

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 9 月 9 日(09.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/139837 A1

- (51) 国際特許分類:
F22B 37/52 (2006.01) F28G 9/00 (2006.01)
F22B 37/56 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/078193
- (22) 国際出願日: 2015 年 10 月 5 日(05.10.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-042501 2015 年 3 月 4 日(04.03.2015) JP
- (71) 出願人: 三菱日立パワーシステムズ株式会社
(MITSUBISHI HITACHI POWER SYSTEMS, LTD.)
[JP/JP]; 〒2208401 神奈川県横浜市西区みなとみ
らい三丁目 3 番 1 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 馬渡 憲次(MAWATARI, Kenji); 〒
1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三
菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 大久保 宏樹

(OHKUBO, Koki); 〒1088215 東京都港区港南二丁
目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo
(JP). 下田 翔(SHIMODA, Sho); 〒2208401 神奈川
県横浜市西区みなとみらい三丁目 3 番 1 号 三
菱日立パワーシステムズ株式会社内 Kanagawa
(JP).

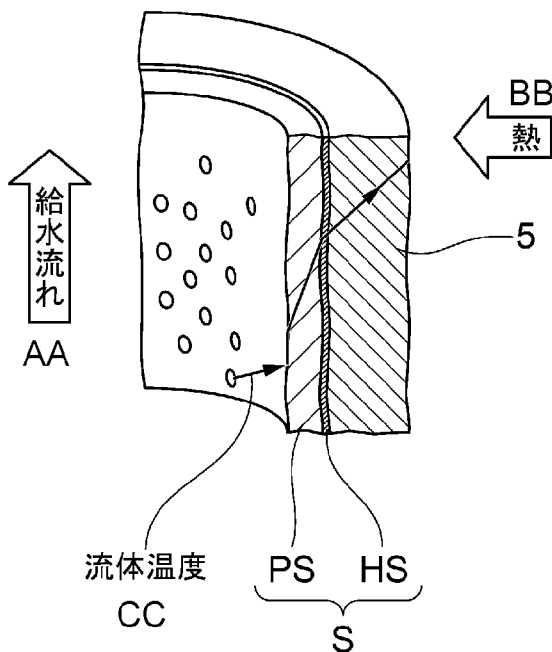
(74) 代理人: 誠真 I P 特許業務法人(SEISHIN IP PAT-
ENT FIRM, P.C.); 〒1080073 東京都港区三田三丁
目 1 3 番 1 6 号 三田 4 3 M T ビル 1 3 階
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR CLEANING FURNACE WALL TUBE OF ONCE-THROUGH BOILER

(54) 発明の名称: 貫流ボイラの火炉壁管の洗浄方法



(57) Abstract: Provided is a method for cleaning a furnace wall tube (5) of a once-through boiler in a water supply system in which oxygen treatment is applied, wherein the method for cleaning a furnace wall tube (5) of a once-through boiler involves chemical cleaning to selectively remove powder scale (PS), which has lower thermal conductivity than does self-oxidizing scale (HS), the self-oxidizing scale (HS) and powder scale (PS) having been produced on the inner surface of the furnace wall tube (5).

(57) 要約: 貫流ボイラの火炉壁管 (5) の洗浄方法は、給水系統に酸素処理が適用される貫流ボイラの火炉壁管 (5) の洗浄方法であって、前記火炉壁管 (5) の内面に生成される自己酸化スケール (HS) 及びパウダースケール (PS) のうち、前記自己酸化スケール (HS) よりも熱伝導率の低い前記パウダースケール (PS) を化学洗浄により選択除去する。

AA Water supply flow
BB Heat
CC Fluid temperature



ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

明 細 書

発明の名称：貫流ボイラの火炉壁管の洗浄方法

技術分野

[0001] 本開示は、貫流ボイラの火炉壁管の洗浄方法に関する。

背景技術

[0002] ボイラ給水系統に酸素処理が適用される火力発電システムでは、貫流ボイラの火炉壁管のメタル温度が上昇する事象が発生し、火炉壁管破損によるボイラ水の漏洩の発生が問題となっている。火炉壁管のメタル温度の上昇は、低圧給水加熱器ドレン系統または給水系統の配管から鉄が溶出してヘマタイト (Fe_2O_3) を生成し、ヘマタイトが火炉壁管内面に付着・堆積して熱伝導が悪くなることが原因である（以下、ヘマタイトをその性状からパウダースケールと称する）。

[0003] 上述の火炉壁管の漏洩不適合を予防するために、定期的に火炉壁管の化学洗浄が実施され、管内面に堆積した鉄系酸化物からなるスケールを完全除去することが行われている。

[0004] 例えば、特許文献1には、酸（無機酸または有機酸）によりスケールを溶解除去する酸洗浄工程と、その後の水洗浄工程と、その後の防錆処理工程と、を備える化学洗浄が開示されている。かかる酸洗浄工程では、酸溶液をボイラに循環通水する。

[0005] また、例えば、特許文献2には、節炭器、火炉及び加熱器を有する自然循環ドラム型ボイラの洗浄方法が開示されている。かかる洗浄方法では、加熱器を除く節炭器、及び火炉を含むボイラに仮設した洗浄系統から分散剤を添加した洗浄液をボイラ内に注入した後、洗浄液をボイラ内に保持している間に不活性ガスを注入してバブリングする。

[0006] また、例えば、特許文献3には、水張り工程と、加圧工程と、減圧工程とを備えたパウダースケールの排出方法が開示されている。水張り工程は、マイクロバブルを導入した洗浄流体を蒸発管等の洗浄対象空間に供給して水張

りする工程である。加圧工程は、水張り工程の状態を所定時間放置した後、閉空間内の洗浄流体圧力を昇圧させることにより、洗浄流体圧力を昇圧させることにより、洗浄流体内のマイクロバブルを収縮させて相対的に小さなマイクロバブル及びナノバブルとするものである。減圧工程は、加圧工程で収縮して相対的に小さなマイクロバブル及びナノバブルの状態にある洗浄流体内のバブルを膨張させるものである。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2012-24735号公報

特許文献2：特開平8-105602号公報

特許文献3：特開2014-142154号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1から3に開示された方法では、火炉壁管の管内面を洗浄するのに長時間が必要であり、工事コストが嵩み、施工期間が長期に亘る。

[0009] 上述の事情に鑑みて、本発明の少なくとも一実施形態は、洗浄時間を短縮できる貫流ボイラの火炉壁管の洗浄方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] (1) 本発明の少なくとも一実施形態に係る貫流ボイラの火炉壁管の洗浄方法は、

給水系統に酸素処理が適用される貫流ボイラの火炉壁管の洗浄方法であって、

前記火炉壁管の内面に生成される自己酸化スケール及びパウダースケールのうち、前記自己酸化スケールよりも熱伝導率の低い前記パウダースケールを化学洗浄により選択除去する。

[0011] 本発明者らによる検討の結果、特許文献1及び2に開示された洗浄方法では、火炉壁管の内面に生成されるスケールを全て除去するため、長時間洗浄

が必要であり、工事コストが嵩み、施工期間が長くなるだけでなく、火炉壁管の内面にダメージを与える虞があることがわかった。一方、特許文献に開示された洗浄方法では、洗浄流体にマイクロバブルの供給を受けた純水を用いるが、作動流体の圧力を常圧状態から加圧して昇圧させる一方、昇圧された圧力を減圧させて降圧しなければならず、効率的な洗浄が難しいことがわかった。

[0012] この点、上記（１）の方法によれば、火炉壁管の内面に生成される自己酸化スケール及びパウダースケールのうち、自己酸化スケールよりも熱伝導率の低いパウダースケールを化学洗浄により選択除去するので、従来のように自己酸化スケール及びパウダースケールを全部除去する場合よりも洗浄時間を短縮できる。また、自己酸化スケールを除去しないので、洗浄液が火炉壁管の内面にダメージを与えることもなくなる。

[0013] （２）幾つかの実施形態では、上記（１）の方法において、
前記パウダースケールを選択除去するための前記化学洗浄の洗浄条件を求める洗浄試験工程と、
前記洗浄試験工程で求められた前記洗浄条件でパウダースケールを選択除去する洗浄工程と
を備える。

[0014] 本発明者らによる検討の結果、化学洗浄には酸洗浄やキレート洗浄等が有効であるが、洗浄液条件を高濃度、洗浄温度条件を高温、洗浄時間条件を長時間とすると、洗浄力が強すぎて自己酸化スケールを部分的に損傷させ、自己酸化スケールの浮き上がりによる伝熱阻害及び浮き上がり部への洗浄液残留による腐食が懸念される。

[0015] この点、上記（２）の方法によれば、パウダースケールを選択除去するための化学洗浄条件を求め、求められた洗浄条件でパウダースケールを選択除去するので、自己酸化スケール及びパウダースケールのうち、自己酸化スケールよりも熱伝導率の低いパウダースケールを効率的に選択除去できる。

[0016] （３）幾つかの実施形態では、上記（２）の方法において、

前記洗浄条件は、洗浄液組成条件、洗浄液濃度条件、洗浄温度条件または洗浄時間条件の少なくとも一つを含む。

[0017] 上記（３）の方法によれば、洗浄条件は、洗浄液組成条件、洗浄液濃度条件、洗浄温度条件または洗浄時間条件の少なくとも一つを含むので、適切な洗浄条件で自己酸化スケールよりも熱伝導率の低いパウダースケールを効率的に選択除去できる。

[0018] （４）幾つかの実施形態では、上記（２）または（３）の方法において、前記洗浄試験工程は、洗浄対象となる貫流ボイラの火炉壁管の一部又は該火炉壁管を模したサンプルによって構成される試験体を化学洗浄し、前記パウダースケールを選択除去可能な前記洗浄条件を求める。

[0019] 上記（４）の方法によれば、洗浄対象となる貫流ボイラの火炉壁管の一部又は該火炉壁管を模したサンプルによって構成される試験体を化学洗浄し、パウダースケールを選択除去可能な洗浄条件を求めるので、運転環境の異なる貫流ボイラのそれぞれに適した洗浄条件を求めることができる。

[0020] （５）幾つかの実施形態では、上記（４）の方法において、前記洗浄試験工程では、前記試験体の化学洗浄に用いた洗浄液中における粒子濃度を監視することで、前記パウダースケールの選択除去の完了タイミングを判断し、該完了タイミングに基づいて前記洗浄条件を求める。

[0021] 上記（５）の方法によれば、試験体の化学洗浄に用いた洗浄液中における粒子濃度を監視することで、パウダースケールの選択除去の完了タイミングを判断し、完了タイミングに基づいて洗浄条件を求めるので、洗浄条件を定性的に求めることができる。

[0022] （６）幾つかの実施形態では、上記（５）の方法において、前記洗浄試験工程では、前記粒子濃度の上昇率が閾値未満となるタイミングを前記完了タイミングとする。

[0023] 上記（６）の方法によれば、粒子濃度の上昇率が閾値未満となるタイミングを完了タイミングとするので、洗浄条件を定量的に求めることができる。

発明の効果

[0024] 本発明の少なくとも一実施形態によれば、洗浄時間を短縮できる貫流ボイラの火炉壁管の洗浄方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]ボイラ給水系統に酸素処理が適用される火力発電プラントの概略構成を示す概念図である。

[図2]図1に示した火力発電プラントに洗浄循環経路を設置した状態を示す概念図である。

[図3]内面にスケールが付着・堆積した火炉壁管の概略を示す模式図である。

[図4]スケールの厚みとメタル温度との関係を示した図である。

[図5]貫流ボイラの運転時間と自己酸化スケールの厚みとの関係を示した図である。

[図6]内面に自己酸化スケール及びパウダースケールが生成された貫流ボイラの火炉壁管の推定構造を示す概念図である。

[図7]パウダースケールを選択除去可能な洗浄条件を示す図である。

[図8]パウダースケールを選択除去可能な洗浄条件を求める洗浄試験装置の概略を示す概念図である。

[図9]洗浄時間と洗浄液中における粒子濃度及び粒子濃度の上昇率との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、添付図面を参照して本発明の幾つかの実施形態について説明する。ただし、実施形態として記載されている又は図面に示されている構成部品の寸法、材質、形状、その相対的配置等は、本発明の範囲をこれに限定する趣旨ではなく、単なる説明例にすぎない。

[0027] 例えば、「ある方向に」、「ある方向に沿って」、「平行」、「直交」、「中心」、「同心」或いは「同軸」等の相対的或いは絶対的な配置を表す表現は、厳密にそのような配置を表すのみならず、公差、若しくは、同じ機能が得られる程度の角度や距離をもって相対的に変位している状態も表すものとする。

[0028] また例えば、四角形状や円筒形状等の形状を表す表現は、幾何学的に厳密な意味での四角形状や円筒形状等の形状を表すのみならず、同じ効果が得られる範囲で、凹凸部や面取り部等を含む形状も表すものとする。

[0029] 一方、一の構成要素を「備える」、「具える」、「具備する」、「含む」、又は、「有する」という表現は、他の構成要素の存在を除外する排他的な表現ではない。

[0030] 図 1 は、ボイラ給水系統に酸素処理が適用される火力発電プラント 1 の概略構成を示す概念図である。

[0031] 本発明の少なくとも一実施形態に係る貫流ボイラの火炉壁管 5 の洗浄方法は、給水系統に酸素処理が適用される貫流ボイラの火炉壁管 5 の洗浄方法である。

[0032] 図 1 に示すように、ボイラ給水系統に酸素処理が適用される火力発電プラント 1 は、タービン復水器 11、復水ポンプ 12、復水処理装置 13、復水昇圧ポンプ 14、低圧給水ヒータ 15、脱気器 16、ボイラ給水ポンプ 17、高圧給水ヒータ 18、火炉節炭器 19、スーパーヒータ 20、及びリヒータ 21 を備えている。そして、火炉節炭器 19 は、節炭器 22、火炉 23、気液分離器 24、気液分離タンク 25、及びボイラ循環ポンプ 26 を備えている。

[0033] 図 2 は、図 1 に示した火力発電プラント 1 に洗浄循環経路 3 を設置した状態を示す概念図である。

[0034] 図 2 に示すように、洗浄循環経路 3 は、洗浄液が節炭器 22 から気液分離器 24 の間を循環し、火炉壁管 5 の内面に付着・堆積したスケール S（図 3 参照）を洗浄除去するものであり、バッファタンク 31、循環ポンプ 32、加熱器 33、及び廃液タンク 34 を含んでいる。これらは仮配管 35 により相互に接続されている。

[0035] バッファタンク 31 には洗浄液が貯留され、バッファタンク 31 に貯留された洗浄液は、循環ポンプ 32 で送り出される。循環ポンプ 32 で送り出された洗浄液は、加熱器 33 で加熱され、節炭器 22、火炉 23、及び気液分

離器 24 を通り、バッファタンク 31 に回収される。これにより、バッファタンク 31 に貯留された洗浄液は、節炭器 22 から気液分離器 24 の間を循環し、火炉壁管 5 の内面に付着・堆積したスケール S を洗浄除去する（化学洗浄）。

[0036] 図 3 は、内面にスケール S が付着・堆積した火炉壁管 5 の概略を示す模式図である。

[0037] 図 3 に示すように、火炉壁管 5 の内面に付着・堆積するスケール S は、自己酸化スケール H S とパウダースケール P S とを含んで構成されている。自己酸化スケール H S は、火炉壁管 5 の内面に堆積して緻密な層を成し、パウダースケール P S は、小粒径のポーラス状であり、自己酸化スケール H S の表面に付着している。

[0038] 図 4 は、スケール S の厚みとメタル温度との関係を示した図である。

[0039] 図 4 に示すように、メタル温度の上昇は、パウダースケール P S の厚みの影響が大きく、自己酸化スケール H S の厚みの影響は小さい。また、火炉壁管 5 のメタル温度は管理温度以下で管理されるが、自己酸化スケール H S は厚みが所定値（以下、「H S 厚み限界値」という）まで成長しなければ火炉壁管 5 のメタル温度が管理温度に到達することはない。

[0040] 図 5 は、貫流ボイラの運転時間と自己酸化スケール H S の厚みとの関係を示した図である。

[0041] 図 5 に示すように、自己酸化スケール H S の成長速度は比較的遅く 10 年程度経過しても厚みが H S 厚み限界値以下である。したがって、自己酸化スケール H S をそのまま残しても火炉壁管 5 のメタル温度が 10 年程度で管理温度に到達することはない。

[0042] 一方、パウダースケール P S は、自己酸化スケール H S よりも熱伝導率が小さく、厚みが所定値（以下「P S 厚み管理値」という）まで成長すれば火炉壁管 5 のメタル温度が管理温度に到達するので、パウダースケール P S の厚みは P S 厚み管理値以下に管理することが求められる。

[0043] また、パウダースケール P S は、ボイラ給水から持ち込まれ、付着成長す

るものであり、給水の水質に依存する。したがって、給水の水質により火炉壁管 5 が 2 年で管理温度に到達することもある。10 年で管理温度に到達することもある。

[0044] そこで、幾つかの実施形態に係る貫流ボイラの火炉壁管 5 の洗浄方法は、火炉壁管 5 の内面に生成される自己酸化スケール H S 及びパウダースケール P S のうち、自己酸化スケール H S よりも熱伝導率の低いパウダースケール P S を化学洗浄により選択除去する。

[0045] 図 2 に例示する形態では、火炉壁管 5 の内面に付着・堆積されたスケール S のうち、自己酸化スケール H S よりも熱伝導率の低いパウダースケール P S が化学洗浄により選択除去されるまで、洗浄液を循環する。

[0046] 上述した幾つかの実施形態に係る貫流ボイラの火炉壁管 5 の洗浄方法によれば、火炉壁管 5 の内面に生成される自己酸化スケール H S 及びパウダースケール P S のうち、自己酸化スケール H S よりも熱伝導率の低いパウダースケール P S を化学洗浄により選択除去するので、従来のように自己酸化スケール H S 及びパウダースケール P S を全部除去する場合よりも洗浄時間を短縮できる。また、自己酸化スケール H S を除去しないので、洗浄液が火炉壁管 5 の内面にダメージを与えることもなくなる。

[0047] 図 6 は、内面に自己酸化スケール H S 及びパウダースケール P S が生成された貫流ボイラの火炉壁管 5 の推定構造を示す概念図である。

[0048] パウダースケール P S の表層は、密着力が弱く、水洗でも部分除去可能である。一方、パウダースケール P S と自己酸化スケール H S の界面近傍では水洗では除去困難な程度の密着力を有する。これは、図 6 に示すように、パウダースケール P S とパウダースケール P S、及びパウダースケール P S と自己酸化スケール H S がマグネタイト等をバインダー B としていることや、自己酸化スケール H S の表層がミクロ的に粗く、パウダースケール P S が物理的にホールドされていること等が推定される。このため、パウダースケール P S の選択除去においては少なくとも自己酸化スケール H S の表層、またはバインダー B を溶解する必要がある。

[0049] これには、酸洗浄やキレート洗浄等が有効であるが、洗浄液条件を高濃度、洗浄温度条件を高温、洗浄時間条件を長時間とすると、洗浄力が強すぎて自己酸化スケールHSを部分的に損傷させ、自己酸化スケールHSの浮き上がりによる伝熱阻害及び浮き上がり部への洗浄液残留による腐食等が懸念される。

[0050] そこで、幾つかの実施形態に係る貫流ボイラの火炉壁管5の洗浄方法は、洗浄試験工程と、洗浄工程とを備える。

[0051] 洗浄試験工程は、パウダースケールPSを選択除去するための化学洗浄の洗浄条件を求めるものであり、洗浄工程は、洗浄試験工程で求められた洗浄条件でパウダースケールPSを選択除去するものである。

[0052] 上述した幾つかの実施形態に係る貫流ボイラの火炉壁管5の洗浄方法によれば、パウダースケールPSを選択除去するための化学洗浄条件を求め、求められた洗浄条件でパウダースケールPSを選択除去するので、自己酸化スケールHS及びパウダースケールPSのうち、自己酸化スケールHSよりも熱伝導率の低いパウダースケールPSを効率的に選択除去できる。

[0053] 図7は、パウダースケールを選択除去可能な洗浄条件を示す図である。

図7に示すように、幾つかの実施形態に係る洗浄条件は、洗浄液組成条件、洗浄液濃度条件、洗浄温度条件または洗浄時間条件の少なくとも一つを含む。

[0054] 図7に示すように、貫流ボイラの火炉壁管を洗浄するのに代表的な化学洗浄要領では、洗浄液の組成にクエン酸やヒドロキシ酸等の有機酸が用いられる。洗浄液の濃度は、3%から10%で、洗浄回数は火炉壁管5の内面に付着するスケールSの量に左右される。また、洗浄液の温度は、80°Cから90°Cで、洗浄時間は、6時間から10時間程度である。

[0055] 代表的な化学洗浄要領は、火炉壁管5の内面に堆積・付着したスケールSを全部除去するのに適しているが、パウダースケールPSを選択除去するには適していない。すなわち、代表的な化学洗浄要領では、パウダースケールPSのみならず自己酸化スケールHSをも除去することになる。

- [0056] これに対して、洗浄条件 1 は、洗浄液の温度を低減したもので、洗浄液の組成、洗浄液の濃度、洗浄時間は、上述した代表的な化学洗浄要領と同一としたものである。洗浄液の温度は例えば常温であり、この場合には洗浄液を加熱する必要がなくなる点で有利になる。洗浄条件 1 による洗浄によれば、自己酸化スケール H S の損傷が抑制され、パウダースケール P S の選択除去が可能となる。
- [0057] 洗浄条件 2 は、洗浄時間を短縮したもので、洗浄液の組成、洗浄液の濃度、洗浄液の温度は、上述した代表的な化学洗浄要領と同一としたものである。洗浄時間は例えば 1 時間であり、この場合には短時間で洗浄が終了する点で有利になる。洗浄条件 2 による洗浄によれば、自己酸化スケール H S の損傷が抑制され、パウダースケール P S の選択除去が可能となる。
- [0058] 洗浄条件 3 は、洗浄液の濃度を低減したもので、洗浄液の組成、洗浄液の温度、洗浄時間は、上述した代表的な化学洗浄要領と同一としたものである。洗浄液の濃度は例えば 3 % 未満であり、この場合には洗浄液（原液）の量が少なくなる点で有利になる。洗浄条件 3 による洗浄によれば、自己酸化スケール H S の損傷が抑制され、パウダースケール P S の選択除去が可能となる。
- [0059] 洗浄条件 4 は、上述した代表的な化学洗浄要領を任意に変更したもので、洗浄液の組成は、E D T A、マロン酸、ヒドロキシ酢酸等の有機酸が用いられる。洗浄液の濃度は 3 % から 10 %、又は 3 % 未満で、洗浄回数は火炉壁管 5 の内面に付着するスケール S の量に左右されるが、通常、複数回に亘り洗浄される。また、洗浄液の温度は、80 ° C から 90 ° C、又は常温で、洗浄時間は、6 時間から 10 時間程度、又は 1 時間未満である。洗浄条件 4 による洗浄によれば、自己酸化スケール H S の損傷が抑制され、パウダースケール P S の選択除去が可能となる。
- [0060] 上述した幾つかの実施形態に係る洗浄条件は、洗浄液組成条件、洗浄液濃度条件、洗浄温度条件、または洗浄時間条件の少なくとも一つを含むので、適切な洗浄条件で自己酸化スケール H S よりも熱伝導率の低いパウダースケール

ールPSを選択除去できる。

[0061] 図8は、パウダースケールPSを選択除去可能な洗浄条件を求める洗浄試験装置の概略を示す概念図である。

[0062] パウダースケールPSを選択除去する洗浄液として、無機酸（塩酸）、有機酸（クエン酸、ヒドロキシ酢酸、マロン酸等）、又はキレート剤の少なくとも一つを用いることができる。

[0063] そして、パウダースケールPSのバインダーまたはホルダーが溶解され、または、パウダースケールPSが剥離した段階で洗浄を終了することにより、自己酸化スケールHSの健全性を維持することが望ましい。

[0064] しかしながら、パウダースケールPSの溶解、または、パウダースケールPSの剥離に必要な時間は、洗浄液組成条件、洗浄温度条件、及びパウダースケールPSの付着状況により異なる。

[0065] 幾つかの実施形態に係る洗浄試験工程は、洗浄対象となる貫流ボイラの火炉壁管5の一部又は該火炉壁管5を模したサンプルによって構成される試験体TPを化学洗浄し、パウダースケールPSを選択除去可能な洗浄条件を求める。

[0066] 図7に例示する形態では、スケール溶解試験装置6を用いて、洗浄対象となる貫流ボイラの火炉壁管5の一部を構成する試験体TPを試験する。スケール溶解試験装置6は、温槽61、循環ポンプ62、循環タンク63、及びパーティクルカウンタ64を備えている。試験体TPは、温槽61に浸漬され、循環タンク63に貯留された洗浄液は、循環ポンプ62で送りだされる。循環ポンプ62で送り出された洗浄液は、試験体TPを通り、循環タンク63に回収される。これにより、循環タンク63に貯留された洗浄液は、試験体TPを循環し、試験体TPの内面に付着したスケールS（パウダースケールPS）を洗浄する。

[0067] 上述した幾つかの実施形態に係る洗浄試験工程によれば、洗浄対象となる貫流ボイラの火炉壁管5の一部又は該火炉壁管を模したサンプルによって構成される試験体TPを化学洗浄し、パウダースケールPSを選択除去可能な

洗浄条件を求めるので、運転環境の異なる貫流ボイラのそれぞれに適した洗浄条件を求めることができる。

[0068] 図9は、洗浄時間と洗浄液中における粒子濃度及び粒子濃度の上昇率との関係を示す図である。尚、図9に示す関係は一例に過ぎない。

[0069] パウダースケールは、ヘマタイト (Fe_2O_3) と称される鉄酸化物であり、自己酸化スケールHSに比較して難溶であり、化学洗浄でも完全溶解は困難で、その粒子は、洗浄液中を浮遊または滞留部に堆積する。また、洗浄時間の増加に伴い洗浄液中を浮遊する粒子の個数が増大し、やがて滞留部に停滞する。

[0070] そこで、幾つかの実施形態に係る洗浄試験工程では、試験体TPの化学洗浄に用いた洗浄液中における粒子濃度を監視することで、パウダースケールPSの選択除去の完了タイミングを判断し、完了タイミングに基づいて洗浄条件を求める。

[0071] 図8に例示する形態では、パーティクルカウンタ64を用いて粒子濃度を監視することで、パウダースケールPSの選択除去の完了タイミングを判断し、完了タイミングに基づいて洗浄時間を求める。尚、パーティクルカウンタ64を用いて監視する粒子の粒径を所定値（例えば、 $10\mu\text{m}$ ）とし、他の異物や自己酸化スケールHSからの剥離スラッジ等による妨害を排除する。

[0072] 粒子濃度は、洗浄液中の粒子の個数であり、粒子濃度の上昇率は、 $\{ (n \text{ 時間目の粒子の個数}) - (n - 1 \text{ 時間目の粒子の個数}) \} / (n \text{ 時間目の粒子の個数}) * 100$ で求められる。

[0073] 図9に例示するように、一般的に洗浄時間が長くなるのに伴い粒子濃度は高くなり、粒子濃度の上昇率は減少するので、これらを監視することで、パウダースケールPSの選択除去の完了タイミングを判断し、完了タイミングに基づいて洗浄条件（洗浄時間）を求める。

[0074] 上述した幾つかの実施形態に係る洗浄試験工程によれば、試験体TPの化学洗浄に用いた洗浄液中における粒子濃度を監視することで、パウダースケ

ール P S の選択除去の完了タイミングを判断し、完了タイミングに基づいて洗浄条件を求めるので、洗浄条件を定性的に求めることができる。

[0075] 幾つかの実施形態に係る洗浄試験工程では、粒子濃度の上昇率が閾値未満となるタイミングを完了タイミングとする。

[0076] 図 9 に例示する形態では、10%/時間を閾値とし、粒子濃度の上昇率が10%/時間未満となるタイミングを完了タイミングとする。

[0077] 上述した幾つかの実施形態に係る洗浄試験工程によれば、粒子濃度の上昇率が閾値未満となるタイミングを完了タイミングとするので、洗浄条件を定量的に求めることができる。

[0078] 図 8 に例示する形態では、パーティクルカウンタ 64 を用いて粒子濃度を監視することとしたが、プラント建設時やプラント起動時に行う簡易モニタリング手法を用いてもよい。具体的には、メンブレンフィルタを用いてサンプル水を濾過後、フィルタの色で鉄濃度を推算する手法を用いてもよい。この場合には、洗浄液に含まれる粒子濃度の上昇が認められなくなったタイミングを完了タイミングとする。

[0079] 本発明は上述した実施形態に限定されることはなく、上述した実施形態に変形を加えた形態や、これらの形態を適宜組み合わせた形態も含む。

符号の説明

- [0080]
- 1 火力発電プラント
 - 1 1 タービン復水器
 - 1 2 復水ポンプ
 - 1 3 復水処理装置
 - 1 4 復水昇圧ポンプ
 - 1 5 低圧給水ヒータ
 - 1 6 脱気器
 - 1 7 ボイラ給水ポンプ
 - 1 8 高圧給水ヒータ
 - 1 9 火炉節炭器

2 0	スーパーヒータ
2 1	リヒータ
2 2	節炭器
2 3	火炉
2 4	気液分離器
2 5	気液分離タンク
2 6	ボイラ循環ポンプ
3	洗浄循環経路
3 1	バッファタンク
3 2	循環ポンプ
3 3	加熱器
3 4	廃液タンク
3 5	仮配管
5	火炉壁管
6	スケール溶解試験装置
6 1	温槽
6 2	循環ポンプ
6 3	循環タンク
6 4	パーティクルカウンタ
S	スケール
H S	自己酸化スケール
P S	パウダースケール
B	バインダー
T P	試験体

請求の範囲

- [請求項1] 給水系統に酸素処理が適用される貫流ボイラの火炉壁管の洗浄方法であって、
- 前記火炉壁管の内面に生成される自己酸化スケール及びパウダースケールのうち、前記自己酸化スケールよりも熱伝導率の低い前記パウダースケールを化学洗浄により選択除去すること
- を特徴とする貫流ボイラの火炉壁管の洗浄方法。
- [請求項2] 前記パウダースケールを選択除去するための前記化学洗浄の洗浄条件を求める洗浄試験工程と、
- 前記洗浄試験工程で求められた前記洗浄条件でパウダースケールを選択除去する洗浄工程と
- を備えることを特徴とする請求項1に記載の貫流ボイラの火炉壁管の洗浄方法。
- [請求項3] 前記洗浄条件は、洗浄液組成条件、洗浄液濃度条件、洗浄温度条件または洗浄時間条件の少なくとも一つを含むこと
- を特徴とする請求項2に記載の貫流ボイラの火炉壁管の洗浄方法。
- [請求項4] 前記洗浄試験工程は、洗浄対象となる貫流ボイラの火炉壁管の一部又は該火炉壁管を模したサンプルによって構成される試験体を化学洗浄し、前記パウダースケールを選択除去可能な前記洗浄条件を求めること
- を特徴とする請求項2または3に記載の貫流ボイラの火炉壁管の洗浄方法。
- [請求項5] 前記洗浄試験工程では、前記試験体の化学洗浄に用いた洗浄液中における粒子濃度を監視することで、前記パウダースケールの選択除去の完了タイミングを判断し、該完了タイミングに基づいて前記洗浄条件を求めること
- を特徴とする請求項4に記載の貫流ボイラの火炉壁管の洗浄方法。
- [請求項6] 前記洗浄試験工程では、前記粒子濃度の上昇率が閾値未満となるタ

イミングを前記完了タイミングとすること

を特徴とする請求項 5 に記載の貫流ボイラの火炉壁管の洗浄方法。

補正された請求の範囲

[2016年3月17日(17.03.2016) 国際事務局受理]

[請求項 1] (補正後) 給水系統に酸素処理が適用される貫流ボイラの火炉壁管の洗浄方法であって、

前記火炉壁管の内面に生成される自己酸化スケール及びパウダースケールのうち、前記自己酸化スケールよりも熱伝導率の低い前記パウダースケールを選択除去するように化学洗浄を行う洗浄工程を備え、
前記洗浄工程では、

前記パウダースケールに加えて、前記自己酸化スケールの表層、または、前記パウダースケール同士又は前記パウダースケールと前記自己酸化スケールとがバインダによって結合されたバインダ層を溶解させて除去する一方、前記自己酸化スケールを少なくとも部分的に前記火炉壁管の前記内面上に残すこと

を特徴とする貫流ボイラの火炉壁管の洗浄方法。

[請求項 2] (補正後) 前記パウダースケールを選択除去するための前記化学洗浄の洗浄条件を求める洗浄試験工程をさらに備え、
前記洗浄工程では、

前記洗浄試験工程で求められた前記洗浄条件でパウダースケールを選択除去すること

を特徴とする請求項 1 に記載の貫流ボイラの火炉壁管の洗浄方法。

[請求項 3] 前記洗浄条件は、洗浄液組成条件、洗浄液濃度条件、洗浄温度条件または洗浄時間条件の少なくとも一つを含むこと

を特徴とする請求項 2 に記載の貫流ボイラの火炉壁管の洗浄方法。

[請求項 4] 前記洗浄試験工程は、洗浄対象となる貫流ボイラの火炉壁管の一部又は該火炉壁管を模したサンプルによって構成される試験体を化学洗浄し、前記パウダースケールを選択除去可能な前記洗浄条件を求めること

を特徴とする請求項 2 または 3 に記載の貫流ボイラの火炉壁管の洗浄方法。

[請求項 5] 前記洗浄試験工程では、前記試験体の化学洗浄に用いた洗浄液中における粒子濃度を監視することで、前記パウダースケールの選択除去の完了タイミングを判断し、該完了タイミングに基づいて前記洗浄条

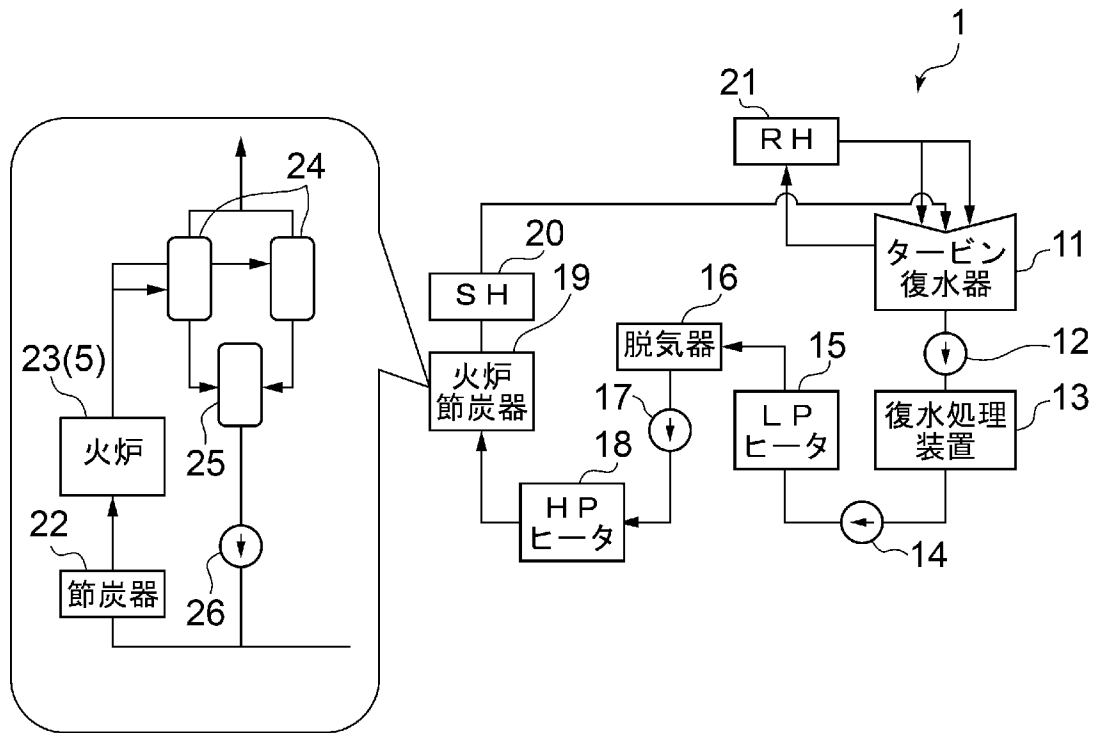
件を求めること

を特徴とする請求項 4 に記載の貫流ボイラの火炉壁管の洗浄方法。

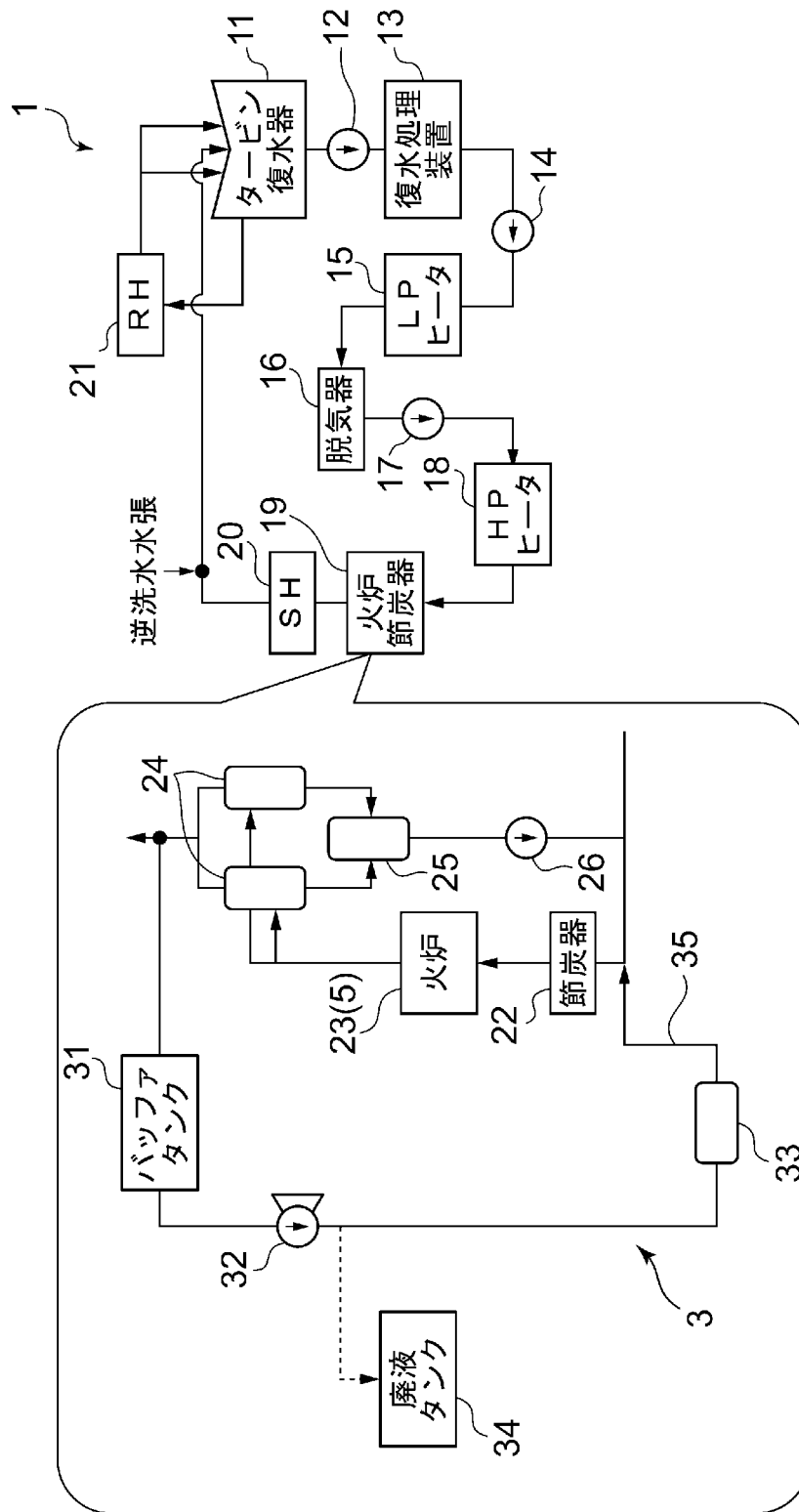
[請求項 6] 前記洗浄試験工程では、前記粒子濃度の上昇率が閾値未満となるタイミングを前記完了タイミングとすること

を特徴とする請求項 5 に記載の貫流ボイラの火炉壁管の洗浄方法。

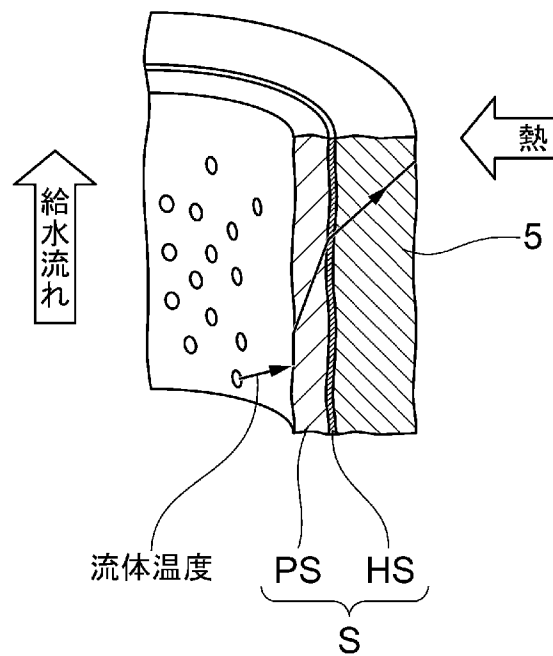
[図1]



[図2]

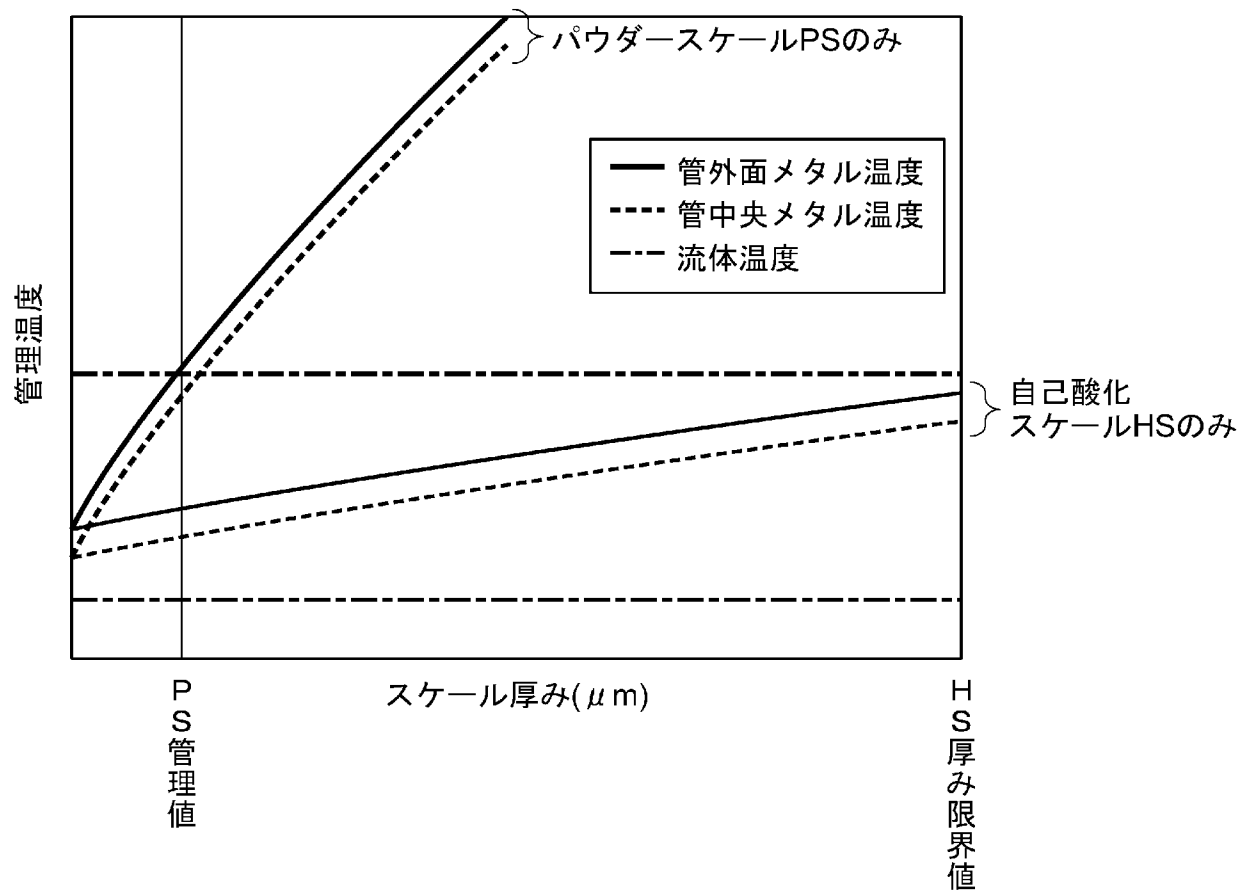


[図3]

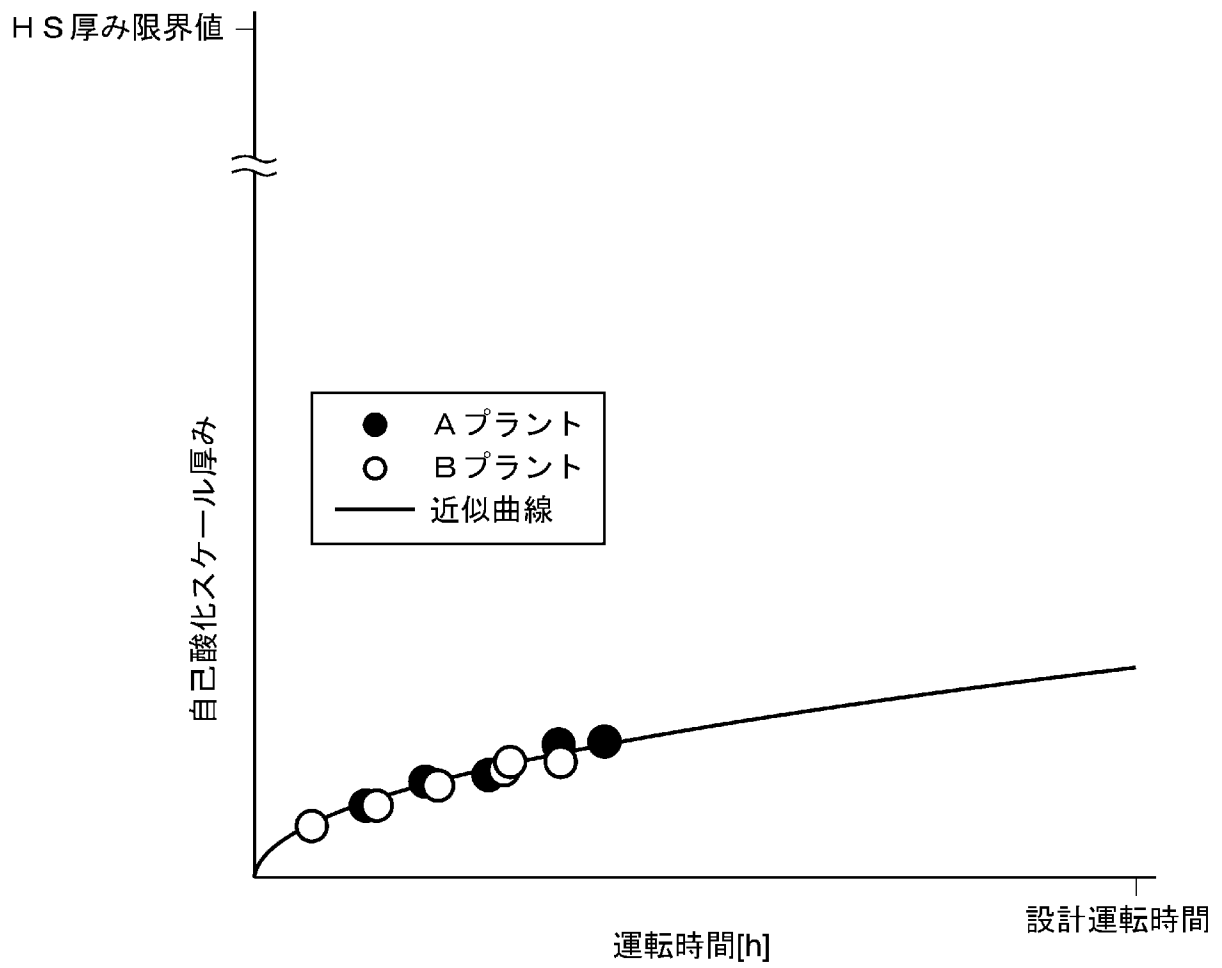


[図4]

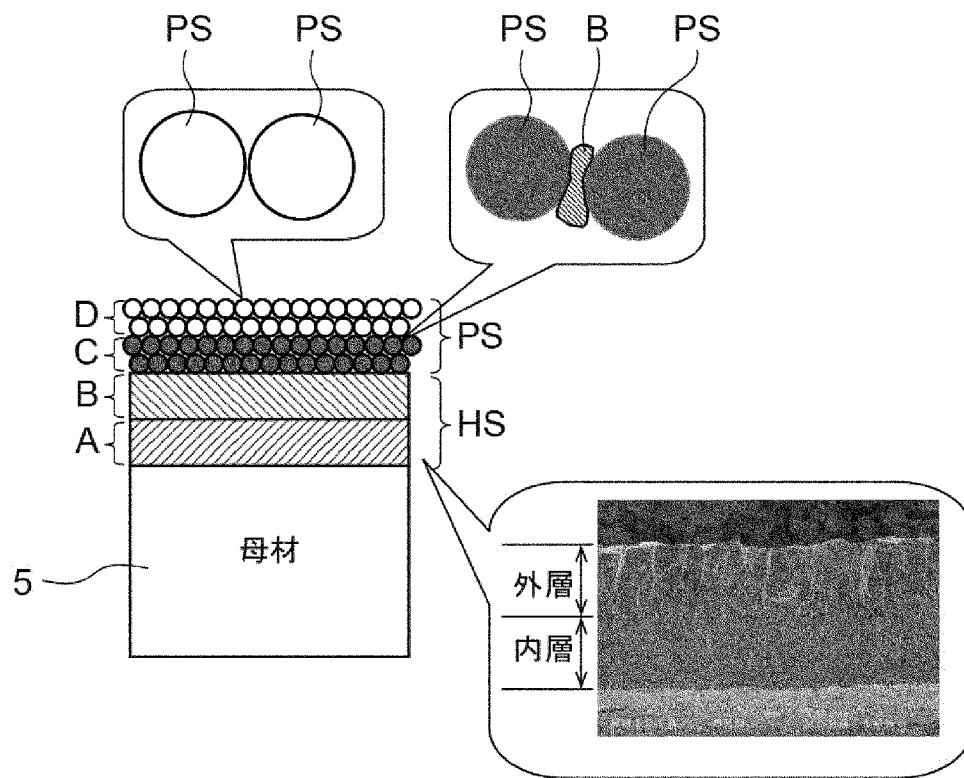
スケールの厚みとメタル温度の関係



[図5]



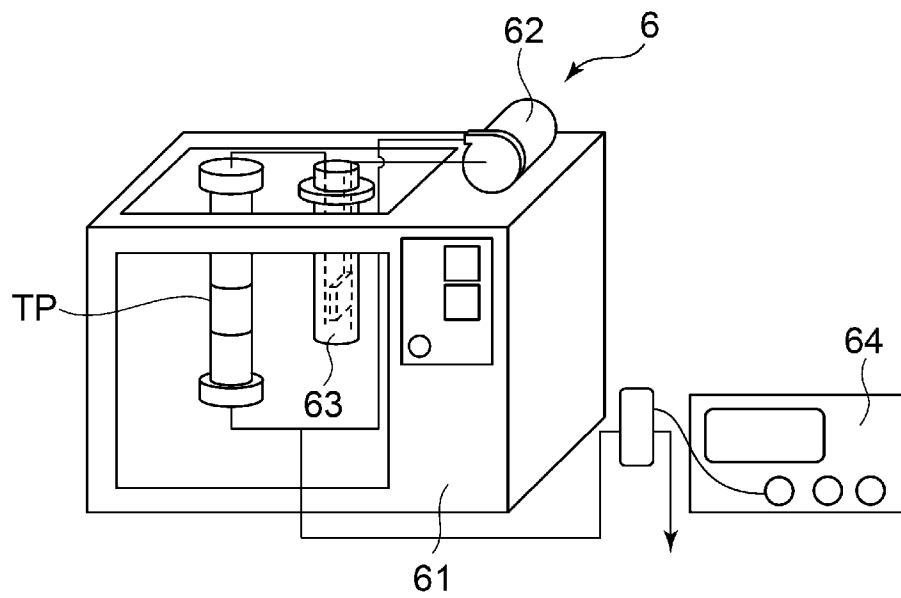
[図6]



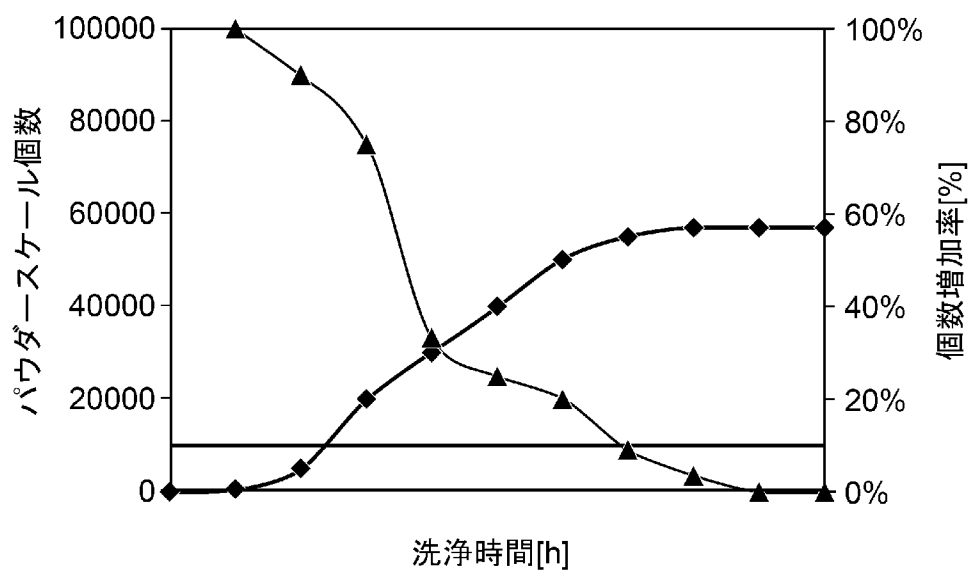
[図7]

	代表的な 化学洗浄要領	洗浄条件			
		洗浄条件1	洗浄条件2	洗浄条件3	洗浄条件4
洗浄液組成	クエン酸や ヒドロキシ酢酸 などの有機酸	クエン酸や ヒドロキシ酢酸 などの有機酸	クエン酸や ヒドロキシ酢酸 などの有機酸	クエン酸や ヒドロキシ酢酸 などの有機酸	EDTA、マロン酸、 ヒドロキシ酢酸 など有機酸
洗浄液濃度	3%～10% 複数回洗浄	3%～10% 複数回洗浄	3%～10% 複数回洗浄	<3%	3%～10% 複数回洗浄 又は<3%
洗浄温度	80℃～90℃	常温	80℃～90℃	80℃～90℃	80℃～90℃ 又は<常温
洗浄時間	6時間～10時間	6時間～10時間	<1時間	6時間～10時間	6時間～10時間 又は<1時間

[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/078193

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F22B37/52(2006.01)i, F22B37/56(2006.01)i, F28G9/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

F22B37/52, F22B37/56, F28G9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2014-153033 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 25 August 2014 (25.08.2014), paragraphs [0001] to [0013], [0030]; fig. 2, 8 to 9 (Family: none)	1 2-6
Y	WO 2014/162992 A1 (Kurita Water Industries Ltd.), 09 October 2014 (09.10.2014), paragraphs [0015], [0028]; fig. 2 & JP 5773091 B & TW 201447184 A	2-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 December 2015 (10.12.15)

Date of mailing of the international search report
22 December 2015 (22.12.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/078193

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-227011 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 10 November 2011 (10.11.2011), paragraphs [0029] to [0030] (Family: none)	5-6
P,X	JP 5721888 B1 (Mitsubishi Hitachi Power Systems, Ltd.), 20 May 2015 (20.05.2015), paragraph [0060]; fig. 5 to 6 (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. F22B37/52(2006.01)i, F22B37/56(2006.01)i, F28G9/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. F22B37/52, F22B37/56, F28G9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2014-153033 A（バブコック日立株式会社）2014. 08. 25, 段落 0001-0013, 0030, 図 2, 8-9（ファミリーなし）	1 2 - 6
Y	WO 2014/162992 A1（栗田工業株式会社）2014. 10. 09, 段落 0015, 0028, 図 2 & JP 5773091 B & TW 201447184 A	2 - 6
Y	JP 2011-227011 A（バブコック日立株式会社）2011. 11. 10, 段落 0029-0030（ファミリーなし）	5 - 6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 1 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 2 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

鈴木 貴雄

3 L

9 5 2 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 3 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	JP 5721888 B1 (三菱日立パワーシステムズ株式会社) 2015. 05. 20, 段落 0060, 図 5-6 (ファミリーなし)	1