

オンラインTO_x測定によるカチオン導電率の予防的管理

はじめに

ボイラ水メークアップ中の TO_x レベルを管理することは水処理費用を最少にすると共に、ボイラの腐食問題を最少にする上でも大変重要である。本書は TO_x のオンライン計測を可能にする SIEVERS 社の新しい TOC 分析計 Ultrapure PPT の性能について報告する。

主要なパワープラントでのベータサイトテストデータにより、TO_x をオンライン監視することの利点が述べられる。

背景

パワープラントでは、スチームサイクル中での腐食の可能性を管理する方法としてカチオン導電率（水素イオン濃度）をモニターすることが行われている。カチオン導電率とは、サンプル水を陽イオン交換樹脂塔に通し、その結果水中に放出される炭酸イオンにより求められる。陽イオン交換後の水の導電率、またはカチオン導電率はパワープラントのスチームサイクル中に存在する腐食性を持つ酸性イオン種の指標である。

カチオン導電率のもととなるのは、イオン状物質と酸化された TO_x化合物である。イオン種は大部分が脱イオン技術により取り除かれるので、酸化された TO_x化合物がカチオン導電率の主たる要素となる。TO_x化合物とはハロゲンや硫黄、燐または窒素原子と共有結合する有機物のことである。TO_x物質の例としては、原水を塩素殺菌する過程で生成されるハロゲンと結合した炭化水素、陽イオン交換樹脂の劣化によって生成される有機スルホン酸、陰イオン交換樹脂の中に製造後も残留している有機塩素化合物等がある。パワープラントの高温高圧のスチームサイクルの中で酸化されると、TO_x化合物は腐食性を有す副生物を作り出す。これらは例えば塩酸、硫酸及び硝酸等であり、図 1 に示すようにカチオン導電率が上昇する。

カチオン導電率の前駆物である TO_xを管理することにより、設備内のカチオン導電率を予防的に管理し、それによってスチームサイクルに於ける腐食の問題を最少にすることが可能になる。以下に述べるケーススタディでは TO_xをオンライン管理することの重要性が強調される。

パワープラントでのテスト結果

Sievers 社の Ultrapure PPT が陰イオン交換樹脂塔の下流側のボイラ水メークアップラインに設置された。この PPT は、陰イオン交換樹脂が新しいものと交換された直後に設置された。新しい樹脂をリンスする間に、導電率及び TO_x が大きく減少していく様子が観察された（図 2）。概略 2 時間程リンスした後に、メークアップ水の導電率は、設備の導電率管理値（0.1 μS/cm）まで減少したので、水はボイラへフィードされた。ボイラへ送るとほとんど同時に、ボイラ水の導電率は急上昇した。イオンクロマトグラフによる測定では、ボイラ水中の塩化物濃度は 100 ppb 程度であり、これは塩化物の許容限である 1.5 ppb を大きく越えるものである。

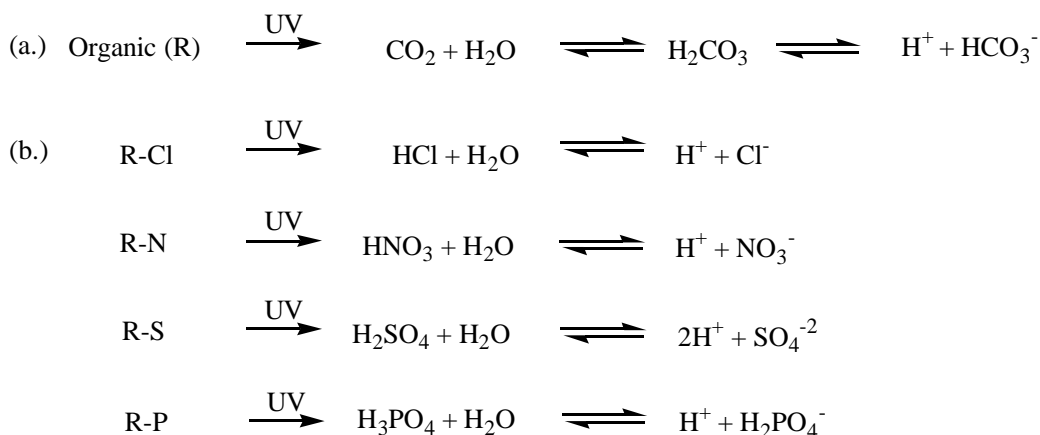


図 1 (a) 有機物は酸化されて二酸化炭素となり (b) TO_xは腐食性のイオン種を生成する。

樹脂の rins 中およびその後のボイラへの給水中、Ultrapure PPT 分析計はメークアップ水をモニターしていた。メークアップ水がボイラに送られた時、Ultrapure PPT 分析計は、TOxレベルが120ppbであることを示していた(図2)。この時点でイオン交換樹脂はイオン性の汚染物質は含まないが、非イオン性の TOx汚染物質はまだ相当高いレベルにあった。ボイラの中で、この TOx汚染物質が酸化されて腐食性のイオン種を生成し、これによって導電率が上昇したのである。

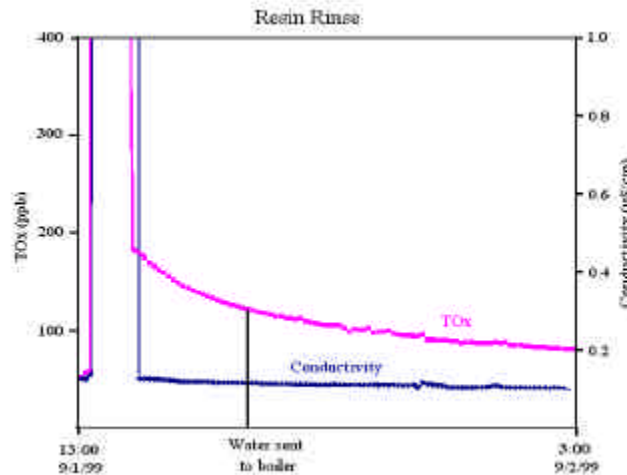


図2 陰イオン交換樹脂を交換した後 rins し、導電率と TOx の減少が見られた。導電率値が規定値になったのでメークアップ水はボイラにフィードされたが、TOx のレベルはまだ相当高かった。

陰イオン交換樹脂は合成過程から出てくる多量の有機塩化物を残留していることが分かり、この有機塩化物 (TOx) は、樹脂からゆっくりとしか洗い流されなかった。もし、設備が TOx の値も導電率と同じ様に規定していたら、これらの TOx 物質がボイラ内に入っていくことを防止出来ていたのである。ボイラ内で、一度上昇してしまった塩化物濃度を急いで減少させるためには、多量のメークアップ水を補給することが必要であった。

このことがあって後、この設備では、Ultrapure PPT 分析計による TOx オンライン測定値を、UV酸化後にイオンクロマトグラフで求めた全有機塩素、全有機硫黄の測定結果と比較することを行った。メークアップラインからのサンプル水を分析し、分析結果がオンラインでの TOx の読みと比較された。オンライン TOx とオフラインの UV酸化 + イオンクロマトグラフの相関は極めて良好であった。(図3)

オンラインでの TOx 測定が 120ppb であったとき、TOx がボイラ内で酸化された後に、イオンクロマトグラフで測定したら 100ppb C であると言った事実も、両測定結果の良好な相関を裏付けるものである。

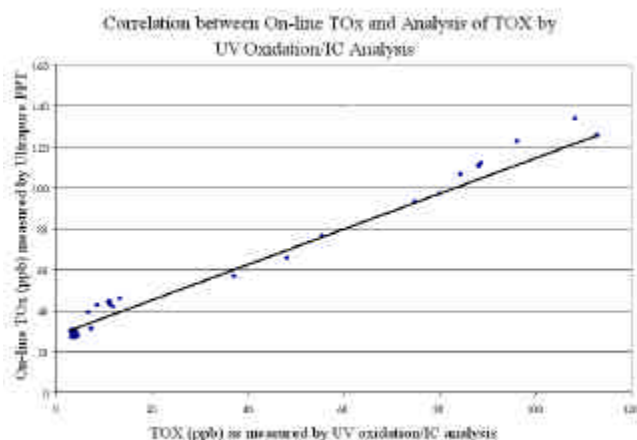


図3 メークアップラインから得られたデータにより、Ultrapure PPT 分析計による TOx 測定と、UV酸化 + イオンクロマトグラフによる有機塩素、有機硫黄の測定には極めて強い相関があることが示された。

Ultrapure PPT 分析計は、試薬や圧縮ガス無しで、TOxを完全自動で測定する。Ultrapure PPT 分析計では、TOxは有機塩化物に由来すると仮定している。従って、TOxは塩化物のppbとして表示される。TOx物質は、有機塩素以外にも有機スルホン酸、リン酸、アミン等を含むことがあり得るが、この仮定は大きな誤りにはならない。図4は、各種TOx成分の応答の違いを示している。例えば、陽イオン交換樹脂の出口で測ったTOxが、スルホン酸のTOxであることが分かっている場合、Ultrapure PPT 分析計が指示するTOxの値は、そのまま硫黄のppmに読み替えることが出来る。

Ultrapure PPT 分析計が水システムをモニターする場所によって、TOxのレベルとタイプは異なったものとなるであろう。例えば、陽イオン交換樹脂の下流ではスルホン酸TOxが多いかも知れない。陰イオン交換樹脂の下流ではアミンがTOxの主成分かも知れない。水システムの色々な場所でTOxを測定することにより、水システムの個々の構成要素が的確に機能しているかについての貴重な情報が得られる。

陰イオン種	応答比
Cl	1
Br	1.02
I	1.03
NO ₃ ⁻	0.94
SO ₄ ²⁻	1.05
HPO ₄ ²⁻	1.33

図4 各種イオン種の応答比

結論

本ケーススタディで、パワープラントに於けるオンラインTOx測定の重要性について言及した。カチオン導電率の前駆物質であるTOxをモニターすることにより、カチオン導電率に対して設備を予防的に管理し、またボイラの変調を未然に防止するのである。もし、カチオン導電率の上昇がTOx型物質に依る場合、PPT TOx分析計は、このようなカチオン導電率上昇の可能性に対して、有効な予測ツールとなる。

Sieversの新しいUltrapure PPT TOx分析計は、包括的な水監視計画の一部である。オンラインTOxモニタリングの他に、Ultrapure PPT分析計はオンラインTOC及び導電率の測定も行う。Ultrapure PPT分析計によって、水設備は、ボイラ及びスチームタービンでの腐食性イオンが増加する可能性を最少にし、また、運転、保守のコストを減少させるものである。

Sievers社の文献“Using On-line TOx Measurement to Proactively Manage Cation Conductivity”をセントラル科学株式会社が翻訳。

2000年10月19日 文責 / 松永広助

本文は、社内教育用に翻訳を行ったものであり、他への転用において結果への責任は一切負いかねます。