が進行すれば、機器や配管の減肉や、破孔、破断に繋がる。一方で、溶解した鉄イオンにより沈殿皮膜が形成され、その化合物形態が安定で難溶な不働態となる場合は、これが保護皮膜となって鉄の溶解は大幅に抑制される。水・蒸気サイクルにおいては、炭素鋼からなる機器、配管の材料表面に不働態皮膜を形成するように水質を調整、管理することにより防食を図っている。



h:加熱, a:空気暴露, n:N₂中または真空中, C:アルカリ, O:酸化, r:還元, X:過剰

図 1.2.2.4-1 鉄さびの生成経路⁽⁴⁸⁾

鉄は、環境中の水と酸素との酸化反応によって酸化されて腐食する。そのため、鉄の腐食反応の理解には環境の酸化還元条件について知る必要があり⁽³⁶⁾、酸化還元条件の指標となるのが電極電位である。一般化された式(1.11)に示す電極反応における電極電位は式(1.12)に示す Nernst の式で表される^{(41),(42)}。



$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_A^x \cdot a_B^y}{a_C^m \cdot a_D^n} \right) \quad (1.12)$$

ここで、 E^0 は標準電極電位であり、反応に関与する活量 a が 1 のときの電位で、電極反応に固有の値である。また、 R は気体定数、 T は絶対温度、 z は反応に関する電子の数、 F はファラデー定数である。上式から明らかなように、電極電位は化学種の活量によって変化するが、その大小関係は基本的には標準電極電位 E^0 の大きさで決まる⁽⁴²⁾。

金属の単純な溶解、析出反応には H^+ イオンは関与しないため、その平衡電位は pH に依存しない。しかし、水素発生反応や溶存酸素の還元反応には H^+ や OH^- イオンが関与するため、平衡電位にはそれぞれ次式のように $pH (= -\log a_{H^+})$ によって変化する。

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}} = 0 - 0.0296 \log P_{H_2} - 0.0591 pH(25^\circ C) \quad (1.13)$$

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{O_2}^{1/2} \cdot a_{H_2O}}{a_{OH^-}^2} \\ &= 0.401 - 0.0148 \log P_{O_2} - 0.0591 \log a_{OH^-} \\ &= 1.23 - 0.0148 \log P_{O_2} - 0.0591 pH(25^\circ C) \end{aligned} \quad (1.14)$$

金属が水によって酸化されて酸化物や水酸化物を形成する反応も同様にして pH 依存性を持つ。したがって、腐食の挙動を考察するには電位だけでなく、溶液の pH も考慮に入れる必要がある⁽⁴²⁾。このような考え方に基づき、金属と水との間の反応によって生成する熱力学的に安定な化学種の存在範囲を図式化したのが電位-pH 図である⁽⁴²⁾。これは、水溶液内での各種金属の腐食性・耐食性の予測するための線図としてプールベによって初めて発表されたもので、プールベ線図とも呼ばれる^{(35),(49)}。

鉄-水系の電位-pH 図を図 1.2.2.4-2 に示す。図中の各直線で囲まれた領域は、その物質が安定に存在する領域を表している^{(42),(50)}。図中の破線は水素電極反応および酸素電極反応を示す⁽⁴²⁾。火力発電プラントの水・蒸気サイクルでは、アンモニアやりん酸ナトリウムなどを用いて pH を調整し、復水器や脱気器による機械的な脱気操作や、ヒドラジン

(N_2H_4) などの脱酸素剤、酸素ガスなどの酸化剤の添加などにより電位を調整することで、材料表面に安定な酸化皮膜を生成させて防食を図っている。図 1.2.2.4-2 には給水の各水処理方法で狙う pH、電位の位置を併記している。A は水処理を行っていない中性脱気水の pH、電位の位置を示しているが、これは Fe^{2+} の領域内にあり、このままでは鉄は溶解して Fe^{2+} となるため、腐食が促進される状態である。これに対し、B で示した中性水処理 (NWT) では、酸素ガスを注入して A よりも電位を高くし、ヘマタイト (Fe_2O_3) が安定な領域とすることで、材料表面に難溶な Fe_2O_3 の保護皮膜を生成させ、鉄の溶解抑制を図っている。ただし、NWT では不純物混入時などの水質変動時における pH 緩衝作用が乏しいことから^{(51),(52)}、酸素ガス注入に加え、アンモニアにより pH を高くしたものが C で示す酸素処理 (Oxygen Treatment ; OT) である。D で示す揮発性物質処理(還元型) (All Volatile Treatment (Reducing) ; AVT(R)) では、アンモニアを注入して pH を高くし、また、ヒドラジンなどの脱酸素剤を添加することで化学的に酸素を除去することで、材料表面にマグネタイト (Fe_3O_4) の安定な酸化皮膜を形成し、防食を図っている。E で示す揮発性物質処理(低酸化型) (All Volatile Treatment (Low Oxidizing) ; AVT(LO)) や F で示す揮発性物質処理(酸化型) (All Volatile Treatment (Oxidizing) ; AVT(O)) は、微量の酸素混入は許容し、添加する薬品は pH 調整のためのアンモニアのみとした処理方法である。AVT(LO)にて生成する材料表面の酸化皮膜は、pH および溶存酸素濃度が低いと Fe_3O_4 となることもあるが、pH および溶存酸素濃度が高くなると、 Fe_3O_4 皮膜の上に Fe_2O_3 皮膜が形成される。AVT(O)においては、主に Fe_2O_3 の皮膜が形成されることになる^{(19),(53)}。

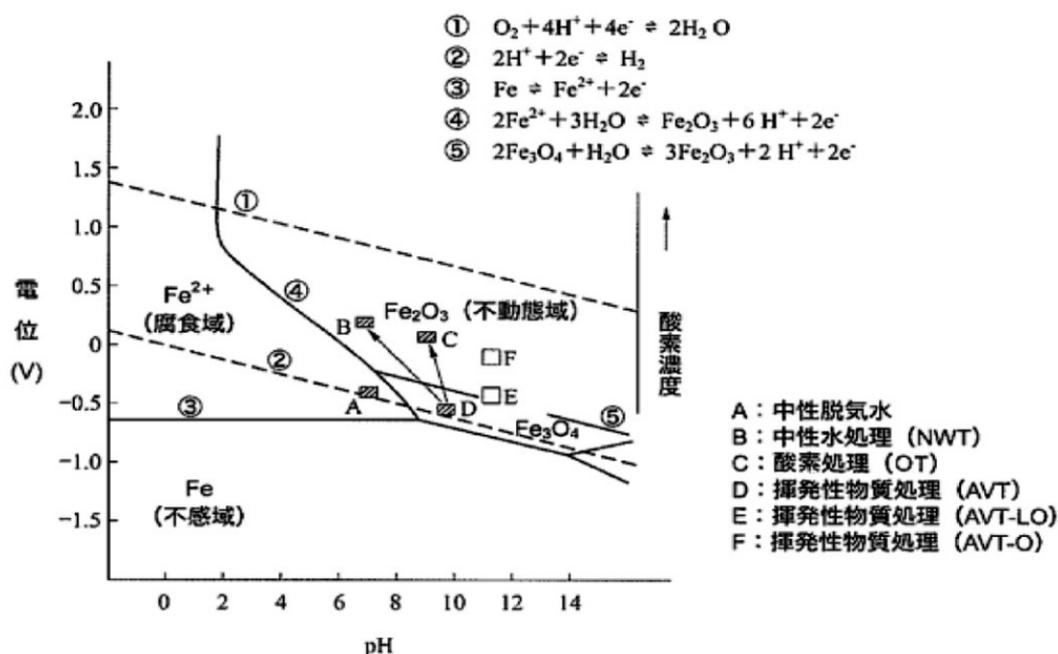


図 1.2.2.4-2 鉄-水系の電位-pH 図 (25°C) ^{(19),(53),(54)}

1.2.3 従来の水処理方法

火力発電プラントの水・蒸気サイクルにおける水処理は、主に給水とボイラ水の処理からなる。国内のコンバインドサイクル発電プラントでは、従来、給水に AVT(R)、ボイラ水にりん酸塩処理 (Phosphate Treatment; PT) が適用されてきた^{(19),(55)}。その概要について以下に述べる。

1.2.3.1 給水の水処理方法

AVT(R)は、水質調整剤として揮発性物質のアンモニアとヒドラジンをを用いる処理方法である。アンモニアは水中で式(1.15)のように解離し⁽⁵⁶⁾、水酸化物イオンを生成し、アルカリとして作用する。アンモニア濃度と pH の関係は図 1.2.3.1-1 に示す通り。AVT(R)では、pH 調整剤としてアンモニアを添加し、pH をアルカリ性に保つよう調整を行っている。



また、ヒドラジンは脱酸素剤として添加されており、式 (1.16) に示す反応により化学的に溶存酸素を除去し、雰囲気還元性を維持している。



以上のように、アンモニアにより pH を、ヒドラジンにより酸化還元雰囲気を調整することで、環境をマグネタイトの安定領域とし、炭素鋼材料の表面にマグネタイトの保護性酸化皮膜を形成することで防食を図っている。

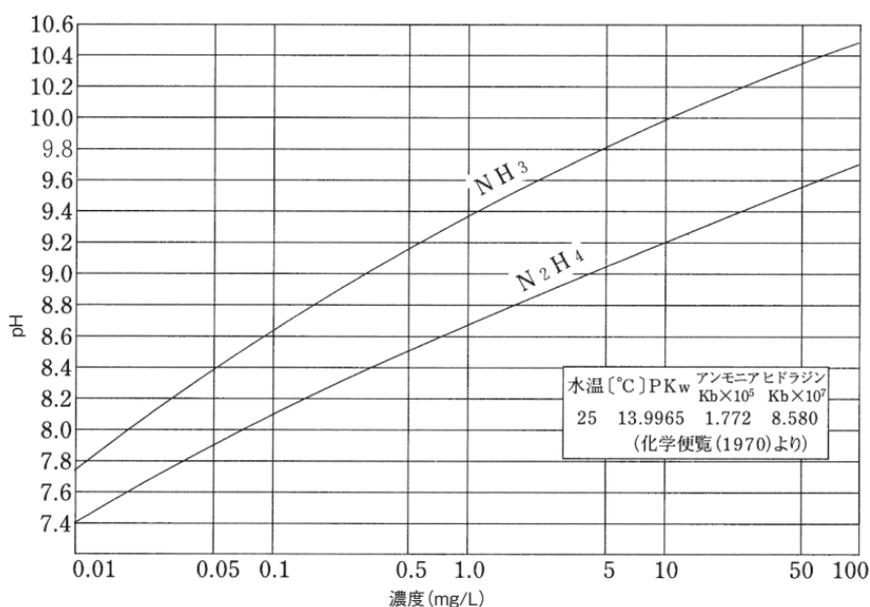
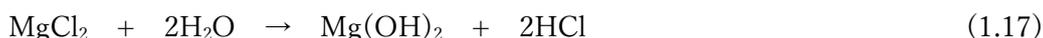


図 1.2.3.1-1 アンモニアおよびヒドラジンの濃度と pH の関係⁽¹⁹⁾

1.2.3.2 ボイラ水の水処理方法

りん酸塩処理は、pH 調整剤としてりん酸ナトリウムを用いる処理方法である。給水にて添加されたアンモニアはボイラにも持ち込まれるが、気相部と液相部を有するドラム内にて気液分配し、アンモニアの一部は気相部へと移行する。これにより、ボイラ水のアンモニア濃度は給水よりも低くなり、給水のアンモニアのみではボイラ水において防食に十分な pH が維持できない場合がある。そこで、揮発性の低いりん酸ナトリウムをボイラ水に添加することで、ボイラ水の pH を高く調整し、腐食を抑制している。

約 90 年前にりん酸塩処理が適用され始め、当初の目的はボイラ水に持ち込まれるカルシウムなどの硬度成分によるハードスケールの生成抑制であったが、現在では国内も含め事業用火力発電プラントにおいては補給水に脱塩水が使用されていることから、この役割は重要ではなくなっている⁽⁵⁷⁾。そのほか、りん酸イオンには、復水器海水漏洩発生時のボイラ水の pH 低下防止の役割もある。国内の火力発電プラントでは、復水器の冷却水に海水を使用するケースが多いが⁽²⁸⁾、復水器細管の破損などにより海水が水・蒸気サイクルに混入し、それがボイラ水へ大量に持ち込まれた場合、海水に含まれる塩化マグネシウムが式(1.17)のように加水分解して塩酸を生成し、ボイラ水の pH を押し下げる^{(19),(58)}。



これに対し、りん酸塩処理適用時においては、式(1.18)のようにりん酸二水素ナトリウムが塩酸と反応して影響を抑制するため、海水漏洩時の緊急対策としても有効である⁽¹⁹⁾。



りん酸ナトリウムは、ボイラ蒸発管などの沸騰伝熱面において、水の蒸発とともに局所的に析出、濃縮し、ボイラ水のりん酸イオン濃度が低下することがある^{(19),(59)}。この現象はハイドアウトと呼ばれる。図 1.2.3.2-1 に示す通り、りん酸ナトリウムの溶解度は 120°C 以上では昇温とともに低下し、溶解度の低下は高温で特に顕著であることから、この現象は特に高圧ボイラにおいてよくみられる⁽¹⁹⁾。一方で、発電負荷が低下し、沸騰伝熱面の温度が低下すると析出したりん酸塩は再溶解し、ボイラ水のりん酸イオン濃度および pH が上昇する。この現象はハイドアウトリターンと呼ばれる。ハイドアウトおよびハイドアウトリターンが発生した場合の水質挙動の例は図 1.2.3.2-2 に示すとおりである。負荷変動に伴ってボイラ水の pH が変動することになるため、水質を適正範囲に維持するためにはこの点を考慮した運用が必要となる。

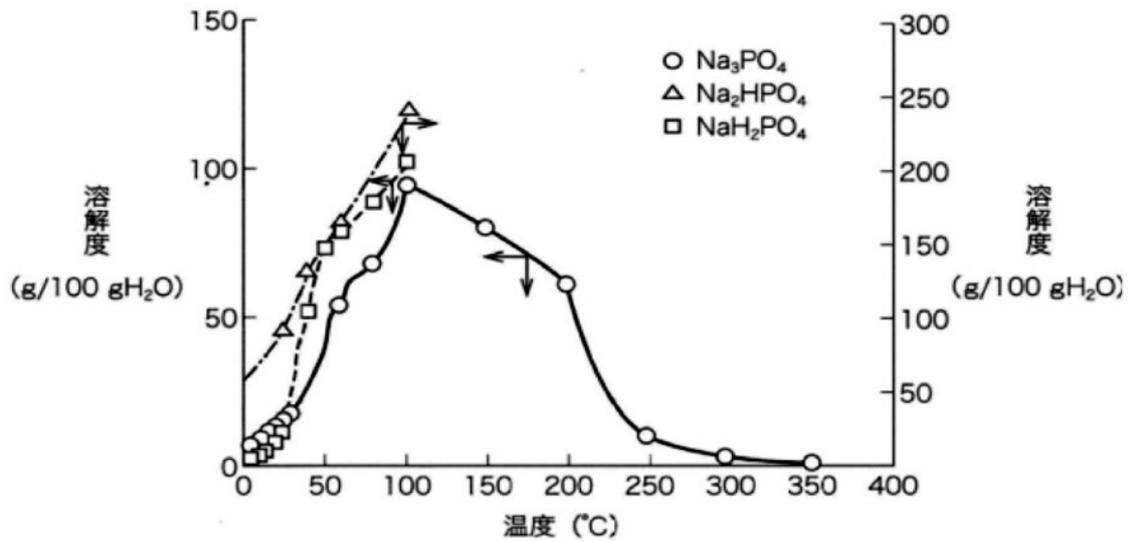


図 1.2.3.2-1 リン酸ナトリウムの溶解度^{(19),(60)}

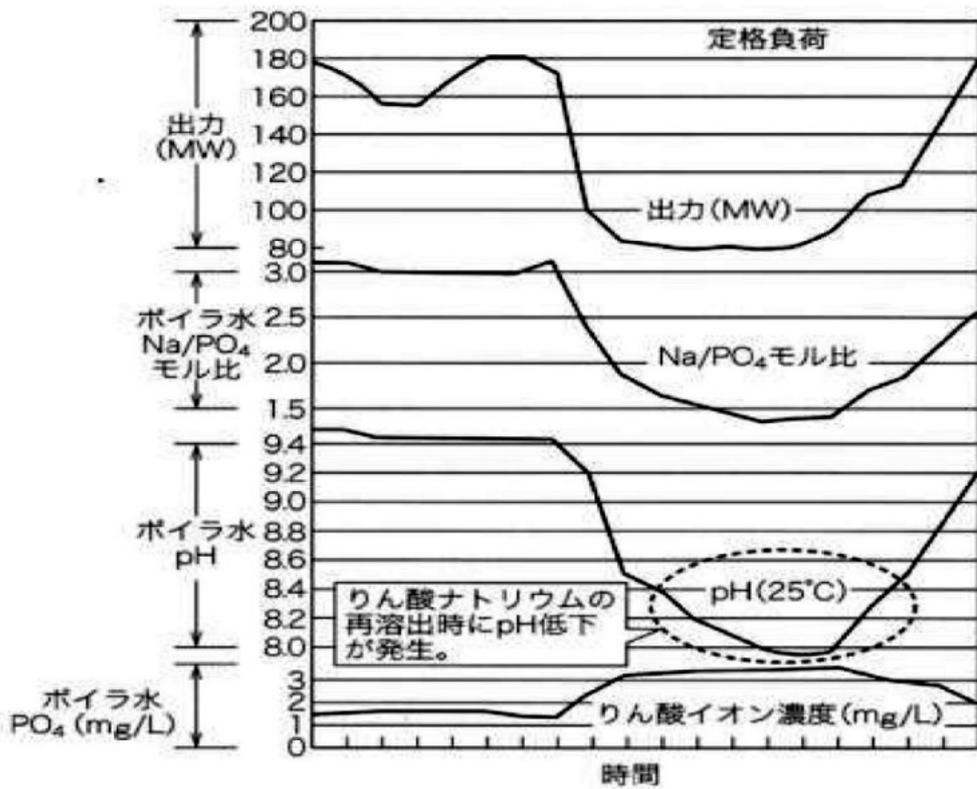


図 1.2.3.2-2 ハイダウトおよびハイダウトリターン発生時の水質挙動の例^{(19),(61)}

243～300 °Cにおいてりん酸ナトリウムが析出する場合の、液相および固相のNaとPO₄のモル比率を図 1.2.3.2-3 に示す。図 1.2.3.2-3 より、液相に溶解しているりん酸ナトリウムのNa/PO₄と同じ組成の塩が必ずしも析出するは限らないことがわかる。例えば、りん酸塩としてりん酸三ナトリウム (Na₃PO₄, Na/PO₄=3.0) を使用した場合、析出するのはNa/PO₄が2.8～2.85の塩である⁽⁶¹⁾。この場合、析出が進行するにつれて液相のNa/PO₄は上昇して遊離の水酸化ナトリウム (NaOH) が増加し、このNaOHの沸騰伝熱面への濃縮によるアルカリ腐食が懸念される。そこで、りん酸ナトリウムの析出が起こっても、液相と固相のNa/PO₄が変化しないよう、りん酸三ナトリウムとりん酸水素二ナトリウム (Na₂HPO₄) を混合してNa/PO₄=2.8程度に調整したりん酸ナトリウムを使用して水処理が行われている。

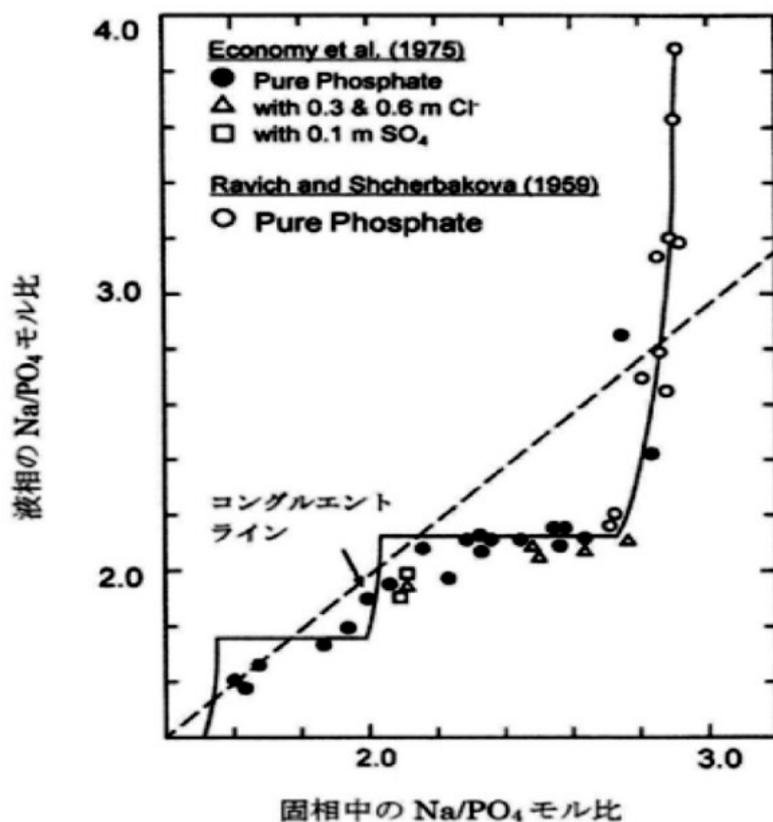


図 1.2.3.2-3 液相-固相間における Na/PO₄ モル比の関係 (243～300°C) ^{(19),(62)}

1.2.4 排熱回収ボイラにおける水に起因するトラブル

1.2.4.1 流れ加速型腐食

(1) 発生メカニズム

流れ加速型腐食（Flow Accelerated Corrosion; FAC）とは、炭素鋼や低合金鋼などの表面の酸化物の保護皮膜が、流動水や水・蒸気混合物中へ溶出することによって、腐食が促進される現象である^{(63),(64)}。主に水単相流もしくは管壁に液膜が形成されるような水・蒸気二相流の流動条件において、壁面近傍の流れにより物質移動が促進されて腐食が加速する減肉事象である。

FAC の発生メカニズムの概要を図 1.2.4.1-1 に示す。この図は、炭素鋼からなる母材の表層に鉄の酸化物からなる酸化皮膜（主に Fe_3O_4 ）が形成され、保護皮膜の表面を流体として水が流れている状態を表している。酸化皮膜と主流のバルク水の間には層流状態が保たれている極めて薄い境界層が存在している。境界層においては、バルク水と酸化皮膜の方向への分子の移動は拡散によって起こると考えられており、この移動はバルク水中のような対流によるものと比べて極めて遅いため、系全体の移動現象において律速段階となる。主流のバルク水から壁面近傍の境界層を通じて酸素などの酸化剤が酸化皮膜表面に供給され、酸化剤が酸化皮膜中のポアを通じて母材まで拡散し、母材表面で鉄の酸化反応が起こることにより鉄イオンが溶出する。溶出した鉄イオンは、酸化皮膜中のポアを通じて境界層との界面まで拡散にて移動するが、その一部は酸化皮膜と境界層との界面もしくは酸化皮膜中で酸化鉄として再析出し、皮膜の一部となる。一方で、一部の鉄イオンは境界層を拡散して移動し、バルク水中へと放出される。また、酸化皮膜にもわずかに溶解度があり、酸化皮膜の溶解により生成した鉄イオンの一部も同様に境界層を通じてバルク水中に放出される。この鉄イオンのバルク水中への放出量が大きくなることで母材の減肉が進行するのが FAC の発生メカニズムである。

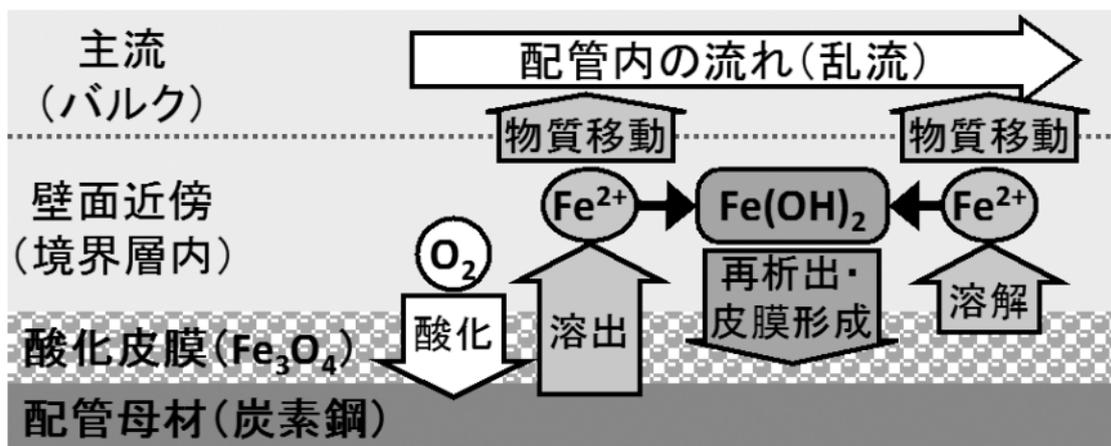


図 1.2.4.1-1 FAC の発生メカニズムの概要図⁽⁶⁵⁾

FACによる母材の減肉速度に影響する因子には、バルク水の流速、流れの乱れといった流体力学因子、温度、pH、溶存酸素濃度、母材のCr含有量といった水化学・材料因子がある⁽⁶⁵⁾。それらに影響について、以下に述べる。

(a) 流速の影響

FAC減肉速度に及ぼす流速の影響を図1.2.4.1-2に示す。図1.2.4.1-2には炭素鋼(st37.2)以外の鉄系材料についても併記してあるが、いずれの材料についても、流速が大きくなるにつれて減肉速度が大きくなる傾向となっている。

ここで、酸化皮膜からバルク水中への鉄イオンの溶出速度 N_{Fe} [kg/(m²・s)]は式(1.19)にて表される^{(65),(66)}。

$$N_{Fe} = k \cdot (C_w - C_b) \quad (1.19)$$

k は酸化皮膜表面から水中への鉄イオンの物質移動係数[kg/(m²・s)]、 C_w は境界層における鉄イオン濃度[kg-Fe/kg-H₂O]、 C_b はバルク水中の鉄イオン濃度[kg-Fe/kg-H₂O]である。式(1.19)からわかるように、物質移動係数 k 、または、境界層とバルク水中の鉄イオン濃度の差 ($C_w - C_b$) が大きくなるほど、鉄イオンの溶出が促進される。主流の流速が大きくなるほど境界層は薄くなって k は増大し、また、バルク水中に溶出した鉄イオンが速やかに後流に流されて C_b が低くなり、($C_w - C_b$) が大きく保持されるため、FACによる減肉速度は大きくなる。

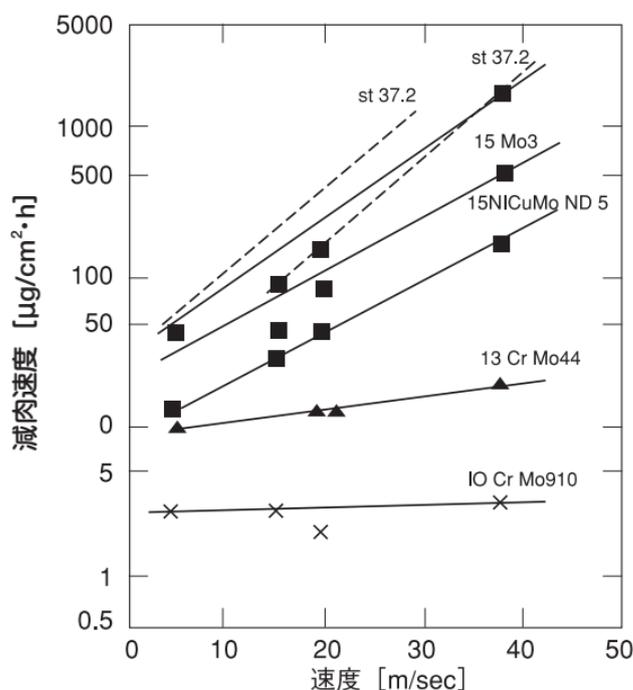


図 1.2.4.1-2 FAC 減肉速度に及ぼす流速の影響⁽¹⁹⁾

(b) 流れの乱れの影響

式(1.19)より、物質移動係数 k が大きくなるほど FAC による減肉速度が大きくなると前述した。これについて、流速の増大のほかにも、水の流れの乱れが大きくなった場合も、境界層の厚みが薄くなることで k が大きくなり、かつ、乱流によりバルク水がよく攪拌されることで C_b が低くなって $(C_w - C_b)$ が大きく保持されるため、FAC による減肉速度が大きくなることが知られている⁽⁶⁴⁾。配管形状と形状係数の関係を図 1.2.4.1-3 に示す。形状係数は、経験に基づき、流れの乱れ度を配管の形状のみによって相対的に表したもので、FAC による減肉速度を評価する際に用いられる⁽⁶⁴⁾。

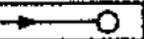
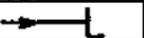
流れのパターン		代表流速		
主流のよどみ点		管	1	
		板	1	
		板	1	
		管分枝部	よどみ点の上流における流速	
			0.8	
二次流れのよどみ点		R/D=0.5	エルボ部	
		R/D=1.5		0.7
		R/D=2.5		0.4
		管接続部下流	0.3	
渦の形成によるよどみ点		管路入口部(角が鋭い場合)	0.2	
		流動抵抗部とその下流	0.2	
よどみ点がない場合		直管	流速	
		柔軟な水平タービン接続部	0.04	
タービン構成要素を通る複雑流れ		タービングランドシール	圧力降下から算出される流速	
		タービン翼とその上、およびドレン収集リング	0.08	
			平均円周方向翼速度	
			0.3	

図 1.2.4.1-3 FA 減肉速度に与える配管形状の影響^{(64),(67)}

(c) 温度の影響

FAC 減肉速度に及ぼす温度の影響を図 1.2.4.1-4、図 1.2.4.1-5 に示す。单相流における FAC は発電プラントのいずれの温度域でも発生し、図 1.2.4.1-4、図 1.2.4.1-5 に示すように、中性条件、アルカリ条件ともに、130~150 °C 付近で減肉速度が最大となる^{(64),(68)}。

Fe₃O₄ の溶解度に及ぼす温度の影響を図 1.2.4.1-6 に示す。図 1.2.4.1-6 において、pH=7.0~9.8 における Fe₃O₄ の溶解度は 150 °C 付近にて極大値をとっており、FAC 減肉速度の温度依存性と一致する挙動となっている^{(19),(64)}。また、高温側で減肉速度が小さくなるのは、Fe₃O₄ の空隙率が小さくなって酸化皮膜の保護効果が高まることも理由であるとされている⁽⁶⁴⁾。

二相流条件下の FAC 減肉速度に及ぼす温度の影響を図 1.2.4.1-7 に示す。二相流においては、FAC 減肉速度の最大値が 180 °C 付近となり、单相流よりも高温側に移行すると報告もある^{(64),(67),(69)}。

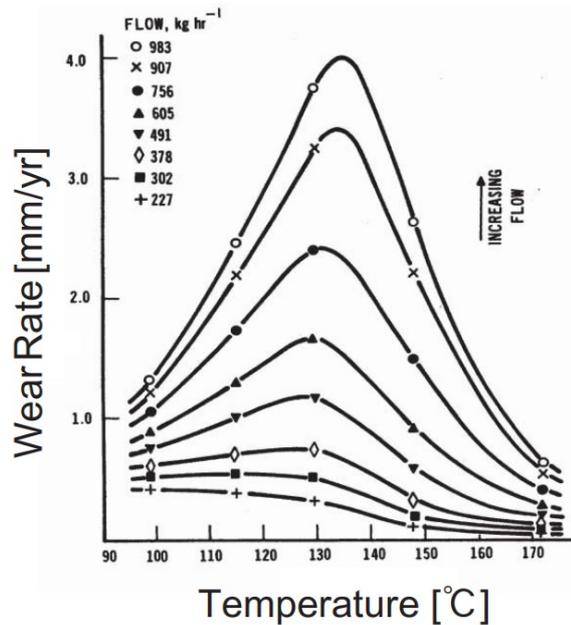
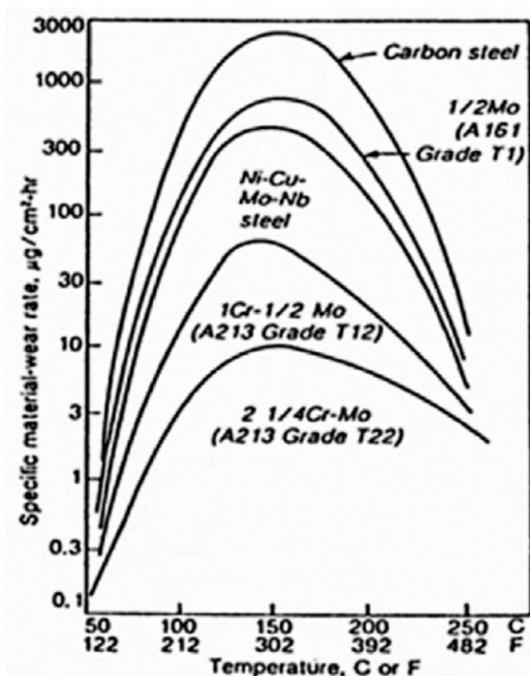


図 1.2.4.1-4 FAC 減肉速度に及ぼす温度の影響 図 1.2.4.1-5 FAC 減肉速度に及ぼす温度の影響
(pH:7.0, 圧力:40 bar, 流速:35 m/s, DO:<40 ppb)^{(19),(64)} (pH:9.05, 脱気水)^{(19),(69)}

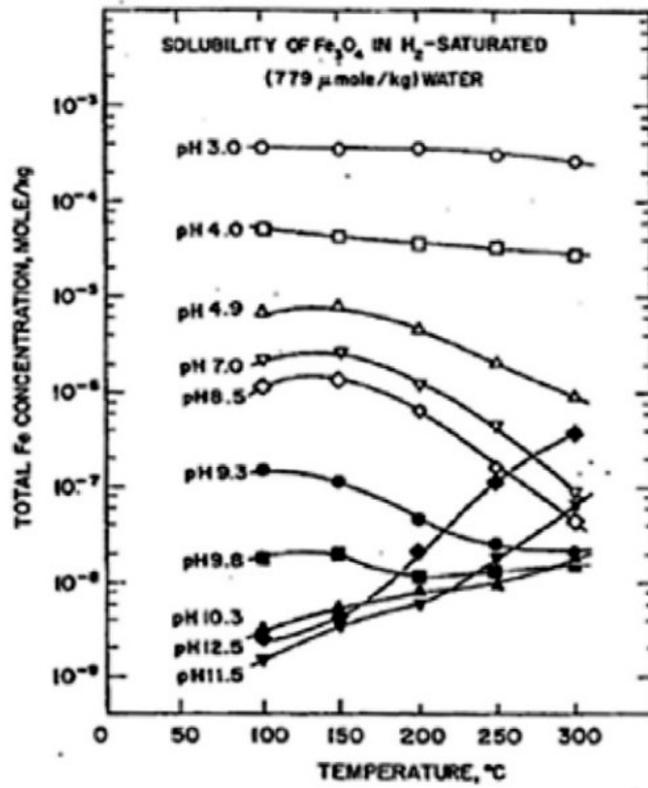


図 1.2.4.1-6 Fe_3O_4 溶解度の温度依存性
(温度:100~300 °C, pH:3~12.5, DO:1 atm 飽和)^{(19),(64),(70)}

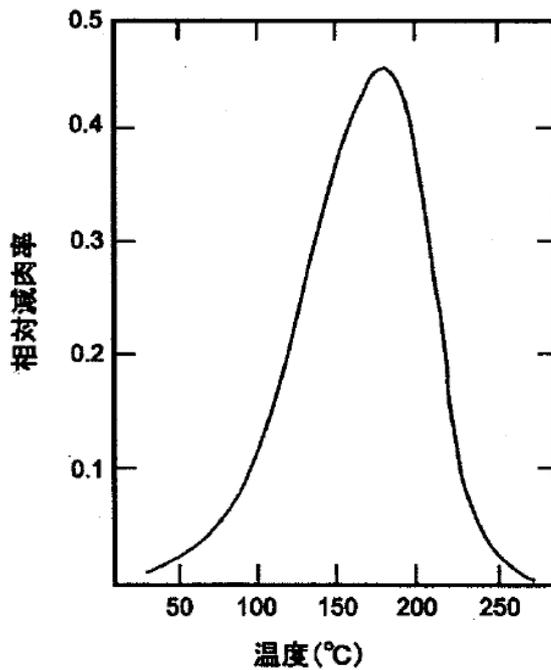


図 1.2.4.1-7 二相流条件における FAC 減肉速度に及ぼす温度の影響(pH:9)^{(64),(67)}

(d) pH の影響

FAC 減肉速度に与える pH の影響を図 1.2.4.1-8 に示す。図 1.2.4.1-8 からわかるように、pH が高くなるほど FAC 減肉速度は小さくなる傾向となっており、特に pH=9.2 以上からは急激に FAC 減肉速度が減少し、pH=9.5 以上では 0.01 mm/y 以下と非常に小さくなることが示されている⁽⁶⁴⁾。pH の上昇に伴って FAC 減肉速度が低下するのは、図 1.2.4.1-8 に示すように pH の上昇に伴って Fe_3O_4 の溶解度が低下するためと考えられている⁽⁶⁴⁾。

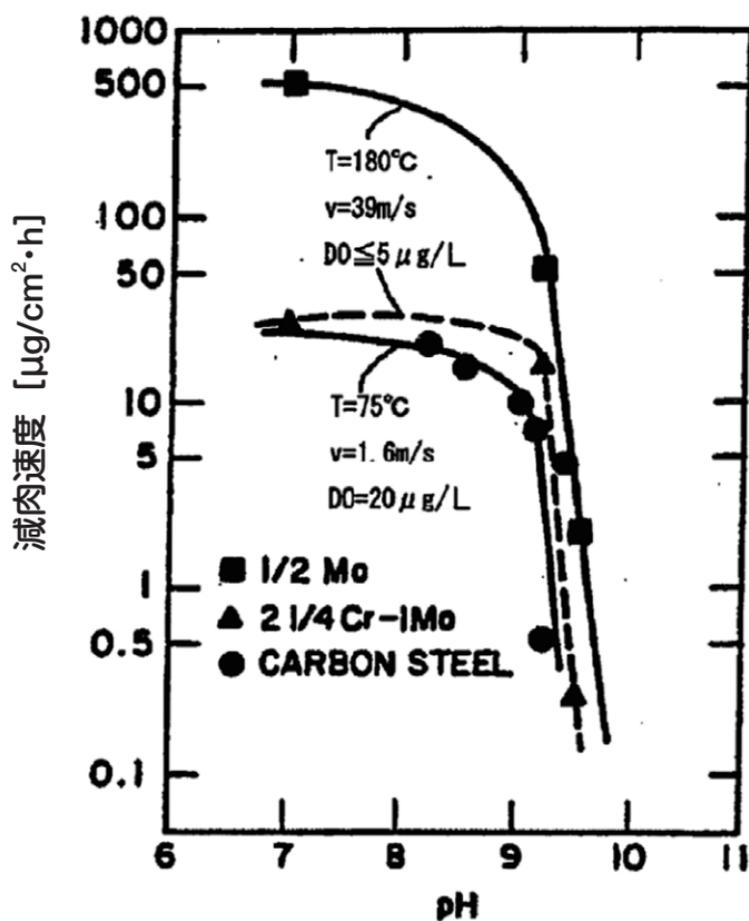


図 1.2.4.1-8 FAC 減肉速度に与える pH の影響^{(19),(64),(71)}

(e) 溶存酸素の影響

FAC 減肉速度に与える溶存酸素 (Dissolved Oxygen ; DO) の影響を図 1.2.4.1-9 に示す。図 1.2.4.1-9 によれば、流動水中の FAC 減肉速度は DO の上昇とともに減少しており、DO 20 $\mu\text{g/L}$ 以上で減少傾向となり、さらに 100 $\mu\text{g/L}$ 以上で顕著に低下している⁽¹⁹⁾。図 1.2.4.1-10、図 1.2.4.1-11 に示すように、DO が 0 $\mu\text{g/L}$ から 20 $\mu\text{g/L}$ 程度へと増加するに伴って、腐食電位が上昇しており^{(54),(72)}、これにより炭素鋼の表面の酸化皮膜の組成がマグネタイトからヘマタイトに変化しているものと想定される。図 1.2.4.1-12 に示すように、マグネタイトと比べてヘマタイトは溶解度が桁小さく、表面に生成する酸化皮膜がヘマタイトとなって溶解度が低下することで、FAC による減肉速度が低下すると考えられている^{(64),(73)}。

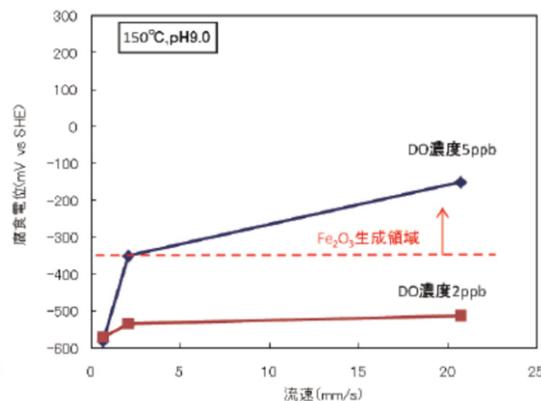
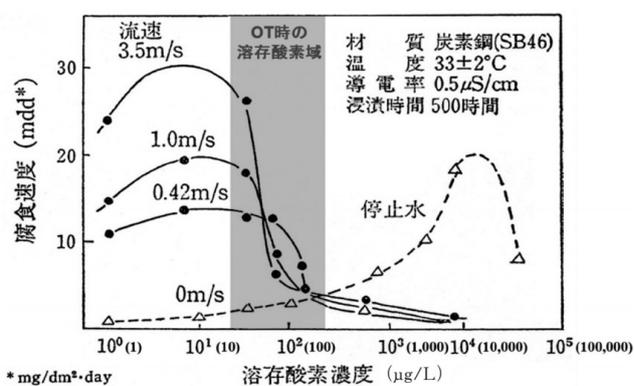


図 1.2.4.1-9 FAC 減肉速度に与える DO の影響⁽¹⁹⁾ 図 1.2.4.1-10 炭素鋼の腐食電位と流速の関係⁽⁷²⁾

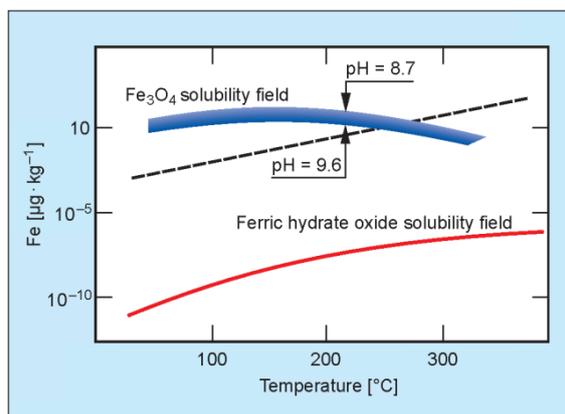
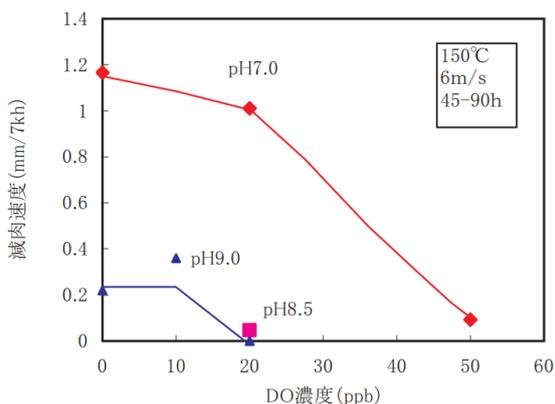


図 1.2.4.1-11 DO、pH と減肉速度の関係⁽⁷⁴⁾ 図 1.2.4.1-12 Fe₃O₄ と Fe₂O₃ の溶解度⁽⁶⁸⁾

近年の研究では、FAC抑制に必要なDOはpHの影響を受けることが明確に示されており、ヘマタイト皮膜が生成するDOは、中性純水条件では数十 $\mu\text{g/L}$ 程度であるのに対し^{(65),(73)-(77)}、弱アルカリ条件では数~十数 $\mu\text{g/L}$ 程度^{(65),(73),(74),(77)}で、ごく微量のDO、すなわちより低い電位でもヘマタイト皮膜が生成するようになる^{(54),(77),(78),(79)}。稲田ら⁽⁷³⁾によれば、図1.2.4.1-13のように中性条件(pH=7)にて減肉速度が大幅に低下するDOは20~40 $\mu\text{g/L}$ 以上であるのに対し、図1.2.4.1-14のようにpH=9.2では2 $\mu\text{g/L}$ 以下のわずかなDOでも減肉率が顕著に低下している。図1.2.4.1-11に示す広田らの報告⁽⁷²⁾では、DO 50 $\mu\text{g/L}$ までの範囲においては、pH=7.0よりもpH=9.0の方が減肉速度が小さくなることが示されている。また、図1.2.4.1-10に示す広田らの報告⁽⁷²⁾より、pH=9.0ではDO 2 $\mu\text{g/L}$ にて腐食電位は若干上昇するもののヘマタイト皮膜は生成しないが、図1.2.4.1-15に示すW. Suginoらの報告のように、pH=9.2であればDO 2 $\mu\text{g/L}$ 程度以上でヘマタイト皮膜が生成し、FACの抑制効果がみられている^{(78),(80)}。

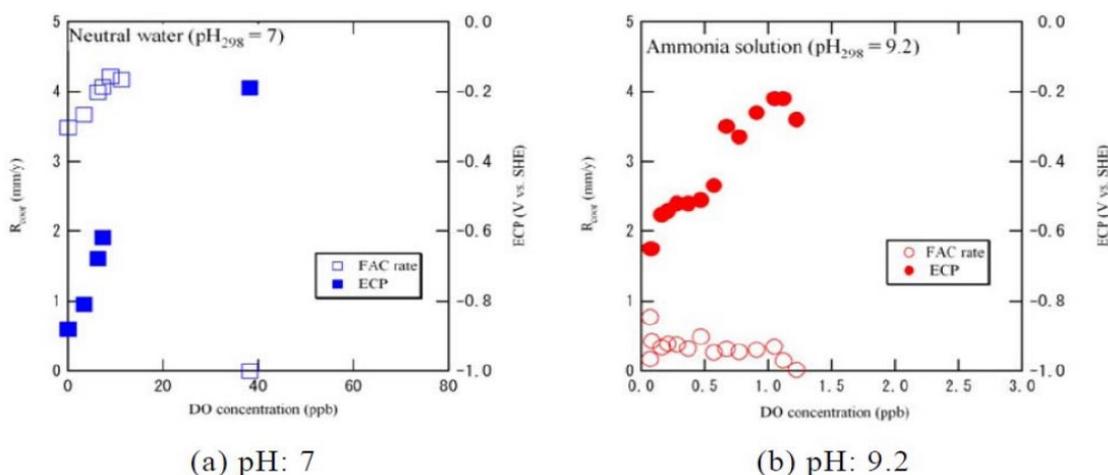


図 1.2.4.1-13 DO と減肉率の関係(pH=7)⁽⁷³⁾ 図 1.2.4.1-14 DO と減肉率の関係(pH=9.2)⁽⁷³⁾

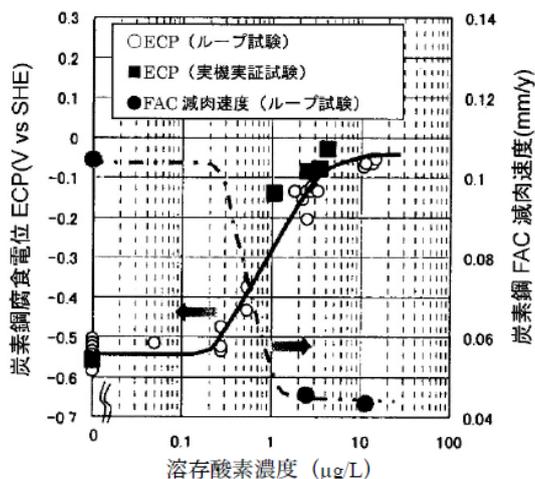


図 1.2.4.1-15 炭素鋼の腐食電位に及ぼすDOの影響^{(78),(80)}
(試験温度: 180°C、pH: 9.2、流速: 5m/s)

(f) 母材の Cr 含有量

FAC 減肉速度に与える母材の Cr 含有量の影響を図 1.2.4.1-16 に示す。材料に含まれる Cr、Mo、Cu などは FAC を抑制することが知られているが、Cr は特にその影響が大きい^{(19),(64)}。Fe₃O₄ 中の Cr の溶解度は Fe に比べて非常に小さいので、Cr は酸化皮膜中で濃縮して皮膜を安定化させることにより FAC に対する抵抗力を向上させる⁽⁶⁴⁾。図 1.2.4.1-16 における試験条件においては、Cr 濃度が 0.5% 以上になれば、FAC 減肉速度は 1/10 以下と大幅に小さくなるのがわかる。

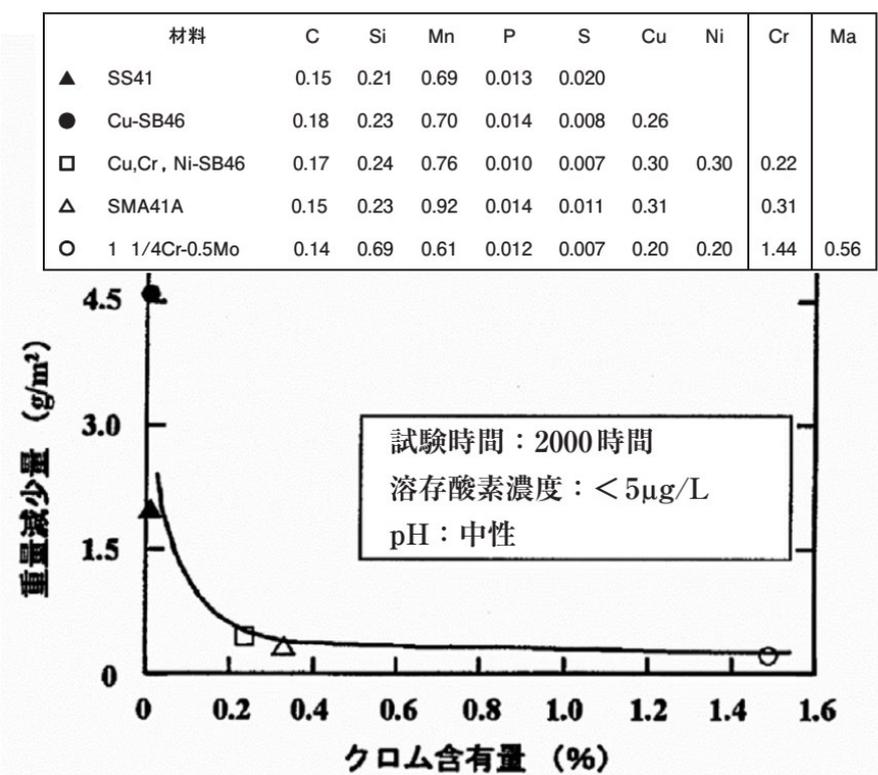


図 1.2.4.1-16 FAC 減肉速度に及ぼす Cr 含有量の影響^{(19),(64),(81)}

(2) 発生事例

单相流および二相流による FAC の発生箇所の外観の典型例を図 1.2.4.1-17 に示す。单相流の場合はオレンジの皮 (Orange peel、図 1.2.4.1-17 上左、上右) や馬蹄 (図 1.2.4.1-17 下) のような外観となり^{(82),(83)}、二相流の場合はえぐれたり⁽⁸³⁾ (図 1.2.4.1-18 左)、黒光りする外観となる^{(66),(84)} (図 1.2.4.1-18 右)。

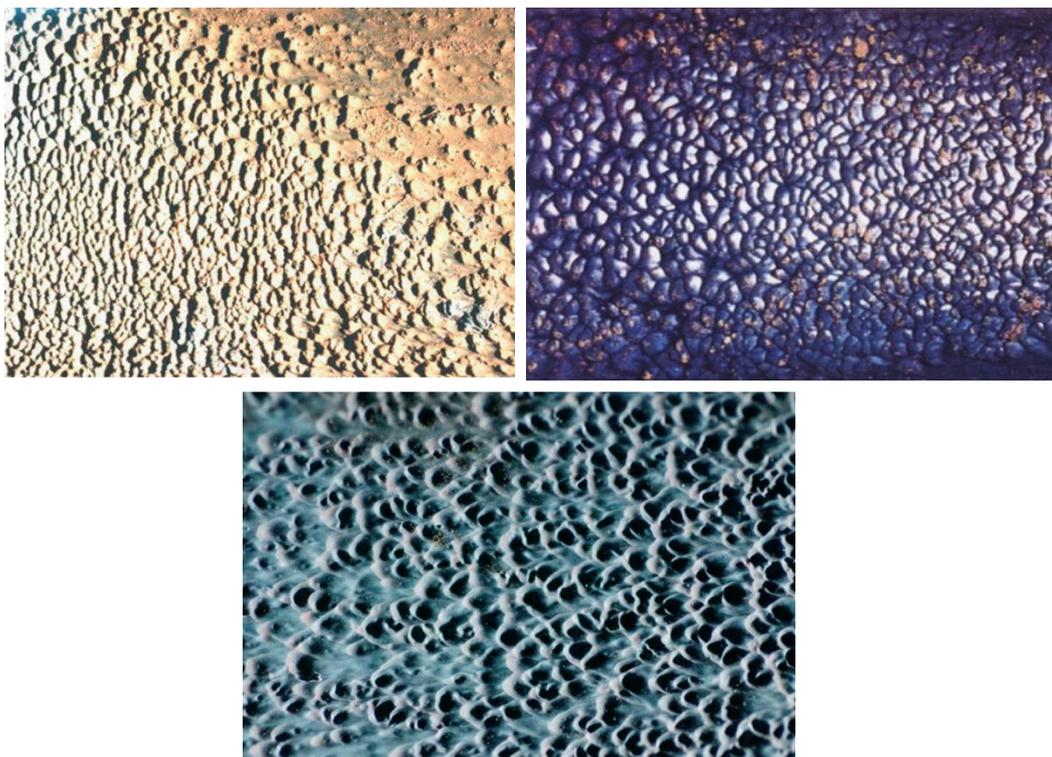


図 1.2.4.1-17 FAC 発生箇所の表面性状 (单相流)

(上左：低圧節炭器 ヘッダー入口管⁽⁶⁸⁾、上右：低圧蒸発器 曲がり部⁽⁸²⁾、下：低圧蒸発器⁽⁶⁸⁾)

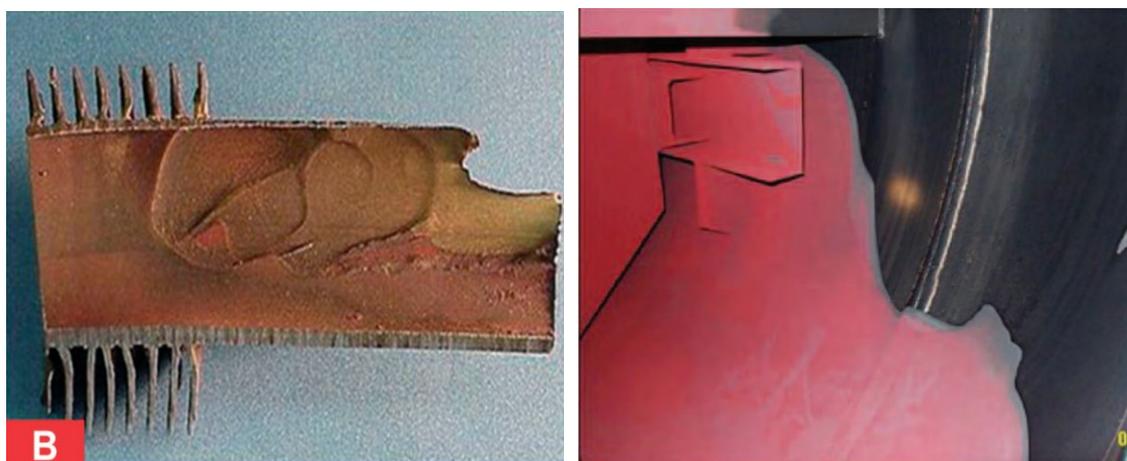


図 1.2.4.1-18 FAC 発生箇所の表面性状 (二相流)

(左：蒸発管⁽⁸³⁾、右：火炉ボイラの低圧給水加熱器 シェル内壁⁽⁶⁶⁾)

FACは近年の排熱回収ボイラの配管の損傷原因で最も多いもののひとつで^{(68),(83),(84)}、温度が50~250°Cの範囲にある機器であればどの箇所においても起こり得る^{(83),(85)}。その中でも、FAC速度が大きくなる150°C付近での運転となる低圧系統での発生が特に顕著であるが^{(68),(83),(86),(87)}、中圧系統、高圧系統でも発生することがある^{(68),(83)}。また、排熱回収ボイラの構成機器である節炭器、蒸発器、ドラムなどの中でも、曲がり部、ヘッダー部など、流れに乱れが生じたり、高流速となる箇所によくみられる⁽⁸⁸⁾。図1.2.4.1-19~図1.2.4.1-24に排熱回収ボイラにおけるFACの発生事例を示す。

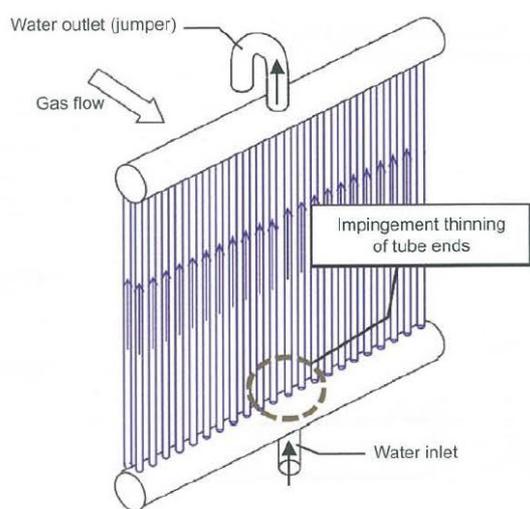


図1.2.4.1-19 FACによる節炭器ヘッダー部入口配管の減肉⁽⁹⁰⁾

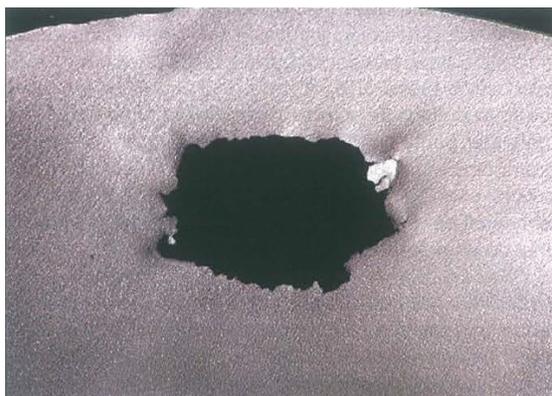


図1.2.4.1-20 節炭器配管のFACによる破孔⁽⁸⁹⁾



図1.2.4.1-21 FACによる高圧節炭器ヘッダー部の減肉⁽⁹⁰⁾



図 1.2.4.1-22 FAC による低圧蒸発管 曲がり部の破孔(1)^{(82),(91)}
 (海外プラント、営業運転開始から 3 年で破孔が発生)

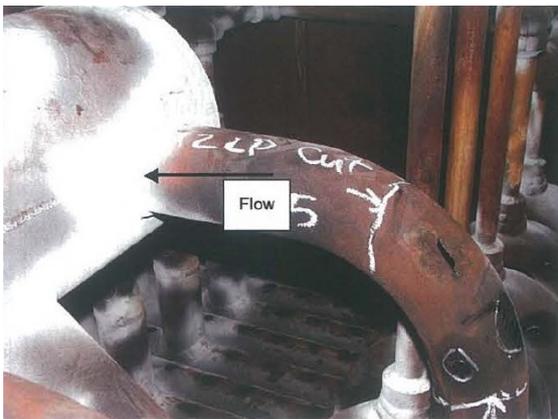


図 1.2.4.1-23 FAC による低圧蒸発器
 曲がり部の破孔(2)⁽⁹⁰⁾

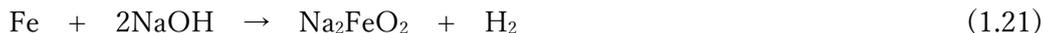


図 1.2.4.1-24 FAC による蒸発管の破孔⁽⁹²⁾

1.2.4.2 アルカリ腐食

(1) 発生メカニズム

アルカリ腐食は、ボイラ水中の遊離の水酸化ナトリウム (NaOH) が局所的に濃縮し、以下の反応によって鉄を腐食する現象である^{(19),(93)}。



腐食生成物などによるデポジットやスケールが管内に顕著に付着しており、かつ、構造的な要因などによって流れが滞留する箇所がある場合、デポジットやスケールの付着部の管内表面やそれを被覆する水膜の温度が局所的に上昇する^{(19),(93)}。また、りん酸塩処理において、りん酸ナトリウムとしてりん酸三ナトリウム (Na_3PO_4) を単独で使用したり⁽⁵⁹⁾、りん酸ナトリウムを過剰注入するなどして⁽⁹⁴⁾ Na/PO_4 が 2.8 よりも大きくなっている場合、図 1.2.3.2-3 に示したようにハイドアウトにより析出するりん酸塩の Na/PO_4 は 2.8 前後であることから、遊離の NaOH が生成する⁽⁹⁵⁾。このとき、遊離 NaOH が前述の局所的な過熱部にて濃縮され、まず、式(1.20)に従ってマグネタイトの保護被膜が溶解し、これが進行すると次は式(1.21)のように母材の腐食が進行する。腐食に伴って発生する水素によって水素脆化がみられることもある⁽⁹⁵⁾。NaOH 濃度と炭素鋼の腐食量の試験データを図 1.2.4.2-1 に示す。NaOH 濃度、温度が高くなるほど、腐食が促進されることがわかる⁽¹⁹⁾。

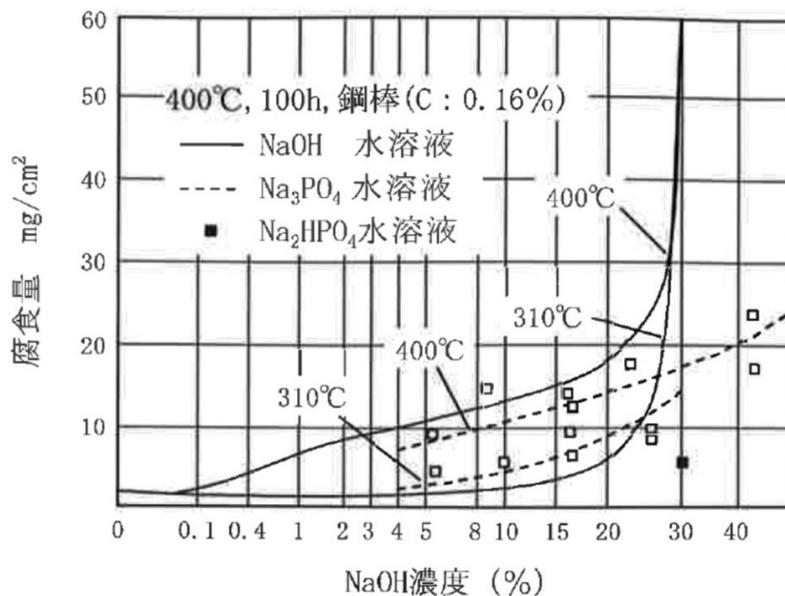


図 1.2.4.2-1 NaOH 濃度と炭素鋼の腐食量の関係^{(19),(96)}

(2) 発生事例

アルカリ腐食は局所的な過熱によりアルカリ成分が濃縮することで発生することから、特に高圧系統で発生しやすい⁽⁹³⁾。りん酸塩処理を行った排熱回収ボイラの高圧蒸発管において発生したアルカリ腐食の事例を図 1.2.4.2-2、図 1.2.4.2-3 に示す。図 1.2.4.2-3 に示す事例では、高圧ドラムのレベル低減管（口径 139.8 mm、肉厚 9.5 mm）が 2 mm の減肉を示し、約 1250 mm の範囲でフィッシュマウスのような大きな開口が発生している⁽⁹⁷⁾。また、図 1.2.4.2-2、図 1.2.4.2-3 のいずれの事例についても、腐食発生部のスケールからは、りん (P) が検出されている^{(94),(97)}。

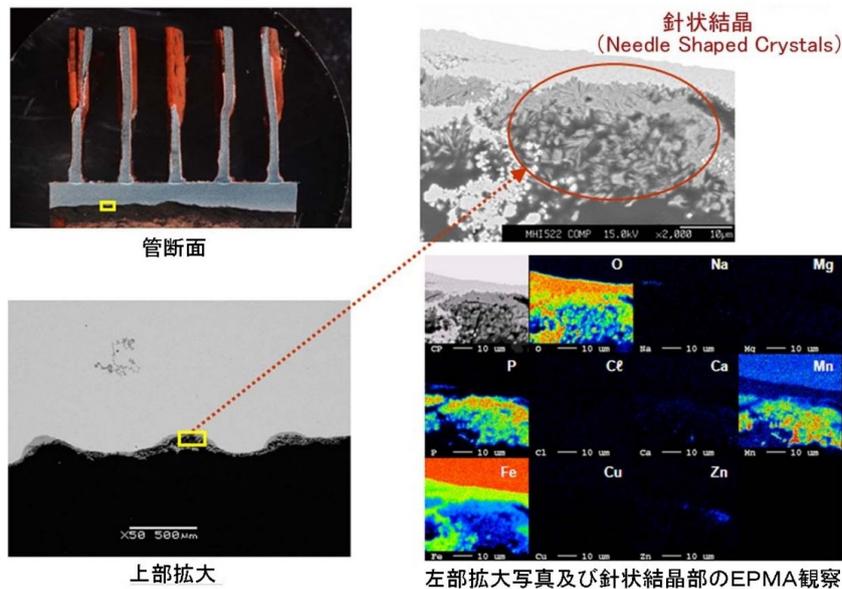


図 1.2.4.2-2 アルカリ腐食による高圧蒸発管の減肉⁽⁹⁴⁾

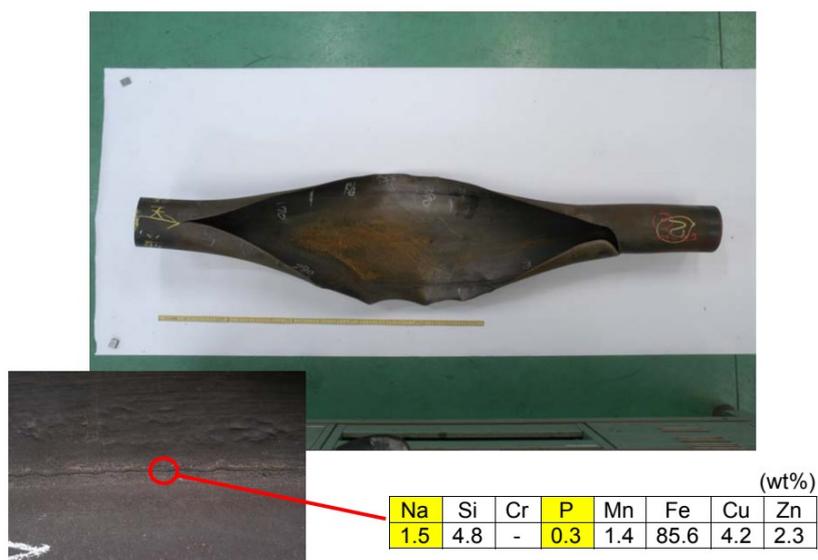
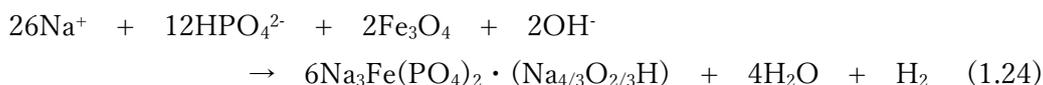
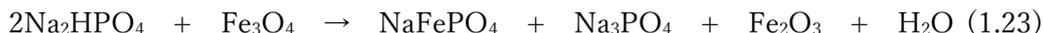
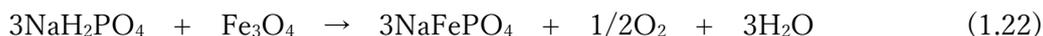


図 1.2.4.2-3 アルカリ腐食による高圧ドラム レベル低減管の破孔⁽⁹⁷⁾

1.2.4.3 酸性りん酸塩腐食

(1) 発生メカニズム

酸性りん酸塩腐食は、ボイラ水中のりん酸水素二ナトリウム (Na_2HPO_4) またはりん酸二水素ナトリウム (NaH_2PO_4) が下式のように反応し、鉄を腐食させる現象である^{(19),(98),(99)}。



酸性りん酸腐食の発生メカニズムを図 1.2.4.3-1 に示す。デポジットの堆積がある状況で、かつ流れの滞留による局所的な過熱やハイドアウトによって、 Na/PO_4 が 3 未満のりん酸ナトリウムがデポジット下部に濃縮されることで、式(1.22)、式(1.23)のようにりん酸ナトリウムとマグネタイトが反応してマリサイト (NaFePO_4) を生成し、マグネタイトの被膜が破壊される^{(19),(99)}。 Na/PO_4 が 2.8 以上の場合は、sodium iron hydroxy phosphate (SIHP, $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{Na}_{4/3}\text{O}_{2/3}\text{H})$) の生成によりマグネタイトの酸化被膜が破壊される⁽⁹⁸⁾。これらの反応がさらに進行すると、式(1.25)のように母材の腐食につながる⁽⁹⁸⁾。

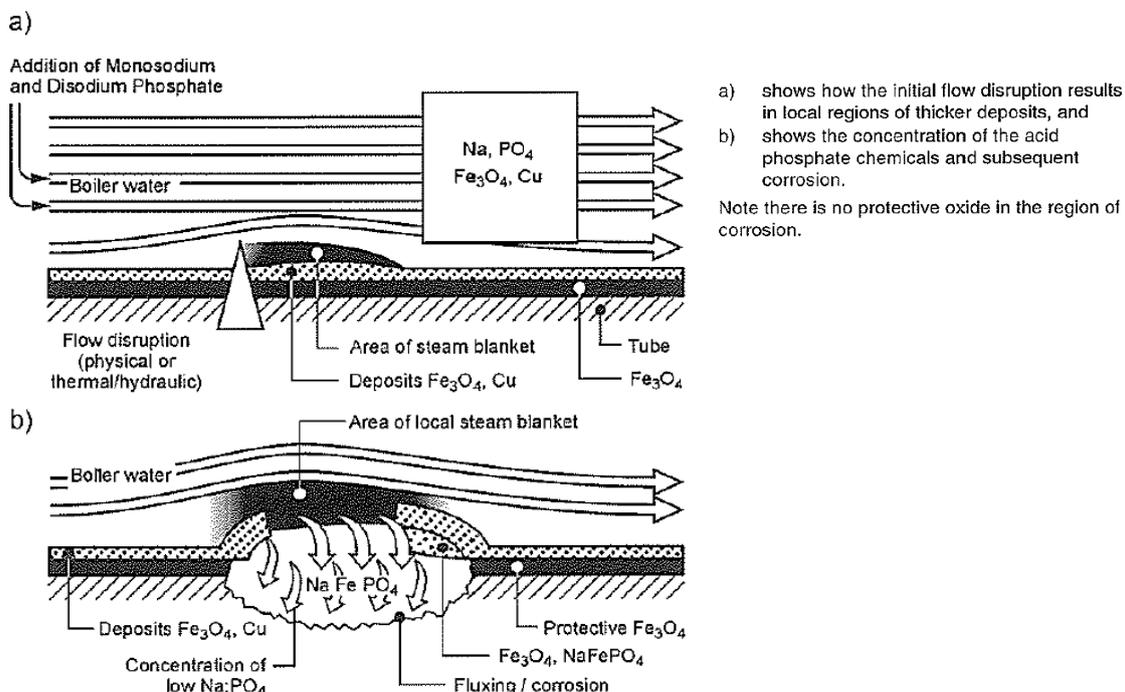


図 1.2.4.3-1 酸性りん酸塩腐食の発生メカニズム⁽¹⁰⁰⁾

(2) 発生事例

酸性りん酸塩腐食の発生事例を図 1.2.4.3-2～図 1.2.4.3-4 に示す。酸性りん酸塩腐食は、局所的な過熱部またはハイドアウトによる Na_2HPO_4 または NaH_2PO_4 の濃縮により進行することから、アルカリ腐食と同様に高圧システムで発生しやすい^{(98),(99),(100)}。

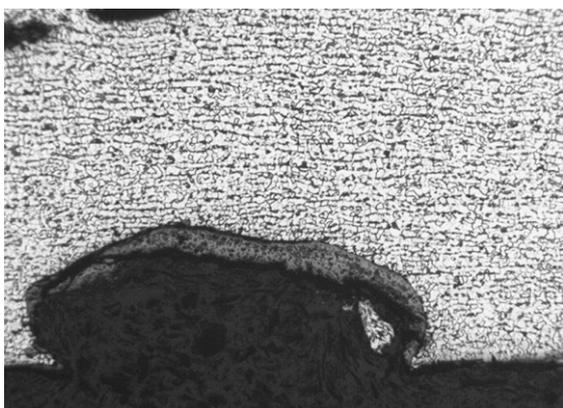


図 1.2.4.3-2 酸性りん酸塩腐食による蒸発管の減肉⁽⁹⁸⁾



図 1.2.4.3-3 酸性りん酸塩腐食による蒸発管の破孔⁽⁹⁸⁾

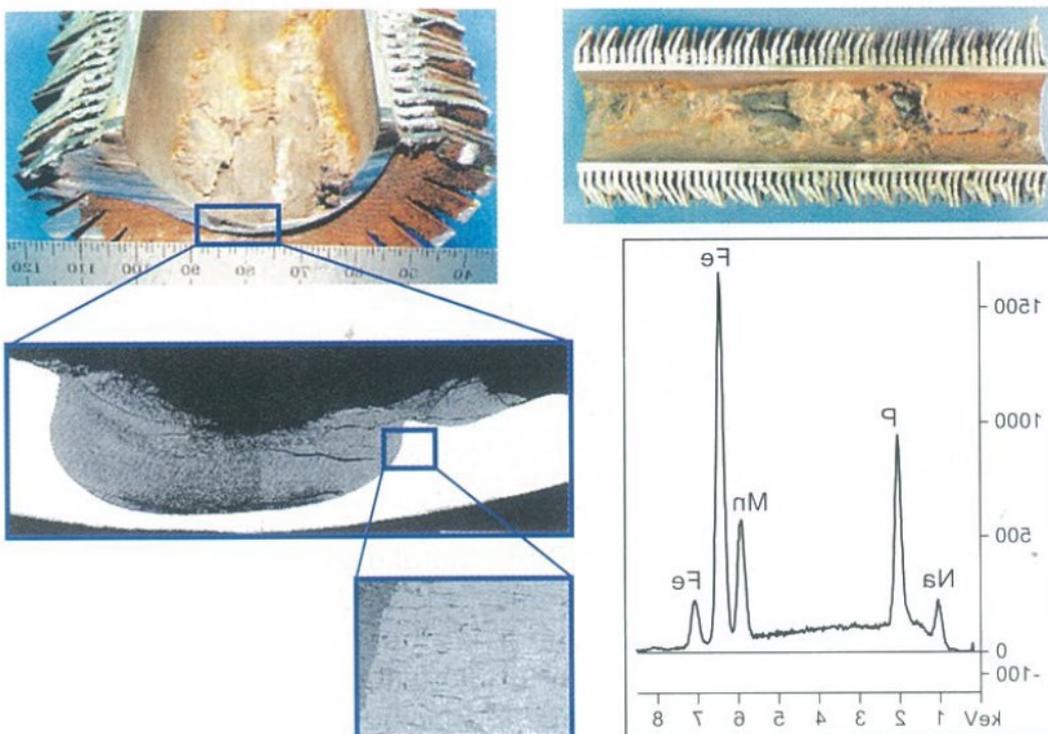


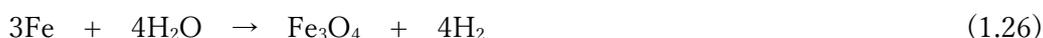
図 1.2.4.3-4 酸性りん酸塩腐食による高圧蒸発管の減肉⁽¹⁰¹⁾

1.2.4.4 酸腐食および水素浸食

(1) 発生メカニズム

酸腐食は、系統水の pH が低下すると、 H^+ が H_2 となるカソード反応に伴い鉄イオンが溶解することで進行する。pH が低下する要因としては、薬注の不良によるアルカリ成分の供給量不足、復水器細管の海水漏洩によるボイラ水での酸生成（式(1.17)）^{(19),(58),(102)}やその他酸成分の混入などが挙げられる。

ボイラの管内に顕著なデポジットやスケールが形成されており、かつ流れが滞留する箇所があってデポジットやスケール下部の管内表面に局所的な過熱部がある場合、酸成分が持ち込まれると、デポジットやスケール下部に濃縮した酸成分により下式に示す腐食の進行により水素が生成する⁽¹⁰³⁾⁻⁽¹⁰⁵⁾。



式(1.26)で生成した H_2 は管内表面から内部へと拡散にて移動し、下式に示すように H_2 が炭化鉄 (Fe_3C) と反応して粒界内でメタンガス (CH_4) を生成する⁽¹⁰³⁾⁻⁽¹⁰⁵⁾。



これにより、粒界に微細な亀裂が発生するとともに、パーライト相の脱炭が進行し⁽¹⁰³⁾⁻⁽¹⁰⁵⁾、強度および靱性が著しく低下する⁽¹⁰³⁾。これを水素浸食 (Hydrogen Damage, Hydrogen Attack) とよび、本事象が顕著となった場合は管の破孔につながる場合もある。

(2) 発生事象

復水器細管から海水やその他冷却水が漏洩し、これがボイラに持ち込まれることで、水素浸食によりボイラ蒸発管が破損するとの報告がある⁽¹⁰³⁾⁻⁽¹⁰⁷⁾。その事例を図 1.2.4.4-1、図 1.2.4.4-2 に示す。

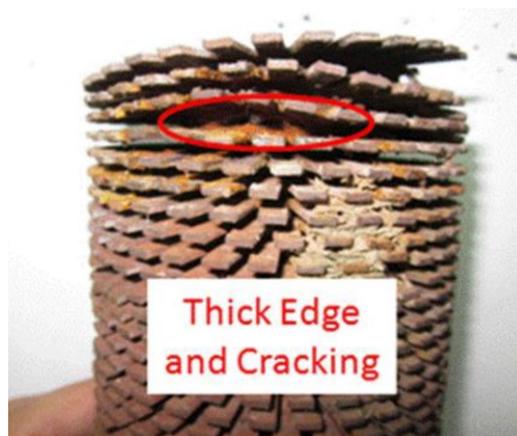
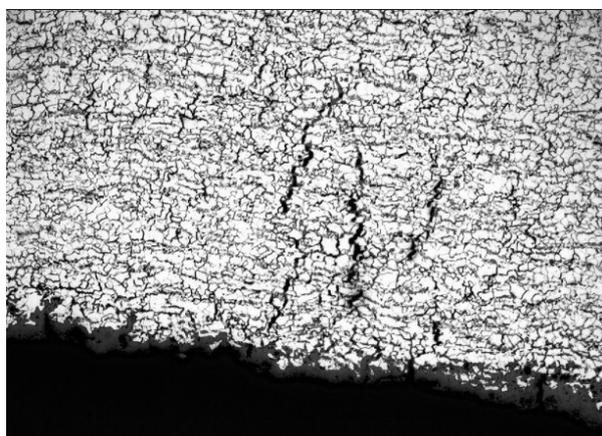


図 1.2.4.4-1 水素浸食によるボイラ蒸発の亀裂の断面⁽¹⁰⁵⁾ 図 1.2.4.4-2 復水器海水漏洩による蒸発管の破孔⁽¹⁰⁸⁾

1.3 High-AVT(LO)の概要とメリット

1.3.1 High-AVT(LO)の概要

High-AVT(LO)は、使用する薬品を水・蒸気サイクル全体でアンモニアのみとすることが可能で、従来よりも高い給水 pH にて運転を行う水処理方法である。排熱回収ボイラの給水の水処理方法として従来は AVT(R)が用いられてきたが、AVT(R)で還元剤として使用されるヒドラジンが変異原性（DNA に変化を起こす作用）の認められる化学物質に指定されたこともあり、JIS B 8223 の 2015 年度版にて還元剤を使用しない水処理方法である AVT(LO)、AVT(O)が追加された^{(109),(110)}。JIS B 8223 の 2021 年度版において、AVT(LO)の給水 pH の管理基準値は 9.0～10.3 となっているが、その中でも 9.8 以上の高い給水 pH にて運転を行う方法が High-AVT(LO)と呼ばれている^{(53),(108),(111)-(113)}。従来の水処理方法である AVT(R)、りん酸塩処理と High-AVT(LO)との比較を表 1.3.1-1 に示す。AVT(R)+りん酸塩処理では、アンモニア、ヒドラジン、りん酸ナトリウムの 3 つの薬品を使用していたのに対し、High-AVT(LO)ではヒドラジン、りん酸ナトリウムを不使用とし、アンモニアのみでの運転が可能となっている。給水中のアンモニアの一部はボイラにて気液分配して蒸気に移行するが、従来の給水 pH ではボイラ水のアンモニア濃度が不十分となることからりん酸ナトリウムにて pH を維持していた。これに対し、High-AVT(LO)では、従来よりも給水 pH を高くすることで、りん酸ナトリウムを使用しなくてもボイラ水の pH を高く維持することができ⁽⁵³⁾、りん酸ナトリウムを使用しない運用を可能としている。

表 1.3.1-1 従来の水処理方法と High-AVT(LO)の比較^{(53),(111),(112)}

項目	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

1.3.2 High-AVT(LO)のメリット

1.3.2.1 ヒドラジンによる健康被害リスクの回避

ヒドラジンは、腐食の要因となり得る水中の溶存酸素を除去する働きがあり、腐食防止のために有用な薬品である。また、ヒドラジン自身がアルカリの pH 調整剤になり得ることから、保管防錆、冷却水防錆にも適用されてきた⁽⁸²⁾。一方で、近年、ヒドラジンは健康への影響のある化学物質と評価されており、国内外で脱ヒドラジンの検討が進められている状況である⁽⁸²⁾。世界でのヒドラジンの規制動向を図 1.3.2.1-1 に示す。

厚生労働省は、1994 年にヒドラジンを変異原性物質に指定し、2012 年にヒドラジンおよびその塩、ヒドラジン水和物をがん原性にかかる対象物質に、また 2017 年には第 1 種指定化学物質に指定した⁽¹¹⁴⁾。海外では、2011 年に欧州化学品庁（European Chemical Agency；ECHA）が作業員の健康と環境を守ることを目的に EU の化学物質関連規則を統合した REACH 規制（Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals）にヒドラジンを高懸念物質（Substances of Very High Concern；SVHC）として認可対象候補リストに追加した。米国では、米国産業衛生専門官会議（American Conference of Governmental Industrial Hygienists；ACGIH）にて作業環境中のヒドラジン濃度を 0.01 ppm に設定し、米国労働安全衛生法（Occupational Safety and Health Act；OSHA）は、作業環境中のヒドラジン濃度の管理値を 1 ppm 以下とした⁽¹¹⁴⁾。このようなヒドラジン規制の動きを受け、生産工場の閉鎖や生産会社の統廃合などにより、米国や欧州ではヒドラジンの調達が難しくなりつつある⁽¹¹⁴⁾。

このように、ヒドラジンは健康への影響が懸念されている物質であるが、High-AVT(LO)を採用した場合はヒドラジンを使用することなくプラント運用が可能であり、プラントの現場作業員などの健康被害の回避を図ることが可能である。



図 1.3.2.1-1 世界のヒドラジンの規制動向

1.3.2.2 リン酸ナトリウムに起因するトラブルの回避

High-AVT(LO)を適用し、ボイラへのリン酸ナトリウムの注入を取りやめることで、1.2.3.2項で述べたようなハイドアウトおよびハイドアウトリターンによる水質管理の複雑化や、1.2.4.2項及びおよび1.2.4.3項で述べたようなアルカリ腐食および酸性りん酸塩腐食のリスクを回避することができる。

1.2.3.2項では、リン酸ナトリウムは、復水器からの海水漏洩発生時もボイラ水のpH低下を抑制し、pH低下による腐食の対策として有効であると述べた。一方で、木戸らは、JIS B 8223で許容されている範囲での運転であれば、リン酸ナトリウムを注入しなくても、ボイラ水のpHは低下しないと報告している⁽¹⁹⁾。JIS B 8223では、高圧ドラムに相当する圧力条件のボイラ水の塩化物イオン濃度の管理値として ≤ 1 mg/Lを設定している。木戸らは、水酸化マグネシウムの溶解度から溶解度積を求め、水酸化マグネシウムが沈殿を生成するマグネシウム濃度（マグネシウムの溶解度）を算出している。その結果を図1.3.2.2-1に示す。JIS B 8223で規定されているボイラ水pHの管理基準値の上限は10.0であるが、図1.3.2.2-1によれば、pH=10.0までは、マグネシウムの溶解度に到達する海水漏洩量に相当する塩化物イオン濃度は1 mg/Lよりも大きい。よって、塩化物イオン濃度を1 mg/L以下に維持できれば、海水漏洩時もボイラ水のpHは低下せず、pH低下防止のためのリン酸ナトリウムの注入は必要ないと判断できる。ただし、このようにリン酸ナトリウムを注入せずにpH低下を防止するためには、前述の通り、水質をJIS B 8223の管理基準値内に維持することが条件となるため、そのための水質監視手法の確立とその確実な履行が重要となる。

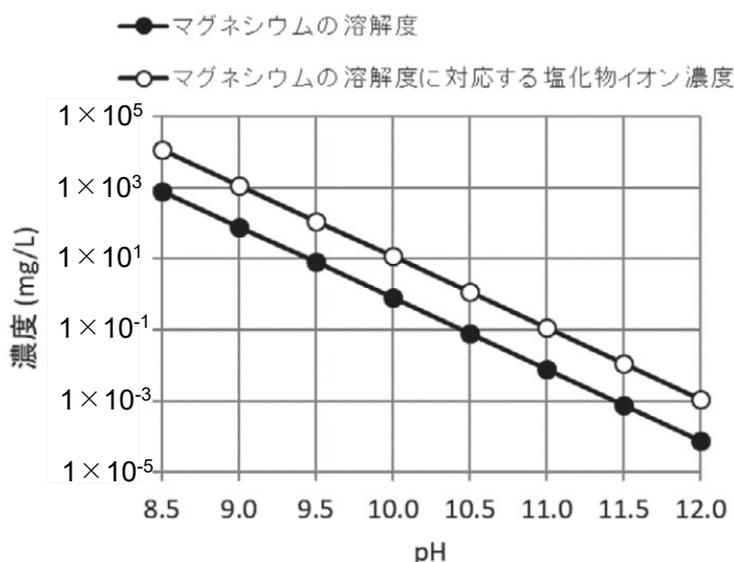


図 1.3.2.2-1 マグネシウムの溶解度と、それに対応する海水の塩化物イオン濃度⁽¹⁹⁾

1.3.2.3 流れ加速型腐食の抑制

以下に、AVT(LO)または High-AVT(LO)を実機プラントに適用し、FAC が低減された事例を示す。海外プラントにおいて、超臨界圧貫流ボイラへ AVT(LO)を適用した際の給水鉄濃度および DO の変化を図 1.3.2.3-1 に示す。脱酸素剤の注入を取りやめたことにより溶存酸素濃度が $4.7\mu\text{g/L}$ から $6.5\mu\text{g/L}$ へと増大している。一方で、鉄イオン濃度は $5.3\mu\text{g/L}$ から $1.2\mu\text{g/L}$ へと減少しており、脱酸素剤の注入を停止して酸化雰囲気へと転換したことで、鉄の溶出が抑制されることが確認された⁽⁵⁴⁾。

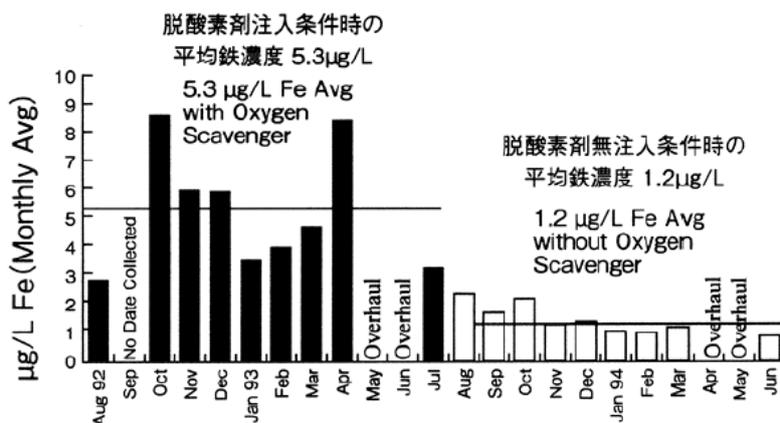


図 1.3.2.3-1 AVT(R)から AVT(LO)への変換に伴う給水鉄濃度および溶存酸素濃度の変化⁽⁵⁴⁾
(750MW 超臨界圧貫流ボイラ、全鉄給水系システム)

コンバインドサイクル発電プラントに High-AVT(LO)を適用した際の高圧節炭器の配管減肉速度の変化を図 1.3.2.3-2 に示す。pH を 9.5 から 9.8 に上昇させることで、配管減肉速度は約 50%低減され、High-AVT(LO)による FAC 抑制効果が確認されている⁽⁹⁴⁾。図 1.3.2.3-2 より、pH=9.8 以上とすることでさらに減肉速度が低減されるとの試算結果が得られており、実機プラントにおいてもさらなる FAC 抑制効果が期待される⁽⁹⁴⁾。

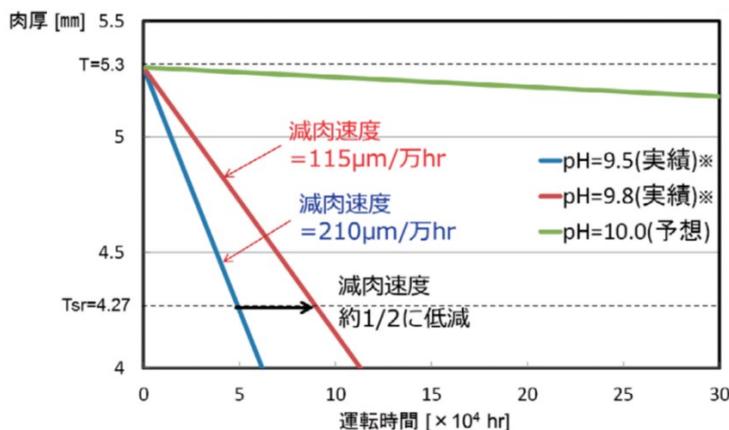


図 1.3.2.3-2 High-AVT(LO)適用による実機プラントでの FAC 抑制効果 (高圧節炭器) ^{(94),(111)}

また、さらに他の国内のコンバインドサイクル発電プラントの給水処理に High-AVT(LO)を適用した際の鉄濃度および配管減肉速度の変化をそれぞれ図 1.3.2.3-3、図 1.3.2.3-4 に示す。従来は AVT(R)が適用されており、ヒドラジンを注入しながら、給水 pH=9.3~9.5、DO 1.4~2.1 $\mu\text{g/L}$ 程度で運用されていた⁽¹¹⁵⁾。これに対し、まず AVT(LO)へ移行し、ヒドラジン注入を停止して、給水 pH=9.3~9.5、DO 0.8~1.9 $\mu\text{g/L}$ で運転した後⁽¹¹⁵⁾、さらに High-AVT(LO)へ転換し、給水 pH=9.8、DO 1.9~3.5 $\mu\text{g/L}$ で運転した⁽¹¹⁶⁾。AVT(R)から AVT(O)への移行では給水の鉄濃度低減効果は認められなかったものの⁽¹¹⁵⁾、AVT(O)から High-AVT(LO)へと pH を向上させることで低圧節炭器出口の鉄濃度は平均 35%、最大で 50%低減された⁽¹¹⁷⁾。また、High-AVT(LO)適用時の配管減肉速度は、AVT(R)と比べて 40%低減され⁽¹¹⁶⁾、High-AVT(LO)により鉄溶解および FAC が抑制されることが確認された。

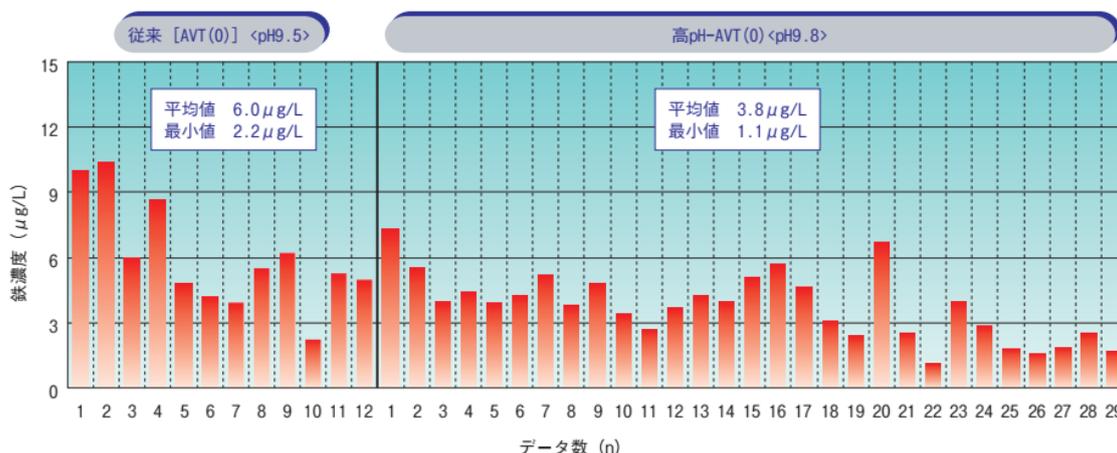
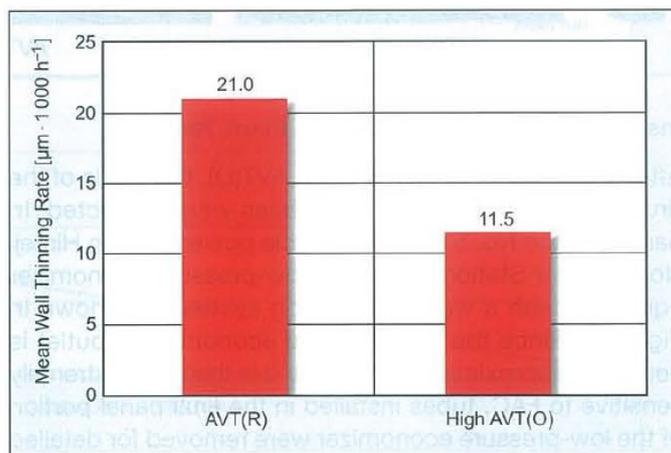


図 1.3.2.3-3 High-AVT(LO)適用による鉄濃度低減効果⁽¹¹⁷⁾
(姫路第一発電所 5 号機、低圧節炭器出口) ※



※図中では AVT(O)、High-AVT(O)となっているが、DO $\leq 7 \mu\text{g/L}$ であり AVT(LO)、High-AVT(LO)相当

図 1.3.2.3-4 High-AVT(LO)適用による配管減肉速度低減効果⁽¹¹⁶⁾
(姫路第一発電所 5 号機、高圧一次節炭器、No.1 パネル 右中部ヘッダー) ※

亜臨界ドラムボイラにおいて High-AVT(LO)を適用した際の高圧給水加熱器差圧の変化を図 1.3.2.3-5 に示す。High-AVT(LO)適用前は、配管や機器の腐食により溶出した鉄イオンおよび鉄酸化物の付着により、運転時間の経過に伴って高圧給水加熱器の差圧が上昇し、定期的な洗浄処理が必要な状況であった。一方、High-AVT(LO)適用により水質を最適化した後は、鉄溶出が抑制されることで、差圧の上昇が抑制され、洗浄が必要となる頻度が大幅に低減されおり、プラント運用の負荷低減にも貢献可能である。

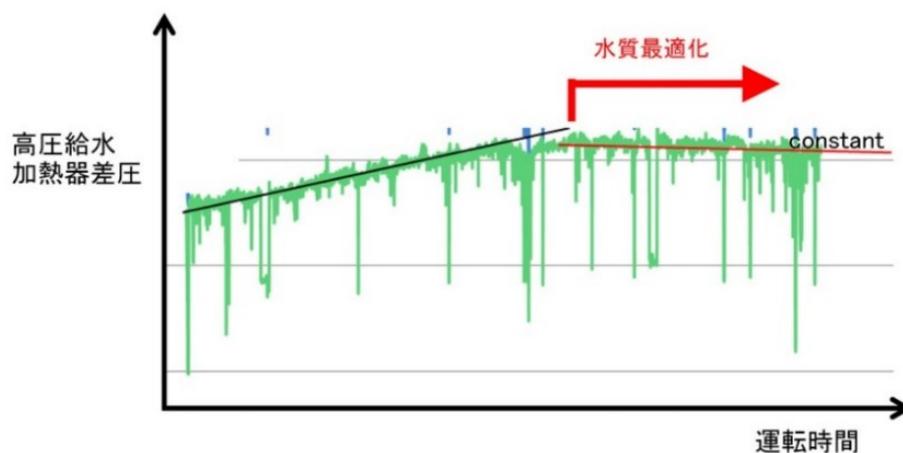


図 1.3.2.3-5 High-AVT(LO)適用による高圧給水加熱器差圧上昇抑制効果⁽⁵³⁾
(亜臨界ドラムボイラ) ※

以上のような実機事例にみられるように、High-AVT(LO)を適用し、給水 pH を上昇させ、かつ、ヒドラジン注入を取りやめることにより、FAC による機器、配管の減肉速度の抑制効果が期待される。また、FAC が抑制され、機器、配管からの鉄溶出量が低減されることで、鉄酸化物を中心とした腐食生成物の付着による機器トラブルの抑制も併せて期待される。

1.3.2.4 プラント起動停止工程の短縮

プラントの停止時には、復水系統、給水系統、ボイラ系統において、酸素による管材の腐食防止および再起動を円滑に行うため、停止期間などを考慮して適切な処置を行う必要がある⁽⁵⁴⁾。停止中の保管方法には、乾式法と湿式法がある。乾式法は、設備内の保有水を全ブローし、乾燥状態で保存する方法で、長期にわたる定期点検および開放を行う補修作業、冬季の凍結の恐れがある場合の停止時などに選択される。残留水や湿気があると腐食の原因となるため、圧縮空気によるブローイングまたはボイラの余熱を利用しての加熱乾燥が行われ、その後に窒素を封入して保存される。湿式法は、ボイラおよび保管する設備を所定の処理水（保管水）で満たして保存する方法で、停止期間が短期～中期の場合に選択される。排熱回収ボイラにおける保管方法の例を表 1.3.2.4-1 に示す。従来は、ヒドラジンを添加した純水が保管水として使用されてきた^{(54),(118)}。ヒドラジン添加による防錆効果確認試験の様子を図 1.3.2.4-1 示す。保管期間に応じた十分量のヒドラジンを添加することにより、鋼材の防錆を図ることができる。一方で、従来の水処理方法である AVT(R)では、通常運転時に注入するヒドラジン濃度は数～数十 $\mu\text{g/L}$ 程度であり、保管時に必要な数十～数百 $\mu\text{g/L}$ ^{(54),(118)} よりも低く、プラント起動前には通常運転時の系統水を保管水に入れ替える処置が必要となる。そのため、プラント停止時は保管水入れ替え操作の時間が必要となり、保管水分の純水製造、発生した排水処理のコストもかかることになる。

図 1.3.2.4-1 電力事業用排熱回収ボイラの停止時における保管方法の例⁽⁵⁴⁾

機器名		停止期間			
		72 時間以内	72 時間を超え 1 週間以内	1 週間を超え 1 か月以内	1 か月を超える
プレボイラ系統	復水器 銅系 材料 使用 あり	通常運転時の水質	満水保存 [給水：pH 9.5～9.6, N ₂ H ₄ : 10 mg/L ～ 50 mg/L], 窒素加圧保存 ^{b)} 又は乾燥保存	窒素加圧保存 ^{b)} 又は乾燥保存	窒素加圧保存 ^{b)} 又は乾燥保存
	復水器 銅系 材料 使用 なし	通常運転時の水質	満水保存 ^{a)} [給水：pH 9.5～10.3, N ₂ H ₄ : 10 mg/L ～ 50 mg/L], 窒素加圧保存 ^{b)} 又は乾燥保存	満水保存 ^{a)} [給水：pH 9.5～10.3, N ₂ H ₄ : 50 mg/L ～ 200 mg/L], 窒素加圧保存 ^{b)} 又は乾燥保存	満水保存 [給水：pH 9.5～10.3, N ₂ H ₄ : 200 mg/L ～ 500 mg/L], 窒素加圧保存 ^{b)} 又は乾燥保存
低・中・高圧 各節炭器・ ドラム・ 蒸発器	通常運転時の水質 加えて上部に窒素加圧保存 ^{b)} 又は乾燥保存	満水保存 ^{a)} [ボイラ水：pH 9.5～10, N ₂ H ₄ : 10 mg/L～50 mg/L 気相部に窒素封入 ^{b)}], 窒素加圧保存 ^{b)} 又は乾燥保存	満水保存 ^{a)} [ボイラ水：pH 9.5～10, N ₂ H ₄ : 50 mg/L～200 mg/L 気相部に窒素封入 ^{b)}], 窒素加圧保存 ^{b)} 又は乾燥保存	満水保存 [ボイラ水： N ₂ H ₄ : 200 mg/L～500 mg/L 気相部に窒素封入 ^{b)}], 窒素加圧保存 ^{b)} 又は乾燥保存	
低・中・高圧 過熱器	窒素加圧保存 ^{b)} 又は乾燥保存	窒素加圧保存 ^{b)} 又は乾燥保存	窒素加圧保存 ^{b)} 又は乾燥保存	窒素加圧保存 ^{b)} 又は乾燥保存	
再熱器	乾燥保存	乾燥保存	乾燥保存	乾燥保存	
注 ^{a)} AVT(LO)を適用する銅合金材を用いないユニットにおいて、ヒドラジン無注入で、アンモニアだけで pH9.8 として 2 週間、pH 10.0 として 4 週間程度の保存を行った実績がある。					
注 ^{b)} 窒素圧力：0.003 MPa 以上、窒素純度：95 %以上					

試験条件 浸漬時間	N_2H_4 20mg/l	N_2H_4 50mg/l	N_2H_4 100mg/l
10 時間後			
100 時間後			
500 時間後			

図 1.3.2.4-1 炭素鋼試験片を用いた保管試験結果（ヒドラジン）^{(119),(120)}

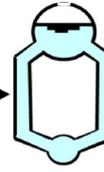
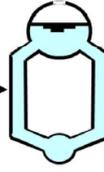
近年は、発がん性の疑いのあるヒドラジンを使用せず、アンモニアによって pH を高めることにより保管を行う方法の適用も進められている。アンモニア添加による防錆効果確認試験の様子を図 1.3.2.4-2 に示す。この試験では、アンモニア濃度を 100mg/L とすることで 4 週間後も発生なく炭素鋼材を保管可能であることが確認されている^{(119),(120)}。また、実機プラントにおいては、アンモニアだけで pH=9.8 とすることで 2 週間、pH=10.0 とすることで 4 週間程度の保管が可能であることが確認された例もある⁽⁵⁴⁾。水処理方法に High-AVT(LO)を適用した場合は、通常運転中から系統全体がアンモニアのみ、かつ、高い pH の系統水となっているため、ヒドラジンによる保管水への入れ替えをすることなくプラント停止操作を行うことができる。

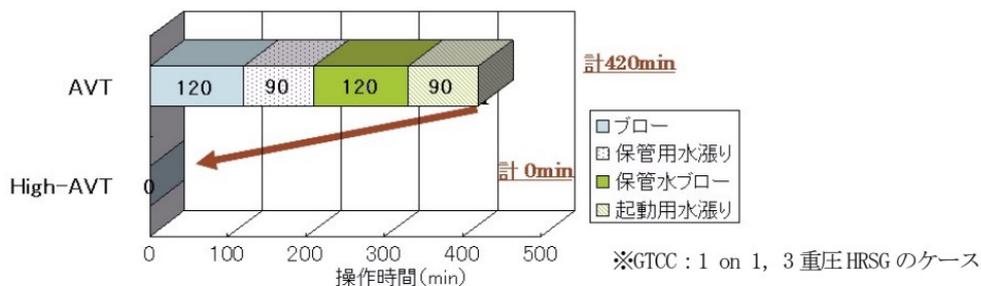
pH	7.0	9.4	10.0	10.5
研磨板材 4週間経過後				
		$NH_3=1mg/l$	$NH_3=12mg/l$	$NH_3=100mg/l$

図 1.3.2.4-2 炭素鋼試験片を用いた保管試験結果（アンモニア、4 週間）^{(119),(120)}

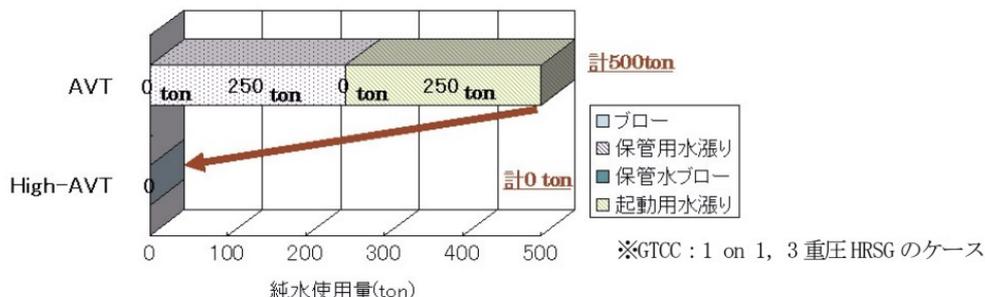
High-AVT(LO)適用によるプラント起動および停止時の工程短縮および費用削減効果を表 1.3.2.4-2、工程短縮の試算内容を図 1.3.2.4-3 に示す。High-AVT(LO)を適用することにより、通常運転時の系統水から保管水、また、保管水から通常運転時の系統水への入れ替えがない分、プラント停止および起動の工程が短縮されるほか、水入れ変えに必要な純水や、ブローにより発生する排水が不要となるため、コスト削減にも貢献することができる。

表 1.3.2.4-2 High-AVT(LO)適用による起動/停止工程短および費用削減効果⁽⁸²⁾

保管方法	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	
従来						<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



(1) 長期保管のためのプラント操作時間の比較



(2) 長期保管のための純水使用量の比較

図 1.3.2.4-3 High-AVT(LO)適用時の起動/停止工程短縮効果の試算内容⁽¹²⁰⁾

(3日以上の保管1回あたりの評価)

1.4 本研究の概要

High-AVT(LO)はこれまでに国内外で数十基への導入がなされている状況であり、前述のようなメリットも踏まえると、これからも適用が拡大していくものと推察される。一方で、High-AVT(LO)において未だ解明されていない特性があったり、従来手法を踏襲した水質管理手法にて運用されているところもあり、High-AVT(LO)をより効率的に運用するための水質管理手法については未だ検討の余地が残されている状況である。また、近年、再生可能エネルギーの導入拡大によって、コンバインドサイクル発電プラントは調整電力としての役割が今後ますます重要となり、高頻度な負荷変動や起動停止を繰り返す運用が増大する。これに伴って、水質管理面でも新たな課題が生じることが想定され、その解決策の構築が求められている。そこで本論文では、High-AVT(LO)の特色を活かしたり、今後運用が変更された条件下においても円滑なプラント運転を行うための、コンバインドサイクル発電プラントの排熱回収ボイラにおける新しい水質管理手法について検討を行った。

2章では、コンバインドサイクル発電プラントのボイラにおけるアンモニアの気液分配挙動の整理を行い、ボイラの腐食防止のために必要なボイラ水のアンモニア濃度を維持するための給水条件の策定方法について検討した。High-AVT(LO)では、ボイラ水のpHは給水から供給されたアンモニアにより調整されるが、供給されたアンモニアの一部は気相へ移行するため、ボイラ水を所定のアンモニア濃度に維持するための給水濃度を求めるためには、ボイラにおけるアンモニアの気液分配挙動を把握する必要がある。そこで、二重境膜説を用いた動的モデルにより、コンバインドサイクル発電プラントのボイラにおけるアンモニアの気液分配挙動を明らかとし、給水とボイラ水のアンモニア濃度の関係式を導出した。

3章では、プラント起動停止が高頻度化することで、酸電気伝導率により海水漏洩検知ができないプラント起動時の海水漏洩検知遅れのリスクが増大することを見据え、プラント起動時においても海水混入を安価かつ簡易に検知可能な手法について検討した。プラント起動時は系統水に混入した二酸化炭素により酸電気伝導率が上昇するが、酸電気伝導率のみではその上昇要因が二酸化炭素か海水であるかを判断することができない。一方で、二酸化炭素、海水が混入した場合のpH、電気伝導率の挙動には差異があることから、酸電気伝導率にpH、電気伝導率を組み合わせることで二酸化炭素および海水濃度を算出するモデルを考案し、化学平衡計算ソフトおよび実機データを用いてその妥当性を検証した。

4章では、High-AVT(LO)や今後のプラント運用の動向を見据えた水質管理手法に関する検討を行った。水質監視計器や試料採取装置の構成、海水漏洩発生時の対処要領などについて、High-AVT(LO)の特性を活かしつつ、今後の動向に沿った新規手法を創案した。

以上について、5章を結言としてまとめた。

【参考文献】

- (1) “[コンバインドサイクル発電] (改訂版) I. コンバインドサイクル発電の技術的変遷”, 火力原子力発電, Vol.72, No.4, pp259-273, 2021
- (2) “[コンバインドサイクル発電] (改訂版) II. コンバインドサイクルのシステム構成”, 火力原子力発電, Vol.72, No.5, pp334-350, 2021
- (3) 田沼唯士, “火力発電および余寿命評価の重要性”, 火力原子力発電, Vol.73, No.2, pp136-141, 2022
- (4) 北村英夫ら, “V- 2. CO2 回収・利用 (CCU) 技術”, 火力原子力発電, Vol.72, No.10, pp797-802, 2021
- (5) 戸田直樹, “カーボンニュートラルに向けた電力システムを考える”, 火力原子力発電, Vol.73, No.4, pp300-307, 2022
- (6) 電気事業低炭素社会協議会 事務局, “電気事業低炭素社会協議会における温暖化対策への取り組み”, 火力原子力発電, Vol.74, No.6, pp352-357, 2023
- (7) 林菜津美, “脱 CO₂・循環型社会の実現に向けたカーボンソリューション技術”, 火力原子力発電, Vol.73, No.6, pp455-459, 2022
- (8) “[コンバインドサイクル発電] (改訂版) XI. コンバインドサイクルの将来展望”, 火力原子力発電, Vol.73, No.3, pp248-264, 2022
- (9) 安藤均, “排熱回収ボイラの保守・運用”, 日本ガスタービン学会誌, Vol.46, No.2, pp135-141, 2018
- (10) 白井基晴, “火力発電分野における最近の電力保安行政の取組について”, 火力原子力発電, Vol.73, No.1, pp9-21, 2022
- (11) 原三郎, “火力発電の変化と技術開発への期待”, 火力原子力発電, Vol.71, No.3, p875, 2020
- (12) 堂本和宏ら, “変化する汽力発電所の期待とそれを支える技術について”, 三菱重工技報, Vol.56, No.3, pp1-9, 2019
- (13) “[コンバインドサイクル発電] (改訂版) X. コンバインドサイクルの運用”, 火力原子力発電, Vol.73, No.2, pp186-204, 2022
- (14) 島田秀顕ら, “HRSG (排熱回収ボイラ) の概要”, 日本ガスタービン学会誌, Vol.46, No.2, pp90-95, 2018
- (15) “[コンバインドサイクル発電] (改訂版) III. ガスタービンの特徴と構造”, 火力原子力発電, Vol.72, No.6, pp421-443, 2021
- (16) 竹井康裕ら, “大容量, 高効率 GTCC プラント向け排熱回収ボイラ”, 日本ガスタービン学会誌, Vol.46, No.2, pp96-100, 2018
- (17) “計測と制御 第 I 章 計測と制御の歴史”, 火力原子力発電, Vol.60, No.4, pp391-399, 2009
- (18) 大地昭生, “変動性再生可能エネルギー拡大による出力変動対策”, 火力原子力発電, Vol.

- 71, No.12, pp786-791, 2020
- (19) “火力発電プラントにおける水質管理ハンドブック”, 一般財団法人火力原子力発電技術協会, 2018
- (20) “[コンバインドサイクル発電] (改訂版) IX. コンバインドサイクルの制御”, 火力原子力発電, Vol.73, No.1, pp69-95, 2022
- (21) 羽田哲, “発電用高効率ガスタービンの開発 -火力発電の熱効率向上-”, 日本機械学会誌, Vol.115, No.1120, pp12-13, 2012
- (22) 船津徹也ら, “コンバインドサイクル排熱回収系の最適設計法”, 日本機械学会論文集(B編), Vol.64, No.627, pp320-326, 1998
- (23) “[コンバインドサイクル発電] (改訂版) VII. 排熱回収ボイラの構造と特徴”, 火力原子力発電, Vol.72, No.11, pp897-913, 2021
- (24) 菊山雅弘, “復水器の機能と構造”, 火力原子力発電, Vol.74, No.4, pp239-244, 2023
- (25) “III. コンバインドサイクル設備 2. 1軸型コンバインド設備の運用”, 火力原子力発電, Vol.66, No.9, pp532-541, 2015
- (26) “[コンバインドサイクル発電] (改訂版) V. 蒸気タービンの構造と特徴”, 火力原子力発電, Vol.72, No.8, pp597-609, 2021
- (27) Andrew G. Howell et. al., “Condenser Tube Fouling and Failure; Cause and Mitigation”, Power Plant Chemistry, Vol.7, No.12, pp708-717, 2005
- (28) 椿崎仙市ら, “火力発電プラント水処理技術 (現状と展望)”, 三菱重工技報, Vol.50, No.3, pp43-48, 2013
- (29) 椿崎仙市, “火力発電プラントにおける水質管理(2) (水に起因するトラブルと対策)”, 火力原子力発電, Vol.72, No.11, pp865-876, 2021
- (30) A. Bursik et. al., “Condenser Tube Failure in Water-Cooled Condensers with Stainless Steel and Titanium Tube”, Power Plant Chemistry, Vol.9, No.10, pp627-631, 2007
- (31) 重中利則, “排熱回収ボイラの変遷と技術的課題”, 圧力技術, Vol.34, No.2, pp83-91, 1996
- (32) V. S. Pankov et. al., “Methods to Combat the Causes of Damage to the Steam-Forming Pipes of the Low-Pressure Circuit in CCPP Heat Recovery Steam Generators”, Power Technology and Engineering, Vol.52, No.6, pp698-702, 2019
- (33) 水野孝之ら, “炭素鋼・低合金鋼の高温純水中における腐食挙動の調査”, 防食技術, Vol.37, No.8, pp514-523, 1988
- (34) 橋本功二ら, “火力発電所ボイラー蒸気管の孔食”, 防食技術, Vol.25, pp649-655, 1976
- (35) 大塚俊明, “腐食防食の基礎と測定法(2) 水溶液腐食の電気化学測定”, Electrochemistry, Vol.83, No.3, pp193-200, 2015
- (36) 柴田俊夫, “鉄鋼材料の腐食基礎”, 色材協会誌 Vol.87, No.8, pp292-298, 2014
- (37) 柴田俊夫, “炭素鋼の水溶液腐食”, 材料と環境, Vol.63, No.4, pp109-115, 2014

- (38) 土井康太郎, “金属材料腐食と電気化学測定法の基礎”, 日本海水学会誌, Vol.74, No.4, pp212-220, 2020
- (39) 柴田俊夫, “還元性環境下における炭素鋼腐食速度測定装置の開発”, 材料と環境, Vol.60, No.8, pp374-379, 2011
- (40) 三沢俊平, “鉄鋼の湿食形態と腐食生成物”, 日本金属学会会報, Vol.24, No.3, pp201-210, 1985
- (41) “鉄鋼工学講座 11 鉄鋼腐食科学”, 朝倉書店, 1972
- (42) 原信義, “金属の腐食の基礎概念”, 真空, Vol.44, No.10, pp867-861, 2001
- (43) 藤原和俊, “海水の混入した流水中における炭素鋼の腐食挙動”, 材料と環境, Vol.70, pp431-435, 2021
- (44) 柴田俊夫, “エロージョン・コロージョンによる高温水中の炭素鋼腐食”, 日本原子力学会誌, Vol.47, No.1, pp30-34, 2005
- (45) 伊藤五郎, “鉄鋼材料の高温水中腐食”, 鉄と鋼, Vol.63, No.2, pp345-360, 1977
- (46) H. H. Uhlig et. al., “Corrosion and corrosion control”, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1985
- (47) 磯本良則ら, “高温水中における炭素鋼の腐食に関する基礎的研究”, 材料と環境, Vol.59, No.7, pp265-271, 2010
- (48) 三沢俊平, “鉄さび生成の現状と未解明点”, 防食技術, Vol.32, No.11, pp657-667, 1983
- (49) M. Pourbaix, “Atlas of Electrochemistry Equilibria in Aqueous Solution”, Pergamon Press, p309, 1966
- (50) 久松敬弘, “金属材料の腐食入門(I)”, 日本船用機関学会誌, Vol.12, No.4, pp252-257, 1977
- (51) 河合登ら, “ボイラ給水模擬酸素処理条件下における炭素鋼の腐食特性”, 材料と環境, Vol.49, No.10, pp612-618, 2000
- (52) 田鹿元昭, “火力発電プラントにおける水質管理 (1) (ボイラ水質管理の概要)”, 火力原子力発電, Vol.72, No.11, pp860-864, 2021
- (53) 赤嶺博史ら, “火力発電プラント水処理の現状と新技術 (脱ヒドラジン、JIS 改正、水質診断)”, 三菱重工技報, Vol.58, No.1, pp1-7, 2021
- (54) 日本規格協会, “ボイラ給水、ボイラ水及び蒸気の質”, JIS B 8223, 2021
- (55) 椿崎仙市, “水処理の大切さ -火力発電プラントの水質管理技術 (その3) -”, 火力原子力発電, Vol.59, No.2, pp95-101, 2008
- (56) 石田賢治ら, “アンモニア水溶液中へのアンモニア蒸気吸収過程”, 日本機械学会熱工学講演会論文集, D241, 2002
- (57) M. Rhiza, “Considerations for the Control of the Dosing of Trisodium Phosphate (Na_3PO_4) in Boiler Water”, Power Plant Chemistry, Issue 2, 2022
- (58) 木戸遙ら, “微量海水漏えいの検知および対処方法”, 火力原子力発電, Vol.71, No.9,

pp388-392, 2020

- (59) 水野孝之, “火力発電プラントにおけるサイクル科学の最近の話題”, 材料と環境, Vol.56, No.1, pp2-6, 2007
- (60) W. C. Schroeder et. al., “Solubility Equilibria of Sodium Sulfate at Temperatures from 150 to 350°C. III. Effect of Sodium Hydroxide and Sodium Phosphate”, Journal of the American Chemical Society, Vol.59, No.10, pp1783-1790, 1937
- (61) 水野孝之, “ドラム型ボイラの水質管理技術の最新の動向”, 火力原子力発電, Vol.43, No.9, pp1034-1043, 1992
- (62) P. V. Balakrishnan, The Canad. J. of Chem. Engr., Vol.55, 1977
- (63) 柴田俊夫, “炭素鋼配管の高温水中腐食機構”, 材料と環境, Vol.57, pp9-14, 2008
- (64) “発電用設備規格 配管減肉管理に関する規格 (2005年版) (増改版)”, 日本機械学会, 2005
- (65) 米田公俊ら, “流れ加速型腐食に対する研究の現状”, 日本原子力学会誌, Vol.59, No.3, pp147-151, 2017
- (66) B. Dooley et.al., “Flow-Accelerated Corrosion in Steam Generating Plants”, Power Plant Chemistry, Vol.20, No.4, pp194-244, 2018
- (67) H. Keller, “Erosions Corrosion an Nassdampfturbien”, VGB Kraftwerkstech, Vol.54, pp292-295, 1974
- (68) R. B. Dooley, “Flow-Accelerated Corrosion in Fossil and Combined Cycle/HRSG Plants”, Power Plant Chemistry, Vol.10, No.2, pp68-89, 2008
- (69) G. J. Bignold et. al., “Erosion-corrosion in nuclear steam generators”, in Proceedings of the second Meeting on Water Chemistry of Nuclear Reactors, British Nuclear Engineering Society, London, 1980
- (70) C. Cragolino, “A Review of Erosion-Corrosion of Steels in High Temperature Water”, Proc. 3rd Int. Symp. On Environmental Degradation of Material in Nuclear Power System – Water Reactor, TMS/ASM Nuclear Metallurgy Committee, pp397-406, 1987
- (71) V. H. Heitmann et. al., VGB Kraftwerkstechnik, Vol.62, No.3, 1982
- (72) 広田守ら, “AVT(O)適用による FAC の抑制と水質についての検討”, 火力原子力発電, Vol.63, No.11, pp959-966, 2012
- (73) 稲田文夫, “発電プラントにおける配管減肉管理の現状と定量的評価法開発への取り組み”, 配管技術, No.8, pp26-32, 2009
- (74) 広田守ら, “火力プラントの配管減肉における水質の影響”, 火力原子力発電大会論文集, 2007
- (75) D. H. Lister et. al., “The Mitigation of Flow-Accelerated Corrosion in the Feedwater systems of Nuclear Reactors”, Power Plant Chemistry, Vol.13, 2011
- (76) T. Satoh et. al., “Flow-Assisted Corrosion of Carbon Steel Under Neutral Water

- Conditions”, Corrosion, Vol.63, No.8, pp770-780, 2007
- (77) 阿部博志ら, “炭素鋼配管の流れ加速型腐食ならびに酸化皮膜構造に及ぼす材料・環境因子の影響評価”, 表面技術, Vol.63, No.5, pp290-295, 2012
- (78) W. Sugino et. al., Proc. Symposium on Water Chemistry and Corrosion in Nuclear Plants in ASIA 2009, 2009
- (79) 歌野原陽一, “FAC の技術知見の改定”, 日本機械学会 2014 年度年次大会, 2014
- (80) W. Sugino et. al., “Effect of Water Chemistry Improvement on Flow-Accelerated Corrosion in PWR Secondary Systems”, Power Plant Chemistry, Vol. 12, No.11, pp652-662, 2010
- (81) L. E. Sanchez-Caldera, “The Mechanism of Corrosio-Errosion in Steam Extraction Line of Power Stations”, Ph. D. Thesis, Department of Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, 1984
- (82) 椿崎仙市ら, “火力プラント水処理における脱ヒドラジンへの取り組み”, 三菱重工技報, Vol.46, No.2, pp55-59, 2009
- (83) B. R. Dooley et. al., “Flow-Accelerated Corrosion (FAC) in HRSG”, Power Plant Chemistry, Vol.12, Vol.10, pp579-588, 2010
- (84) A. Verstraeten, “A Practical Approach to an Optimum Cycle Chemistry in an HRSG System”, Power Plant Chemistry, Vol.17, No.4, pp228-235, 2015
- (85) “Flow-Accelerated Corrosion (FAC) in Fossil and Combined Cycle/HRSG Plants: First International Conference, June 29 – July 1, 2010”, Power Plant Chemistry, Vol.12, No.10, pp598-599, 2010
- (86) A. G. Howell, “Carbon Steel Corrosion in the Low-Pressure Turbine Exhaust Environment”, Power Plant Chemistry, Vol.12, No.11, pp646-651, 2010
- (87) B. Boyd et. al., “HRSG FAC”, 70th Annual International Water Conference 2009, IWC-09-29, pp375-384, 2009
- (88) B. Buecher, “Corrosion Control in HRSGs”, Power Engineering, voi.115, No.7, pp44-48, 2011
- (89) R. Kluck et. al., “Experiences Using neutralizing Amines to Control pH and Minimize FAC in a Combined-Cycle Power Plant”, Power Plant Chemistry, Vol.13, No.2, pp94-103, 2011
- (90) A. Sieben et. al., “HRSG Design and Their Effect on FAC Risk”, Power Plant Chemistry, Vol.12. No.11, pp663-675, 2010
- (91) 浦田直矢ら, “コンバインドサイクル HRSG 配管減肉モニタリング技術 (薄膜 UT) の開発と High-AVT 水処理による減肉抑制効果の検証”, 三菱重工技報, Vol.56, No.1, pp1-6, 2019
- (92) P. S. Jackson et. al., “Ten-year Retrospective Look at HRSG FAC Assessment and

- Incidence”, Power Plant Chemistry, Vol.12, No.9, pp526-531, 2010
- (93) B. Dooley et. al., “Caustic Gouging”, Power Plant Chemistry, Vol.12, No.3, pp188-192, 2010
- (94) 椿崎仙市ら, “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, pp109-114, 2015
- (95) 西山英輔, “火力発電所における腐食について”, 防食技術, Vol.31, pp472-480, 1982
- (96) 福井三郎ら, “ボイラにおけるアルカリ腐食について”, 火力原子力発電, Vol.11, No.6, pp65-70, 1960
- (97) 宮島正道, “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”, 博士学位論文, 大同大学, 2015
- (98) B. Dooley et. al., “Acid Phosphate Corrosion”, Power Plant Chemistry, Vol.12, No.6, pp368-372, 2010
- (99) I. M. Baghni et. al., “Using of congruent phosphate as equilibrium phosphate boilers water treatment”, WIT Transaction on The Built Environment, Voi.110, pp159-169, 2009
- (100) B. Dooley et. al., “Appropriate controls for phosphate boiler water treatments to avoid acid phosphate corrosion and hydrogen damage”, Power Plant Chemistry, Vol.3, No.3, pp127-134, 2001
- (101) B. Dooley et. al., “EPRI’s HRSG Tube Failure (HTF) Manual”, Power Plant Chemistry, Vol.3, No.12, 2001
- (102) 大田雅夫, “高圧ドラム形ボイラにおける管内腐食”, 日立評論, Vol.52, No.11, pp65-68, 1970
- (103) 石塚寛, “化学装置用鋼材の水素浸食について”, 安全工学, Vol.10, No.6, pp326-349, 1971
- (104) A. Brusik et. al., “Drum Boiler on All-Volatile Treatment – The pH Pitfall”, Power Plant Chemistry, Vol.6, No.11, pp683-688, 2004
- (105) B. Dooley et. al., “Hydrogen Damage”, Power Plant Chemistry, Vol.12, No.2, pp122-127, 2010
- (106) M. J. Esmacher et. al., “The Impact of Feedwater and Condensate Return Excursions on Boiler System Component Failure”, Power Plant Chemistry, Vol.12, No.2, pp68-77, 2010
- (107) Barry R. Dooley et. al., “HRSG Dependability”, Power Plant Chemistry, Vol.5, No.12, pp727-739, 2003
- (108) 中土雄太ら, “コンバインドサイクル発電プラントの水質管理に関する新しい提案”, 火力原子力発電, Vol.73, No.11, pp869-876, 2022
- (109) 椿崎仙市, “JIS B 8223:2021 「ボイラの給水, ボイラ水及び蒸気の質」の改正の概要に

- ついて”, 火力原子力発電, Vol.73, No.2, pp125-134, 2022
- (110) 平野秀朗, “JIS B 8223「ボイラの給水及びボイラ水の水質」の改正の概要について”, 火力原子力発電, No.67, No.3, pp196-202, 2016
- (111) 椿崎仙市, “HRSGの信頼性向上に向けた新水処理技術”, 火力原子力発電, Vol.68, No.8, pp467-474, 2017
- (112) 椿崎仙市ら, “改正 JIS B 8223 対応, HRSG 腐食トラブル対策としての新水処理技術 (High-AVT(LO))”, 三菱重工技報, Vol.54, No.3, pp80-85, 2017
- (113) 木戸遙ら, “HRSG 腐食トラブル対策 (FAC, りん酸塩腐食), 環境対策 (脱ヒドラジン) としての High-AVT(LO)水処理運用実績”, 三菱重工技報, Vol.56, No.3, 2019
- (114) 河村浩孝, “我が国の火力プラントにおける参加型揮発性物質処理 (AVT(LO), AVT(O)) 運用と産業用ボイラーへの展開”, ボイラ研究, Vol.422, pp30-35, 2020
- (115) 鈴木孝ら, “コンバインドサイクルプラントへの AVT(O)の適用性評価”, 火力原子力発電, Vol.60, No.11, pp1124-1130, 2009
- (116) Takashi Suzuki et. al, “The Application of High-AVT(O) in Gas Turbine Combined Cycle Plants”, Power Plant Chemistry, Vol.14, No.5, pp288-297, 2012
- (117) 浅田智之ら, “コンバインドサイクルプラントにおける高 pH-AVT(O)の導入実績”, 平成 21 年度火力原子力発電大会論文集, 2010
- (118) 平野正義ら, “保管中水質におけるボイラ機器材料の電位測定による耐食性の評価”, 材料と環境, Vol.54, pp55-60, 2005
- (119) Haruka Kido et. al, “Alternatives to Hydrazine in Water Treatment at Thermal Power Plants”, Power Plant Chemistry, Vol. 13, No.10, pp623-627, 2011
- (120) 椿崎仙市, “プラント水処理における脱ヒドラジンの現状と新水処理方法”, 平成 20 年度火力原子力発電論文集, pp28-35, 2009

第2章 排熱回収ボイラにおけるアンモニアの気液分配計算手法の開発

2.1 緒言

pH 調整による配管や機器の防食の観点から、火力発電プラントの水・蒸気サイクルの給水にはアンモニアが注入されている⁽¹⁾。ドラム型ボイラに給水が持ち込まれた場合、ドラム内には液相と気相があることから、給水中のアンモニアの一部は気相へ移行し、ボイラ水のアンモニア濃度は給水よりも低下することになる。2015年にJIS B 8223が改訂されるまでは、給水にはAVT(R)が適用されており、給水pHの上限値は9.7となっていた⁽²⁾。その場合、アンモニアだけではボイラ水のpHが十分維持できないが、りん酸塩処理を適用し、りん酸ナトリウムの注入量によってボイラ水のpHを調整することが可能であった。一方で、High-AVT(LO)においては、従来よりも給水のアンモニア濃度を高くし、pHを上げることで、ボイラ水にりん酸ナトリウムを注入しなくてもボイラ水のpHを高く維持し、りん酸ナトリウムを注入しない運用が可能となっている⁽³⁾⁻⁽⁷⁾。

High-AVT(LO)においてボイラ水のpHを管理値以上に維持するためには、それを達成できるように給水のアンモニア濃度を設定する必要がある。そのためにはドラムにおけるアンモニアの気液分配挙動を把握する必要がある。実機プラントの低圧ドラム、中圧ドラム、高圧ドラムにおいてアンモニア気液分配係数 κ を計測した結果を図2.1-1に示す。図2.1-1にはJIS B 8223(2021)⁽¹⁾に記載されているアンモニアの気液分配係数を併記しているが、実機プラントにおける実測値との間には差異がみられる。これは、JIS B 8223(2021)の記載値は平衡状態における値であるのに対し、実機プラントにおいては、ボイラに供給された給水が平衡に到達する前に蒸気としてボイラを通過していることによるものと推察される。そこで、本章では、High-AVT(LO)における適切な給水アンモニア濃度の算出方法の確立を目的とし、気液間の物質移動を表す二重境膜説を用いた動的モデルにより、ドラムにおけるアンモニアの気液分配挙動を推算する手法について検討した。

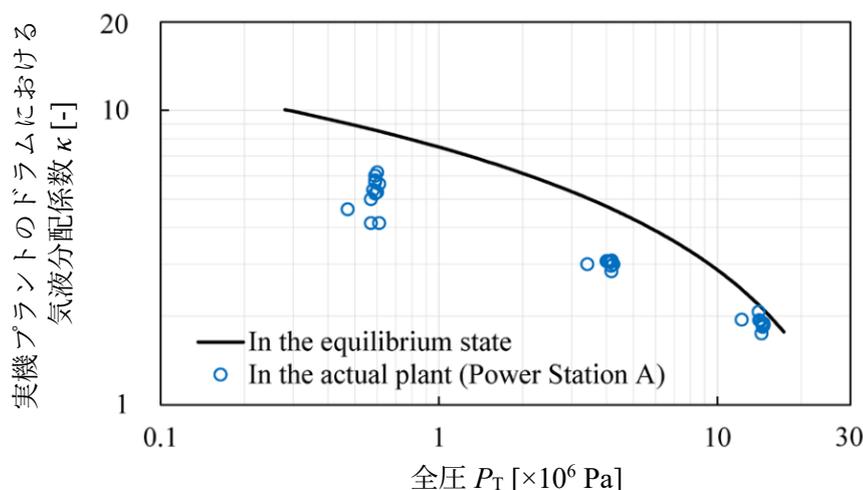


図 2.1-1 実機プラントのドラムにおけるアンモニアの気液分配係数⁽¹⁾

2.2 排熱回収ボイラにおけるアンモニアの気液分配モデル

2.2.1 平衡状態におけるアンモニアの気液分配係数

平衡状態におけるアンモニアの気液分配係数 (Distribution Coefficient) K_d [-]は、液相のアンモニア濃度に対する気相のアンモニア濃度の比として式(2.1)で表される。

$$K_d = \frac{C_G^*}{C_L^*} \quad (2.1)$$

ここで、 C_G^* は平衡状態における気相のアンモニア濃度[kg-NH₃/kg-H₂O]、 C_L^* は平衡状態における液相の非解離のアンモニア濃度[kg-NH₃/kg-H₂O]である。液相において、アンモニアの一部は解離してアンモニウムイオンとなっており、非解離のアンモニアとアンモニウムイオンを合わせた液相の全アンモニア濃度を C_L^* [kg-NH₃/kg-H₂O]すると、 C_L^* と C_G^* からみかけの気液分配係数 (Relative Volatility) V_R [-]は式(2.2)で表される。

$$V_R = \frac{C_G^*}{C_L^*} \quad (2.2)$$

また、液相における全アンモニア濃度に対するアンモニウムイオンの比率を解離度 α [-]とすると、式(2.1)、式(2.2)より、 V_R と K_d の関係は式(2.3)で表される。

$$V_R = (1 - \alpha)K_d \quad (2.3)$$

アンモニアの気液分配がヘンリー則に従うとすると、気相におけるアンモニアの分圧 P_G^* [Pa]はヘンリー定数 H [Pa]を用いて式(2.4)のように表される。

$$P_G^* = \left(\frac{M_{H_2O}}{M_{NH_3}} \right) H C_L^* \quad (2.4)$$

なお、 M_{H_2O} は水の分子量[g/mol]、 M_{NH_3} はアンモニアの分子量[g/mol]である。気相を理想気体と仮定すると、式(2.4)は式(2.5)のように表される。また、式(2.1)、式(2.4)、式(2.5)より、 H と K_d の関係を表す式(2.6)が得られる。

$$P_G^* = \left(\frac{M_{H_2O}}{M_{NH_3}} \right) C_G^* P_T \quad (2.5)$$

$$H = K_d P_T \quad (2.6)$$

なお、 P_T は気相の全圧[Pa]である。

平衡状態におけるアンモニアの気液分配係数 K_d およびヘンリー定数 H の文献報告についてまとめたものを表 2.2.1-1 および図 2.2.1-1 に示す。図 2.2.1-1 では、文献報告の H を式(2.6)を用いて K_d に換算して表示している。図 2.2.1-1 では、気液分配係数を全圧の関数として記載しているが、いずれの報告値もよく一致している。なお、前述の JIS B 8223(2021)の記載値は、図 2.2.1-1 に含まれる Pocock らの報告値を引用している。本章における検討では、実機プラントのボイラの運転圧力範囲（0.3～016 MPa 程度）を包括しており、また、任意の圧力における値が得られる推算式となっている Polonsky らの報告値を使用することとした。Polonsky らが報告している K_d の推算式⁽⁸⁾を式(2.7)に示す。

$$K_d = 1.34 \left(\frac{\rho_L}{\rho_G} \right)^{0.33} \quad (2.7)$$

なお、 ρ_L は液相の密度[kg/m³]、 ρ_G は気相の密度[kg/m³]である。

表 2.2.1-1 アンモニアの気液分配係数およびヘンリー定数の文献報告の調査結果⁽⁸⁾⁻⁽¹³⁾

文献	報告内容	データ種類	適用範囲	
			温度[°C]	圧力[MPa]
Polonsky ら ⁽⁸⁾	K_d	推算式	0-350	0.00061-16.5
Edwards ら ⁽⁹⁾	H	推算式	0-150	0.00061-0.48
Pocock ら ⁽¹⁰⁾	気液分配係数*	実測値	132-355	0.28-17.3
Jones ⁽¹¹⁾	K_d	実測値	147-326	0.44-12.2
Smolen ら ⁽¹²⁾	H	実測値	0-140	0.0023-0.36
Panagiotopoulos ら ⁽¹³⁾	H	実測値	0-140	0.0023-0.36

※ K_d 、 V_R のいずれであるかの記載なし

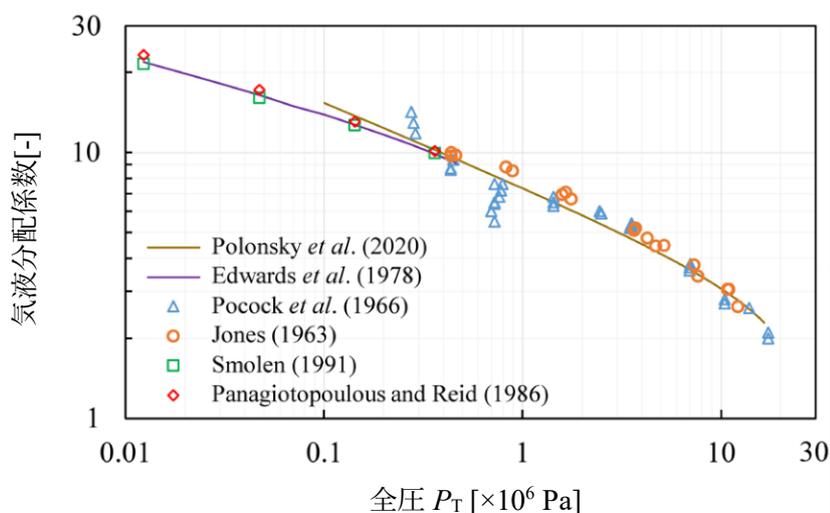


図 2.2.1-1 平衡状態におけるアンモニアの気液分配係数⁽⁸⁾⁻⁽¹³⁾

平衡状態における気液分配係数 K_d は、式(2.1)のとおり、気相のアンモニア濃度 C_G と液相の非解離のアンモニア濃度 C_L^0 とで表される。一方で、実測で得られるのは液相の全アンモニア濃度 C_L であることから、気液分配挙動を正確に把握するためには C_L^0 と C_L の関係を示す解離度 α を求める必要がある。Jones の報告によると、アンモニアの解離度 α は、水の解離定数 K_w [-]、アンモニアの解離定数 K_b [-] と C_L の関数として式(2.8)のように表される⁽¹¹⁾。

$$K_b C_L \alpha^3 + (K_b^2 - K_w - K_b C_L) \alpha^2 - 2K_b^2 \alpha + K_b^2 = 0 \quad (2.8)$$

式(2.8)を用いれば α を算出することが可能であるが、収束計算などの複雑な過程が必要となることから、簡便に α を求められるように、 α の計算結果から近似式を作成することとした。 K_w 、 K_b は温度の関数であることから⁽¹⁴⁾、式(2.8)を用いて計算した α を温度の関数として整理したものを図 2.2.1-2 に示す。図 2.2.1-2 に示す曲線の近似式について検討した結果、良い一致のみられる形として式(2.9)を選定した。

$$\alpha = A \ln(T) + B \quad (2.9)$$

図 2.2.1-2 に示すそれぞれの C_L 条件について式(2.9)の近似式を作成し、得られた A 、 B と C_L の関係について整理したものを図 2.2.1-3 に示す。これにより、 A 、 B と C_L の関係式として式(2.10)、式(2.11)が得られ、これらを式(2.9)に代入することで α と C_L の関係式である式(2.12)が導かれる。

$$A = -1.008 \times 10^{-3} C_L^{-4.129 \times 10^{-1}} \quad (2.10)$$

$$B = 5.870 \times 10^{-3} C_L^{-4.138 \times 10^{-1}} \quad (2.11)$$

$$\alpha = -1.008 \times 10^{-3} C_L^{-4.129 \times 10^{-1}} \ln(T) + 5.870 \times 10^{-3} C_L^{-4.138 \times 10^{-1}} \quad (2.12)$$

$$(100 \leq T \leq 325, 1 \leq C_L \times 10^6 \leq 20)$$

式(2.8)と式(2.12)で計算した α の比較を図 2.2.1-4 に示すが、両者の結果はよく一致しており、式(2.12)を用いることで C_L から精度よく α を算出できるものと判断する。

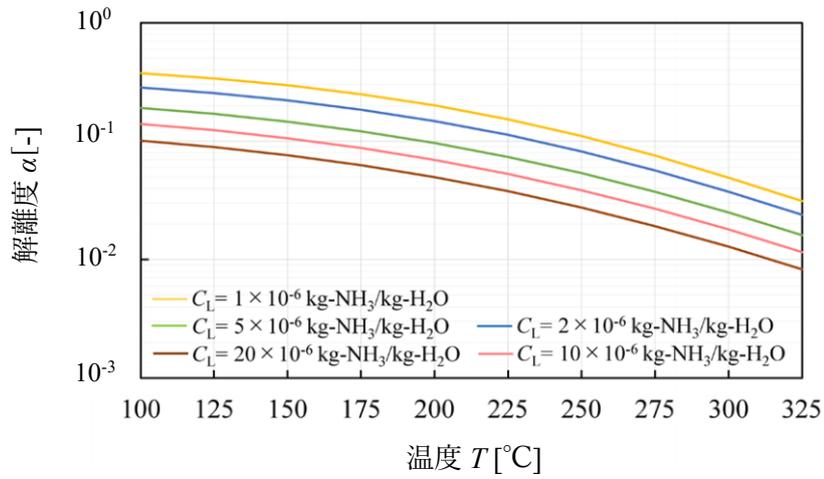


図 2.2.1-2 アンモニアの解離定数と温度の関係

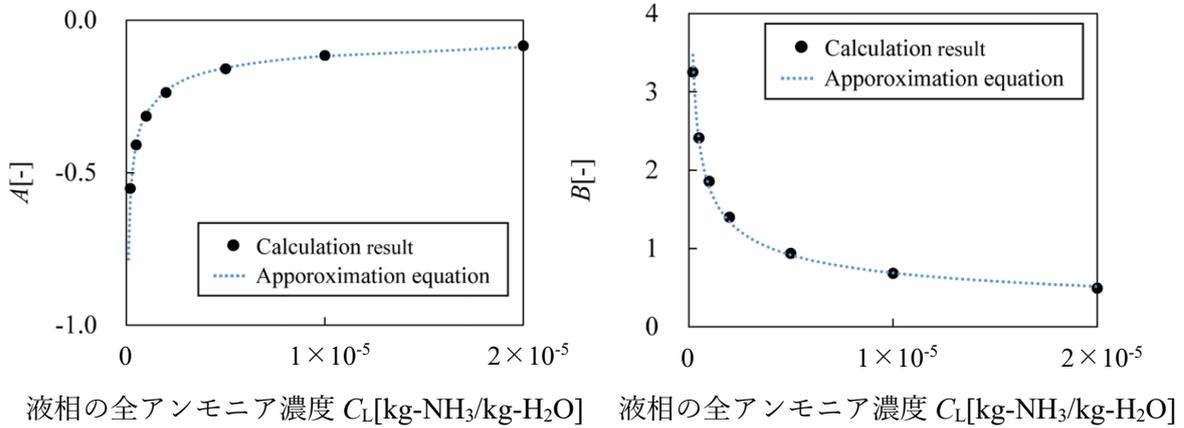


図 2.2.1-3 C_L と式(2.9)の係数 A, B の関係 (左: A 、右: B)

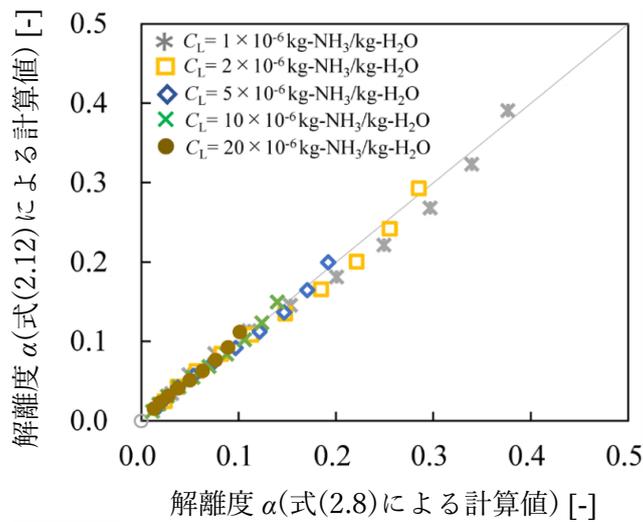


図 2.2.1-4 式(2.8)と式(2.12)の計算結果の比較

2.2.2 アンモニアの液相から気相への移動メカニズム

コンバインドサイクル発電プラントの排熱回収ボイラでは、ドラムに供給された給水がボイラ水となり、ダウンカマーを通じて蒸発器に送られた後、ガスタービンの排ガスによって加熱されながら蒸発器を通過する。その際に、ボイラ水の一部はアンモニアとともに蒸気となる。このとき、アンモニアが気相に移動する経路には2つの可能性があり、その概要図を図2.2.2-1に示す。1つ目の経路は、液相のアンモニアが単独で蒸発し、新たにアンモニアのみの気相を生成するものである(図2.2.2-1 Case 1)。2つ目の経路は、はじめに水が蒸発して気相を生成し、その気相に液相からアンモニアが移動するものである(図2.2.2-2 Case 2)。ボイラ水は、揮発性成分として水とアンモニアを含んでいる。ここで、Case 1のようにアンモニアが蒸発して単独で気相を生成するためには、アンモニアの分圧 P_G^* [Pa]と水の分圧 P_w^* [Pa]は式(2.13)の関係を満たしている必要がある。

$$P_G^* > P_w^* \quad (2.13)$$

アンモニアの気相への移動がヘンリー則に従うとすると、式(2.4)、式(2.6)より、給水やボイラ水のアンモニア濃度とアンモニアの分圧の関係は式(2.14)で表される。

$$P_G^* = \left(\frac{M_{H_2O}}{M_{NH_3}} \right) K_d P_T C_L^{NH_3} \quad (2.14)$$

式(2.14)を用いて、ドラムの運転温度である130~350°Cにおけるアンモニアの蒸気圧を計算した結果を図2.2.2-2に示す。図2.2.2-2では、液相の全アンモニア濃度を、High-AVT(LO)の給水の代表条件(pH=10)に相当する 12×10^{-6} kg-NH₃/kg-H₂Oとして計算を行った。図2.2.2-2より、ドラムにおけるアンモニアの分圧は水に比べて大幅に小さいことがわかる。よって、式(2.13)の条件は成立しないことから、Case 1は起こり得ず、Case 2のとおり、液相のアンモニアは水により生成された気相へと移動することで気化しているものと推察される。

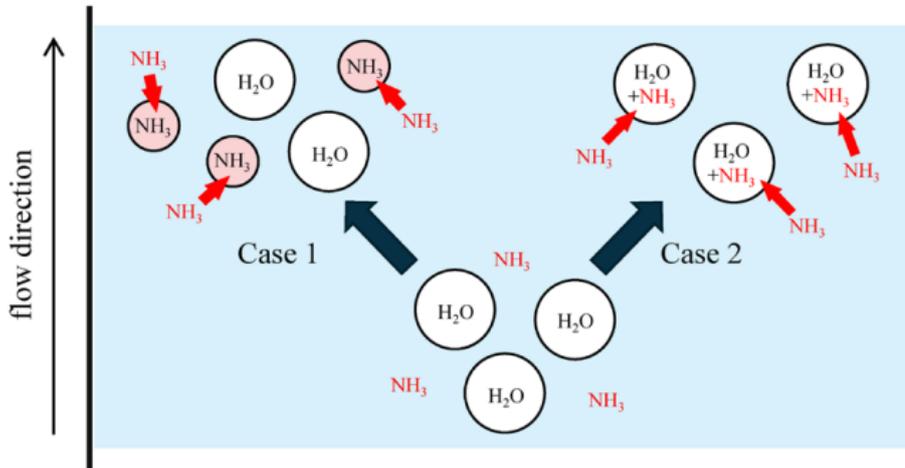


図 2.2.2-1 アンモニアの気相への移動メカニズム

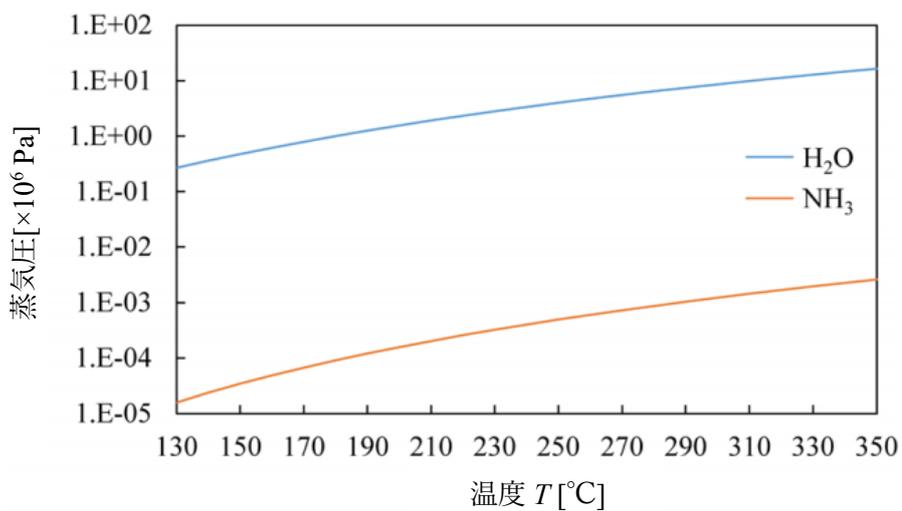


図 2.2.2-2 ドラムにおける水とアンモニアの蒸気圧
(全アンモニア濃度： 12×10^{-6} kg-NH₃/kg-H₂O)

2.2.3 アンモニアの液相から気相への移動速度

物質が気液間を移動する際、その物質は必ず気液の界面を通過する。Lewis と Whitman は、気液界面の気相側、液相側の両側には、物質が拡散のみで移動するごく薄い境膜があり、気液間の物質移動速度はこの境膜内の移動が律速になるという二重境膜説を唱えた⁽¹⁵⁾。二重境膜説では、気液界面では瞬間的に平衡が成立していると仮定されている。気液界面における濃度分布の概要図を図 2.2.3-1 に示す。

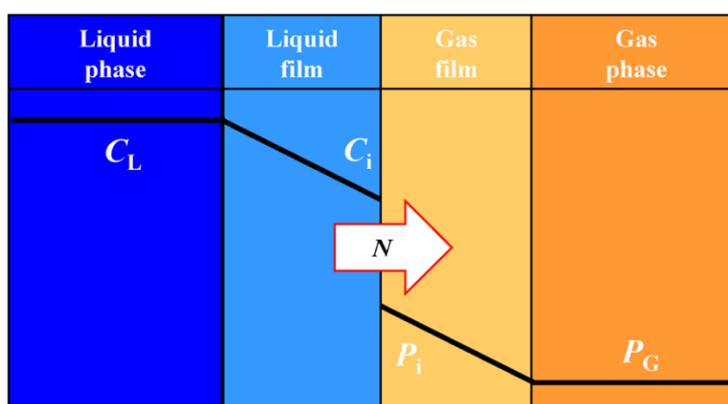


図 2.2.3-1 気液界面における濃度分布の概要図

液相のバルクから境膜への溶質の移動は、バルクと境膜の濃度差 ($C_L - C_i$) が駆動力となる。同様に、気相においても、境膜からバルクへの揮発性物質の移動は、境膜とバルクの分圧差 ($P_i - P_G$) が駆動力となる。これら移動について、液相側の移動量を N_L [kg/s]、気相側の移動量を N_G [kg/s] とすると、 N_L 、 N_G はそれぞれ式(2.15)、式(2.16)で表される。

$$N_L = k_L a (C_L - C_i) W_L \quad (2.15)$$

$$N_G = k_G a (P_i - P_G) W_G \quad (2.16)$$

なお、 $k_L a$ は液相の物質移動容量係数 [s^{-1}]、 C_L は液相のバルクの全アンモニア濃度 [$kg-NH_3/kg-H_2O$]、 C_i は液相の境膜の全アンモニア濃度 [$kg-NH_3/kg-H_2O$]、 W_L は液相の保有量 [kg]、 $k_G a$ は気相の物質移動容量係数 [$s^{-1} Pa^{-1}$]、 P_i は気相の境膜のアンモニアの分圧 [Pa]、 P_G は気相のバルクのアンモニアの分圧 [Pa]、 W_G は気相の保有量 [kg] である。ここで、みかけの液相の物質移動容量係数 $k_L a'$ [$kg s^{-1}$]、みかけの気相の物質移動容量係数 $k_G a'$ [$kg s^{-1} Pa^{-1}$] を式(2.17)、式(2.18)で定義する。

$$k_L a' = W_L k_L a \quad (2.17)$$

$$k_G a' = W_G k_G a \quad (2.18)$$

式(2.17)を式(2.15)、式(2.18)を式(2.16)に代入することで、それぞれ式(2.19)、式(2.20)が得られる。

$$N_L = k_L a' (C_L - C_i) \quad (2.19)$$

$$N_G = k_G a' (P_1 - P_G) \quad (2.20)$$

また、気液界面は平衡状態となっているため、式(2.21)が成立する。

$$P_i = \left(\frac{M_{H_2O}}{M_{NH_3}} \right) H' C_i \quad (2.21)$$

ここで、みかけのヘンリー定数 H' [Pa] を式(2.22)で定義する。

$$H' = V_R P_T \quad (2.22)$$

ボイラにおける蒸気発生が定常状態となっているとき、液相から気相への物質移動量 N [kg/s] は N_L 、 N_G と等しくなり、式(2.23)が成り立つ。

$$N = N_L = N_G \quad (2.23)$$

式(2.19)、式(2.23)から式(2.24)、式(2.20)、式(2.21)、式(2.23)から式(2.25)がそれぞれ得られる。

$$\frac{N}{k_L a'} = C_L - C_i \quad (2.24)$$

$$\frac{N}{k_G a'} = \left(\frac{M_{H_2O}}{M_{NH_3}} \right) H' C_i - P_G \quad (2.25)$$

液相の総括物質移動容量係数 $K_L a$ [kg/s] を式(2.26)で定義すると、式(2.24)、式(2.25)、式(2.26)から式(2.27)が得られる。

$$\frac{N}{K_L a} = \frac{1}{k_L a'} + \frac{1}{\left(\frac{M_{H_2O}}{M_{NH_3}} \right) H' k_G a'} \quad (2.26)$$

$$N = K_L a \left(C_L - \frac{P_G}{\left(\frac{M_{H_2O}}{M_{NH_3}} \right) H'} \right) \quad (2.27)$$

実機プラントにおいて、気相のアンモニア濃度は、サンプリングされた蒸気的全凝縮水の濃度を分析することで確認できる。そこで、全凝縮した蒸気のアンモニア濃度 C_G [kg-NH₃/kg-H₂O] を気相のアンモニア濃度を表す値として導入する。さらに、気相の分圧と平衡となる液相の全アンモニア濃度を C_{eq} [kg-NH₃/kg-H₂O] とおく。 C_G 、 C_{eq} を加えた気液界面の濃度分布の概要図を図 2.2.3-2 に示す。

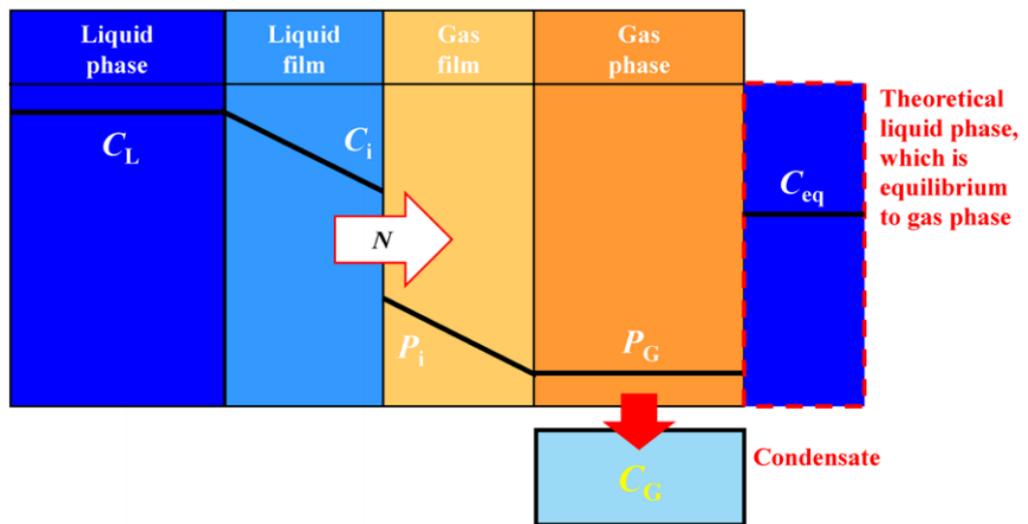


図 2.2.3-2 C_G 、 C_{eq} を加えた気液界面の濃度分布の概要図

C_{eq} と P_G の関係は式(2.28)に示すとおり。

$$P_G = \left(\frac{M_{H_2O}}{M_{NH_3}} \right) H' C_{eq} \quad (2.28)$$

式(2.28)に式(2.27)を代入することで、総括物質移動容量係数 $K_L a$ と C_L 、 C_{eq} より、液相から気相への物質移動量 N を求める式(2.29)が得られる。

$$N = K_L a (C_L - C_{eq}) \quad (2.29)$$

2.2.4 アンモニアの気液分配係数および給水アンモニア濃度の推算式

ドラム周りの給水、蒸気の流れを図 2.2.4-1 に示す。ドラム周りの物質収支から、式(2.30)、式(2.31)が得られる。

$$Q_1 = Q_L + Q_G \quad (2.30)$$

$$C_1 Q_1 = C_L Q_L + C_G Q_G \quad (2.31)$$

なお、 Q_1 、 C_1 はドラムへ供給される給水の流量[kg/s]、全アンモニア濃度[kg-NH₃/kg-H₂O]、 Q_L 、 C_L はドラムから排出されるドラム水の流量[kg/s]、全アンモニア濃度[kg-NH₃/kg-H₂O]、 Q_G 、 C_G はドラムから排出される蒸気の流量[kg] アンモニア濃度[kg-NH₃/kg-H₂O]である。ここで、 C_L はドラム内の液相の濃度と同一である。

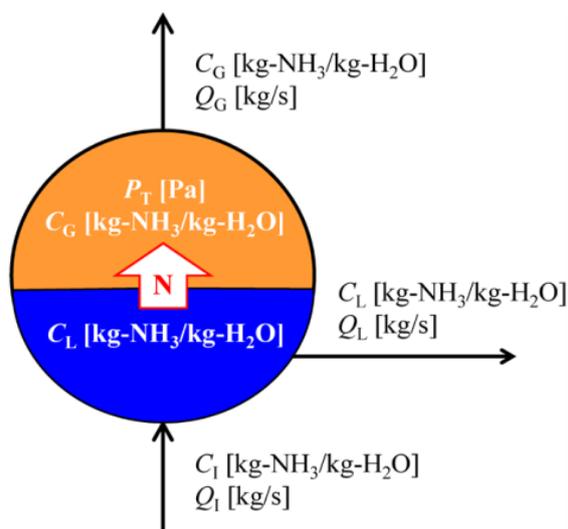


図 2.2.4-1 ドラム周りの給水、蒸気の流れ

このとき、液相から気相へのアンモニアの移動量 N は、式(2.32)で表される。

$$N = C_G Q_G \quad (2.32)$$

なお、 Q_G は蒸気流量[kg/s]である。また、平衡状態におけるみかけの気液分配係数 V_R 、および、実機プラントのドラムにおける気液分配係数 κ [-]はそれぞれ式(2.33)、式(2.34)で表される。

$$V_R = \frac{C_G}{C_{eq}} \quad (2.33)$$

$$\kappa = \frac{C_G}{C_L} \quad (2.34)$$

式(2.29)に式(2.32)、式(2.33)を代入することで、式(2.35)が得られる。

$$K_L a = \frac{C_G Q_G}{\left(C_L - \frac{C_G}{V_R}\right)} \quad (2.35)$$

さらに、式(2.34)、式(2.35)から、総括物質移動容量係数 $K_L a$ 、ドラムにおける気液分配係数 κ 、平衡状態におけるみかけの気液分配係数 V_R の関係を示す式(2.36)が得られる。

$$\kappa = \left(\frac{1}{1 + \frac{V_R Q_G}{K_L a}} \right) V_R \quad (2.36)$$

式(2.36)より、総括物質移動容量係数 $K_L a$ が大きくなるほど、ドラムにおける気液分配係数 κ は平衡状態におけるみかけの気液分配係数 V_R に近づくことがわかる。式(2.30)、式(2.34)、式(2.36)を式(2.31)に代入することで式(2.37)が得られる。

$$C_I = \left(\left(1 - \frac{Q_G}{Q_I}\right) + \frac{Q_G}{Q_I} \left(\frac{1}{1 + \frac{V_R Q_G}{K_L a}} \right) V_R \right) C_L \quad (2.37)$$

式(2.37)は、総括物質移動容量係数 $K_L a$ 、平衡状態におけるみかけの気液分配係数 V_R により、ドラム水の全アンモニア濃度 C_L と給水の全アンモニア濃度 C_I の関係を示しており、これを用いることで C_L を所定値とするために必要な C_I を算出することができる。

2.3 試験方法

実機のコンバインドサイクル発電プラントのドラムにおける気液分配係数を確認するため、実機プラントのドラム水および蒸気のアンモニア濃度の計測を行った。定常状態におけるアンモニア濃度を確認するために、アンモニア濃度の測定は、発電機出力が一定となつてからある程度の時間が経過し、安定した状態となつているときに採取したサンプルについて行った。

ボイラ水の pH 調整剤がアンモニアのみである場合、ボイラ水の pH はドラムにおける気液分配係数に依存することになる。図 2.1-1 に示すように、アンモニアの気液分配係数は、圧力が低くなるほど大きくなる。よって、ボイラの 3 つの圧力系統のうち、低圧ドラム (0.3~0.8MPa 程度) における気液分配係数が最も大きくなり、3 つの系統に同じ給水が供給される場合は低圧のボイラ水の pH が最も低くなる。ボイラ水の pH は、ボイラの腐食防止のために規定以上に維持する必要があることから、給水のアンモニア濃度はボイラ水のアンモニア濃度が最も低くなる低圧系統に合わせて設定する必要がある。そこで、ボイラ水および蒸気のサンプルの採取は低圧系統について行った。

ボイラ水、および、蒸気のサンプルの採取は、発電所に元から設置されているサンプリング装置を用いて行った。ドラム内部の構造の代表例を図 2.3-1 に示す。ボイラ水の一部は、ドラム内に設置されたサンプリング口から連続的に引き抜かれている。引き抜かれたボイラ水はサンプリングラインを通じてサンプリング装置に送られ、冷却水との熱交換による冷却、および減圧器による減圧を行った後、採取される。ドラム内のサンプリング口は、ドラムに流入する給水が混入しないような位置や構造にて設置されている。例えば、サンプリング口と給水供給口は向かい合わせず、反対方向を向くように設置されている。蒸気については、主系統の蒸気配管内に設置されたサンプリング口からサンプリングラインを通じて連続的に蒸気を引き抜き、ドラム水と同様に冷却および減圧して全凝縮した凝縮水サンプルを採取し、その濃度の計測を行った。

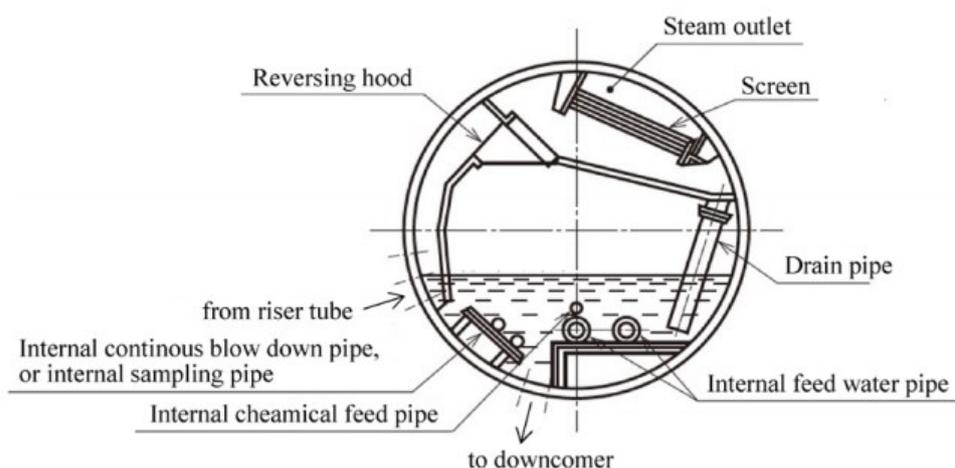


図 2.3-1 ドラム内部の構造⁽¹⁶⁾

アンモニアの濃度の測定は、インドフェノール青吸光光度法⁽¹⁶⁾、または、電気伝導率の計測により行った。アンモニア濃度と電気伝導率の関係を図 2.3-2 に示す。水質管理が適切に行われている場合、水・蒸気サイクルの系統水に含まれる成分は pH 調整剤として注入されているアンモニアのみとみなすことができる。このことから、一部のサンプルについては、ドラム水、蒸気（凝縮水）の電気伝導率を計測し、図 2.3-2 からアンモニア濃度を求めた。水・蒸気サイクルの水質管理が適切で、不純物が極低濃度に維持されていることは、アニオン性の不純物の指標である酸電気伝導率を計測することにより確認した。

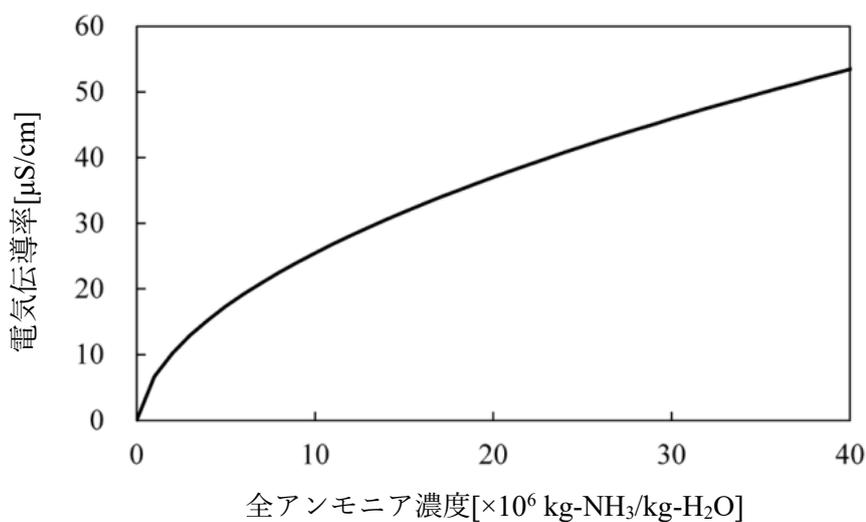


図 2.3-2 アンモニア濃度と電気伝導率の関係⁽¹⁾

2.4 結果および考察

2.4.1 排熱回収ボイラにおけるアンモニアの気液分配係数の測定結果

実機プラントにて測定した低圧系統のボイラ水、蒸気のアンモニア濃度から気液分配係数 κ を計算した結果を図 2.4.1-1 に示す。図 2.4.1-1 には、ドラムの運転圧力に平衡なみかけの気液分配係数 V_R と比較する形で実機プラントの気液分配係数を記載しているが、実機プラントの気液分配係数は平衡状態における値よりも 20~60%程度低くなっていることが確認された。これは、ボイラに供給された給水が、平衡状態に到達する前に蒸気として排出されていることによると推察される。

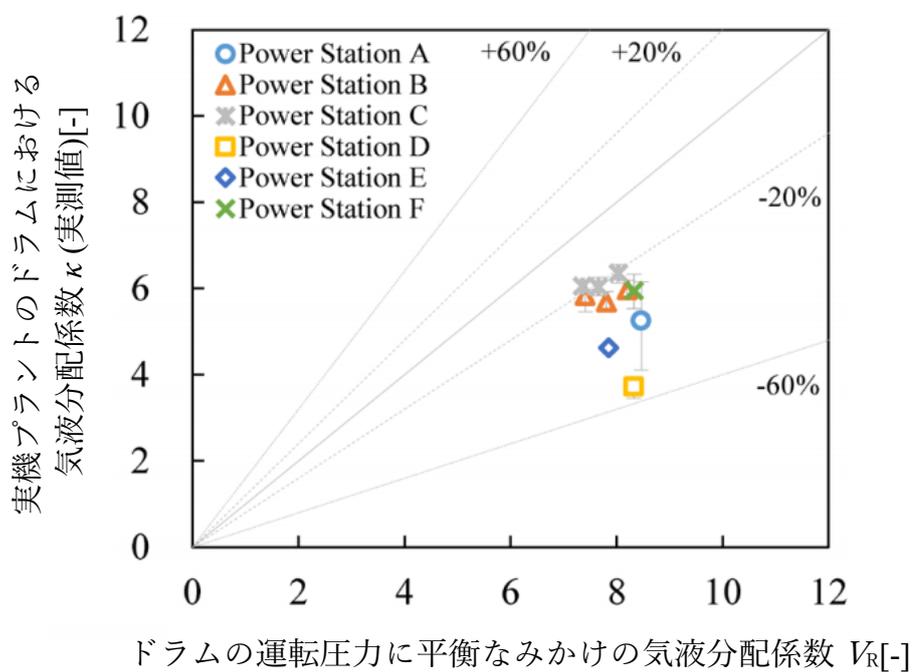


図 2.4.1-1 実機プラントのドラムにおける気液分配係数

2.4.2 排熱回収ボイラにおけるアンモニアの総括物質移動容量係数の計算結果

実機プラントにおける測定結果から、式(2.35)を用いて総括物質移動容量係数 $K_L a$ を算出した結果を図 2.4.2-1 に示す。ここで、 C_G 、 C_L 、 Q_G には実機プラントの計測結果を使用し、 V_R には式(2.3)、式(2.7)、式(2.12)から算出した値を使用した。 $K_L a$ は運転圧力が大きくなるにつれて増大する傾向となっており、両対数グラフにおいて両者には線形の関係がみられている。図 2.4.2-1 のプロットから最小二乗法で得た近似線より式(2.38)を得た。

$$K_L a = 1.001 \times 10^3 P_T^{2.653} \quad (2.38)$$

(0.40MPa \leq $P_T \leq$ 0.76MPa)

式(2.38)からある圧力における $K_L a$ を求めることで、式(2.37)を用いて、ドラム水を所定のアンモニア濃度にするための給水のアンモニア濃度を算出することができる。

式(2.26)に示すように、 $K_L a$ は $k_L a'$ および $k_G a'$ より求められる。しかしながら、通常、気泡流における気相側の物質移動抵抗は無視できる程度であることから、 $K_L a$ は $k_L a'$ に支配される⁽¹⁷⁾。したがってボイラの蒸発管における $K_L a$ も $k_L a'$ に大きく影響を受けているものと推察される。疋田ら⁽¹⁸⁾は、気泡流において、線流速が大きくなるほど $K_L a$ が増大すると報告している。ボイラの蒸発器においては、運転圧力が高くなるほど生成する蒸気量やボイド率は増大する。ボイド率が大きくなると、体積流量が増大するため、線流速が高くなる。また、ボイラ率が大きくなることで、気液界面積が大きくなり、気液間の物質移動が促進されると考えられる。その結果として、運転圧力の増大とともに $K_L a$ も増大しているものと推察される。

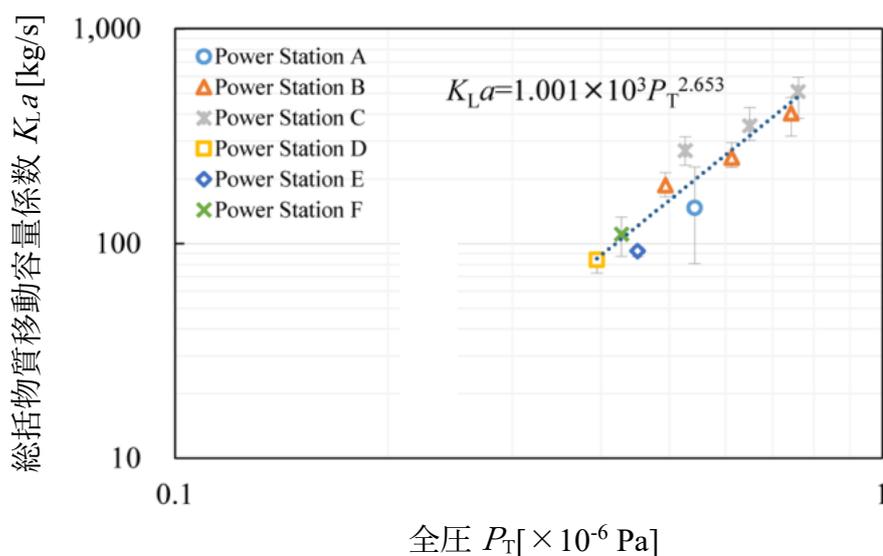


図 2.4.2-1 実機プラントの低圧系統のボイラにおける総括物質移動容量係数

2.4.3 総括物質移動容量係数にもとづく気液分配係数の計算結果

式(2.36)を用いて実機プラントのドラムにおける気液分配係数 κ を推算した結果と実測値との比較を図2.4.3-1に示す。前述のとおり、平衡状態における値として気液分配係数を求める場合は 20~60%の差異がみられていた。一方で、式(2.36)を用いて気液分配係数を推算した場合には、実測値との差異は 0.1~17%に減少している。このことから、今回立案した二重境膜説に基づく動的モデルを用いることで、排熱回収ボイラの低圧系統におけるアンモニアの気液分配挙動を精度よく推算可能となることを確認した。

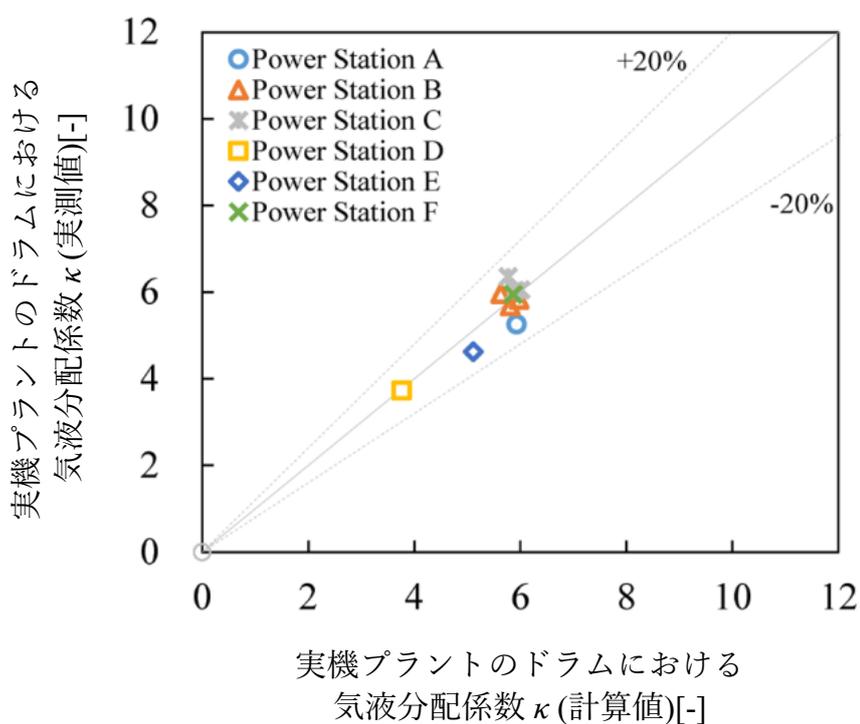


図 2.4.3-1 実機プラントのドラムにおける気液分配係数の計算結果と実測値の比較

2.4.4 気液分配係数にもとづく給水アンモニア濃度の算出結果

給水のアンモニア濃度の計算フローを図2.4.4-1に示す。また、実機プラントにおける給水のアンモニア濃度の実測値と、その他の運転条件から式(2.37)を用いて計算した結果の比較を図2.4.4-2に示す。式(2.37)を用いて算出した給水のアンモニア濃度は、プラントAを除いては、実測値との差異が±3.5%以内に収まっている。このことから、式(2.37)の推算精度は良好であり、本式を用いることでドラム水のアンモニア濃度を所定値以上にするために必要な給水アンモニア濃度を精度よく算出可能であると判断する。

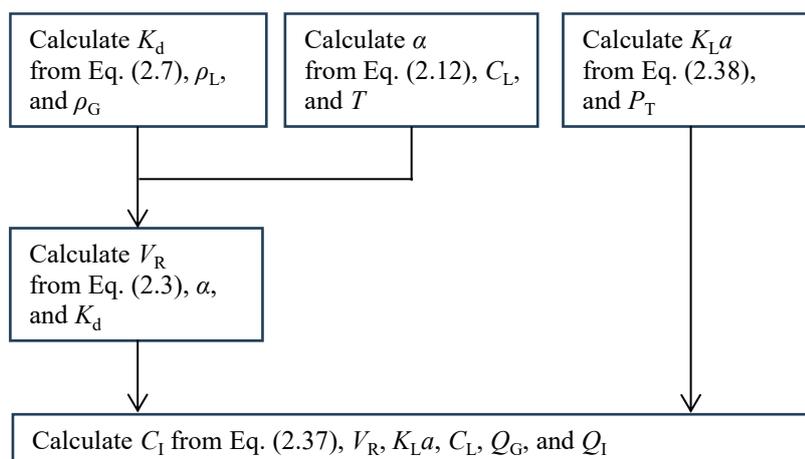


図 2.4.4-1 給水のアンモニア濃度の計算フロー

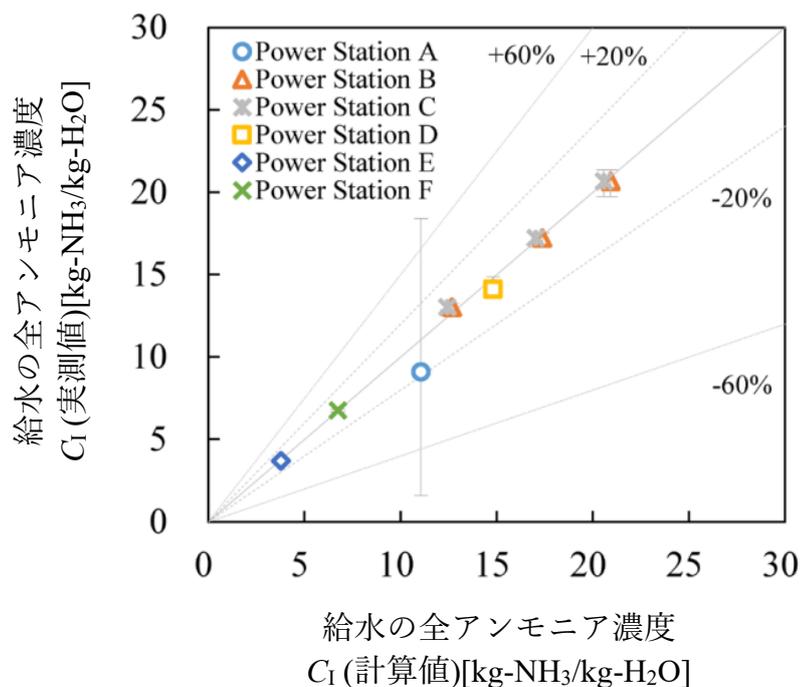


図 2.4.4-2 給水のアンモニア濃度の計算結果と実測値の比較

2.5 本章のまとめ

コンバインドサイクル発電プラントのドラムにおけるアンモニアの気液分配係数を推算するため、低圧ドラム条件における液相から気相へのアンモニアの物質移動について、二重境膜説に基づく動的モデルを検討した。その結果、液相から気相へのアンモニアの総括物質移動容量係数は、ドラムの運転圧力の関数となり、運転圧力の増大に伴って総括物質移動容量係数が大きくなることを明らかにした。また、ドラムにおけるアンモニアの気液分配係数を計算した結果、従来は計算値と実測値に 20～60 %の誤差があったのに対し、本研究に立案したモデルを用いた場合は誤差が 0.1～17%まで低減され、低圧ドラムにおけるアンモニアの気液分配挙動を精度よく推算可能となったことを確認した。さらに、これにより、ボイラ水のアンモニア濃度をボイラの腐食を低減するために必要な給水のアンモニア濃度を算出することが可能となり、今後のコンバインドサイクル発電プラントの水質管理および設備設計に有益な手法が構築されたものと判断する。

【記号】

C	: 全アンモニア濃度	[kg-NH ₃ /kg-H ₂ O]
C^n	: 非解離のアンモニア濃度	[kg-NH ₃ /kg-H ₂ O]
H	: ヘンリー定数	[Pa]
H'	: みかけのヘンリー定数	[Pa]
K_b	: アンモニアの解離定数	[-]
K_d	: 気液分配係数 (Distribution Coefficient)	[-]
k_{Ga}	: 気相の物質移動容量係数	[s ⁻¹ Pa ⁻¹]
k_{Ga}'	: 気相のみかけの物質移動容量係数	[kg s ⁻¹ Pa ⁻¹]
K_{La}	: 液相の総括物質移動容量係数	[kg s ⁻¹]
k_{La}	: 液相の物質移動容量係数	[s ⁻¹]
k_{La}'	: 液相のみかけの物質移動容量係数	[kg s ⁻¹]
K_w	: 水の解離定数	[-]
M	: 分子量	[g/mol]
N	: 物質移動量	[kg/s]
P	: アンモニアの分圧	[Pa]
P_T	: 全圧	[Pa]
P_w	: 水の分圧	[Pa]
Q	: 流量	[kg/s]
T	: 温度	[°C]
V_R	: みかけの気液分配係数 (Relative Volatility)	[-]
W	: 保有量	[kg]
α	: 解離度	[-]
κ	: 実機プラントのドラムにおける気液分配係数	[-]
ρ	: 密度	[kg/m ³]

下付き

eq	: ドラムの気相の分圧条件と平衡状態にある液相
i	: 液相と気相の界面
G	: 気相、ドラムの気相、蒸気
I	: ドラム入口の液相 (給水)
L	: 液相、ドラム内の液相
H ₂ O	: 水
NH ₃	: アンモニア

上付き

*	: 平衡状態
---	--------

【参考文献】

- (1) 日本規格協会, “ボイラ給水、ボイラ水及び蒸気の質”, JIS B 8223, 2021
- (2) 日本規格協会, “給水及びボイラ水の水質”, JIS B 8223, 2006
- (3) 赤嶺博史ら, “火力発電プラント水処理の現状と新技術 (脱ヒドラジン, JIS 改正, 水質診断)”, 三菱重工技報, Vol.58, No.1, pp1-7, 2021
- (4) 椿崎仙市, “HRSG の信頼性向上に向けた新水処理“, Vol.68, No.8, pp467-474, 2017
- (5) Haruka Kido et. al., “Successful Experience with High-AVT Operation at the Tuxpan Power Station”, Power Plant Chemistry, Vol. 15, No.6, pp462-469, 2013
- (6) 内田佳孝ら, “海外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) の運転実績“, 火力原子力発電, Vo.63, No.12, pp56-64, 2012
- (7) 椿崎仙市ら, “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, Vo.50, No.1, pp21-26, 2013
- (8) V. S. Polonsky et. al., “The Effect of Heat-and-Mass Transfer and Flow Hydrodynamics on the Flow Accelerated Corrosion Rate in Evaporators of Combined-Cycle Unit Heat Recovery Steam Generators”, Thermal Engineering, Vol.67, pp396-404, 2020
- (9) T. J. Edwards, “Vapor-Liquid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolytes”, AIChE Journal, Vol.24, pp966-976, 1978
- (10) F. J. Pocock et. al., “Control of Iron Pick Up in Cycles Utilizing Carbon Steel Feed Water Heaters”, Proceedings of the American Power Conference, Vol.18, pp758-772, 1966
- (11) M. E. Jones, “Ammonia Equilibrium between Vapor and Liquid Aqueous Phases at Elevated Temperature”, Journal of Physical Chemistry, Vol.67, pp1113-1115, 1963
- (12) T. M. Smolen et. al., “Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Ammonia-Water System and Its Description with a Modified Cubic Equation of State”, Journal of Chemical and Engineering Data, Vol.36, pp202-208, 1991
- (13) A. Z. Panagiotopoulos et. al., “Multiphase High Pressure Equilibria in Ternary Aqueous Systems”, Fluid Phase Equilibria, Vo.29, pp525-534, 1986
- (14) T. Tsuruta, “Calculation and Measurement of pH at Elevated Temperature”, Corrosion Engineering, Vol.34, pp135-139, 1985
- (15) W. G. Whitman, “The Two-Film Theory of Gas Absorption”, Chemical and Metallurgical Engineering, Vol.29, pp146-148, 1923
- (16) 日本規格協会, “ボイラの給水、ボイラ水及び蒸気の質—試験方法”, JIS B 8224, 2022
- (17) 加藤康夫, “気泡塔における吸収”, 化学工学, Vol.27, No.11, pp887-892, 1963
- (18) 疋田晴夫, “改訂新版 化学工学通論 I”, 朝倉書店, 1982

第3章 化学平衡計算による二酸化炭素共存条件下の海水漏洩検知手法の開発

3.1 緒言

火力発電プラントにおける重大なトラブルのひとつに、復水器における海水漏洩がある。冷却水に海水を使用している場合、冷却水細管または管板部が腐食や損傷などにより破損すると、当該部から海水が復水に混入し、経時的に水・蒸気サイクル全体に汚染範囲が拡大していく。これにより、以下の示すような重大な障害、機器損傷を引き起こす可能性ある⁽¹⁾。

- ① カルシウム、マグネシウム分によるボイラ水管内でのスケール生成、熱伝達阻害
- ② 塩化マグネシウムの加水分解によるボイラ水の pH 低下および腐食
- ③ 鋼材の腐食で発生した水素による水素侵食および亀裂の誘発
- ④ ボイラ水からのキャリーオーバーや過熱低減器からのスプレー水供給によって蒸気系統に混入した塩類による過熱器管、タービン翼の汚染および腐食

海水漏洩発生から時間が経過するほど、漏洩量の増大および汚染範囲の拡大が進行し、上記の障害や機器損傷が発生するリスクは高まる。機器が破損すれば修繕が必要となり、また、系統内に残留している汚染成分を排出するための洗浄運転も必要となる。これらの工事の費用や、工事を実施するためのプラント停止による発電機会損失により、経済的に莫大な損失を被ることになる。

海水漏洩が発生した場合に、これを早急に検知し、被害を最小限に抑えるために、火力発電プラントの水・蒸気サイクルでは酸電気伝導率の計測が行われている。酸電気伝導率の計測原理の概要を図 3.1-1 に示す。酸電気伝導率は、水酸化物イオン以外の陰イオンを含む溶解性塩類(電解質)の混入を評価する指標⁽¹⁾であり、水・蒸気サイクルから採取した試料を陽イオン交換樹脂に通水するなどして陽イオンを除去した後に電気伝導率を計測することで求められる。通常、水・蒸気サイクルでは pH 調整剤として給水にアンモニア等の薬品が注入されており、電気伝導率は注入薬品濃度が支配的である。これに対し、陽イ

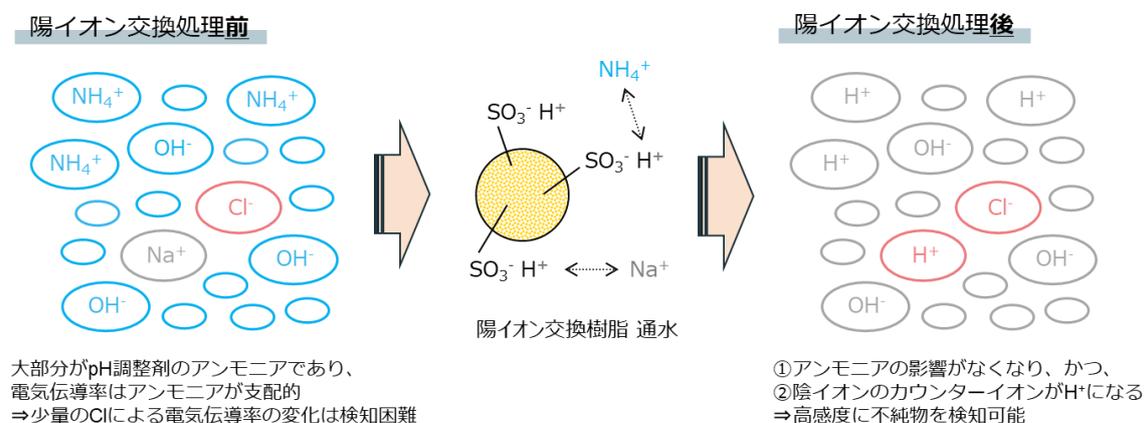


図 3.1-1 酸電気伝導率の計測原理

オン交換樹脂等で陽イオンを水素イオンに置換することで、注入薬品に起因する電気伝導率の影響を排除することができる。また、陽イオンよりも水素イオンの方がモル導電率が高いことから、水素イオンがカウンターイオンとなることで、水酸化物イオン以外の陰イオン濃度あたりの電気伝導率が增大する。これにより、陰イオン性の不純物を高感度に検出可能となる。

プラントの運転中においては、プラント熱効率向上のため、混入した非凝縮性ガスを真空ポンプにて排出することで復水器は高真空に維持されている⁽²⁾。一方で、プラントが停止し、特に復水器が真空破壊された場合には、大気由来の二酸化炭素が復水器に流入し、復水に二酸化炭素が溶解する。この後、プラントを起動する際には、復水中には溶解した二酸化炭素が残留したままであり、二酸化炭素の解離により生成した炭酸イオン (CO_3^{2-}) または重炭酸イオン (HCO_3^-) により酸電気伝導率が上昇することになる。これにより、プラント運転が進行し、水・蒸気サイクルから二酸化炭素が排出されきるまでは、酸電気伝導率は妨害を受けた状態となり、酸電気伝導率によってタイムリーに海水漏洩を検知することが困難となる^{(3),(4)}。近年、二酸化炭素の排出量削減のため、太陽光や風力発電などの再生可能エネルギー電力を大量に導入する方針が国より示されている⁽⁵⁾。しかし、再生可能エネルギー電源は気候等の影響を受けるため不安定であることから、再生可能エネルギー電源を活用しながら安定した電力供給を行うためには、発電量を柔軟に調整可能な電源の併用が不可欠となる。急速機動性に優れたコンバインドサイクル発電プラントはその調整電源として最適であり、今後は高頻度な起動停止を繰り返す運用が増大することが想定される。今後、プラントの起動停止が頻繁となることで、プラントの運転時間全体に占める起動時期の割合が増大し、海水漏洩の検知遅れのリスクが高まることが懸念される。

Mostfin らは、アンモニアおよび二酸化炭素濃度と pH、電気伝導率の関係を示すダイアグラムについて報告している⁽⁶⁾。このダイアグラムを用いることで、実測した pH、電気伝導率からアンモニアおよび二酸化炭素の濃度を求めることができる。しかし、本手法では、その他の塩類が混入した際の影響は考慮されておらず、その他の塩類の濃度が上昇するほど誤差が増大することが指摘されている⁽⁷⁾。Larin らは、水・蒸気サイクルの系統水について実測した pH、電気伝導率、酸電気伝導率から、ナトリウム、塩化物イオン、アンモニア、二酸化炭素、塩分濃度を算出するモデルについて報告している^{(7),(8),(9)}。このモデルは、サンプル水中のイオンの解離平衡を解くものと説明されており、実機プラントにおけるデータについて計算を行った結果、アンモニア濃度については5%以内の誤差で推算が可能であると述べられている。一方で、その他の不純物成分については誤差に関する記載はなく、精度よく推算ができていないかについては不明である。また、本モデルを用いた計算事例で示されている pH の計算条件の上限は 9.5 であるのに対し、近年適用拡大が進んでいる High-AVT(LO)の採用プラントでは系統水の pH=10 前後となる箇所もあり^{(10),(11)}、High-AVT(LO)への適用のためには適用条件の範囲を拡大する必要がある。

以上を踏まえ、本章では、化学平衡計算にもとづき、二酸化炭素共存下において海水混入を検知する新規モデルについて検討した。

3.2 化学平衡計算に基づく二酸化炭素共存下の海水混入量推算モデル

3.2.1 モデルの概要

近年、High-AVT(LO)の適用が拡大していることを踏まえ、本章における検討対象はHigh-AVT(LO)における水質とした。プラント起動時など、二酸化炭素共存下で海水が混入した状態を想定すると、溶解成分はpH調整剤であるアンモニア、不純物成分である二酸化炭素、海水となる。

酸電気伝導率とpHの関係に与える溶解成分濃度の影響を図3.2.1-1に示す。二酸化炭素、海水のいずれについても、混入量が増大するにつれて酸電気伝導率が大きくなっている。一方で、二酸化炭素は水に溶解すると酸として作用するため、混入量が増大するにつれてpHが低下する。一方で、海水はほぼ中性であることから、混入量が微量であれば、混入量が増大してもpHはほぼ変化しない。また、いずれの成分が混入した場合も、アンモニア濃度が高くなるほどpHは高くなる傾向がみられている。

酸電気伝導率と電気伝導率の関係に与える溶解成分濃度の影響を図3.2.1-2に示す。図3.2.1-1と同様に、二酸化炭素、海水のいずれについても、混入量が増大するにつれて酸電気伝導率が大きくなっている。また、二酸化炭素、海水のいずれも、混入量の増大に伴って電気伝導率が上昇している。ただし、二酸化炭素と海水では単位濃度あたりの電気伝導率（モル伝導率）が異なるため、混入量あたりの電気伝導率には差異がみられている。また、いずれの成分とも、アンモニア濃度の上昇に伴って電気伝導率が増大する傾向がみられている。

以上より、二酸化炭素、海水のいずれが混入しても酸電気伝導率が上昇し、酸電気伝導率のみでは混入成分を特定することはできないが、混入成分によって酸電気伝導率が上昇した際のpHおよび電気伝導率の挙動には差異がみられることから、酸電気伝導率、pH、電気伝導率の3つの計測値を組み合わせて評価することにより、混入成分が二酸化炭素、海水のいずれであるかを判断できるものと考えられる。前述の通り、アンモニア、二酸化炭素、海水の混入量が決めればpH、電気伝導率、酸電気伝導率が決まることから、逆に、実機プラントにおいて定常的に連続計測されているpH、電気伝導率、酸電気伝導率にもとづいてアンモニア濃度、二酸化炭素濃度、海水混入量が算出できるものと推察される。この考え方にもとづき、この3つの成分が溶解した水溶液における化学平衡状態を整理することにより、pH、電気伝導率、酸電気伝導率からアンモニア濃度、二酸化炭素濃度、海水混入量を算出するモデルを創案した。具体的な計算式は3.2.2項に述べる。

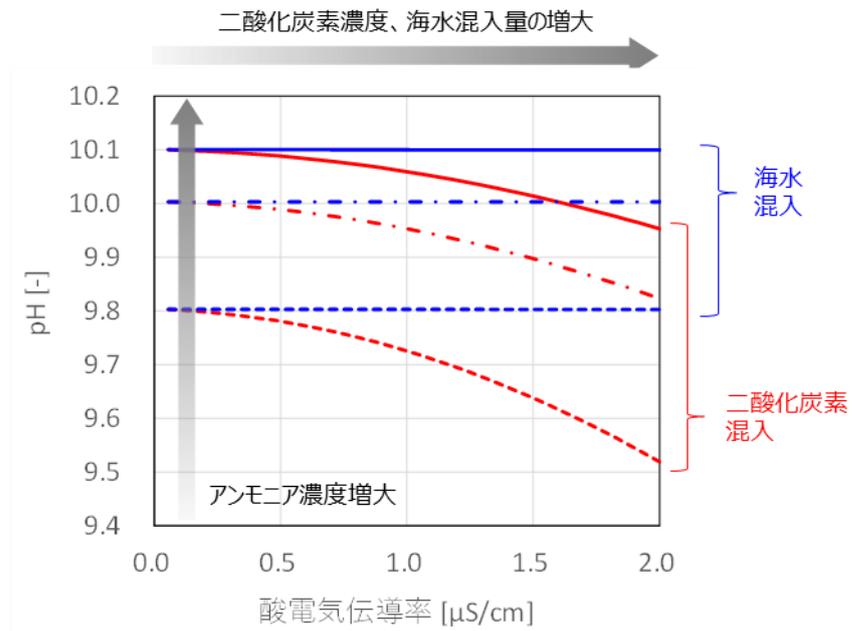


図 3.2.1-1 酸電気伝導率と pH の関係に与える溶解成分濃度の影響
 (アンモニア濃度 実線：17.9 mg/L、一点鎖線：11.8 mg/L、破線：5.1 mg/L)

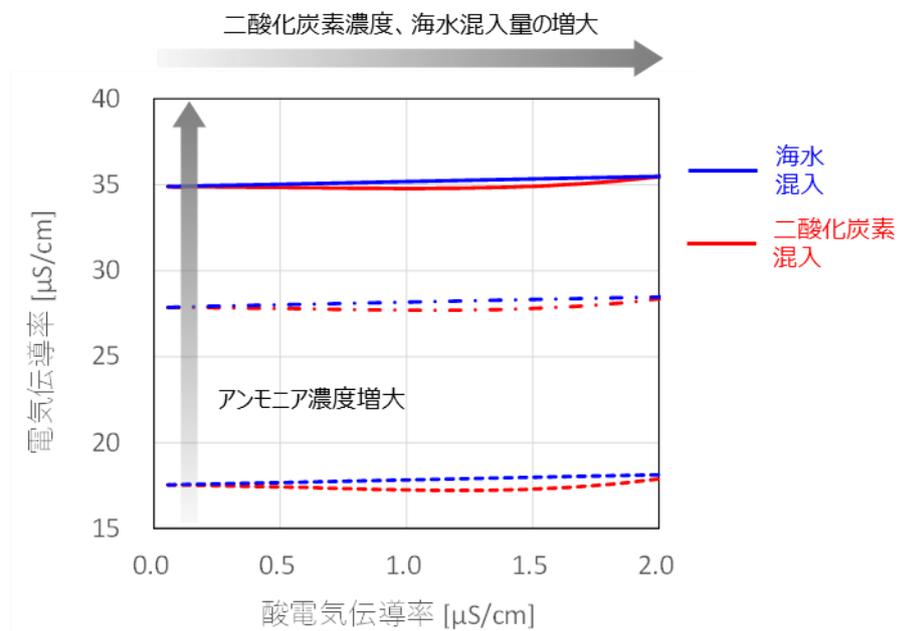


図 3.2.1-2 酸電気伝導率と電気伝導率の関係に与える溶解成分濃度の影響
 (アンモニア濃度 実線：17.9 mg/L、一点鎖線：11.8 mg/L、破線：5.1 mg/L)

3.2.2 計算式の導出

水中におけるアンモニアの解離反応は式(3.1)で表される。



式(3.1)について、アンモニアの解離定数 K_N [m^3/mol]は式(3.2)で表される。

$$K_N = \frac{C_{\text{NH}_4}}{C_{\text{NH}_3\text{aq}} C_{\text{H}^+}} \quad (3.2)$$

なお、 C_{NH_4} はアンモニウムイオン濃度[mol/m^3]、 C_{NH_3} は非解離のアンモニアイオン濃度[mol/m^3]、 C_{H} は水素イオン濃度[mol/m^3]である。ここで、水中の全アンモニア濃度 X [mol/m^3]は式(3.3)で表される。

$$X = C_{\text{NH}_3\text{aq}} + C_{\text{NH}_4} \quad (3.3)$$

式(3.2)、式(3.3)より、式(3.4)が得られる。

$$C_{\text{NH}_4} = \frac{K_N C_{\text{H}}}{\gamma} X \quad (3.4)$$

なお、 γ は式(3.5)で定義される値である。

$$\gamma = 1 + K_N C_{\text{H}} \quad (3.5)$$

次に、水中における二酸化炭素の解離反応は式(3.6)、式(3.7)で表される。



式(3.6)、式(3.7)について、二酸化炭素の解離定数 K_{C1} [mol/m^3]、重炭酸イオンの解離定数 K_{C2} [mol/m^3]はそれぞれ式(3.8)、式(3.9)で表される。

$$K_{C1} = \frac{C_{\text{HCO}_3^-} C_{\text{H}}}{C_{\text{CO}_2\text{aq}}} \quad (3.8)$$

$$K_{C2} = \frac{C_{\text{CO}_3^{2-}} C_{\text{H}}}{C_{\text{HCO}_3^-}} \quad (3.9)$$

なお、 C_{HCO_3} は重炭酸イオン濃度 [mol/m³]、 $C_{\text{CO}_2\text{aq}}$ は非解離の二酸化炭素濃度 [mol/m³]、 C_{CO_3} は炭酸イオン濃度 [mol/m³] である。ここで、海水以外に由来する二酸化炭素の濃度 Y [mol/m³]、海水由来の二酸化炭素の濃度 C_{dSA} [mol/m³]、海水の混入量 Z [m³-海水/m³-サンプル] を用いて、水中の全二酸化炭素濃度 $C_{\text{T-CO}_2}$ [mol/m³] は式(3.10)で表される。なお、 Z は、水・蒸気サイクルのサンプルの体積あたりの混入海水の体積として定義した値である。

$$C_{\text{T-CO}_2} = Y + C_{\text{dSA}}Z = C_{\text{CO}_2\text{aq}} + C_{\text{HCO}_3} + C_{\text{CO}_3} \quad (3.10)$$

式(3.8)、式(3.9)、式(3.10)より、式(3.11)、式(3.12)が得られる。

$$C_{\text{HCO}_3} = \frac{K_{\text{C1}}}{\beta C_{\text{H}}} (Y + C_{\text{dSA}}Z) \quad (3.11)$$

$$C_{\text{CO}_3} = \frac{K_{\text{C1}}K_{\text{C2}}}{\beta C_{\text{H}}^2} (Y + C_{\text{dSA}}Z) \quad (3.12)$$

なお、 β は式(3.13)で定義される値である。

$$\beta = 1 + \frac{K_{\text{C1}}}{C_{\text{H}}} + \frac{K_{\text{C1}}K_{\text{C2}}}{C_{\text{H}}^2} \quad (3.13)$$

さらに、水の解離定数 K_{w} [(mol/m³)²] は式(3.14)で表される。

$$K_{\text{w}} = C_{\text{H}}C_{\text{OH}} \quad (3.14)$$

なお、 C_{OH} は水酸化物イオン濃度 [mol/m³] である。ここで、水・蒸気サイクルの系統水について、電気的中性の原理から、式(3.15)が成り立つ。

$$C_{\text{H}} + C_{\text{NH}_4} + C_{\text{SC}}Z = C_{\text{OH}} + C_{\text{HCO}_3} + 2C_{\text{CO}_3} + C_{\text{SA}}Z \quad (3.15)$$

ここで、 C_{SC} は海水に含まれる水素イオン以外の陽イオンの全濃度 [mol/m³]、 C_{SA} は海水に含まれる陰イオンのうち水酸化物イオン、重炭酸イオン、炭酸イオンを除くものの全濃度 [mol/m³] である。また、成分 i のモル導電率 λ_i [$\mu\text{S m}^2/\text{mol}$] を用いて、水・蒸気サイクルの系統水の電気伝導率 κ [$\mu\text{S}/\text{m}$] は式(3.16)で表される。

$$\begin{aligned} \kappa = & \lambda_{\text{H}}C_{\text{H}} + \lambda_{\text{NH}_4}C_{\text{NH}_4} + \lambda_{\text{SC}}C_{\text{SC}}Z + \lambda_{\text{OH}}C_{\text{OH}} \\ & + \lambda_{\text{HCO}_3}C_{\text{HCO}_3} + \lambda_{\text{CO}_3}C_{\text{CO}_3} + \lambda_{\text{SA}}C_{\text{SA}}Z \end{aligned} \quad (3.16)$$

なお、成分*i*について、Hは水素イオン、NH₄はアンモニウムイオン、SCは海水に含まれる全陽イオン、OHは水酸化物イオン、HCO₃は重炭酸イオン、CO₃は炭酸イオン、SAは海水に含まれる水酸化物イオン、重炭酸イオン、炭酸イオン以外の全陰イオンを表している。さらに、電気的中性の原理より、陽イオン交換樹脂を通過した後の水・蒸気サイクルの系統水について、式(3.17)が成り立つ。

$$C_H^* = C_{OH}^* + C_{HCO_3}^* + C_{CO_3}^* + C_{SA}^* Z \quad (3.17)$$

なお、上付きの*は、陽イオン交換樹脂通過後のサンプルであることを表している。また、酸電気伝導率 κ^* は式(3.18)で表される。

$$\kappa^* = \lambda_H C_H^* + \lambda_{OH} C_{OH}^* + \lambda_{HCO_3} C_{HCO_3}^* + \lambda_{CO_3} C_{CO_3}^* + \lambda_{SA} C_{SA} Z \quad (3.18)$$

なお、本検討で想定した海水の組成は表 3.2-1 の通りであり、このうち重炭酸イオン以外は全解離するものと仮定し、陽イオン交換樹脂通過により水素イオン濃度が変化しても C_{SA} は変化しないものとした。海水の組成は、化学平衡計算ソフト OLI Analyzer ver. 11.0 のデータベースから引用した。重炭酸イオン、炭酸イオンは弱酸であるため、全二酸化炭素濃度が同じであっても、水素イオン濃度が変化すると解離度が変化し、重炭酸イオン濃度、炭酸イオン濃度が変化することになる。よって、陽イオン交換樹脂通過のサンプル中の重炭酸イオン濃度、炭酸イオン濃度を通過前の値と区別するために、式(3.17)、式(3.18)では $C_{HCO_3}^*$ 、 $C_{CO_3}^*$ と表記した。

表 3.2-1 本検討で想定した海水組成

成分	濃度[mol/m ³]	成分	濃度[mol/m ³]
Na ⁺	4.59 × 10 ²	Cl ⁻	5.35 × 10 ²
Mg ²⁺	5.23 × 10 ¹	SO ₄ ²⁻	2.76 × 10 ¹
Ca ²⁺	9.98 × 10 ⁰	Br ⁻	8.13 × 10 ⁻¹
K ⁺	9.72 × 10 ⁰	B(OH) ₄ ⁻	4.26 × 10 ⁻¹
Sr ²⁺	1.48 × 10 ⁻¹	F ⁻	7.39 × 10 ⁻²
Li ⁺	1.44 × 10 ⁻²	I ⁻	3.94 × 10 ⁻⁴
Ba ²⁺	3.64 × 10 ⁻⁴	HCO ₃ ⁻	2.36 × 10 ⁰

式(3.4)、式(3.11)、式(3.12)、式(3.14)を式(3.15)～式(3.18)に代入することにより、式(3.19)から式(3.22)が得られる。

$$C_H + \frac{K_N C_H}{\gamma} X + C_{SC} Z = \frac{K_W}{C_H} + \left(\frac{K_{C1}}{\beta C_H} + \frac{2K_{C1}K_{C2}}{\beta C_H^2} \right) (Y + C_{dSA} Z) + C_{SA} Z \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} \kappa = & \lambda_H C_H + \lambda_{NH_4} \frac{K_N C_H}{\gamma} X + \lambda_{SC} C_{SC} Z + \lambda_{OH} \frac{K_W}{C_H} \\ & + \left(\lambda_{HCO_3} \frac{K_{C1}}{\beta C_H} + \lambda_{CO_3} \frac{K_{C1}K_{C2}}{\beta C_H^2} \right) (Y + C_{dSA} Z) + \lambda_{SA} C_{SA} Z \end{aligned} \quad (3.20)$$

$$C_H^* = \frac{K_W}{C_H^*} + \left(\frac{K_{C1}}{\beta C_H^*} + \frac{2K_{C1}K_{C2}}{\beta C_H^{*2}} \right) (Y + C_{dSA} Z) + C_{SA} Z \quad (3.21)$$

$$\kappa^* = \lambda_H C_H^* + \lambda_{OH} \frac{K_W}{C_H^*} + \left(\lambda_{HCO_3} \frac{K_{C1}}{\beta C_H^*} + \lambda_{CO_3} \frac{K_{C1}K_{C2}}{\beta C_H^{*2}} \right) (Y + C_{dSA} Z) + \lambda_{SA} C_{SA} Z \quad (3.22)$$

なお、 β^* は式(3.23)で定義される値である。

$$\beta^* = 1 + \frac{K_{C1}}{C_H^*} + \frac{K_{C1}K_{C2}}{C_H^{*2}} \quad (3.23)$$

また、pH と水素イオン濃度 C_H の関係は式(3.24)で表される。

$$pH = -\log_{10} C_H \quad (3.24)$$

ここで、実機プラントで計測した pH、電気伝導率 κ 、酸電気伝導率 κ^* を用いるとすると、未知のパラメータは X 、 Y 、 Z 、 C_H^* の4つとなり、これらのパラメータを含む独立した方程式として式(3.19)～式(3.22)の4つがある。よって、式(3.19)～式(3.22)を連立させて解くことにより、目的とする X 、 Y 、 Z の値を求めることができる。式(3.19)～式(3.22)は高次かつ非線形の方程式であることから、解を得るためには収束計算が必要となる。 X 、 Y 、 Z 、 C_H^* の計算手順を図3.2-1に示す。はじめに、ある X 、 Y 、 Z を仮値としておき、これらの値から式(3.19)～式(3.22)を用いて pH、 κ 、 κ^* を計算し、次に式(3.25)を用いて計算誤差の合計値を求めた。

$$\varepsilon_T = \varepsilon_{pH} + \varepsilon_{\kappa} + \varepsilon_{\kappa^*} \quad (3.25)$$

ここで、 ε_{pH} [-]、 ε_{κ} [-]、 ε_{κ^*} [-]はそれぞれ pH 、 κ 、 κ^* の実測値と計算値の誤差であり、計算式は式(3.26)、式(3.27)、式(3.28)に示すとおり。

$$\varepsilon_{\text{pH}} = A_1(\text{pH}_{\text{mea}} - \text{pH}_{\text{cal}})^2 \quad (3.26)$$

$$\varepsilon_{\kappa} = A_2(\kappa_{\text{mea}} - \kappa_{\text{cal}})^2 \quad (3.27)$$

$$\varepsilon_{\kappa^*} = A_3(\kappa_{\text{mea}}^* - \kappa_{\text{cal}}^*)^2 \quad (3.28)$$

なお、 pH_{mea} 、 pH_{cal} は pH の実測値[-]と計算値[-]、 κ_{mea} 、 κ_{cal} は電気伝導率の実測値[μ S/m]と計算値[μ S/m]、 κ_{mea}^* 、 κ_{cal}^* は酸電気伝導率の実測値[μ S/m]と計算値[μ S/m]である。また、 pH 、 κ 、 κ^* の絶対値は桁数が異なることから、誤差の規模を規格化して揃えるための定数として、式(3.26)～式(3.28)にそれぞれ A_1 [-]、 A_2 [-]、 A_3 [-]を導入した。本検討においては、試行錯誤の上、計算誤差が小さくなる値として $A_1=100$ 、 $A_2=1$ 、 $A_3=50$ とした。 ε_T を計算した後、 X 、 Y 、 Z を変えての ε_T の再計算を繰り返し、 ε_T が 1×10^{-4} 以下となった際の X 、 Y 、 Z を最終的な計算結果とした。

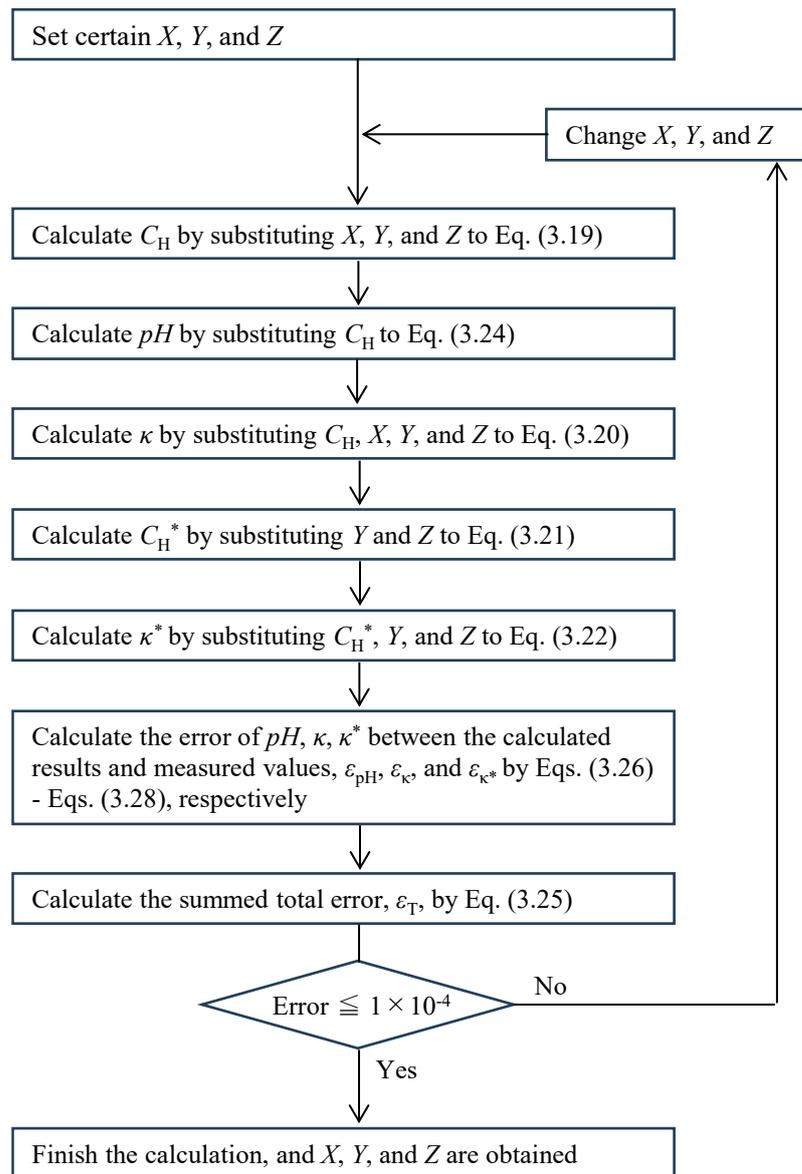


図 3.2-1 X , Y , Z , C_H^* の計算フロー

3.3 試験方法

3.2項で述べた新規モデルについて、化学平衡計算ソフトおよび実機データを用いて妥当性の検証を行った。

3.3.1 化学平衡計算ソフトを用いた妥当性評価

妥当性評価に使用する化学平衡計算ソフトには、OLI Analyzer ver. 11.0 (OLI Systems社)を選定した。OLI Analyzerは、Gibbs自由エネルギー計算を基礎とする熱力学平衡計算エンジンと、1000種類を超える豊富な化学種データベースを搭載している化学平衡系のシミュレーションソフトウェアである⁽¹²⁾。入力した化学種について、データベースから解離、化合、分解などの関連する反応式を選定し、それらの平衡定数とその他入力条件に基づいて電気的中性、物質収支、気液分配、溶解度、Gibbs自由エネルギーなどの式を解くことで⁽¹³⁾、気-液、液-液、固-液のように、液相が関わる化学平衡系における化学種の推定、およびその系における物理化学特性データ（各化学種の物質質量、分圧、沸点、密度、粘度、イオン強度、pH、電気伝導率、など）を計算することができる⁽¹²⁾。

化学平衡計算ソフトを用いた新規モデルの妥当性検証の概要を図3.3.1-1に示す。新規モデルもOLI Analyzerとも、化学平衡に関与する反応式について、電気的中性および物質収支を解くという基本的な考え方は同様である。ただし、新規モデルはpH、電気伝導率 κ 、酸電気伝導率 κ^* を入力して、アンモニア濃度 X 、二酸化炭素濃度 Y 、海水混入量 Z を出力するのに対し、OLI Analyzerでは入力値と出力値がその逆である。そこで、はじめに、OLI Analyzerを用いて、実機プラント相当の X 、 Y 、 Z におけるpH、 κ 、 κ^* を計算し、次に得られたpH、 κ 、 κ^* について新規モデルを用いて X 、 Y 、 Z を算出した。そして、OLI Analyzerの入力値とした X 、 Y 、 Z と、新規モデルによる計算結果の X 、 Y 、 Z を比較することにより、新規モデルの妥当性を評価した。

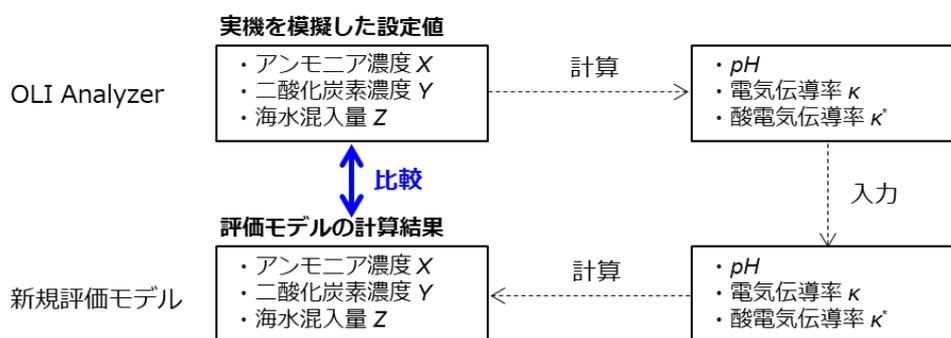


図 3.3.1-1 化学平衡計算ソフトを用いた新規モデルの妥当性検証の概要

OLI Analyzer の計算条件を表 3.3.1-1 に示す。X は、High-AVT(LO)の給水で想定される pH である 9.8~10.1 に相当する値として設定した。なお、各 pH に相当するアンモニア濃度は、不純物が混入していない場合の値として算出した。Y は、実機プラントの起動時における実績値にもとづいて設定した。Z は、JIS B 8223(2021)⁽¹⁾において、微量および大量の復水器海水漏洩の発生と判断する酸電気伝導率の基準値である $0.5 \mu\text{S/cm}$ 、 $1.0 \mu\text{S/cm}$ を包括する値として設定した。温度および圧力は、実機プラントにおける水・蒸気サイクルの系統水の水質分析における代表値として設定した。

新規モデルの計算条件を表 3.3.1-2 に示す。pH、 κ 、 κ^* は OLI Analyzer による計算結果に基づいて設定した。また、海水の組成は表 3.2-1、モル導電率は表 3.3.1-3、解離定数は表 3.3.1-4 に記載の値を用いた。低濃度域におけるモル伝導率は、コールラウシュの法則に従って式(3.29)で表され、濃度の上昇とともに極限モル伝導率から濃度の平方根に比例して直線的に減少する⁽¹⁴⁾。

$$\lambda_i = \lambda_{i0} - a_i \sqrt{C_i} \quad (3.29)$$

ここで、 λ_{i0} は極限モル電気伝導率、 a_i は定数、 C_i は成分 i の濃度である。一方で、Frank は、密度が $0.8 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ であれば、 $2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol/kg-H}_2\text{O}$ の濃度範囲においてモル導電率と極限モル導電率の関係は濃度に依存しないと報告している⁽¹⁵⁾。本検討の計算条件における成分濃度は最大で $1 \times 10^{-3} \text{ mol/kg-H}_2\text{O}$ 程度であることから、モル伝導率には極限モル伝導率を使用することとした。

表 3.3.1-1 OLI Analyzer での計算条件

項目		条件
全アンモニア濃度, X	mg/L	5.1~17.9
海水以外に由来する二酸化炭素濃度, Y	mg/L	0~5
海水混入量, Z	m ³ /m ³	$0 \sim 5.0 \times 10^{-5}$
温度	°C	25
圧力	MPa	0.1013

表 3.3.1-2 新規モデルの計算条件

項目		条件
pH	-	9.3~10.1
電気伝導率, κ	$\mu\text{S/cm}$	17~42
酸電気伝導率, κ^*	$\mu\text{S/cm}$	0.055~13
温度	°C	25
圧力	MPa	0.1013

表 3.3.1-3 新規モデルの計算で使用したモル導電率

成分	モル伝導率 [S cm ² /mol]	出典	成分	モル伝導率 [S cm ² /mol]	出典
H ⁺	349.81	(16)	OH ⁻	198.3	(16)
NH ₄ ⁺	74.5	(17)	Cl ⁻	76.35	(16)
Na ⁺	50.1	(16)	1/2SO ₄ ²⁻	80.02	(16)
1/2Mg ²⁺	53.05	(16)	Br ⁻	78.14	(17)
1/2Ca ²⁺	59.5	(16)	B(OH) ₄ ⁻	35	(18)
K ⁺	73.5	(16)	F ⁻	55.4	(16)
1/2Sr ²⁺	59.45	(16)	I ⁻	76.84	(16)
Li ⁺	38.68	(16)	HCO ₃ ⁻	44.5	(16)
1/2Ba ²⁺	63.63	(16)	1/2CO ₃ ²⁻	69.3	(16)

表 3.3.1-4 新規モデルの計算で使用した解離定数

項目		解離定数	出典
H ₂ O ⇌ H ⁺ + OH ⁻ , K _w	(mol/L) ²	1.014 × 10 ⁻¹⁴	(19)
NH ₃ + H ⁺ ⇌ NH ₄ ⁺ , K _N	L/mol	1.742 × 10 ⁹	(20)
CO ₂ + H ₂ O ⇌ HCO ₃ ⁻ + H ⁺ , K _{C1}	mol/L	4.545 × 10 ⁻⁷	(21)
HCO ₃ ⁻ ⇌ CO ₃ ²⁻ + H ⁺ , K _{C2}	mol/L	4.710 × 10 ⁻¹¹	(20)

3.3.2 実機プラントデータを用いた妥当性評価

新規モデルを用いて、二酸化炭素または海水が混入した場合の実機水質データを評価し、プラント状態から想定される挙動と計算結果の整合性から、評価モデルの妥当性を評価した。

3.4 結果および考察

3.4.1 化学平衡計算ソフトを用いた妥当性評価

3.4.1.1 アンモニア濃度

二酸化炭素と海水が混入した水・蒸気サイクルの系統水を模擬した水質について、新規モデルを用いて全アンモニア濃度 X を計算した結果を図 3.4.1.1-1、図 3.4.1-2 に示す。本検討における計算条件において、 X の真値と計算値の誤差は、絶対値で 0.0~0.25 mg/L、相対値で 0~1.6 % で十分に小さく、良好な計算精度が得られていることを確認した。

Larin らにより報告されているモデル^{(7),(22)}と新規モデルの計算結果の比較について、代表条件 2 つを抜粋して図 3.4.1.1-3、図 3.4.1.1-4 に示す。 $Y=0.5$ mg/L、 $Z=1 \times 10^{-7}$ m³/m³ の条件においては、いずれのモデルにおいても誤差は同程度で小さく、良好な精度が得られている。一方で、 $Y=0.5$ mg/L、 $Z=5 \times 10^{-5}$ m³/m³ の条件においては、新規モデルに比べて、Larin らのモデルでは誤差が顕著に大きかった。Larin らのモデルでは、酸電気伝導率が 1 μ S/cm 以上の条件においては、調整用パラメータ n を変化させながら電気伝導率の計算値と実測値の誤差が 3 % となるように合わせこみを行い、誤差が小さくなった際の濃度を最終的な計算結果として得ている。この n の範囲は 0.1 から 2.0 であると報告されているが、 $Y=0.5$ mg/L、 $Z=5 \times 10^{-5}$ m³/m³ の条件においては、 $n=0.1 \sim 2.0$ で電気伝導率の誤差は 3 % 以内とすることができず、この計算条件は本モデルの適用範囲外となっているものと推察される。また、Larin らのモデルは化学平衡にもとづいて作成されているとのことであるが、簡易化のために複数箇所に近似式とみられる式が用いられている。新規モデルでは、実現象をより直接的に表現した内容となっており、また、計算の誤差を電気伝導率だけでなく、pH、酸電気伝導率も含めて最小となるような計算ロジックを導入しており、これらの要因によって従来モデルよりも計算の精度が向上したものと推察される。

以上より、二酸化炭素と海水が同時に混入している条件においても、新規モデルを用いることで、良好な精度にてアンモニア濃度を推算可能であることを確認した。

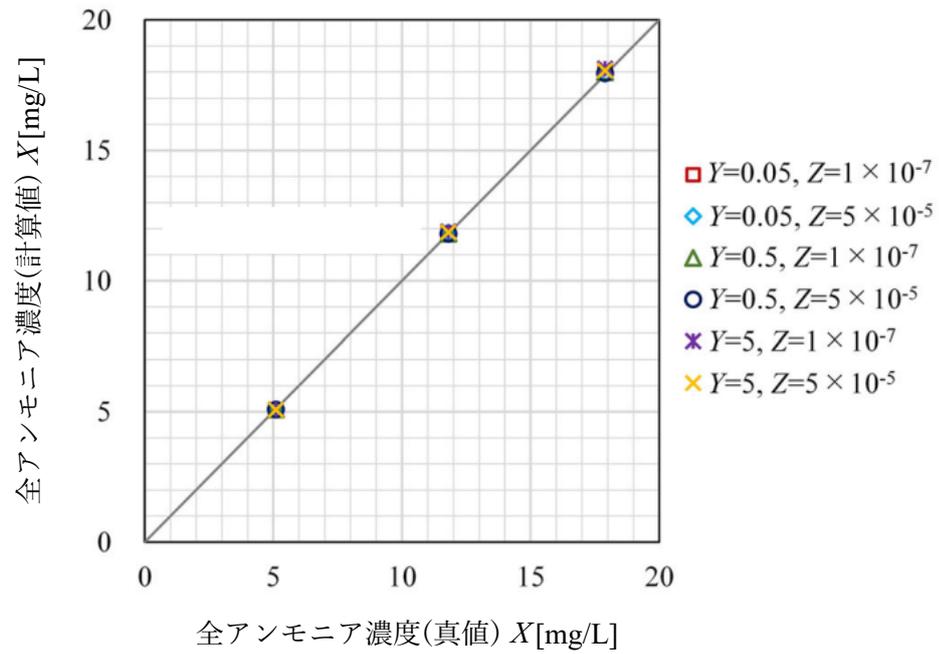


図 3.4.1.1-1 新規モデルを用いた全アンモニア濃度 X の計算結果 (絶対値)

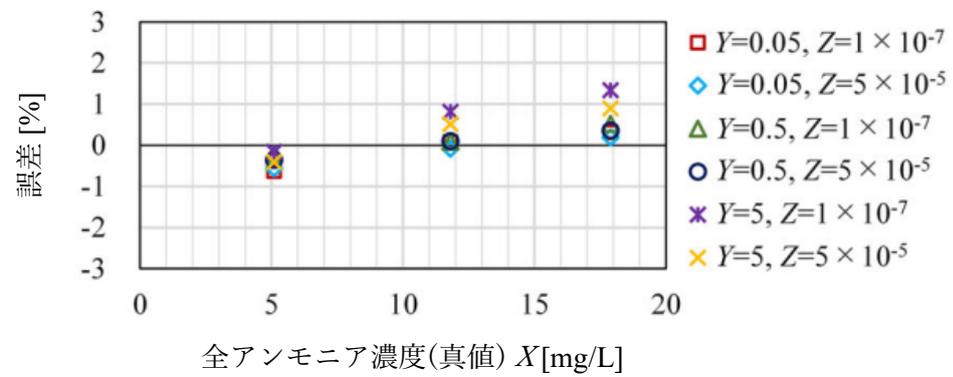


図 3.4.1.1-2 新規モデルを用いた全アンモニア濃度 X の計算結果 (誤差)

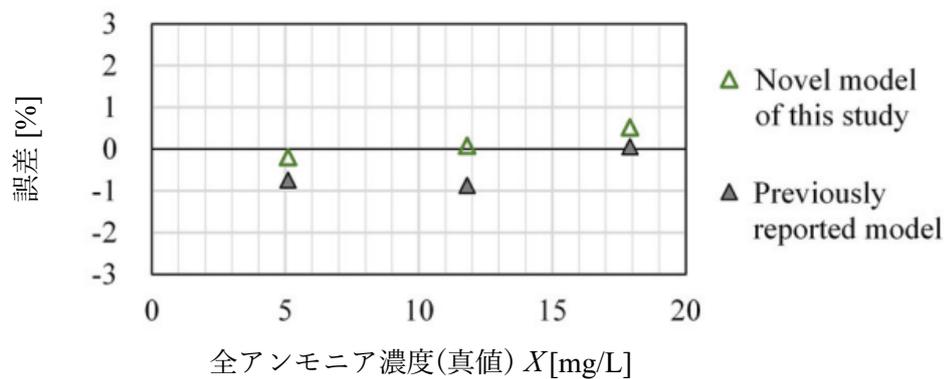


図 3.4.1.1-3 Larin らにより報告されているモデルと新規モデルの X の計算結果の比較
 ($Y=0.5$ mg/L、 $Z=1 \times 10^{-7}$ m³/m³)

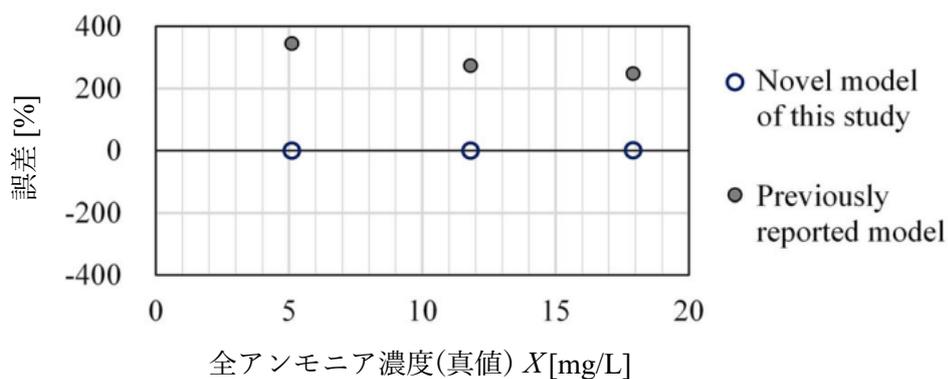


図 3.4.1.1-4 Larin らにより報告されているモデルと新規モデルの X の計算結果の比較
 ($Y=0.5$ mg/L、 $Z=5 \times 10^{-5}$ m³/m³)

3.4.1.2 二酸化炭素濃度

二酸化炭素と海水が混入した水・蒸気サイクルの系統水を模擬した水質について、新規モデルを用いて海水以外に由来する二酸化炭素濃度 Y を計算した結果を図 3.4.1.2-1～図 3.4.1.2-6 に示す。 $X=5.1$ mg/L、 11.8 mg/L、 17.9 mg/L はそれぞれ、溶存成分がアンモニアのみの場合における $\text{pH}=9.8$ 、 10.0 、 10.1 に相当する。 $Y=0.05$ mg/L のとき、誤差は最大 72%と大きな値になっている。一方で、 $Y=0.1$ mg/L 以上においては、誤差の絶対値は $0\sim 0.05$ mg/L、相対値は $0.0\sim 18$ %に収まっており、良好な精度にて計算が行えているものと判断する。

Larin らにより報告されているモデル^{(7),(22)}と新規モデルの計算結果の比較について、代表条件 2 つを抜粋して図 3.4.1.2-7、図 3.4.1.2-8 に示す。なお、Larin らのモデルでは、酸電気伝導率が $1\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下では、二酸化炭素の化学種として重炭酸イオンのみについて濃度が計算されており、全二酸化炭素濃度は出力されない。これにより、図 3.4.1.2-7 において、Larin らのモデルは一部の範囲でプロットの記載がない。いずれの条件においても、 X の計算結果と同様に、Larin らの報告しているモデルよりも計算誤差が小さくなっている。また、また、Larin らのモデルにおいては、 Y が小さくなるほど誤差が増大する傾向がみられている。

OLI Analyzer を用いて、水中における二酸化炭素、重炭酸イオン、炭酸イオンの比率と pH の関係を計算した結果を図 3.4.1.2-9 に示す。Larin らのモデルでは二酸化炭素の水中における形態として重炭酸イオンのみを考慮している。図 3.4.1.2-9 によれば、Larin らのモデルにおける対象範囲である $\text{pH}=6.5\sim 9.5$ においては重炭酸イオンが主な化学種となっている。一方で、今回検討の計算条件では $\text{pH}=9.5$ 以上がほとんどであり、本範囲においては $\text{pH}=6.5\sim 9.5$ と比べて炭酸イオンの比率が大幅に高くなっている。計算モデルに考慮されているのが重炭酸イオンのみである場合、実際の溶液における炭酸イオンの比率が増大するほど、電気的中性と電気伝導率計算における実態との乖離が大きくなり、 Y の計算誤差の増大につながるものと想定される。Larin らのモデルにおいて Y の小さい範囲において誤差が大きくなったのは、 Y が小さくなることで、酸成分が減少して pH が上昇し、炭酸イオンの比率が増大したことによると考えられる。新規モデルでは、二酸化炭素の解離平衡に二酸化炭素、重炭酸イオン、炭酸イオンのいずれともを考慮しているため、 $\text{pH}=9.5$ 以上の範囲においても精度よく計算が行えているものと推察される。

以上より、二酸化炭素と海水が共存する条件においても、 $Y=0.1\sim 5$ mg/L の範囲では、新規モデルを用いることにより、 Y を精度よく算出可能であることが確認された。

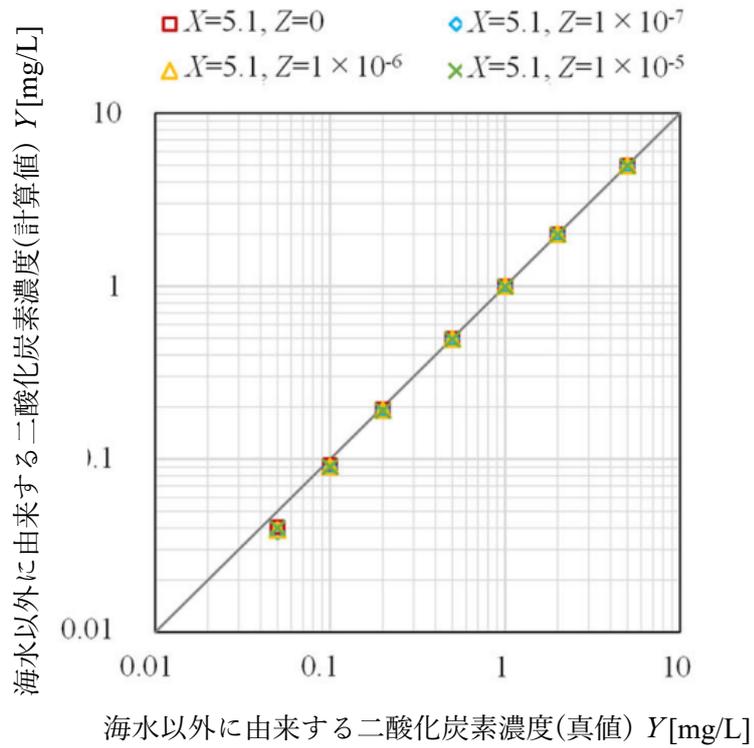


図 3.4.1.2-1 新規モデルを用いた海水以外に由来する二酸化炭素濃度 Y の計算結果 (絶対値、 $X=5.1$ mg/L)

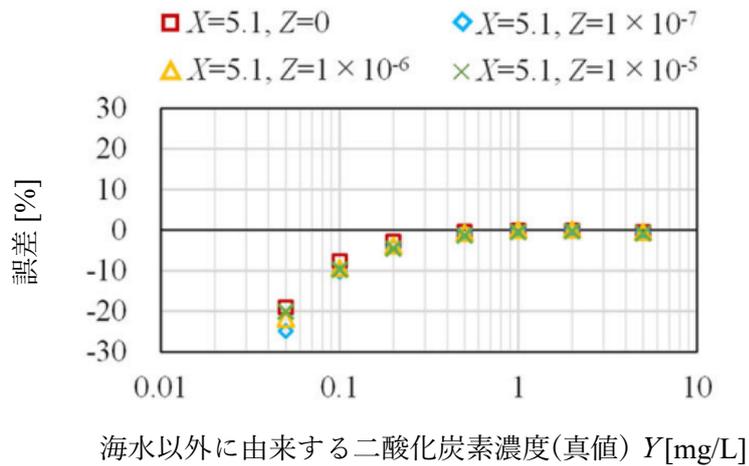


図 3.4.1.2-2 新規モデルを用いた海水以外に由来する二酸化炭素濃度 Y の計算結果 (誤差、 $X=5.1$ mg/L)

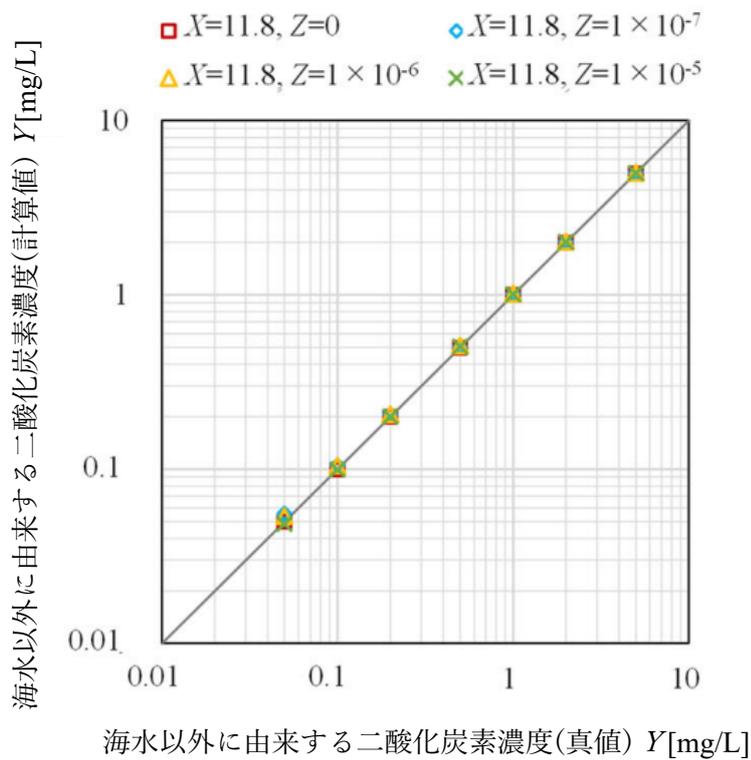


図 3.4.1.2-3 新規モデルを用いた海水以外に由来する二酸化炭素濃度 Y の計算結果
(絶対値、 $X=11.8$ mg/L)

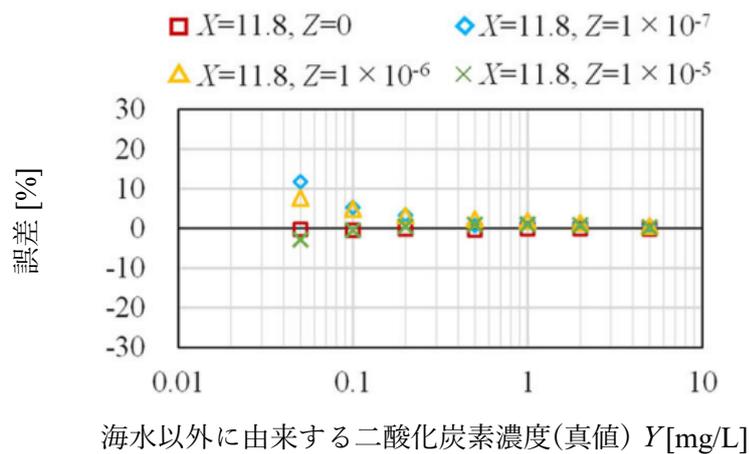


図 3.4.1.2-4 新規モデルを用いた海水以外に由来する二酸化炭素濃度 Y の計算結果
(誤差、 $X=11.8$ mg/L)

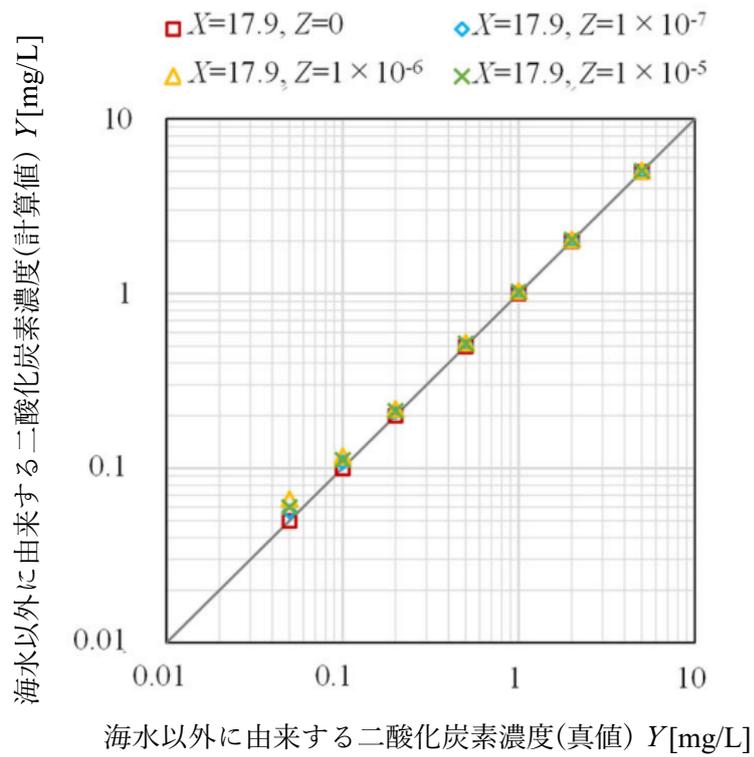


図 3.4.1.2-5 新規モデルを用いた海水以外に由来する二酸化炭素濃度 Y の計算結果
(絶対値、 $X=17.9$ mg/L)

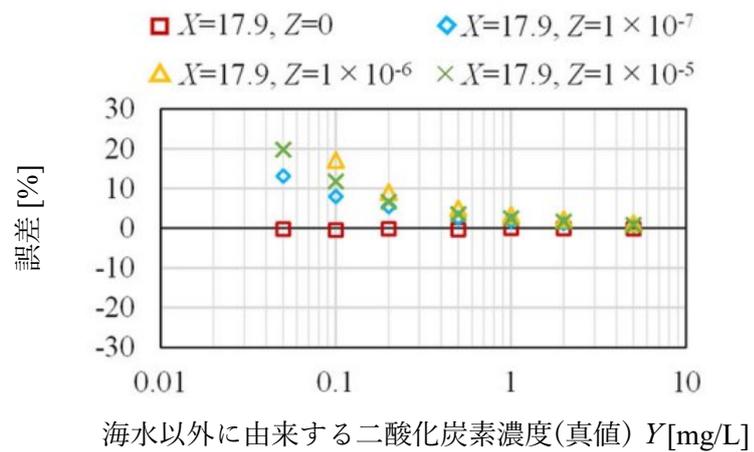


図 3.4.1.2-6 新規モデルを用いた海水以外に由来する二酸化炭素濃度 Y の計算結果
(誤差、 $X=17.9$ mg/L)

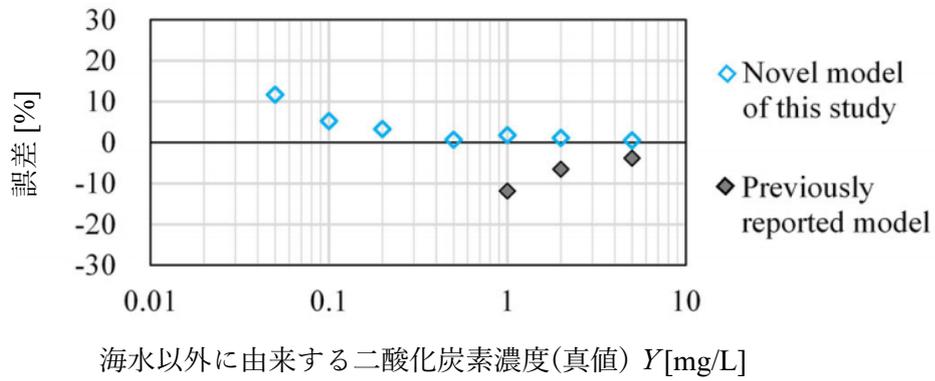


図 3.4.1.2-7 Larin らにより報告されているモデルと新規モデルの Y の計算結果の比較
($X=11.8$ mg/L、 $Z=1 \times 10^{-7}$ m³/m³)

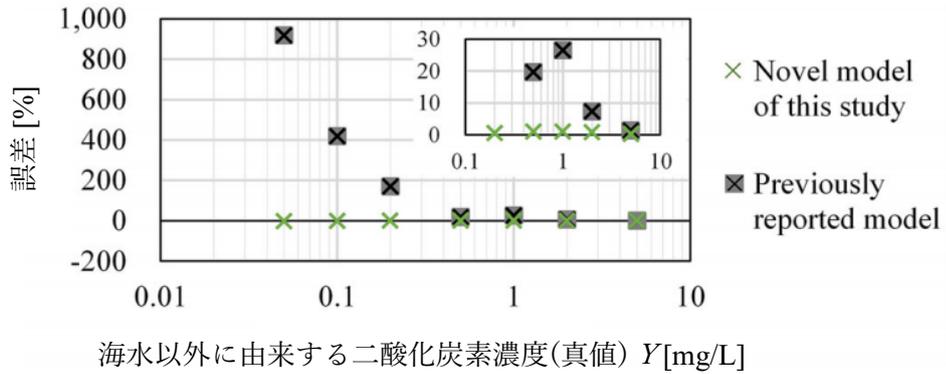


図 3.4.1.2-8 Larin らにより報告されているモデルと新規モデルの Y の計算結果の比較
($X=11.8$ mg/L、 $Z=1 \times 10^{-5}$ m³/m³)

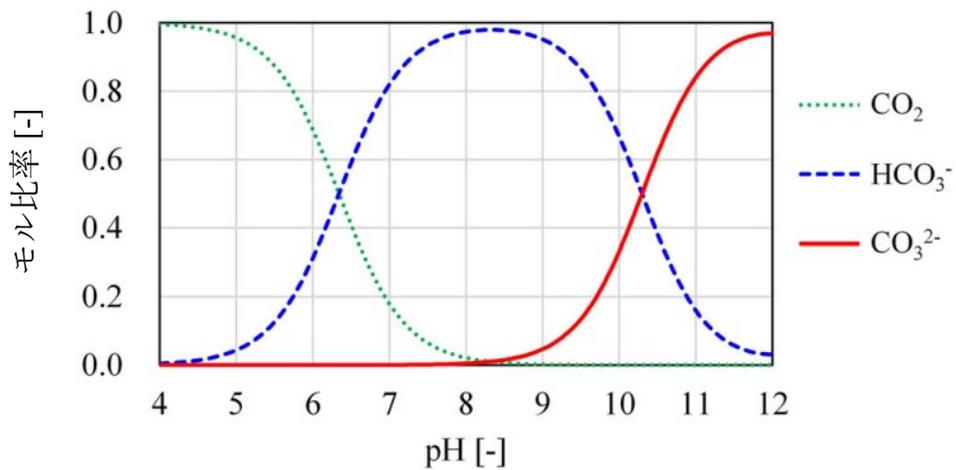


図 3.4.1.2-9 CO₂、HCO₃⁻、CO₃²⁻ のモル比率と pH の関係

3.4.1.3 海水混入量

二酸化炭素と海水が混入した水・蒸気サイクルの系統水を模擬した水質について、新規モデルを用いて海水以外に由来する二酸化炭素濃度 Y を計算した結果を図 3.4.1.3-1～図 3.4.1.3-6 に示す。 $Z=1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^3$ 未満では最大の誤差が 100 %以上となっており、本範囲では実機における海水の検出は難しい。一方で、 $Z=1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^3$ 以上における誤差は、絶対値で $2.1 \times 10^{-10} \sim 2.9 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^3$ 、相対値で 0.0～20%となっており、真値と計算結果には良好な一致がみられている。 $Z=1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^3$ は、混入成分が海水のみとすれば、酸電気伝導率 $0.26 \mu\text{S}/\text{cm}$ に相当する。これは、JIS B 8223(2021)における給水の管理基準値である $0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ よりも十分に小さい値である。よって、 $Z=1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^3$ は、は海水混入量の検出下限値としては十分な値であると判断できる。

Larin らにより報告されているモデル^{(7),(22)}と新規モデルの計算結果の比較について、代表条件 2 つを抜粋して図 3.4.1.3-7、図 3.4.1.3-8 に示す。Larin らのモデルでは、二酸化炭素以外の陰イオンの全成分を塩化物イオンとみなして、塩化物イオン濃度を算出している。一方で、新規モデルでは、二酸化炭素以外の陰イオン成分を海水成分として計算を行っている。そこで、Larin らのモデルによる計算結果を表 3.2-1 に示す組成を用いて Z に換算し、2 つのモデルについての Z の比較を行った。抜粋したいずれの条件においても、新規モデルの誤差は Larin らのモデルよりも小さくなるとの結果が得られた。これは、今回の計算条件が Larin らのモデルにおける塩濃度の適用範囲外であることと、3.4.1.2 項で述べた二酸化炭素の水中での解離形態の影響によるものと推察される。

以上より、新規モデルを用いることで、二酸化炭素共存条件においても、 $Z=1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^3$ であれば良好な精度にて海水混入を検知可能であることが確認された。

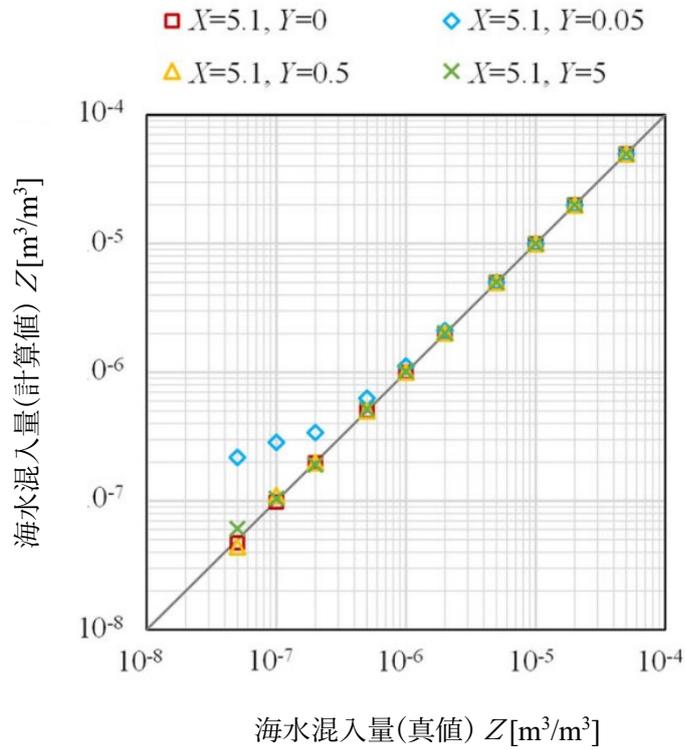


図 3.4.1.3-1 新規モデルを用いた海水混入量 Z の計算結果
(絶対値、 $X=5.1$ mg/L)

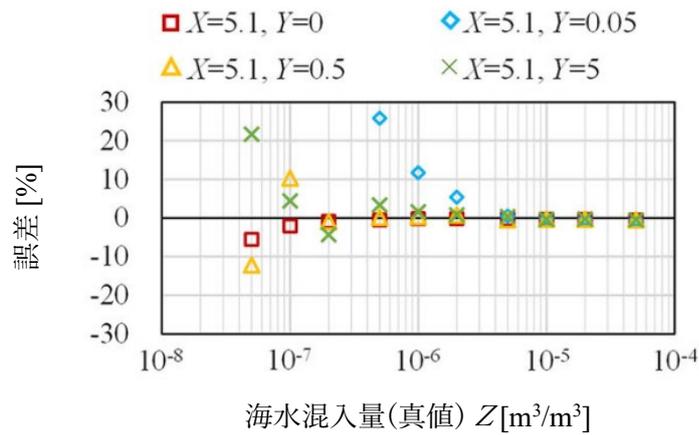


図 3.4.1.3-2 新規モデルを用いた海水混入量 Z の計算結果
(誤差、 $X=5.1$ mg/L)

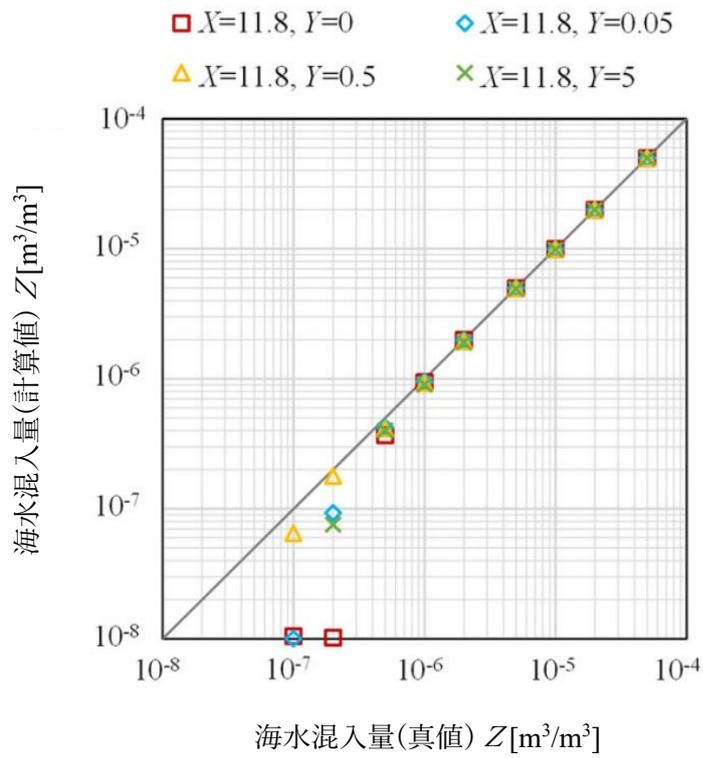


図 3.4.1.3-3 新規モデルを用いた海水混入量 Z の計算結果
(絶対値、 $X=11.8$ mg/L)

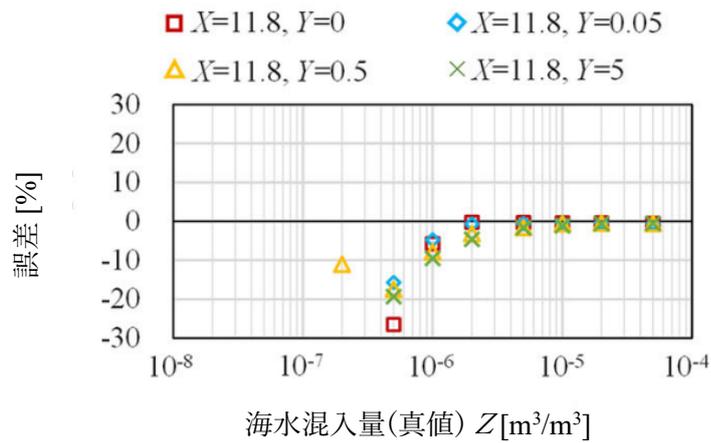


図 3.4.1.3-4 新規モデルを用いた海水混入量 Z の計算結果
(誤差、 $X=11.8$ mg/L)

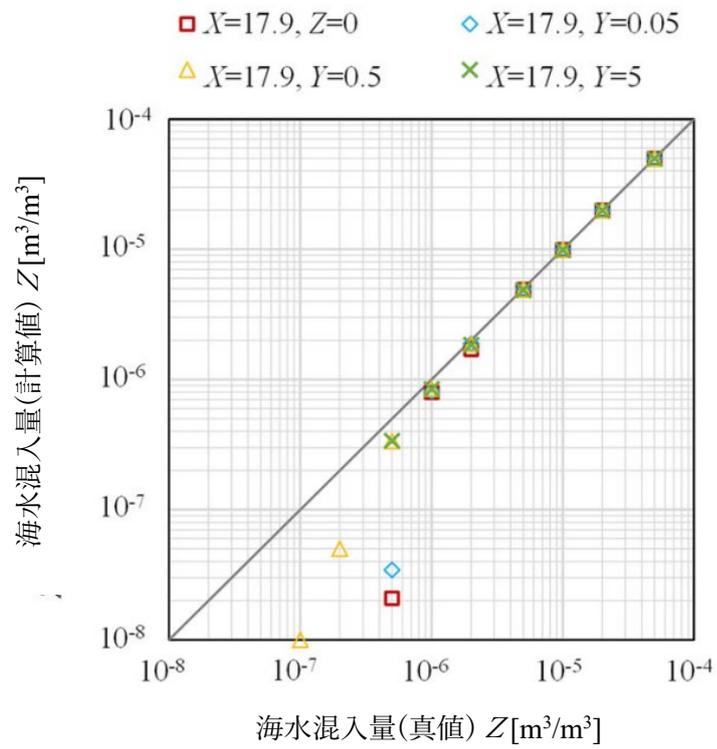


図 3.4.1.3-5 新規モデルを用いた海水混入量 Z の計算結果
(絶対値、 $X=17.9$ mg/L)

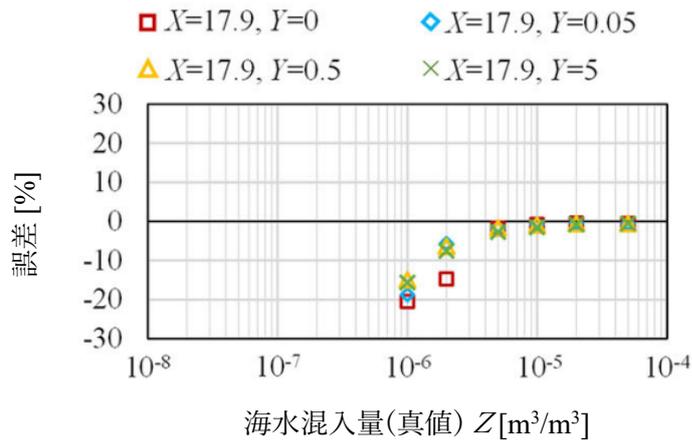


図 3.4.1.3-6 新規モデルを用いた海水混入量 Z の計算結果
(誤差、 $X=17.9$ mg/L)

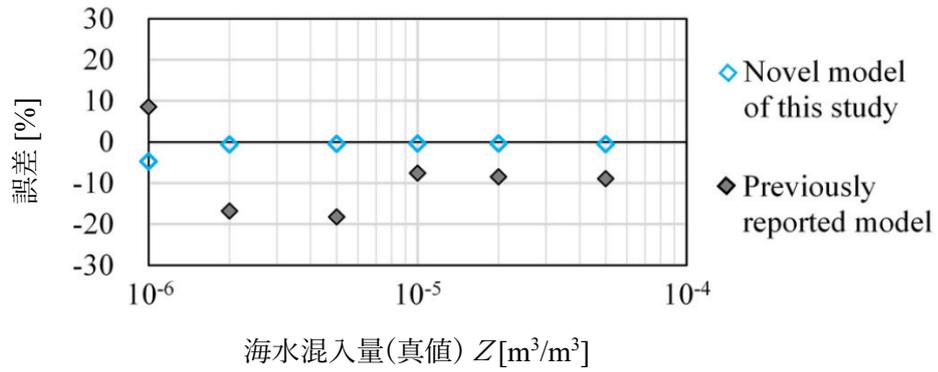


図 3.4.1.3-7 Larin らにより報告されているモデルと新規モデルの Z の計算結果の比較 ($X=11.8 \text{ mg/L}$ 、 $Y=0.05 \text{ m}^3/\text{m}^3$)

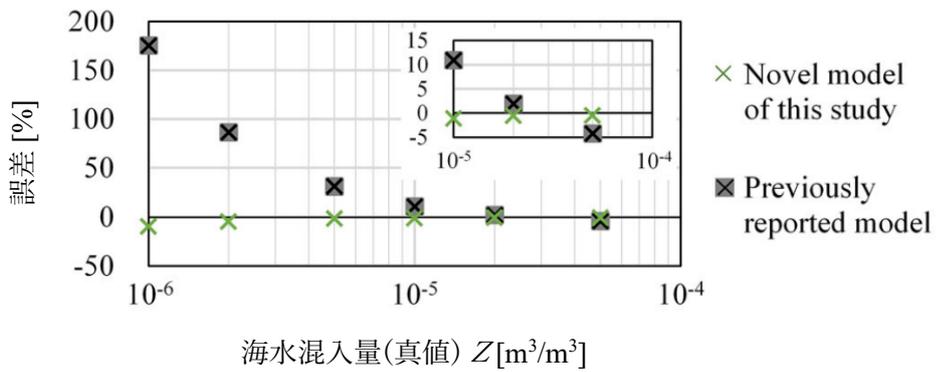


図 3.4.1.3-8 Larin らにより報告されているモデルと新規モデルの Z の計算結果の比較 ($X=11.8 \text{ mg/L}$ 、 $Y=5 \text{ mg/L}$)

3.4.2 実機プラントデータを用いた妥当性評価

3.4.2.1 二酸化炭素混入時の実機プラントデータの評価結果

二酸化炭素が混入した給水の実機プラントにおける水質データについて、新規モデルを用いて X 、 Y 、 Z を計算した結果を図 3.4.2.1-1 に示す。本プラントでは水処理に High-AVT(LO)を適用しており、水質データはプラント起動時の復水再循環運転開始後に計測したものである。本期間において海水混入がなかったことは、給水の塩化物イオン濃度を分析することで確認している。また、プラントの運転状態から、水・蒸気サイクルにはプラント停止期間中に大気由来の二酸化炭素が溶解しているものと推察される。本期間における酸電気伝導率は、JIS B 8223(2021)における管理基準値である $0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ を超過しているが、前述の状況を踏まえ、これは二酸化炭素の溶解に起因するものと考えられる。計測した pH、電気伝導率 κ 、酸電気伝導率 κ^* から計算される Y は $1.3\sim 1.5 \text{ mg}/\text{L}$ となり、 Y が経時的に低下する推移挙動も酸電気伝導率と同様となっていることから、プラント状態から想定される結果と整合する計算結果が得られているものと判断される。さらに、 Z については、本期間はいずれも定量下限となる $1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^3$ 未満となっており、塩化物イオンが検出されなかったとの実測結果と一致する結果となっている。以上より、実機プラントにおいても、新規モデルを用いることで Y を精度よく算出可能であることを確認した。

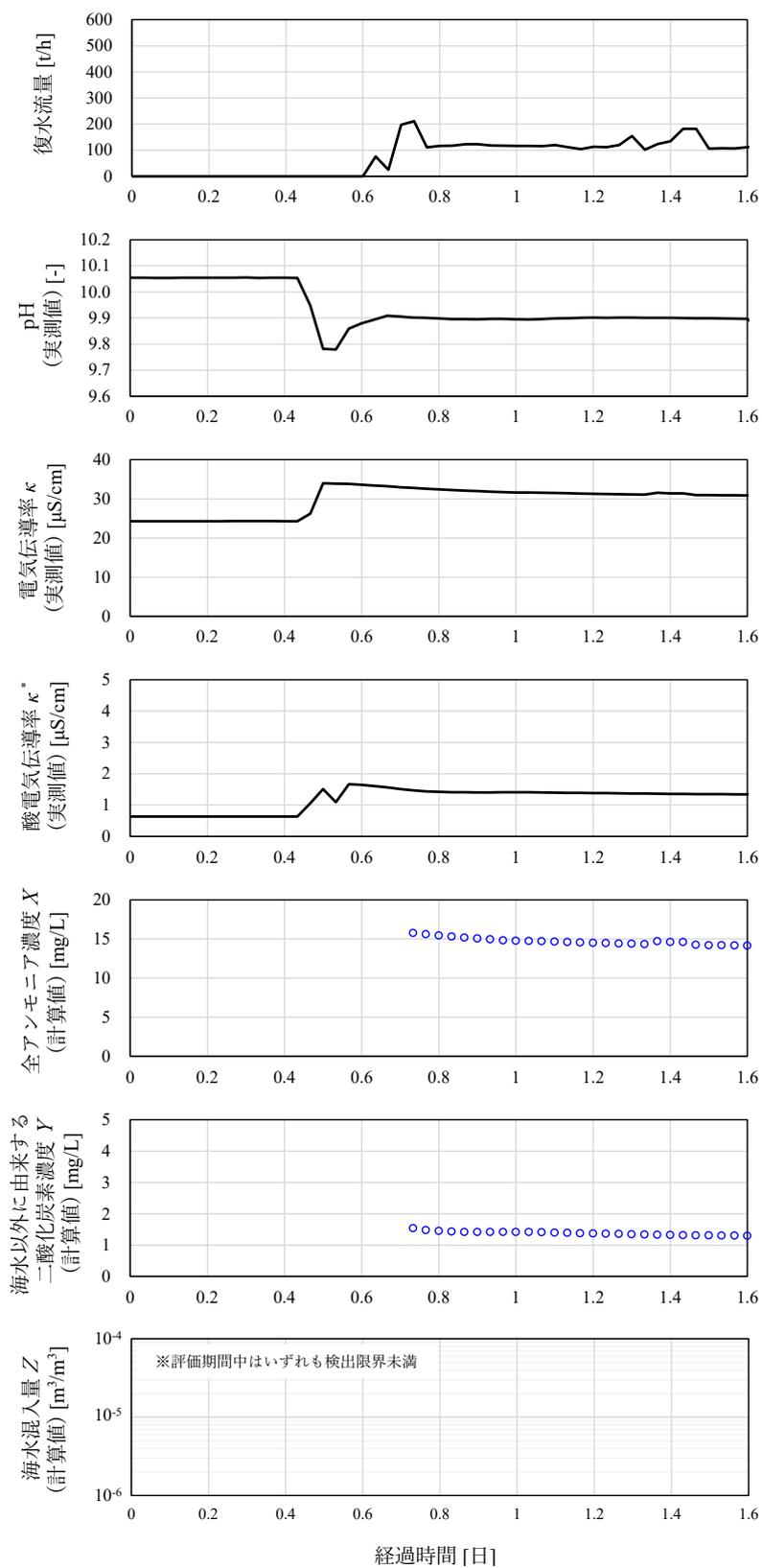


図 3.4.2.1-1 新規モデルを用いた実機プラントデータに対する X, Y, Z の計算結果 (High-AVT(LO)適用プラント、二酸化炭素混入時、給水)

3.4.2.2 海水混入時の実機プラントデータの評価結果

海水が混入したボイラ水の実機プラントにおける水質データについて、新規モデルを用いて X 、 Y 、 Z を計算した結果を図 3.4.2.2-1 に示す。本プラントは水処理に High-AVT(LO) を適用しており、ボイラ水へのりん酸ナトリウムの注入は行っておらず、pH 調整剤として溶解している成分はアンモニアのみである。本期間においてボイラ水に海水が混入していることは、ボイラ水の塩化物イオン濃度を実際に計測したり、復水器の損傷を検査することにより確認している。ボイラ水は高温であり、気相部もあることから、水中の二酸化炭素の大部分は気相へ移行し、ボイラ水の二酸化炭素濃度はごく低くなっているものと推察される。測定した pH 、 κ 、 κ^* から計算した Y は期間を通じて 0 mg/L となっており、前述した想定の手動と同様の推移となっている、また、 Z の推移は、酸電気伝導率の手動と整合した動きとなっており、プラント運転状態から推察される計算結果となっているものと判断できる。

図 3.4.2.2-1 で示した期間におけるボイラ水の塩化物イオン濃度の実測値と新規モデルによる計算値の比較を図 3.4.2.2-2 に示す。図 3.4.2.2-2 では、算出した Z を表 3.2-1 の組成にもとづいて塩化物イオン濃度に換算した値を記載している。実測値と計算値はよく一致しており、新規モデルにより算出した海水混入量は妥当であると考えられる。

以上より、実機プラントにおいても、新規モデルを用いて Z を精度よく算出可能であることを確認した。

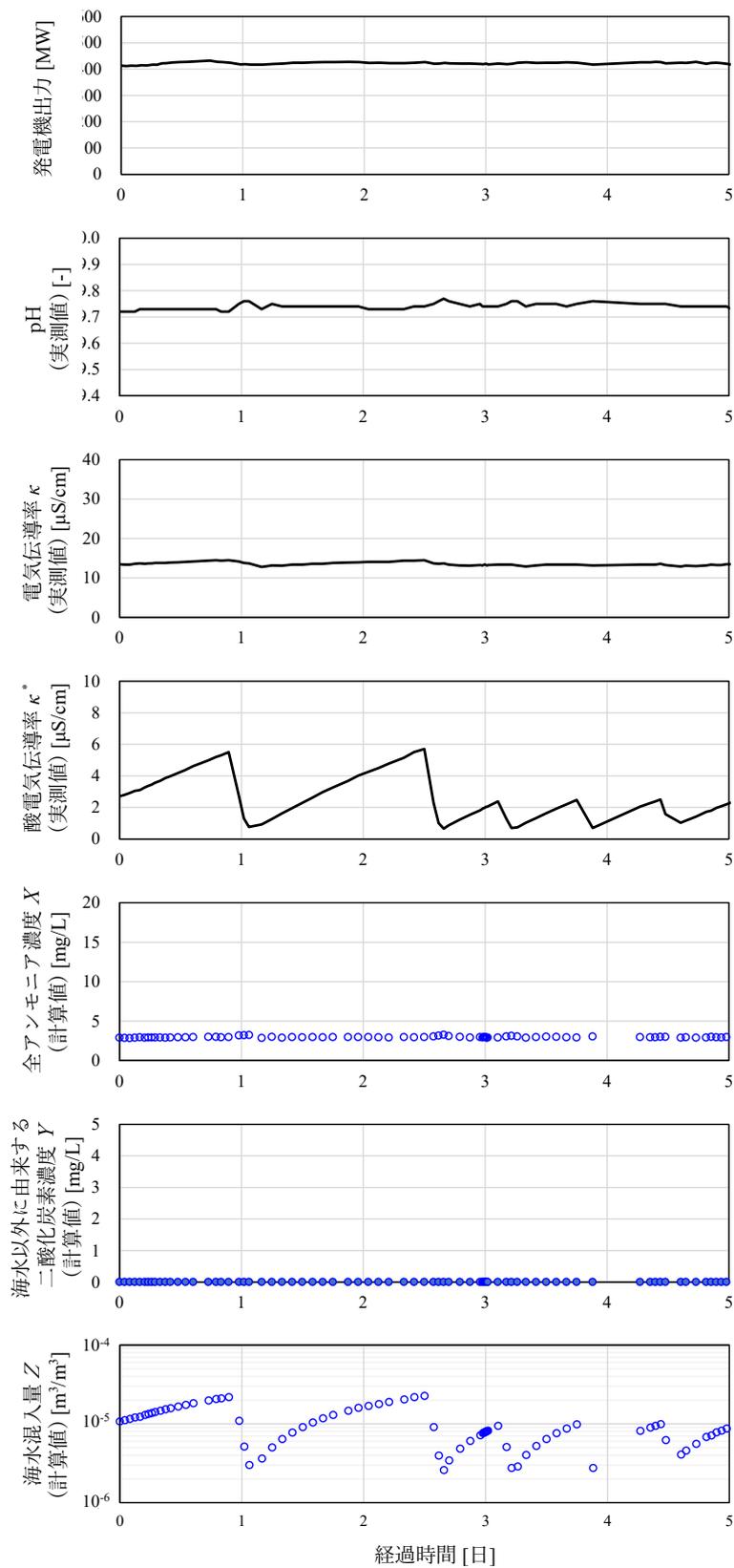


図 3.4.2.2-1 新規モデルを用いた実機プラントデータに対する X , Y , Z の計算結果 (High-AVT(LO)適用プラント、海水混入時、ボイラ水)

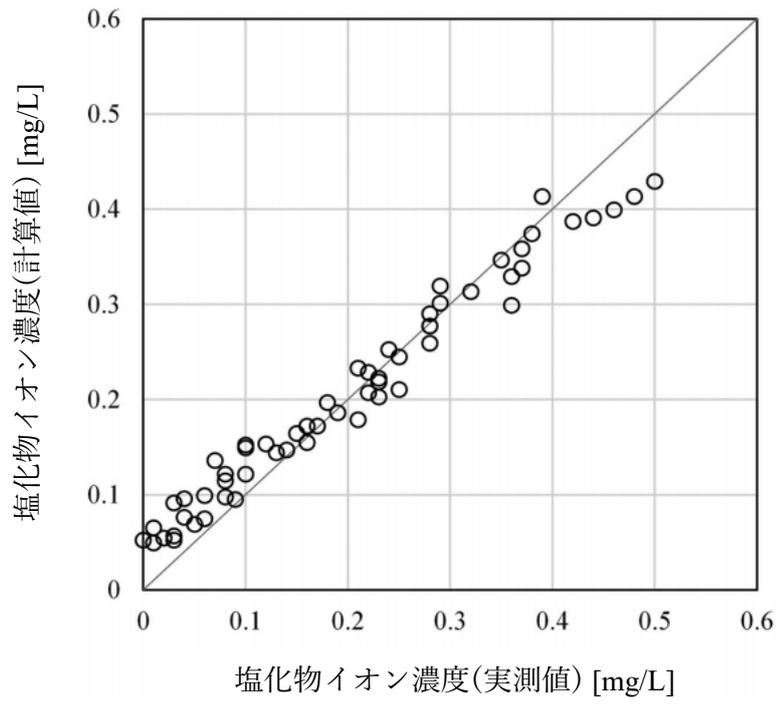


図 3.4.2.2-2 実機プラントのボイラ水の塩化物イオン濃度の実測値と計算値の比較

3.5 今後の検討課題

3.5.1 実機プラントデータによる検証結果の拡充

今回の検討では、2つの実機プラントについて新規モデルを用いた計算を行い、計算結果が妥当であることを確認した。しかし、本モデルの実機プラントへの適用性をより広い条件で確認し、信頼性を向上させるためには、より多くの実機プラントデータについて検証を行っていく必要がある。

また、今回の検討では、二酸化炭素と海水が共存する条件においても、新規モデルを用いることで、両者を区別して定量可能であることを、化学平衡計算ソフトを用いた検証により確認している。今後、二酸化炭素と海水が同時に混入した際の実機プラントのデータが入手できた際には、そのデータについて新規モデルを用いた計算を行い、当該条件における計算結果の妥当性について確認することが望まれる。

3.5.2 実機プラントの水質計測における計測誤差やタイムラグの影響の評価

実機プラントにおける水質の計測値には、計測機器の性能やメンテナンス状況に応じた計測誤差が含まれている可能性がある。新規モデルで精度のよい結果を得るために必要な計測値の精度や機器のメンテナンス頻度を策定するためには、計測誤差が計算結果に与える影響について評価を行う必要がある。

また、酸電気伝導率は、測定対象のサンプルを陽イオン交換樹脂に通水した後に電気伝導率を計測することから、主系統からサンプルを採取したタイミングは同じでも、酸電気伝導率を計測するタイミングは、採取したサンプルについて前処理なく直接計測を行うpH、電気伝導率よりも遅くなり、計測にタイムラグが生じる場合がある。新規モデルを用いた評価を行う際に、このタイムラグが計算結果の誤差に与える影響を把握し、必要に応じて計測したデータの前処理などの要領を策定する必要がある。

3.5.3 その他混入物の影響の評価

pH調整剤にアンモニアではなく、アミン系化合物などの有機物を使用した場合も新規モデルが適用可能であるか、検証する必要がある。また、アミン系化合物などの有機物を使用する場合は、熱分解により有機酸などの副生成物が系統内に混入することになる。また、プラント建設から経過時間が間もない期間においては、系統内の浄化が十分でなく、防錆剤やその他使用薬品、またはそれらの分解生成物が系統水に溶解していることも考えられる。これらの成分が混入している場合に計算結果に与える誤差の評価や、それらの成分についても区別して評価ができるようなモデルの拡張が必要である。

3.6 本章のまとめ

発電プラントの水・蒸気サイクルにおいて、二酸化炭素混入条件下においても簡易かつ迅速に海水混入を検出するため、pH、電気伝導率、酸電気伝導率にもとづく新規モデルについて検討した。High-AVT(LO)適用プラントの水・蒸気サイクルを想定し、アンモニア、二酸化炭素、海水を含む水質について、化学平衡計算ソフト OLI Analyzer を用いて新規モデルの妥当性について検証した。その結果、新規モデルによる計算誤差は、海水由来以外の二酸化炭素濃度については 0.1~5 mg/L の範囲で 0.0~18 %、海水については 1×10^{-6} ~ 5×10^{-5} m³/m³ の範囲で 0.0~20 % となった。二酸化炭素濃度、海水混入量が低濃度の範囲においては計算誤差が数~十数%と比較的大きくなっているように見えるが、誤差の絶対値は極めて小さく、実用上は影響のないものと判断できる。また、これらの誤差は、従来 Larin らによって報告されていたモデルによる計算結果よりも小さい。新規モデルでは、二酸化炭素をはじめとする溶解成分について実態に即した解離平衡を計算モデルに組み込み、かつ pH、電気伝導率、酸電気伝導率の 3 成分ともについて実測値と計算値の計算誤差が最小となるような計算フローを構築したことにより、従来モデルよりも二酸化炭素濃度、海水混入量の計算誤差が低減されたものと考えられる。さらに、実機プラントにおける計測値について新規モデルを用いて二酸化炭素濃度、海水混入量を評価した結果、実機プラントの運転状態から想定される推移挙動と整合する計算結果が得られた。以上より、新規モデルを用いることで、二酸化炭素と海水をそれぞれ区別して精度よく定量することが可能であり、実機プラントにおいても、二酸化炭素共存下でも海水混入を検知可能であることが確認した。

【記号】

A_1	: ε_{pH} の規格化の定数 (=100)	[-]
A_2	: ε_{κ} の規格化の定数 (=1)	[-]
A_3	: ε_{κ^*} の規格化の定数 (=50)	[-]
C	: 濃度	[mol/m ³]
K_{C1}	: 二酸化炭素の解離定数	[mol/m ³]
K_{C2}	: 重炭酸イオンの解離定数	[mol/m ³]
K_{N}	: アンモニアの解離定数	[m ³ /mol]
K_{w}	: 水の解離定数	[(mol/m ³) ²]
pH	: pH	[-]
X	: 全アンモニア濃度	[mol/m ³]
Y	: 海水由来以外の二酸化炭素濃度	[mol/m ³]
Z	: 系統水に対する海水混入量の体積比	[m ³ /m ³]
ε	: 実測値と計算値の誤差	[-]
λ	: モル導電率	[μ S m ² /mol]
κ	: 電気伝導率	[μ S/m]
κ^*	: 酸電気伝導率	[μ S/m]

下付き

cal	: 計算値
CO _{2aq}	: 水中の非解離の二酸化炭素
CO ₃	: 炭酸イオン
dSA	: 海水中の二酸化炭素
H	: 水素イオン
HCO ₃	: 重炭酸イオン
i	: サンプル中のある成分
mea	: 実測値
NH ₄	: アンモニウムイオン
NH _{3aq}	: 水中の非解離のアンモニア
OH	: 水酸化物イオン
pH	: pH
SA	: 二酸化炭素、水酸化物イオンを除く海水中の陰イオン
SC	: 水素イオンを除く海水中の陽イオン
T	: 全濃度
T-CO ₂	: 全二酸化炭素
κ	: 電気伝導率

κ^* : 酸電気伝導率

上付き

* : 陽イオン交換樹脂通過後のサンプル

【参考文献】

- (1) 日本規格協会, “ボイラ給水、ボイラ水及び蒸気の質”, JIS B 8223, 2021
- (2) 菊山雅弘, “復水器の機能と構造”, 火力原子力発電, Vol.74, No.4, pp239-245, 2023
- (3) M. Rziha et. al., “Cation Conductivity Monitoring during Startup”, Power Plant Chemistry, Vol.9, No.11, pp644-648, 2007
- (4) 山地豪ら, “プラント起動時における海水リーク連続監視技術の開発”, 火力原子力発電, Vol.71, No.56, pp9-14, 2020
- (5) 渡辺紀徳, “再生可能エネルギーの大量導入を実現するガスタービン技術”, 日本ガスタービン学会誌, Vol.47, No.1, p1, 2019
- (6) A. A. Mostofin, “Calculation of pH and limit electrical conductivity of aqueous solutions of NH_3 and CO_2 ”, Water Chemistry and Chemical monitoring at Steam Power Installation, Vol.2, pp78-87, 1966
- (7) A. B. Larin et. al., “Estimating the steam quality in power-generating boilers from electrical conductivity and pH measurements”, Thermal Engineering, Vol.68, pp387-394, 2021
- (8) A. B. Larin et. al., “Improvement of chemical monitoring of water-chemistry conditions at thermal power stations based on electric conductivity and pH measurements”, Thermal Engineering, Vol.63, pp374-378, 2016
- (9) A. B. Larin et. al., “Modernization of automatic chemical control of TPP power units based on conductivity and pH measurements”, Thermal Engineering, Vol.54, pp410-417, 2020
- (10) 赤嶺博史ら, “火力発電プラント水処理の現状と新技術 (脱ヒドラジン, JIS 改正, 水質診断)”, 三菱重工技報, Vol.58, No.1, pp1-7, 2021
- (11) 中土雄太ら, “コンバインドサイクル発電プラントの水質管理に関する新しい提案”, 火力原子力発電, Vol.73, No.11, pp869-876, 2022
- (12) 綱島克彦ら, “化学平衡シミュレーションソフトウェアの高専化学教育への導入検討”, J. Technology and Education, Vol.18, No.2, pp79-82, 2011
- (13) “A Guide to Using OLI Analyzer Studio Including Studio ScaleChem Version 9.1”, OLI Systems, Inc., 2014
- (14) 向坊隆ら, “高温高圧水の化学 (その 2)”, 電気化学および工業物理化学, Vol.32, No.5, pp336-341, 1964

- (15) E. U. Frank, "Hochverdichteter Wasserdampf II. Ionendissoziation von KCl in H₂O bis 750°C", Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol.8, pp107-126, 1956
- (16) 海老原熊雄, "電気化学便覧", 電気化学協会編, 丸善, 1985
- (17) H. Wagner, "Influence of temperature on electrical conductivity of diluted aqueous solutions", Power Plant Chemistry, Vol.14, pp1-15, 2012
- (18) J. P. Ferguson et. al., "Thermodynamics of polyborates under hydrothermal conditions: formation constants and limiting conductivities of triborate and diborate", Journal of Chemical and Engineering Data, Vol.64, No.10, pp4430-4443, 2019
- (19) A. E. Martell et. al., "Critically selected stability constants of metal complexes database", NIST Standard Reference Database: version 8.0, 2004
- (20) R. C. Murray et. al., "Chemical equilibria in aqueous systems at high temperature", Official Proceedings International Water Conference, pp295-310, 1980
- (21) OLI Analyzer ver. 11.0 のデータベース
- (22) B. Larin et. al., "Calculation of impurities concentrations in extremely diluted aqueous solution such as condensate and feedwater in steam boiler (p>10MPa)", Vestn. IGEU., Vol.2, pp13-17, 2017

第4章 High-AVT(LO)や今後の動向を踏まえた水質管理方法に関する検討

4.1 緒言

発電プラントの水・蒸気サイクルでは、防食を目的とした水質調整や、系統外からの不純物の持ち込み量低減など、系統水の水質を適正に管理することによって、機器や配管の健全性維持を図っている。そのために、いずれのプラントにおいても系統水の連続サンプリングおよび水質の連続計測を行い、系統水の水質の状況を常に把握しながら、必要に応じてタイムリーに適切な処置を行っている。コンバインドサイクル発電プラントでは、従来から水処理方法として、給水に AVT(R)、ボイラ水にりん酸塩処理が適用されており、水質管理方法もこれに合わせて検討がなされてきた。一方で、近年ではコンバインドサイクル発電プラントにおいて High-AVT(LO)を適用するプラントが増加しており、今後も適用が拡大していくものと想定される。また、再生可能エネルギーの導入拡大によるコンバインドサイクル発電プラントの起動停止の高頻度化や、現場作業の省力化などへの対応も求められている状況である。そこで、本章では、High-AVT(LO)の特徴を活かし、かつ今後の動向を踏まえた新しい水質監視方法について検討を行った。

4.2 従来の水質管理方法の概要

4.2.1 試料採取方法

実機プラントにおける水・蒸気サイクルの水質の連続計測は、通常、試料採取装置を用いて行われる。水・蒸気サイクル全体の状況を把握するためには、プラントの至る箇所でのサンプリングを行う必要があるが、計測やメンテナンスなどの作業効率化の観点から、プラントの各配管、各機器からサンプリング用の配管を引き回して1つの試料採取装置に集約し、その試料採取装置にてプラントの各箇所のサンプリングおよび水質計測が行えるようにしている。試料採取装置は、主に、試料水の減温、減圧を行うサンプリングラックと、水質分析計を収納した分析計ラックからなる。サンプリングラックおよび分析計ラックの外観例、試料採取装置の系統例をそれぞれ図 4.2.1-1、図 4.2.1-2、図 4.2.1-3 に示す。試料採取前に、試料導入管内に滞留していた試料水を試料採取入口でブローする。次に、冷却器、減圧装置で常温、常圧まで減温、減圧し、流量調節弁、温度計、流量計を経て、各種分析機器へと連続的に導入される。また、連続計測ではない別途の手分析用に、計測機器に通水せずにサンプリング可能な系統も設けられている。

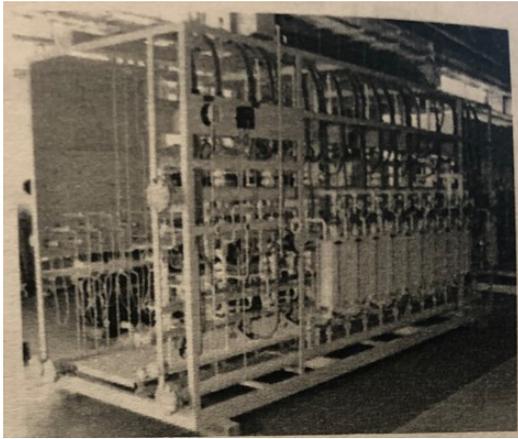


図 4.2.1-1 サンプルングラック外観例⁽¹⁾

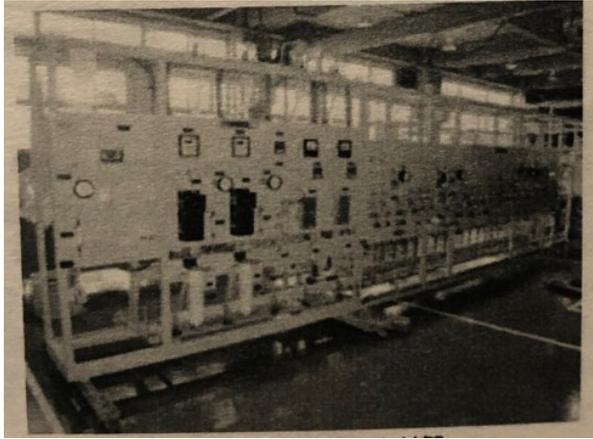


図 4.2.1-2 分析計外観例⁽¹⁾

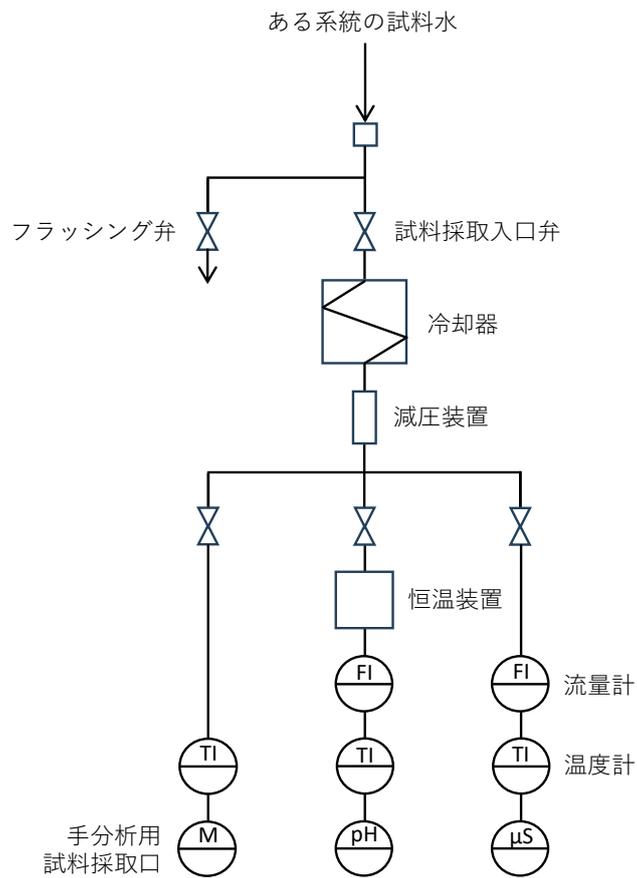


図 4.2.1-3 試料採取装置の系統図の例⁽¹⁾

4.2.2 試料採取箇所および計測項目

4.2.2.1 概要

コンバインドサイクル発電プラントの水・蒸気サイクルにおける試料採取箇所、および計測項目の例をそれぞれ図 4.2.2.1-1、表 4.2.2.1-1 に示す。表 4.2.2.1-1 に示す例では、薬品注入の自動制御および注入状況の確認のために pH、電気伝導率 (Specific Conductivity ; SC)、ヒドラジン濃度 (N_2H_4)、水・蒸気サイクルに混入した不純物の検知のために酸電気伝導率 (Cation Conductivity ; CC)、溶存酸素 (Dissolved Oxygen ; DO)、シリカ濃度 (SiO_2) が計測されている。各項目の詳細は次項以降に記載する。

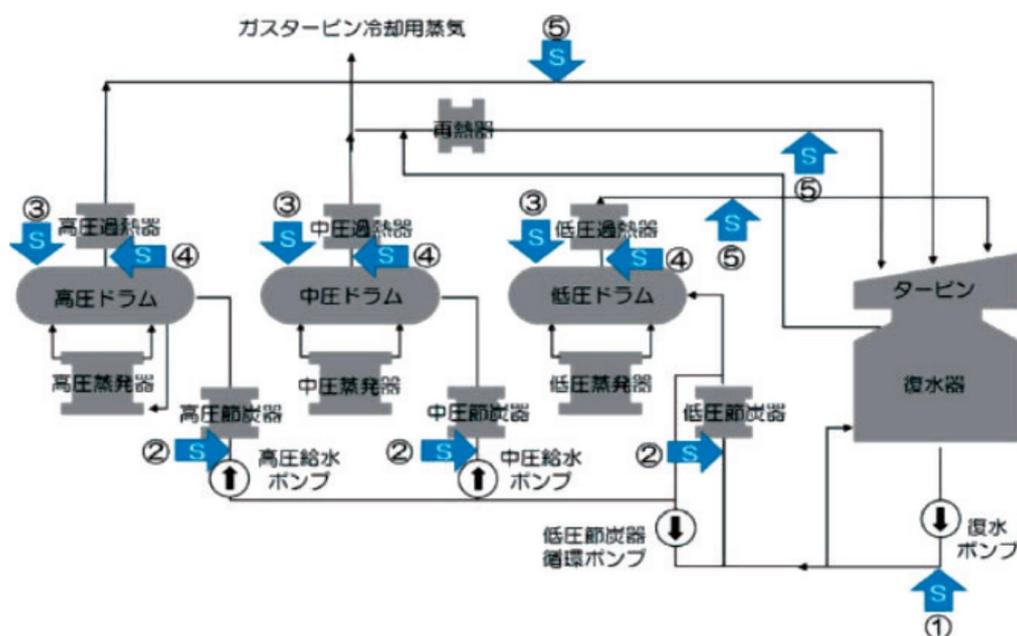


図 4.2.2.1-1 コンバインドサイクル発電プラントの水・蒸気サイクルにおけるサンプリング箇所の例⁽²⁾

表 4.2.2.1-1 コンバインドサイクル発電プラントの水・蒸気サイクルにおける水質計測項目の例⁽²⁾

サンプリング箇所	pH	SC ^{※1}	CC ^{※2}	DO ^{※3}	SiO ₂ ^{※4}	N ₂ H ₄ ^{※5}
①復水	○	○	○	○	○	—
②給水	○	○	○	○	—	○
③ボイラ水	○	○	—	—	○	
④飽和蒸気	—	—	○	—	—	—
⑤主蒸気・再熱蒸気	—	—	○	—	○	—

※1 Specific conductivity : 電気伝導率

※2 Cation conductivity : 酸電気伝導率

※3 Dissolved oxygen : 溶存酸素

※4 シリカ濃度

※5 ヒドラジン濃度

4.2.2.2 pH

(1)計測の目的

pH は、水素イオン指数と呼ばれ、溶液の酸性またはアルカリ性の強さを表す指標であり、式(4.1)で算出される。

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] \quad (4.1)$$

ここで、 $[\text{H}^+]$ は水素イオン濃度 (mol/L) である。1章で述べた通り、pH は腐食に大きく影響する。通常、水・蒸気サイクルでは腐食抑制のために pH 調整剤を注入しており、その注入状況や pH 管理状況の確認のため、pH の計測を行っている。

(2)対象試料

従来の水処理方法である AVT(R)、りん酸塩処理では、復水にアンモニアを注入して所定の pH の給水とし、これがボイラに供給され、ボイラではりん酸ナトリウムを注入することでボイラ水の pH の調整を行う。よって、復水および給水系統、ボイラでの薬注状況を把握するため、復水、給水、ボイラ水について pH が計測される。ボイラ水へのりん酸ナトリウム注入は、高圧、中圧、低圧系統それぞれに個別に注入されるため、pH の計測もそれぞれの圧力系統のボイラ水について個別に行われる。

(3)計測方法

pH の計測には、ガラス電極法が広く用いられている⁽¹⁾。ガラス複合電極の構造を図 4.2.2.2-1、ガラス電極先端のガラス応答膜表面における水素イオン応答モデルを図 4.2.2.2-2 に示す。一般には、図 4.2.2.2-1 に示すような、ガラス電極、比較電極（参照電極）が一体となったガラス複合電極が使用される。なお、温度補償用温度センサーが搭載されている場合もある。ガラス電極先端は水素イオンに応答するガラス応答膜で作られている^{(1),(3)}。水素イオン応答機構は、ガラス応答膜表面に形成される 10~100nm 厚の水和層にあるシラノール基 (SiOH) と試料水中の水素イオンの間で起きる解離平衡といわれている⁽³⁾。ガラス電極内側は pH=7 付近の緩衝内部液が封じられていることから応答膜内側の表面電位は一定である。そのため、電極を試料水に浸漬すると、ガラス応答膜外側の電位のみで変化し、外側と内側の水素イオン濃度（厳密には活量）の差に応じた電位差が生じる。事前に pH 標準液で計測した電位差から作成された検量線にもとづき、式(4.2)より pH が演算される⁽³⁾。

$$\text{pH}_{(X)} = \text{pH}_{(S)} + (E_{(S)} - E_{(X)}) / (2.303RT/F) \quad (4.2)$$

ここで、 $\text{pH}_{(X)}$ は試料水 X の pH、 $\text{pH}_{(S)}$ は標準液の pH、 $E_{(X)}$ 、 $E_{(S)}$ はそれぞれ試料水、標準液で計測された電位差 [V]、 R は気体定数 [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]、 K は絶対温度 [K]、 F はファラデー一定数 [C mol^{-1}] である。

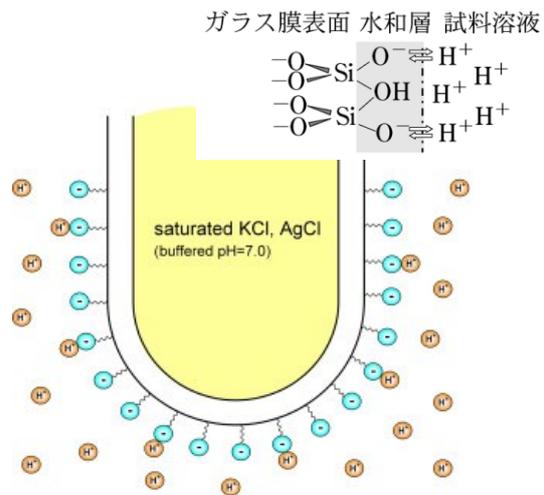
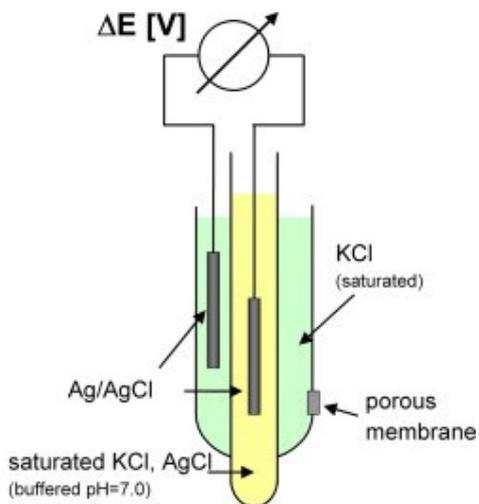


図 4.2.2.2-1 水素イオン応答モデル 概要⁽⁴⁾ 図 4.2.2.2-2 水素イオン応答モデル 概要^{(3),(4)}

水・蒸気サイクルの系統水はアルカリ性であり、大気に触れると大気中の二酸化炭素や酸素を速やかに吸収し、pH や電気伝導率、溶存酸素濃度が変化する。よって、系統内の水質の状況を正確に把握するため、試料採取装置での計測は系統水が大気に触れないような機構にて行われている。pH 計の流通セルの構造の例を図 4.2.2.2-3 に示す。図 4.2.2.2-3 に示すような気密性の高い流通セルに電極を挿し、そこに試料を定期的に流すことにより、大気に触れることなく連続で水質の測定を行っている。なお、電気伝導率計、溶存酸素計、ヒドラジン計についても、同様の理由から流通セルを用いた計測が行われる。

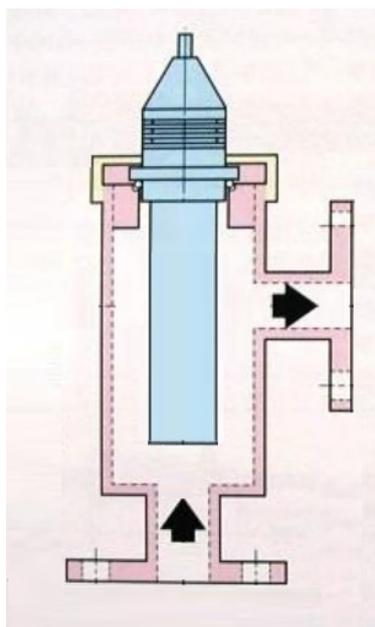


図 4.2.2.2-3 pH 計の流通セルの構造例⁽⁵⁾

4.2.2.3 電気伝導率

(1)計測の目的

電気伝導率は、溶液がもつ電気抵抗率の逆数に相当する値で、電気の通りやすさを示すものである⁽¹⁾。純水は不良導体であるが、イオンを含む場合には電気を通し⁽⁶⁾、その通りやすさはイオンの濃度によって変化する⁽¹⁾。これを利用し、コンバインドサイクル発電プラントの水・蒸気サイクルにおいては、溶解成分の濃度を把握するために電気伝導率の計測が行われる。例えば、プラント運転中は給水のアンモニア濃度が所定値となるように復水へアンモニアが注入されるが、アンモニア濃度と電気伝導率に図4.2.2.3-1に示すような相関があることにもとづき、給水の電気伝導率を計測しながら、その電気伝導率が目標アンモニア濃度に相当する値となるように薬品注入量を自動で制御している。また、ボイラ水にりん酸ナトリウムを注入する場合も、りん酸ナトリウムの濃度の指標として電気伝導率が計測され、ボイラ水が所定の電気伝導率となるようにりん酸ナトリウムの注入量が制御されている。

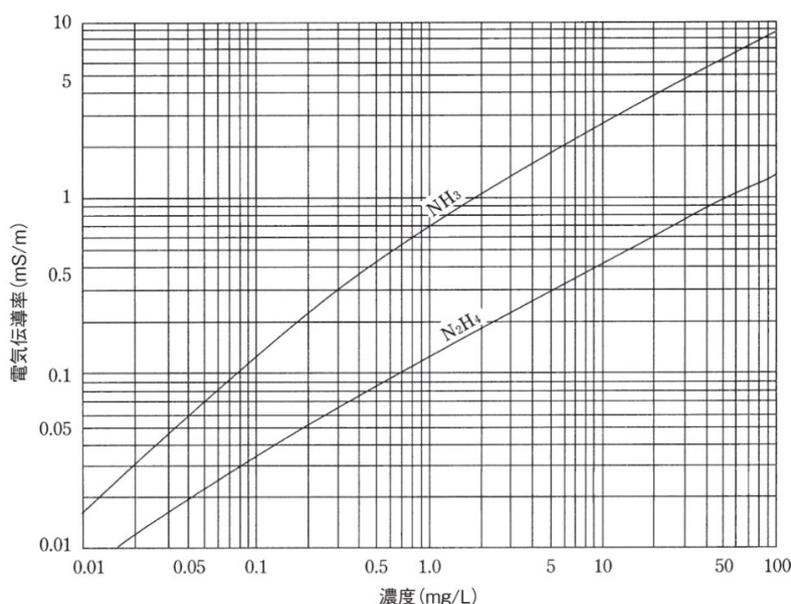


図 4.2.2.3-1 アンモニアおよびヒドラジンの濃度と電気伝導率の関係 (25°C) ⁽¹⁾

(2)対象試料

AVT(R)およびりん酸塩処理にて運転を行う場合、薬品注入を行う給水およびボイラ水にて電気伝導率が計測される。りん酸ナトリウムの注入は各圧力システムのドラムに個別に行われるため、pHと同様に、電気伝導率もそれぞれの圧力システムのボイラ水についてそれぞれ計測が行われる。

(3)計測方法

電気伝導率の計測には、電極法が用いられる。電気伝導率計の電極の概略構造を図4.2.2.3-2に示す。電極の計測部は、金属電極が対向する構造となっており、電極間に電圧を印加することにより、溶液に流れる電流から電気抵抗を計測し、電気伝導率を演算する⁽¹⁾。このとき、伝翼面と溶液との間に分極が生じないように、交流電圧が印加されている。

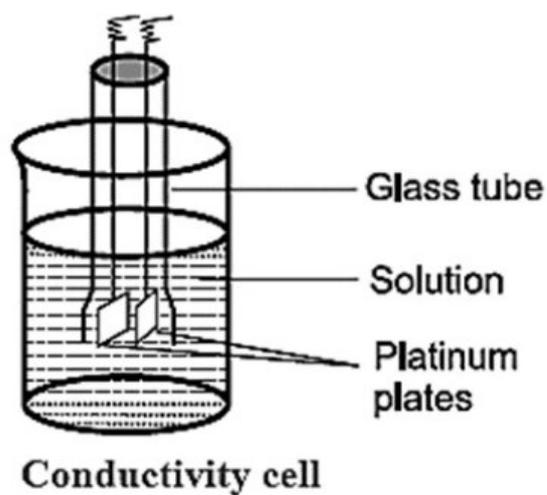


図 4.2.2.3-2 電気伝導率計の概略構造⁽⁷⁾

4.2.2.4 酸電気伝導率

(1)計測の目的

酸電気伝導率は、水酸化物イオン以外の陰イオンを含む溶解性塩類(電解質)の混入を評価する指標⁽⁶⁾である。塩化物イオンなどの腐食原因成分による腐食を防止するため、復水器での海水漏洩やその他不純物の混入を監視するために計測が行われている。

(2)対象箇所

主要な不純物混入要因は復水器での海水漏洩であり、これをいち早く検知するため、復水器のすぐ下流である復水、給水にて計測が行われる。また、海水成分が蒸気タービンに付着すると重大な腐食トラブルに発展する可能性があることから、蒸気系統への不純物の持ち込み状況確認のため、蒸気においても計測がなされている。

(3)計測方法

酸電気伝導率は、水・蒸気サイクルから採取した試料を陽イオン交換樹脂に通水するなどして陽イオンを除去した後に電気伝導率を計測することで求められる。詳細は 3.1 項に記載の通り。最近では、陽イオン交換樹脂の代わりにイオン交換膜を使用し、電気透析の原理で陽イオンを水素イオンに交換する手法も実用化が進んでいる。陽イオン交換膜を使用した電気式イオン交換方式の原理を図 4.2.2.4-1 に示す。陽イオン交換陽イオンの交換に陽イオン交換樹脂を使用する場合、定期的に樹脂を再生するメンテナンスが必要となるが、陽イオン交換膜であれば前述のような再生操作なしで連続処理が行えるため、メンテナンス頻度の低減による現場作業の省力化が可能となる。

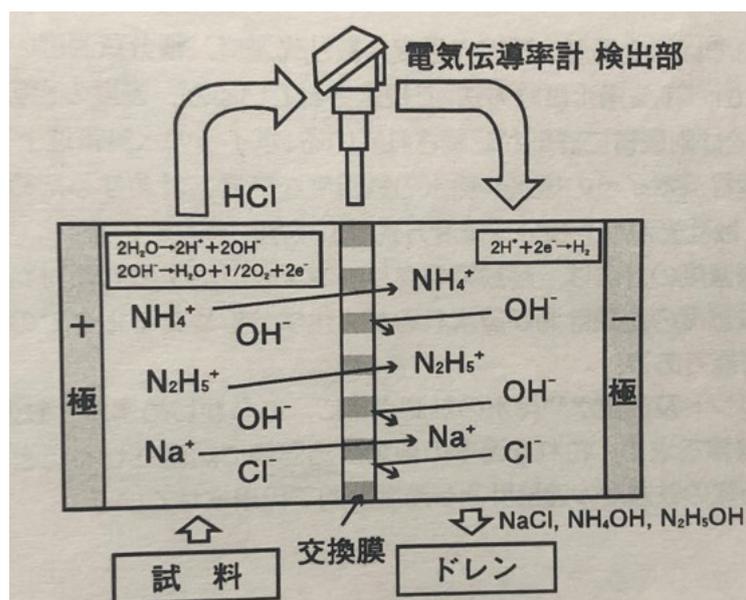


図 4.2.2.4-1 電気式イオン交換方式の原理⁽¹⁾

4.2.2.5 溶存酸素

(1)計測の目的

1章で述べた通り、溶存酸素は腐食反応の影響因子のひとつであり、水・蒸気サイクルの系統水の状態把握のために測定が行われている。

(2)計測箇所

溶存酸素による腐食作用は、200°C以下の低温では、流れが滞留している条件の時に生じやすい。高温のボイラでは、電気伝導率の高いボイラ水の場合には、滞留環境ばかりでなく、流動条件でも孔食、割れなどを生じる可能性がある⁽⁸⁾。よって、ボイラへの溶存酸素の持ち込み状況の監視が必要である。また、定常運転時において水・蒸気サイクルへの溶存酸素の混入の要因には、復水器の微小隙間からの大気のインリーク、復水器への補給水の供給など、主に復水器周りでの事象が挙げられ、その挙動はタイムリーに把握する必要がある。以上を踏まえ、溶存酸素の計測は、復水器の下流、かつボイラ手前となる復水、給水にて計測されている。

(3)計測方法

溶存酸素の測定には、ポーラログラフィに基づく電極法が使用されている⁽⁶⁾。測定原理を図4.2.2.5-1に示す。支持管の先端に酸素に対し透過性の高いふっ素樹脂製の隔膜を設け、支持管内に検知極（カソード）と対極（アノード）を置き、内部に電解液を満たす。表面の隔膜を投下した酸素によって酸化還元反応が起こり、酸素の量に応じた電流が流れ、これを演算することにより溶存酸素を求める⁽¹⁾。

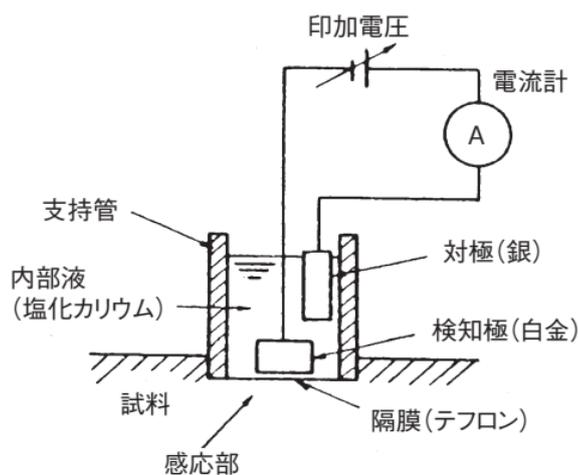


図 4.2.2.5-1 溶存酸素計の測定原理⁽⁶⁾

4.2.2.6 シリカ

(1)計測の目的

圧力と気液分配係数の関係を図 4.2.2.6-1 に示す。補給水などから持ち込まれたシリカがボイラ水にて濃縮し、高濃度となった場合、気液分配による蒸気への移行量が増大し、蒸気中の濃度が上昇する。シリカ濃度の高い蒸気は、タービンでの急激な温度低下の際にタービン翼へのシリカ析出を起し、効率低下などの要因となる。よって、ボイラ水のシリカ濃度が高くなるとブローをして水を入れ替える処理が必要であり、その運転管理に資するため、シリカ濃度を計測している。

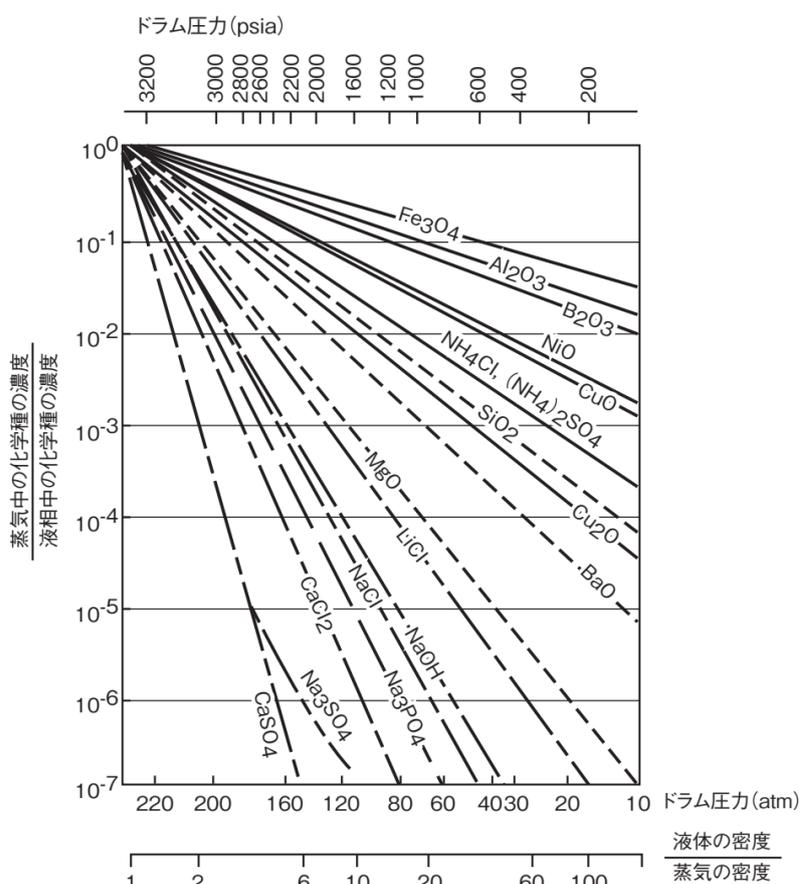


図 4.2.2.6-1 気液分配係数を示す Ray 図⁽¹⁾

(2)対象試料

(1)の通り、ボイラ水のブローの運転管理の指標とするため、ボイラ水について計測が行われる。

(3)計測方法

シリカは、水中でイオン状シリカ、溶存およびコロイド状シリカ、全シリカに区分され、分析計ラックの計器ではイオン状シリカが計測される⁽¹⁾。計測方法は、モリブデン青吸光光度法で、発色試薬と反応して青色に発色させた溶液の吸光度を計測し、シリカ濃度を演算する⁽¹⁾。一定量の試料を採取し、酸性モリブデン酸アンモニウム溶液（発色剤）を添加して反応させる。共存するりん酸イオンおよび過剰の発色剤の影響を抑えるため、しゅう酸（マスキング剤）を添加した後、アスコルビン酸溶液（還元剤）を添加することにより、シリカ濃度に応じて青色に発色する。この青色の濃さを、波長 815nm 付近の吸光度により計測することによりシリカ濃度を演算する⁽¹⁾。なお、反応速度は温度により変化するため、反応部は恒温とする必要がある。シリカ濃度の自動計測機の構成例を図 4.2.2.6-1 に示す。

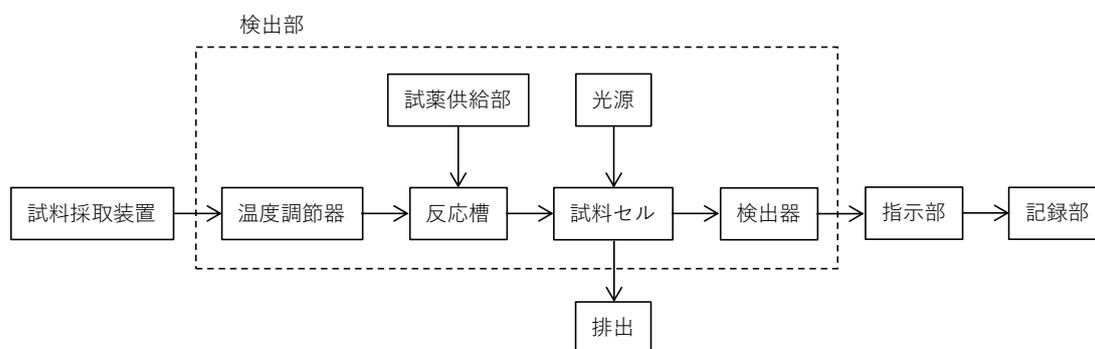


図 4.2.2.6-1 シリカ濃度計測器の構成例⁽¹⁾

4.2.2.7 ヒドラジン

(1)計測の目的

脱酸素剤としてヒドラジンを使用している場合、ヒドラジンの注入制御や状況把握ため、ヒドラジン計が設置されている場合がある。

(2)対象試料

ヒドラジンは復水へ注入され、これが給水となり、ボイラへと持ち込まれる。ヒドラジンはボイラにて分解が促進されるため、注入状況を正確に把握するにはボイラに持ち込まれる前に状況を確認する必要があることから、給水にて濃度が計測される。

(3)計測方法

ヒドラジン計の測定原理は、酸化還元電極法である。測定原理を図 4.2.2.7-1 に示す。検出電極にリング状の白金電極を使用し、対極として表面積の大きな白金電極を組み合わせ、飽和塩化ナトリウム溶液を内部液とした酸化還元電極を構成し、両極間に電圧を加えるとヒドラジン濃度に対応した電流が得られるので、ヒドラジン濃度の測定ができる。

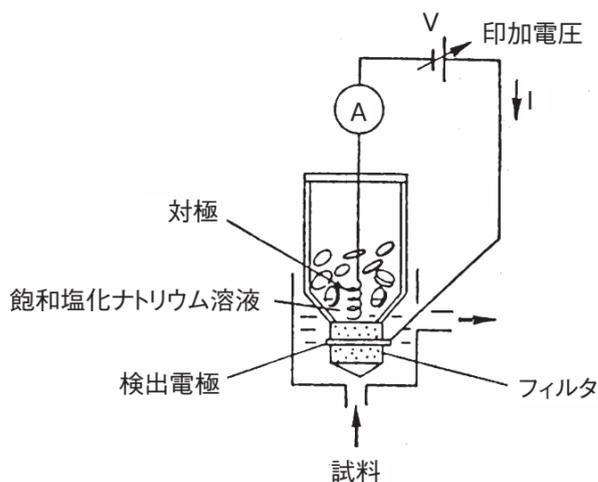


図 4.2.2.7-1 ヒドラジン計の測定原理⁽⁶⁾

4.3 従来の水処理方法における検討事項

High-AVT(LO)の適用や今後の動向を踏まえた水質管理方法を検討するにあたり、考慮すべき事項について以下に述べる。

4.3.1 りん酸ナトリウムおよびヒドラジン注入を想定した水質監視計器の合理化

High-AVT(LO)では従来の水処理で使用されてきたりん酸ナトリウム、ヒドラジンを使用しないため、これらの注入制御や注入状況確認のために設置されていた計器は High-AVT(LO)適用時は省略可能であると考えられる。

4.3.2 微量海水漏洩の検知

従来、復水器の海水漏洩は、これをいち早く検知するために復水器のすぐ下流である復水および給水の酸電位伝導率計測にて監視を行ってきた。漏洩量が一定量を超える場合にはこれらの酸電気伝導率の上昇により海水漏洩を検知できる一方で、近年、復水および給水の酸電気伝導率では検知されないほどの微量の海水漏洩も確認されている⁽⁹⁾。微量海水漏洩の検知手法として、イオン電極やイオンクロマトグラフを用いたナトリウム計や塩化物イオン計なども開発されているが⁽¹⁰⁾⁻⁽¹⁵⁾、これらは酸電気伝導率計よりも高価であり、より安価かつ簡易な検知方法が求められている。

4.3.3 プラント起動停止高頻度化への対応

今後、再生可能エネルギーの導入が拡大することで、コンバインドサイクル発電プラントの起動停止がさらに高頻度化することが想定される。これにより、プラント起動時に酸電気伝導率が二酸化炭素に妨害されるため、その対策が求められる。また、プラント起動時にはボイラ水の推移制御のためにブローが行われ⁽¹⁶⁾、起動停止が高頻度化することでボイラ水中の低揮発性成分の濃縮挙動も変化するものと推察される。これらの状況に合わせて、水質監視計器の構成についても検討を行う必要がある。

4.3.4 現場作業の省労力化

昨今の燃料価格の高騰などの影響により、プラントの健全性維持は担保しつつも、コスト低減を図るための効率的な運用も求められている。

4.4 High-AVT(LO)適用や今後の動向を踏まえた水質管理方法

4.4.1 水質監視項目

4.4.1.1 概要

High-AVT(LO)の適用や今後の動向を踏まえた水質監視計器の構成の検討結果を表4.4.1.1-1に示す。なお、水質監視系気の構成の策定には、プラントの衣装や運用方針も勘案する必要があり、計測項目や設置機器の増減については、個々のプラントの状況に応じて検討することも必要である。詳細については次項以降に述べる。

表 4.4.1.1-1 High-AVT(LO)適用や今後の動向を踏まえた水質監視計器の構成

サンプリング箇所	pH	SC ^{※1}	CC ^{※2}	DO ^{※3}	SiO ₂ ^{※4}	N ₂ H ₄ ^{※5}
①復水	(○) ^{※7}	(○)	(○)	(○)	—	—
②給水	○	○	○	○	—	— ^{※9}
③ボイラ水	高圧	(○)	(○)	○ ^{※8}	— ^{※9}	—
	中圧	(○)	(○)	—	— ^{※9}	—
	低圧	○	○	—	— ^{※9}	—
④飽和蒸気 ^{※6}	—	—	— ^{※9}	—	—	—
⑤主蒸気・再熱蒸気 ^{※6}	—	—	— ^{※9}	—	— ^{※9}	—

※1 Specific conductivity：電気伝導率

※2 Cation conductivity：酸電気伝導率

※3 Dissolved oxygen：溶存酸素

※4 シリカ濃度

※5 ヒドラジン濃度

※6 高圧、中圧、低圧を含む

※7 ()は計器に通水する試料を切り替えながら計測する項目を示す。

切り替える項目の組み合わせは表中にて実線で結んで示した。

※8 表 4.2.2.1-1 から追加した項目

※9 表 4.2.2.1-1 から省略した項目

4.4.1.2 復水および給水

(1)pH、電気伝導率、酸電気伝導率および溶存酸素

High-AVT(LO)で使用される薬品はプラント全体でアンモニアのみであり、その注入は復水にて行われる。適切に運転されている場合、復水および給水に含まれるのはアンモニアのみであり、アンモニア濃度に応じて電気伝導率および pH が一意に決定される。そこで、給水の電気伝導率を計測し、給水の電気伝導率が設定値となるように復水でのアンモニア注入量をフィードバック制御することにより薬品注入を行っていることから、給水の電気伝導率計測は必須となる。また、薬品注入により pH が所定値となっていることの確認、水酸化物イオン以外の陰イオンを含む溶解性塩類混入の検知、溶存酸素混入の検知のため、それぞれ pH 計、酸電気伝導率計、溶存酸素計を設置する。pH と酸電気伝導率を同時に計測することにより、3 章で検討した混入不純物の判定方法の適用が可能となる。

プラント起動時は、まず復水再循環系統のみで復水が循環し、その後復水が給水となってボイラへと送水される段階に移っていく。このように、復水再循環運転においては復水にて水質監視および薬品注入制御を行う必要があることから、各計器は復水と給水で切り替えが可能な仕様とした。

(2)ヒドラジン

High-AVT(LO)ではヒドラジンを使用しないため、表 4.4.1.1-1 にてヒドラジン計は省略した。

4.4.1.3 ボイラ水

(1)酸電気伝導率

表 4.4.1.1-1 では、表 4.2.2.1-1 に示す従来構成には含まれていなかった高压系統のボイラ水（高压ドラム水）の酸電気伝導率の計測を追加した。High-AVT(LO)では、従来の水処理方法のような定常運転時のボイラ水へのりん酸ナトリウム注入がないため、ボイラ水においても酸電気伝導率による不純物混入検知が可能となる。また、ボイラ水では給水に含まれる不揮発成分が濃縮され、復水や給水で計測するよりも不純物濃度が高くなる。以上より、High-AVT(LO)適用時には、ボイラ水の酸電気伝導率を計測することにより、従来よりも高感度に不純物混入を検知することが可能となる。なお、ボイラに複数の圧力系統がある場合、高压系統が最も滞留時間が短く、ドラム水での不揮発性溶質の濃縮が早く進行し、最も感度高く不純物を検出可能であることから、酸電気伝導率の計測箇所は高压ドラム水とした。

High-AVT(LO)処理が適用されている実機プラントにおいて、復水の酸電気伝導率では検知されない漏洩量の海水漏洩が起こった際の水質データを図 4.4.1.3-1 に示す。復水の酸電気伝導率は JIS B 8223 に記載の基準値 $0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ よりも低く、上昇傾向なく安定して推移している。一方、ボイラ水の酸電気伝導率には明確な上昇がみられている。酸電気伝導率が $1.5\sim 2.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 程度まで上昇した後に、低下に転じる挙動となっているが、これは低下に転じるタイミングで実施しているボイラ水の系外排出操作(ブロー)によるものと考えられる。ボイラ水をブローし、新たに補給水を供給することで、ボイラ水の海水成分が希釈され、酸電気伝導率が低下したものと推察される。以上より、High-AVT(LO)適用時はボイラ水の酸電気伝導率計測により高感度に海水漏洩を検知可能であることが確認されている⁽⁹⁾。

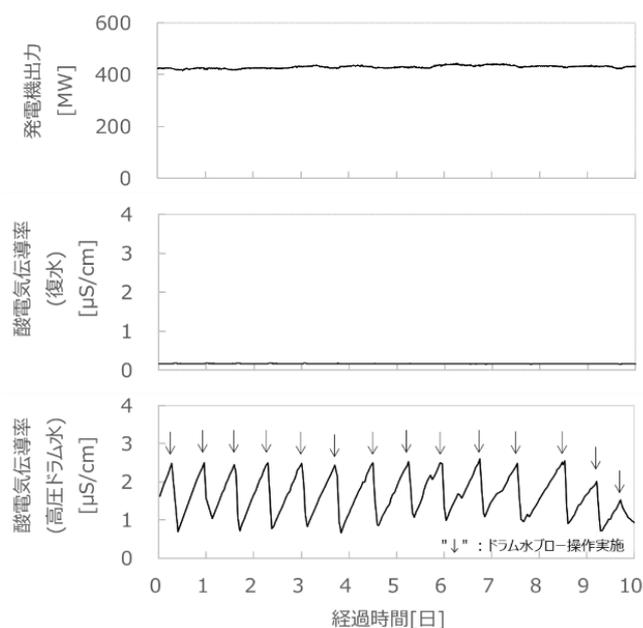


図 4.4.1.3-1 微量海水漏洩発生時における復水および高压ドラム水の酸電気伝導率⁽¹⁷⁾

(2)電気伝導率および pH

High-AVT(LO)では通常運転時にドラム水へりん酸ナトリウムを添加しないため、ドラム水の pH はドラム水のアンモニア濃度に依存することになる。ドラム水のアンモニア濃度は、給水のアンモニア濃度とドラムにおける気液分配係数により決定され、気液分配係数はドラムの運転圧力および温度が低いほど大きくなる^{(18),(19)}。よって、給水のアンモニア濃度が同じであれば、圧力が低いほどアンモニア濃度が低くなり、腐食による減肉のリスクが高い環境であると考えられる。そこで、少なくともドラム水のアンモニア濃度監視のために低圧ドラム水にて pH および電気伝導率を計測することとし、状況に応じて高圧ドラム水、中圧ドラム水についても確認ができるように試料の切り替えが行える構成とした。

(3)シリカ

シリカのプロセス用分析計はメンテナンスが複雑であり、定期的なゼロ校正、スパン校正、試薬の補給、試薬の流量及び添加量の確認、懸濁物除去用プレフィルタの交換が必要である⁽⁴⁾。一方で、今後プラントの起動停止が高頻度となると、ドラム内の水位制御のために起動停止毎にボイラ水の一部がブローされ^{(16),(20)}、その度に不揮発成分濃度が低下するため、ボイラ水におけるシリカ濃度上昇のリスクが低くなると考えられる。また、近年では純水製造装置の機能向上により、補給水中のシリカ濃度が十分低く維持されているプラントが多い。さらに、多くのプラントでは、分析計ラックでの分析値のダブルチェックのために、1～数週間毎程度の頻度で連続計測とは別に手分析が行われている。よって、費用対効果を勘案すると、シリカがよく管理されたプラントについては、シリカ濃度を連続計測から定期的な手分析に代替しても、シリカ濃度の推移傾向は十分監視可能性であると考えられる。そこで、表 4.4.1.1-1 ではドラム水のシリカ計を省略した。

4.4.1.3 飽和蒸気、主蒸気および過熱蒸気

(1)酸電気伝導率

従来の水処理方法では、通常運転時ドラム水にりん酸ナトリウムが添加されるため、ドラムボイラの汽水分離器の故障等でりん酸塩がミストとともに蒸気へキャリーオーバーした場合の検知のため、蒸気にて酸電気伝導率の計測が行われていた。一方、High-AVT(LO)では通常運転時のドラムへのりん酸ナトリウムの注入がない。また、従来通りの復水および給水に加え、さらに高感度な高圧ドラム水においても酸電気伝導率を計測することにより、海水漏洩を速やかに検知し、処置を行うことで、系統内の不純物による汚染は最小限に抑えられる。そこで、表 4.4.1.1-1 では蒸気の酸電気伝導率計を省略した。

(2)シリカ

シリカ計についても、4.4.1.3 項のドラム水と同様に表 4.4.1.1-1 では省略した。

4.4.2 試料採取装置

試料採取装置における計測値は、メンテナンス不良や不適切なセッティング、突発的な故障や計測不良等の要因により、必ずしも系統の水質を表した状態となっていない場合がある。その際、従来は分析員が水質監視計器設置箇所へ行き、手分析用計器にて計測値の妥当性確認を行っていた。しかし、この方法では、分析員が都度現場に向かう労力が掛かることや、現場に向かうまでのタイムラグが発生する。そこで、水質監視計器の計測値妥当性を現場計器にて行えるように改良した試料採取系統の概略図を図 4.2.2-1 に示す。同様の計測項目を有するサンプリング箇所 1、サンプリング箇所 2 について、通常はサンプリング箇所 1 は監視計器 1、サンプリング箇所 2 は監視計器 2 にて計測を行う(図 4.2.2-1(a))。しかし、いずれかの計器に計測不良が疑われる事象が発生した場合には試料流路を切り替え、サンプリング箇所 1 の試料を監視計器 2、サンプリング箇所 2 の試料を監視計器 1 に通水する(図 4.2.2-2(b))。両方の計器が正常であれば、流路切り替え前後で同じ試料に対する計測値は同様の値となるはずであり、計測値の変動は計器不良ではなく水質の変動によるものと判断することができる。計測値に差異がみられた場合には計器の計測不良が疑われるため、計器状態の確認およびメンテナンスを実施することが推奨される。このように、図 4.2.2-1 に示す系統を試料採取装置に取り入れることで、現場に分析員が向かう必要があるかの判断を遠隔操作により確認することが可能となり、現場運用の省力化が期待される。

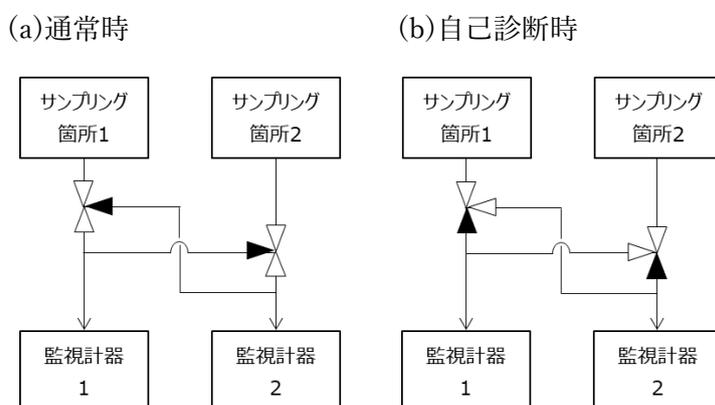


図 4.2.2-1 計測値妥当性を自己診断可能な試料採取装置
(△：バルブ開、▲：バルブ閉)

4.4.3 復水器海水漏洩発生時の対応

実機プラントにおける微量海水漏洩発生時に高圧ドラム水の塩化物イオン濃度を計測した結果を図4.4.3-1に示す。酸電気伝導率の上昇に伴って、塩化物イオン濃度が増大する傾向が得られており、両者には線形の良い相関がみられている。これより、海水漏洩時はボイラ水の酸電気伝導率にてボイラ水の塩化物イオン濃度がモニタリング可能であることが示された⁽⁹⁾。また、JIS B 8223(2021)では、High-AVT(LO)の属するAVT(LO)のボイラ水の塩化物イオン濃度の管理基準値の上限は1 mg/Lとされている。以上より、海水漏洩が発生したと判断された場合には、ボイラ水の酸電気伝導率によりボイラ水の塩化物イオン濃度を監視し、これが1mg/Lもしくはプラント毎に設定された基準値を超過しないように運用することで、復水および給水では検知できない微量漏洩の場合も含め、簡易かつ安価に速やかな海水漏洩対応を遂行することが可能となる。

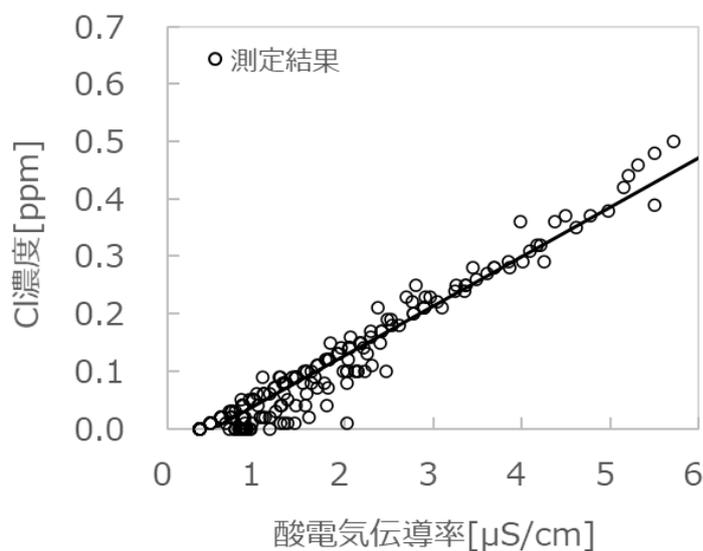


図 4.3.3-1 微量海水漏洩発生時における高圧ドラム水の酸電気伝導率と塩化物イオン濃度の関係⁽⁹⁾

4.5 本章のまとめ

コンバインドサイクル発電プラントの水・蒸気サイクルにおける新しい水処理方法である High-AVT(LO)について、その特性を活かし、かつ現在の水質管理方法の課題や今後のプラント運用の動向も踏まえた水質管理手法の検討を行った。その結果、従来の水処理方法で使用されていたヒドラジン、りん酸塩ナトリウムを想定した監視項目や、起動停止が高頻度化することによる水質挙動の変化に対応した監視項目を削減し、また、High-AVT(LO)により可能となった高圧ドラム水の酸電気伝導率計測を追加し、高感度は海水漏洩検知を行うなど、合理化した水質監視計器の構成を創案した。また、現場での計器チェックの作業負荷低減のため、試料流路切り替えによる計測値妥当性の自己診断が可能な試料採取装置の構成を考案した。さらに、復水および給水では検知できない微量漏洩も含め、高圧ドラム水の酸電気伝導率の計測により速やかに海水漏洩を検知し、対応する要領を創案した。以上の水質管理手法を適用することにより、High-AVT(LO)を適用したプラントにおいて、今後、より効率的かつ効果的な運用が可能となると考える。

【参考文献】

- (1) “火力発電プラントにおける水質管理ハンドブック”, 一般社団法人火力原子力発電技術協会, 2018
- (2) 塩原元哲ら, “コンバインドサイクル発電”, 火原協会講座, Vol.37, pp1-33, 2011
- (3) 森本恵子, “ガラス電極式 pH 計”, ぶんせき, No.5, pp161-162, 2020
- (4) Andrej Kral et. al., “Prostheses for the Brain; Chapter10 - Advanced concepts physical chemistry: Electrodes and electrolytes”, Academic Press, Elsevier, pp167-208, 2021
- (5) 笠原理化学工業株式会社 HP, https://krkjpn.co.jp/?page_id=901
- (6) “[計測と制御] (平成 21 年度改訂版) 第 X 章 計測機器および分析装置”, 火力原子力発電, Vol.61, No.2, pp165-186, 2010
- (7) “Digital Education Notes-Part-1-Class-12-Chemistry-Chapter-5-Electrochemistry”, Kitabcd Academy, 2020
- (8) 日本規格協会, “ボイラ給水、ボイラ水及び蒸気の質”, JIS B 8223, 2021
- (9) 木戸遙ら, “微量海水漏えいの検知および対処方法”, 火力原子力発電, Vol.71、No.9, pp388-392, 2020
- (10) 山内進ら, “火力発電所のボイラ水の水質管理に適した各種水質分析計”, HORIBA Technical Report, No.12, pp65-72, 1996
- (11) 水野孝之, “第六回 サイクル科学技術検討会”, 火力原子力発電, No.62, No.2, pp176-180, 2011
- (12) 山地豪ら, “プラント起動時における海水リーク連続監視技術の開発”, 火力原子力発電, Vol.71, No.5/6, pp207-212, 2020
- (13) 市川幸司ら, “ダブルパス LIBS 方式による高性能 Na 測定装置の開発”, 平成 21 年度火力原子力発電大会論文集, pp168-174, 2010
- (14) 山田英司ら, “PWR 原子力発電プラント 2 次系水質の自動イオン分析”, 火力原子力発電, Vol.48, No.12, pp1632-1639, 1997
- (15) 堀川稔ら, “イオンクロマトグラフによる復水器検塩装置の開発”, 火力原子力発電, Vol.46, No.7, pp732-742, 1995
- (16) “[コンバインドサイクル発電] VII. 排熱回収ボイラの構造と特徴”, 火力原子力発電, Vol.72, No.11, pp897-913, 2021
- (17) 中土雄太ら, “コンバインドサイクル発電プラントの水質管理に関する新しい提案”, 火力原子力発電, Vol.73, No.11, pp869-876, 2022
- (18) Merle E. Jones, "AMMONIA EQUILIBRIUM BETWEEN VAPOR AND LIQUID AQUEOUS PHASES AT ELEVATED TEMPERATURES", J. Phys. Chem., Vol.67, No.5, 1963
- (19) F. J. Pocock et. al., "CONTROL OF IRON PICK UP IN CYCLES UTILIZING CARBON STEEL FEEDWATER HEATERS", Proceedings of the American Power Conference,

Vol.18, 1966

(20)“ [コンバインドサイクル発電] (改訂版) IX. コンバインドサイクルの制御”, 火力原子力発電, Vol.73, No.1, 2022

第5章 結論

コンバインドサイクル発電プラントの水・蒸気サイクルの構成材料は主に炭素鋼などの鉄系材料であり、主要なトラブルのひとつに腐食がある。水・蒸気サイクルでは、腐食を抑制するために、pH や酸化還元雰囲気調整する薬品注入による水処理や、腐食の原因となる不純物成分の混入監視や排出処置などの水質管理を行っている。従来は、水処理方法として、給水に AVT(R)、ボイラ水にりん酸塩処理が適用されてきたが、近年は、系統全体でアンモニアのみを使用する High-AVT(LO)の適用が広がっている。High-AVT(LO)では、従来使用されていたヒドラジン、りん酸ナトリウムを不使用とできるほか、従来よりも高い給水 pH によって流れ加速型腐食を抑制したり、プラント起動・停止時の運転管理の省力化が可能であり、これらの大きなメリットから、今後ますます適用は拡大するものと想定される。一方で、水質管理方法は、従来水処理方法やプラント運用を想定したものであったり、系統内で明らかとなっていないアンモニアの挙動があったり、未だ検討の余地が残されている状況である。また、近年、再生可能エネルギーの導入拡大によって、コンバインドサイクル発電プラントは調整電力としての役割が今後ますます重要となり、高頻度な負荷変動や起動停止を繰り返す運用が増大する。これに伴って、水質管理面でも新たな課題が生じることが想定され、その解決策の構築が求められている。そこで、新しい水処理方法である High-AVT(LO)の特性を活かし、また今後の動向を見据え、効果的かつ効率的にプラントを運用するための水質管理手法について検討を行った。

第1章では、コンバインドサイクル発電プラントの水・蒸気サイクルにおける防食の考え方、腐食トラブル事例、水質管理手法について纏めた上で、High-AVT(LO)適用時に効果的かつ効率的な水質管理を行うために必要な検討事項を示した。

第2章では、ボイラ構成材料の腐食防止を目的とし、ボイラの腐食抑制に必要な給水のアンモニア濃度を明確にするため、低圧ドラムにおけるアンモニアの気液分配挙動について検討した。気液間の物質移動を表す二重境界膜説を用いてアンモニアの気液分配を表す動的モデルを考案した結果、液相から気相へのアンモニアの総括物質移動容量係数は、ドラムの運転圧力の関数となり、運転圧力の増大に伴って大きくなることを明らかにした。また、ドラムにおけるアンモニアの気液分配係数は、従来法では計算値と実測値に 20～60%の誤差があったのに対し、新規モデルを用いた場合は誤差が 0.1～17%まで低減されることを確認した。さらに、給水のアンモニア濃度についても、実機プラントにおける実測値と新規モデルによる計算値との誤差は概ね±3.5%以内に収まっており、良好な一致がみられた。以上より、新規モデルを用いることで、ドラムにおけるアンモニア気液分配挙動を精度よく推算することが可能となり、ボイラの腐食抑制に有益な水質管理要領設計手法が構築されたものと判断する。

第3章では、水・蒸気サイクルの不純物混入の指標である酸電気伝導率について、二酸化炭素による計測妨害という課題を解決するため、新しい評価手法について検討した。水・蒸気サイクルに海水、二酸化炭素のいずれが混入しても酸電気伝導率は上昇するが、pH、電気伝導率の挙動は混入成分によって異なることに着目し、酸電気伝導率に加え、pH、電気伝導率を組み合わせた海水混入評価モデルを考案した。化学平衡計算ソフト OLI Analyzer を用いた検証の結果、新規モデルによる計算値の誤差は、海水由来以外の二酸化炭素濃度については 0.1~5 mg/L の範囲で 0.0~18 %、海水混入量については 1×10^{-6} ~ 5×10^{-5} m³/m³ の範囲で 0.0~20 %であった。二酸化炭素濃度、海水混入量が小さい範囲においては計算誤差が数~十数%であるが、誤差の絶対値は極めて小さい。また、二酸化炭素、海水とも、定量下限を酸電気伝導率に換算した値は JIS B 8223 の給水の管理基準値 0.5 μS/cm よりも小さく、いずれの不純物とも管理基準値到達前に検知が可能であり、実用上問題のない精度および感度を有するものとする。さらに、実機プラントの実測データに対して新規モデルを用いて二酸化炭素濃度、海水混入量を評価した結果、プラント状態から想定される挙動と整合する計算結果が得られた。以上より、新規モデルを用いることで、二酸化炭素共存下においても海水漏洩を監視かつ迅速に検知可能であることが確認され、水・蒸気サイクルの腐食トラブル回避に必要な不純物監視手法の高度化が図られたものと判断する。

第4章では、今後のコンバインドサイクル発電プラントの運用動向を踏まえた新しい水質管理手法の検討を行った。その結果、高圧ドラム水の酸電気伝導率計測による微量海水漏洩検知を追加したり、従来の水処理方法を想定した監視項目を省略するなど、High-AVT(LO)の特性を活かし、合理化した水質監視計器の構成を考案した。また、現場での計器チェックの作業負荷低減のため、試料流路切り替えによる計測値妥当性の自己診断が可能な試料採取装置の構成を考案した。さらに、復水および給水では検知できない微量漏洩も含め、高圧ドラム水の酸電気伝導率の計測により速やかに海水漏洩を検知し、対応する要領を考案した。以上の水質管理手法を適用することにより、High-AVT(LO)を適用したプラントにおいて、今後、より効率的かつ効果的な運用が可能となると考える。

以上の通り、本論文では、コンバインドサイクル発電プラントのボイラ、タービン、配管などの構成材料の防食を目的とし、今後の動向を踏まえた水・蒸気サイクルの水質管理手法について検討を行った。本論文での検討内容はコンバインドサイクル発電プラントを想定したものであるが、これらの技術は当該プラントのみならず、汽力発電プラント、産業用発電プラント、原子力発電プラントなどの他の形式の発電プラントへの応用も可能であると考えられる。本論文の成果を実機プラントに適用することで、従来よりも効率的かつ効果的な水質管理が可能となることから、本研究はプラントの金属材料の健全性確保に大きく寄与するものとする。

本研究に関連する投稿論文

1. Yuta Nakatsuchi, Haruka Kido, Akihiro Hamasaki and Shinji Fujimoto,
“Novel Prediction Model Based on Two Film Theory for Ammonia Distribution Coefficient in Heat Recovery Steam Generator of Gas Turbine Combined Cycle Plants”
Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 55, [9], pp. 281-289 (2022.9)
2. 中土雄太、濱崎彰弘、木戸 遥、岩藤任善
「コンバインドサイクル発電プラントの水質管理に関する新しい提案」
火力原子力発電, Vol.73, No. 11, pp.869-876 (2022).
3. Yuta Nakatsuchi, Akihiro Hamasaki, Haruka Kido & Takayoshi Iwato,
“Novel Identification Method of Seawater Contamination into Steam-Water Circuit Including Carbon Dioxide of Power Plants Based on pH, Specific Conductivity, and Cation Conductivity”
Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 56 [1], 2238770 (2023).

謝 辞

本論文を取り纏める機会を与えて下さるとともに、終始適切な御助言と懇切丁寧な御指導を下さった大阪大学工学研究科マテリアル生産科学専攻 藤本慎司教授に心から感謝を申し上げます。

そして、本論文を完成するにあたり、懇切丁寧な査読と御指導を賜った大阪大学工学研究科マテリアル生産科学専攻 宇都宮裕教授、小泉雄一郎教授、森浩亮准教授に、深く感謝致します。

本研究の遂行にあたって、課題解決、研究開発への導きを与えて下さり、また数々の有益な御助言、多大なる御助力を頂きました株式会社機械化学研究所（元 三菱重工業株式会社） 宮本均氏に深甚の御礼を申し上げます。

また、火力発電プラントの水処理について多大なる御指導を賜るとともに、幾多の成長の機会を与えて下さった株式会社亀山電機（元 三菱重工業株式会社） 椿崎仙市氏、濱崎研究室（元 三菱重工業株式会社） 濱崎彰弘氏に深謝申し上げます。

さらに、本論文を纏めることに御理解頂くとともに、多数の御鞭撻を頂いた三菱重工業株式会社 木戸遥氏、岩藤任善氏、中本充氏、総合研究所の皆様、社内外関係者の皆様に深く御礼申し上げます。

最後に、私の思いを理解し、温かく見守るとともに、励ましの言葉をくれた、家族一同に感謝の意を表します。

2024 年 1 月