U.D.C. 621.187.11

170 kg/cm² 級ドラム形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

Observations and Discussions Regarding Silica in the Drum-Type Boiler Plant during Start and Stop Periods

丹·	野	和	夫*	坂	井	彰**	Л	島	夏	樹*
I	Kazuo	Tanno		1	Akira Sal	kai	Nat	suki K	awash	ima

内 容 梗 概

170 kg/cm² 級のドラム形ボイラを採用した火力発電プラントでは,再起動時に缶水中のシリカ濃度が著しく 増加するため,缶水ブローによってシリカ濃度を減少させるまでは,定格出力を得ることができず,起動に長 時間を要している。

この現象を解明するために、停止および起動時のシリカ濃度の変化とこれに関連してタービン・デポジットの付着状況を詳しく調べた。その結果、タービン・デポジット中のシリカが起動および停止時の凝縮水や湿り蒸気に溶解し、起動後それが缶水に集められることがわかった。デポジット中のシリカの溶解では、主として高圧および中圧タービンに析出していると思われるケイ酸ソーダなどの易溶性のシリカがまず溶け、つぎに中低圧タービンに主として析出している無定形のシリカにも及ぶであろうと考えられる。起動時の復水中にはイオン状シリカのほかにコロイド状シリカや微粒子状シリカが存在し、これらはやがてイオン状シリカに変化すると考えられる。



次

過熱器

採用したプラントでは,再起動時に缶 水中のシリカ濃度が著しく増加する現 象がみられる。蒸気中のシリカ濃度を 低く押え, タービンにおけるデポジッ トの生成を避けるために、この級のプ ラントでは缶水中のシリカ濃度を通常 0.3 ppm 程度以下に制限しており, 連 続運転中,実際の濃度はこれよりもか なり低いのが普通である⁽¹⁾が,いった んプラントを停止したのちの再起動時 には缶水中のシリカ濃度が増加し,多 いときには 1ppm 以上にも達するので ある。蒸気中のシリカ濃度と缶水中の シリカ濃度との比, すなわち分配平衡 定数は圧力の増加とともに大きくなる ので⁽²⁾, ブローによって缶水中のシリ カ濃度を減少させるまでは圧力を上 げ, 定格出力を得ることができない。



この再起動時に缶水中のシリカ濃度が増加する原因を調べるため に、実プラントにおいて停止および起動時のシリカ濃度の変化を詳 しく測定した。その結果、タービンに析出しているデポジットから シリカが溶出すると考えられるにいたったので、実プラントについ てタービン・デポジットの付着状況と組成を調べた。以下、これら の詳細について述べ、タービンへのシリカの析出と溶解について考 察を加えた。

2. プラントの概要

仕様である。

ボイラは B & W 単胴放射形で,最大連続蒸発量は 590 t/h である。このときの給水温度は節炭器入口で 286℃,蒸気の圧力と温度は汽胴で 182 kg/cm²g,357℃,二次過熱器出口で 174 kg/cm²g,571℃,再熱器出口で 35.5 kg/cm²g,543℃ である。

タービンは高圧タービン (1~11 段),中圧タービン (12~21 段), 単流および複流の低圧タービン (22~27 段)から成り,定格出力 175 MW, 3,000 rpm,抽気段数 7 段で,出入口蒸気および抽気の圧力な どは図に示したとおりである。

水質試験を行なったプラントの系統図を第1図に示し、定格負荷 175 MW のときの設計温度, 圧力および流量をあわせ記入した。タ ービン・デポジットの調査を行なったプラントもこれとほぼ同一の

* 日立製作所日立研究所 工博 ** 日立製作所電機事業部

- 3. 停止および起動時のシリカ濃度の変化
- 3.1 通常の運転法に従って停止および起動を行なったときの シリカ濃度の変化
- 3.1.1 試験の概要
 - 本節の試験では、缶水のブロー開始を遅らせたことのほかは、



よって行なった。

モリブデン青法で直接定量されるシリカはイオン状 シリカであるが,次節の試験では一部の試料水につい てコロイド状シリカも含めて測定した。ここに,イオ ン状シリカとはモリブデン酸と直接ケイモリブデン錯 化合物を形成し,直接比色定量が可能な分子量の低い ケイ酸イオンあるいは分子で,イオン状および低分子 状ケイ酸⁽⁴⁾あるいは分子分散状ケイ酸⁽⁵⁾と呼ばれるも のである。コロイド状シリカはそれ以上の重合度をも つケイ酸コロイドで,そのままでは比色定量ができな いので,前処理を行ないイオン状に変える必要がある。

前処理には炭酸ソーダ添加煮沸法⁽⁶⁾(試料水 100 m*l* に炭酸ソーダ 0.3 g を加え, 30 分間煮沸)およびアン モニア添加加温法⁽⁷⁾(試料水 100 m*l*に飽和アンモニア 水 20 m*l* を加え, 60℃ に 20 分間加温)を併用した。

3.1.3 測定結果

測定結果のうちおもなものは第2図に示すとおりで ある。

まず,はじめの定格負荷のときの値は缶水では80~ 170 ppb,その他の水および蒸気では大部分10~20 ppb の範囲にある。負荷減少中,これらの値は同程度であ るが,併解時(第1日16時)低圧第3給水加熱器蒸気, ドレンポンプ出口などの抽気およびドレンの値が急激 に大きくなっている。停止後,復水ポンプ出口,脱気 器出口および節炭器入口の値は増加し,タービンのウ ォーミング開始までにそれぞれ60 ppb 程度まで大きく なっている。

第2図 通常の停止および起動を行なったときのシリカ濃度の変化



第3図 缶水中のシリカ濃度の実測値と計算値

発電所における通常の運転法に従って停止および起動を行ない, そのときのプラント全体のシリカ濃度の変化を調べた。負荷変化 その他のおもな運転の経過を第2図の最下段と横軸に示す。第1 図に×印で示した位置から所定の時刻に水および蒸気の試料を採 取し,そのなかのシリカを定量した。測定ひん度は第2図に示し たとおりで,併入の前後には10分間隔で試料水を採取した。重要 性が劣ると考えられる位置については分析回数を減じた。 3.1.2 シリカの分析方法 試料水は500~1,000 mlポリエチレン製びんに採取し,温度が 高いものについては、シリカ分析の最適温度である30℃程度に冷 却してから,分析に供した。シリカの分析はモリブデン青法⁽³⁾に 併入時,抽気およびドレンでは試料水の採れ始めに (ドレンポンプ出口ではドレンポンプ起動後の値)シ リカ濃度が高く,それから急速に減少している。復水 ポンプ出口の値は併入後約1時間で20ppb程度まで減 少しているが,脱気器出口および節炭器入口の値は,なおしばら く高く併入後約4時間で20ppb程度まで減少しており,この間復 水ポンプ出口の値との間に差がみられる。缶水の値は併入後しだ いに増加して600~700 ppbにまで達し,第3日4時ごろからしだ いに減少している。また,蒸気の値は併入前,二次過熱器出口の値 が高いが,併入後は飽和蒸気,二次過熱器出口の値とも20 ppb程 度である。図には示してないが,以上の各測定値はいずれも第4 日の朝までには平常値とみられる一ばん最初の値に復していた。 また,試験中の蒸留水タンクのシリカは10 ppb程度,缶水の pH はほぼ 8.8~9.5 の範囲にあった。

以上の結果から,停止および起動時にドレンおよび復水中のシ リカが増加するために,給水のシリカが増加し,起動後これがボ イラで濃縮されるために缶水中のシリカが増加するのであろうこ とが読みとられる。そして,のちに述べるように,ドレンおよび 復水中のシリカが増加するのは,タービンに析出しているデポジ ット中のシリカが停止および起動時の湿り蒸気や凝縮水に溶出す るのであろうと考えられるのである。

なお、本節の試験は2回繰り返して行ない、以上述べた諸傾向 が再現することを確認した。

3.1.4 シリカの収支計算

(1) 缶水中のシリカ濃度 上に述べたように、併入後缶水中のシリカ濃度が増加したのは、 このときの給水のシリカ濃度が蒸気のシリカ濃度に比して高いた めと考えられるので、第2日20時から第3日5時の範囲につい て、つぎのような収支計算を試みた。すなわち、所定時間間隔内

170 kg/cm² 級ドラム形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

プラン	トの区	分	タービン	復給水系統	ボイラ
流フ	し量	(g)	17.8 *	26.3	35.7
流出	1 量	(g)	26.3	35.7	18.2 *
収	支	(g)	-8.5	-9.4	+17.5

第1表 プラント各部のシリカの収支

(第2日21時45分~第3日2時)

* ボイラからの流出量とタービンへの流入量に差がみられるのは蒸気ブローを 計算に入れたためである。

の給水と飽和蒸気およびブロー水(汽胴水)のシリカ濃度の平均と 平均流量のそれぞれの積から,缶水に流入したシリカと缶水から 流出したシリカを求め,その差から第2日20時の実測値を基準と して缶水のシリカ濃度を求めた。それが第3図の点線で結んだ〇 印で,実線は実測値である。第3日1~3時に山を有する傾向は似 ているが,山の高さにはかなりの差がみられる。

(2) プラント各部の収支

ここでは、プラント全体を仮りにボイラ、タービン、復給水系 統の三つに分け、前と同様にしてシリカの収支を求めた。ここで、 ボイラは節炭器入口から二次過熱器出口までとし、タービンには 高圧タービン、再熱器、中低圧タービン、高圧および低圧給水加 熱器の蒸気側および復水器を含ませ、復給水系統には低圧および 高圧給水加熱器の水側および脱気器を含ませた。

第2日21時45分から第3日2時までの結果を合計したものが 第1表である。予想されたように、タービンでは流入量よりも流



出量のほうが多く,またボイラではその逆であるが,復給水系統 でも流入量よりも流出量のほうが多い。これは,停止時にタービ ンから溶出したシリカがすでに復給水系統にはいっていたため と,のちに述べるように溶出シリカ中のコロイド状シリカがイオ ン状シリカに変化するために,シリカが復給水系統内で増加した かのようにみえるのであろうと考えられる。前項における缶水の シリカ濃度の計算値が実測値と合わない理由についても,このコ ロイド状シリカがイオン状シリカに変化するためではないかと考 えられるのである。

3.2 起動法を変えたときのシリカ濃度の変化

3.2.1 試験の概要

本節の試験では起動時の運転法をわずかに変え、つぎの諸点について検討した。第4図の下段と横軸に運転の経過を示す。

(a) 図にみられるように、タービンのウォーミング開始から併入までの時間を長くとった。また、通常の起動では併入後、負荷を100~120 MW 程度まで続けて上げ、ここで缶水中のシリカ濃度をブローにより減少させるが、本節の試験では 60 MW に約 2.5時間保持し、このときタービンへ導入する蒸気温度をできるだけ下げて供給した。これらは負荷が低くタービンへ供給される蒸気温度が低いほど湿り域にはいるタービンの段落が多くなり、そこではシリカの溶出が起こるであろうと考えられたので、この点を確認するために行なったものである。

(b) 通常の運転では併入後,高圧給水加熱器ドレンを脱気器に 回収し,さらに低圧給水加熱器ドレンをドレンポンプを起動して 復水中に回収するが,本節の試験ではドレンポンプ起動後,高圧 および低圧給水加熱器ドレンを第4図の横軸に示す時刻までそれ ぞれ廃棄した。これにより,脱気器加熱用蒸気が脱気器に供給さ

第4図 起動法を変えたときのシリカ濃度の変化

上段についてみると、高圧第3給水加熱器ドレン、高圧第1給水 加熱器ドレンおよび低圧第3給水加熱器蒸気とも試料水の採れ始 めにシリカ濃度がもっとも高く、それから減少している点は第2 図の場合と同じであるが、高圧第1給水加熱器ドレンおよび低圧 第3給水加熱器蒸気では減少の仕方がかなりゆるやかである。ま た、ドレンポンプ出口の値は第2図ではドレンポンプの起動時に 濃度がもっとも高く、それから急速に減少しているのに対し、ド レンポンプの起動から3時間後くらいにシリカ濃度の山がみられ る。これらの相違はいずれも低温の蒸気を長時間タービンに供給 した影響と思われる。

つぎに,復水および給水の値をみると,第2図では併入後復水 ポンプ出口のシリカはまもなく20 ppb 程度まで低下し,また脱気 器出口および節炭器入口ではシリカ濃度の高いドレンがはいるた め,併入から1時間後くらいのところに一つの山があるのに対し て,第4図では併入から1時間後くらいのところに復水ポンプ出 口にも山があり,さらに復水ポンプ出口よりも脱気器出口,さら に節炭器入口と濃度が高くなっている。併入後,復水ポンプ出口 にシリカ濃度の山がみられたのは,併入前に長時間タービンを回 転し,シリカを溶解した蒸気(およびドレン)が復水器にはいって いたためと考えられ,また復水ポンプ出口から脱気器出口,節炭 器入口と順次値が高くなったのは,溶出シリカ中のコロイド状シ リカが時間の経過や温度の上昇に従ってイオン状シリカに変化し たためと考えられる。

れてはいるが、このときの復水および給水の分析値から、ほぼ復 給水内のみのシリカ濃度の変化を知ることができる。 (c) 一部の試料水について、イオン状シリカのほかにコロイド 状シリカが存在するかどうかを調べた。 3.2.2 測 定 結 果 おもな測定結果を第4図の上段および中段に示す。まず、図の ---3 3 H

シリカが溶出するのであろうと考えられるにいたったが,現在のい わゆる low pH coordinated phosphate treatment を行なってい る大形プラントのタービン・デポジットの詳細は知られていないの で,定期検査でタービンを開放した際にこの調査を行なった。

このプラントは調査の2年前の定期検査のときには、デポジット を完全に除去したが、1年前の定期検査ではノズルについてしかデ ポジットを除去しなかったので、今回調査したデポジットはブレー ドについては約2年、ノズルについては約1年にわたって集積され たものである。この2年間に電力事情などにより計16回停止して いる。

また,2年間の水の分析値は給水のpH 8.4~8.6,シリカ20 ppb 以下,鉄 10 ppb 以下,銅 10 ppb 以下,缶水の pH 9.0~9.4,シリ カ 0.3 ppm 以下で大部分は 0.1 ppm 以下,リン酸根 0.1~0.2 ppm, また蒸気中のシリカは 20 ppb 以下にほぼ収まっていたが,プラント の再起動時には給水の pH がやや低下し,蒸気中のシリカがやや増 加していることがあった。

第2表 イオ	ン状およ	びコロイド状	シリカの定	量			
試料水の採取位置	シ リ カ (ppb)						
	無	処理	炭酸ソーダ	アンモニア			
お よ び 時 期	採取直後	採取から21日後	処 理*	処 円			
ドレンボンプ出口 (起動時,第2日2時20分)	109, 108		:	126, 133 171			

4.2 デポジットの調査結果

論

ブレードおよびノズルの各段落について,デポジットの付着状況 を観察するとともに,ブレードおよびノズルの翼1枚ごとに付着し ているデポジットをステンレス製スパトラで削り落し,重量を測定 した。また,採取したデポジットについては定性分光分析,定量分 析およびX線回折を行ない,その組成を調べた。

ブレードの凸面についての調査結果を**第3表**に示す。高圧タービ ンでは1~3段にはデポジットはほとんどなく,4段以降11段まで に羽根の全面に赤褐色粉末状のとれやすいデポジットが付着してい た。その付着量は低圧段のほうほど多い。次に中圧タービンの12~ 17段にはデポジットがほとんどなく,18段以降低圧タービンの最終 段にかけて再びデポジットがみられた。その付着状況は,**第5**図に 一例を示すように羽根の面に一様についているのではなく,羽根の 端縁部は褐色ないし黄褐色,中央部分は黄色を呈していることが多 かった。ただし,低圧タービンの27段は金属はだを呈し,端縁部に 褐色の付着物がみられただけである。また,中圧および低圧単流タ ービンのデポジットは粉末状で比較的とれやすいが,低圧複流のデ ポジットはガラス状でかたかった。中圧および低圧タービンにおけ る付着量は中圧タービンでは20段にもっとも多く,低圧タービンで は23~25段にもっとも多かった。

第4表にノズルの凸面についての調査結査を示す。この場合には 高圧タービンから中圧タービンの17段まではデポジットの付着は ほとんどなく,中圧タービンの18段以降に,ブレードの場合と同様

ドレンボンブ出口	80	80 80	120 125	
(停止時)	00	00, 00	150, 125	

な外観のデポジットがみられた。その付着量は低圧単流および複流 の22段などの一部の段落を除いて、ブレードの場合よりも少なか

休取から41日夜に囲	Æ	É
------------	---	---

タ区 結 果 付 着 量 定 性 分 析 定量分析值(%) 段 X線回折結果 *3 E Ni **g**/段 Cu Fe Cu mg/dm² Si Fe Na Ni Na 落 ン分 SiO2 1 1 2 高 3 -----Fe₂O₃, Cu₂O +++++Æ 4 200.5+++++++ \pm 0.75 27 4 29.4 16.2 +++++ 36 1.0+++++6 ++1 0.97 30 Fe₂O₃, Cu₂O 24.5 23.21.1 E 8 144 3.5+++++++ +++++9 158 4.21 23.0 25.7 1.0 3 +++++ 10 320 9.5 ++ + + +++(0.1) Fe₂O₃, Cu₂O 0.4 2.124.1 46.4 +++++ 31010.3 +++++ 11 +++1213 ----4 14 ____ _____ HE. 15 4 16 ----------17 18 1 0.1E Fe₂O₃, Fe₃O₄ 0.7 19 +++++++++++4 ++++1 8 4.2 +++++++++++++ ++(12.0)2320 2.664.19.4 (Fe_2O_3) 21 14 3.2 +++++ ++++++++++++Fe₂O₃, Fe₃O₄ 9 ++++低圧(単流)タ 22 0.9 ++++++++++ 79.7 0.2 Fe₂O₃ +++++++6.6 23 14.8 ++++1 106+++(0.7)Fe₂O₃, Fe₃O₄ 66.0 8.2 < 1+++++++++1.7134 23.624 +++++ (0.6)10.8 ++++++++66 25 18.0+++++ 65.4 10.2 11 ++ 26 4.9 ++++++++++58.0+ E 47.8 22.227 4 2.3 ++ +++ ++++++++++1 低圧 ++++++++223 0.4 +++++ 40.125 5 2 22 28 4 1 +++++ ++ + + + + + +

第3表 タービン・デボジットの付着量と組成 (ブレード*1)

*0	20	20	4.1	TTTTT	TTTTT	1.1	1.1		(2.0)	20.0	4		
複	24	60	14.6	+++++	+++++	++	++	+	57.1 (0.5)	22.2	1	Fe ₂ O ₃ , β -クリスト	
<u>か</u> タ	25	83	27.0	+++++	+++++	++	. + +	+	73.1 (1.7)	11.2	<1	バライト	
 	26	7	3.2	+++++	+++++	++	+++	+	50.0	19.8			
2	27	1	0.8	+++++	+++++	++	++	土	51.7	12.0			

----- 4 -----

*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



(手前から低圧複流 26 段, 25 段ブレード凸面) 第5図 デポジットの付着状況



第4表 タービン・デポジットの付着量(ノズル*1)

ター	段	付 着	里	タ 	段	付 着	量	タ 	段	付着	旨 量
ビ区ン分	落	mg/ dm ²	g/段	ビ区ン分	落	mg/ dm ²	g/段	ビ区ン分	落	mg/ dm ²	g/段
高し 圧ビ	1~11			低	22	29	1.5	低田田	22	82	7.9
タン				庄	23	23	1.8	*9	23	19	1.6
中	$12 \sim 17$		1.000	単	24	38	4.3	複	24	11	1.5
Æ.	18	3	0.4		25	4	0.6	流	25	3	0.6
1	19	6	0.9	1	26	4	1.4	4	26	8	0.3
Ĕ	20	8	1.4	Ľ	27				27	7	0.4
2	21	8	1.3					2			

*1 各ノズルの凸面について調査

*2 タービン側について調査

第5表 デポジットの採取位置による組成の相違

試 料 採	取 位 置	定量分析值(%)		
ブレード段落	ブレード内の位置	SiO ₂	Fe	
低圧(単流)24段	端縁の褐色部分	50.2	17.3	
	中央の黄色部分	85.6	1.7	
低圧(複流)25段	端縁の褐色部分	64.1	12.6	
	中央の黄色部分	88.4	1.7	

り検出されたが、その存在量は少なかったので(いずれも+++以 下),定量分析は行なわなかった。

> 察 5. 考

5.1 シリカのタービンへの析出

った。

また、ブレード、ノズルとも凹面には、中圧および低圧タービン でも前に述べたような羽根の端縁部と中央部の相違はなく、おおむ ね褐色を呈しており、付着量は凸面よりも少なく、半分以下のこと が多かった。

化学分析およびX線回折の結果によると、高圧タービンのデポジ ットは主成分が鉄と銅で、これらはそれぞれヘマタイト(Fe2O3)お よび酸化第1銅である。中圧から低圧にかけてのデポジットではシ リカと鉄が主成分である。ブレードの中央部にみられた黄色のデポ ジットと端縁部にみられた褐色のデポジットを分けて分析した一例 を第5表に示す。すなわち、黄色のデポジットは大部分がシリカで あるが、褐色のデポジットにはかなりの鉄が混入している。このよ うに分けてX線回折を行なった結果, 黄色のデポジットでは低圧複 流24段にβ-クリストバライトが検出されたほかは、回折線がまっ たく得られないか、ブロードで不明瞭な回折線しか得られないもの が多く、これらのシリカはほぼ無定形であると考えられる。褐色の

以下に保持されていれば、23段まではシリカの析出が起こらないこ 度までのニッケルがみられた。また、ナトリウムは全般に少量であ とになる。しかし、現実には第3表にみられるように20段以降にか るが、中圧タービンの20段からは、やや多く、8%検出された。デ 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 ポジットを水で30分間煮沸し,溶解したシリカを測定した結果を第 3表の()内に示した。ナトリウムがやや多く検出された中圧ター している。 これにはナトリウムや鉄,銅などの重金属が影響していると考え ビンの20段のみに12.0%と多くの易溶性シリカが存在していた。 られる。Straub 氏ら⁽⁸⁾はナトリウムがあるときシリカはケイ酸ソ ちなみに、ケイ酸ソーダ Na₂SiO₃ 中のナトリウムとシリカの重量比 ーダ (Na₂SiO₃ あるいは Na₂SiO₅) として析出すると推定したが, は46:60で、分析で得られた値はこれに近い。 ケイ酸ソーダの溶解度はケイ酸のそれよりもかなり小さい(14)。第 以上述べたシリカ,鉄,銅,ニッケル,ナトリウムのほかに,亜 3表では中圧タービンの20段にナトリウムがもっとも多く検出さ 鉛,アルミニウム、クロム、マグネシウム、鉛などが分光分析によ ____ 5 ____

シリカのタービンへの析出について考えるには、まずシリカの蒸 気中における溶解度について述べる必要がある。蒸気および水に対 するシリカの溶解度として多くの測定値(8)~(10)があるが、これらは 比較的温度, 圧力が高い範囲のもので, 低圧タービンの領域にまで 及ぶものはなかった。最近 Heitmann 氏⁽¹¹⁾は 0.3~300 気圧, 50~ 600℃の範囲の測定を行ない,第6図の結果を得ている。図によれ ば蒸気中の溶解度には圧力, すなわち蒸気の密度がもっとも大きく 影響し、ついで温度が関係する。蒸気の溶解度で高圧の場合に、飽 和温度より温度が高くなると逆に溶解度が減少する部分がみられ, また水の溶解度でも320℃程度のところで最大値に達し、それ以上 の温度では溶解度が減少しているのは、水の密度が減少するためと 説明されている。

このように、シリカの溶解度に水あるいは蒸気の密度がもっとも 影響するのは,結局溶媒が液相であれ,気相であれ,溶解の過程が

$x \operatorname{SiO}_2 + n \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \longrightarrow x \operatorname{SiO}_2 \cdot n \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$

で表わされる水和であると解せられるからである。缶水中では x:n =1:2, すなわちオルソケイ酸として存在すると考えられている(12) が, Brady氏(13)によれば低密度ではつぎの平衡式が右へずれて2:3 になるという。

$2 (SiO_2 \cdot 2H_2O) \rightleftharpoons 2SiO_2 \cdot 3H_2O + H_2O$

いま, 定格運転のときの温度, 圧力をとって中圧および低圧タービ デポジットからはヘマタイトのほかマグネタイト (Fe₃O₄) も検出さ ンの各段落を第6図の上にプロットすると細い点線でつないだ×印 れた。 のようになる。もし、定格運転中、蒸気中のシリカが制限値25 ppb 以上の主成分のほかに、高圧から中圧タービンにわたって3%程

れたが、ケイ酸ソーダは水に溶けやすく、プラントを停止したさい に溶解したのではないかということを考えると、この分析値がケイ 酸ソーダの析出する位置を示しているとは考えられない。Cotton 氏ら(15)は給水処理に亜硫酸ソーダを使っているプラントについて の調査結果からであるが、ケイ酸ソーダは高圧タービンにもっとも 多く析出すると述べている。また,重金属はアルカリとともに存在 すると、ケイ酸の溶解度を大きく減ずる(16)とされている。この場 合, タービン・デポジット中からはケイ酸鉄ソーダなどが見いださ れている。したがって、第3表の高圧および中圧タービンにおける シリカはこれらの他元素の存在により溶解度が減じたため析出した ものではないかと考えられる。

低圧タービンのシリカについては、羽根の中央部にはかなり純度 のよいシリカがみられることから、このシリカはシリカのみの溶解 度に達したために析出したのではないかと思われる。プラント再起 動の一時期に蒸気中のシリカが多いことがあったのも,中圧20段以 降に多くのシリカがみられた一因かもしれない。

定格負荷での連続運転中,復水には通常タービンへの流入蒸気と ほぼ同じくらいの濃度のシリカがみられることから、シリカの大部 分は溶解度に達しても過飽和の状態のまま、あるいは析出してもブ レードやノズルに固着することなく、復水器に送られるのであろう と考えられる。

最後に,低圧単流と複流タービンではデポジットの性質が若干異 なり, 前者のそれは粉末状でとれやすいのに対して後者のそれはガ ラス状でかたく,一部の段落では結晶性のシリカが検出されたこと を前述した。この差異を示す理由はよくわからないが、複流タービ ンからは抽気がとられており,湿り蒸気が流れることが多いため, 無定形シリカよりも相対的に溶けにくい結晶性のシリカが多く濃縮 されて残ったのかもしれない。

していると考えられ、ボイラ内でもこの変化があるために第3図の 計算値が実測値と合わなかったのではないかと考えられる。 そし て,連続運転を継続したときの缶水にはイオン状シリカのみ(20)と なるのである。

ただここで、これまでイオン状以外のシリカをコロイド状とだけ 述べてきたが,第2表の停止時の試料水にみられるように,採取か ら21日後に炭酸ソーダ処理ではじめてイオン状に変化するシリカ はかなり安定な微粒子状シリカのように思われる。これはタービ ン・デポジットから溶出したというよりはむしろ機械的にはく離し たものかもしれない。

6. 結 言

以上の結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) タービンブレードには高圧タービンの4~11段および中段 タービンの18段から低圧タービンの最終段にかけてデポジット がみられ、高圧タービンのデポジットは銅および鉄が、低圧ター ビンのデポジットはシリカおよび鉄が主成分である。デポジット の付着量は高圧タービンでは低圧段のほうほど多く、中低圧ター ビンでは23~25段にもっとも多い。

(2) 中低圧タービンのシリカは主として無定形シリカとして存 在する。蒸気中のナトリウムや重金属の影響をうけて高圧タービ ンにもわずかながらシリカが析出し、ケイ酸ソーダなどとして存 在するであろうと考えられる。

5.2 析出シリカの溶解

第6図にみられるように、水に対するシリカの溶解度は50℃程度 でも無定形ケイ酸で200 ppm ときわめて大きいので、プラントの停 止および起動時に流れる湿り蒸気およびタービンのウォーミング時 にできるであろう凝縮水にシリカが溶け、ドレンおよび復水中のシ リカ濃度が増加すると考えられる。

このさい、ケイ酸ソーダがまっさきに溶けるであろうことは想像 にかたくない。さらに第3.2節の試験におけるように、とくに低温 蒸気を長時間通すときには固体シリカも溶解するであろうと考えら れる。というのは、固体シリカの溶解に際してはイオン状シリカの ほかに、コロイド状シリカや微粒子状シリカが認められており(4)、 これらの中間的な形を経てイオン状シリカに変化すると考えられる からであり, さきの試験でドレン中にコロイド状シリカを認めたこ とは前述のとおりである。

5.3 コロイド状シリカのイオン状シリカへの変化

イオン状シリカには溶解度があり、それ以上のシリカはコロイド 状として存在する。溶解度および状態の変化速度について多くの測 定がなされており(5)(17)~(19), それによると溶解度はアルカリ性側で 大きく,また温度の影響が大きい。たとえばpH9で50℃では溶解 度は約 300 ppm であるが, 200℃ では約 1,200 ppm である⁽⁵⁾。また, 状態の変化速度はアルカリ性側で速く,温度が大きく影響する。た とえば、平衡到達に0℃では1週間を要するのが、90℃では数時間 ですむ(5)といったように短くなる。 筆者らの場合、溶解度は問題なく大きいので、ドレン中に認めら れるコロイド状シリカはやがてイオン状に変化すると考えられる。 問題は変化の速度で,第4図のデータはコロイド状シリカを含む復 水が低圧および高圧給水加熱器を流れて節炭器に達し、その間に温 度の上昇もあり,しだいにイオン状シリカに変化していくことを示

(3) プラントの停止および起動時には湿り蒸気や凝縮水にデポ ジット中のシリカが溶解する。このため、ドレンおよび復水中の シリカ濃度が増加し、これがボイラで濃縮されるため缶水中のシ リカ濃度が増加する。

(4) 固体シリカの溶解では中間的な形としてコロイド状シリカ が生成する。これは時間の経過、温度の上昇につれてしだいにイ オン状シリカに変化すると考えられる。

終わりに,本研究を遂行するに当たりご指導,ご援助いただいた 関係電力会社各位に厚く感謝する次第である。

考 参 文 献

- (1) 阿部,奥村,丹野,川島: 日立評論 45,561 (昭 38-3)
- (2) E. E. Coulter, E. A. Perisch, E. J. Wagner: ASME-paper 55-SA-19 (1955)
- (3) JIS K 0101 (1960) 丹野: 工化 67, 895 (1964)
- (4) 大蔵: 日化 75, 918 (1954); 分析化学 4, 173 (1955)
- (5) 後藤: 日化 76, 729, 1364 (1955)
- (6) I. Iwasaki, T. Katsura, T. Tarutani: Bull. Chem. Soc. Japan 24, 227 (1951)
- (7) M. A. Desesa, L. B. Rogers: Anal. Chem. 26, 1278 (1954)
- (8) F.G. Straub, H.A. Grabowski: Trans. ASME 67, 309 (1945)
- (9) G.C.Kennedy: Econ. Geol. 45, 629 (1950)
- (10) G. W. Morey, J. M. Hesselgesser: ASME-paper 50-A-73 (1950)
- (11) H.G. Heitmann: Mitt. Ver. Grosskesselbesitzer 90, 171 (1964)
- (12) V.E.Hömig: Mitt. Ver. Grosskesselbesitzer 73, 252 (1961)
- (13) E. L. Brady: J. Phys. Chem. 57, 706 (1933)
- (14) Yu. M. Kostrikin, Yu. O. Novi, G. I. Aleinkov, V. A. Taratuta: Teploenergetika 4, No. 4, 37 (1957); Chem. Abstr. 51, 11622 b (1957)

(15) K. C. Cotton, J. Angelo: ASME-paper 57-A-116 (1957) (16) H. Kirsch, S. Pollmann: Neues Jahrb. Mineral. 5, 107 (1960); Chem. Abstr. 54, 20684 a (1960) 北原, 大島: 日化 82, 1436 (1961) (17)(18) 岩崎, 樽谷, 桂, 有野: 日化75, 857 (1954) (19) 樽谷: 日化 77, 1721 (1956) (20) 酒井, 佐藤: 日立評論 43, 489 (昭 36-3)

— 6 —