

新鋭火力発電プラントにおける水による 障害と水質の管理

日立製作所日立研究所* 丹野 和夫, 川島 夏樹

1. 緒 言

近年のわが国における火力発電プラントの発展はまことにめざましいものがある。プラントの高効率化のために昭和30年ごろより高圧化と大型化が急速に進められたが、昭和42年にはついに蒸気圧力246 kg/cm²、蒸気温度538°Cで発電機出力600MWの大容量超臨界圧プラントが運転されるにいたった¹⁾。大型化の傾向はさらにつづくと考えられている。このような急速な発展が実現したのはプラント機器の製作および制御技術の進歩によることはもちろんであるが、水の取り扱いに関する知識と技術の高度化も重要な要素となっている。

プラントの圧力が高いほど機器の腐食や析出物の付着による障害が生じやすく、容量が大きいほど障害による損失が大きい。これらの水による障害を防止するためには、プラント内の水および蒸気の水質を厳重に規制する必要がある、このために火力発電所では水質基準値を設

け、各種計器と分析作業による水質の計測と調整を行っている。

以下、本文においては、まず水質管理基準値の例を示し、このような水質が要求される背景を説明するために水による障害の例をいくつか述べ、最後に水質管理のための計測の実際および最近の進歩の一端を紹介する。

2. 水質管理基準値と水質調整法の概要

2.1 プラントの概要

あとの説明に便なるように、プラントの系統図の一例を図1に示す。ボイラを大別すると循環ボイラと貫流ボイラに分けられる。図1に示すように循環ボイラにはドラムがあり、蒸発管で発生した蒸気を水と分離する。水は降水管からボトムヘッダを通して再び蒸発管へと循環し、蒸気はドラムから過熱器へ送られる。これに対して、貫流ボイラにはドラムがなくボイラ入口から出口までが連続した管でできている。臨界圧以上では水と蒸気の密度差がないので、貫流ボイラにせざるをえないが、

* 日上市久慈町大みか4026

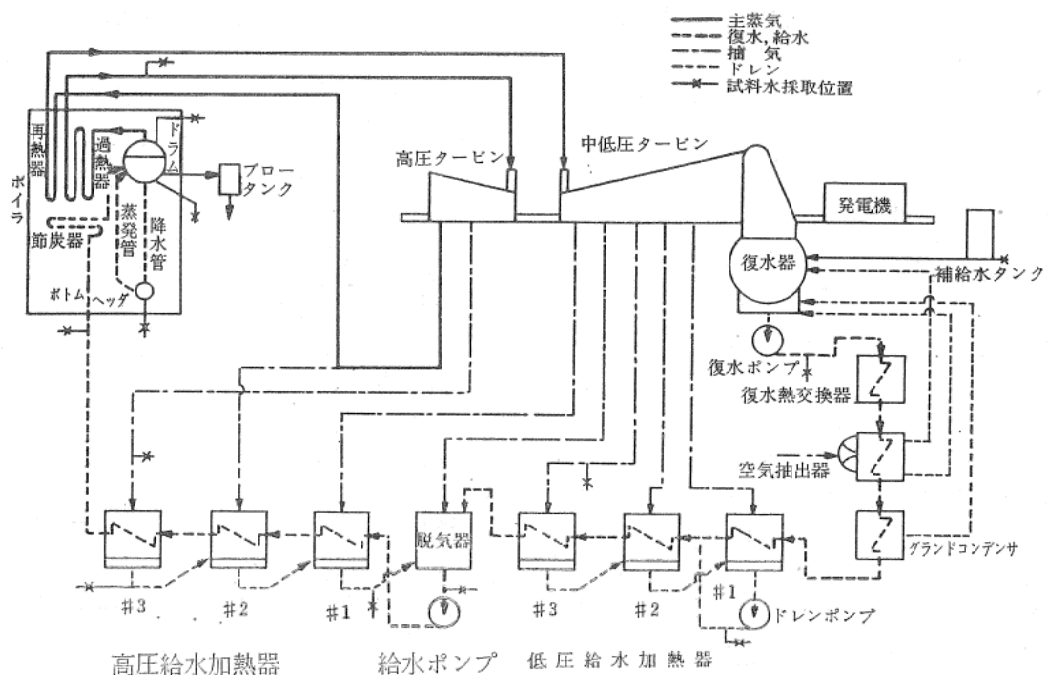


図1 プラント系統図

最近では臨界圧以下の場合にも貫流ボイラが多く建設される傾向にある。過熱器で過熱された蒸気は高压タービンに送られ、再熱器で再熱されたのち中圧および低压タービンに送られる。タービンの排気は復水器で常温に近い水に戻され、いくつかの給水加熱器で予熱されたのちふたたびボイラに送られる。

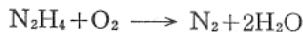
機器の主な材質としては、ボイラの蒸発管は鋼管、給水加熱器加熱管には以前は銅合金管（高压給水加熱器にはモネル、低压給水加熱器にはアルミニウム黄銅）が用いられたが、最近では鋼管が多く採用される傾向にある。復水器では冷却水として海水が用いられるので、冷却管には海水につよい銅合金管（アルミニウム黄銅）が用いられている。

2.2 水質管理基準値

ボイラに供給される水を給水（通常節炭器入口の水について測定が行なわれる）、ボイラのなかの水をボイラ水と呼び、この両者の水質が主として管理されている（貫流ボイラ・プラントでは給水のみでよい）。水質管理基準値の例を表1に示す。各項目の詳細についてはのちに詳しく述べるが、全般的に、循環ボイラではボイラ水のブローにより不純物を除くことができるが、貫流ボイラでは給水がすべて蒸気となるので、不純物のより少ない水が必要とされ、またいずれの場合も圧力が高いほど不純物に対する制限がきびしいといえる。

2.3 水質調整法

まず溶存酸素について述べると、表1では給水中の溶存酸素は7 ppb 以下とされている。タービンの排気は大気圧以下にあるので空気のもれ込みがあるが、復水器における脱気作用で復水器出口における溶存酸素濃度は通常43 ppb 以下（設計保証値）となり、脱気器における蒸気吹込みにより7 ppb 以下（設計保証値）となるのが普通であり、さらに残った溶存酸素を除去するためにヒドラジンが添加される。



ヒドラジンの添加位置は給水ポンプ入口のほか復水ポンプ出口のこともあり、注入量は節炭器入口での残存量が0.01~0.03 ppm とされている（表1）。したがって、ボイラ水中の溶存酸素はほとんどないといって差支えない。

ヒドラジンの過剰量は高温部において



のように分解し復水器ではもはや検出されなくなる。この分解で生成するアンモニアは給水の pH 調整に役立ち、これだけで給水の pH が所定値にならないときには別にアンモニアが添加される。

このほかに循環ボイラではボイラ水の pH を高めるためにリン酸アルカリが添加されるが、これは清缶剤とし

ても役立つ。貫流ボイラでは固形物を残さないアンモニアのみで調整を行なわざるを得ないが、このようなアンモニアのみによる調整法が循環ボイラでも一部実施されている。表1の循環ボイラ・プラントの場合で揮発性物質処理法というのがそれである。

以上の脱酸素と pH の調整が機器の腐食を防止するための第1の要件で、これと適当な精製法（缶水のブロー、イオン交換）を用いることにより、水中の銅および鉄などを基準値内に収めることができる。貫流ボイラ・プラントでは復水の一部を復水脱塩装置（イオン交換装置とフィルタよりなる）に通じて不純物の除去、精製を行なっている。

3. 水による障害の例

3.1 ボイラの腐食に対する溶存酸素の影響

給水中の溶存酸素がきびしく制限されていることを前章で述べたが、1952年のアメリカにおける調査結果ではボイラ腐食の30%が溶存酸素によるものであったとされていた²⁾。しかし、これらの経験をもとに前述のように徹底的に酸素を除去するようになったので、酸素による腐食は起らなくなった³⁾。プラントの運転中ばかりでなく、建設当初の試運転時や一時的な停止中にも酸素が入り込まないように嚴重な注意が払われる。

3.2 ボイラ水の pH と腐食

高温高压水による鉄の腐食に対する pH の影響については図2に示すような Berl ら⁴⁾の310°Cのデータがあり、これによると pH 11~12において腐食がもっとも少ないとされていた。また、Tackert ら⁵⁾の高温高压流動水中での実験でも軟鋼の腐食は pH 7~9.5の場合よりも10.3~11.5の場合の方が少なかったと報告されており、このため、これらと反するような実験結果もみられる^{6,7)}が、pH 11付近で腐食がもっとも少ないのではないかという

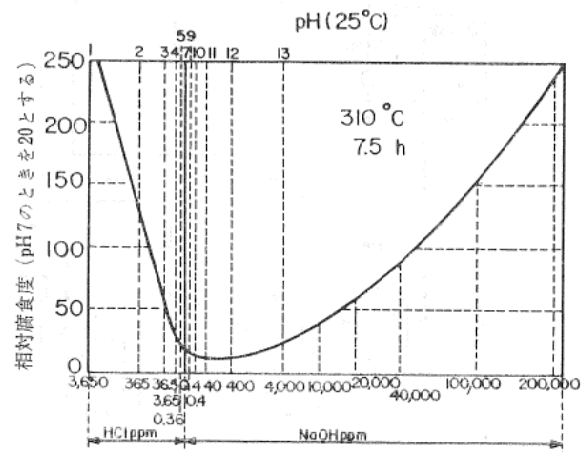


図2 pH と腐食量との関係 (Berl, van Taack)

考えが広くゆきわたっていた。

しかし、わが国の火力プラントの圧力が100kg/cm²から170 kg/cm²へと急に上った昭和35年頃、蒸発管がアルカリ腐食とよばれる現象により腐食する事故が相次いで起った。ボイラの蒸発管では激しい沸騰が起っており、

蒸気は水中の溶存物質を置き去りにするため、ボイラ水は濃縮される。しかも、この濃縮は伝熱面のごく近傍において起り、とくに管壁にスケールが付着している場合には、その下面は新鮮なボイラ水による洗い去り作用を受けないので、ひどい濃縮が起りうる。沖合では数ppm

表1 給水およびボイラ水の管理基準値

(1) 循環ボイラ・プラントの場合

区分	項目	最高使用圧力(kg/cm ² g)		>150		≤150	
		ボイラ水処理法		揮発性物質処理	リン酸塩処理	>125	≤125
給水	pH(25℃)*1	8.5~9.2	8.6~8.9	8.6~8.9	8.6~8.9	8.6~8.9	8.6~8.9
		9.2~9.4	9.2~9.4	9.2~9.4	9.2~9.4	9.2~9.4	9.2~9.4
	溶存酸素 (ppm)	0.007以下		0.007以下		0.007以下	
	全銅 (ppm)	0.005以下		0.01以下		0.02以下	
	全鉄 (ppm)	0.01以下		0.02以下		0.02以下	
	硬度 (CaCO ₃ ppm)	0		0		0	
	油脂 (ppm)	0に近く保つ		0に近く保つ		0に近く保つ	
ボイラ水	pH(25℃)*1	8.5~9.2	9.0~9.5	9.5~10.0	9.5~10.0	9.5~10.0	9.5~10.0
		9.2~9.4	9.5~10.0	9.5~10.0	9.5~10.0	9.5~10.0	9.5~10.0
	リン酸イオン (ppm)	—	1~3	2~5	2~5	5~15	5~15
	シリカ (ppm)	0.3以下		1以下		3以下	
全固形物 (ppm)	2以下	20以下	100以下	100以下	200以下	200以下	

(2) 貫流ボイラ・プラントの場合

区分	項目	最高使用圧力(kg/cm ² g)	
		>150	≤150
給水	pH(25℃)*1	8.5~9.2	8.5~9.2
		9.2~9.4	9.2~9.4
	溶存酸素 (ppm)	0.007以下	0.007以下
	全銅 (ppm)	0.002以下	0.005以下
	全鉄 (ppm)	0.01以下	0.01以下
	シリカ (ppm)	0.02以下	0.02以下
	ヒドラジン (ppm)	0.01~0.03	0.01~0.03
	導電率 (25℃, μS/cm)*2	0.3以下	0.3以下
全固形物 (ppm)	0.05以下	0.05以下	

*1) 上段の数値は給水加熱器加熱管が銅合金製するとき、下段の数値は鋼製のとときの値。

*2) 強酸性陽イオン交換樹脂(水素型)通過後の値。

生産と技術

であるアルカリが管壁では十数%にも達しうる事が推定されている⁹⁾。この濃厚アルカリが蒸発管内面を腐食し、事故にいたらしめたのである。図3にアルカリ腐食を受けた蒸発管内面の写真を示す。アルカリ腐食に関しては浅井ら⁹⁾による一連の研究があり、それによると、本来高温水中で鉄の表面には四三酸化鉄の緻密な皮膜が生成し、これが地金を保護するが、濃厚アルカリはこれ

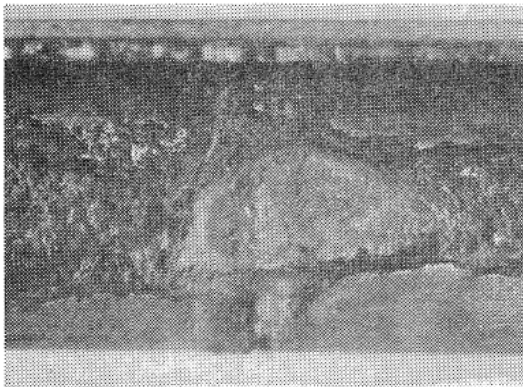


図3 アルカリ腐食をうけた蒸発管内面

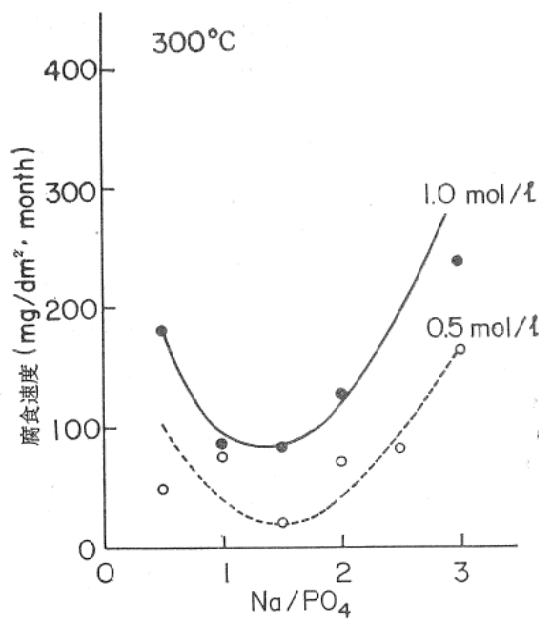


図4 リン酸ナトリウム溶液中の軟鋼の腐食速度

を溶解、再結晶させてその保護性を失なわせる。水酸化リチウムから水酸化セシウムまでの水酸化アルカリについて比較するとアルカリ金属のイオン半径の小さいほど腐食性が少なく（ただし水酸化リチウムはある濃度以上で特異な性質を示す）、また水酸化アルカリよりもリン酸アルカリの方が腐食が少ない。リン酸ナトリウムのNaとPO₄の比を変えたときの腐食は図4のようである。この結果、以前ボイラ水のpH調整に水酸化ナトリウムやリン酸カリウムが使用されたこともあったが、今日高压ボイラではもっぱらリン酸ナトリウム（主として第2リン酸ナトリウム）が使用され、pHおよびリン酸アルカリ濃度は以前に比し低く保持されるようになった。これと蒸発管の製造からプラントの建設、運転にわたって細心の注意が払われるようになり、この種の事故はほとんどみられなくなった。

3.3 給水のpHと腐食

前述したように以前給水加熱器加熱管には銅合金⁹⁾用いられていたが、モネルには異状腐食が生ずることや給水中の銅濃度を極力少なくしたいという要求のために鋼管が多く用いられるようになった。しかし、実際に鋼管を使用してみると、加熱管の流入端から管軸長さ方向に口径の5～6倍の範囲にわたって激しい異常侵食が生じ¹⁰⁾、例えば温度150°C、pH 8.8、管内水速2m/sの条件下で管端部が2年間に1mm減肉してしまうほど激しいものであった。これに対して設計上および材質上の対策が講ぜられた¹⁰⁾ほか、より強い保護皮膜をつくるために給水加熱器が鋼管製のときは表1に示したように水のpHを高くするようになった。

3.4 銅合金のアンモニア腐食

給水のpHとプラント内のアンモニア濃度を実測した例を表2に示す。給水加熱管がモネル製であるAプラントでは給水のpHが8.5に調整され、そのときのアンモニア濃度は大部分のところで約0.1ppm、給水加熱⁹⁾管が鋼製であるBプラントではpH9.4でアンモニア濃度は約1ppmである。アルミニウム黄銅について銅の溶出に及ぼすアンモニア濃度の影響について調べた結

表2 pHおよびアンモニア濃度の測定結果

プラント名	高压給水加熱器加熱管の材質	測定年月	アンモニア濃度 (ppm)							
			pH		アンモニア濃度 (ppm)					
			節炭器入口	復水ポンプ出口	給水ポンプ入口	節炭器入口	主蒸気	ドレンポンプ出口	インタークーラドレン	アフタークーラドレン
A	モネル	昭36-9	8.5	0.07	0.08	0.13	0.09	0.08	5.02	9.90
B	鋼	昭41-11	9.4	0.67	1.02	1.06	1.07	1.63	—	460

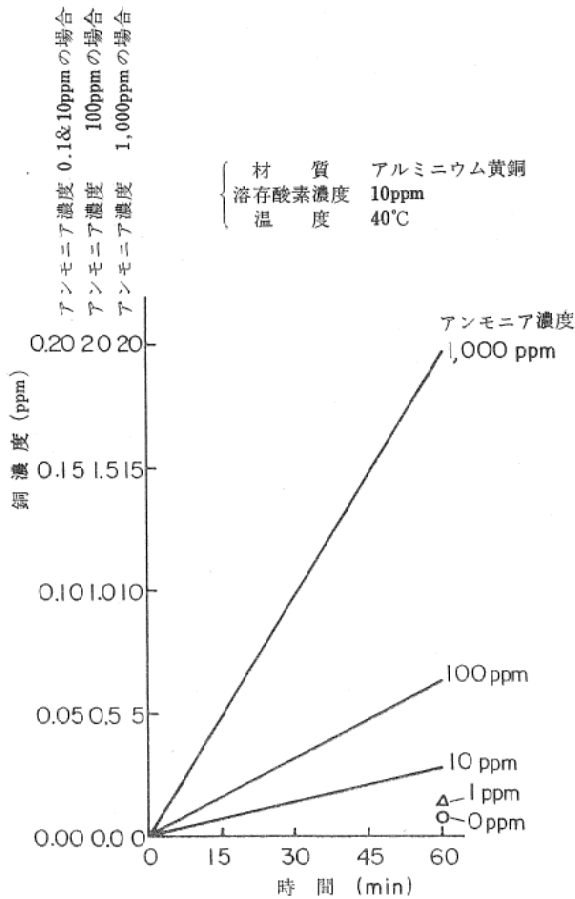


図5 銅の溶解に及ぼすアンモニア濃度の影響

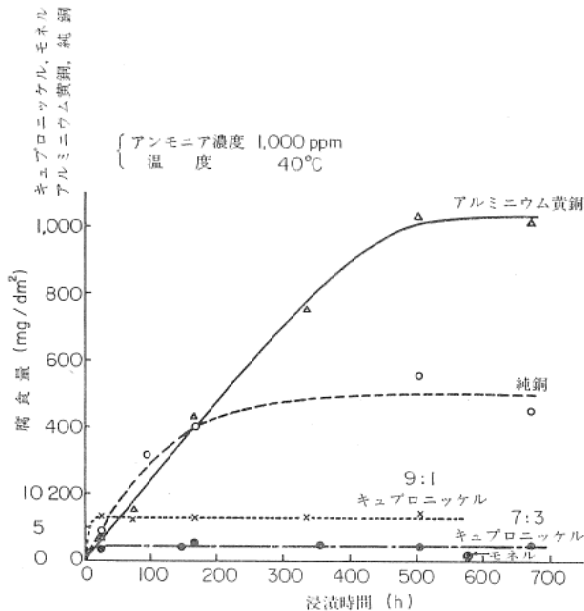


図6 各種銅合金のアンモニアによる腐食

果¹¹⁾によれば、図5に示すようにアンモニア濃度1 ppmと0.1 ppmとの差は余りないように思われる。アンモニアの気液分配は気相中に大であるため¹²⁾、タービンより

の排気が復水器中で凝縮するときには残留蒸気中のアンモニア濃度が次第に濃くなり、したがって復水器内にはアンモニア濃度の高い凝縮水を生ずる部分がある。また、アンモニアが濃縮された残留蒸気が空気抽出器(インタークーラおよびアフタークーラ)に送られるために表2にみられるようにこれらのドレン中のアンモニア濃度は高い。図5に示すようにアンモニア濃度1 ppm以上では腐食に対するアンモニア濃度の影響は大きい。図6¹¹⁾に示すようにアルミニウム黄銅に比し7:3キュプロニッケルは腐食が少ないので、アンモニア濃度の高いところには7:3キュプロニッケルが使用される。

3.5 ボイラ・スケールの堆積

鉄および銅などの不純物がボイラにもち込まれると蒸発管の管壁に付着してスケールとなり、熱負荷の高いところでは伝熱を阻害して管材が過熱される結果、破裂事故を招く危険性がある。そのため循環ボイラではボイラ水中の全固形物濃度が高くないようにブローする必要があり、貫流ボイラではこれが不可能なので表1にみられるように制限がきびしい。

ボイラ蒸発管付着スケールの組成の一例を示すと表3のとおりで、鉄、銅、ニッケルなどが主成分であり、これらはプラントの構成材料の腐食によるものである。低圧ボイラにおいては原水の処理が不十分なときカルシウムおよびマグネシウムのスケールが付着する¹³⁾が、高圧ボイラではこのようなことはまずない。

表3 ボイラ蒸発管付着スケールの分析結果

プラント名	分析値(%)					
	Fe	Cu	Ni	Na	P	Si
C	56.13	11.35	0.43	0.15	0.54	0.38
D	52.74	2.33	11.37	0.74	0.39	1.00

以上のように純度のよい水をボイラに送っても少しずつスケールが堆積することはまぬがれないので、スケール付着量が過大にならぬように、酸洗いによる除去が行なわれる。

3.6 タービン・デポジットの生成

タービンには上に述べたようにして純度のよい蒸気が送られるが、1~2年の運転ののちタービンを開放して調べてみると、ブレードその他にデポジットが析出しており、これが厚くなるとタービンの効率に影響するので、1~2年ごとに清掃、除去が行なわれる。

表4に某175MWプラントのタービンについてデポジットの付着量と組成を調べた結果を示す¹⁴⁾。このプラン

表4 タービン・デポジットの付着量と組成 (プレート*1)

タービン区分	段落	付着量		定性分析結果					定量分析値 (%)					X線回折結果	
		mg/dm ²	g/段	Si	Fe	Cu	Ni	Na	SiO ₂ ^{*3}	Fe	Cu	Ni	Na		
高圧タービン	1	—	—												
	2	—	—												
	3	—	—												
	4	20	0.5	++	+++++	+++	++	±							Fe ₂ O ₃ , Cu ₂ O
	5	27	0.7												
	6	36	1.0	++	+++++	+++++	+++	++		29.4	16.2				
	7	30	0.9												
	8	144	3.5	++	+++++	+++++	+++	++		24.5	23.2	1.1			Fe ₂ O ₃ , Cu ₂ O
	9	158	4.2												
	10	320	9.5	++	+++++	+++++	+++	++	(0.1)	23.0	25.7	1.0	3		
	11	310	10.3	+++	+++++	+++++	+++	++	2.1	24.1	46.4	0.4			Fe ₂ O ₃ , Cu ₂ O
中圧タービン	12	—	—												
	13	—	—												
	14	—	—												
	15	—	—												
	16	—	—												
	17	—	—												
	18	1	0.1												
19	4	0.7	+++	+++++	++	+++	++						8	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	
20	23	4.2	+++++	+++++	++	++	++	(12.0)							
21	14	3.2	+++++	+++++	++	+++	+++	64.1	9.4		2.6			(Fe ₂ O ₃)	
低圧(単流)タービン	22	9	0.9	+++++	+++++	++	++	+							Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄
	23	106	14.8	+++++	+++++	++	++	+	79.7 (0.7)	6.6	0.2		1	Fe ₂ O ₃	
	24	134	23.6	+++++	+++++	++	++	+	66.0 (0.6)	8.2	1.7		<1	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	
	25	66	18.0	+++++	+++++	++	++	+	65.4	10.8					
	26	11	4.9	+++++	+++++	++	++	±	58.0	10.2					
	27	4	2.3	+++++	+++++	++	++	±	47.8	22.2					
	低圧(*2複流)タービン	22	3	0.4	+++++	+++++	++	++	+						
23		28	4.1	+++++	+++++	++	++	+	40.1 (2.0)	25.5			2		
24		60	14.6	+++++	+++++	++	++	+	57.1 (0.5)	22.2			1	Fe ₂ O ₃ , β-クリ ストバライト	
25		83	27.0	+++++	+++++	++	++	+	73.1 (1.7)	11.2			<1		
26		7	3.2	+++++	+++++	++	+++	+	50.0	19.8					
27		1	0.8	+++++	+++++	++	++	±	51.7	12.0					

*1 各ブレードの凸面について調査

*2 タービン側について調査

*3 () 内の値は水で30分間煮沸したときに溶解したシリカ

トはさきの表2のAプラントで基準値内の水質で2年間運転されたのちの結果である。デポジットの付着量は高圧タービンの8~11段および低圧タービンの23~25段に多く、高圧タービンでは銅と鉄、低圧タービンではシリカと鉄が主である。低圧段におけるデポジットの付着状

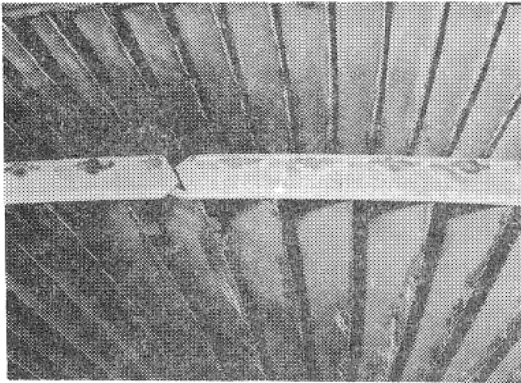


図7 タービン・デポジットの付着状況
(手前から低圧複流26段および25段ブレード凸面)

況を図7に示す。

米国で超臨界圧プラントがはじめて運転されたとき高圧タービンに銅酸化物が多量に析出し、タービン効率が

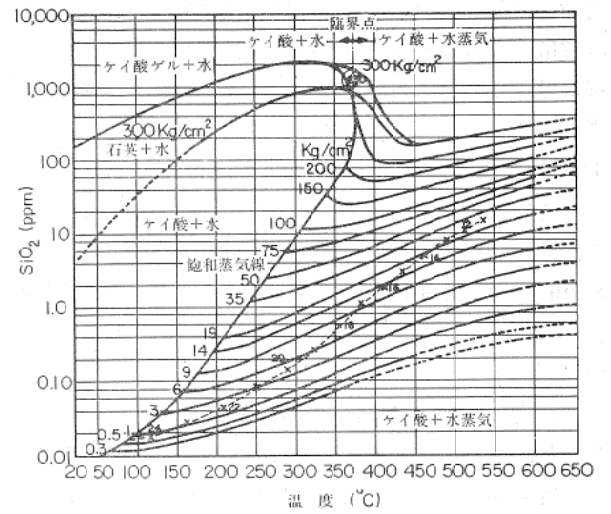


図8 シリカの溶解度

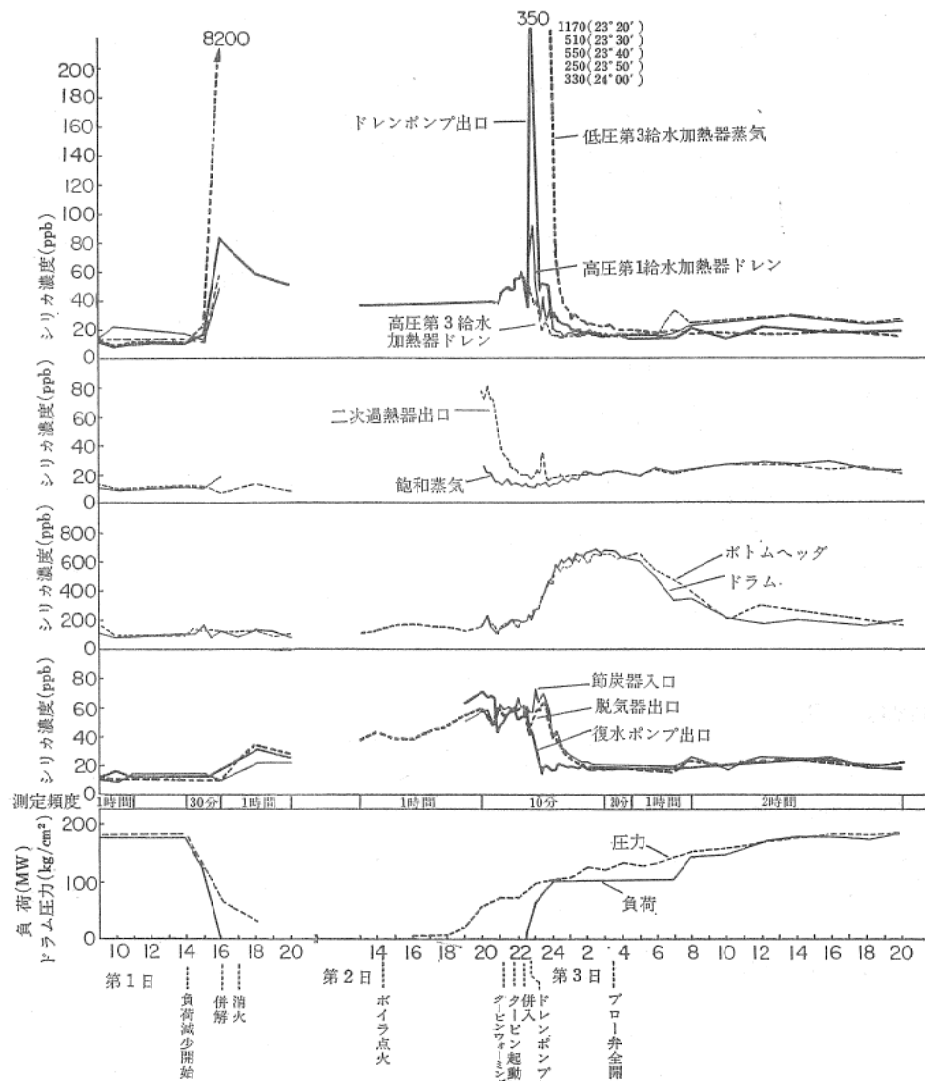


図9 循環ボイラ・プラントにおける停止および起動時のシリカ濃度の変化

低下した^{15,16)}。これは高温、高圧蒸気に銅が溶け込み、蒸気がタービンで減温、減圧されるときに溶解度が減じて析出するために起る現象で、これを再現させるための実験が行なわれた^{17,18)}。溶解量が微量であるため、銅の溶解量と圧力および温度との関係は明瞭ではないが、溶解量は蒸気の比体積が小さいほど大きいようであった。また、この蒸気を数段のノズルを通して減圧したとき第1段ノズルには赤褐色の Cu_2O が析出した¹⁸⁾。

つぎにシリカに関して、シリカの水および蒸気に対する溶解については多くの測定例がある^{19~21)}が、Heitmann による図8の測定値がもっとも温度、圧力範囲が広く便利である。図中の点線でつないだ×印はタービンの段落を示し、これによると蒸気中のシリカを25ppb以下に抑えれば23段程度までは析出が起らないことになる。しかし、実際には表4にみられるように20段以降にかなりの析出がみられ、高圧タービンにもいくぶんかのシリカが析出している。これはナトリウムや重金属の影響によると思われる¹⁴⁾。

建設当初、プラント内のシリカは比較的多く、これは建設中に系内に入り込んだ砂粒などにもとづくと思われるが、シリカパーズと呼ばれる試運転や運転中のボイラ水のブローあるいは復水脱塩装置による除去が行なわれるため、プラント内のシリカは次第に少なくなる。給水中のシリカ濃度の平均値は運転1年目よりは2年目の方が少なかった²²⁾。

つぎに循環ボイラ・プラントにおいて、プラントを一旦停止して再起動するとボイラ水中のシリカ濃度が急激に高くなるという現象がみられ、蒸気中のシリカが多くなるのをさけるために缶水の大量ブローが必要になる。水質試験によりこの現象を検討した結果、タービンに析出しているシリカが停止および起動時の湿り蒸気や凝縮水に溶解、ボイラ・ドラムに集められることがわかった。停止および起動時のシリカ濃度を測定した例を図9に示す。

4. 水質の管理分析

上に述べたようにして、表1の給水およびボイラ水の管理基準値が定められ、これを目標として管理が行なわれる。それには、鉄、銅などの不純物の制限濃度が極めて低いので、これらの感度のよい微量分析法の開発と水質分析が日常業務として行なわれるための簡易化、さらに人手節約のための分析計の開発などが必要とされる。ここではこれらの水質の管理分析に関して概要を紹介する。

4.1 溶存酸素

水中の溶存酸素分析にはいろいろの方法が知られてい

るが、ウィンクラー法が標準法として JIS²⁴⁾に採用されている。低濃度の場合にはウィンクラー定着、電流滴定法がよい。ただし、ウィンクラー法は熟練を要し、操作もやや煩雑なので、概略値のみでよいときにはインジゴカルミンを用いる目視比色法が使用されている。インジゴカルミンを使用し、試料採取と吸光度測定を工夫すれば、ウィンクラー法の $\frac{1}{4}$ 程度の時間でウィンクラー電流滴定法とよく一致する結果が得られるとのことである²⁵⁾。

分析計として以前は熱伝導度方式が多く用いられてきた²⁶⁾。これは試料水に電解水素を通じて溶存酸素を抽出し、酸素量に応じた酸素-水素混合ガスを得て、その熱伝導度から酸素濃度を求めるものである。しかし、高圧ボイラではより微量の酸素測定が必要であり、また脱酸素剤としてヒドラジンが用いられるとこれより生ずる窒素に影響されて誤差を生ずるので、別種の分析計が必要とされるようになり、ガルバニセル方式のものが作製された^{27,28)}。これは陽極に鉛、陰極に銀、電解液に苛性カリ液を用いて電池を構成したとき、酸素濃度に比例した電池電流が流れることを利用したものである。

4.2 シリカ

シリカの分析にはモリブデン・ブルー法があり、この方法はシリカを黄色のモリブデン酸錯塩としたのち、これを還元剤で還元してヘテロポリ青としてその吸光度を測定する方法である。火力プラントの水を対象とし、とくに微量シリカを測定するために分析法を検討した結果²⁹⁾、ボイラの給水に対してもこの方法を拡張使用でき

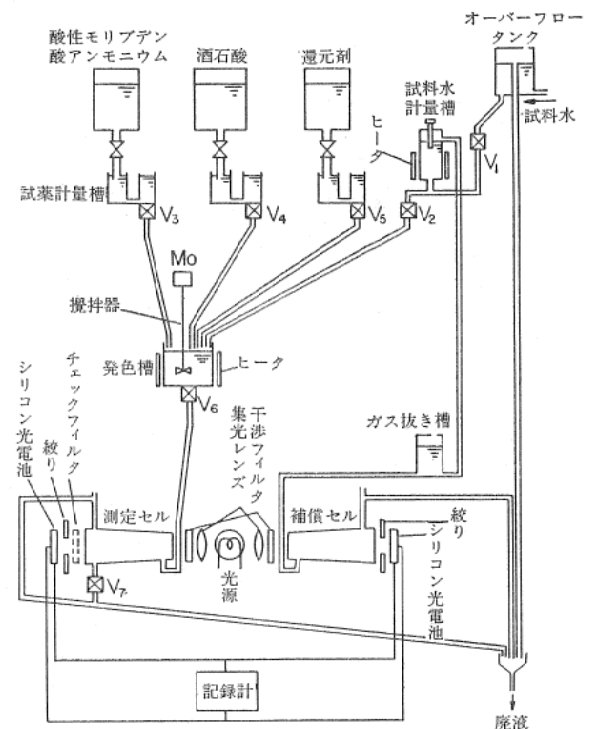


図10 シリカ分析計系統図

ることを知った。

この方法を自動化した分析計が製品化され、発電所において用いられているが²⁸⁾、とくに低濃度を目的としたフルスケール30ppbの分析計を試作した²⁹⁾。その系統図は図10のとおりで、電磁弁の開閉その他の動作による試料水の採取、試薬添加、発色、測定、洗滌など一連の操作はカム制御器により図11のように自動制御される。1回の分析所要時間は20分で、光度計部分には200mm長光路セル、815m μ 干渉フィルタ、シリコン光電池を使用し、零合わせ操作で記録計の零点を調整するようにした。

なお、このモリブデン・ブルー法ではイオン状または低分子状シリカのみが分析され、コロイド状シリカは測定されないが、通常の運転中はコロイド状シリカは考慮する必要がないと考えられる^{30,14)}。

記号	制御内容	動作内容	周期時間(分)																	
			2	4	6	8	10	12	14	16	18	20								
A	試料水注入	V ₂ 開																		
B	酸性モリブデン酸アンモニウム添加	V ₃ 開																		
C	攪拌	MO動																		
D	酒石酸添加	V ₄ 開																		
E	還元剤添加	V ₅ 開																		
F	発色液注入	V ₆ 開																		
G	記録																			
H	警報																			
I	測定液排出	V ₇ 開																		
J	第1回洗滌液注入	V ₁ , V ₂ 開																		
K	攪拌	MO動																		
L	洗滌液排出	V ₆ , V ₇ 開																		
M	第2回洗滌液注入	V ₁ , V ₂ 開																		
N	攪拌	MO動																		
O	洗滌液排出、試料水採取	V ₁ , V ₆ , V ₇ 開																		

図11 シリカ分析計の自動操作のタイムテーブル

4.3 鉄

各種の分析方法が提案されているが、JISにはバソフェナントロリン(4,7-ジフェル-1,10-フェナントロリン)を用いる吸光々度法が採用されている。しかし、この方法は溶媒抽出を必要とし、操作が煩雑なので、溶媒抽出を必要としないTPTZ(2,4,6-トリピリジル-S-トリアジン)を使用する方法がJIS改正法に採用されることになった。この方法は鉄イオンがTPTZと反応して生ずる青色キレート化合物を比色定量する方法で、分子吸光係数は22,500である³¹⁾。

給水およびボイラ水中に存在する鉄は酸化物あるいは複酸化物として存在するものが多く、これを完全に溶解してイオン状にするには従来のJIS法では不十分で、加熱溶解を十分に行なわねばならないことが最近分り、前処理法が改訂されることになった。

TPTZ法を自動化した分析計を試作した³²⁾が、その機構はシリカ分析計に類似するので、詳細は省略する。

4.4 銅

微量銅の定量には各種の方法があるが、JISにはネオクプロイン(2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン)を使用する吸光々度法が規定されている。しかし、この方法も溶媒抽出を必要とするので、直接定量の可能なジンコン(2-カルボキシ-2'-ヒドロキシ-5'-スルホホルマジルベンゼン)を使用する方法が検討され³³⁾、この方法はJIS改正法に採用されることになった。これは銅イオンがジンコンと反応して生ずる青色キレート化合物の吸光度を測定して定量する方法で、分子吸光係数は22,800である。

ジンコン法にもとづく分析計を試作した³⁴⁾が、その機構はシリカ分析計に類似するので、詳細は省略する。

4.5 その他

以上のほか発電所においては日常分析としてpH、導電率、アンモニア、ヒドラジン、リン酸イオン、濁度などが測定されている。測定用計器としてはpHメータや導電率計が設置されており、後者についてはカチオン樹脂通過後の導電率も測定されている。これは、復水器における海水リークはボイラを損傷する危険が大きいので、塩素イオンによる導電率の増加をいち早くキャッチできるためである。さらに、ボイラ水中のリン酸イオンに関してもリンモリブデン比色法にもとづく分析計が製品化されている²⁸⁾。

5. 結 言

以上、新鋭火力プラントで主として問題とされた水による障害と水質管理について概要を紹介した。その多くは純水中の微量物質を対象とした問題であり、しかも高温高压下の現象であるため、研究が大へんむずかしく分らないことが多い。それにも拘らず、プラントの高压化と大型化は進められており、それにしたがって新しい現象や障害が経験されるので、この方面の研究の進展、とくに高温高压下の化学³⁵⁾の進展が期待されるところである。

また、最近わが国においても原子力発電所が相次いで建設されるようになったが、原子力発電プラントでは火力プラントの場合に劣らぬほどの純度のよい水が要求される³⁶⁾ので、水質と管理の問題はなお一層重要になると思われる。

終りに、本文執筆に際し資料を提供していただいた当研究所酒井馨、浅井治両博士に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 後藤, 火力発電, 19, 775 (1968)
- 2) F. E. Clark, J. Am. Soc. Naval Engrs. 64, 83 (1952)

- 3) W. E. Berry, F. W. Fork, BMI-1626 p.11 (1963)
- 4) H.H. Uhlig, "Corrosion Handbook" p.525(1961) John Wiley & Sons Inc.
- 5) D. E. Tackett, P. E. Brown, R. T. Esper, WAPD-LSR(c)-134 Oct. 14 (1955)
- 6) D. L. Douglas, F. C. Zydes, Corrosion **13**, 361t(1957)
- 7) M. C. Bloom, M. Krulfeld, W. A. Fraser, P. N. Vlaness, Corrosion **13**, 297t (1957)
- 8) N. Kawashima, O. Asai, Hitachi Review, Special Issue No. 5, Dec, p.13 (1962)
- 9) 浅井, 川島, 電気化学, **33**, 444 (1965); **34**, 201, 761 (1966); **35**, 638, 702 (1967); 日本化学会第16年会 (1963)
- 10) 堀内, 海野, 小林, 高橋, 日本機械学会誌, **71**, 1055 (1968)
- 11) 丹野, 川島, 日本化学会第19年会 (1966), 第20年会 (1967)
- 12) 阿部, 奥村, 丹野, 川島, 日立評論, **45**, 561 (昭38)
- 13) 日本ボイラ協会編, 『ボイラ技術講座, **8**, ボイラの障害と対策, p.145 (昭42) 共立出版
- 14) 丹野, 坂井, 川島, 日立評論, **47**, 1635 (昭40)
- 15) T. T. Frankenberg, A. G. Lloyd, E. B. Morris, Proc. Am. Power Conf. **21**, 169 (1959)
- 16) N. F. Gill, N. D. Flack, Reprint, Am. Power Conf. Chicago, 111, March (1961)
- 17) F. J. Pocock, J. F. Stewart, ASME paper 61-WA-140 (1961)
- 18) 丹野, 浅井, 川島, 日本化学会第18年会 (1965)
- 19) F. G. Straub, H. A. Grabowski, Trans ASME **67**, 309 (1945)
- 20) G. C. Kennedy, Econ. Geol. **45**, 629 (1950)
- 21) G. w. Morey, J. M. Hesselgesser, ASME paper 50-A-73 (1950)
- 22) H. G. Heitmann, Mitt. Ver. Gross kesselbesitzer **90**, 171 (1964)
- 23) 神林, 丹野, 火力発電, **16**, 858 (1965)
- 24) JIS B 8224, 『ボイラの給水およびボイラ水の試験方法』 (1961) および改正法
- 25) 酒井ら, 未発表
- 26) D.M. Considine, "Process Instruments and Controls Handbook" p.6-184 (1957) McGraw Hill
- 27) F.Tödt, "Elektrochemische Sauerstoffmessungen" (1958) Walter de Gruyter Co.
- 28) 酒井, 諏訪, 工業用水, **79** (4) 9 (昭40)
- 29) 丹野, 工化, **67**, 895 (1964)
- 30) 酒井, 佐藤, 日立評論, **43**, 489 (1961)
- 31) 中島, 酒井, 分析化学, **11**, 73 (昭37)
- 32) 丹野, 中島, 工化, **67**, 1824 (1964)
- 33) 丹野, 工化, **67**, 1200 (1964)
- 34) 丹野, 工化, **67**, 1203 (1964)
- 35) 向坊, 増川, 電気化学, **32**, 252, 336, 416 (昭39)
- 36) F. J. Brutschy, H. S. Dreyer, W. L. Pearl, Ind. Eng. Chem, **51**, 1262 (1959)