

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 量から質へ臨床検査

March 1996 ■ No.12

火力発電所のボイラ水の水質管理に 適した各種水質分析計

Various Water Quality Analyzers for the Quality
Control of Boiler Water at Thermoelectric Power
Plants

山内 進・足利一彦

Susumu YAMAUTI, Kazuhiko ASHIKAGA

(Pages 65-72)

火力発電所のボイラ水の水質管理に適した各種水質分析計 Various Water Quality Analyzers for the Quality Control of Boiler Water at Thermoelectric Power Plants

山内 進・足利 一彦
Susumu YAMAUCHI, Kazuhiko ASHIKAGA

【要旨】

電力供給の多様化にともない、火力発電所に使われるボイラ水は高度な水質管理が必要となっている。本稿では、ボイラ水の水質管理に不可欠なpH、電気伝導率、溶存酸素、ナトリウムイオン、シリカ、そしてヒドラジンの計測目的と一般的な管理基準を解説する。特に、火力発電所の水質管理に適した堀場製作所の各種水質分析計の測定原理とその特長を紹介する。

Abstract

The diversification of power supply is making the high-grade control of boiler water used at thermoelectric power plants all the more important. This paper describes the purpose of measurement and general control standards of pH, electric conductivity, dissolved oxygen, sodium ion, silica and hydrazine, which are indispensable in controlling the quality of boiler water, and the measurement principles of each of these components. It also introduces the water quality analyzers developed by HORIBA that are used in the control of water quality at thermoelectric power plants.

1. はじめに

近年、火力発電所は発電規模が大型化される一方で、頻繁に起動と停止が繰り返される高速負荷変動運転への対応が要求されている。このため、発電用ボイラ水もまた高度な水質管理が必要になっている。

火力発電用のボイラ水は、高温に加熱されて蒸気となり発電タービンを回した後、海水によって冷却され、復水脱塩装置を経て再びボイラ給水として用いられる。このように高温高圧条件で繰り返し使用されるボイラ水は、発電施設の損傷や運転効率の低下を防ぐため、厳しい水質管理が要求される。

とくに最近では、コンバインドサイクル形への移行にともない、貫流形ボイラでは、従来の揮発性物質処理法(AVT)から酸素処理法(複合水処理法(CWT))へ移行しており水質管理の指標も変化してきている。

本稿では、火力発電所におけるボイラ水の水質管理目的と主な水質管理基準、

および、水質管理に用いられる各分析計の測定原理と特長について述べる。

2. ボイラ水と水質分析計

ボイラ水には、原水、イオン交換処理水、脱気処理水、高圧・低圧ボイラ給水、ボイラ復水などがあり、各ポイントごとに適当な測定成分と分析計が選択される。図1に貫流形ボイラの一般的な構成と、そこで使用される各種の水質分析計を示す。

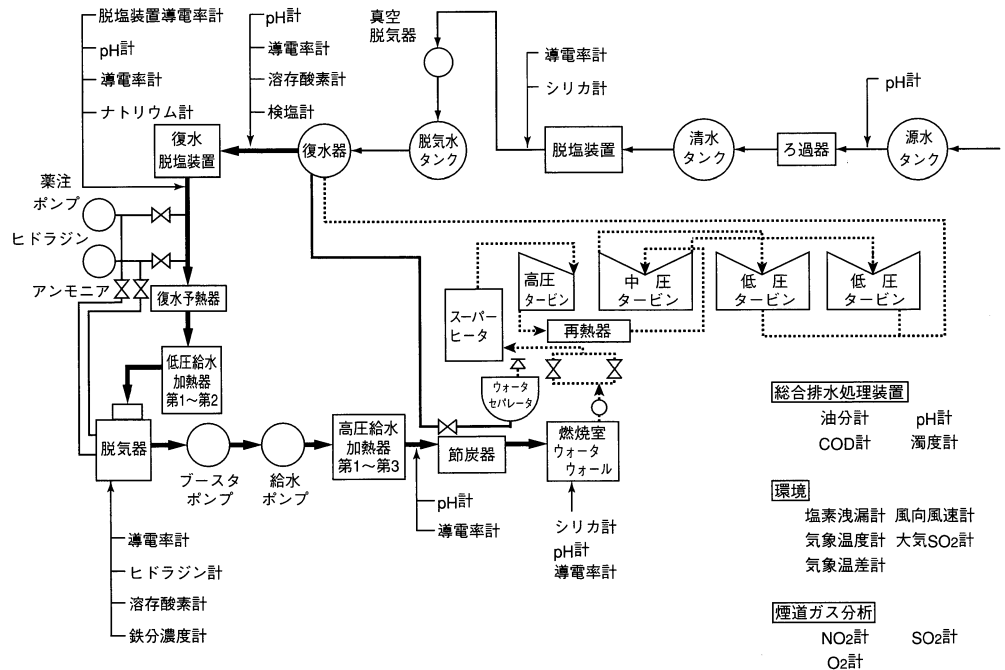


図1 一般的な貫流形ボイラの構成と各種の水質分析計
Structure of a general-purpose percolation type boiler and various water quality analyzers

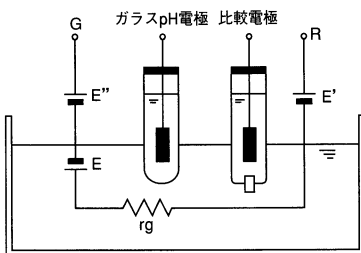
3. pHメータと電気伝導率計

3.1 測定の目的と管理基準

pHと電気伝導率は、水質計測の中で最も基本的な測定項目である。

火力発電用のボイラ水は、鉄や銅などの溶出を抑制するため弱アルカリ性になるよう調整されている。管理基準値は、揮発性物質処理 (AVT) プラントの場合にはpH8.5~9.6 (25℃)、酸素処理 (CWT, NWT) プラントではpH6.5~9.0 (25℃) となっている。

電気伝導率計は、ボイラ水中への不純物の混入や溶出を総合的に監視するために使われており、供給系、循環系のほとんどの処理工程 (原水タンク、復水器、脱塩装置、脱気器、節炭器) で幅広く使用されている。管理基準値は0.2~0.3 [$\mu S/cm$] (25℃) で、酸素処理プラントの方がより低電気伝導率が求められる。



E'' : ガラスpH電極の内部電極の電位
E' : 比較電極の内部電極の電位
E : pH起電力
rg : ガラス膜の抵抗

図2 pHメータの測定原理
Measurement principle of pH meter

3.2 測定原理と特長

(1) pHメータ

pHはガラス電極と比較電極との間の電位差で測定する (図2)。

ボイラ水は電気伝導率が極めて低くなるように処理されているため、一般のプロセスないしは排水用のpHメータでは測定できないため、比較電極のKCℓの安定化や誘導ノイズ対策を施した、純水用のpHメータが使われる。当社のHP-8型純水用pHメータ(図3)は、ガラス電極と比較電極とを一体化した複合電極を採用し、ガラス電極はチップ交換式で保守がしやすくなっている。

(2) 電気伝導率計

電気伝導率は二つの電極の間に流れる電流で測定する。図4に交流2極法の測定原理を示す。ボイラ水のように低い電気伝導率の測定には0.1~0.01のセル定数のものが使われる。 α -900型電気伝導率計(図5)は2本のセンサが接続可能で、セル定数を選択することにより、フルスケール1 μ S/cm~1mS/cmの広範囲の測定が可能である。表1にHP-8型純水用pHメータの、表2に α -900型電気伝導率計の主な仕様を示す。

測定範囲	0~14, 0~10, 2~12, 4~14, 0~8, 3~11, 6~14, 4~10, 6~12のいずれか
再現性	±0.05pH±ldigit(計器精度)
伝送方式	絶縁形2線式または4線式
伝送信号	DC4~20mA(最大負荷抵抗600 Ω)
温度補償範囲	0~50 $^{\circ}$ C
温度換算	0.014, 0.016, 0.018, 0.02, 0.022, 0.024, 0.026, 0.028, 0.030, 0.032, 0.034, 0.036pH/ $^{\circ}$ C
測定液条件	温度 0~50 $^{\circ}$ C 圧力 0~0.3kg/cm 2 (ただし、出口大気開放配管とする) 流量 50~250mℓ/min 導電率 0.1~10 μ S/cm(10 μ S/cm以上可)

表1 HP-8型純水用pHメータの主な仕様
Main specifications of HP-8 type pure water pH meter

形 式	TD-920				
測定原理	交流2極法				
測定範囲	比抵抗モード	0~20M Ω ·cm(伝送出力範囲)	セル定数: 最少分解能	(温度補償25 $^{\circ}$ C)	
		0~100M Ω ·cm(表示可能範囲)	0.01 : 0.01M Ω ·cm		
	導電率モード	0~1/2/5/10 μ S/cm	0.01	0.001 μ S/cm	(温度補償25 $^{\circ}$ C)
		0~10/20/50/100 μ S/cm	0.1	0.01 μ S/cm	
		0~100/200/500/1000 μ S/cm	1.0	0.1 μ S/cm	
		0~1/2/5/10mS/cm	10	0.001mS/cm	
温度	-10~110 $^{\circ}$ C(但し表示のみ)				
再現性	±0.5%F.S.以内(一定条件下)				
伝送出力	DC4~20mAまたはDC0~16mA(内部セレクトスイッチで選択) 最大負荷抵抗: 500 Ω 直線性 ±0.5%F.S.入出力絶縁形				
センサ接続数	2チャンネルまで(主#1, 副#2) #1, #2を同時に出力はできません。 #1, #2のいずれか1チャンネルを選択、または交互に出力します。 2チャンネルとも、比抵抗または導電率モードに限ります。				
制御出力	上, 下限接点出力 a, b接点 保守中接点出力 a接点 接点容量: AC250V, 5A, 最大625VA抵抗負荷 チャンネル接点出力 a接点				
エラーメッセージ	温度校正不能, 温度センサ断線, 温度センサ短絡, 温度測定範囲オーバー, 温度測定範囲アンダー, 測定範囲オーバー				
温度測定素子	温度素子 PTR6.8k Ω (温度校正 最大2点)				
温度係数	0.0~5.0%/ $^{\circ}$ C(任意入力設定可能)				
周囲温湿度	-5~40 $^{\circ}$ C 85%RH以下				
外径寸法	96(W)×96(H)×175(D)mm				
電 源	AC90~132V, 50/60Hz ※その他は別途ご相談下さい。				
構 造	パネル取り付け(DIN96)屋内設置型				

表2 α -900型電気伝導率計の主な仕様
Main specifications of α -900

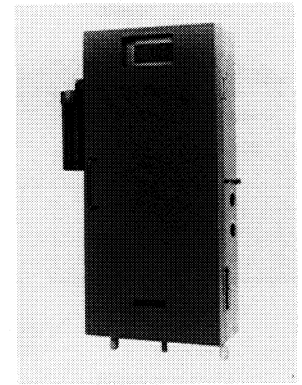


図3 HP-8型純水用pHメータ
HP-8 type pure water pH meter

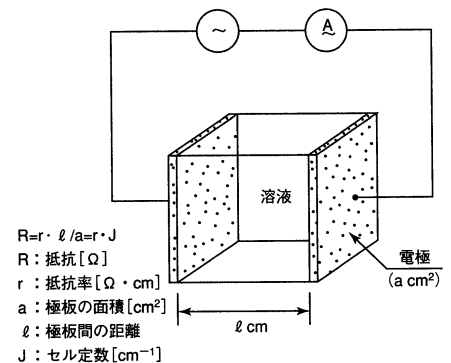


図4 交流2極法による電気伝導率の測定原理
Measurement principle of electric conductivity using AC 2-electrode method

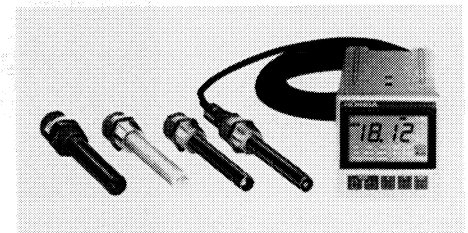


図5 α -900型電気伝導率計
 α -900 Electric conductivity meter

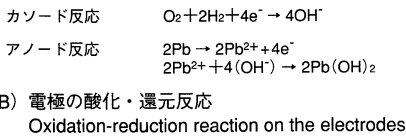
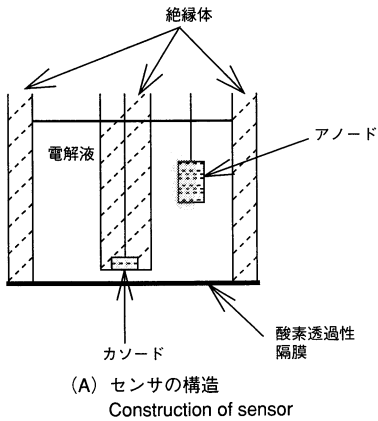


図6 溶存酸素の測定原理
Measurement principle of dissolved oxygen

4. 溶存酸素計

4.1 測定の目的と管理基準

ボイラ給水中の溶存酸素はプラントの金属材料を腐食するため、監視することが重要である。溶存酸素計は、復水ポンプ出口、脱気器入口出口、節炭器(エコノマイザ)入口などに設置さる。

溶存酸素濃度の管理基準は、配管材料、ボイラの種類、圧力区分などにより多少異なるが、揮発性物質処理ボイラでは $10\sim 50\mu g/l$ 以下で、一方、故意に安定した酸化膜を配管内に生成させる酸素処理法ボイラでは、 $50\sim 200\mu g/l$ が管理値となる。溶存酸素計は酸素注入の制御に使用される。

4.2 測定原理と特長

溶存酸素は試料中に溶け込んだ酸素が酸素透過性隔膜を介して拡散し、生じた還元電流で測定する(図6)。

当社の溶存酸素分析計OXBA-1000は、揮発性物質処理に対応した低濃度溶存酸素測定に適し、 $0\text{-}20/0\text{-}200mg/l$ のダブルレンジ機能を有している。とくに、OXBA-1000のセンサは低濃度測定時の精度を重視し、定電流発生装置による感度校正機能を内蔵しているOXBA-1000の内部構造を図7に、主な仕様を表3示す。

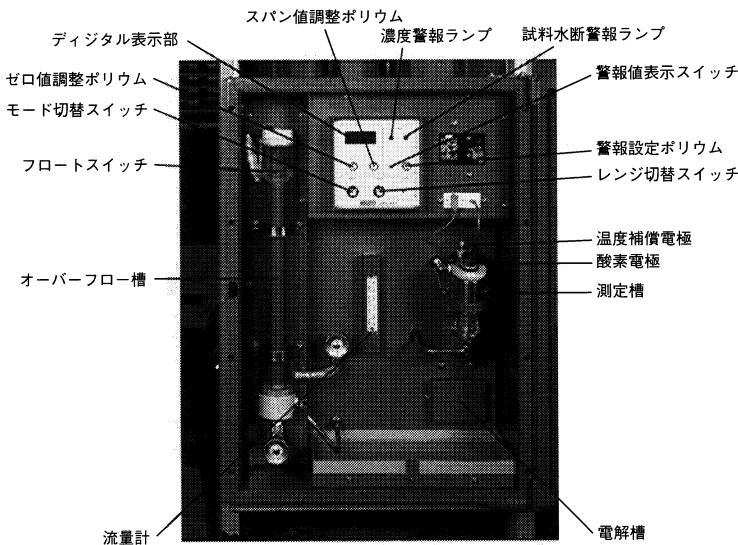


図7 溶存酸素分析計 OXBA-1000の内部構造
Internal construction of dissolved oxygen analyzer OXBA-1000

形 状	パネルマウント方式 (19インチ)
測 定 方 式	隔膜ガルバニセル方式センサ使用
測 定 範 囲	標準 $0\sim 20, 0\sim 200ppb$ ダブルレンジ 準標準 $0\sim 50, 0\sim 200ppb$ ダブルレンジ
再 現 性	フルスケールの $\pm 2\%$ (一定条件にて)
応 答 速 度	90%応答180秒 (試料水温度 $20^\circ C$ 以上)
校 正 方 法	手動校正 ゼロ校正 試料水停止法または、入力オープン法 スパン校正 定電流電解発生法
温 度 補 償	方式 サーミスタ法 補償範囲 $0\sim 40^\circ C$ 精度 校正時温度の $\pm 5^\circ C$ 以内で $\pm 2.0\%$
指 示 表 示	デジタル有効3桁まで濃度表示

表3 OXBA-1000の主な仕様
Main specifications of OXBA-1000

5. ナトリウムイオン計

5.1 測定の目的と管理基準

ボイラ給水の使用量の増大と高純度化により NH_4 形イオン交換樹脂が増えている。このイオン交換樹脂は、処理能力の低下に伴って上昇してくる Na^+ イオンの濃度を測定することによって、再生時期を判定している。

ナトリウムイオン管理基準値は $5\mu g/l$ 以下であるが、実際には $1\mu g/l$ 以下の試料水を計測する機会が多い。また、原子力発電用途では火力発電よりもさらに厳しく $0.1[\mu g/l]$ 以下の低濃度測定が求められる。

この他、ナトリウムイオン計は、冷却水として使用する海水のリーク検知用として、電気伝導率計と合わせて使用される。

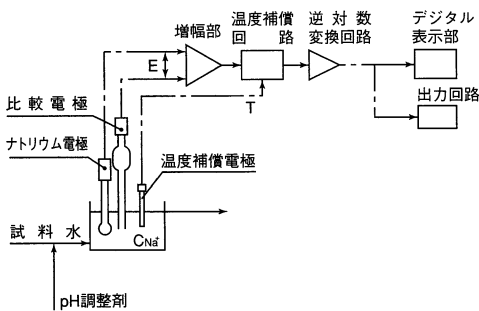


図8 ナトリウムイオンの測定フロー
Measurement flow of sodium ions

5.2 測定原理と特長

ナトリウムイオン濃度はナトリウムイオン電極の応答膜に生じる電位で測定する。起電力とナトリウムイオン濃度の関係はネルンスト式*1によって与えられる。

当社ナトリウムイオン濃度計 ASCA-1100は0.1 μg/l ~ 100 μg/lの広い濃度範囲を測定できる。ASCA-1100の測定フローを図8に、内部構成を図9、主な仕様を表4にそれぞれ示す。

*1 ネルンスト式

イオン電極と比較電極との出力電位差をEとし、Na⁺濃度をCNa⁺とすると、両者の関係は次式で表されることが知られている。

$$E = E_0 + \frac{2.303RT}{F} \log C_{Na^+}$$

Rは気体定数、Tは絶対温度、Fはファラデー定数、E₀は不斉電位差

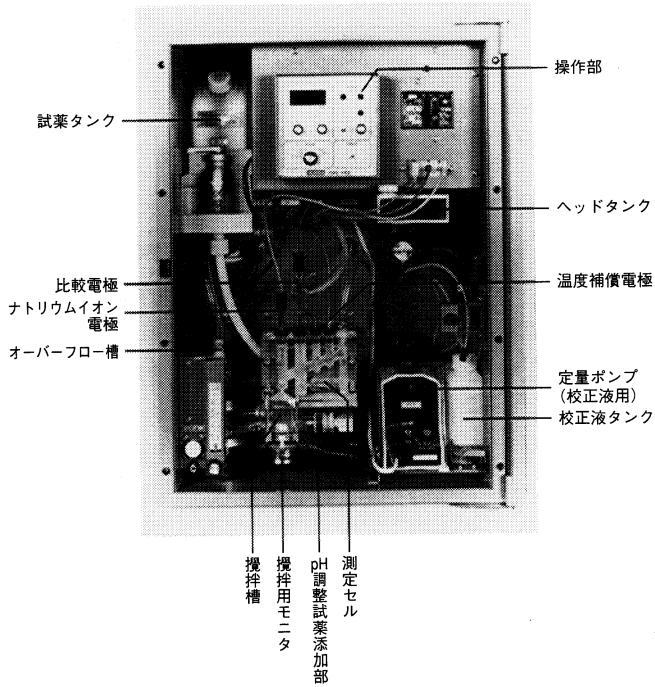


図9 ナトリウムイオン濃度計 ASCA-1100
Sodium Ion densitometer ASCA-1100

測定方法	pNaガラス電極法
測定範囲	0.1~10ppbNa ⁺ および1~100ppbNa ⁺ (手動ダブルレンジ)
再現性	10ppb校正液にて±2ppb(同一条件にて) [注: 電極2decades出力の±3%に相当]
校正方式	既知濃度校正液添加法(手動)
温度補償	サーミスタによる自動温度補償
指示表示	デジタル2桁
pH調整剤	品名: モノエタノールアミン水溶液 (NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH) 消費量: 50%水溶液にて約2ℓ/4ヶ月 (最大2ℓ/2ヶ月)

表4 ASCA-1100の主な仕様
Main specifications of ASCA-1100

6. シリカ計

6.1 測定の目的と管理基準

循環形ボイラでは、缶水中のシリカ濃度が高くなると蒸気中シリカ成分のキャリアオーバーが生じ、タービンの羽根に付着し重大なトラブルの原因になる。このため、一定のシリカ濃度を越える缶水はパージされ、通常、50~200 μg/lが管理基準値となっている。一方、貫流形ボイラでは、ボイラ水の系内に復水脱塩装置が組み込まれており、常にシリカは低濃度で運転されている。ここでは給水でのシリカ管理が必要とされており、管理基準値は通常10~20 μg/l以下である。その他、純水装置の性能劣化のモニタとしても使用される。イオン交換(アニオン塔)が交換能力の限界に達するとまずシリカが漏れ出すことを利用して、劣化検知が行われる。

6.2 測定原理と特長

シリカの濃度は、シリカイオンを発色試薬と反応させて、その吸光度で測定する。当社のシリカ分析計SLIA-2000(図10)はモリブデン青吸光度法を使っており、その測定原理を図11に示す、



図10 シリカ分析計 SLIA-2000
Silica analyzer SLIA-2000.

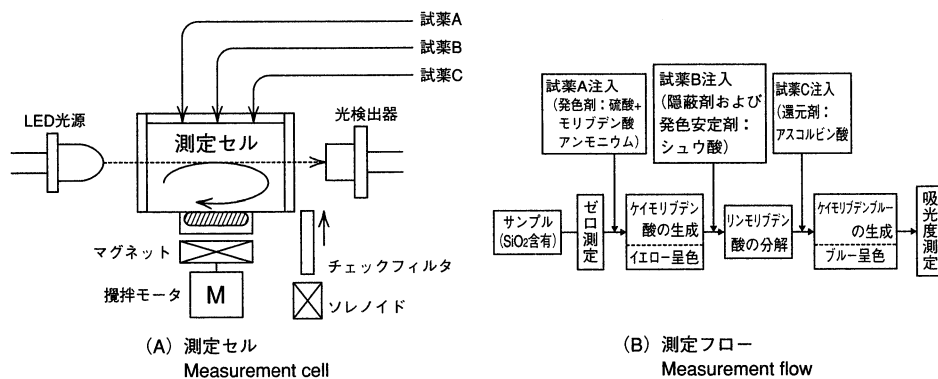


図11 SLIA-2000の測定原理
Measurement principle of SLIA-2000

サンプルNO.	JIS手分析法による分析値			SLIA-2000 指示値 [$\mu\text{g}/\ell$]
	濁度成分の シリカ相当濃度 [$\mu\text{g}/\ell$]	濁度補正 無 シリカ分析濃度 [$\mu\text{g}/\ell$]	濁度補正 有 換算濃度 [$\mu\text{g}/\ell$]	
1	3.47	17.9	14.5	13.6
2	3.47	194.5	191.0	191
3	2.89	760.5	757.6	758

測定セル長：50[mm]

表5 SLIA-2000における濁度影響の手分析値との比較
Comparison with manually analyzed values of
the turbidity influence by SLIA-2000

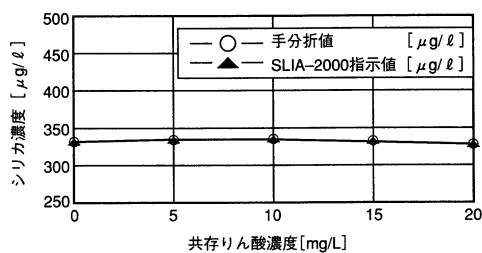


図12 SLIA-2000の共存リン酸イオン影響
Influence of SLIA-2000 coexistent
phosphoric acid ions

懸濁物質が共存した試料水について、SLIA-2000の測定値とJIS法による手分析値とを表5に示す。濁度補正を行っていない場合、手分析値はSLIA-2000の指示値より3～4 $\mu\text{g}/\ell$ 程度高い値を示すが、濁度補正すると両者はほぼ一致しており、SLIA-2000が懸濁物質の影響をほとんど受けていないことが分かる。

また、コンバインドサイクルのように、起動や停止を頻繁に繰り返す場合には多量のリン酸塩を添加する。このリン酸イオンによるシリカの発色反応の妨害は隠ぺい剤で除去する。SLIA-2000では、測定セルと反応セルを兼ね合わせ、セル内部での試料水の置換速度を高めることにより、隠ぺい効果を高めている。

図12にSLIA-2000の共存リン酸イオン影響を示すが、JIS手分析法と極めてよく一致している。表6にSLIA-2000の主な仕様を示す。

測定原理	モリブデンブルー法
試薬	A: 硫酸+モリブデン酸アンモニウム B: シュウ酸 C: L(+)-アスコルビン酸
光源	LED
検出器	シリコンフォトダイオード
測定範囲	0～10/100 $\mu\text{g}/\ell$ 0～50/500 $\mu\text{g}/\ell$ 0～100/1000 $\mu\text{g}/\ell$ 0～200/2000 $\mu\text{g}/\ell$ 0～0.50/5.00mg/ℓ — いずれか御指定下さい。
測定点数	1～4点(いずれか御指定下さい。)
繰返し性	±2%/F.S.
測定時間	5分
測定周期	5～999分(測定周期1, 2いずれも任意に設定可能)
校正	ゼロ：測定毎 スパン：等価フィルタ ブランク：試液中シリカ
表示	測定値：3 $\frac{1}{2}$ 7セグメントバックライト付LCD 状態案内：16字×2行 バックライト付ドットマトリクスLCD

表6 SLIA-2000の主な仕様
Main specifications of SLIA-2000

以下にSLIA-2000の特長をまとめる。

- ①高い繰り返し測定精度：全ての測定濃度範囲で±2%/F.S.
- ②分析時間の任意設定：分析時間は、プラントの運転条件に合わせて最小5分間まで任意に設定できる。これにより、循環型ボイラのクイックスタートなどプラントの経済的な運転に役立つ。
- ③幅広い測定レンジ：0～10 $\mu\text{g}/\ell$ から0～5mg/ℓまで広い濃度範囲が測定可能。
- ④外部制御：中央制御室からの信号により、測定条件の切り換えが可能。
- ⑥ランニングコストの低減：隠ぺい剤にシュウ酸、還元剤にL(+)-アスコルビン酸を採用。注入試薬量を少量化することにより、試薬のランニングコストの

低減を実現させた。また、光源のLED化などにより、部品の長寿命化とメンテナンス性を高めた。

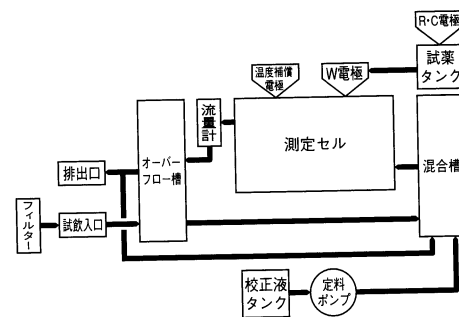
7. ヒドラジン計

7.1 測定の目的と管理基準

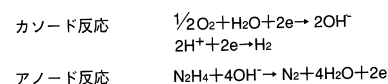
発電プラントでは金属材料の腐食を防止するため、ボイラ水に脱酸素剤としてヒドラジン(N₂H₄)が広く使用されている。ヒドラジン計は、ヒドラジンの注入量の制御や復水中ヒドラジン濃度の監視に用いられ、脱気器出口や節炭器入口に設置される。管理基準値は、通常10μg/l以上となっている。

7.2 測定原理と特長

ヒドラジンの濃度は、ポーラログラフ式酸化還元電極を使って測定するが、図13に測定原理を、当社ヒドラジン計HYBA-1000の構成を図14に、主な仕様を表7に示す。



(A) 測定フロー
Measurement flow



(B) ヒドラジンの酸化還元反応
Oxidation-reduction reaction of N₂H₄

図13 HYBA-1000の測定原理
Measurement principle of HYBA-1000

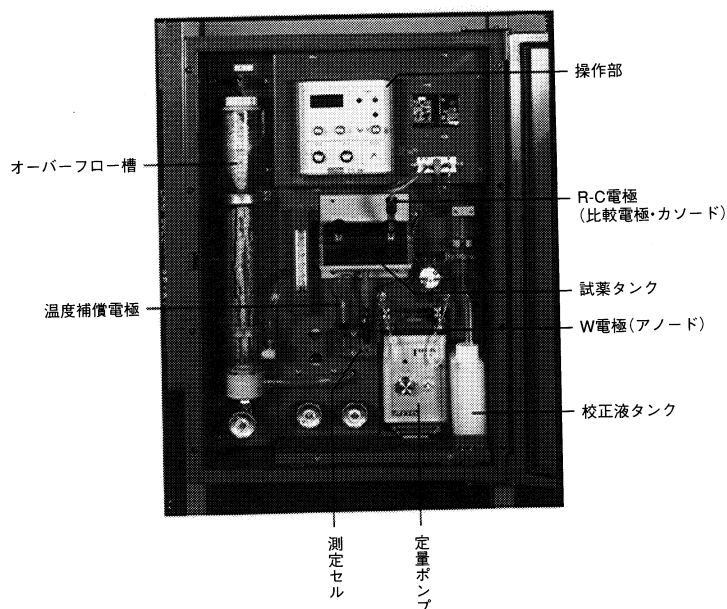


図14 ヒドラジン計 HYBA-1000の構成
Structure of hydrazine meter HYBA-1000

測定方式	酸化還元電極方式
測定範囲	0-50/100/200ppb(手動トリプルレンジ)
再現性	スパン校正液にて±2%FS(同一条件にて)
校正方式	既知濃度校正液添加法(手動)
温度補償	サーミスタによる自動温度補償
指示表示	デジタル有効3桁
試薬	品名: 3.3M塩化カリウム溶液 消費量: 約2ℓ/1ヶ月

表7 HYBA-1000の主な仕様
Main specifications of HYBA-1000

以下にHYBA-1000の特長をまとめる。

- ①長寿命のポーラロセンサの採用：残留ヒドラジン用ポーラロセンサは、消耗が少なく、長期間安定に使用可能である。
- ②校正装置を標準装備：ゼロ校正はスイッチ切替で容易にできるほか、スパン校正は既知濃度校正液添加方法を採用し、校正液使用量が少ない。
- ③洗浄機能を標準装備：電極の汚れを自動的に洗浄するクリーニング機構を標準装備している。

8. おわりに

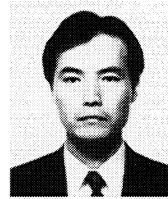
以上、当社の各種の水質分析計を紹介した。水質分析計に求められる要素として、測定精度が高いことはもちろんであるが、工業用分析計として重要なことは高い信頼性と操作性にあると考える。このためにはお客様の使用状況を十分に把握することが第一と考えている。今後とも、お客様からの一層のご指導、ご協力を願っている。



山内 進

Susumu YAMAUCHI

環境・工業計測開発部 係長
1981年入社
工業用水質分析計開発・設計



足利 一彦

Kazuhiko ASHIKAGA

環境・工業計測開発部 係長
1977年入社
工業用水質分析計開発・設計

