

氏 名	ひろた まもる 廣田 守
本籍（国籍）	茨城県
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	工博 第252号
学位授与年月日	平成27年 3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当 課程博士
研究科及び専攻	工学研究科フロンティア物質機能工学専攻
学位論文 題目	火力発電プラントにおける水処理技術の高度化
学位審査委員	主査 教授 八代 仁 副査 教授 竹口 竜弥 副査 教授 白井 誠之

論文内容の要旨

2011年の東日本大震災以後の我が国の総発電量に占める火力発電の割合は、原子力発電所の再稼働も難しいこともあり、約90%まで高くなっている。そのため、火力発電プラントの安定した稼働は電力の安定供給において最も重要な課題である。そして、火力発電プラントの安定稼働には、高度な水処理技術の開発が必要不可欠である。

国内の大型火力発電プラントには貫流型のボイラが用いられている。貫流型ボイラの水処理には揮発性物質処理(還元型)(All Volatile Treatment (Reducing), 以下AVT(R))が適用されている。AVT(R)は給水にアンモニアを添加してpHを8.5～9.7に、脱酸素剤であるヒドラジンを10 ppb以上添加して溶存酸素濃度を7 ppb以下に管理している。このAVT(R)が適用されるプラントでは運転中にボイラ管の内面に波状スケールが生成され、給水の流動抵抗が大きくなる事象が生じる。そのため、給水ポンプの駆動損失が大きくなるため、定検毎(1回/年)に化学洗浄により除去しているが、1回当たり1億円と高額であるため発電コストを上昇させる問題がある。さらに、AVT(R)が適用されているプラントでは溶存酸素が低いために、オリフィス等の水の流れが変化する部位において著しい減肉が発生する問題がある。近年これらの課題に対する有効な水処理方法として欧州等で実績のある複合水処理(Combined Water Treatment, 以下CWT)の導入や、揮発性物質処理(酸化型)(All Volatile Treatment (Oxidizing), 以下AVT(O))が計画されている。しかし、CWTやAVT(O)は国内での実績もなく、プラント材料に対する腐食影響や最適な水質環境も不明である。そこで、ボイラ用鋼管である炭素鋼、低合金鋼を対象にCWT環境での腐食挙動を明らかにし、最適なCWTやAVT(O)の水処理環境について検討した。さらに、近年ではCWTが適用された貫流ボイラにおいて伝熱管の破損事例が国内で発生している。伝熱管の破損形態はフィッシュマウス状をして

おり、典型的な異常過熱によるクリープ破損である。その原因と考えられているのが、破損部で確認されている指で触れると容易に剥離する特徴を持つ、赤褐色のヘマタイト ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) スケール (以下パウダー状スケール) の存在であるが、その損傷にいたる原因の詳細が分かっていない。以上のこれら問題に対して、それぞれ検討することによって以下の結論を導き出した。

第1章では本研究では火力発電プラントの水処理技術に関わり、ボイラ材料がプラントの運転及び停止した期間における腐食や、運転中の伝熱管が異常な過熱によって損傷することを防ぐ技術を開発することによって、火力発電プラントが計画外に停止することを低減させ安定で高品質な電力を供給することを研究の目的としていることを示した。

第2章では AVT(R)における腐食問題について検討するため、流れ加速腐食が発生する環境を評価し、水質環境を制御することで流れ加速腐食が抑制可能かを明らかにした。さらに、還元剤であるヒドラジンを添加することによって、流れ加速腐食が加速されることを明らかにした。

第3章では AVT(O)による腐食抑制について検討し、海水リークが発生しても AVT(O)と AVT(R)では腐食の影響に対して差はないことを明らかにした。また、AVT(O)の最適溶存酸素濃度は腐食評価及び皮膜の構造解析から 5~20 ppb で管理することが妥当であることを明らかにした。

第4章では CWTによる腐食抑制と実機への適用性について検討し、CWTは一定の水質条件下において、従来の AVT(R)よりも腐食を抑制できることを明らかにした。また、CWTにおいては下層の Fe_3O_4 で形成された酸化皮膜の欠陥を溶解度が小さな $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が補うように生成することで防食されると考えられた。

第5章では伝熱管にパウダー状スケールが付着した際の熱的影響について検討し、空隙率 0.58 の模擬パウダー状スケール層の熱伝導率は 200°Cの純水中で 2.0 W/(m K)であることを明らかにした。さらに、実機環境である超臨界水における空隙率 0.7~0.8 のパウダー状スケール層の熱伝導率は、0.65~1.1 W/(m K)と通常の硬質酸化スケール層よりも大きく低下すると推定された。これらのことから、実機ボイラで生じている伝熱管の熱損傷は、空隙率の大きなパウダー状スケールが伝熱管の内面に付着し、伝熱管の温度が設計温度から大幅に上昇して損傷すると考えられた。

以上これらの研究成果によって、平成2年に国内初の CWT が実機に適用されるに至った。以後、一部のプラントではパウダー状スケールによる問題が生じているものの、国内の発電用ボイラに54基に CWT が適用され発電コストを低減しながら良好に稼働されている。さらに、平成23年に国内初の AVT(O)を適用されるに至った。以後、同プラントにおいては流れ加速腐食によるトラブルもなく良好に稼働がなされている。このように、本研究成果は、火力発電プラントの発電コスト低減やプラントの信頼性向上に大きく寄与してきている。

論文審査結果の要旨

東日本大震災によって原子力発電が停止したことに伴い、国内の総発電における火力発電への依存性はますます高くなっている。一方で化石燃料の枯渇に対する懸念や地球温暖化対策の観点などから、火力発電の効率を高めることが求められており、蒸気温度が 600℃を超えるプラントも建設されようになった。火力発電ではプラントの変遷とともに様々な腐食トラブルを経験してきたが、ボイラ周辺材料は依然として炭素鋼が主流であり、腐食の防止はもっぱら高度な水処理法に依存している。

申請者が本研究課題に取り組んだ当初、火力発電のボイラは超臨界水に対応できる貫流型が取り入れられ、ドラムが存在しない構造であることから、薬剤はすべて揮発性の物質が使用されるようになっていた。すなわち、アンモニアによるアルカリ化とヒドラジンによる脱酸素作用の組み合わせである「揮発性物質処理(還元型): AVT(R)」が主流であった。本論文ではまず AVT(R)において当時新たな問題となっていた「流れ加速腐食: FAC」について検討している。本論文では比較的遅い流れのなかで生じる異常腐食である FAC が、酸化皮膜の喪失によって生じることを示すとともに、pH9.0 では溶存酸素(DO)濃度 20 ppb で FAC が生じなくなること、また pH が 9.7 以上ではヒドラジン存在下でもこれを防止できることなどを明らかにした。

その後ヒドラジンは FAC を誘発するだけでなく、環境の点からも問題視されるようになったことから、新たな水処理技術として、ヒドラジンをを用いない「揮発性物質処理(酸化型): AVT(O)」が提案されるようになった。しかし本研究開始時には国内に AVT(O)の実績がなく、最適な pH や DO 濃度は不明であった。本研究ではこのような背景に基づき、引き続き AVT(O)環境における炭素鋼の腐食特性について検討した。その結果、最も懸念されていた海水リークの影響は AVT(R)と同等で特別の措置(復水脱塩装置の設置)を要しないことを明らかにした。DO 濃度は 5~20 ppb で pH を 9.2 以上に管理することが最適であること、またそれによって酸化皮膜層の外側に溶解度の小さい Fe_2O_3 が生成することなどを明らかにした。

AVT(R)に代わるもうひとつの新しい技術として海外で開発された「複合中性水処理:CWT」がある。CWT ではヒドラジンをを用いず、アンモニアで pH を調整するとともに、酸素を積極的に注入して鋼を不動態化させる。しかし本研究開始時においては国内での適用例は無く、最適条件は明らかにならなかった。本研究では炭素鋼および低合金鋼の腐食挙動に及ぼす DO 濃度、pH、温度、流速などの影響を調べ、適切な条件を求めるとともに、当該条件下で形成される酸化被膜の構造も明らかにした。

このような研究開発を経て CWT は国内でも実機に適用されるに至ったが、運転時間が長くなるにつれて伝熱管のクリープ損傷と考えられる破損が発生するようになった。このような損傷が生じた伝熱管ではパウダー状のヘマタイトスケールが厚く堆積している特徴が見られた。このことから、CWT が適用されているプラントでは

パウダー状ヘマタイトスケールが伝熱障害となって過熱状態に陥ったと考えられたが、実験的にパウダー状ヘマタイトスケールの伝熱特性を直接評価する研究は行われていなかった。そこで申請者は泳動電着法を用いてモデル的にヘマタイトスケールを再現し、伝熱試験を行った。実験は 200°C の高温水中で行われ、空隙率(0.58)と熱伝導率(約 2 W/(m K))の関係が既存の推算式に適合することを実証した。これに基づき、CWT における条件(400°C, 空隙率 0.7~0.8)での熱伝導率を推定し、0.65~1.1 W/(m K)の値を得た。この推算値は実際の伝熱管が数年間でクリープ損傷に至る可能性を裏付けるものである。

以上のように、本論文は申請者が行った火力発電における水処理技術の開発を総括したものである。かつて主流であった AVT(R)における FAC 現象を詳細に解析し、その発生機構を明らかにするとともに有効な対策を提言した。また AVT(R)に代わる新しい技術として AVT(O)における腐食評価と水質条件の最適化を行った。その成果は平成 23 年に運転を開始した廃熱回収ボイラを採用した国内初のコンバインド発電プラントで採用されている。また、同じく AVT(R)に代わる技術として使われ始めている CWT における腐食課題を明らかにするとともに、最近問題となっているパウダー状ヘマタイトスケールに起因する伝熱管のクリープ損傷を扱い、熱伝導度を推算したうえで許容されるスケール厚さを求めた。この結果は CWT のトラブル対策として実機における許容スケール厚さの管理基準に反映されており、最新の火力発電の安定的な運転に大きく貢献している。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。

原著論文名

廣田 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, 65 巻, 7 号, 520-526 頁 (2014 年 7 月)