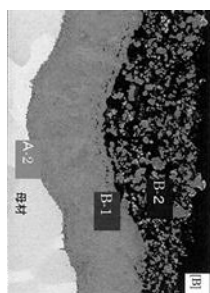


# フィルタ濃縮法によるボイラ給水中の微量鉄分析方法の開発

## Development of the Analysis Method for Traces Iron in the Boiler Feedwater by Filter Concentration Method



嬉野 絢子\*1  
Ayako Ureshino

澤津橋 徹哉\*2  
Tetsuya Sawatsubashi

野崎 昭宏\*1  
Akihiro Nozaki

赤嶺 博史\*3  
Hiroshi Akamine

椿崎 仙市\*4  
Senichi Tsubakizaki

水処理として酸素処理法(OT)を運用しているボイラでは、給水機器で溶出した鉄がパウダースケールとして成長することで、火炉壁管で伝熱阻害が生じ、チューブリーク等のトラブルに繋がるリスクがある。ボイラの安定運転を維持するため、ボイラ給水中の鉄濃度を $2\mu\text{g/L}$ 以下で管理することが求められる。しかし、従来の微量の鉄濃度分析は環境影響を受けやすく、分析精度の確保に課題があった。今回、著者らは微量鉄を廉価かつ容易に分析できる手法としてメンブレンフィルタとイミノ二酢酸型キレートフィルタを併用した2段フィルタ濃縮法を開発したので紹介する。尚、本手法は、2016年3月改正・発行のJISB8224ボイラの給水及びボイラ水-試験方法に採用されている。

### 1. はじめに

近年、酸素処理法(OT)運用プラントにおいてボイラへの鉄持込み量の増加とボイラ火炉壁管内面にヘマタイトスケールの付着が生じ、火炉壁管メタル温度上昇の要因となっている<sup>(1)</sup>。

付着しているヘマタイトスケールは熱伝導率の低い小粒径のポーラス状であることから、“パウダースケール”と称される。OT適用後のボイラ火炉壁管内面にパウダースケール付着が確認されたプラントでは、低圧給水加熱器ドレン系統の鉄濃度の上昇が確認されている。ボイラ入口鉄濃度が $2\mu\text{g/L}$ を超えると、パウダースケール付着トラブルの発生する可能性が高いことが確認されていることから、ボイラ入口鉄濃度を $2\mu\text{g/L}$ 以下で管理することが望ましいとされる。

### 2. 火力発電所で使用される鉄分析方法

ボイラ給水中鉄濃度の分析法として採用される手法の例を表1に示す。発電所では高額な分析装置を必要としないこと及び容易な操作性から、2, 4, 6-トリ-2-ピリジル-1, 3, 5-トリアジン吸光度法(TPTZ法)が多く用いられる。

図1にTPTZと鉄の反応模式図を示す。TPTZ法は、鉄の定量法であるが、酸性溶液中で塩化ヒドロキシルアンモニウムと2, 4, 6-トリ-2-ピリジル-1, 3, 5-トリアジンを加えた後、酢酸アンモニウムを加えてpHを4~5に調節し、生成する青い色の鉄(II)錯体の吸光度を測定する。20mm吸収セルを用いる場合のTPTZ法の定量範囲は鉄として $1\sim 30\mu\text{g}$ であり、繰返し分析精度は2~10%とされている。したがって、低濃度の鉄を定量する際には試料を濃縮して光路長の長いセルを用いる必要がある。50mmの吸収セルを用いて $2\mu\text{g/L}$ の鉄を含むボイラ給水中の鉄を定量するためには理論上、少なくとも試料を4倍以上濃縮する必要がある。

\*1 総合研究所 化学研究部

\*2 総合研究所 化学研究部 博士(工学)

\*3 三菱日立パワーシステムズ(株) エンジニアリング本部E総括部プラント技術部

\*4 三菱日立パワーシステムズ(株)サービス本部長崎サービス部 主席技師

表1 ボイラ給水中鉄の定量方法(火力原子力発電必携 P506 抜粋)

| 分析方法         | 定量範囲                    | 分析精度 [%] | 定量下限濃度 [mg/L] | 試料採取量 [mL] |
|--------------|-------------------------|----------|---------------|------------|
| フェナントリン吸光光度法 | 20~500 $\mu\text{g}$    | 2~10     | 0.1           | 200        |
| フレアム原子吸光法    | 0.3~6 mg/L              | 2~10     | 0.3           | —          |
| TPTZ 法       | 0.001~0.03 mg           | 2~10     | 0.005         | 200        |
| ICP 発光分光分析法  | 20~5000 $\mu\text{g/L}$ | 2~10     | 0.02          | —          |

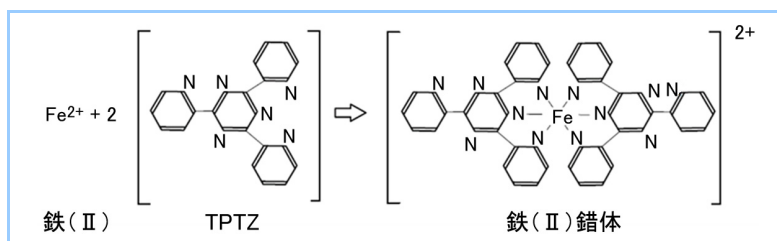


図1 TPTZと鉄の反応

### 3. 加熱濃縮-TPTZ法をボイラ給水に適用する際の課題

(1) 操作・分析時間における課題

上述の通り、 $2\mu\text{g/L}$ を安定的かつ高精度で測定するための方法として試料採取量を増やし濃縮することが挙げられる。濃縮は一般的に試料を加熱し水分を蒸発させて行われるが、加熱による濃縮(加熱濃縮法)は、操作に時間を要するため運用面で現実的でない。また、濃縮に時間をかけるほどコンタミの影響を受けやすいと考えられることから使用できる試料量に限界がある。

(2) サンプル性状における課題

OT 運用プラントは、適量の溶存酸素を含む高純度水を用いることにより鋼表面に水への溶解度が小さいヘマタイトを生成させることで様々な効果をもたらすといわれている<sup>(1)</sup>。したがって、ボイラ水中の鉄もヘマタイトの粒子として存在していると推定される。

OT 運用プラントの低圧ヒータドレンから採取した試料を $0.45\mu\text{m}$ オムニポアメンブレンフィルタでろ過し、ろ過前後の鉄濃度をプラズマ発光分光分析装置で定量した結果を表2に示す。試料に含まれる鉄の約78%は $0.45\mu\text{m}$ 以上の粒子であり、溶存鉄は約22%以下であることが確認された。TPTZ 法によって測定する際には、懸濁(けんだく)鉄を可溶鉄にしなければならず、難溶性のヘマタイトの場合は溶解処理時間を長く取るなどの注意を要する。

表2 低圧ヒータドレン水中の鉄の分類

| 試料                                | 鉄濃度 [ $\mu\text{g/L}$ ] | 割合 [%] |
|-----------------------------------|-------------------------|--------|
| ろ過前                               | 7.6                     | 100    |
| ろ過後ろ液(< $0.45\mu\text{m}$ )       | 1.7                     | 22     |
| ろ過後残渣(> $0.45\mu\text{m}$ ) (計算値) | 5.9                     | 78     |

### 4. フィルタ濃縮-TPTZ 法

短時間で多量の試料を濃縮する方法として固相抽出に着目し、OT 運用プラントの給水中の微量鉄分析法としてフィルタによる濃縮方法(フィルタ濃縮法)を検討した<sup>(2)</sup>。OT 運用プラントの給水中の鉄はヘマタイト粒子を主成分とした粒子状の鉄と水に溶解したイオン状の溶存鉄の形態で存在しているため、メンブレンフィルタで粒子状鉄を、キレートフィルタで溶存鉄を捕集する2段階フィルタ法を考案した。図2に2段階フィルタ法の概念図を示す。

粒子状鉄は、孔径  $0.45\mu\text{m}$  のメンブレンフィルタによるサイズ排除によって捕集するのに対して、溶存鉄はイミノ二酢酸基を有する樹脂で錯体として捕集し、その後、酸によって溶出させることで回収する。イミノ二酢酸基は、遷移金属に対して選択性が高いため、ボイラ給水中の微量鉄捕集にも適用可能である。図3にキレートフィルタでの鉄捕集の模式図を示す。

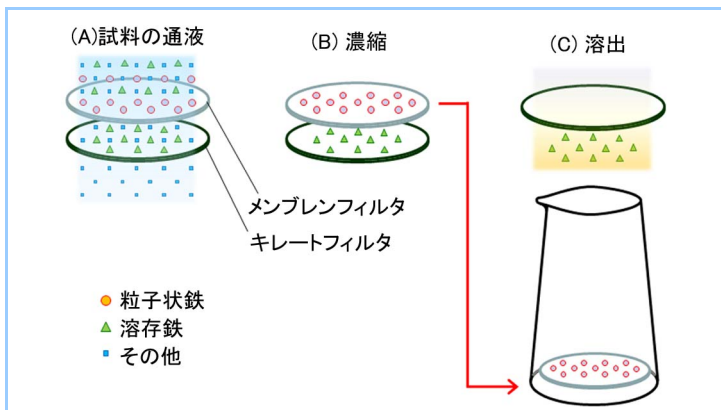


図2 フィルタ濃縮法の概念図

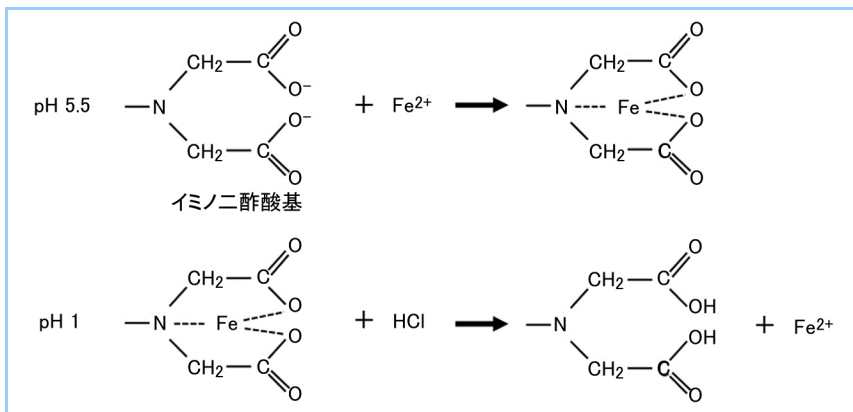


図3 キレートフィルタによる鉄捕集の模式図

## 5. 従来法との比較

### (1) 分析時間

図4に加熱濃縮法とフィルタ濃縮法の分析フローを比較する。加熱濃縮法は、試料量を 300 mL(6倍濃縮)とした場合、ホットプレート加熱による濃縮に概ね 180 分要するのに対し、フィルタ濃縮法は、試料量 2000mL(40 倍濃縮)の場合、フィルタによる濃縮で 20 分、その後の加熱濃縮で 50 分の計 70 分の濃縮時間となり、加熱濃縮法の約 1/3 の時間で濃縮が可能となる。また、フィルタ濃縮法は、試料採取量によらずフィルタの鉄捕集容量以内で試料採取量を任意に増やすことができるといった特長を有する。

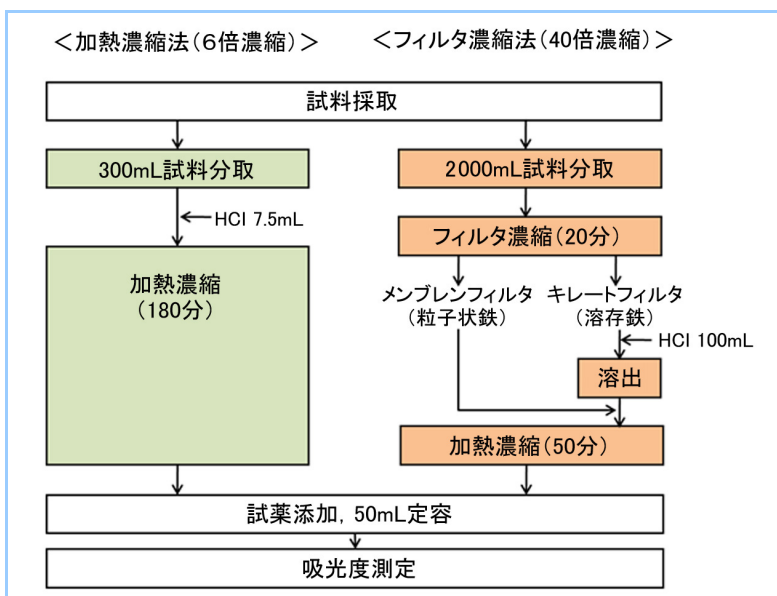


図4 加熱濃縮法とフィルタ濃縮法の分析フロー比較

(2) 分析精度

鉄標準液を用いた定量分析結果を表3に示す。回収率は加熱濃縮法による  $4 \mu\text{g/L}$  以下の試料を除き、 $100 \pm 5\%$  の範囲であり良好であった。蒸留水の5回繰返し分析の結果得られた平均値、標準偏差 ( $\sigma$ )、変動係数 (C.V.) を表4に示す。10 $\sigma$  より求めた定量下限は加熱濃縮法で  $4.1 \mu\text{g/L}$ 、フィルタ濃縮法で  $0.8 \mu\text{g/L}$  であることから、フィルタ濃縮法は加熱濃縮法に比較し高精度で分析可能と判断される。

表3 鉄標準溶液による回収率評価

| 方法      | 濃度 [ $\mu\text{g/L}$ ] | 回収率 [%] | C.V. [%] |
|---------|------------------------|---------|----------|
| 加熱濃縮法   | 2                      | 116.6   | 19.1     |
|         | 4                      | 110.4   | 10.1     |
|         | 6                      | 104.8   | 6.6      |
|         | 8                      | 103.2   | 6.3      |
|         | 10                     | 99.7    | 2.9      |
| フィルタ濃縮法 | 2                      | 100.7   | 8.1      |
|         | 4                      | 101.7   | 3.5      |
|         | 6                      | 99.6    | 2.3      |
|         | 8                      | 97.4    | 7.8      |
|         | 10                     | 97.2    | 1.9      |

C.V.: 変動係数

表4 蒸留水の繰返し分析 (n=5) により求めた定量下限濃度

| 濃縮方法                  | 単位              | 加熱濃縮法 | フィルタ濃縮法 |
|-----------------------|-----------------|-------|---------|
| 鉄濃度平均値                | $\mu\text{g/L}$ | 1     | 0.75    |
| 標準偏差 ( $\sigma$ )     | —               | 0.41  | 0.08    |
| 変動係数 (C.V.)           | %               | 39    | 11      |
| 定量下限濃度 (10 $\sigma$ ) | $\mu\text{g/L}$ | 4.1   | 0.8     |

(3) 実試料への適用

開発したフィルタ濃縮法を OT にて運用される超々臨界圧火力発電プラントに適用した。プラントシステムの概略図を図5に示す。給水中鉄濃度の時間変化を加熱濃縮法とフィルタ濃縮法によって分析した結果を表5に示す。サンプリングは負荷静定期間中に行い、静定後3時間以上経過した後にサンプリングラックより系統各部の試料を採取して同時間帯の系統水中鉄濃度を把握した。節炭器入口は主評価対象であるためフィルタ濃縮法で用いる試料量を 2000mL とした。低压ヒータドレンと高压ヒータドレンは加熱濃縮法でのみ分析した。給水中鉄濃度はボイラの状態によって変動するため、サンプリング時刻の異なる試料は別試料として取り扱う。

フィルタ濃縮法を適用することで、加熱濃縮法では定量できなかった部位の定量値を得ることができ、系統のマスバランス評価が可能となった。

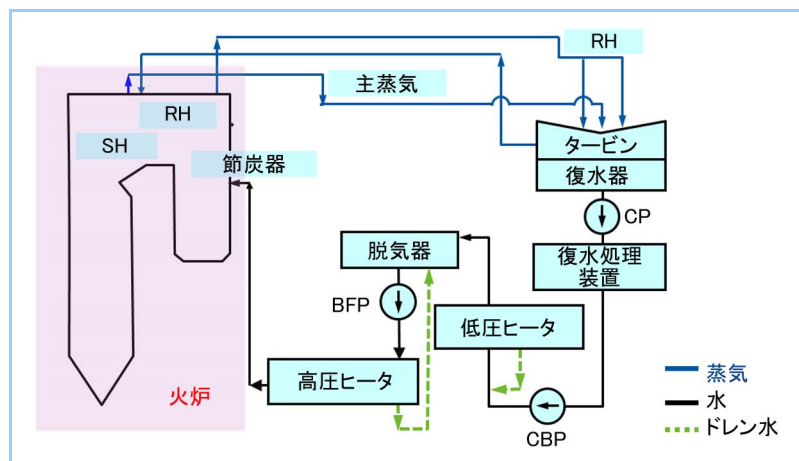


図5 超々臨界圧火力発電プラント水-蒸気系統の概略図

表5 超々臨界圧火力発電プラントの鉄濃度の経時変化

| 試料採取場所       | 濃縮方法 | 試料量<br>[mL] | 鉄濃度 [ $\mu\text{g/L}$ ] |       |       |       |       |
|--------------|------|-------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|
|              |      |             | 9:00                    | 11:00 | 13:00 | 15:00 | 17:00 |
| 復水ポンプ出口      | 加熱   | 300         | 5.0                     | N/A   | N/A   | N/A   | N/A   |
|              | フィルタ | 1000        | 4.9                     | 3.6   | 3.7   | 3.7   | 4.9   |
| 復水ブースターポンプ出口 | 加熱   | 300         | N/A                     | N/A   | N/A   | N/A   | N/A   |
|              | フィルタ | 1000        | 2.5                     | 1.4   | 1.3   | 1.4   | 2.7   |
| 脱気器入口        | 加熱   | 300         | N/A                     | 5.1   | 4.5   | 4.2   | N/A   |
|              | フィルタ | 1000        | 6.2                     | 4.7   | 4.4   | 4.8   | 4.6   |
| 脱気器貯水槽       | 加熱   | 300         | N/A                     | 4.1   | N/A   | N/A   | N/A   |
|              | フィルタ | 1000        | 5.2                     | 4.1   | 3.2   | 4.0   | 4.5   |
| 節炭器入口        | 加熱   | 300         | N/A                     | N/A   | N/A   | N/A   | N/A   |
|              | フィルタ | 2000        | 2.7                     | 2.4   | 1.8   | 1.8   | 2.0   |
| 主蒸気          | 加熱   | 300         | N/A                     | N/A   | N/A   | N/A   | N/A   |
|              | フィルタ | 1000        | 1.3                     | N/A   | 1.1   | 1.2   | 1.3   |
| 低压ヒータドレン     | 加熱   | 300         | 29                      | 24    | 21    | 21    | 18    |
| 高压ヒータドレン     | 加熱   | 300         | 15                      | 15    | 15    | 14    | 15    |

## 6. パウダースケール対策

パウダースケールの付着による伝熱管損傷リスクの低減のためには、ボイラへの鉄持込み量を低減する必要がある。その方法としては、給水の水質調整(pH 変更)や、鉄の主な発生源と推定されている低压給水加熱器ドレン系統に鉄除去用高温フィルタ(図6)を設置する等が有効である。一方、パウダースケールの析出リスクを評価する上では、鉄の溶解・析出の挙動を把握するため、プラント内系統の鉄のマスバランスを日常的に管理する必要があり、上述のフィルタ濃縮法による評価が重要になると考える。



図6 低压給水加熱器ドレン系統鉄除去装置の外観

## 7. まとめ

従来手法である加熱濃縮-TPTZ 法や ICP-MS 法に代わる微量鉄分析手法として、メンブレンフィルタとキレートフィルタを併用したフィルタ濃縮法をボイラ給水の鉄濃度分析に適用した。その結果、フィルタ濃縮法(20 倍濃縮)を適用することで  $2\mu\text{g/L}$  以下の微量鉄を高精度に分析可能であることを確認できた。さらに、分析時間の短縮が可能であり現場に適した手法であることを確認した。

微量分析は汚染の影響を大きく受けるため、分析条件の最適化及び操作性の改善は重要な課題である。本手法は、分析手法を習熟していない作業員でも誤差を最小に抑えることができ、微量鉄の分析を正確に実施することが可能になると考えられ、2016年3月改正・発行の JISB8224 ボイラの給水及びボイラ水-試験方法<sup>(3)</sup>にも採用されている。今後、本手法を各種発電所での微量鉄分析に適用してデータの蓄積を図り評価を継続していく予定である。

## 参考文献

- (1) 高田 政治ほか, 酸素処理法適用プラントにおけるパウダースケールトラブル対策検討, 平成 23 年度火力原子力発電大会論文集(2012)
- (2) 嬉野 絢子ほか, 超々臨界圧ボイラ給水中の鉄定量における前処理としての2段フィルタ濃縮法, BUNSEKI KAGAKU vol.64, No.8, p.609-615
- (3) JISB8224-2016, ボイラの給水及びボイラ水-試験方法