

ヒドラジン無注入による給水処理法[AVT(O)]の適用性評価研究(第5報)

-HRSGにおける新給水処理法のテストピースによる耐食性評価結果について-

(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
AVT(O)
ヒドラジン
流れ加速型腐食
排熱回収ボイラ

Key Words : Feedwater Treatment
All Volatile Treatment (Oxidizing)
Hydrazine
Flow Accelerated Corrosion
Heat Recovery Steam Generators

Study on Applicability of Oxidative All-Volatile Treatment (AVT(O)) without Hydrazine to Boiler Feedwater (V) - Evaluation of AVT(O) application to heat recovery steam generators (HRSGs) using corrosion test-

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

Abstract

Reductive all volatile treatment (AVT(R)) using hydrazine and ammonia has been applied to feedwater for HRSGs. Although hydrazine is an effective scavenger of oxygen in boiler feedwater, its usage should be reduced because of its toxicity for worker health. Moreover, many HRSGs are affected by flow-accelerated corrosion (FAC). Recently, AVT(O), in which ammonia is added to deaerated feedwater, and High-AVT(O), which is a AVT(O) method maintaining high pH, has been introduced to HRSGs for suppressing FAC.

In the present study, the corrosion tests for materials composed of power plant were immersed in feedwater for several months. AVT(O) and High-AVT(O) methods showed equal to or higher anti-corrosion properties of steel materials at 150°C than that of AVT(R), and showed equal anti-corrosion properties of copper alloys at 50°C.

Therefore, the AVT(O) method has great potential for applying to actual plants without a great reconstruction of the HRSGs facility. High-AVT(O) method showed high performance to suppressing FAC, though this method require a great reconstruction of the facility.

1. はじめに

コンバインドサイクルプラントの排熱回収ボイラ(HRSG)では、従来から給水システムにはアンモニアとヒドラジンを注入する還元性の揮発性物質処理【All Volatile Treatment (Reducing), AVT(R)】、ボイラ水システムにはりん酸塩を注入するりん酸塩処理【Phosphate Treatment, PT】を行っている。

しかし、ヒドラジンは人体に対する健康影響の観点から規制の方向にあり¹⁾、HRSGにおける流れ加速型腐食(Flow Accelerated Corrosion, FAC)対策の観点からも、近年、ヒドラジン無注入によりボイラ給水の還元性を弱める酸化性の揮発性物質処理【All Volatile Treatment (Oxidizing), AVT(O)】や、ヒドラジン無注入で高pH(pH9.8以上)運用する【High-AVT(O)】など、電力各社で新給水処理法の導入検討が進められている^{2)~5)}。

これまでに、我々はこれら新給水処理法の適用性を評価するため、FACが懸念される150℃付近でのテストピース鋼材の耐食試験を行い、ヒドラジン無注入でも短期的には耐食性に問題ないことを明らかにした⁶⁾。

そこで、本研究では、150℃高温水中にテストピース鋼材を数か月間浸漬してヒドラジン無注入による鋼材の長期耐食性を評価するとともに、高pH運用の有効性を評価した。また、復水システムの一部で銅合金を使用するHRSGもあることから、pH条件等が異なる50℃模擬復水を調整して銅合金への影響を評価し、新給水処理法の適用性を耐食試験により総合評価したので報告する。

2. ヒドラジン無注入による長期耐食性評価

2.1 試験方法

テストピース材質と試験条件を表1,2に示した。耐食試験にはHRSGで用いる代表的な7種類のテストピース鋼材(#400表面研磨)を用いた。

耐食試験は、試験装置に実機プラント水(低圧Eco入口水、高圧飽和蒸気、中圧ドラム水)を導入して薬注や脱気処理により所定条件の150℃流動水を調整してテストピースを浸漬した。

新給水処理法を実機適用した場合、ボイラ水中の残留ヒドラジンもゼロとなるため、実機と温度条件は異なるが、模擬ボイラ水も調整して評価を行った。なお、簡易なマグネタイト皮膜付SS400(事前に150℃模擬給水条件で14日浸漬)も作製し、

模擬ボイラ水条件での試験に供した。

表1 試験に供した鋼材のテストピース材質

材質	化学成分(%)							規格
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	
SS400	-	-	-	≦0.050	≦0.050	-	-	一般構造用圧延鋼材(JIS G3101)
SB450	≦0.28	0.15~0.40	≦0.90	≦0.030	≦0.030	-	-	ボイラ・圧力容器用炭素鋼鋼板(JIS G 3103)
STPT370	≦0.25	0.10~0.35	0.30~0.90	≦0.035	≦0.035	-	-	高温配管用炭素鋼鋼管(JIS G 3456)
STPT480	≦0.33	0.10~0.35	0.30~1.00	≦0.035	≦0.035	-	-	高温配管用炭素鋼鋼管(JIS G 3456)
STB340	≦0.18	0.10~0.35	0.30~0.60	≦0.035	≦0.035	-	-	ボイラ・熱交換器用炭素鋼鋼管(JIS G 3461)
STB510	≦0.25	0.10~0.35	1.00~1.50	≦0.035	≦0.035	-	-	ボイラ・熱交換器用炭素鋼鋼管(JIS G 3461)
STPA22	≦0.15	≦0.50	0.30~0.60	≦0.035	≦0.035	0.80~1.25	0.45~0.65	配管用合金鋼鋼管(JIS G 3458)

表2 ヒドラジン有無による長期耐食性評価条件

水質条件		pH (-)	ヒドラジン (ppb)	りん酸 (ppm)	DO (ppb)	浸漬条件
模擬給水	従来処理【AVT(R)】	9.5~9.6	20~30	不検出	≦1	<水温> 150℃
	ヒドラジンなし【AVT(O)】		<2	不検出		<期間> 30,60,90日間
模擬ボイラ水	従来処理【AVT(R)+PT】	10.0~10.2	50~75	11~16	≦1	<流速> 約0.4mm/s
	ヒドラジンなし【AVT(O)+PT】		<2	12~18		

注) 模擬ボイラ水条件については、マグネタイト皮膜付SS400も作製・評価した。

浸漬後のテストピースは、電子顕微鏡やX線回折装置による表面分析の後、5%塩酸(インヒビター添加)で酸洗して脱スケールし、重量変化から各条件での腐食量を算出した。

なお、高温水への浸漬中にテストピース母材から溶出した鉄イオンは、溶存酸素(DO)と反応して表面にマグネタイト保護皮膜を生成するが、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、他の研究例⁷⁾と同様にテストピースの重量変化から水側への腐食量・腐食速度を算出し、各給水処理法での耐食性を比較評価した。

2.2 試験結果と考察

(1) 150℃模擬給水条件

試験結果の一例として、150℃模擬給水条件に浸漬したSS400とSTPA22の電子顕微鏡写真と皮膜生成量を写真1,図1に示した。また、浸漬中に皮膜とならずに模擬給水中に溶出した腐食量から算出した水側への腐食速度を図2に示した。

150℃模擬給水中に浸漬したテストピースは、

ヒドラジン有無に関わらず、長期的にも孔食は発生せず、いずれの材質においてもマグネタイト微粒子の生成状況や生成量、長期浸漬中の水側への腐食速度に大きな違いは無かった。

従って、ヒドラジン無注入の給水処理法を適用しても、給水条件における鋼材の長期的な耐食性に全く問題ないことが判った。

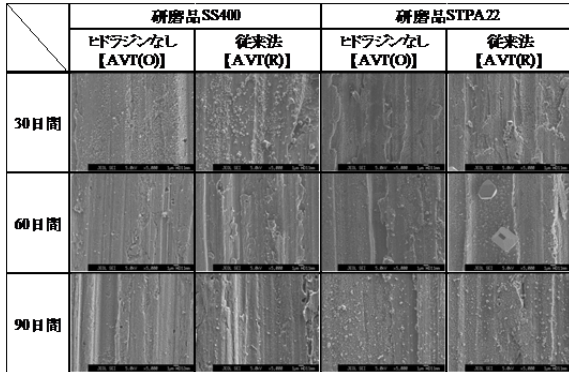


写真1 電子顕微鏡写真(150℃模擬給水条件、5000倍)

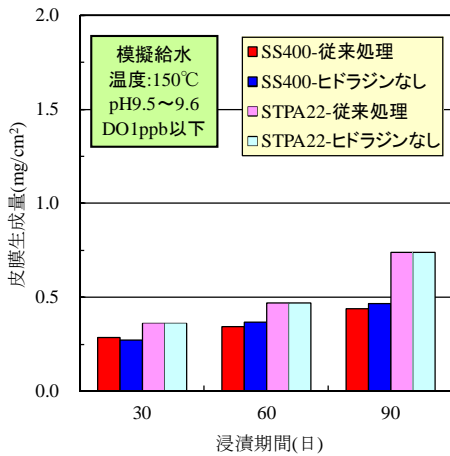


図1 皮膜生成量(150℃模擬給水条件)

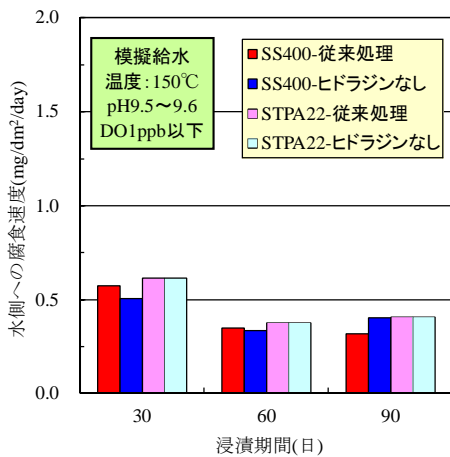


図2 水側への腐食速度(150℃模擬給水条件)

(2) 150℃模擬ボイラ水条件

試験結果の一例として、150℃模擬ボイラ水条件で浸漬したSS400(研磨品とマグネタイト皮膜付)の電子顕微鏡写真と皮膜生成量を写真2,図3に示した。模擬ボイラ水中に浸漬したテストピースは、いずれも孔食は発生しないが、研磨品ではマグネタイト以外の針状結晶(りん酸鉄系化合物)も生成し、ヒドラジン無注入の場合、結晶が成長する傾向が見られた。一方、マグネタイト皮膜付ではりん酸鉄系化合物は生成せず、ヒドラジン有無の違いも無かった。りん酸鉄系化合物の生成は、今回の模擬ボイラ水条件が実機より温度が低く、添加したりん酸塩が母材から溶出した鉄イオンと反応して生成したものと推定される。

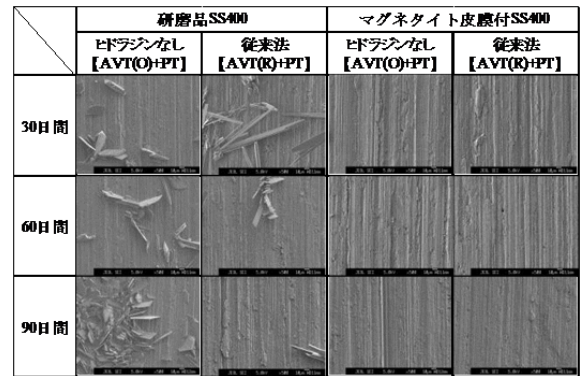


写真2 電子顕微鏡写真(150℃模擬ボイラ水条件、500倍)

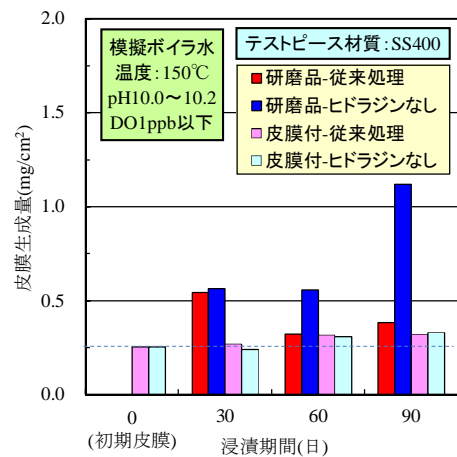


図3 皮膜生成量(模擬ボイラ水条件)

模擬ボイラ水中に溶出した水側への腐食速度を図4に示した。りん酸鉄化合物にも防食効果はあるが⁸⁾、研磨品よりマグネタイト皮膜付の腐食速度が大幅に低減され、マグネタイト皮膜がより高い防食効果を有することが判った。

また、表面状態に関わらず、ヒドラジン有無により腐食速度に大きな違いは無かった。

以上の結果から、ボイラ水条件でヒドラジン無注入となっても、鋼材の長期的な耐食性に問題ないことが判った。ただし、研磨品での挙動から、ボイラ水条件では、プラント運開時からヒドラジン無注入の給水処理法を適用するより、マグネタイト皮膜を形成させた後にりん酸塩を注入する方が望ましく、従来法で保護皮膜を形成させた後、ヒドラジンポンプを停止する運用切替が望ましいことが判った。

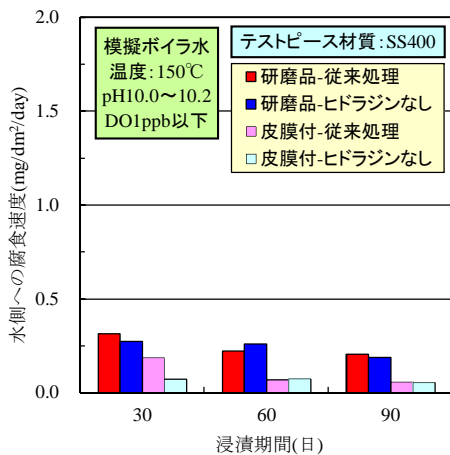


図4 水側への腐食速度(150°C模擬ボイラ水条件)

3. 高 pH 運用による鋼材の防食効果

3.1 試験方法

150°C模擬給水を用いて高 pH 運用による鋼材への防食効果を評価した。試験条件を表3に示した。耐食試験は、前項と同様の鋼材を用い、実機プラント水(低圧 Eco 入口水、高圧飽和蒸気)を試験装置に導入し、アンモニア注入と脱気処理により所定 pH 条件の 150°C模擬給水を調整し、同様にテストピースを浸漬して耐食性を評価した。

表3 高 pH 運用による鋼材の耐食試験条件

水質条件		NH ₄ ⁺ (ppm)	ヒドラジン (ppb)	DO (ppb)	浸漬条件	
模擬 給水	従来処理 【AVT(R)】	pH9.6	20~30	1.5~2	<水温> 150°C	
	ヒドラジンなし 【AVT(O)】	pH9.6				
		pH9.7	3.3 (±0.7)	<2		<期間> 14,30日間
	ヒドラジンなし +高pH 【High-AVT(O)】	pH9.8	5 (±1.0)			
		pH10.0	11 (±2.0)			
				<流速> 約0.4mm/s		

3.2 試験結果と考察

試験結果の一例として、各条件の模擬給水に浸漬した STPA22 の電子顕微鏡写真を写真3に、皮膜生成量を図5に示した。ヒドラジン無注入で pH を上昇すると、従来の AVT(R)-pH9.6 と皮膜生成量に大きな違いはないものの、マグネタイト粒子が大きく結晶成長する状況が観察された。

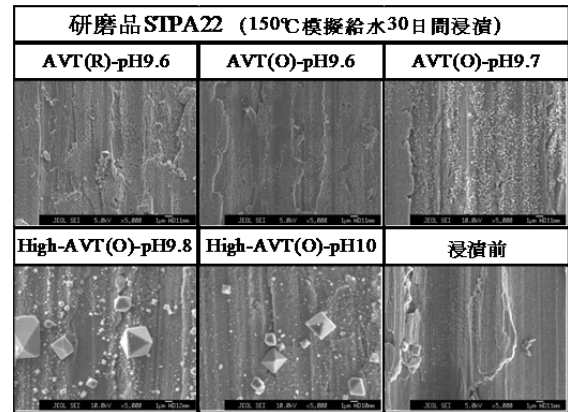


写真3 電子顕微鏡写真(150°C模擬給水、5000倍)

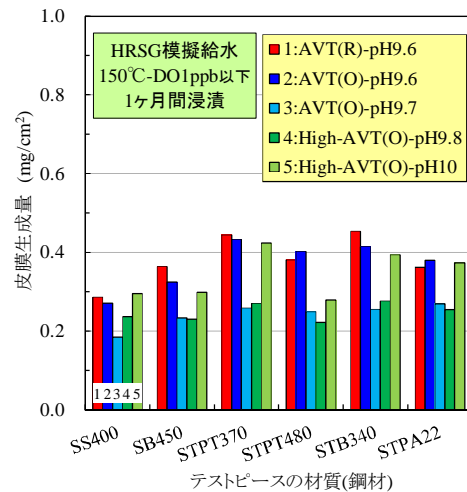


図5 皮膜生成量(150°C模擬給水)

模擬給水中に溶出した水側への腐食量を図6に示した。母材からの鉄イオンの溶出は、pH 上昇により抑制され、High-AVT(O)処理における水側への腐食量は従来の AVT(R)処理に比べて半減し、鋼材の耐食性が向上することが確認された。

従って、高 pH 運用は、鉄イオンの溶出抑制とマグネタイト保護皮膜の早期な結晶成長に有効と考えられ、新給水処理法 High-AVT(O)は高い FAC 抑制効果が期待できることが判った。

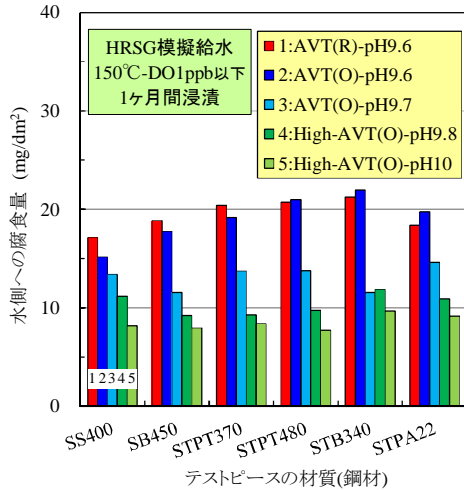


図6 水側への腐食量(150°C模擬給水)

4. 高 pH 運用による銅合金への影響評価

4.1 試験方法

テストピース材質と試験条件を表4,5に示した。耐食試験には火力発電プラントで使用される代表的な銅合金3種類(#400表面研磨)を用いた。

耐食試験は、実機プラント水(低圧Eco入口水、高圧飽和蒸気)を試験装置に導入して所定 pH 条件、DO 濃度 1~3ppb の 50°C 模擬復水を調整し、流動水中に各種テストピースを浸漬した。

浸漬後のテストピースは EPMA や X 線回折装置による表面分析を行うとともに、浸漬前後の重量変化から腐食量を算出した。

表4 試験に供した銅合金のテストピース材質

材質	化学成分(%)											規格
	Cu	Zn	Sn	Pb	Al	Fe	Sb	Ni	P	Si	As	
CAC406	83.0	4.0	4.0	4.0	0.01	0.3	0.2	1.0	0.05	0.01	-	青銅鑄物6種 低圧給水ポンプ部品 (JIS H 5120)
	87.0	6.0	6.0	6.0	以下	以下	以下	以下	以下	以下	-	
C4621 (NBsP1)	61.0	残部	0.7	0.2	-	0.1	-	-	-	-	-	ネーバル黄銅 貫流・復水器管板材 (JIS H 3100)
	64.0		1.5	以下		以下						
C6871 (BsTF2)	76.0	残部	-	0.05	1.8	0.05	-	-	-	0.02	0.02	復水器用黄銅 貫流・復水器細管 (JIS H 3300)
	79.0			以下	2.5	以下				0.5	0.06	

表5 高 pH 運用による銅合金への影響評価条件

水質条件		NH ₄ ⁺ (ppm)	ヒドラジン (ppb)	DO (ppb)	浸漬条件
模擬 復水	従来処理 【AVT(R)】	pH9.6	1.5~2	20~30	<水温> 50°C <期間> 14,30日間 <流速> 約0.4mm/s
	ヒドラジンなし 【AVT(O)】	pH9.6			
		pH9.7	3.3 (±0.7)		
	ヒドラジンなし +高pH 【High-AVT(O)】	pH9.8	5 (±1.0)		
		pH10.0	11 (±2.0)		

4.2 試験結果と考察

テストピースの外観観察結果の一例を写真4に、銅合金の表面分析結果の一例を写真5、表5に示した。前述のとおり、鋼材は150°C模擬給水中で黒色マグネタイト皮膜が生成するが、50°C模擬復水中に銅合金を浸漬しても金属光沢が維持され、表面に生成物は観察されず、表面酸素濃度も変化しなかった。従って、50°C模擬復水中で銅合金には酸化皮膜等は生成しないことが判った。

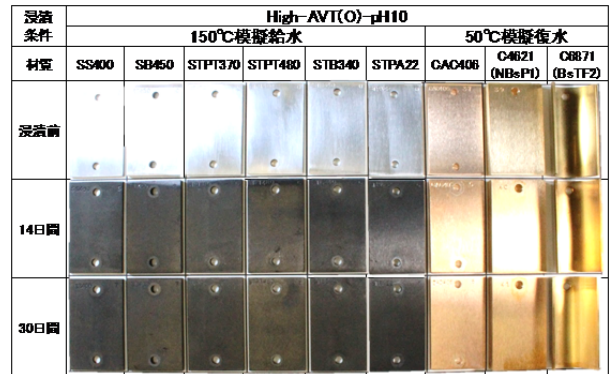


写真4 浸漬後のテストピース外観

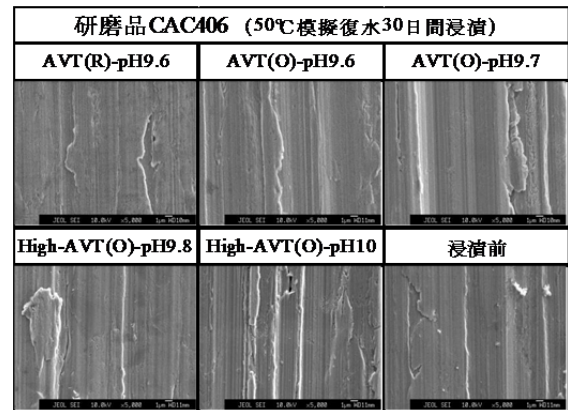


写真5 電子顕微鏡写真(50°C模擬復水、5000倍)

表5 浸漬後の銅合金の表面分析結果

材質と浸漬条件		主要な成分(%)		
		Cu	Zn	O
CAC406	浸漬前	85.5	5.1	0.6
	High-AVT(O)-pH9.8	88.3	5.0	0.7
	High-AVT(O)-pH10	89.3	5.2	0.3
NBsP1	浸漬前	62.7	36.0	0.5
	High-AVT(O)-pH9.8	64.1	32.8	0.8
	High-AVT(O)-pH10	65.7	33.2	0.4
BsTF2	浸漬前	77.3	20.2	0.8
	High-AVT(O)-pH9.8	79.0	18.3	1.2
	High-AVT(O)-pH10	78.9	19.1	0.5

50℃模擬復水中における各種銅合金の腐食量を図6に示した。通常運転中のHRSG水質において、DO濃度1~3ppbの50℃模擬復水条件でpH10程度まで上昇させても従来のAVT(R)処理と比較していずれも腐食量に上昇傾向はなかった。

以上の結果から、ヒドラジン無注入の高pH運用を実機適用しても、復水系統の銅合金の耐食性は実用上、問題ないことが判った。

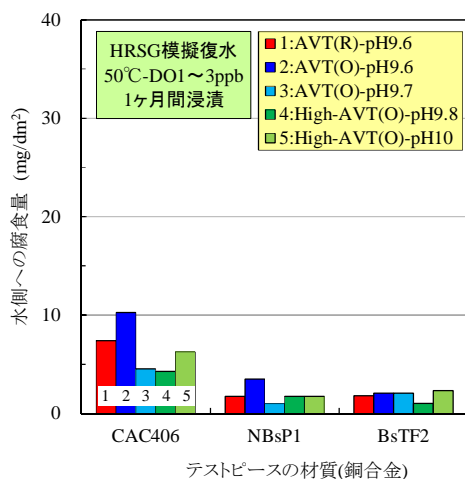


図6 水側への腐食量(50℃模擬復水-銅合金)

5. まとめ

近年、ヒドラジンによる健康影響およびFAC対策の観点から、HRSGを中心に電力各社でヒドラジン無注入の新給水処理法の導入検討が進められている。本研究では、テストピース耐食試験により、新給水処理法を適用した場合の鋼材の長期耐食性、高pH運用による腐食抑制効果ならびに銅合金への影響を評価した。

その結果、ヒドラジン無注入の新給水処理法は、通常運転時の水質レベル(不純物、DO濃度)が維持できれば、150℃模擬給水における鋼材の耐食性は長期的にも全く問題ないことが判った。なお、りん酸塩が注入されるボイラ水系統では、保護皮膜が無い状態から行うより、マグネタイト保護皮膜を形成させた後に運用切替を行うことが望ましいと考えられる。

また、ヒドラジン無注入で高pH運用を行えば、鋼材の耐食性は向上し、マグネタイト保護皮膜の結晶成長も促進される傾向が見られ、50℃模擬復水における銅合金の耐食性も問題ないことが判った。

従って、ヒドラジン無注入で高pH運用を適用すれば、復水系統の銅合金に大きな影響を及ぼすことなく、高いFAC抑制効果が期待できることが判った。

今後は、これら試験結果を踏まえ、実機プラントへの適用性を評価していく予定である。

【謝辞】

本研究は、四国電力(株)火力部殿の委託により実施したものであり、各種試験の実施・評価にご協力頂きました坂出発電所ならびに電力中央研究所をはじめ関係各位に深く感謝の意を表します。

【参考文献】

- 1) 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大会論文集.
- 2) 安田優臣, "脱ヒドラジン水処理実用化に向けた運用の研究について", 火力原子力発電大会東北支部平成23年度研究発表会予稿集, 32-35.
- 3) T. Suzuki, T. Yamamoto, M. Maekawa, J. Hishida, S. Kuwano, and K. Takanishi : The Application of High AVT(O) in Gas Turbine Combined Cycle Plants, Power Plant Chemistry, 2012, 14 (05), 288-297.
- 4) M. Miyajima, Y. Itou, H. Yamamoto, S. Tsubakizaki, N. Kawai, and H. Takaku : Evaluation of the Applicability of AVT(O) Feedwater Treatment to Cycles with HRSGs, Power Plant Chemistry, 2012, 14 (03), 184-191.
- 5) M. Miyajima, S. Tsubakizaki, T. Ishihara, and H. Takaku : The Effect of the Injection of Trace-Content Oxygen on Flow-Accelerated Corrosion in Feedwater Treated with High AVT(O) for Combined Cycle Power Plants, Power Plant Chemistry, 2012, 14 (08), 508-515.
- 6) 山地豪, 横田晃, 重本直也, "ヒドラジン無注入による給水処理法[AVT(O)]の適用性評価研究", 四国電力, 四国総合研究所研究期報 No.100 (2013年6月), 19-24.
- 7) 河合登, 高久啓, 和田邦久, 平野秀明, 朝倉祝治 "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, 49, 612-618 (2000).
- 8) JIS B8223.