火力プラント水処理における脱ヒドラジンへの取組み

Aspects on Non-Toxic Oxygen Scavenger in Power Plant Cycle Chemistry

椿﨑 仙市 Senichi Tsubakizaki
高田 政治 Masaharu Takada
後藤 英司 Hideji Gotou
馬渡 憲次 Kenji Mawatari
石原 伸夫 Nobuo Ishihara
甲斐 亮輔 Ryosuke Kai

火力発電プラントにおいて，腐食の要因となる酸素を除去するために使用されているヒドラジンは，“変異原性が認められた化学物質（発がん性の疑い）”と評価されていることから，海外では，より安全な脱酸素剤や，脱酸素剤不使用の水処理の採用が進行している．国内でも脱ヒドラジンの検討が始まっているが，脱ヒドラジン水処理は環境保全だけでなく，プラント信頼性向上，プラント運用コスト低減に貢献できると考える．

1. はじめに

近年，当社が受注したいくつかの海外火力発電プロジェクトでは，引合仕様書でヒドラジンの使用が禁止されており，より安全な代替物質への転換や，脱酸素剤を必要としない水処理方式の採用が進行している．脱ヒドラジン水処理を適用することにより，

- 環境への負荷低減，労働環境向上
- スケール付着低減（貫流ボイラでは化学洗浄頻度減少）
- 配管減肉（FAC）低減
- 起動時間短縮・節水（ドラムボイラ，HRSG（排熱回収ボイラ））

が期待できると考えるので，取組みの現状について紹介する．

2. 水処理におけるヒドラジンの役割

2.1 ヒドラジンとは？

ヒドラジンには，無水ヒドラジン（N_2H_4）とヒドラジン水和物（$N_2H_4 \cdot H_2O$）が，含まれる．

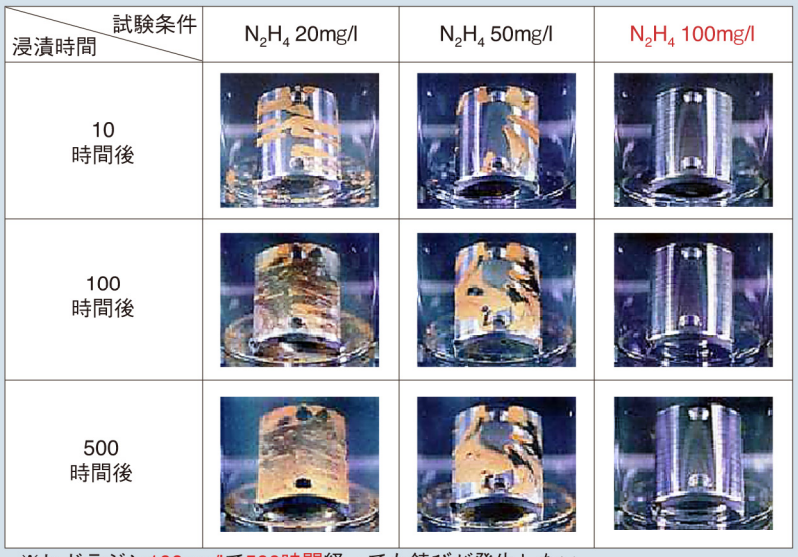
ヒドラジン水和物の多くは，プラスチック発泡剤の原料として使われるが，28%が脱酸素・pH 調整などの清缶剤・水処理剤として使用されている．

2.2 ヒドラジンの防錆効果

ヒドラジンには，以下の反応により，腐食の要因となる水中の溶存酸素を除去する働きがあり，腐食防止のための有用な薬品である．（ $N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$ ） また，200℃以上で分解してアンモニアを生成し，pH 調整剤として作用する．（$3N_2H_4 \rightarrow 4NH_3 + N_2$ ）

一方，常温付近では上述の脱酸素反応は著しく遅く，分解によるアンモニアの生成も顕著ではないが，ヒドラジン自身の pH 調整剤としての作用もあり，保管防錆や，冷却水防錆にも適用されている．

図1にヒドラジンによる金属材料の防錆試験の一例を示すが，100mg/l のヒドラジンに浸漬すると，500 時間経過しても錆が発生しない．



※ヒドラジン100mg/lで500時間経っても錆びが発生しない。

図1 火力プラントにおけるヒドラジンの役割(腐食防止)

3. ヒドラジン規制の現状

3.1 化学物質管理の動向

近年，以下のように化学物質を適切に管理する国際的枠組み作りが進められている．

(1) 1992 年“環境と開発に関する国連会議”
21 世紀への持続可能な開発を目指す地球規模の行動計画“アジェンダ 21”
の採択(第 19 章)

(2) 2002 年“持続可能な開発に関する世界首脳会議(WSSD)”
人の健康と環境にもたらす悪影響を 2020 年までに最小化する化学物質管理
に関する指針“ヨハネスブルグ実施計画”の採択

(3) 2006 年“国際化学物質管理会議(ICCM)”
(2)の指針を具体化するための“国際化学物質管理戦略(SAICM)”の採択

欧州連合(EU)は，2020 年目標を踏まえ，化学品の登録・評価・認可及び制限に関する規則(REACH)を2007年に発効している．国内でもSAICMに関連した取組みの検討が進行している．

3.2 PRTR データから見るヒドラジンの動き

国内においては，2002 年から化学物質排出移動量届出制度 (PRTR:Pollutant Release and Transfer Register)によって対象物質を年間に 1 トン以上取り扱う事業者は，環境への排出量を報告することが義務付けられており，ヒドラジンもこの対象に挙げられている．

H19 年度(2007 年)のデータが公開されているが，国内において年 1 トン以上のヒドラジンを使用する事業所は 222 である．ヒドラジンを使用しない水処理(CWT:酸素処理)を採用している事業所では，使用量が少ない傾向があり，“ヒドラジン報告対象事業所:ゼロ”の電力会社もある．

3.3 ヒドラジンによる健康障害を防止するための指針

2006 年 3 月に厚生労働省から健康障害を防止するための指針が通達されている．指針では，現場で取り扱う労働者の暴露低減を目的として，設備の改造(設備の密閉化等)，安全衛生教育，取扱期間の記録，記録の保存(30 年間)などが，講ずべき措置として記載されている．本指針は，使用量にかかわらず，ヒドラジン使用のすべての事業所が対象となる．

この指針に沿ったヒドラジンへの曝露を低減するための措置(設備改造)の事例を図2に示す．タンクの密閉化，局所排気設備の設置，補充のための移送手段・設備の改造などが必要となる．

なお，国内では“使用禁止”ではなく，“届出によるリスクの把握”，“暴露低減”，“自主的な削減”という認識であるが，海外の化学物質規制動向に鑑みて，脱ヒドラジンについて，今から手立てを講じておく必要があると考える．

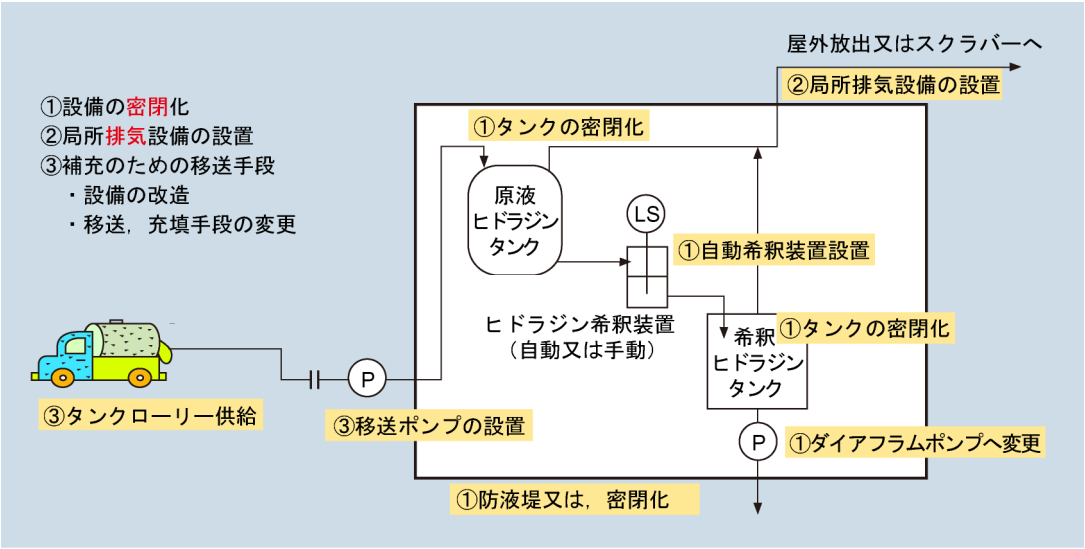


図2 ヒドラジンへの曝露を低減するための措置（設備改造事例）

4. 使わないという選択：脱ヒドラジン

4.1 代替薬品

現在，水処理薬品メーカの推奨と指導により，国内産業用ボイラプラントの一部において，ヒドラジン代替薬品が適用されており，長期の運用実績がある．なお，事業用ボイラへの適用は，海外のみで，国内では，まだ検討段階にある．

4.2 酸素処理（CWT：Combined Water Treatment）

脱ヒドラジン（ヒドラジン使用ゼロ）の選択として，当社はプラントメーカの立場から，新しい水処理方式を提案している．すなわち，脱ヒドラジンを目的として，次の二つの処理を推奨する．

- 貫流ボイラに対しては，CWT（酸素処理）
- ドラムボイラ，コンバインドサイクルプラントに対しては，AVT(O)+High-AVT（ヒドラジン不使用・高 pH 揮発性物質処理）（4.3 項参照）

図3に AVT（従来のヒドラジン使用水処理）と CWT（酸素処理：ヒドラジン不使用）適用時のボイラ蒸発管内面スケールの違いを示す．

微量の酸素を供給することにより，内面スケールの表面には，ヘマタイトが生成し，錆び止めの効果により，鉄の溶出とスケールとしての付着を著しく低減することができる．

国内事業用プラントにおける CWT 適用実績は現在 50 基である．なお，適用は，復水脱塩装置（コンデミ）を備えている貫流ボイラに限定されている．

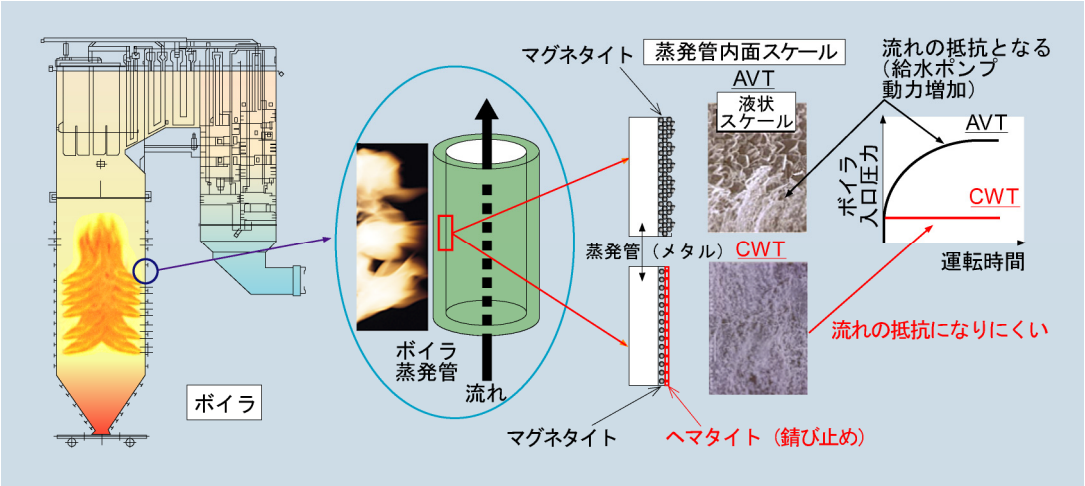


図3 AVT（揮発性物質処理）と CWT（酸素処理）の蒸発管内面スケールの違い

4.3 ヒドラジン不使用・高 pH 揮発性物質処理(AVT(O)+High-AVT)

AVT(O)+High-AVT とは,

- AVT(O):ヒドラジンなどの脱酸素剤を使用しない(All Volatile Treatment (Oxydizing))
- High-AVT:給水 pH を JIS 基準より高く設定する(High pH All Volatile Treatment)

を取り入れた水処理である.

図4に海外 HRSG で発生した流れ加速腐食(FAC:Flow-Accelerated Corrosion)による減肉の事例を示す. 本事例では, 運転3年で 1.2mm の減肉が確認されている.

FAC では, 配管減肉部にオレンジの表面に似た模様が見られることが多く, その形状から Orange peel(オレンジの皮)と称されている.

FAC 低減のキーワード(因子)として, ①流速, ②材質, ③温度, ④酸素, ⑤pH が挙げられており, 酸素を使用する CWT と, pH を高く運用する High-AVT は, いずれも鉄の溶解度を著しく減少させる効果があることから, FAC による配管減肉の対策として注目される.

High-AVT による FAC 低減効果は, 図5に示す実験結果で示されている. FAC による減肉速度に及ぼす pH の影響は顕著であり, 従来の AVT(pH9.0-9.6)を, High-AVT(pH9.8-10.5)へ変更することにより, 減肉速度の低減が期待できる.

海外の火力発電プラントでは, 当社納入のコンバインドサイクルプラント(5基)において High-AVT の適用実績があり, 2001 年から現在まで水に起因するトラブルは報告されていない.

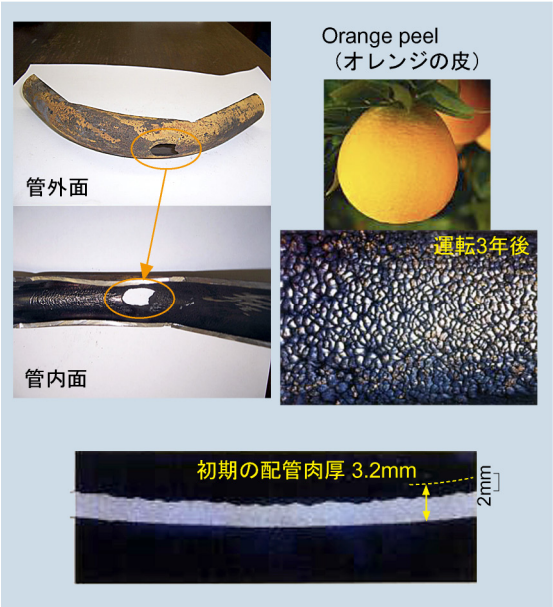


図4 流れ加速腐食の事例

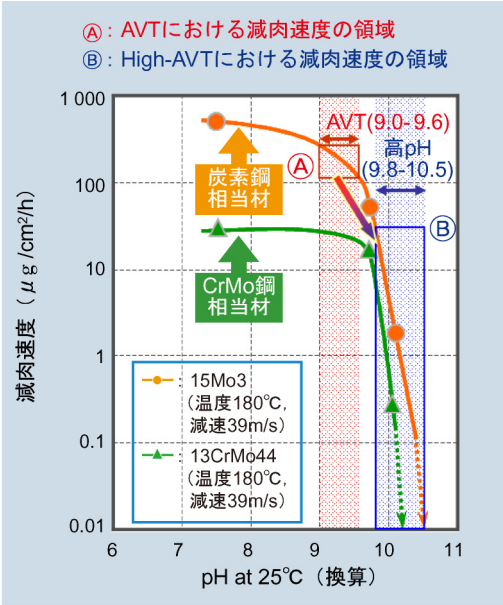


図5 FAC による減肉速度に及ぼす pH の影響

High-AVT 適用のもう一つのメリットは, そのまま保管しても防錆効果を保持できることである. 図6にアンモニア単独による保管試験結果を示すが, pH10.5 まで上げると, ヒドラジンがなくても, 4 週間(672 時間)経過後も錆びが発生しないことが確認できている. すなわち, 運転時, 保管時を含めて, 同じ水で, ヒドラジンを使用しないアンモニア単独処理が可能となる.

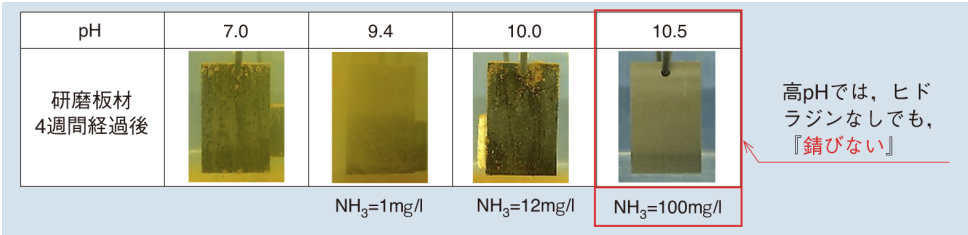


図6 アンモニアによる保管試験結果(4 週間経過後)

現在，3日以上の保管においては，ボイラ水を高濃度ヒドラジンへ張り替え，起動前にブローする操作が行われているが，High-AVT 適用を考えると，図7に示すように，ブロー，保管用水張り，保管水ブロー，起動用水張りの工程が省略でき，純水の使用量も抑えることができると考える．

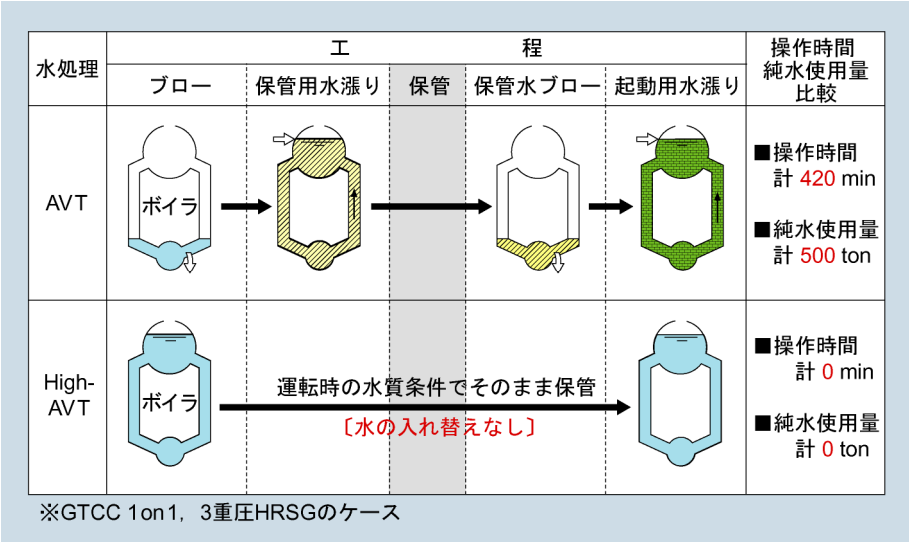


図7　AVT と High-AVT のプラント長期保管方法の違い

5. まとめ

ヒドラジンは，現在，“変異原性が認められた化学物質”と評価されていることから，海外では，環境への負荷低減を目的とした脱ヒドラジンが検討されており，代替薬品や，新しい水処理の採用が日本よりも先行している．特に労働安全の立場から，“毒性を有する脱酸素剤は使用しない”方針とする事例，アメリカ EPRI のように，FAC による配管減肉の対策（プラント信頼性向上の手段）として紹介している事例もある．

脱ヒドラジンの取組みに，新しい技術の開発は特に必要ではないが，適用時の挙動が個々のプラントにおいて異なると考えられることから，国内プラントでの適用に向けて“実機での検証”に取組む段階にあると考える．

参考文献

(1)　水野：ボイラー水処理剤　ヒドラジン代替剤の現状，ボイラー年鑑　平成 18 年度版

(2)　椿﨑，馬渡，穴井：コンバインドサイクルプラントへの High-AVT 水処理方法の適用，2005 年電気化学秋季大会，千葉大学，2005

執筆者紹介

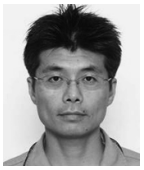
椿﨑仙市
原動機事業本部
サービス統括部
技術サービス
グループ
主席

高田政治
長崎造船所
長崎プラント技術部
プラント設計課

後藤英司
原動機事業本部
プラント事業部
高砂プラント技術部
プラント機器設計課
主席

馬渡憲次
技術本部
長崎研究所
サービス技術課

石原伸夫
技術本部
高砂研究所
化学研究室


甲斐亮輔
原動機事業本部
プラント事業部
火力プラント計画部
火力プラント計画課
課長