化学平衡計算に基づく復水器海水漏洩の新規評価手法の開発

Development for Novel Identification Method of Seawater Contamination into Steam-Water Circuit Including Carbon Dioxide of Power Plants Based on Chemical Equilibrium Calculation

水質診断

中土 雄太 *1 Yuta Nakatsuchi
田村 和久 *2 Kazuhisa Tamura
木戸 遥 *3 Haruka Kido
中本 充 *4 Mitsuru Nakamoto
岩藤 任善 *5 Takayoshi Iwato
中島 正貴 *6 Masataka Nakajima

火力発電プラントの水・蒸気サイクルでは，復水器海水漏洩の早期検知のために酸電気伝導率が計測されているが，二酸化炭素による計測妨害が課題となっている。その対策として，酸電気伝導率に pH，電気伝導率を組み合わせた，化学平衡計算に基づく新たな海水漏洩評価モデルを考案した。化学平衡計算ソフトや実機水質データを用いた検証により，新規評価モデルは，化学平衡計算ソフトとの誤差が 0～20%で良好な精度を有し，また JIS B 8223 の給水の管理基準値（酸電気伝導率 0.5 μS/cm）到達前の微量海水漏洩も検知可能であることを確認しており，これにより二酸化炭素共存下においても迅速かつ簡易に海水漏洩を検知することが可能となる。

1. はじめに

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，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，腐食が過度に進行した場合は，機器や配管の破孔，破断などの重大な損傷に至る。これを防止するため，水・蒸気サイクルでは，水質の連続計測により不純物混入を監視しているが，今後の再生可能エネルギー導入拡大に伴って，プラント起動停止が高頻度化した場合には，共存成分である二酸化炭素による計測妨害の影響が拡大し，不純物混入検知遅れによるプラント損傷リスクが増大することが懸念される。これを受け，妨害成分共存下でも不純物混入を迅速かつ簡易に検出する新規評価手法を考案したため，その内容について本報にて述べる。

2. インテリジェントソリューション TOMONI® Powered by ΣSynX

TOMONI は，お客様，及びパートナーとの強固な協働とともに，発電プラントの設計，運用・保守，及び各種システムのノウハウにより，脱炭素化を加速するインテリジェントソリューションである[(1),(2)]。発電プラントの遠隔監視をはじめとしたサービスメニューにより，発電設備運用に貢献するとともに，電力安定供給や地球環境負荷の低減を通じて，持続可能な社会の実現を目指す。

TOMONI では，主機であるタービンのみならず，発電プラント全体をカバーすべく幅広いソリューションを準備している。水・蒸気サイクルにおける腐食トラブルの発生事例を図1に示す。水・蒸気サイクルにおいて構成材料の腐食が進行した場合，スケーリングによる運転効率低下や，機器損傷によるプラント停止に至る場合があり，環境負荷への影響や，機器復旧，及び発電機会損失

*1 総合研究所 化学研究部
*2 総合研究所 サービス技術部 室長
*3 エナジードメイン GTCC 事業部 高砂プラント技術部
*4 エナジードメイン GTCC 事業部 高砂プラント技術部 主席技師
*5 エナジードメイン GTCC 事業部 高砂プラント技術部 課長
*6 エナジードメイン GTCC 事業部 ICT開発推進部

による大きな経済損失に繋がる可能性がある。そこで，これを未然に防止するため，水・蒸気サイクルの水質管理をサポートする水質診断アプリを開発した。水質診断アプリの画面表示の一例を図2に示す。主要な機能のひとつにガイダンス機能があり，水質データ，及び関連する運転パラメータをオンラインで連続監視するとともに，リアルタイムに定量評価し，異常予兆がみられた場合には，その原因や処置に関するガイダンスを発信する。これにより，異常が拡大する前の適切なタイミングで速やかに処置を行うことが可能となり，適正な水質の維持，及び重大なトラブルの回避を図っている。また，水処理の専門家の知識を活用したオフラインでの詳細水質評価や，現場での技術指導システム，追加のテクニカルサポートも利用可能であり，これらのメニューを駆使して，プラントの健全性維持に貢献する。

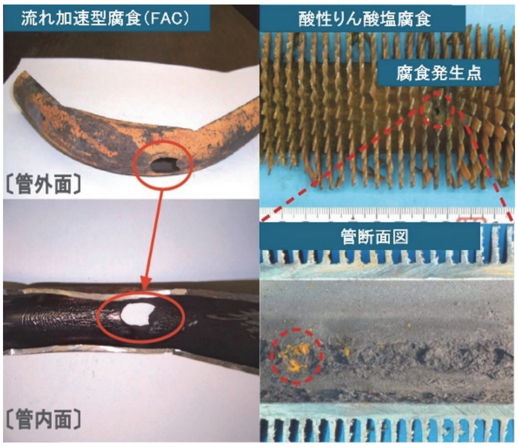


図1　腐食トラブルの発生事例

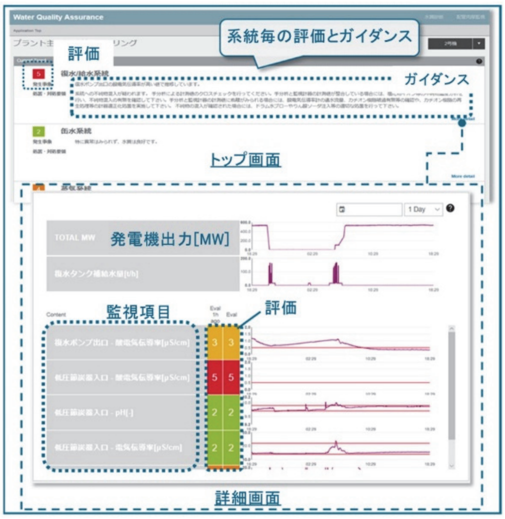


図2　水質診断アプリの表示画面の一例

3. 水・蒸気サイクルの主要なトラブル　－復水器海水漏洩－

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。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を図3に示す。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，以下に示すような重大な障害，機器損傷を引き起こす可能性がある[3]。

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，及び腐食
③ 鋼材の腐食で発生した水素による水素侵食，及び亀裂の誘発
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，及び腐食

海水漏洩発生から時間が経過するほど，漏洩量の増大，及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[3]が行われている。

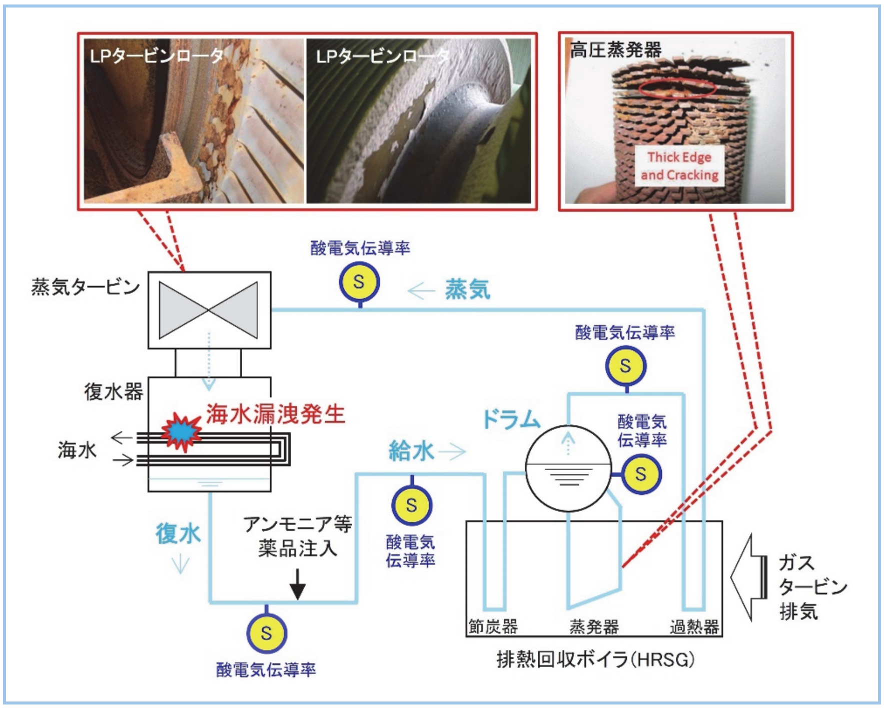


図3 コンバインドサイクル発電プラントの水・蒸気サイクルの概略系統[(4)～(6)]

4. 酸電気伝導率の概要と課題

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である。酸電気伝導率の計測原理を図4に示す。採取試料水から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，水・蒸気サイクルに海水が混入した場合には，塩化物イオンなどの陰イオン濃度の増大に伴って酸電気伝導率が上昇することで，その混入を検知することができる。

一方で，酸電気伝導率の計測において，二酸化炭素による計測妨害が課題となっている。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に溶解するため，プラント起動時は炭酸イオン，及び重炭酸イオンにより酸電気伝導率が上昇し，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。今後，再生可能エネルギーの導入が拡大し，火力発電プラントが調整電力として高頻度な起動停止を繰り返す運用となった場合，プラントの運転時間全体に占める起動時間の割合が増大し，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。これにより，二酸化炭素共存下においても，簡易かつ安価に海水漏洩を検知可能な手法が求められている。

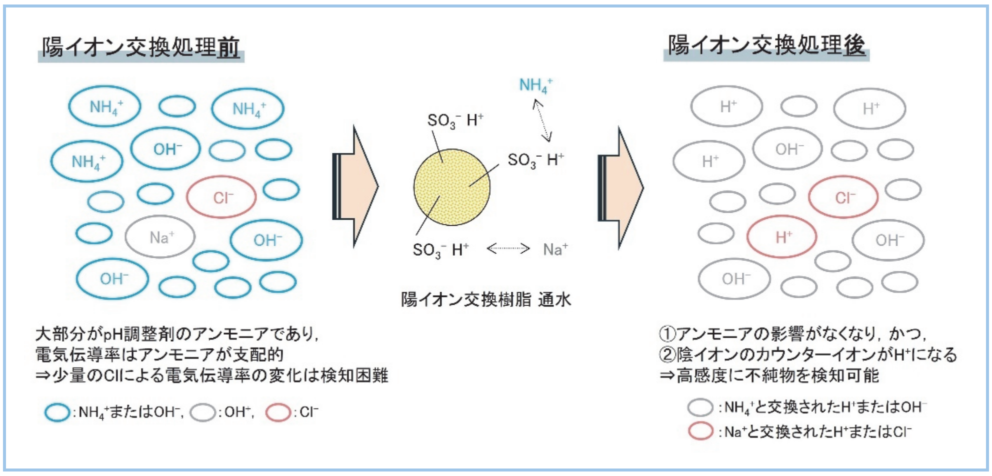
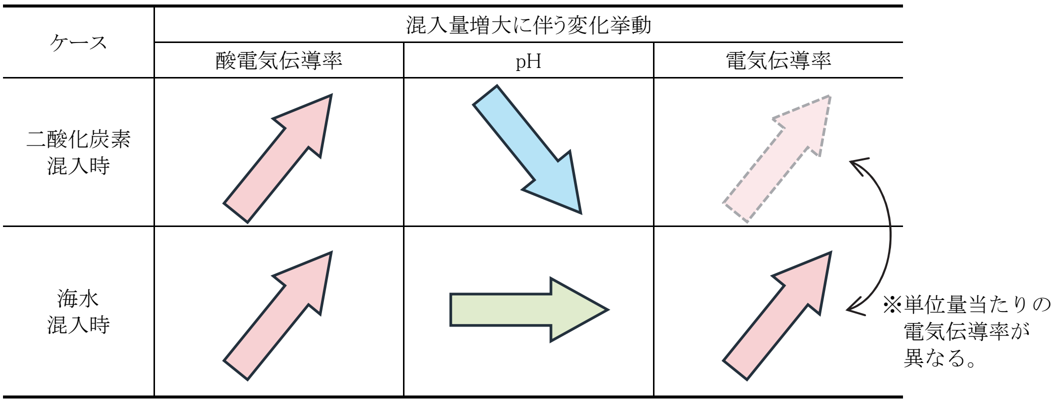


図4 酸電気伝導率の計測原理

5. 化学平衡計算に基づく海水混入量評価モデル

火力発電プラントの水・蒸気サイクルに二酸化炭素，または微量の海水が混入した場合の水質の変化の概要を表1に示す。水・蒸気サイクルに二酸化炭素，海水のいずれが混入した場合も，酸電気伝導率が上昇するため，酸電気伝導率のみではいずれの成分が混入したかは判断ができない。一方で，二酸化炭素は水に溶解すると酸として作用し，海水はほぼ中性であることから，二酸化炭素と海水では，混入時の pH の変化挙動は異なる。また，二酸化炭素と海水では，単位量当たりの電気伝導率が異なることから，混入時の電気伝導率の変化挙動も同様に差異がみられる。これに着目し，従来の酸電気伝導率に，pH，電気伝導率を組み合わせた海水混入量評価モデルを考案した。

表1　水・蒸気サイクルに二酸化炭素，微量の海水が混入した場合の水質の変化



本モデルでは，水・蒸気サイクルの水処理方法として，揮発性物質処理（低酸化形）(AVT(LO))[(3)]の中でも高い給水 pH（9.8～10.3 程度）で運転を行う High-AVT(LO)を想定した。High-AVT(LO)は系統全体で使用する薬品がアンモニアのみであり，近年，コンバインドサイクル発電プラントで適用が拡大している水処理方法である。健康被害が懸念されるヒドラジンや，りん酸塩腐食が懸念されるりん酸ナトリウムを不使用とできるほか，流れ加速型腐食の抑制や，プラント起動停止の工程短縮，省力化，コストダウンが可能となる[(7),(8)]。High-AVT(LO)適用時の水・蒸気サイクルに二酸化炭素，海水が混入した場合，系統水中の成分はアンモニア，二酸化炭素，海水となる。これらの各成分の解離平衡，マスバランスおよび電荷バランスなど化学平衡状態を表す式を整理することにより，二酸化炭素および海水の混入量をそれぞれ個別に算出可能な評価モデルを構築した[(9)]。新規評価モデルの概要図を図5に示す。実機プラントにて計測した pH，電気伝導率，酸電気伝導率を本モデルに入力することで，二酸化炭素共存下であってもリアルタイムに海水混入量を把握することができる。

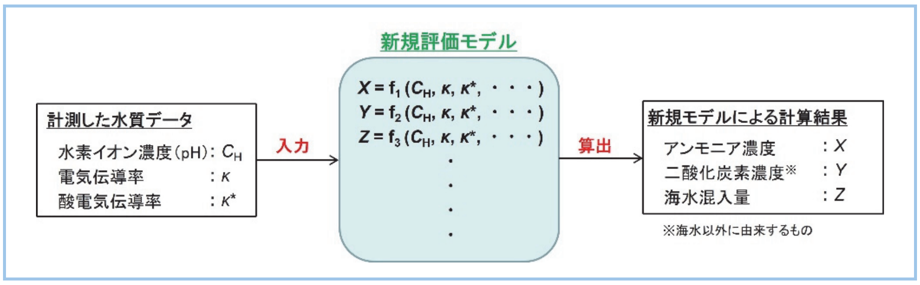


図5　新規評価モデルの概要図

6. 新規評価モデルの検証

6.1 化学平衡計算ソフトによる検証結果

化学平衡計算ソフトOLI Analyzer ver. 11.0（OLI Systems, Inc.）を用いて，新規評価モデルの計算結果の検証を行った。実機プラントで想定されるアンモニア濃度（X），二酸化炭素濃度（Y），海水混入量（Z）における酸電気伝導率，pH，電気伝導率をOLI Analyzerで計算した後，これを入力値として新規モデルを用いて X, Y, Z を逆算し，X, Y, Z の設定値（真値）と計算値を比較した。その結果を図6に示す。図6に示すとおり，アンモニア，二酸化炭素，海水のいずれについても，真値と計算値の誤差は十分小さいことを確認した。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，これは酸電気伝導率に換算すると 0.01～0.05 μS/cm に相当し，誤差の絶対値は小さい。また，実機プラントにおける給水，蒸気の酸電気伝導率として，最大5mg/Lが確認された例があるが，今回モデルの適用範囲はこれを包含している。さらに，海水混入量の定量下限である 1×10^{-6} m³/m³ を酸電気伝導率に換算すると 0.26 μS/cm となり，これは JIS B 8223 の給水の管理基準値 0.5 μS/cm よりも小さく，微量の海水混入でも管理基準値到達前に検知が可能である。以上より，新規評価モデルは実用可能な精度，及び感度を有すると考えられる。

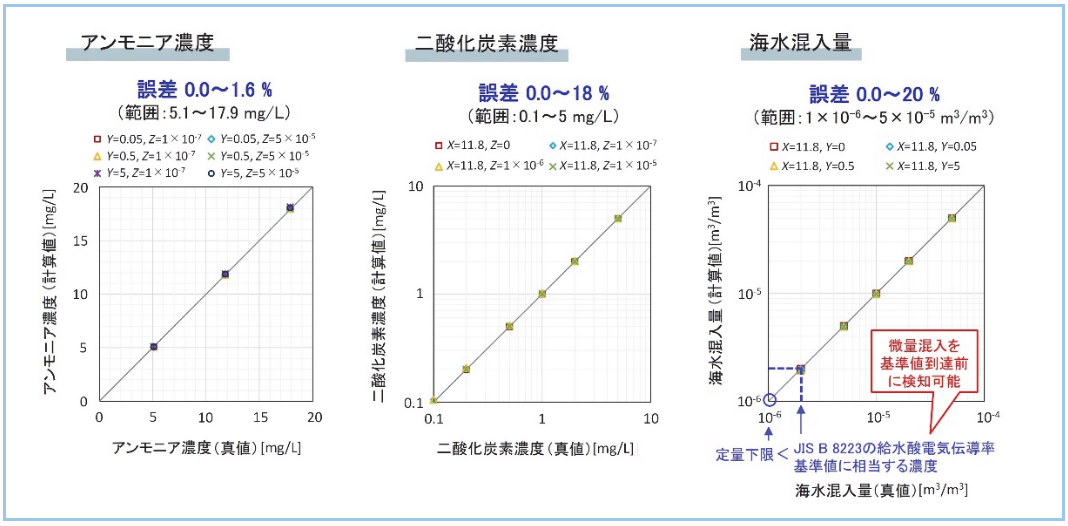


図6 化学平衡計算ソフトによる新規評価モデルの検証結果

6.2 実機データを用いた検証結果

実機プラントの実測水質データに対して，新規評価モデルを用いて二酸化炭素濃度，海水混入量を計算し，新規評価モデルの妥当性を検証した。プラント起動時における二酸化炭素混入状態の給水について評価した結果を図7に示す。なお，このとき，実機プラントにて塩化物イオン濃度を計測し，海水漏洩が発生していないことを確認している。図7では，海水混入量は評価期間を通じて検出限界以下であるのに対し，二酸化炭素濃度は酸電気伝導率と整合した挙動となっている。また，海水漏洩が発生したプラントにおける定常運転時のドラム水について評価した結果を図8に示す。評価期間を通じて二酸化炭素濃度は定量下限未満（<0.1mg/L）であり，一方で，海水混入量は酸電気伝導率と対応した推移となっている。以上より，新規評価モデルを用いることで，実機データに対しても，プラント状態から想定される挙動と整合した結果が得られており，新規評価モデルの評価内容は妥当なものであると判断される。

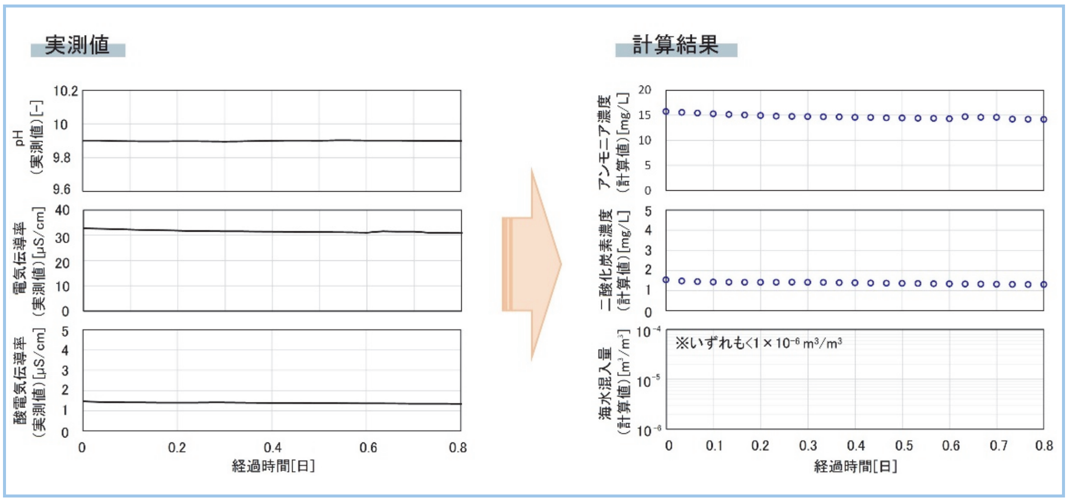


図7　実機水質データによる新規評価モデルの検証結果（二酸化炭素混入時，給水）

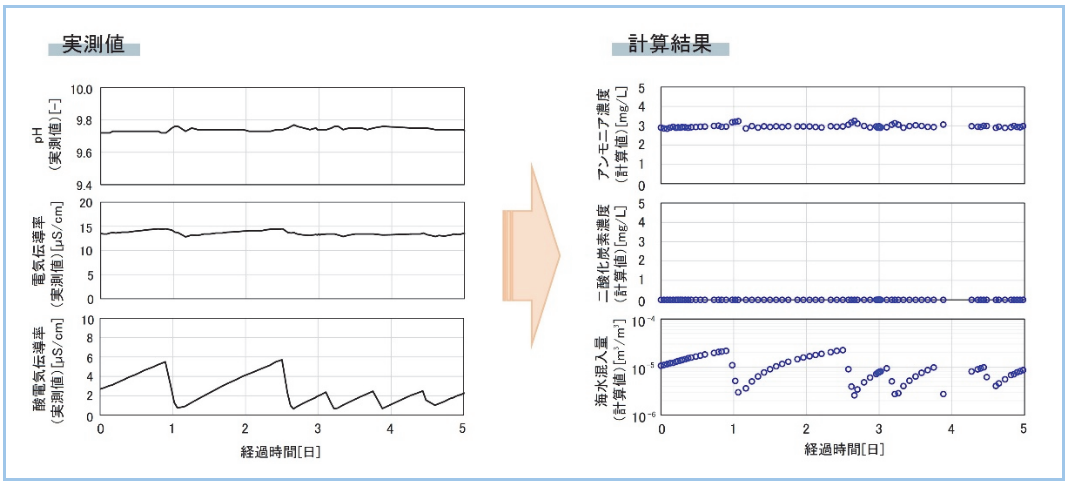


図8　実機水質データによる新規評価モデルの検証結果（海水混入時，ドラム水）

7. まとめ

火力発電プラントの水・蒸気サイクルにて，不純物混入の指標と計測されている酸電気伝導率について，二酸化炭素による計測妨害の課題を解決するため，新しい評価手法について検討した。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するため，酸電気伝導率だけでは混入成分を判断することはできない。そこで今回，pH，電気伝導率は混入成分によって変化挙動が異なることに着目し，酸電気伝導率に pH，電気伝導率を組み合わせた化学平衡計算に基づく，新たな海水漏洩評価モデルを考案した。新規評価モデルについて，化学平衡計算ソフト，実機データを用いて検証を行った結果，新規評価モデルは化学平衡計算ソフトとの誤差 0～20%で良好な精度を有し，また JIS B　8223 の給水の管理基準値（酸電気伝導率 0.5 μS/cm）到達前の微量海水漏洩も検知可能であることを確認した。今後，二酸化炭素，及び海水が同時に混入した場合の実機データを用いた検証や，実機データの計測誤差が計算結果に与える評価などを行い，さらなる妥当性検証，及び精度向上を進めていく。

TOMONI®は，三菱重工業株式会社の日本およびその他の国・地域における登録商標です。

参考文献

(1)　田中ほか，カーボンニュートラルの達成に向けたインテリジェントソリューション TOMONI®の最新の取組み，三菱重工技報 Vol.60 No.3 (2023)
(2)　安形ほか，重要インフラの高度保守運用を実現するインテリジェントソリューション TOMONI®，三菱重工技報 Vol.59 No.3 (2022)

(3) JIS B 8223 ボイラの給水，ボイラ水及び蒸気の質，日本規格協会(2021)
(4) 椿﨑ほか，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 (2013) p.43～48
(5) 西ほか，火力プラント水質シミュレータの開発，三菱重工技報 Vol.51 No.1 (2014) p.16～22
(6) 中土ほか，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 (2022) p.869～876
(7) 椿﨑ほか，火力プラント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 (2009) p.55～59
(8) 赤嶺ほか，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 (2021)
(9) Nakatsuchi, Y. et. al., 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 No.1 (2022) p.1～11