

火力発電プラントにおける水処理技術の高度化

工学研究科フロンティア物質機能工学専攻 廣田 守

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、震災以前の6割から約9割へと高くなっている現状があり、火力発電の重要性は増す一方である。電力の安定供給には火力発電プラントの信頼性確保は重要な課題の一つである。そして、火力発電プラントの信頼性確保にはプラント材料の健全性を長期にわたり保つ必要があり、それには高度な水処理技術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流れ加速腐食による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章では実機における腐食事例及び従来の研究課題を調査し、研究課題へのアプローチの考え方を示した。

第2章では AVT(R)における炭素鋼の流れ加速腐食による減肉速度に及ぼす環境の影響を評価した。その結果、給水にヒドラジンを追加すると炭素鋼の減肉速度はヒドラジンを添加しない場合に比較して2~3倍加速される。そして、ヒドラジンが添加された AVT(R)の環境でも pH9.7 以上に、或いは pH>9.0 で DO 濃度を 20 ppb 以上にすることで流れ加速腐食を抑制することができる。これらの結果から、ヒドラジンを添加する AVT(R)が適用されたプラントにおける流れ加速腐食発生機構と防止の指針を明らかにした。

第3章では AVT(O)による腐食抑制について検討した。その結果、海水リークが発生した環境において AVT(R)と AVT(O)は炭素鋼の腐食に対して影響しないことを明らかにした。さらに、AVT(O)では母材の表面に Fe_3O_4 が生成し、その表面を溶解度が小さい $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及び $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が覆うことで Fe の溶解が抑制されると考えられた。そして、AVT(O)の最適 DO 濃度は腐食評価及び皮膜の構造解析から 5~20 ppb であること、全面腐食において AVT(O)は AVT(R)よりも有効であることを明らかにした。これらの研究成果は、平成 23 年 7 月に運転を開始した火力発電プラントに AVT(O)が適用され、今日まで良好な運転が継続されている。

第4章では CWT における炭素鋼及び低合金鋼の腐食挙動について検討した。その結果、DO 濃度 50~100 ppb, pH 8.0~9.0, 酸電導度 < 0.15 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 流速 > 0.7 mm/s にすることで、CWT は AVT(R)よりも腐食を抑制することができる。そして、CWT における防食効果は、下層の Fe_3O_4 を $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が欠陥を補うように生成することでえられると考えられた。この CWT 適用に関する研究成果は、平成 2 年 8 月に国内初の超臨界圧貫流ボイラに適用され、その後、国内の 54 プラントまでに適用プラントが増えている。それらプラントにおいては化学洗浄間隔の大幅な延長あるいは化学洗浄を全くすることなく運用され、薬品処理の簡素化や発電コストの大幅低減に寄与している。

第5章では模擬パウダー状スケール層(空隙率 0.58)の熱伝導率は 200℃の純水中で 2.0 W/(m K)であることを明らかにした。そして、パウダー状スケール層の熱伝導率は空隙率が大きいほど小さく、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)と推算された。これらの研究成果により、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。さらに、この熱伝導率の推算に基づいてパウダー状スケールの許容スケール厚さの管理基準が策定され実機に適用されている。