

OTユニットにおけるパウダースケール対策技術の検討(第1報)

—LP ドレン水の水環境変更等によるテストピース耐食性評価—

(株)四国総合研究所 化学バイオ技術部 山地 豪
(株)四国総合研究所 化学バイオ技術部 難波 正徳

キーワード： 給水処理法
酸素処理
パウダースケール
低圧ヒータドレン
耐食性

Key Words : feedwater treatment
oxygenated treatment
powdery scale
low-pressure heater drain
corrosion resistance

Study on Countermeasure Technique for the Powdery Scales Brought over into the OT Operation Boilers
- Evaluation of the water quality improvement effect of low-pressure heater drain system by the corrosion test -

Shikoku Research Institute, Inc., Department of Chemical and Biological Technologies
Tsuyoshi Yamaji and Seitoku Namba

Abstract

In recent years, OT operation boilers have produced powdery scales which accumulate on the inner surface of the evaporation tubes and cause temperature rise of the metal. The main cause of the occurrence of the powdery scale is the increase in the iron concentration in the low-pressure heater drain water. Since low-pressure heater drainage system generates corrosion due to low dissolved oxygen concentration and low pH, various techniques for reducing the iron concentration recovered in the feed-water from the drainage system have been proposed.

In this study, the corrosion test of the materials constituting the power plant was immersed in low-pressure heater drain water at 120 ° C for several weeks and the corrosion resistance due to the difference in material and the difference in water quality was evaluated. Increasing the dissolved oxygen or pH showed higher corrosion resistance than ordinary heater drain water and showed extremely high corrosion resistance when both dissolved oxygen and pH were increased.

Based on the results of this research, we plan to consider application of cost effective countermeasure technique such as closing the low pressure heater vent valve of the actual plant.

1. はじめに

国内の電力事業用貫流ユニットでは、ボイラ給水処理法に揮発性物質処理(AVT : All Volatile Treatment)か酸素処理(OT : Oxygenated Treatment)を適用している。AVT は給水中の溶存酸素(DO)を除去し、還元雰囲気にしてボイラ蒸発管内面にマグネタイト保護皮膜を生成する給水処理法であり、OT は給水を高純度に維持して酸素を注入し、酸化雰囲気でマグネタイト保護皮膜の上に薄いヘマタイト保護皮膜を生成する給水処理法である。高温水中でのヘマタイトの溶解度は、広いpH 領域でマグネタイトよりも大幅に低いため、OT はAVT より給水 pH を低く管理でき、ボイラへの鉄の持込量を低減できてボイラ化学洗浄頻度を延伸できる。このため、大型貫流ボイラの多くでOT が適用され良好な運転実績が得られている¹⁾。しかし、近年、OT ユニットではヘマタイトが空隙の多い軟質スケール(パウダースケール)としてボイラ蒸発管内面に厚く堆積して伝熱阻害要因となり、ボイラの熱損傷を引き起こす事例が報告され、その対策が求められている^{2),3)}。

2. プラントメーカーが推奨するパウダースケール対策

給水処理法に OT を適用した場合でも復水器は真空状態であり、復水器から酸素注入設備までの復水系統、復水器に連結された低圧ヒータの蒸気側配管は構造的に脱酸素状態となる。OT はAVT より給水 pH を低く管理しており、復水系統と低圧ヒータドレン(LP ドレン)は低 pH の AVT 環境となるため腐食しやすく、ボイラへの鉄の持込要因となる。このため、プラントメーカーではパウダースケール対策として、LP ドレン水中の鉄濃度低減を中心とした各種対策(①材質変更、②給水 pH 変更、③LP ドレン系統へのアンモニア注入、④LP ドレン系統への酸素注入、⑤LP ベント弁の閉止運用、⑥LP ドレン系統への高温フィルタ設置)を推奨している³⁾。しかし、ユニット毎に運転条件が異なるため、各種対策を適用した際の定量的な鉄濃度低減効果は不明である。そこで、OT 運用中の実機プラントの LP ドレン水を用いたテストピース耐食試験を行い、機器の材質変更および LP ドレン水の水環境を改善した場合の腐食抑制効果を比較評価することとした。

3. 試験方法

(1)テストピースの浸漬方法

LP ドレン系統の主要材質は炭素鋼であり、テストピースには SS400(30mm×50mm、全面#400 研磨)を用いた。また、同一の水環境でクロムモリブデン鋼 STBA23、ステンレス鋼 SUS304 も浸漬試験して材質変更の有効性を評価した。

テストピース耐食試験の具体的な試験条件を表 1 に示した。通常運転中の OT ユニットの LP ドレン水を試験装置に導入して脱気後、アンモニアや酸素を注入して所定の水環境に調整し、LP ドレン系統相当の 120℃に加温し、僅かな流動状態(0.3~0.6mm/s 程度)でテストピースを 2 週間浸漬した。なお、一部の条件については最大 1.5 ヶ月浸漬して長期浸漬による挙動を調査した。

表 1 120℃テストピース耐食試験の試験条件

【水環境】 鉄濃度の低減対策	試験条件名	DO濃度 (μg/L)	pH (-)	アンモニア (mg/L)	浸漬 期間
【低pHのAVT環境】 (現状のまま)	pH8.9&DO<1μg/L (SS400)	1未満	8.9程度	0.15~0.2	2週間
材質変更	(STBA23, SUS304)				
【OT環境】 ヒータベント弁の閉運用 ドレン系統への酸素注入	pH8.9&DO50μg/L	50程度			
	pH8.9&DO100μg/L	100程度			
	pH8.9&DO150μg/L	150程度			
	pH8.9&DO200μg/L	200程度			
	pH8.9&DO1000μg/L	1000程度			最大 1.5ヶ月
【通常pHのAVT環境】 給水のpH上昇 ドレン系統へのアンモニア注入	pH9.3&DO7μg/L	7程度	9.3程度	0.5~0.9	
	pH9.6&DO<1μg/L	1未満	9.6程度	1.1~1.5	
【高pHのOT環境】	pH9.6&DO100μg/L	100程度			
		pH9.6&DO200μg/L	200程度		

(2)浸漬後のテストピース評価方法

浸漬後のテストピースを電子顕微鏡(SEM)観察や X 線回折分析等により表面分析し、腐食の有無や保護皮膜の組成を調査した。また、5%塩酸(インヒビター添加)で化学洗浄して脱スケールし、重量変化から各条件での腐食量を算出した。

テストピース母材から高温水に溶出した鉄イオンは、高温水中の DO と反応して表面にマグネタイトやヘマタイト皮膜を生成するが、一部は皮膜とならずに水側に溶出して腐食を進展させる。そこで、母材からの鉄溶出量のうち、保護皮膜形成部分と水側への溶出部分(水側への腐食量と称す)を初期重量、浸漬後重量、脱スケール後重量から算出し、LP ドレン水の水環境変更による耐食性を比較評価した。なお、保護皮膜は酸化鉄であるため、X 線回折分析によりマグネタイトとヘマタイト含有割合を求めて、保護皮膜形成部分の鉄溶出量を算出した。

4. 試験結果と考察

4.1 材質変更の有効性

現在のLPドレン水相当の水環境(pH8.9&DO<1 μg/L)で14日間浸漬した研磨テストピースの外観写真とSEM写真を写真1に示した。

SS400とSTBA23浸漬後の表面には1 μm未満の黒色粒子(マグネタイト単体)が観察されたが、SUS304では金属光沢が維持されていた。

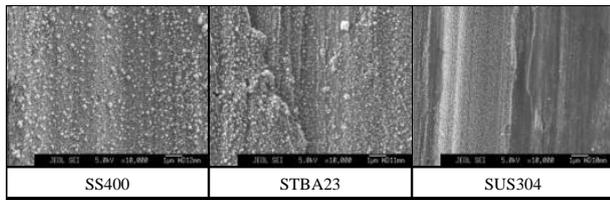


写真1 各材質の外観およびSEM写真(10000倍)

テストピースを化学洗浄し、母材からの鉄溶出量のうち、保護皮膜形成部分と水側への腐食量を算出した結果を図1に示した。今回の試験条件では、水側への腐食量はSS400では30mg/dm²程度だがSTBA23では半減し、SUS304では殆ど腐食しないことが判った。LPドレンシステム全体を材質変更することは困難だが、ヒータチューブやLPドレンタンクの材質変更は有効なパウダースケール対策であることが判った。

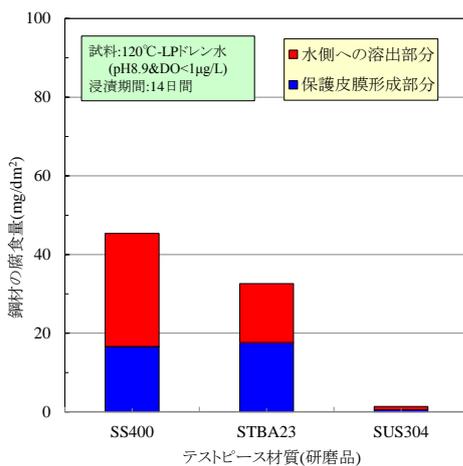


図1 現在のLPドレン水環境における各種材質での腐食量

4.2 OT環境移行による効果

現在のLPドレンの水環境は低pHのAVT環境だが、LPベント弁の閉止運用やLPドレン系統へ

の酸素注入を行えばOT環境に移行できる。

一例としてpH8.9&DO<1,50,100 μg/Lで42日間浸漬したSS400の外観写真とSEM写真を写真2に示した。AVT環境(DO<1 μg/L)で長期浸漬すると1 μm未満の黒色マグネタイト粒子が観察されたが、OT環境(DO50~100 μg/L)で長期浸漬するとテストピース表面は、マグネタイトとヘマタイトが混在した灰色皮膜が観察され、1 μm程度に結晶成長した粒子も見られた。

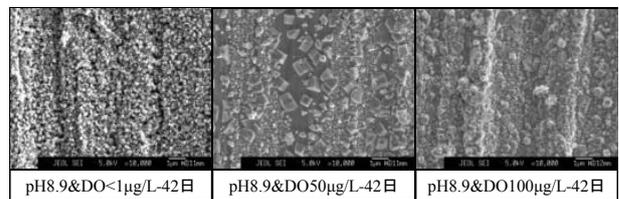


写真2 OT環境での外観およびSEM写真(10000倍)

様々なDO濃度に調整したLPドレン水中で14日間浸漬したテストピースを化学洗浄し、同様に水側への腐食量を算出した結果を図2に示した。AVT環境(DO<1 μg/L)で浸漬したSS400研磨品の水側への腐食量は30mg/dm²程度だがLPドレン水のDO濃度を給水レベルのOT環境(50~150 μg/L)とすれば腐食量は10mg/dm²未満に低減した。

ただし、OT給水基準の上限値(DO200 μg/L)以上では、皮膜付テストピースでは耐食性が維持されたが、研磨品では腐食量が増加しており、更にDO濃度を上昇しても防食効果は望めないと考えられる。

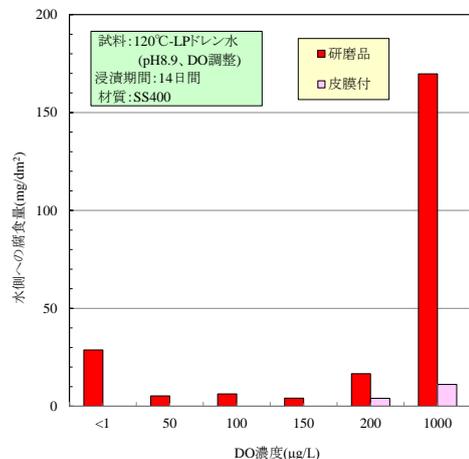


図2 様々なDO濃度における炭素鋼の腐食量

DO濃度<1,50,100 μg/Lに調整したLP ドレン水中で長期浸漬した研磨テストピースを化学洗浄し、同様に水側への腐食量を算出した結果を図3に示した。現在のLP ドレン水はAVT環境(pH8.9&DO<1 μg/L)であり、長期間浸漬すると腐食量が増加し、炭素鋼の腐食が継続することが判る。一方、LP ドレン水のDO濃度を給水レベルのOT環境とすると腐食量は大幅に低下し、長期間浸漬しても腐食量に大きな変化はなく、水環境変更により炭素鋼の腐食が停止する傾向が見られた。

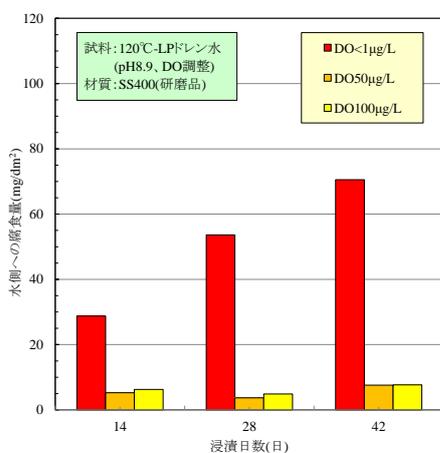


図3 様々なDO濃度における炭素鋼の長期的な腐食量

従って、LP ドレンの水環境を給水系統と同程度のDO濃度に上昇できれば、LP ドレンシステムの腐食が抑制できる有効なパウダースケール対策となることが判った。

4.3 通常pHのAVT、高pHのOT環境移行の効果

給水pH管理値の上昇やLP ドレンシステムへのアンモニア注入を行えば、LP ドレンのpHが上昇し、水環境を通常pH領域のAVT環境に移行できる。更にLP ベント弁の閉止運用等を併用してDO濃度を上昇させれば、LP ドレンの水環境を通常より高pHのOT環境に移行できる。

一例としてpH8.9とpH9.6でDO<1 μg/L、pH9.6&DO100 μg/Lで42日間浸漬したSS400の外観写真とSEM写真を写真3に示した。低pH(pH8.9)のAVT環境で長期浸漬すると前述の通り1 μm未満の黒色マグネタイトが観察されたが、アンモニア注入により通常pH(pH9.6)のAVT環境とすると数 μmに結晶成長した八面体のマグネ

タイト粒子が観察された。また、通常より高pHのOT環境(pH9.6&DO100 μg/L)とするとマグネタイトとヘマタイトが混在した灰色皮膜となり、数 μm程度に結晶成長した粒子も見られた。

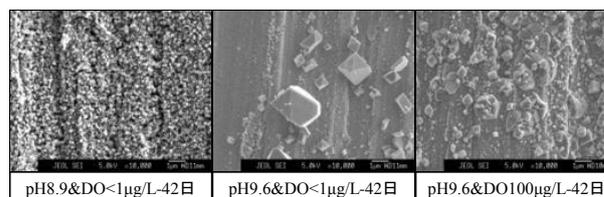
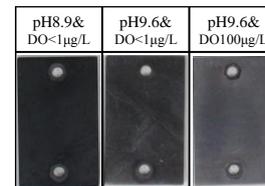


写真3 pH上昇時の外観およびSEM写真(10000倍)

様々なpHとDO濃度で調整したLP ドレン水中で長期浸漬した研磨テストピースを化学洗浄し、同様に水側への腐食量を算出した結果を図4に示した。前述のとおり、低pH(pH8.9)のAVT環境では、浸漬日数とともに腐食量が増加したが、pHを上昇すると腐食量増加は緩やかになり、腐食量も大きく低減した。また、pHとDO濃度の両方を上昇して通常より高pHのOT環境とすれば、腐食量は極めて低い値に抑制され、長期浸漬しても腐食量は増加せず、炭素鋼の腐食がほぼ停止することが判った。

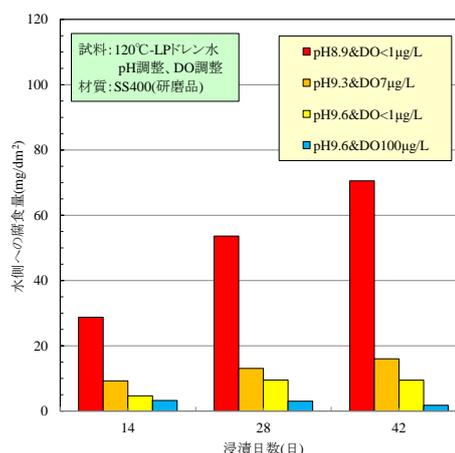


図4 様々なpH,DO濃度における炭素鋼の長期的な腐食量

従って、LP ドレン水のpHを上昇すれば、現在よりLP ドレンシステムの腐食が抑制でき、更にLP ベント弁の閉止運用等を併用して給水系統相当のDO濃度に上昇すれば、より有効なパウダースケール対策となると考えられる。

なお、給水 pH 管理値を上昇すると、復水系統の pH 上昇効果はあるが、アンモニア注入濃度が大幅に上昇し、復水脱塩装置への負荷が大きくなるため、復水脱塩装置のアンモニア型運用などを検討する必要がある。

5. まとめ

近年、OT ユニットではヘマタイトが空隙の多いパウダースケールとしてボイラ蒸発管内面に厚く堆積して伝熱阻害要因となり、ボイラの熱損傷を引き起こす事例が報告されている。パウダースケールの発生源とされる LP ドレン水中の鉄濃度を低減する各種対策がプラントメーカーから提案されているが定量的な効果は不明である。そこで、実機 OT ユニットの LP ドレン水とテストピースを用いて、機器の材質変更および LP ドレン水の水環境を改善した場合の腐食抑制効果を比較評価した。

その結果、現在の LP ドレン系統の水環境は低 pH の AVT 環境であるため、炭素鋼の腐食が継続し、給水への鉄の持込原因となることが判り、LP ドレンタンクなどはステンレス鋼などへの材質変更も有効であることが確認された。

また、LP ドレン系統の水環境変更による炭素鋼の腐食抑制効果を比較して図 5 に示した。LP ドレン系統の水環境を OT 環境や通常 pH の AVT 環境、高 pH の OT 環境に移行した場合の腐食抑制効果が定量的に比較評価できた。

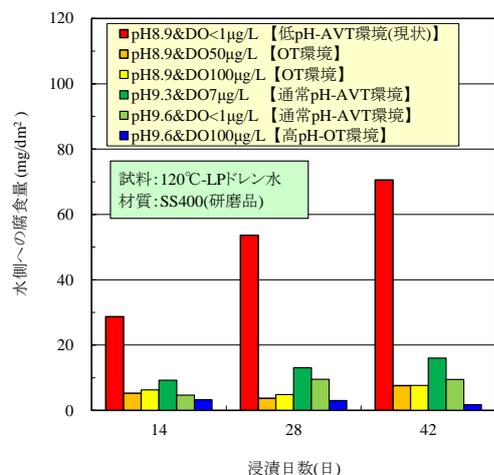


図 5 水環境変更による炭素鋼の腐食抑制効果の比較

今回の試験条件では、炭素鋼に対する腐食抑制効果は、pH 上昇による通常 pH の AVT 環境への移行より DO 濃度上昇による OT 環境への移行がやや優れており、腐食量が現状の 1/10 程度に低減できる可能性が示唆された。更に pH と DO 濃度をともに上昇させて高 pH の OT 環境へと移行すれば、より有効なパウダースケール対策となることが判った。

これらパウダースケール対策を実機適用する場合、pH 上昇には給水 pH 管理値の上昇や LP ドレン系統へのアンモニア注入が必要であり、アンモニア注入量増加による復水脱塩装置への負荷を考慮する必要がある。DO 濃度上昇には、復水器に繋がる LP ベント弁の閉止運用を行えば対応可能であり、非凝縮性ガス滞留などの影響を評価する必要はあるが、大幅な設備改造や薬品費等の増加を伴わない費用対効果の高い対策と考えられる。

今後は、これら試験結果を踏まえ、最も費用対効果の高い LP ベント弁の閉止運用の実機適用に向けた各種検討を進めていく予定である。

【謝辞】

本研究は、四国電力(株)火力部殿より委託を受け実施したもので、各種試験・評価にご協力頂きました関係各位に深く感謝いたします。

【参考文献】

- 1) 椿崎仙市, “水処理の大切さー火力発電プラントの水質管理技術(その 2)ー”, 火力原子力発電, Vol. 59 No. 1, 29-34(2008 年 1 月).
- 2) 広田守, 福原広嗣, 佐藤俊一, 村上実和子, 八代仁“火力プラントのパウダー状スケール層の伝熱特性について”, 火力原子力発電, Vol. 65, No. 7, 520-526 (2014 年 7 月).
- 3) 高田政治, 椿崎仙市, 南条成徳, 佐藤昭房, 朝田裕之, 中原敏次, “酸素処理法適用プラントにおけるパウダースケールトラブル対策検討”, 平成 23 年度火力原子力発電大会論文集, 34-39(2012 年 2 月).